



**Российская академия наук
Российский фонд фундаментальных исследований
Южный федеральный университет
ФГБУН Институт химии растворов РАН
ФГБУН Институт общей и неорганической химии РАН
ФГБУН Институт Фотонных Технологий ФНИЦ
«Кристаллография и фотоника» РАН
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
ЗАО «ШАГ»
Редакционная коллегия журнала
«Сверхкритические флюиды: теория и практика»**

**X Научно-практическая конференция
с международным участием «Сверхкритические флюиды:
фундаментальные основы, технологии, инновации»**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

30 сентября - 06 октября 2019 г.

г. Ростов-на-Дону

Дон-2019

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ



Российская Академия Наук



Южный федеральный университет



ИХР РАН

ФГБУН Институт химии растворов РАН



*ФГБУН Институт общей и
неорганической химии РАН*



*ФГБУН Институт Фотонных Технологий
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника»
РАН*



*Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова*



ЗАО «ШАГ»



*Редакционная коллегия журнала
«Сверхкритические флюиды: теория и
практика»*

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА



*Министерство науки и высшего
образования РФ*



*Российский фонд фундаментальных
исследований (грант РФФИ № 19-03-
20043)*



ЗАО «ШАГ»

ПРЕДСЕДАТЕЛИ КОНФЕРЕНЦИИ

Лунин В.В., академик РАН, МГУ

*Панченко В.Я., академик РАН, Институт Фотонных Технологий ФНИЦ
"Кристаллография и фотоника" РАН*

ЗАМЕСТИТЕЛИ ПРЕДСЕДАТЕЛЕЙ ОРГКОМИТЕТА

М.Г. Киселев, профессор, д.х.н., ИХР РАН (Иваново)

В.И. Минкин, академик РАН, ЮФУ (Ростов-на-Дону)

В.К. Иванов, чл.-корр РАН, ИОНХ (Москва)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

И.М. Абдулагатов, профессор, д.т.н., Института физики ДНЦ РАН

М.А. Анисимов, профессор, д.х.н., Мэриленд (США)

К.Г. Боголицын, профессор, д.х.н., САФУ (Архангельск)

В.М. Бузник, академик РАН, ИМЕТ РАН (Москва)

В.М. Валяшко, профессор, д.х.н., ИОНХ РАН (Москва)

А.А. Востриков, профессор, д.ф.-м.н., чл.-корр. РИА, ИТ СО РАН (Новосибирск)

Ф.М. Гумеров, профессор, д.т.н., КНИТУ (Казань)

М.П. Егоров, академик РАН, ИОХ РАН (Москва)

*А.Г. Калинин, профессор, Laboratoire SUBATECH, IMT-Atlantique, (Nantes,
France)*

Д.А. Леменовский, профессор, д.х.н., МГУ (Москва)

О.Н. Мартыанов, д.ф.-м.н., ИК СО РАН (Новосибирск)

Б.Ф. Мясоедов, академик РАН, ГЕОХИ РАН (Москва)

О.П. Паренаго, профессор, д.х.н., ИНХС (Москва)

М. Поляков, профессор, Ноттингемский университет (Великобритания)

*В.К. Попов, д.х.н., Институт Фотонных Технологий ФНИЦ "Кристаллография
и фотоника" РАН (Троицк, Москва)*

В.И. Севастьянов, профессор, ФГБУ "НМИЦ ТИО им. ак. В.И. Шумакова"

*А.С. Сигов, академик РАН, МИРЭА - Российский технологический
Университет*

М.Ю. Синёв, д.х.н., ИХФ РАН (Москва)

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Е.Н. Голубева, д.х.н., МГУ (Москва)

В.В. Рябова, ИХР РАН (Иваново)

Н.А. Кожевникова, СКФ-ТП (Москва)

М.Г. Тарасевич, ЗАО «ШАГ» (Москва)

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ

О.О. Паренаго, к.х.н., ИОНХ РАН (Москва)

НАУЧНАЯ ПРОГРАММА

В научную программу X Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации» включены: 8 пленарных лекций (40 мин), 8 ключевых лекций (30 мин), 38 устных докладов (20 мин), 25 устных докладов молодых ученых (10 мин), 50 стендовых докладов и 20 заочных докладов, рассматривающих широкий круг фундаментальных и прикладных вопросов, связанных с разработкой и применением сверхкритических технологий по направлениям:

- *Физические и физико-химические основы процессов в СКФ-средах*
- *Аналитические приложения, анализ и диагностика СКФ-сред*
- *Химические процессы в СКФ-средах*
- *Синтез, сепарация и очистка материалов (в т.ч. природных)*
- *Создание функциональных и композитных материалов:*
 - *Материалы для микро-, нано- и оптоэлектроники*
 - *Полимерные материалы широкого назначения*
 - *Материалы для биомедицины и фармации*
 - *Конструкционные материалы*
 - *Нанокompозитные, нанопористые и ультрадисперсные материалы, аэрогели*
 - *Высокоэнергетические материалы*
 - *Высокочистые материалы*
 - *Катализаторы*
- *Процессы с участием воды в суб- и сверхкритическом состоянии*
- *Социальные аспекты внедрения СКФ технологий, экология*
- *Образовательные программы и подготовка кадров*

Рабочие языки конференции русский и английский.

PL-1

**35 YEARS OF SUPERCRITICAL FLUIDS IN NOTTINGHAM AND RUSSIA
- A TRIBUTE TO VICTOR NIKOLAIEVICH BAGRATASHVILI**

Martyn POLIAKOFF

School of Chemistry, University of Nottingham, UK, NG7 2RD

www.periodicvideos.com; www.nottingham.ac.uk/go/photo-electro

Email: martyn.poliakoff@nottingham.ac.uk

The date of this conference is almost exactly the 35th anniversary of my meeting Victor Nikolaievich at a conference not far from Prague. Rapidly we became firm friends and collaborated in the field of supercritical fluids for almost 30 years. This short and highly personal lecture, which sadly has to be delivered by video, will outline some of our joint work, particularly in detection of phase transitions [1]. I will also highlight what, from my perspective as a foreign scientist, were some of Victor's main contributions to supercritical science in Russia. There is no doubt that his contributions have been immense. I very much hope that together we can build on the wonderful foundations that he laid to inspire new generations of scientists and to take supercritical science in Russia to ever greater success.

Acknowledgements: I thank all of my colleagues, collaborators, co-workers as well as our technicians. In particular, I thank Professors Mike Georg and Steve Howdle for their support. I also thank the Engineering and Physical Sciences Research Council, The Bill and Melinda Gates Foundation and The Garfield Weston Trust for financial support.

1. Much of our joint work is summarized in "Detecting Phase Transitions in Supercritical Mixtures: an Enabling Tool for Greener Chemical Reactions" (J. Ke, Y. Sanchez-Vicente, G. R. Akien, A. A. Novitskiy, G. Comak, V. N. Bagratashvili, M. W. George & M. Poliakoff) *Proc. Roy. Soc. A*, (2010) 466, 2799-2818.

ПЛ-2

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНИТЫ ДЛЯ МАТЕРИАЛОВ НОВОГО
ПОКОЛЕНИЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ СИСТЕМ**

В.И. Минкин

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону

minkin@ipoc.sfedu.ru

Рассмотрены возможности применения бистабильных органических и металлоокомплексных молекулярных систем с магнитным откликом на внешние воздействия для использования в качестве молекулярных переключателей и создания высокочастотной энергонезависимой молекулярной памяти (MRAM). Представлены основные механизмы переключения спиновых состояний. Рассмотрены перспективы получения мономолекулярных магнитов и использования комплексов переходных металлов с редокс-лигандами в качестве квантовых кубитов.

PL-2

**MOLECULAR MAGNETS FOR MATERIALS OF NEW GENERATION
INFORMATION SYSTEMS**

V.I. Minkin

*Southern Federal University, Southern Scientific Center of Russian Academy of
Sciences*

minkin@ipoc.sfedu.ru

The possibilities of application of the bistable organic and metal complex molecular systems with a magnetic response to external stimuli for use as molecular switches and high-capacity non-volatile molecular memory (MRAM) are considered. The main mechanisms of switching of spin states are presented. The prospects of obtaining monomolecular magnets and the use of transition metal complexes with redox ligands as quantum qubits are considered.

**SUPERCRITICAL FLUIDS: NEW APPROACHES TO STRUCTURED
POLYMERIC MATERIALS AND THEIR APPLICATION**

Howdle S.M.

School of Chemistry, University of Nottingham, Nottingham UK NG7 2RD

Steve.Howdle@nottingham.ac.uk

We have exploited the low viscosity and high diffusivity of scCO_2 to allow new approaches to nanostructured polymeric materials prepared directly in scCO_2 using dispersion polymerisation techniques. A key focus has been the use of controlled polymerisation to deliver template materials and to exert fine control on the polymeric morphologies obtained from lamellar through to nanoporous materials.

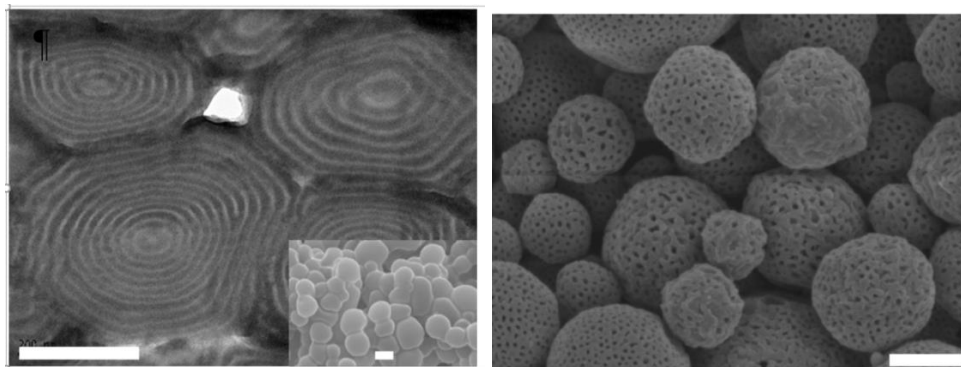


Figure –controlled structures developed in scCO_2 to demonstrate a range of possible morphologies for microparticulate systems

A further target has been the development of new approaches to functional and renewable polymers and to do this we have developed a wide range of new monomers based on natural materials (terpenes) and also developed a new range of surfactants grown from natural starting materials, again using controlled and even enzymatic approaches in scCO_2

1. M. R. Thomsett, J. C. Moore, A. Buchard, R. A. Stockman and S. M. Howdle, *Green Chemistry*, 2019, **21**, 149-156.

2. M. Alauhdin, T. M. Bennett, G. P. He, S. P. Bassett, G. Portale, W. Bras, D. Hermida-Merino and S. M. Howdle, *Polymer Chemistry*, 2019, **10**, 860-871.
3. K. J. Pepper, T. O. Masson, D. S. A. De Focaatis and S. M. Howdle, *Journal of Supercritical Fluids*, 2018 **133**, 343-348.
4. G. B. He, Thomas; Alauhdin, Mohammad; Fay, Michael; Liu, Xin; Schwab, Simon; Sun, Chenggong; Howdle, Steven M., *Polymer Chemistry*, 2018 **9**, 3808-3819.
5. T. M. Bennett, G. P. He, R. R. Larder, M. G. Fischer, G. A. Rance, M. W. Fay, A. K. Pearce, C. D. J. Parmenter, U. Steiner and S. M. Howdle, *Nano Letters*, 2018, **18**, 7560-7569.
6. P. Baheti, O. Gimello, C. Bouilhac, P. Lacroix-Desmazes and S. M. Howdle, *Polymer Chemistry*, 2018, **9**, 5594-5607.
7. S. P. Bassett, N. A. Birkin, J. Jennings, E. Chapman, R. K. O'Reilly, S. M. Howdle and H. Willcock, *Polymer Chemistry*, 2017, **8**, 4557-4564.

PL-4

**DECIPHERING THE LANGUAGE OF PHOSPHOLIPID-BASED
COMMUNICATIONS: ROLE IN CELL DEATH/ELIMINATION AND
REPROGRAMMING**

Valerian E. Kagan

University of Pittsburgh, USA,

IM Sechenov Moscow Medical State University, Russia

Fidelity and quality control of biological systems depend, to a large extent, on the reprogramming or elimination of unnecessary or harmful cells and their components. Reprogramming is commonly engaged when the responses to changing environments are still reversible while elimination is triggered usually when the damaging or toxic materials exceed the repair capacities of cells. For a long time, cell death has been viewed as a catastrophic and mostly chaotic chain of events. Over the last 3-4 decades, this point of view has changed as experimental biology has discovered several organized and highly regulated cascades of cell death, thus “erasing” the differences between reprogramming and death. Insufficient levels of elimination of harmful materials lead to the accumulation of antigenic/genotoxic materials - typical of cancer or auto-immune diseases; vice versa, exceedingly massive elimination leads to tissue and organ injury - eg, brain injury, sepsis, radiation injury, chronic degenerative diseases, etc. In addition to the general biological, philosophical and even social aspects of the interpretation of death, this dualism of the elimination processes is remarkably important in biomedicine and will be discussed in the current lecture. In particular, not only the philosophy but also the effectiveness in controlling the fine balance between preservation and elimination of the death signals hence controlling the transition of the biological units from live thermodynamically open systems into dead material is at the basis of our understanding of the etiology and pathogenesis of disease. I will focus on molecular mechanisms of several death programs with the particular emphasis on the regulation and the signaling role of lipids and their oxidation products as a part of high effective and rich language used by individual cells and their communities to eliminate and/or reprogram unnecessary or harmful cells.

DESIGN OF FUNCTIONAL BIOMATERIALS

Y. Rochev

*Centre for Research in Medical Devices (CÚRAM), Biomedical Sciences, National University of Ireland Galway (NUIG), Newcastle Road, Galway, Ireland;
Institute for Regenerative Medicine, Sechenov University, 8-2 Trubetskaya st.,
Moscow 119991, Russia*

yury.rochev@nuigalway.ie

In the last quarter of a century, there is a gradual transition from traditional “inert” biomaterials that perform primarily mechanical functions to new, so-called, functional biomaterials. Functional biomaterials are used in the development of medical devices, in tissue engineering, in drug delivery systems, as well as in bioimaging. Understanding the fundamental mechanisms of cell-biomaterial interaction has allowed to formulate the major requirements for the functional biocompatible materials. First of all, the materials should have the appropriate functional groups that control the processes of cell proliferation, migration and differentiation. In addition, the materials should have optimal viscoelastic characteristics as well as optimal mass transfer characteristics of both oxygen and various biological compounds. In many cases, functional materials can be carriers of physiologically active compounds, systems for gene therapy and systems for bioimaging. Molecular design and fabrication of such materials both at the nanoscale and microscale is the most important problem in the development functional biomaterials. Supercritical fluids appear as an important alternative to the conventional methods for processing functional biomaterials.

PL-6

**LASER PRINTING OF BIOMATERIALS, NANOPARTICLES
AND LIVING CELLS**

Boris Chichkov

*Leibniz University Hannover, Institut für Quantenoptik, Welfengarten 1, 30167
Hannover, Germany*



In memory of Victor Bagratashvili

In this lecture, devoted to the memory of Prof. Victor Bagratashvili, I will explain what we were doing together in the field of laser printing.

We started from two-photon polymerization (2PP) technique, which allows direct writing of 3D microstructures (scaffolds) into the volume of photosensitive biomaterials, which is very important for different biomedical applications. Thanks to Victor and his efforts, at present this technology is actively used in Russia in different R&D projects.

Laser generation and printing of nanoparticles was another interesting research field, where we planned novel joint projects and started working together. I will demonstrate laser printing and arrangement of spherical metal and dielectric nanoparticles in a very precise manner. These nanoparticles and nanoparticle structures are characterized by unique optical properties. For example, laser printed Si nanoparticles with sizes in the range of 100-200 nm in diameter exhibit

pronounced electric and magnetic dipole resonances within the visible spectral range. Optical applications of these nanoparticles for realization of metasurfaces, second harmonic generation, etc. will be discussed.

Laser printing of living cells and microorganisms was our favorite project, where we started working together with Victor. I will report on our progress in this rapidly developing field.

ПЛ-7

**БИОПОЛИМЕРНЫЕ АЭРОГЕЛИ: МАСШТАБИРОВАНИЕ
ПРОИЗВОДСТВА, ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ И ОТКРЫТЫЕ
ВОПРОСЫ**

Pavel Gurikov, Irina Smirnova

Hamburg University of Technology, Institute for Thermal Separation Processes

Eißendorfer Str. 38 21073 Hamburg, Germany

pavel.gurikov@tuhh.de

В докладе обсуждаются последние достижения в области биополимерных аэрогелей с упором на их промышленное производство. Авторы представят основные процессы получения биополимерных аэрогелей – гелеобразование, замену растворителя и сверхкритическую сушку, а затем обсудят основные физико-химические свойства, которые делают аэрогели такими уникальными материалами во многих областях. Основная часть доклада будет посвящена уже существующим и только развиваемым подходам к масштабированию производства биополимерных аэрогелей. В заключение авторы обсуждают ряд нерешенных проблем области.

PL-7

**BIOPOLYMER AEROGELS: LARGE SCALE PROCESSING, RECENT
PROGRESS AND OPEN QUESTIONS**

Pavel Gurikov, Irina Smirnova

Hamburg University of Technology, Institute for Thermal Separation Processes

Eißendorfer Str. 38 21073 Hamburg, Germany

pavel.gurikov@tuhh.de

The contribution presents recent advances in the processing of biopolymer aerogels with a focus on their large-scale production. We begin with a short introduction into fundamentals of the gelation, solvent exchange and supercritical drying. An overview of physical properties and corresponding application areas will be presented. We proceed with existing and emerging concepts towards large-scale production of biopolymer aerogels. In the concluding part we discuss open scientific and engineering questions related to the topic.

ПЛ-8

**СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ УГЛЕКИСЛОТА В НАНОПОРАХ МИНЕРАЛОВ
И ЦЕМЕНТНЫХ ФАЗ В УСЛОВИЯХ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО
ЗАХОРОНЕНИЯ CO₂**

Калиничев А.Г.^{1,2}, Мутисья С.М.², Логанатан Н.³, Язайдин А.О.^{3,4},
Бауэрс Дж.М.⁵, Киркпатрик Р.Дж.³

¹ *Международная лаборатория САММА, НИУ Высшая Школа Экономики,
Москва*

² *Laboratoire SUBATECH, IMT-Atlantique, Nantes, France*

³ *Department of Chemistry, Michigan State University, East Lansing, United States*

⁴ *Department of Chemical Engineering, University College London, United Kingdom*

⁵ *Department of Chemistry and Biochemistry, St. Mary's College of Maryland,
United States*

kalinich@subatech.in2p3.fr

Подземная закачка сверхкритической углекислоты в отработанные нефте-газовые резервуары - один из эффективных способов повысить нефтеотдачу, но также и многообещающий способ снизить антропогенные выбросы CO₂ атмосферу. Для крупномасштабного применения геологических технологий улавливания и захоронения углерода (*англ.* geological carbon capture and sequestration - CCS) важно уметь оценивать влияние сверхкритической CO₂ на постепенную деградацию цементных стенок скважин. Для минимизации этих рисков и оптимизации технологий CCS нужно глубокое понимание молекулярных механизмов взаимодействия цемента с CO₂-содержащими сверхкритическими флюидами и путей транспорта таких флюидов в нанопоровом пространстве цементных материалов. Надежность долговременного захоронения CO₂ также сильно зависит и от взаимодействия этих флюидов с вмещающими осадочными породами (глины, кварц, и т.п.), от температуры, давления и других факторов.

Атомистическое компьютерное моделирование предоставляет необходимую внутренне согласованную картину взаимодействия

сверхкритической CO_2 с различными материалами, тем самым значительно продвигая понимание влияния конкретного состава и структуры минерального субстрата на структуру, динамику и реакционную способность CO_2 -содержащих флюидов на поверхности и в нанопоровом пространстве цементов и глин. В докладе будет представлен обзор новых результатов атомистического моделирования таких материалов в контакте со сверхкритическими флюидами состава $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ при T/P условиях, характерных для технологий геологического захоронения CO_2 или для повышения продуктивности нефтеносных пластов.

PL-8

**SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE IN THE NANOPORES OF
MINERALS AND CEMENTITIOUS MATERIALS UNDER CONDITIONS
OF GEOLOGICAL CARBON SEQUESTRATION *)**

Kalinichev A.G.^{1,2}, Mutisya S. M.¹, Loganathan N.³, Yazaydin A.O.^{3,4},
Bowers G.M.⁵, Kirkpatrick R.J.³

¹ *Laboratoire SUBATECH, IMT-Atlantique, Nantes, France*

² *International Laboratory SAMMA, NRU Higher School of Economics, Moscow, Russia*

³ *Department of Chemistry, Michigan State University, East Lansing, United States*

⁴ *Department of Chemical Engineering, University College London, United Kingdom*

⁵ *Department of Chemistry and Biochemistry, St. Mary's College of Maryland, United States*

kalinich@subatech.in2p3.fr

Injection of supercritical CO₂ into deep geological formations and depleted oil and gas reservoirs is an effective method for enhanced oil recovery and a promising pathway for reducing anthropogenic CO₂ emissions contributing to the global climate change. One of the anticipated problems for the large-scale application of geological carbon capture and sequestration (CCS) technologies is the potential degradation of cement wellbore casings due to their exposure to supercritical CO₂, which can pose significant environmental risks. To minimize these risks and to optimize stable and reliable CCS operations, a detailed molecular level understanding of the interactions between cement and CO₂ rich fluids is necessary, as well as clear understanding of the fluid transport pathways in wellbore cement materials. In addition, the long-term effectiveness of fluid CO₂ confinement is strongly dependent on its interaction with host rocks (mostly sedimentary minerals, such as various clays, quartz, carbonates, etc.), rock nanoporosity, temperature, pressure and other factors.

Methods of atomistic computational modeling are very well suited for providing such internally consistent molecular scale information on the interaction of supercritical CO₂ with various materials, thus greatly improving our understanding of

the specific effects of the substrate structure and composition on the structure, dynamics and reactivity of the interfacial and nano-confined CO₂ rich solutions. In this talk, a brief overview of our most recent atomistic modeling results will be presented for several cement-related and clay-related systems, in contact with CO₂-H₂O and CO₂-CH₄ mixtures under *T/P* conditions typical for geological CO₂ sequestration and application of supercritical CO₂ for enhanced oil recovery.

**) This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 764810.*

КЛ-1

**НЕИДЕАЛИЗИРОВАННЫЕ ИЗОПРОЦЕССЫ В СКФ-СИНТЕЗЕ
ВЫСОКОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ:
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ**

Д.А. Зимняков¹, С.А. Ювченко¹, Н.В. Минаев², В.К. Попов²

¹*Саратовский государственный технический университет имени*

Гагарина Ю.А., Саратов, Россия

²*Федеральный исследовательский центр РАН «Кристаллография и фотоника»,*

Москва, Россия

zimnykov@mail.ru

Высокопористые полимерные матрицы являются одной из перспективных платформ для создания новых функциональных материалов для биомедицинских применений. Одним из возможных подходов к их синтезу является вспенивание пластифицированного полимера при уменьшении давления пластифицирующего субкритического/СКФ агента. В качестве последнего часто используется диоксид углерода, а исходными полимерными материалами при синтезе биорезорбируемых матриц обычно являются полилактид и поликапролактон. Применение этих полимеров обусловлено, помимо их биосовместимости и биорезорбируемости, высокой эффективностью пластификации в атмосфере CO₂. Эмпирические данные, полученные различными исследовательскими группами, свидетельствуют о том, что максимальное влияние на структурные характеристики синтезируемых пористых матриц оказывают начальное давление при вспенивании и скорость убывания давления. Несмотря на значительное количество полученных данных по СКФ-синтезу пористых полимерных матриц, в настоящее время отсутствуют модели для описания влияния режимов вспенивания и свойств полимеров на структурные характеристики матриц. В работе представлены результаты интерпретации экспериментальных данных по квази-адиабатическому и квази-изотермическому вспениванию биорезорбируемых

полимеров с использованием модели, основанной на уравнении состояния пены С. Росса [1]. Рассмотрена следующая форма уравнения Росса:

$$P_{ext}V + K'\Sigma \approx K''U_{int}, \quad (1)$$

где P_{ext} - давление в реакторе, V - объем, занимаемый вспениваемым полимером, Σ - поверхностная энергия границ раздела газовых пузырей, U_{int} - внутренняя энергия газа в пузырях; K' и K'' - нормировочные коэффициенты. Уравнение (1) рассматривается для начальных и конечных стадий развития пены. Существенной особенностью является постоянство правой части уравнения (1) при квази-изотермическом вспенивании и сильная зависимость приращения члена $K''U_{int}$ от начальных и конечных значений давления при квази-адиабатическом расширении. На рис. 1 представлены зависимости

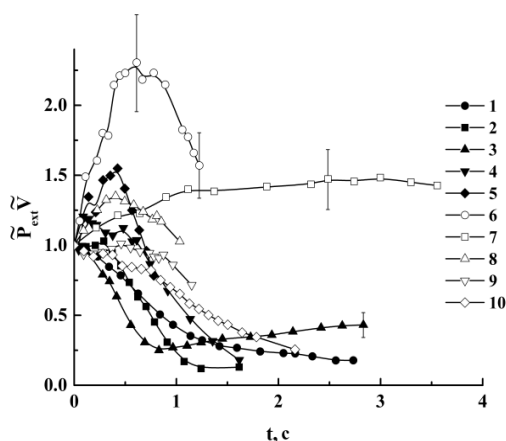


Рис.1. Зависимости нормированного параметра $\tilde{P}_{ext}\tilde{V}(t)$ от времени при различных значениях начального давления P . 1 – $P = 2.0$ МПа; 2 – $P = 3.0$ МПа; 3 – $P = 4.0$ МПа; 4 – $P = 5.0$ МПа; 5 – $P = 6.0$ МПа; 6 – $P = 7.0$ МПа; 7 – $P = 8.0$ МПа; 8 – $P = 9.0$ МПа; 9 – $P = 10.0$ МПа; 10 – $P = 11.0$ МПа. Температура реактора в каждом эксперименте равна 309.16 К.

нормированного параметра $P_{ext}V$ от времени в случае квази-адиабатического расширения полилактидной пены при различных значениях начального давления (пластифицирующий/вспенивающий агент – диоксид углерода).

Немонотонное поведение $P_{ext}V$ для значений начального давления вблизи критического давления P_c для CO_2 обусловлено положительным скачком удельной внутренней энергии CO_2 при переходе полилактидной пены из начального в конечное состояние в данных условиях. Анализ структуры синтезируемых матриц с использованием оптической микроскопии и

низкокогерентной рефлектометрии показал, что в данных случаях наблюдается существенно более высокая степень фрагментации структуры матриц (меньший размер пор) по сравнению с режимами вспенивания с величинами начального давления, значительно отличающимися от P_c .

Полученные экспериментальные данные по квази-адиабатическому и квази-изотермическому вспениванию биорезорбируемых полимеров с использованием субкритического/СКФ диоксида углерода, а также результаты их интерпретации на основе предложенной модели позволили разработать рекомендации по выбору режимов вспенивания, обеспечивающих требуемые структурные характеристики синтезируемых пористых матриц.

Данная работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 18-29-06024.

[1] Ross S. *Ind. Eng. Chem.* 1969. V. **61**. No. 10. P. 48.

KL-1

**NON-IDEALIZED ISOPROCESSES IN THE SUPERCRITICAL FLUIDIC
SYNTHESIS OF HIGHLY POROUS POLYMER MATRICES:
FUNDAMENTAL FEATURES AND TECHNOLOGICAL ASPECTS**

D.A. Zimnyakov¹, S.A. Yuvchenko¹, N.V. Minaev², V.K. Popov²

¹*Yury Gagarin State Technical University of Saratov, Russian Federation*

²*Federal Scientific Research Center “Crystallography and Photonics” of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

zimnykov@mail.ru

Highly porous polymer matrices are one of the prospective platforms for creation of novel functional materials for biomedical applications. One of the possible approaches to synthesis of these matrices is the foaming of plasticized polymer under the decrease in the pressure of a plasticizing subcritical/SCF agent. Carbon dioxide is often used as such agent, and the raw polymer materials for synthesis of bioresorbable matrices are typically the polylactide or polycaprolactone. The reason for use of these polymers, in addition to biocompatibility and bioresorbability, relates to the high efficiency of plasticization in the carbon dioxide atmosphere. Empirical data obtained by various research groups show that the major influence on the structural properties of synthesized porous matrices is caused by the initial pressure and the pressure decrease rate in the course of foaming. Despite a large amount of the existing experimental data on the supercritical fluidic synthesis of porous polymer matrices, there are no any adequate models describing influence of the foaming modes and polymer properties on the structural characteristics of synthesized matrices. In this work, we present the results of interpretation of the experimental data on the quasi-adiabatic and quasi-isothermal foaming of bioresorbable polymers using a model based on the Ross equation of state for the foam [1]. The following modification of the Ross equation is considered:

$$P_{ext}V + K'\Sigma \approx K''U_{int}, \quad (1)$$

where P_{ext} is the external pressure in a reactor, V is the volume occupied by a foamed polymer, Σ is the surface energy of interfaces between the bubbles, U_{int} is the internal

energy of gas inside the bubbles; K' и K'' are the normalization coefficients. Equation (1) is considered for the initial and final states of the expanding foam. The sounding feature is the stability of the right-hand side of Eq. 1 in the case of quasi-isothermal expansion and the strong dependence of the $K''U_{int}$ increment on the initial and final values of pressure under quasi-adiabatic expansion. Figure 1 displays the dependencies of the normalized parameter $P_{ext}V$ on the time lapse in the case of quasi-adiabatic expansion of the polylactide foam with various values of the initial pressure (the plasticizing/foaming agent is carbon dioxide).

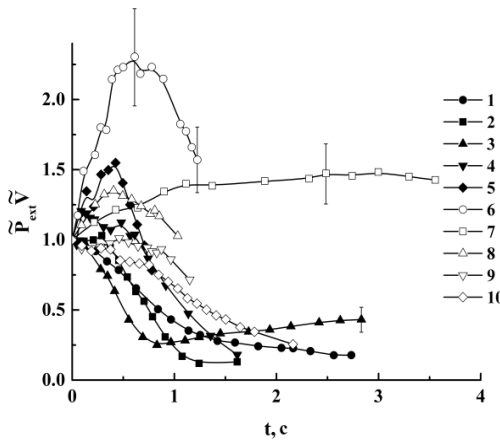


Рис.1. Dependencies of the normalized parameter $\tilde{P}_{ext}(t)\tilde{V}(t)$ on the time lapse for various values of the initial pressure P . 1 – $P = 2.0$ MPa; 2 – $P = 3.0$ MPa; 3 – $P = 4.0$ MPa; 4 – $P = 5.0$ MPa; 5 – $P = 6.0$ MPa; 6 – $P = 7.0$ MPa; 7 – $P = 8.0$ MPa; 8 – $P = 9.0$ MPa; 9 – $P = 10.0$ MPa; 10 – $P = 11.0$ MPa. The temperature of the reactor is equal to 309.16 K in each experiment.

Non-monotonic behavior of $P_{ext}V$, which takes place in the case of values of the initial pressure in the vicinity of the critical pressure P_c for carbon dioxide, is caused by a positive increment of the specific internal energy of carbon dioxide in the course of polylactide foam transition from an initial to final state under these conditions. Analysis of the structure of synthesized matrices provided using the optical microscopy and low-coherence reflectometry has shown that the sufficiently larger structure fragmentation (and,

correspondingly, smaller pores) occurs in this case in contrast with the foaming modes provided with the initial pressures strongly differing from P_c .

The obtained experimental data on the quasi-adiabatic and quasi-isothermal foaming of bioresorbable polymers using subcritical/SCF carbon dioxide in combination with the results of data interpretation using the considered model

allowed the choice of foaming modes providing the required structural parameters of the synthesized porous matrices.

This work is supported by the grant № 18-29-06024 from the Russian Foundation for Basic Research.

[1] Ross S. *Ind. Eng. Chem.* 1969. V. **61**. No. 10. P. 48.

КЛ-2

**ДИЗАЙН И ДИАГНОСТИКА МАТРИКСОВ НА ОСНОВЕ
D,L-ПОЛИЛАКТИДА, ДОПИРОВАННЫХ ПАРАМАГНИТНЫМИ
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

Чумакова Н.А., Голубева Е.Н., Мельников М.Я.

Химический факультет МГУ

legol@mail.ru

Синтетические полимеры на основе полилактидов и полилактогликолидов, разлагающиеся в организме за времена от нескольких недель до нескольких месяцев с образованием нетоксичных молочной и гликолиевой кислот, являются перспективными материалами для изготовления временных протезов различных тканей и органов (матрикс). Полимер может быть допирован биологически активными веществами – противовоспалительными, противоопухолевыми и др., которые по мере разложения матрикса высвобождаются в организм. Для изготовления допированных полимеров могут быть использованы технологии на основе сверхкритического диоксида углерода, позволяющие проводить импрегнацию в мягких условиях без использования токсичных растворителей. Кинетика высвобождения лекарственного препарата определяется механизмом гидролитической деградации полимера, архитектурой образца, а также распределением допанта в полимерной матрице. Деградация полиэфиров может приводить к значительному закислению внутренних областей матрикса, что в некоторых случаях приводит к гибели лекарственного вещества.

Настоящая работа посвящена дизайну пористых матриксов и пленок из D,L-полилактида с одновременной их импрегнацией биологически активными веществами в среде сверхкритического CO₂. В качестве допантов использовались соединения, содержащие нитроксильный парамагнитный фрагмент, что открывает возможности для диагностики полученных материалов и установления кинетических закономерностей их гидролитической деградации методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Спектроскопия ЭПР в этих случаях позволяет наблюдать за набуханием полимера в среде сверхкритического растворителя и его релаксацией при сбросе давления, оценивать равномерность распределения допанта в сформированном матриксе на макроскопическом и молекулярном уровнях, устанавливать кинетические закономерности высвобождения биологически активного соединения в водную среду, характеризовать степень закисления внутренних областей полимерного материала, а также изучать процессы порообразования и деградации полимера без разрушения материала.

В докладе будут представлены результаты диагностики полимерных материалов из D,L-полилактида, содержащих стабильные нитроксильные радикалы TEMPOL, TEMPONE, pH-чувствительный зонд АТІ и спин-меченые биологически активные вещества диклофенак, дигидрокверцетин, токоферол, ибупрофен. Будет проанализировано влияние параметров сверхкритического процесса, в том числе времени сброса давления, на структуру матриксов и равномерность распределения парамагнитного вещества, представлен сравнительный анализ кинетики высвобождения допантов различной структуры из полимерных материалов *in vitro*, произведено сопоставление скорости высвобождения допанта с изменениями, происходящими внутри полимерного материала в ходе его набухания и гидролиза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 17-02-00445 и 18-29-06059).

**DESIGN AND DIAGNOSTICS OF MATRIXES
BASED ON D,L-POLYLACTIDE DOPED BY PARAMAGNETIC
BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES**

Chumakova N.A., Golubeva E.N., Melnikov M.Ya.

Chemistry Department, Moscow State University

legol@mail.ru

Synthetic polymers based on polylactides and polylactoglycolides, which degrade in the human body in the timeframe of a few weeks to several months, yielding non-toxic lactic and glycolic acids, have shown promise as materials for manufacturing temporary prosthetics for various tissues and organs (i.e., matrices). The polymer can be doped with biologically active substances: anti-inflammatory, antitumor, etc., which are released into the body as the matrix decomposes. Technologies based on supercritical carbon dioxide can be used in the production of doped polymers, allowing impregnation under mild conditions without employing toxic solvents. The kinetics of drug release is determined by the mechanism of hydrolytic degradation of the polymer, the architectonics of the sample, as well as the distribution of the dopant in the polymer matrix. Degradation of polyesters can lead to significant acidification of the inner regions of the matrix, which in some cases leads to decomposition of the drug substance.

The present work is devoted to the design of D,L-polylactide porous matrices and films and their concurrent impregnation with biologically active substances in supercritical CO₂. Compounds with paramagnetic nitroxide fragments in their structures were used as dopants. This approach allows testing of the obtained materials and establishing the kinetic regularities of their hydrolytic degradation by means of electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. EPR makes it possible to observe swelling of a polymer in a supercritical solvent and its relaxation at pressure release, to assess the uniformity of the dopant distribution in the formed matrix at macroscopic and molecular levels, to establish the kinetic regularities of the release of a biologically active compound in aqueous medium, to characterize the

degree of acidification of the internal regions of the polymer material, and to study pore formation and degradation of the polymer nondestructively.

The report will present the diagnostic results for D,L-poly lactide materials containing the stable nitroxyl radicals TEMPOL and TEMPONE, the pH-sensitive probe ATI and spin-labeled biologically active substances diclofenac, dihydroquercetin, tocopherol, and ibuprofen. The influence of parameters of the supercritical process, including time of pressure release, on the structure of the matrices and the uniformity of distribution of the paramagnetic substance will be analyzed. The comparative analysis of the release kinetics for various dopants *in vitro* will be carried out. The rate of release will be compared with the changes occurring within the polymer material during its swelling and hydrolysis.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grants 17-02-00445 and 18-29-06059).

КЛ-3

**ДЕЦЕЛЛЮЛЯРИЗАЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ В СРЕДЕ
СКСО₂: ОСОБЕННОСТИ И ПРИМЕНЕНИЕ**

П.С. Тимашев

Институт регенеративной медицины, ФГАОУ ВО Первый МГМУ имени И.М. Сеченова, Москва, Россия;

Институт фотонных технологий ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Троицк, Москва, Россия;

Отдел полимеров и композиционных материалов, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

timashev.peter@gmail.com

Современные тенденции тканевой инженерии направлены на экологизацию производственного процесса. В этой связи сверхкритические флюидные технологии привлекают все больше внимания со стороны научного и медицинского сообществ. Ключевым инструментом выступает сверхкритический диоксида углерода (скСО₂), который в полной мере отвечает требованиям безопасности и эффективности при использовании в качестве среды для формирования тканеинженерных конструкторов, стерилизации изделий медицинского назначения, децеллюляризации тканей млекопитающих и импрегнации материалов биологически активными молекулами. Относительно низкие критические значения температуры (31,1°C) и давления (7,38 МПа) позволяют проводить экстракцию, не разрушая структуру обрабатываемого материала, что, прежде всего, дает возможность работать с термочувствительными полимерами, включая коллаген и другие белки, образующие внеклеточный матрикс. Кроме того, «настраивая» параметры скСО₂ обработки для каждой задачи, можно персонализировать свойства получаемых продуктов.

В докладе будут освещены ключевые особенности изготовления и модификации тканеинженерных матриц в среде скСО₂ с акцентом на получение

децеллюляризованных трансплантатов тканей млекопитающих с персонализированными биомеханическими характеристиками.

Работа выполнена при финансировании Российским научным фондом (грант № 18-15-00401) и Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 18-33-00982).

KL-3

**DECELLULARIZATION OF BIOLOGICAL SYSTEMS IN SCCO₂ MEDIUM:
GENERAL ASPECTS AND APPLICATIONS**

Peter S. Timashev

*Sechenov First Moscow State Medical University, Institute for Regenerative
Medicine, Moscow, Russia;*

*Institute of Photonic Technologies, Research Center “Crystallography and
Photonics”, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia;*

*N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow,
Russia.*

timashev.peter@gmail.com

Current trends in tissue engineering are directed to ecologisation of the manufacturing process. Therefore, supercritical fluid technologies attract major attention in scientific and clinical societies. The key tool in this technology is supercritical carbon dioxide (scCO₂) that meets the criteria of biosafety and efficiency when used as a medium for preparation of tissue-engineered constructs, sterilization of medical devices, decellularization of mammalian tissues and impregnation of biomaterials with biologically active compounds. Relatively low critical temperature (31.1 °C) and pressure (7.38 MPa) allow performing the extraction avoiding the destruction of the material being processed. This allows to work with thermosensitive polymers, such as collagen and other proteins of extracellular matrix. Besides adjusting the parameters of scCO₂ extraction for each particular task, one can personalize the properties of final products.

The key features of the biomaterial fabrication and modification in scCO₂ medium will be illustrated with particular focus on the production of decellularized transplants of mammalian tissues with personalized biomechanics.

Acknowledgements. This work is supported by the Russian Science Foundation (Grant No. 18-15-00401) and Russian Foundation of Basic Research (grant No. 18-33-00982).

КЛ-4

**КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ОДНОСТАДИЙНЫЕ АЭРОГЕЛИ:
СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ.**

М.Н. Темников¹, Ю.Н. Кононевич¹, И.В. Эльманович^{1,2}, Т.А. Пряхина¹,
В.Г. Васильев¹, М.И. Бузин¹, А.М. Музафаров^{1,3}.

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

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва,
Россия*

³*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
РАН, Москва, Россия*

aziz@ineos.ac.ru

Аэрогели – гели, в которых жидкая фаза полностью замещена газообразной, – представляют собой материалы рекордно низкой плотности – от 0,4 до 0,01 г/мл. Из-за этого они имеют низкую теплопроводность от 0,05 до 0,01 Вт/м*К и высокую удельную поверхность 300 – 1500 м²/г. Благодаря этим качествам аэрогели нашли применение в качестве теплоизоляционных материалов¹, носителей для гетерогенных катализаторов², сорбентов³.

В то время как аэрогели на основе С, SiO₂, Al₂O₃ и др. оксидов металлов имеют рекордно низкие показатели плотности и теплопроводности⁴, их механические, гидрофобные и сорбционные свойства не всегда удовлетворяют потребностям современной науки и техники. В связи с этим активно ведутся исследования по получению гибких гидрофобных аэрогелей, способных сорбировать не только гидрофильные, но и гидрофобные органические соединения, например, нефть с поверхности загрязненного водоема. Для получения таких аэрогелей вместо полностью неорганической сетки (SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂) используют гибридную органо-неорганическую (например, MeSiO_{1,5}).

Наиболее распространенный метод получения аэрогелей заключается в получении сшитой структуры в органическом растворителе золь-гель методом

с дальнейшим удалением растворителя путем длительной (не менее суток) сушки в сверхкритическом CO₂ (скCO₂).

Используются и альтернативные методы удаления растворителя, такие как лиофильная сушка², сушка при атмосферном давлении³, сушка в вакууме⁵, сублимация органического растворителя⁶. Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки. Однако, независимо от метода, необходимость сушки делает процесс многостадийным.

Существует и одностадийный метод получения аэрогелей. Он заключается в том, что аэрогель образуется непосредственно в среде скCO₂. Получать аэрогели таким методом можно реакцией гидросилилирования⁷ или реакцией гидротииолирования⁸. Образование трехмерной сетки по этим реакциям происходит быстро. Благодаря этому весь процесс получения аэрогеля занимает от 1 до 4 ч.

Механические, гидрофобные и сорбционные свойства таких аэрогелей сильно зависят от параметров исходных прекурсоров и условий синтеза – температура, давление, плотность скCO₂, наличие со-растворителя. Благодаря этому можно получать аэрогели с заданными свойствами, выбор которых зависит от конкретных задач.

Получение аэрогелей в одну стадию - перспективное направление как для фундаментальной, так и прикладной науки. В связи с этим особое внимание в докладе будет уделено именно этому подходу.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, грант Правительства РФ № 14.W03.31.0018

Список литературы:

- 1 G. Zu, J. Shen, L. Zou, W. Wang, Y. Lian, Z. Zhang and A. Du, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 4757–4764.
- 2 T. Okada, T. Kato, T. Yamaguchi, T. Sakai and S. Mishima, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 12018–12024.
- 3 J. L. Gurav, A. V. Rao, D. Y. Nadargi and H.-H. Park, *J. Mater. Sci.*, 2010, **45**, 503–510.

- 4 K. M. M. Aegerter M.A., Leventis N., *Aerogels Handbook*, Springer, New York, NY, 2011.
- 5 C. Li, L. Qiu, B. Zhang, D. Li and C.-Y. Liu, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 1510–1516.
- 6 L. Ren, S. Cui, F. Cao and Q. Guo, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2014, **53**, 10147–10149.
- 7 I. V. Elmanovich, T. A. Pryakhina, V. G. Vasil'ev, M. O. Gallyamov and A. M. Muzafarov, *J. Supercrit. Fluids*, 2018, **133**, 512–518.
- 8 M. N. Temnikov, Y. N. Kononevich, I. B. Meshkov, M. I. Buzin, V. G. Vasil'ev, G. G. Nikiforova and A. M. Muzafarov, *Polymer.*, 2018, **138**, 255–266.

KL-4

ONE-STEP SYNTHESIS OF ORGANOSILICON AEROGELS, THEIR PROPERTIES AND PROSPECTS.

M.N. Temnikov¹, Yu.N. Kononevich¹, I.V. Elmanovich^{1,2}, T.A. Pryakhina¹,
V.G. Vasil'ev¹, M.I. Buzin¹, A.M. Muzafarov^{1,3}.

¹ *A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

² *Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

³ *N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

aziz@ineos.ac.ru

Aerogels — gels in which the liquid phase is completely replaced by gas — are materials of very low density — from 0.4 to 0.01 g/cm³. Because of this, they have a low thermal conductivity from 0.05 to 0.01 W/m*K and a high specific surface area (300-1500 m²/g). Because of these properties aerogels have been used as insulating materials¹, supports for heterogeneous catalysts², sorbents³.

While aerogels based on C, SiO₂, Al₂O₃ and other metal oxides have very low density and thermal conductivity⁴, their mechanical, hydrophobic, and sorption properties do not always meet the requirements of modern science and technology. In this regard, active research is being conducted to obtain flexible hydrophobic aerogels that can sorb not only hydrophilic, but also hydrophobic organic compounds, for example, oil from the surface of a polluted reservoir. To obtain such aerogels an organic-inorganic hybrid network (for example, MeSiO_{1.5}) is used instead of a fully inorganic one (SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂).

The most common method of obtaining aerogel consists of 2 steps: fabrication of the gel in an organic solvent using a sol-gel method and further solvent removal by drying in supercritical CO₂ (scCO₂).

Alternative solvent removal methods include freeze drying², drying at atmospheric pressure³, vacuum drying⁵, sublimation of the organic solvent⁶. Each of them has its advantages and disadvantages. However, regardless of the method, the need for drying makes the process multi-step.

There is also a one-step method of producing aerogels, when aerogel is formed directly in the scCO₂ media. Hydrosilylation⁷ and hydrothiolation⁸ reactions can be used for this method. Three-dimension network formation is very fast that allows to reduce the preparation time to 1-4 hours.

The mechanical, hydrophobic, and sorption properties of such aerogels strongly depend on the parameters of the initial precursors and synthesis conditions — temperature, pressure, scCO₂ density, and the presence of a co-solvent. Due to this, it is possible to obtain aerogels with specified properties, the choice of which depends on specific tasks.

One-stage synthesis of aerogels is promising direction for both fundamental and applied science. In this regard, the talk will focus on this approach.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, Grant of the Government of the Russian Federation No. 14.W03.31.0018.

References:

- 1 G. Zu, J. Shen, L. Zou, W. Wang, Y. Lian, Z. Zhang and A. Du, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 4757–4764.
- 2 T. Okada, T. Kato, T. Yamaguchi, T. Sakai and S. Mishima, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 12018–12024.
- 3 J. L. Gurav, A. V. Rao, D. Y. Nadargi and H.-H. Park, *J. Mater. Sci.*, 2010, **45**, 503–510.
- 4 K. M. M. Aegerter M.A., Leventis N., *Aerogels Handbook*, Springer, New York, NY, 2011.
- 5 C. Li, L. Qiu, B. Zhang, D. Li and C.-Y. Liu, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 1510–1516.
- 6 L. Ren, S. Cui, F. Cao and Q. Guo, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2014, **53**, 10147–10149.
- 7 I. V. Elmanovich, T. A. Pryakhina, V. G. Vasil'ev, M. O. Gallyamov and A. M. Muzafarov, *J. Supercrit. Fluids*, 2018, **133**, 512–518.
- 8 M. N. Temnikov, Y. N. Kononevich, I. B. Meshkov, M. I. Buzin, V. G. Vasil'ev, G. G. Nikiforova and A. M. Muzafarov, *Polymer.*, 2018, **138**, 255–266.

КЛ-5

ГИБРИДНЫЕ АЭРОГЕЛИ: СВОЙСТВА, ПОЛУЧЕНИЕ, ТРАНСФЕР В ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Меньшутина Н.В., Лебедев А.Е., Ловская Д.Д., Гордиенко М.Г.

*Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева,
Международный центр трансфера фармацевтических и биотехнологий
chemcom@mustr.ru*

Гибридные аэрогели являются новыми перспективными функциональными композиционными материалами. Развитие научных основ технологий их получения, изучение физико-химических, механических, биологических свойств являются актуальными задачами. В РХТУ им. Д.И. Менделеева ведутся работы по получению аэрогелей для создания конструкционных материалов – это теплоизоляционные материалы на основе диоксида кремния и волокнистой подложки; аэрогели на основе оксидов металлов, обладающие рекордно низкими значениями коэффициента теплопроводности ниже $0,017 \text{ мВт/м}^{\circ}\text{К}$, негорючие, используемые при высоких и низких температурах в ракетно- и самолетостроении, домах и одежде для Арктики. Разрабатываются аэрогели как функциональные материалы: органические и неорганические аэрогели с нанотрубками, кремний-резорцинол-формальдегидные аэрогели. Их назначение – фильтрация, сорбция, разделение газов, датчики на промышленные и токсичные газы. Проведенные исследования позволили установить возможность использования этих аэрогелей в качестве датчиков (время отклика меньше 2 мин при превышении ПДК для рядов промышленных газов), в качестве фильтров для самолетов, поездов, а также сорбентов паров воды в промышленной и бытовой технике (с многократной рекуперацией).

Большое внимание уделяется развитию гибридных аэрогелей из природных биополимеров – хитозан, альгинат натрия, целлюлоза – для медицинских целей, фармацевтики и регенеративной медицины. Это сорбенты, губки для медицины; средства доставки труднорастворимых активных

фармацевтических субстанций при создании новых композиций; это костные ткани на основе коллагена и различные скаффолды для роста клеток (например, «искусственная кожа»).

Помимо экспериментальных исследований развивается многоуровневое математическое и компьютерное моделирование, масштабирование и проектирование. Рассчитаны установки производительностью 30, 70, 100, 500 л. В рамках соглашения с Министерством промышленности и торговли Российской Федерации в настоящее время осуществляется трансфер технологии получения композиционных теплоизоляционных материалов на основе аэрогелей из отечественного сырья.

KL-5

**HYBRID AEROGELS: PROPERTIES, MANUFACTURING,
TRANSFER TO INDUSTRY**

Menshutina N.V., Lebedev A.E., Lovskaya D.D., Gordienko M.G.

*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, International science
and educational center for transfer of pharmaceutical and biotechnologies
chemcom@muctr.ru*

Hybrid aerogels are new promising functional composite materials. The development of the scientific foundations of technologies for their production, the study of physicochemical, mechanical, and biological properties are urgent tasks. In D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia work is underway on obtaining aerogels to create structural materials - heat-insulating materials based on silica and a fibrous substrate; metal oxide aerogels with record low thermal conductivity values below 0.017 mW/m*K, non-combustible, used at high and low temperatures in rocket and aircraft construction, homes and clothing for the Arctic. Aerogels are developed as functional materials: organic and inorganic aerogels with nanotubes, silica-resorcinol-formaldehyde aerogels. Their purpose is filtration, sorption, gas separation, sensors for industrial and toxic gases. The conducted studies allowed to establish the possibility of using these aerogels as sensors (response time is less than 2 minutes when MPC is exceeded for a series of industrial gases), as filters for airplanes, trains, and sorbents of water vapor in industrial and household appliances (with multiple recovery).

Much attention is paid to the development of hybrid aerogels from natural biopolymers - chitosan, sodium alginate, cellulose - for medical purposes, pharmaceuticals and regenerative medicine. These are sorbents, sponges for medicine; delivery systems of hardly soluble active pharmaceutical ingredients when creating new compositions; these are collagen-based bone tissues and various scaffolds for cell growth (for example, «artificial skin»).

In addition to experimental research, multilevel mathematical and computer modeling, scaling and design are being developed. Calculated installations with

working volumes 30, 70, 100, 500 liters. As part of an agreement with the Ministry of Industry and Trade of the Russian Federation, a technology is currently being transferred for the production of composite insulation materials based on aerogels from domestic raw materials.

**ГАЗИФИКАЦИЯ И ОКИСЛЕНИЕ ОТХОДОВ БАЙКАЛЬСКОГО
ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО КОМБИНАТА В
СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ**

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

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

e-mail: fedyaeva@itp.nsc.ru

Согласно материалам доклада [1], за более чем 40 лет деятельности Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат (ЦБК) накопил более 6.2 млн. тонн отходов, в том числе 2.6 млн. тонн шлам-лигнина. Основная масса шлам-лигнина складирована на Солзанском полигоне отходов, расположенном на берегу озера Байкал. В состав шлам-лигнина входят (мас. %): лигнин 50–53, активный ил 15–25, глинозем 5–10, полиакриламид 5 и целлюлозное волокно 5. Особое опасение вызывает наличие в шлам-лигнине полихлордибензодиоксинов и полихлордibenзофуранов [2], источником которых является хлорирование органических соединений при отбелке целлюлозы. Исходя из результатов многолетних наблюдений, авторами [2] сделан вывод о том, что при хранении шлам-лигнина произошла трансформация диоксинов, в результате которой доля полихлордibenзодиоксинов увеличилась почти на 30%, в основном, за счет образования 2,3,7,8-тетрахлордibenзодиоксина.

Несмотря на то, что шламонакопители Солзанского полигона отходов являются сейсмоустойчивыми и имеют многослойную гидроизоляцию из природных и синтетических материалов, предотвращающих дренаж, существует угроза загрязнения Байкала в случае разрушения хранилищ отходов в результате опасных геологических процессов – землетрясений и селей. Для устранения угрозы уникальной экологической системе озера Байкал необходима разработка технологии экологически чистой утилизации отходов производства Байкальского ЦБК. Трудности переработки шлам-лигнина обусловлены его сложным химическим и дисперсным составом, а также

высокой степенью обводненности. Предлагаемые способы утилизации шлам-лигнина, такие как омоноличивание с добавлением извести, золы от сжигания углей и/или гипса, электроосмос, обработка солями железа и вымораживание влаги не нашли применения, поскольку не решают проблемы.

В докладе представлены результаты исследования газификации и окисления шлам-лигнина в потоке сверхкритической воды и водокислородного флюида при равномерном нагреве трубчатого реактора соответственно до 923 и 733 К. Проба шлам-лигнина отобрана из карты №2 Солзанского полигона отходов. Исследуемый образец имеет влажность 91.1%, зольность в расчете на сухую массу 22.5%, и характеризуется высоким содержанием (% мас.) алюминия 8.2, серы 2.8, азота 2.7, хлора 1.3, фосфора 0.6 и железа 0.5. Из результатов масс-спектрометрического анализа состава продуктов газификации шлам-лигнина следует, что наибольший выход H_2S , образующегося при термоллизе алифатических S–C связей, происходит при 668–713 К. В составе летучих продуктов, полученных при $T \leq 713$ К, зарегистрировано высокое содержание формальдегида. Выход H_2 , генерируемого при реакциях водяного газа и парового риформинга, увеличивается при $T > 713$ К. Максимальный выход жидких продуктов, включая фенолы, наблюдается при 473–623 К. Показано, что в результате СКВ газификации шлам-лигнина образуется науглероженный остаток с высокой удельной поверхностью.

Исходя из временных зависимостей температуры термодпар и мощности омических нагревателей при окислении шлам-лигнина в смеси H_2O/O_2 установлено, что процесс начинается при 440 К, а максимальная скорость реализуется при 583–643 К. Из сравнения окисления шлам-лигнина в потоке воздуха (термогравиметрический анализ) и в смеси H_2O/O_2 следует, что в последнем случае окисление завершается при температуре на ≈ 200 К ниже. Исходя из масс-спектрометрических измерений летучих продуктов получена температурная зависимость степени удаления углерода из шлам-лигнина в составе CO и CO_2 . Жидкие продукты охарактеризованы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Состав минеральных компонентов шлам-лигнина и остатка конверсии определен методами рентгенодифракционного анализа,

атомно-абсорбционной и рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Показано, что основными минеральными компонентами остатка конверсии являются Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , AlPO_4 и CaSO_4 . Установлено, что одновременное образование HCl и H_2SO_4 при окислении хлор- и серосодержащих органических соединений вызывает коррозию нержавеющей стали.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№18-19-00165).

[1] «О проблеме ликвидации накопленных отходов в результате деятельности Байкальского ЦБК» к заседанию Межведомственной комиссии по вопросам охраны озера Байкал от 27.05.2009 г.

http://geol.irk.ru/baikal/baikal/baikal_law_fulfilment/mvk/050609/infdocs/quest1.pdf

.

[2] Тимофеева С.С., Черемис Н.В., Игнатъева Л.П., Николаева Л.А.

Хлордиоксины в шламонакопителях Байкальского региона // Вестник ИрГТУ. 2008. №3(35). С. 174–181.

**GASIFICATION AND OXIDATION OF WASTE OF THE BAIKAL PULP
AND PAPER MILL IN SUPERCRITICAL WATER**

O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov, A.V. Shishkin, D.O. Artamonov, M.Ya. Sokol

Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk

e-mail: fedyaeva@itp.nsc.ru

According to the report [1], over more than 40 years of operation, the Baikal Pulp and Paper Mill has accumulated more than 6.2 mln tons of waste, including 2.6 mln tons of sludge-lignin. The bulk of sludge-lignin is stored at the Solzansky waste landfill, located on the shore of Lake Baikal. The sludge-lignin is composed of the following components (wt%): lignin 50–53, activated sludge 15–25, alumina 5–10, polyacrylamide 5, and cellulose fibre 5. The presence of polychlorodibenzodioxins and polychlorodibenzofurans in sludge-lignin [2], whose source is the chlorination of organic compounds in the bleaching of cellulose, is of particular concern. Based on the results of long-term observations, the authors [2] note that during the storage of sludge-lignin, dioxins were chemically transformed that resulted in an increase in the proportion of polychlorodibenzodioxins by almost 30%, mainly due to the formation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxin.

Despite the fact that the sumps of the Solzansky waste landfill are earthquake-resistant and have a multilayer hydro-proofing, consisting of natural and synthetic materials that prevent drainage, a threat of pollution of Lake Baikal still exists in the event of destruction of waste storage in consequence of dangerous geological processes such as earthquakes and mudflows. To eliminate the threat to the unique ecological system of Lake Baikal, it is necessary to develop environmentally friendly waste management technology with regard to pollutions of the Baikal Pulp and Paper Mill. The difficulties of processing sludge-lignin are due to its complex chemical and dispersed composition, as well as a high water-bearing nature. Proposed methods of sludge-lignin disposal, such as grouting with the addition of lime, fly ash from coal combustion and/or gypsum, electro-osmosis, treatment with iron salts and freezing of moisture have not found practical application because they do not solve the problem.

The research results on gasification and oxidation of sludge-lignin in the flow of supercritical water and water-oxygen fluid at uniform heating of the tubular reactor to 923 and 733 K, respectively, are presented. The sample of sludge-lignin was taken at Sump #2 of the Solzansky waste landfill. The investigated sample is characterized by water content 91.1%, ash content per dry basis 22.5%, and has a high content (wt.%) of aluminum 8.2, sulfur 2.8, nitrogen 2.7, chlorine 1.3, phosphorous 0.6, and iron 0.5. From the results of mass spectrometric analysis, it follows that the highest yield of H₂S formed via the thermolysis of aliphatic S–C bonds occurs at 668–713 K. A high content of formaldehyde was detected in the composition of volatile products obtained at $T \leq 713$ K. The yield of H₂ generated through the water gas shift and steam reforming reactions increases at $T > 713$ K. The maximum yield of liquid products, including phenols, is observed at 473–623 K. It is shown that in consequence of sludge-lignin gasification, a carbonised residue with a high specific surface is formed.

Based on time dependences of the reactor wall temperature and power of the resistive heaters during sludge-lignin oxidation in the H₂O/O₂ mixture, it was revealed that the process begins at 440 K, and the maximum rate is realized at 583–643 K. From the comparison of sludge-lignin oxidation in an air medium (thermogravimetric analysis) and in the H₂O/O₂ mixture, it follows that in the latter case, the oxidation completes at a temperature by ≈ 200 K lower. Based on the mass spectrometric analysis data, the temperature dependence of degree of carbon removal as part of CO₂ and CO from sludge-lignin is obtained. The liquid products composition was studied with the use of ultimate analysis and IR spectroscopy. The composition of mineral components was determined by means of X-ray diffraction analysis, atomic absorption and X-ray fluorescence spectroscopy. It is shown that Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂, AlPO₄, and CaSO₄ are the main components of sludge-lignin mineral conversion residue. It is revealed that the simultaneous formation of HCl and H₂SO₄ during oxidation of chlorine- and sulfur-containing organic substances results in corrosion of stainless steel.

This work was supported by the Russian Science Foundation (Grant No 18-19-00165).

[1] "On the problem of elimination of waste accumulated as a result of the activities of the Baikal Pulp and Paper Mill" presented at the meeting of the Inter-departmental commission on the problems of the protection of lake Baikal that took place on 27.05.2009.

http://geol.irk.ru/baikal/baikal/baikal_law_fulfilment/mvk/050609/infdocs/quest1.pdf

.

[2] Timofeeva S.S., Cheremis N.V., Ignat'eva L.P., Nikolaeva L.A. Chlorodioxins in slime accumulators of Baikal region // Proc. Irkutsk State Technol. University 2008. No 3(35). P. 174–181.

КЛ-7

СИНТЕЗ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В СРЕДЕ 1,1,1,2-ТЕТРАФТОРЭТАНА

И.В. Кучуров, М.Н. Жарков, С.С. Арабаджи, С.Г. Злотин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 47

e-mail: kuchurov@mail.ru

Предложены эффективные методы синтеза нитроэфиров и нитраминов, включающие взаимодействие спиртов, аминов и их производных с оксидом азота (V) в среде жидкого 1,1,1,2-тетрафторэтана (ТФЭ, Фреон R134a) в периодическом и в непрерывном режимах.



Применение в качестве растворителя ТФЭ, являющегося негорючим, нетоксичным, термически стабильным, соединением с высокой теплоемкостью ($C_p = 1.40 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при 0.57 МПа и 20 °С) позволяет значительно уменьшить пожаро- и взрывоопасность процессов нитрования. Кроме того, низкое значение давления насыщенных паров ТФЭ (0.57 МПа и 20°С) позволило осуществить его рециклизацию с использованием простейшего лабораторного оборудования, что делает предложенный подход к синтезу нитросоединений экологически привлекательным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 18-73-10207).

- [1] I.V. Kuchurov, S.S. Arabadzhi, M.N. Zharkov, L.L. Fershtat, S.G. Zlotin. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, 6, 2535-2540.
- [2] М.Н. Жарков, И.В. Кучуров, А.А. Суханова, И.В. Фоменков, С.Г. Злотин. *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*, **2018**, 4, 50-56.

KL-7

SYNTHESIS OF NITROCOMPOUNDS IN 1,1,1,2-TETRAFLUOROETHANE MEDIUM

I.V. Kuchurov, M.N. Zharkov, S.S. Arabadzhi, S.G. Zlotin

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences

47 Leninsky prospect, 119991 Moscow, Russia

e-mail: kuchurov@mail.ru

Efficient methods for nitroesters and nitramines synthesis by the nitration of corresponding alcohols, amines and their derivatives with dinitrogen pentoxide in a liquid 1,1,1,2-tetrafluoroethane (TFE, Freon R134a) under batch and continuous flow conditions have been developed.



The use of TFE as a reaction medium reduces fire and explosion hazards of the nitration processes due to its non-flammability, thermal stability and a high heat capacity ($C_p = 1.40 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ at 0.57 MPa and 20 °C). Moreover, a low TFE vapor pressure (0.57 MPa and 20 °C) allows solvent recycling with simple and available laboratory equipment which makes the proposed synthesis of nitro compounds environment-friendly.

The work was financially supported by the Russian Science Foundation (projects 18-73-10207).

[1] I.V. Kuchurov, S.S. Arabadzhi, M.N. Zharkov, L.L. Fershtat, S.G. Zlotin. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, 6, 2535-2540.

[2] M.N. Zharkov, I.V. Kuchurov, A.A. Sukhanova, I.V. Fomenkov, S.G. Zlotin.
Supercritical Fluids Theory and Practice, **2018**, 4, 50-56.

KL-8

**VAPOUR-LIQUID EQUILIBRIUM OF ACETONE-CO₂ MIXTURES
OF DIFFERENT COMPOSITIONS AT THE VICINITY
OF THE CRITICAL POINT**

Balázs Fábíán,^{1,2,‡} George Horvai,¹ Abdenacer Idrissi³ and Pál Jedlovszky^{4*}

¹*Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Budapest University of Technology and Economics, Szt. Gellért tér 4, H-1111 Budapest, Hungary*

²*Institut UTINAM (CNRS UMR 6213), Université Bourgogne Franche-Comté, 16 route de Gray, F-25030 Besançon, France*

³*University of Lille, Faculty of Sciences and Technologies, LASIR (UMR CNRS A8516), Bât. C5, Cité Scientifique, 59655, Villeneuve d'Ascq Cendex, France*

⁴*Department of Chemistry, Eszterházy Károly University, Leányka utca 6, H-3300 Eger, Hungary*

Abstract

The vapour-liquid equilibrium of acetone-CO₂ mixtures is studied by computer simulation at 11 different compositions, ranging from neat CO₂ to neat acetone, in a 50-100 K wide range of temperatures at the vicinity of the critical point. The composition dependence of the critical parameters is determined, for the first time, in the entire composition range. It is found that while the critical temperature changes monotonically with the composition, the critical pressure goes through a maximum around the acetone mole fraction value of 0.3, and the critical density might also exhibit a maximum in the acetone mole fraction range of 0-0.2. Temperature dependence of the surface tension is also determined in the entire composition range. The obtained results agree, in general, well with experimental data; their deviation remains below the range within which different experimental data sets deviate from each other. Since experimental data in this respect exist, unfortunately, only in limited ranges of compositions (at low acetone mole fractions) and temperatures (data above about 335 K are scarce), the present study largely extends the range of thermodynamic conditions in which we have reliable information on the liquid-vapour equilibrium and critical conditions of acetone-CO₂ mixtures.

УД-1

СКФ ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ

Е.Н. Антонов¹, С.Н. Андреевская², С.Э. Богородский¹, Л.И. Кротова¹,

Е.Е. Ларионова², А.О. Мариянац¹, Г.В. Мишаков¹, Т.Г. Смирнова²,

М.А. Сячина¹, Л.Н. Черноусова², В.К. Попов¹.

¹*ИФТ ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва, г. Троицк.*

²*ЦНИИ Туберкулеза, г. Москва*

E mail: e_n_antonov@mail.ru.

В настоящее время отмечается рост заболеваемости туберкулезом с множественной лекарственной устойчивостью, терапия которого может длиться до двух лет. Поэтому разработка новых лекарственных форм, позволяющих снизить как токсичность содержащихся в них препаратов, так и частоту их введения является крайне актуальной. Одним из наиболее перспективных подходов к созданию таких форм является разработка биорезорбируемых систем с инкапсулированными в них лекарственными препаратами, способными обеспечить направленную доставку и локализацию последних в органах-мишенях с их последующим пролонгированным высвобождением и воздействием. Целью работы являлась разработка компонентов лекарственных форм пролонгированного действия на основе полилактогликолидных (ПЛГ) матриц и микрочастиц, и антибиотиков, левофлоксацина (ЛФЦ) и гентамицина (ГМЦ) с использованием базовых принципов современных сверхкритических флюидных (СКФ) технологий, исключающих использование токсичных растворителей и применение высоких температур.

Для выбора и оптимизации условий СКФ инкапсуляции ГМЦ и ЛФЦ в биорезорбируемые полимерные матрицы-носители и микрочастицы, было проведено предварительное изучение их растворимости в сверхкритическом диоксиде углерода (ск-СО₂) и возможности микронизации исходных фармацевтических препаратов методом RESS. Исследование растворимости ГМЦ в ск-СО₂, проводимое методом ИК-Фурье спектроскопии при давлениях

до 20 МПа и температурах до 60°C, а также сканирующей электронной микроскопии до и после СКФ обработки, показало, что ГМЦ практически не растворим ск-СО₂ при этих условиях. Для количественного измерения растворимости ЛФЦ, чувствительности использованного спектроскопического метода измерения (порядка 10⁻⁵ мольных долей) оказалось недостаточно. Соответственно, микронизация ЛФЦ и ГМЦ методом RESS оказалась неэффективна. Поэтому для уменьшения размеров исходных лекарственных субстанций (от 50÷200 мкм до 5÷20 мкм) перед их СКФ инкапсуляцией в полимерные структуры, применялось их механическое измельчение с помощью агатовой ступки.

Антибиотики в количестве 10 масс.% инкапсулировались в ПЛГ микрочастицы и матрицы методами PGSS и СКФ пластификации и последующего вспенивания в ск-СО₂. При формировании, как микрочастиц, так и ПЛГ матриц, пластификация полимера осуществлялась в ск-СО₂ в течение 1 часа при температуре 40°C и давлении от 10 до 20 МПа. Сформированные микрочастицы имели характерный размер 5 – 20 мкм, а матрицы, представляли собой цилиндры, высотой 5 мм и диаметром 5 мм.

Исследование кинетики высвобождения ГМЦ и ЛФЦ из сформированных полимерных структур в раствор фосфатно-солевого буфера в нашей работе проводилось методами КР спектроскопии и УФ-спектрофотометрии. Изменение концентрации ГМЦ и ЛФЦ в растворе, измерялось через определенные промежутки времени. В экспериментах с ПЛГ микрочастицами первоначальный выброс (“burst”) за первые сутки для ЛФЦ составил около 75% от общего количества инкапсулированного ЛФЦ. Затем, к 4 суткам его выход составил 100%. При этом ГМЦ уже за первые сутки эксперимента выходил практически полностью. В случае ПЛГ матриц, напротив, первоначальный выброс ЛФЦ составил за сутки 4-6%, а ГМЦ 28%. Далее высвобождение препаратов происходило практически линейно. 90% ГМЦ высвободилось в раствор к 15 суткам, а ЛФЦ к 27 суткам эксперимента.

Исследование влияния высвобождающихся антибиотиков на динамику роста лабораторного штамма *M.tuberculosis* H37Rv *in vitro* продемонстрировало

увеличение времени задержки роста культур при контролируемом накоплении в ростовой среде антибиотиков, высвобождающихся из полимеров.

Таким образом, с помощью СКФ технологий осуществлена инкапсуляция левофлоксацина и гентамицина в полилактогликолидные матриксы и микрочастицы. Показано, что использование разработанных СКФ методов позволяет управлять размерами, формой и морфологией формируемых структур и, соответственно, скоростью высвобождения антибиотиков в модельные среды, и контролировать процесс роста микобактерий туберкулеза. На наш взгляд, такой подход может считаться весьма перспективным для разработки новых высокоэффективных противотуберкулезных лекарственных форм пролонгированного действия.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части развития СКФ методов формирования биоактивных матричных структур, ФГБНУ “ЦНИИТ” в части исследований *in vitro* и РФФИ (№ 18-29-06062 мк) в части разработки лекарственных форм пролонгированного действия.

OR-1

**SCF FORMATION OF COMPONENTS OF PROLONGED ACTION
ANTIBACTERIAL DOSAGE FORMS**

E.N. Antonov¹, S.N. Andreevskaya², S.E. Bogorodski¹, L.I. Krotova¹,
E.E. Larionova², A.O. Mariyanac¹, G.V. Mishakov¹, T.G. Smirnova²,
M.A. Syachina¹, L.N. Chernousova², V.K. Popov¹.

¹*IPT FSRC "Crystallography and Photonics" of RAS, Moscow, Troitsk. CTRI*

²*CRI of Tuberculosis, Moscow*

E mail: e_n_antonov@mail.ru.

Currently, there is an increase in the disease of multidrug-resistant tuberculosis, whose therapy can last up to two years. Therefore, the development of new dosage forms, allow reducing both the toxicity of the drugs contained in them, and the frequency of their introduction is extremely important. One of the most promising approaches to the creation of such forms is the development of bioresorbable systems with drugs encapsulated in them, capable of providing targeted delivery and localization of the latter in target organs with their subsequent prolonged release and effect. The aim of the work was to develop components of dosage forms of prolonged action based on polylactoglycolide (PLG) scaffolds and microparticles and antibiotics, levofloxacin (LFC) and gentamicin (GMC) using the basic principles of modern supercritical fluid (SCF) technologies that eliminate the use of toxic solvents and the use of high temperatures .

Preliminary studies of solubility in sc-CO₂ and the possibility of micronization of the original pharmaceutical preparations using the RESS method carried out to select and optimize the conditions of SCF encapsulation of GMC and LFC in bioresorbable polymer scaffolds and microparticles.

The study of the solubility of GMC in supercritical carbon dioxide (sc-CO₂), carried out by the method of IR Fourier spectroscopy at pressures up to 20 MPa and temperatures up to 60 ° C, as well as scanning electron microscopy before and after SCF processing, showed that GMC is practically insoluble sc-CO₂ under these conditions. The sensitivity of the used spectroscopic measurement method (of the order of 10–5 molar fractions) was not enough for the quantitative measurement of

the LFC solubility. Accordingly, micronization of LFC and GMC by the RESS method was ineffective. Therefore, their mechanical grinding with an agate mortar was used to reduce the size of the original drug substances (from 50 ÷ 200 µm to 5 ÷ 20 µm) before their SCF encapsulation in polymer structures.

Antibiotics (10 wt.%) were encapsulated into the PLG microparticles and scaffolds using the methods of PGSS and SCF plasticization and subsequent foaming in sc-CO₂. Plasticization of the polymer carried out in sc-CO₂ for 1 hour at temperature of 40° C and pressure from 10 to 20 MPa during the formation of both microparticles and PLG scaffolds. The formed microparticles had a characteristic size of 5–20 µm, and the scaffolds were cylinders 5 mm high and 5 mm in diameter.

The study of kinetics of GMC and LFC release from the formed polymeric structures into phosphate-saline buffer solution carried out using the methods of Raman spectroscopy and UV-spectrophotometry. The change in the concentration of GMC and LFC in the solution measured at regular intervals. The initial release (“burst”) for LFC was to about 75% of the total amount of encapsulated LFC in experiments with PLG microparticles for the first day. Then, by 4 days, its output was 100%. At the same time, the GMC almost completely discharged during the first day of the experiment. On the contrary, the initial release of LFC was 4-6% per day, and the GMC was 28% in the case of PLG scaffolds. Further, the release of drugs occurred almost linearly. 90% of the GMC released into the solution by 15 days, and LFC by 27 days of the experiment.

Investigation of the effect of released antibiotics on the growth dynamics of the *M.tuberculosis* H37Rv laboratory strain in vitro demonstrated an increase in the growth delay of cultures with controlled accumulation of antibiotics released from polymers in the growth medium.

Thus, by means of SCF technologies, levofloxacin and gentamicin were encapsulated in polylactoglycolide scaffolds and microparticles. It has been shown that the use of SCF methods allows to control the size, shape and morphology of formed structures and, accordingly, the rate of release of antibiotics into model environments, and to control the growth of mycobacterium tuberculosis. In our

opinion, such approach can be considered as very promising for the development of new highly effective anti-tuberculosis dosage forms of prolonged action.

This work was supported by the Ministry of Science and High Education within the State assignment FSRC “Crystallography and Photonics” RAS in part of the development of SCF methods for the formation of bioactive scaffolds, within the State assignment CTRI in part of in vitro studies and RFBR (No. 18-29-06062 microns) in parts of the development of prolonged action dosage forms.

УД-2

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ CO₂ ПРИ ДЕЦЕЛЛЮЛЯРИЗАЦИИ ХРЯЩЕВОЙ ТКАНИ

Немец Е.А.¹, Лажко А.Э.², Басок Ю.Б.¹, Кирсанова Л.А.¹, Кириллова А.Д.¹,

Севастьянов В.И.¹

¹ФГБУ «Национальный медицинский исследовательский центр трансплантологии и искусственных органов им. акад. В.И. Шумакова» МЗ РФ, Москва, Россия.

²ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

E-mail: evgnemets@yandex.ru

Создание инъекционных форм клеточно-инженерных конструкций для стимуляции процессов регенерации в поврежденных органах основано на культивировании клеток на мелкодисперсных матриксах, среди которых особый интерес представляют тканеспецифические матриксы, получаемые из децеллюляризованных тканей и обеспечивающие для клеток близкое к нативному внеклеточному матриксу микроокружение. Среди существующих способов децеллюляризации тканей наиболее часто используются ионные детергенты. Однако децеллюляризация плотной хрящевой ткани под действием детергентов происходит лишь в незначительной степени.

Целью данной работы было доказательство возможности получения тканеспецифического децеллюляризованного матрикса из мелкодисперсных частиц (МДЧ) хряща свиньи путем последовательной обработки МДЧ детергентами и сверхкритическим CO₂

Материалы и методы. Образцы МДЧ хряща свиньи с размерами 30-100 мкм получали методом крипомола (CryoMill, “Retch”, Германия) при температуре –196° С. Децеллюляризацию МДЧ проводили при комнатной температуре и периодическом перемешивании на магнитной мешалке (3 раза в сутки по 1 часу) в 3-х сменах фосфатно-солевого буфера (БиоВитрум, Россия, pH=7.4), содержащего 0,1% додецилсульфата натрия (“Sigma-Aldrich”, США) и повышающуюся концентрацию (1, 2 и 3%) Тритона X100 (“Sigma-Aldrich”,

США). Обработку МДЧ в атмосфере сверхкритического CO_2 (ск- CO_2) производили при давлении 150-300 бар, $T = 35^\circ \text{C}$, со скоростью потока ск- CO_2 $2,5 \pm 0,5$ мл/мин в течение 8-24 часов с использованием оборудования RESS-SAS (“Waters corporation”, США). В качестве модификатора полярности применяли этанол (96%) в концентрации 5-10%. Степень децеллюляризации МДЧ оценивали гистологическими методами (окраска гематоксилином и эозином) и по остаточному количеству ДНК в образцах с помощью ДНК-связывающего флуоресцентного красителя DAPI (“Sigma”, США).

Результаты и обсуждение. Было изучено влияние последовательности обработки детергентами и ск- CO_2 на эффективность децеллюляризации МДЧ хряща свиньи. В случае обработки детергентами после ск- CO_2 необходимой степени децеллюляризации МДЧ достичь не удалось. Гистологический анализ образцов показал, что происходит только частичный выход хондроцитов из лакун (структурные образования в хрящевой ткани), вследствие чего в некоторых микрогранулах обнаруживаются свободные от клеток области с сохранением клеток своей целостности. Увеличение времени обработки с 8 ч. до 24 ч. сопровождается увеличением количества и размеров областей МДЧ, свободных от клеток за счет их выхода из лакун, но и в этом случае не происходит разрушения хондроцитов. Введение 10% этанола в качестве модификатора полярности приводит к деструкции части хондроцитов непосредственно в лакунах, но количество лизированных клеток незначительно, поэтому проведение дополнительного исследования с красителем DAPI сочли нецелесообразным. Проведение обработки МДЧ сначала детергентами, а затем ск- CO_2 эффективно при давлении 300 бар. В гистологических препаратах МДЧ хряща не разрушенные клетки практически полностью отсутствовали. Исследование с красителем DAPI показало, что в зависимости от выбора режима обработки от 50 до 90% образцов МДЧ хряща были полностью свободны от ДНК или содержали лишь единичные целые клетки. Однако макро- и микроструктура значительной части децеллюляризованных МДЧ хряща претерпевают существенные изменения: наблюдаются разволокненность, разрывы и фрагментация частиц. Введение

этанола способствует снижению степени выраженности такого рода изменений. Можно предположить, что нахождение оптимального значения давления в интервале 150 – 300 бар и времени обработки в интервале 8-24 часов с последующей обработкой ДНКазой позволит добиться полной децеллюляризации МДЧ при сохранении нативной структуры хряща.

Заключение

Для достижения максимально возможной степени децеллюляризации обработку МДЧ хряща следует проводить сначала растворами детергентов с последующим воздействием ск-СО₂ при давлении 300 бар. Введение модификатора полярности (этанола) в концентрации 10% положительно сказывается как на степени децеллюляризации, так и на характере разволокненности частиц тканеспецифического децеллюляризованного матрикса.

Работа выполнена при частичном финансировании РФФИ, грант №18-29-06012.

OR-2

SUPERCRITICAL CO₂ AT CARTILAGE DECELLULARIZATION

Nemets E.A.¹, Lazhko A.E.², Basok Yu.B.¹, Kirsanova L.A.¹, Kirillova A.D.¹,
Sevastianov V.I.¹

¹*V.I. Shumakov National Medical Research Center of Transplantology and Artificial Organs, Ministry of Healthcare of the Russian Federation, Moscow, Russian Federation.*

²*Federal Research Center of Crystallography and Photonics, Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation.*

E-mail: evgnemets@yandex.ru

The creation of injectable forms of cell-engineered structures for the stimulation of regeneration processes in damaged organs is based on the cultivation of cells on matrices consisting of micro particles among which tissue-specific matrices obtained from decellularized tissues are of particular interest and provide a microenvironment for cells similar to the native extracellular matrix. Among the existing methods of decellularization of both whole organs and their fragments, ionic detergents are most often used. However, the decellularization of dense cartilage tissue under the influence of detergents occurs only to a small extent.

The aim of this work was to prove the possibility to obtain a tissue-specific decellularized matrix from micro particles (MP) of pig cartilage by consecutive treatment of MP by detergents and supercritical CO₂.

Materials and methods

Samples of porcine cartilage MP of 30-100 μm sizes were ground by cryomill (Retch, Germany) at -196°C. MP was decellularized at room temperature and periodic mixing by magnetic stirrer (3 times a day for 1 hour) in 3 shifts of phosphate-saline buffer (BioVitrum, Russia, pH = 7.4), containing 0.1% sodium dodecyl sulfate ("Sigma-Aldrich", USA) and increasing concentration (1, 2 and 3%) of Triton X100 ("Sigma-Aldrich", USA). MP treatment in a supercritical CO₂ (sc-CO₂) atmosphere was carried out at a pressure of 150-300 bar, T = 35°C, with a flow rate of sc-CO₂ of 2.5±0.5 ml / min for 8-24 hours using RESS-SAS equipment

(“Waters corporation”, USA). Ethanol (96%) at a concentration of 5-10% was used as a polarity modifier. The degree of decellularization of MP was assessed by histological methods (stained by hematoxylin and eosin) and by detection of the residual amount of DNA in the samples using DNA-binding fluorescent dye DAPI (Sigma, United States).

Results and discussion

The effect of the order of the sequence of detergents and sc-CO₂ on the effectiveness of decellularization of pig MDC cartilage was studied. In the case of treatment with detergents after sc-CO₂, the required degree of decellularization of MP was not achieved. Histological analysis of the samples showed that only a partial release of chondrocytes from the lacunae (structural formations in the cartilage tissue) occurs, as a result of which in some microgranules cells free from cell areas are found, but cells integrity remains. An increase in processing time from 8 to 24 hours is accompanied by an increase in the number and size of MP areas free from cells due to their exit from the lacunae, but even in this case the destruction of chondrocytes does not occur. The introduction of 10% ethanol as a polarity modifier leads to the destruction of part of the chondrocytes directly in the gaps, but the number of lysed cells is insignificant, so additional research with the DAPI dye was considered impractical. Treatment MP by detergents followed by sc-CO₂ is effective at a pressure of 300 bar. In the histological preparation of MP cartilage non-disrupted cells were almost completely absent. A study with the DAPI dye showed that depending on the choice of treatment mode from 50 to 90% of MDC samples of cartilage were completely free of DNA or contained only single whole cells. However the macro and microstructure of an essential part of the decellularized MDC cartilage undergo significant changes: fibrillation, tearing and fragmentation of particles are observed. The introduction of ethanol assists to reduce the severity of such changes. It can be assumed that finding the optimal pressure in the range of 150–300 bar and the processing time in the range of 8–24 hours, followed by processing with DNase will allow reaching complete decellularization of MP while maintaining the native structure of cartilage.

Conclusion

To achieve the highest possible degree of decellularization, the treatment of MP cartilage should be carried out first with detergent solutions followed by exposure to sc-CO₂ at a pressure of 300 bar. The introduction of a polarity modifier (ethanol) at a concentration of 10% has a positive effect both on the degree of decellularization and on the character of the fibrillation of the particles of the tissue-specific decellularized matrix.

The work was performed with partial funding by RFFR, grant №18-29-06012.

УД-3

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Саид-Галиев Э.Е.¹, Хохлов А.Р.¹, Нысенко З.Н.², Сахаров А.М.²

¹*Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, Россия*

²*Институт органической химии РАН, Москва, Россия*

E-mail: ernest@ineos.ac.ru

В представленном докладе рассматриваются преимущества СК CO₂ как растворителя и особенности этого флюида как среды для различных методов синтеза полимеров.

Для радикальной полимеризации в СК CO₂: вопросы растворимости, активность инициаторов, специфические свойства полимеров, на примере ПАН;

для анионной полимеризации: ингибирующие свойства СК CO₂, возможность проведения полимеризации, конкуренция за активный центр, на примере этил- α -цианакрилата;

для координационно-анионной полимеризации: мольное соотношение мономеров и переход в сверхкритическое состояние, характеристики полимеризации в сравнении с органическим растворителем, фазовый переход и строение главной цепи, карбонизация активных центров, давление как фактор контроля степени конверсии мономеров, окись алкилена – мономер и растворитель, на примере синтеза алифатических поликарбонатов и их терполимеров;

для поликонденсации: проблема растворимости, синтезированные полимеры и вклад ИНЭОС РАН, СК CO₂ как катализатор, вопросы гетерогенности и методы преодоления ограничения по ММ, пластифицирующий эффект СК CO₂ и его влияние на снижение T_g полимеров и депрессию T_{пл} мономеров, на примерах синтеза ароматических ПИ, полиарилатов и др. полимеров.

OR-3

**THE FEATURES OF POLYMER SYNTHESIS IN SUPERCRITICAL
CARBON DIOXIDE**

Said-Galiev E.E.¹, Khokhlov A.R.¹, Nysenko Z.N.², Sakharov A.M.²

¹*Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russia*

²*Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia*

E-mail: ernest@ineos.ac.ru

The advantages of supercritical carbon dioxide as a solvent and the features of this fluid as a medium for different methods of polymer synthesis are discussed in the presented report.

For radical polymerization in SC CO₂: dissolution questions, initiator activity, specific polymer properties, on example of Polyacrylonitrile;

for anionic polymerization: ingibitory properties of SC CO₂, polymerization possibility, competition for active center, on ethyl- α - cyanoacrylate example;

for coordinative-ionic polymerization: molar relation of monomers and a transition in to supercritical state, polymerization specifications in comparison with organic solvents, phase transition and structure of main chain, carbonization of active centres, a pressure as a control factor of monomers conversion degree, alkylene oxide is a monomer and a solvent, on polycarbonates and their terpolymers examples;

for polycondensation: dissolution problems, polymers synthesized and the INEOS contribution, SC CO₂ as a catalyst, heterogeneity questions and methods of limitations by molecular mass overcoming, SC CO₂ plasticizing effect and its influence on decrease of polymer T_g and T_{melt} depression of monomers, on aromatic polyimides, polyarylates and another polymers synthesis examples.

УД-4

ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ ФОТОАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ИМПРЕГНАЦИИ

Соловьёва А.Б.¹, Тимашев С.Ф.²

¹*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН,*

²*НИФХИ им. Л.Я.Карпова*

ann.solovieva@gmail.com

Представлены результаты исследований процессов формирования фотоактивных полимерных систем с фотохромными, люминоформными и сенсibiliзирующими свойствами в среде сверхкритического диоксида углерода (ск-СО₂). Главная особенность таких процессов заключается в способности диоксида углерода в сверхкритическом состоянии проникать в объем полимера, создавая в матрице, помимо существующих в обычных условиях, новые области «свободного объема», и практически полностью удаляться после окончания процесса СКФ-импрегнации. Это дает возможность непосредственного участия фрагментов макромолекул носителя в образовании донорно-акцепторных комплексов с функциональными группами вводимых фотоактивных соединений (ФАС) и достижения определенного конформационно-химического соответствия вводимых ФАС отдельным структурным фрагментам полимерной матрицы. В частности, формирование подобных стабильных конформационных структур наблюдалось при СКФ-импрегнации полимеров разной химической структуры фотохромными соединениями при стабилизации плоских окрашенных форм фотохромов, термодинамически нестабильных в обычных условиях, но стерически более выгодных, чем неплоские исходные формы. При этом вводимые концентрации фотохромных соединений, а также функциональные характеристики формируемых соединений, в том числе, время жизни в возбужденном состоянии, зависели от структуры полимерной матрицы и спиросоединения, степени набухания полимерной матрицы в ск-СО₂, а также режимов

импрегнирования. Использование соразтворителей и некоторых химических добавок, способных образовывать слабо связанные комплексы с ФАС, приводящее к увеличению размеров областей «свободного объема» в полимере, доступного для конформационных перестроек в структуре ФАС в условиях возбуждения и релаксации, открывает новые возможности для направленных изменений функциональных характеристик получаемых композитов.

Будут рассмотрены также особенности формирования в среде ск-СО₂ композиций с люминоформными и фотосенсибилизирующими свойствами.

Работа выполнена в рамках госзадания (тема V. 46.14, № 0082-2014-0006) и при поддержке РФФИ (грант 18-29060-019 мк).

OR-4

**PRINCIPLES OF PHOTOACTIVE POLYMER COMPOSITES FORMATION
BY SUPERCRITICAL FLUID IMPREGNATION**

Solovieva A.B.¹, Timashev S.F.²

¹*N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS*

²*L.Ya. Karpov Research Institute of Physical Chemistry*

ann.solovieva@gmail.com

The results of studies of the photoactive polymer systems formation with photochromic, luminoform and sensitizing properties in supercritical carbon dioxide (ck-CO₂) are presented. The main feature of such processes is the ability of carbon dioxide in a supercritical state to penetrate into the volume of the polymer, creating in the matrix, in addition to existing under normal conditions, new areas of "free volume", and almost completely removed after the end of the SCF-impregnation process. This enables the direct participation of carrier macromolecular fragments in the formation of donor-acceptor complexes with functional groups of photoactive compounds (FAS) administered and the achievement of a certain conformational chemical correspondence between the introduced FAS and individual structural fragments of the polymer matrix. In particular, the formation of such stable conformational structures was observed during GFR impregnation of polymers of different chemical structures with photochromic compounds while stabilizing flat colored forms of photochromes that are thermodynamically unstable under normal conditions, but sterically more advantageous than non-planar initial forms. At the same time, the input concentrations of photochromic compounds, as well as the functional characteristics of the compounds formed, including the lifetime in the excited state, depended on the structure of the polymer matrix and the spiro compound, the degree of swelling of the polymer matrix in ck-CO₂, and the modes of impregnation. The use of co-solvents and some chemical additives capable of forming weakly bound complexes with FAS, leading to an increase in the size of the "free volume" areas in the polymer available for conformational rearrangements in

the structure of the FAS under excitation and relaxation, opens up new possibilities for directional changes in the functional characteristics of the resulting composites. The peculiarities of the formation of compositions with luminoform and photosensitizing properties in the medium of ck-CO₂ will also be considered.

The work was performed as part of a state assignment (theme V. 46.14, No. 0082-2014-0006) and with the support of the Russian Foundation for Basic Research (grant 18-29060-019 mk).

УД-5

**ФИКСАЦИЯ БИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ С ПОМОЩЬЮ
ПОЛИЛАКТИДА НА ПОВЕРХНОСТЬ КОСТНОГО МАТРИКСА В
СРЕДЕ СКФ-CO₂**

Гурин М.В.

ООО «Кардиоплант», г.Пенза, ул. Центральная, 1

Исследована способность L/D изомера полилактида, вязкостью 0,2 см³/г, массой 30 кДа в среде сверхкритического диоксида углерода создавать тонкую пленку на пористой поверхности высокоочищенного ксеногенного костного матрикса с целью фиксации на его нем предварительно нанесенных биоактивных веществ, для создания имплантируемых биоинженерных конструкций с медленным выходом активного компонента. Были получены снимки электронной микроскопии материала с пленкой. В результате был получен материал с антимикробным препаратом. В ходе эксперимента *in vitro* выход препарата наблюдался в течение месяца, что хорошим показателем для использования, полученного таким путем изделия в качестве имплантационного материала с лекарственной формой дозированного выхода.

Ключевые слова: полилактид, сверхкритический диоксид углерода, ксеногенный костный матрикс, биоактивные вещества, дозированный выход

OR-5

**FIXATION OF BIOACTIVE SUBSTANCES USING POLYLACTIDE ON
THE SURFACE OF THE BONE MATRIX
IN THE ENVIRONMENT SCF-CO₂**

Gurin M.V.

Cardioplant LLC, Penza, Tzentralnaya ul., 1

The ability of the L/D isomer of polylactide, viscosity of 0.2 cm³/g, mass of 30 kDa in supercritical carbon dioxide to create a thin film on the porous surface of highly purified xenogenic bone matrix with the aim of fixing pre-applied bioactive substances on it, to create implantable bioengineering structures with a slow release of the active ingredient. Electron microscopy images were taken of the material with the film. The result was a material with an antimicrobial drug. During the experiment, the invitro yield of the drug was observed for a month, which is a good indicator for the use of the product obtained in this way as an implant material with a dosage form of a metered yield.

Keywords: polylactide, supercritical carbon dioxide, xenogenous bone matrix, bioactive substances, metered yield

OR-6

USING scCO_2 TO CREATE POLYMERIC PARTICLES FOR SELECTIVE LASER SINTERING

Eduards Krumins¹, Maria A. Syachina², Vladimir K. Popov², Steven M. Howdle¹.

¹*School of Chemistry, University of Nottingham University Park, Nottingham, United Kingdom*

²*FSRC «Crystallography and Photonics» RAS, Moscow, Russia*

The focus of this research is to produce novel polymers for selective laser sintering (SLS) 3D printing via dispersion polymerisation in supercritical CO_2 (scCO_2). Dispersion polymerisation is ideal because it creates discrete spherical particles in the 0.1 to 10 micron size range.¹ We have used methyl methacrylate monomer, the initiator is azobisisobutyronitrile (AIBN) and a monomethacrylate terminated poly(dimethylsiloxane) (PDMS-MA) as the stabiliser dissolved in the scCO_2 . The particle sizes range from 0.5 to 5 microns – below (Fig.1) are shown PMMA particles of a size of 0.6 microns.²

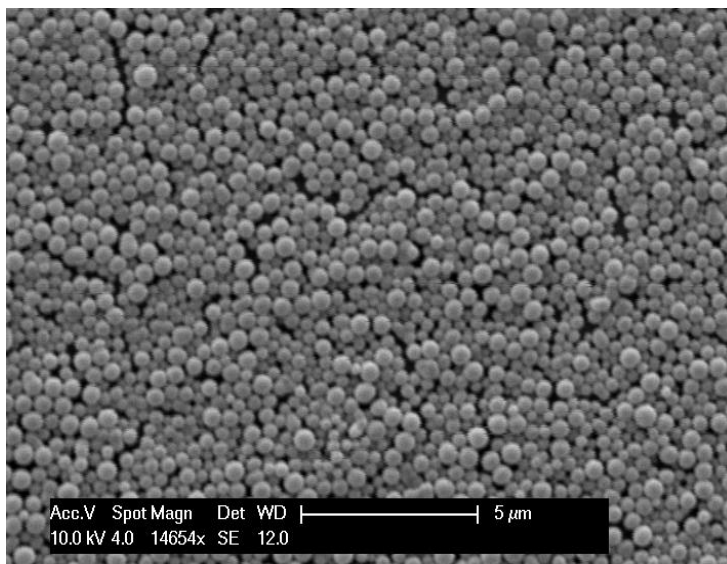


Fig.1. PMMA particles formed from dispersion polymerisation in scCO_2 . Such polymeric particles could be used to develop high (ca. 10 μm) resolution SLS 3D printing. We have created a range of functionalised polymeric particles, with the aim of introducing colour or enhancing mechanical strength.

Particles were functionalised by creating a polymeric shell on the outside of each sphere containing either double bonds or dye molecules. The purpose of the double bonds was to provide a means of producing in-situ or post printing chemical bonding, to increase the mechanical properties of the parts. Double bonds were produced by incorporation of an asymmetrical divinyl monomer (allyl methacrylate (AMA)) in a random copolymer with MMA, RAFT control was employed to retard crosslinking of the polymer. Polymeric dyes provide the best route for colouration of the particles, with good control over the thermal properties and flow behaviour of the colourant. As of this moment red and yellow dyes have been successfully incorporated into polymers and polymeric particles.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education within the State assignment FSRC «Crystallography and Photonics» RAS in part of adapting ultrafine polymer particles for SLS process development and Russian Foundation of Basic Research (Project №17-53-10014 KO_a) in part of functionalised polymer microparticles synthesis and characterisation.

References:

1. Matyjaszewski, K. & Spanswick, J. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.* (2016). doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.01354-0
2. McAllister, T. D., Farrand, L. D. & Howdle, S. M. Improved Particle Size Control for the Dispersion Polymerization of Methyl methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide. *Macromol. Chem. Phys.* **217**, 2294–2301 (2016).

ОСОБЕННОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ЯМР ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ СОСТОЯНИЯ

Ходов И.А.^{1,2}, Дышин А.А.¹, Ефимов С.В.², Киселев М.Г.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия.

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань, Россия.

iakh@isc-ras.ru

Спектроскопия ЯМР является незаменимым методом анализа структуры и динамики молекул в растворах. При помощи современных методов ЯМР можно получить прямую информацию о геометрической конфигурации молекул в растворах, что является весьма важным при решении задач современной физической химии флюидов. Однако метод ЯМР является крайне проблематичным, если речь идет об экспериментах при давлениях свыше 100 бар. В докладе будут представлены особенности проведения эксперимента ЯМР под высоким давлением, а также влияние ячейки ЯМР на разрешающую способность спектрометра. Кроме того, будут приведены и обсуждены последние результаты, полученные при помощи уникальной установки «Комплекс молекулярной флюидной спектроскопии» ИХР РАН, а также перспективы развития и возможности данного метода.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект № RFMEFI61618X0097).

[1] Khodov I.A., Dyshin A.A., Ivlev D.V., Kiselev M.G., High pressure NMR spectroscopy technique as applied to conformational equilibrium research of small druglike molecules at supercritical conditions, VIII Scientific and Practical Conference with international participation "Supercritical Fluids (SCF), 2017, 199.

OR-7

**CONDUCTING NMR EXPERIMENTS AT SUPERCRITICAL
PARAMETERS OF STATE**

Khodov I. A.^{1,2}, Dyshin A.A.¹, Efimov S.V.², Kiselev M.G.¹

¹*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russian Federation*

²*Institute of Physics, Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation*

iakh@isc-ras.ru

NMR spectroscopy is an indispensable method for analyzing the structure and dynamics of molecules in liquids. Modern NMR approaches allow obtaining direct information about the geometrical configuration of molecules in liquids, which is very important when solving problems of modern physical chemistry of fluids. However, the NMR method is extremely problematic when it touches upon experiments at pressures above 100 bar. This report presents the peculiarities of a high pressure NMR experiment, as well as the effect of the NMR cell on the resolution of the spectrometer. In addition, the latest results obtained using the unique molecular fluid spectroscopy instrumentation at G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry will be presented and discussed together with the development vistas and possibilities of this method.

The experimental data were obtained using the molecular fluid spectroscopy facility of G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, RAS.

The work was supported by the Ministry of Science and High Education of the Russian Federation (project number: RFMEFI61618X0097)

[1] Khodov I.A., Dyshin A.A., Ivlev D.V., Kiselev M.G., High pressure NMR spectroscopy technique as applied to conformational equilibrium research of small druglike molecules at supercritical conditions, VIII Scientific and Practical Conference with international participation "Supercritical Fluids (SCF), 2017, 199.

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ИМПРЕГНАЦИИ ХИТОЗАНА В СРЕДЕ СК-СО₂
ГИДРОФОБНЫМИ ДИАРИЛИМИДАЗОЛАМИ НА КИНЕТИКУ ИХ
ВЫХОДА В ВОДНУЮ ФАЗУ**

Черкасова А.В., Глаголев Н.Н., Шиенок А.И., Соловьёва А.Б.

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

anastasiya-cherk@mail.ru

Одним из способов улучшения фармакологических свойств лекарственных препаратов и увеличения продолжительности их действия на пораженные клетки организма является создание пролонгированных лекарственных форм. На сегодняшний день наиболее распространенными препаратами такого типа являются лекарственные формы «ретард», представляющие собой полимерную матрицу, в которой распределено активное вещество.

Данная работа посвящена определению оптимальных условий создания в среде ск-СО₂ матричных композиций на основе хитозана и замещенных диарилимидазолов (ДАИ) - бис-4,5(4-метоксифенил)-имидазол - МИД(1) и бис-4,5(3,4,5-триметоксифенил)-имидазол - МИД(2), обладающих противоопухолевым действием, с замедленным высвобождением активных веществ и исследованию особенностей кинетики выхода ДАИ из матрицы в водную модельную среду с рН=1,6.

Показано, что импрегнация хитозана ДАИ в среде ск-СО₂ протекает более эффективно в присутствии соразтворителя – воды. При этом установлено, что существует оптимальное значение содержания воды в реакторе, равное 0,17% об., при котором удастся ввести в матрицу полимера наибольшее количество ДАИ (до 2,6% масс.). Кроме того, следует отметить, что использование воды в процессе импрегнации оказывает влияние на кинетику выхода скф-введенных ДАИ из матрицы хитозана в водную среду с рН=1,6, моделирующую желудочный сок. Оказалось, что скорость выхода ДАИ для образцов хитозан-МИД(1) не зависит от наличия воды в процессе скф-импрегнации, а в случае образцов хитозан-МИД(2) после проведения

импрегнации в присутствии воды скорость выхода МИД(2) существенно замедляется.

Впервые показано, что солюбилизация ДАИ плуроником F-127 перед их скф-введением в матрицу хитозана приводит к агрегации молекул ДАИ и замедлению скорости их последующего выхода из матрицы полимера в водную среду.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: грант № 18-29-06019 мк (в части получения в среде ск-СО₂ матричных полимерных систем) и грант № 18-33-00968 мол_а (в части исследования кинетики выхода ДАИ из матриц в водную среду).

OR-8

EFFECT OF THE CHITOSAN IMPREGNATION CONDITIONS IN THE SC-CO₂ MEDIUM BY HYDROPHOBIC DIARYLIMIDAZOLES ON THE KINETICS OF THEIR RELEASE IN WATER PHASE

Cherkasova A.V., Glagolev N.N., Shienok A.I., Solovieva A.B.

N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow

anastasiya-cherk@mail.ru

One of the ways to improve the pharmacological properties of drugs and increase the duration of their action on the affected cells of the body is the creation of prolonged dosage forms. To date, the most common drugs of this type are "retard" dosage forms that is a polymer matrix, in which the active substance is distributed.

This work is devoted to determining the optimal conditions for creating of matrix compositions with a slow release of active substances and the study of their release kinetics from the matrix into the aqueous model medium with pH = 1.6. The created matrix compositions are based on chitosan and substituted diarylimidazoles (DAIs) - bis-4,5 (4-methoxyphenyl) -imidazole - MID (1) and bis-4,5 (3,4,5-trimethoxyphenyl) -imidazole - MID (2), which has an antitumor effect.

It is shown that the chitosan impregnation with DAI in sc-CO₂ medium proceeds more efficiently in the presence of a co-solvent — water. It has been found that there is an optimal value of the water content in the reactor, equal to 0.17% by vol., at which it is possible to introduce into the polymer matrix the largest amount of DAI (up to 2.6% by mass). In addition, it should be noted that the use of water in the impregnation process has an effect on the release kinetics of the scf-introduced DAI from the chitosan matrix into the aqueous medium with pH = 1.6, which simulates gastric juice. It turned out that the DAI release rate for chitosan-MID (1) samples does not depend on the presence of water in the scf-impregnation process, and in the case of chitosan-MID (2) samples, after their impregnation in the presence of water, the MID (2) release rate slows down significantly.

For the first time, it is shown that the solubilization of DAI molecules by Pluronic F-127 before their scf-introduction into the chitosan matrix leads to the

disaggregation of DAI molecules and the decrease of their subsequent release rate from the polymer matrix into the aqueous medium.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research: Grant no. 18-29-06019 mk (in part of obtaining matrix polymer systems in the sc-CO₂ medium) and Grant No. 18-33-00968 mol_a (in part of studying the kinetics of DAI release from chitosan matrices into the aqueous medium).

УД-9

**МЕТОД НИЗКОКОГЕРЕНТНОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ ДЛЯ
ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ВСПЕНЕННЫХ
ПОЛИЛАКТИДНЫХ МАТРИЦ**

Ушакова О.В., Ювченко С.А., Зимняков Д.А.

*Саратовский государственный технический университет имени
Гагарина Ю.А.*

s_sov@rambler.ru

В настоящее время уделяется значительное внимание прикладным исследованиям процессов СКФ-синтеза высокопористых пеноподобных материалов [1-3]. В то же время следует отметить отсутствие какие-либо значительных результатов в области моделирования эволюции подобных структур на различных стадиях синтеза. Это связано с многообразием различных процессов во вспениваемых полимерных материалах. В связи с этим значительный интерес представляет получение новых эмпирических данных об особенностях формирования структуры этих материалов.

В работе представлены экспериментальные данные о структуре СКФ-вспениваемых высокопористых полимерных матриц, полученные с использованием метода низкокогерентной рефлектометрии [4], основанного на анализе затухания диффузно отраженного исследуемым образцом зондирующего излучения в зависимости от глубины зондирования. На рисунке 1 представлены примеры восстановленных по полученным ОКТ-изображениям зависимостей усредненной нормированной интенсивности НКР сигнала от глубины зондирования $I(z)$ для трех различных значений начального давления при вспенивании полилактида.

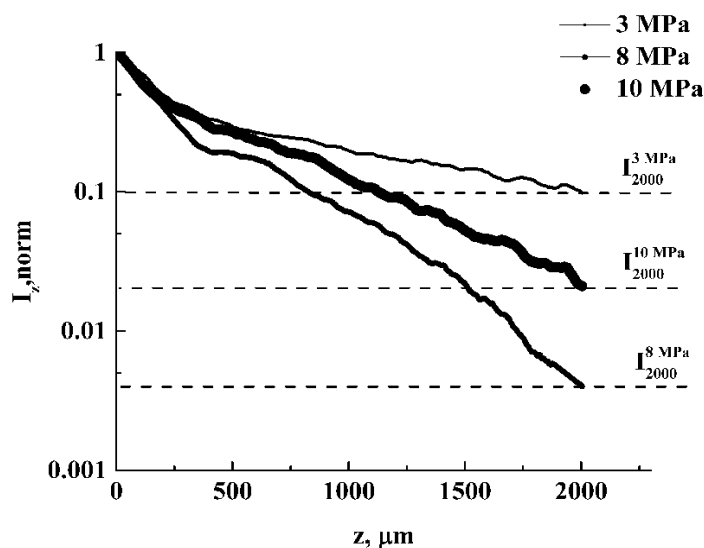


Рис. 1. Зависимости нормированного низкокогерентного интерференционного сигнала от глубины синтезированных полилактидных матриц (толщина матрицы 2 мм) при различных значениях давления. Температура в реакторе равна 309.16 К.

При этом постоянная затухания определяется транспортной длиной распространения излучения в среде, ее эффективным показателем преломления и геометрической толщиной слоя среды.

Ранее используемая методика анализа НКР сигналов, основанная на оценке транспортной длины (и, соответственно, характерного размера пор в системе) по анализу скорости экспоненциального затухания [4], в данном случае неприменима. Новая методика определения транспортной длины состоит в использовании результатов Монте-Карло моделирования временного отклика подобных систем в области перехода между двумя характерными режимами затухания отклика и получаемых в экспериментах значениях нормированного рефлектометрического сигнала при глубине зондирования, равной геометрической толщине образца. Таким образом, при сопоставлении результатов экспериментальных исследований с результатами моделирования установлено, что при квазиadiaбатическом вспенивании в зависимости от исходного давления пластифицирующего/вспенивающего агента имеет место

немонотонное поведение транспортной длины распространения зондирующего излучения в синтезированных структурах.

Предложенный в работе подход можно использовать при выборе режимов синтеза, обеспечивающих требуемые структурные и функциональные свойства получаемых пористых материалов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-06024 мк.

1. H. Tai, M.Mather, D. Howard, W. Wang, L. White, J. Crowe, et al., “Control of pore size and structure of tissue engineering scaffolds produced by supercritical fluid processing,” *Eur. Cells Mater.* 14, 64–77 (2007).
2. A. Carl, J. Witte, R. von Klitzing, “A look inside particle stabilized foams - particle structure and dynamics,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, V. 48, p. 434003 – 4340012 (2015).
3. E.Di Maio, E. Kiran, “Foaming of polymers with supercritical fluids and perspectives on the current knowledge gaps and challenges,” *J. of Supercrit. Fluids* 134, 157-166 (2018).
4. D.A. Zimnyakov, J.S. Sina, S.A. Yuvchenko, E.A. Isaeva, S.P. Chekmasov, O.V. Ushakova «Low-coherence interferometry as a method for assessing the transport parameters in randomly inhomogeneous media», *Quantum Electronics*, Vol. 44, № 2, P. 59 (2014).

LOW-COHERENCE REFLECTOMETRY OF THE STRUCTURE OF FOAMED POLYLACTIDE MATRICES

Ushakova O.V., Yuvchenko S.A., Zimnyakov D.A.

Yury Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov

s_sov@rambler.ru

Nowadays, a significant attention is paid to applied research of SCF-synthesis of highly porous foam-like materials [1-3]. However, it should be noted that there are no sounding results in the modeling of evolution of such structures at various stages of the synthesis. This is due to a variety of various processes in foamed polymers. Correspondingly, gathering of new empirical data related to features in formation of the structure of these materials is of significant interest.

In this work, we present the results of experimental study of the structure of SCF-foamed highly porous polymer matrices. These results were obtained using the method of low-coherence reflectometry (LCR), which is based on analysis of the diffusely reflected probe light. The LCR signal analysis is based on evaluation of the signal decay depending on the probe depth [4]. Figure 1 displays the dependences of the averaged normalized intensity of the LCR signal on the probe depth $I(z)$ for three different values of the initial pressure of carbon dioxide used for polylactide foaming.

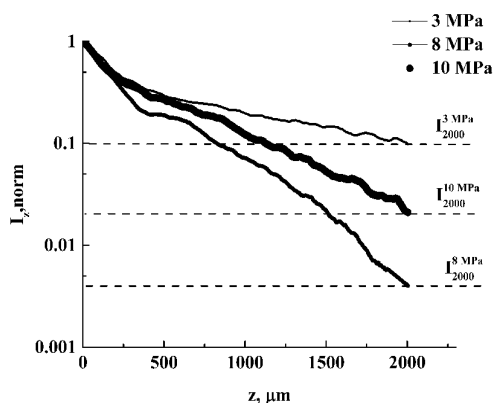


Fig. 1. Dependencies of the normalized LCR signal on the scan depth for synthesized polylactide matrices with the thickness equal to 2 mm. The temperature in the reactor was equal to 309.16 K.

The decay rate of the LCR signal is determined by the transport mean free path of light propagation in the medium, effective refractive index of the medium, and its geometrical thickness.

The previously used technique for analyzing the LCR signals, which is based on estimations of the transport mean free path (and, accordingly, the characteristic pore size in the system) from the rate of exponential decay of the LCR signal [4], cannot be applied for characterization of the foamed polylactide matrices.

A novel technique for determining the transport mean free path is based on the results of Monte Carlo simulation of the temporal response of studied systems in the region of crossover between two characteristic modes of the response decay. The simulation results are compared to the experimentally obtained normalized reflectometric signal at the scan depth equal to the geometric thickness of the sample. Thus, when comparing the results of experimental study with the modeling data, the non-monotonic behavior of the transport mean free path in synthesized structures was established for the case of quasi-adiabatic foaming; the transport mean free path strongly depends on the initial pressure of the plasticizing/foaming agent.

The considered technique can be applied for choice of foaming modes, which provide required structural and functional properties of the synthesized porous materials.

This study is supported by the RFBR grant № 18-29-06024mk.

1. H. Tai, M. Mather, D. Howard, W. Wang, L. White, J. Crowe, et al., "Control of pore size and structure of tissue engineering scaffolds produced by supercritical fluid processing," *Eur. Cells Mater.* 14, 64–77 (2007).
2. A. Carl, J. Witte, R. von Klitzing, "A look inside particle stabilized foams - particle structure and dynamics," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, V. 48, p. 434003 – 4340012 (2015).
3. E.Di Maio, E.Kiran, "Foaming of polymers with supercritical fluids and perspectives on the current knowledge gaps and challenges," *J. of Supercrit. Fluids* 134, 157-166 (2018).
4. D.A. Zimnyakov, J.S. Sina, S.A. Yuvchenko, E.A. Isaeva, S.P. Chekmasov, O.V. Ushakova «Low-coherence interferometry as a method for assessing the transport parameters in randomly inhomogeneous media», *Quantum Electronics*, Vol. 44, № 2, P. 59 (2014).

УД-10

ЛАЗЕРНОЕ МИКРОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПРОЗРАЧНЫХ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СРЕДЕ СКФ

Н.В. Минаев, М.Ю. Цветков, Е.О. Епифанов, А.Г. Шубный, В.И. Юсупов

*Институт фотонных технологий «ФНИЦ Кристаллография и фотоника
РАН», г. Москва, Россия*

minaevn@gmail.com

Технологии микро- и наноструктурирования различных материалов востребованы практически во всех отраслях современной промышленности. Удобным инструментом для формирования различных микро- и наноструктур является лазер. С помощью лазерного излучения можно распределить энергию по заданному пространственно-временному сценарию и осуществить управляемую модификацию материала. Фазовое состояние окружающей среды принципиально влияет на механизмы взаимодействия лазерного излучения с материалами. Особый интерес представляет исследование лазерной модификации материалов, помещенных в среду сверхкритического диоксида углерода. Такая среда является хорошим растворителем и, благодаря нулевому поверхностному натяжению, способна транспортировать растворенные вещества в микро- и наноразмерные поры различных материалов или, наоборот, эффективно очищать материалы от примесей. При варьировании давления и температуры можно в широких пределах изменять удельную плотность СКФ, что также отличает их от обычных жидкостей. Сочетание СКФ и лазерных технологий может открыть принципиально новые возможности для обработки материалов на микро- и нано- уровнях.

В докладе будут представлены результаты исследований по лазерному формированию микроструктур на поверхности лейкосапфира и кварца в среде сверхкритического диоксида углерода. Будут представлены результаты формирования микроструктур с различной топологией, сформированные с помощью лазерного излучения наносекундной и фемтосекундной длительностью импульсов.

Работа финансово поддержана РФФИ (проект 18-29-06056 в части разработки методов микроструктурирования оптических материалов в среде сверхкритического диоксида углерода) и Министерством науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части развития лазерных технологий формирования микроструктурированных материалов.

OR-10

**LASER MICROSTRUCTURE OF TRANSPARENT OPTICAL MATERIALS
IN THE MEDIUM OF SCF**

N.V. Minaev, M.Yu. Tsvetkov, E.O. Epifanov, A.G. Shubniy, V.I. Yusupov
*Institute of Photonic Technologies FSRC "Crystallography and Photonics" RAS,
Moscow, Russia*

minaevn@gmail.com

Technologies of micro- and nanostructuring of various materials are in demand practically in all branches of modern industry. A convenient tool for forming various micro and nanostructures is a laser. With the help of laser radiation, it is possible to distribute the energy according to a given space-time scenario and to carry out a controlled modification of the material. The phase state of the environment fundamentally affects the mechanisms of interaction of laser radiation with materials. Of particular interest is the study of laser modification of materials placed in the medium of supercritical carbon dioxide. Such an environment is a good solvent and, due to zero surface tension, is able to transport solutes into micro and nano pores of various materials or, conversely, to effectively clean materials from impurities. By varying the pressure and temperature, the specific density of the SCF can be varied over a wide range, which also distinguishes them from ordinary liquids. The combination of GFR and laser technology can open up fundamentally new possibilities for processing materials at the micro and nano levels.

The report will present the results of research on the laser formation of microstructures on the surface of leucosapphire and quartz in a medium of supercritical carbon dioxide. The results of the formation of microstructures with different topologies, formed by laser radiation of nanosecond and femtosecond pulse duration, will be presented.

The work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 18-29-06056 in terms of developing methods for the microstructuring of optical materials in the medium of supercritical carbon dioxide) and the Ministry of Science and Higher Education as part of the work on the State task of the Federal Research Center "Crystallography and Photonics" of the Russian Academy of Sciences in terms of the development of laser technologies microstructured materials

СПЕКТРОСКОПИЯ ЭПР СПИНОВЫХ ЗОНДОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO₂

¹Громов О.И., ¹Петрунин А.В., ²Минаев Н.В., ¹Голубева Е.Н.

¹Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и Фотоника»
РАН, Троицк, Россия

e-mail: aalchm@gmail.com

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) нашла широкое применение в изучении полимерных и биологических систем. В силу того, что парамагнитные частицы встречаются в природе редко, чаще всего в исследуемую систему приходится вводить так называемые спиновые зонды или метки (спиновые зонды, химически связанные с изучаемым полимером или допирующими молекулами). Обычно это стабильные в условиях эксперимента парамагнитные частицы, например, нитроксильные радикалы. ЭПР позволяет определять характер окружения спинового зонда, в том числе локальную полярность и рН окружения спинового зонда, изучать подвижность спинового зонда (коэффициенты трансляционной и вращательной диффузии), идентифицировать локальное концентрирование. В первой части доклада будет дан краткий обзор литературных данных по использованию спектроскопии ЭПР в исследовании сверхкритических флюидов.

Вторая часть доклада будет посвящена работе авторов по установлению закономерностей набухания полимерных систем в сверхкритическом (ск) CO₂ и определению скоростей диффузии спиновых зондов в скCO₂ и в тройных системах спиновый зонд – полимер - скCO₂. С использованием оригинальной системы для регистрации спектров ЭПР растворов в сверхкритических флюидах нами были определены коэффициенты трансляционной диффузии спинового зонда TEMPONE (4-оксо-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил, 4-оксо-ТЕМРО) в скCO₂, а также в системах скCO₂-полилактид и скCO₂-поликарбонат. Рассчитанные на основе данных ЭПР коэффициенты диффузии

спинового зонда TEMPONE в скСО₂ хорошо согласуются с известными из литературы и определенными другими методами коэффициентами диффузии молекул сходных размеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 17-02-00445 и 18-29-06059).

OR-11

EPR SPECTROSCOPY OF SPIN PROBES IN SUPERCRITICAL CO₂

¹O.I.Gromov, ¹A.V.Petrinin, ²N.V.Minaev, ¹E.N.Golubeva

¹ *Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Leninskiye Gory 1-3, Moscow, Russia*

² *Institute of Photon Technologies, FSRC "Crystallography and Photonics", RAS, Moscow, Russia*

e-mail: aalchm@gmail.com

Electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy is widely applied in the study of polymeric and biological systems. Due to the fact that paramagnetic particles are rarely found in nature, so-called spin probes or labels (spin probes chemically bonded to the polymer under study or doping molecules) are often introduced into the system under study. These are usually paramagnetic particles that are stable under experimental conditions, for example, nitroxyl radicals. The EPR allows one to determine the nature of the spin probe environment, for example, the local polarity and the pH of the medium around the spin probe, to study the spin probe mobility (translational and rotational diffusion coefficients), to identify the local concentration. The first part of the paper will give a brief overview of the use of EPR spectroscopy in the study of supercritical fluids.

The second part of the report will be devoted to the authors' work on the study of the swelling of polymer systems in supercritical (sc) CO₂ and the determination of the diffusion rates of spin probes in scCO₂ and polymer-scCO₂ systems. Using the original system for recording the EPR spectra of solutions in supercritical fluids, we determined the translational diffusion coefficients of the TEMPONE spin probe (4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, 4-oxo-TEMPO) in scCO₂, and also in scCO₂-polylactide and scCO₂-polycarbonate systems. The TEMPONE spin probe diffusion coefficients in scCO₂ calculated on the basis of the EPR data are in good agreement with the diffusion coefficients of molecules of similar size, which are known from the literature and determined by other methods.

The research is supported by RFBR (grants № 17-02-00445 and 18-29-06059).

УД-12

**УПРАВЛЕНИЕ МОРФОЛОГИЕЙ И СТЕПЕНЬЮ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ
ЧАСТИЦ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО
АНТИСОЛЬВЕНТНОГО ОСАЖДЕНИЯ**

А.М. Воробей^{1,2}, К. Б. Устинович¹, О.И. Покровский¹, О.О. Паренаго^{1,2},
В.В. Лунин^{1,2}

¹ - ФГБУН Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

² - Химический факультет Московского государственного университета им.

М.В. Ломоносова, Москва

vorobei@supercritical.ru

Многообразие параметров метода сверхкритического антисольвентного осаждения (SAS – Supercritical AntiSolvent) потенциально даёт возможность направленно получать частицы с заданным набором разнообразных характеристик, таких как морфология, степень кристалличности, а также распределение по размеру. С другой стороны, большое количество параметров метода SAS и их взаимосвязанность обуславливают сложность процесса и слабую предсказуемость конечного результата. Для полноценного использования возможностей метода SAS необходимо глубокое понимание механизмов осаждения и их влияния на характеристики получаемого продукта.

Целью данной работы являлось исследование влияния параметров SAS на морфологию, размер и степень кристалличности осаждаемых частиц. Основное внимание было сосредоточено на термодинамических факторах, таких как фазовое равновесие, растворимость в системе растворитель – антирастворитель – растворённое вещество и т.д.

В качестве модельных объектов были выбраны сульфат сальбутамола, арбидол, фторхинолоны, а также дикарбоновые кислоты. Показано, что, для кристаллических веществ, в отличие от аморфных, возможна смена морфологии при изменении концентрации в исходном растворе. С использованием разработанного метода онлайн-измерения растворимости микронизируемой субстанции в смеси CO₂ – растворитель, совмещающим SAS и

сверхкритическую флюидную хроматографию, вычислены степени пересыщения, при которых происходит осаждение. Полученные данные позволяют качественно предсказывать размер и морфологию, осаждаемых методом SAS, частиц.

Установлено, что фазовый состав смеси растворитель – антирастворитель – микронизируемое вещество может влиять на степень кристалличности получаемых образцов. Для однофазной области характерно образование аморфных образцов, для двухфазной – кристаллических. Показано, что растворённое вещество может существенно смещать критическую кривую смеси в область более высоких давлений по сравнению с кривой смеси растворитель – антирастворитель.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант № 17-03-01134. Часть работы, связанная с микронизацией сальбутамола выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 03.G25.31.0273.

OR-12

**CONTROL OF MORPHOLOGY AND CRYSTALLINITY DEGREE OF
PARTICLES OBTAINED VIA SUPERCRITICAL ANTISOLVENT
PRECIPITATION**

A. M. Vorobei^{1,2}, K. B. Ustinovich², O. I. Pokrovskiy², O.O. Parenago^{1,2},
V.V. Lunin^{1,2}

¹ - *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Moscow, Russia*

² - *Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia*

vorobei@supercritical.ru

A variety of process parameters in Supercritical Anti-Solvent (SAS) method potentially gives a possibility to obtain tailored particles with controlled morphology, crystallinity degree and particle size distribution. On the other hand, a variety of SAS parameters and their interrelatedness determine process complexity and weak predictability of result. Deep understanding of precipitation mechanisms and their influence on product characteristics is necessary for full-blooded use of SAS potential.

The aim of this work was the investigation of influence of SAS parameters on size, morphology and crystallinity degree of precipitated particles. Special attention was paid to thermodynamic factors, such as phase equilibrium, solubility in solvent – antisolvent – solute system *etc.*

Salbutamol sulphate, arbidol, fluoroquinolones and dicarboxylic acids were chosen as model compounds. It is shown, that change of morphology associated with concentration in initial solution change is possible for crystalline substances, contrary to amorphous substances. Supersaturation degrees in SAS process were calculated using developed method for measuring solubility in supercritical fluids using combination of SAS and supercritical fluid chromatography. Obtained data allow qualitatively predicting size and morphology of particles precipitated by SAS.

It is demonstrated, that phase composition of solvent – antisolvent – solute mixture can influence crystallinity degree of obtained particles. Amorphous particles are typical for single-phase regime and crystalline – for two-phase regime. It is

shown that solute can significantly shift mixture critical loci to higher pressure in comparison with critical loci of solvent – antisolvent mixture.

The work was financially supported by Russian Foundation for Basic Research, grant 17-03-01134. The part of work associated with salbutamol micronization was supported by Ministry of Education and Science of Russian Federation, project No. 03.G25.31.0273.

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ РАЗНОЛИГАНДНЫХ
КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЛИМЕРНЫХ
МАТРИЦАХ В УСЛОВИЯХ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО
ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

КОПЫЛОВ А.С., Каплин В.С., Зархина Т.С., Соловьёва А.Б.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва,
via_cetra@mail.ru*

В данной работе получены люминесцентные системы на основе β -дикетоната неодима (III) $(Nd(Асac)_3)$, фенантролина и полимеров импрегнацией в сверхкритическом диоксиде углерода (СК- CO_2). Используемый комплекс неодима хорошо растворим в СК- CO_2 , а высокая скорость диффузии молекул CO_2 и способность полимеров набухать в СК-среде позволяют применять этот метод для получения лантанидсодержащих люминофорных полимеров.

Импрегнацией в СК-среде получены образцы полимеров, содержащие $Nd(Асac)_3$, а так же $Nd(Асac)_3$ с фенантролином (Phen). В качестве матриц использовали олигоуретанметакрилат (ОУМ-5), поликарбонат (ПК) и фторопласт (Ф-42) в виде оптически прозрачных пленок (толщина < 1 мм). Импрегнацию проводили в сверхкритическом CO_2 при температуре $90^\circ C$ и давлении 180 бар в течение 1 часа. Зарегистрированы спектры флуоресценции импрегнированных полимеров, вид которых зависит от природы матрицы. При последовательном введении в полимеры ОУМ-5 и Ф-42 молекул $Nd(Асac)_3$ и фенантролина наблюдается bathochromный сдвиг максимумов флуоресценции образующихся систем (до 147 и 116 нм соответственно) (в спектре ПК сдвиг полос не зарегистрирован). Это, вероятно, свидетельствует о процессе образования нового разнолигандного комплекса $Nd(Асac)_3/Phen/$ полимер, прошедшем непосредственно в полимерной матрице в СК-среде. Показано, что на величину сдвигов влияет порядок импрегнации полимеров. Так, наибольшее

смещение полос флуоресценции отмечено для системы $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ /полимер с последующим введением в нее фенантролина. Такие изменения спектров флуоресценции импрегнированных полимеров могут говорить о различном строении лигандного окружения атома $\text{Nd}(\text{III})$. Вероятно, именно это обуславливает изменения механизмов термоокислительной деструкции полимеров, импрегнированных молекулами $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ и фенантролина, в зависимости от последовательности введения указанных компонентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-06019 мк).

**FORMATION FEATURES OF DIFFERENT LIGAND COMPLEXES OF
RARE-EARTH ELEMENTS IN POLYMERIC MATRICES IN THE
SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE CONDITIONS**

Kopylov A.S., Kaplin V.S., Zarkhina T.S., Solovieva A.B.

N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow

via_cetra@mail.ru

In this paper, fluorescent systems based on Neodymium (III) β -diketonate ($\text{Nd}(\text{Acac})_3$), phenanthroline and polymers were obtained by impregnation in supercritical carbon dioxide (SC- CO_2). The used neodymium complex is well soluble in SC- CO_2 , and the high diffusion rate of CO_2 molecules and the ability of polymers to swell in SC-environment allow using this method to obtain lanthanide-containing fluorophore polymers.

The samples of polymers containing $\text{Nd}(\text{Acac})_3$, as well as $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ with phenanthroline (Phen) were obtained by impregnation in the SC medium. Oligourethanemethacrylate (OUM-5), polycarbonate (PC) and fluoroplastic (F-42) polymers were used in the form of optically transparent films (thickness <1 mm). Impregnation was being carried out in supercritical CO_2 at a temperature of 90 °C and a pressure of 180 bar for 1 hour. The fluorescence spectra of impregnated polymers were recorded, the type of which depends on the nature of the matrix. With the sequential introduction of $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ and phenanthroline molecules into OUM-5 and F-42 polymers, a bathochromic shift of the fluorescence maxima of the resulting systems is observed (up to 147 and 116 nm, respectively) (no shift of the bands in the PC spectrum was recorded). This probably indicates the process of formation of a new mixed-ligand $\text{Nd}(\text{Acac})_3/\text{Phen}/\text{polymer}$ complex, which passed directly inside the polymer matrix in the SC medium. It was shown that the magnitude of the shifts is influenced by the order of impregnation of polymers. Thus, the greatest shift in fluorescence bands was noted for the $\text{Nd}(\text{Acac})_3/\text{polymer}$ systems, followed by the introduction of phenanthroline into it. Such changes in the fluorescence spectra of impregnated polymers may indicate a different structure of the ligand environment of

the Nd (III) atom. This is probably the reason for the changes in the mechanisms of thermo-oxidative destruction of polymers impregnated by $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ and phenanthroline molecules, depending on the sequence of the introduction of such components.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant No. 18-29-06019 mk).

УД-14

**НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ХИРАЛЬНОГО ПРЕПАРАТИВНОГО
РАЗДЕЛЕНИЯ 2-ТРЕТ-БУТИЛАМИНО-1-(4-ОКСИ-3-
ОКСИМЕТИЛФЕНИЛ)-ЭТАНОЛА**

Микушина И.В.¹, Базарнова Н.Г.¹, Сысоев А.В.¹, Царев В.Н.¹, Геньш К.В.¹,
Паренаго О.О.²

¹ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет»,

²ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
mikuschinai@mail.ru

Потребность в эффективных способах препаративного хирального разделения фармсубстанций значительно возрастает.

Хиральные хроматографические методы энантиомерного разделения производных 1,2-этанолamines изучают в различных аспектах. Аналитическое применение ВЭЖХ для разделения энантиомеров группы β 2-адреномиметиков – замещенных 1,2-этанолamines (сальбутамол, салметерол и др.) описано. В препаративных целях разделение энантиомеров в полупромышленном и промышленном масштабах метод ВЖХ практически не проводят.

Хиральное хроматографическое разделение энантиомеров замещенных 1,2-этанолamines методом сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ) является разновидностью ВЭЖХ, наиболее перспективно. Особые свойства сверхкритических флюидов (высокий коэффициент диффузии, низкая вязкость, хорошая растворяющая способность) повышают эффективность разделения. Основным преимуществом СФХ для разделения и очистки фармсубстанций является исключение больших объемов органических растворителей. Это одна из серьезных предпосылок к необходимости разработки препаративного разделения энантиомеров замещенных 1,2-этанолamines методом СФХ.

Нами также показано, что эффективность препаративного хроматографического разделения не зависит от скорости потока флюида, а с увеличением массового расхода флюида сокращается длительность разделения, что связано с незначительной вязкостью подвижной фазы в СФХ.

Так выявлено, что при значении массового расхода $\text{CO}_2 \leq 140$ г/мин происходит резкое увеличение времени удерживания аналитов (таблица 1), в то время как энантиомерная чистота практически не изменяется. Это может приводить к значительному снижению производительности хроматографической системы и перерасходу CO_2 и соразтворителя (метанола), а использование массового расхода CO_2 более 200 г/мин невозможно вследствие конструктивных и технических особенностей препаративной сверхкритической флюидной хроматографической системы.

Таблица 1. Характеристики препаративного разделения 2-трет-бутиламино-1-(4-окси-3-оксиметилфенил)-этанола в зависимости от массового расхода подвижной фазы (объем вводимой пробы рацемата за одиночный цикл – 0.85 мл; содержание соразтворителя (метанола) в подвижной фазе – 18.0%; давление – 120.0 бар)

Массовый расход подвижной фазы, г/мин	Время удерживания S-изомера, мин	Время удерживания R-изомера, мин	Выход R-изомера, %	Энантиомерная чистота, %
140	3,4	3,8	32,8	91,60
160	3,0	3,3	33,2	91,47
180	2,6	2,9	33,5	90,80
200	2,3	2,6	33,7	91,26

Серьезной проблемой в препаративной СФХ является необходимость использования больших объемов пробы с высокой концентрацией разделяемых веществ.

Эффективность препаративного разделения связана, прежде всего, с сорбционной емкостью колонки, которая определяется соотношением количества активных центров сорбента и количеством молекул аналита.

Изучено влияние объема раствора аналита 2-трет-бутиламино-1-(4-окси-3-оксиметилфенил)-этанола в метаноле (86,0 г/л) на эффективность препаративного разделения (таблица 2).

Таблица 2. Характеристики препаративного разделения 2-трет-бутиламино-1-(4-окси-3-оксиметилфенил)-этанола в зависимости от объема вводимой пробы аналита за одиночный цикл (массовый расход подвижной фазы 200 г/мин; содержание соразтворителя (метанола) в подвижной фазе – 18.0%; давление – 120.0 бар)

Объем пробы аналита, мл	Время удерживания S-изомера, мин	Время удерживания R-изомера, мин	Выход R-изомера, %	Энантимерная чистота, %
0,80	2,3	2,6	31,3	91,73
0,85	2,3	2,6	32,9	91,08
0,90	2,3	2,6	29,8	87,76
1,00	2,3	2,6	21,6	78,77

При увеличении объема вводимой пробы за одиночный цикл более 0,9 мл резко ухудшается качество разделения, что может быть связано с переизбытком молекул аналита по отношению к количеству активных центров сорбента, т.е. содержание сорбата в пробе более $0,3 \cdot 10^{-3}$ моль оказывается выше сорбционной емкости колонки. При этом происходит перегрузка препаративной хиральной хроматографической колонки, что, в свою очередь, снижает селективность разделения и снижает энантимерную чистоту целевого продукта.

Таким образом, на данном этапе нами установлено, что, во-первых, с увеличением скорости потока подвижной фазы (массового расхода) снижается время удерживания аналитов, не значительно изменяется разность времен удерживания энантимеров и, соответственно, энантимерная чистота, что способствует повышению производительности препаративной хиральной хроматографической системы; во-вторых, производительность препаративной

хиральной хроматографической системы ограничена сорбционной емкостью колонки, которая определяет объем единичной пробы аналитов.

Выражаем благодарность ЗАО «Алтайвитамины» за предоставленную возможность выполнения работы на хроматографической системе Prep 200q SFC производства компании Waters Corporation (США).

**SOME ASPECTS OF CHIRAL PREPARATIVE SEPARATION
2 - TRET - BUTYLAMINO - 1 - (4 - OXI - 3 - OXIMETHYLPHENYL) -
ETHANOL**

Mikushina I.V.¹, Bazarnova N.G.¹, Sysoev A.V.¹, Tsarev V.N.¹, Gensh K.V.¹,
Parenago O.O.²

¹ *Altai State University,*

² *Institute of General and Inorganic Chemistry. N.S. Kurnakova RAS*

mikuschinai@mail.ru

The need for effective preparative chiral separation methods for pharmaceutical substances increases significantly.

Chiral chromatographic methods for the enantiomeric separation of 1,2-ethanolamine derivatives are studied in various aspects. Analytical use of HPLC for the separation of enantiomers of the β 2-adrenomimetic group - substituted 1,2-ethanolamines (salbutamol, salmeterol, etc.) has been described. For preparative purposes, the separation of enantiomers on a semi-industrial and industrial scale practically does not carry out the HPLC method.

Chiral chromatographic separation of enantiomers of substituted 1,2-ethanolamines by supercritical fluid chromatography (SFC) is a type of HPLC, the most promising. The special properties of supercritical fluids (high diffusion coefficient, low viscosity, good dissolving ability) increase the separation efficiency. The main advantage of SFC for the separation and purification of pharmaceutical substances is the elimination of large volumes of organic solvents. This is one of the serious prerequisites for the need to develop preparative separation of enantiomers of substituted 1,2-ethanolamines by SFC method.

We have also shown that the effectiveness of preparative chromatographic separation does not depend on the flow rate of the fluid, and with increasing mass flow rate of the fluid, the separation time decreases, which is due to the insignificant viscosity of the mobile phase in SFC.

Thus, it was found that when the mass flow rate of CO₂ is ≤ 140 g/min, there is a sharp increase in the retention time of analytes (table 1), while the enantiomeric

purity remains almost unchanged. This can lead to a significant decrease in the performance of the chromatographic system and the waste of CO₂ and co-solvent (methanol), and the use of a mass flow rate of CO₂ of more than 200 g/min is impossible due to the design and technical features of the preparative supercritical fluid chromatographic system.

Table 1. Characteristics of the preparative separation of 2-tert-butylamino-1-(4-hydroxy-3-hydroxymethylphenyl)-ethanol depending on the mass flow rate of the mobile phase (the volume of the introduced racemate sample for a single cycle is 0.85 ml; the co-solvent content (methanol) mobile phase - 18.0%; pressure - 120.0 bar)

Mass flow rate of the mobile phase, g / min	The retention time of the S-isomer, min	The retention time of the R-isomer, min	The output of the R-isomer,%	Enantiomeric purity,%
140	3,4	3,8	32,8	91,60
160	3,0	3,3	33,2	91,47
180	2,6	2,9	33,5	90,80
200	2,3	2,6	33,7	91,26

A major problem in preparative SFC is the need to use large sample volumes with a high concentration of the separated substances.

The effectiveness of preparative separation is associated primarily with the sorption capacity of the column, which is determined by the ratio of the number of active centers of the sorbent and the number of analyte molecules.

The effect of the volume of the analyte solution of 2-tert-butylamino-1-(4-hydroxy-3-hydroxymethylphenyl) ethanol in methanol (86.0 g/l) on the effectiveness of preparative separation was studied (table 2).

Table 2. Characteristics of the preparative separation of 2-tert-butylamino-1-(4-hydroxy-3-hydroxymethylphenyl)-ethanol depending on the volume of an analyte

sample in a single cycle (mobile phase mass flow rate 200 g/min; co-solvent content (methanol) in the mobile phase - 18.0%; pressure - 120.0 bar)

Sample analyte, ml	The retention time of the S-isomer, min	The retention time of the R-isomer, min	The output of the R-isomer,%	Enantiomeric purity,%
0,80	2,3	2,6	31,3	91,73
0,85	2,3	2,6	32,9	91,08
0,90	2,3	2,6	29,8	87,76
1,00	2,3	2,6	21,6	78,77

With an increase in the volume of the injected sample for a single cycle of more than 0.9 ml, the quality of separation deteriorates dramatically, which may be due to an excess of analyte molecules relative to the number of active sorbent centers, i.e. sorbate content in the sample of more than $0.3 \cdot 10^{-3}$ mol is higher than the sorption capacity of the column. When this happens overload preparative chiral chromatographic column, which, in turn, reduces the selectivity of the separation and reduces the enantiomeric purity of the target product.

Thus, at this stage, we found that, firstly, with an increase in the flow rate of the mobile phase (mass flow), the retention time of analytes decreases, the difference in retention times of enantiomers and, accordingly, enantiomeric purity do not significantly change, which improves preparative chiral productivity chromatographic system; secondly, the performance of the preparative chiral chromatographic system is limited by the sorption capacity of the column, which determines the volume of a single sample of analytes.

We are grateful to Altaivitamin CJSC for the opportunity to perform work on the Prep 200q SFC chromatographic system manufactured by Waters Corporation (USA).

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АЭРОГЕЛЕЙ НА
ОСНОВЕ ЯИЧНОГО БЕЛКА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОТОВОГО
МАТЕРИАЛА**

Ловская Д.Д., Безчаснюк А.Н., Григорьева Н.В., Меньшутина Н.В.
*Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева,
Международный центр трансфера фармацевтических и биотехнологий
e-mail: daria.lovskaya@gmail.com*

Аэрогели являются пористыми материалами, обладающими высокой адсорбционной способностью, что позволяет успешно загружать в аэрогели различные вещества: активные фармацевтические ингредиенты, масла, добавки для пищевой промышленности и многие другие. Целью настоящей работы является исследование процесса получения сферических частиц органических аэрогелей на основе яичного белка для их дальнейшего использования в пищевой промышленности в качестве носителей различных ароматических веществ и пищевых добавок. Проведены комплексные экспериментальные исследования, в ходе которых варьировались такие параметры процесса получения аэрогелей на основе яичного белка как концентрация исходного раствора белка и его рН. На основании полученных экспериментальных данных было выбрано три концентрации и два значения рН, при которых образовывались стабильные гели, которые затем высушивали в среде сверхкритического диоксида углерода для получения готового материала – аэрогеля. Проведены аналитические исследования полученных образцов аэрогелей, а именно получены значения величины удельной площади поверхности образцов и их плотности, получены снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) при различном приближении (рис. 1).

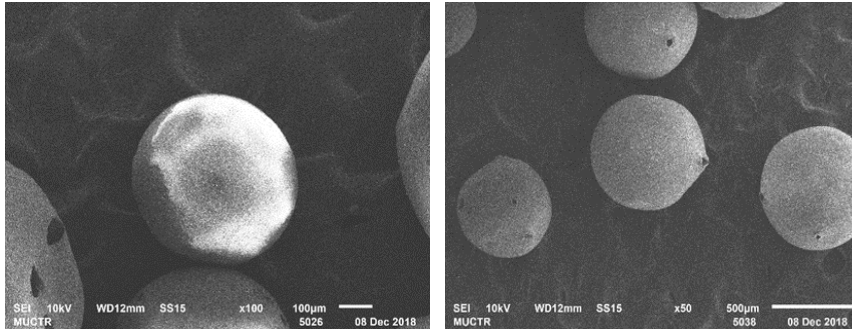


Рис. 1 – снимки СЭМ образцов аэрогелей на основе яичного белка (при различных концентрациях исходного раствора и рН)

Показано, что полученные материалы являются весьма перспективными для дальнейшего использования их в качестве носителей ароматических веществ и пищевых добавок. Таким образом, следующим шагом данной работы будет исследование процесса внедрения соответствующих веществ в поры аэрогелей на основе яичного белка. Можно заключить, что сферические частицы аэрогелей на основе яичного белка представляют высокий интерес для использования в пищевой промышленности.

OR-15

**INFLUENCE OF PARAMETERS OF THE PROCESS OF EGG PROTEIN
AEROGELS PRODUCTION ON THE CHARACTERISTICS OF THE FINAL
MATERIAL**

Lovskaya D.D., Beschyasnuk A.N., Grigoryeva N.V., Menshutina N.V.

*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, International science
and educational center for transfer of pharmaceutical and biotechnologies*

e-mail: daria.lovskaya@gmail.com

Aerogels are porous materials with high adsorption capacity, which makes it possible to successfully impregnate various substances into aerogels: active pharmaceutical ingredients, oils, additives for the food industry and many others. The purpose of this work is to study the process of obtaining spherical particles of organic aerogels based on egg protein for their further use in the food industry as carriers of various aromatic substances and food additives. Complex experimental studies were carried out, during which parameters of the process of obtaining aerogels based on egg protein were varied, namely, concentration of the initial protein solution and its pH. Based on the experimental data obtained, three concentrations and two pH values were selected at which stable gels were formed, which were then dried in supercritical carbon dioxide to form the finished material — aerogel. Analytical studies of the obtained aerogel samples were carried out, namely, the values of the specific surface area of the samples and their density were obtained, and scanning electron microscopy (SEM) images were obtained and provide low and high magnification (Fig. 1).

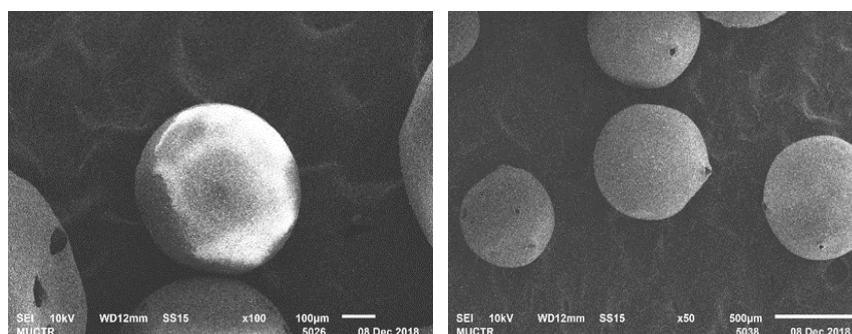


Figure 1 - SEM images of egg protein aerogel samples (at various concentrations of the initial solution and pH)

It is shown that the obtained materials are very promising for their further use as carriers of aromatic substances and food additives. Thus, the next step in this work will be to investigate the process of impregnation the corresponding substances into the pores of aerogels based on egg protein. It can be concluded that spherical particles aerogels based on egg protein are of high interest for use in the food industry.

УД-16

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СОРБЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ УДАЛЕНИЯ
АСФАЛЬТЕНОВ ИЗ СОСТАВА ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ В
ПРОЦЕССЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ**

Марютина Т.А., Магомедов Р.Н., Кубракова И.В., Припахайло А.В.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва, Россия

E-mail: tatiana@maryutina.ru

На сегодняшний день использование уникальных свойств растворителей в сверхкритическом состоянии на стадиях экстракции и регенерации растворителя при реализации процессов сольвентной деасфальтизации (СДА) тяжелого нефтяного сырья (ТНС) позволяет существенно увеличить скорость экстракции и разделения образующихся фаз, добиться высокой энергоэффективности и снизить капитальные и операционные затраты по сравнению с традиционными процессами СДА [1, 2]. Несмотря на это, использование относительно высокомолекулярных и менее селективных растворителей, таких как н-пентан, наиболее привлекательных для получения максимальных количеств деасфальтизата (ДА) и последующей переработки в компоненты моторных топлив, приводит к выделению в ДА не только смол, но и части асфальтенов сырья, что сильно ухудшает его качество. Одним из перспективных способов повышения эффективности процесса сверхкритической СДА ТНС является дополнительное воздействие на нефтяную дисперсную систему (НДС) путем внесения в систему высокодисперсных сорбционных материалов. Добавление небольших количеств частиц, в особенности наноразмерных, обладающих развитой поверхностью и высокой сорбционной активностью по отношению к "связыванию" асфальтенов и свободных металлоорганических соединений, в систему ТНС-растворитель может позволить увеличить степень удаления асфальтенов и металлов и улучшить качество ДА [3, 4].

В настоящем докладе представлены результаты систематических исследований по изучению влияния высокодисперсных сорбционных материалов (в том числе с магнитными свойствами), добавляемых к системе ТНС - растворитель, на повышение эффективности процесса деасфальтизации и деметаллизации ТНС с использованием растворителя в суб- и сверхкритическом состоянии. Впервые с целью облагораживания ТНС в условиях сверхкритической экстракции проведен синтез высокодисперсных материалов с заданными свойствами, обладающие высокой сорбционной способностью по отношению к асфальтенам. На примере модельных растворов и реальных НДС изучено влияние типа и характеристик полученных сорбционных материалов, концентрации, а также способов их введения в систему, на эффективность взаимодействия с асфальтенами, качество образующегося ДА и показатели процесса СДА. Помимо этого, определено влияние условий процесса и фазового состояния растворителя, а также состава и свойств образцов исходного сырья (тяжелая нефть, нефтяной остаток) и содержащихся в них асфальтенов, на эффективность процессов облагораживания ТНС.

Полученные в ходе выполнения исследований результаты лягут в основу создания научных основ не имеющей аналогов высокоэффективной технологии сверхкритического экстракционного разделения и облагораживания ТНС. Снижение остаточного содержания асфальтенов и металлов в ДА при его высоких выходах (не менее 80%) позволит получить дополнительные объемы высококачественного сырья для дальнейшей переработки в компоненты моторных топлив и масел, снизив тем самым выработку остаточных котельных топлив и увеличив глубину переработки тяжелых нефтей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-06044 мк).

Список литературы

1. Iqbal R., Khan A., Eng O., Floyd R. Unlocking current refinery constraints // PTQ. 2008. Q2.

2. Zhao S., Xu C., Sun X.W., Chung K.H., Xiang Y. China Refinery Tests Asphaltenes Extraction Process // Oil & Gas Journal. 2010. V. 108 (12). P. 52-58.
3. J.D. Guzmán, C.A. Franco, F.B. Cortés. An Enhanced-Solvent Deasphalting Process: Effect of Inclusion of SiO₂ Nanoparticles in the Quality of Deasphalted Oil // Journal of Nanomaterials. 2017. V. 2017. P. 1-14.
4. B.J. Abu Tarboush, M. M. Husein. Dispersed Fe₂O₃ nanoparticles preparation in heavy oil and their uptake of asphaltenes // Fuel Processing Technology 2015. V. 133. P. 120–127.

OR-16

**APPLICATION OF NANOPARTICLES FOR INCREASING ASPHALTENE
REMOVAL EFFICIENCY IN THE PROCESS OF SUPERCRITICAL
EXTRACTION OF HEAVY PETROLEUM FEEDSTOCK**

Maryutina T.A., Magomedov R.N., Kubrakova I.V., Pripakhaylo A.V.

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry Russian Academy of
Sciences, Kosygin Str. 19, 119991, Moscow, Russia*

E-mail: tatiana@maryutina.ru

Application of unique properties of solvents in supercritical state at the stages of extraction and regeneration of the solvent in the process of solvent deasphalting (SDA) of heavy petroleum feedstock (HPF) makes it possible to significantly increase extraction and phase separation rates as well as to achieve high energy efficiency and reduce capital and operating costs compared to conventional processes [1, 2]. Despite this, the use of relatively high molecular weight and less selective solvents, such as n-pentane, which are most attractive for obtaining maximum amounts of deasphalted oil (DAO) and subsequent processing into components of motor fuels, results in the extraction to DAO not only resins, but also part of asphaltenes, that greatly deteriorates DAO quality. One of the promising ways to increase the efficiency of the supercritical SDA process is an addition to the system of highly dispersed sorption materials. The addition of small amounts of particles, especially nanoparticles, possessing a developed surface and high sorption activity with respect to the "binding" of asphaltenes and free organometallic compounds, to the HPF-solvent system can increase the degree of asphaltene and metal removal and improve the quality of DAO [3, 4].

This report presents the results of systematic studies of highly dispersed sorption materials (including those with magnetic properties) effect on the efficiency of deasphalting and demetallization of HPF using the solvent in the sub- and supercritical state. For the first time, in relation to the HPF upgrading under supercritical extraction conditions the synthesis of highly dispersed materials with desired properties, which have a high sorption capacity with respect to asphaltenes,

has been carried out. Effect of the type, properties and concentration of the adsorbents obtained as well as the methods of their introduction into the system on the efficiency of interaction with asphaltenes, DAO quality and SDA process indicators has been studied using the model solutions and real oil dispersed systems. In addition, the influence of the process conditions and the phase state of the solvent as well as the composition and properties of HPF (heavy oil, oil residues) and asphaltenes contained on upgrading efficiency has been determined.

The research results obtained will form the basis for the creation of the scientific foundations of high efficiency technology of supercritical extraction and upgrading of HPF. Reduction of the residual content of asphaltenes and metals in DAO at its high yields (at least 80%) will provide additional volumes of high-quality raw materials for further processing into components of motor fuels and base oils, thereby reducing the production of residual fuel oils and increasing the oil refining depth.

The research was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant number 18-29-06044 mk).

References

1. Iqbal R., Khan A., Eng O., Floyd R. Unlocking current refinery constraints // PTQ. 2008. Q2.
2. Zhao S., Xu C., Sun X.W., Chung K.H., Xiang Y. China Refinery Tests Asphaltenes Extraction Process // Oil & Gas Journal. 2010. V. 108 (12). P. 52-58.
3. J.D. Guzmán, C.A. Franco, F.B. Cortés. An Enhanced-Solvent Deasphalting Process: Effect of Inclusion of SiO₂ Nanoparticles in the Quality of Deasphalted Oil // Journal of Nanomaterials. 2017. V. 2017. P. 1-14.
4. B.J. Abu Tarboush, M. M. Husein. Dispersed Fe₂O₃ nanoparticles preparation in heavy oil and their uptake of asphaltenes // Fuel Processing Technology 2015. V. 133. P. 120–127.

УД-17

**НАНОЧАСТИЦЫ И АЭРОГЕЛИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ,
ПОЛУЧЕННЫЕ В ОДНОСТАДИЙНОМ ПРОЦЕССЕ В
СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO₂**

И.В. Эльманович^{1,2}, В.В. Зефилов¹, М.О. Галлямов^{1,2}

¹ *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», физический факультет*

² *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)*

elmanovich@polly.phys.msu.ru

Интерес к разработке новых методов получения оксидов металлов связан, во многом, с потенциалом этих материалов в области электрокатализа – в частности, в качестве альтернативы дорогостоящим катализаторам на основе платины [1]. Так, известно, что в реакции восстановления кислорода в щелочной среде в качестве катализаторов могут быть успешно применены оксиды марганца. При этом их электрокаталитическая активность зависит не только от стехиометрии оксидов, но и от типа кристаллической решетки и морфологии материала [2]. Поскольку указанные параметры напрямую зависят от способа получения, развитие новых методов синтеза оксидов металлов представляет как научный, так и практический интерес.

Как приложения гетерогенного катализа, так и электрокаталитические приложения требуют при этом высокой пористости каталитических материалов. В связи с этим особый интерес вызывает использование аэрогелей оксидов металлов. Зачастую получение подобных материалов требует многокомпонентного и многостадийного синтеза. В настоящей работе мы представляем новый подход к получению как монодисперсных наночастиц оксидов металла, так и аэрогелей на их основе в одностадийном процессе непосредственно в сверхкритическом CO₂.

Наночастицы и аэрогели оксидов металлов получены с использованием термического разложения металлоорганических прекурсоров металлов в растворах сверхкритического CO₂. В работе использован циклопентадиенилтрикарбонил марганца, карбонилы марганца, железа, вольфрама и кобальта. Показано, что в случае использования циклопентадиенилтрикарбонил марганца в результате синтеза формируются монодисперсные наночастицы, обладающие электрокаталитической активностью в реакции восстановления кислорода [3]. В случае использования карбониллов металлов, в результате синтеза образуются пористые структуры из наночастиц соответствующих оксидов металлов с удельной поверхностью до 170 м²/г.

Исследования проводились при поддержке РФФИ, грант № 18-29-06036 («мк»)

[1] Zhou Z.-Y. et al. Nanomaterials of high surface energy with exceptional properties in catalysis and energy storage // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40, № 7. P. 4167.

[2] Xu Y. et al. Synthesis and characterization of Mn-based composite oxides with enhanced electrocatalytic activity for oxygen reduction // J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 2, № 33. P. 13345.

[3]] Zefirov V.V et al. Synthesis of manganese oxide electrocatalysts in supercritical carbon dioxide // J Mater Sci., 2018 Vol. 53, P. 9449-9462.

METAL OXIDE NANOPARTICLES AND AEROGELS OBTAINED IN A ONE-STEP PROCESS DIRECTLY IN SUPERCRITICAL CO₂

I.V. Elmanovich^{1,2}, V.V. Zefirov¹, M.O. Gallyamov^{1,2}

¹*Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University*

²*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences*

elmanovich@polly.phys.msu.ru

The interest in developing new methods for producing metal oxides is associated, in many ways, with the potential of these materials in the field of electrocatalysis — in particular, as an alternative to costly platinum-based catalysts [1]. For example, manganese oxides are known to successfully promote oxygen reduction reaction in an alkaline medium. Moreover, their electrocatalytic activity depends not only on the stoichiometry of oxides, but also on the type of crystal lattice and the morphology of the material [2]. Since these parameters are directly dependent on the method of production, the development of new methods for the synthesis of metal oxides is of both scientific and practical interest.

Both applications of heterogeneous catalysis and electrocatalytic applications require high porosity of catalytic materials. In this regard, the use of metal oxide aerogels is of particular interest. Often, the preparation of such materials requires multi-component and multi-step synthesis. In this paper, we present a new approach to obtaining both monodisperse nanoparticles of metal oxides and aerogels based on them in a single-step process directly in supercritical CO₂.

Nanoparticles and aerogels of metal oxides were obtained using thermal decomposition of organometallic metal precursors in solutions of supercritical CO₂. We used cyclopentadienyltricarbonyl manganese, manganese, iron, tungsten and cobalt carbonyls. It was shown that in the case of using cyclopentadienyltricarbonyl manganese, as a result of the synthesis, monodisperse nanoparticles are formed that possess electrocatalytic activity in the oxygen reduction reaction [3]. In the case of the use of metal carbonyls, as a result of the synthesis, porous structures are formed

from the nanoparticles of the corresponding metal oxides with a specific surface area of up to 170 m²/g.

This work was supported by RFBR, grant №18-29-06036.

[1] Zhou Z.-Y. et al. Nanomaterials of high surface energy with exceptional properties in catalysis and energy storage // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40, № 7. P. 4167.

[2] Xu Y. et al. Synthesis and characterization of Mn-based composite oxides with enhanced electrocatalytic activity for oxygen reduction // J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 2, № 33. P. 13345.

[3]] Zefirov V.V et al. Synthesis of manganese oxide electrocatalysts in supercritical carbon dioxide // J Mater Sci., 2018 Vol. 53, P. 9449-9462.

УД-18

ГИБРИДНЫЕ ЭКСТРАКЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОЦЕССАХ РАЗДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

Вошкин А.А.^{1,2,3}, Костенко М.О.¹, Заходяева Ю.А.¹, Зиновьева И.В.¹,

Покровский О.И.¹

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*

²*МИРЭА – Российский технологический университет, Россия*

³*Московский политехнический университет, Россия*

aav@igic.ras.ru

Двухфазные водо-полимерные экстракционные системы без органических растворителей с использованием дешёвых и экологически безопасных полимеров, таких как полиэтиленгликоли, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон представляют собой привлекательную альтернативу традиционным экстрагентам как с технологической, так и с экологической точек зрения [1]. Эти системы обладают примечательной гибкостью в управлении экстракционным процессом, позволяют осуществлять многократное концентрирование как неорганических, так и органических экстрактивных веществ из разбавленных водных растворов, характеризуются абсолютной химической безопасностью для человека и окружающей среды. Одним из актуальных направлений развития этого экстракционного метода является разработка способов постэкстракционного выделения целевых веществ из водно-полимерного раствора в чистом виде, а также регенерация полимера для его последующего повторного использования [2–5].

Нами предложен гибридный метод, заключающийся в сочетании экстракции в двухфазной водно-полимерной системе и последующей обработки экстракта с использованием сверхкритических флюидных сепарационных технологий. Для исследования путей применимости сверхкритического диоксида углерода для фракционирования водно-полимерных растворов экстрагируемых веществ необходимо иметь набор

вспомогательных физико-химических инструментов изучения многокомпонентных смесей при высоком давлении.

В работе представлены результаты исследований по выбору условий и составов систем с водорастворимыми полимерами для реализации предложенного метода. Разработан способ оценки фазового состояния многокомпонентных смесей с участием сверхкритического диоксида углерода. Разработаны методики оценки коэффициентов распределения веществ в двухфазных системах с участием сверхкритического CO₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-06070.

Литература

- [1] Hatti-Kaul R. Aqueous two-phase systems: review // *Molecular Biotechnology*. 19 (2001). P.269–276
- [2] Djas M., Henczka M. Reactive extraction of carboxylic acids using organic solvents and supercritical fluids: A review // *Sep. Purif. Tech.* 201 (2018). P. 106–119.
- [3] Markocic E., Knez Z. Mathematical modelling of phase equilibria for supercritical CO₂ and polyethylene glycol of various molecular weights // *J. Supercrit. Fluids*. 95 (2014). P. 635–640.
- [4] Tomasko D.L., Li H., Liu D., Han X., Wingert M.J., Lee L.J., Koelling K.W. A review of CO₂ applications in the processing of polymers // *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003). P. 6431–6456.
- [5] Lopes J.A., Gourguillon D., Pereira P.J., Ramos A.M., Nunes Da Ponte M. On the effect of polymer fractionation on phase equilibrium in CO₂+ poly(ethylene glycol)s systems // *J. Supercrit. Fluids*. 16 (2000). P. 261–267.

OR-18

HYBRID EXTRACTION TECHNOLOGIES IN SEPARATION PROCESSES

Voshkin A.A.^{1,2,3}, Kostenko M.O.¹, Zakhodyaeva Yu.A.¹, Zinov'eva I.V.¹,
Pokrovskiy O.I.¹

¹*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*MIREA – Russian Technological University, Russia*

³*Moscow Polytechnic University, Russia*

aav@igic.ras.ru

Two-phase aqueous polymeric extraction systems, which are free of organic solvents and use cheap and ecologically friendly polymers such as polyethylene glycole, polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone are an attractive alternative to traditional extractants both from technological and ecological points of view [1]. These systems possess noticeable flexibility in extraction process management, allow many-fold concentration of both inorganic and organic target compounds from diluted water solutions. They are also totally chemically safe both for human and environment. Current central challenges in the progress of this extraction method include development of approaches for post-extraction isolation of target compounds from water-polymer solution as well as for polymer regeneration and recycling [2–5].

We proposed a hybrid extraction approach comprising extraction with an aqueous polymeric two-phase system and a consecutive treatment of an extract using supercritical fluid separation technologies. In order to study the ways of supercritical carbon dioxide applicability for fractionation of water-polymer solutions one has to employ a number of auxiliary physicochemical measurement techniques for the investigation of many-component mixtures under high pressure.

In this work, results are presented of the research on extractant composition choice and method development for the implementation of the proposed approach. A method was developed for the assessment of phase composition of a many-component mixture including supercritical CO₂. Also, a method for measuring

distribution coefficients of a substance in two-phase water-polymer-supercritical CO₂ systems was proposed.

The reported study was funded by RFBR according to the research project № 18-29-06070.

References

- [1] Hatti-Kaul R. Aqueous two-phase systems: review // *Molecular Biotechnology*. 19 (2001). P.269–276
- [2] Djas M., Henczka M. Reactive extraction of carboxylic acids using organic solvents and supercritical fluids: A review // *Sep. Purif. Tech.* 201 (2018). P. 106–119.
- [3] Markocic E., Knez Z. Mathematical modelling of phase equilibria for supercritical CO₂ and polyethylene glycol of various molecular weights // *J. Supercrit. Fluids*. 95 (2014). P. 635–640.
- [4] Tomasko D.L., Li H., Liu D., Han X., Wingert M.J., Lee L.J., Koelling K.W. A review of CO₂ applications in the processing of polymers // *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003). P. 6431–6456.
- [5] Lopes J.A., Gourgouillon D., Pereira P.J., Ramos A.M., Nunes Da Ponte M. On the effect of polymer fractionation on phase equilibrium in CO₂+ poly(ethylene glycol)s systems // *J. Supercrit. Fluids*. 16 (2000). P. 261–267.

**ВЛИЯНИЕ НАБУХАНИЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO₂ НА
ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ**

Алентьев А.Ю.¹, Белов Н.А.¹, Чирков С.В.¹, Ронова И.А.², Николаев А.Ю.²

¹ФГБУН ИНХС РАН, Москва, Россия

²ФГБУН ИНЭОС РАН, Москва, Россия

E-mail: alentiev@ips.ac.ru

Стеклообразные аморфные полимеры активно используются в качестве материалов газоразделительных мембран. Однако на транспортные параметры стеклообразных полимеров, как неравновесных систем, влияет не только химическая структура элементарного звена, но способ получения, или последующей обработки полимерных пленок или мембран. Одним из таких способов обработки, существенно изменяющим упаковку цепей в полимерной матрице, является набухание полимеров в сверхкритическом CO₂ (ск-CO₂).

Современные экспериментальные и расчетные методы исследования стеклообразных аморфных полимеров свидетельствуют о микрогетерогенности их структуры, которая может быть представлена как достаточно широкое распределение по размерам микропустот (элементов свободного объема), распределенных в более плотно упакованной полимерной матрице. Применение микрогетерогенной модели к анализу процессов газопереноса в стеклообразных полимерах показывает, что уровень значений коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости газов зависит, в основном, от среднего размера элемента свободного объема, в то время как селективность газоразделения определяется плотностью упаковки и упорядоченностью упаковки цепей в плотной фазе полимерной матрицы. В последние годы в ИНХС РАН разработан метод количественной оценки изменения упорядоченности упаковки цепей в аморфных стеклообразных полимерах, основанный на анализе коэффициентов диффузии газов [1].

В настоящей работе на основании данных метода газопроницаемости для полигексафторпропилена и ряда полиэфиримидов показано как влияет

обработка пленок в ск-СО₂ на плотность и упорядоченность упаковки цепей в полимерной матрице. Показано, что набухание в ск-СО₂ во всех случаях [1 – 3] приводит к увеличению свободного объема и, следовательно, к увеличению газопроницаемости. Однако в случае полиэфиримидов набухание в ск-СО₂ приводит к дополнительному упорядочению упаковки цепей в плотной части полимерной матрицы и, следовательно, к увеличению селективности газоразделения. Таким образом, обработка в ск-СО₂ позволяет направленно регулировать газотранспортные характеристики аморфных полимеров мембранного назначения.

Литература

- [1] Alentiev A.Yu., Belov N.A., Chirkov S.V., Yampolskii Yu.P. *Journal of Membrane Science* **2018**, 547, 99.
- [2] Ronova I.A., Alentiev A.Yu., Chisca S., Sava I., Bruma M., Nikolaev A.Yu., Belov N.A., Buzin M. I. *Structural Chemistry* **2014**, 25 (1), 301.
- [3] Ronova I.A., Belov N.A., Alentiev A.Yu., Nikolaev A.Yu., Chirkov S.V. *Structural Chemistry* **2018**, 29 (2), 457.

Работа выполнена при поддержке РФФ, грант № 19-19-00614

**EFFECT OF SWELLING IN SUPERCRITICAL CO₂ ON GAS SEPARATION
PROPERTIES OF POLYMERS**

Alentiev A.Yu.¹, Belov N.A.¹, Chirkov S.V.¹, Ronova I.A.², Nikolaev A.Yu.²

¹*TIPS RAS, Moscow, Russia*

²*NIOC RAS, Moscow, Russia*

E-mail: alentiev@ips.ac.ru

Amorphous glassy polymers are widely used as materials of gas separation membranes. However, the transport parameters of glassy polymers as non-equilibrium systems are affected not only by the chemical structure of the element, but also by the method of formation or subsequent treatment of polymer films or membranes. One of these methods of treatment, significantly changing the chain packing in the polymer matrix, is the swelling of polymers in supercritical CO₂ (sc-CO₂).

Modern experimental and computational methods for the study of amorphous glassy polymers indicate the microheterogeneity of their structure, which can be represented as a wide size distribution of micro-cavities (free volume elements) distributed in a more densely packed polymer matrix. The application of the microheterogenic model to the analysis of gas transport processes in glassy polymers shows that the level of permeability, diffusion and solubility of gases depends mainly on the average size of the free volume element, while the selectivity of gas separation is determined by the packing density and ordering of the chain packing in the dense phase of the polymer matrix. Recently the TIPS RAS has developed a method for quantifying the change in the chain packing ordering in amorphous glassy polymers, based on the analysis of gas diffusion coefficients [1].

In the present work, based on the data of the gas permeability method for polyhexafluoropropylene and some of polyetherimides, it is shown how the treatment of films in as affected by processing films in sc-CO₂ affects the density and ordering of the chain packing in the polymer matrix. It is shown that swelling in sc-CO₂ in all cases [1 – 3] leads to increase in the free volume and, consequently, to increase in gas

permeability. However, in the case of polyetherrimides, the swelling in sc-CO₂ leads to additional ordering of the chain packing in the dense part of the polymer matrix and, consequently, to increase in the selectivity of the gas separation. Thus, treatment in sc-CO₂ allows to modify gas transport characteristics of amorphous membrane polymers.

References

- [1] Alentiev A.Yu., Belov N.A., Chirkov S.V., Yampolskii Yu.P. *Journal of Membrane Science* **2018**, 547, 99.
- [2] Ronova I.A., Alentiev A.Yu., Chisca S., Sava I., Bruma M., Nikolaev A.Yu., Belov N.A., Buzin M. I. *Structural Chemistry* **2014**, 25 (1), 301.
- [3] Ronova I.A., Belov N.A., Alentiev A.Yu., Nikolaev A.Yu., Chirkov S.V. *Structural Chemistry* **2018**, 29 (2), 457.

This work was supported by Russian Science Foundation (No. 19-19-00614).

УД-20

СРЕДА СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ КАК ИНСТРУМЕНТ СОЗДАНИЯ ПРОДУКТОВ С ВЫСОКОЙ ДОБАВЛЕННОЙ СТОИМОСТЬЮ

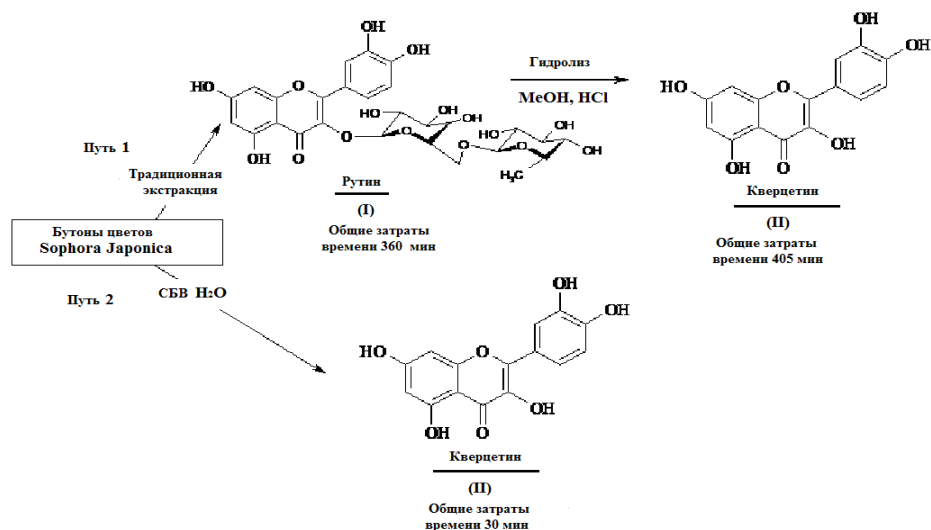
Борисенко С.Н., Хизриева С.С., Борисенко Н.И., Минкин В.И.

*Научно-исследовательский институт физической и органической химии
Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону,*

E-mail: boni@ipoc.rsu.ru

В докладе обсуждаются подходы к экстракции и химической модификации вторичных растительных метаболитов в среде субкритической воды (СКВ) [1] для получения продуктов с высокой добавленной стоимости из растительных материалов РФ. В качестве модельного соединения имеющего значение для рынка представлен кверцетин (КВ) - растительный полифенол, относящийся к обширному семейству флавоноидов, которые уже нашли множество применений в фармацевтической, пищевой и косметической промышленности из-за широкого спектра их биологической активности. КВ демонстрирует антиоксидантные свойства, антиканцерогенные, кардиопротекторные, бактериостатические, секреторные свойства, а также помогает уменьшить рост стареющих клеток *in vivo* и служит эффективным сенолитическим препаратом [2].

Обычный способ получения КВ из растительных матриц (рис.1) включает две стадии: 1) извлечение рутина (РТ) путем экстракции с использованием органических растворителей и последующей очисткой; 2) гидролиз полученного экстракта рутина, для выделения КВ с использованием органических растворителей и минеральных кислот и последующей очистки.



В рамках разработки недорогих и экологически чистых методов получения КВ авторы изучили процессы трансформации в среде СКВ рутин в кверцетин. Было показано, что среда субкритической воды при 200-220⁰С обеспечивает хороший выход КВ, сопоставимый с выходом получаемым традиционным кислотным гидролизом. [3] Полученный результат демонстрирует возможности использования среды СКВ для обработки растительных материалов, которые традиционно используются для получения КВ. В качестве источника рутин и кверцетина в работе использовались бутоны софоры японской (Рис.1, путь 1). Были изучены возможности использования среды СКВ для получения кверцетина с хорошим выходом используя одношаговую «one-pot» процедуру (исключив промежуточные этапы выделения и чистки содержащих РТ экстрактов) (Рис.1, путь 2) . Показано, что высокие выходы кверцетина получены «one-pot» - техникой за время в 13 раз меньшее, чем это требуется при использовании традиционных процедур [4]. Таким образом, впервые разработана одношаговая «one-pot» процедура получения в среде субкритической воды имеющего значение для рынка природного антиоксиданта кверцетина. Предлагаемая методика имеет потенциал для будущего развития недорогих и экологически чистых технологий производства вторичных метаболитов для фармацевтической, пищевой и косметической промышленности.

Оценка возможных приложений субкритической воды и сверхкритического CO₂ и динамики исследований позволяет утверждать, что для предотвращения технологического отставания России в области химтехнологии и фармпроизводств необходимо активизировать исследования как в одном так и в другом направлении. И если сверхкритический CO₂ - это уже сегодня широко применяемый технологический инструмент, то суб- и сверхкритическая вода это инструментарий ближайшего завтра.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта Южного федерального университета (проект № ВнГр-07 / 2017-04)

Литература.

- [1] Галкин А.А., Лунин В.В. //Успехи химии. 2005. Т. 74. №1. С. 24
- [2] Zhu Y., Tchkonina T., Pirtskhalava T, Niedernhofer LJ, Kirkland JL. et al. //Aging Cell Aging Cell. 2015. Vol. 14. P. 644
- [3] Vetrova E.V., Maksimenko E.V., Khizrieva S.S., Bugaeva A.F., Borisenko N.I., Minkin V.I. // J. Nat. Sc. Biol Med. 2017. Vol. 8. P. 213
- [4] Максименко Е.В., Лекарь А.В., Борисенко С.Н., Хизриева С.С., Ветрова Е.В., Борисенко Н.И., Минкин В.И. // СКФ-ТП. 2018. №2. С. 15

SUB-CRITICAL WATER MEDIUM AS A TOOL FOR THE PREPARATION OF PRODUCTS WITH HIGH ADDED VALUE

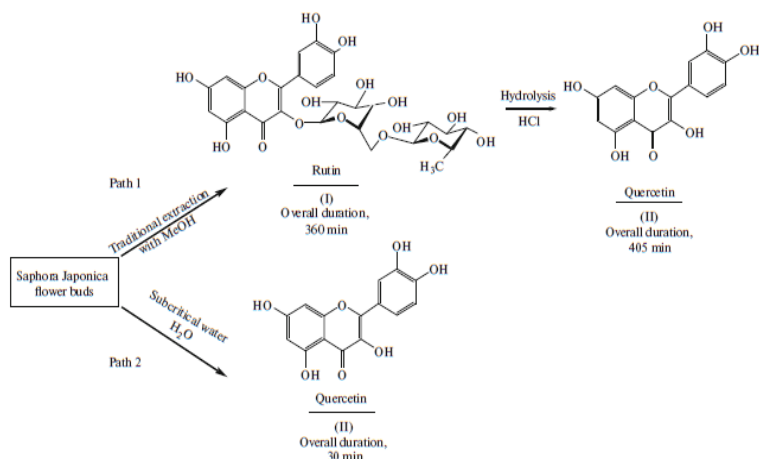
Borisenko S.N., Khizrieva S.S., Borisenko N.I., Minkin V.I.

*Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University,
Rostov-on-Don,*

E-mail: boni@ipoc.rsu.ru

The report discusses approaches to the extraction and chemical modification of secondary plant metabolites in medium of subcritical water (SCW) [1] to obtain products with high added value from plant materials of the Russian Federation. Quercetin (QR), a plant polyphenol belonging to an extensive family of flavonoids, which have already found many applications in the pharmaceutical, food and cosmetic industries due to a wide range of their biological activity, is presented as a model compound of importance for the market.

QR demonstrates antioxidant properties, anticarcinogenic, cardioprotective, bacteriostatic, secretory properties, and also helps to reduce the growth of aging cells *in vivo* and serves as an effective senolysis agent [2]. The usual method of obtaining QR from the plant matrices (Fig. 1) includes two stages: 1) the extraction of rutin (RT) using the organic solvents and subsequent purification; 2) the hydrolysis of the obtained RT, for the isolation of QR.



As part of the development of low-cost and environmentally friendly methods for the preparation of QR, the authors studied the transformation processes of rutin to quercetin in the SCW. It was shown that the medium of subcritical water at 200-220°C provides a good yield of QR, comparable to the yield obtained by traditional acid hydrolysis. [3] The obtained result demonstrates the possibilities of using the SCW for processing plant materials, which are traditionally used to produce QR. As a source of rutin and quercetin, Sophora Japanese buds were used in the work (Fig. 1, Way 1). The possibilities of using the SCW medium for obtaining quercetin with a good yield using the one-step “one-pot” procedure (excluding the intermediate steps of extracting and cleaning RT-containing extracts) were studied (Fig. 1, Way 2).

It has been shown that high yields of quercetin are obtained by “one-pot” —the technique for a time is 13 times less than that required by using traditional procedures [4]. Thus, for the first time, a one-step “one-pot” procedure was developed for obtaining in a medium of subcritical water of importance to the market for natural antioxidant quercetin. The proposed method has the potential for the future development of low-cost and environmentally friendly technologies for the production of secondary metabolites for the pharmaceutical, food and cosmetic industries.

The evaluation of the possible applications of subcritical water and supercritical CO₂ demonstrated that in order to prevent technological lag in Russia in the field of chemical technology and pharmaceutical production, it is necessary to intensify research in one and the other direction. And if supercritical CO₂ is already a widely used technological tool today, then sub- and supercritical water is the toolkit of the nearest tomorrow.

Acknowledgments

This work was financially supported by the internal grant of the Southern Federal University (project no. VnGr-07/2017-04)

Literature.

[1] Galkin A.A., Lunin V.V. // Russ. Chem. Rev. 2005. T. 74. P. 21

- [2] Zhu Y., Tchkonina T., Pirtskhalava T., Niedernhofer LJ, Kirkland JL. et al. // *Aging Cell Aging Cell*. 2015. Vol. 14. P. 644
- [3] Vetrova E.V., Maksimenko E.V., Khizrieva S.S., Bugaeva A.F., Borisenko N.I., Minkin V.I. // *J. Nat. Sc. BiolMed*. 2017. Vol. 8. P. 213
- [4] Maksimenko E.V., Lekar A.V., Borisenko S.N., Khizrieva S.S., Vetrova E.V., Borisenko N.I., Minkin V.I. // *SCF-TP*. 2018. №2. P. 15

**ЛАЗЕРНОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ**

Юсупов В.И.^{1*}, Рыбалтовский А.О.², Цветков М.Ю.², Минаев Н.В.¹,
Аракчеев В.Г.³, Бекин А.Н.³, Шубный А.Г.¹, Жигарьков В.С.¹, Епифанов Е.О.¹,
Свиридов А.П.¹

¹*Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника»
РАН, Москва, г. Троицк, Россия*

²*Научно-исследовательский институт ядерной физики МГУ имени М.В.
Ломоносова, Москва, Россия*

³*Физический факультет и Международный учебно-научный лазерный центр
МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

iouss@yandex.ru

На созданной экспериментальной многофункциональной установке отработана методика синтеза различных типов наночастиц (нанорубинов, кварцевого стекла с ионами иттербия, кремния, биметаллических частиц.) с использованием импульсной лазерной абляции в среде СК СО₂ при варьировании параметров лазерного воздействия и сверхкритической среды. Отработана одностадийная методика получения композитов с наночастицами металлов, сформированными методом лазерной абляции с применением пористых полимерных матриц из ПТФЭ с различной морфологией в качестве подложки.

Проведены экспериментальные исследования процесса термоплазменного лазерного жидкостного травления прозрачных материалов, в том числе труднообрабатываемых и сверхтвердых, в условиях суб- и сверхкритической среды. В качестве сред использовались вода и СК СО₂. Впервые опробован подход приближения системы к критической точке с использованием одновременно как статических условий (температура и давление в реакторе), так и динамических (при локальном импульсном лазерном воздействии). Установлен оптимальный диапазон параметров лазерного излучения для микроструктурирования материалов в жидких средах

с использованием лазерного излучения в широком диапазоне коэффициентов поглощения и длительностей лазерного импульса.

Отработаны методы диагностики фазовых переходов в металлических поглощающих пленках с использованием оптических и акустических методов. Установлено, что в технологии лазерной печати гелевыми микрокаплями основной вклад в формирование микроструктуры вносит взрывное кипение воды в слое геля, контактирующего с поглощающей пленкой.

Отработана технология по созданию с помощью непрерывного лазерного излучения пеноподобных ориентированных люминесцирующих структур в пленочных образцах ОПБИ, находящихся в среде СК CO_2 . Приводятся результаты по получению наночастиц серебра при сверхкритической импрегнации пленочных полимерных образцов с пеноподобными структурами, созданными при воздействии лазерного излучения в воздушной и сверхкритической среде.

Проведен синтез наночастиц в порах прозрачных нанопористых матриц с использованием лазерного облучения на длинах волн, соответствующих плазмонному резонансу частиц различной формы. Установлено, что длина волны лазерного излучения влияет на такие параметры частиц как размер, форма и частота плазмонного резонанса. Отработаны сценарии синтеза, позволяющие получать в порах ансамбли частиц с различными свойствами.

Полученные методики позволяют создавать функциональные нанопористые материалы, востребованные в широком спектре технологий, связанных с очисткой, катализом, сепаратной адсорбцией, хранением и транспортировкой активных веществ, созданием оптических и электронных устройств, био-имплантатов, антибактериальной терапией.

Работы выполнены при частичной поддержке гранта РФФИ 18-29-06056 МК.

**LASER STRUCTURING OF MATERIALS
WITH SUPERCRITICAL FLUIDS**

Yusupov V.I.^{1*}, Rybaltovskii A.O.², Tsvetkov M.Y.², Minaev N.V.¹,
Araktcheev V.G.³, Bekin A.N.³, Shubnyy A.G.¹, Zhigarkov V.C.¹, Epifanov E.O.¹,
Sviridov A.P.¹

¹*Institute of Photon Technologies of Federal Scientific Research Centre
“Crystallography and Photonics” of Russian Academy of Sciences, Moscow, Troitsk,
Russia*

²*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics of M.V. Lomonosov Moscow State
University, Moscow, Russia*

³*Faculty of Physics and International Laser Center of M.V. Lomonosov Moscow
State University, Moscow, Russia*

ious@yandex.ru

A method for synthesizing various types of nanoparticles (nanorubins, quartz glass with ytterbium ions, silicon, bimetal particles) using pulsed laser ablation in the SC CO₂ environment with varying parameters of laser irradiation and supercritical media using multi-purpose experimental setup has been developed. A one-step method has been suggested to produce composites with metal nanoparticles formed by laser ablation using porous polymeric matrices of PTFE with different morphology as a substrate.

Experimental studies of thermoplasmonic laser induced wet etching of transparent materials in liquids, including churlish and superhard materials, have been carried out in sub- and supercritical water and CO₂. For the first time, a critical point has been approached by tuning both the static conditions (temperature and pressure in the reactor) and the dynamic local impact inspired by a focused laser pulse. The optimal range of laser radiation parameters for microstructuring of materials in liquids has been established.

A set of approaches for diagnostics of phase transitions in metal absorbing films have been developed using optical and acoustic methods It has been shown that

the explosive boiling of water in a gel layer contacting with an absorbing film plays the key role in formation of microjets in laser printing with gel microdroplets.

A technology has been developed to create foam-like oriented luminescent structures in film samples of OPBI in the SC CO₂ using continuous laser radiation. We show foam-like structures obtained by synthesis of silver nanoparticles in polymer films performed by laser irradiation of the samples impregnated by a supercritical solution of a silver containing precursor.

Metal nanoparticles have been synthesized in the pores of transparent nanoporous 3D-matrices using laser irradiation at different wavelengths matching the plasmon resonances of the particles of different shapes. We show that the radiation wavelength affects such properties of the synthesized particles as shape and size as well as the plasmon band wavelength of the ensemble. A set of synthesis scenarios is proposed to obtain the ensembles of particles with different properties.

The techniques discussed here show potential to create a broad range of functional nanoporous materials involved in modern and future technologies of cleaning, catalysis, separate adsorption, storage and transportation of active substances, creation of optical and electronic devices, bio-implants, antibacterial therapy.

The work was carried out with partial support from the RFBR grant 18-29-06056 MK.

**УСЛОВИЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО ХИРАЛЬНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ
1- (4-ГИДРОКСИ-3- (ГИДРОКСИМЕТИЛ)ФЕНИЛ) -2 - ((6- (1-МЕТИЛ-3-
ФЕНИЛПРОПОКСИ)ГЕКСИЛ) АМИНО)ЭТАНОЛА**

Микушина И.В.¹, Царев В.Н.¹, Базарнова Н.Г.¹, Генъш К.В.¹,

Чепрасова М.Ю.¹, Сысоева А.В.¹, Паренаго О.О.²

¹ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет»,

²ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

tasrewvn@gmail.com

Поиск и оптимизация условий селективного хроматографического разделения рацемической смеси представляет собой сложную и трудоёмкую задачу и состоит из следующих этапов: подбор сорбента, соразтворителя, состава подвижной фазы, динамического модификатора и его концентрации в подвижной фазе.

Подбор сорбента – важный шаг в хиральном разделении энантиомеров фармсубстанций. Однако отсутствуют априорные методы выбора хирального сорбента под конкретную задачу. Для хирального разделения производных 1,2-этанолamines применяют как в ВЭЖХ, так и в СФХ, колонки с сорбентами на основе целлюлозы или амилозы, модифицированными фенилкарбаматными заместителями.

Изучена возможность хирального разделения 1-(4-гидрокси-3-(гидроксиметил)фенил)-2-((6-(1-метил-3-фенилпропокси)гексил)амино)этанол (салметерол) методом СФХ на сорбентах на основе химически привитой к силикагелю (иммобилизованной) амилозы, с трис-3-хлор-5-метилфенилкарбаматными (Chiralpak IG) и трис-3,5-диметилфенилкарбаматными (Chiralpak IA) заместителями, и на основе химически привитой к силикагелю (иммобилизованной) целлюлозы, с трис-3,5-диметилфенилкарбаматными (Chiralpak IB) заместителями. Установлено, что в отсутствие динамического модификатора ни один из сорбентов не проявляет селективной сорбции энантиомеров.

Добавление динамического модификатора (триэтиламина) позволило активировать сорбционные центры неподвижной фазы на основе трис-3,5-диметилфенилкарбамат амилозы (Chiralpak IA) и осуществить разделение энантиомеров 1-(4-гидрокси-3-(гидроксиметил)фенил)-2-((6-(1-метил-3-фенилпропокси)гексил)амино)этанола.

Нами показано, что селективное разделение энантиомеров связано, прежде всего, с донорно-акцепторными взаимодействиями и возникновением водородных связей между функциональными группами селектора и аналита. Динамический модификатор увеличивает способность карбаматной группы селектора к образованию водородных связей. Экспериментально установлено, что при содержании триэтиламина 0,5 и 1% разделение салметерола не происходит. Очень низкая энантиоселективность наблюдалась и при содержании 1,5% триэтиламина в ПФ (рис. 1).

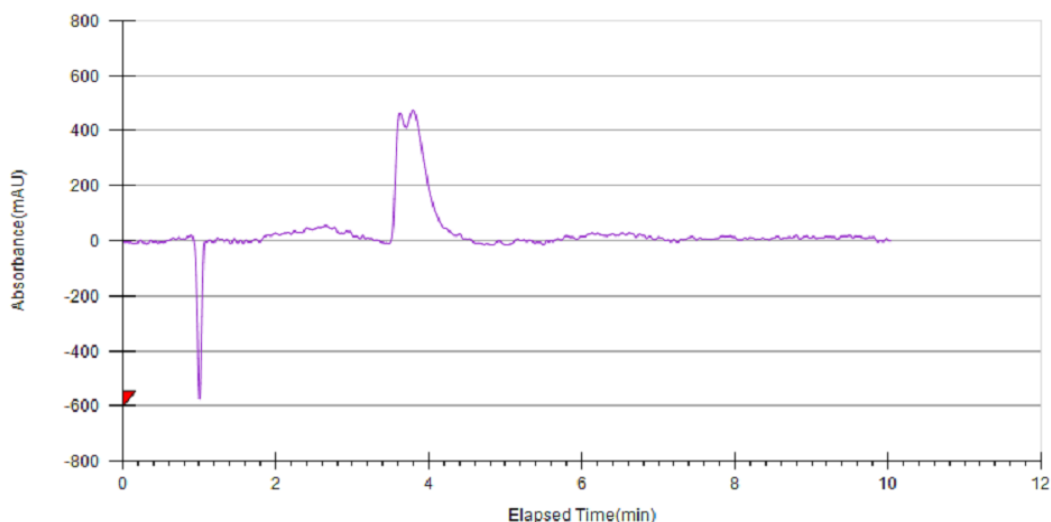


Рисунок 1. Разделение энантиомеров салметерола основания на колонке Chiralpak IA. Условия разделения: ПФ CO₂/MeOH/Et₃N. Доля соразтворителя в ПФ 20%. Доля Et₃N в соразтворителе 1,5%. Давление 120 бар, температура 32°C, скорость потока 5 мл/мин, концентрация салметерола в растворе образца 5 мг/мл, объем вводимой пробы 10 мкл (хроматографическая система Investigator SFC System производства компании Waters Corp.).

Увеличение концентрации динамического модификатора до 2,0-2,5% приводит к улучшению селективности разделения энантиомеров (рисунок 2), однако более высокие концентрации динамического модификатора никак не влияют на эффективность разделения.

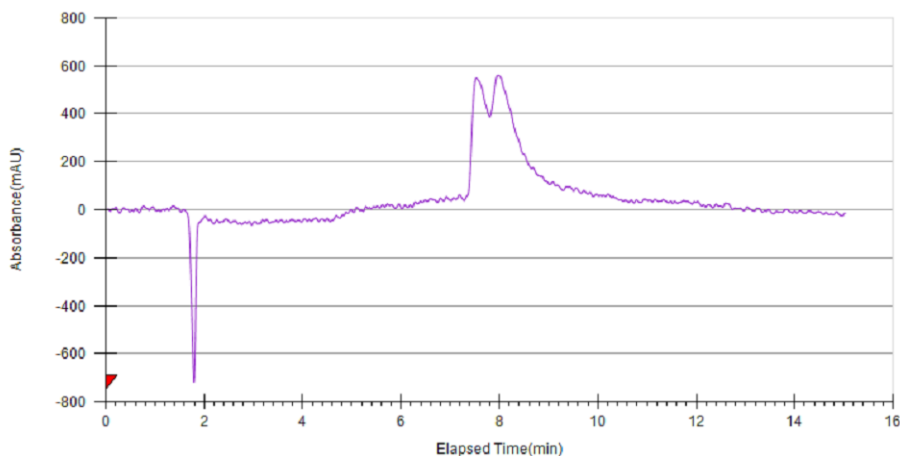


Рисунок 2. Разделение энантиомеров салметерола основания на колонке Chiralpak IA. Условия разделения: ПФ CO₂/MeOH/Et₃N. Доля соразтворителя в ПФ 18%. Доля Et₃N в соразтворителе 2%. Давление 120 бар, температура 32 °С, скорость потока 3 мл/мин, концентрация салметерола в растворе образца 5 мг/мл, объем вводимой пробы 10 мкл (хроматографическая система Investigator SFC System производства компании Waters Corp.).

Изучали влияние доли соразтворителя в подвижной фазе на эффективность разделения. Показано, что с увеличением содержания метанола в подвижной фазе монотонно уменьшаются времена удерживания, но при этом также уменьшается и селективность разделения (таблица 1)

Таблица 1. Зависимости коэффициентов удерживания и селективности от доли метанола в подвижной фазе.

с(MeOH), %	t ₀ , мин	t _{R1} , мин	t _{R2} , мин	k ₁	k ₂	α
15	1,9	13,2	14	5,95	6,37	1,07
18	1,791	7,52	7,98	3,20	3,46	1,08
25	1,65	3,87	3,98	1,34	1,41	1,05
30	1,6	2,58	2,58	0,61	0,61	1

При высоком содержании метанола в подвижной фазе, он, как донор водородных связей, вероятно, конкурирует с молекулами аналита при специфических взаимодействиях с селекторными группами сорбента и препятствует разделению энантиомеров. Таким образом, установлено, что оптимальное содержание метанола в подвижной фазе, при разделении салметерола на сорбенте Chiralpak IA, составляет 18%.

Изучено влияние температуры и давления на селективность разделения и установлено, что в изученном интервале температур (25-35°C) и давлений (100-150 бар) эти параметры не влияют на селективность разделения.

Таким образом, нами экспериментально найдены условия для энантиоселективного разделения 1- (4-гидрокси-3- (гидроксиметил)фенил) -2 - ((6- (1-метил-3-фенилпропокси)гексил) амино)этанола, оптимизация условий требует дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-29-06033мк.

OR-22

CONDITIONS OF ANALYTICAL CHIRAL SEPARATION 1- (4-HYDROXY-3- (HYDROXIMETHYL) PHENYL) -2 - ((6- (1-METHYL-3-PHENYL-PROPHOXI) HEXIL) AMINO) ETHANOL

Mikushina I.V.¹, Tsarev V.N.¹, Bazarnova N.G.¹, Gensh K.V.¹, Cheprasova M.Yu.¹,
Sysoeva A.V.¹, Parenago O.O.²

¹ *Altai State University,*

² *Institute of General and Inorganic Chemistry. N.S. Kurnakova RAS*

tasrewvn@gmail.com

The search and optimization of the conditions for selective chromatographic separation of a racemic mixture is a complex and time-consuming task; It consists of the following stages selection of a sorbent, co-solvent, composition of the mobile phase, dynamic modifier and its concentration in the mobile phase.

Sorbent selection is an important step in the chiral separation of the enantiomers of pharmaceutical substances. However, there are no a priori methods for choosing of a chiral sorbent for a specific task. For the chiral separation of 1,2-ethanolamine derivatives, they are used in both HPLC and SFC, columns with cellulose or amylose-based sorbents modified with phenylcarbamate substituents.

The possibility of chiral separation of 1-(4-hydroxy-3-(hydroxymethyl) phenyl)-2-((6-(1-methyl-3-phenylpropoxy) hexyl) amino) ethanol (salmeterol) by SFC method on sorbents based on chemically grafted to silica (immobilized) amylose, with tris-3-chloro-5-methylphenylcarbamate (Chiralpak IG) and tris-3,5-dimethylphenylcarbamate (Chiralpak IA) substituents, and based on chemically grafted to silica gel (immobilized) cellulose, with tris 3,5-dimethylphenylcarbamate (Chiralpak IB) substituents. It was established that in the absence of a dynamic modifier, none of the sorbents exhibits selective sorption of enantiomers.

The addition of a dynamic modifier (triethylamine) allowed activating the sorption centers of the stationary phase based on tris-3,5-dimethylphenylcarbamate amylose (Chiralpak IA) and effecting the separation of the enantiomers of 1-(4-hydroxy-3-(hydroxymethyl) phenyl)-2-((6-(1-methyl-3-phenylpropoxy) hexyl) amino) ethanol.

We have shown that the selective separation of enantiomers is associated primarily with donor-acceptor interactions and the emergence of hydrogen bonds between the functional groups of the selector and analyte. The dynamic modifier increases the ability of the carbamate group of the selector to form hydrogen bonds. It was established experimentally that when the content of triethylamine 0.5 and 1% separation of salmeterol does not occur. Very low enantioselectivity was also observed when the content of 1.5% triethylamine in PF (Fig. 1).

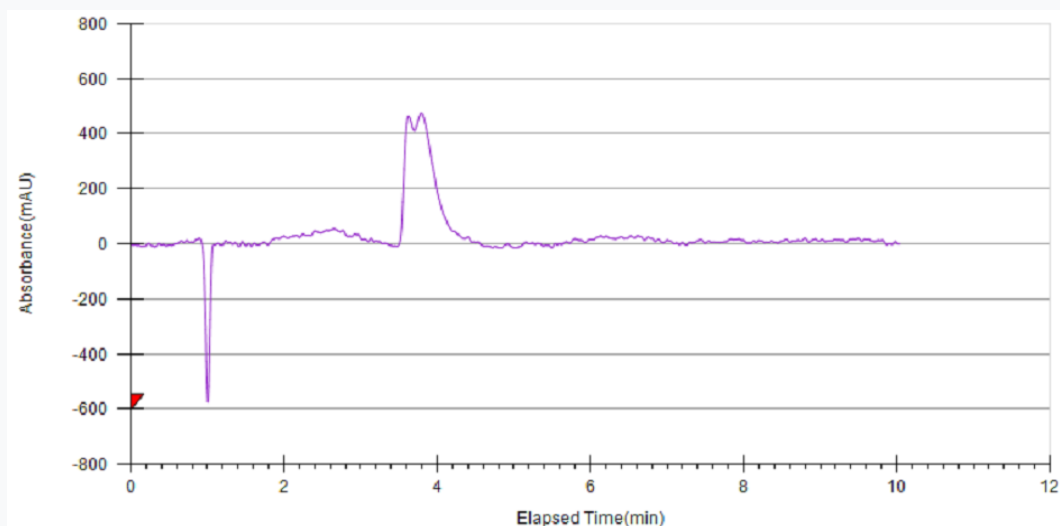


Figure 1. Separation of enantiomers of salmeterol base on a Chiralpak IA column. Separation conditions: PF CO₂ / MeOH / Et₃N. The share of co-solvent in PF is 20%. The proportion of Et₃N in the cosolvent is 1.5%. Pressure 120 bar, temperature 32°C, flow rate 5 ml/min, salmeterol concentration in the sample solution 5 mg/ml, injected sample volume 10 μl (Investigator SFC System chromatographic system manufactured by Waters Corp.).

Increasing the concentration of the dynamic modifier to 2.0-2.5% leads to an improvement in the selectivity of the separation of enantiomers (Figure 2), however, higher concentrations of the dynamic modifier do not affect the separation efficiency in any way.

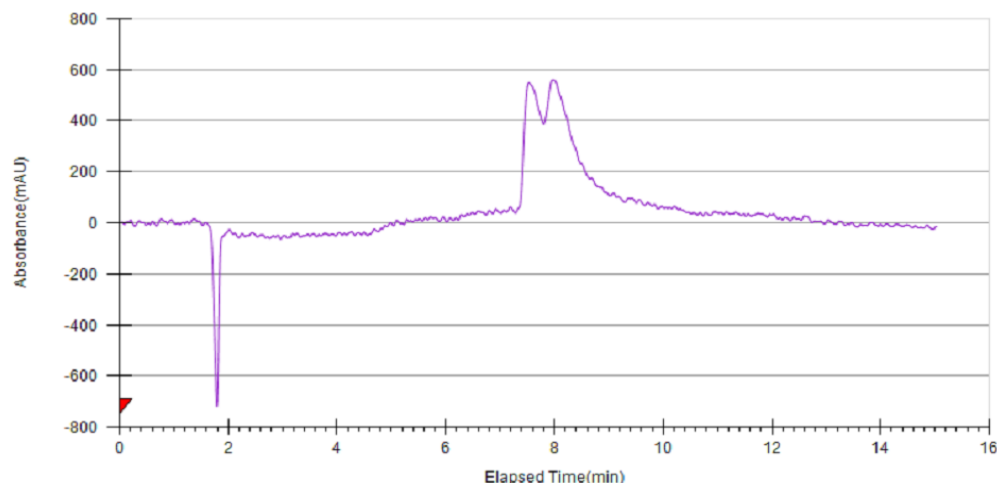


Figure 2. Separation of enantiomers of salmeterol base on a Chiralpak IA column. Separation conditions: PF CO₂ / MeOH / Et₃N. The share of co-solvent in PF is 18%. The proportion of Et₃N in the cosolvent is 2%. The pressure was 120 bar, the temperature was 32°C, the flow rate was 3 ml min, the concentration of salmeterol in the sample solution was 5 mg/ml, the volume of the injected sample was 10 μl (chromatographic system Investigator SFC System manufactured by Waters Corp.).

The effect of the co-solvent fraction in the mobile phase on the separation efficiency was studied. It is shown that with increasing methanol content in the mobile phase, retention times monotonously decrease, but the selectivity of separation also decreases (Table 1).

Table 1. Dependences of retention coefficients and selectivity on the proportion of methanol in the mobile phase.

c(MeOH), %	t ₀ , min	t _{R1} , min	t _{R2} , min	k ₁	k ₂	α
15	1,9	13,2	14	5,95	6,37	1,07
18	1,791	7,52	7,98	3,20	3,46	1,08
25	1,65	3,87	3,98	1,34	1,41	1,05
30	1,6	2,58	2,58	0,61	0,61	1

With a high content of methanol in the mobile phase, it, as a donor of hydrogen bonds, probably competes with analyte molecules in specific interactions with sorbent selector groups and prevents the separation of enantiomers. Thus, it was found that the optimal methanol content in the mobile phase, when separating salmeterol on Chiralpak IA sorbent, is 18%.

The effect of temperature and pressure on the selectivity of separation was studied and it was found that in the studied temperature range (25-35°C) and pressures (100-150 bar), these parameters do not affect the selectivity of separation.

Thus, we have experimentally found conditions for the enantioselective separation of 1-(4-hydroxy-3-(hydroxymethyl) phenyl)-2-((6-(1-methyl-3-phenylpropoxy) hexyl) amino) ethanol, optimization of the conditions requires further research.

This work was supported by the RFBR grant №. 18-29-06033mk.

УД-23

**НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ НА
ОСНОВЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНЕЗЕМА В СУБ- И
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ВОДНЫХ СРЕДАХ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ В СЕЛЕКТИВНОМ
ОКИСЛЕНИИ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ**

М.Ю. Синева¹, Е.А. Пономарева¹, Ю.А. Гордиенко¹, В.И. Ломоносов¹,
З.Т. Фаттахова¹, Д.П. Шашкин¹, В.Ю. Бычков¹, Ю.Д. Ивакин²

¹*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4,
Москва 119991, РФ*

²*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический
факультет, Ленинские Горы, 1, к.3, Москва 119991, РФ*

e-mail: mysinev@yandex.ru

Гетерогенные катализаторы, как правило, являются композиционными материалами, включающими компоненты различной химической природы и сложно взаимодействующие между собой. Ключевыми факторами в достижении высоких показателей каталитического действия (активности, селективности, долговечности, механических характеристик) являются как нужный состав композита (химический, фазовый), так и параметры его "тонкой настройки": размеры частиц компонентов, их взаимное расположение и структурно-морфологические особенности системы на разных уровнях (от атомного до макроскопического). Для обеспечения оптимального сочетания указанных выше свойств требуется тщательное изучение соотношения между ними и способами синтеза композита.

Объектом исследования в данной работе выбран смешанный NaWMn-оксидный катализатор, весьма эффективный в процессах превращения C₁-C₂ алканов в этилен. Оптимальным носителем для него является оксид кремния в форме кристаллического кристобалита. Система формируется в процессе высокотемпературного синтеза. При прокаливании солей-предшественников (например, вольфрамата натрия и нитрата марганца), нанесенных на аморфный

SiO₂, происходит его кристаллизация с образованием "сетки" сросшихся глобул кристобалита с нанесенными кристаллами (~1-5 мкм) фаз Na₂WO₄ и Mn₂O₃, а формальная удельная поверхность снижается с ~250 до единиц квадратных метров на грамм. Соли натрия оказывают стимулирующее действие на кристаллизацию SiO₂. При этом существует вероятность модификация фазы носителя ионами активного компонента, а если так, то становится неясным, в какой степени каталитические свойства нанесенных фаз могут маскироваться катализом на самом модифицированном носителе. Это затрудняет интерпретацию получаемых данных о каталитическом действии системы и её дальнейшую оптимизацию.

В качестве альтернативного метода синтеза была выбрана обработка исходного аморфного кремнезема в среде водного флюида при температурах, приближающихся к критической точке воды или выше неё. Она приводит к образованию кристаллических фаз без применения солей щелочных металлов как химических активаторов, что позволяет использовать в дальнейшем полученные образцы в качестве носителей, заведомо не содержащих ионов Na, W и Mn. Обработка проводилась в среде водяного пара и плотного водного флюида при температурах ниже и выше критической точки, соответственно. Были получены следующие основные результаты:

- с ростом температуры обработки возрастает скорость перехода аморфного кремнезема в кварц, причем образование целевой фазы кристобалита удается стабилизировать только при обработке в суб-критической области;
- скорость процесса кристаллизации существенно снижается при увеличении чистоты исходного аморфного SiO₂, т.е. присутствующие в материале микропримеси (в первую очередь натрия) вызывают ускорение процесса;
- методом термогравиметрии зафиксировано образование гидратированных форм кремнезёма, содержащих объемно связанную воду – по-видимому, в форме ОН-групп; в них резко увеличивается подвижность структурных элементов, что приводит к возрастанию скорости перехода в термодинамически более выгодные кристаллические формы при относительно низкой температуре;

- при комбинировании обработки в водном флюиде и последующей термообработки синтезированы образцы, содержащие практически чистую фазу кристобалита, не содержащую примесей ионов, способных катализировать процессы окисления;
- полученные нанесением на синтезированные образцы чистого кристобалита активных компонентов NaWMn/SiO_2 -композиты практически не отличаются по каталитическим свойствам от систем того же состава, полученных термическим синтезом; это может служить однозначным указанием на то, что катализ осуществляется исключительно при участии компонентов, присутствующих на поверхности носителя.

Обнаружен эффект резкого (примерно 10-кратного) возрастания активности катализатора NaWMn/SiO_2 без потери селективности в реакции окислительной конденсации метана в этилен в результате его обработки в среде водного флюида. Кинетический анализ показывает, что это происходит в результате увеличения числа активных центров, а не за счет модифицирования их свойств.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда
Фундаментальных Исследований (гранты №№ 18-29-06055/18 и 18-33-00798).*

OR-23

**DIRECTED SYNTHESIS OF CATALYST SUPPORTS BASED ON
CRYSTALLINE SILICA IN SUB- AND SUPERCRITICAL WATER MEDIA
AND CATALYTIC PERFORMANCE OF OXIDE COMPOSITES IN
SELECTIVE OXIDATION OF LIGHT ALKANES**

M.Yu. Sinev¹, E.A. Ponomareva¹, Yu.A. Gordienko¹, V.I. Lomonosov¹,
Z.T. Fattakhova¹, D.P. Shashkin¹, V.Yu. Bychkov¹, Yu.D. Ivakin²

¹*N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 119991,
Moscow, Kosygin str., 4*

²*M.V. Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, 119991,
Moscow, Leninskie Gory, 1, build. 3*

e-mail: mysinev@yandex.ru

Heterogeneous catalysts, as a rule, are composites that include components of different chemical nature and are characterized by a complex interaction between them. The key factors in achieving a high catalytic performance (activity, selectivity, durability, mechanical characteristics) are both the desired composition of the composite (chemical, phase), and the parameters of its "fine tuning": the particle sizes of the components, their spatial organization, structural and morphological features of systems at different levels (from atomic to macroscopic). To ensure the optimal combination of the above properties, detailed studies of the relationships between them and the methods of composite synthesis are required.

The object of study in this work is a mixed NaWMn-oxide catalyst, which is very efficient in the conversion of C₁-C₂ alkanes to ethylene. The optimum support for it is silicon oxide in the crystalline form of cristobalite. The system is formed in the course of high-temperature synthesis. When calcining precursor salts (for example, sodium tungstate and manganese nitrate) deposited on amorphous silica, it crystallizes to form a "network" of accreted cristobalite globules with deposited crystals (~ 1–5 μm) of Na₂WO₄ and Mn₂O₃ phases, and the formal specific surface area reduced from ~ 250 to units of square meters per gram. Sodium salts have a stimulating effect on the crystallization of SiO₂. Moreover, there is a possibility of

modifying the carrier phase with ions of the active component, and if so, it becomes unclear to what extent the catalytic properties of the deposited phases can be masked by catalysis on the modified carrier itself. This makes it difficult to interpret the data on the catalytic performance of the system under study and to further optimize it.

As an alternative method of synthesis, the treatment of the starting amorphous silica in the medium of aqueous fluid at temperatures approaching the critical point of water or above it was chosen. It leads to the formation of crystalline phases without the use of alkali metal salts as chemical activators, which makes it possible to use the obtained samples as carriers that are definitely free of Na, W and Mn ions. The treatment was carried out in the media of water vapor and dense water fluid at temperatures below and above the critical point, respectively. The following main results were obtained:

- with an increase in the treatment temperature, the rate of transition of amorphous silica to quartz increases, and the formation of the target cristobalite phase can only be stabilized when processed in the subcritical region;
- the rate of the crystallization significantly decreases with increasing purity of the starting amorphous SiO_2 , i.e. trace impurities (primarily sodium) present in the material accelerate the process;
- using the thermogravimetry method, the formation of hydrated forms of silica, containing bulk-bounded water – likely in the form of OH-groups – was detected; they drastically increase the mobility of structural elements, which leads to an increase in the rate of transition to thermodynamically more favorable crystalline forms at relatively low temperatures;
- when combining the treatment in water fluid and subsequent heat treatment, samples were synthesized that contain an almost pure cristobalite phase that does not contain impurities of ions capable of catalyzing oxidation processes;
- NaWMn/SiO₂-composites obtained by deposition of active components onto the synthesized samples of pure cristobalite practically do not differ in catalytic properties from systems of the same composition obtained by thermal synthesis; this can serve as a clear indication that catalysis proceeds exclusively with the participation of components present on the surface of the support.

The effect of a sharp (approximately 10-fold) increase in the activity of the NaWMn/SiO₂ catalyst without loss of selectivity in the oxidative coupling of methane to ethylene as a result of its treatment in a water fluid was observed. Kinetic analysis shows that this occurs as a result of an increase in the number of catalytically active species, but not at the expense of modifying their properties.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grants №№ 18-29-06055/18 and 18-33-00798).

**ОКИСЛЕНИЕ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В
СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ**

Д.С. Косяков, Н.В. Ульяновский, А.Д. Ивахнов, И.С. Шаврина

*Северный (Арктический) федеральный университет, Центр коллективного
пользования научным оборудованием «Арктика»,*

E-mail: d.kosyakov@narfu.ru

Вследствие высокой токсичности, канцерогенной и мутагенной активности 1,1-диметилгидразина (несимметричного диметилгидразина, НДМГ) широкое использование этого соединения в качестве ракетного топлива создает серьезные экологические проблемы. В значительной мере они связаны с возможностью проливов НДМГ при его транспортировке, заправке ракет-носителей, очистке емкостей с остатками топлива, аварийными ситуациями при запуске ракет.

Для ликвидации образующихся загрязненных стоков, содержащих ракетное топливо, используются технологии сжигания совместно с углеводородным топливом в инсинераторах, а также окислительные реагентные обработки (преимущественно при проливах на почву). Указанные технологии далеки от совершенства, отличаясь высокой стоимостью и недостаточной эффективностью вследствие многообразия путей трансформации НДМГ и возможности образования множества токсичных побочных продуктов. Современной альтернативой существующим технологиям ликвидации НДМГ является окисление в среде сверхкритической воды (СКВО), требующее минимальных затрат энергии и реагентов и наиболее полно соответствующее принципам «зеленой химии».

В настоящем исследовании методами жидкостной и газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения изучены продукты термической деструкции в среде сверхкритической воды и СКВО 1,1-диметилгидразина при действии кислорода и пероксида водорода в качестве окислителей. Установлено, что при недостатке окислителя, а также при

действии пероксида водорода даже в жестких условиях образуется большое число опасных продуктов трансформации НДМГ, в том числе канцерогенный *N*-нитрозодиметиламин. Эксперименты по варьированию условий проведения СКВО показали, что наилучшие результаты достигаются при действии кислорода, при этом образуются следовые количества азотсодержащих продуктов, среди которых преобладают гетероциклические соединения (преимущественно 1H-имидазол, 1-метил-1H-1,2,4-триазол), а также *N,N*-диметилформамид.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-06018)

**OXIDATION OF UNSYMMETRICAL DIMETHYLHYDRAZINE IN
SUPERCRITICAL WATER**

D.S. Kosyakov, N.V. Ul'yanovskii, A.D. Ivakhnov, I.S. Shavrina

Northern (Arctic) Federal University, Core Facility Center "Arktika"

E-mail: d.kosyakov@narfu.ru

Due to the high toxicity, carcinogenic and mutagenic activity of 1,1-dimethylhydrazine (unsymmetrical dimethylhydrazine, UDMH), the widespread use of this compound as a rocket fuel creates serious environmental problems. They are largely associated with the possibility of UDMH spills during its transportation, refueling of launch vehicles, cleaning of tanks with fuel residues, and emergency situations when launching rockets.

To eliminate the resulting polluted effluents containing rocket fuel, combustion with hydrocarbon fuel technologies are used, as well as oxidative reagent treatments (mainly for polluted soils cleanup). These technologies are far from perfect, having a high cost and lack of efficiency due to the variety of UDMH transformation pathways and the possibility of the formation of great number of toxic by-products. A modern alternative to existing technologies for the waste waters cleanup is the supercritical water oxidation (SCWO), which requires minimal energy and reagents and is most fully consistent with the principles of "green chemistry".

In the present study, the liquid and gas chromatography – high-resolution mass spectrometry was used to study the products of thermal degradation in supercritical water and SCWO of 1,1-dimethylhydrazine under the action of oxygen and hydrogen peroxide as oxidizers. It was established that with a lack of an oxidizing agent, as well as under the action of hydrogen peroxide, even under harsh conditions, a large number of hazardous products of the transformation of UDMH are formed, including carcinogenic *N*-nitrosodimethylamine. Experiments on varying the conditions of SCWO showed that the best results are achieved under the action of oxygen. It results in the formation of only trace amounts of nitrogen-containing

products, among which heterocyclic compounds predominate (mainly 1H-imidazole, 1-methyl-1H-1,2,4-triazole), and *N,N*-dimethylformamide.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 18-29-06018)

**ЦИКЛИЗАЦИЯ *o*-NH₂(C₆H₄)XH (X = NH, O, S, CH₂NH) В СК CO₂,
КАТАЛИЗИРУЕМАЯ СОЕДИНЕНИЯМИ ОЛОВА (II)**

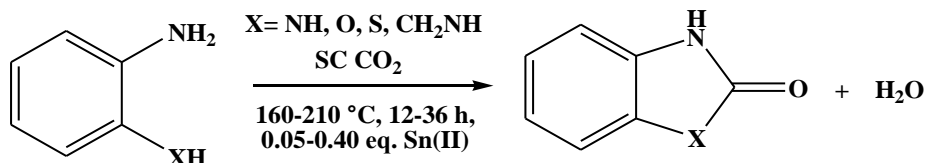
Ю.М. Панов, Л.В. Эрхова, Д.П. Крутько, Д.А. Леменовский

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва.

e-mail: dali@org.chem.msu.ru

Диоксид углерода в сверхкритическом состоянии привлекает к себе внимание не только как удобная среда для проведения реакций, но и как один из наиболее экологичных и безопасных реагентов, в частности, при взаимодействии с различными аминами [1, 2]. Реакции алифатических диаминов с CO₂, приводящие к циклическим или линейным производным мочевины, протекают достаточно легко и хорошо известны. Ароматические же амины в этих реакциях требуют жестких условий и наличия катализатора. В то же время, бензо-1,3-азол-2-оны, являющиеся продуктами циклизации ароматических *орто*-диаминов, а также их O- и S-содержащих аналогов с диоксидом углерода являются важными в практическом плане гетероциклическими соединениями, проявляющими широкий спектр биологической активности.

В настоящей работе в качестве катализаторов циклизации модельных ариламинов *o*-NH₂(C₆H₄)XH (X = NH, O, S) в СК CO₂ с образованием бензо-1,3-азол-2-онов мы использовали 2-этилгексаноат олова (II) (Sn(Oct)₂) и SnO. Они обладают примерно такой же активностью, как уже известные катализаторы (TBA)₂(WO₄) [3] или [DBUH][OAc] [4], но выгодно отличаются дешевизной и не требуют растворителя. Для сравнения мы провели также реакцию циклизации со смешанным диамином *o*-NH₂(C₆H₄)CH₂NH₂, содержащим одновременно арильную и бензильную аминогруппы.

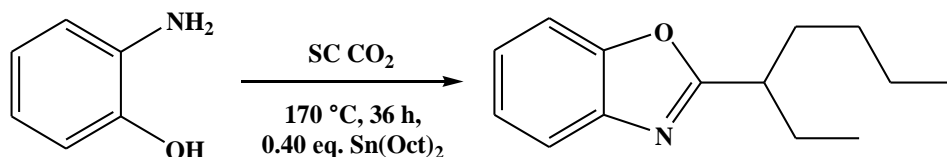


Реакции протекают с высокой ($\geq 95\%$) селективностью, выходы бензо-1,3-азол-2-онов и 3,4-дигидрохиназолин-2-она в оптимизированных условиях представлены в таблице. Диамин *o*-NH₂(C₆H₄)CH₂NH₂, как и ожидалось, реагирует на порядок быстрее.

Таблица. Выходы продуктов циклизации в оптимизированных условиях.

X	t, ч	T, °C	Катализатор	N экв.	Выход, %
NH	36	170	Sn(Oct) ₂	0.40	90
O	36	210	SnO	0.40	27.5
S	36	170	SnO	0.40	64
CH ₂ NH	6	170	Sn(Oct) ₂	0	100

Циклизация 2-аминофенола с CO₂, катализируемая SnO и приводящая к бензоксазол-2-ону, была проведена нами впервые. В то же время, в присутствии Sn(Oct)₂ практически единственным продуктом в реакционной смеси является 2-(гептил-3)-бензоксазол (конверсия аминофенола при этом составила 56%).



Предложены возможные механизмы протекания изученных реакций в зависимости от исходного ариламина и применяемого катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-29-06010)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carbon Dioxide as Chemical Feedstock / Ed. by Aresta M. Weinheim: WILEY-VCH, 2010, 394 p.

2. Carbon Dioxide and Organometallics / Ed. by Xiao-Bing Lu. New York: Springer, 2016, 308 p.
3. Keigo Kamata, Toshihiro Kimura, Hanako Sunaba, Noritaka Mizuno. *Catalysis Today*, 2014, **226**, 160–166.
4. Bo Yu, Hongye Zhang, Yanfei Zhao, Sha Chen, Jilei Xu, Leiduan Hao, and Zhimin Liu. *ACS Catal.*, 2013, **3**, 2076–2082.

OR-25

**CYCLIZATION OF *o*-NH₂(C₆H₄)XH (X = NH, O, S, CH₂NH) IN SC CO₂
CATALYSED BY THE TIN (II) DERIVATIVES**

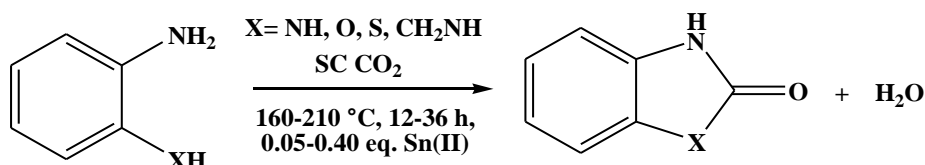
Yu.M. Panov, L.V. Erkhova, D.P. Krut'ko, D.A. Lemenovskii

M.V. Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department

e-mail: dali@org.chem.msu.ru

Carbon dioxide in a supercritical state is attracted attention not only as a convenient reaction medium, but also as one of the most environmentally friendly and safe reagents, in particular, when interacting with various amines [1, 2]. Reactions of aliphatic diamines with CO₂, leading to cyclic or linear derivatives of urea, proceed rather easily and are well known. Aromatic amines in these reactions require harsh conditions and the presence of a catalyst. At the same time, benzo-1,3-azol-2-ones, which are the products of cyclization of aromatic *ortho*-diamines, as well as their O- and S-containing analogues with carbon dioxide, are practically important heterocyclic compounds exhibiting a wide range of biological activity.

In the present work, we used tin (II) 2-ethylhexanoate and SnO as catalysts for the cyclization of model arylamines *o*-NH₂(C₆H₄)XH (X = NH, O, S) in SC CO₂ with the formation of benzo-1,3-azole-2-ones. They possess about the same activity as the already known catalysts (TBA)₂(WO₄) [3] or [DBUH][OAc] [4], but they are advantageously low-cost and do not require a solvent. For comparison, we also carried out a cyclization reaction with a mixed diamine *o*-NH₂(C₆H₄)CH₂NH₂, containing both aryl and benzyl amino groups.



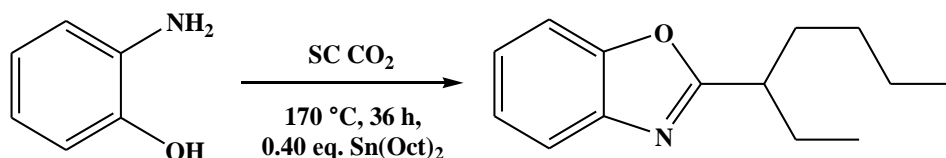
Reactions proceed with high ($\geq 95\%$) selectivity, the yields of benzo-1,3-azole-2-ones and 3,4-dihydroquinazolin-2-one under optimized conditions are

presented in the table below. The diamine $o\text{-NH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NH}_2$, as expected, reacts an order of magnitude faster.

Table. The yields of the cyclization products under optimized conditions.

X	t, h	T, °C	Catalyst	N eq.	Yield, %
NH	36	170	Sn(Oct) ₂	0.40	90
O	36	210	SnO	0.40	27.5
S	36	170	SnO	0.40	64
CH ₂ NH	6	170	Sn(Oct) ₂	0	100

Cyclization of 2-aminophenol with CO₂, catalyzed by SnO and resulting in benzoxazol-2-one, was carried out for the first time. At the same time, in the presence of Sn(Oct)₂, practically the only product in the reaction mixture is 2-(heptyl-3)-benzoxazole (the conversion of aminophenol in this case was 56%).



Possible reaction mechanisms depending on the starting arylamine and the catalyst used are proposed.

This work was supported by RFBR (project no. 18-29-06010).

REFERENCES

1. Carbon Dioxide as Chemical Feedstock / Ed. by Aresta M. Weinheim: WILEY-VCH, 2010, 394 p.
2. Carbon Dioxide and Organometallics / Ed. by Xiao-Bing Lu. New York: Springer, 2016, 308 p.
3. Keigo Kamata, Toshihiro Kimura, Hanako Sunaba, Noritaka Mizuno. *Catalysis Today*, 2014, **226**, 160–166.
4. Bo Yu, Hongye Zhang, Yanfei Zhao, Sha Chen, Jilei Xu, Leiduan Hao, and Zhimin Liu. *ACS Catal.*, 2013, **3**, 2076–2082.

ПРОБЛЕМНЫЙ ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ В СК-СПИРТАХ

А.М. Чибиряев, А.А. Филиппов, О.Н. Мартьянов

*ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», Новосибирск, Россия
Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Россия*

chibirv@catalysis.ru

Гомогенный катализ в жидкофазных реакциях, как правило, демонстрирует более высокую эффективность и селективность по сравнению с гетерогенным. Однако при переходе к газофазным процессам или к реакциям в СКФ применение подавляющего множества гомогенных катализаторов становится невозможным или трудновыполнимым ввиду их нерастворимости в этих реакционных средах. Кроме того, хорошо известны ограничения на применение гомогенных катализаторов в крупнотоннажной химии. Поэтому, применение гетерогенных катализаторов становится безальтернативным в рамках существующих химических технологий, а также по причинам экономической целесообразности и выгоды.

Однако широкое применение гетерогенных катализаторов в таких реакционных средах, как спирты в сверхкритическом состоянии (*ск*-спирты), таит в себе множество сложностей и проблем, связанных с высокой собственной реакционной способностью *ск*-спиртов по отношению к компонентам гетерогенных катализаторов. Ранее С.П. Губиным с соавторами были детально описаны восстановительные свойства *ск*-изопропанола в отношении разнообразных солей и оксидов металлов – потенциальных носителей или активных компонентов катализаторов. Выявленные свойства резко ограничивают использование таких гетерогенных каталитических систем в тандеме с *ск*-спиртами.

В предлагаемом докладе авторы поделятся собственным опытом применения гетерогенного катализа в реакциях, реализуемых в *ск*-спиртах. В частности, будет затронута проблема использования разных форм оксида кремния

в *ск*-метаноле, особенности применения металлических никелевых катализаторов в переработке компонентов тяжёлых нефтей, а также различия в поведении традиционных катализаторов гидрирования (никелевых и палладиевых) в реакции переноса водорода с участием *ск*-спиртов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-06022.

OR-26

MULTIPROBLEM HETEROGENEOUS CATALYSIS IN SC-ALCOHOLS

A.M. Chibiryaev, A.A. Philippov, O.N. Martyanov

Boreskov Institute of Catalysis, Siberian branch of the RAS, Novosibirsk, Russia

Novosibirsk State University, Russia

chibirv@catalysis.ru

Homogeneous catalysis in liquid-phase reactions, as a rule, demonstrates higher efficiency and selectivity in comparison with heterogeneous one. However, transferring to gas-phase processes or chemical reactions in SCF, the application of homogeneous catalysts becomes impossible or quite difficult due to their insolubility (immiscibility) in such reaction media. Additionally, some limitations of homogeneous catalysts used for pilot-scale chemistry are well known. Therefore, the use of heterogeneous catalysts has no real alternative within actual chemical technologies, as well as for reasons of economic feasibility and benefit.

At the same time, widespread implication of heterogeneous catalysts in abovementioned reaction media like supercritical alcohols (*sc*-alcohols) give refuge for many difficulties and problems associated with a high reactivity of *sc*-alcohols with respect to some components of heterogeneous catalysts. The reducing properties of *sc*-isopropanol were previously described in detail by S.P. Gubin *et al.* for different salts and metal oxides, which are potential supports or active components of the catalysts. The revealed properties diminish significantly an area of application of such heterogeneous catalytic systems in tandem with *sc*-alcohols.

In the presentation, the authors will share their own experience of the use of heterogeneous catalysis in reactions carried out in *sc*-alcohols. In particular, the problem of different forms of silicas used in *sc*-methanol, features of metallic nickel catalysts application in processing heavy crude oil components, as well as the difference of behaviors of conventional hydrogenation catalysts (metallic nickel and palladium) in transfer hydrogenation with *sc*-alcohols will be touched upon.

The study was carried out by the financial support of the Russian Foundation for Basic Research in the framework of the research project No. 18-29-06022.

СИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СВЕРХ- И СУБКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Сулман Э.М.¹, Маркова М.Е.^{1,2}, Гавриленко А.В.¹, Степачёва А.А.¹,

Матвеева В.Г.^{1,2}

¹*Тверской государственный технический университет*

²*Тверской государственный университет*

e-mail: sulman@online.tver.ru

Современные тенденции в промышленности требуют разработки высокоактивных и стабильных катализаторов для различных процессов. Нанесенные наночастицы металлов являются одними из наиболее перспективных катализаторов большинства реакций (гидрирование, окисление, гидроформилирование и др.), особенно в процессах, чувствительных к размеру частиц [1]. Такие нанокатализаторы характеризуются уникальными свойствами (высокая площадь поверхности, высокая поверхностная энергия) и повышенной реакционной способностью. Однако основной проблемой металлических наночастиц является их быстрая агрегация. Для решения этой задачи используются два основных направления: (i) поиск высокоэффективных стабилизаторов и (ii) разработка новых методов синтеза.

В последние годы повышается интерес к применению сверх- и субкритических жидкостей для синтеза нанесенных наночастиц. Формирование частиц металла в сверх-и субкритических жидкостях классифицируется как физическое или химическое осаждение [2]. Этот метод интересен с точки зрения достижения высокой дисперсности наночастиц с уникальными физико-химическими свойствами. Он может конкурировать с классической пропиткой по влагоемкости по эффективности, скорости, и экологической безопасности. Использование воды в суб- или сверхкритическом состоянии в каталитическом синтезе (так называемый гидротермальный синтез) позволяет получать из неорганических солей сверхтонкие пленки оксидов металлов или наночастицы металлов [3]. Прекурсор металла подвергается гидролизу, в результате чего

образуется гидроксид металла, который затем преобразуется в оксид металла или металл при кальцинации или восстановлении [4].

В данной работе представлены результаты физико-химического исследования структуры и каталитических характеристик металлсодержащих катализаторов, синтезированных в субкритической воде. Катализаторы готовили в перегретой воде ($T = 200^{\circ}\text{C}$, $P = 6.0 \text{ МПа}$) в течение 15 мин с последующим восстановлением в токе водорода. Сверхсшитый полистирол (СПС) и оксид кремния были использованы в качестве носителей катализаторов. Для определения процессов, протекающих при гидротермальном синтезе, были исследованы как пористая структура носителя, так и состав активной фазы. Каталитическая активность полученных нанесенных материалов исследована в различных процессах, направленных на получение жидкого транспортного топлива из возобновляемых источников.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-79-10089) и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 17-08-00609, 19-08-00318 и 18-29-06004). Авторы благодарят к.х.н. Алексея Быкова (Тверской государственной технической университет) и профессора Людмилу Бронштейн (Университет Индианы) за помощь в проведении исследования катализаторов.

Список источников

- [1] Erkey C., Supercritical Fluids & Organometallic Compounds, Elsevier, **2011**.
- [2] Türk M., Particle Formation with Supercritical Fluids, Elsevier, **2014**.
- [3] Lester E., Blood P., Denyer J., Giddings D., Azzopardi B., Poliakoff M., *J. Supercrit. Fluid.*, **2006**, 37, 209.
- [4] Byrappa K., Yoshimura M., Handbook of Hydrothermal Technology, Noyes Publications Park Ridge, **2001**.

**SYNTHESIS OF CATALYTIC ACTIVE MATERIALS IN SUPER- AND
SUBCRITICAL CONDITIONS**

Sulman E.M.¹, Markova M.E.^{1,2}, Gavrilenko A.V.¹, Stepacheva A.A.¹,
Matveeva V.G.^{1,2}

¹*Tver State Technical University*

²*Tver State University*

e-mail: sulman@online.tver.ru

The modern tendencies in industry require the development of highly active and stable catalysts for different processes. Supported metal nanoparticles are one of the most prospective catalysts involved in the majority of the reactions (i.e. hydrogenation, oxidation, hydroformylation etc.), particularly in the size-sensitive processes [1]. Such nanocatalysts are characterized by unique properties (high surface area, high surface energy) and enhanced reactivity. However, the main problem of the metal nanoparticles is fast aggregation. In order to solve this problem, two main directions are used: (i) the search for highly effective stabilizers, and (ii) the development of novel synthesis methods.

Last years, the interest in the application of super- and subcritical fluids for the synthesis of the supported nanoparticles is raised. The formation of the metal particles in super- and subcritical fluids is classified as physical and chemical deposition [2]. This method is interesting from the point of view of the achievement of high dispersed nanoparticles with unique physical and chemical properties. It can concur with the classical wetness impregnation in terms of efficiency, rapidity, and safety. The use of water in the sub- or supercritical state in the catalyst synthesis (so-called hydrothermal synthesis) allows obtaining ultrafine metal oxides or metal nanoparticles from inorganic salts [3]. The metal precursor undergoes hydrolysis resulting in the formation of metal hydroxide, which then is converted into metal oxide or metal particles [4].

In this work, we report the physics-chemical study of the structure and catalytic performance of metal-containing catalysts synthesized in subcritical water.

The catalysts were prepared in the superheated water ($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 6.0\text{ MPa}$) for 15 minutes with the following reduction in a hydrogen flow. Hypercrosslinked polystyrene (HPS) and silica were used as catalyst supports. Both the porous structure and the composition of the active phase were investigated in order to determine the processes taking place during the hydrothermal synthesis. The catalytic activity of the resulted supported materials was studied in a variety of the processes aimed at the production of liquid transportation fuel from the renewable sources.

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant № 17-79-10089) and the Russian Foundation for Basic Research (grants № 17-08-00609, 19-08-00318 and 18-29-06004). Authors thank Dr. Alexey Bykov (Tver State Technical University) for XPS analysis of the catalysts and Dr. Liudmila Bronstein (Indiana University) for TEM study of the catalysts.

References

- [1] Erkey C., *Supercritical Fluids & Organometallic Compounds*, Elsevier, **2011**.
- [2] Türk M., *Particle Formation with Supercritical Fluids*, Elsevier, **2014**.
- [3] Lester E., Blood P., Denyer J., Giddings D., Azzopardi B., Poliakoff M., *J. Supercrit. Fluid.*, **2006**, 37, 209.
- [4] Byrappa K., Yoshimura M., *Handbook of Hydrothermal Technology*, Noyes Publications Park Ridge, **2001**.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТАНА НА MoVNbTeO_x КАТАЛИЗАТОРАХ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Мишанин И.И., Богдан В.И.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

e-mail: arnochem@yandex.ru

Сегодня в промышленности этилен получают, в основном, термическим и каталитическим крекингом. Эти процессы требуют высоких температур (до 900°C), дополнительного разделения и очистки продуктов. Другим способом получения этилена в промышленности является прямое дегидрирование этана. Прямому дегидрированию легких углеводородов в соответствующие олефины присущ ряд недостатков. В каталитическом дегидрировании происходит быстрое зауглероживание и дезактивация катализаторов. Окислительное дегидрирование лёгких парафинов, в частности этана, представляет собой наиболее эффективный метод получения олефинов.

Ранее установлено, что низкотемпературное окислительное дегидрирование этана (ОДЭ) кислородом протекает на смешанных оксидных катализаторах MoVTeNbO_x [1], которые при температуре (400°C) обеспечивают селективность по этилену 90% при конверсии этана 60%. Эффективность таких катализаторов MoVTeNbO_x связывают с наличием в их составе орторомбической фазы M1. Ключевой проблемой при использовании данной каталитической системы является её низкая термостабильность и, как следствие, необратимая дезактивация.

Впервые [2] предложено проведение окислительное дегидрирование сверхкритического этана. Активность катализаторов MoVTeNbO_x в реакции ОДЭ изучали в проточной установке при давлениях 1-100 атм в температурном диапазоне $240\text{--}280^\circ\text{C}$. Смесь $\text{N}_2/\text{O}_2=2/1$ получали непрерывным каталитическим разложением N_2O на гидроксильированном катализаторе HZSM-5 при требуемом давлении и температуре 450°C непосредственно в ходе реакции в узле смешения реагентов.

Установлено, что использование сверхкритических условий позволяет снизить температуру ОДЭ с 360°C при 1 атм до 280°C при 100 атм с увеличением производительности по этилену с 240 до 290 г C₂H₄·ч⁻¹·кг⁻¹_{кат}, соответственно. При этом сохраняется высокая селективность ≈ 90% по этилену. Катализатор стабильно работает на протяжении всего времени эксперимента (40 часов).

Таблица 1. Зависимость конверсии, селективности процесса окислительного дегидрирования этана от давления на MoVTeNbO_x катализаторе при температуре 280°C.

Давление, атм	Конверсия этана, %	Конверсия кислорода, %	Потребление кислорода, мол.%		Селективность, %		Производительность по этилену, г/ч ⁻¹ кг _{кат}
			C ₂ H ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	CO ₂	
1	1	1	100	0	100	0	12
20	6	9	90	10	97	3	40
40	7	10	84	16	95	5	75
60	9	14	82	18	94	5	172
80	11	18	77	23	92	8	214
90	13	21	72	28	90	10	252
100	15	26	68	32	88	12	288

(P = 1 атм, v=1600 ч⁻¹, C₂H₆:O₂=75:25; P=20–100 атм, C₂H₆:O₂:N₂=31:23:46, v=1000–2400 ч⁻¹).

Литература:

1. J. M. López-Nieto, P. Botella, P. Concepción, et al., Catal. Today, 2004, **91–92**, 241.
2. I.I. Mishanin, V.I. Bogdan, Medeleev Commun., 2019, **29**.

**OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF ETHANE OVER MoVNbTeO_x
CATALYSTS UNDER SUPERCRITICAL CONDITIONS**

Mishanin I.I., Bogdan V.I.

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences

e-mail: arnochem@yandex.ru, vibogdan@gmail.com

Today in the industry ethylene is produced mainly by thermal and catalytic cracking. These processes demand high temperatures (to 900°C), additional separation and purification of products. Another way to produce ethylene in the industry is the direct dehydrogenation of ethane. The direct dehydrogenation of light hydrocarbons to the corresponding olefins has several disadvantages. In catalytic dehydrogenation rapid carbonization and deactivation of the catalysts occurs. The oxidative dehydrogenation of light paraffins, in particular ethane, is the most effective method for producing olefins.

It was previously established that low-temperature oxidative dehydrogenation of ethane (ODE) with oxygen proceeds over MoVTeNbO_x mixed oxide catalysts [1], which at a temperature (400°C) provide 90% ethylene selectivity at 60% ethane conversion. The effectiveness of MoVTeNbO_x catalysts is associated with the presence of the orthorhombic M1 phase in their composition. The key problem when using this catalytic system is its low thermal stability and, as a result, irreversible deactivation.

For the first time [2] proposed the oxidative dehydrogenation of ethane under supercritical conditions. The activity of MoVTeNbO_x catalysts in ODE was studied in a flow installation at pressures of 1–100 atm in the temperature range of 240–280°C. The N₂/O₂ = 2/1 mixture was obtained by continuous catalytic decomposition of N₂O on the hydroxylated catalyst HZSM-5 at the required pressure and temperature of 450 °C directly during the reaction in the reagent mixing unit.

It has been established that the use of supercritical conditions makes it possible to reduce the ODE temperature from 360°C at 1 atm to 280°C at 100 atm with an increase in ethylene productivity from 240 to 290 g(C₂H₄)·h⁻¹·kg⁻¹_{cat},

respectively. At the same time, a high selectivity of $\approx 90\%$ for ethylene is maintained. The catalyst is stable throughout the experiment (40 hours).

Table 1. The dependence of conversion (X), selectivity (S) of ODE on pressure over MoVTeNbO_x catalyst.

Pressure, atm	X (C ₂ H ₆), %	X (O ₂), %	Oxygen consumption, mol.%		S, %		Y, g(C ₂ H ₄)/h ⁻¹ kg ⁻¹ _{cat}
			C ₂ H ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	CO ₂	
1	1	1	100	0	100	0	12
20	6	9	90	10	97	3	40
40	7	10	84	16	95	5	75
60	9	14	82	18	94	5	172
80	11	18	77	23	92	8	214
90	13	21	72	28	90	10	252
100	15	26	68	32	88	12	288

(T = 280 °C, P = 1 atm, v=1600 h⁻¹, C₂H₆:O₂=75:25; P=20–100 atm, C₂H₆:O₂:N₂=31:23:46, v=1000-2400 h⁻¹).

References:

1. J. M. López-Nieto, P. Botella, P. Concepción, et al., Catal. Today, 2004, **91–92**, 241.
2. I.I. Mishanin, V.I. Bogdan, Medeleev Commun., 2019, **29**.

OR-29

SUPERCRITICAL CO₂ AND CARBON DIOXIDE CONTAINING BINARY MIXTURES. THERMODYNAMIC AND TRANSPORT PROPERTIES AND NEW TECHNOLOGICAL APPLICATIONS-REVIEW

Abdulagatov I.M.^{1,2}, Polikhronidi N.G.¹, Batyrova R.G.¹

¹*Institute of Physics of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Dagestan, Russian Federation*

²*Dagestan State University, Makhachkala, Dagestan, Russian Federation*

e-mail: ilmutdina@gmail.com

Carbon dioxide is one of the important natural fluids (second least expensive solvent after water) and is widely used in various commercial and industrial applications. The remarkable anomalous thermodynamic and transport properties (see Figs. 1 to 3) of supercritical CO₂ and CO₂ containing binary mixtures are widely used in industry. During the past years, interest in using CO₂ has increased because of its advantageous thermodynamic and transport properties in supercritical conditions and its environmental impact (see Figs. 1 to 3). The purpose of the presentation is to assess the available information so as to obtain a general procedure for dealing with the critical enhancement of the thermodynamic and transport properties of supercritical CO₂ and CO₂ containing binary mixtures for practical and scientific applications. The present review provides comprehensive analysis of the thermodynamic and transport properties of supercritical carbon dioxide and CO₂ containing binary mixtures (experiment and theory) and their various technological and scientific applications in different natural and industrial processes. The available information for the thermodynamic and transport properties (experiment and theory) enhancement (anomaly) of supercritical carbon and SC CO₂ + solute mixtures is comprehensively reviewed. The effect of long-range order parameter fluctuations on the thermodynamic and transport properties of supercritical fluids (SC CO₂) will be discussed. Simplified scaling type equation based on mode -coupling theory of critical dynamics with two critical amplitudes and one cutoff wave number as fluid-specific parameters was used to accurately predict of the transport properties of supercritical carbon dioxide. The recommended values of the specific parameters

(asymptotic critical amplitudes) of the carbon dioxide for practical (prediction of the thermodynamic and transport properties of the supercritical CO₂ for technological applications) and scientific use were provided. The role of the critical line shapes of the carbon dioxide containing binary mixture (SC CO₂+solvent) in determination of the critical behavior of the mixture near the critical point of pure supercritical solvent (CO₂) is discussing. The Krichevskii parameter concept for a description of thermodynamic behavior of dilute near-critical SC CO₂+solute mixtures also is discussing. The structural and thermodynamic properties of the carbon dioxide containing binary mixtures near the critical point of pure solvent (CO₂) were calculated.

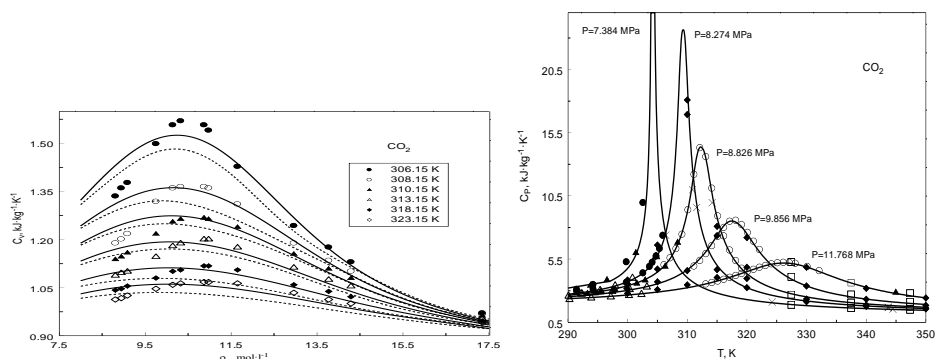


Fig. 1. Measured and calculated isochoric (left) and isobaric (right) heat capacities of CO₂ as a function of density and temperature in the supercritical region. Symbols are reported data; Solid lines are calculated from crossover model; Dashed lines are calculated from reference EOS (REFPROP,NIST).

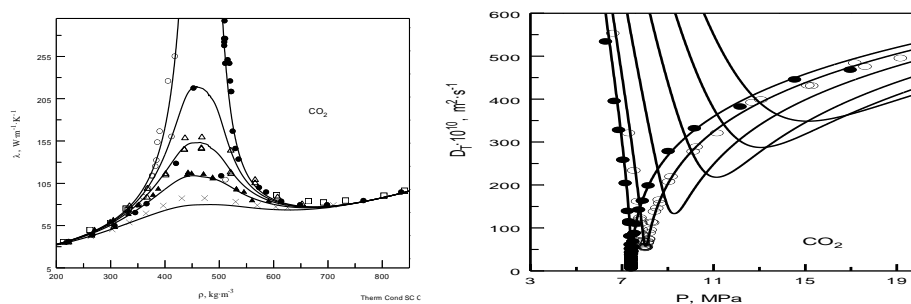


Fig. 2. Measured and calculated thermal conductivities (left) and thermal diffusivities (right) of CO₂ along the supercritical isotherms and isobars as a function of density (left) and pressure (right). Symbols are reported data from NIST/TRC DATA BASE; Solid curves are calculated from reference correlation by (REFPROP, NIST).

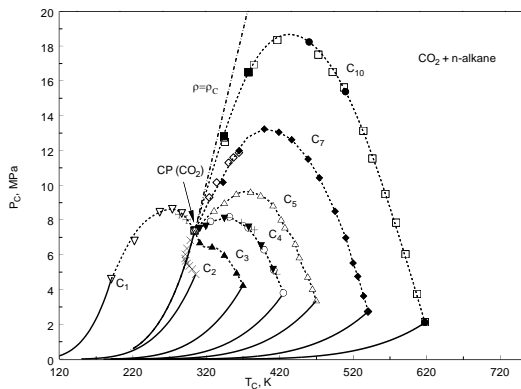


Fig. 3. Critical curve data for series of binary CO_2+n -alkane mixtures in $P_C - T_C$ projection.

This work was supported by Russian Foundation of Basic Research (RFBR) grants № 19-08-00056 and № 18-08-00500.

ХРОМАТОДЕСОРБЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ В УСЛОВИЯХ ДИНАМИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДОЙ

Платонов И.А.¹, Павлова Л.В.¹, Брыксин А.С.¹, Лабаев М.Ю.¹, Платонова Т.В.²

¹*Самарский национальный исследовательский университет им.*

Академика С.П. Королева, г. Самара

²*ФБУ «Самарский Центр стандартизации и метрологии»*

e-mail: pia@ssau.ru

В настоящее время актуальным является вопрос контроля содержания веществ в системах, эксплуатируемых в экстремальных условиях, например при повышенных давлениях и температурах. Одним из способов введения внутреннего стандарта в систему для относительной оценки концентрации других веществ являются хроматодесорбционные системы, представляющие из себя матрицу с внедренным индикаторным веществом, которое десорбируется в нормированных концентрациях [1-2].

Целью настоящей работы являлась разработка способа получения и тестирование хроматодесорбционных систем (ХДС) для использования в жидких средах в экстремальных условиях.

В качестве матрицы при создании ХДС были выбраны полимерные материалы на основе эпоксидных смол. В качестве анализа использовались бензойная и стеариновая кислоты. Тестирование полученных ХДС осуществлялось в реакторе при повышенном давлении 5 – 20 МПа, в диапазоне температур 50-230°C в статических и динамических условиях. В качестве экстрагента использовалась вода. Установлены наиболее оптимальные условия получения стандартных водных сред при различных условиях эксплуатации. Качественный и количественный контроль извлечения анализов проводился методами хромато-масс-спектрометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии, в результате чего были получены экспериментальные кривые десорбции водорастворимых анализов из монолитного полимерного композиционного материала ХДС.

В результате проделанной работы установлено, что аналит многократно извлекается из матрицы в нормированном количестве.

Данные системы могут использоваться в экстремальных условиях (повышенных давлении и температуре), где требуется постоянный контроль либо направления потока жидкости, либо для введения внутреннего стандарта в систему при поточном контроле продукции.

Список использованных источников

1. Платонов И.А., Родинков О.В., Горбачева А.Р., Москвин Л.Н., Колесниченко И.Н. Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73. №2. С. 83-105. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0044450218020019>.
2. Колесниченко И. Н., Платонов И. А., Новикова Е. А., Муханова И. М. Сорбционные и хроматографические процессы. 2017 Т. 17. № 3. С. 378-387. DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2017.17/391>.

OR-30

**CHROMATODESORPTION SYSTEMS UNDER CONDITIONS OF
DYNAMIC EXTRACTION WITH SUBCRITICAL WATER**

Platonov I.A.¹, Pavlova L.V.¹, Bryksin A.S.¹, Labaev M.Yu.¹, Platonova T.V.²

¹*Samara University*

² *FBD "Samara Center for Standardization and Metrology"*

e-mail: pia@ssau.ru

Currently, the issue of controlling the content of substances in systems operated under extreme conditions, for example, at elevated pressures and temperatures, is relevant. One of the methods for introducing an internal standard into the system for a relative assessment of the concentration of other substances is chromatodesorption systems, which is a matrix with an embedded indicator substance that is desorbed at normalized concentrations [1-2].

The purpose of this work was to develop a method for the production and testing of chromatodesorption systems (CDS) for use in liquids under extreme conditions.

Polymers based on epoxy resins were chosen as the matrix for creating the CDS. Benzoic and stearic acids were used as an analyte. The obtained CDS were tested in a reactor under an elevated pressure of 5–20 MPa, at 50–230 °C under static and dynamic conditions. Water was used as an extractant. The most optimal conditions for obtaining standard water solutions under various operating conditions have been established. Qualitative and quantitative control of the extraction of analytes was carried out by chromatography-mass spectrometry and high-performance liquid chromatography. Experimental desorption curves for water-soluble analytes from monolithic polymer composite material CDS were obtained.

We established that the analyte can be repeatedly extracted from the matrix in normalized amounts.

These systems can be used in extreme conditions (under elevated pressure and temperature), where required the constant monitoring, either for the direction of flow

of the fluid, or to ensure an internal standard in the system for in-line monitoring of products.

References:

1. Platonov I.A., Rodinkov, O.V., Gorbacheva A.R., Moskvin L.N., Kolesnichenko I.N. Journal of Analytical Chemistry. 2018. V. 73. №2. pp. 83-105. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0044450218020019>.

2. Kolesnichenko I. N., Platonov I. A., Novikova E. A., Mukhanova I. M. Sorption and chromatographic processes. 2017 V. 17. No. 3. pp. 378-387. DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2017.17/391>.

УД-31

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ
МОНОКРИСТАЛЛОВ ТОПАЗА, ИХ СТРУКТУРНО-
МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И СВОЙСТВА**

Балицкий В.С., Балицкая Л.В., Шаповалов Ю.Б., Бондаренко Г.В., Сеткова Т.В.,

Бубликова Т.М.

ИЭМ РАН, Черноголовка,

balvlad@iem.ac.ru

Топаз издревле является одним из популярнейших драгоценных камней. Его монокристаллы из камерных и редкометальных пегматитов и гидротермальных жил часто характеризуются высокой степенью совершенства и разнообразием окрасок. Вместе с тем, топаз остается одним из немногих драгоценных камней, для которых до настоящего времени не разработаны методы искусственного выращивания. В связи с решением этой проблемы нами были экспериментально изучены стабильность и изотермические реакции топаза и других минералов с водными растворами KF и HF (концентрация от 10^{-4} до 10^{-1} м и от 0 до 1,0 м, соответственно) при температурах 300-600 °С и давлении 100 МПа. Одновременно исследовали особенности переноса кремнезема и глинозема в термоградиентных условиях во фторидных, хлоридных и щелочных растворах при температурах 500-780 °С и давлениях 40-150 МПа с целью выяснения возможности роста в таких условиях монокристаллов топаза.

Установлено, что для стабильности топаза в указанных реакциях растворы должны иметь высокую концентрацию HF ($3 \cdot 10^{-3}$ - $8 \cdot 10^{-1}$ м) и низкую концентрацию KF ($< 7 \cdot 10^{-3}$ м). С повышением температуры от 300 до 600 °С поле стабильности топаза на диаграмме $\lg(m_{\text{HF}}) - \lg(m_{\text{KF}})$ сужается и смещается в область более высоких концентраций HF. При отдельном и/или совместном растворении кварца, топаза и корунда перенос кремнезема и глинозема в условиях прямого температурного градиента может быть как одно-, так и разнонаправленным и зависит от термобарических параметров и состава

растворов, которыми определяется знак температурного коэффициента растворимости указанных минералов.

С учетом полученных данных, впервые разработан надежный метод выращивания монокристаллов топаза на затравку с использованием автоклавов, изготовленных из Cr-Ni сплава ЭИ 437Б при температурах 500 – 780 °С из низкоплотных фторидных растворов. Кристаллы при дневном свете либо бесцветны, либо имеют светло-зелёную и голубую окраску (рис. 1, рис. 2а). При электрическом освещении кристаллы меняют ее на розовую (рис. 2б). Ультрафиолетовый свет вызывает у кристаллов топаза ярко-красную флуоресценцию (рис. 2в), вызванную присутствием примеси хрома, поступающего в раствор при частичной коррозии стенок автоклава. Максимальной скоростью роста Cr-содержащего топаза (до 0,2 мм/сутки) обладает грань пинакоида [001]. Изначально бесцветные кристаллы под воздействием ионизирующего γ -облучения (доза 6 Мегарад, источник ^{60}Co), подобно природному топазу, окрашиваются в красновато-коричневый цвет, который после отжига при 250 – 300 °С изменяется на голубой.

Дальнейшее усовершенствование разработанного метода может привести к созданию промышленной технологии выращивания синтетического топаза.



Рис. 1. Внешняя морфология монокристаллов Cr-содержащего топаза, выращенного в сверхкритических водно-фторидных растворах.

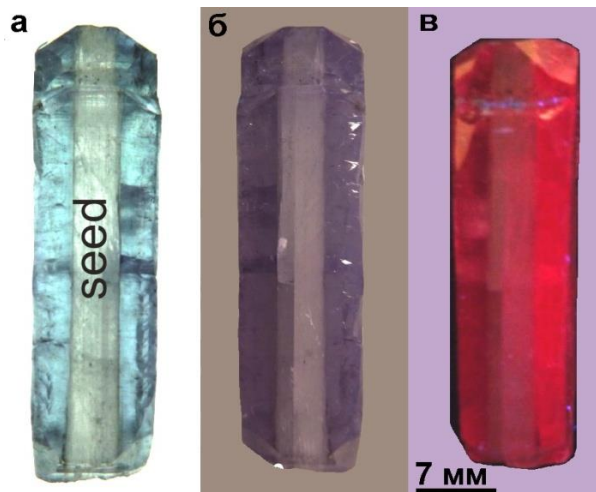


Рис. 2. Окраска синтетического Gr-содержащего топаза при дневном (а), электрическом (б) и ультрафиолетовом (в) освещении.

OR-31

**EXPERIMENTAL STUDY OF THE CONDITIONS OF THE FORMATION
OF TOPAZA SINGLE CRYSTALS, THEIR STRUCTURAL AND
MORPHOLOGICAL FEATURES AND PROPERTIES**

Balitsky V.S., Balitskaya L.V., Shapovalov Yu.B., Bondarenko G.V., Setkova T.V.,

Bublikova T.M.

IEM RAS, Chernogolovka,

balvlad@iem.ac.ru

Topaz is one of the most popular gems. Its monocrystals from chamber and rare metal pegmatites and hydrothermal veins are often characterized by a high degree of perfection and a variety of colors. However, topaz remains one of the few gems for which artificial growth methods have not yet been developed. In connection with the solution of this problem, we experimentally studied the stability and isothermal reactions of topaz and other minerals with aqueous solutions of KF and HF (concentrations from 10^{-4} to 10 m and from 0 to 1.0 m, respectively) at temperatures of 300–600 °C and pressure of 100 MPa. At the same time, the features of the transfer of silica and alumina under thermogradient conditions in fluoride, chloride and alkaline solutions at temperatures of 500-780 °C and pressures of 40-150 MPa were investigated in order to determine the possibility of growth of single crystals of topaz under such conditions.

It is established that for the stability of topaz in the indicated reactions, the solutions should have a high concentration of HF ($3 \cdot 10^{-3}$ - $8 \cdot 10^{-1}$ m) and a low concentration of KF ($< 7 \cdot 10^{-3}$ m). As the temperature rises from 300 to 600 °C, the stability field of topaz on the $\lg(\text{mHF}) - \lg(\text{mKF})$ diagram shrinks and shifts to higher HF concentrations. In the case of separate and / or joint dissolution of quartz, topaz and corundum, the transfer of silica and alumina under the conditions of a direct temperature gradient can be either single or multidirectional and depends on the temperature and pressure parameters and the composition of the solutions, which determine the sign of the temperature coefficient of solubility of these minerals.

Taking into account the obtained data, for the first time a reliable method was developed for growing single crystals of topaz on seed using autoclaves made of Cr-Ni alloy EI 437B at temperatures of 500-780 °C from low-density fluoride solutions. The crystals in daylight are either colorless or have a light green and blue color (Fig. 1, Fig. 2a). With electric lighting, the crystals change it to pink (Fig. 2b). Ultraviolet light causes bright red fluorescence in topaz crystals (Fig. 2c), caused by the presence of an admixture of chromium, which enters the solution during partial corrosion of the autoclave walls. The maximum growth rate of Cr-containing topaz (up to 0.2 mm / day) has the pinacoid face [001]. Initially, colorless crystals under the influence of ionizing gamma irradiation (dose 6 Megarad, ^{60}Co source), like natural topaz, are colored in a reddish-brown color, which after annealing at 250 - 300 °C changes to blue.

Further improvement of the developed method can lead to the creation of an industrial technology for the production of synthetic topaz.



Fig. 1. External morphology of topaz single crystals grown in supercritical water-fluoride solutions.

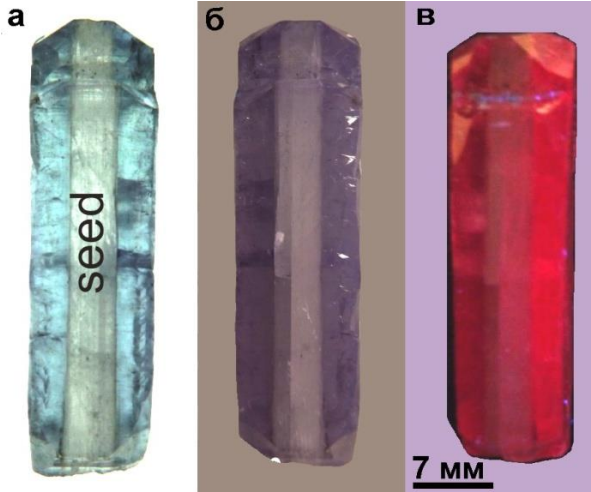


Fig. 2. Coloring of synthetic Gr-containing topaz in daylight (a), electrical (b) and ultraviolet (c) illumination.

**РАСТВОРИМОСТЬ ИОДА В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ
ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА**

А.Д.Ивахнов, Т.Э.Скребец

Северный (Арктический) федеральный университет

имени М.В.Ломоносова

ivahnov-tema@yandex.ru

Несмотря на малые объёмы получения иода (мировое производство примерно 10000 т/год), он имеет особое значение для народного хозяйства [1]. Для создания эффективной технологии экстракционного выделения иода с применением в качестве экстрагента диоксида углерода необходимо обладать данными о растворимости иода в СК CO₂ и её зависимости от параметров состояния экстрагента. В литературе приводятся отрывочные данные о растворимости иода в сверхкритических флюидах [2,3], в то время как растворимость иода в субкритической углекислоте практически не исследована.

Растворимость иода определена динамическим методом с использованием аналитической экстракционной установки MV-10ASFE (Waters, США). Количество иода определяли иодометрически, количество CO₂ исходя из условий работы насоса.

Общая относительная погрешность определения растворимости иода в диоксиде углерода составила 4,3%.

Измерению растворимости иода в диоксиде углерода предшествовало установление критических параметров проведения экстракции (скорости подачи CO₂, степень заполнения экстракционной ячейки).

Таблица. Растворимость иода в диоксиде углерода, $Y \cdot 10^3$

Давление, атм.	Температура, °С						
	20	30	40	50	60	70	80
60	0,122	0,130	0,140	0,155	0,202	0,214	0,238
80	0,125	0,160	0,165	0,192	0,220	0,242	0,251
100	0,126	0,168	0,210	0,252	0,294	0,336	0,378
150	0,127	0,169	0,229	0,316	0,404	0,491	0,578
200	0,128	0,172	0,230	0,353	0,474	0,597	0,719
250	0,128	0,180	0,237	0,423	0,609	0,796	0,981
300	0,146	0,220	0,360	0,567	0,776	0,983	1,191
350	0,214	0,415	0,616	0,817	1,019	1,220	1,420

Из представленных в таблице данных следует, что растворимость иода при увеличении температуры и давления возрастает. Мольная доля иода (Y) в насыщенном растворе при 20 °С и 60 - 350 атм достигала $1,2 - 2,14 \cdot 10^{-4}$, что соответствует массовой концентрации 0,035 - 0,062%, что в 2,2 - 3,9 превышает растворимость иода в воде при данной температуре [4]. Таким образом, очевидна возможность экстракционного выделения иода из природных вод экстракцией жидким диоксидом углерода. Растворимость иода при 350 атм и 70 – 80 °С достигает 0,35 – 0,40%, что делает возможным очистку иод-пасты от минеральных примесей.

С увеличением давления градиент растворимости иода по температуре значительно увеличивается, причём изобары выравниваются. При давлении 350 атм изобара растворимости иода представляет собой прямую ($R^2 = 1$).

Полученные в настоящей работе результаты хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными для температур 40 и 50 °С [3], расхождение в сопоставляемых экспериментальных данных не выходят за пределы предполагаемой суммарной погрешности результатов измерений. Хорошее совпадение полученных авторами данных с литературными данными

для узкого диапазона температур служит подтверждением корректности поставленных в работе экспериментов и достоверности результатов для температур от 20 до 80 °С.

Исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП НО "Арктика" Северного (Арктического) федерального университета при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-44-292002 р_мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ксензенко В.И., Стаснневич Д.С. Химия и технология брома, иода и их соединений. – М.: «Химия». 1995. – 432 с.
2. Fernandez, D., Fernandez-Prini, R. Solubility of solid iodine in nearcritical fluid xenon. Journal Chemistry Thermodynamics. 1992. V. 24, P. 377-386.
3. Fang, R-B., Zhang, S-H., Zhang, W-H. Determination of solubilities of iodine and sulfur in supercritical CO₂ using chromatographic retention method. Chemical journal of Chinese universities. 1997. V.18. P. 869-872.
4. Резников, А.А. Методы анализа природных вод. - М.: Рипол Классик. 2013. – 494 с.

OR-32

**SOLUBILITY OF THE IODINE IN SUB- AND SUPERCRITICAL CARBON
DIOXIDE**

A.D. Ivakhnov, T.E. Skrebets

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov

ivahnov-tema@yandex.ru

Despite small volumes of receiving an iodine (world production about 10000 tons/year), it is of particular importance for the national economy [1]. For creation of effective technology of an iodine extraction with carbon dioxide as extragent it is necessary to possess data on solubility of an iodine in supercritical CO₂ and its dependence on extragent state parameters. In literature there are sketchy data on solubility of an iodine in supercritical fluids [2,3] while the solubility of an iodine in subcritical carbonic acid is almost not investigated.

The solubility of an iodine is determined by a dynamic method with use of the analytical extraction installation MV-10ASFE (Waters, the USA). The quantity of an iodine was defined iodometrically, the quantity of CO₂ was calculated from operating conditions of the pump.

The general relative accuracy of determination of solubility of an iodine in carbon dioxide was 4.3%.

Before the measurement of solubility of an iodine in carbon dioxide feed rates of CO₂, degree of fullness of an extraction cell were determined.

Solubility of an iodine in carbon dioxide, $Y * 10^3$

Pressure, at	Temperature, °C						
	20	30	40	50	60	70	80
60	0,122	0,130	0,140	0,155	0,202	0,214	0,238
80	0,125	0,160	0,165	0,192	0,220	0,242	0,251
100	0,126	0,168	0,210	0,252	0,294	0,336	0,378
150	0,127	0,169	0,229	0,316	0,404	0,491	0,578
200	0,128	0,172	0,230	0,353	0,474	0,597	0,719
250	0,128	0,180	0,237	0,423	0,609	0,796	0,981
300	0,146	0,220	0,360	0,567	0,776	0,983	1,191
350	0,214	0,415	0,616	0,817	1,019	1,220	1,420

Data presented at the table show that the solubility of an iodine increases if temperature and pressure increase. The mole fraction of an iodine (Y) in a saturated solution at 20 °C and 60 - 350 atm reached $1.2 - 2.14 \cdot 10^{-4}$ that corresponds to mass concentration of 0.035 - 0.062% that in 2,2 – 3,9 times exceeds solubility of an iodine in water at this temperature [4]. Thus, the possibility of an iodine extraction from natural waters by liquid carbon dioxide is obvious. The solubility of an iodine at 350 atm and 70 - 80 °C reaches 0.35 - 0.40% that does possible cleaning an iodine paste from mineral impurity.

With increase of pressure the temperature gradient of solubility of an iodine considerably increases, and isobars are leveled. With a pressure of 350 atm an isobar of solubility of an iodine represents direct ($R^2 = 1$).

The results received in the real work well coordinate with the data which are available in literature for temperatures 40 and 50°C [3], a divergence in the compared experimental data does not go beyond an estimated total error of observed data. Good coincidence of the data with literary data obtained by authors for narrow temperature range serves as confirmation of correctness of the experiments put in work and reliability of results for temperatures from 20 to 80 °C.

This work was carried out using the equipment of CCU RO Arktika NArFU with assistance of the Russian Fundation for Basic Reseach (grant No. 18-44-292002 p_mk).

REFERENCES

1. Ksenzenko V.I., Stasnnevich D.S. Chemistry and technology of bromine, iodine and their connections. – M.: "Chemistry". 1995. – 432 pages.
2. Fernandez, D., Fernandez-Prini, R. Solubility of solid iodine in nearcritical fluid xenon. Journal Chemistry Thermodynamics. 1992. V. 24, P. 377-386.
3. Fang, R-B., Zhang, S-H., Zhang, W-H. Determination of solubilities of iodine and sulfur in supercritical CO₂ using chromatographic retention method. Chemical journal of Chinese universities. 1997. V.18. P. 869-872.
4. Reznikov, A.A. Methods of the analysis of natural waters. - M.: Ripol Klassik. 2013. – 494 pages.

УД-33

ДВУХФАЗНАЯ ИЕРАРХИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ ФЛЮИДА В ОКРЕСТНОСТИ И ДАЛЕКО ОТ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

Баталин О.Ю., Вафина Н.Г.

Институт проблем нефти и газа РАН, Москва

oleg_batalin@mail.ru

В критической области флюид сильно неоднороден, причем его структура сохраняется самоподобной на всех уровнях пространственного масштаба. Вне критической области жидкость вполне однородна, что дало основу для упрощений и построения уравнений состояния, позволяющих с высокой точностью рассчитывать паро-жидкостное равновесие. Целью работы является создание хорошо определенной иерархической модели, правильно описывающей флюид в той и другой областях. В рассматриваемой модели масштабная инвариантность возникает естественным образом в некотором пределе.

При приближении к критической точке свойства фаз сближаются. Поверхностное натяжение быстро падает до нуля, из-за чего возникает возможность каплям жидкости образовываться в зоне газовой фазы, пузырькам газа – в жидкой фазе. При приближении к критической точке линейные размеры “капель жидкости” и “пузырьков газа” растут. Пузырьки газа и капли жидкости не только перемешаны по пространству, но и иерархически вложены друг в друга. Внутри каждой капли имеются пузырьки газа меньшего размера, а внутри каждого пузырька - капли жидкости, причем, данная ситуация повторяется на всех уровнях масштаба. Исходя из этой картины, всю сложную структуру флюида мы сведем к рассмотрению только двух фаз/объектов, “капель” и “пузырьков”. Назовем данную модель “двухфазной иерархической моделью” (ТРНМ). На ее основе будем исследовать, как возникает упорядоченность на каждом масштабном уровне. Начальным приближением будет флюид, состоящий из реальных молекул (нулевой уровень масштаба). Система из смеси микропузырьков и микрокапель (состоящих из молекул) будет соответствовать первому уровню масштаба. В

системе второго уровня “микропузырьки” и “микрокапли” уже не составлены из молекул непосредственно – они образованы из “микропузырьков” и “микрокапель” предыдущего масштабного уровня. Аналогичным образом составляется система n -го уровня масштаба. Уравнения для ТРНМ-модели получаются из рассмотрения моделей Изинга, иерархически повторяющейся на разных масштабах. Согласование флюидных систем разных уровней производится путем переопределения энергий взаимодействия микрокапель и микропузырьков (“суперкубов”) соседних уровней: энергии $n+1$ уровня рассчитываются по известным энергиям n -го уровня.

Расчеты фазового поведения самосогласованной иерархической системы суперкубов показали, как эволюционирует структура неоднородности каждого уровня. Показано последовательное смещение критической точки в сторону меньшей температуры при учете неоднородностей $n+1$ уровня масштаба. Для чистых веществ рассчитана полная величина смещения критической температуры, показано соответствие экспериментальным данным. Как и следовало ожидать, при приближении к критической точке размер неоднородностей быстро растет, при этом, однако, в той или иной степени проявляются все другие уровни масштаба. Выявлено различие в поведении неоднородностей в случаях приближения к критической точке со стороны низких и со стороны высоких температур. Рассчитаны значения критических индексов. Индекс ВЕТА получается равным 0.3212 (как известно, точное значение есть 0.326419). При молекулярно-динамическом моделировании жидкости с потенциалом Леннарда-Джонса, в узкой области плотностей при давлениях выше критического обнаружено наличие “мезофазы”, не вполне понятной природы [1]. Наша модель дает объяснение данного феномена.

Возможно, обобщение теории на случай смесей, состоящих из молекул разной формы с разными типами межмолекулярного взаимодействия. Выбрав в качестве нулевого приближения решеточную модель жидкости (hole group-contribution model) [2], путем соответствующей настройки над ней ТРНМ, были рассчитаны бинарные и тройные смеси, составленные из метана, этана и пропана.

Рассчитаны критические локусы. Сравнение результатов расчетов с фактическими данными демонстрирует хорошее соответствие.

Исследования проводились в рамках работ по теме АААА-А19-119013190038-2.

1. Heyes D.M., Woodcock L.V. Critical and supercritical properties of Lennard–Jones fluids. *Fluid Phase Equilibria*. 2013, V. 356, P.301-308.

2. Smirnova N.A., Victorov A.I. Thermodynamic properties of pure fluids and solutions from the hole group-contribution model. *Fluid Phase Equilibria*. 1987, V. 34, P.235-262.

OR-33

**TWO-PHASE HIERARHICAL MODEL OF FLUID PHASE BEHAVIOR IN
THE VACINITY AND FAR FROM THE CRITICAL POINT**

Batalin O.Yu., Vafina N.G.

Oil and Gas research Institute, Moscow

oleg_batalin@mail.ru

In the critical region, the fluid is highly inhomogeneous, and its structure remains self-similar at all levels of spatial scale. Outside the critical region, the fluid is completely homogeneous, which provided the basis for simplifying and constructing equations of state, which allow calculating vapor-liquid equilibrium with high accuracy. The aim of the work is to create a well-defined hierarchical model that correctly describes the fluid in both areas. In the model under consideration, scale invariance arises naturally in the limiting case.

When approaching the critical point, the properties of the phases become similar. Surface tension decreases rapidly to zero. It becomes possible for liquid droplets to occur in the gas phase, and gas bubbles to occur in the liquid phase. When approaching the critical point, the diameters of the “liquid droplets” and “gas bubbles” grow. Gas bubbles and liquid droplets are not only spatially mixed, but also hierarchically placed into each other. Inside each drop there are gas bubbles, and inside each bubble there are liquid drops. Moreover, this situation is repeated at all levels of scale. Based on this picture, we reduce the entire complex structure of the fluid to consideration of only two phases, “droplets” and “bubbles”. Let's call this model the “two-phase hierarchical model” (TPHM). On this basis, we will explore how orderliness occurs at each scale level. For the initial approximation, we take the fluid, consisting of real molecules (zero scale). A system composed of a mixture of microbubbles and microdroplets will correspond to the first scale level. In the system of the second level of scale, “microbubbles” and “microdroplets” no longer consist of molecules directly - they are formed from “microbubbles” and “microdroplets” of the first scale level. The system of the n-th scale level is constructed in a similar way. The system of equations for TPHM is obtained from consideration of the hierarchically repeating Ising models. The coordination of fluid systems of different levels is performed by redefining the

interaction energies of microdroplets and microbubbles (“supercubes”) of neighboring levels: the energies of $n + 1$ level are calculated from the known energies of the n level.

For the self-consistent supercube system, the evolution of the heterogeneity structure of each level was calculated. A consecutive shift of the critical point towards a lower temperature is found when taking into account inhomogeneities of the $n+1$ scale level. For a number of pure substances, the value of the total shift of the critical temperature was calculated, and the agreement with the experimental data was shown. As expected, when approaching a critical point, the size of inhomogeneities quickly grows. At the same time, it was also found that the heterogeneities of all other scale levels remain. There is a difference in the behavior of inhomogeneities in cases of approaching the critical point from the side of low and from the side of high temperatures. Critical indices for the self-consistent system of “supercubes” are obtained. The BETA index is equal to 0.3212 (as is known the exact value is 0.326419). In MD simulation of a fluid with a Lennard-Jones potential [1], at pressures above the critical pressure and in a narrow density band, the presence of a “mesophase” was detected, the nature of which remains unclear. Our model gives an explanation of this phenomenon.

It is possible to generalize the theory to the case of mixtures consisting of molecules of different shapes and different types of intermolecular interaction. Choosing a lattice model of a fluid [2] (hole group-contribution model) as a zero approximation, using TPHM as a superstructure above it, binary and ternary mixtures composed of methane, ethane and propane were calculated. For these mixtures, phase diagrams and critical loci were calculated. The comparison of the obtained results with actual data demonstrates good agreement.

The works were carried out according to the project AAAA-A19-119013190038-2.

1. Heyes D.M., Woodcock L.V. Critical and supercritical properties of Lennard–Jones fluids. *Fluid Phase Equilibria*. 2013, V. 356, P.301-308.
2. Smirnova N.A., Victorov A.I. Thermodynamic properties of pure fluids and solutions from the hole group-contribution model. *Fluid Phase Equilibria*. 1987, V. 34, P.235-262.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ: ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ
РОССИЙСКИХ УЧЕНЫХ**

И.М.Абдулагатов,^{1,2} П.В. Скрипов³

¹*Дагестанский Государственный Университет, Махачкала, Дагестан, Россия*

²*Институт Проблем Геотермии РАН, Махачкала, Дагестан, Россия*

³*Институт Теплофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

pavel-skripov@bk.ru

Обзор посвящен экспериментальному изучению термодинамических и транспортных свойств до- и сверхкритических флюидов, проведенному в России, и оценке его влияния на развитие современной теории фазовых переходов и критических явлений. Особое внимание уделено первым экспериментам по исследованию критического поведения изохорной теплоемкости и теплопроводности, проведенным российскими учеными, коренным образом изменившим классические представления о природе критических и сверхкритических явлений. Подробно обсуждена ключевая роль изохорной теплоемкости в изучении критических явлений и, в частности, первых экспериментов, выполненных в окрестности критической точки. Проанализированы классическая и неклассическая (скейлинг) теории изохорной теплоемкости, их роль для фундаментальных научных исследований в области критических и сверхкритических явлений. Подробно рассмотрены вопросы о связи изохорной теплоемкости (критических амплитуд и критического показателя) с фундаментальными величинами и соотношениями теории критических явлений. Подчеркнута особая роль изохорной теплоемкости в разработке теории «завершенного» скейлинга. Показано, как новые фундаментальные эксперименты по изохорной теплоемкости изменили наши представления о вкладе давления насыщенных паров и химического потенциала в расходимость двухфазной теплоемкости в критической точке и способствовали выявлению природы асимметрии кривой сосуществования. В

обзоре будет продемонстрирована взаимосвязь фундаментальных знаний о термодинамических и транспортных свойствах флюидов с выбором путей совершенствования основ сверхкритических флюидных технологий. В частности, будут установлены границы области параметров состояния в P - T и ρ - T плоскостях вблизи критической точки, где влияние критических флуктуаций на поведение термодинамических и транспортных свойств является существенным. Этот результат важен для практических приложений сверхкритических флюидов.

Рассмотрены пионерские работы по исследованию теплопроводности и изохорной теплоемкости воды, двуокиси углерода и аммиака вблизи критической точки, а также работы по теплообмену в условиях естественной конвекции двуокиси углерода и шестифтористой серы при до- и сверхкритических параметрах вещества. Анализ современного состояния исследований теплообмена в условиях вынужденной конвекции сверхкритического теплоносителя выполнен в работе [1]. Многообразие факторов, влияющих на чистоту эксперимента в окрестности критической точки, вылилось в многолетнюю дискуссию о наличии/отсутствии пика коэффициента теплопроводности в ближней закритической области. Ее итогом стало принятие коррекции табличных стандартов коэффициентов переноса воды и двуокиси углерода. Вследствие коррекции, значения числа Прандтля в критической области оказались существенно (до двух и более раз) снижены. В опытах с аммиаком обращено внимание на то обстоятельство, что немонотонность хода кривой теплопроводности в окрестности критической изохоры прослеживается весьма далеко от критической точки, на удалении в сто градусов. Выяснение конкретных механизмов, передающих влияние критической точки на существенном удалении от неё, отнесено Д.Ю. Ивановым [2] к ключевым вопросам, определяющим понимание природы критических явлений. В отличие от результатов по теплопроводности сверхкритических флюидов, пик значений коэффициента теплоотдачи на закритических изотермах регистрировался практически всеми исследователями. Его

существование традиционно связывается с явлениями повышения теплоемкости и конвективной подвижности среды.

Обсуждение в заключительной части обзора данных импульсных измерений показало, что буквально первое изменение условий опыта (традиционно, стационарных) привело к изменению сути результатов [3]. Очевидно, присуждением Кеннету Вильсону Нобелевской премии и принятием новых табличных стандартов коэффициентов переноса точка в изучении теплофизики критических явлений не поставлена: изучаемый объект оказался сложнее, чем представлялось изначально.

[1] Курганов В.А., Зейгарник Ю.А., Яньков Г.Г., Маслакова И.В. Теплообмен и сопротивление в трубах при сверхкритических давлениях теплоносителя: итоги научных исследований и практические рекомендации. М.: ОИВТ РАН, 2018. 304 с.

[2] Иванов Д.Ю. Критическое поведение неидеализированных систем. М.: Физматлит, 2003. 248 с.

[3] Rutin S.B., Skripov P.V. 7th Rostocker Int. Conf. THERMAM2018 / Eds. Egon Hassel & Javid Safarov. Rostock, Germany. 2018. Book of abstracts. Keynote presentations. P. 17.

**THERMODYNAMIC AND TRANSPORT PROPERTIES OF
SUPERCRITICAL FLUIDS: A REVIEW OF RESEARCHES OF RUSSIAN
SCIENTISTS**

I.M. Abdulagatov,^{1,2} P.V. Skripov³

¹ *Dagestan State University, Makhachkala, Dagestan, Russia*

² *Institute of Geothermal Problems RAS, Makhachkala, Dagestan, Russia*

³ *Institute of Thermal Physics UB RAS, Ekaterinburg, Russia*

pavel-skripov@bk.ru

The review is devoted to the experimental study of the thermodynamic and transport properties of sub- and supercritical fluids, performed in Russia, and the assessment of its influence on the development of the modern theory of phase transitions and critical phenomena. Particular attention is paid to the pioneering experiments to study the critical behavior of the isochoric heat capacity and thermal conductivity, carried out by Russian scientists, which radically changed the classical understanding of the nature of critical and supercritical phenomena. The key role of the isochoric heat capacity in the study of critical phenomena and, in particular, the first experiments carried out in the vicinity of the critical point was discussed in detail. The classical and non-classical (scaling) theory of isochoric heat capacity, their role for fundamental scientific research in the field of critical and supercritical phenomena are analyzed. The questions of the relationship between the isochoric heat capacity (critical amplitudes and critical exponent) with fundamental variables and relations of the theory of critical phenomena are considered in detail. The special role of isochoric heat capacity in the development of the theory of "complete" scaling is emphasized. It is shown how new fundamental experiments on isochoric heat capacity changed our understanding of the contribution of saturated vapor pressure and chemical potential to the divergence of two-phase heat capacity at the critical point and contributed to identifying the nature of the asymmetry of the coexistence curve. The review will demonstrate the relationship of the fundamental knowledge of the thermodynamic and transport properties of fluids with the choice of ways to

improve the basics of supercritical fluid technologies. In particular, the boundaries of the region of state parameters in the $P - T$ and $\rho - T$ planes near the critical point will be established, where the influence of critical fluctuations on the behavior of the thermodynamic and transport properties is essential. This result is important for practical applications of supercritical fluids.

Pioneering studies of the thermal conductivity and isochoric heat capacity of water, carbon dioxide and ammonia near the critical point, as well as studies on heat transfer under conditions of natural convection of carbon dioxide and sulfur hexafluoride with subcritical and supercritical parameters of the substance are considered. Analysis of the current state of research on heat transfer under conditions of forced convection of a supercritical coolant has been presented elsewhere [1]. A variety of factors affecting the purity of the experiment in the vicinity of the critical point resulted in a long-standing discussion about the presence / absence of a peak of thermal conductivity coefficient in the near supercritical region. Its result was the adoption of a correction of the Standard Tables for transport properties of water and carbon dioxide. Due to the correction, the values of the Prandtl number in the critical region were significantly (up to two or more times) reduced. In experiments with ammonia, attention is drawn to the fact that the nonmonotonicity of the course of the thermal conductivity curve in the vicinity of the critical isochore can be traced very far from the critical point, at a distance of one hundred degrees. Clarification of specific mechanisms that transmit the influence of the critical point at a significant distance from it is referred by D.Yu. Ivanov [2] to the key issues that determine the understanding of the nature of critical phenomena. In contrast to the results of thermal conductivity of supercritical fluids, the peak of the heat transfer coefficient on supercritical isotherms was revealed by almost all researchers. Its existence is traditionally associated with the phenomena of increasing heat capacity and convective mobility of the near-critical medium.

The discussion of the pulse measurements data in the final part of the review showed that literally the first change in the experimental conditions (traditionally stationary) led to a change in the essence of the results [3]. Obviously, the award of the Nobel Prize to Kenneth Wilson and the adoption of new Standard Tables for

transport properties have not completed the study of thermal physics of critical phenomena: the object under study turned out to be more complicated than initially thought.

[1] Kurganov V.A., Zeigarnik Yu.A., Yan'kov G.G., Maslakova I.V. Heat transfer and resistance in pipes at supercritical coolant pressures: results of scientific research and practical recommendations. Moscow: IVT RAS, 2018. 304 p..

[2] Ivanov D.Yu. Critical Behavior of Nonideal Systems, Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.

[3] Rutin S.B., Skripov P.V. 7th Rostocker Int. Conf. THERMAM2018 / Eds. Egon Hassel & Javid Safarov. Rostock, Germany. 2018. Book of abstracts. Keynote presentations. P. 17.

**СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ФОСФОГИПСА**

Наурызбаев М.К., Хаваза Т.Н., Токпаев Р.Р., Ибраимов З.Т., Атчабарова А.А.,

Бекназаров К.И., Злобина Е.В.

*Центр физико-химических методов исследования и анализа Казахского
национального университета имени аль-Фараби, г. Алматы, Республика*

Казахстан

E-mail: nauryzbaev@cfhma.kz

На сегодняшний день актуальным вопросом в производстве редкометалльной продукции является разработка высокоэффективных технологий по извлечению редкоземельных металлов (РЗМ) как из богатого, так и из бедного, трудно вскрываемого сырья [1]. Одним из перспективных вторичных источников, содержащих РЗМ на территории Казахстана, является фосфогипс – отход, образующийся при переработке фосфоритов Каратау. Суммарное содержание РЗМ в данном сырье достигает ~ 0,5% масс. В настоящее время объемы отвалов фосфогипса предприятия ТФ ТОО «Казфосфат» «Минеральные удобрения» составляют свыше 13 млн. тонн, а также происходит ежегодное увеличение объема отвалов на 1 млн. тонн [2]. При хранении фосфогипса на открытых территориях происходит загрязнение окружающей среды. На воздухе он пылится, оставляя вредные примеси, также эти примеси загрязняют водоносные слои почвы и водоемы, так как некоторые из них являются водорастворимыми. Поэтому вопрос переработки фосфогипса остро стоит во всех странах, имеющих такие отходы.

Целью исследования является разработка высокоэффективных, энергосберегающих сверхкритических технологий переработки сырья и промышленных отходов для извлечения РЗМ.

В настоящей работе нами изучены процессы извлечения иттрия, церия и лантана из фосфогипса в обычных и сверхкритических условиях. Установлены режимы эффективного перевода РЗМ в раствор из фосфогипса (состав

разлагающей смеси, соотношение Т:Ж, время выщелачивания, частота микроволнового излучения, давление и температура) в открытом и автоклавном режиме с микроволновой подготовкой («Speedwave4», Berghof). Применение смеси $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ в открытых условиях позволяет достичь следующих показателей извлечения: Y – 116,4 ppm, Ce – 143 ppm, La – 89,4 ppm. В режиме с микроволновой подготовкой наиболее высокие показатели извлечения достигаются с применением $\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{разб.}}\text{-H}_2\text{O}_2$: Y – 179 ppm, Ce – 148,8 ppm, La – 134,6 ppm. Количественный анализ РЗМ проводили методом ICP-MS.

Экстракция иттрия, церия и лантана была проведена из стандартных азотнокислых растворов, и из растворов, полученных при вскрытии фосфогипса. В качестве экстрагентов применяли растворы три-н-бутилфосфата (ТБФ) и ди-2-этилгексил фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в керосине. Определены оптимальные условия экстракции РЗМ из их стандартных растворов, для иттрия: $T_{\text{равн}}=3$ мин., $C_{\text{Д2ЭГФК}}=10\%$, O:B=1:10. Полученные экспериментальные данные были применены для сверхкритической CO_2 -экстракции РЗМ. Из литературных данных [3-4] установлено, что экстракция лантаноидов в сверхкритическом диоксиде углерода, насыщенного аддуктом ТБФ- HNO_3 из их оксидов, протекает более эффективно при повышении давления с 85 до 250 атм. и понижении температуры с 80 до 33 °С. Стандартный раствор металла помещали в ячейку для экстракции, добавляли экстрагент – ТБФ или Д2ЭГФК в соотношении O:B=1:10. Концентрация ТБФ в СК- CO_2 составляла 3% масс., температура в системе 45 °С, давление 200 бар. Экстракцию в системе Y-Д2ЭГФК-СК- CO_2 проводили по вышеуказанной методике. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования метода сверхкритической CO_2 -экстракция для извлечения РЗМ из растворов выщелачивания фосфогипса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yahorava, V., Lakay, E., Clark, W., & Strauss, J. Hydrothermal Modification of Phosphogypsum to Improve Subsequent Recovery of Rare Earths // Extraction 2018. – Springer, Cham, 2018. – P. 2415-2427.

2. Проект нормативов обращения с отходами для ТФ ТОО «Казфосфат» «МУ». –Шымкент: ТОО «КазНИИхимпроект», 2010.
3. Самсонов М. Д., Трофимов, Т. И., Куляко, Ю. М., Винокуров, С. Е., Маликов, Д. А., Баторшин, Г. Ш., & Мясоедов, Б. Ф. Выделение редкоземельных элементов, урана и тория из монацитового концентрата методом сверхкритической флюидной экстракции // Радиохимия. – 2015. – Т. 57. – №4. – С. 291-294.
4. Мясоедов Б.Ф., Куляко Ю.М., Шадрин А.Ю., Самсонов М.Д. Сверхкритическая флюидная экстракция радионуклидов // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. – 2007. – Т. 2. - №3 – С. 5-24.

**SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION OF RARE-EARTH METALS
FROM PHOSPHOGYPSUM**

Nauryzbayev M.K., Khavaza T.N., Tokpayev R.R., Ibraimov Z.T.,

Atchabarova A.A., Beknazarov K.I., Zlobina E.V.

*Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis of Al-Farabi Kazakh
National University, 050012, Almaty, Republic of Kazakhstan*

E-mail: nauryzbaev@cfhma.kz

Today, the topical issue in the production of rare-metal products is the development of highly efficient technologies for the extraction of rare-earth metals (REM) from both rich and poor, difficult to open raw materials [1]. One of the promising secondary sources containing rare-earth metals in Kazakhstan is phosphogypsum, a waste resulting from the processing of Karatau phosphate rock. The total content of rare-earth metals in this raw material reaches ~ 0.5% mass. Currently, the volumes of phosphogypsum dumps of the company TF “Kazphosphate” LLP “Mineral Fertilizers” amount to over 13 million tons, and there is an annual increase in the volume of dumps by 1 million tons [2]. When phosphogypsum is stored in open areas, environmental pollution occurs. It dusts in the air, leaving harmful impurities, and these impurities also pollute aquifers and water bodies, as some of them are water soluble. Therefore, the issue of phosphogypsum processing is acute in all countries with such waste.

The aim of the research is to develop highly efficient, energy-saving supercritical technologies for processing raw materials and industrial wastes for the extraction of rare-earth metals.

In this paper, we studied the processes of extracting yttrium, cerium, and lanthanum from phosphogypsum under ordinary and supercritical conditions. Modes of effective transfer of rare-earth metals into a solution from phosphogypsum (composition of decomposing mixture, S: L ratio, leaching time, microwave frequency, pressure and temperature) in open and autoclave mode with microwave preparation (“Speedwave4”, Berghof) are established. The use of the $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$

mixture in open conditions allows achieving the following extraction rates: Y – 116.4 ppm, Ce – 143 ppm, La – 89.4 ppm. In the mode with microwave preparation, the highest extraction rates are achieved with the use of H₂SO₄ decomposition. H₂O₂: Y – 179 ppm, Ce – 148.8 ppm, La – 134.6 ppm. A quantitative analysis of rare-earth metals was performed by the ICP-MS.

Extraction of yttrium, cerium and lanthanum was carried out from standard nitric acid solutions, and from leaching solutions of phosphogypsum. As extractants, solutions of tri-n-butyl phosphate (TBP) and di-2-ethylhexyl phosphoric acid (D2EHPA) in kerosene were used. The optimal conditions for the extraction of rare-earth metals from their standard solutions were determined, for yttrium: T = 3 min., C_{D2EHPA} = 10%, O: B = 1: 10. The experimental data obtained were used for supercritical CO₂ extraction of rare-earth metals. From the literature [3-4], it was found that the extraction of lanthanides in supercritical carbon dioxide saturated with TBP-HNO₃ adduct from their oxides proceeds more efficiently with increasing pressure from 85 to 250 atm. and lowering the temperature from 80 to 33 ° C. A standard metal solution was placed in a cell for extraction, the extractant, TBP or D2EHPA, was added in a ratio A: B = 1: 10. The concentration of TBP in SC-CO₂ was 3% by weight, the temperature in the system was 45 ° C, the pressure was 200 bar. Extraction in the Y-D2EHPA-SC-CO₂ system was carried out according to the above method. The results indicate the promising use of the supercritical CO₂-extraction method for extracting rare-earth metals from phosphogypsum leaching solutions.

BIBLIOGRAPHY

1. Yahorava, V., Lakay, E., Clark, W., & Strauss, J. Hydrothermal Modification for Rare Earths // Extraction 2018. – Springer, Cham, 2018. – P. 2415-2427.
2. Draft standards for waste management for the TF LLP "Kazphosphate" "MU". –Shymkent: KazNIIhimproekt LLP, 2010.
3. Samsonov M. D., Trofimov, T. I., Kulyako, Yu. M., Vinokurov, S. E., Malikov, D. A., Batorshin, G. Sh., & Myasoedov, B. F. Isolation of rare-earth

elements, uranium and thorium from monazite concentrate by supercritical fluid extraction method // Radiochemistry. – 2015. – V. 57. – №4. – P. 291-294.

4. Myasoedov B.F., Kulyako Yu.M., Shadrin A.Yu., Samsonov MD
Supercritical Fluid Extraction of Radionuclides // Supercritical Fluids: Theory and Practice. – 2007. – V. 2. – №3. – P. 5-24.

**ВЫСОКОПОРИСТЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ,
ИМПРЕГНИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛАМИ ХЕЛАТНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ В СРЕДЕ СКФ**

Рыбалтовский А.О.¹, Акованцева А.А.², Больбасов Е.Н.³, Бузник В.М.⁴,
Заворотный Ю.С.¹, Минаев Н.В.², Сергеев А.А.⁵, Юсупов В.И.²

¹*Научно-исследовательский институт ядерной физики Московского
Государственного Университета, г. Москва, Россия*

²*Институт фотонных технологий «ФНИЦ Кристаллография и фотоника
РАН», г. Москва, Россия*

³*Научно-образовательный центр Б.П. Вейнберга Национального
исследовательского Томского Политехнического Университета, г. Томск,
Россия*

⁴*Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов
ГПЦ, г. Москва, Россия*

⁵*Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, 690041, г.
Владивосток, Россия*

alex19422008@rambler.ru

Продемонстрирована возможность создания люминесцентных пленок на основе новых высокопористых полимерных матриц, допированных хелатным комплексом типа $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в среде сверхкритического флюида (СКФ). В качестве таковой использовался сверхкритический диоксид углерода (ск CO_2) с небольшой добавкой (5 об.%) этанола в качестве соразтворителя. Исходными материалами для этих целей выбирались образцы пленок из политетрафторэтилена (ПТФЭ), полученных по технологии термоэспандирования (растяжение пленок в нагретом состоянии) или электроспиннинга (синтез из расплава в электрическом поле). Кроме того, использовались также пленки из полибензимидазола (ОПБИ) [1] с пеноподобными ориентированными структурами, которые создавались на их

поверхности с помощью воздействия лазерного излучения на 405 нм. Осаждение комплекса европия в порах этих матриц (размером до нескольких мкм) во время импрегнации приводит к появлению яркой характерной фотолюминесценции (ФЛ) в красной области, принадлежащей ионам Eu^{3+} [2]. Для проверки эффективности использованного метода СКФ импрегнации проводились эксперименты по пропитке данных матриц в растворе этанола с молекулами хелата и при промывке СКФ импрегнированных образцов в чистом этаноле.

Эксперименты, связанные с изучением спектров ФЛ во всех образцах, продемонстрировали, что в данной ситуации реализован более эффективный способ внедрения данного хелатного комплекса в полимерные матрицы с использованием именно среды sc CO_2 (по сравнению с пропиткой в растворе этанола). При этом, наиболее интенсивная ФЛ наблюдается в волокнистых образцах ПТФЭ, полученных с помощью электроспиннинга. Анализ соотношения интенсивностей электродипольных и магнитодипольных компонент спектров ФЛ позволяет также утверждать об изменениях ближайшего окружения ионов Eu^{3+} в каждой из матриц во всех рассматриваемых случаях, связанных с импрегнацией и дальнейшей их обработкой. Как оказалось, для люминесцирующих пленок, полученных с помощью СКФ импрегнации, ближайшее окружение редкоземельного иона реализуется наиболее близким по своей структуре к окружению в исходном кристаллическом соединении $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, разработанные технологии синтеза матриц на основе ПТФЭ обеспечивают создание большого количества связанных пор с широкой дисперсией по размерам, что позволяет достаточно просто модифицировать их свойства путем пропитки различными прекурсорами. При этом одновременно сохраняется легкий доступ газовых молекул во внутренний объем образца. Это является особенно важным моментом для различных сенсорных применений таких материалов, например, в качестве хемосенсора на примесь аммиака в окружающей атмосфере [3]. В случае пористого материала на основе матрицы ОПБИ с лазероиндуцированными пеноподобными структурами, разработанная

технология их получения с последующей их функционализацией различного рода добавками молекул хелатов открывает возможности для их применения не только в сенсорике, но также в области полимерной оптоэлектроники, в создании защитных маркировок для различных изделий и т.п. Предложенный новый лазероиндуцированный способ синтеза локальных высокопористых структур показал высокую эффективность внедрения в них (почти на порядок выше, чем в основной матрице) подобных примесей с помощью метода СКФ импрегнации.

Работа финансово поддержана Российским Фондом Фундаментальных исследований, проектами № 18-29-06056 и №18-33-00645 мол.

1. Акованцева А.А., Аксенова Н.А., Зархина Т.С., Кротова Л.И., Минаев Н.В., Рыбалтовский А.О., Холхоев Б.Ч., Фарион И.А., Юсупов В.И., Бурдуковский В.Ф., Баграташвили В.Н., Тимашев П.С. Журнал прикладной химии. 2017. Т. **90**(1), С. 91.
2. Binnemans K. Coord. Chem. Rev. 2015. Vol. 295. P. 1
3. Mirochnik A.G., Petrochenkova N.V., Shishov A.S., Bukvetskii B.V., Emelina T.B., Sergeev A.A., Voznesenskii S.S. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2016. Vol. 155. P. 111.

OR-36

**HIGHLY POROUS LUMINESCENT MATERIALS BASED ON
POLYMERIC MATRIXES IMPREGNATED WITH MOLECULES
OF THE CHELATE COMPOUNDS IN THE SCF MEDIUM**

Rybaltoivskii A.O.¹, Akovantseva A.A.², Bolbasov E.N.³, Buznik V.M.⁴,

Zavorotnii Yu.S.¹, Minaev N.V.², Sergeev A.A.⁵, Yusupov V.I.²

¹*Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, Russia*

²*Institute of Photonic Technologies, Federal Research Center of Crystallography and Photonics of RAS, Moscow, Russia*

³*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia*

⁴*All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Moscow, Russia*

⁵*Institute of Automation and Control Processes, Far East Branch RAS, Vladivostock, Russia*

alex19422008@rambler.ru

The possibility of luminescent films making based on new highly porous polymer matrices doped with a chelate complex of the $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ type in a supercritical fluid (SCF) medium was demonstrated. As such, supercritical carbon dioxide (scCO_2) was used with a small addition (5vol.%) of ethanol as a co-solvent. Source materials for these purposes were selected polytetrafluoroethylene (PTFE) films, obtained by the special technology of thermal precipitation (stretching of films in a heated state) or electrospinning (synthesis from a melt in an electric field). In addition, polybenzimidazole (OPBI) films [1] with foam-like oriented structures, which were formed on their surface using laser radiation at 405 nm, were also used. The possibility of creating luminescent films based on new highly porous polymer matrices doped with a chelate complex of the $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ type in SCF was demonstrated. Source materials for these purposes were selected samples of films of polytetrafluoroethylene (PTFE), obtained by the technology of thermal precipitation (stretching of films in a heated state) or electrospinning (synthesis from a melt in an electric field). Precipitation of the europium complex in the pores of these matrices (up to several microns in size) during impregnation leads to the appearance of

photoluminescence (PL) in the red region belonging to the Eu^{3+} ions [2]. To verify the efficiency of the SCF impregnation method, experiments on impregnating these matrices in a solution of ethanol with chelate molecules and washing of the SCF impregnated samples in pure ethanol were performed.

Study of the PL spectra in all samples showed that in this case the efficient way of polymer matrices impregnation with chelate complex using sc CO_2 (compared to the saturation in ethanol solution) was realised. At the same time, the most intense PL is observed in PTFE samples obtained by electrospinning. An analysis of the intensity ratio of the electric dipole and magnetic dipole components of the PL spectra also makes it possible to suggest about changes in the nearest environment of the Eu^{3+} ions in each of the matrixes in all the considered cases related to impregnation and their further processing. As it turned out, for luminescent films obtained using SCF impregnation, the nearest environment of the rare-earth ion is realized as close as possible to the environment in the initial crystalline $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ compound.

Thus, the developed technologies for the synthesis of matrixes on the basis of PTFE keep the formation of a large number of associated pores with a wide dispersion in size, which makes it possible to simply modify their properties by impregnation with various precursors. At the same time, easy access of gas molecules to the internal volume of the sample is maintained. This is a particularly important point for various sensory applications of such materials, for example, as a chemosensor for the admixture of ammonia in the surrounding atmosphere [3]. In the case of a porous material based on an OPBI matrix with laser-induced foam-like structures, the technology developed for their preparation and their functionalization with various kinds of chelate molecules gives the possibilities for their application not only in sensorics, but also in the field of polymer optoelectronics, in creating protective markings for various products etc. The proposed new laser-induced method for the synthesis of local highly porous structures showed a high efficiency of introducing into them (almost an order of magnitude higher than in the main matrix) similar impurities using the SCF impregnation method.

This work was supported by Russian Foundation for Basic Research, grants No. 18-29-06056 and No. 18-33-00645 mol_a.

1. Akovantseva A.A., Krotova L.I., Minaev N.V., Yusupov V.I., Bagratashvili V.N., Timashev P.S., Aksenova N.A., Zarkhina T.S., Rybaltovskii A.O., Kholkhoev B.C., Farion I.A., Burdukovskii V.F., Bagratashvili V.N., Timashev P.S. Russian Journal of Applied Chemistry. Vol. 90. P. 84.
2. Binnemans K. Coord. Chem. Rev. 2015. Vol. 295. P. 1
3. Mirochnik A.G., Petrochenkova N.V., Shishov A.S., Bukvetskii B.V., Emelina T.B., Sergeev A.A., Voznesenskii S.S. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2016. Vol. 155. P. 111.

**УСТАНОВЛЕНИЕ ПРИОРИТЕТА СКФ ИЛИ ЖИДКОСТНОЙ
ЭКСТРАКЦИИ НА БАЗЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ
РАВНОВЕСИЙ БИНАРНЫХ СИСТЕМ «ИЗВЛЕКАЕМАЯ
КОМПОНЕНТА – ЭКСТРАГЕНТ»**

В.Ф. Хайрутдинов^{1,2}, Ф.М. Гумеров¹, М.И. Фарахов²

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

²ООО «Инженерно-внедренческий центр «Инжсхим», Казань, Россия

kvener@yandex.ru

Сверхкритические флюидные технологии, окончательно утвердившиеся в своем статусе в 70-е годы прошлого столетия, сформировали новые границы профессионального интереса к такому понятию как растворимость. Если в прежние годы это понятие, прежде всего, ассоциировалось с равновесной концентрацией растворяемого вещества, как правило, в жидком органическом растворителе, то в обновленных реалиях крайне важных и перспективных СКФ экстрагентов и растворителей (состояние плотного газа) с аномальным ростом сжимаемости и иных свойств в асимптотической близости к критической точке на фоне практически несжимаемых растворителей в жидком состоянии сформировано значимое в размерах научное пространство для изучения, уточнения и расширения классических представлений. Речь, прежде всего, идет о таких вопросах, подлежащих внимательному рассмотрению, как: границы применимости понятия растворимости в СКФ средах и увязка этого понятия с многообразием типов фазовых равновесий; кроссоверное поведение изотерм растворимости веществ в СКФ растворителях; сопоставительная эффективность экстракционных процессов, основанных на селективном растворении для случаев жидкофазного и сверхкритического флюидного экстрагентов и опять-таки увязке этого вопроса с типом фазового равновесия для системы «растворяемое - растворитель»; поиск прогностических возможностей в рамках обсуждаемого вопроса и, наконец, изучение достоинств

иной физико-химической природы (за пределами CO_2 и H_2O) растворителей, используемых в СКФ состоянии.

Касательно границ применимости понятия растворимость в СКФ средах и увязки этого понятия с многообразием типов фазовых равновесий достаточно остановиться на одном простом примере: в наилучшем с точки зрения охвата веществ, анализа качества экспериментальных данных и объема материала справочнике по растворимости веществ в СК- CO_2 [1] под вышеотмеченный статус введено достаточно большое количество экспериментальных данных, полученных на основе информации по составу для паровой ветви бинодали бинарной системы с CO_2 (I и II типы фазового поведения по классификации D.F. Williams). Казалось бы легко понять, что лишь вершина бинодали, полученной для определенной температуры, характеризует критическое давление, а все что предшествует этому и предполагает наличие границы раздела фаз является докритическим и не имеет никакого отношения к СК- CO_2 . Ошибочность восприятия обусловлена тем, что для подобных систем при СК параметрах в данном случае диоксида углерода отсутствует граница раздела фаз между растворяемым и растворителем и своего рода содержание первого во втором определяется не основными термодинамическими параметрами осуществления процесса растворения, а количеством используемого растворяемого. Как следствие, в отсутствии визуализации фазового состояния исследуемого объекта часто ошибочно оперируют понятием уровня заполнения измерительной ячейки, через который циркулирует СК- CO_2 , предполагая, что недостаточное заполнение не обеспечивает достаточного времени контакта фаз и ведет к заниженным неравновесным результатам, тогда как излишнее заполнение той же экспериментальной ячейки способствует капельному уносу и получению очевидно завышенных результатов. Таким образом, в случае бинарных систем, относящихся к фазовому поведению I и II типов, характеристики фазового равновесия «жидкость – пар» по факту представлены лишь бинодалями, в итоге формирующими некую непрерывную критическую кривую, а понятие растворимости в СКФ растворителе просто отсутствует. В случае же иного фазового поведения термодинамической системы с прерывной

критической кривой (к примеру, IV и V типов) при параметрах, отвечающих СКФ состоянию растворителя, наблюдается четкая граница раздела фаз, достаточно легко позволяющая корректно реализовывать статический и динамический методы исследования растворимости. Подобное положение вещей в полной мере объясняет и подтверждается ранее установленной предпочтительностью использования СКФ экстракционного процесса (в противовес жидкостному) [2] в тех случаях, когда «растворяемое–экстрагент» представляет собой систему с непрерывной критической кривой. И, наконец, необходимо отметить, что природа растворителя может значимым образом влиять и определять тип фазового равновесия с тем или иным растворимым.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ (проект № 18-19-00478).

1. Gupta R.V., Shim J.J. Solubility in supercritical carbon dioxide. CRC Press. 2007. 909P.
2. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Изд-во «ФЭН». 2000. 328 С.

OR-37

**ESTABLISHMENT OF THE PRIORITY OF SCF OR LIQUID
EXTRACTION BASED ON THE RESULTS OF THE STUDY OF PHASE
EQUILIBRIUM OF BINARY SYSTEMS «EXTRACTIVE COMPONENT –
EXTRACTANT»**

V.F. Khairutdinov^{1,2}, F.M. Gumerov¹, M.I. Farakhov²

¹*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*

²*LLC Engineering-Promotional Center "Inzhekhim, Kazan, Russia*

kvener@yandex.ru

Supercritical fluid technologies, finally established in their status in the 70s of the last century, formed new boundaries of professional interest in such a concept as solubility. If in previous years this concept was primarily associated with the equilibrium concentration of the solute, as a rule, in a liquid organic solvent, then in the updated realities of extremely important and promising SCF extractants and solvents (dense gas state) with an anomalous increase in compressibility and other properties asymptotic proximity to the critical point against the background of practically incompressible solvents in the liquid state, a significant scientific space has been formed for studying, refining and expanding the classical their views. This, above all, is about such issues to be carefully considered, such as: the limits of applicability of the concept of solubility in SCF media and the linking of this concept with the variety of types of phase equilibria; crossover behavior of isotherms of solubility of substances in SCF solvents; the comparative efficiency of extraction processes based on selective dissolution for cases of liquid-phase and supercritical fluid extractants and, again, the linking of this issue with the type of phase equilibrium for the "solute-solvent" system; search for predictive possibilities within the framework of the issue under discussion and, finally, the study of the merits of a different physical and chemical nature (outside of CO₂ and H₂O) of solvents used in the SCF condition.

Regarding the limits of applicability of the concept of solubility in SCF media and linking this concept with a variety of types of phase equilibria, it suffices to

dwelling on one simple example: in the best from the point of view of substance coverage, analysis of the quality of experimental data and the amount of material, reference book on the solubility of substances in SC-CO₂ [1] under the above-mentioned status, a sufficiently large amount of experimental data was obtained, obtained on the basis of the composition information for the steam branch of the binary system of the CO₂ system (I and II types of phase behavior according to D.F. Williams). It would seem easy to understand that only the top of the binodal obtained for a certain temperature, characterizes the critical pressure, and everything that precedes this and assumes the existence of a phase boundary is subcritical and has no relation to SC-CO₂. Erroneous perception is due to the fact that for such systems with supercritical parameters in this case of carbon dioxide there is no phase separation between the dissolved and solvent and the content of the first in the second is determined not by the main thermodynamic parameters of the dissolution process, but by the amount of dissolved. As a result, in the absence of visualization of the phase state of the object under study, they often erroneously operate with the concept of the filling level of the measuring cell through which SC-CO₂ circulates, assuming that insufficient filling does not provide sufficient phase contact time and leads to underestimated non-equilibrium results, while excessive filling of the same experimental cell contributes to drip entrainment and obtaining obviously overestimated results. Thus, in the case of binary systems related to phase behavior of types I and II, the liquid – vapor phase equilibrium characteristics are actually represented only by binodal, which eventually form a kind of continuous critical curve, and the concept of solubility in SCF solvent is simply absent. In the case of a different phase behavior of the thermodynamic system with a discontinuous critical curve (for example, IV and V types) with parameters corresponding to the SCF solvent state, there is a clear phase boundary, which rather easily allows the correct implementation of static and dynamic solubility studies. This state of affairs fully explains and confirms the previously established preference for using SCF extraction process (as opposed to liquid) [2] in cases where the “soluble – extractant” is a system with a continuous critical curve. Finally, it should be noted that the nature of

the solvent can significantly influence and determine the type of phase equilibrium with one or another solvent.

The research has been carried out with the financial support of Russian Science Foundation (project No. 18-19-00478).

1. Gupta R.B., Shim J.J. Solubility in supercritical carbon dioxide. CRC Press. 2007. 909P.
2. Gumerov F.M., Sabirzianov A.N., Gumerova G.I. Sub- and Supercritical Fluids in Polymers Processing. Kazan. 2000. 328 P.

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

Матвеева В.Г.^{1,2}, Сальникова К.Е.^{1,2}, Манаенков О.В.¹, Раткевич Е.А.¹,

Долуда В.Ю.¹, Степачёва А.А.¹, Сульман Э.М.¹

¹*Тверской государственный технический университет*

²*Тверской государственный университет*

e-mail: matveeva@science.tver.ru

Разработка новых промышленных процессов – одна из важнейших современных задач исследователей в области химии и химической технологии. Существующие экологические, экономические и технологические проблемы ставят химиков-инженеров перед вопросом создания новых «зеленых» устойчивых подходов к различным реакциям. Одним из направлений решения таких задач является использование сверхкритических флюидов в качестве эффективных растворителей и реагентов химических процессов [1, 2]. Однако применение одного лишь сверхкритического подхода не всегда является ключевым в становлении «зеленой химии». Подбор эффективного катализатора, который будет сохранять свою активность и селективность в процессах, проводимых в сверхкритических условиях, так же способствует решению существующих проблем.

Большинство каталитических реакций являются многофазными. Основная проблема таких процессов заключается в внешне- и внутридиффузионном торможении, приводящем к сложности их масштабирования, а также в необходимости использования жестких условий [3]. Данные проблемы позволяет решить использование растворителя. Однако «идеальный» растворитель должен обладать особыми физическими и химическими свойствами. Таким «идеальным» растворителем может служить сверхкритический флюид, обладающий уникальными физико-химическими свойствами [4, 5]. Кроме того, многочисленные исследования показывают, что сверхкритические флюиды позволяют получать улучшенную селективность по

целевым продуктам, снизить температуру многих процессов и облегчить разделение конечной смеси. Наиболее часто используемые в химико-технологических процессах сверхкритические флюиды – вода и диоксид углерода – являются также экологически безопасными [6-8].

В данной работе представлены результаты применения сверхкритических жидкостей (воды, диоксида углерода, гексана) в каталитических реакциях органического синтеза, в том числе: гидрировании нитробензола, гидрировании фурфурола, окислении нафталина, деоксигенировании карбоновых кислот и их производных, гидролитическом гидрировании целлюлозы. Полимерстабилизированные благородные металлы (Ru, Pd, Au) на основе сверхсшитого полистирола использовались в качестве катализаторов.

Исследования показали, что использование сверхкритических флюидов существенно влияет на изменение параметров изучаемых процессов по сравнению с традиционными растворителями. Отмечено увеличение селективности к соответствующему целевому продукту по сравнению с процессами, проводимыми в среде классических растворителей.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №18-08-00404, 19-08-00318 и 18-29-06004) и программы УМНИК (соглашение 50098).

Список источников

- [1] Sellin M.F., Webb P.B., Cole-Hamilton D.J., *Chem. Commun.*, **2001**, 781.
- [2] Brown R.A., Pollet P., McKoon E., Eckert C.A., Liotta C.L., Jessop P.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 1254.
- [3] Subramaniam B., *Ind.Eng.Chem.Res.*, **2010**, 49 (21), 10218.
- [4] Kruse A., Vogel H., *Chem.Eng.Technol.* **2008**, 31(9), 1241.
- [5] Anastas P.T., Eghbali N., *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 301.
- [6] Jessop P.G., *J. Supercrit. Fluids* **2006**, 38(2), 211.
- [7] Elbashir N.O., Bukur D.B., Durham E., Roberts C.B., *AIChEJ*, **2010**, 56 (4), 997.
- [8] Seki T., Baiker M., *Chem. Rev.* **2009**, 109, 2409.

CATALYTIC REACTIONS OF ORGANIC SYNTHESIS IN SUPERCRITICAL CONDITIONS

Matveeva V.G.^{1,2}, Salnikova K.E.^{1,2}, Manaenkov O.V.¹, Ratkevich E.A.¹,

Doluda V.Yu.¹, Stepacheva A.A.¹, Sulman E.M.¹

¹*Tver State Technical University*

²*Tver State University*

e-mail: matveeva@science.tver.ru

Development of new industrial processes is one of the most important modern tasks of researchers in the field of chemistry and chemical engineering. The existing environmental, economic and technological problems put chemical engineers in a position to create new "green" sustainable approaches to different reactions. One of the ways to solve such problems is the use of supercritical fluids as effective solvents and reagents for chemical processes [1, 2]. However, the use of the supercritical approach is one of the key in the development of "green chemistry". However, the selection of an effective catalyst, which will maintain its activity and selectivity in the processes carried out in supercritical conditions, also contributes to the solution of existing problems.

Most catalytic reactions are multi-phase. The main problem of such processes is external and internal diffusion limitations, which lead to the complexity of their scaling, as well as the need to use harsh conditions [3]. These problems can be solved by using a solvent. However, the "ideal" solvent must have special physical and chemical properties. A supercritical fluid with unique physical and chemical properties can be such an "ideal" solvent [4, 5]. In addition, numerous studies show that supercritical fluids provide improved selectivity for the target products, reduce the temperature of many processes and facilitate the separation of the final mixture. The most frequently used supercritical fluids in chemical processes – water and carbon dioxide – are also environmentally safe [6-8].

This paper presents the results of the use of supercritical fluids (water, carbon dioxide, hexane) in catalytic reactions of organic synthesis, including: nitrobenzene

hydrogenation, furfural hydrogenation, naphthalene oxidation, deoxygenation of carboxylic acids and their derivatives, hydrolytic hydrogenation of cellulose. Polymer-stabilized noble metals (Ru, Pd, Au) based on super-crosslinked polystyrene were used as catalysts.

Studies have shown that the use of supercritical fluids significantly affects the technological parameters of the studied processes in comparison with traditional solvents. It was noted an increase in selectivity to the corresponding target product in comparison with the processes carried out in the medium of classical solvents.

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grants №18-08-00404, 19-08-00318 and 18-29-06004) and the program UMNIK (agreement 50098).

References

- [1] Sellin M.F., Webb P.B., Cole-Hamilton D.J., *Chem. Commun.*, **2001**, 781.
- [2] Brown R.A., Pollet P., McKoon E., Eckert C.A., Liotta C.L., Jessop P.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 1254.
- [3] Subramaniam B., *Ind.Eng.Chem.Res.*, **2010**, 49 (21), 10218.
- [4] Kruse A., Vogel H., *Chem.Eng.Technol.* **2008**, 31(9), 1241.
- [5] Anastas P.T., Eghbali N., *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 301.
- [6] Jessop P.G., *J. Supercrit. Fluids* **2006**, 38(2), 211.
- [7] Elbashir N.O., Bukur D.B., Durham E., Roberts C.B., *AIChEJ*, **2010**, 56 (4), 997.
- [8] Seki T., Baiker M., *Chem. Rev.* **2009**, 109, 2409.

УДМ-1

БИФАЗНЫЕ СИСТЕМЫ С ДИКСИДОМ УГЛЕРОДА ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ КАК СРЕДЫ ДЛЯ СИНТЕЗА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ

Новиков И.В.¹, Пигалёва М.А.¹, Галлямов М.О.^{1,2}, Громовых Т.И.³

¹ *Физический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова*

² *Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова*

³ *ФГАОУ ВО Первый МГМУ имени И.М. Сеченова Минздрава России*

i_novikov@polly.phys.msu.ru

Бактериальная целлюлоза (БЦ) – полисахарид, продуцирующийся ограниченным числом бактерий. БЦ обладает биосовместимостью и медленной биодegradуемостью, микропористой структурой и хорошими механическими свойствами. Благодаря этим свойствам БЦ имеет разнообразные применения в биомедицине: искусственная кожа, раневые повязки и многие другие [1]. Однако отсутствие у БЦ некоторых свойств (например, очень важного для использования в медицине свойства антимикробной активности) ограничивает ее применение. В связи с этим большой интерес представляют разнообразные композиты на основе БЦ, улучшающие ее свойства по сравнению с чистой БЦ [2]. Среди полимеров, используемых для композитного синтеза, хитозан, желатин и коллаген были успешно объединены с БЦ для улучшения ее биологических свойств [2]. Поскольку известно, что распространенный биополимер хитозан обладает биосовместимостью, нетоксичностью, выраженными антимикробными свойствами, он широко используется в разнообразных биомедицинских приложениях [3]. В связи с этим, композиты на основе БЦ и хитозана могут оказаться очень перспективным материалом для применения в биомедицине. Наличие функциональных N-H и O-H групп обеспечивает прочные водородные связи между БЦ и хитозаном. Было показано, что БЦ/хитозановые композиты демонстрируют выраженные улучшения в физико-механических и биомедицинских свойствах [4]. Общим местом во всех работах, посвященных БЦ/хитозановым композитам, было

использование уксусной кислоты в качестве растворителя для хитозана.

Однако биомедицинские приложения требуют высокой чистоты, включая отсутствие каких-либо остатков растворителя. В качестве альтернативы уксусной кислоте для растворения хитозана может быть использован раствор угольной кислоты: вода, насыщенная диоксидом углерода при давлении в несколько сот атмосфер. Это уникальная среда, поскольку, во-первых, она абсолютно биосовместима и само-нейтрализующаяся, так как при декомпрессии разлагается на чистую воду и углекислый газ; а во-вторых, варьируя такие параметры как давление и температура, можно контролировать рН среды, а значит, и растворяющую способность по отношению к хитозану, без добавления дополнительных химических агентов. Таким образом, целью нашего исследования стала разработка методики получения композитных материалов на основе БЦ и хитозана из растворов угольной кислоты.

На рисунке ниже вы можете видеть схему эксперимента по синтезу композита БЦ/хитозан. Порошок хитозана помещается в реактор высокого давления миниавтоклав-кювету, после чего добавляется вода, и затем нагнетается давление CO_2 . После растворения хитозана в раствор добавляется пленка бактериальной целлюлозы, а затем снова нагнетается давление. Количественное определение нанесенного хитозана определяется методом тритиевой метки.

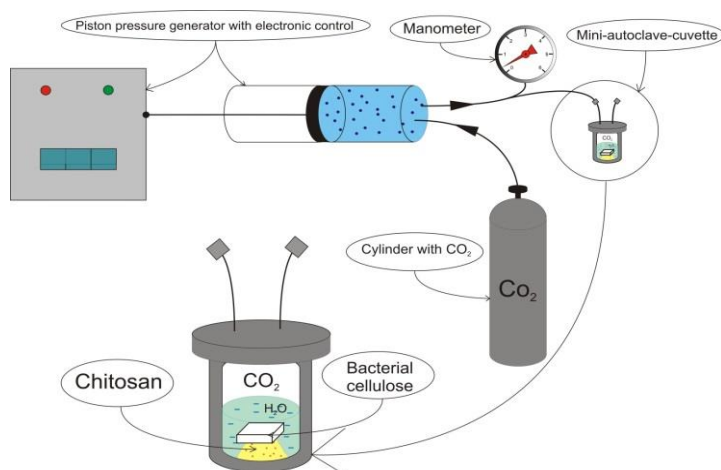


Рисунок 1. Схема эксперимента по синтезу композита БЦ/хитозан из раствора угольной кислоты

По результатам ИК-спектроскопии полученных композитных пленок нами было показано, что в композите имеются аминогруппы, что свидетельствует о присутствии хитозана в пленке. Также было показано макромолекулы хитозана, проникая в стеку целлюлозы, разрывают водородные связи между гидроксигруппами БЦ, что понижает кристалличность БЦ, и что в дальнейшем сказывается на механических свойствах (однако эффект незначительный). Кроме того, полученные образцы были исследованы на механические свойства, а их структура была изучена методом СЭМ.

Список литературы

- [1] Shoda *et al.* *Biotechnol. Bioprocess Eng.* **10**, 1–8 (2005).
- [2] Shah *et al.* *Carbohydr. Polym.* **98**, 1585–1598 (2013).
- [3] Dash *et al.* *Prog. Polym. Sci.* **36**, 981–1014 (2011).
- [4] Kim *et al.* *J. Polym. Res.* **18**, 739–744 (2011).

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РФФИ, исследовательский проект № 18-29-06049 мк

ORY-1

BIPHASIC SYSTEMS WITH CARBON DIOXIDE UNDER HIGH PRESSURE AS A MEDIUM FOR BIOPOLYMERS-BASED MATERIALS SYNTHESIS

Novikov I. V.¹, Pigaleva M. A.¹, Gallyamov M. O.^{1,2}, Gromovykh T. I.³

¹*Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Russian Federation*

²*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russian Federation*

³*Department of Biotechnology, I.M. Sechenov First Moscow State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation*

i_novikov@polly.phys.msu.ru

Bacterial cellulose (BC) is a polysaccharide produced by a limited number of bacteria. BC has biocompatibility and slow biodegradability, microporous structure and good mechanical properties. Due to these properties, BC has various applications in biomedicine: artificial skin and artificial blood vessels, wound dressings and many others [1]. However, the lack of certain properties in BC (for example, antimicrobial activity that is very important for use in medicine) limits its use. In this connection, various BC-based composites, which improve its properties in comparison with pure BC, are of great interest [2]. Among the polymers used for composite synthesis, chitosan, gelatin and collagen have been successfully combined with BC to improve its biological properties [2]. Since it is well known that the widespread biopolymer chitosan has such properties as biocompatibility, non-toxicity, pronounced antimicrobial properties, it is widely used in various biomedical applications [3]. In this regard, composites based on BC and chitosan can be very promising material for applications in biomedicine. The presence of functional N-H and O-H groups provide strong hydrogen bonds between the molecules of the BC and chitosan. In a number of studies, it has been shown that BC/chitosan composites demonstrate pronounced improvements in mechanical and biomedical properties [4].

However, biomedical applications require high purity, including the absence of any solvent residues. As an substitution to acetic acid, a solution of carbonic acid can be used to dissolve chitosan, namely water saturated with carbon dioxide at a pressure of several hundred of bars. This is a unique medium, because, firstly, it is

absolutely biocompatible and self-neutralizing, since it decomposes spontaneously into pure water and carbon dioxide during decompression; and secondly, by varying parameters such as pressure and temperature, it is possible to control the pH of the medium, and, therefore, its ability to dissolve chitosan without adding any additional chemical agents. Thus, the purpose of our research was the development of methods for obtaining BC/chitosan-based composite materials from carbonic acid solutions.

In the figure below you can see the scheme of the experiment on the synthesis of the BC/chitosan composite. The chitosan powder is placed in the high-pressure reactor (mini-autoclave-cuvette), after which water is added, and then CO₂ pressure is raised up to 300 bars. After the dissolution of chitosan, a film of bacterial cellulose is added to the solution, and then pressure is again raised up. Quantitative determination of the deposited chitosan is determined by the tritium label method.

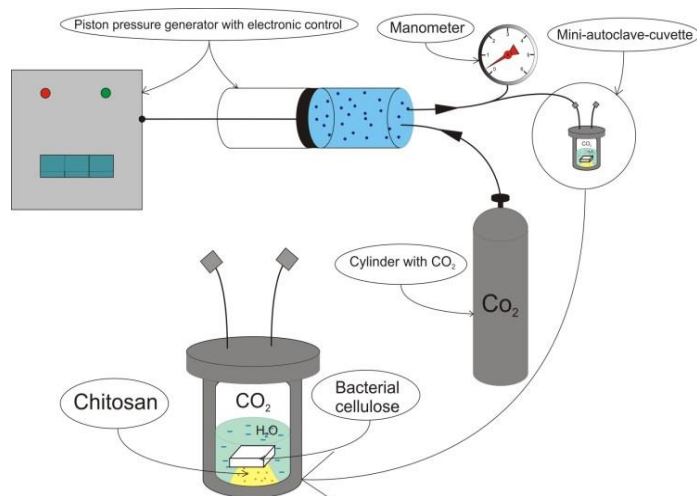


Fig. 1. The scheme of the experiment on the synthesis of a composite BC/chitosan from carbonic acid solutions

According to the results of FTIR spectroscopy of the obtained composite films, we showed that there are amino groups in the composite, which indicates the presence of chitosan in the film. It was also shown chitosan macromolecules, penetrating into the cellulose matrix, break hydrogen bonds between hydroxy-groups of the BC, which reduces the crystallinity of the BC, and that further affects the mechanical properties (however, the effect is insignificant). In addition, the obtained samples were examined for mechanical properties, and their structure was studied by the SEM method.

References

- [1] Shoda *et al.* *Biotechnol. Bioprocess Eng.* **10**, 1–8 (2005).
- [2] Shah *et al.* *Carbohydr. Polym.* **98**, 1585–1598 (2013).
- [3] Dash *et al.* *Prog. Polym. Sci.* **36**, 981–1014 (2011).
- [4] Kim *et al.* *J. Polym. Res.* **18**, 739-744 (2011).

Acknowledges

The reported study was supported by RFBR, research project № 18-29-06049 МК.

УДМ-2

**СКФ-СО₂ – СРЕДА ДЛЯ НАПРАВЛЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ
ХИМИЧЕСКИ СТРУКТУРИРОВАННЫХ БЫЧЬИХ ПЕРИКАРДОВ**

Лажко А.Э.¹, Истранов Л.П.², Истранова Е.В.², Ивукина Е.А.², Чурбанов С.Н.²,

Шавкута Б.С.², Тимашев П.С.²

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

² *ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России*

(Сеченовский Университет), Институт Регенеративной Медицины, Москва

alexeylzhko@mail.ru

Создание биологических ксенотрансплантатов, предназначенных для заместительной терапии повреждений мягких тканей, является актуальной задачей современной тканевой инженерии. Однако эффективное приживание и постепенное замещение трансплантата новообразованными тканями реципиента зависят от ряда свойств, включая биосовместимость, схожие с нативными биомеханические характеристики, скорость биодеградации, сопряженная с формированием новой ткани реципиента и т.д. Персонализация перечисленных свойств необходима для эффективной интеграции ксенотрансплантата в ткани реципиента. В нашей работе для этой цели мы использовали комбинацию методов децеллюляризации, структурирования сшивающими агентами и экстракции в среде сверхкритического флюидного диоксида углерода (СКФ-СО₂). В качестве модельной системы был использован бычий перикард, широко используемый для хирургической реконструкции мягких тканей.

Децеллюляризация направлена на устранение антигенов из ткани ксеногенного происхождения, сшивающие агенты увеличивают устойчивость к биодеградации, а СКФ-СО₂ изменяет биомеханические свойства полимерных материалов. Технология экстракции в СКФ-СО₂ отличается экономической доступностью, экологической безопасностью и программируемостью. Работа включала 3 этапа:

1. Получение линейки децеллюляризованных бычьих перикардов, структурированных различными сшивающими агентами: диизоцианат, эпоксисоединение, карбодимид и генипин;
2. Подбор режимов обработки в среде СКФ-СО₂ по сочетанию ключевых параметров: температура, давление, скорость потока;
3. Изучение биомеханических свойств, цитотоксичности, микроструктурной организации и протеолитической устойчивости тканей до и после обработки СКФ-СО₂.

На основании полученных данных сделан вывод, что все образцы проявляют тенденцию к снижению Модуля Юнга после обработки в среде СКФ-СО₂ (37°C, 15 МПа), что наблюдалось как в экспериментах на одноосное растяжение, так и при наноиндентировании. Причем СКФ-СО₂ не оказывал влияния на уровни цитотоксичности и протеолитической устойчивости, приобретенные в результате структурирования сшивающими агентами. Таким образом, было показано, что при помощи сверхкритической флюидной экстракции возможно управление механическими свойствами структурированных децеллюляризованных перикардов, что представляет собой интерес для протезирования мягких тканей с низкими значениями Модуля Юнга, таких как кровеносные сосуды.

1. Ricci, K.V., et al., Bovine pericardial reconstruction of the diaphragm after a heart transplant. Experimental and clinical transplantation: official journal of the Middle East Society for Organ Transplantation, 2014. 12(3): p. 277-278.
2. А.Э. Лажко, К.Н. Бардакова, Б.С. Шавкуга, С.Н. Чурбанов, М.А. Марков, Т.А. Аكوпова, О.О. Паренаго, А.М. Григорьев, П.С. Тимашев, В.В. Лунин, В.Н. Баграташвили, Сверхкритическая флюидная обработка трехмерных гидрогелевых матриц, полученных из аллилхитозана методом лазерной стереолитографии, СКФ-ТП, 2017, №3, с. 70-81.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-33-00982).

ORY-2

SCF-CO₂ – ENVIRON FOR DIRECTED MODIFICATION OF CHEMICALLY STRUCTURED BOVINE PERICARDIUM

Lazhko A.E.¹, Istranov L.P.², Istranova E.V.², Ivukina E.A.², Churbanov S.N.²,
Shavkuta B.S.², Timashev P.S.²

¹ *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russia*

² *Institute for Regenerative Medicine, Sechenov First Moscow State Medical University, 8-2 Trubetskaya st., Moscow, 119991, Russia*

alexeylazhko@mail.ru

The creation of biological xenografts intended for the replacement therapy of soft tissue injuries is an urgent task of modern tissue engineering. However, effective engraftment and gradual replacement of the graft with newly formed recipient tissues depend on a number of properties, including biocompatibility, similar to native biomechanical characteristics, biodegradation rate, combined with the formation of a new recipient tissue, etc. Personalization of the listed properties is necessary for effective integration of xenograft into recipient tissue. In our work for this purpose, we used a combination of methods for decellularization, structuring with cross-linking agents, and extraction in supercritical fluid carbon dioxide (SCF-CO₂). The bovine pericardium, widely used for surgical reconstruction of soft tissues was used as a model system.

Decellularization is aimed at eliminating antigens from tissue of xenogenic origin, crosslinking agents increase resistance to biodegradation, and SCF -CO₂ alters the biomechanical properties of polymeric materials. The extraction technology in SCF-CO₂ is distinguished by its economic availability, environmental safety and programmability. The work included 3 stages:

1. Getting a line of decellularized bovine pericardium, structured by various cross-linking agents: diisocyanate, epoxy compound, carbodiimide and genipin;

2. Selection of treatment modes in the SCF-CO₂ environment by a combination of key parameters: temperature, pressure, flow rate;
3. Study of biomechanical properties, cytotoxicity, microstructural organization and proteolytic resistance of tissues before and after treatment with SCF-CO₂.

Based on the data obtained, it was concluded that all samples show a tendency to decrease the Young's Modulus after treatment in the SCF-CO₂ environment (37°C, 15 MPa), which was observed both in experiments on uniaxial tension and during nanoindentation. Moreover, SCF-CO₂ did not affect the levels of cytotoxicity and proteolytic stability acquired as a result of crosslinking agents structuring. Thus, it was shown that with the help of supercritical fluid extraction, it is possible to control the mechanical properties of structured decellularized pericardiums, which is of interest for prosthetics of soft tissues with low Young Modulus values, such as blood vessels.

1. Ricci, K.B., et al., Bovine pericardial reconstruction of the diaphragm after a heart transplant. *Experimental and clinical transplantation: official journal of the Middle East Society for Organ Transplantation*, 2014. 12(3): p. 277-278.
2. A.E. Lazhko, K.N. Bardakova, B.S. Shavkuta, S.N. Churbanov, M.A. Markov, T.A. Akopova, O.O. Parenago, A.M. Grigoryev, P.S. Timashev, V.V. Lunin, V.N. Bagratashvili. *Supercritical Fluid Treatment of Three-Dimensional Hydrogel Matrixes Synthesized from Allilchitosan Using Laser Stereolithography*. SCF-TP, 2017, N3, pp. 70-81

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 18-33-00982).

**КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ D,L-ПОЛИЛАКТИДА ПО
ДАНЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР**

Кузин С.В., Чумакова Н.А., Голубева Е.Н.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва
ser.12.08@yandex.ru*

Изделия из полилактидов и их сополимеров с гликолевой и капроновой кислотами, которые разлагаются в организме с образованием нетоксичных веществ, могут быть использованы для временного протезирования костной и соединительной ткани. Полимеры могут содержать различные низкомолекулярные добавки: противовоспалительные и противоопухолевые препараты, витамины и др. Перспективным методом получения допированных материалов является импрегнация полимеров в среде СК-СО₂.

Важной характеристикой материалов, содержащих биологически активные вещества, является кинетика высвобождения добавки во внешнюю среду в ходе набухания и гидролиза полимера. Построение надёжной модели высвобождения допанта позволит создавать системы «полимер – допант» с заданными кинетическими характеристиками. В связи с тем, что деградация полиэфиров в водной среде представляет собой сложный процесс, включающий стадии набухания полимера, порообразования и автокаталитического гидролиза, в настоящее время надёжной модели процесса высвобождения допанта не существует.

В докладе будут представлены результаты кинетических исследований высвобождения низкомолекулярных веществ ТЕМПОЛ, АТ и R3 (рис. 1) из плёнок на основе D,L-полилактида. Все вещества представляют собой стабильные нитроксильные радикалы, что позволяет использовать спектроскопию ЭПР для исследования процессов их высвобождения во

внешнюю среду, а также процессов набухания и деградации полимерного материала.

Радикалы были введены в полимерную матрицу путём импрегнации полилактида в СК-СО₂ (310К, 160 бар). Полученный после сброса давления вспененный материал был измельчён и спрессован в плёнки толщиной 200 и 50 мкм при 60°C. Фрагменты плёнок, содержащие различные спиновые зонды, помещали в фосфатный буферный раствор (PBS, pH 7.4), имитирующий внутреннюю среду организма, и выдерживали при 37°C. Скорость высвобождения допанта из полимерного материала определяли по содержанию парамагнитного вещества в отбираемых пробах жидкости. Информация о процессах набухания и деградации полилактидных плёнок была получена путем анализа формы спектров ЭПР радикалов, находящихся внутри материала. Использование радикалов АТ и R3, магнитно-резонансные характеристики которых зависят от локального pH, позволило извлечь дополнительную информацию о процессах деградации полимерных образцов. В частности, было установлено значительное понижение pH (с нейтрального до < 5) внутри плёнок в первые 10 дней выдерживания в PBS, вызванное протеканием автокаталитического процесса гидролиза полилактидных цепей.

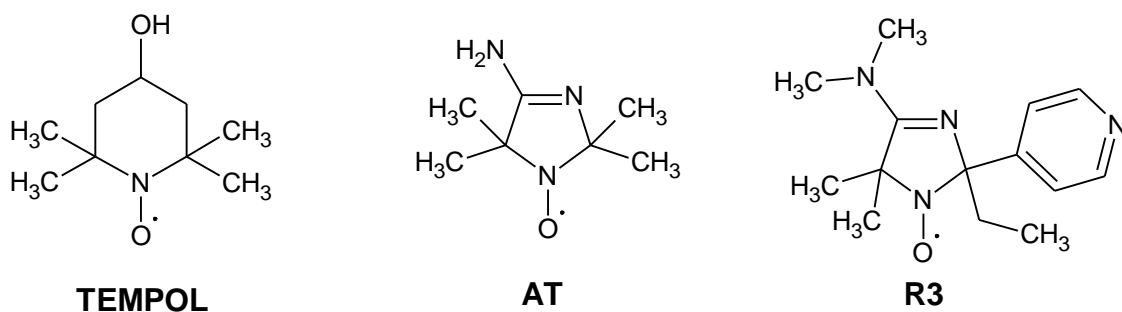


Рис. 1. Структурные формулы парамагнитных допантов.

ORY-3

KINETIC MODEL OF LOW-MOLECULAR SUBSTANCES RELEASE FROM D,L-POLYLACTIDE ACCORDING TO EPR SPECTROSCOPY.

Kuzin S.V., Chumakova N.A., Golubeva E.N.

*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow
ser.12.08@yandex.ru*

Products made of polylactic acid or of its copolymers with glycolic and caproic acid and which degrade in organism producing non-toxic substance may be used for temporary prosthetics of bones and conjunctive tissue. Polymers may contain various additional active pharmaceutical ingredients such as resolvers, anticancer drugs, vitamins etc. The promising method for doped materials obtaining is impregnation of polymers in supercritical solvent, scCO₂.

An important characteristic of the materials containing biologically active substances is kinetics of dopant release to outer media during polymer swelling and hydrolysis. Development of reliable model of dopant release process will allow constructing systems “polymer – dopant” with required kinetic properties. Due to the fact that degradation of polyesters in water is quite complex process that includes steps of polymer swelling, pores formation and autocatalytic hydrolysis, reliable mathematical model of the dopant release still doesn't exist.

In the report results of kinetic research of TEMPOL, AT and R3 (fig. 1) release from D,L-polylactic acid films will be presented. All the substances are stable nitroxide radicals, which enables using EPR spectroscopy for the investigation of process of their release to outer media and also the processes of polymer swelling and degradation.

Radicals were introduced in polymeric matrix by impregnation of polylactic acid in scCO₂ (310K, 160 bar). Obtained after CO₂ pressure relief foamed material was milled and pressed into films 200 μm and 50 μm thick at 60°C. Fragments of the films containing various spin probes were immersed in phosphate buffered saline (PBS, pH 7.4), which imitates internal environment of the organism, and were kept at 37°C. The rate of dopant release from polymeric material was calculated from

amount of paramagnetic substance in samples of solution. Information concerning processes of swelling and degradation of polylactic films was obtained by shape analysis of EPR spectra of radicals inside the material. Magnetoresonance parameters of the radicals AT and R3 depend on the value of local pH, which allowed extracting additional information about degradation processes of polymeric samples. In particular significant decrease of pH (from neutral to < 5) inside films within first 10 days of keeping in PBS was established. The decrease is caused by autocatalytic process of polylactic chains hydrolysis.

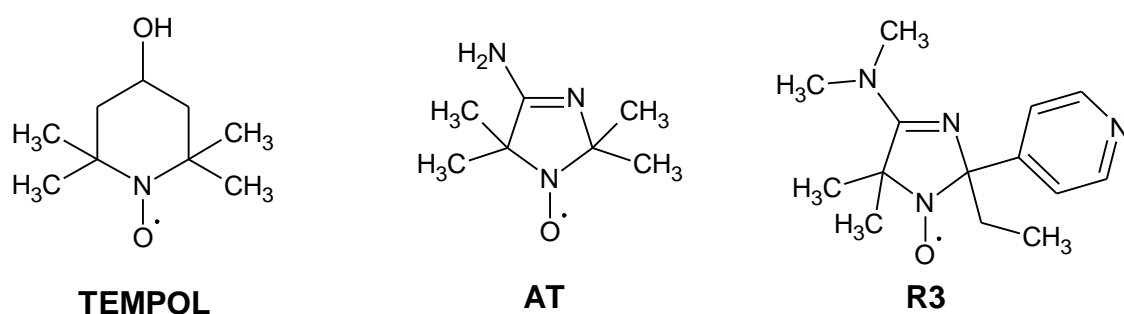


Fig. 1. Structures of paramagnetic dopants.

**СОЗДАНИЕ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР
НА ОСНОВЕ D,L-ПОЛИЛАКТИДА, ДОПИРОВАННОГО
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ**

Иванова Т.А., Чумакова Н.А., Голубева Е.Н.

Химический факультет МГУ

tatianaivanovamsu@gmail.com

Работа посвящена созданию полимерных пленок и пористых структур на основе D,L – полилактида, допированного биологически активными соединениями. Допирование полимера происходит на этапе формирования пористого матрикса с использованием сверхкритического флюидного диоксида углерода. Полученные матриксы обладают однородной пористостью, проницаемыми порами и равномерным распределением молекул допанта в образце. Для получения пленок толщиной 200 мкм пористый полимер, содержащий биологически активную добавку, измельчают, и полученный порошок прессуют при температуре 60°C. В качестве биологически активных веществ используются нитроксильные спиновые зонды TEMPONE, TEMPOL и спин-меченое нестероидное противовоспалительное лекарственное соединение диклофенак (Рис.1), что позволяет исследовать полученные образцы при помощи спектроскопии электронного парамагнитного резонанса.

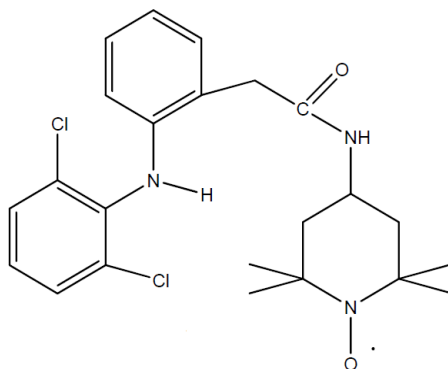


Рис.1. Спин-меченый диклофенак

В докладе будут представлены кинетические закономерности высвобождения допантов различной структуры из пленок и пористых матриц в фосфатный буферный раствор и проанализирована устойчивость нитроксильного парамагнитного фрагмента внутри полимерной матрицы, помещенной в сыворотку бычьих эмбрионов и раствор аскорбиновой кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 17-02-00445 и 18-29-06059).

ORY-4

CREATION OF BIODEGRADABLE POLYMERIC STRUCTURES BASED ON D, L-POLYLACTIDE DOPED WITH BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

Ivanova, T.A., Chumakova, N.A., Golubeva, E.N.

Chemical Department, Moscow State University

tatianaivanovamsu@gmail.com

The work is devoted to the creation of polymeric films and porous structures based on D, L - polylactide doped with biologically active compounds. Impregnation of the polymer occurs at the stage of the formation of a porous matrix using supercritical fluid carbon dioxide. The resulting matrices have a uniform porosity, permeable pores and a uniform distribution of dopant molecules in the sample. To obtain films with a thickness of 200 μm , the porous polymer containing the biologically active dopant is crushed, and the resulting powder is pressed at a temperature of 60°C. Nitroxyl spin probes TEMPONE, TEMPOL and spin-labeled nonsteroidal anti-inflammatory drug compound diclofenac (Fig.1) are used as biologically active substances, which allows to study the obtained samples using electron paramagnetic resonance spectroscopy.

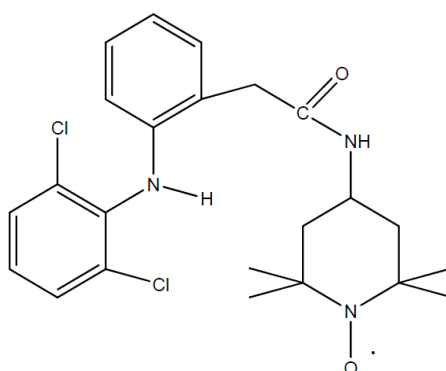


Fig.1. Spin-labeled diclofenac

In the report the release kinetics of dopants of various structures from films and porous matrices into phosphate buffer solution will be presented. Also the

stability of the nitroxyl paramagnetic fragment inside the polymer matrix placed in bovine embryo serum and ascorbic acid solution will be analyzed.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grants 17-02-00445 and 18-29-06059).

УДМ-5

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФОТООТВЕРЖДЁННЫХ
МЕТАКРИЛОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИЛАКТИДА, ПОЛУЧЕННЫХ
В СРЕДЕ СК-CO₂**

Каплин В.С., Соловьёва А.Б., Глаголев Н.Н., Васильева О.О., Шашкова В.Т.,
Матвеева И.А., Минаев Н.В.¹, Тимашев П.С.²

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

¹*Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, Троицк*

²*Первый МГМУ им. И. М.Сеченова, Москва*

e-mail: piroklas@gmail.com

С развитием регенеративной и тканевой инженерии полилактиды (ПЛА), экологически чистые биоразлагаемые полимеры, стали активно использовать для создания биорезорбируемых имплантатов, штифтов, хирургических нитей и шовных материалов. Это оказалось возможным благодаря высокой биосовместимости этих полимеров, а также способности гидролитически расщепляться и элиминироваться из организма с продуктами метаболизма. Однако некоторые свойства ПЛА, такие как высокая хрупкость, гидрофобность и недостаточная адгезия к клеткам, не позволяют использовать его потенциал в полной мере. Поэтому придание полилактиду требуемых физико-механических характеристик является актуальной задачей. Один из потенциальных способов варьирования свойств ПЛА – это введение дополнительных модифицирующих фотоактивных фрагментов через его концевые функциональные гидроксильные и карбоксильные группы с целью получения из него трёхмерных структур методами лазерной стереолитографии. Однако недостаточная реакционная способность этих групп ограничивает возможности химической модификации ПЛА.

В представленной работе в среде сверхкритического диоксида углерода нами осуществлено введение в молекулу поли(D, L-лактида) ($M_w=5000$ Da) метакрилатных группировок через реакцию уретанообразования. Проведение реакции модификации в среде ск-CO₂ в две стадии и с избытком

модифицирующих агентов позволило получить целевой продукт с выходом более 80%. После удаления сверхкритического флюида метакрилированный ПЛА представлял собой сухую кристаллическую массу, не содержащую остатков растворителя и готовую к дальнейшему использованию. Исследование особенностей фотополимеризации модифицированного ПЛА с участием фотоинициатора (кетон Михлера) показало высокую реакционную способность непредельных связей введённых метакрилатных группировок. Также оказалось, что олигоуретандиметакрилат (ОУМ), образующийся в виде побочного продукта в реакции уретанообразования, выполняет роль сшивающего агента в процессе фотополимеризации ПЛА. Установлено, что оптимальное содержание ОУМ для получения стабильных сшитых структур, составляет около 15%. На основании этих данных была приготовлена фотоактивная композиция, из которой методами лазерной стереолитографии, а именно двухфотонной лазерной печати, были получены трёхмерно-сшитые структуры (скаффолды) (рис. 1). Установлена нетоксичность таких систем, что позволяет использовать их в качестве каркаса-носителя клеток в регенеративных методах тканевой инженерии.

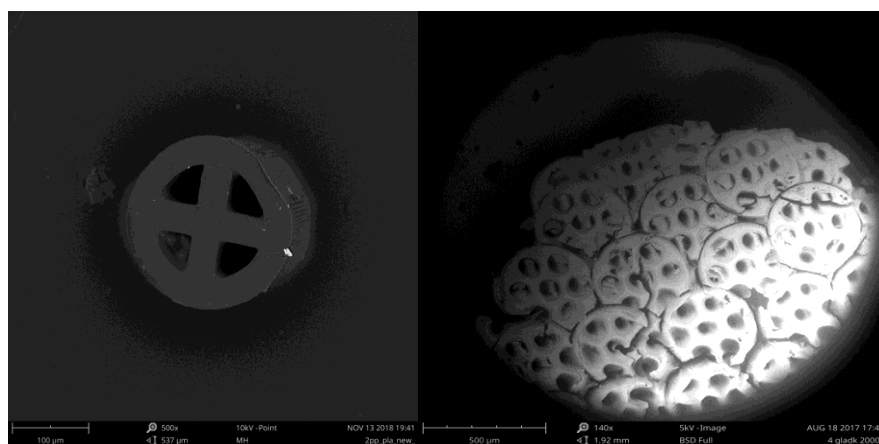


Рис. 1. Трёхмерная сшитая структура (скаффолд), полученная в результате двухфотонной лазерной полимеризации композиции, состоящей из модифицированного метакрилатсодержащего ПЛА, ОУМ и фотоинициатора.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 18-33-00968
мол_a*

ORY-5

FUNCTIONAL PROPERTIES OF PHOTOPERRISED METAKRIL DERIVATIVES OF POLYLACTIDE OBTAINED IN SC-CO₂

Kaplin V.S., Solovieva A.B., Glagolev N.N., Vasilieva O.O., Shashkova V.T.,

Matveeva I.A., Minaev N.V.¹, Timashev P.S.²

N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, RAS, Moscow

¹*Institute on Laser and Information Technologies, RAS, Troitsk*

²*Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow*

e-mail: piroklas@gmail.com

With the development of regenerative and tissue engineering polylactide (PLA), environmentally friendly biodegradable polymers have become actively used to create bioresorbable implants, pins, surgical thread and sutures material. This was possible due to the high biocompatibility of these polymers as well as the ability to hydrolytically cleave and eliminate from the body with metabolic products. However, some properties of PLA, such as high fragility, hydrophobicity and insufficient adhesion to cells, do not allow to fully using of its potential. Therefore, giving polylactide the required physical and mechanical characteristics is an important problem. One of the potential ways of varying the properties of PLA is the introduction of additional modifying photoactive fragments through its terminal functional hydroxyl and carboxyl groups. This is done in order to obtain three-dimensional structures from it using laser stereolithography methods. However, the insufficient of reactivity of these groups limits the possibilities of chemical modification of PLA.

In the present work, in the environment of supercritical carbon dioxide, we was introduced methacrylate groups into the poly (D, L-lactide) molecule (Mw=5000 Da) through the urethane formation reaction. Conducting the modification reaction in a sc-CO₂ environment in two stages and with an excess of modifying agents allowed us to obtain the target product with a yield of more than 80%. After removal of the supercritical fluid, the methacrylated PLA was a dry crystalline mass, solvent free and ready for further use. The study of the features of the photopolymerization of a modified PLA with the participation of a photoinitiator (Michler's ketone) showed a

high reactivity of unsaturated bonds of the introduced methacrylate groups. We also found that oligourethanemethacrylate (OUM), which is formed as a by-product in the reaction of urethane formation, plays the role of a crosslinking agent in the process of photopolymerization of PLA. It was found that the optimal content of OUM for obtaining stable crosslinked structures is about 15%. Based on these data, a photoactive composition was prepared, from which three-dimensional cross-linked structures (scaffolds) were obtained using laser stereolithography, namely two-photon laser printing (Fig. 1). The non-toxicity of such systems has been established, which makes it possible to use them as a framework of cells in regenerative methods of tissue engineering.

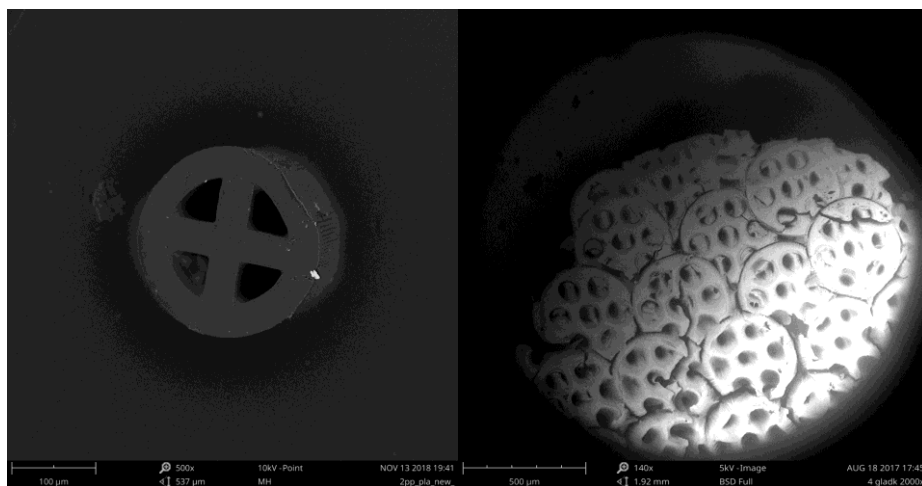


Fig. 1. Three-dimensional cross-linked structure (scaffold), obtained as a result of two-photon laser polymerization of a composition consisting of a modified methacrylate-containing PLA, OUM and photoinitiator.

This work was supported by the RFBR grant No. 18-33-00968 mol_a.

УДМ-6

**СОВМЕЩЕНИЕ И ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ПОД
ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ АЭРОГЕЛЕЙ**

Худеев И.И., Лебедев А.Е., Сулова Е.Н., Ловская Д.Д., Меньшутина Н.В.

Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева

e-mail: artem.evg.lebedev@gmail.com

Процесс получения аэрогелей на основе биополимеров состоит из следующих стадий: гелеобразование, замена растворителя и сверхкритическая сушка. Стадии замены растворителя и сверхкритической сушки занимают значительное время. Проведение стадии замены растворителя под давлением в среде диоксида углерода позволяет интенсифицировать ее. Кроме того, такой способ позволяет совместить данный процесс и сверхкритическую сушку в одном аппарате.

В работе проведены теоретические и экспериментальные исследования сверхкритических процессов с целью их совмещения и интенсификации. Работа проводится на примере процесса получения аэрогелей с целью совмещения в одном аппарате и интенсификации двух важнейших стадий получения данного материала, замены растворителя и сверхкритической сушки. Теоретически изучены свойства систем при изменении параметров, а именно фазовое равновесие в трехкомпонентной системе «диоксид углерода – вода – органический растворитель». Предложен алгоритм для расчета фазового равновесия в многокомпонентных системах под давлением. Модернизирована экспериментальная установка для проведения сверхкритических процессов, которая позволяет экспериментально исследовать фазовое равновесие в многокомпонентных системах и проводить стадию замены растворителя под давлением. Экспериментально исследован процесс замены растворителя под давлением при различных параметрах. На основании полученных данных выбраны наиболее подходящие условия проведения замены растворителя и экспериментально реализована пошаговая замена растворителя. При этом показано, что реализация замены растворителя под давлением позволяет

сократить необходимое время процесса по сравнению с более традиционной заменой без использования диоксида углерода под давлением в 5,5 раза. Результаты работ позволяют разработать высокоэффективную технологию получения аэрогелей на основе биополимеров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00420.

ORY-6

COMBINING AND INTENSIFICATION OF AEROGEL OBTAINMENT PROCESSES UNDER HIGH PRESSURE

Khudeev I.I., Lebedev A.E., Suslova E.N., Lovskaya D.D., Menshutina N.V.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

e-mail: artem.evg.lebedev@gmail.com

The process of aerogels based on biopolymers obtainment consists of the following stages: gelation, solvent exchange, and supercritical drying. The solvent exchange and supercritical drying stages takes considerable time. Carrying out the solvent exchange stage under pressure in the carbon dioxide allows to intensify its. In addition, this method allows you to combine this process and supercritical drying process in one apparatus.

Theoretical and experimental studies of supercritical processes was carried out on the example of the process of aerogels obtainment with the aim of combining the two most important stages, solvent exchange and supercritical drying in one apparatus and its intensification. Properties of the systems were theoretically studied when the parameters were changed, namely the phase equilibrium in the three-component system “carbon dioxide - water - organic solvent”. An algorithm is proposed for calculating phase equilibrium in multicomponent systems under pressure. The experimental facility for carrying out supercritical processes has been modernized, which allows experimental investigation of phase equilibrium in multicomponent systems and the carrying out of the stage of solvent exchange under pressure. Experimentally investigated the process of solvent exchange under pressure for various parameters. On the basis of the data obtained, the most suitable conditions for the solvent exchange process were selected and step-by-step solvent exchange was experimentally implemented. It has been shown that the implementation of the solvent exchange under pressure reduces the required process time compared to traditional solvent exchange without using carbon dioxide by 5.5 times. The results of the work allow developing a highly efficient technology for producing aerogels based on biopolymers.

The reported study was funded by RFBR according to the research project № 18-38-00420.

УДМ-7

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АЭРОГЕЛЕЙ С ВНЕДРЁННЫМИ УНТ

Цыганков П. Ю., Худеев И. И., Иванов С. И., Меньшутина Н.В.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г.

Москва

pavel.yur.tsygankov@gmail.com

Аэрогели являются самыми лёгкими из известных твердых материалов и обладают огромным потенциалом использования в различных приложениях. Наиболее перспективными являются аэрогели, состоящие из двух и более различных исходных материалов [1], например, аэрогели с внедрёнными углеродными нанотрубками (УНТ). Использование различных исходных материалов позволяет сохранить уникальные свойства аэрогелей такие как: низкая плотность, высокая пористость и площадь удельной поверхности, и при этом придать материалу новые функциональные свойства: прочность, электропроводность, гидрофобность, избирательность при проведении процессов сорбции.

При получении аэрогелей с нанотрубками, УНТ склонны к образованию агрегатов из-за действия сил ван дер Ваальса. Образование агрегатов влияет на структуру аэрогеля и, как следствие, на характеристики получаемого материала. Контроль процесса агрегации позволяет получать материал с заданными свойствами. На распределение нанотрубок влияют различные факторы: химический состав, геометрические размеры, метод синтеза, концентрация нанотрубок [2]. Кроме того, тип полимерной матрицы и её физико-химические свойства также влияют на однородность распределения. В литературе для получения однородного распределения нанотрубок используются различные подходы и их комбинации: механические методы (каландрирование, использование шаровой мельницы, гомогенизация, ультразвуковая обработка) и поверхностно-активные вещества (ПАВ). Функционализация поверхности УНТ также может быть проведена для улучшения распределения.

В данной работе были получены аэрогели на основе диоксида кремния и аэрогели на основе альгината натрия с внедрёнными УНТ с использованием процесса сверхкритической сушки, изучены механизмы структурообразования и приведены результаты исследования сорбционных свойств полученных материалов.

1. Smirnova I., Gurikov P. Aerogel production: Current status, research directions, and future opportunities // *The Journal of Supercritical Fluids* 2018, 134, 228-233.
2. Atif R., Inam F. Reasons and remedies for the agglomeration of multilayered graphene and carbon nanotubes in polymers // *Beilstein journal of nanotechnology* 2016, 7, 1174.

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF AEROGELS WITH
EMBEDDED CNTs**

P. Tsygankov, I. Khudeev, S. Ivanov, N. Menshutina

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

pavel.yur.tsygankov@gmail.com

Aerogels are the lightest of the known solid materials and have a huge potential for use in various applications. Aerogels consisting of two or more different materials are the most promising [1], for example, aerogels with embedded carbon nanotubes (CNTs). The use of various raw materials allows maintaining the unique properties of aerogels such as: low density, high porosity and specific surface area, and at the same time giving the material new functional properties: strength, electrical conductivity, hydrophobicity, sorption selectivity.

During production of hybrid aerogels with nanotubes, CNTs tend to form aggregates due to the action of van der Waals forces. The formation of aggregates affects hybrid aerogels' structure and, as a result, their characteristics. Control of the aggregation process allows producing materials with required properties. The distribution of nanotubes in a material is influenced by various factors: surface's chemical composition, dimensions, synthesis method, concentration of nanotubes [2]. In addition, the type of polymer matrix and its physicochemical properties also affect the uniformity of distribution. As it is known from the literature survey, the following approaches and their combinations are used to obtain a uniform nanotubes distribution: mechanical methods (calendering, use of ball mills, homogenization, ultrasonic treatment) and use of surface-active substances (surfactants). Functionalization of CNT surface can also improve distribution.

This work is devoted to the methods for producing silica aerogels and alginate aerogels with embedded CNTs using the supercritical drying process, mechanisms of structure formation were studied. In addition, sorption properties of aerogels with CNTs were investigated.

УДМ-8

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ
МЕТАНА НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ
НОСИТЕЛЯХ**

И.О.Гожикова^{1,2}, С.А.Лермонтов¹, А.Ф.Шестаков²

¹ *Институт физиологически активных веществ Российской академии наук,*

² *Институт проблем химической физики Российской академии наук*

innagozhik@gmail.com

Основополагающей задачей работы является разработка материалов для нефтехимического комплекса, способных сорбировать метан. В перспективе новые материалы смогут хранить природный газ в качестве моторного топлива без сверхнизких температур, высоких давлений и тяжелых металлических сосудов. Основными материалами для решения задачи считаются углеродные наноматериалы – графен, углеродные нанотрубки, углеродные аэрогели и композиты на их основе.

В последние годы интерес к углеродным аэрогелям возрос из-за их многообещающих свойств. Одним из перспективных материалов является углеродный аэрогель, т.е. 3D структура, состоящая из наноразмерных частиц. Их получают с помощью пиролиза прекурсоров, таких как полимерные органические аэрогели. Обычно прекурсором служат резорцин-формальдегидные аэрогели, которые легко получают путём поликонденсации смеси резорцина и формальдегида при щелочном или кислотном катализе. Чаще всего углеродные аэрогели используются в качестве электродных материалов для производства химических источников тока.

Из литературных данных известно, что углеродные аэрогели состоят из аморфного углерода, но при высоких температурах начинают появляться графеноподобные структуры. Помимо этого, в литературе описано несколько примеров аэрогелей на основе графена.

Взаимодействие метана с графеновым слоем является ван-дер-ваальсовым и для исследования адсорбционных свойств графеновых аэрогелей

произвольной структуры достаточно знать потенциалы взаимодействия молекулы метана с одним графеновым слоем.

Для решения этой задачи проведено квантово-химическое моделирование строения различных графеновых структур, содержащих адсорбированный метан. Пример исходной системы представлен на рисунке 1. Для расчёта энергии взаимодействия использовался программный пакет ПРИРОДА и хорошо описывающий дисперсионное взаимодействие эффективный гамильтониан. Полученные потенциалы взаимодействия представлены на графике 1 (приведены значения расстояний и энергий взаимодействия).

Из полученных данных видно, что при подходящем расстоянии между двумя графеновыми плоскостями суммарная энергия взаимодействия метана может достигать 3.5 ккал, что в несколько раз превышает теплоту испарения метана.

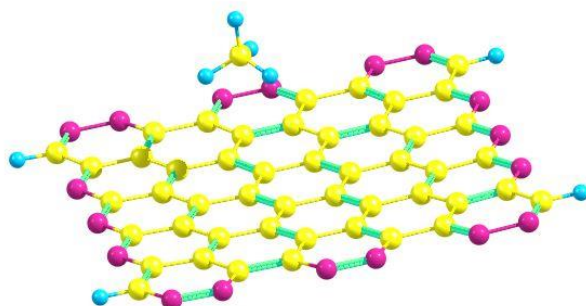


Рисунок 1. Молекула метана на слое графена

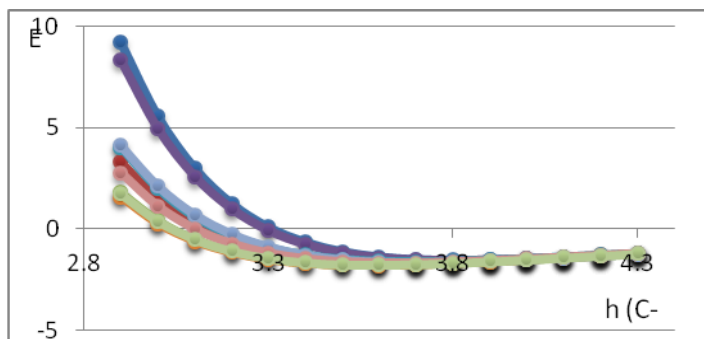


График 1. Потенциалы взаимодействия CH_4 с моделью графенового слоя при различных взаимных ориентациях

ORY-8

QUANTUM-CHEMICAL SIMULATION OF METHANE ADSORPTION ON NANOSTRUCTURED CARBON AEROGELS

I.O.Gozhikova^{1,2}, S.A.Lermontov¹, A.F.Shestakov²

¹ *Institute of Physiologically Active Compounds of RAS*

² *Institute of Problems of Chemical Physics of RAS*

innagozhik@gmail.com

The fundamental objective of the work is the development of materials for the petrochemical complex capable of sorbing methane. In the future, new materials will be able to store natural gas as a motor fuel without ultra-low temperatures, high pressures and heavy metal vessels. The most promising for solving this problem are carbon nanomaterials, in particular, carbon aerogels, i.e. 3D porous structures consisting of nanoscale particles. They are obtained by pyrolysis of organic polymer precursors. Resorcinol formaldehyde aerogels, which are easily synthesized by resorcinol and formaldehyde polycondensation followed by supercritical drying, are usually used as a precursor.

Published data indicate that carbon aerogels mainly consist of amorphous carbon, in which graphene-like structures begin to appear. In addition, several examples of graphene-based aerogels are described in the literature. The purpose of this work is to estimate the interaction energy between methane and graphene, as well as graphene-like materials to determine the prospects for using carbon aerogels as methane accumulators.

It is known that the interaction of methane with a graphene layer is van der Waals, and to study the adsorption properties of graphene aerogels of arbitrary structure, it is sufficient to know the interaction potentials of the methane molecule with one graphene layer.

To solve this problem, we present a quantum-chemical model of various graphene structures containing adsorbed methane. An example of the initial system is shown in Fig. 1. To calculate the interaction energy, the PRIRODA software package and the effective Hamiltonian well describing dispersion interaction were used. The

obtained interaction potentials are shown in Graph 1 (values of distances in Å and interaction energies in kcal/mol are shown).

From the data obtained it is clear that with a suitable distance between two graphene planes, the total interaction energy of methane can reach 3.5 kcal / mol, which is several times higher than the heat of evaporation of methane.

The phenomenon of changes in critical points and boiling points for methane under the conditions of interaction with the graphene plane was also investigated. According to preliminary data, the boiling point of methane rises by more than 100°C.

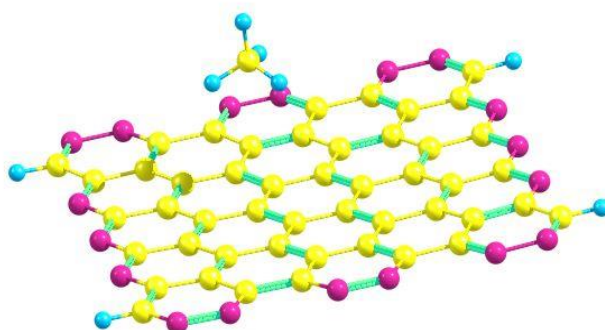
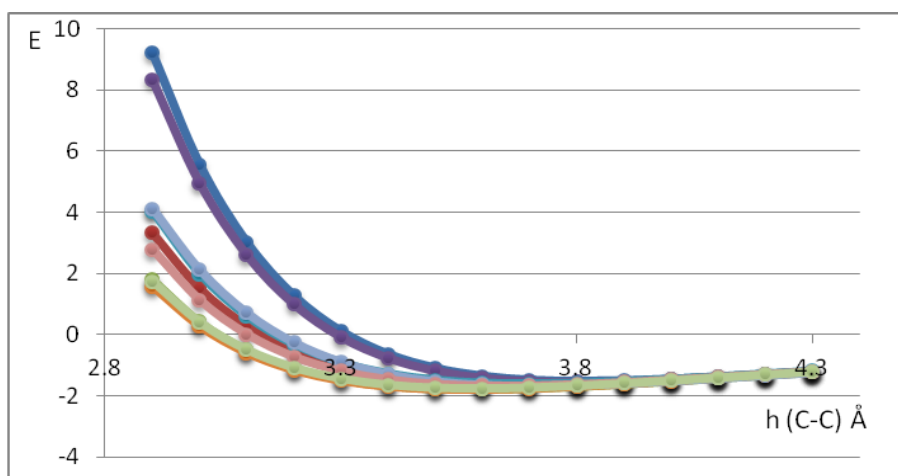


Figure 1. Methane molecule on the graphene layer



Graph 1. The interaction potentials of CH₄ with the model of a graphene layer at different mutual orientations

УДМ-9

**ЛИНЕЙНЫЕ И НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ДИАГНОСТИКИ СТРУКТУРЫ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА**

Мареев Е.И.^{1,2*}, Алешкевич В.А.², Потемкин Ф.В.^{1,2}, Минаев Н.В.³,

Гордиенко В.М.^{1,2}

¹ *Международный учебно-научный лазерный центр МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия.*

² *Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

³ *Институт фотонных технологий, ФНИЦ, РАН, Троицк, Россия*

Mareev.evgeniy@physics.msu.ru

Разработан новый подход по определению структурных модификаций сверхкритических флюидов (СКФ). В качестве индикатора состояния среды используются сравнительные измерения двух оптических параметров - молярной рефракции и нелинейного показателя преломления. Существенные изменения этих двух параметров являются следствием модификации оптических свойств среды в той зоне СКФ, где происходит кластеризация среды (критическая точка, линия Видома). Таким образом, используя сравнительно простые (по сравнению, например, с методами рентгеноструктурного или нейтронного анализа) оптические методики, можно получить не только качественную, но и количественную информацию о кластеризации СКФ. Нами разработана методика компьютерного моделирования, основанная на аналитической модели нелинейных кластеризованных сред и молекулярной динамики. Выполнены эксперименты с использованием излучения фемтосекундного лазера на хром-форстерите, которые подтверждают справедливость данного подхода, а именно, наличие резкого роста нелинейного показателя преломления в окрестности линии Видома. Рост нелинейного показателя преломления подтверждается и изменением эффективности нелинейно-оптических процессов, происходящих при взаимодействии мощных фемтосекундных лазерных импульсов со сверхкритическим флюидом. Показано, что генерируемый в режиме

монофиламентации (самоканалирование мощного фемтосекундного лазерного импульса) суперконтинуум (спектрально сверхуширенный лазерный импульс) имеет максимально широкий спектр в окрестности линии Видома.

В докладе обсуждается новый подход по изменению режима кластеризации сверхкритических сред за счет использования бинарной смеси (например, Xe-CO₂, Xe-SF₆), что, соответственно, должно привести к изменению нелинейности. Отметим, что разработанная диагностика модификации СКФ в области ее кластеризации остается применимой. Такие смеси, представляя собой среду с синтезированной нелинейностью, могут быть использованы для увеличения эффективности генерации, например, суперконтинуума (в качестве нового когерентного широкополосного источника для спектроскопических измерений) за счет комбинации высокого нелинейного показателя преломления атомарного Хе в сочетании с наличием молекулярной части нелинейного показателя преломления второго компонента. В результате, в такой смеси генерация суперконтинуума будет происходить эффективнее, чем в каждой среде по отдельности.

ORY-9

**LINEAR AND NON-LINEAR OPTICAL METHODS OF SUPERCRITICAL
FLUID DIAGNOSTICS**

Mareev E.I.^{1,2*}, Aleshkevich V.A.², Potemkin F.V.^{1,2}, Minaev N.V.³,

Gordienko V.M.^{1,2}

¹ *International Laser Center M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia.*

² *Faculty of Physics M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia.*

³ *Institute of Photon Technologies of Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics” of Russian Academy of Sciences, Russia, Moscow, Troitsk*

Mareev.evgeniy@physics.msu.ru

We developed a new approach to establish the structural modifications of supercritical fluids (SCF). Comparative measurements of two optical parameters — molar refraction and nonlinear refractive index are used as an indicator of the state of the medium. Significant changes in these two parameters are caused by the modification of the medium optical properties in the SCF region where the clustering of the medium is occurred (critical point, Widom line). Thus, using relatively simple (compared with, for example, X-ray or neutron analysis methods) optical techniques; it is possible to obtain not only qualitative but also quantitative information on the clustering of SCF. We developed a computer simulation technique based on an analytical model and molecular dynamics. Experiments were performed using a femtosecond Cr:Forsterite laser impulses that confirm the validity of this approach, namely, the presence of a sharp increase in the nonlinear refractive index in the vicinity of the Widom line. The growth of the nonlinear refractive index is confirmed by the change in the efficiency of nonlinear-optical processes occurring during the interaction of high-power femtosecond laser pulses with supercritical fluid. It is shown that the supercontinuum generated in the monofilamentation regime (self-channeling of a high-power femtosecond laser pulse) (spectrally superimposed laser pulse) has the widest spectrum in the vicinity of the Widom line.

We discussed a new approach of changing the regime of clustering in supercritical media through by the use of a binary mixture (for example, Xe-CO₂, Xe-SF₆), which, accordingly, should lead to a change in nonlinearity. The developed diagnostics of SCF modification in the area of its clustering remains applicable. Such mixtures, representing a medium with synthesized nonlinearity, can be used to increase the generation efficiency of supercontinuum (as a new coherent wideband source for spectroscopic measurements) due to a combination of a high nonlinear refractive index of atomic Xe combined with the presence of the molecular part of the nonlinear refractive index of the second component. As a result, in such a mixture, the generation of a supercontinuum will occur more efficiently than in each medium separately.

УДМ-10

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ СЛОЖНОЙ МИШЕНИ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂

А.Г. Шубный, Е.О. Епифанов, Н.В. Минаев, А.О. Рыбалтовский,

В.И. Юсупов, Свиридов А.П.

*Институт Фотонных Технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника»
РАН Москва, РФ*

deerhunter9136@gmail.com

Демонстрируются одностадийный метод получения комплексных серебряно-золотых наночастиц (НЧ) типа ядро-оболочка в среде сверхкритического CO₂ (скCO₂), а также установка для его реализации. Созданная система позволяет контролировать процесс наработки и осаждения НЧ в реакторе высокого давления в режиме реального времени по спектрам оптического поглощения (рис. 1) как в процессе абляции, так и на определенном промежутке времени после выключения лазера. Анализируются временные зависимости спектров поглощения образующихся НЧ при различных режимах лазерного воздействия и параметрах флюида в реакторе. Приводится сравнение полученных результатов с объективными данными электронной микроскопии. Обсуждаются преимущества использования скCO₂ для формирования подобных НЧ. Анализируются возможности используемого подхода для управляемого синтеза композитных НЧ с заданными характеристиками, а также их применения.

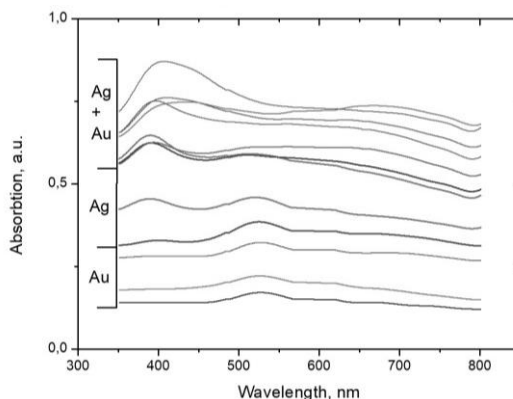


Рис. 1 Спектры поглощения композитных Нч в процессе абляции

Работа финансово поддержана РФФИ, грант №18-29-06056 в части синтеза гибридных плазмонных наночастиц, а также Министерством науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части развития лазерных и сверхкритических технологий формирования наноматериалов.

ORY-10

**PLASMONIC NANOPARTICLES FORMATION BY METHOD OF LASER
ABLATION OF A COMPLEX TARGET IN SUPERCRITICAL CO₂ MEDIA**

A.G. Shubniy, E.O. Epifanov, N.V. Minaev, A. O. Rybaltovskii, V. I. Yusypov

Institute Photon Technologies FSRC «Crystallography and photonics» RAS

Moscow, RF

deerhunter9136@gmail.com

Here we demonstrate a one-step method for preparation of complex silver-gold nanoparticles (NPs) of core-shell type in a supercritical CO₂ (scCO₂) media, and an experimental setup for its realization. The created system allows to control the process of accumulation and sedimentation of NPs in a high-pressure reactor in real time according to the optical absorption spectrum both during the ablation process and for a certain period of time after the laser is turned off. The time dependences of the absorption spectra of formed NPs are analyzed for various laser irradiation regimes and fluid parameters in the reactor. The comparison of the obtained results with objective electron microscopy data is given. The advantages of using scCO₂ for the formation of such NPs are discussed. The possibilities of the used approach for the controlled synthesis of composite NPs with specified characteristics and their application are also analyzed.

УДМ-11

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АЭРОГЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КЛЕТОЧНО-АВТОМАТНЫХ МОДЕЛЕЙ

Лебедев И.В., ¹Меньшутина Н.В. ¹

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

E-mail: igor170491@yandex.ru

Аэрогели – это класс высокопористых материалов, которые обладают высокой удельной площадью поверхности и низкой плотностью. Эти свойства позволяют применять аэрогели в различных областях науки и промышленности, в частности, в качестве теплоизоляционных материалов и носителей активных веществ в фармацевтической промышленности. Задача создания аэрогелей с заданными свойствами всегда связана с необходимостью проведения большого количества экспериментов. Разработка моделей, которые позволяют генерировать структуры аэрогелей, адекватные экспериментальным образцам, и прогнозировать их свойства, позволит уменьшить объем экспериментальных исследований и удешевить процесс создания новых аэрогелей.

В данной работе были разработаны модели, которые позволяют генерировать структуры различных аэрогелей и с высокой точностью прогнозировать их свойства – теплопроводность и механические свойства (модуль Юнга).

Для генерации модельных структур аэрогелей была разработана клеточно-автоматная модель на основе метода ограниченной диффузией кластер-кластерной агрегации. Данная модель учитывает наличие вторичных кластеров в структуре аэрогелей. Это позволяет учесть влияние условий процесса получения аэрогелей и создавать модельные структуры, которые с высокой точностью соответствуют экспериментальным образцам.

Разработанные модели для прогнозирования коэффициента теплопроводности и модуля Юнга позволяют учитывать гетерогенную

структуру аэрогелей, которая состоит из твердого каркаса и пор, наполненных воздухом.

На основе разработанных моделей были проведены вычислительные эксперименты по генерации структур кремний-резорцинол-формальдегидных и полиамидных аэрогелей. Были созданы модельные структуры исследуемых аэрогелей, проведено сравнение с экспериментальными образцами. Для созданных модельных структур были проведены вычислительные эксперименты по прогнозированию их свойств – коэффициента теплопроводности и модуля Юнга.

ORY-11

MODELING OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF AEROGELS USING CELLULAR AUTOMATA APPROACH

Lebedev I.V., ¹Menshutina N.V. ¹

¹ *D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*

E-mail: igor170491@yandex.ru

Aerogels are a class of highly porous materials that have a high specific surface area and low density. These properties allow the application of aerogels in various fields of science and industry, in particular, as heat insulating materials and carriers of active substances in the pharmaceutical industry. The objective of creating aerogels with specified properties is always associated with the need to carry out a large number of experiments. The development of models that allow generating aerogel structures adequate to experimental samples and predicting their properties will reduce the amount of experimental research and reduce the cost of creating new aerogels.

In this work, models that allow to generate structures of various aerogels and to predict their properties with high accuracy - thermal conductivity and mechanical properties (Young's modulus) were developed.

To generate model structures of aerogels, a cellular automaton model based on the diffusion-limited cluster aggregation method was developed. This model takes into account the presence of secondary clusters in the structure of aerogels. This allows to take into account the influence of the conditions of the process of obtaining aerogels and create model structures that correspond with high precision to experimental samples.

The developed models for predicting thermal conductivity and Young's allows taking into account the heterogeneous structure of an aerogel, which consists of a solid backbone and air-filled pores.

Computational experiments on the generation of structures of silica-resorcinol-formaldehyde and polyamide aerogels were carried out. Model structures of the aerogels were created and compared with experimental samples. For the created model samples, computational experiments were carried out to predict their properties — thermal conductivity and compressive strength.

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО
ФЛЮИДА ВОДА–1-ПРОПАНОЛ КАК РАБОЧЕГО ТЕЛА
ПАРОСИЛОВЫХ УСТАНОВОК**

Османова Б.К., Базаев А.Р., Базаев Э.А.

ФГБУН «Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН»

367030, г. Махачкала, пр-т Шамиля, 39-А

e-mail: badji@mail.ru

Вода – главное рабочее вещество (тело) в термодинамических циклах паросиловых установок (ПСУ), в частности, обычных тепловых электростанций, диапазон рабочих температур которых лежит в околокритической и сверхкритической области. Эффективность ПСУ зависит от полноты учета в рабочих циклах и конструкции закономерностей изменения свойств рабочего вещества при различных p и T [1]. В литературе для расширения диапазона рабочих температур преобразователей тепловой энергии в электрическую предлагаются в качестве рабочего тела во вторичном контуре использовать водные растворы различных веществ (бинарные энергоустановки) [2]. Преимущество смесевых рабочих веществ по сравнению с индивидуальными состоит в возможности регулировать параметры их критического состояния путем изменения компонентного состава.

В данной работе, на основе собственных прецизионных экспериментальных данных о p , ρ , T , x -зависимости системы вода–1-пропанол различного компонентного состава в широком диапазоне параметров, включая критическую и сверхкритическую области [3], исследованы ее термодинамические и энергетические характеристики.

Для оценки энергетической эффективности ПСУ проведен расчет циклов её на воде и на смесях вода–1-пропанол по методике из работы [4] в одинаковых условиях (давление и температура пара на входе в турбину $p_1=16$ МПа и $T_1=623.15$ К; температура пара в конденсаторе $T_2=403.15$ К; КПД парового котла $\eta_k=0.91$; внутренний относительный КПД турбины $\eta_{oi}^T=0.88$;

внутренний относительный КПД насоса $\eta_{oi}^H=0,85$; механический КПД $\eta_M=0.99$; КПД электрического генератора $\eta_r=0.98$). При одинаковых термобарических условиях (623.15 К и 16 МПа) водяной пар насыщен, а смесь воды с 1-пропанолом находится в сверхкритической области. Для перевода же насыщенного пара воды в сверхкритическое состояние необходимо его подогреть, затратив дополнительную энергию (рис.1).

Как видно из рис.2 и таблицы 1, термический и эффективный КПД ПСУ на смеси вода–1-пропанол растет с ростом концентрации 1-пропанола, и достигает максимума при $x=0.2$, при дальнейшем росте концентрации КПД плавно уменьшаются, и при $x \rightarrow 0.4$ приближаются к КПД цикла ПСУ на воде.

Таблица 1. Значения КПД ПСУ для цикла с водой и со смесью вода–1-пропанол.

Рабочее вещество	вода	вода–1-пр.х=0.2	Вода–1-пр.х=0.5	вода–1-пр.х=0.8
Термический КПД $\eta_t, \%$	24.4	27.6	22.9	20.9
Внутренний КПД $\eta_i, \%$	21.3	23.9	19.7	17.8
Эффективный КПД $\eta_e, \%$	18.7	21.0	17.2	15.7

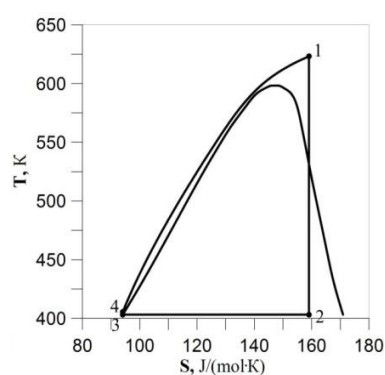


Рис.1. T - S диаграмма цикла ПСУ на смеси вода–1-пропанол состава $x=0.2$ мол. доли 1-пропанола.

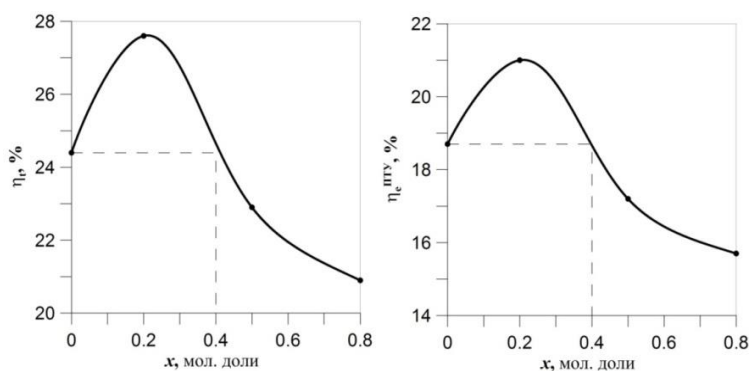


Рис.2. Зависимость термического КПД (а) и эффективного КПД (б) ПСУ от состава x смеси вода–1-пропанол.

Таким образом, замещение воды смесью вода–1-пропанол состава до 0.2 мол. доли 1-пропанола в циклах ПСУ позволяет:

1. понизить нижний предел диапазона рабочих температур установки до 50 К, что оправдано с точки зрения энергосбережения;
2. увеличить термический и эффективный КПД;
3. унифицировать часть тепломеханического оборудования энергоустановок, что так же экономически целесообразно.

Литература:

1. Новиков И.И. Энергетика. 2003. №1.с.126.
2. Васильев В.А., Крайнов А.В., Говорков И.Г. Теплоэнергетика. 1996. №5. с. 27–32.
3. Bazaev A.R., Karabekova B.K., and Abdurashidova A.A., 2013 Russian Journal of Physical Chemistry, 7 955
4. Александров А.А. Термодинамические основы циклов теплоэнергетических установок. М.: Издательский дом МЭИ. 2006. 158 с.

ORY-12

**ENERGY EFFICIENCY OF WATER + 1-PROPANOL SUPERCRITICAL
FLUID AS A WORKING SUBSTANCE OF STEAM POWER PLANT**

Osmanova B.K., Bazaev A.R., Bazaev E.A.

FSBIS Institute of Geothermal Problems DSC of the RAS, Makhachkala

badji@mail.ru

Water is a main working substance in thermodynamic cycles of steam power plant (SPP), particularly, of thermal stations which diapason of working temperatures is near critical and supercritical regions. Efficiency of SPP depends on changes of properties of working substances in working cycles at different p and T [1]. To enlarge the diapason of working temperatures of heat energy converters authors [2] offer aqueous mixtures of different substances as working agents in secondary circuit of SPP (binary power plant). Advantage of mixtures in comparing with pure substances is possibility of controlling of their critical parameters by changing composition of components.

In this work, on the base of our own precised experimental data on p, ρ, T, x - relations [3] thermodynamic properties and energy parameters of water–1-propanol binary mixture of different composition in the wide diapason of parameters, including critical and supercritical regions are determined.

To assess energy efficiency of the steam-turbine plant [4] we made a calculation of the water and water + 1-propanol cycles at the same conditions: pressure and temperature on turbine entrance are $p_1=16$ MPa and $T_1=623.15$ K; temperature of the steam in condenser $T_2=403.15$ K; coefficient of efficiency of the steam boiler $\eta_b=0.91$; inner relative coefficient of efficiency of the turbine $\eta_{oi}^T=0.88$; inner relative coefficient of efficiency of the pump $\eta_{oi}^P=0.85$; mechanical coefficient of efficiency $\eta_M=0.99$; coefficient of efficiency of electric generator $\eta_G=0.98$. As one can see on fig. 1, at the same thermobaric conditions (623.15 K and 16 MPa) water steam is saturated, but water + 1-propanol mixtures are at supercritical regions. The results of calculation are given on table 1 and demonstrated on fig. 2

As one can see (fig.2 and table 1) thermal and effective coefficient of efficiency of SPP of water–1-propanol binary mixture in crease with 1-propanol concentration and reaches the maximum at $x=0.2$, With fur ther in creasing of 1-propanol concentration coefficient of efficiency decreases and at $x \rightarrow 0.4$ it approachesto coefficient factor of water cycle of SPP

Table 1. Values of coefficient of efficiency for the cycles with water and the water + 1-propanol mixtures ($x = 0.2, 05, 08$ mol. fractions of alcohol)

Working substance	water	water+1-propanol, $x=0.2$	water+1-propanol, $x=0.5$	water+1-propanol, $x=0.8$
Thermal coefficient of efficiency $\eta_t(\%)$	24.4	27.6	22.9	20.9
Inner coefficient of efficiency КПД η_i (%)	21.3	23.9	19.7	17.8
Effective coefficient of efficiency η_e (%)	18.7	21	17.2	15.7

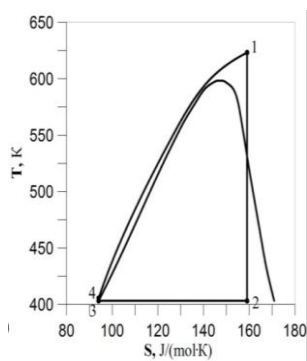


Figure 1. T - S diagram of cycle of steam-turbine plant with water + 1-propanol mixtures $x = 0.2$ mol. fractions of 1-propanol

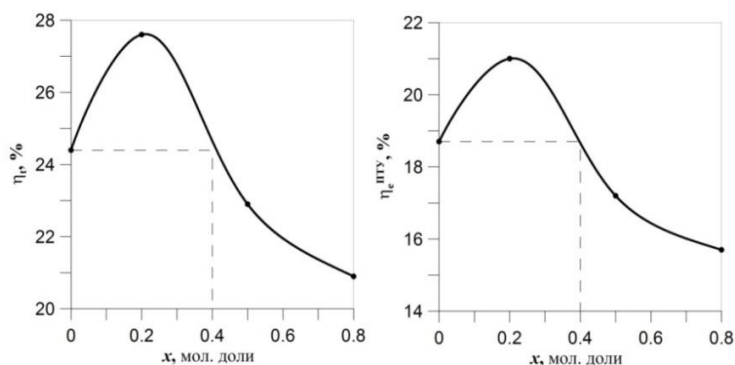


Figure 2. Diagrams of dependences of the thermal coefficient of efficiency and the effective coefficient of efficiency on concentration x of the water + 1-propanol mixtures

As one can see thermal and effective coefficient of efficiency of the steam-turbine plant on water+1-propanol increases with concentration of 1-propanol and reaches its maximum at $x=0.2$ mol. fraction of alcohol. Further rising of concentration of 1-propanol leads to decreasing of efficiency.

There by, using water+1-propanol mixture (0.2 mol. fraction of 1-propanol) instead of pure water allows to:

1. decrease lower limit of operating temperatures to 50 K;
2. increase effective coefficient of efficiency ;
3. partially unify thermal mechanical equipment of power plant, that is economically rational.

Литература:

1. Novikov I.I. Energetika, 2003, No 1, p.126.
2. Vasilev V.A., Krainov A.V., Govorkov I.G., Teploenergetica, 1996, No 5, p.27
3. Bazaev A.R., Karabekova B.K., and Abdurashidova A.A., Russian Journal of Physical Chemistry, 2013, No 7, p. 955
4. Alexandrov A.A. Thermodynamic bases of cycles of thermal power plants (Moscow: published MEI), 2006, p. 156.

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ CO₂ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Тедеева М.А., Кустов А.Л., Прибытков П.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

maritedeeva@mail.ru

Окислительное дегидрирование пропана в присутствии CO₂ является перспективным способом получения пропилена. Использование CO₂ в качестве мягкого окислителя в реакции дегидрировании пропана решает проблему утилизации CO₂, который является одним из основных парниковых газов. В настоящее время огромный интерес представляет проведение каталитических реакций в сверхкритических условиях. Характерная сверхкритическим флюидам неограниченная взаимная растворимость и высокая плотность способствуют увеличению производительности катализатора и растворению продуктов уплотнения дезактивирующих катализатор и их удалению с поверхности катализатора, что увеличивает срок службы катализатора.

Дегидрирование пропана в присутствии CO₂ в сверхкритических условиях проводили на катализаторе 3% Cr/SiO₂ при температуре 600°C. Изучена зависимость активности и селективности по продуктам от соотношения C₃H₈:CO₂ в реакционной смеси. Производительность по пропилену и по сумме олефинов были максимальными при соотношении C₃H₈:CO₂= 1:4. Дальнейшее увеличение CO₂ в реакционной смеси приводит к снижению производительности по пропилену и по сумме олефинов. Выявлена зависимость выхода целевого продукта реакции от скорости потока реагентов. При подаче реакционной смеси со скоростью 1,3 ммоль/мин его конверсия достигает 70%, но дальнейшее увеличение скорости потока приводит к снижению конверсии пропана. С увеличением скорости подачи смеси C₃H₈:CO₂ от 1,3 ммоль/мин до 5 ммоль/мин селективность по пропилену увеличивается и достигает 35%, а после дальнейшего увеличения скорости подачи пропана до

10 ммоль/мин происходит незначительное уменьшение селективности по пропилену.

Установлено, что производительность катализатора 3% Cr/SiO₂ в сверхкритических условиях увеличивается в 4 раза по пропилену и в 5 раз по сумме олефинов по сравнению с газовой фазой.

ORY-14

DEHYDROGENATION OF PROPANE IN THE PRESENCE OF CO₂ IN SUPERCRITICAL CONDITIONS

Tedeeva M. A., Kustov A. L., Pribytkov P.V.

Department of Chemistry, Moscow State University

maritedeeva@mail.ru

Oxidative dehydrogenation of propane in the presence of CO₂ is a promising way to obtain propylene. The use of CO₂ as a mild oxidizer in the propane dehydrogenation reaction solves the problem of CO₂ utilization, which is one of the main greenhouse gases. At present, catalytic reactions under supercritical conditions are of great interest. The unlimited mutual solubility and high density characteristic of supercritical fluid contribute to the increase of catalyst productivity and dissolution of the compaction products deactivating the catalyst and their removal from the catalyst surface, which increases the lifetime of the catalyst.

Propane dehydrogenation in the presence of CO₂ under supercritical conditions was carried out on a 3% Cr/SiO₂ catalyst at a temperature of 600°C. The dependence of the activity and selectivity of the products on the ratio C₃H₈:CO₂ in the mixture, the propylene and olefin productivity were maximal at the ratio C₃H₈:CO₂= 1:4. A further increase in CO₂ in the reaction mixture leads to a decrease in propylene productivity and in the amount of olefins. The dependence of the output of the target product of the reaction on the rate of flow of reagents is revealed. When the C₃H₈+CO₂ mixture is fed at a rate of 1.3 mmol/min, its conversion reaches 70%, but a further increase in the flow rate leads to a decrease in the propane conversion. With an increase in the C₃H₈:CO₂ mixture feed rate from 1.3 mmol/min to 5 mmol/min, the selectivity for propylene increases and reaches 35%, and after a further increase in the propane feed rate to 10 mmol/min, there is a slight decrease in the propylene selectivity.

It is found that carrying out the reaction under supercritical conditions leads to an increase in the propylene productivity by 3 times and olefin productivity by 5 times compared with the reaction in the gas phase.

УДМ-15

**ПРОВЕДЕНИЕ СРАВНИТЕЛЬНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ДИОКСИДА
УГЛЕРОДА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ
НА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Покусаева Я.А., Богдан В.И.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

e-mail: yana_pokusaeva@inbox.ru

Гетерогенное гидрирование диоксида углерода позволяет получать ценные продукты: монооксид углерода, метан, углеводороды, спирты или диметиловый эфир [1]. Направление реакции и состав продуктов зависят от выбранного типа катализатора. На железосодержащих катализаторах гидрирование CO_2 приводит к образованию смеси углеводородов. Процесс протекает в две стадии: реакция обратного водяного газа с образованием CO , а затем синтез углеводородов из монооксида углерода и водорода.

Проведение гетерогенной реакции в сверхкритических условиях может оказывать положительное влияние на активность и селективность катализатора [2]. Особый интерес представляет проведение процесса в газовой фазе и сверхкритических условиях с целью изучить влияние сверхкритической среды на активность катализатора и распределение продуктов. Гидрирование проводили на катализаторах Fe/C , FeK/C и FeCuK/C , в качестве носителя использовали углеродный носитель Сибунит. Катализаторы были исследованы методами РФА, ТПВ, ТЭМ и СЭМ. Эксперименты проводили в проточной установке в диапазоне температур 250-400 °С и давлений 1-85 атм.

Критические параметры смеси $\text{H}_2:\text{CO}_2$ были рассчитаны в программе REFPROP 8.0. Для соотношения $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 1:1$ они составили: $T_k = 168,6 \text{ K}$, $P_k = 4,48 \text{ МПа}$. Параметры процесса 85 атм и 250-400 °С относятся к сверхкритическим условиям, а 1 и 20 атм, 250-400 °С – к газовой фазе. Диапазон 350-400°С оказался оптимальным для работы. При температуре реакции 250°С катализаторы практически не активны – конверсия CO_2 составила менее 3 %.

Повышение давления в системе заметно влияло на распределение продуктов реакции (таблица 1). В газовой фазе при давлении 1 атм на катализаторах протекала реакция обратного водяного газа с селективностью по СО до 98 %. Повышение давления приводило к росту доли углеводородов в продуктах реакции.

Таблица 1. Продукты гидрирования CO_2 ($T = 350\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 1:1$)

	P, атм	K CO_2 , %	S CO, %	S C_xH_y , %
FeK/C	1	13	100	0
	20	12	93	7
	85	13	76	24
FeCuK/C	1	8	100	0
	20	14	85	15
	85	15	50	50

Распределение углеводородов подчинялось закону Андерсона-Шульца-Флори. Фактор роста цепи α уменьшался в ряду катализаторов $\text{FeCuK/C} > \text{FeK/C} > \text{Fe/C}$. Железосодержащие катализаторы стабильно работали при давлении 85 атм, тестирование проводили циклами по 8 часов.

Литература:

1. Wang W.; Wang S.; Ma X. *Chem. Soc. Rev.* 2011, **40**, 3703.
2. Baiker, A., Wandeler, R., *CATTECH*, 2000, **4**, 128.

**COMPARATIVE STUDY OF CARBON DIOXIDE
HYDROGENATION IN GAS PHASE AND UNDER SUPERCRITICAL
CONDITIONS OVER FE-BASED CATALYSTS**

Pokusaeva Ya.A., Bogdan V.I.

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences

e-mail: yana_pokusaeva@inbox.ru

Heterogeneous hydrogenation of carbon dioxide is a way to obtain valuable chemicals: carbon monoxide, methane, hydrocarbons, alcohols or dimethyl ether [1]. Reaction direction and products distribution depend on chosen catalyst type. CO₂ hydrogenation over Fe-based catalysts leads to formation of hydrocarbons mixture. It is a two-stage process: reverse water-gas shift reaction followed by hydrocarbons synthesis of carbon monoxide and hydrogen.

Conduction of heterogeneous reaction under supercritical conditions can provide positive influence on activity and selectivity of the catalyst [2]. It is interesting to conduct the reaction in gas phase and under supercritical conditions to investigate influence of supercritical media on catalyst activity and products distribution. Hydrogenation was conducted over Fe/C, FeK/C and FeCuK/C catalysts, carbon material Sibunit was used as a support. Catalysts were examined with TPR, SEM, TEM and XRD methods. Activity tests were made in flow-type set up at temperature range of 250-400 °C and pressure 1-85 atm.

Critical parameters of H₂:CO₂ mixture were calculated with REFPROP 8.0. For ratio H₂:CO₂ = 1:1 they were: T_k = 168,6 K, P_k = 4,48 MPa. Reaction parameters 85 atm and 250-400 °C are related to supercritical conditions, 1 and 20 atm, 250-400 °C – to gas phase. Temperature range of 350-400 °C was chosen experimentally. At reaction temperature of 250 °C are merely active – CO₂ conversion was less than 3 %.

Pressure enhancement had a significant effect on products distribution (table 1). In gas phase at 1 atm over all catalysts reverse water-gas shift reaction prevailed

with CO selectivity up to 98 %. Pressure increase led to growth of hydrocarbons ratio in reaction products.

Table 1 – Products of CO₂ hydrogenation (T = 350 °C, H₂:CO₂ = 1:1)

	P, atm	K CO ₂ , %	S CO, %	S C _x H _y , %
FeK/C	1	13	100	0
	20	12	93	7
	85	13	76	24
FeCuK/C	1	8	100	0
	20	14	85	15
	85	15	50	50

Product distribution correlated with Anderson-Schulz-Flory law. Chain growth probability α decreased in the row: FeCuK/C > FeK/C > Fe/C. Fe-based catalysts worked stable at 85 atm, activity tests were conducted by 8-hour cycles.

References:

1. Wang W.; Wang S.; Ma X. *Chem. Soc. Rev.* 2011, **40**, 3703.
2. Baiker, A., Wandeler, R., *CATTECH*, 2000, **4**, 128.

УДМ-16

ГИДРИРОВАНИЕ CO₂ НА НАНЕСЕННЫХ CU-ZN КАТАЛИЗАТОРАХ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Ким К.О.¹, Евдокименко Н.Д.², Кустов А.Л.^{1,2}

¹*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

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

E-mail: box24536@gmail.com

В настоящее время выбросы CO₂ в атмосферу создают значительную проблему для экологии. Повышение содержания CO₂ в атмосфере оказывает такие негативные последствия для окружающей среды как глобальное потепление и изменение рН мирового океана [1]. Тем не менее CO₂ может служить источником углерода в органическом синтезе. Одним из способов утилизации CO₂ является прямое гидрирование.

Продуктами прямого гидрирования CO₂ могут являться олефины, спирты, кислоты или СО, который впоследствии может использоваться для синтеза широкого спектра органических соединений [2]. В данной работе целевым продуктом реакции был выбран метанол.

Гидрирование CO₂ с целью получения метанола проходит на Cu-Zn катализаторах при умеренных температурах (до 300°C) и давлениях (10-50 бар). Однако данная реакция имеет ряд недостатков, одними из которых являются невысокая производительность катализаторов и дезактивация последних продуктами реакции. Проведение данной каталитической реакции в сверхкритических условиях могло бы способствовать решению этих проблем [2,3]. Большая плотность сверхкритической среды значительно увеличивает тепло- и массообмен, наряду с увеличением растворимости продуктов реакции, что положительно сказывается на времени жизни катализатора.

Целью работы являлось исследование гидрирования CO₂ на Cu-Zn нанесенных катализаторах с содержанием 1-6% масс. металлов на различных

оксидных подложках (SiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MCM-41 и др. и их комбинация). Реакция исследовалась в широком диапазоне температур и давлений, в том числе в сверхкритических условиях. Было показано, что увеличение меди в составе катализатора ведет к увеличению конверсии CO_2 . При увеличении давления до сверхкритического значительно возрастает конверсия CO_2 и селективность по метанолу. Добавление SiO_2 к Al_2O_3 оказывает положительный эффект на производительность катализатора по метанолу. Катализаторы были исследованы различными физико-химическими методами (ДСК-ТГ, РФА, УФ-ВИД, адсорбция N_2 , СЭМ, ПЭМ) до и после проведения реакции.

1. Doney S. C., Fabry V. J., Feely, R. A., and Kleypas J. A., Ocean acidification: the other CO_2 problem. *Annual Review of Marine Science*, 1, 2009, pp. 169–192.
2. Evdokimenko, N. D., Kim, K. O., Kapustin, G. I., Davshan, N. A., and Kustov, A. L. Carbon dioxide hydrogenation under subcritical and supercritical conditions in the presence of 15% Fe/SiO_2 catalyst. *Catalysis in Industry* 10, 4 (2018), 288–293.
3. Kustov, L. M., Kuperman, A., and Kustov, A. Further steps of zeolites toward industrial applications. In *Zeolites and Zeolite-like Materials* (2016), Elsevier, pp. 309–369.

**HYDROGENATION OF CO₂ ON SUPPORTED CU-ZN CATALYSTS
IN SUB- AND SUPERCRITICAL CONDITIONS**

Kim K.O.¹, Evdokimenko N.D.², Kustov A.L.^{1,2}

¹*Moscow State University Lomonosov, Moscow, Russia*

²*Zelinsky Institute of Organic Chemistry of Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*

Email: box24536@gmail.com

CO₂ emissions into the atmosphere pose a significant environmental problem. An increase of CO₂ in the atmosphere has such negative effects on the environment as global warming and a change in the pH of the world's oceans [1]. Nevertheless, CO₂ can be a source of carbon in organic chemistry. One of the ways to utilize CO₂ is direct hydrogenation.

The products of direct hydrogenation of CO₂ can be olefins, alcohols, acids or CO, which can later be used to synthesize a wide range of organic compounds [2]. In this work, methanol was chosen as the target reaction product.

Cu-Zn catalysts are often used for the CO₂ conversion to methanol at moderate temperatures (up to 300) and pressures (10-50 bar). However, this reaction has several disadvantages; some of them are the low productivity of catalysts and deactivation of the latter by the reaction products. Carrying out this catalytic reaction under supercritical conditions could solve these problems [2, 3]. The high density of the supercritical medium significantly increases heat and mass transfer, along with an increase in the solubility of the reaction products, which has a positive effect on the lifetime of the catalyst.

The aim of the work is to study the hydrogenation of CO₂ on Cu-Zn catalysts containing 1–6% mass. of metals on various oxide supports (SiO₂, Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, MCM-41, etc., and their combination). The reaction was studied in a wide range of temperatures and pressures, including supercritical conditions. It has been shown that an increase in copper in the catalyst composition leads to an increase in CO₂ conversion. CO₂ conversion and methanol selectivity increase significantly with

increasing pressure to supercritical. The addition of SiO₂ into Al₂O₃ has a positive effect on the methanol yield. The catalysts were studied by various physicochemical methods (DSC-TG, XRD, UV-VIS, N₂ adsorption, SEM, TEM) before and after the reaction.

1. Doney S. C., Fabry V. J., Feely, R. A., and Kleypas J. A., Ocean acidification: the other CO₂ problem. *Annual Review of Marine Science*, 1, 2009, pp. 169–192.
2. Evdokimenko, N. D., Kim, K. O., Kapustin, G. I., Davshan, N. A., and Kustov, A. L. Carbon dioxide hydrogenation under subcritical and supercritical conditions in the presence of 15% Fe/SiO₂ catalyst. *Catalysis in Industry* 10, 4 (2018), 288–293.
3. Kustov, L. M., Kuperman, A., and Kustov, A. Further steps of zeolites toward industrial applications. In *Zeolites and Zeolite-like Materials* (2016), Elsevier, pp. 309–369.

УДМ-17

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИИ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИКЕЛЬ-СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ-ЦИРКОНИЯ

Федорова В.Е.¹, Симонов М.Н.^{1,2}, Беспалко Ю.Н.^{1,2},

Смаль Е.А.¹, Садыков В.А.^{1,2}

¹ *Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН*

² *Национальный исследовательский новосибирский государственный университет*

E-mail: valeria@catalysis.ru

Введение. Процесс углекислотной конверсии метана (УКМ) является перспективным с точки зрения переработки парниковых газов и ископаемого топлива для дальнейшего получения синтез-газа [1].

Стоит отметить, что Ni-содержащие катализаторы привлекательны в УКМ благодаря их высокой активности и низкой стоимости. Однако, основными недостатками таких систем является неустойчивость к спеканию Ni и высокое зауглероживание. Для решения данной проблемы было предложено нанесение Ni на оксидную матрицу с высокой подвижностью кислорода, в частности оксиды $Ce_xZr_{1-x}O_2$ со структурой флюорита [2]. Получение вышеуказанных систем можно осуществить рядом способов (соосаждение, золь-гель). Одним из высокоэффективных и производительных методов получения сложных оксидов является синтез в сверхкритических спиртах в проточном режиме [3]. Данный метод позволяет получить катализаторы с высокой степени кристалличности с необходимой однородностью пространственного распределения элементов в этих смешанных оксидах.

Целью работы являлось изучение каталитических свойств наноматериалов на основе Ni-содержащих оксидов церия-циркония, полученных путём сверхкритического синтеза и методом Пекини, с последующим нанесением Ni и Cu/Co, в реакции УКМ.

Результаты и обсуждение. Растворы исходных солей церия и циркония в изопропиловом спирте (iPrOH) смешивали для получения нужного отношения

Ce/Zr, заливали в загрузочную емкость и вводили при помощи шприцевого насоса в смеситель. В этот же смеситель плунжерным насосом в непрерывном режиме подавали iPrOH со скоростью в 1,8 раз большей по сравнению со скоростью подачи маточного раствора. Дальнейший синтез проводили в трубчатом проточном реакторе при 400°C и давлении 120-130 атм. Продукты взаимодействия солей со сверхкритическим изопропанолом (ск-iPrOH) после выхода из реактора, охлаждения в теплообменнике и сброса давления собирали в накопительной емкости. Для отделения твердого продукта использовали метод декантации. Полученный осадок сушили и прокаливали при температуре 600°C 2 ч. Нанесение Ni и Co/Cu осуществлялось методом пропитки по влагоемкости растворами Ni(NO₃)₂, Co(NO₃)₂ и Cu(NO₃)₂, с последующей сушкой при 100 °C и прокаливанием при 700 °C 1ч.

С использованием сверхкритического изопропанола была получена серия катализаторов: 5% Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂, 2,5% Ni-2,5% Co/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ и 2,5% Ni-2,5% Cu/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂; а также 5% Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ – образец сравнения, полученный методом Пекини. Была проведена характеристика материалов физико-химическими методами (РФА, СЭМ, ПЭМ, H₂-ТПВ).

Была исследована стабильность работы вышеуказанных катализаторов в реакции УКМ в течение 3 часов при времени контакта 7.5 мс и температуре 700°C, исходная реакционная смесь: 15 об.% CH₄ + 15 об.% CO₂ + ост.N₂.

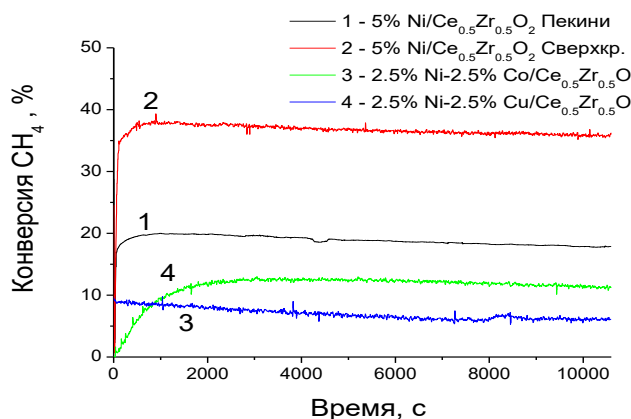


Рис. 1. Зависимость конверсии метана от времени проведения реакции.

Совместное Ni нанесение Co или Cu приводит к снижению конверсии метана с течением времени. Согласно результатам ПЭМ зауглероживание и спекание нанесенной фазы, приводит к снижению каталитической активности.

Конверсия метана у образца Ni-сверхкр оказалась наиболее высокой по сравнению с образцом аналогичного состава Ni-пекини, что свидетельствует об однородности пространственного распределения элементов, которая достигается при использовании метода синтеза в сверхкритическом изопропаноле.

Работа выполнена за счёт Российского научного фонда, проект № 18-73-10167.

Список литературы

1. Y.H. Hu, Ruckenstein E. *Adv. Catalysis*. 2004. N.48. P. 297.
2. Sadykov V.A, Kuznetsova T.G, Alikina G.M. et al. *Catalysis Today*. 2004. V.93-95. P.45-53.
3. Slostowski C., Marre S., Babot O., et al. *Langmuir*. 2012. N.28. P.16656–16663.

ORY-17

**STUDY OF THE KINETIC REGULARITIES OF METHANE DRY
REFORMING REACTION OVER NICKEL-CONTAINING CERIA-
ZIRCONIA OXIDES**

Fedorova V.E.¹, Simonov M.N.^{1,2}, Bespalko Yu.N.^{1,2}, Smal E.A.¹, Sadykov V.A.^{1,2}

¹ *Boreskov Institute of Catalysis SB RAS*

² *Novosibirsk State University*

E-mail: valeria@catalysis.ru

Introduction. The methane dry reforming reaction (MDR) is promising for greenhouse gases and fossil fuels utilization for further synthesis gas production [1].

It is worth noting that Ni-containing catalysts are attractive in MRD due to their high activity and low cost. However, the main disadvantages of such systems are instability to Ni sintering and high coke formation. The solution of the problem is Ni deposition on an oxide matrix with high oxygen mobility, such as $Ce_xZr_{1-x}O_2$ with a fluorite structure [2]. The preparation of the above oxides can be carried out in a number of ways, one of which is synthesis in supercritical alcohols in flow-through mode [3]. As a result, oxides with a high degree of crystallinity with the necessary homogeneity of the spatial distribution of elements can be formed.

The aim of the work was to study the catalytic properties of nanomaterials based on Ni-containing ceria-zirconia, prepared by supercritical synthesis and by the Pechini method followed by deposition of Ni and Cu /Co, in the MDR reaction.

Results and discussion. Solutions of cerium sulphate and zirconium butoxide in isopropyl alcohol were mixed with each other to obtain the desired Ce/Zr ratio and injected with a syringe pump into the mixer. Isopropanol was fed to the same mixer by a plunger pump at a speed 1.8 times faster than the feed rate of salts solution. The supercritical synthesis was carried out in a tubular flow reactor at a temperature of 400 ° C and a pressure of 120-130 atm. The products of the interaction of salts with supercritical isopropanol (sc-iPrOH) were cooled in a heat exchanger, depressurized and collected in a storage tank. A decantation method was used to separate the solid product. The precipitate was dried and calcined at 600 ° C for 2 hours. Ni and Co/Cu

was loaded on ceria-zirconia by incipient wetness impregnation with solutions of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ followed by drying at 100°C and calcination for 1 hour at 700°C .

Using supercritical isopropanol, a series of catalysts was obtained: 5% Ni/ $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, 2.5% Ni-2.5% Co/ $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, and 2.5% Ni-2.5% Cu/ $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$; as well as 5% Ni/ $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ reference sample was prepared by the Pechini method. The materials were characterized by a number of physicochemical methods (XRF, SEM, TEM, H_2 -TPR).

The stability of the operation of the above catalysts in the MDR reaction for 3 hours at a contact time of 7.5 ms and a temperature of 700°C was investigated, the initial reaction mixture: 15 vol.% CH_4 + 15 vol.% CO_2 + rest N_2 .

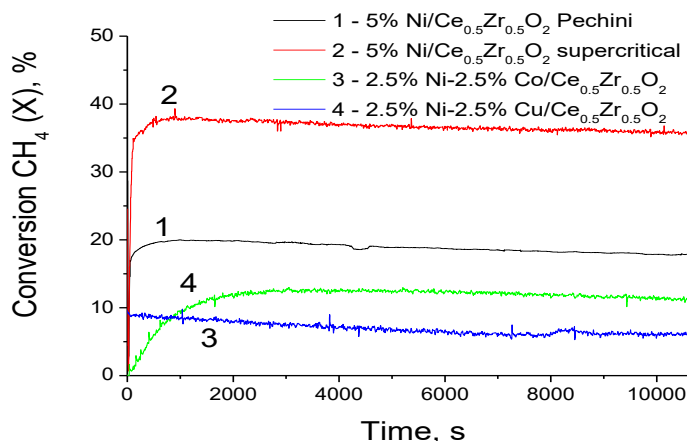


Fig. 1. Dependence of methane conversion vs time on stream

Collective deposition of Co or Cu with Ni leads to a decrease in methane conversion over time. The TEM results showed that apparently coke formation and sintering of the deposited phase are the causes of low activity.

Methane conversion over the Ni-supercritical sample turned out to be the highest compared to the Ni-Pechini sample of a similar composition, which indicates the uniformity of the spatial distribution of the elements, which is achieved using supercritical isopropanol synthesis method.

The research was supported by Russian Science Foundation, project No. 18-73-10167.

References

1. Y.H. Hu, Ruckenstein E. *Adv. Catalysis*. 2004. N.48. P. 297.
2. Sadykov V.A, Kuznetsova T.G, Alikina G.M et al. *Catalysis Today*. 2004. V.93-95. P.45-53.
3. Slostowski C., Marre S., Babot O., et al. *Langmuir*. 2012. N.28. P.16656–16663.

**КОНВЕРСИЯ ЛИГНИНА В СУБ - И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ
ИЗОПРОПИЛОВОМ СПИРТЕ: ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ
И ВРЕМЕНИ РЕАКЦИИ**

И.С. Шаврина, Д.С. Косяков, А.Д. Ивахнов, И.И. Пиковской, Д.В. Овчинников
Северный (Арктический) Федеральный университет им. М.В. Ломоносова
i.shavrina@narfu.ru

Технический лигнин является побочным продуктом, образующимся в процессе производства целлюлозы и биотоплив из растительного сырья. Благодаря уникальной структуре, лигнин является потенциальным возобновляемым источником различных органических соединений и сырьем для производства широкого круга продуктов. Но, несмотря на это, чаще всего существующие технологии рассматривают лигнин как отход производства. В настоящее время во всем мире ведутся активные поиски оптимального метода деполимеризации лигнинов в ценные продукты. Существует большое количество таких методов, среди которых наиболее распространенными являются пиролиз, каталитический гидрогенолиз, щелочной гидролиз и т.д. [1].

В последнее десятилетие все более актуальным и перспективным становится новое направление работ, основанное на применении сверхкритических растворителей. В качестве растворителей чаще всего используются вода, спирты (метанол, этанол), водно-спиртовые и водно-фенольные смеси [2].

Но, несмотря на количество работ в данном направлении, имеющиеся знания недостаточны для понимания процесса деполимеризации лигнина в сверхкритических условиях, имеется потребность в более фундаментальных исследованиях механизма, кинетики и термодинамики превращений биополимера и максимально полной характеристики образующихся продуктов.

Целью данной работы является изучение влияния различных факторов (температура, продолжительность эксперимента) на скорость процесса деполимеризации лигнина и выход низкомолекулярных ароматических

соединений в среде сверхкритического изопропилового спирта. В качестве объекта исследования выступал щелочной лигнин, полученный в ходе натронной делигнификации еловой древесины в лабораторных условиях.

Обработка лигнина в сверхкритических условиях проводилась при температурах 200, 300 и 350°C в течение 30, 90 и 180 мин. Максимальное значение степени конверсии наблюдается при температуре эксперимента 350 °С и обработке в течение 180 мин и составляет 64 %.

Для характеристики продуктов деструкции лигнина в сверхкритических растворителях были применены такие методы как масс-спектрометрия высокого разрешения и высокоэффективная жидкостная хроматография.

Методом эксклюзионной хроматографии были определены молекулярные массы и полидисперсность образцов. В эксперименте с максимальной температурой удалось достичь массы 700 Да, что в 10 раз меньше массы исходного лигнина. Варьирование продолжительности процесса деполимеризации в меньшей степени влияет на значение молекулярных масс.

Методом ВЭЖХ в исследуемых образцах было определено содержание основных мономерных структур лигнина: ванилиновой кислоты, катехина, гваякола, крезола, эвгенола, ванилина и ацетованилона. По сумме данных соединений прослеживается увеличение концентрации фенольных соединений с увеличением времени и температуры. При максимальной температуре и 3-х часовой обработке наблюдается самая высокая концентрация мономерных структур – 68 мг/г, из которых концентрация катехина и гваякола составляет 24 и 27 мг/г, соответственно. Кроме того, при 200°C с увеличением продолжительности обработки возрастает концентрация ванилина, а при 350 °С для данного соединения характерна обратная зависимость. Аналогичная корреляция характерна и для ацетованилона.

Таким образом, в ходе работы было изучено влияния температуры и продолжительности эксперимента на скорость процесса деполимеризации лигнина. Определены оптимальные условия эксперимента 350°C и 180 мин, при которых достигается максимальная степень конверсии (64%) и высокий выход низкомолекулярных соединений.

Исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета при поддержке Минобрнауки РФ (уникальный идентификатор проекта RFMEFI59417X0013) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-43-290657).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agarwal A., Rana M., Park J. Advancement in technologies for the depolymerization of lignin // *Fuel Processing Technology*. 2018. Vol. 18. p. 115–132.
2. Wang H., Tucker M., Ji Y. J. Depolymerization of Lignin with Supercritical Fluids: A Review // *Advanced Materials Research*. 2013. Vol. 10. p. 1126 – 1134.

ORY-18

CONVERSION OF LIGNIN IN SUB- AND SUPERCRITICAL ISOPROPYL ALCOHOL: INFLUENCE OF TEMPERATURE AND REACTION TIME

I.S. Shavrina, D.S. Kosyakov, A.D. Ivakhnov, I.I. Pikovskoy, D.V. Ovchinnikov

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov

i.shavrina@narfu.ru

Technical lignin is a by-product of the production of cellulose and biofuels from plant raw materials. The structure of lignin suggests that it can be a valuable source of chemicals, particularly phenolics. But despite this, most of technologies consider lignin as a waste of production. Nowadays, active search for the optimal method for the depolymerization of lignins into valuable products is underway all over the world. There are a lot of such methods, among which the most common are pyrolysis, catalytic hydrogenolysis, base-catalyzed depolymerization, etc [1].

In recent years, the use of supercritical technology is believed to have positive effect on the depolymerization of lignin material to small molecules. Water, alcohols (methanol, ethanol), water-alcohol and water-phenol mixtures are most often used as solvents [2].

But, despite the amount of work in this field, the available knowledge is insufficient for understanding the process of lignin depolymerization under supercritical conditions; there is a need for more fundamental studies of the mechanism, kinetics and thermodynamics of biopolymer transformations and the most complete characterization of the resulting products.

The purpose of this work is to study the influence of various factors (temperature, reaction time) on the rate of the depolymerization process of lignin and the yield of low molecular weight aromatic compounds in supercritical isopropyl alcohol. The object of the research was alkaline lignin obtained in the course of soda delignification of spruce wood.

The processing of lignin under supercritical conditions was carried out at temperatures of 200, 300 and 350 ° C for 30, 90 and 180 minutes. The maximum degree of lignin conversion was 64% when processed for 180 minutes at 350 ° C.

Such methods as high resolution mass spectrometry and high performance liquid chromatography were applied to characterize the products of lignin destruction in supercritical solvents.

The molecular weight and polydispersity of the samples were determined by size exclusion chromatography. In the experiment with the maximum temperature, it was possible to reach a mass of 700 Da, which is 10 times less than the mass of the initial lignin. Varying the duration of the depolymerization process affects the value of molecular weights to a lesser extent.

The content of the main monomeric structures of lignin (vanillic acid, catechol, guaiacol, cresol, eugenol, vanillin and acetovanillone) was determined by the HPLC method in the samples. Based on the sum of these compounds it was observed that the concentration of phenolic compounds increased with increasing time and temperature. At the maximum temperature and 3-hour treatment, the highest concentration of monomeric structures was 68 mg/g, of which the concentrations of catechol and guaiacol were 24 and 27 mg / g, respectively. Besides, at 200 ° C, the concentration of vanillin increased with increasing of the duration of treatment, but at 350 ° C, this compound was inversely related. Acetovanillone has a similar correlation.

Thus, in the course of the research, the influence of temperature and duration of the experiment on the rate of the depolymerization process of lignin was studied. The optimal experimental conditions were determined at 350 ° C and 180 min, under which the maximum degree of conversion (64%) and a high yield of low molecular weight compounds are achieved.

The study was performed in Core Facility Center “Arktika” of Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov under the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project № R RFMEFI59417X0013) and Russian Foundation for Basic Research (project № 17-43-290657).

REFERENCES

1. Agarwal A., Rana M., Park J. Advancement in technologies for the depolymerization of lignin // *Fuel Processing Technology*. 2018. Vol. 18. p. 115–132.
2. Wang H., Tucker M., Ji Y. J. Depolymerization of Lignin with Supercritical Fluids: A Review // *Advanced Materials Research*. 2013. Vol. 10. p. 1126 – 1134.

УДМ-19

**ЭКСПРЕССНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТАЛАТОВ В БУМАГЕ МЕТОДОМ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ /
ТАНДЕМНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

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

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

e-mail: alexamosov93@gmail.com

Сложные эфиры фталевой кислоты, или фталаты – вещества, широко применяющиеся в качестве пластификаторов при производстве различных полимерных материалов промышленного, бытового, пищевого и медицинского назначения.

Токсичность фталатов зависит от их структуры и физико-химических свойств, в частности, снижается с увеличением длины алкильных цепочек. При остром воздействии фталаты относительно безопасны, но в условиях длительного поступления в организм они, будучи миметиками эстрогенов, накапливаются в нём и приводят к развитию хронических заболеваний. В связи с этим, особенно актуальной является проблема присутствия фталатов в упаковочных и санитарно-гигиенических сортах бумаги, непосредственно контактирующих с человеком или пищевыми продуктами.

Существующие методы определения фталатов основываются на применении газовой (ГХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Использование ВЭЖХ для разделения близких по своим свойствам фталатов требует применения градиентного элюирования, что создает значительные проблемы из-за концентрирования на неподвижной фазе следовых количеств фталатов, присутствующих в используемых растворителях, и делает анализ трудновоспроизводимым.

Решение проблемы возможно с использованием сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ), обладающей специфической селективностью и высокой эффективностью разделения аналитов. Разработка подхода к

экспрессному определению фталатов в бумагах методом СФХ являлось целью настоящего исследования.

Для достижения поставленной цели нами использовано сочетание ускоренной экстракции бумаги субкритическим метанолом, СФХ разделения на обращенно-фазовом сорбенте и tandemного масс-спектрометрического детектирования в режиме мониторинга заданных реакций с электрораспылительной ионизацией аналитов, обеспечивающего максимальную селективность и чувствительность анализа.

Эксперименты осуществлялись с использованием хромато-масс-спектрометрической системы, состоящей из СФХ-системы Acquity UPC² (Waters, США), хроматографического насоса для введения дополнительного соразтворителя (Thermo, США) и гибридного тройного квадрупольного масс-анализатора 3200 QTrap (ABSciex, Канада). Жидкостная экстракция под давлением проводилась с использованием системы ускоренной экстракции растворителями ASE-350 (Dionex, США)

В качестве компонентов подвижной фазы использовались диоксид углерода (марка 4.0, 99.99%) и метанол (LiChrosolv HPLC grade, Merck, Германия). Метанол использовался также и в качестве экстрагента. Разделение проводилось на колонке с октадецильной неподвижной фазой Luna C18, 150×4,6 мм, с размером частиц 5 мкм (Phenomenex, США).

В качестве целевых аналитов использовались диметилфталат (DMP), диэтилфталат (DEP), дипропилфталат (DPP), диизопропилфталат (DiPP), дибутилфталат (DBP), диизобутилфталат (DiBP), бензилбутилфталат (BBP), дифенилфталат (DPhP), ди-н-октилфталат (DNOP) и бис(2-этилгексил)фталат (DEHP).

Изучение удерживания аналитов на различных неподвижных фазах в условиях СФХ и влияния на разделение различных параметров (скорость потока и состав подвижной фазы, обратное давление, температура), а также процессов электрораспылительной ионизации аналитов в присутствии диоксида углерода, позволило оптимизировать условия хроматографического анализа и обеспечить определение десяти основных представителей фталатов

за 5 минут с нижними пределами количественного определения на уровне 1,0-5,0 мкг/л при использовании изократического режима элюирования.

С учетом стадии пробоподготовки методом экстракции под давлением, общая продолжительность аналитического цикла при исследовании образцов бумаги не превысила 40 мин.

Разработанный подход валидирован и успешно апробирован на ряде образцов упаковочной бумаги и картона, а также туалетной бумаги, в которых определены следующие фталаты: DMP, DEP – 0.2 ± 0.1 мг/кг, DBP – 10 ± 5 мг/кг, DiBP – 4.0 ± 2.0 мг/кг, DEHP - 15 ± 5 мг/кг.

Научно-исследовательская работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

ORY-19

**EXPRESS DETERMINATION OF PHTHALATES IN PAPER BY
SUPERCRITICAL FLUID CHROMATOGRAPHY / TANDEM MASS
SPECTROMETRY**

Amosov A.S., Ovchinnikov D.V., Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S.

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk

e-mail: alexamosov93@gmail.com

Phthalic acid esters or phthalates are substances which are widely used as plasticizers in the production of various polymeric materials for industrial, household, food and medical purposes.

The toxicity of phthalates depends on their structure and physicochemical properties, for example, it decreases with increasing length of the alkyl chains. With acute exposure, phthalates are relatively safe, but under the conditions of prolonged intake, they, being estrogen mimetics, accumulate in human body and can lead to the development of chronic diseases. In this regard, the problem of the presence of phthalates in packaging and sanitary-hygienic grades of paper that are in direct contact with humans or foodstuffs is particularly relevant.

Existing methods for the determination of phthalates are based on the use of gas (GC) and high performance liquid chromatography (HPLC). The use of HPLC for the separation of phthalates with similar properties requires the use of gradient elution, which creates significant problems due to concentration of trace amounts of phthalates present in the used solvents, on the stationary phase and makes the analysis difficult to reproduce.

Problem solving is possible using supercritical fluid chromatography (SFC), which has specific selectivity and high efficiency of analyte separation. The development of an approach to the rapid determination of phthalates in papers by the SFC method was the aim of the present study.

To achieve this purpose, we used a combination of accelerated solvent extraction of paper with subcritical methanol, SFC separation on a reversed-phase sorbent and tandem mass spectrometric detection in the selected reaction monitoring mode with electrospray ionization of analytes, ensuring maximum selectivity and sensitivity of the analysis.

The experiments were carried out using a chromato-mass-spectrometric system consisting of an Acquity UPC² SFC system (Waters, USA), a chromatographic pump for introducing an make-up solvent (Thermo, USA), and a 3200 QTrap hybrid triple-mass analyzer (ABSciex, Canada). Liquid extraction under pressure was carried out using the accelerated solvent extraction system ASE-350 (Dionex, USA).

Carbon dioxide (grade 4.0, 99.99%) and methanol (LiChrosolv HPLC grade, Merck, Germany) were used as the mobile phase components. Methanol was also used as an extragent.

The test objects were used dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), dipropyl phthalate (DPP), diisopropyl phthalate (DiPP), dibutyl phthalate (DBP), diisobutyl phthalate (DiBP), benzylbutyl phthalate (BBP), diphenyl phthalate (DPhP), di-n-octyl phthalate (DNOP) and bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP).

The study of analyte retention on various stationary phases under the SFC conditions and the influence on the separation of various parameters (flow rate and composition of the mobile phase, back pressure, temperature), as well as electrospray ionization processes of analytes in the presence of carbon dioxide, made it possible to optimize chromatographic analysis conditions. The developed approach allows the determination of ten major representatives of phthalates in 5 minutes with the lower limits of quantitative determination at the level of 1.0-5.0 µg /L using the isocratic elution mode.

Taking into account the stage of sample preparation by accelerated solvent extraction, the total duration of the analytical cycle in the study of paper samples did not exceed 40 minutes.

The developed approach was validated and successfully tested on a number of samples of packaging paper and cardboard, as well as toilet paper, in which the following phthalates were determined: DMP, DEP - 0.2 ± 0.1 mg / kg, DBP - 10 ± 5 mg / kg, DiBP - 4.0 ± 2.0 mg / kg, DEHP - 15 ± 5 mg / kg.

Research work was performed in the Arktika Core Facility Center of the Northern (Arctic) Federal University under support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

ПОЛУЧЕНИЕ ВИНОГРАДНОГО МАСЛА И ВОСКА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ

А.Ш. Рамазанов, К.Ш. Шахбанов

Дагестанский государственный университет

kurban199106@mail.ru

В Республике Дагестан ежегодно выращивают около 170 тысяч тонн винограда. Примерно 120 тысяч тонн технических сортов винограда используют для изготовления вин и коньяков. Виноградные выжимки вместе с виноградными косточками, массы которых составляют до 25 и 5 % соответственно от массы перерабатываемого винограда, являются отходами промышленного производства виноматериалов, и практически не используются в республике. В зависимости от сорта и места произрастания винограда косточки содержат 8-20 мас. % жирного масла.

Перспективной технологией извлечения жирного масла из косточек винограда является сверхкритическая флюидная экстракция диоксидом углерода (СКФЭ-СO₂), которая обеспечивает высокую степень извлечения масла и при этом лишена недостатков, обусловленных необходимостью отгонки токсичного растворителя. Диоксид углерода обладает низкими значениями критических параметров: $T_{\text{крит}} = 30,9 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{крит}} = 72,8 \text{ атм}$, критическая плотность 0,469 г/см³; СO₂ не горюч и не токсичен, он позволяет осуществлять селективную и углубленную переработку сырья, варьируя параметры экстракции.

В качестве объекта исследования использовали смесь косточек винограда, полученную в конце сентября 2018 года с ЗАО Винно-коньячного завода «Избербашкий» Республики Дагестан.

Процесс СКФЭ-СO₂ проводили с использованием лабораторной экстракционной системы: модель SFE 1000M1-2 FMC 50 производства компании «Waters Corp.

Численные показатели образцов виноградного масла определяли по

методикам [1] с использованием спектрофотометра SPECORD 210 Plus.

Из данных представленных рисунке видно, что повышение давления CO_2 с 25 до 35 МПа при 30 °С приводит к увеличению выхода экстракта из косточек винограда с 8,6 до 14,0 мас. %, т.е. в 1,6 раза, что связано с повышением плотности сверхкритического CO_2 и соответственно его растворяющей способности. Дальнейшее повышение давления с 35 до 45 МПа и температуры экстракции с 30 до 60 °С приводит к увеличению выхода липидов до 17,5 мас. % за счет экстракции наряду с жирным маслом (15,0 мас. %) и воскообразных веществ (2,5 мас. %). Следует отметить, что повышение давления CO_2 с 25 до 45 МПа приводит к более существенному увеличению выхода экстракта, чем повышение температуры с 30 до 60 °С при одном и том же давлении.

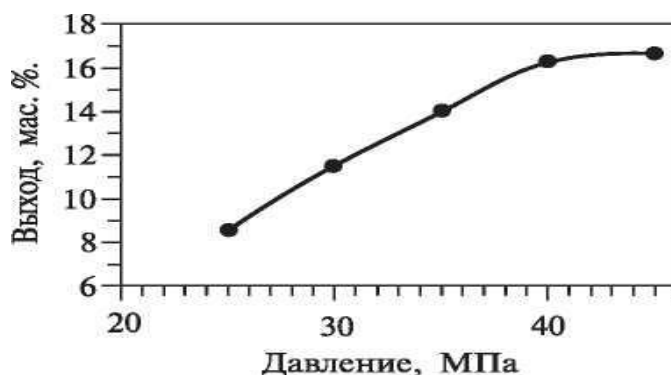


Рисунок - Зависимость выхода экстракта из косточек винограда от давления CO_2 при 30 °С и времени экстракции 60 яминут.

В результате проведенных исследований выявлено влияние давления диоксида углерода, температуры и времени на эффективность сверхкритической флюидной экстракции жирного масла и воска из косточек винограда. Определены оптимальные условия для получения высококачественного нерафинированного виноградного масла для пищевой и фармацевтической промышленности из косточек винограда CO_2 -экстракцией: температура 30 °С, давление диоксида углерода 350 атм., время 60 минут при этих условиях выход масла составил 14,0 % [2,3].

Литература

1. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIII изд., 2015.1004 с.
2. Рамазанов А.Ш., Шахбанов К.Ш. Исследование масла из косточек винограда, получаемого экстракцией сверхкритическим диоксидом углерода //Химия растительного сырья. 2018. №1. С. 75-81. DOI: 10.14258/jscrpm.2018012402
3. Рамазанов А.Ш., Шахбанов К.Ш. Сверхкритическая флюидная экстракция диоксидом углерода масла и воска из косточек винограда // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2018. Т. 13. № 4. С.28-35.

**GRAPE OIL AND WAX PRODUCTION
BY SUPER CRITICAL FLUID EXTRACTION**

A.Sh. Ramazanov, K.Sh. Shahbanov

Dagestan State University

kurban199106@mail.ru

In the Republic of Dagestan, about 170 thousand tons of grapes are grown annually. Approximately 120 thousand tons of technical grape varieties are used to make wines and brandies. Grape marc together with grape seeds, the masses of which make up to 25 and 5%, respectively, of the mass of the grapes processed, are waste products of the industrial production of wine materials, and are practically not used in the republic. Depending on the variety and place of growth of the grape seed, the bones contain 8-20 wt. % fatty oil.

A promising technology for extracting fatty oil from wine grape seeds is supercritical fluid extraction with carbon dioxide (SCFE-CO₂), which provides a high degree of oil extraction and, at the same time, is free from drawbacks caused by the need to distill toxic solvent. Carbon dioxide has low critical parameters: T_{crit} = 30.9 ° C, C_{crit} = 72.8 atm, critical density 0.469 g / cm³; CO₂ is not combustible and non-toxic, it allows for selective and in-depth processing of raw materials, varying the parameters of extraction.

As a research object, a mixture of grape seeds was used, obtained in late September 2018 from the ZAO Izberbashky Wine and Cognac Plant of the Republic of Dagestan.

The SKFE-CO₂ process was performed using a laboratory extraction system: model SFE 1000M1-2 FMS 50 manufactured by the company Waters Corp.

The numerical indicators of grape oil samples were determined by the methods of [1] using a spectrophotometer SPEC-RD 210 Plus.

From the data presented in the figure, it can be seen that increasing the pressure of CO₂ from 25 to 35 MPa at 30 ° C leads to an increase in the yield of the extract from grape seed from 8.6 to 14.0 wt. %, i.e. 1.6 times, which is associated with an increase

in the density of supercritical CO₂ and, accordingly, its dissolving ability. A further increase in pressure from 35 to 45 MPa and an extraction temperature from 30 to 60 °C leads to an increase in the yield of lipids to 17.5 wt. % due to the extraction, along with fatty oil (15.0 wt.%) and waxy substances (2.5 wt.%). It should be noted that increasing the pressure of CO₂ from 25 to 45 MPa leads to a more significant increase in the yield of the extract than raising the temperature from 30 to 60 °C at the same pressure.

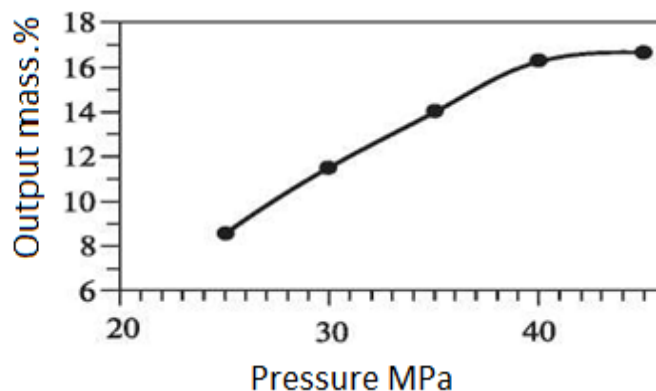


Figure - The dependence of the yield of the extract from grape seeds on the pressure of CO₂ at 30 °C and the extraction time of 60 minutes.

As a result of the conducted research, the effect of carbon dioxide pressure, temperature and time on the efficiency of supercritical fluid extraction of fatty oil and wax from grape seed was revealed. Optimal conditions for obtaining high-quality unrefined grape oil for the food and pharmaceutical industry from grape seed CO₂-extraction were determined: temperature 30 °C, carbon dioxide pressure 350 atm., Time 60 minutes under these conditions, the oil yield was 14.0% [2, 3].

BIBLIOGRAPHY

1. State Pharmacopoeia of the Russian Federation. XIII ed., 2015.1004 p.
2. Ramazanov A.Sh., Shakhbanov K.Sh. The study of grape seed oil, obtained by extraction with supercritical carbon dioxide // Chemistry of plant materials. 2018. №1. Pp. 75-81. DOI: 10.14258 / jcprm.2018012402
3. Ramazanov A.Sh., Shakhbanov K.Sh. Supercritical fluid extraction of oil and wax from grape seeds with carbon dioxide // Supercritical fluids: Theory and Practice. 2018. T. 13. No. 4. P.28-35.

**СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ КАК
ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ
В СРЕДАХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ**

Костенко М.О.^{1,2}, Покровский О.И.¹, Паренаго О.О.^{1,2}, Лунин В.В.^{1,2}

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

² *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва*

kostenko@supercritical.ru

При изучении ряда процессов, таких как растворение, межфазное распределение, адсорбция, химические превращения и др. часто необходимо точно измерять концентрацию какого-либо компонента в растворе. При протекании таких процессов под высоким давлением (в частности, в средах сверхкритических (СК) флюидов) измерение концентрации часто сопряжено со сложностями, которые ведут к понижению точности измерений или невозможности их проведения. Так, например, по справочным данным [1] растворимость веществ в СК CO₂, полученная различными способами, может различаться в разы. В общем случае получение точной концентрации вещества, растворенного в СКФ, может быть весьма проблематичным.

В данной работе предлагается способ, позволяющий с высокой точностью и скоростью определять концентрации веществ, растворенных в СК средах. Принципиальная схема установки представлена на рис. 1. В своей основе данная установка представляет собой сосуд высокого давления для проведения изучаемого процесса с возможностью отбора части среды в петлю сверхкритического флюидного хроматографа для дальнейшего анализа. Преимущества такого способа заключаются в минимальном воздействии на равновесие системы в сосуде, отсутствии необходимости переводить анализируемые вещества в иной растворитель, высокой скорости и точности анализа. Среди возможностей установки:

- 1) Измерение растворимости веществ в флюидной фазе.

- 2) Исследование адсорбционных характеристик материалов при адсорбции из СК фазы.
- 3) Измерение параметров распределения растворённых веществ между несмешивающимися фазами с участием СКФ.
- 4) Проведение химических реакций в СК фазе с контролем состава реакционной смеси.
- 5) Непосредственный качественный и количественный анализ экстрагируемых компонентов при СФЭ.

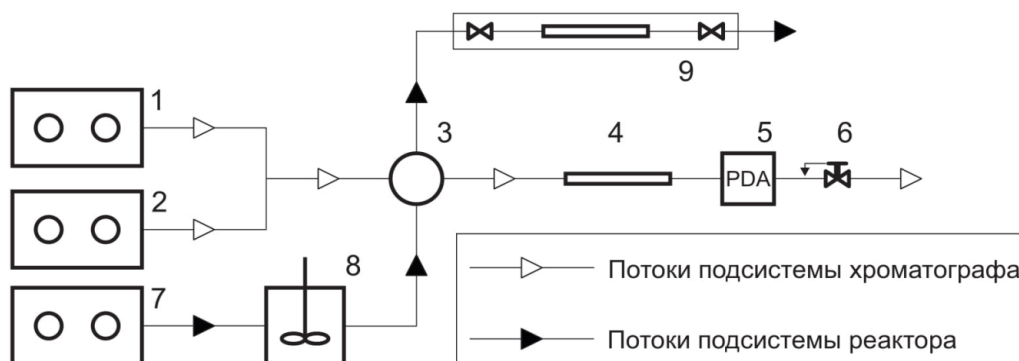


Рис. 1 – Принципиальная схема установки:

1, 7 – насосы CO_2 ; 2 – насос соразтворителя; 3 – шестиходовой кран-дозатор; 4 – хроматографическая колонка; 5 – детектор; 6 – регулятор обратного давления; 8 – реактор высокого давления; 9 – система отбора пробы.

Проверка работоспособности установки проводилась растворением различных навесок кофеина и бензойной кислоты как модельных объектов в СК CO_2 с последующим анализом (проверка по способу «введено - найдено»). Максимальная ошибка при таком варианте работы не превысила 3%.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 17-73-20377.

Литература:

1. Ram B. Gupta, Jae-Jin Shim. Solubility in Supercritical Carbon Dioxide. CRC Press. 2006.

**SUPERCRITICAL FLUID CHROMATOGRAPHY AS A TOOL FOR
STUDYING PROCESSES IN HIGH PRESSURE ENVIRONMENTS**

Kostenko M.O.^{1,2}, Pokrovskiy O.I.¹, Parenago O.O.^{1,2}, Lunin V.V.^{1,2}

¹ *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow*

² *Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Moscow*

kostenko@supercritical.ru

Studying such processes as dissolution, interfacial distribution, adsorption, chemical transformations, etc. often requires accurate measurement of component concentrations in a solution. When such processes take place under high pressure (in particular, in supercritical (SC) fluids), concentration measurement is often associated with difficulties that lead to a decrease in the accuracy of measurements or the impossibility of carrying them out. For example, according to reference data [1], the solubility of substances in SC CO₂, obtained by various methods, can differ many times. In general, obtaining the exact concentration of a substance dissolved in a SCF can be quite problematic.

In this paper, a method is proposed that allows determining the concentrations of substances dissolved in SC media with high accuracy and speed. The schematic diagram of the installation is shown in Fig. 1. In essence, this installation is represented by a high-pressure vessel for carrying out the process under study with the possibility of sampling an aliquot of the medium to the loop of a supercritical fluid chromatograph for further analysis. The advantages of this method are minimal disturbance on the system's equilibrium in a vessel by sampling, the absence of necessity to transfer analytes to another solvent, high speed and accuracy of analysis. This apparatus can be used in the following areas:

1. Measurement of the solubility of substances in the fluid phase.
2. Investigation of the materials adsorption characteristics during adsorption from the SC phase.

3. Measurement of solutes distribution parameters between immiscible phases with the participation of SCF.
4. Carrying out chemical reactions in SC media with online monitoring of the reaction mixture composition.
5. Direct qualitative and quantitative analysis of extractable components in SFE.

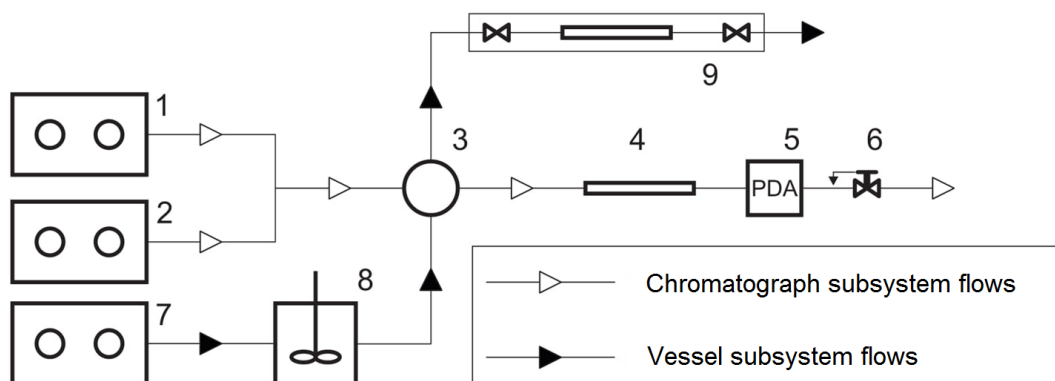


Fig. 1 - Schematic diagram of the installation:

1, 7 - CO₂ pumps; 2 - co-solvent pump; 3 - six-way sampling valve; 4 - chromatographic column; 5 - detector; 6 - back pressure regulator; 8 - high pressure reactor; 9 - sampling system.

The test of the unit's performance was carried out by dissolving various weights of caffeine and benzoic acid as model objects in the SC CO₂ with subsequent analysis of their concentration in the solution (using the spike recovery test). The maximum error under this type of work did not exceed 3%.

Acknowledgments

This work was supported by the Russian Science Foundation, grant number 17-73-20377.

References:

1. Ram B. Gupta, Jae-Jin Shim. Solubility in Supercritical Carbon Dioxide. CRC Press. 2006

**СОЧЕТАНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА И ОСАЖДЕНИЯ В СРЕДЕ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО АНТИРАСТВОРИТЕЛЯ КАК НОВЫЙ ПОДХОД
К СИНТЕЗУ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Нестеров Н.С.¹, Шалыгин А.С.¹, Филиппов А.А.^{1,2}, Мартьянов О.Н.¹

¹ *Институт катализа им. Г.К. Борескова, Пр. Академика Лаврентьева, 5,
Новосибирск 630090, Россия*

² *Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск
630090, Россия*

Стремительное развитие химических технологий, появление новых материалов и технических решений все чаще делает экономически целесообразным проведение процессов в суб- и сверхкритических (СК) условиях. Сверхкритические флюидные (СКФ) технологии уже прекрасно зарекомендовали себя при синтезе фармацевтических препаратов, биологически активных веществ, теплоизолирующих материалов и др. Количество успешных примеров использования СКФ в синтезе катализаторов и адсорбентов не так велико, однако данные подходы позволяют получать уникальные системы, которые демонстрируют рекордную активность без потери селективности при реализации процесса.

Среди большого количества методов, использующих СКФ для синтеза различных функциональных материалов, особое внимание заслуживает метод осаждения в среде сверхкритического CO₂ - антирастворителя (Supercritical AntiSolvent - SAS). Известно, что сверхкритический диоксид углерода является привлекательной средой для проведения различных физико-химических процессов, благодаря своей доступности, низкой цене, инертности, нетоксичности, безопасности, простоте повторного использования и низким критическим параметрам (T_c=303.9 К, P_c=7,38 МПа). Также следует отметить, что метод SAS позволяет получать дисперсные металлсодержащие системы без использования солей нитратов и, таким образом, избегать образования большого количества вредных стоков и отходов. Это делает метод SAS более экологически привлекательным по сравнению с традиционными методами

синтеза катализаторов (пропитка, осаждение и др.), что соответствует основным направлениям «зеленой химии», определенным Ноури в 2005 году [1].

В настоящей работе представлены результаты по применению новых подходов для синтеза гетерогенных катализаторов, которые комбинируют в себе традиционные золь-гель технологии и метод SAS. Так, в работе [2] мы впервые предложили оригинальный подход к синтезу металлических катализаторов, который заключается в совместном соосаждении предшественников активной металлической фазы и золя оксида, например, SiO_2 . Как было показано, данный подход позволяет увеличить величину удельной поверхности активной фазы катализатора более чем в 3 раза. Дальнейшие исследования продемонстрировали широкие возможности и «гибкость» подхода в части синтеза гетерогенных катализаторов с заданным строением и свойствами. В частности в работе [3] на примере Ni-Cu-содержащих катализаторов нами было показано, что небольшие изменения содержания воды в растворе предшественников позволяют контролировать фазовую однородность и избегать расслоения в биметаллической системе. Также был предложен метод получения стабильных мезопористых оксидных Al-Si-содержащих систем с узким распределением пор по размерам, который позволяет регулировать количество кислотных центров, присутствующих на поверхности оксидных носителей [4].

Таким образом, предложенные подходы позволяют принципиально расширить возможности метода осаждения в среде сверхкритического антирастворителя для синтеза гетерогенных катализаторов для различных приложений. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 18-29-06022 и № 18-33-00659.

1. Noyori R (2005) Pursuing practical elegance in chemical synthesis. *Chem Commun* 1807. doi: 10.1039/b502713f
2. Nesterov NS, Paharukova VP, Yakovlev VA, Martyanov ON (2016) The facile synthesis of Ni-Cu catalysts stabilized in SiO_2 framework via a supercritical

antisolvent approach. *J Supercrit Fluids* 112:119–127. doi:

10.1016/j.supflu.2016.03.003

3. Nesterov NS, Pakharukova VP, Martyanov ON (2017) Water as a cosolvent – Effective tool to avoid phase separation in bimetallic Ni-Cu catalysts obtained via supercritical antisolvent approach. *J Supercrit Fluids* 130:133–139. doi:

10.1016/j.supflu.2017.08.002

4. Nesterov NS, Shalygin AS, Pakharukova VP, et al (2019) Mesoporous aerogel-like Al-Si oxides obtained via supercritical antisolvent precipitation of alumina and silica sols. *J Supercrit Fluids* 149:110–119. doi:

10.1016/J.SUPFLU.2019.03.014

THE COMBINATION OF SOL-GEL METHOD AND SUPERCRITICAL ANTI-SOLVENT PRECIPITATION AS A NEW APPROACH TO THE SYNTHESIS OF HETEROGENEOUS CATALYSTS

Nesterov N.S.¹, Shalygin A.S.¹, Filippov A.A.^{1,2}, Martyanov O.N.¹

¹ *Borekov Institute of Catalysis, Lavrentieva Ave., 5, Novosibirsk, 630090, Russia*

² *Novosibirsk State University, Pirogova str., 2, Novosibirsk, 630090, Russia*

The rapid development of chemical technologies, the emergence of new materials and technical solutions are increasingly making it economically feasible to carry out the processes in sub- and supercritical (SC) conditions. Supercritical fluid (SCF) technologies have already proven themselves in the synthesis of pharmaceuticals, biologically active substances, thermal insulating materials, etc. without loss of selectivity during a process.

Among the large number of methods that use SCF for the synthesis of various functional materials, special attention should be paid to the method of deposition in the medium of supercritical CO₂ - antisolvent (Supercritical AntiSolvent - SAS). It's well-known that the supercritical carbon dioxide (SC CO₂) is an attractive medium for various physicochemical processes due to its availability, low price, inertness, non-toxicity, safety, ease of recycling, and low critical parameters (T_c=303.9 K, P_c=7,38 MPa). It should also be noted that the SAS method allows us to obtain dispersed metal-containing systems without the use of salts of nitrates and, thus, to avoid the formation of a large number of waste. This makes the SAS method more environmentally friendly compared to traditional methods for the synthesis of catalysts (impregnation, precipitation, etc.), which corresponds to the main directions of "green chemistry" defined by Nouri in 2005 [1].

This paper presents the results on the application of new approaches for the synthesis of heterogeneous catalysts, which combine the traditional sol-gel technology and the SAS method. So, in work [2], we first proposed an original approach to the synthesis of metal catalysts, which consists in the co-precipitation of the precursors of the active metal phase and the oxide sol, for example, SiO₂. As was

shown, this approach allows us to increase the specific surface area of the catalyst active phase by more than 3 times. Further studies have demonstrated the wide possibilities and “flexibility” of the approach in terms of the synthesis of heterogeneous catalysts with a given structure and properties. In particular, in the work [3], in the face of Ni-Cu-containing catalysts, we showed that small changes in the water content in the precursor solution make it possible to control phase homogeneity and to avoid separation in a bimetallic system. A method was also proposed for obtaining stable mesoporous oxide Al-Si-containing systems with a narrow pore size distribution, which makes it possible to control the number of acid sites presented on the surface of oxide supports [4].

Thus, the proposed approaches allow to fundamentally expand the possibilities of the method of precipitation in a supercritical antisolvent medium for the synthesis of heterogeneous catalysts for various applications. The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research in the framework of research projects No 18-29-06022 and № 18-33-00659.

1. Noyori R (2005) Pursuing practical elegance in chemical synthesis. *Chem Commun* 1807. doi: 10.1039/b502713f
2. Nesterov NS, Paharukova VP, Yakovlev VA, Martyanov ON (2016) The facile synthesis of Ni-Cu catalysts stabilized in SiO₂ framework via a supercritical antisolvent approach. *J Supercrit Fluids* 112:119–127. doi: 10.1016/j.supflu.2016.03.003
3. Nesterov NS, Pakharukova VP, Martyanov ON (2017) Water as a cosolvent – Effective tool to avoid phase separation in bimetallic Ni-Cu catalysts obtained via supercritical antisolvent approach. *J Supercrit Fluids* 130:133–139. doi: 10.1016/j.supflu.2017.08.002
4. Nesterov NS, Shalygin AS, Pakharukova VP, et al (2019) Mesoporous aerogel-like Al-Si oxides obtained via supercritical antisolvent precipitation of alumina and silica sols. *J Supercrit Fluids* 149:110–119. doi: 10.1016/J.SUPFLU.2019.03.014

**ОКИСЛЕНИЕ ОТХОДА ПРОЦЕССА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ
ПРОПИЛЕНА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА
В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ УСЛОВИЯХ**

Аетов А.У.¹, Мазанов С.В.¹, Зарипов З.И.¹, Никитин В.Г.¹., Гумеров Ф.М.¹,
Усманов Р.А.¹, Каюмов Р.А.²

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

²ОАО «ВНИПИнефть», Москва, Россия

aetovalmaz@mail.ru

В современном мире весомую роль играет отрасль химической и нефтехимической промышленности. С большими темпами роста производства, растет и высокое количество токсичных выбросов и сточных вод. Вследствие чего, ресурсы расходуются чрезвычайно неэкономно и формируются серьезные экологические проблемы. Для решения данной проблемы весьма привлекательно использование процесса сверхкритического водного окисления (СКВО) для обезвреживания сточных вод, содержащих стабильные трудно омыляемые вещества, а также сложные смеси органических веществ. Это обуславливается тем, что сверхкритическая вода способна полностью растворять любые органические соединения и кислород [1]. Особенно эффективно использование сверхкритического водного окисления для утилизации и обезвреживания токсичных органических отходов, содержащих ксенобиотики и небиodeградируемые вещества в сверхкритической воде [2].

В рамках решения проблемы утилизации водного раствора промышленного стока многотоннажного процесса эпоксидирования пропилена производства ПАО «Нижекамскнефтехим» на кафедре ТОТ ФГБОУ ВО «КНИТУ» был исследован и реализован процесс окисления данного стока на экспериментальной установке СКВО проточного типа [3], с использованием в качестве окислителя – кислород воздуха. Окислению в диапазоне температур 673-873 К и давлений 22-40 МПа подвергался исследуемый сток с 20-кратным разбавлением дистиллированной водой. Состав промышленного стока,

представляющего собой непрозрачную эмульсию с резким запахом, а также продуктов реакции СКВО были определены хроматографическим методом (табл. 1). Количественный и качественный анализ выполнялся на жидкостном хроматографе серии Flexar (PerkinElmer).

Таблица 1. Состав промышленного водного стока.

Компонент (мг/л)	Стирол	Этилбензол	Ацетофенон	Метилфенилкарбинол	Фенол
Сток	92,588	0,046	2598,225	1449, 3195	1256,640
Продукт	1,550	< 0,010	1,940	< 1	< 1,000

Исследования показали, что при варьировании температуры и концентрации реагентов, возможно, достичь практически полной утилизации отравляющих веществ за приемлемое время [4,5]. Также стоит отметить, что важной составляющей процесса сверхкритического водного окисления является тепловыделение в результате экзотермической реакции окисления компонентов утилизируемого отхода. Данный метод имеет существенные экономические и экологические преимущества по сравнению с традиционными методами паровоздушного окисления или сжигания.

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-06041).

Список литературы

1. Veriansyan B., Kim J.-D. *J. Environ. Sci.* 2007. Vol. 19. P. 513.
2. Fedyaeva O. N., Vostrikov A. A. *Russian Journal of Physical Chemistry.* 2012. Vol. 6, No. 7. P. 844.
3. Gumerov F., Usmanov R., Aetov A. et al. *Mass Spectrom. Purif. Tech.* 2017. Vol.3. Is.1. P.1.
4. Almaz Aetov, Sergei Mazanov, Zufar Zaripov, Farid Gumerov. *Matec Web of Conference.* 2018. Vol. 245. P. 1
5. Aetov A. U., Mazanov S. V., Gabitova A. R. et al. *J. of Engineering and Applied Sciences.* 2019. Vol. 14, I. 1. P. 265.

**OXIDATION OF THE WASTE OF THE PROCESS OF THE EPOXYDING
OF PROPILED BY OXYGEN OF AIR
IN SUPERCRITICAL FLUID CONDITIONS.**

Aetov A.U.¹, Mazanov S.V.¹, Zaripov Z.I.¹, Nikitin V.G.^{1.}, Gumerov F.M.¹,
Usmanov R.A.¹, Kayumov R.A.²

¹ *Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*

² *OAO "VNIPIneft", Moscow, Russia*

aetovalmaz@mail.ru

In the modern world, the chemical and petrochemical industry plays a significant role. With high production growth rates, the high amount of toxic emissions and wastewater is growing. As a result, resources are spent extremely uneconomically and serious environmental problems are formed. To solve this problem, it is very attractive to use the process of supercritical water oxidation (SCWO) for the disposal of wastewater containing stable, difficult to washable substances, as well as complex mixtures of organic substances. This is due to the fact that supercritical water is able to completely dissolve any organic compounds and oxygen [1]. Especially effective is the use of supercritical water oxidation for the disposal and disposal of toxic organic waste containing xenobiotics and non-biodegradable substances in supercritical water [2].

As part of solving the problem of utilization of an aqueous solution of industrial runoff of a multi-tonnage process of epoxidation of propylene produced by PJSC "Nizhnekamskneftekhim" at the TOT department of FSBEI HE "KNRTU", the process of oxidation of this drain was studied on an experimental installation of a SCVO flow type [3], using as an oxidizer - air oxygen. The test stream was subjected to oxidation in the temperature range of 673–873 K and pressures of 22–40 MPa with 20-fold dilution with distilled water. The composition of the industrial effluent, which is an opaque emulsion with a strong odor, as well as the reaction products of the SCVO were determined by the chromatographic method (Table 1). Quantitative

and qualitative analysis was performed on a Flexar liquid chromatograph (PerkinElmer).

Table 1. Composition of industrial water runoff.

Component (mg / l)	Styrene	Ethylbenzene	Acetophenone	Methylphenylcarbinol	Phenol
Waste	92,588	0,046	2598,225	1449, 3195	1256,640
Reaction product	1,550	< 0,010	1,940	< 1	< 1,000

Studies have shown that by varying the temperature and concentration of reagents, it is possible to achieve almost complete utilization of toxic substances in a reasonable time [4, 5]. It is also worth noting that heat generation from the exothermic oxidation reaction of the components of the recyclable waste is an important component of the supercritical water oxidation process. This method has significant economic and environmental advantages compared with traditional methods of vapor-oxidation or combustion.

This work was done thanks to the financial support of the Russian Foundation for Basic Research (grant No. 18-29-06041).

Bibliography

1. Veriansyan B., Kim J.-D. *J. Environ. Sci.* 2007. Vol. 19. P. 513.
2. Fedyaeva O. N., Vostrikov A. A. *Russian Journal of Physical Chemistry.* 2012. Vol. 6, No. 7. P. 844.
3. Gumerov F., Usmanov R., Aetov A. *et al. Mass Spectrom. Purif. Tech.* 2017. Vol.3. Is.1. P.1.
4. Almaz Aetov, Sergei Mazanov, Zufar Zaripov, Farid Gumerov. *Matec Web of Conference.* 2018. Vol. 245. P. 1
5. Aetov A. U., Mazanov S. V., Gabitova A. R. *et al. J. of Engineering and Applied Sciences.* 2019. Vol. 14, I. 1. P. 265.

УДМ-24

МОДИФИКАЦИЯ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO₂

О.С. Добрынин¹, М.Н. Жарков¹, И.В. Кучуров¹, К.А. Моногаров², Д.Б. Мееров²,
Н.В. Муравьев², А.Н. Пивкина², С.Г. Злотин¹.

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 47.

²Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991, Россия, Москва, ул. Косыгина 4.

E-mail: oleg_dobrynin@list.ru

Предложен эффективный способ модификации нитроцеллюлозы (НЦ) в среде сверхкритического диоксида углерода методом SAS с получением наноразмерных сферических частиц и композитов на ее основе, содержащих углеродные нанотрубки (УНТ) и оксида железа (III) – катализаторы горения баллистических порохов (Рисунок 1) [1-2].

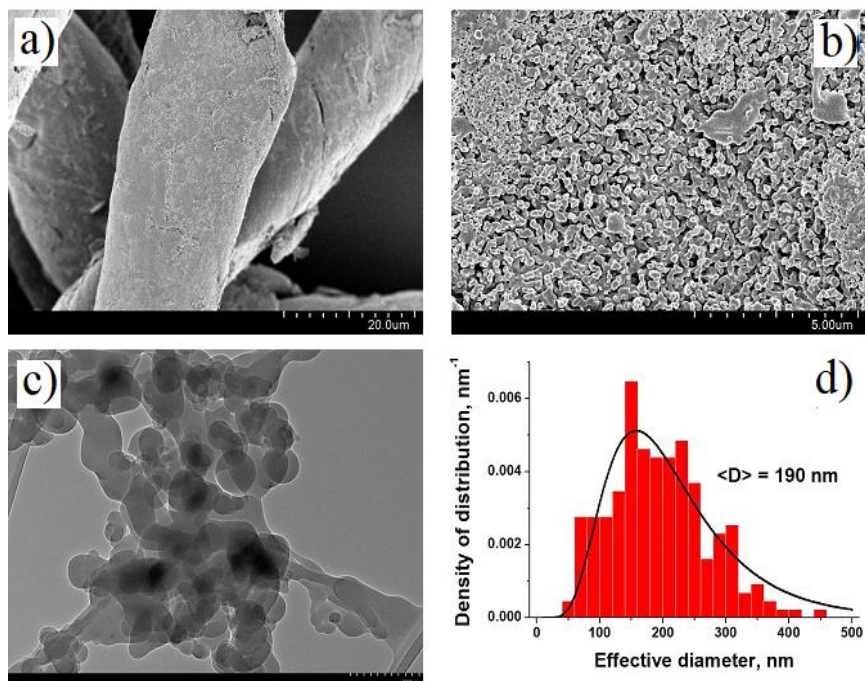


Рис. 1 – Структура и морфология нитроцеллюлозы: а) SEM-изображение исходной нитроцеллюлозы; б) SEM-изображение модифицированной НЦ; в) ТЕМ-изображение модифицированной НЦ; г) распределение частиц модифицированной НЦ по размеру.

Показано, что скорость горения (при давлении ниже 2 МПа) модифицированной НЦ возросла на 23%. Введение в нитроцеллюлозу Fe₂O₃ и УНТ увеличило скорость горения композитов (при умеренно-повышенном давлении 8-12 МПа) на 17-20%. Кроме того, модифицированная НЦ и композиты на ее основе характеризуются более низкой (до 1,5 раз) чувствительностью к механическим воздействиям.

Таким образом, в среде сверхкритического CO₂ нами впервые получены наноразмерные частицы нитроцеллюлозы и различные композиты на ее основе с более низкой чувствительностью к трению и повышенной скоростью горения при сохранении термической стабильности, что открывает новые перспективы для улучшения штатных и создания новых высокоэффективных энергетических составов.

*Работа выполнена при поддержке Российского Фонда
Фундаментальных Исследований (проект № 18-29-06023).*

Список литературы

- [1] Аликин В.Н., Липанов А.М., Серебренников С.Ю., Соколовский М.И., Стрельников В.Н. Пороха, топлива, заряды. В 2-х т. Т.2. Заряды народнохозяйственного назначения //Химия, Москва – 2004. с.254.
- [2] Киричко В. А., Сизов В. А., Денисюк А. П. Влияние углеродных нанотрубок на эффективность действия катализаторов горения низкокалорийного пороха //Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30. – № 8. с.177.

ORY-24

MODIFICATION OF NITROCELLULOSE IN SUPERCRITICAL CO₂

O.S. Dobrynin¹, M.N. Zharkov¹, I.V. Kuchurov¹, K.A. Monogarov², D.B. Meerov²,
N.V. Muravyev², A.N. Pivkina², S.G. Zlotin¹.

¹ Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 47 Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russia

² Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin str., 119991 Moscow, Russia

E-mail: oleg_dobrynin@list.ru

An effective method of nitrocellulose (NC) modification by SAS procedure in supercritical carbon dioxide has been developed to obtain nanoscale spherical particles of NC and its composites containing carbon nanotubes (CNT) and iron oxide (III) (catalysts for ballistic powders combustion [1-2]).

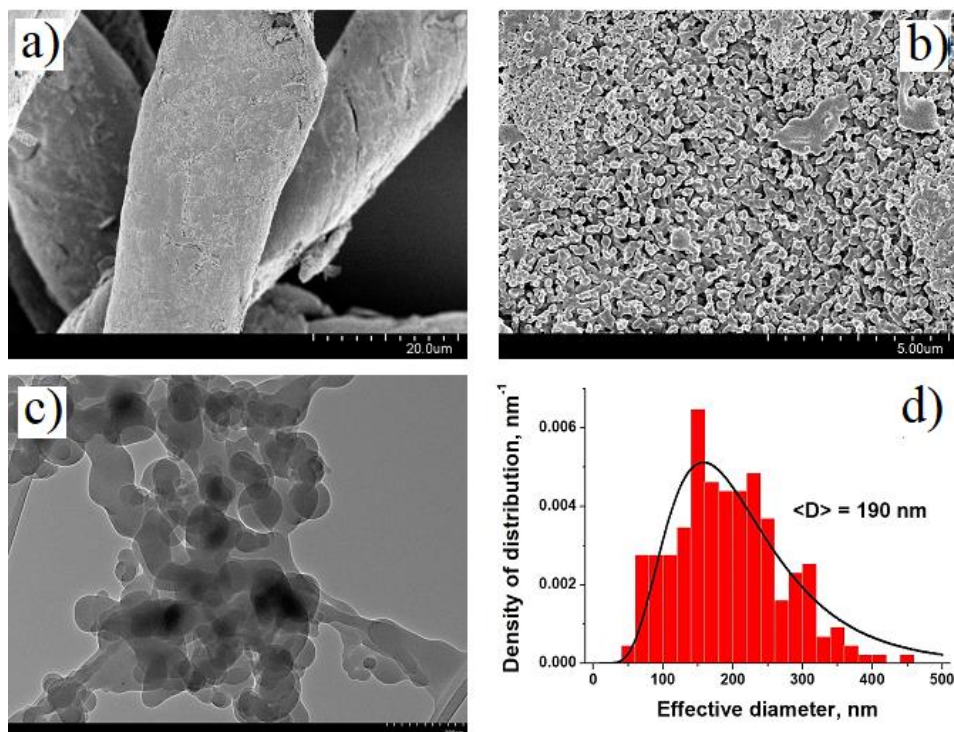


Fig. 1 – Structure and morphology of nitrocellulose: a) SEM image of the pure NC; b) SEM image of modified NC; c) TEM image of modified NC; d) particle size distribution of modified NC.

The combustion tests of the fabricated samples have shown that the burning velocity of the modified NC is increased by 23% at the pressure below 2 MPa. The addition of Fe₂O₃ and CNT increases the burning velocity of the composites by 17-20% at a moderately elevated pressure of 8-12 MPa. Moreover, the modified NC and its composites are characterized by a lower (up to 1,5 times) sensitivity to friction.

Thus, for the first time the supercritical CO₂ medium has been used to obtain nanoscale particles of nitrocellulose and its various composites that demonstrate lower sensitivity to friction and higher burning velocity while maintaining their thermal stability. The proposed approach opens new prospects for the development of the well-known and new highly-efficient energetic compositions.

The work is financially supported by the Russian Foundation of Basic Research (project № 18-29-06023).

References

- [1] Alikin, V. N., Lipanov A. M., Serebrennikov S. Yu., Sokolov M. I., Strelnikov V. N. Gunpowder, Fuel, Charges. In 2 t. T. 2. Charges of national economic appointment// Chemistry, Moscow – 2004 p.254.
- [2] Kirichko V. A., Sizov V. A., Denisyuk A. P., Catalyst influence on the burning rate and thermal decomposition of nitrocellulose and model propellant // Advances in chemistry and chemical technology. - 2016. - V. 30. – N 8. p. 177.

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА ОКСИЛЕНИЕ ПРОПАНА, ПРОПЕНА И ИЗОПРОПАНОЛА ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Артамонов Д.О., Востриков А.А., Федяева О.Н.

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

e-mail: rakhot@yandex.ru

Сжигание топлив непосредственно в теплоносителе повышает экологическую чистоту и энергоэффективность производства тепловой и электрической энергии [1,2]. Очевидно, что для разработки новых технологий, основанных на сжигании различных видов топлив в диоксиде углерода, водяном паре и сверхкритической воде, необходимо выявить особенности горения индивидуальных соединений в этих средах. Горение водорода, метана и изобутана в среде азота, диоксида углерода и водяного пара изучено нами ранее [3–5]. Цель данной работы – выявить влияние диоксида углерода и водяного пара на окисление пропана, пропена и изопропанола при повышенном давлении реагентов.

Эксперименты проведены с высокоплотными обогащенными топливом смесями ($\rho_{\text{fuel}} = 0,22\text{--}0,25$ моль/дм³, $\rho_{\text{O}_2} = 0,76\text{--}0,88$ моль/дм³), разбавленными аргоном, диоксидом углерода или водяным паром (от 59 до 72% мол.) при равномерном нагреве (1 К/мин) трубчатого реактора до 640 К [6]. Исходя из временных зависимостей прироста температуры реакционных смесей, вызванного тепловыделением при окислении топлив, установлено, что температура самовоспламенения пропена на ≈ 50 К ниже, чем пропана, во всех разбавителях и практически не зависит от их природы. Температура самовоспламенения изопропанола в среде разбавителей увеличивается в следующей последовательности: $\text{Ar} < \text{CO}_2 < \text{H}_2\text{O}$. При окислении пропана в среде Ar и H_2O , а также при окислении изопропанола в среде Ar и CO_2 зарегистрирован цепно-тепловой взрыв.

С помощью масс-спектрометрического анализа показано, что окисление пропана в среде CO_2 характеризуется низкой степенью превращения топлива при практически полном потреблении O_2 , тогда как окисление пропена отличается низкой степенью потребления O_2 при низкой степени превращения топлива. Это согласуется с результатами окисления изобутана и объясняется высокой плотностью CO_2 и наличием резонансного обмена колебательной энергией в системе CO_2 /углеводороды [5,6]. В продуктах окисления пропана в среде Ar преобладает CO_2 , а в продуктах окисления пропена в значимых количествах зарегистрированы метанол, ацетон, ацетальдегид и уксусная кислота. Окисление изопропанола в среде Ar сопровождается интенсивным пиролизом, на что указывает высокий выход H_2 , CO и CH_4 .

При окислении топлив в среде H_2O процесс протекает на фоне испарения воды и, как следствие, увеличения теплоемкости и теплопроводности реакционной смеси. При этом часть тепла, выделяющегося при окислении топлива, расходуется на испарение воды. Показано, что в среде водяного пара окисление топлив протекает в несколько стадий вплоть до полного истощения O_2 в реакционной смеси. Высокая степень превращения топлив в среде водяного пара может быть вызвана не только химическим участием молекул H_2O в элементарных реакциях, но колебательным возбуждением молекул O_2 по механизму резонансного обмена с молекулами H_2O [3,5,6]. В составе продуктов окисления пропана и пропена в среде H_2O присутствует незначительное количество алканов, алкенов, спиртов, альдегидов и кислот. В условиях малой плотности водяного пара при окислении пропана зарегистрирован высокий выход H_2 , что также наблюдалось при окислении изобутана [5], то есть процесс парциального окисления алканов в среде водяного пара можно рассматривать в качестве эффективного способа генерации водорода.

В целом, полученные результаты свидетельствуют о влиянии разбавителей на окисление топлив не только из-за изменения теплоемкости реакционной смеси, но и в результате химического участия молекул H_2O и CO_2 в окислении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-29-06005).

- [1] Queiroz J.P.S., Bermejo M.D., Mato F., Cocero M.J., J. Supercrit. Fluids. 2015. V. 96. P. 103.
- [2] Crespi F., Gavagnin G., Sanchez D., Martinez G.S., Applied Energy. 2017. V. 195. P. 152.
- [3] Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Shishkin A.V., Tretyakov D.S., Sokol M.Ya., Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 10469.
- [4] Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Shishkin A.V., Sokol M.Ya., Kolobov F.I., Kolobov V.I., J. Eng. Thermophysics. 2016. V. 25. No 4. P. 474.
- [5] Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Shishkin A.V., Artamonov D.O., Sokol M.Ya., J. Eng. Thermophysics. 2017. V. 26. No 4. P. 466.
- [6] Fedyaeva O.N., Artamonov D.O., Vostrikov A.A., Combust. Flame. 2019. V. 199. P. 230.

**EFFECT OF WATER AND CARBON DIOXIDE ON PROPANE, PROPENE,
AND ISOPROPANOL OXIDATION AT ELEVATED PRESSURE**

Artamonov D.O., Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N.

Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk

e-mail: rakhot@yandex.ru

Combustion of fossil fuels directly in the heat carrier increases ecological cleanness and energy efficiency of heat and electric energy production [1,2]. It is obvious that in order to develop new technologies based on combustion of different types of fuels in carbon dioxide, water vapor and supercritical water, it is necessary to identify combustion features of individual compounds in these media. Earlier we have studied the combustion of hydrogen, methane and isobutane in the nitrogen, carbon dioxide, and water vapor media [3–5]. The aim of the present work is to identify the effect of carbon dioxide and water vapor on propane, propene and isopropanol oxidation at elevated pressure of the reagents.

Experiments were conducted with the high-density fuel-enriched mixtures ($\rho_{\text{fuel}} = 0.22\text{--}0.25 \text{ mol/dm}^3$, $\rho_{\text{O}_2} = 0.76\text{--}0.88 \text{ mol/dm}^3$) diluted with argon, carbon dioxide, or water vapor (from 59 to 72% mol.) at the uniform heating (1 K/min) of tubular reactor to 640 K [6]. Proceeding on the time dependences of the reaction mixtures temperature increase caused by heat generation during fuel oxidation, it was found that the self-ignition temperature of propene is by $\approx 50 \text{ K}$ lower than propane in all the diluents and almost independent on diluent nature. The self-ignition temperature of isopropanol in the diluents increases in the following sequence: $\text{Ar} < \text{CO}_2 < \text{H}_2\text{O}$. The chain-thermal explosion was observed during propane oxidation in Ar and H_2O media, as well as during isopropanol oxidation in Ar and CO_2 media.

By means of mass spectrometric analysis, it was shown that propane oxidation in the CO_2 medium is characterized by a low degree of fuel conversion at almost complete consumption of O_2 , while the propene oxidation is characterized by a low degree of O_2 consumption with a low degree of fuel conversion. This is consistent with the results of isobutane oxidation and explained by the high density of CO_2 and

by the presence of V–V resonances in the CO₂/hydrocarbon system [5, 6]. CO₂ dominates in the products of propane oxidation in the Ar medium, whereas methanol, acetone, acetaldehyde and acetic acid were found in significant amounts in propene oxidation products in the Ar medium. The isopropanol oxidation in the Ar medium is accompanied by intensive pyrolysis that is indicated by the high yield of H₂, CO and CH₄.

Fuels oxidation in the H₂O medium is accompanied by water evaporation and, as a consequence, increase in the reaction mixture heat capacity and thermal conductivity. During this process, a certain portion of the heat released upon fuel oxidation is spent on the water evaporation. It is shown that fuel oxidation in the water vapor medium occurs in several stages and is characterized by almost complete O₂ consumption in the reaction mixture. The high degree of fuels conversion in a water vapor medium can be caused not only by the chemical participation of H₂O molecules in elementary reactions but also by the vibrational excitation of O₂ molecules via the mechanism of resonant V–V exchange with H₂O molecules [3,5,6]. An insignificant amount of alkanes, alkenes, alcohols, aldehydes, and acids was detected in the oxidation products of propane and propene in the H₂O medium. Under conditions of water vapor low density, a high yield of H₂ was found during the propane oxidation, which was also observed during the isobutane oxidation [5]. Thus, the process of partial oxidation of alkanes in a water vapor media can be considered as an effective method of hydrogen generation.

In general, the results obtained indicate the diluents effect on the fuels oxidation not only due to a change in the reaction mixture heat capacity, but also as a result of the chemical participation of H₂O and CO₂ molecules in oxidation.

This study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 18-29-06005).

[1] Queiroz J.P.S., Bermejo M.D., Mato F., Cocero M.J., J. Supercrit. Fluids. 2015. V. 96. P. 103.

- [2] *Crespi F., Gavagnin G., Sanchez D., Martinez G.S.*, Applied Energy. 2017. V. 195. P. 152.
- [3] *Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Shishkin A.V., Tretyakov D.S., Sokol M.Ya.*, Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 10469.
- [4] *Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Shishkin A.V., Sokol M.Ya., Kolobov F.I., Kolobov V.I.*, J. Eng. Thermophysics. 2016. V. 25. No 4. P. 474.
- [5] *Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Shishkin A.V., Artamonov D.O., Sokol M.Ya.*, J. Eng. Thermophysics. 2017. V. 26. No 4. P. 466.
- [6] *Fedyaeva O.N., Artamonov D.O., Vostrikov A.A.*, Combust. Flame. 2019. V. 199. P. 230.

СИНТЕЗ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО АНТИСОЛЬВЕНТНОГО ОСАЖДЕНИЯ CO₂

Соколов И.Е., Фомичев В.В.

МИРЭА – Российский технологический университет

sokolov_iliya@yahoo.com

В настоящей работе авторами методом сверхкритического антисольвентного осаждения CO₂ были получены образцы простых оксидов CaO, NiO, CoO, Al₂O₃, Fe₂O₃, Y₂O₃, Nd₂O₃, ZrO₂, и двойных оксидов на их основе. Указанные оксиды служат прекурсорами при производстве керамики различного применения. Керамика на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ) находит широкое применение в топливных элементах и газовых сенсорах [1], [2]. Керамика на основе CaZrO₃ используется в устройствах, функционирующих при повышенных температурах, как сенсор для определения содержания кислорода, водорода и воды [3]. Кроме того, цирконат кальция вызывает повышенный интерес как материал для микроволновой диэлектрической керамики [4]. Железо-иттриевый гранат Y₃Fe₅O₁₂ – ферримагнитное соединение, широко применяемое в микроволновых и магнитооптических устройствах [5]. На катализаторах диоксида циркония с добавлением оксида кобальта в качестве активного центра возможно восстановление оксидов азота (I) [6].

Синтез порошков проводили на экспериментальной установке SAS 50 (Waters Corp.). В качестве исходных солей были выбраны органические и неорганические соли: ацетаты (Ac), ацетилацетонаты (AcAc), лактаты (Lac) и нитраты соответствующих элементов. В качестве растворителей использовали метиловый спирт (MeOH) и диметилсульфооксид (ДМСО). Параметры экспериментов варьировались в следующих значениях: давление 10-16 Мпа, температура 40-50 °С, скорость подачи диоксида углерода (CO₂) 35-50 г/мин, скорость подачи исходного раствора 0,5-2 мл/мин. Полученные образцы были исследованы комплексом физико-химических методов: синхронный ТГ-

ДТА/ДСК анализ, ИК спектроскопия, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Синтез в среде сверхкритического флюида CO_2 приводит к образованию устойчивых продуктов – наночастиц солей соответствующих металлов в рентгенаморфном состоянии (Рисунок 1). При нагревании до 200 – 450 °С происходит разрушение металлоорганических комплексов с образованием рентгенаморфных простых оксидов или, в системе двойных оксидов, непрерывного ряда рентгенаморфных твердых растворов. С ростом температуры происходит кристаллизация фаз с распадом твердых растворов в соответствии с фазовыми отношениями для известных Т-Х диаграмм.

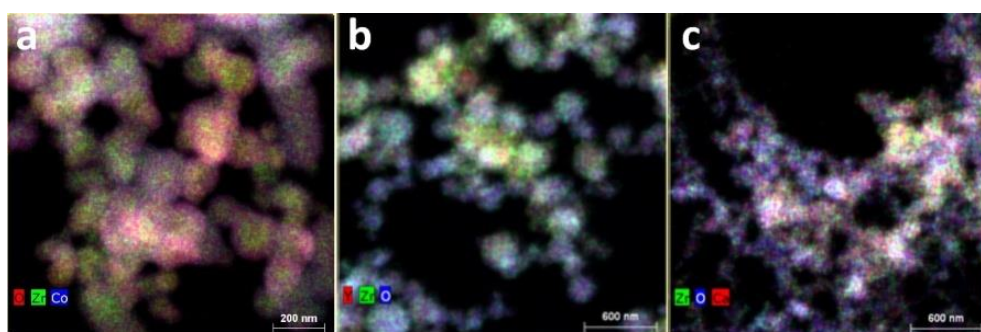


Рис. 1 – Карта распределения элементов в системах (a) $\text{Zr}(\text{AcAc})\text{-Co}(\text{AcAc})$, (b) $\text{Y}(\text{Ac})\text{-Zr}(\text{AcAc})$, (c) $\text{Zr}(\text{AcAc})\text{-Ca}(\text{Lac})$.

Список литературы

1. Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., Omar, S., & Balani, K. (2015). Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. *Progress in Materials Science*, 72, 141-337.
2. Liu, F., Guan, Y., Sun, H., Xu, X., Sun, R., Liang, X., ... & Lu, G. (2016). YSZ-based NO_2 sensor utilizing hierarchical In_2O_3 electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 222, 698-706.
3. Wang, X., Liu, T., Yu, J., & Li, L. (2018). The effect of Fe doping on the electrical conductivities of CaZrO_3 and its sensing performance in limiting current oxygen sensor. *Journal of Alloys and Compounds*, 768, 838-846.

4. Xing, C., Wang, J., Li, J., & Shi, F. (2018). Precise prediction of dielectric property for CaZrO₃ ceramic. *Journal of Advanced Dielectrics*, 8.
5. Sharma, V., Saha, J., Patnaik, S., & Kuanr, B. K. (2017). Synthesis and characterization of yttrium iron garnet (YIG) nanoparticles-Microwave material. *AIP Advances*, 7(5), 056405.
6. Lima, T. M., Pereira, C. A., Castelblanco, W. N., Santos, C. M., da Silva, S. W., Santana, R. C., ... & Sartoratto, P. P. (2017). Zirconia-Supported Cobalt Catalysts: Activity and Selectivity in NO Reduction by CO. *ChemistrySelect*, 2(35), 11565-11573.

**SYNTHESIS OF SIMPLE AND COMPLEX OXIDES BY SUPERCRITICAL
ANTISOLVENT PRECIPITATION CO₂ TECHNIQUE**

Sokolov I.E., Fomichev V.V.

MIREA – Russian Technological University

sokolov_iliya@yahoo.com

In this paper, the authors were synthesized samples of simple oxides Al₂O₃, Fe₂O₃, Y₂O₃, NiO, Nd₂O₃, CaO, ZrO₂, CoO and double oxides based on them via supercritical antisolvent precipitation CO₂ technique. These oxides are precursors in the manufacture of ceramics for various applications. Yttria-stabilized zirconia oxide ceramics (YSZ) are widely used in fuel cells and gas sensors [1], [2]. A ceramic based on CaZrO₃ is used in devices operating at elevated temperatures as a sensor for determining content oxygen, hydrogen and water [3]. In addition, calcium zirconate causes an increased interest as a material for microwave dielectric ceramics [4]. Iron- yttrium garnet Y₃Fe₅O₁₂ is a ferrimagnetic compound widely used in microwave and magneto-optical devices [5]. On catalysts with addition of zirconia and cobalt oxide as an active center it is possible the reduction of nitrogen oxides (I) [6].

The synthesis of powders was carried out on the experimental setup SAS 50 (Waters Corp.). Organic and inorganic salts were chosen as the starting salts: acetates (Ac), acetylacetonates (AcAc), lactates (Lac) and nitrates of the corresponding elements. Methanol (MeOH) and dimethylsulfoxide (DMSO) were used as solvents. The parameters of the experiments were varied in the following values: pressure 10-16 MPa, temperature 40-50 °C, feed rate of carbon dioxide (CO₂) 35-50 g/min, feed rate of the initial solution 0.5-2 ml/min. The obtained samples were investigated by a complex of physicochemical methods: TG-DTA/DSC analysis, IR-spectroscopy, X-ray powder diffraction, transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy.

The synthesis in the environment of supercritical fluid CO₂ leads to the formation of stable products - nanoparticles of the corresponding metal salts in the X-

ray amorphous state (Figure 1). When heated up to 200 - 450 °C organometallic complexes are destroyed with the formation of X-ray amorphous simple oxides or, in a system of binary oxides, of a continuous series of X-ray amorphous solid solutions. With an increase in temperature, the phases crystallize with the decomposition of solid solutions in accordance with the phase relations of the well-known T – X diagrams.

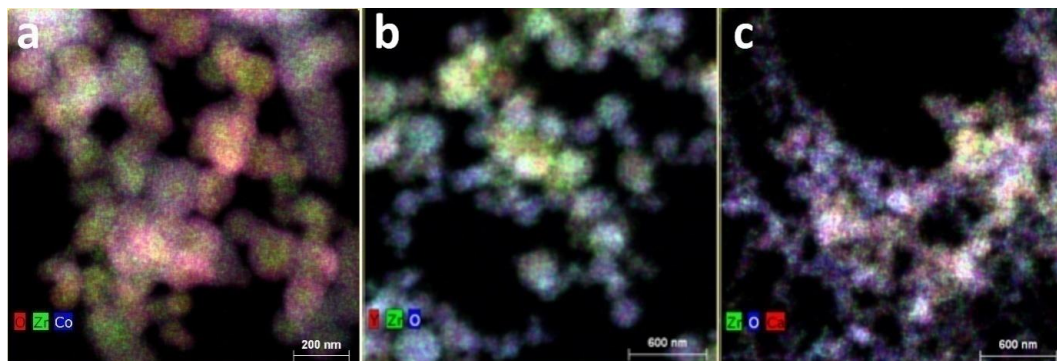


Fig. 1 – The distribution map of elements in systems: (a) Zr(AcAc)-Co(AcAc), (b)Y(Ac)-Zr(AcAc), (c) Zr(AcAc)-Ca(Lac).

Bibliography

1. Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., Omar, S., & Balani, K. (2015). Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. *Progress in Materials Science*, 72, 141-337.
2. Liu, F., Guan, Y., Sun, H., Xu, X., Sun, R., Liang, X., ... & Lu, G. (2016). YSZ-based NO₂ sensor utilizing hierarchical In₂O₃ electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 222, 698-706.
3. Wang, X., Liu, T., Yu, J., & Li, L. (2018). The effect of Fe doping on the electrical conductivities of CaZrO₃ and its sensing performance in limiting current oxygen sensor. *Journal of Alloys and Compounds*, 768, 838-846.
4. Xing, C., Wang, J., Li, J., & Shi, F. (2018). Precise prediction of dielectric property for CaZrO₃ ceramic. *Journal of Advanced Dielectrics*, 8.

5. Sharma, V., Saha, J., Patnaik, S., & Kuanr, B. K. (2017). Synthesis and characterization of yttrium iron garnet (YIG) nanoparticles-Microwave material. *AIP Advances*, 7(5), 056405.
6. Lima, T. M., Pereira, C. A., Castelblanco, W. N., Santos, C. M., da Silva, S. W., Santana, R. C., ... & Sartoratto, P. P. (2017). Zirconia-Supported Cobalt Catalysts: Activity and Selectivity in NO Reduction by CO. *ChemistrySelect*, 2(35), 11565-11573.

СТ-1

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ АРБИДОЛА В scCO_2 МЕТОДОМ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

Ходов И.А.^{1,2}, Белов К.В.¹, Дышин А.А.¹, Хафизова А.А.²,
Юльметов А.Р.², Киселев М.Г.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия.

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань, Россия.

iakh@isc-ras.ru

Арбидол (также известный как умифеновир) – синтетический противовирусный препарат, разработанный более 30 лет назад для борьбы с вирусом сезонного гриппа [1]. С тех пор было показано, что арбидол ингибирует вирусы из более десятка семейств [2]. Поэтому изучение структуры арбидола является необходимым шагом для разработки стратегии совершенствования данного соединения, как с точки зрения биологической активности, так и точки зрения физико-химических характеристик. Особенно актуальна данная проблема в свете исследований влияния сверхкритических растворителей на полиморфизм нанокристаллических форм биологически активных соединений в полимерной матрице. В данной работе обсуждаются особенности структуры и спектральные характеристики арбидола в scCO_2 и хлороформе, полученные при помощи современных методов ЯМР.

Работа выполнена на УНУ «Комплекс молекулярной флюидной спектроскопии» при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-06008. Частичное финансирование производилось за счет гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук: МК-1409.2019.3

[1] Blaising J., Polyak, S.J., Pecheur, E.-I., Arbidol as a broad-spectrum antiviral: An update, *Antiviral Research*, 2014, 107, 1, 84-94.

[2] Fink, S.L., Vojtech, L., Wagoner, J., Slivinski, N.S.J., Jackson, K.J., Wang, R., Khadka, S., Luthra, P., Basler, C.F., Polyak, S.J., The Antiviral Drug Arbidol Inhibits Zika Virus, *Scientific Reports*, 8, 1, 2018, 8989

INVESTIGATION OF THE MOLECULAR STRUCTURE OF ARBIDOL IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE BY NMR SPECTROSCOPY

Khodov I.A.^{1,2}, Belov K.B.¹, Dyshin A.A.¹, Khafizova A.A.²,

Yulmetov A.R.², Kiselev M.G.¹

¹*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russian Federation*

²*Institute of Physics, Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation*

iakh@isc-ras.ru

Arbidol (also known as umifenovir) is a synthetic antiviral drug developed over 30 years ago to combat the seasonal influenza virus [1]. Since that time, arbidol was shown to inhibit viruses from more than a dozen families [2]. Therefore, the study of the structure of Arbidol is a necessary step for developing a strategy for improving this compound, both in terms of biological activity and from the point of view of physicochemical characteristics. This problem is particularly relevant in the light of studies of the effect of supercritical solvents on the polymorphism of nanocrystalline forms of biologically active compounds in a polymer matrix. In this paper the features of the structure and spectral characteristics of Arbidol in scCO₂ and chloroform obtained using modern NMR methods are discussed.

The experimental data were obtained using the molecular fluid spectroscopy facility of G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, RAS (unique scientific equipment no. 503933). The reported study was funded by the Russian Foundation for Basic Research according to the project no. 18-29-06008. Also partial funding was provided by a grant from the President of the Russian Federation for state support of young Russian scientists – candidates of sciences: MK-1409.2019.3.

[1] Blaising J., Polyak, S.J., Pecheur, E.-I., Arbidol as a broad-spectrum antiviral: An update, *Antiviral Research*, 2014, 107, 1, 84-94.

[2] Fink, S.L., Vojtech, L., Wagoner, J., Slivinski, N.S.J., Jackson, K.J., Wang, R., Khadka, S., Luthra, P., Basler, C.F., Polyak, S.J., The Antiviral Drug Arbidol Inhibits Zika Virus, *Scientific Reports*, 8, 1, 2018, 8989

СТ-2

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ МЕФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ В scCO_2 МЕТОДОМ ДВУМЕРНОЙ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

Ходов И.А.^{1,2}, Белов К.В.¹, Дышин А.А.¹, Ефимов С.В.², Киселев М.Г.¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия.

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань, Россия.

iakh@isc-ras.ru

Полиморфизм биологически активных лекарственных препаратов представляет собой серьезную проблему для фармацевтической промышленности из-за его влияния на физические и химические свойства твердых порошков. Поэтому контроль полиморфизма лекарственных соединений является весьма важной и актуальной задачей. В качестве объекта исследования было выбрано соединение, обладающее конформационным полиморфизмом (мефенамовая кислота). Полиморфные формы мефенамовой кислоты показывают энантиотропную связь, превращение формы I в форму II происходит при температуре выше 180°C [1]. Следовательно, потенциальное преобразование в форму II (метастабильная форма) может поставить под угрозу стабильность фармацевтического продукта и может изменить эффективность данного лекарственного препарата. Так как формы мефенамовой кислоты определяются молекулярной структурой, то становится необходимо исследовать её структуру в критическом состоянии. Данная информация поможет выявить природу нуклеации мефенамовой кислоты. В настоящей работе было проведено исследование молекулярной структуры мефенамовой кислоты при сверхкритических параметрах состояния методами двумерной ЯМР спектроскопии. Работа выполнена на УНУ «Комплекс молекулярной флюидной спектроскопии» при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00255. Частичное финансирование производилось за

счет гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук: МК-1409.2019.3.

[1] Khodov I.A., Belov K.V., Efimov S.V., Batista de Carvalho L.A.E.
Determination of preferred conformations of mefenamic acid in DMSO by NMR spectroscopy and GIAO calculation, AIP Conference Proceedings, 2019 2063, 040007.

INVESTIGATION OF THE MOLECULAR STRUCTURE OF MEFENAMIC ACID IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE BY TWO-DIMENSIONAL NMR SPECTROSCOPY

Khodov I. A.^{1,2}, Belov K.B.¹, Dyshin A.A.¹, Efimov S.V.², Kiselev M.G.¹

¹*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russian Federation*

²*Institute of Physics, Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation*

iakh@isc-ras.ru

Polymorphism of biologically active compounds is a serious problem for the pharmaceutical industry because of its effect on the physical and chemical properties of solid powders. Therefore, the control of the polymorphism of medicinal compounds is a very important and urgent task. The compound possessing conformational polymorphism was chosen as the object of the study (mefenamic acid). Polymorphic forms of mefenamic acid show an enantiotropic transition, the transformation of form I into form II occurs at temperatures above 180°C [1]. Hence, a possible conversion to form II (metastable form) may jeopardize the stability of a pharmaceutical product and may change the effectiveness of the drug. Since the forms of mefenamic acid are determined by the molecular structure, it becomes necessary to investigate its structure in a critical state. This information will help to identify the nature of the nucleation of mefenamic acid. In the present work, the molecular structure of mefenamic acid was studied at supercritical state parameters by two-dimensional NMR spectroscopy. The experimental data were obtained using the molecular fluid spectroscopy facility of G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, RAS (unique scientific equipment no. 503933). The reported study was funded by the Russian Foundation for Basic Research according to the project no. 18-03-00255. Partial funding was provided by a grant from the President of the Russian Federation for state support of young Russian scientists – candidates of sciences: MK-1409.2019.3.

[1] Khodov I.A., Belov K.V., Efimov S.V., Batista de Carvalho L.A.E. Determination of preferred conformations of mefenamic acid in DMSO by NMR spectroscopy and GIAO calculation, AIP Conference Proceedings, 2019 2063, 040007.

СТ-3

КРИТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА ПРИ ЛАЗЕРНОЙ ПЕЧАТИ ГЕЛЕВЫХ МИКРОКАПЕЛЬ

Жигарьков В.С.¹, Зарубин В.П.², Юсупов В.И.¹

¹*Институт фотонных технологий РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Троицк, г. Москва*

²*Национальный Исследовательский Университет Науки и Технологий «МИСиС», г. Москва*

vzhigarkov@gmail.com

ЛИМС (лазерная инженерия микробиологических систем) является перспективной технологией, которая может активно применяться для разделения малых объемов вещества и живых клеток. В ее основе лежит индуцированный лазерным импульсным излучением перенос вещества: импульсное лазерное излучение фокусируется на тонком поглощающем металлическом слое на стеклянной подложке, с равномерно распределенным слоем гелевого субстрата, содержащего микроорганизмы или частицы почвы [1]. Под действием лазерного импульса происходит резкий нагрев металлического поглощающего слоя и слоя геля, в результате пленка частично испаряется, что приводит к образованию быстрорастущего пузырька и микроструи жидкости [2]. Перенесенные микрокапли на приемную подложку содержат малые объемы почвы или единичные микроорганизмы, что увеличивает вероятность выделения отдельного микроорганизма. Как показано в работе [3], ЛИМС по сравнению со стандартным методом выделения микроорганизмов обладает рядом преимуществ: образец не нуждается в этапах предварительной обработки (удаление живых клеток из смешанной фазы и создание жидкофазных образцов); сохраняет синергетические отношения и таким образом помогает поддерживать жизнеспособность трудно культивируемых или еще не культивируемых микроорганизмов.

Происходящее в ЛИМС взаимодействие мощного импульсного электромагнитного излучения с тонким слоем металла приводит к возникновению критических состояний вещества, сопровождающихся сильным

ростом давления и температуры в области лазерного воздействия, а также к выбросу микро- и наночастиц металла. Такие процессы могут оказывать сильное негативное влияние на переносимые микроскопические живые системы.

В работе на основе акустического эксперимента, схема которого показана на рисунке 1, а также математического моделирования исследовались закономерности образования акустических импульсов и возбуждения ударных волн. Для диагностики фазовых переходов и исследования динамики процессов использовались оптические и акустические методы. Фазовый переход в металлической пленке в область критической точки [4], инициированный лазерным импульсом, контролировался по характерному изменению интенсивности рассеянного от нее лазерного излучения от гелий-неонового лазера. Проведено моделирование процессов, происходящих при лазерном получении гелевых частиц в условиях фазовых превращений.

Полученные результаты используются для оценки температуры и давлений, возникающих в области воздействия лазерного излучения при лазерной печати микрокаплями, что необходимо для уточнения модели происходящих физических процессов и поиска оптимальных параметров системы, приводящих к снижению негативных факторов воздействия на живые системы.

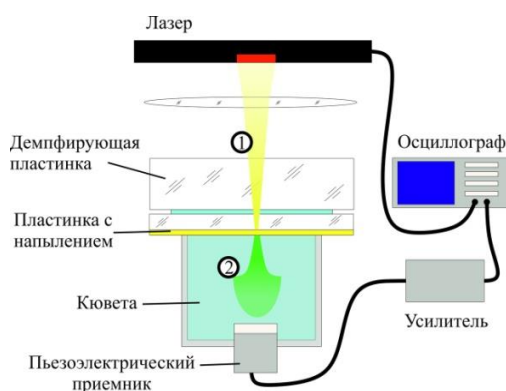


Рис. 1. Схема установки для регистрации акустического излучения. 1-лазерный пучок, 2-акустический пучок

Работа финансово поддержана РФФИ (гранты №18-32-00607 и №18-29-06056), а также Министерством науки и высшего образования в рамках

выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части развития лазерных и сверхкритических технологий.

Список литературы

1. Yusupov V. I. et al. Laser engineering of microbial systems //Laser Physics Letters. – 2018. – Т. 15. – №. 6. – С. 065604.
2. Yusupov V. I. et al. Laser-induced transfer of gel microdroplets for cell printing //Quantum Electronics. – 2017. – Т. 47. – №. 12. – С. 1158.
3. Gorlenko M. V. et al. Laser MICROSAMPLING of soil microbial community //Journal of biological engineering. – 2018. – Т. 12. – №. 1. – С. 27.
4. Cherepetskaya E.B., Karabutov A.A. et al., “Experimental study of the critical point region of aluminum under the action of the powerful nanosecond laser pulse,” Laser Phys Lett, 12(12), 125401 (2015).

**CRITICAL CONDITIONS OF SUBSTANCE IN PROCESSES OF LASER
PRINTING OF GEL MICRO-DROPLETS**

Zhigarkov V.S.¹, Zarubin V.P.², Yusupov V.I.¹

¹*Institute of Photon Technologies of FSRC «Crystallography and photonics» RAS,
Troitsk, Moscow, Russia*

²*National University of Science and Technology «MISIS», Moscow*

vzhigarkov@gmail.com

LEMS (laser engineering of microbial systems) is a promising technique, which is intended to be used for separation of small volumes of substance and living cells. This technique is based on the laser-induced forward transfer: pulsed laser radiation is focused on a thin metal coating on a glass substrate uniformly covered with gel containing microorganisms or soil particles [1]. The absorption of radiation leads to the local, intense and rapid metal and gel heating resulting into the film partial evaporation, and into the formation of a fast-growing vapor bubble and a micro-jet of liquid [2]. This jet transfers micro-droplets onto an acceptor glass plate. These droplets contain small volumes of soil or even single microorganisms, what increases the probability of separation of specific microorganisms. As it is shown in [3], LEMS has several advantages over the standard method of separation. Firstly, samples do not require preliminary preparation (extraction of living cells from mixed-phase and preparation of a liquid-phase sample). Secondly, this approach allows maintaining synergistic relationships and vitality of microorganisms, which are hard to cultivate, or which have not been cultivated yet.

The interaction of powerful pulsed laser radiation with a thin layer of metal leads to the formation of critical conditions of substance. This leads to a strong local increase of pressure and temperature, and to the ejection of metallic micro- and nanoparticles. Such processes can have strong negative impact on a transfer of microscopic living systems.

To assess these conditions by study of acoustic response of the system, an experiment (Fig. 1) and numerical simulations were carried out. The obtained results

are used to estimate temperatures and pressures arising in the processes of gel microdroplets printing. This is required for clarification of the model of the physical processes, and for optimization of the system to minimize negative factors affecting living systems.

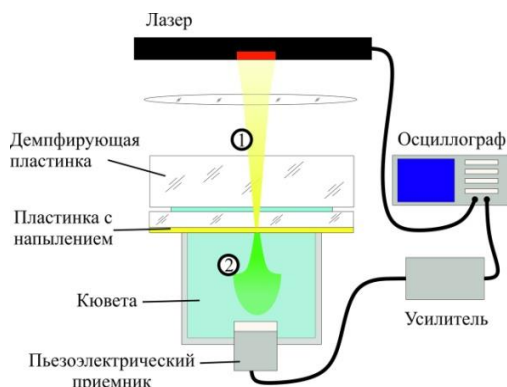


Figure 1. The outline of the experimental setup for registration of acoustic radiation. 1 – laser radiation, 2 – excited acoustic beam.

This work is supported by the Ministry of Science and Higher Education within the State assignment FSRC «Crystallography and Photonics» RAS in part of development of laser and supercritical technologies and Russian Science Foundation (Project No. 18-32-00607 and №18-29-06056).

Literature

1. Yusupov V. I. et al. Laser engineering of microbial systems //Laser Physics Letters. – 2018. – V. 15. – №. 6. – P. 065604.
2. Yusupov V. I. et al. Laser-induced transfer of gel microdroplets for cell printing //Quantum Electronics. – 2017. – V. 47. – №. 12. – P. 1158.
3. Gorlenko M. V. et al. Laser MICROSAMPLING of soil microbial community //Journal of biological engineering. – 2018. – V. 12. – №. 1. – P. 27.

**НОВЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ В
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ФЛЮИДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
СОВМЕЩЕНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО АНТИСОЛЬВЕНТНОГО
ОСАЖДЕНИЯ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

А.М. Воробей^{1,2}, К. Б. Устинович¹, О.И. Покровский¹,

О.О. Паренаго^{1,2}, В.В. Лунин^{1,2}

¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*

² *Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва*

vorobei@supercritical.ru

Задача измерения растворимости веществ в сверхкритических флюидах является актуальной во многих разделительных процессах, а также процессах формирования частиц, в которых используются сверхкритические флюиды, таких как экстракция, хроматография, микронизация и т.д. Сложность данной задачи заключается в том, что среда, в которой проводится измерение, существует только при высоком давлении, что делает невозможным обычную пробоподготовку. Основной проблемой существующих методов измерения растворимости является очень высокая времязатратность.

В данной работе предложен новый метод измерения растворимости низкомолекулярных полярных веществ в сверхкритических флюидах, основанный на совмещении сверхкритического антисольвентного осаждения (SAS) и сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ). Успешно проведена верификация метода. Она основана на сравнении литературных данных по растворимости аспирина в бинарных флюидах, полученных динамическим гравиметрическим методом, с данными, полученными методом SAS-СФХ. Измерения растворимости были проведены для смесей CO₂ – ацетон, CO₂ – метанол, CO₂ – этанол в широком диапазоне давлений и

температур. Полученные значения растворимости близки к значениям, известным по литературным данным, что подтверждает обоснованность возможности применения метода. Предложенный метод позволяет получать большие массивы данных за короткое время, что может быть привлекательным для решения задач, в которых требуется оперативная оценка растворимости в сверхкритических средах, например при осаждении методом SAS.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 17-73-20377.

NEW METHOD FOR MEASURING SOLUBILITY IN MULTI-COMPONENT SUPERCRITICAL FLUIDS USING COMBINATION OF SUPERCRITICAL ANTISOLVENT PRECIPITATION AND SUPERCRITICAL FLUID CHROMATOGRAPHY

A. M. Vorobei^{1,2}, K. B. Ustinovich¹, O. I. Pokrovskiy¹,

O.O. Parenago^{1,2}, V.V. Lunin^{1,2}

¹ - *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Moscow, Russia*

² - *Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia*

vorobei@supercritical.ru

A task of solubility measurement in supercritical fluids is actual for many separation and particle formation processes using supercritical fluids, such as extraction, chromatography, micronization etc. The difficulty of this task is that media, in which measurement is carried out, exists only at high pressure. This fact makes impossible to use standard sampling technique. The main problem of current methods is that they are very time-consuming.

In this work, we propose new method for measuring solubility of low molecular weight polar compounds in supercritical fluids, based on combination of supercritical antisolvent precipitation (SAS) and supercritical fluid chromatography (SFC). The verification of this method is performed successfully. The validation is based on comparison of aspirin solubility in bicomponent fluids data, which were obtained using dynamic gravimetric method, with our data. Solubility measurements were carried out using CO₂ – acetone, CO₂ – methanol and CO₂ - ethanol mixtures in wide range of pressures and temperatures. Obtained results are close to literature data. That fact proves the validity of our method. The method allows gaining large sets of data in a short period of time and can be recommended for tasks where rapid assessment of solubility in supercritical fluids is required, for example, in SAS precipitation.

The work was financially supported by Russian Science Foundation, grant No. 17-73-20377.

СТ-5

ПОЛУЧЕНИЕ СОКРИСТАЛЛОВ АРБИДОЛА МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО АНТИСОЛЬВЕНТНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Дышин¹ А.А., Воробей^{2,3} А.М., Киселёв¹ М.Г.

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

² *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия*

³ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

aad@isc-ras.ru

Одной из актуальных задач современной фармацевтики является разработка и создание лекарственных форм обладающих повышенной биодоступностью. Арбидол (умифеновир) практически нерастворим в воде и вследствие этого обладает низкой биодоступностью. Одним из путей решения этой проблемы является разработка лекарственной формы арбидола с более высокой растворимостью в воде. Одним из таких подходов является синтез сокристаллов арбидола с другими биологически-активными соединениями (салициловая кислота).

Метод сверхкритического антисольвентного осаждения (SAS) хорошо подходит для проведения экспресс скрининга различных условий кристаллизации фармацевтических субстанций, в том числе для поиска оптимальных условий получения сокристаллов [1].

Все опыты по сверхкритическому антисольвентному осаждению проводили с использованием установки SAS/RESS производства компании «Waters Corp.».

Полученные вещества были проанализированы с использованием дифференциально-сканирующей калориметрии совместно с термогравиметрическим анализом, микроскопией и рентгенофазовым анализом.

Результаты исследования РФА показывают, что полученный, при проведении SAS-эксперимента, микронизированный порошок имеет высокую степень

кристалличности. В сравнении с дифрактограммами исходных соединений отчетливо наблюдается образование новых полос, характеризующих формирование новой кристаллической структуры.

Сравнение дифрактограммы полученных микрокристаллов с дифрактограммой взятой из литературных данных [2] показывают хорошее совпадение между ними, следовательно, в процессе проведенного нами SAS-процесса, был получен сокристалл умифеновира с салициловой кислотой – салицилат умифеновира.

1. Padrela L., Rodrigues M.A., Velaga S.P., Matos H.A., de Azevedo E.G. Formation of indomethacin–saccharin cocrystals using supercritical fluid technology // European Journal of Pharmaceutical Sciences. 2009. V. 38. N 1. p. 9-17.
2. Surov A.O., Manin A.N., Churakov A.V., Perlovich G.L. New Solid Forms of the Antiviral Drug Arbidol: Crystal Structures, Thermodynamic Stability, and Solubility // Molecular Pharmaceutics. 2015. V. 12. N 11. p. 4154-4165.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-29-06008-мк.

**OBTAINING OF ARBIDOL COCRYSTALS
BY THE SUPERCRITICAL ANTI-SOLVENT SEDIMENTATION**

Dyshin¹ A.A., Vorobei^{2,3} A.M., Kiselev¹ M.G.

¹ *G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Ivanovo, Russia*

² *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Moscow*

³ *Moscow State University, Chemical Department, Moscow*

aad@isc-ras.ru

One of the actual tasks of modern pharmaceuticals is the development of medicinal forms with enhanced bioavailability. Arbidol (umifenovir) is practically insoluble in water and, as a result, has a low bioavailability. One of the ways to solve this problem is developing a medicinal form of arbidol with enhanced solubility in water. One of these approaches is the synthesis of arbidol cocrystals with other biologically active compounds (e.g. salicylic acid).

The method of supercritical anti-solvent sedimentation (SAS) is well suited for conducting rapid screening of various crystallization conditions for pharmaceutical substances, including the search for optimal conditions for obtaining cocrystals [1].

All experiments on supercritical anti-solvent sedimentation were performed using a SAS/RESS equipment manufactured by Waters Corp.

The obtained substances were analyzed using DSC, TGA, microscopy and XPD analysis.

The results of the XPD analysis show that the micronized powder obtained during the SAS experiment has a high degree of crystallinity. In comparison with the diffractograms of the initial compounds, the formation of new peaks that characterize the formation of a new crystalline structure is clearly observed.

Comparison of the obtained microcrystals diffractograms with the diffraction pattern taken from the literature data [2] shows a good match between them. During the SAS process, umifenovir cocrystal with salicylic acid, umifenovir salicylate, was obtained.

1. Padrela L., Rodrigues M.A., Velaga S.P., Matos H.A., de Azevedo E.G. Formation of indomethacin–saccharin cocrystals using supercritical fluid technology // *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2009. V. 38. N 1. p. 9-17.
2. Surov A.O., Manin A.N., Churakov A.V., Perlovich G.L. New Solid Forms of the Antiviral Drug Arbidol: Crystal Structures, Thermodynamic Stability, and Solubility // *Molecular Pharmaceutics*. 2015. V. 12. N 11. p. 4154-4165.

This work was financially supported by Russian Foundation for Basic Researches. Project № 18-29-06008.

СТ-6

СУШКА МЕЗОПОРИСТОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И ЭТАНОЛА

Дышин¹ А.А., Бондаренко² Г.В., Киселёв¹ М.Г.

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

² *Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Россия*

aad@isc-ras.ru

В настоящее время одной из самых актуальных задач является создание композитных материалов для сенсоров. Благодаря своей высокой пористости и прочности, мезопористый диоксид кремния является уникальной матрицей для изготовления газовых сенсоров различного типа. Сложность получения таких материалов, в первую очередь, связана с трудностями подбора таких условий сушки, при которых формируется пространственная структура, обладающая высокой пористостью.

В настоящее время широкое развитие в производстве материалов нового поколения получил золь-гель метод. Он позволяет получать синтетические материалы с новыми заданными свойствами, контролируемым размером пор, удельной площадью поверхности и т.д. Композиционные материалы могут быть получены как непосредственно в процессе золь-гель синтеза, так и последующей обработкой полученных пористых материалов.

Высушивание является критичным для образования устойчивых пор в мезопористых материалах при их получении золь-гель методом. При обычном высушивании в порах образцов возникают большие напряжения, связанные с поверхностным натяжением на границе раздела жидкость–газ. Действие этих сил в процессе сушки приводит к деформации полостей, а иногда и к разрушению материалов [1]. Сушка при сверхкритических условиях нивелирует эти проблемы [2].

Для исследования свойств и структуры синтезируемых мезопористых образцов и полученных пористых материалов применялись методы электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния.

В ходе работы были получены мезопористые матрицы аморфного SiO_2 , которые обладают открытой сеткой взаимосвязанных пор, позволяющие проводить их инфильтрацию суспензиями, содержащими одностенные углеродные нанотрубки [3-5] с целью получения композитных материалов и газовых сенсоров.

В результате работы разработан и успешно опробован режим сушки в среде сверхкритического диоксида углерода и сверхкритического этанола. Полученный материал можно использовать как основу для получения различных композитных материалов и сенсоров.

1. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Киселев М.Г. Влияние температуры на продукты отжига синтезированных опаловых матриц // Перспективные материалы. 2018. Т. 7. с. 67-75.

2. Дышин А.А., Бондаренко Г.В., Киселев М.Г. Получение α -кристобалита сушкой синтетических опаловых матриц, синтезированных золь-гель методом, в сверхкритическом диоксиде углерода // СКФ-ТП. 2018. Т. 13. № 4. с. 94-104.

3. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Колкер А.М., Киселев М.Г. Диспергирование однослойных углеродных нанотрубок в диметилацетамиде и смеси диметилацетамид-холевая кислота // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 12. с. 1847-1852.

4. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Киселев М.Г. Растворение однослойных углеродных нанотрубок в смесях алканол-холевая кислота // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 9. с. 1415-1419.

5. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Колкер А.М., Захаров А.Г., Федоров М.В., Киселев М.Г. Диспергирование однослойных углеродных нанотрубок в смесях спирт-холевая кислота // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 12. с. 2110-2115.

Работа выполнена в рамках государственного задания (номер регистрации 01201260481) и при частичной поддержке гранта РФФИ 18-29-06008-мк.

**MESOPOROUS SILICON DIOXIDE DRYING
IN THE SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE AND ETHANOL**

Dyshin¹ A.A., Bondarenko² G.V., Kiselev¹ M.G.

¹ *G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Ivanovo, Russia*

² *Institute of Experimental Mineralogy of RAS, Chernogolovka, Russia*

aad@isc-ras.ru

Currently, one of the most actual tasks is the developing of composite materials for sensors. Due to its high porosity and hardness, mesoporous silica is a unique matrix for the manufacture of gas sensors of various types. First of all, the difficulty of obtaining such materials is associated with the problem of drying conditions supporting the formation of spatial structure with high porosity.

Nowadays, the sol-gel method has been widely developed for production of new generation materials. Such method allows developing synthetic materials with new specific properties, controlled pore size, specific surface area, etc. Composite materials can be obtained both directly in the process of sol-gel synthesis, and subsequent processing of the obtained porous materials.

Drying is crucial stage for the formation of stable pores in mesoporous materials if they are obtained by the sol-gel method. During conventional drying, large stresses take place in the pores of the samples, which are associated with surface tension at the liquid – gas interface. The action of these forces in the drying process leads to the deformation of the cavities, and sometimes to the destruction of materials [1]. Drying under supercritical conditions is the way to solve these problems [2].

To study the properties and structure of the synthesized mesoporous samples and the obtained porous materials, electron microscopy, X-ray diffraction, and Raman spectroscopy were used.

During the work, mesoporous matrices of amorphous SiO₂ were obtained. They have an open net of interconnected pores and allow their infiltration with

suspensions containing single-walled carbon nanotubes [3-5] for obtaining composite materials and gas sensors.

As a result of the work, a drying in the supercritical carbon dioxide and supercritical ethanol was developed and successfully tested. Obtained material can be used as the basis for the production of various composite materials and sensors.

1. Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V., Kiselev M.G. Effect of Temperature on Annealing Products of Synthesized Opal Matrices // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2019. V. 10, N 2. p. 424–429.

2. Dyshin A.A., Bondarenko G.V., Kiselev M.G. α -Cristobalite Preparation from Synthetic Opal Matrixes of Synthesized by Zol-Gel Method by Drying in Supercritical Carbon Dioxide // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2019.

3. Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V., Kolker A.M., Kiselev M.G. Dispersion of single-walled carbon nanotubes in dimethylacetamide and a dimethylacetamide–cholic acid mixture // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2016. V. 90. N 12. p. 2434-2439.

4. Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V., Kiselev M.G. Dissolution of Single-Walled Carbon Nanotubes in Alkanol–Cholic Acid Mixtures // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2015. V. 89. N 9. p. 1628-1632.

5. Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V., Kolker A.M., Zakharov A.G., Fedorov M.V., Kiselev M.G. Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Alcohol–Cholic Acid Mixtures // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2013. V. 87. N 12. p. 2068-2073.

This work was performed as part of the government contract (registration number 01201260481). This research was partially supported by the Russian Foundation for Basic Research (RFBR grant no. 18-29-06008).

СТ-7

**ОСОБЕННОСТИ ДЕГРАДАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ НА
ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ СФОРМИРОВАННЫХ С
ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

А.Г. Дунаев, Е.Н. Антонов, Л.И. Кротова, В.К. Попов, А.П. Свиридов.

ИФТ ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

E-mail: dunaewan@gmail.com

Сверхкритические флюидные (СКФ) технологии позволяют проводить широкое многообразие физико-химических процессов, среди которых особое место занимает формирование матриц из частично кристаллических и аморфных биосовместимых полимерных материалов в среде сверхкритического диоксида углерода (ск-СО₂). Варьируя условия обработки возможно формировать структуры с необходимой архитектурой и пористостью, которые, в свою очередь, позволяют решать различные задачи, связанные с разработкой и созданием изделий для регенеративной медицины. Наряду с высокой эффективностью и относительной дешевизной, СКФ технологии дают возможность формировать вышеописанные структуры без использования токсичных органических растворителей, а также инкапсулировать в них различные биологически активные вещества, что способствует повышению биофункциональности формируемых изделий.

Одной из актуальных задач регенеративной медицины является разработка и создание тканеинженерных конструкций (ТИК) на основе полностью резорбируемого пластического материала для замещения поврежденных и/или утраченных тканей организма. В качестве такого материала часто используются полимеры гомологического ряда алифатических полиэфиров, которые обладают наилучшей биологической совместимостью среди синтетических биodeградируемых полимеров. При формировании ТИК на основе таких полимеров для обеспечения требуемых свойств готового продукта необходимо учитывать механизм деградации этих полиэфиров. Известно, что в водной среде полимерные структуры подвергается сразу двум типам деградации: поверхностной гидролитической, а также объемной

автокаталитической. На скорость деградации полимера оказывает значительное влияние рН окружающей среды. При увеличении рН скорость деградации снижается, улучшая при этом стабильность системы, а при закислении скорость увеличивается.

В случае поверхностной гидролитической деградации сложноэфирные связи, присутствующие вдоль поверхности полимерного матрикса, случайным образом гидролизуются, что приводит к выделению полимерных цепей в объем среды, и, соответственно, к уменьшению молекулярной массы самого полимера. При этом, продукты гидролиза диффундируют из объема полимерного матрикса и затем нейтрализуются большим количеством буфера присутствующего на его поверхности.

В ходе автокаталитической деградации, «кислые» продукты гидролиза (мономеры и низкомолекулярные олигомеры) остаются внутри объема полимерного матрикса, что в итоге приводит к образованию закисленного микроокружения и, соответственно, увеличению скорости деградации.

В докладе представлены результаты исследования скорости деградации поверхности и внутреннего объема, сформированных с помощью СКФТ пористых полимерных матриксов на основе D,L-полилактида, в растворе фосфатно-солевого буфера (PBS) в течение пяти недель. Полученные данные дают возможность построения математической модели для прогнозирования скорости деградации полимерного матрикса в зависимости от его структуры и морфологии.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части изготовления полимерных матриксов и РФФИ (проект № 16-29-07356 офи_м) в части исследования кинетики изменения молекулярной массы исследуемых образцов.

**DEGRADATION OF ALIPHATIC POLYESTERS SCAFFOLDS
FABRICATED BY SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE FOAMING**

A.G. Dunaev, E.N. Antonov, L.I. Krotova, V.K. Popov, A.P. Sviridov.

Institute of Photonic Technologies, Federal Research Center "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, Russia

Supercritical fluid (SCF) technologies allow carrying out a wide variety of physicochemical processes, among which the fabrication of scaffolds from partially crystalline and amorphous biocompatible polymeric materials in the supercritical carbon dioxide (scCO₂) takes a special place. By varying the processing conditions, it is possible to form structures with the necessary architecture and porosity, which in turn allow to solve various problems associated with the development and creation of products for regenerative medicine. Along with high efficiency and reasonable price, SCF technology makes it possible to form the structures described above without the use of toxic organic solvents, as well as encapsulate various biologically active substances into them, which contributes to an increase in the biofunctionality of the products being formed.

One of the urgent tasks of regenerative medicine is the development and creation of tissue-engineering constructs (TEC) based on a fully resorbable plastic material to replace damaged and/or lost body tissues. Polymers of a homologous series of aliphatic polyesters that have the best biological compatibility among synthetic biodegradable polymers are often used as such material. When forming a TEC based on such polymers, to ensure the desired properties of the finished product, it is necessary to take into account the mechanism of degradation of these polyesters. It is known that there are two types of degradation which undergo in an aqueous medium polymeric structures at once: surface hydrolytic, as well as bulk autocatalytic degradation. The rate of polymer degradation is significantly influenced by the pH of the environment. When pH increases the rate of degradation decreases while improving system stability, and during acidification, the rate increases.

There are ester bonds along the surface of the polymer scaffold. In the case of surface hydrolytic degradation, these ester bonds are randomly hydrolyzed, which

leads to the release of polymer chains into the bulk of the medium, and, accordingly, to a decrease in the molecular weight of the polymer itself. At the same time, the hydrolysis products diffuse from the volume of the polymer scaffold and then are neutralized by a large amount of buffer present on its surface.

During autocatalytic degradation, “acidic” hydrolysis products (monomers and low molecular weight oligomers) remain inside the volume of the polymer scaffold, which ultimately leads to the formation of acidified microenvironment and, accordingly, an increase in the rate of degradation.

The report presents the results of the study of the degradation rate of the surface and the internal volume of porous polymer scaffolds based on D, L-poly lactide formed using SCFT in a Phosphate-buffered saline (PBS) solution for five weeks. The data obtained make it possible to build a mathematical model to predict the rate of degradation of the polymer scaffold, depending on its structure and morphology.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education within the State assignment FSRC «Crystallography and Photonics» RAS in part of «manufacture of polymer scaffolds», Russian Foundation for Basic Research (Project No. 16-29-07356 ofi_m) in part of «study of the kinetics of molecular weight changes of the samples under study».

**ВЛИЯНИЕ СОРАСТВОРИТЕЛЕЙ (АЦЕТОН, МЕТАНОЛ) НА
РАСТВОРИМОСТЬ МЕФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ В
СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА**

Голубев В.А., Киселев М.Г.

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

vag@isc-ras.ru

Сверхкритические растворители широко используются в процессах разделения (экстракции) биологически активных веществ [1]. Поскольку проведение подобных процессов непосредственно связано с данными по растворимости возникает необходимость в применении теоретических методов, которые позволяли бы описывать и прогнозировать растворимость неэлектролитов в смешанных сверхкритических растворителях. В данной работе представлены результаты теоретического исследования влияния соразтворителей (ацетона и метанола) на растворимость биологически активного соединения – мефенамовой кислоты (МК) в сверхкритическом диоксиде углерода (scCO_2) в рамках модели неатермического ассоциированного раствора ASL (Associated Solution + Lattice) [2-4]. В данной модели выражение для отклонения растворимости от аддитивности содержит три вклада. 1. Комбинаторный вклад учитывает разницу в размерах молекул компонентов смеси. 2. Химический вклад учитывает молекулярную ассоциацию компонентов смеси и рассчитывается на основе теории молекулярной ассоциации. 3. Вычисление остаточного вклада, учитывающего универсальные межмолекулярные взаимодействия, выполняется на основе простой решеточной модели. Параметрами модели являются константы реакций ассоциации, характеристические размеры молекул компонентов смеси и бинарные параметры взаимодействия. Для расчета растворимости в смешанном растворителе были получены данные по растворимости МК в чистом ацетоне и метаноле методом изотермического насыщения с

гравиметрическим методом определения концентрации растворенного вещества. Данные по растворимости МК в скСО₂ были взяты из работы [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-00255-А).

1. Hezave A. Z., Khademi M. H., Esmailzadeh F. // Fluid Phase Equilibria. 2012. V. 313. P. 140.
2. Nikiforov M.Yu., Golubev V.A., Mamardashvili G.M., Alper G.A. // J. Struct. Chem. 2011. V. 52. N. 2. P. 304.
3. Golubev V.A., Nikiforov M.Yu., Alper G.A. // Rus. J. Phys. Chem. B. 2015. V. 9. N. 7. P. 1054.
4. Golubev V.A., Nikiforov M.Yu., Alper G.A., Oparin R.D. // Rus. J. Phys. Chem. B. 2016. V. 10. N. 7. P. 1166.

P-8

**EFFECT OF CO-SOLVENTS (ACETONE, METHANOL) ON SOLUBILITY
OF MEFENAMIC ACID IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE**

Golubev V.A., Kiselev M.G.

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Ivanovo, Russia*

vag@isc-ras.ru

Supercritical solvents are widely used in the processes of separation (extraction) of biologically active substances [1]. Since the conduct of such processes is directly related to the data on solubility, it becomes necessary to apply theoretical methods that would allow one to describe and predict the solubility of nonelectrolytes in mixed supercritical solvents. This work presents the results of a theoretical study of the effect of co-solvents (acetone and methanol) on the solubility of the biologically active compound – mefenamic acid (MA) in supercritical carbon dioxide (scCO₂) within the model of an athermal associated solution ASL (Associated Solution + Lattice) [2-4]. In this model, the expression for the deviation of solubility from additivity contains three contributions. 1. The combinatorial contribution takes into account the difference in the size of the molecules of the mixture components. 2. The chemical contribution takes into account the molecular association of the components of the mixture and is calculated on the basis of the theory of molecular association. 3. The calculation of the residual contribution that takes into account universal intermolecular interactions is performed on the basis of a simple lattice model. The model parameters are association reaction constants, the characteristic sizes of the molecules of the mixture components, and the binary interaction parameters. To calculate the solubility in a mixed solvent, data on the solubility of MA in pure acetone and methanol by isothermal saturation method with a gravimetric method for determining the concentration of a solute were obtained. The data on the solubility of MA in scCO₂ were taken from [1].

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant № 18-03-00255-A).

1. Hezave A. Z., Khademi M. H., Esmailzadeh F. // *Fluid Phase Equilibria*. 2012. V. 313. P. 140.
2. Nikiforov M.Yu., Golubev V.A., Mamardashvili G.M., Alper G.A. // *J. Struct. Chem.* 2011. V. 52. N. 2. P. 304.
3. Golubev V.A., Nikiforov M.Yu., Alper G.A. // *Rus. J. Phys. Chem. B*. 2015. V. 9. N. 7. P. 1054.
4. Golubev V.A., Nikiforov M.Yu., Alper G.A., Oparin R.D. // *Rus. J. Phys. Chem. B*. 2016. V. 10. N. 7. P. 1166.

СТ-9

**КОНФОРМАЦИОННОЕ МНОГООБРАЗИЕ КАРБАМАЗЕПИНА В
СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СО₂.**

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ.

Ивлев Д.В., Кручинин С.Е., Киселев М.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия.

dvi@isc-ras.ru

Полиморфизм относится к ряду важнейших характеристик лекарственных соединений. Способность активного фармацевтического ингредиента (АФИ) существовать в виде более чем одного полиморфа, приводит к возможности проявления ситуации, при которой одна кристаллическая форма может иметь подходящую скорость растворения, растворимость и абсорбцию, тогда как другая является неэффективной или, даже, обладающей побочными эффектами. Поэтому в настоящее время очень важно понять факторы, способствующие полиморфизму. Одним из факторов проявления полиморфизма является конформационное многообразие лекарственного соединения. В настоящей работе исследовалась конформационное многообразие молекулы карбамазепина.

Карбамазепин используется в качестве противосудорожного препарата, при лечении эпилепсии и невралгии тройничного нерва. В работе было проведено молекулярно-динамическое моделирование карбамазепина в сверхкритическом СО₂ в широкой области значений параметров состояния. Для исследования конформационного многообразия карбамазепина был применен метод метадинамики.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 18-29-06008, №17-03-00459 и госзадания (номер регистрации 01201260481).

**CONFORMATIONAL MANIFOLD OF CARBAMAZEPINE IN
SUPERCRITICAL CO₂. MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS.**

Ivlev D.V., Kruchinin S.E., Kiselev M.G.

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences,
Ivanovo, Russian Federation*

dvi@isc-ras.ru

Polymorphism refers to a number of the most important characteristics of drug compounds. The ability of the active pharmaceutical ingredient (API) to exist in the form of more than one polymorph leads to the possibility of a situation in which one crystalline form can have a suitable dissolution rate, solubility and absorption, while the other is ineffective or even has side effects. Therefore, it is now very important to understand the factors contributing to polymorphism. One of the manifestations of polymorphism is the conformational diversity of the drug compound. In the present work, the conformational variety of the carbamazepine molecule was studied. Carbamazepine is used as an anticonvulsant drug in the treatment of epilepsy and trigeminal neuralgia. In the present work, the molecular-dynamic simulation of carbamazepine in supercritical CO₂ was carried out in a wide range of state parameters. In order to study the conformational diversity of carbamazepine, the metadynamics method was used.

This work was supported by the RFBR projects № 18-29-06008, № 17-03-00459 and the state task (registration number 01201260481).

СТ-10

**КОНФОРМАЦИОННОЕ МНОГООБРАЗИЕ МЕФЕНАМОВОЙ
КИСЛОТЫ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO₂.
МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ.**

Ивлев Д.В., Гурина Д.Л., Киселев М.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия.

dvi@isc-ras.ru

Полиморфизм, т.е. способность соединения в твердом состоянии существовать в более чем одной кристаллической форме имеет принципиально большое значение для производства лекарственных форм перорального применения. Полиморфизм влияет на множество химических и физических свойств лекарственных форм биологически активных соединений, включая стабильность, растворимость, эффективность (биоактивность), а также скорость растворения и, следовательно, биодоступность. Одним из признаков, характеризующих полиморфизм, является конформационное многообразие лекарственного соединения. В представленной работе исследовалось конформационное многообразие мефенамовой кислоты.

Мефенамовая кислота — нестероидный противовоспалительный препарат из группы фенаматов, обладает обезболивающим, противовоспалительным и жаропонижающим действием. Его также можно использовать при лечении онкологических заболеваний в качестве лекарственного средства, стимулирующего синтез эндогенного интерферона.

В представленной работе было проведено молекулярно-динамическое моделирование мефенамовой кислоты в сверхкритическом CO₂, вдоль изохоры, соответствующей плотности CO₂, равной 1,1ρ_{ср}(CO₂) в широкой области значений параметров состояния.

Для исследования конформационного многообразия мефенамовой кислоты использовался метод метадинамики. Результаты этого исследования обсуждаются в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 18-29-06008, и госзадания (номер регистрации 01201260481).

**CONFORMATIONAL MANIFOLD OF MEFENAMIC ACID IN
SUPERCRITICAL CO₂. MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS.**

Ivlev D.V., Gurina D.L., Kiselev M.G.

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences,
Ivanovo, Russian Federation*

dvi@isc-ras.ru

A polymorphism is an ability of compounds in a solid state to form more than one crystalline structure. This property essentially important value for production of dosage forms. The polymorphism affects a set of chemical and physical properties of biologically active compounds, including stability, solubility, efficiency (bioactivity) and also speed of dissolution and, therefore, bioavailability. One of the signs indicating conformational polymorphism is the conformational manifold of drug compounds. The conformational manifold of mefenamic acid was studied in the present work.

Mefenamic acid is a nonsteroidal anti-inflammatory drug from the group of fenamat, it has analgesic, anti-inflammatory and antipyretic effects. It can also be used in the treatment of cancer as a drug that stimulates the synthesis of endogenous interferon.

Molecular dynamics simulations of mefenamic acid in supercritical CO₂ performed in the present work. The simulation was carried out along the isochore corresponding to a CO₂ density equal to 1.1ρ_{cr} (CO₂) in a wide range of state parameters.

The conformational manifold of mefenamic acid was studied by the metadynamics method. The results of this study are discussed in the report.

This work was supported by the RFBR projects № 18-29-06008 and the state task (registration number 01201260481).

СТ-11

**ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ КАТАЛИЗА ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ
МИШЕНИ В СРЕДЕ scCO_2**

Е.О. Епифанов¹, А.Г. Шубный¹, Н.В. Минаев¹, А.О. Рыбалтовский^{1,2},
В.И. Юсупов¹, О.П. Паренаго³

¹*Институт Фотонных Технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника»
РАН Москва, РФ*

²*Научно-исследовательский институт ядерной физики Московского
Государственного Университета, г. Москва, РФ*

³*Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, РФ*

rammic0192@gmail.com

Демонстрируются одностадийный лазерный метод создания материалов с внедренными наночастицами (НЧ) катализаторов гидрирования в среде сверхкритического CO_2 (scCO_2), а также установка для его реализации (рис.1). Процесс наработки и осаждения НЧ при лазерной абляции мишени в реакторе высокого давления контролируется в режиме реального времени по спектру оптического поглощения. Обсуждаются преимущества использования scCO_2 как транспортной среды для доставки НЧ в пористые материалы. Эффективность предложенного метода иллюстрируется данными электронной микроскопии. Анализируются возможности данного подхода для создания нанокompозитных материалов с различными комбинациями НЧ и их применения.

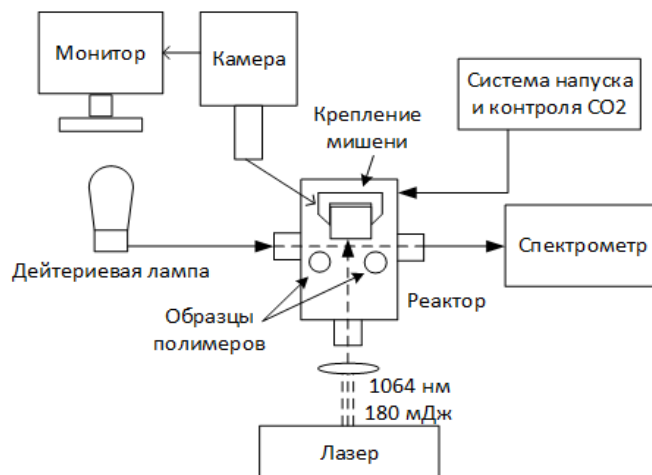


Рис.1 Схема установки

Работа финансово поддержана РФФИ грант № 18-29-06032 в части синтеза каталитических материалов в сверхкритических средах и грантом №18-29-06056 в части синтеза плазмонных наночастиц, а также Министерством науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части развития лазерных и сверхкритических технологий формирования нанокompозитных материалов.

**SINGLE-STAGE SYNTHESIS OF COMPOSITES BASED ON CATALYSIS
NANOPARTICLES BY METHOD OF LASER ABLATION IN
SUPERCRITICAL CO₂ MEDIA**

E.O. Epifanov¹, A.G. Shubniy¹, N.V. Minaev¹, A.O.Rybaltovskii^{1,2},
V.I.Yusupov¹, O.P Parenago³

¹*Institute Photon Technologies FSRC «Crystallography and photonics» RAS Moscow, RF*

²*Science Research Institute of Nuclear Physics MSU, Vorob'evy Gory, Moscow, RF*

³*Institute of chemistry synthesis RAS Moscow, RF*

Here we demonstrate a one-step laser method for creating materials with embedded catalytic hydrogenation NPs in scCO₂ media and an experimental setup for its realisation. The process of accumulation and deposition of NPs during laser ablation in a high-pressure reactor is observed in real time by optical absorption spectrum.

The advantages of using scCO₂ as a transport media for NP are discussed. The efficiency of the presented method is illustrated by electron microscopy data. The possibilities of this approach for creation nanocomposite materials with various combinations of NPs and their application are analyzed.

СТ-12

ДЕЦЕЛЛЮЛЯРИЗАЦИЯ АОРТАЛЬНОГО КЛАПАНА В СРЕДЕ scCO_2

Курьянова А.С.^{1,2}, Гафарова Э.Р.¹, Комаров Р.Н.¹, Каравайкин П.А.¹,

Ивукина Е.А.¹, Чурбанов С.Н.¹, Лажко А.Э.³,

Соловьёва А.Б.², Тимашев П.С.^{1,2,4}

¹ФГАОУ ВО Первый МГМУ имени И.М. Сеченова, Москва, Россия

²Отдел полимеров и композиционных материалов, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

⁴Институт фотонных технологий РАН Федерального Научно-исследовательского Центра «Кристаллография и Фотоника» РАН, Москва, Россия

E-mail: kuryanovaanastasi@gmail.com

В настоящее время отмечается рост числа пациентов с терминальной стадией заболевания аортального клапана сердца, требующего протезирования. Однако существующие клапанные механические и биологические протезы имеют ряд недостатков: пожизненная антикоагуляция для минимизации риска тромбоза и эмболии и недолговечность, что ограничивает их применение в клинической практике [1,2]. Наиболее перспективным направлением для решения подобных вопросов является тканевая инженерия. В частности, метод децеллюляризации является одним из универсальных способов получения низкоиммуногенных бесклеточных матриц различных органов и тканей.

Новым инструментом децеллюляризации стала методика экстракции в сверхкритическом диоксиде углерода (scCO_2) [3,4]. scCO_2 негорюч, нетоксичен, относительно инертен в химических процессах, а также обладает желаемыми свойствами растворителя при относительно невысоких значениях давления (7,38 МПа) и температуры (31,1°C).

В представленной работе в среде сверхкритического диоксида углерода (scCO_2) проведена обработка аортального клапана в отсутствии и присутствии соразтворителей. Эффективность способа оценивали методами

гистохимического окрашивания (окраска гематоксилином и эозином) и определением биомеханических свойств клапанов.

Показано, что щелочно-солевая обработка образцов в течение 1-1,5 часа с последующим помещением в среду scCO_2 ($t=37^\circ\text{C}$, $P=15$ мПа) способствовали вымыванию клеток из тканей, однако присутствовало повреждение структуры внеклеточного матрикса (ВМ). При проведении процесса децеллюляризации в среде scCO_2 в течение 1 часа с добавлением водно-спиртового раствора с концентрацией этилового спирта, варьирующей от 30% до 64%, наблюдалось сохранение ядер в биоматериале.

С помощью гибридной обработки аортальных клапанов растворами детергентов (24 часа) с последующей экстракцией в среде scCO_2 ($t=37^\circ\text{C}$, $P=15$ -25 мПа, 3 часа) удалось удалить клетки и сохранить структуру матрикса. Механические испытания показали незначительное увеличение модуля Юнга, максимального напряжения и максимального удлинения в обработанной ткани по сравнению с нативной. Таким образом, смешанная обработка (детергент + среда scCO_2) позволяет получить бесклеточные неповрежденные матрицы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-29-17050-мк и РНФ 18-15-00401.

Список литературы

1. Ciubotaru A., Cebotari S., Tudorache I. et al. // Biological heart valves / Biomed Tech, 2013, Vol. 58, p. 389–397.
2. Crapo P. M., Gilbert T. W., Badylak S. F. // An overview of tissue and whole organ decellularization processes / Biomaterials, 2011, Vol. 32, p. 3233–3243.
3. Sawada K., Terada D., Yamaoka T., Kitamura S., Fujisato T. // Cell removal with supercritical carbon dioxide for acellular artificial tissue / Chem Technol Biotechnol, 2008, Vol. 83, p. 943–949.
4. Casali D. M., Handleton R. M., Matthews M. A. // A Novel Supercritical CO_2 -Based Decellularization Method for Maintaining Scaffold Hydration and Mechanical Properties / J. of Supercritical Fluids, 2017, p. 1-41.

AORTIC VALVE DECELLULARIZATION IN scCO₂.

Kuryanova A.S.^{1,2}, Gafarova E. R.¹, Komarov R.N.¹, Karavaikin P.A.¹,

Ivukina E. A.¹, Churbanov S.N.¹, Solovieva A.B.², Timashev P.S.^{1,2,3}

¹*I. M. Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, Russia*

²*N.N.Semenov Institute of Chemical Physics of the RAS, Moscow, Russia*

³*Federal Research Center "Crystallography and Photonics", Institute of Photonic Technology of the RAS, Troitsk, Moscow, Russia.*

E-mail: kuryanovaanastasi@gmail.com

At the moment there is an increase in the number of patients with terminal stage of aortic valve of the heart disease requiring prosthetics. However, the exiting valve mechanical and biological prostheses have several disadvantages: lifelong anticoagulation to minimize the risk of thrombosis and embolism and also fragility which limits their use in clinical practice [1, 2]. The most promising direction for solving these issues is tissue engineering. In particular, the method of decellularization is one of the universal methods of obtaining low immunogenic cell-free matrices of various organ and tissue.

In recent years, the method of extraction in supercritical carbon dioxide (scCO₂) has become a new instrument for decellularization [3, 4]. scCO₂ is non-flammable, non-toxic, relatively inert in chemical processes. Also it has the desired properties of the solvent at relatively low pressure (7.38 MPa) and temperature (31.1°C).

In this work, was to use supercritical fluid for aortic valves were processed in the absence and presence of solvents. The effectiveness of the method was evaluated by histochemical staining (hematoxilin and eosin staining) and determination of the biomechanical properties of valves.

It was shown that alkali-salt treatment of samples during 1-1,5 hours with subsequent placement in scCO₂ fluid (t=37°C, P=15 mPa) contributed to the washing of cells from tissues. However, there was damage to the structure of the extracellular matrix (EM). The nuclei were conversed in the biomaterial during the process of

decellularization in scCO₂ fluid for 1 hour with the addition of an alcohol-water solution and different concentration of ethyl alcohol (from 30% to 64%).

The hybrid detergent solution (24 hours)/scCO₂ (t=37°C, P=15-25 MPa, 3 hours) treatment of aortic valves cells were removed and the matrix structure was preserved. Mechanical tests showed a slight increase in young's modulus, maximum stress and maximum elongation in the treated tissue compared to the native one. Thus, combined treatment (detergent + environment SC-CO₂) allows to obtain cell-free intact matrix.

The work is executed at support of RFFR grant 18-29-17050-mk and RSF grant 18-15-00401.

References

1. Ciubotaru A., Cebotari S., Tudorache I. et al. // Biological heart valves / Biomed Tech, 2013, Vol. 58, p. 389–397.
2. Crapo P. M., Gilbert T. W., Badylak S. F. // An overview of tissue and whole organ decellularization processes / Biomaterials, 2011, Vol. 32, p. 3233–3243.
3. Sawada K., Terada D., Yamaoka T., Kitamura S., Fujisato T. // Cell removal with supercritical carbon dioxide for acellular artificial tissue / Chem Technol Biotechnol, 2008, Vol. 83, p. 943–949.
4. Casali D. M., Handleton R. M., Matthews M. A. // A Novel Supercritical CO₂-Based Decellularization Method for Maintaining Scaffold Hydration and Mechanical Properties / J. of Supercritical Fluids, 2017, p. 1-41.

СТ-13

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ МОЛЕКУЛ КАРБАМАЗЕПИНА
В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА В ШИРОКОМ
ДИАПАЗОНЕ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ**

Курская М.В., Опарин Р.Д., Крестьянинов М.А., Киселёв М.Г.

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

Иваново, Россия

kurskayamaria@mail.ru

В настоящей работе были исследованы конформационные равновесия молекул карбамазепина, растворённого в сверхкритическом диоксиде углерода (сКСО₂) и находящегося в равновесии с кристаллической фазой карбамазепина в условиях изохорного нагрева в интервале температур: от 60–200°C для двух изохор, соответствующих плотности флюидной фазы $\rho=1.1\rho_{кр}(\text{CO}_2)$ и $\rho=1.3\rho_{кр}(\text{CO}_2)$ (в интервалах давлений 131–419 бар и 151–539 бар, соответственно).

Нами был использован разработанный ранее подход, который позволяет контролировать полиморфные превращения лекарственного соединения посредством скрининга конформационного многообразия его молекул в фазе СК флюида, находящегося в равновесии с твёрдой фазой данного соединения. В свою очередь, для анализа конформационного многообразия используются результаты ИК спектроскопии с привлечением данных, полученных в рамках квантово-химических расчётов.

Успешное использование данного подхода было продемонстрировано на примере двух лекарственных соединений, обладающих разным типом полиморфизма: парацетамола (упаковочный полиморфизм) [1] и ибупрофена (конформационный полиморфизм) [2]. Выбор карбамазепина в качестве объекта исследования был обусловлен тем, что он имеет большее число полиморфных модификаций, относящихся как к упаковочному, так и к конформационному типам. Вместе с этим молекула карбамазепина содержит два бензольных кольца, а их сопряжённость с центральным циклическим фрагментом делает ароматическую систему молекулы жёсткой и, как

следствие, конформационно неподвижной. Единственным конформационно лабильный фрагментом молекулы является карбоксамидный фрагмент. Это делает карбамазепин интересным объектом исследования с точки зрения применимости нашей методики.

ИК спектры карбамазепина, растворённого в сверхкритическом диоксиде углерода, были измерены в диапазоне волновых чисел 1100–4000 см^{-1} с разрешением 1 см^{-1} . Спектры были измерены в интервале температур 60–200°C с шагом 10°C.

Для анализа конформационных равновесий были выбраны три аналитические спектральные области, относящиеся к колебаниям: атомов ароматической системы (1550–1640 см^{-1}), валентных колебаний C=O (1650–1800 см^{-1}) и N–H (3300–3500 см^{-1}). Анализ спектральных изменений в данных областях с привлечением результатов, полученных в рамках квантово-химических расчётов, позволил установить следующее.

1. В температурном интервале 60–110°C с нагревом для двух изохор наблюдается общий рост спектральной интенсивности, обусловленный увеличением равновесной концентрации карбамазепина в скСО_2 . Наряду с этим происходит перераспределение мольных долей конформеров (Conf. 1 и Conf. 2), при котором наблюдается увеличение мольной доли Conf. 2. С ростом давления равновесие также смещается в сторону образования Conf. 2.
2. В температурном интервале 110–150°C на фоне общего роста концентрации карбамазепина в фазе скСО_2 мольная доля первого конформера уменьшается и при температуре $T=140^\circ\text{C}$ не превышает порога определения. Также было установлено, что при температуре $T=130^\circ\text{C}$ в системе появляются таутомеры, которые определяются переносом протона от амидной группы к карбонильному кислороду. С дальнейшим нагревом равновесие смещается в сторону их образования.
3. При температурах 160°C и 170°C было установлено возникновение явления опалесценции в фазе скСО_2 , сопровождающееся появлением молекул протонированной формы иминостильбена, которая предположительно может образовываться за счёт диссоциации молекул карбамазепина.

4. С дальнейшим ростом температуры до 180°C и далее до 200°C при удалении от температур фазовых переходов наблюдается исчезновение опалесценции. При этом в интервале температур 180–200°C основными структурными единицами в сверхкритическом флюидном растворе остаются таутомеры.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № RFMEFI61618X0097).

1. R.D. Oparin, M. Moreau, I. De Waele, M. Paolantoni, A. Idrissi, M.G. Kiselev. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2015, **77** (2015), 48–59.
2. R.D. Oparin, D.V. Ivlev, A.M. Vorobei, A. Idrissi, M.G. Kiselev. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, **239** (2017), 49–60.

**CONFORMATIONAL EQUILIBRIA OF CARBAMAZEPINE MOLECULES
DILUTED IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE IN A WIDE RANGE
OF THE STATE PARAMETERS**

Kurskaya M.V., Oparin R.D., Krestyaninov M.A., Kiselev M.G.

*G.A.Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Science,
Ivanovo, Russia*

kurskayamaria@mail.ru

In present work the conformational equilibria of carbamazepine molecules dilute in supercritical carbon dioxide being in equilibrium with the crystalline phase of carbamazepine under isochoric heating conditions were studied. Two isochores corresponding to the densities of CO₂ equal 1.1 and 1.3 of its critical density in the temperature range of 60°C–200°C were considered. The pressures ranges for these isochores were 131–419 bar and 151–539 bar, respectively. In this work, we applied an approach developed by us earlier. The main idea of this approach is the following. In order to monitor the polymorphic modification of pharmaceuticals the screening of conformational manifold of its molecules in supercritical fluid phase being in contact with solid phase is fulfilled. In its turn, to obtain the information on conformational manifold, the results of IR spectroscopy and that obtained within of quantum chemical calculations were used.

The successful application of this approach was demonstrated on the example of two pharmaceuticals possesses the different type of polymorphism, namely paracetamol (packaging polymorphism) [1] and ibuprofen (conformational polymorphism) [2]. The choice of carbamazepine as an object of inquiry was due to the fact that, in contrast to paracetamol and ibuprofen, it has a bigger number of polymorphic modifications possess both packaging and conformational types. Moreover, molecule of carbamazepine contains two benzene rings that are conjugated via central cyclic fragment. All this makes the aromatic system of the molecule conformationally not labile. The only conformationally labile fragment of the molecule is the carboxamide fragment. Thus carbamazepine might be an interesting object to check the reliability of our methodology.

The IR spectra of carbamazepine diluted in supercritical carbon dioxide were recorded on the FTIR spectrometer Bruker Vertex80 in the wavenumber range of 1100–4000 cm^{-1} with resolution of 1 cm^{-1} . The spectra were measured in temperature range of 60°C–200°C with step of 10°C.

Three spectral domains were chosen as analytical ones. These spectral ranges are related to the vibrations of aromatic system (1550–1640 cm^{-1}), to the stretching vibrations C=O (1650–1800 cm^{-1}) and N–H (3300–3500 cm^{-1}), respectively. An analysis of the spectral changes in these areas on the basis of quantum chemical calculations results allowed concluding the following.

1. In the temperature range of 60–110°C for two isochores the heating leads to a general increase in spectral intensity that corresponds to the increase of equilibrium concentration of carbamazepine in scCO_2 phase. Along with this, a redistribution of the molar fractions of conformers (Conf. 1 and Conf. 2) is observed. It results in increase of the molar fraction of Conf. 2. In its turn the pressure increase also shifts equilibrium towards the Conf. 2 formation.
2. In the temperature range of 110–150°C the molar fraction of the Conf. 1 decreases and at the temperature of 140°C this value does not exceed the detection threshold. It was also found that at the temperature $T=130^\circ\text{C}$ tautomers of carbamazepine molecules appear in the CO_2 phase. They are determined by proton transfer from the amide group to carbonyl oxygen. The further temperature increase shifts equilibrium towards their formation.
3. At temperatures of 160°C and 170°C, opalescence arises in the scCO_2 phase and it is accompanied by the appearance of molecules of the iminostilbene protonated forms, which can presumably be formed due to the dissociation of carbamazepine molecules.
4. Consequent increase of temperature up to 180°C and further up to 200°C leads to disappearance of opalescence. At the same time, in the temperature range of 180–200°C the tautomers become the main structural units in the supercritical fluid solution.

The work was supported by the Ministry of science and high education of the Russian Federation (project № RFMEFI61618X0097).

1. R.D. Oparin, M. Moreau, I. De Waele, M. Paolantoni, A. Idrissi, M.G. Kiselev. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2015, **77** (2015), 48–59.
2. R.D. Oparin, D.V. Ivlev, A.M. Vorobei, A. Idrissi, M.G. Kiselev. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, **239** (2017), 49–60.

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ МОЛЕКУЛ МЕФЕНАМОВОЙ
КИСЛОТЫ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА В
ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ**

Курская М.В., Опарин Р.Д., Крестьянинов М.А., Киселёв М.Г.

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

kurskayamaria@mail.ru

В настоящей работе были исследованы конформационные равновесия молекул мефенамовой кислоты (МК), в фазе сверхкритического диоксида углерода (скCO₂). Данные исследования проводились для раствора с концентрацией МК составляющей $\sim 10^{-4}$ мольных долей в условиях изохорного нагрева в интервале температур: 140–210°C для изохоры $\rho = 1.1\rho_{кр}(\text{CO}_2)$, где $\rho_{кр}(\text{CO}_2)$ – критическая плотность диоксида углерода. Интервал давлений, вдоль рассматриваемого сегмента изохоры составлял: 296–439 бар.

МК в кристаллическом состоянии характеризуется конформационным типом полиморфизма и может существовать в трёх полиморфных модификациях. Наиболее устойчивым полиморфом МК является первый (Form I) и именно эта форма используется в фармацевтической промышленности. Однако с точки зрения терапевтического эффекта наиболее интересной могла бы быть вторая полиморфная форма (Form II), что обусловлено её большей по сравнению с первой формой скоростью растворения. Это позволяет достигать необходимой концентрации активного фармацевтического ингредиента в биологических средах за меньший промежуток времени. Одним из путей получения полиморфа II является термическая конверсия первой формы. Получение третьей полиморфной формы не является тривиальным и, таким образом она не будет рассмотрена в рамках настоящего исследования. Принимая во внимание конформационный тип полиморфизма МК, её вторая полиморфная форма может быть получена путём кристаллизации из сверхкритического раствора, содержащего конформеры, соответствующие данной полиморфной модификации.

В данной работе для мониторинга конформационного многообразия молекул МК в фазе scCO_2 был использован комплексный подход, основанный на анализе результатов ИК спектроскопии и квантово-химических расчётов. ИК спектры бинарной смеси (МК– scCO_2) были получены в диапазоне волновых чисел $1100\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} в интервале температур $140\text{--}210^\circ\text{C}$ с шагом 10°C .

В рамках разработанного подхода на первом этапе с использованием квантово-химических расчётов был осуществлён конформационный поиск для молекул МК. Для полученных конформеров были определены их энергетические характеристики, частоты колебаний функциональных групп, а также барьеры переходов между ними. На основании полученных данных были выбраны аналитические спектральные полосы в диапазоне волновых чисел $1400\text{--}1550\text{ см}^{-1}$. Выбранные полосы относятся к сложным колебаниям, включающим колебания атомов ароматической системы и маятниковому N–N колебанию молекулы МК. Анализ спектральных изменений в данной области позволил установить следующее.

В температурном интервале $140\text{--}180^\circ\text{C}$ в фазе scCO_2 доминирует конформер I, так что соотношение мольных долей конформеров остаётся практически постоянным. В температурном интервале $180\text{--}200^\circ\text{C}$ происходит скачкообразное перераспределение мольных долей этих конформеров, в результате которого в фазе scCO_2 преобладающим становится конформер II. С дальнейшим нагревом полный конформационный переход не наблюдается, и при температуре $T=210^\circ\text{C}$ конформер I присутствует в фазе scCO_2 , а его концентрация составляет около 18%. Таким образом, при температурах выше 180°C конформер II более стабилен. Однако, согласно квантово-химическим расчётам, вероятность данного перехода крайне мала из-за высокого энергетического барьера ($\sim 50\text{ кДж/моль}$). Данное противоречие связано с тем, что в квантово-химических расчётах при определении энергетических характеристик не учитывается температура (все расчёты выполняются для $T=0\text{ К}$). Её учёт мог бы приводить к снижению энергетического барьера перехода, что связано со значительным увеличением флуктуаций атомов молекулы от

положения их равновесия, и как следствие, возникновению квантового перехода. С другой стороны, данный конформационный переход может быть осуществлён за счёт переноса гидроксильного протона на карбонильный кислород в молекуле МК. Данный перенос может быть осуществлён в димере МК, либо в комплексе, образованном МК с молекулами окружения. Однако для получения ответа на данный вопрос требуется проведение дополнительных исследований.

*Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда
Фундаментальных Исследований (гранты №17-03-00459 А, 18-29-06008 мк)*

**CONFORMATIONAL EQUILIBRIA OF MEFENAMIC ACID MOLECULES
DILUTED IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE IN A WIDE RANGE
OF THE STATE PARAMETERS**

Kurskaya M.V., Oparin R.D., Krestyaninov M.A., Kiselev M.G.

*G.A.Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Science,
Ivanovo, Russia*

kurskayamaria@mail.ru

In present work the conformational equilibria of mefenamic acid (MA) molecules in the supercritical carbon dioxide (scCO₂) phase were investigated. These studies were carried out for a solution with a MA concentration of $\sim 10^{-4}$ of mole fractions under isochoric heating conditions. The isochore corresponding to the CO₂ densities equal 1.1 of its critical density in the temperature range of 140–210°C were studied. The pressure range for this segment of isochore was 296–439 bar.

Crystalline MA is characterized by conformational type of polymorphism and can exist in three polymorphic modifications. The first polymorph (Form I) is more stable and this form is used in the pharmaceutical industry. However, from the therapeutic point of view, the second polymorph (Form II) might be the more interesting due to its higher dissolution rate compared to the first form. This allows achieving the required concentration of active pharmaceutical ingredient in biological media for a shorter period of time. Thermal conversion of the first form is one of the ways to produce of polymorph II. Obtaining a third polymorphic form is not a trivial task, and therefore this polymorph will not be considered within this study. Taking into account the conformational type of MA polymorphism, its second polymorph can be obtained by crystallization from a supercritical solution containing corresponding conformers.

In this work, to screen the conformational manifold of MA molecules in the scCO₂ phase we applied an approach based on the analysis of the results of IR spectroscopy and quantum-chemical calculations. IR spectra of the binary mixture (MA–scCO₂) were measured in the wavenumbers range of 1100–4000 cm⁻¹ with resolution of 1 cm⁻¹. The spectra were recorded in temperature range of 140–200°C with step of 10°C.

Within applied approach a preliminary conformational search for MA molecules was carried out using quantum chemical calculations. For the found conformers, their energy characteristics, frequencies of functional groups vibrations, as well as the barriers of transitions between them were determined. Basing on the data obtained, the analytical spectral bands in the wavenumbers range of 1400–1550 cm^{-1} were chosen. These bands are related to complex vibrations that include vibrations of the aromatic system atoms and rocking vibrations of N–H group in MA molecule. Analysis of spectral changes in this spectral domain showed the following.

In the temperature range of 140–180°C conformer I dominates in the scCO_2 phase and the ratios of molar fractions of two conformers remain to be almost constant. In the temperature range of 180–200°C, the jumplike redistribution of the molar fractions of these conformers occurs and conformer II becomes predominant in the scCO_2 phase. Upon the further heating, the complete conformational transition was not achieved, and at the temperature $T=210^\circ\text{C}$ in scCO_2 phase the conformer I concentration remained about 18% of mole fractions. It points on the higher stability of the conformer II at temperatures above 180°C with the comparison to conformer I.

However, according to quantum chemical calculations the probability of this conformational transition is extremely low due to the high energy barrier ($\sim 50 \text{ kJ / mol}$). This contradiction is due to the fact that quantum-chemical calculations do not take the temperature into account when determining the energy characteristics (all calculations are performed for $T=0 \text{ K}$). However the allowance of temperature must lead to a decrease of this energy barrier. This is linked to the significant increase of fluctuations of the atoms relatively their equilibrium position that leads to the increase of quantum conformational transition probability.

On the other hand, this conformational transition can be realized via the transferring of a hydroxyl proton onto carbonyl oxygen in the MA molecule. This proton transfer can occur either in a dimer of MA or in a complex formed between MA and molecules of environment. However, to find the answer for this question, it is required the performing the additional researches.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grants N. 17-03-00459, 18-29-06008 mk)

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРОССОВЕРОВ ДАВЛЕНИЯ СЛАБОРАСТВОРИМЫХ
ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**Ю.А. Будков^{1,2}, Н.Н. Каликин¹, А.Л. Колесников³,Д.В. Ивлев¹, М.Г. Киселев¹¹*Институт Химии Растворов РАН им. Г.А. Крестова, Россия*²*Московский Институт Электроники и Математики им. А.Н. Тихонова,
Национальный Исследовательский Университет Высшая Школа Экономики,
Россия*³*Institut für Nichtklassische Chemie e.V., Германия**nikolaiKalikin@gmail.com*

Применение теории классического функционала плотности для вычисления свободной энергии сольватации слабо растворимых биологически активных соединений в сверхкритических флюидах представляет интерес для последующей быстрой и недорогой оценки растворимости данных веществ в фармацевтической промышленности. Данный подход, также использующий для расчета растворимости доступные экспериментальные данные по сублимации соединения, был разработан в [1] и апробирован на бинарных системах: ибупрофен/сверхкритический диоксид углерода и карбамазепин/сверхкритический диоксид углерода. Полученные значения растворимости находятся в неплохом согласии с экспериментальными результатами и результатами, основанными на расчете свободной энергии сольватации средствами термодинамического интегрирования в рамках моделирования методами молекулярной динамики. Недооценка полученных значений может быть объяснена фактом неучета кулоновского вклада в свободную энергию сольватации в рамках ТФП. Тем не менее, рассчитанные значения кроссоверов давления (точек, где пересекаются изотермы растворимости) достаточно близки с полученными другими методами. Кроссовер давления это термодинамическое ограничение любой сверхкритической смеси [2], и его возникновение может быть объяснено конкуренцией между давлением газа растворяемого вещества и плотностью

растворителя. Таким образом, теоретическое предсказание значений кроссовера давления видится полезной практикой, так как определяет достаточно точный ориентир для дальнейшей корректировки модели при необходимости.

Благодарности: Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № RFMEFI61618X0097).

[1] Y.A. Budkov, A.L. Kolesnikov, D.V. Ivlev, N.N. Kalikin and M.G. Kiselev, *Journal of Molecular Liquids*. 2018, 276, 801.

[2] F. Esmailzadeh, Y. Bozorgi, *Chem. Eng. Technol.* 2008, 31, 1501–1509.

**PRESSURE CROSSOVER CALCULATION OF POORLY SOLUBLE
DRUG COMPOUNDS**

Y.A. Budkov^{1,2}, N.N. Kalikin¹, A.L. Kolesnikov³, D.V. Ivlev¹, M.G. Kiselev¹

¹*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Russia*

²*Tikhonov Moscow Institute of Electronics and Mathematics, National Research
University Higher School of Economics, Russia*

³*Institut für Nichtklassische Chemie e.V., Germany*

nikolaiKalikin@gmail.com

Application of the classical density functional theory to the calculation of the solvation free energy of the poorly soluble bioactive compounds in the supercritical fluids is a promising option for the following fast and inexpensive solubility determination of such drugs in the pharmaceutical processing industry. Such an approach, also utilizing available experimental data of the compound sublimation process for the solubility computation, was developed in [1] and tried out on the binary systems of ibuprofen and carbamazepine in supercritical carbon dioxide. Obtained solubility values are in a decent agreement with the available experimental data and the results, based on the solvation free energy calculation within the thermodynamic integration methods, based on the molecular dynamics simulations. The underestimation of the calculated outcomes can be explained by the neglecting of the Coulomb contribution to the solvation free energy within the classical DFT approach. Nevertheless, calculated values of the pressure crossovers (points, where the solubility isotherms intersect, and the dependence of the solubility on temperature shows the opposite trend) are pretty close to those, obtained by other methods. The crossover pressure is a thermodynamic constraint of any supercritical mixture [2] and its occurrence can be explained by the competition between solute's vapor pressure and the solvent's density. Thus, theoretical prediction of crossover pressure values appears to be a wholesome practice, as it gives a detailed reference point for the following model adjustment, where it is relevant.

Acknowledgements: The work was supported by the Ministry of science and high education of the Russian Federation (project № RFMEFI61618X0097).

[1] Y.A. Budkov, A.L. Kolesnikov, D.V. Ivlev, N.N. Kalikin and M.G. Kiselev, *Journal of Molecular Liquids*. 2018, 276, 801.

[2] F. Esmailzadeh, Y. Bozorgi, *Chem. Eng. Technol.* 2008, 31, 1501–1509.

СТ-16

**МОДУЛЬНЫЙ РЕАКТОР ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ IN SITU
ОПТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ В СК CO₂**

Минаева С.А.¹, Епифанов Е.О.¹, Минаев Н.В.¹, Попов В.К.¹,

Ушакова Е.В.², Ювченко С.А.², Зимняков Д.А.²

¹*Институт фотонных технологий «ФНИЦ Кристаллография и фотоника
РАН», г. Москва, Россия*

²*Саратовский государственный технический университет имени Гагарина
Ю.А., Саратов, Россия*

minaeva.svetlana@gmail.com

Диагностика оптическими и спектроскопическими методами физико-химических процессов, протекающих в сверхкритических средах, является актуальной задачей для широкого круга исследований. Как правило, подобные исследования проводятся в специальных оптических реакторах, имеющих два прозрачных окошка высокого давления, что позволяет получать информацию либо с помощью спектроскопической аппаратуры, либо путем оптического контроля. Но, подчас, для получения более подробной информации необходимо использовать одновременно несколько каналов получения информации – например, одновременно осуществлять визуальный контроль процесса вспенивания полимера в двух проекциях, а также дополнительно зондировать образец с помощью лазерного излучения методом мультиспектовой диффузионно-волновой спектроскопии. Для реализации таких процессов предложена концепция модульного реактора высокого давления, который позволяет в значительной степени адаптировать свою конструкцию под решение широкого круга задач, связанных с комплексной оптической диагностикой различных процессов в режиме *in situ*. В базовой конфигурации реактор имеет 8 портов для оптического доступа к внутреннему объему реактора.

С его помощью проведен цикл работ по исследованию процесса вспенивания пластифицированного полимера при уменьшении давления пластифицирующего субкритического\СКФ агента.

Работа финансово поддержана РФФИ (проект 18-29-06024 в части разработки методов контроля процесса вспенивания полимерных материалов) и Министерством науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части развития сверхкритических флюидных технологий.

**LASER MICROSTRUCTURE OF TRANSPARENT OPTICAL MATERIALS
IN THE MEDIUM OF SCF**

Minaeva S.A.¹, E.O. Epifanov¹, Minaev N.V.¹, Popov V.K.¹,

Ushakova E.V.², Yuvchenko S.A.², Zimnyakov D.A.²

¹ *Institute of Photonic Technologies FSRC “Crystallography and Photonics” RAS,
Moscow, Russia*

² *Yury Gagarin State Technical University of Saratov, Russian Federation*

minaeva.svetlana@gmail.com

Optical and spectroscopic diagnostics of physico-chemical processes occurring in supercritical media is an urgent task for a wide range of studies. As a rule, such studies are carried out in special optical reactors that have two transparent high-pressure windows, which makes it possible to obtain information either by using spectroscopic instruments or by optical control. But, sometimes, to obtain more detailed information, it is necessary to use several channels of information at the same time — for example, to simultaneously visualize the process of polymer foaming in two projections, and also to probe the sample using laser radiation by multispectral diffusion-wave spectroscopy. For the implementation of such processes, the concept of a modular high-pressure reactor has been proposed, which allows us to largely adapt our design to solve a wide range of tasks related to the integrated optical diagnostics of various processes in situ. In the basic configuration, the reactor has 8 ports for optical access to the internal volume of the reactor.

With the help of a high-pressure reactor, a cycle of works was carried out to study the process of foaming plasticized polymer with a decrease in pressure of the plasticizing subcritical\SCF agent.

The work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 18-29-06024 in terms of developing methods for controlling the foaming process of polymeric materials) and the Ministry of Science and Higher Education in the framework of the work on the State task of the FNIC Crystallography and Photonics of the Russian Academy of Sciences in terms of the development of supercritical fluid technologies.

СТ-17

**СКФ ИНКАПСУЛЯЦИЯ ЛЕВОФЛОКСАЦИНА В
БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ
ЕГО ВЫСВОБОЖДЕНИЯ В БУФЕРНЫЙ РАСТВОР**

Марьянац А.О., Антонов Е.Н., Богородский С.Э., Попов В.К.

*ИФТ ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва, г. Троицк
amariyanac@mail.ru*

В настоящее время в медицинской практике широко используются лекарственные формы пролонгированного действия. В частности, перспективными являются лекарственные формы в виде лекарственного вещества, инкапсулированного в биорезорбируемый полимерный носитель. Сверхкритические флюидные (СКФ) технологии дают возможность формировать полимерные структуры без использования токсичных растворителей и воздействия высоких температур, которые могут негативно повлиять как на лекарственное вещество, так и на полимер, неконтролируемо изменяя его физико-химические свойства.

В настоящей работе с помощью сверхкритического диоксида углерода (ск-СО₂) были сформированы два типа биорезорбируемых полимерных носителей инкапсулированных левофлоксацином (антибактериальное лекарственное средство фторхинолонового ряда): микрочастицы (5 – 20 мкм) и пористые цилиндры (высотой 5 мм и диаметром 5 мм). Для формирования полимерных носителей использовались полилактогликолид (Purasorb PDLG7502, Corbion Purac, Нидерланды) и левофлоксацин (Sigma Aldrich, США), которые инкапсулировались в полимер в количестве 10 масс. %. Микрочастицы были изготовлены методом PGSS (Particles from Gas Saturated Solution) при температуре 40°C, давлении 20,0 МПа и времени выдержки исходной смеси в реакторе высокого давления - 1 час. Пористые цилиндры изготавливались методом СКФ пластификации и последующего вспенивания. Для этого предварительно механически измельченный порошок полилактогликолида, перемешанный с 10 масс.% левофлоксацина, пластифицировался в цилиндрической пресс-форме в ск-СО₂ при температуре

40°C, давлении 10,0 МПа в течение 1 часа. После этого полученная смесь вспенивалась в результате сброса давления в реакторе до атмосферного значения.

Для исследования кинетики высвобождения левофлоксацина из полимерных носителей навески из изготовленных композитных структур помещали в стеклянные ёмкости, заполненные фосфатно-солевым буфером (рН = 7,4), которые затем помещались в шейкер-термостат при 37°C. Высвобождение левофлоксацина из полимерного носителя начиналось с поверхности полимерной структуры, а потом, по мере его гидролиза (деградации), уже из внутренних областей. Концентрация левофлоксацина, высвободившегося в раствор, измерялась с помощью УФ-спектрофотометрии (спектрофотометр Cary 50, Varian, США) через определенные промежутки времени.

Кинетика высвобождения левофлоксацина из полилактогликолидных микрочастиц и пористых цилиндров отличалась значительно. Для микрочастиц уже в первые сутки наблюдался резкий выброс лекарственного вещества (около 80% от его общего количества). В течение следующих суток микрочастицы быстро деградировали, высвобождая оставшиеся 20% левофлоксацина. В случае пористых цилиндров первоначальный выброс составил всего 4-6% от общего количества лекарственного вещества в навеске. После этого левофлоксацин постепенно высвобождался в течение трех недель со скоростью порядка 2-5% в сутки.

Таким образом, методами PGSS и СКФ пластификации с последующим вспениванием в ск-СО₂ осуществлено формирование полимерных микрочастиц и пористых цилиндрических носителей, инкапсулированных левофлоксацином. Показано, что применение различных СКФ методов и параметров формирования лекарственных форм на основе биорезорбируемых полимеров позволяет управлять формой, размером и пористостью получаемых полимерных структур и, соответственно, скоростью высвобождения из них лекарственных препаратов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части разработки СКФ методов формирования биоактивных полимерных структур и РФФИ (№ 18-29-06062 мк) в части разработки антибактериальных лекарственных форм пролонгированного действия.

**SCF ENCAPSULATION OF LEVOFLOXACIN IN BIORESORBABLE
POLYMERS AND STUDY OF ITS RELEASE KINETICS IN BUFFER
SOLUTION**

Mariyanac A.O., Antonov E.N., Bogorodski S.E., Popov V.K.

*IPT, Federal Research Centre "Crystallography and Photonics" of the Russian
Academy of Sciences, Troitsk, Moscow*

amariyanac@mail.ru

At the present time controlled release drug formulations are widely used in medical practice, in particular, drugs encapsulated into bioresorbable polymeric matrixes. Fabrication of such polymer structures by supercritical fluid (SCF) technologies allows to avoid the use of toxic solvents and high temperature processes, which can negatively affect both the drugs and the polymer by changing its physical and chemical properties uncontrollably.

In the present work, two types of bioresorbable polymeric scaffolds encapsulated with levofloxacin (fluoroquinolone antibacterial drug) were formed using supercritical carbon dioxide (sc-CO₂): microparticles (5-20 microns) and porous cylinders (5 mm in height and 5 mm in diameter). Polylactoglycolide (Purasorb PDLG7502, Corbion Purac, the Netherlands) and levofloxacin (Sigma Aldrich, USA), which was encapsulated in a polymer in an amount of 10 wt.%, were used for polymeric structures formation. The microparticles were manufactured using the PGSS (Particles from Gas Saturated Solution) method at a temperature of 40°C, a pressure of 20.0 MPa and a residence time of the initial mixture in a high-pressure reactor - 1 hour. Porous cylinders were produced by the method of SCF plasticization and subsequent foaming. Mechanically grounded polylactoglycolide powder, mixed with 10 wt. % of levofloxacin, was plasticized in a cylindrical mold in sc-CO₂ at a temperature of 40°C and a pressure of 10.0 MPa for 1 hour. After that, the obtained mixture was foamed as a result of pressure release to the atmospheric value in the reactor.

To study the kinetics of release of levofloxacin from polymer matrixes, weighed samples of manufactured composite structures were placed in glass

containers filled with phosphate-buffered saline (pH = 7.4), which were then placed in a thermostat shaker at 37°C. The release of levofloxacin from the polymer scaffolds starts from the surface of the polymer structure, and then from the inner regions due to its hydrolyze (degradation). The concentration of levofloxacin released into the solution, was measured using UV spectrophotometry (Cary 50 spectrophotometer, Varian, USA) at regular time intervals.

The kinetics of the levofloxacin release from polylactoglycolide microparticles and porous cylinders differed significantly. As concerns microparticles, a steep («burst») release of the medicine (about 80% of its total amount) was observed on the first day. Over the next day the microparticles were quickly degrading resulting in the release of the remaining 20% of levofloxacin. In the case of porous cylinders, the initial release was only 4-6% of the total amount of drug in the sample. After that, levofloxacin was gradually releasing over a period of three weeks at a rate of about 2-5% per day.

Thus, polymer microparticles and porous cylindrical scaffolds encapsulated with levofloxacin were formed by the of PGSS and SCF plasticization with subsequent foaming in sc-CO₂ methods. It was shown that the use of various parameters of SCF fabrication of controlled release levofloxacin components formulation based on bioresorbable polymers allow to control the shape, size, porosity of the produced polymer structures, and the kinetics of drug release.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education within the State assignment FSRC «Crystallography and Photonics» RAS in part of «development of SCF methods for the formation of bioactive polymer structures», Russian Foundation for Basic Research (Project No. 18-29-06062 mk) in part of «development of controlled release drug formulations».

СТ-18

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ДИОКСИД УГЛЕРОДА КАК РЕАГЕНТ СИНТЕЗА ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ

Матвеева В.Г.^{1,2}, Долуда В.Ю.¹, Лакина Н.В.¹, Сульман Э.М.¹

¹*Тверской государственный технический университет*

²*Тверской государственный университет*

e-mail: matveeva@science.tver.ru

Салициловая кислота является важным представителем ароматических оксокислот, нашедших широкое применение в народном хозяйстве. Салициловая кислота имеет ярко выраженное противовоспалительное действие, вследствие чего используется при производстве болеутоляющих и жаропонижающих средств, в том числе ацетилсалициловой кислоты, метилового эфира салициловой кислоты. Также значительные количества салициловой кислоты используются в качестве консерванта в пищевой промышленности и при приготовлении кормов для сельскохозяйственных животных. Кроме того салициловая кислота используется при производстве азокрасителей, а также при производстве сложноэфирных душистых веществ.

В настоящее время практически все производство салициловой кислоты осуществляется по методу Кольбе-Шмитта. Основной технологической особенностью метода Кольбе-Шмитта является возврат до половины количества фенола в процессе реакции карбоксилирования фенолята натрия и образования динатрий замещенной салициловой кислоты. В результате протекания вышеуказанного процесса максимальный теоретический выход составляет 50% от количества используемого фенолята натрия, кроме того остаточный фенол загрязняет салициловую кислоту. Одним из путей решения этой проблемы является использование сверхкритического диоксида углерода в качестве реакционной среды и реагента.

В данной работе проводился синтез салициловой кислоты с использованием сверхкритического диоксида углерода в качестве реагента. Было проведено исследование влияния давления, температуры, концентрации

реагентов, типа противоиона на процесс карбоксилирования фенола в сверхкритическом диоксиде углерода. Процесс проводился в стальном реакторе высокого давления PARR – 4251 (Parr Instrument, США). Предварительно проводился синтез фенолята натрия или калия путем взаимодействия фенола с гидроксидом натрия или калия с 5% избытком. Синтез проводился в течение 2 часов при температуре 120 °С. После температура в реакторе поднималась до 180 °С, открывался холодильник и производилась отгона воды в течение 1-го часа. В дальнейшем для полного удаления воды из реакционной смеси через реактор продувался газообразный азот с расходом 20 мл/мин в течение часа. Предварительно высушенный фенолят натрия или калия, находящийся в реакторе, догревался до необходимой температуры (180-300 °С) и внутрь реактора подавался углекислый газ, количество которого отмерялось дозирующим насосом. Давление в системе регулировалось при помощи редуктора. Реакция проводилась в течение 6 часов, с ежечасным отбором пробы в ходе реакции. Количество образующихся продуктов и остаточного фенола определялось методом ВЭЖХ.

Исследование влияния температуры на процесс карбоксилирования показал, что при температуре 180 °С за 6 часов достигается 20% конверсия фенолята натрия. При увеличении температуры до 250 °С наблюдается рост конверсии до 95% за 6 часов процесса. При дальнейшем увеличении температуры до 280 °С наблюдается достижение 95% конверсии субстрата уже на третьем часе протекания карбоксилирования. При малых конверсиях фенолята натрия наблюдаемая селективность процесса по салициловой кислоте составляет 70-85%, при этом основным побочным продуктом является п-оксибензойная кислота. При достижении конверсии фенолята натрия в 90-98% наблюдается резкое снижение селективности процесса связанное с дальнейшим карбоксилированием салициловой кислоты и образовании 2.4 – дикарбоксифенолята натрия.

Изучение влияния давления диоксида углерода на выход салициловой кислоты показало, что повышение давления углекислого газа способствует увеличению скорости конверсия фенолята натрия, однако увеличение давления

не оказывает особого влияния на увеличение селективности процесса синтеза салициловой кислоты. При этом с увеличением конверсии наблюдается значительное уменьшение селективности процесса по салициловой кислоте с 87% до 60-65%, что свидетельствует о протекании параллельного побочного процесса образования *p*-карбоксифенолята натрия.

В ходе проведенного исследования были определены оптимальные условия проведения реакции карбоксилирования фенола: $t = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{CO}_2} = 8.0\text{ МПа}$, $c(\text{CO}_2)/c(\text{Фенола})=1.05$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-29-06004).

**SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE AS A REACTANT FOR
PHARMACEUTICALLY ACTIVE COMPOUND SYNTHESIS**

Matveeva V.G.^{1,2}, Doluda V.Yu.¹, Lakina N.V.¹, Sulman E.M.¹

¹*Tver State Technical University*

²*Tver State University*

e-mail: matveeva@science.tver.ru

Salicylic acid is an important aromatic oxoacid, which is widely used in the national economy. Salicylic acid has an anti-inflammatory effect and is used in the production of painkillers and antipyretics, including acetylsalicylic acid, methyl salicylic acid ether. Also, significant amounts of salicylic acid are used as a preservative in the food industry and in the preparation of feed for farm animals. In addition, salicylic acid is used in the production of azo dyes, as well as in the production of ester fragrances.

Currently, almost all salicylic acid production is carried out by the Kolbe-Schmitt method. The main technological feature of the Kolbe-Schmitt method is the return of up to half the amount of phenol during the reaction of sodium carboxylate and the formation of disodium of substituted salicylic acid. As a result of the above process, the maximum theoretical yield is 50% of the amount of sodium phenolate used. In addition, the residual phenol contaminates salicylic acid. A way to solve this problem is to use supercritical carbon dioxide as a reaction medium and reagent.

In this paper, salicylic acid was synthesized using supercritical carbon dioxide as a reagent. The influence of pressure, temperature, concentration of reagents, type of counterion on the process of phenol carboxylation in supercritical carbon dioxide was studied. The process was carried out in a high-pressure steel reactor PARR-4251 (Parr Instrument, USA). Previously, the synthesis of sodium or potassium phenolate was carried out by the interaction of phenol with sodium or potassium hydroxide with 5% excess. The synthesis was carried out for 2 hours at a temperature of 120 °C. After the temperature in the reactor was risen up to 180 °C, the refrigerator was opened and the water was distilled for 1 hour. In the future, for complete removal of

water from the reaction mixture through the reactor was purged with nitrogen at a flow rate of 20 mL/min for an hour. The pre-dried sodium or potassium phenolate in the reactor was heated to the required temperature (180-300 °C) and carbon dioxide the amount of which was measured by the dosing pump was fed into the reactor. The pressure in the system was regulated by a reducer. The reaction was carried out for 6 hours, with hourly sampling during the reaction. The amount of formed products and residual phenol was determined by HPLC method.

The study of the effect of temperature on the process of carboxylation showed that at a temperature of 180 °C for 6 hours, a 20% conversion of sodium phenolate is achieved. With an increase in temperature to 250 °C, there is an increase in conversion to 95% for 6 hours of the process. With a further increase in temperature to 280 °C, 95% of the substrate conversion is observed at the third hour of the carboxylation. With small conversions of sodium phenolate, the observed selectivity of the process for salicylic acid is 70-85%, with the main byproduct being p-oxybenzoic acid. Upon reaching the conversion of the sodium phenolate in the 90-98% is observed a sharp decrease in the selectivity of the process associated with further carboxylation of salicylic acid and the formation of 2,4 – dicarboxylate sodium.

The study of the pressure effect of carbon dioxide on the yield of salicylic acid showed that the increase in pressure of carbon dioxide increases the rate of the conversion of the phenolate of sodium, however, the increase in pressure has no noticeable effect on increasing the selectivity of the process of synthesis of salicylic acid. With the increase of conversion is observed a significant decrease in the selectivity of the process for salicylic acid from 87% to 60-65%, which indicates the occurrence of a parallel side of the process of formation of the p-carboxyphenyl sodium.

In the course of the study, the optimal conditions for the phenol carboxylation reaction were determined: $t = 250\text{ °C}$, $P_{\text{CO}_2} = 8.0\text{ MPa}$, $c(\text{CO}_2)/c(\text{Phenol})=1.05$.

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant 18-29-06004).

РЕАКТОР ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ СПЕКТРОВ ЭПР

Н. В. Минаев¹, О. И. Громов², А. В. Петрунин², Е.Н. Голубева², А.Х.Воробьев²

¹ *Институт фотонных технологий РАН, Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр*

«Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», Россия, 108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Пионерская, 2;

² *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, 1/3*

alex.petrinin.29@gmail.com

Перспективным направлением технологии полимеров является их обработка в сверхкритических флюидных растворителях. Данный подход может быть использован для импрегнации полимеров различными низкомолекулярными веществами, например, красителями, биологически активными соединениями и др. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в рамках методики спиновых зондов и спиновых меток является мощным инструментом в изучении свойств веществ и материалов, а также происходящих с ними процессов. С помощью этого метода можно определять ряд важных физико-химических характеристик материала, таких как растворимость или степень набухания полимеров в различных средах, средние и локальные концентрации низкомолекулярных допантов, характеристики вращательной и трансляционной диффузии и др. Однако регистрация спектров ЭПР при высоких давлениях предъявляет жёсткие требования к конструкции ампулы и подготовке образца. Немногочисленные способы регистрации, предложенные в литературе, обладают рядом существенных недостатков.

В данной работе представлена разработанная нами конструкция реактора высокого давления, который позволяет регистрировать спектры ЭПР в жидкостях и сверхкритических флюидах при высоких давлениях и температурах до 80°C. Реактор состоит из ампулы из высокопрочного

полиэфирэфиркетона (ПЭЭК), корпуса из нержавеющей стали, соединённого с системой высокого давления разъёмным соединением, датчика давления и термопары. Для проведения кинетических измерений реактор может быть соединён с дополнительной ёмкостью высокого давления через разъёмное соединение с вентилем.

С использованием реактора были зарегистрированы спектры ЭПР стабильного нитроксильного радикала TEMPO (4-оксо-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил) в сверхкритическом диоксиде углерода, а также в тройных системах сверхкритический диоксид углерода-TEMPO-полилактид (или поликарбонат).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 17-02-00445 и 18-29-06059).

HIGH-PRESSURE REACTOR FOR EPR SPECTROSCOPY

N.V. Minaev¹, O.I. Gromov², A.V. Petrunin², E.N. Golubeva², A.Kh. Vorobiev²

¹ *Institute of Photonic Technologies of RAS, Federal State Organization “Federal Research Center “Crystallography and Photonics” of the Russian Academy of Sciences”, Russian Federation, 108840, Moscow, Troitsk, 2 Pionerskaya st.;*

² *Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Russian Federation, 119991, Moscow, 1/3 Leninskie Gory*

alex.petrinin.29@gmail.com

Polymer processing in supercritical fluid solvents is a promising field in polymer technology. It can be used to impregnate polymers with various low-molecular weight compounds: dyes, biologically active substances *etc.* Electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy in combination with the spin probe or spin label approaches is a powerful tool for investigation of materials and processes associated with them. Several important physicochemical parameters of the material can be determined by this method, such as the solubility or the swelling degree in different media, the bulk or local concentration of low-molecular weight dopants, the rotational and translational diffusion coefficients *etc.* However, EPR spectra acquisition at high pressures sets some strong requirements for the design of the ampule and sample preparation. A few acquisition methods reported in the literature suffer from several serious drawbacks.

In the present study we propose a high-pressure reactor designed by our group for EPR spectra acquisition in liquids and supercritical fluids at elevated pressures and temperatures up to 80°C. The reactor consists of a polyetheretherketone (PEEK) ampule, a stainless steel body connected to a high-pressure line by a detachable joint, a pressure gauge and a thermocouple. For kinetic measurements the reactor can be attached to an auxiliary high-pressure vessel via a high-pressure valve.

The reactor was used to acquire the EPR spectra of a stable nitroxide radical TEMPON (4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) in supercritical carbon dioxide and in ternary systems supercritical carbon dioxide-TEMPON-poly lactide (or polycarbonate).

This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (grants 17-02-00445 and 18-29-06059).

СТ-20

СКФ ИНКАПСУЛЯЦИЯ СПИНОВЫХ ЗОНДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРОЛИЗА АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ.

Трифанова Е.М.¹, Голубева Е.Н.², Кузин С.В.², Попов В.К.¹

¹ ИФТ ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва

² Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва

katikin@mail.ru

Биорезорбируемые трехмерные структуры - матриксы, формируемые для разработки и создания тканеинженерных конструкций, должны одновременно удовлетворять различным физико-химическим и биологическим требованиям, например, по характеру и скорости их биodeградации. Также важно иметь возможность контролировать распределение инкапсулируемых в такие матриксы разнообразных биологически активных веществ, диагностических и лекарственных препаратов. Современные методики СКФ инкапсуляции этих ингредиентов в полимерные структуры с использованием сверхкритического диоксида углерода (ск-СО₂) позволяют проводить эти процессы при физиологических ($\leq 40^\circ\text{C}$) температурах, гарантируя сохранение физико-химических и биохимических свойств исходных компонентов, не внося при этом никаких токсичных составляющих, что, безусловно, является актуальным для различных биомедицинских применений [1].

В нашей работе изготовление образцов исследуемых матриксов проводилось на основе биорезорбируемого сополимера молочной и гликолиевой кислот (полилактогликолида) марки Purasorb PDLG 7502 (производство *Corbion Purac, Нидерланды*) и стандартного спинового зонда ТЕМПОН (*Sigma-Aldrich*), имеющего достаточно высокую (более 10^{-3} моль/л) растворимость в ск-СО₂ в условиях наших экспериментов. Исходные гранулы сополимера (1-3 мм в диаметре) размалывались ротационной мельницей. Полученный порошок просеивался через набор сит, и отбиралась фракция с размером частиц 50 - 100 мкм. На дно камеры высокого давления изменяемого объема помещалась определенная навеска ТЕМПОНа (2,5 мг для объема камеры 52,9 мл и 5 мг для объема камеры 32,9 мл). Сверху помещалась

металлическая емкость с порошком сополимера массой 0,377 г. Затем камера высокого давления герметизировалась и заполнялась диоксидом углерода до давления 12,0 МПа при температуре 41°C. Вся система выдерживалась в этих условиях в течение 2 часов. После завершения процесса СКФ импрегнации сброс давления CO₂ до атмосферного значения происходил в течение 30 мин. Полученный вспененный композит измельчался в агатовой ступке до получения мелкодисперсных частиц с характерным размером менее 100 мкм. Для формирования монолитных образцов использовались специальная цилиндрическая пресс-форма и лабораторный пресс ПГР-10. Навеска частиц сополимера с ТЕМПОНОм весом 26 мг помещалась в пресс-форму (площадь 1 пуансона 0,2 см²), нагревалась до T=50°C и прессовалась под нагрузкой 6 тонн. Прессование длилось 50 мин. Сброс давления происходил при T=29°C. Были получены прозрачные (что косвенно свидетельствовало об отсутствии макроскопических дефектов структуры) диски диаметром 5 мм и толщиной 1 мм. По данным спектроскопии ЭПР ТЕМПОН распределён в дисках равномерно. Спектроскопия ЭПР применялась и для количественной регистрации высвобождения ТЕМПОНа из сформированных дисков в фосфатный буферный раствор (pH=7.4) при 37°C, а также для наблюдения за изменениями в структуре полимерной матрицы в ходе её набухания и гидролиза.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части разработки процесса СКФ импрегнации алифатических полиэфиров спиновыми зондами и РФФИ (грант №16-29-07356) в части разработки метода формирования монолитных полилактогликолидных матриц, гранты 18-29-06059 (Дизайн и зондовые методы диагностики полимерных биомедицинских материалов, формируемых в среде сверхкритического диоксида углерода) и 17-02-00445 (ЭПР диагностика деградируемых полимерных структур, содержащих биологически активные вещества).

1. Баграташвили В.Н., Богородский С.Э., Егоров А.М., Кротова Л.И., Попов В.К., Севастьянов В.И. “Сверхкритическое флюидное формирование компонентов инъекционной формы рисперидона пролонгированного действия”
// Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика, 10 (3), 26-38 (2015).

SCF ENCAPSULATION OF SPIN PROBES TO STUDY THE PROCESS OF ALIPHATIC POLYESTERS HYDROLYSIS.

Trifanova E.M.¹, Golubeva E.N.², Kuzin S.V.², Popov V.K.¹

¹ IPT FSRC "Crystallography and Photonics", RAS, Moscow

² Lomonosov Moscow State University, Chemical Department, Moscow

katikin@mail.ru

Bioresorbable 3D structures – matrices formed for development and creation of tissue-engineering structures must simultaneously satisfy various physical, chemical and biological requirements, for example, in quality and speed of their biodegradation. It is also important to be able to control the distribution of various biologically active substances, diagnostic and medicinal agents encapsulated in such matrices. Modern techniques of SCF encapsulation of these ingredients into polymer structures using supercritical carbon dioxide (sc-CO₂) allow these processes to be carried out at physiological (≤ 40 °C) temperatures, ensuring the preservation of the physical, chemical and biochemical properties of the starting components, without introducing any toxic components, which, of course, is relevant for various biomedical applications [1].

In our work, the fabrication of samples of the matrices under study was carried out on the basis of a bioresorbable copolymer of lactic and glycolic acids (poly (D,L-lactic-co-glycolic)) of the brand Purasorb PDLG 7502 (manufactured by *Corbion Purac*, Netherlands) and an EPR-active spin probe TEMPON (*Sigma-Aldrich*), that has high (more than 10⁻³ mol/l) solubility in sc-CO₂ under the conditions of our experiments. The original copolymer granules (1-3 mm in diameter) were ground by a rotary mill. The resulting powder was sieved through a set of sieves, and a fraction with a particle size of 50-100 microns was selected. A certain amount of TEMPON was placed at the bottom of the variable volume high-pressure chamber (2.5 mg for 52.9 ml and 5 mg, for 32.9 ml). A metal container with a copolymer powder of a mass of 0.377 g was placed upon. Then the high-pressure chamber was sealed and filled with carbon dioxide to the pressure of 12.0 MPa at a temperature of 41°C. The whole system was kept in these conditions for 2 hours.

After the SCF impregnation process was over, the release of CO₂ pressure to the atmospheric value occurred within 30 minutes. The obtained foam composite was ground in an agate mortar to obtain fine particles with a characteristic dimension of less than 100 microns. A special cylindrical mold and laboratory press PGR-10 was used for the fabrication of monolithic samples. 26 mg of copolymer particles with TEMPON was placed in a mold (area of 1 punch 0.2 cm²), heated to T = 50 ° C and pressed under a load of 6 tons. Pressing lasted 50 minutes. Pressure drop occurred at T = 29 ° C. After that, transparent (which indirectly indicated absence of macroscopic structural defects) discs with diameter of 5 mm and 1 mm thick were removed from the mold to further investigation of the process of their hydrolysis in phosphate-saline buffer solution using EPR spectroscopy.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education in the framework of the work on the State task of the Federal Research Center for Crystallography and Photonics of the Russian Academy of Sciences in terms of developing the SCF impregnation process for aliphatic polyesters with spin probes and the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 16-29-07356) in developing a method for forming monolithic poly(D,L-lactic-co-glycolic) matrices, grants 18-29-06059 (Design and probe methods for diagnosing polymeric biomedical materials formed in the medium of supercritical carbon dioxide) and 17-02-00445 (EPR diagnostics of degraded polymeric structures containing biologically active substances).

1. Bagratashvili V.N., Bogorodski S.E., Egorov A.M., Krotova L.I., Popov V.K., Sevast'yanov V.I. "Supercritical fluid fabrication of the components for risperidon sustained release injectable formulation" // Russ. J. Phys. Chem. B, 10 (7), 1123–1130 (2016).

СКФ ФОРМИРОВАНИЕ БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ-НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ГЕНТАМИЦИНА

Сячина М.А.¹, Богородский С.Э.¹, Антонов Е.Н.¹, Минаева С.А.¹, Попов В.К.¹

¹ИФТ ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва

msyachina@crys.ras.ru

Применение технологий сверхкритической флюидной (СКФ) обработки биорезорбируемых полимерных материалов в среде сверхкритического диоксида углерода (ск-СО₂) для формирования структур заданной архитектоники и инкапсуляции в них лекарственных препаратов является одним из наиболее перспективных подходов для создания новых лекарственных форм пролонгированного действия. Присущие СКФ-средам высокая скорость диффузии, низкая вязкость, контролируемая растворяющая способность, а также возможность полного удаления растворителя облегчают процесс формирования однородно наполненных лекарственными субстанциями биорезорбируемых полимерных матриц-носителей с заданной морфологией и развитой системой связанных пор, обеспечивая тем самым контроль кинетики высвобождения из них биоактивных компонентов. На начальном этапе она определяется скоростью диффузии инкапсулированных субстанций с поверхности матрицы-носителя, а затем характерной скоростью ее биодegradации (гидролиза) в организме.

В настоящей работе с помощью СКФ технологий получены композиционные пористые матрицы и микрочастицы на основе полилактогликолида и гентамицина (антибиотик широкого спектра действия), предназначенные для адресной доставки бактерицидных лекарственных средств в ткани организма и обеспечения их пролонгированного действия. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) *in vitro* изучена кинетика высвобождения антибиотика из биорезорбируемых полимерных матриксов и микрочастиц в фосфатно-соляной буферный раствор.

Исследования показали, что за первые сутки эксперимента из микронизированных полимерных частиц вышло практически 100%

гентамицина, инкапсулированного в них. В то же время выход гентамицина из полимерных матриц за первые сутки составил всего лишь 25-28%. Затем его высвобождение происходило достаточно равномерно. На 15 сутки в матрицах оставалось уже меньше 10% антибиотика, а на 22 сутки произошла полная деградация матриц.

Таким образом, показано, что использование разработанных СКФ методов позволяет формировать полимерные структуры с управляемой скоростью высвобождения биологически активных веществ в модельные физиологические среды.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части разработки СКФ методов формирования полимерных структур и РФФИ (№ 18-29-06062 мк) в части изучения кинетики высвобождения гентамицина.

SCF FABRICATION OF BIORESORBABLE POLYMERIC SCAFFOLDS FOR TARGETED DELIVERY OF GENTAMICIN

Syachina M.A.¹, Bogorodski S.E.¹, Antonov E.N.¹, Minaeva S.A.¹, Popov V.K.¹

¹*IPT FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow*

msyachina@crys.ras.ru

Application of the principles of supercritical fluid (SCF) processing technologies for bioresorbable polymeric materials in supercritical carbon dioxide (sc-CO₂) for fabrication of structures of a given architectonics encapsulated with medicinal preparations is one of the most promising approaches for developing new controlled release drug formulations. The high diffusion rate, low viscosity, controlled dissolving power of SCF and the ability of complete removal of the solvent facilitate the fabrication of bioresorbable polymeric scaffolds uniformly filled with drugs, with desired morphology and a well-developed system of connected pores providing control of drug release kinetics. Initially it is determined by the diffusion rate of the encapsulated drug substances from the surface of the scaffold, and then from the inner regions due to its biodegradation (hydrolyze).

In the present work composite porous scaffolds and microparticles based on polylactoglycolide and gentamicin (broad-spectrum antibiotic) were formed using SCF technologies to provide the targeted delivery of bactericidal drugs to the tissues of the body and ensure their prolonged action. The method of Raman-scattering spectroscopy was used to investigate *in vitro* the kinetics of antibiotic release from bioresorbable polymer scaffolds and microparticles in phosphate-buffered saline.

Studies showed that on the first day of the experiment almost 100% of gentamicin was released from polymer microparticles. At the same time, the release of gentamicin from polymer scaffolds for the first day was only 25-28%. After that, gentamicin was gradually releasing over a period of three weeks till the complete degradation of the scaffolds on the 22nd day.

Thus, it was shown that the use of the developed SCF methods allows to fabricate polymeric structures with a controlled rate of release of biologically active substances in the model physiological media.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education within the State assignment FSRC «Crystallography and Photonics» RAS in part of «development of SCF methods for the formation of bioactive polymer structures», Russian Foundation for Basic Research (Project No. 18-29-06062 mk) in part of “study of gentamicin release kinetics”.

СТ-22

ЗАВИСИМОСТЬ МОЛЯРНОЙ ВЯЗКОСТИ ВОДЫ ОТ ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ И ФЛЮИДА

Тюнина Е.Ю., Баделин В.Г., Рябова В.В.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Российская академия наук,
Иваново 153045, Россия.*

E-mail: tey@isc-ras.ru

Аномальное понижение вязкости воды при увеличении давления хорошо известно [1-3]. При этом происходят существенные структурные изменения. Хорошо известно [1-4], что структура воды является тетраэдрической вследствие существования водородных связей между молекулами воды. Вязкость является макроскопическим свойством, отражающим существование пространственной сетки водородных связей, которая делает воду столь своеобразной. Для жидкой воды при температуре ниже 323 К вязкость уменьшается с увеличением давления, хотя плотность увеличивается. Аналогичное поведение вязкости наблюдается для воды, находящейся под давлением вблизи сверхкритического состояния, ниже критической температуры ($T_c = 647.27$ К). Из-за аномального поведения вязкости воды под давлением, практически не было предложено количественных соотношений для описания зависимости вязкости от давления или плотности. Для прогнозирования зависимости вязкости воды от давления существует несколько моделей [3-5]. Так, некоторые уравнения вязкости основываются на предположении, что вязкость зависит от свободного объема. В других случаях вязкость воды описывается эмпирическими функциональными зависимостями от температуры и плотности, которые содержат подгоночные коэффициенты без физического смысла. При этом относительная погрешность полученных значений составляет (от 3 до 30)% [4,5].

Мы предлагаем подход, который рассматривает воду как находящуюся в двух состояниях (жидкость и флюид), и объясняет ее вязкостные свойства на основе учета двух разных механизмов вязкого течения вещества, находящегося

в различных фазовых состояниях. Первый из них, имеющий место в жидкой фазе, хорошо известен как передача импульса при межмолекулярных взаимодействиях между плотно упакованными молекулами. В случае флюидов, в области высоких температур передача импульса происходит при столкновении свободно мигрирующих молекул в газообразном состоянии. В работе представлены два уравнения для описания поведения вязкости воды под давлением до 100 МПа как жидкости в диапазоне температур (от 273 до 373) К и как флюида в диапазоне (от 373 до 1023) К. Уравнение (1) использовано для описания изотерм молярной текучести жидкой воды в интервале температур (от 273 до 373) К:

$$F_m(P)=a'+b'_1 \cdot V_m(P)+b'_2 \cdot D_w(P), \quad (1)$$

где a' , b'_1 и b'_2 – константы. Геометрический дескриптор, $D_w = N_A V_w / V_m$ (где N_A - число Авогадро, V_w - объем Ван-дер-Ваальса), известен как плотность упаковки молекул в жидкости или флюиде [5]. D_w можно рассматривать как некоторую функцию молекулярно-специфических взаимодействий, которые зависят от структуры жидкости. Изменение упаковки молекул также зависит от давления и температуры. Отмечено, что значения D_w увеличиваются с увеличением давления для исследуемых ассоциированных жидкостей и флюидов.

Зависимость молярной вязкости для воды как флюида в диапазоне (от 373 до 1023) К и давлении до 100 МПа можно представить следующим выражением:

$$\eta_m(P)=q'+k'_1 \cdot V_m(P)+k'_2 \cdot D_w(P), \quad (2)$$

где q' , k'_1 и k'_2 – константы. Стандартный многопараметрический регрессионный анализ был использован для получения коэффициентов уравнений (1) и (2). Верификация уравнений (1) и (2) подтверждается значениями коэффициента корреляции ($r_{\text{corr}} > 0.999$), среднеквадратичного отклонения (RMSD) и коэффициента F-распределения (F_{stactic}). Таким образом, проведена успешная оценка вязкости воды в диапазоне давлений от 0.1 до 100 МПа в вышеуказанных интервалах температур. Установлено, что коэффициенты уравнений (1), (2) являются функциями температуры и не

зависят от давления. Для воды в состоянии флюида значения коэффициента k'_1 в уравнении (2) линейно возрастают с увеличением температуры от 373 до 1023 К. В то же время, значения коэффициента k'_2 уменьшаются с повышением температуры до минимума при $\sim T_c$, а в интервале температур от 700 до 1023 К наблюдается его небольшой рост.

Уравнения (1) и (2) выполняются в исследуемых областях с высокой точностью. Согласие между экспериментальной вязкостью воды и ее значениями, вычисленными на основе этих уравнений, весьма хорошее. В случае воды, значение AAD (среднего абсолютного относительного отклонения) не превышает 1.25%, что сопоставимо с точностью экспериментальных данных по вязкости.

Литература

1. Lafrad F., Tassaing T., Kiselev M., Idrissi A. // J. Mol. Liq. 2017, **239**, 61.
2. Chakraborty D., Chandra A. // J. Mol. Liq. 2011, **163**, 1.
3. Cho C.H., Urquidi J., Robinson G.W. // J. Chem. Phys. 1999, **111**, 10171.
4. Först P., Werner F., Delgado A. // Rheol. Acta. 2000, **39**, 566.
5. Bünz A.P., Braun B., Janowsky R. // Ind. Eng. Chem. Res. 1998, **37**, 3043.

PRESSURE DEPENDENCE OF MOLAR VISCOSITY OF WATER IN LIQUID AND FLUID STATES

Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Ryabova V.V.

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Science, Ivanovo
153045, Russia.*

E-mail: tey@isc-ras.ru

The anomalous decrease of the viscosity of water with applied pressure has been known for over a century [1-3]. It occurs concurrently with major structural changes. It is well-known [1-4], that the water structure is the tetrahedral nearest ordering due to the hydrogen bonding between water molecules. Viscosity is a macroscopic witness of the existing of the tetrahedral hydrogen bond network that makes water so peculiar. For liquid water at temperatures below 323 K, the viscosity decreases with increasing pressure although the density increases. Similar viscosity behavior is observed for near supercritical water under pressure below the critical temperature ($T_c=647.27$ K). Because of the anomalous behavior of the pressure dependence of the water viscosity, almost no quantitative descriptions have been proposed to determine the pressure or density dependence of the viscosity. For the prediction of the pressure dependence of viscosity of water only few models exist so far [3-5]. Some viscosity equations were based on the assumption that the viscosity depends on the molecular free volume. In other cases, the viscosity of water had been presented by empirical equations for the temperature and density dependences which contain adjustable coefficients without physical meaning. It was found that the relative deviations between measured data and data extracted from various equations were (3 to 30) % as described by authors of works [4,5].

We propose an approach that treats water as occurring in two states (liquid and steam), and explains its viscosity properties. As it is known, the two different mechanisms need to be considered for the viscous flow in various phase states. The first one, occurring in liquid, is well known as momentum transfer by intermolecular interactions between the dense packed molecules. The second one, as the temperature

increases very significantly, imply a momentum transfer by collision of the freely migrating molecules in the gaseous state. In the work, we presented two equations for the pressure viscosity behavior of liquid water in the temperature ranges (273 to 373) K and steam in the range (373 to 1023) K and pressures up to 100 MPa.

The equation (1) have been used to describe the molar fluidity isotherms of liquid water in the temperature range (273 to 373) K and pressure up to 100 MPa. The molar fluidity along each isotherm can be expressed as two-parameter regression equation:

$$F_m(P)=a'+b'_1 \cdot V_m(P)+b'_2 \cdot D_w(P), \quad (1)$$

where a' , b'_1 and b'_2 are constants. The geometric descriptor, $D_w=N_A V_w/V_m$ (where N_A is Avogadro number, V_w is van der Waals volume), is known as a molecular packing density in a liquid or a fluid [5]. D_w may be taken as some function of molecular specific interactions which depend on the structure of the liquid. The change of molecules packing is also a function of the pressure and temperature. It is noted that D_w values increase with pressure for the associated liquids and fluid studied.

The dependence of the molar viscosity for water steam in the range (373 to 1023) K and pressure up to 100 MPa can be given by the following expression:

$$\eta_m(P)=q'+k'_1 \cdot V_m(P)+k'_2 \cdot D_w(P), \quad (2)$$

where q' , k'_1 and k'_2 are constants. Standard multiparameter regression analysis was used to obtain the coefficients of the equations (1) and (2). The equations (1) and (2) are validated by the values of correlation coefficient (r_{corr}), root mean square deviation (RMSD) for regression and F-distribution coefficient ($F_{stactic}$). A successful evaluation of the water viscosity was carried out over the range of pressure from 0.1 to 100 MPa and in the above temperature ranges. Thus, it was found that the coefficients of Eqs. (1), (2) are functions of temperatures and independent of pressure. For the water steam the values of coefficient k'_1 in Eq. (2) increase linearly with increasing temperature from 373 to 1023 K. At the same time, the values of coefficient k'_2 decrease with increasing temperature down to a minimum at near $\sim T_c$, but in the temperature range from 700 to 1023 K the slight growth of coefficient k'_2 is observed for the water fluid.

The correlations between experimental viscosity of water and calculated one based on these models are quite significant. The equations (1) and (2) hold over the above regions with a very high precision. In the case of the liquid and fluid, the AAD (average absolute relative deviation) does not exceed 1.25 %, which is comparable to the accuracy of the viscosity experimental data.

References

1. Lafrad F., Tassaing T., Kiselev M., Idrissi A. // *J. Mol. Liq.* 2017, **239**, 61.
2. Chakraborty D., Chandra A. // *J. Mol. Liq.* 2011, **163**, 1.
3. Cho C.H., Urquidi J., Robinson G.W. // *J. Chem. Phys.* 1999, **111**, 10171.
4. Först P., Werner F., Delgado A. // *Rheol. Acta.* 2000, **39**, 566.
5. Bünz A.P., Braun B., Janowsky R. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, **37**, 3043.

**СОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТА ГРАФЕН/Fe₃O₄,
СИНТЕЗИРОВАННОГО В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО
ИЗОПРОПАНОЛА**

Мкртчян Э.С., Нескоромная Е.А., Бураков А.Е., Бабкин А.В.,
Буракова И.В., Мележик А.В., Ткачев А.Г.

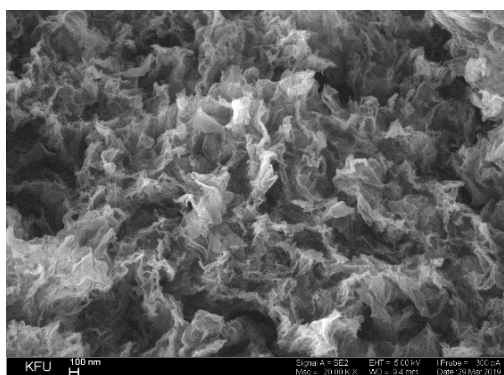
ФГБОУ ВО "Тамбовский государственный технический университет"

elina.mkrtchyan@yandex.ru

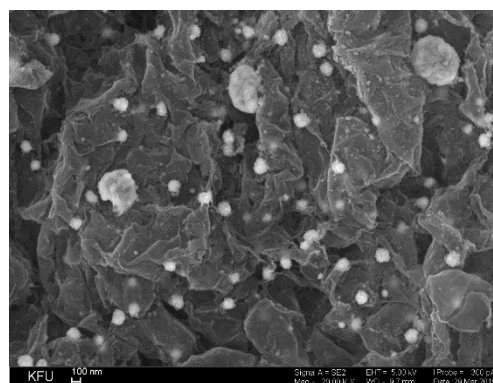
Новые материалы, имеющие уникальную химическую активность, обеспечиваемую большим количеством открытых функциональных центров на поверхности контакта, обладающие развитой транспортной системой пор, значительной удельной поверхностью, и при этом – необходимыми механическими и физико-химическими характеристиками – цель исследований множества научных коллективов по всему миру, работающих над проблемой создания высокоэффективных сорбционных материалов для тонкой очистки водных сред.

Одно из наиболее многообещающих современных решений - создание аэрогельных материалов на основе графена в сверхкритических условиях. Особенно интересно получение таких аэрогелей, интеркалированных либо модифицированных активными функциональными веществами, например, наноразмерными частицами металлов. В настоящей статье авторы получали нанокпозиционный сорбционный материал, синтезируя гидрогель – водную пасту модифицированного наночастицами железа оксида графена ОГ/Fe₃O₄ путем смешивания раствора ОГ и соединения трехвалентного железа в водно-органическом растворителе и последующей обработки смеси при повышенной температуре. Затем гидрогель переводился в аэрогельную форму в условиях сверхкритической сушки в среде изопропилового спирта в автоклаве высокого давления NMA 2005s (Nano-magc Technologies Pvt., Дели, Индия). Полученный продукт представлял собой легкий аэрогель черного цвета, имеющий высокие магнитные свойства, что свидетельствует о восстановлении осажденного на графен гидроксида железа (III) с образованием магнетита.

На рис. 1 приведены изображения сканирующего (СЭМ) и просвечивающего (ПЭМ) электронного микроскопа структуры сорбционных материалов. Для гидрогеля (рис. 1, а) характерно наличие графеновых чешуек, образующих пористую структуру материала. Сверхкритическая сушка образца (рис. 1, б) способствовала образованию наноразмерных частиц железа диаметром от 50-350 нм (вследствие восстановления гидроксида железа).



a)



б)

Рисунок 1 – СЭМ-изображения: а) высушенный гидрогель, б) аэрогель

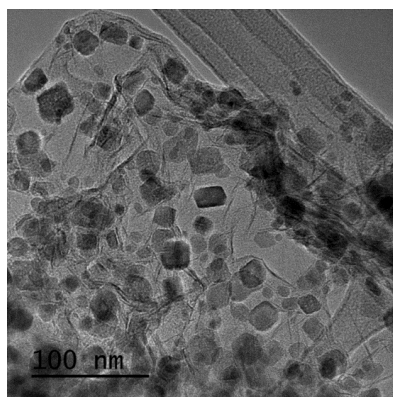


Рисунок 2 – ПЭМ-изображение синтезируемой структуры

В работе были проведены исследования по определению сорбционной активности полученных материалов по отношению к модельному органическому загрязнителю – синтетическому красителю метиленовому синему (МС). Результаты показали, что значения сорбционной емкости составляют ~2500 мг/г (гидрогель), ~1500 (высушенный гидрогель) мг/г и ~2300 мг/г (аэрогель). Таким образом, можно сделать вывод, что синтезированный авторами графеновый наноккомпозит проявляет высокие

сорбционные характеристики по отношению к органическим загрязнителям. Важнейшим обоснованием применения сверхкритических условий для получения аэрогельной формы разработанного нанокompозита является необходимость получения сорбционного материала в эксплуатационном виде, пригодном для широкого использования в традиционных сорбционных процессах в промышленности.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ ГЗ № 16.1384.2017/ПЧ.

SORPTION ACTIVITY OF A GRAPHENE/Fe₃O₄ SYNTHESIZED IN A SUPERCRITICAL ISOPROPANOL MEDIUM

Mkrtchyan E.S., Neskromnaya E.A., Burakov A.E., Babkin A.V.,

Burakova I.V., Melezhik A.V., Tkachev A.G.

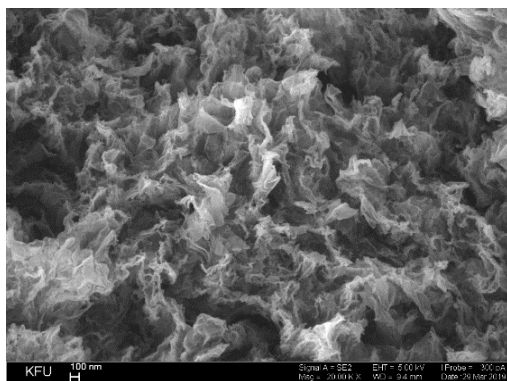
Tambov State Technical University

elina.mkrtchyan@yandex.ru

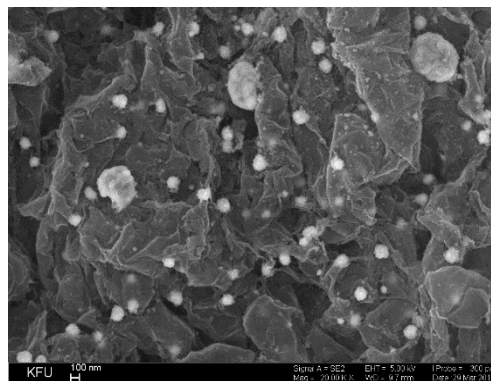
Novel materials, possessing unique chemical activity provided by a large number of open functional sites on the contact surface and having a developed transport pore system, a significant specific surface, and, at the same time, the required mechanical, physical and chemical characteristics, are the goal of studies of many world's research teams working on the problem of developing highly efficient sorption materials for fine purification of aquatic media.

Developing aerogel materials based on graphene under supercritical conditions seems to be one of the most promising modern solutions. The preparation of aerogels intercalated or modified with active functional substances (for instance, nanoscale metal particles) is of particular interest. In the present paper, the authors describe a nanocomposite sorption material obtained by synthesizing a hydrogel, representing a graphene oxide (GO) aqueous paste modified with iron nanoparticles (GO/Fe₃O₄), through mixing a GO solution and iron (III) compounds in an aqueous-organic solvent and subsequent processing of the mixture at elevated temperature. Then, the hydrogel was converted to the aerogel form under conditions of supercritical drying in an isopropyl alcohol medium in an NMA 2005s high pressure autoclave (Nano-Magc Technologies Pvt. Ltd., Deli, India). The resulting product represented a light black aerogel possessing high magnetic properties, which indicates the reduction of iron(III) hydroxide precipitated on graphene to form magnetite.

Figure 1 shows scanning (SEM) and transmission (TEM) electron microscopy images of the structure of the sorption materials. The hydrogel (Fig. 1a) is characterized by the presence of graphene flakes forming the porous structure of the material. The supercritical drying of the sample (Fig. 1b) contributes to the formation of nanoscale iron particles with a diameter of 50-350 nm (due to the reduction of iron hydroxide).



a)



b)

Figure 1. SEM images of the dried hydrogel (a) and aerogel (b).

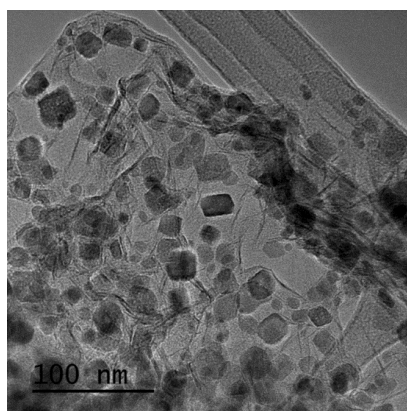


Figure 2. TEM image of the structure synthesized

.In the present research, studies were conducted to determine the sorption activity of the obtained materials with respect to the model organic pollutant - methylene blue (MB) synthetic dye. The sorption capacity of the hydrogel, dried hydrogel and aerogel was found to be ~2500, ~1500 and ~2300 mg/g, respectively. Thus, it can be concluded that the graphene nanocomposite synthesized by the authors exhibits high sorption characteristics with respect to organic pollutants. The need to develop a sorption material in the operational form suitable for widespread use in conventional industrial sorption processes can be the most important rationale for the implementation of supercritical conditions for obtaining the aerogel form of the developed nanocomposite.

The work was performed within the framework of the project part of State Assignment No. 16.1384.2017/PCh of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

**ОСОБЕННОСТИ ОБРАБОТКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
МЕТОДОМ БЫСТРОГО РАСШИРЕНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ
СУСПЕНЗИЙ**

Устинович К.Б.¹, Покровский О.И.¹, Волков В.В.¹, Ёров Х.Э.¹, Паренаго О.О.¹,
Воробей А.М.¹, Лунин В.В.¹, Красников Д.В.², Гольдт А.Е.², Шульга Е.В.²,
Насибулин А.Г.², Хамова Т.В.³

¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*

² *Сколковский институт науки и технологии, Москва, Россия*

³ *Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*

kustinovich@supercritical.ru

Углеродные нанотрубки (УНТ) – модификация углерода, представляющая листы графена, свёрнутые в полые цилиндрические структуры различной длины и диаметра. Индивидуальные УНТ обладают уникальными оптическими и электрическими свойствами, что делает их привлекательными строительными элементами для создания различных функциональных материалов. С момента открытия УНТ в 90-ые годы XX века разрабатываются и совершенствуются способы формирования таких материалов на основе УНТ, в которых бы уникальные свойства последних реализовывались бы на макроскопическом уровне. Большинство подходов к их формированию на той или иной стадии используют суспензии УНТ в жидкостях; при этом, как правило, необходимо добиваться как можно большей, в идеале полной деагломерации УНТ в суспензии. Это труднодостижимый результат, поскольку УНТ обладают очень мощным потенциалом межмолекулярного взаимодействия друг с другом. Обычно для деагломерации трубок применяется многократная обработка мощным ультразвуком с последующим центрифугированием. Главные недостатки этого способа – высокая степень

деструкции УНТ при обработке ультразвуком и малая концентрация индивидуальных УНТ в растворе после многократного центрифугирования.

Существует способ получения суспензий наночастиц в жидкостях, основанный на использовании газоподобных сверхкритических флюидов. Он близок по техническому исполнению к методу RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solutions) и часто носит такое же название. Суть метода заключается в суспензировании дисперсного материала во флюиде с последующим резким распылением всего объёма СКФ-суспензии в приёмный сосуд. Метод применяется обработки для различных наноразмерных материалов, включая УНТ [1–3]. Распыление может проводиться как в пустой приёмный сосуд [1–3] с получением порошка с уменьшенной насыпной плотностью и последующим его диспергированием в жидкости традиционными способами, так и непосредственно в жидкость с получением концентрированной суспензии. В случае УНТ этот способ позволяет улучшить степень деагломерации трубок в растворе и одновременно снизить мощность требуемой ультразвуковой обработки, что способствует сохранению нативной длины УНТ [3,4].

В настоящей работе проведено исследование влияние параметров RESS-обработки на свойства порошков и суспензий УНТ. Показано, что при “сухом” распылении (в пустой приёмный сосуд) большое влияние на степень увеличения насыпного объёма оказывает тип флюида. При распылении из CO_2 в некоторых границах значений параметров состояния существует вероятность формирования двухфазной системы жидкость-пар в ходе расширения, так как критическая температура CO_2 относительно высока. Если это происходит, то возникающие капиллярные эффекты приводят к частичному схлопыванию материала. В случае распыления из СК- N_2 эта проблема отсутствует из-за его низкой критической температуры, недостижимой при RESS-распылении. При использовании азота всегда достигаются более высокие значения объёмного расширения УНТ.

Влияние давления и температуры на степень объёмного расширения определяется, в первую очередь вышеописанным фактором. При отсутствии

риска формирования двухфазной системы в ходе расширения влияние давления тривиально: большие значения давления СКФ-суспензии дают большее объёмное расширение.

Согласно данным РЭМ, RESS-обработка приводит к не только на макроскопическом уровне, но и в микроструктуре УНТ-бандлов. Для образцов, прошедших обработку, визуальна характерна более ажурная и рваная текстура, а также БОльшая степень полидисперсности.

Для некоторых образцов УНТ, прошедших RESS-обработку, в РФА наблюдается смещение основного сигнала в сторону БОльших значений 2θ (от 24 до 30°). Этот сигнал может быть проинтерпретирован как аналог сигнала {002} в графите, отвечающий среднему межтрубочному расстоянию в бандлах УНТ. Смещение в сторону БОльших величин 2θ может отвечать уменьшению среднего расстояния между трубками за счёт схлопывания некоторых микропор в бандлах при RESS, а также за счёт уменьшения общей волнистости трубок.

Данные азотной порометрии свидетельствуют о том, что результаты сухой RESS-обработки обладают низкой количественной воспроизводимостью. И удельная площадь поверхности, и общая пористость, и распределение пор по размерам очень сильно различаются в образцах, полученных в идентичных условиях. Так, различия в удельной площади поверхности могут составлять десятки процентов. На данный момент неясно, является ли это следствием низкой воспроизводимости результатов самого метода RESS или влияния пробоподготовки при проведении азотной порометрии.

Согласно данным фотолюминесценции, при непосредственном распылении в воду удаётся добиться большей степени деагломерации УНТ, чем при сухом распылении с последующим диспергированием в воде. На ФЛ-картах дисперсий УНТ, полученных мокрым распылением, чётко различимы сигналы отдельных трубок различной хиральности. На степень деагломерации при мокром распылении оказывает тип трубок, а также тип и концентрация ПАВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 18-29-06071.

Литература

- [1] J.P. Quigley, K. Herrington, M. Bortner, D.G. Baird, Benign reduction of carbon nanotube agglomerates using a supercritical carbon dioxide process, *Appl. Phys. A*. 117 (2014) 1003–1017. doi:10.1007/s00339-014-8791-7.
- [2] D. To, S. Sundaresan, R. Dave, Nanoparticle mixing through rapid expansion of high pressure and supercritical suspensions, *J. Nanoparticle Res.* 13 (2011) 4253–4266. doi:10.1007/s11051-011-0369-0.
- [3] W.R. Jung, J.H. Choi, N. Lee, K. Shin, J.-H. Moon, Y.-S. Seo, Reduced damage to carbon nanotubes during ultrasound-assisted dispersion as a result of supercritical-fluid treatment, *Carbon*. 50 (2012) 633–636. doi:10.1016/j.carbon.2011.08.075.
- [4] P.M. Kalachikova, A.E. Goldt, E.M. Khabushev, T.V. Eremin, K.B. Ustinovich, A. Grebenko, O.O. Parenago, T.S. Zatsepin, O.I. Pokrovskiy, E.D. Obratsova, A.G. Nasibulin, Direct injection of SWCNTs into liquid after supercritical nitrogen treatment, *Carbon*. (2019). doi:10.1016/j.carbon.2019.06.003.

**PECULIARITIES OF CARBON NANOTUBES TREATMENT VIA RAPID
EXPANSION OF SUPERCRITICAL SUSPENSIONS**

Ustinovich K.B.¹, Pokrovskiy O.I.¹, Volkov V.V.¹, Yorov Kh.E.¹,
Parenago O.O.¹, Vorobei A.M.¹, Lunin V.V.¹, Krasnikov D.V.²,
Goldt A.E.², Schulga E.V.², Nasibulin A.G.², Khamova T.V.³

¹ *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

² *Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia*

³ *Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia*

kustinovich@supercritical.ru

Carbon nanotubes (CNT) are a carbon allotrope modification representing graphene sheets rolled into hollow cylindrical structures of various diameter and length. Individual CNTs possess unique optical and electrical characteristics which makes them desirable building blocks for various functional materials. Since their discovery in the 90-th of the XXth century methods of CNT-based materials formation are being developed and improved which would allow implementing CNT properties on a macroscopic level. The majority of these methods require suspending CNTs in a liquid at a certain process stage; at that, as a rule, maximum, preferable total de-agglomeration of CNTs in suspension is typically required. This result is difficult to achieve since CNT have a very strong intermolecular interaction potential towards each other. Usually de-agglomeration is performed using repetitive powerful ultrasonication and consecutive centrifugation. Main drawbacks of this method are high level of CNT destruction due to sonication and low CNT concentration in the suspension due to large losses at centrifugation.

There is a method of nanoparticle dispersing in liquids using gas-like supercritical fluids. Technically it is close to RESS method (Rapid Expansion of Supercritical Solutions) and is sometimes referred to with the same abbreviation. The method goes as follows: a disperse material is suspended in a fluid, and then the

whole volume of the suspension is catastrophically sprayed into a collection vessel. The method is used for processing various nanosized materials including CNT [1–3]. Spraying can be performed into an empty vessel [1–3] resulting in a powder with decreased bulk volume density and its consecutive suspension in a liquid using traditional approaches, as well as directly into liquid resulting in a concentrated suspension. In case of CNT this treatment allows increasing the degree of de-agglomeration and simultaneously diminish ultrasonication damage to CNTs by decreasing its power [3,4].

In this work, the effect of RESS process parameters on the properties of CNT powders and liquid suspensions is investigated. It was shown that in dry spraying (that is, spraying in to an empty collection vessel) fluid type has a major influence on bulk volume expansion. When spraying from CO₂, there is a range of parameters of state in which the formation of a two-phase vapour-liquid media during fluid expansion can be expected due to a relatively high critical temperature of CO₂. If that happens, then capillary effects lead to a partial collapse of the disperse structure. This problem is absent in case of spraying from supercritical nitrogen due to its low critical temperature, unreachable at RESS spraying. N₂ always gives higher bulk volume expansion of CNTs.

Effect of pressure and temperature on bulk volume expansion is defined primarily by the above-mentioned factor. When there is no risk of two-phase system formation during spraying, influence of pressure is trivial: higher fluid pressure gives higher bulk volume expansion.

According to SEM images, RESS-treatment leads to changes not only on macroscopic level, but also in CNT bundles microstructure. RESS-treated CNT samples are visually more laced, have more ragged texture and larger polydispersity.

A certain shift of main CNT XRD signal towards larger 2θ values is observed for some RESS-treated CNT (from 24 to 30°). This XRD signal can be interpreted as analogous to {002} signal in graphite and can be attributed to an average inter-tube distance in CNT bundles. A shift to higher 2θ values can be interpreted as a decrease in the average inter-tube distance due to partial micropore collapse as well as to the decrease in CNT waviness.

Nitrogen porometry showed that dry RESS spraying give poorly reproducible quantitative results. Both unit surface area, total porosity and pore size distributions can vary substantially for the samples obtained in identical conditions. For instance, the discrepancies in unit surface area can be as high as several scores percentage points. It is unclear at the moment, whether this is a consequence of poor RESS reproducibility or of sample texture changes during sample preparation for the measurements.

According to photoluminescence data, direct injection into water allows obtaining higher level of CNT de-agglomeration than dry spraying with consecutive suspension in water. PL-maps of CNTs treated by direct RESS-injection into water contain clearly resolved peaks of individual tubes of different chirality. The degree of de-agglomeration is influenced by the type CNTs as well as by surfactant type and concentration.

The work is performed under the financial support of RFBR, project No. 18-29-06071.

Literature

- [1] J.P. Quigley, K. Herrington, M. Bortner, D.G. Baird, Benign reduction of carbon nanotube agglomerates using a supercritical carbon dioxide process, *Appl. Phys. A*. 117 (2014) 1003–1017. doi:10.1007/s00339-014-8791-7.
- [2] D. To, S. Sundaresan, R. Dave, Nanoparticle mixing through rapid expansion of high pressure and supercritical suspensions, *J. Nanoparticle Res.* 13 (2011) 4253–4266. doi:10.1007/s11051-011-0369-0.
- [3] W.R. Jung, J.H. Choi, N. Lee, K. Shin, J.-H. Moon, Y.-S. Seo, Reduced damage to carbon nanotubes during ultrasound-assisted dispersion as a result of supercritical-fluid treatment, *Carbon*. 50 (2012) 633–636. doi:10.1016/j.carbon.2011.08.075.
- [4] P.M. Kalachikova, A.E. Goldt, E.M. Khabushev, T.V. Eremin, K.B. Ustinovich, A. Grebenko, O.O. Parenago, T.S. Zatsepin, O.I. Pokrovskiy, E.D. Obraztsova, A.G. Nasibulin, Direct injection of SWCNTs into liquid after supercritical nitrogen treatment, *Carbon*. (2019). doi:10.1016/j.carbon.2019.06.003.

**ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ОКСИДА
ГРАФЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОРГАНИЧЕСКИМ
ПОЛИМЕРОМ**

Курнос Д.А., Бураков А.Е., Бабкин А.В., Буракова И.В., Ткачев А.Г.
ФГБОУ ВО "Тамбовский государственный технический университет"
ozikimoziki@mail.ru

Важным направлением исследований при создании эффективных сорбционных материалов является установление закономерностей влияния физико-химических и структурных параметров создаваемых наноструктурных сорбентов на качество процесса сорбции различных загрязнителей из водной среды.

Особое внимание в современной научной литературе уделяется созданию наноконпозитов для жидкофазной сорбции, в которых носителями функциональных веществ выступают углеродные наноструктурные материалы (углеродные нанотрубки (УНТ), и графен в окисленных или восстановленных формах), формирующие каркасную структуру композиционных сорбентов. Использование указанных материалов обусловлено большими значениями удельной поверхности и практически полной её доступностью для молекул извлекаемого вещества. Таким образом, модифицирование подобных наноуглеродных материалов, например, органическими полимерами, способствует увеличению сорбционной емкости материалов и расширению возможных областей применения. Отдельно можно выделить класс материалов-модификаторов – редокситы, которые представляют собой высокомолекулярные вещества, содержащие функциональные группы, способные к обратимому окислительно-восстановительному превращению (полианилин, полипиррол, хитозан, п-бензохинон (п-БХ), циклодекстрин, полиэтиленимин и т.д.). Хиноидные материалы (п-бензохинон), способные к редокс-превращениям, являются перспективными органическими сорбентами, однако не обладают развитой пористостью, удельной поверхностью и достаточной стабильностью в водных средах, вследствие чего перспективным

является синтез композиционных материалов на основе углеродных наноструктур, модифицированных полихинонами.

Авторами статьи разработана технология получения перспективного сорбционного наноматериала – полигидрохинон/оксид графена (ПГХ/ОГ). Процесс получения нанокомпозита заключается в следующем. Исходные компоненты загружаются в лабораторную установку синтеза нанокомпозита, которая состоит из: колба круглодонная с двумя горловинами; алюминиевая емкость; нагревательный элемент; термометр; верхнеприводная мешалка. При непрерывном перемешивании происходит равномерное взаимодействие между компонентами смеси при условиях синтеза: нагрев воды до 95 °С, скорость перемешивания - 150 об/мин, расход аргона (для предотвращения деструкции веществ компонентами воздуха) - 0,5 л/мин. По истечении 6 часов полученная после синтеза суспензия диспергируется в проточном гомогенизаторе и фильтруется дистиллированной водой через обеззоленный фильтр. Завершение стадии процесса фильтрации наступает при отсутствии оранжевого окраса сточной воды. Полученный после фильтрации материал помещается в герметичную емкость.

Важной задачей являлось выявление влияния количественного соотношения исходных компонентов и времени синтеза на качественные характеристики конечного продукта. Также были определены физико-химические свойства полученного нанокомпозита с помощью методов сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, рентгеновской дифрактометрии и термогравиметрии. На основании полученных характеристик был предложен механизм модифицирования оксида графена полигидрохиноном (ПГХ).

Установлено, что эффективное время синтеза материала – 6 часов, так как при этом достигается максимальная степень насыщения оксида графена полигидрохиноном. При этом графен достигает своего насыщения полигидрохиноном при использовании соотношений исходных компонентов п-БХ/ОГ – 1:10 и 1:12. Поэтому для дальнейших исследований было выбрано соотношение 1:10, в котором содержание сухого вещества в материале

составляет 5 %, содержание ПГХ в сухом веществе – 84,5 %, термостабильность синтезированного нанокompозита – 180 °С.

Адсорбционные свойства полученного нанокompозита ПГХ/ОГ исследовались путем реализации процесса поглощения ионов тяжелых металлов Cu^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+} из водных растворов. Для количественного анализа содержания модельных загрязнителей в водных растворах использовали метод атомно-абсорбционной спектроскопии. Получены следующие значения адсорбционной емкости: по Cu^{2+} – 41,1 мг/г, по Zn^{2+} – 25,2 мг/г и по Pb^{2+} – 63,3 мг/г.

Таким образом, проведенные исследования доказывают эффективность предлагаемой технологии синтеза нанокompозита ПГХ/ОГ для процессов жидкофазной сорбции.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ ГЗ № 16.1384.2017/ПЧ.

PREPARING A NANOCOMPOSITE BASED ON ORGANIC-POLYMER-MODIFIED GRAPHENE OXIDE

Kurnosov D.A., Burakov A.E., Babkin A.V., Burakova I.V., Tkachev A.G.

Tambov State Technical University

ozikimoziki@mail.ru

Establishing patterns of the effect of physical-chemical and structural parameters of nanostructured sorbents being prepared on the quality of sorption of various contaminants from aquatic media is an important area of research regarding the development of efficient sorption materials.

In modern scientific literature, special attention is paid to the development of nanocomposites for liquid-phase sorption; in these composites, carbon nanostructured materials (carbon nanotubes (CNTs), and graphene in oxidized or reduced forms), forming the frame structure of such sorbents, act as carriers of functional substances. The use of these materials is due to the large values of the specific surface area and its almost complete accessibility to the molecules of the substance being extracted. Thus, the modification of such nanocarbon materials, for instance, with organic polymers contributes to an increase in their sorption capacity and the expansion of possible applications. Separately, it is possible to distinguish redoxites, a class of modifier material, which represent high-molecular-weight substances containing functional groups capable of reversible redox transformations (polyaniline, polypyrrole, chitosan, p-benzoquinone (p-BQ), cyclodextrin, polyethyleneimine, *etc.*). Quinoid materials (p-benzoquinone) capable of redox transformations are promising organic sorbents, but they do not possess developed porosity, specific surface area and sufficient stability in aquatic media. Considering this fact, synthesis of composite materials based on polyquinone-modified carbon nanostructures seems promising.

The authors of the present paper developed a technology for producing a promising sorption nanomaterial, polyhydroquinone/graphene oxide (PHQ/GO). The procedure is as follows. Initial components are loaded into a laboratory setup for nanocomposite synthesis, which consists of a round-bottom flask with two necks, aluminum container, heating element, thermometer, and overhead stirrer. With continuous stirring, the mixture components uniformly interact with each other under the following synthesis conditions: water heating up to 95 °C, mixing speed 150 rpm,

and argon consumption (to prevent substances from being destroyed by air components) 0.5 L/min. After 6 h, the suspension obtained after the synthesis is dispersed in a flow homogenizer and filtered with distilled water through a deashed filter. The filtration is completed when the orange color of the wastewater is absent. The material obtained after the filtration is placed in an airtight container.

It was important to identify the effect of the initial components/synthesis time quantitative ratio on the qualitative characteristics of the final product. The physical-chemical properties of the obtained nanocomposite were also determined using scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffractometry, and thermogravimetry. Based on the characteristics obtained, a mechanism for the GO modification with PHQ was proposed.

It was established that the effective material synthesis duration is 6 h, since it allows to achieve the maximum degree of the GO saturation with the PHQ. At the same time, the graphene reaches its saturation with the PHQ using the p-BQ/GO initial component ratios of 1:10 and 1:12. Therefore, for further research, the ratio of 1:10 was chosen, for which the dry matter content in the material is 5 %, the PHQ content in the dry matter is 84.5 %, and the thermal stability of the synthesized nanocomposite is 180 °C.

The sorption properties of the obtained PHQ/GO nanocomposite prepared were studied regarding the removal of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} heavy metal ions from aqueous solutions. For quantitative analysis of the model pollutant contents in the aquatic medium, atomic absorption spectroscopy was implemented. The following adsorption capacity values were obtained: for Cu^{2+} - 41.1 mg/g, for Zn^{2+} - 25.2 mg/g, and for Pb^{2+} - 63.3 mg/g.

Thus, the studies carried out prove the effectiveness of the proposed technology for the synthesis of the PHQ/GO nanocomposite for liquid-phase sorption processes.

The work was performed within the framework of the project part of State Assignment No. 16.1384.2017/PCh of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

**ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ПРОЦЕСС СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ
ЭКСТРАКЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ
*SATUREJA HORTENSIS***

Алиев А.М.^{1,2}, Абдулагатов И.М.^{2,3}, Мусаев А.М.¹,

Мамалиева М.М.¹, Раджабов Г.К.¹,

¹ ФГБУН Горный ботанический сад ДНЦ РАН, Махачкала, Россия

² ФГБУН Институт физики ДНЦ РАН, Махачкала, Россия

³ Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

aslan4848@yahoo.com

Строгие требования к выпускаемой фармацевтической продукции, в том числе из лекарственного растительного сырья, требует надежных технологий и точных экспериментальных данных. В этой связи изучение влияния различных факторов на получение биологически активных веществ требует особого внимания. Одним из перспективных методов извлечения биологически активных веществ из лекарственного растительного сырья является сверхкритическая флюидная экстракция. Преимуществом данного способа является возможность экстракции из растения различных по составу экстрактов за счет изменения термодинамических параметров процесса получения.

В нашей работе представлены результаты влияния давления на процесс экстракции и химический состав получаемых из *Satureja hortensis* экстрактов. Для этого нами последовательно из одной и той же порции сырья были получены экстракты диоксидом углерода при давлениях 10 и 30 МПа при постоянной температуре 50°C [1]. Выход составил 0,792 и 3,718% (массовые) соответственно. Для сравнения было получено эфирное масло в аппарате Клевенджера перегонкой водяным паром. Выход составил 1,75 % (массовые). Компонентный состав полученных экстрактов определяли на ГХ МС Shimadzu. Результаты показали, что по качественному и количественному составу экстракт, полученный при 10 МПа и температуре 50°C, схож с эфирным маслом. Основными компонентами были α -терпинен, п-Цимен, γ -терпинен,

тимол, карвакрол. В экстракте, полученном при 30 МПа и температуре 50°C, помимо вышеперечисленных веществ были дополнительно обнаружены такие вещества как линеленат-метил, н-гексадекановая кислота и другие. Наши исследования показывают, что повышение давления процесса экстракции при постоянной температуре положительно влияет не только на количественный выход экстракта, но и обогащает его качественный состав.

Литература

1. А.М. Aliev, I.M. Abdulagatov The study of microalgae *Nannochloropsis salina* fatty acid composition of the extracts using different techniques. SCF vs conventional extraction // Journal of Molecular Liquids, Volume 239, 2017, Pages 96-100

**INFLUENCE OF PRESSURE ON THE PROCESS OF SUPERCRITICAL
EXTRACTION OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES FROM
*SATUREJA HORTENSIS***

Aliev A.M.^{1,2}, Abdulagatov I.M.^{1,3}, Musaev A.M.¹,

Mamalieva M.M.¹, Radzhabov G.K.¹

¹ *Mountain Botanical Garden of the DSC of the RAS, Makhachkala, Russian Federation*

² *Institute of Physics of the DSC RAS, Makhachkala, Russian Federation*

³ *Dagestan State University, Makhachkala, Russian Federation*
aslan4848@yahoo.com

Strict requirements to manufactured pharmaceutical products, including those from medicinal plant materials, require reliable technologies and accurate experimental data. In this regard, the study of the influence of various factors on obtaining biologically active substances requires special attention. One of the promising methods of extracting biologically active substances from medicinal plant materials is supercritical fluid extraction. The advantage of this method is the possibility of obtaining from a plant extracts of various consistencies by changing thermodynamic parameters of processing.

Our work presents the results of the pressure influence on the extraction process and the chemical composition received from *Satureja hortensis* extracts. In this purpose sequentially were obtained extracts by carbon dioxide from the same portion plant material under pressure of 10 and 30 MPa at constant temperature of 50°C [1]. The yield was 0.792 and 3.718% wt., respectively. For comparison, the essential oil was obtained with Clevenger apparatus by water vapor distillation (yield was 1,75 % wt.). The component composition of the extracts was determined with the GC MS Shimadzu GCMSQP2010 plus. The results show that the qualitative and quantitative composition of the extract, obtained at pressure of 10 MPa and temperature of 50°C, is similar to the essential oil. The main components are α -Terpinene, p-Cymene, γ -Terpinene, Thymol, Carvacrol. The extract obtained at 30 MPa and 50°C, in addition to the substances named above, contained Linolenate-

methyl, n-Hexadecanoic acid and others. The research shows that the increasing pressure of the extraction process at a constant temperature has positive effect not only on the quantitative output of the extract but also enriches its qualitative composition.

References

1. A.M. Aliev, I.M. Abdulagatov The study of microalgae *Nannochloropsis salina* fatty acid composition of the extracts using different techniques. SCF vs conventional extraction // Journal of Molecular Liquids, Volume 239, 2017, Pages 96-100

**СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ПРОПАН-БУТАНОВАЯ
ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОБРАБОТКА НЕФТЕНОСНЫХ ПЕСКОВ**

Т.Р. Ахметзянов¹, В.Ф. Хайрутдинов^{1,2}, Ф.М. Гумеров¹, М.И. Фарахов²

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

²*ООО «Инженерно-внедренческий центр «Инжсехим», Казань, Россия*

ahmetzyanov1992@bk.ru

С учетом колоссальных запасов нефтенасыщенных (битуминозных) песчаников на территории РФ, в условиях возрастающей конкуренции на энергетическом рынке, авторами данной работы подтверждена возможность внедрения на нефтеносных территориях Республики Татарстан, инновационного подхода к добыче нефти из нефтенасыщенных (битуминозных) песчаников и других пород путем обработки сверхкритическими флюидными (СКФ) средами и выделением углеводородов и гидрофобных строительных материалов.

СКФ технологии, основанные на использовании рабочих сред в суб- и сверхкритическом флюидном состояниях, в настоящем являются одним из перспективных инновационных научно-технологических направлений, в том числе нефтедобыче и нефтепереработке.

В качестве исходного сырья использован битуминозный песчаник Спиридоновского месторождения РТ, который представляет из себя пески от темно-буроватого до черного цвета, частично комковатые. Цементированные комочки двух типов – темные, более крупные (30–35%) и светло-серые комочки (7–8%). Основная масса представлена мелкими песками черного цвета. Содержание нефтепродуктов до 7.23 мас. %.

В качестве экстрагента использована пропан - бутановая смесь, содержащая 75 мас. % пропана и 25 мас. % бутана. Критические параметры пропана и бутана характеризуются следующими значениями: пропан: $T_{кр} = 369.82 \text{ K}$ (96.67°C), $P_{кр} = 4.247 \text{ МПа}$; бутан $T_{кр} = 425 \text{ K}$ (151.85°C), $P_{кр} = 3.797 \text{ МПа}$.

На рисунке 1 представлен выход углеводородов из битуминозного песчаника в процессе экстракционного извлечения с использованием пропан - бутанового экстрагента в широком диапазоне изменения режимных параметров (P , T) осуществления процесса. Как видно из результатов технология позволяет извлечь углеводороды до 96.34 мас. %, а остаточные асфальтены образуют на поверхности и порах песчаников сверхстойчивую гидрофобную пленку.

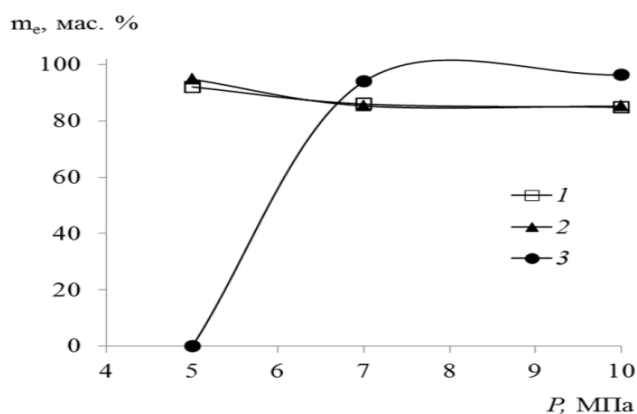


Рис. 1. Зависимость выхода углеводородов из битуминозного песчаника от давления в процессе экстракционного извлечения с использованием пропан - бутанового экстрагента при различных температурах: 1–80°C, 2–100°C, 3–140°C; $M_2 : M_1 = 1.5:1$.

В таблице 1 представлены свойства нефтепродукта, полученного с использованием экстракционного процесса и пропан-бутанового экстрагента при температуре $T=140^\circ\text{C}$ и давлении $P=10$ МПа.

Таблица 1 Некоторые характеристики нефтепродукта, полученного с использованием экстракционного процесса, осуществленного при $T=140^{\circ}\text{C}$ и $P=10$ МПа.

№	Определяемые показатели	Единица измерения	НД на методы испытания	Результаты
1	Массовая доля воды	% мас.	ГОСТ 2477-65	0
2	Плотность при 20°C	кг/м ³	ГОСТ 3900-85	937,7
3	Массовая доля серы	% мас.	ГОСТ Р 51947-02	4,498
4	Вязкость кинематическая	мм ² /с	ГОСТ Р 33-00	511,73
5	Массовая доля механических примесей	% мас.	ГОСТ 6370-83	0,0088
6	Массовая доля парафина асфальтенов смола	% мас.		4,61 1,28 20,90

Таким образом, предлагается новая экологически безопасная и безотходная технология по переработке нефтенасыщенных песчаников с использованием СКФ экстракционных процессов с пропан-бутановым экстрагентом.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-19-00478).

SUPERCRITICAL FLUID PROPANE-BUTANE EXTRACTION TREATMENT OF PETROLEUM SANDS

T.R. Akhmetzyanov¹, V.F. Khairutdinov^{1,2}, F.M. Gumerov¹, M.I. Farakhov²

¹*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*

²*LLC Engineering-Promotional Center "Inzhekhim, Kazan, Russia*

ahmetzyanov1992@bk.ru

Taking into account the enormous reserves of oil-saturated (bituminous) sandstones in the territory of the Russian Federation, in the context of increasing competition in the energy market, the authors of this work confirmed the possibility of introducing an innovative approach to oil production from oil-saturated (bituminous) sandstones and other rocks in the oil-bearing territories of the Republic of Tatarstan fluid (SCF) environments and the release of hydrocarbons and hydrophobic building materials.

SCF technologies based on the use of working media in sub- and supercritical fluid states are currently one of the most promising innovative scientific and technological areas, including oil production and refining.

Bituminous sandstone of the Spiridonovskoye field of the Republic of Tatarstan, which is a dark brownish to black sand, partially lumpy, is used as a raw material. Cemented lumps of two types - dark, larger (30–35%) and light gray lumps (7–8%). The bulk is represented by fine black sands. The content of petroleum products to 7.23 wt.%.

As the extractant used propane - butane mixture containing 75 wt. % propane and 25 wt. % butane. The critical parameters of propane and butane are characterized by the following values: propane: $T_{cr} = 369.82 \text{ K}$ ($96.67 \text{ }^\circ \text{C}$), $P_{cr} = 4.247 \text{ MPa}$; Butane $T_{cr} = 425 \text{ K}$ ($151.85 \text{ }^\circ \text{C}$), $P_{cr} = 3.797 \text{ MPa}$.

Figure 1 shows the release of hydrocarbons from tar sands in the process of extraction extraction using propane - butane extractant in a wide range of changes in operating parameters (P, T) of the process. As can be seen from the results, the technology allows to extract hydrocarbons up to 96.34 wt. %, and residual

asphaltenes form a superstable hydrophobic film on the surface and pores of sandstones.

Table 1 presents the properties of the petroleum product obtained using the extraction process and the propane-butane extractant at a temperature 140 ° C and a pressure 10 MPa.

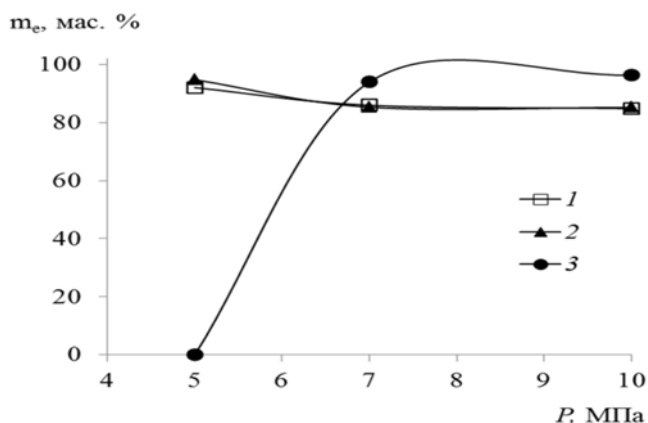


Fig. 1. The dependence of the release of hydrocarbons from tar sands from the pressure in the extraction process using propane - butane extractant at different temperatures: 1–80 ° C, 2–100 ° C, 3–140 ° C; M2: M1 = 1.5: 1.

Table 1 Some characteristics of the petroleum product obtained using the extraction process, carried out at T = 140°C and P = 10 MPa.

№	Determined indicators	Unit of measurement	Test methods	Results
1	Water content	% mass.	GOST 2477-65	0
2	Density at 20 ° C	kg/m ³	GOST 3900-85	937,7
3	Sulfur content	% mass.	GOST P 51947-02	4,498
4	Kinematic viscosity	mm ² /s	GOST P 33-00	511,73
5	Mass fraction of mechanical impurities	% mass.	GOST 6370-83	0,0088
6	Mass fraction paraffin asphaltenes tar	% mass.		4,61 1,28 20,90

Thus, a new environmentally safe and waste-free technology for the processing of oil-saturated sandstones using SCF extraction processes with a propane-butane extractant is proposed.

The research has been carried out with the financial support of Russian Science Foundation (project No. 18-19-00478).

**ЭПИТАКСИАЛЬНЫЙ РОСТ МОНОКРИСТАЛЛОВ α -GaPO₄ НА
КВАРЦЕВЫЕ ПОДЛОЖКИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ
РЕЦИРКУЛЯЦИОННЫМ МЕТОДОМ**

Балицкий В.С.¹, Балицкий Д.В.², Балицкая Л.В.¹,

Сеткова Т.В.¹, Бубликова Т.М.¹

¹*ИЭМ РАН, Черноголовка, Московская область*

²*Деневр, Франция*

balvlad@iem.ac.ru

Кристаллы α -GaPO₄ являются наиболее перспективными пьезоэлектриками среди всего семейства кварцеподобных материалов. Помимо высоких пьезоэлектрических характеристик они обладают уникальной (до 933 °С) температурной устойчивостью кварцеподобной структуры. Обычно выращивание кристаллов α -GaPO₄ проводят из концентрированных (6 – 15 М) растворов ортофосфорной и серной кислот или их смесей методом постепенного повышения температуры от 150 до 260 °С или флюсовым методом путем медленного охлаждения от 950 до 600 °С.

Выращивание кристаллов α -GaPO₄ на затравку проводили разработанным нами ранее испарительно-рециркуляционным методом, успешно примененным для выращивания кристаллов α -GeO₂. Поскольку α -GaPO₄, в отличие от метастабильного оксида германия, находится в области устойчивости кварцеподобной (тригональной) структуры вплоть до 933 °С, представлялось возможным повысить температуру роста кристаллов до 260 °С. Опыты проводили в специальных кристаллизаторах, изготовленных из нержавеющей стали 1Х18Н9Т, футерованных фторопластом.

Рост кристаллов α -GaPO₄ осуществляли эпитаксиально на кварцевых подложках с использованием в качестве шихты мелкокристаллического α -GaPO₄. Ретроградный характер растворимости α -GaPO₄ в растворах концентрированных ортофосфорной и серной кислот ниже температуры 335 °С создает опасность растворения затравок еще при подготовке кристаллизатора к

опыту. В этом отношении особое значение приобретает использование кварцевых подложек для эпитаксиального выращивания кристаллов α -GaPO₄, поскольку кварц в растворах ортофосфорной и серной кислот практически не растворим. Кристаллизацию проводили на затравочных пластинках различной кристаллографической ориентировки, вырезанных из синтетического кварца. Затравки находились в нижней, более горячей ростовой камере. Над этой камерой размещали перфорированную корзинку с шихтой – мелкими (до 3 – 5 мм в поперечнике) обломками α -GaPO₄. В центральной части шихтовая корзинка имеет отверстие для прохождения пара из нижней ростовой камеры к холодильнику, расположенному непосредственно над шихтой. Направляющие устройства холодильника для стока конденсата располагаются таким образом, что большая доля конденсата стекает непосредственно в шихтовую камеру и растворяет шихтовый материал. Стенки придонной части шихтовой камеры имеют отверстия диаметром 1 – 1.5 мм для стока конденсата с частично растворенной шихтой в исходный раствор, в ростовую камеру с подвешенными в ней затравками. В итоге в ней возникает пересыщение, приводящее к зарождению и росту кристаллов α -GaPO₄. Процесс происходит до полного истощения шихты. Скорости роста кристаллов α -GaPO₄ на затравку достигают в определенных условиях 1.0 мм/сутки. Несмотря на относительно невысокие температуры и давления, кристаллы, выращенные в растворах серной кислоты, не содержат молекулярную воду, а гидроксильная группа ОН хотя и присутствует, но в весьма ограниченных количествах.

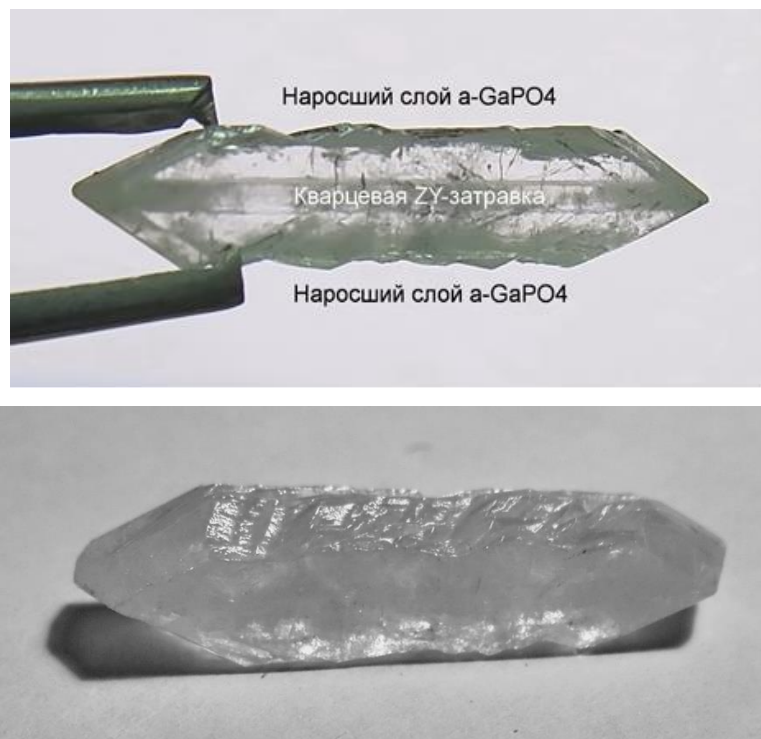


Рис. 1. Эпитаксиальный рост кристаллов α -GaPO₄ на монокристаллических кварцевых подложках ZY-ориентации.

Таким образом, используя испарительно-рециркуляционный метод, впервые осуществлено выращивание монокристаллов α -GaPO₄ на кварцевую подложку. Рост кристаллов проводили в водных растворах смесей соляной, ортофосфорной или серной кислот при температурах 150–260 °С и давлениях 3–5 МПа. Скорости роста кристаллов достигают 1.0 мм/сутки. Несмотря на относительно невысокие температуры и давления, кристаллы не содержат молекулярную воду, а гидроксильная группа ОН присутствует в них в весьма ограниченных количествах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №17-05-00976.

EPITAXIAL GROWTH OF α -GaPO₄ MONOCRYSTALS ON QUARTZ SUBSTRATES BY A HYDROTHERMAL RECIRCULATION METHODBalitsky V.S.¹, Balitsky D.V.², Balitskaya L.V.¹, Setkova T.V.¹, Bublikova T.M.¹¹*IEM RAS, Chernogolovka, Moscow Region,*²*Denevre, France**balvlad@iem.ac.ru*

The α -GaPO₄ crystals are the most promising piezoelectric among the whole family of quartz-like materials. In addition to high piezoelectric characteristics, they have a unique (up to 933 °C) temperature stability of the quartz-like structure. Typically, α -GaPO₄ crystals are grown from concentrated (6 - 15 M) solutions of orthophosphoric and sulfuric acids or their mixtures by the method of gradual temperature increase from 150 to 260 °C or by the flux method by slow cooling from 950 to 600 °C.

In this work the growth of α -GaPO₄ crystals was carried out by the evaporating-recirculation method developed by us earlier, successfully used for growing α -GeO₂ crystals. Since α -GaPO₄, in contrast to metastable germanium oxide, is in the stability region of the quartz-like (trigonal) structure up to 933 °C, it was possible to raise the crystal growth temperature to 260 °C. The experiments were carried out in special crystallizers made of 1X18H9T stainless steel lined with fluoroplastic (PTFE). The growth of α -GaPO₄ crystals was carried out epitaxially on quartz substrates, using fine-crystalline α -GaPO₄ as a charge. The retrograde nature of α -GaPO₄ solubility in solutions of concentrated phosphoric and sulfuric acids below the temperature of 335 °C creates the danger of seed dissolution even when preparing the crystallizer for the experiment. In this regard, the use of quartz substrates for the epitaxial growth of α -GaPO₄ crystals is of particular importance, since quartz is practically insoluble in solutions of phosphoric and sulfuric acids. Crystallization was performed on substrates of different crystallographic orientations, cut from synthetic quartz. The quartz substrates were located in the lower, hotter growth chamber. A perforated basket with a charge — small (up to 3–5 mm in diameter) fragments of α -GaPO₄ was placed above this chamber. In the central part of the charge basket has a hole for the passage of steam from the lower growth chamber

to the refrigerator, located directly above the charge. The cooler directing devices for condensate drain are arranged in such a way that a large proportion of condensate flows directly into the charge chamber and dissolves the charge material. The walls of the bottom part of the charge chamber have holes with a diameter of 1–1.5 mm for condensate drain with a partially dissolved charge into the initial solution, into the growth chamber with seeds suspended in it. As a result, supersaturating occurs in it, leading to the nucleation and growth of α -GaPO₄ crystals. The process takes place until complete exhaustion of the charge. The growth rates of α -GaPO₄ crystals on the seed reach 1.0 mm/day under certain conditions. Despite the relatively low temperatures and pressures, crystals grown in solutions of sulfuric acid do not contain molecular water, and the hydroxyl group OH, although present, but in very limited quantities.

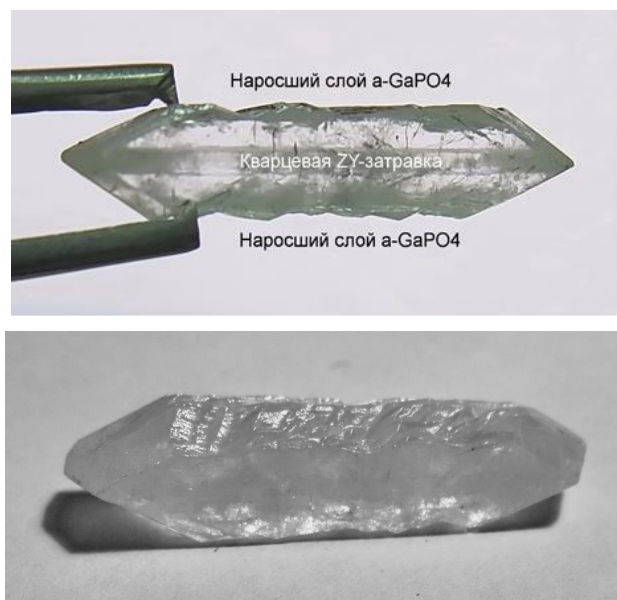


Fig. 1. Epitaxial growth of α -GaPO₄ crystals on quartz substrates ZY orientation

Thus, the α -GaPO₄ single crystals were grown on a quartz substrate using the evaporation-recirculation method for the first time. Crystal growth was carried out in aqueous solutions of mixtures of hydrochloric, phosphoric or sulfuric acids at temperatures of 150–260 °C and pressures of 3–5 MPa. Crystal growth rates reach 1.0 mm/day. Despite the relatively low temperatures and pressures the crystals do not contain molecular water, and the hydroxyl OH group is present in very limited quantities.

The reported study was funded by RFBR, project number 17-05-00976.

СОЛЬВАТАЦИЯ ЭТАНОЛА, ФЕНОЛА И ГВАЙЯКОЛА В НОРМАЛЬНЫХ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Е.С. Алексеев, Т.В. Богдан

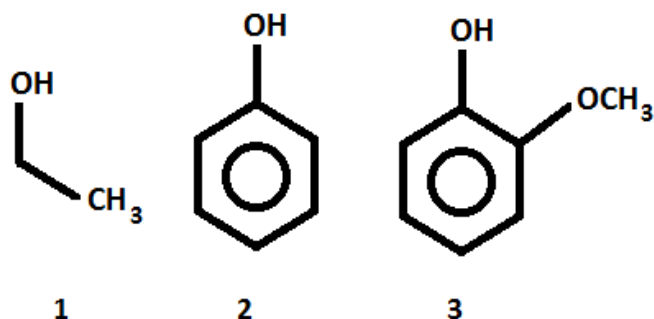
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет

chemist2014@yandex.ru

Лигнин – нерегулярный природный полимер, мономерами которого являются производные фенола: гваяцил, сиригинил, гидроксифенол, – связанные β-эфирными, бифенильными и гетероциклическими связями. Лигносодержащие материалы являются самым распространенным природным материалом с практически неисчерпаемым ресурсом: ежегодно растительный мир продуцирует порядка 170 млн. тонн лигноцеллюлозы [1]. Благодаря доступности и обилию функциональных групп природный лигнин может служить сырьем для получения разнообразных химических веществ: фенолов, спиртов, эфиров, кислот, углеводов, а также новых композитных материалов. Однако высокая химическая устойчивость лигнина не позволяет в полной мере использовать потенциальные возможности этого сырья и в настоящее время используется только 2% всего технического лигнина [2]. Разработка методик переработки лигнина затруднена нерегулярной структурой и сложным переменным составом природного полимера, который зависит от вида сырья (сорт древесины, тип сельскохозяйственной культуры и др.). Одним из перспективных способов переработки природного лигнина является его деполимеризация в сверхкритических условиях, однако выявление закономерностей химической трансформации лигнина затрудняется в виду нерегулярной структуры природного полимера и сильной зависимости продуктов реакции от типа используемого сырья [3]. В связи с этим возрастает роль компьютерного молекулярно-динамического эксперимента, который дает возможность на молекулярном уровне увидеть структурные и динамические особенности реакционной среды в зависимости от химической природы

компонентов. На стартовом уровне для выявления роли различных функциональных групп в процессах химической трансформации лигнина в водных растворах при сверхкритических условиях представляется необходимым изучить в нормальных и сверхкритических условиях поведение водных растворов малых молекул, содержащих функциональные фрагменты природного лигнина: бензольные кольца и –ОН, –Ме и –ОМе группы.



В настоящей работе мы исследовали водные растворы спиртов разной природы: этанола (1), фенола (2) и гвайякола (3) при нормальных и сверхкритических условиях. Наше внимание было сконцентрировано на изучении динамических свойств растворов и особенностях сольватации различных функциональных групп в разных молекулах.

В рамках поставленной задачи выполнено классическое молекулярно-динамическое моделирование структуры водных растворов, содержащих 2 масс. % спирта (этанола, фенола и гвайякола) – в нормальных ($T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ атм}$) и сверхкритических условиях ($T = 673 \text{ K}$, $p = 230 \text{ атм}$) в NVT-ансамбле. Расчетная ячейка содержала 10000 молекул. В моделировании использовали программный пакет GROMACS [4], потенциал OPLS-AA [5] для спиртов и TIP4P для воды. Анализ поведения расчетных систем проводился на траекториях длиной 10 нс. Рассчитаны функции радиального распределения (ФРР) для расстояний между атомами кислорода молекул воды и спирта, коэффициенты самодиффузии, диэлектрические проницаемости. Проведен анализ сольватации молекул через образование водородных связей между функциональными группами молекул спиртов и атомом кислорода молекул

воды. Выявленные структурные особенности растворов в сверхкритических условиях сопоставлены с данными для чистой воды.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №18-29-06072.

1. A. Corma, S. Iborra and A. Velty, Chem. Rev., 2007, **107**, 2411.
2. H. de Lasa, E. Salaices, J. Mazumder and R. Lucky, Chem. Rev., 2011, **111**, 5404.
3. X. Wang, J. Zhou, H. Li, G. Sun, Advanced Materials Research, 2013, **821-822**, 1126.
4. <http://www.gromacs.org/>
5. W.L. Jorgensen, D.S. Maxwell, J. Tirado-Rives, J. Am. Chem. Soc., 1996, **118**, 11225.

**SOLVATION OF ETHANOL, PHENOL AND GUYACOL
IN NORMAL AND SUPERCRITICAL CONDITIONS**

E. S. Alekseev, T. V. Bogdan

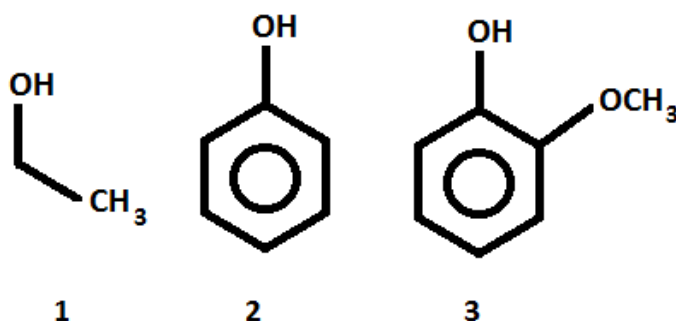
Chemistry Department of M.V.Lomonosov Moscow State University

chemist2014@yandex.ru

Lignin is an irregular natural polymer whose monomers are phenol derivatives: guaiacyl, syringyl, hydroxyphenol - linked by β -ether, biphenyl, and heterocyclic bonds. Ligno-containing materials are the most common natural material with a practically inexhaustible resource: every year the plant world produces about 170 million tons of lignocellulose [1]. Due to the availability and abundance of functional groups, natural lignin can be used as a raw material for the production of various chemical substances: phenols, alcohols, esters, acids, hydrocarbons, as well as new composite materials. However, the high chemical resistance of lignin does not allow full use of the potential of this raw material and currently only 2% of all technical lignin is used [2]. The development of lignin processing techniques is hampered by the irregular structure and complex variable composition of the natural polymer, which depends on the type of raw material (wood grade, type of agricultural crop, etc.). One of the promising ways of processing natural lignin is its depolymerization under supercritical conditions, however, it is difficult to identify patterns of chemical transformation of lignin due to the irregular structure of the natural polymer and the strong dependence of the reaction products on the type of raw material used [3]. In this connection, the role of the computer molecular dynamics experiment increases, which makes it possible at the molecular level to see the structural and dynamic features of the reaction medium depending on the chemical nature of the components. At the starting level, in order to determine the role of various functional groups in the processes of chemical transformation of lignin in aqueous solutions under supercritical conditions, it seems necessary to study the behavior of aqueous solutions of small molecules containing functional fragments

of natural lignin under normal and supercritical conditions: benzene rings and – OH, – Me and – OMe groups.

In this paper, we investigated aqueous solutions of alcohols of different nature: ethanol (1), phenol (2) and guayacol (3) under normal and supercritical conditions. Our attention was focused on the study of the dynamic properties of solutions and the features of the solvation of various functional groups in different molecules.



In the framework of the task, classical molecular-dynamic modeling of the structure of aqueous solutions containing 2 mass. % alcohol (ethanol, phenol and guvayacol) - in normal ($T = 298$ K, $p = 1$ atm.) and supercritical conditions ($T = 673$ K, $p = 230$ atm.) in the NVT ensemble. The computational cell contained 10,000 molecules. In the simulation, the software package GROMACS [4], the potential of OPLS-AA [5] for alcohols and TIP4P for water were used. The analysis of the behavior of the computational systems was carried out on trajectories with a length of 10 ns. The radial distribution functions (RDF) for the distances between the oxygen atoms of the water and alcohol molecules, self-diffusion coefficients, and dielectric constant are calculated. The analysis of the solvation of molecules through the formation of hydrogen bonds between the functional groups of alcohol molecules and the oxygen atom of water molecules is carried out. The revealed structural features of the solutions under supercritical conditions are compared with the data for pure water.

The Russian Foundation for Basic Research supported this work, grant 18-29-06072.

1. A. Corma, S. Iborra and A. Velty, Chem. Rev., 2007, **107**, 2411.
2. H. de Lasa, E. Salaices, J. Mazumder and R. Lucky, Chem. Rev., 2011, **111**, 5404.
3. X. Wang, J. Zhou, H. Li, G. Sun, Advanced Materials Research, 2013, **821-822**, 1126.
4. <http://www.gromacs.org/>
5. W.L. Jorgensen, D.S. Maxwell, J. Tirado-Rives, J. Am. Chem. Soc., 1996, **118**, 11225.

**КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭКСТРАКТОВ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ
СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ СУБАРКТИЧЕСКИХ ТЕРРИТОРИЙ
ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРА РФ**

К.Г. Боголицын^{1,2}, М.А.Гусакова¹, А.Д.Ивахнов^{1,2},

А.А.Красикова^{1*}, Н.В. Селиванова¹

¹ *ФГБУН ФИЦКИА РАН, Архангельск.*

² *Северный (Арктический) федеральный университет имени Ломоносова,
Архангельск.*

ann.krasikova@gmail.com

Выполнен сопоставительный анализ методов извлечения экстрактивных веществ из древесной зелени сосны обыкновенной. Показана эффективность применения метода сверхкритической флюидной экстракции бинарным растворителем СК CO₂ с этанолом для повышения выхода и расширения спектра выделяемых экстрактивных веществ.

Изучению химического состава древесной зелени хвойных посвящено большое количество работ, причем показано, что он характеризуется содержанием компонентов, различающихся по своей химической природе и свойствам (смоляные и жирные кислоты, алифатические и ароматические углеводороды, фенолы, эфирные масла, терпены и др.) [1]. При выборе экстрагента руководствуются тем, что он должен извлекать как можно большее количество экстрактивных веществ (ЭВ). Для древесной зелени таким экстрагентом чаще всего является этанол, хорошо извлекающий хлорофилл, каротиноиды, витамины, дубильные вещества. Традиционными методами извлечения компонентов из древесной зелени являются метод настаивания с этанолом, а также перегонка с водяным паром. К перспективным технологическим приемам извлечения ЭВ относится сверхкритическая флюидная экстракция (СКЭ) диоксидом углерода [2]. Сосна обыкновенная – одна из древесных пород, имеющих древнюю традицию использования в медицине, ее древесная зелень богата витаминами, а по фитонцидной активности она превосходит многие виды древесных пород [3].

Целью работы являлась оценка эффективности использования метода сверхкритической флюидной экстракции для извлечения комплекса экстрактивных веществ древесной зелени сосны обыкновенной.

Настаивание с этанолом проводили в статическом режиме при 45-50 °С, а перегонку с водяным паром - в аппарате Клевенджера. СКЭ древесной зелени сверхкритическим CO₂ в чистом виде и с этанолом в качестве соразтворителя осуществляли при 45 °С и 150 МПа в течение 1 часа, скорость подачи CO₂ - 20 г/мин, соразтворителя - 2 г/мин. Состав летучих ЭВ определяли на газовом хроматомасс-спектрометре GS-MS QP-2010Ultra (колонка Rtx-5MS), со степенью достоверности выше 85 % идентифицировано около 90 % соединений (табл.1).

Таблица 1 – Групповой состав исследуемых экстрактов

	Перегонка с водяным паром	Настаивание с этанолом	СКЭ CO ₂	СКЭ CO ₂ +этанол
Выход экстрактивных веществ, % (абс.)	2,4 %	10,3 %	4,3 %	8,5 %
	количество компонентов / содержание, % (отн.) от суммы всех компонентов			
Монотерпены	8 / 22,15	2/0,7	3 / 0,85	1/ 0,28
Сексвитерпены	9/ 22,11	4/3,8	4/ 4,68	4/ 5,56
Дитерпены	1 / 34,69	1/39,9	1 / 61,12	1 / 49,55
Кислородсодержащие производные терпенов	4 / 18,58	3/5,79	6/ 14,44	4 / 8,46
Одноосновные карбоновые кислоты	0/ 0	1/1,43	1 / 0,86	1 / 1,35
Насыщенные жирные кислоты	0/ 0	1/1,47	1/ 1,35	1 / 1,5
Алканы	0/0	1/19,57	0/0	1/5,92
Сахара	0/0	1/14,92	1/1,13	1/3,74

Согласно полученным данным, основную часть компонентов, выделяемых методом перегонки с водяным паром, составляют моно- и сесквитерпены. Метод настаивания с этанолом позволяет расширить перечень выделяемых соединений (кислоты, алканы, сахара). Сверхкритическая флюидная экстракция

с CO₂ преимущественно позволяет извлекать дитерпены (13(16),14-лабдиен-8-ол) в количестве 50-60% от общей суммы веществ. Полученный экстракт может применяться для синтеза душистых веществ, а также в фармакологии. Повышение эффективности метода СКЭ достигается путем применения бинарного растворителя, одним из компонентов которого является этанол, имеющий сродство к извлекаемым компонентам. Это способствует увеличению выхода и расширению спектра индивидуальных соединений.

Исследования выполнены при финансовой поддержке ФАНО России (тема № АААА-А18-118012390231-9) и проекта УрО РАН №АААА-А18-118012390228-9. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (САФУ) и ЦКП НО «КТ РФ в области экологической безопасности Арктики» (ФГБУН ФИЦКИА РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Higuchi T. Biochemistry and Molecular Biology of Wood. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1997.
2. Zabet G. L., Moraes M. N., Meireles M. A. A. Recent Patents on Engineering, 2012, Vol. 6(3), pp.182-206.
3. Урьяш В.Ф., Груздева А.Е., Кокурина Н.Ю., Гришатова Н.В., Урьяш А.В., Карпова И.Г. СКФ –ТП. 2008, Т.3, №4, с.35-44.

**THE COMPOSITION OF EXTRACTS OF PINUS SILVESTRIS WOOD
GREENERY OF SUBARCTIC TERRITORIES OF THE EUROPEAN
NORTH OF THE RUSSIAN FEDERATION**

K. Bogolitsyn^{1,2}, M. Gusakova¹, A. Ivakhnov^{1,2}, A. Krasikova^{1*}, N.V. Selivanova¹

¹ *FCIARctic, Arkhangelsk, Russia*

² *Northern (Arctic) Federal University named after Lomonosov, Arkhangelsk, Russia*
ann.krasikova@gmail.com

The comparative analysis of methods of extractives extraction from wood greenery of *Pinus Silvestris* is carried out. The efficiency of the method of supercritical fluid extraction by binary solvent (SC CO₂ with ethanol) is promising for the increasing of the yield and the spectrum of extractives.

A large number of works are devoted to the study of the chemical composition of coniferous trees, and it is shown that it is characterized by the presence of components that differ in their chemical nature and properties (resin and fatty acids, aliphatic and aromatic hydrocarbons, phenols, terpenes, etc.) [1]. When choosing an extractant, we should take into account that it must extract the largest possible amount of extractives (ES). Ethanol is most common extractant used for wood greenery; it extracts chlorophyll, carotenoids, vitamins, tannins. Traditional methods of components extraction from wood greenery are the method of infusion with ethanol, as well as hydro distillation. Supercritical fluid extraction (SCE) by carbon dioxide is a promising method of ES extraction [2]. Scots pine is one of the tree species that has an ancient tradition of use in medicine, its wood greenery are rich in vitamins, and its phytoncidic activity is superior to many types of tree species [3].

The aim of the work was to evaluate the effectiveness of using the supercritical fluid extraction method for extraction of the complex of extractive substances of Scots pine wood greenery.

Infusion with ethanol was carried out in static mode at 45-50°C, and hydro distillation - in the Clovenger apparatus. SCE of wood greenery by supercritical CO₂

and ethanol as co-solvent was carried out at 45 °C and 150 MPa for 1 hour; CO₂ flowrate - 20 g/min, co-solvent flowrate - 2 g/min. The volatile ES were determined by gas chromatomass-spectrometer GS-MS QP-2010Ultra (column Rtx-5MS); about 90 % of the compounds were identified with confidence level above 85 % (table.1).

Table 1 - Group composition of the investigated extracts

	Hydro distillation	Infusion with ethanol	SCE with CO ₂	SCE with CO ₂ +ethanol
The yield of extractives, % (abs.)	2,4 %	10,3 %	4,3 %	8,5 %
	number of components / contents, % (rel.) of total sum of components			
Monoterpenes	8 / 22,15	2/0,7	3 / 0,85	1/ 0,28
Sesquiterpenes	9/ 22,11	4/3,8	4/ 4,68	4/ 5,56
Diterpenes	1 / 34,69	1/39,9	1 / 61,12	1 / 49,55
Oxygen-containing derivatives of terpenes	4 / 18,58	3/5,79	6/ 14,44	4 / 8,46
Monobasic carboxylic acids	0/ 0	1/1,43	1 / 0,86	1 / 1,35
Saturated fatty acid	0/ 0	1/1,47	1/ 1,35	1 / 1,5
Alkanes	0/0	1/19,57	0/0	1/5,92
Sugars	0/0	1/14,92	1/1,13	1/3,74

According to the obtained data, the main part of components extracted by the method of hydro distillation consists of mono - and sesquiterpenes. The method of infusion with ethanol allows expanding the list of extracted compounds (acids, alkanes, sugars). Supercritical fluid extraction with CO₂ predominantly allows the extraction of diterpene 13(16),14-labdien-8-ol (50-60% of the total amount of the substances). The obtained extract can be used for the synthesis of aromatic substances, as well as in pharmacology. The increasing the efficiency of the method is achieved by using a binary solvent, one of the components of which is ethanol, which has an affinity for

the extracted components. This increases the yield and expands the range of individual compounds.

This research was funded from FASO of Russia (project № AAAA-A18-118012390231-9) and Ural Branch of RAS (project № AAAA-A18-118012390228-9). The research was performed using the instrumentation of the Core Facility Center "Arktika" (NArFU) and Core Facility Center "KT RF in the field of environmental safety of the Arctic" (FCIARctic).

REFERENCES

1. Higuchi T. Biochemistry and Molecular Biology of Wood. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1997.
2. Zabolot G. L., Moraes M. N., Meireles M. A. A. Recent Patents on Engineering, 2012, Vol. 6(3), pp.182-206.
3. Uryash V.F., Gruzdeva A.E., Kokurina N.Yu., Grishatova N.V., Uryash A.V., Karpova I.G. SCF-TP. 2008, №4, pp. 35-44

**СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ УСНИНОВОЙ
КИСЛОТЫ ИЗ ЛИШАЙНИКА *USNEA SUBFLORIDANA***

Бойцова Т.А.¹, Ивахнов А.Д.^{1,2}, Бровко О.С.¹, Паламарчук И.А.¹,

Слобода А.А.¹, Жильцов Д.В.¹, Горшкова Н.А.¹

¹Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лаверова РАН, Архангельск

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

tboitsova@yandex.ru

Для лишайников рода *Usnea* характерно наличие специфических лишайниковых кислот: усниновая, барбатовая, фумарпротоцетратовая и скваматовая. Основным вторичным метаболитом данных лишайников является усниновая кислота (УК). Усниновая кислота – [2,6-диацетил-7,9-дигидрокси-8,9b-диметилдибензофуран-1,3(2H,9bH)дион] – один из наиболее изученных и распространенных метаболитов лишайников, обладающий широким спектром антимикробного, противовирусного и противовоспалительного действия [1].

Классическими методами выделения биологически активных соединений из растительного сырья являются экстракционные с применением органических растворителей. К ним относятся мацерация (настаивание), перколяция (непрерывная фильтрация экстрагента сквозь слой сырья), реперколяция. Достоинство этих способов простота исполнения и оборудования. Недостатки – длительность процесса экстракции, повышенное содержание примесей в экстрактах. Наряду с традиционными методами экстракции в настоящее время широко применяются новые технологии (экстракция сверхкритическими и субкритическими растворителями, метод ASE), которые позволяют значительно увеличить выход и улучшить качество целевого продукта, в том числе и для выделения УК из лишайников [2, 3].

Таким образом, целью работы явилась оптимизация условий сверхкритической флюидной экстракции УК из лишайника *Usnea subfloridana*. Основными оптимизируемыми параметрами являлись: выход экстракта (W,%)

содержание УК в экстракте ($A, \%$) и выход УК от абсолютно сухого сырья ($B, \%$). Сверхкритическая флюидная экстракция выполнена на установке MV-10ASFE (Waters, США).

Для математического описания процесса сверхкритической флюидной экстракции УК из *U. subfloridana* и определения оптимальных параметров проведения процесса, был реализован планированный эксперимент с построением рототабельного композиционного униформ-плана второго порядка. При построении плана в качестве основного уровня давления (X), температуры опыта (Y) и продолжительности процесса (Z) выбраны соответственно: 250 атм, 60⁰С и 55 мин. Интервалы варьирования составили 60 атм, 15⁰С и 15 мин. Звёздное плечо плана (α) 1,682. В результате математической обработки экспериментальных данных с помощью пакета MS Excel получены уравнения регрессии (1–3), адекватно описывающие процесс экстракции. Величина критерия Фишера не превышает пороговых значений, коэффициенты множественной корреляции находятся в интервале 0,75 – 0,95 при средней относительной ошибке аппроксимации экспериментальных данных 5,0 – 17,0%.

$$W = 0,56 - 0,086x - 0,024y - 0,035z + 0,047y^2 + 0,127z^2 \quad (1)$$

$$A = 36,66 + 1,213x + 2,259y + 3,626z - 5,294xy - 2,51x^2 - 1,988y^2 \quad (2)$$

$$B = 0,75 + 0,035x + 0,048y + 0,047z - 0,084xy + 0,029xz - 0,093x^2 - 0,051y^2 \quad (3)$$

где: $x = (X - 250)/60$; $y = (Y - 60)/15$; $z = (Z - 55)/15$

Таким образом, методом активного планированного эксперимента определены оптимальные параметры процесса извлечения УК из лишайника *U. subfloridana* методом сверхкритической флюидной экстракции с использованием в качестве растворителя сверхкритического диоксида углерода в заданном диапазоне варьирования факторов. Согласно использованной модели предложены оптимальные условия процесса: продолжительность 80 минут, температура 60⁰С и давление 150 атм. Прогнозируемый выход экстракта согласно использованной математической модели составляет 1,01%, при содержании в нём УК 33,7% и выхода УК от лишайника 0,43%. При проведении подтверждающего эксперимента величины W , A и B составили

соответственно 0,98, 35,2 и 0,49%, что свидетельствует об адекватности применённой модели.

Список литературы

1. О.А. Лузина, Н.Ф. Салахутдинов Биологическая активность усниновой кислоты и ее производных, часть 1. Активность в отношении одноклеточных организмов // Биоорганическая химия. 2016.Т. 42. № 2. С. 129–149.
2. О.С. Бровко, А.Д. Ивахнов, И.А. Паламарчук, Т.А. Бойцова Сверхкритическая флюидная экстракция усниновой кислоты из лишайника рода *Cladonia* // Сверхкритические флюиды: Теория и практика 2017. №1. С. 41–49.
3. О.С. Бровко, И.А Паламарчук, Т.А. Бойцова, А.Д. Ивахнов, К.Г. Боголицын Н.А., Вальчук Сравнительный анализ традиционных и современных методов экстракции усниновой кислоты из лишайникового сырья // Фундаментальные исследования №11. 2015. С.659–663.

**SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION OF USNIC ACID FROM THE
LICHEN *USNEA SUBFLORIDANA***

Boitsova T.A.¹, Ivakhnov A.D.^{1,2}, Brovko O.S.¹, Palamarchuk I.A.¹,

Sloboda A.A.¹, Zhiltsov D.V.¹, Gorshkova N.A.¹

¹*N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research, Arkhangelsk*

²*Northern (Arctic) Federal University Named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk*

tboitsova@yandex.ru

Lichens of the genus *Usnea* are characterized by the presence of specific lichen acids such as usnic, barbate, fumarprotocetraric and squamatic. Usnic acid (UA) is the main secondary metabolite for these lichens. UA [2,6-diacetyl-7,9-dihydroxy-8,9b-dimethyldibenzofuran-1,3 (2H, 9bH) dione] is one of the most studied and common metabolites of lichens with a wide range of antimicrobial, antiviral and anti-inflammatory properties [1].

Classical methods for the isolation of biologically active compounds from the plant raw materials are extraction methods using organic solvents. These include maceration (infusion), percolation (continuous filtration of the extractant through the layer of the raw materials), repercolation. The advantage of these methods is the ease of execution and equipment. The disadvantages include the duration of the extraction process, the high content of impurities in the extracts. Along with the above-mentioned traditional methods of extraction, the modern methods of extraction, such as supercritical fluid extraction (SCFE) and accelerated solvent extraction (ASE) are currently used. These methods can significantly increase the yield and improve the quality of the target product including the isolation of UA from lichens [2,3].

Thus, the purpose of this work was to optimize the conditions of supercritical fluid extraction of the UA from the lichen *Usnea subfloridana*. The main optimized parameters were the extract yield (W,%), the UA content in the extract (A,%) and the yield of the UK from absolutely dry raw materials (B,%). Supercritical fluid extraction was performed on an MV-10ASF unit (Waters, USA).

For the mathematical description of the process of supercritical fluid extraction of the UA from *Usnea subfloridana* and determining the optimal

parameters of the process the planned experiment was carried out and a central composite uniform plan design of the second order was applied. When constructing the plan, the main pressure level (X), the test temperature (Y) and the process duration (Z) were chosen respectively the following parameters: 250 atm, 600 °C and 55 min. The intervals of variation were 60 atm, 150 °C and 15 min. The star shoulder (α) is 1.682.

As a result of the mathematical processing of experimental data using MS Excel, epy regression equations (1-3) were obtained that adequately describe the extraction process. The value of the Fisher criterion does not exceed the threshold values, the multiple correlation coefficients are in the range of 0.75-0.95 with an average relative error of approximation of experimental data of 5.0 - 17.0%.

$$W = 0,56 - 0,086x - 0,024y - 0,035z + 0,047y^2 + 0,127z^2 \quad (1)$$

$$A = 36,66 + 1,213x + 2,259y + 3,626z - 5,294xy - 2,51x^2 - 1,988y^2 \quad (2)$$

$$B = 0,75 + 0,035x + 0,048y + 0,047z - 0,084xy + 0,029xz - 0,093x^2 - 0,051y^2 \quad (3)$$

where $x = (X-250)/60$; $y = (Y-60)/15$; $z = (Z-55)/15$

Thus, the optimal parameters of the process of the UK extracting from the lichen of *Usnea subfloridana* by the method of supercritical fluid extraction using supercritical carbon dioxide as a solvent in the given range of factors were determined by the method of an active planned experiment. According to the used model, the optimum process conditions were proposed: duration of 80 min, a temperature of 600 °C and a pressure of 150 atm. According to the used mathematical model, the predicted yield of the extract is 1.01 %, with the content of the UA of 33.7% and the output of the UA from the lichen 0.43%. When conducting a confirmatory experiment, the values of W, A, and B were 0.98, 35.2, and 0.49, respectively, which indicates the adequacy of the applied model.

References

1. O.A. Luzina, N.F. Salakhutdinov. Biological activity of usnic acid and its derivatives, part 1. Activity against unicellular organisms // Bioorganic chemistry. 2016. V. 42. No. 2. P. 129–149.

2. O.S. Brovko, A.D. Ivakhnov, I.A. Palamarchuk, T.A. Boitsova Supercritical Fluid Extraction of Usnic Acid from Lichen of Cladonia Genus. Russian Journal of Physical Chemistry B. 2017. V. 11. No. 8. P. 1306–1311.
3. O.S. Brovko, I.A. Palamarchuk, T.A. Boitsova, A.D. Ivakhnov, K.G. Bogolitsyn, N.A. Valchuk Comparative analysis of traditional and modern extraction methods of usnic acid from raw lichen material // Fundamental research. 2015. V. 11. P. 659-663.

**НОВЫЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЙ «ONE – POT» МЕТОД
ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНАНТРЕННЫХ АЛКАЛОИДОВ В СРЕДЕ
СУКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ: ИЗОМЕРИЗАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО
АЛКАЛОИДА БОЛДИНА В ЕГО ФЕНАНТРЕНОВЫЙ АНАЛОГ**

Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Хизриева С.С.,
Папковская Е.Д., Борисенко Н.И., Минкин В.И.

*Научно-исследовательский институт физической и органической химии
Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону*

E-mail: boni@ipoc.rsu.ru

Целью данной работы явилась разработка и изучение нового недорогого и экологически чистого метода одношагового («one – pot») метода модификации изохинолиновых алкалоидов в среде субкритической воды (СКВ) с целью получения их фенантреновых структурных аналогов. В качестве модельного соединения изучен растительный апорфиновый алкалоид болдин. Продемонстрировано, что в среде субкритической воды апорфиновый алкалоид болдин изомеризуется в его фенантреновый изомер - алкалоид секоболдин **II**

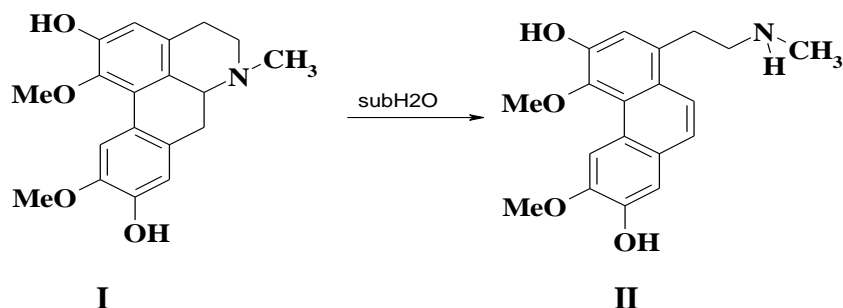


Рис.1 Формулы исследуемых соединений: болдин **I** и секоболдин **II**

Показано, что изменение только одного параметра процесса (температуры СКВ) позволяет изменять состав продуктов, полученных по новой технологии («one – pot»). Процедура, разработанная для производства секоболдина в СКВ, требует только одного этапа, в отличие от традиционной многошаговой процедуры, в которой используются дорогие и токсичные органические растворители.

Предлагаемая процедура обладает потенциалом для будущего развития быстрых и недорогих технологий производства фенантреновых алкалоидов и их производных из апорфиновых алкалоидов для фармацевтической, пищевой и косметической промышленности.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта Южного федерального университета (проект № ВнГр-07 / 2017-04)

**NEW ENVIRONMENTALLY-CLEAN “ONE-POT” METHOD FOR
OBTAINING PENTANTHER ALKALOIDS IN THE MEDIUM OF
SUBCRITICAL WATER: ISOMERIZATION OF PLANT ALKALOID
BOLDIN IN HIS PENANTRANE ANALOGUE**

Borisenko S.N., Maksimenko E.V., Khizrieva S.S.,

Papkovskaya E.D., Borisenko N.I., Minkin V.I.

*Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University,
Rostov-on-Don*

E-mail: boni@ipoc.rsu.ru

The purpose of this work was the development and study of a new low-cost and environmentally friendly method of one-step ("one-pot") method for the modification of isoquinoline alkaloids in subcritical water (SCR) with the aim of obtaining their phenanthrene structural analogues. The plant aporphine alkaloid boldin was studied as a model compound. It has been demonstrated that, in a subcritical water environment, the aporphine alkaloid boldin is isomerized into its phenanthrene isomer, the alkaloid secoboldin II.

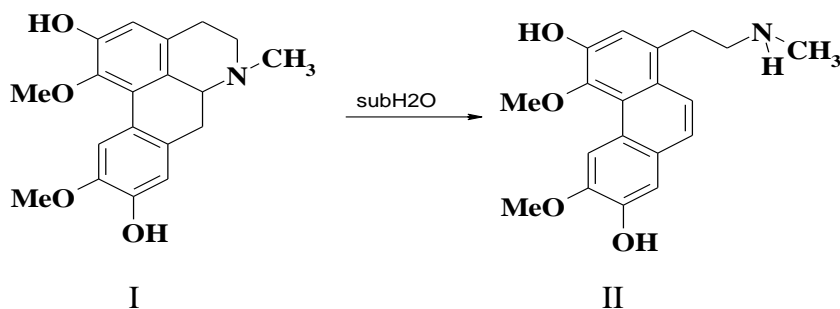


Fig.1 Formulas of the studied compounds: boldin I and secoboldin II

It is shown that changing only one process parameter (SCR temperature) allows changing the composition of products obtained using the new technology ("one-pot"). The procedure developed for the production of secoboldin in SCR requires only one stage, unlike the traditional multi-step procedure, which uses expensive and toxic organic solvents.

The proposed procedure has the potential for the future development of fast and inexpensive technologies for the production of phenanthrene alkaloids and their derivatives from aporphine alkaloids for the pharmaceutical, food and cosmetic industries.

Acknowledgments

The work was done with the financial support of the internal grant of the Southern Federal University (Project No. VNGr-07 / 2017-04)

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ Н-АЛКАНОВ С РАСТВОРЕННЫМИ В НИХ СКФ СРЕДАМИ

Габитов Ф.Р., Шакиров Н.З., Юзмухаметов Ф.Д.,

Шарафутдинов Р.А., Габитов Р.Ф.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань*

На фоне существенного истощения залежей нефтей малой и средней плотности и вязкости, в мире остро встает проблема повышения объёмов добычи нефти путем вовлечения в разработку высоковязких нефтей [1]. Доля тяжелых и высоковязких нефтей в мировой нефтедобыче достигла 25%. В Волго-Уральской нефтяной провинции сосредоточено до четверти запасов России по тяжелым и высоковязким нефтям. Большая их часть – до 80% находится на территории Республики Татарстан (РТ). Одним из препятствий, возникающих при добыче высоковязкой нефти при прокачивании её по нефтепроводам, является вязкость. Кинематическая вязкость этой нефти, в частности, в зимний период нередко достигает до 1000 мм²/с, что делает её перекачку практически невозможной. Для транспортировки нефти по нефтепроводу ее кинематическая вязкость должна быть ниже 150 мм²/с. Нефтедобывающие компании РТ для возможности перекачивания нефти по трубам из скважины до завода первичной очистки в зимний период одновременно используют два способа снижения вязкости. В нефть вводится присадка «Комплитекс» снижающая вязкость до трех раз и дополнительно нефть подогревается котельными установками. Вместе с котельными установками по трассе устанавливаются насосные станции. Из соображения устранения эффекта кавитации перед насосной станцией из нефти удаляется растворенный в ней попутный нефтяной газ. Давление прокачивания устанавливают 2,5–2,6 МПа, хотя оборудование позволяет поддерживать давление в 5-6 МПа. Так, при стоимости 1 т присадки в 1 млн. руб. и длине нефтепровода 17 км себестоимость нефти в зимний период возрастает до 50%! Известно [1], что кинематическая вязкость среднестатистической высоковязкой

нефти Волго-Уральской нефтяной провинции при пластовых условиях (P и T) на глубине 1000-2000 м составляет порядка $125 \text{ мм}^2/\text{с}$. Такое благоприятное для перекачивания нефти значение вязкости объясняется не только высокой температурой в пласте ($40\text{-}60^\circ\text{C}$), но в большей степени растворенным в нефти попутным нефтяным газом. Так расчетные по программе REFPROP [2] значения критических параметров ($T_{\text{кр}} = 205,01 \text{ К}$; $P_{\text{кр}} = 6,0425 \text{ МПа}$) для попутного нефтяного газа с составом приведенным в массовых долях: метан – 0,82672; этан – 0,077379; азот – 0,049807; пропан – 0,020751; CO_2 – 0,011696; изобутан – 0,003426; н-бутан – 0,005163 и др. свидетельствуют, что при пластовых условиях этот газ может находиться в сверхкритическом флюидном состоянии. При глубине залегания нефти 1000 м и более, давление в пласте $P \geq 10 \text{ МПа}$.

При движении нефти по стволу скважины и нефтепроводу температура и давление понижаются, что ведет к выделению из нефти растворенного попутного газа, повышению вязкости нефти и затвердеванию парафинов (высокомолекулярных алканов). В устье скважин и на внутренней поверхности труб накапливаются асфальто-парафинистые отложения препятствующие прохождению нефти.

Исследование влияния растворенного попутного газа на теплофизические и транспортные свойства высоковязкой нефти и его отдельных компонентов является важной задачей в деле повышения объемов добычи трудно извлекаемой нефти. Одним из перспективных способов комплексного измерения тепло- и температуропроводности, тепловой активности и вязкости газов, жидкостей, веществ в твердом состоянии и их растворов, в том числе, и в околокритической области состояния, является метод импульсно нагреваемого малоинерционного зонда. [3, 4].

В рамках настоящей работы получены экспериментальные значения теплопроводности н-тетракозана – представителя н-алканов и смеси н-алканов (парафин) от $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ (н-октадекан) до $\text{C}_{35}\text{H}_{72}$ (пентатриоконтан). При переходе от твердого состояния в жидкое наблюдается скачек в значениях коэффициента теплопроводности. Так, теплопроводность н-тетракозана скачкообразно

снижается от 0,41 Вт/м·К до 0,153 Вт/м·К при изменении температуры от 323,48 К до 323,73 К. В случае со смесью – парафином имеет место плавное изменение теплопроводности при фазовом переходе когда температура изменяется от 318,08 К до 325,0 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках госзадания 13.5112.2017/8.9 и РНФ соглашение 18-19-00478.

1. И.Г. Яценко, Ю.М. Полищук. Георесурсы. №1 (24). 2008. С.16-20.
2. <https://www.nist.gov/sites/default/files/documents/srd/REFPROP9.PDF>
3. Amin A Tarzimanov, Farizan R Gabitov, Farid D Usemuchametov, Rinat A Sharafutdinov. High Temperatures-High Pressures, 1993. V. 25. P.67-70.
4. Габитов Ф.Р. Вестник Казанского технологического университета. 1999. №1. С.47-54

THERMO PHYSICAL PROPERTIES HIGH H-ALKANES DISSOLVED THEREIN SCF MEDIUM

Gabitov F.R., Shakirov N.C., Yuzmuhametov F.D., Sharafutdinov R.A., Gabitov R.F.
Kazan National Research Technological University, Kazan

On the background of substantial depletion of petroleum deposits of low and medium density and viscosity rises sharply in the world problem of increasing the volume of oil production by engaging in the development of high-viscosity oils [1]. The share of heavy and high-viscosity oil in the world oil production has reached 25%. In the Volga-Ural oil province is concentrated to a quarter of Russian reserves of heavy and high-viscosity oil. Most of them - up to 80% is located in the territory of the Republic of Tatarstan (RT). One of the obstacles encountered in the extraction of heavy oil when pumping it through pipelines is viscosity. Kinematic viscosity of the oil, especially in winter often comes up to 1000 mm²/s, which makes it virtually impossible pumping. by pipeline its kinematic viscosity should be less than 150 mm²/s for oil transport. RT Oil companies to be able to pump oil through pipes from wellhead to the primary treatment in winter simultaneously use two ways to reduce the viscosity of the plant. The oil is introduced additive "Komplitek" reduces viscosity up to three times, and further heated oil boiler plant. At the boiler plant installed on the track pumping station. From considerations eliminate cavitation effect to the pump station is removed from the oil dissolved therein associated gas. Pumping pressure 2.5-2.6 MPa is set, although the equipment allows to maintain the pressure of 5-6 MPa. So, at a cost of 1 ton of additives in 1 mln. Rub. and the length of 17 km of the pipeline cost of oil increases to 50% in the winter! It is known [1], that the kinematic viscosity average heavy oil Volga-Ural oil province at reservoir conditions (P and T) at a depth of 1000-2000 m is about 125 mm²/s. Such suitable for pumping oil viscosity due not only to high temperature in the reservoir (40-60⁰C), but mostly dissolved in the oil associated petroleum gas. Thus calculated by REFPROP application [2], the values of the critical parameters (T_{cr} = 205.01 K; P_{cr} = 6.0425 MPa) for the associated gas with the composition given in weight parts: methane - 0.82672; ethane - 0.077379; nitrogen - 0.049807; propane - 0.020751; CO₂ - 0.011696; isobutane - 0.003426; n-Butane - 0.005163 et al indicate that at reservoir

conditions, this gas may be in a supercritical fluid state. When the depth of oil and more than 1000 m.

When driving oil pipeline and borehole temperature and pressure are reduced, which leads to the separation of oil dissolved associated gas, oil viscosity increase and solidification of the paraffins (alkanes Macromolecular). The wellhead and the inner surface of tubes are accumulated asphalt-waxy deposits impeding the passage of oil.

Investigation of the influence of dissolved gas in the associated heat physical and transport properties of high-viscosity oil and its individual components is an important concern in improving the volume of production is difficult to extract oil. One of the promising methods of complex measurement of heat and thermal diffusivity, thermal activity and viscosity of gases, liquids, substances in the solid state and their solutions including, in the critical region and the state is the method of pulse-heated low-inertia probe [3, 4].

As part of this work were obtained experimental values of thermal conductivity of n-tetracosane - Representative n-alkanes and mixtures of n-alkanes (paraffin wax) of $C_{18}H_{38}$ (n-octadecane) to $C_{35}H_{72}$ (pentatriokontan). In the transition from solid to liquid is observed in races values of thermal conductivity. Thus, the thermal conductivity of n-tetracosane abruptly decreases from 0.41 W/mK to 0.153 W/mK when the temperature changes from 323.48 K to 323.73 K. In the case of the formula - paraffin is a smooth change in thermal conductivity at when the phase transition temperature varies from 318.08 K to 325.0 K.

The work was supported by the Ministry of Education of the Russian Federation in the framework goszadaniya 13.5112.2017 / 8.9 and RNF agreement 18-19-00478.

1. I.G. Yaschenko, Y.M. Polishchuk. Georesources. №1 (24). 2008. S.16-20.
2. <https://www.nist.gov/sites/default/files/documents/srd/REFPROP9.PDF>
3. Amin A Tarzimanov, Farizan R Gabitov, Farid D Usemuchametov, Rinat A Sharafutdinov. High Temperatures-High Pressures, 1993. V. 25. P.67-70.
4. Gabitov F.R/ Bulletin of Kazan Technological University. 1999. №1. S.47-54

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СРЕДЕ ВОДНЫХ ФЛЮИДОВ

Ю.А. Гордиенко, М.Ю. Синев, Е.А. Пономарева

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
ул. Косыгина, 4, Москва 119991, Россия*

e-mail: yuagordienko@gmail.com

В достижении оптимального сочетания свойств гетерогенных катализаторов ключевыми факторами являются как обеспечение нужного состава композита (химического, фазового), так и его тонкая "настройка": размеры частиц компонентов, их взаимное расположение и морфологические особенности системы на разных уровнях (от атомного до макроскопического).

Например, для смешанных оксидных систем, используемых в качестве перспективных катализаторов окислительной конденсации метана, отмечается высокая структурная чувствительность (зависимость каталитических свойств от фазового состава и морфологических особенностей присутствующих в них компонентов) и, следовательно, метода их получения. Такие системы не должны обладать высокой удельной поверхностью, но при этом должны иметь определенный химический и фазовый состав, а также оптимальную морфологию. Добиться сочетания этих характеристик при термическом синтезе затруднительно из-за неконтролируемого взаимодействия между носителем и нанесёнными компонентами.

Обработка при гораздо более низкой температуре в среде водного флюида при температурах ниже и выше критической точки даёт уникальные возможности направления синтеза нанесенной активной фазы в сторону образования целевых соединений без вовлечения в химический процесс материала носителя и направленного получения оптимальных структур.

Одной из особенностей проведения эксперимента в водном флюиде является сложная динамика массопереноса. Многие процессы в среде суб- и сверхкритических водных флюидов по ряду причин зачастую ведут в аппаратах (реакторах) периодического типа. При этом в реакционном аппарате могут

возникать градиенты температуры. При достижении величин параметров состояния в области фазовых переходов, наличие градиента температуры может приводить к появлению фазы жидкой воды в тех зонах реакционного объема, где это не предполагалось при планировании эксперимента. В зависимости от существа исследуемого объекта и от того, в какой фазе процесса образуется жидкость, её появление может приводить к нарушениям запланированного хода опыта. Они, в свою очередь, могут вызывать неконтролируемые искажения результатов эксперимента, либо появление эффектов, объяснение которых без учета динамики возникновения/исчезновения жидкой фазы и особенностей её переноса в системе может исказить реальную картину процесса.

Примером такого рода является проведение синтеза определенных оксидных соединений или фаз обработкой твердых предшественников в среде водного флюида. Такая обработка может вестись как жидкой водой или водяным паром ниже критической точки, так и водным флюидом различной плотности выше критической температуры. Результат – кинетика процесса, свойства синтезируемого продукта – могут сильно зависеть от фазового состояния воды при обработке.

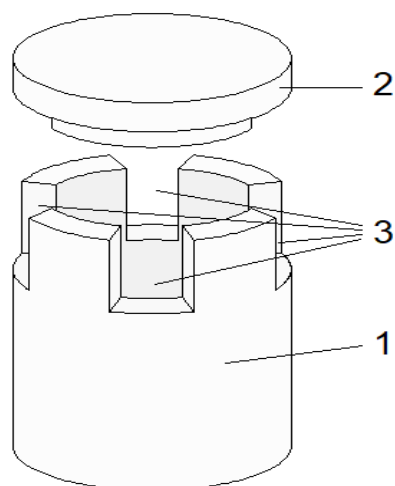


Рис. 1. Дополнительный внутренний контейнер для обработки твердого образца водным флюидом: 1 – корпус контейнера; 2 – крышка; 3 – окна для обеспечения проникновения флюидной фазы (паровой или СК).

Предположим, что задача состоит в проведении обработки твердого образца докритическим водяным паром или сверхкритическим (СК) водным флюидом, т.е. контакт образца с фазой жидкой воды должен быть исключён.

Был проведен модельный эксперимент в автоклаве марки СК-500 (поставщик – ЗАО "ШАГ", Москва, Россия; внутренний объём 100 мл) работающий по второй схеме, т.е. с обогревом только боковой стенки. Твёрдый образец корунда помещался в дополнительный контейнер на

подставке, вода заливалась во внешний объем автоклава. После этого производился нагрев до 300°C. После охлаждения системы в контейнере было обнаружено значительное количество воды, в которую оказался полностью погружённым твёрдый образец. Скорее всего из-за разности температур между боковой поверхностью и относительно холодной крышкой создались условия для конденсации воды на крышке автоклава и отрыва её капель или стекания вниз.

Таким образом, образец проходил обработку не паровой или СК фазой, а жидкой водой.

В описанном случае относительно простым выходом из положения может оказаться использование негерметичного внутреннего контейнера с крышкой, предотвращающей попадание конденсата с элементов конструкции автоклава внутрь контейнера с образцом. Пример такого контейнера приведен на Рис. 1. Эксперименты показали, что его использование исключает попадание жидкости на образец, т.е. при температуре ниже критической точки воды происходит его термопаровая обработка, как это и предполагается планом эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 18-29-06055 мк.

EXPERIMENTAL TRICK AT STUDYING THE CHEMICAL PROCESSES IN WATER FLUIDS

Yu.A. Gordienko, M.Yu. Sinev, E.A. Ponomareva

N.N. Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences,

Kosygina st., 4, 119991 Moscow, Russia

e-mail: yuagordienko@gmail.com

In achieving the optimal combination of the properties of a catalyst, both the ensuring of the desired composition of catalytic material (chemical, phase) and its fine “tuning”, i.e. particle sizes of the components, their relative position and morphological features of the system at different levels (from atomic to macroscopic), are the key factors.

For example, high structural sensitivity, which is a dependence of the catalytic properties on the phase composition and morphological features of the components of the catalyst which in its turn governed by the preparation technique, is a characteristic of the mixed oxide systems used as promising catalysts for the oxidative coupling of methane. Such systems should not have a high specific surface, but they should have a certain chemical and phase composition, as well as an optimal morphology. To achieve a combination of these characteristics at thermal synthesis is difficult because of the uncontrolled interaction between the carrier and the applied components.

Treatment of catalyst precursors at relatively mild conditions: in an aqueous fluid medium at temperatures below and above the critical point of water gives unique opportunity to direct the transformation of the deposited active phase precursor towards the formation of the target compound without involving the support material into this chemical transformation as well as to manage the structure of the supported compound.

One of the features of the experiment in aqueous fluid is the complex mass transfer. For a number of reasons many processes under conditions of sub- and supercritical water treatment are often carried out in batch reactors. This implies a low-temperature step when some raw materials, reagents, and liquid water are loaded into the reactor possibly followed by creating an additional atmosphere (inert or, on

the contrary, reactionary) and subsequent heating to temperatures at which the chemical process is expected.

In this case, temperature gradients may occur in the reactor. When the condition parameters of phase transformations are reached, the presence of a temperature gradient can lead to the appearance of liquid water in those zones of the reaction volume where it was not anticipated when planning the experiment. Depending on the nature of the object under study and on which stage of the process a liquid is formed, it can cause disturbance of the planned course of experience. As a result, uncontrollable distortions of the experimental data may take place or the appeared effects, explanation of which without taking into account the dynamics of the appearance/disappearance of the liquid phase and the characteristics of its transfer in the system, can distort the actual picture of the process.

As an example, the synthesis of certain oxide compounds or phases by treatment of solid precursors in aqueous fluid can be considered. The treatment can be carried out either by liquid water or steam below the critical point, or by supercritical water of different density. Therefore, the kinetics of the process and the

properties of the synthesized product can strongly depend on the phase state of the water during processing.

In this work, we considered a case in which a solid sample is treated by subcritical steam or supercritical (SC) water, i.e. the contact of the sample with the liquid water phase should be excluded.

A model experiment was carried out in a 100 ml SK-500 autoclave (SCHAG, Russia) operating under the second scheme, i.e. when only the side wall are heated by a furnace. A solid sample of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ was placed in an additional inner container located in the middle of the reactor on a special stand; water was added into the outer

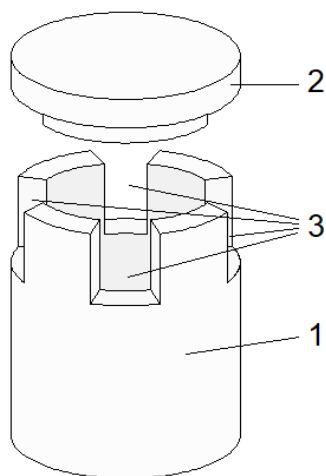


Fig. 1. Additional inside container for a solid sample treatment by water fluid:

- 1 – body of container;
- 2 – cover;
- 3 – holes for the fluid phase (subcritical or supercritical water) penetration.

volume of the autoclave. Then the autoclave was heated to 300°C. After cooling the system, a significant amount of water was found in the container and the solid sample was completely immersed in it. It is likely that due to the temperature difference between the heated wall and the relatively cold cover conditions for water condensation on the autoclave cover were created

In the absence of the container with a sample in the autoclave, a continuous cyclic process of evaporation-condensation of water would take place: re-condensation of water, i.e. a liquid phase formation, happens on the cold horizontal surface of the cover followed by the drop detachment or its runoff, for example, down the well for a thermocouple. In the presence of the sample container liquid water dropped the inside it. Thus, the sample was treated not by steam or SC phase, but by liquid water.

In the described case, a relatively simple solution of the problem can be proposed, namely, to use a leaky inner container with a lid that prevents steam condensate formed on the elements of the autoclave to get inside the container with the sample. A scheme of such a container is shown in Fig. 1. Experiments using this construction showed that, in this case, the sample is protected from the contact with liquid water, i.e. at a temperature below the critical point of water, hydrotreatment of the sample takes place, as it was planned in the experiment.

This work was financially supported by RFFI (project No. 18-29-06055 mk).

**НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ АЭРОГЕЛЕЙ БИМЕДИЦИНСКОГО
НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ И ХИТОЗАНА**

Горшкова Н.А.¹, Бровко О.С.¹, Боголицын К.Г.^{1,2}, Паламарчук И.А.¹,

Ивахнов А.Д.^{1,2}, Чухчин Д.Г.², Богданович Н.И.²

¹*Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н.П. Лаверова РАН, г. Архангельск*

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

nat.gorshkova@mail.ru

Создание экологически чистых биоматериалов с полезными свойствами является одной из ключевых задач современной науки. Актуальность и необходимость разработки таких материалов обусловлена существующим высоким спросом на полимерные материалы для различных сфер деятельности, прежде всего, биомедицины. К современным материалам биомедицинского назначения предъявляют ряд строгих требований по уровню их безвредности, такие как нетоксичность, биосовместимость и биоразлагаемость. Органические аэрогели на основе природных полисахаридов, как правило, обладают всеми вышеперечисленными свойствами, к тому же, в отличие от неорганических аэрогелей, они менее рыхлые и менее хрупкие, не разрушаются до порошкообразного состояния при деформации. Благодаря большой площади удельной поверхности, высокой пористости и возможности регулирования структуры, полисахаридные аэрогели имеют высокий потенциал для использования в качестве носителей лекарственных веществ. Кроме того, изменяя природу полимеров, из которых выстраивается структурная матрица аэрогеля, путем добавления различных функциональных групп, можно изменять селективность аэрогеля для адсорбции различных веществ.

Таким образом, целью настоящей работы является направленный синтез материалов аэрогельного типа на основе интерполиэлектролитного комплекса альгинат натрия – хитозан (ИПЭК АЛNa-ХТ) и изучение возможности

использования полученных аэрогелей в качестве носителей лекарственных веществ.

Для создания аэрогельных материалов в качестве прекурсоров в данной работе выбраны природные ионогенные полисахариды АЛNa и ХТ. Выбор обусловлен тем, что они не проявляют побочных токсических эффектов при контакте с живым организмом, являются биосовместимыми и обладают собственной физиологической активностью. Благодаря наличию противоположно заряженных ионогенных групп АЛNa и ХТ вступают в интерполиэлектролитную реакцию, что позволяет исключить использование сшивающих агентов и обеспечивает полную биodeградируемость и безопасность для человека [1,2].

В результате проведенных исследований изучены особенности формирования мезопористых органических аэрогельных материалов на основе интерполимерного комплекса альгинат натрия - хитозан. Полученный на основе ИПЭК АЛNa–ХТ аэрогель представляет собой высокопористый волокнистый материал белого цвета, сохранивший морфологию исходного ИПЭК. В результате сушки наблюдается незначительная усадка аэрогеля. Максимальная площадь удельной поверхности аэрогелей достигает 260 м²/г, средний диаметр пор - 16 нм. Показана возможность использования полученных аэрогелей для создания раневых повязок с включением синтетического лекарственного вещества (антибиотик левомецетин). Медленное высвобождение лекарственного вещества (70 % в течение 5 ч) из матрицы аэрогеля обеспечивает пролонгированное и безопасное поступление лекарства к раневой поверхности.

Исследования проведены в ходе выполнения государственного задания ФГБУН ФИЦКИА РАН ФНИ 2018-2020 г. «Физико-химические, генетические и морфологические основы адаптации растительных объектов в условиях изменяющегося климата высоких широт» (№ АААА-А18-118012390231-9) с использованием оборудования ЦКП НО "Арктика" (САФУ) и ЦКП КТ РФ-Арктика (ФГБУН ФИЦКИА РАН).

Список литературы

1. O.S. Brovko, I.A. Palamarchuk, T. A. Boitsova, K. G. Bogolitsyn, N. A. Valchuk, D. G. Chukhchin Influence of the conformation of biopolyelectrolytes on the morphological structure of their interpolymer complexes // *Macromolecular Research*. 2015 Vol. 23, №. 11. P. 1059-1067.
2. O. Brovko, I. Palamarchuk, N. Valchuk, K. Bogolitsyn, D. Chukhchin, T. Boitsova Gels of sodium alginate-chitosan interpolyelectrolyte complexes // *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2017. Vol. 91. №. 8. P. 1580-1585.

DIRECTED SYNTHESIS OF AEROGELS BASED ON SODIUM ALGINATE AND CHITOSAN FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

Gorshkova N.A.¹, Brovko O.S.¹, Bogolitsyn K.G.^{1,2}, Palamarchuk I.A.¹,

Ivakhnov A.D.^{1,2} Chukhchin D.G.², Bogdanovich N.I.²

¹*N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research, Arkhangelsk*

²*Northern (Arctic) Federal University Named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk*

nat.gorshkova@mail.ru

Creating environmentally friendly biomaterials with useful properties is one of the key tasks of modern science. The urgency and the need to develop such materials are due to the existing high demand for polymeric materials for various fields of activity, primarily biomedicine. Modern biomedical materials have a number of stringent requirements for their safety, such as non-toxicity, biocompatibility and biodegradability. Organic aerogels based on natural polysaccharides, as a rule, have all of the above properties, moreover, unlike inorganic aerogels, they are less friable and less fragile, they do not collapse to a powdery state during deformation. Due to the large specific surface area, high porosity and ability to control the structure, polysaccharide aerogels have a high potential for use as carriers of medicinal substances. In addition, by changing the nature of the polymers from which the structural matrix of the aerogel is made, by adding different functional groups, it is possible to change the selectivity of the aerogel to adsorb various substances.

Thus, the purpose of this work is the directed synthesis of aerogel materials based on the sodium alginate – chitosan interpolyelectrolyte complex (IPEC ALNa-CT) and to study the possibility of using the resulting aerogels as carriers for drug delivery.

For the creation of aerogel materials, natural ionic polysaccharides ALNa and CT are chosen as precursors in this work. The choice is due to the fact that they do not exhibit toxic side effects when in contact with a living organism, are biocompatible and have their own physiological activity. Due to the presence of oppositely charged ionic groups ALNa and CT, they interpolyelectrolyte react, which

eliminates the use of cross-linking agents and ensures complete biodegradability and safety for humans [1,2].

As a result of the research conducted, the features of the formation of mesoporous organic aerogel materials based on the sodium alginate – chitosan interpolymer complex were studied. The aerogel obtained on the basis of IPEC ALNa – CT is a highly porous white fibrous material that retains the morphology of the original IPEC. As a result of drying, a slight aerogel shrinkage is observed. The maximum specific surface area of aerogels was $260 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and the average pore size was 16 nm. The possibility of using the obtained aerogel to create wound dressings with the inclusion of a synthetic medicinal substance (antibiotic levomycetin) was shown. Slow release of the drug substance (70% within 5 hours) from the aerogel matrix provides a prolonged and safe delivery of the drug to the wound surface.

This research was funded from the project agreement № AAAA-A18-118012390231-9 “Physic-chemical, genetic and morphological bases of the plant objects adaptation under the conditions of the changing climate of high latitudes” We used the equipment CCU SE “Arctic” (Northern (Arctic) Federal University) and the equipment of CCU SE CT RF-Arctic (N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research).

References

1. O.S. Brovko, I.A. Palamarchuk, T. A. Boitsova, K. G. Bogolitsyn, N. A. Valchuk, D. G. Chukhchin Influence of the conformation of biopolyelectrolytes on the morphological structure of their interpolymer complexes // Macromolecular Research. 2015 Vol. 23, №. 11. P. 1059-1067.
2. O. Brovko, I. Palamarchuk, N. Valchuk, K. Bogolitsyn, D. Chukhchin, T. Boitsova Gels of sodium alginate-chitosan interpolyelectrolyte complexes // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2017. Vol. 91. №. 8. P. 1580-1585.

**СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ
ТЕРПЕНТИННОГО МАСЛА СЕМЯН УКРОПА
(PEUCEDANUM GRAVEOLENS)**

А.Д.Ивахнов, Т.Э.Скребец

*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В.Ломоносова
ivahnov-tema@yandex.ru*

Масло семян укропа находит различное и широкое применение в народной медицине, являясь важным инструментом регулирования водного баланса организма. Эфирные масла семян укропа усиливают моторику пищеварительного тракта, стабилизируют обмен веществ в организме. Основными активными компонентами масла укропа являются такие терпены как карвон и лимонен, а также дигидрокарвон [1]. Альтернативой гидродистилляции при получении терпентинного масла укропа может являться сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ) терпенов диоксидом углерода [2].

Целью работы являлось изучение возможности СКФЭ терпенов из семян укропа огородного и определение оптимальных её условий.

В качестве объекта исследования были выбраны семена укропа огородного (*Peucedanum graveolens*), выращенного в Приморском районе Архангельской области. Влажность образца составила 8%. Фракция 2,0 – 0,2 мм, составляющая 80% от размолотого образца. Содержание эфирного масла составило 4,3% от а.с.в..

Эфирное масло содержало 53% D – лимонена и 41% карвона, также присутствовали α – филандрен, дигидрокарвон, диллэфир, β – мерцен, дигидрокарвеол и карвеол.

СКФЭ выполнена с использованием установки MV-10ASFE (Waters, США) [3].

Содержание эфирного масла в семенах укропа и экстрактах полученных методом СКФЭ определяли по методу Клевенджера.

Результаты исследования влияния температуры и давления флюида на выход экстракта и содержание в нём эфирного масла при продолжительности экстракции 40 минут приведён в таблице.

Влияние продолжительности экстракции на степень извлечения масла исследовано входе экстракции при давлении 150 атм и температуре 40 °С. Оптимальная продолжительность процесса составила 30 минут.

Таблица. Влияние условий экстракции на выход экстракта и содержание эфирного масла.

T, °C	P, атм.	Выход экстракта, %	Содержание эфирного масла в экстракте, %	Степень извлечения эфирного масла, %
Гидродистилляция		4,3	100	100
30	80	1,2	98,9	28
30	100	1,7	95,9	38
30	150	2,9	95,2	64
30	250	4,8	90	100
40	80	1,5	96,7	34
40	100	2,0	94	44
40	150	4,6	92,5	100
40	250	4,8	89,8	100
60	80	2,0	95,1	44
60	100	4,4	93,8	96
60	150	4,5	90,4	95
60	250	4,8	89,5	100

Выводы:

1. Сверхкритическая флюидная экстракция диоксидом углерода позволяет извлечь от 30 до 100% терпенов, содержащегося в укропе *Peucedanum graveolens*.
2. Оптимальными условиями экстракции являются давление 150 атм, температура 40 °С, продолжительность 30 минут, жидкостной модуль 5,4.

Исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП НО "Арктика" Северного (Арктического) федерального университета при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-44-292002 р_мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sintim H. at el. Hydrodistillation time affects dill seed essential oil yield, composition, and bioactivity. *Industrial Crops and Products*, 2015. V. 63, P. 190-196.
2. Nautiyal O., Tiwari K. Extraction of Dill Seed Oil (*Anethum sowa*) using supercritical carbon dioxide and comparison with hydrodistillation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2011. V. 50, P. 5723-5726.
3. А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец, М.В. Богданов, К.Г. Боголицын. Получение рапсового масла экстракцией сверхкритическим диоксидом углерода. *Химия растительного сырья*, 2013, №3, 137-141с.

**SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION OF TURPENTINE OIL OF
FENNEL (PEUCEDANUM GRAVEOLENS) SEEDS**

A.D. Ivakhnov, T.E. Skrebets

Northern (Arctic) Federal University named after M.V.Lomonosov

ivahnov-tema@yandex.ru

Oil of fennel seeds finds various and broad application in traditional medicine, being the important instrument of regulation of water balance of an organism. Essential oils of fennel seeds enhance motility of a digestive tract and stabilize a metabolism in an organism. The principal active components of fennel oil are terpenes such as carvone and a limonene and also dihydrocarvone [1]. Supercritical fluid extraction (SCFE) of terpenes of oil fennel by carbon dioxide can be a hydrodistillation alternative [2].

The purpose of work was studying of a possibility of terpenes from fennel seeds SCFE and definition of its optimal parameters.

Table. Influence of extraction conditions on an exit of extract and maintenance of an essential oil.

T, °C	P, at	Yield of extract, %	Maintenance of an essential oil, %	Oil extraction extent, %
Hydrodistillation		4,3	100	100
30	80	1,2	98,9	28
30	100	1,7	95,9	38
30	150	2,9	95,2	64
30	250	4,8	90	100
40	80	1,5	96,7	34
40	100	2,0	94	44
40	150	4,6	92,5	100
40	250	4,8	89,8	100
60	80	2,0	95,1	44
60	100	4,4	93,8	96
60	150	4,5	90,4	95
60	250	4,8	89,5	100

Seeds of garden fennel (*Peucedanum graveolens*) which is grown up in Primorsky district of the Arkhangelsk region were chosen as the object of a research. The humidity was 8%, fraction 2.0 – 0.2 mm makes of 80% of the ground exemplar, the maintenance of an essential oil was 4.3%. The essential oil contained 53% of D–limonene and 41% of a carvone, also α –phellandren, dihydrocarvone, dill ester, β – myrcene, dihydrocarveol and carveol were presented.

SCFE was carried out with use of the MV-10ASFЕ installation (Waters, the USA) [3].

The maintenance of an essential oil in the seeds of fennel and extracts received by the SCFE method was determined by the Klevendzher`s method.

Results of a research of fluid temperature and pressure effects upon an yield of extract and contents an essential oil in it during 40 minutes of extraction process are given in the table.

Influence of duration of extraction on oil extraction extent is investigated with a pressure of 150 at and temperature of 40 C. The optimum duration of process was 30 minutes.

Conclusions:

1. Supercritical fluid extraction by carbon dioxide allows to take from 30 to 100% of terpenes, contained in *Peucedanum graveolens* fennel.
2. Optimal parameters of extraction are pressure of 150 at, temperature of 40 °C, duration of 30 minutes, liquid module 5,4.

This work was carried out using the equipment of CCU RO Arktika NArFU with assistance of the Russian Foundation for Basic Reseach (grant No. 18-44-292002 p_mk).

LIST OF REFERENCES

1. Sintim H. at el. Hydrodistillation time affects dill seed essential oil yield, composition, and bioactivity. *Industrial Crops and Products*, 2015. V. 63, P. 190-196.

2. Nautiyal O., Tiwari K. Extraction of Dill Seed Oil (*Anethum sowa*) using supercritical carbon dioxide and comparison with hydrodistillation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2011. V. 50, P. 5723-5726.
3. A.D. Ivakhnov, T.E. Skrebets, M.V. Bogdanov, K.G. Bogolitsyn. Receiving rape-seed oil by supercritical carbon dioxide extraction. *Chimia rastitel'nogo siria*, 2013, No. 3, 137-141.

СТ-37

ОПТИЧЕСКАЯ КОГЕРЕНТНАЯ ДИАГНОСТИКА ДИНАМИЧЕСКИХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СКФ

Исаева А.А., Исаева Е.А., Зимняков Д.А.

*Саратовский государственный технический университет имени Гагарина
Ю.А., Саратов, Россия*

isanna.1987@mail.ru

В основе современных когерентно-оптических методов диагностики случайно-неоднородных сред используется статистический анализ когерентного света, многократно рассеянного зондируемой средой. Оценка статистических параметров стохастических распределений интенсивности, формируемых в условиях многократного рассеяния (например, индекса мерцания, контраста, структурной и корреляционной функций и т.д.) дает возможность оценить особенности структуры исследуемых сред и процессы, протекающие внутри среды.

Диффузионно-волновая спектроскопия, основанная на анализе спектральных или корреляционных характеристик флуктуирующего светового поля, дает адекватную информацию о динамике релаксации двухфазных систем в результате переходов между равновесными термодинамическими состояниями¹. Использование специализированного программного обеспечения на основе метода динамического рассеяния света позволило оценить коэффициент диффузии частиц в жидкостях, распределение частиц по размерам и другие параметры многофазных смесей^{2,3}. Эффективным методом исследования нестационарного массопереноса в мезопористых системах является корреляционный анализ пространственно-временных флуктуаций рассеянного лазерного излучения. С помощью метода спекл-коррелометрии полного поля, основанного на анализе поведения структурных функций флуктуаций интенсивности спекл-модулированных полей, были установлены фундаментальные особенности, проявляющиеся при формировании ансамблей жидкокристаллических доменов в ЖК-полимерных композитах при УФ-индуцированной полимеризации исследуемых смесей ЖК-преполимер⁴.

В работе предложен алгоритм анализа корреляционных и статистических параметров излучения, рассеянного дисперсной структурированной средой с меняющимися во времени оптическими свойствами. В качестве таких модельных систем могут быть рассмотрены СКФ-синтезируемые пористые структуры, в процессе эволюции которых происходит изменение формы и размеров структурных элементов, приводящие к изменению транспортных параметров среды и рефлектометрических свойств.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00584 в части разработки алгоритмов обработки данных и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-06024 в части подготовки образцов и проведения эксперимента.

- [1] Zimnyakov D.A., Chekmasov S.P., Ushakova O.V., Isaeva E.A., Bagratashvili V.N., and Yermolenko S.B., “Laser speckle probes of relaxation dynamics in soft porous media saturated by near-critical fluids,” *Applied Optics* 53 (10), B12-B21 (2014).
- [2] Cadogan S.P., Hahn C.J., Rausch M.H., Fröba A.P., “Study on the applicability of dynamic light scattering (DLS) to microemulsions including supercritical carbon dioxide-swollen micelles”, *J. Colloid Interface Sci.*, 499, 202-208 (2017).
- [3] Koga T., Zhou S., and Chu B., “Dynamic light-scattering study of self-assembly of diblock copolymers in supercritical carbon dioxide”, *Applied Optics*, 40(24), 4170-4178 (2001).
- [4] Zimnyakov D.A., Isaeva A.A., Isaeva E.A., Ushakova O.V., Chekmasov S.P., Yuvchenko S.A., “Analysis of the scatter growth in dispersive media with the use of dynamic light scattering,” *Applied Optics*, 51(10), C62-C69 (2012).

**COHERENCE-DOMAIN DIAGNOSTICS OF DYNAMIC DISPERSIVE
SYSTEMS SYNTHESIZED USING SUPERCRITICAL FLUIDS**

Isaeva A.A., Isaeva E.A., Zimnyakov D.A.

Yury Gagarin State Technical University of Saratov, Russian Federation

Isanna.1987@mail.ru

Modern coherence-domain techniques of random media diagnostics are based on the statistical analysis of coherent light multiple scattered by a probed medium. The estimation of the statistical parameters of stochastic distributions of the light intensity occurring due to multiple scattering (such as the oscillation index, or the contrast, or the structure function, or the correlation function, etc.) gives the possibility to characterize the structural features of examined media and the processes inside the medium.

The diffusing-wave spectroscopy based on the analysis of the spectral or correlation characteristics of fluctuating light field provides an adequate information about the relaxation of two-phase systems in the course of transition between equilibrium thermodynamic states¹. Use of a specially designed software in the dynamic light scattering techniques allowed for the estimations of the diffusion coefficient of particles in liquids, recovery of the particle size distributions, and other parameters of multi-phase systems^{2,3}. The efficient technique for study of the non-stationary mass transfer in mesoporous systems is based on the correlation analysis of spatial-temporal fluctuations of scattered laser light. The fundamental features occurring in the course of formation of the ensembles of liquid-crystal (LC) domains in LC-polymer composites under UV-cured polymerization of LC-monomer mixtures were established using the full-field speckle correlometry based on analysis of the structure functions of speckle-modulated light fields⁴.

In this work we consider the algorithm of analysis of the statistical and correlation parameters of radiation scattered by a dispersed structured medium with the time-dependent optical properties. Porous structures synthesized using supercritical fluidic technologies can be considered as such time-varying media, in whose the structure-forming elements change their sizes and shapes. These changes

manifest themselves in the varying optical transport parameters and reflectometric properties of the medium.

Acknowledgements: The reported study was funded by RFBR according to the research project № 18-32-00584 (relating development of the data processing algorithms) and by RFBR according to the research project № 18-29-06024 (relating sample preparation and conducting an experiment).

- [1] Zimnyakov D.A., Chekmasov S.P., Ushakova O.V., Isaeva E.A., Bagratashvili V.N., and Yermolenko S.B., “Laser speckle probes of relaxation dynamics in soft porous media saturated by near-critical fluids,” *Applied Optics* 53 (10), B12-B21 (2014).
- [2] Cadogan S.P., Hahn C.J., Rausch M.H., Fröba A.P., “Study on the applicability of dynamic light scattering (DLS) to microemulsions including supercritical carbon dioxide-swollen micelles”, *J. Colloid Interface Sci.*, 499, 202-208 (2017).
- [3] Koga T., Zhou S., and Chu B., “Dynamic light-scattering study of self-assembly of diblock copolymers in supercritical carbon dioxide”, *Applied Optics*, 40(24), 4170-4178 (2001).
- [4] Zimnyakov D.A., Isaeva A.A., Isaeva E.A., Ushakova O.V., Chekmasov S.P., Yuvchenko S.A., “Analysis of the scatter growth in dispersive media with the use of dynamic light scattering,” *Applied Optics*, 51(10), C62-C69 (2012).

МОРФОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НЕСТАЦИОНАРНЫХ СКФ МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМ

Исаева Е.А., Исаева А.А., Зимняков Д.А.

*Саратовский государственный технический университет имени Гагарина
Ю.А. ул. Политехническая, 77, г. Саратов, 410054, Российская Федерация
27isaevaea@mail.ru*

Многофазные структурированные системы находят широкое применение в различных областях промышленности и биомедицины. Пористые полимерные структуры широко применяются в качестве функциональных мембран, обеспечивающих необходимую фазовую проницаемость жидких или газовых компонент [1-2], в качестве трехмерных матриц для задач тканевой инженерии [3].

Особо актуальным направлением в современных сверхкритических исследованиях является развитие методов анализа функциональных, структурных и транспортных свойств пористых многофазных структур в процессе их синтеза с использованием сверхкритических и окологкритических технологий.

Оптические свойства пористых многофазных систем определяются структурными параметрами: пористостью, дисперсностью пор, формой пор и их плотностью распределения. Анализ рассеянного многофазной системой лазерного излучения позволяет получить информацию о структурной топологии объекта (концентрации и форме неоднородностей, особенностях организации структуры и ее динамической эволюции) и определить функциональные свойства.

Метод лазерной спекл-коррелометрии полного поля, позволяет анализировать динамику и кинетику структурной эволюции дисперсных систем на масштабах порядка длины волны зондирующего излучения. В настоящее время показано, что характерное время корреляции флуктуаций интенсивности в регистрируемом сигнале является информативным параметром описания

оптических структурных трансформаций двухфазных систем в условиях в условиях изменения температуры системы [4].

В данной работе представлены результаты анализа статистических и корреляционных свойств стохастических интерференционных полей, формируемых модельными средами с изменяющимися оптическими свойствами, и транспортных параметров исследуемых сред в процессе массопереноса составляющей среды и структурных трансформаций рассеивающих компонент матрицы пенистой структуры. В качестве модельных сред с изменяющимися оптическими и структурными свойствами рассмотрены двухфазная система (Gellet Foam regular) в процессе ее старения. В работе представлены результаты анализа поведения времени корреляции флуктуации интенсивности рассеянного излучения на длительных временных масштабах в процессе перехода от «влажной» к «сухой» пене. Также рассмотрено влияние испарения жидкой компоненты системы и ее стекание по каналам Плато на скорость изменения корреляционных и статистических параметров флуктуации интенсивности рассеянного модельными системами поля.

Данная задача является актуальной для развития физических основ и создания новых подходов когерентно-оптической рефлектометрии для диагностики соотношения объемных долей фазовых составляющих пористых структур и динамики поведения локальных нестабильностей в процессе эволюции пеноподобной структуры.

Подобные исследования имеют большой потенциал для расширения применения существующих сверхкритических технологий в различных областях промышленности и науки. Особенно важно развитие бесконтактного когерентно-оптического метода анализа структурных параметров пористых структур в процессе их синтеза, в том числе с использованием СКФ-технологий, для задач клеточной инженерии.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00584 в части разработки алгоритмов обработки

данных и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-06024 в части подготовки образцов и проведения эксперимента.

1. N. Li, Y. Fu, Q. Lu and C. Xiao. Microstructure and Performance of a Porous Polymer Membrane with a Copper Nano-Layer Using Vapor-Induced Phase Separation Combined with Magnetron Sputtering // *Polymers*. 2017. 9. pp. 524-527.

2. Y. Chen, Y. Zhang, J. Liu. Preparation and antibacterial property of polyethersulfone ultrafiltration hybrid membrane containing halloysite nanotubes loaded with copper ions // *Chem. Eng. J.* 2012. 210. pp. 298–308.

3. V. R. Hokmabad, S. Davaran, A. Ramazani, R. Salehi. Design and fabrication of porous biodegradable scaffolds: a strategy for tissue engineering // *J. Biomater Sci. Polym.* 2017. 28 (16). pp. 1797-1825.

4. E.A. Isaeva, A.A. Isaeva, L.V. Samoilov, D.A. Zimnyakov. Full-field speckle correlometry of non-stationary systems with temperature-dependent scatter dynamics // *SPIE Proceedings*. 2017. 100351L: 1-6.

**MORPHOFUNCTIONAL ANALISIS OF NON-STATIONARY
SCF MULTI-PHASE SYSTEMS**

E.A. Isaeva, A.A. Isaeva, D.A. Zimnyakov

Yury Gagarin State Technical University of Saratov

Polytechnicheskaya St., 77, Saratov, 410054, Russian Federation

27isaevaeva@mail.ru

Multiphase structured systems are used in various areas of modern industry and biomedicine. Porous polymer structures are widely applied as the functional membranes providing a necessary penetrability of liquid or gaseous components [1-2], or as the three-dimensional matrices in tissue engineering [3].

One of the current trends in the modern studies of supercritical fluidic phenomena is related to the development of techniques for the analysis of functional, structural, and transport properties of porous multiphase structures in the course of their fabrication provided using supercritical and near-critical fluidic technologies.

Optical properties of porous multiphase systems are defined by their structural parameters: the porosity, the variance of the pore size distribution, and the pore shapes. Analysis of laser radiation scattered by a multiphase system allows for obtaining the information about the functional and structural properties (such as the concentration and shape of the inhomogeneities, features of the structure organization and evolution) of the probed object.

The method of laser full-field speckle correlometry gives the possibility for the analysis of the kinetics of the dispersive system evolution at the spatial scale of the order of the wavelength of probe light. For example, the correlation time of intensity fluctuations in the detected optical signal is the informative parameter in the case of characterization of structural changes in two-phase systems under the varying temperature [4].

In this work, we present the results of analysis of statistical and correlation properties of stochastic interference patterns occurring due to scattering of the laser light by the model foamed media with the varying optical properties. The samples of

Gillette Foam regular were used as the model of two-phase system with the varying optical and structural properties in the course of aging. The results of analysis of the trend in behavior of the correlation time of intensity fluctuations at large time scales in the course of transition from the “wet” to “dry” state are presented. In addition, the influence of liquid component evaporation and its drainage through the Plateau channels on the statistical and correlation parameters of intensity fluctuations in the scattered laser radiation is considered.

This problem seems relevant from the viewpoint of development of the physical basis for novel approaches in the coherence-domain reflectometry in application to the diagnostics of porous structures and dynamics of the structural instabilities in the course of evolution of foamed substances obtained using supercritical fluidic technologies.

Acknowledgements: The reported study was funded by RFBR according to the research project № 18-32-00584 (relating development of the data processing algorithms) and by RFBR according to the research project № 18-29-06024 (relating sample preparation and conducting an experiment).

1. N. Li, Y. Fu, Q. Lu and C. Xiao. Microstructure and Performance of a Porous Polymer Membrane with a Copper Nano-Layer Using Vapor-Induced Phase Separation Combined with Magnetron Sputtering // *Polymers*. 2017. 9. pp. 524-527.

2. Y. Chen, Y. Zhang, J. Liu. Preparation and antibacterial property of polyethersulfone ultrafiltration hybrid membrane containing halloysite nanotubes loaded with copper ions // *Chem. Eng. J.* 2012. 210. pp. 298–308.

3. V. R. Hokmabad, S. Davaran, A. Ramazani, R. Salehi. Design and fabrication of porous biodegradable scaffolds: a strategy for tissue engineering // *J. Biomater Sci. Polym.* 2017. 28 (16). pp. 1797-1825.

4. E.A. Isaeva, A.A. Isaeva, L.V. Samoilov, D.A. Zimnyakov. Full-field speckle correlometry of non-stationary systems with temperature-dependent scatter dynamics // *SPIE Proceedings*. 2017. 100351L: 1-6.

АЛЬДОЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО АЦЕТОНА НА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

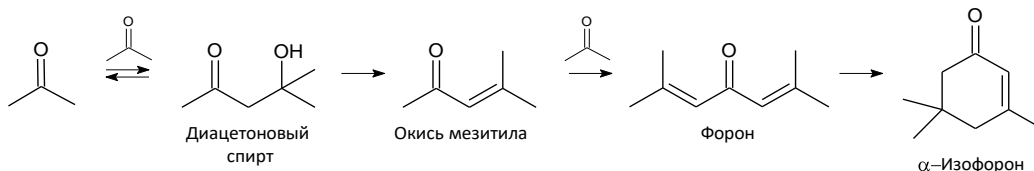
Коклин А.Е., Печникова К.С., Богдан В.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва

koklin@ioc.ac.ru

Ацетон используется не только как растворитель, но и в качестве исходного сырья для синтеза других промышленно важных растворителей: диацетонового спирта, окиси мезитила, изофорона и метилизобутилкетона. Их получение протекает через стадию альдольной конденсации ацетона. В промышленности в качестве катализаторов используют растворы щелочей и минеральных кислот. Описанные в литературе гетерогенные катализаторы альдольной конденсации ацетона характеризуются низкой стабильностью (реакцию проводили в газовой фазе), связываемой с зауглероживанием поверхности и блокированием активных центров. Целью данной работы являлось изучение альдольной конденсации ацетона в сверхкритическом состоянии.

В данной работе в качестве катализаторов были использованы станнаты кальция и магния (CaSnO_3 и MgSnO_3). Синтезированные катализаторы были охарактеризованы методами РФА, $S_{\text{БЭТ}}$, ИК, СЭМ/ПЭМ. Конденсацию ацетона проводили в диапазоне температур 250-400°C и давлений 20-125 атм. Продукты реакции были проанализированы методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.



Основными продуктами в изучаемых условиях являлись окись мезитила и изофорон. Катализатор MgSnO_3 проявляет большую активность по сравнению с

CaSnO_3 . Так при температуре $250\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 75 атм конверсия ацетона на MgSnO_3 превышает 25% , а селективность по изомерам окиси мезитила составляет более 80% . Близкое значение конверсии ацетона на CaSnO_3 достигается только при $375\text{ }^\circ\text{C}$. Проведенные исследования показали, что сверхкритическая среда благоприятно влияет на активность и стабильность работы использованных катализаторов.

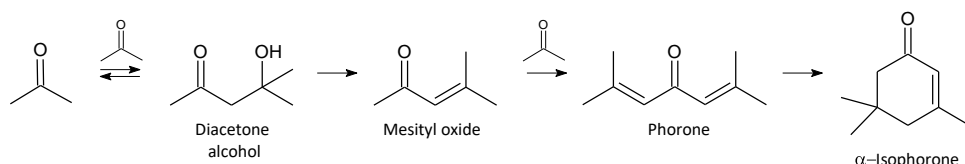
ALDOL CONDENSATION OF SUPERCRITICAL ACETONE ON HETEROGENEOUS CATALYSTS

Koklin A.E., Pechnikova E.S., Bogdan V.I.

*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow,
koklin@ioc.ac.ru*

Acetone is used not only as a solvent but also as a source for the synthesis of other industrially important solvents: diacetone alcohol, mesityl oxide, methyl isobutyl ketone and isophorone. Their preparation includes the stage of aldol condensation of acetone. In industry solutions of alkalis and mineral acids are used as catalysts. The heterogeneous catalysts for the aldol condensation of acetone described in the literature are characterized by low stability (the reaction was carried out in the gas phase), associated with surface coking and blocking of active sites. The purpose of this work was to study the aldol condensation of acetone in the supercritical state.

In this study calcium and magnesium stannates (CaSnO_3 and MgSnO_3) were used as catalysts. Synthesized catalysts were characterized by XRD, S_{BET} , IR, SEM / TEM. Acetone condensation was carried out in the temperature range of 250-400 °C and pressures of 20-125 atm. The reaction products were analyzed by gas chromatography and chromatography-mass spectrometry.



The major products under studied conditions were mesityl oxide and isophorone. The MgSnO_3 catalyst was more active than CaSnO_3 . So, the conversion of acetone on MgSnO_3 exceeded 25% with selectivity towards mesityl oxides of more than 80% at 250 °C and 75 atm. A close conversion of acetone on CaSnO_3 was achieved only at 375 °C. It was shown that the supercritical media favorably affects the activity and stability of these catalysts in acetone self-condensation.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА
УДЕРЖИВАНИЕ АНАЛИТОВ НА ПОЛЯРНЫХ НЕПОДВИЖНЫХ
ФАЗАХ В УСЛОВИЯХ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

Овчинников Д.В.¹, ¹Боголицын К.Г.¹, Ульяновский Н.В.¹,

Косяков Д.С.¹, Покровский О.И.²

¹*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
Архангельск*

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва
e-mail: ovchinniko-deni@yandex.ru*

Целью работы является исследование влияния различных параметров (температура, давление, количество соразтворителя, тип и концентрация динамических модификаторов) на характеристики СФХ-системы «неподвижная фаза – CO₂ – MeOH» методом линейного соотношения энергий сольватации (LSER). В основе этой методологии лежит уравнение, связывающее удерживание компонентов с различными видами энергетических взаимодействий:

$$\log k = c + eE + sS + aA + bB + vV + d^-D^- + d^+D^+$$

Заглавные буквы – это дескрипторы аналита, характеризующие его способность к тем или иным взаимодействиям. Здесь c – константа, связанная с геометрией колонки и сорбента, E – избыточная мольная рефракция, обусловленная вкладами π -электронов и неподеленных электронных пар атомов, S – общая полярность/поляризуемость молекулы, A и B – кислотность и основность, V – характеристический молекулярный объем Макгована ($\text{см}^3 \cdot \text{мол}^{-1}/100$), D^+ и D^- – ионные взаимодействия. Константы системы (e, s, a, b, v, d^-, d^+) получают в результате мультилинейного регрессионного анализа данных по удерживанию определенного количества аналитов с известными дескрипторами.

В ходе работы использовался ряд полярных сорбентов, широко применяющихся в СФХ: немодифицированный силикагель UPC² ВЕН, цианопропильный сорбент HSS Cyano, этилпиридиновый сорбент UPC² ВЕН 2-EP и цвиттер-ионный сорбент Nucleodur HPLC. Для данных неподвижных фаз определено удерживание 89 аналитов различных классов, склонных к тем или иным видам взаимодействий, при различных условиях, и были рассчитаны ЛЗЭС-коэффициенты.

Установлено, что ни давление, ни температура не влияют на селективность разделения в случае выбранных неподвижных фаз. С другой стороны, влияние этих параметров на удерживание в общем случае сложнопредсказуемо и зависит от типа сорбента. Увеличение давления приводит к слабому росту водородносвязных взаимодействий, за исключением цианопропильной фазы. Таким образом, давление в большей степени влияет на аналиты, неспособные к подобного рода взаимодействиям.

Увеличение температуры приводит к интенсификации ориентационных и индуцированных Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, таким образом, наибольший эффект наблюдается для неподвижных фаз, способных к таким взаимодействиям, как цианопропильный сорбент.

Увеличение количества соразтворителя в подвижной фазе ожидаемо приводит к уменьшению удерживания всех аналитов ввиду роста элюирующей силы. Соответственно, для выбранных неподвижных фаз наблюдается уменьшение всех коэффициентов, наиболее ярко выраженное для a и b , отражающих интенсивность водородносвязных взаимодействий.

Установлено, что введение добавок в первую очередь оказывает влияние на параметры, связанные с ионными взаимодействиями. При добавлении трифторуксусной кислоты коэффициент d^- становится отрицательным, а коэффициент d^+ , напротив, существенно возрастает, что свидетельствует об уменьшении удерживания соединений в анионной форме, например, кислот. Диэтиламин и ацетат аммония, напротив, приводят к увеличению коэффициента d^- , в то время как коэффициент d^+ практически не изменяется.

Введение в систему воды приводит к комплексным изменениям в механизме удерживания, влияя не только на коэффициенты d^+ и d^- , но и на коэффициенты, связанные с взаимодействиями за счет водородных связей (a , b).

Научно-исследовательская работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ № 4.3273.2017/ПЧ с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

INFLUENCE OF THE VARIOUS PARAMETERS ON THE RETENTION OF ANALITES ON POLAR STATIONARY PHASES UNDER CONDITIONS OF SUPERCRITICAL FLUID CHROMATOGRAPHY

Ovchinnikov D.V.¹, Bogolitsyn K.G.¹, Ul'yanovskii N.V.¹,

Kosyakov D.S.¹, Pokrovskiy O.I.²

¹ Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk

² Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow

ovchinniko-deni@yandex.ru

The aim of this study is to investigate the effect of various parameters (temperature, back-pressure, modifier amount, type and concentration of additive) on the characteristics of «stationary phase CO₂-MeOH» system using linear solvation energy relationship (LSER) methodology, which is based on the following equation:

$$\log k = c + eE + sS + aA + bB + vV + d^-D^- + d^+D^+$$

In this equation, capital letters represent the solute descriptors, related to particular interaction properties; *c* is the model intercept term and is dominated by the phase ratio; *E* is the excess molar refraction and models polarizability contributions from *n* and π electrons; *S* is the solute dipolarity/polarizability; *A* and *B* are the solute overall hydrogen-bond acidity and basicity; *V* is the McGowan characteristic volume in units of cm³·mol⁻¹/100; *D*⁻ represents the negative charge carried by anionic and zwitterionic species, and *D*⁺ represents the positive charge carried by cationic and zwitterionic species. The system constants (*e*, *s*, *a*, *b*, *v*, *d*⁻, *d*⁺), obtained through a multilinear regression of the retention data for a certain number of solutes with known descriptors.

During the work, a number of polar sorbents were used, which are widely used in SFC: bare silica UPC² BEH, cyanopropyl phase HSS Cyano, ethylpyridinium phase UPC² BEH 2-EP and zwitterionic sorbent Nucleodur HILIC. For a given stationary phases, retention of 89 analytes of different classes was investigated at various conditions and LSER-coefficients were calculated.

It has been established that neither pressure nor temperature affect the selectivity in the case of selected stationary phases. On the other hand, the effect of these parameters on the retention in the general case is complexly predictable and depends on the type of sorbent. Pressure rising leads to a weak increase of hydrogen bonded interactions, except for the cyanopropyl phase. Thus, pressure has a greater effect on analytes incapable of such kind of interactions.

Temperature rising leads to an intensification of orientational and induced van der Waals interactions; thus, the greatest effect is observed for stationary phases capable of such interactions as cyanopropyl sorbent.

As expected, increasing of the co-solvent amount in the mobile phase leads to a retention decrease of all analytes due to the growth of the eluting force. Accordingly, for the selected stationary phases, a decrease of all LSER-coefficients is observed, most pronounced for a and b , reflecting the intensity of hydrogen bonded interactions.

It was found out that the introduction of additives primarily affects the parameters associated with ionic interactions. When trifluoroacetic acid is added, the coefficient d^- becomes negative, and the coefficient d^+ , on the contrary, increases substantially, indicating a decrease in the retention of compounds in the anionic form, for example, acids. Introduction of diethylamine and ammonium acetate leads to an increasing of the coefficient d^- , while the coefficient d^+ remains practically unchanged.

Introduction of the water leads to complex changes in the retention mechanism, affecting not only the coefficients d^+ and d^- but also the coefficients associated with interactions due to hydrogen bonds (a , b).

Research work was carried out in the framework of the state order of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the field of scientific activity № 4.3273.2017/ПЧ. The work was performed in the Arktika Core Facility Center of the Northern (Arctic) Federal University under support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

СТ-41

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДОЙ ПЛОДОВ РАСТОРОПШИ ПЯТНИСТОЙ

Павлова Л.В.¹, Платонов И.А.¹, Новикова Е.А.¹, Никитченко Н.В.²

¹*Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева,*

²*Самарский государственный технический университет*

lora-pavlova@mail.ru

Биологически активные соединения (БАС) расторопши пятнистой (*Silybum marianum L.*), такие как силибин, силикрин, силидианин обладают гепатопротекторными свойствами, но они плохо растворимы в воде, следовательно, обладают ограниченной биодоступностью для нашего организма. Одним из методов, позволяющих преодолеть низкую растворимость и проницаемость лекарственного вещества через биологические мембраны, является получение экстрактов в среде субкритической воды, в результате чего происходит образование микро- и наноэмульсий.

Целью работы является изучение процесса формирования ультрадисперсных систем при экстракции БАС из плодов расторопши пятнистой с помощью субкритической воды, изучение их устойчивости.

В результате исследования установлено, что субкритический экстракт расторопши пятнистой стабилен только в течение суток, а в дальнейшем наблюдается тенденция к агрегации частиц. В то же время скорость агрегации данной ультрадисперсной системы мала, коллоидный раствор не претерпевает изменений в течение длительного времени, и его можно считать условно кинетически устойчивым (метастабильным). Скорость агрегации частиц уменьшается с повышением кислотности раствора. Седиментационным методом в гравитационном поле установлено, что размеры частиц находятся в диапазоне 0,7-6,2 мкм. Кроме того обнаружено, что дисперсность системы меняется в течение процесса экстракции, при этом размеры частиц уменьшаются к концу процесса экстракции, а также сужается диапазон размеров частиц.

Решение данной научной задачи может быть использовано для создания нового поколения лекарственных форм с более высокой биологической доступностью.

**PREPARATION OF ULTRADISPERSE SYSTEMS DURING EXTRACTION
OF SUB-CRITICAL WATER FROM MILK THISTLE SEEDS**

Pavlova L.V.¹, Platonov I.A.¹, Novokova E.A.¹, Nikitchenko N.V.²

¹ *Samara University,*

² *Samara State Technical University*

lora-pavlova@mail.ru

Biologically active compounds (BAC) of milk thistle seeds (*Silybum marianum* L.), such as silybin, silikristin, silydianin, have hepatoprotective properties, but they are poorly soluble in water, therefore, have limited bioavailability for our organism. One of the methods to overcome the low solubility and permeability of the BAC through biological membranes is to obtaining extracts using subcritical water, resulting in the formation of micro- and nanoemulsions.

The aim of the work is to study the process of formation of ultradisperse systems during the extraction of BAC from the milk thistle seeds using subcritical water, the study of their stability. It was established that the subcritical extract of milk thistle is stable only for a day, and thereafter there is a tendency to aggregation of particles. At the same time, the rate of aggregation of this ultrafine system is small, the colloidal solution does not undergo changes for a long time, and it can be considered conditionally kinetically stable (metastable). The rate of aggregation of particles decreases with increasing acidity of the solution. By the sedimentation method in the gravity field it was established that the particle sizes are in the range of 0.7-6.2 microns. In addition, it was found that the dispersion of the system changes during the extraction process, while the particle sizes decrease by the end of the extraction process and the range of particle sizes narrows.

The solution of this scientific problem can be used to create a new generation of dosage forms with higher bioavailability.

**СОЛЬВАТАЦИЯ МОНОМЕРНЫХ ЕДИНИЦ ЛИГНИНА В
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ.
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

Петренко В.Е.¹, Одинцова Е.Г.¹, Антипова М.Л.¹, Алексеев Е.С.², Богдан Т.В.²

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

²*Химический факультет Московского Государственного Университета им.
М.В. Ломоносова, Москва*

ver@isc-ras.ru

Лигнин – один из наиболее распространенных биополимеров в природе. Благодаря обилию активных функциональных групп в структуре и его физико-химическим свойствам, он идеально подходит по качеству исходного сырья для получения разнообразных ценных материалов. Молекулярная структура природного лигнина разветвлена, он представляет собой ароматический гетерополимер, образованный радикальной полимеризацией гваяцила, синригина, различными гидроксифенильными звеньями, связанных β -эфирными, бифенильными и гетероциклическими связями. К настоящему времени получено не так много экспериментальных данных по структуре лигнина, поскольку сильная зависимость молекулярной структуры лигнина от параметров состояния, природы и концентрации растворителей затрудняет исследование его экспериментальными методами. Кроме этого, трудности, связанные с экспериментальными исследованиями при сверхкритических условиях, делают компьютерный эксперимент приемлемым подходом к исследованию лигнина.

В работе исследовано поведение модельных молекул лигнина в водно-этанольном растворе при суб- и сверхкритических условиях с использованием классического молекулярно-динамического моделирования. В качестве модели лигнина была взята молекула 2-метокси-4-(2'-гидроксипропил)фенола, способная образовывать β -О-4 связь с другой молекулой. 2-метокси-4-(2'-гидроксипропил)фенол является одной из основных структурных единиц

хвойного лигнина и переходит в раствор в результате его деполимеризации в суб- и сверхкритических водно-этанольных смесях. В качестве растворителя были исследованы смеси вода – этанол с мольной долей этанола 0.020, 0.115, 0.285 при $T=573$ К и плотностях 0.737, 0.708 и 0.612г/см^3 соответственно (значение плотности соответствовало экспериментальному давлению 23 МПа). Для воды был взят потенциал TIP4P, для этанола – жесткая модель с параметрами из силового поля OPLSAA [1]. Молекулярно-динамическое моделирование проводили в NVT-ансамбле с использованием программного пакета Gromacs-5.0.7 [2]. Расчеты выполнялись для систем, содержащих 8 модельных единиц лигнина и до 6000 молекул растворителя (воды и этилового спирта). Время наблюдения за поведением модельных молекул лигнина и сбора данных для последующего анализа структурных и динамических свойств моделируемых систем составило до 10 нс.

В результате расчетов получены численные параметры, характеризующие распределение компонентов в объеме флюида и в сольватной оболочке растворенного вещества. Определено число водородных связей, образуемых растворенным веществом с этанолом и водой, проанализированы тенденции к предпочтительной сольватации. Исследована локальная самоагрегация этанола в среде субкритической воды. Показано, что молекулы растворенного вещества распределены в растворе и не проявляют склонности к ассоциации, что согласуется с тем известным из эксперимента фактом, что полимерная структура лигнина в субкритической водно-этанольной среде разрушается и в результате получается раствор, содержащий мономерные соединения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №18-29-06072.

Литература

1. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V.118. P. 11225.
2. Abraham M.J., D. van der Spoel, Lindahl E., Hess B. GROMACS development team, GROMACS User Manual version 5.0.7 (2015)

SOLVATION OF THE MONOMER UNITS OF LIGNIN IN SUPERCRITICAL CONDITIONS. COMPUTER SIMULATION

Petrenko V.E.¹, Odintsova E.G.¹, Antipova M.L.¹, Alekseev E.S.², Bogdan T.V.²

¹ *G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Ivanovo*

² *Chemistry Department of Moscow State University, Moscow*

vep@isc-ras.ru

Lignin is one of the most common biopolymers in nature. Due to the abundance of active functional groups in the structure and its physicochemical properties, it is ideally suited as a raw material for the production of various valuable materials. The molecular structure of natural lignin is branched, it is an aromatic heteropolymer formed by radical polymerization of guaiacil, syringyl, various hydroxyphenyl units linked by β -ether, biphenyl and heterocyclic bonds. To date, not much experimental data on the structure of lignin have been obtained, since the strong dependence of the molecular structure of lignin on the parameters of the state, nature and concentration of solvents makes it difficult to study it by experimental methods. In addition, the difficulties associated with experimental studies under supercritical conditions make a computer experiment an acceptable approach to the study of lignin.

In this work, the behavior of model lignin molecules in an aqueous ethanol solution under sub- and supercritical conditions has been studied using classical molecular dynamics simulation. A 2-methoxy-4-(2'-hydroxypropyl)phenol molecule capable of forming a β -O-4 bond with another molecule was taken as a model for lignin. 2-methoxy-4-(2'-hydroxypropyl)phenol is one of the basic structural units of coniferous lignin and goes into solution as a result of its depolymerization in sub- and supercritical water-ethanol mixtures. Water – ethanol mixtures with a mole fraction of ethanol of 0.020, 0.115, 0.285 at $T = 573$ K and densities of 0.737, 0.708 and 0.612 g / cm³, respectively (the density value corresponded to the experimental pressure of 23 MPa) were researched as a solvent. The potential of TIP4P was chosen for water, a rigid model with parameters from the OPLSAA force field [1] was taken

for ethanol. Molecular dynamics modeling was performed in the NVT ensemble using the Gromacs-5.0.7 software package [2]. Calculations were performed for systems containing 8 model units of lignin and up to 6000 solvent molecules (water and ethyl alcohol). The duration of observation of the behavior of model lignin molecules and data collection for subsequent analysis of the structural and dynamic properties of the simulated systems was up to 10 ns.

The numerical parameters characterizing the distribution of components in the fluid bulk and in the solvation shell of the solute were obtained. The number of hydrogen bonds formed by the solute with ethanol and water was determined, and tendencies toward preferred solvation were analyzed. Local self-aggregation of ethanol in a subcritical water medium was researched. It is shown that the molecules of the solute are distributed in the solution and do not tend to associate, which is consistent with the experimentally known fact that the polymer structure of lignin in the subcritical aqueous ethanol medium is destroyed and the result is a solution containing monomeric compounds.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, Grant No. 18-29-06072.

References

1. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V.118. P. 11225.
2. Abraham M.J., D. van der Spoel, Lindahl E., Hess B. GROMACS development team, GROMACS User Manual version 5.0.7 (2015)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ БИНАРНЫХ СИСТЕМ «КОМПОНЕНТ НЕФТЯНОГО ШЛАМА – ПРОПАН/БУТАН»

Хабриев И.Ш., Хайрутдинов В.Ф., Гумеров Ф.М.

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

termi0@yandex.ru

Эффективность процесса экстракции углеводородов из нефтяного шлама и содержание в экстракте нежелательных веществ, такой как сера, определяются, прежде всего, растворимостью компонентов нефтяного шлама в используемом экстрагенте. Как следствие, для оптимизации предложенных технологических решений по выделению углеводородов из нефтяных шламов, соделирования и масштабирования лабораторного процесса на коммерческий уровень необходима информация по термодинамическим и теплофизическим свойствам систем участвующих в процессе. Это и обусловило проведение исследований фазовых равновесий таких компонентов нефтяного шлама, как нафталин, сера и вода с пропан/бутановым экстрагентом.

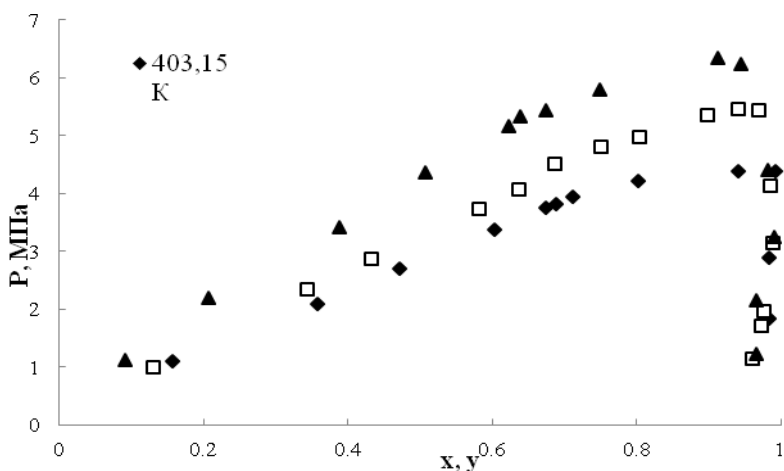


Рис.1 Фазовое равновесие бинарной системы «нафталин - пропан/бутан»

Нафталин - ароматический углеводород, входящий в состав нефтяных шламов. В результате исследования фазового равновесия системы «нафталин-пропан/бутан» (рис.1) с использованием оптической ячейки высокого давления

установлена ее принадлежность к фазовому поведению I типа (по классификации D.F.Williams).

В ходе экстракционного выделения углеводородов из нефтяного шлама сера и ее соединения в той или иной степени, определяемой режимными параметрами осуществления процесса, входят в состав выделяемого нефтепродукта.

Надежные данные по характеристикам фазового равновесия данной системы и растворимости серы в пропан/бутановом растворителе в частности, могут указать на условия минимизации этого нежелательного вещества в получаемом нефтепродукте.

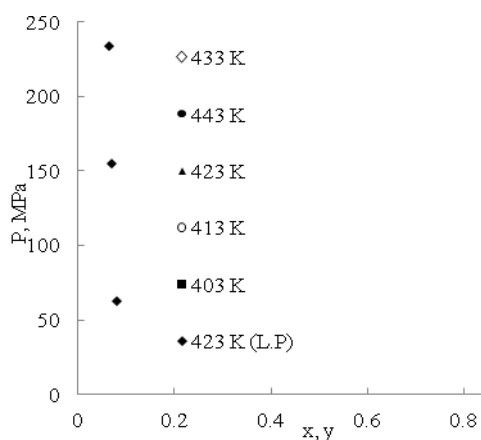


Рис. 2. Фазовое равновесие бинарной системы «сера - пропан/бутан»

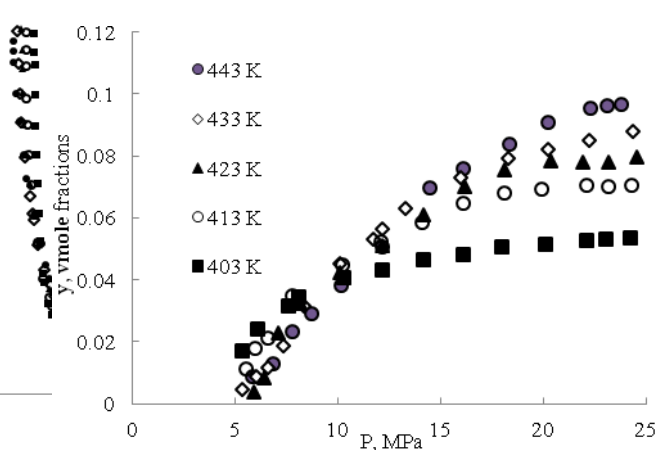


Рис. 3. Растворимость серы в сверхкритическом пропан/бутане

Фазовое поведение бинарной системы «сера-пропан/бутан» (рис. 2) можно отнести к поведению 5 типа. В этом случае в области сверхкритических параметров пропан/бутановой смеси для системы «сера-пропан/бутан» сохраняется граница раздела фаз «жидкость-пар» и существует методическая возможность исследования растворимости серы в сверхкритическом пропан/бутане. Результаты исследования растворимости серы в пропан/бутане, осуществлённого в температурном диапазоне 130-170°C, представлены на рисунке 3.

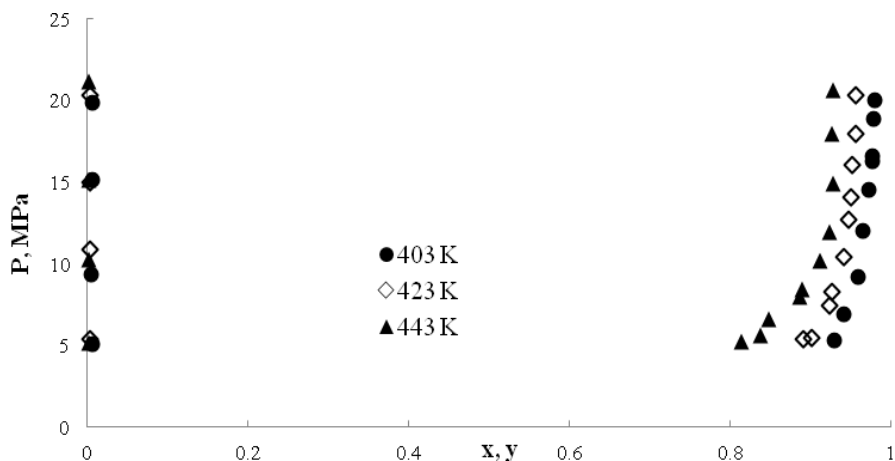


Рис. 4. Растворимость воды в сверхкритическом пропан/бутане

Фазовое поведение бинарной системы «вода-пропан/бутан» (рис. 4) можно отнести к поведению 5 типа. Исследования проводились в температурном диапазоне 130-170°C.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10029).

STUDY OF PHASE BALANCE OF BINARY SYSTEMS
“OIL SLUDGE COMPONENT - PROPAN / BUTAN”

Khabriev I.Sh., Khairutdinov V.F., Gumerov F.M.

Kazan National Research Technological University, Kazan. Russia

termi0@yandex.ru

The efficiency of the process of extraction of hydrocarbons from oil sludge and the content in the extract of undesirable substances, such as sulfur, are determined primarily by the solubility of the components of the oil sludge in the used extractant. As a result, to optimize the proposed technological solutions for the separation of hydrocarbons from oil sludge, making and scaling the laboratory process to a commercial level, information is needed on the thermodynamic and thermophysical properties of systems involved in the process. This led to the study of phase equilibria of such components of oil sludge as naphthalene, sulfur and water with a propane / butane extractant.

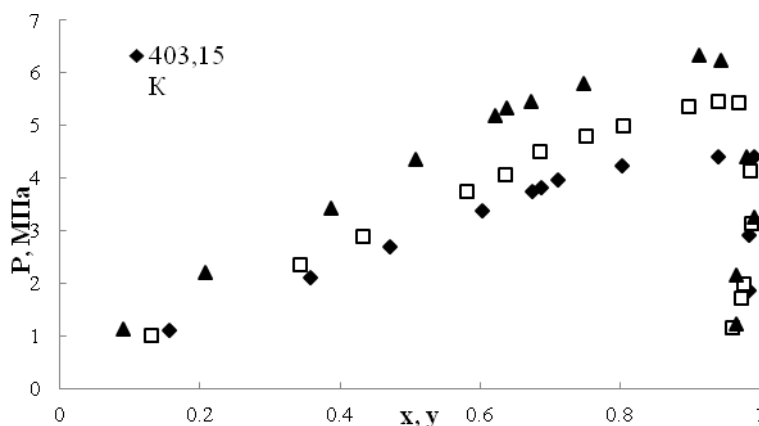


Fig. 1. Phase equilibrium of the binary system "naphthalene – propane / butane"

Naphthalene is an aromatic hydrocarbon that is part of the oil sludge. As a result of studying the phase equilibrium of the naphthalene-propane / butane system (Fig. 1) using a high-pressure optical cell, its affiliation to type I phase behavior (according to D.F. Williams classification) was established.

In the course of the extraction of hydrocarbons from oil sludge, sulfur and its compounds, to one degree or another, determined by the regime parameters of the process, are included in the composition of the recovered oil product.

Reliable data on the characteristics of the phase equilibrium of this system and the solubility of sulfur in a propane / butane solvent, in particular, can indicate the conditions for minimizing this undesirable substance in the resulting petroleum product.

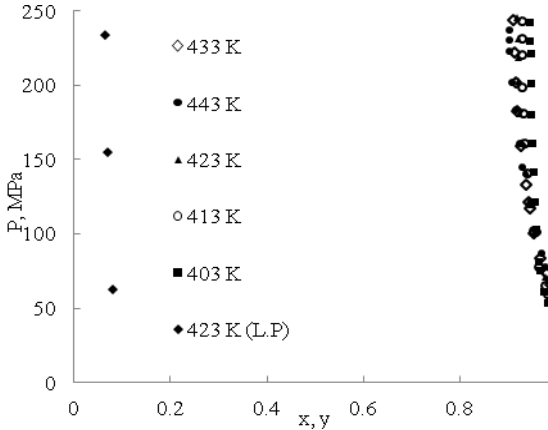


Fig. 2. Phase equilibrium of the binary system "sulfur - propane / butane"

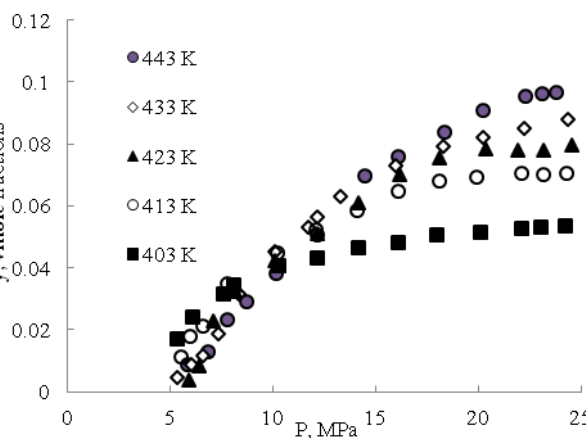


Fig. 3. Sulfur solubility in supercritical propane / butane

The phase behavior of the binary system "sulfur-propane / butane" (Fig. 2) can be attributed to the behavior of type 5. In this case, in the region of the supercritical parameters of the propane / butane mixture for the sulfur-propane / butane system, the liquid-vapor phase boundary is maintained and there is a methodical possibility to study the solubility of sulfur in supercritical propane / butane. The results of the study of the solubility of sulfur in propane / butane, carried out in the temperature range of 130-170 ° C, are presented in Figure 3.

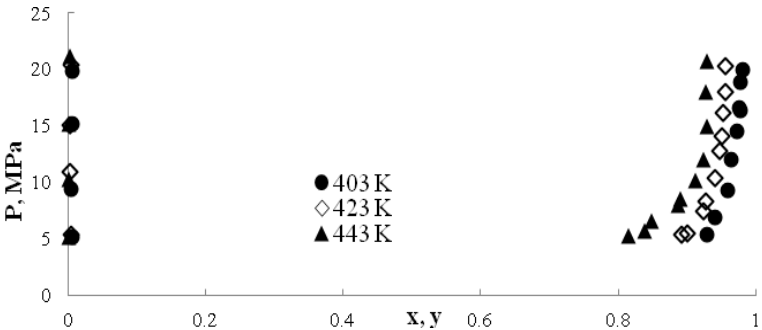


Fig. 4. Water solubility in supercritical propane/butane

The phase behavior of the water-propane / butane binary system (Fig. 4) can be attributed to type 5 behavior. Studies were conducted in the temperature range of 130-170°C.

The research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation (project No. 19-73-10029)

**МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЙЯНИЕ СВЕТА КРИТИЧЕСКИМ СО₂:
ТЕОРИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Чайкина Ю.А.

ИХФ РАН, Москва

jchaikina@yandex.ru

В 2008 г. в работе [1] были получены данные по критической опалесценции СО₂, не соответствующие ни теории Орнштейна - Цернике, ни модели диффузионного рассеяния. Авторы [1] частично описали свои результаты расчетом в модели однократного рассеяния света сферическими каплями, но были вынуждены допустить, что радиус капель при приближении к критической точке не растет, а уменьшается, что противоречит капельной модели критического состояния.

Данная работа представляет результат расчета вектора Пойнтинга для однократного малоуглового рассеяния монохроматического света на молекулах СО₂, находящегося вблизи от критической точки. Основное отличие от канонических расчетов [2] и [3] – при вычислении фаз рассеянного света в приближении оптического пути учтен локальный отклик показателя преломления флюида на критические флуктуации плотности. Такой подход представляется допустимым компромиссом в ситуации, когда приближение однократного рассеяния света критической средой не представляется достаточным, а корректный учет многократности рассеяния делает теорию слишком сложной для анализа экспериментальных данных. Использована современная техника усреднения.

Результат – угловое распределение интенсивности рассеяния – имеет «правильную» зависимость $\sim \lambda^{-2}$ от длины волны падающего излучения λ , воспроизводит продольную компоненту спекл-структуры, характерной для рассеяния света случайно-неоднородными средами, наблюдавшейся в [1], и находится в удовлетворительном количественном согласии с результатами [1].

Приближение к критической точке связано в первую очередь с ростом длины пространственных корреляций флуктуаций плотности.

Как и случае экспериментов по критическому уширению колебательных полос Ферми-диады CO₂ [4 и др.], проведенный анализ [1] не только не показывает расходимости критического значения дисперсии плотности, но и дает весьма малое ее значение.

1. Зимняков Д.А., Свиридов А.П., Коновалов А. Н., Баграташвили В.Н. . СКФ-ТП, 2008, Т.3, №3, С.30.
2. Ornstein L.S., Zernike F. Phys. ZS., 1926. Bd. 27. S.761.
3. Давыдов А.С. ЖЭТФ.1940. Т. 10. С. 263.
1. 4 Иванов Д.Ю. Критическое поведение неидеализированных систем. М.: Физматлит, 2003.
4. Аракчеев В.Г., Баграташвили В.Н., Валеев А.А., Морозов В.Б., Попов В.К. СКФ-ТП. 2010. Т .5. № 4. С. 32.

**SMALL-ANGLE LASER LIGHT SCATTERING IN CRITICAL CARBON
DIOXIDE: THEORY AND ANALYSIS OF EXPERIMENT**

Yu.A. Chaikina

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia**jchaikina@yandex.ru*

The measurement of small-angle laser light scattering in critical CO₂ performed in [1] (2008) represents us experimental data which do not fit neither Ornstein – Zernike theory [2,3] nor diffusive multiple scattering model [4]. The authors of [1] partly described their results using the model of a single light scattering in spherical droplets medium, but they were forced to assume that the droplet radius decreases as the medium approaches its critical point. This assumption contradicts the droplet model of critical state.

In this paper we calculate the Poynting vector for small-angle single scattering of monochromatic light by CO₂ molecules near the CO₂ critical point.

The main difference from traditional calculations [2,3] is that we take into account that before and after the scattering event light propagates in the randomly inhomogeneous critical medium. As critical density fluctuations result in local perturbations of refractive index, we replace geometrical path by the optical one while calculating phases of the scattered light waves. Such an approach seems to be a reasonable compromise when describing the light scattering in critical media, where the single scattering approximation does not seem sufficient [4], and the correct accounting for multiple scattering makes the theory too difficult to analyze experimental data.

As the result we get the angular distribution of the critical opalescence intensity that fit well the results of [1]. Unlike [2,3] our result reproduces the longitudinal component of the speckle: speckle image is specific for light scattering in randomly inhomogeneous media and it was observed in [1]. Our formula has proper λ^{-2} dependence on the incident light wavelength λ and is in agreement with the traditional view that approach to the critical point is related with the increase in the space correlations length and the variance of density fluctuations.

As in case of the experiments on critical broadening of the vibrational bands of the Fermi-dyad CO₂ [5, etc.], the analysis of [1] data does not show the divergence of the critical density variance, but gives its value be very small.

1. D. A. Zimnyakov, A. P. Sviridov, A. N. Konovalov, and V. N. Bagratashvili, SKF-TP, 3(3), 30 (2008).
2. Ornstein L.S., Zernike F. Phys. ZS., 27, 761 (1926).
3. Davydov A.S. JETP, 10, 263 (1940)..
4. D. Yu. Ivanov, Critical Behavior of Non-Ideal Systems (Fizmatlit, Moscow, 2003; Wiley, New York, 2008).
5. V.G.Arakcheev, V.N.Bagratashvili, A.A.Valeev, V.B.Morosov and V.K.Popov, Russian Journal of Physical Chemistry B, 4(8), 1245 (2010).

СТ-45

ПРОИЗВОДСТВО ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Ю.А.Шаповалов¹, Ф.М.Гумеров², С.А.Сошин², С.В.Мазанов²,

Р.А.Усманов², С.Т.Тулеханов¹, Г.Д.Ткачева¹

¹ДГП "Центр физико-химических методов исследования и анализа" РГП
Казахский национальный университет им. аль Фараби,

²ФГБОУ ВО "Казанский национальный исследовательский технологический
университет"

yu.shapovalov@mail.ru

В настоящее время, в мире подтвержденные запасы угля и углеводородного сырья составляют $1,963 \cdot 10^{12}$ тонн. Для сжигания этого количества сырья потребуется $5,23 \cdot 10^{12}$ тонн кислорода. Таким образом, в атмосфере будет еще не использовано 99,53% кислорода, относительно имеющегося в настоящее время ($1,066 \cdot 10^{15}$ т). Это должно вызывать оптимистические прогнозы по использованию в дальнейшем углеродной экономики. Однако, постоянное повышение содержания CO_2 в атмосфере может вызвать парниковый эффект, что существенно изменит климат на поверхности Земли.

Одним из альтернативных путей, который позволит сократить выбросы парниковых газов в атмосферу, а также решить прогнозируемую проблему нехватки нефти в ближайшем будущем, может быть создание производства биодизельного топлива (БД) из возобновляемого сырья, которое не нарушает установившийся баланс веществ в биосфере.

В настоящее время БД получают переэтерификацией масел или жиров спиртами: метанолом или этанолом в присутствии катализатора - щелочи. Реакция переэтерификации протекает при температуре от 25 до 100°C при атмосферном давлении, в среде 0,5-1,0 молярного избытка спирта в течение 6-8 часов.

Наиболее перспективным направлением производства БД, является сверхкритическая флюидная технология (СКФТ). В сверхкритических

условиях, процесс переэтерификации масел осуществляют при параметрах выше критической точки метанола или этанола. В этих условиях представляется возможным сократить этапы производства БД, время реализации процесса, уменьшая таким образом, капитальные и производственные затраты. Сверхкритическая технология позволяет исключить стадии предварительной обработки исходных реагентов, удаления мыла и воды, образующихся на завершающем этапе получения БД, а также использование катализаторов. Следует отметить, что для БД, полученного сверхкритической переэтерификацией масла, характерна высокая чистота метиловых эфиров, а также глицерина, образующегося в качестве побочного продукта.

Для реализации процесса сверхкритической переэтерификации масел была изготовлена проточная сверхкритическая установка. Производительность проточной СК установки в значительной степени определяется конструкцией проточного реактора и принципами, обеспечивающими тепловые режимы протекания процесса переэтерификации. Были проведены предварительные исследования по оптимизации физических параметров работы проточной сверхкритической установки. Процесс переэтерификации масла проводили при параметрах: температуре - 320-350 °С; давлении - 25-30 МПа; при молярном соотношении этанола к маслу - 18-12, в течение 25 мин. В этих условиях система преодолевала энергетический барьер, за пределами которого наступало увеличение в 80 раз константы скорости реакции, относительно докритических условий реализации процесса.

В этой связи, следует отметить, что согласно литературным данным кажущаяся энергия активации реакции переэтерификации в сверхкритическое состояние составляет 56 кДж/моль, тогда как в докритических условиях она равна 11,2 кДж/моль (ниже 240°С) [1]. Следует обратить внимание на то, что при высоких температурах, необходимых для эффективной переэтерификации насыщенных жирных кислот, проведение реакции с ненасыщенными жирными кислотами может сопровождаться их деструкцией.

Существенную роль на эффективность протекания реакции переэтерификации оказывает повышенное давление, оно увеличивает вероятность взаимодействия молекул масла и спирта, обеспечивая таким образом, лучший контакт реакционной смеси, тем самым повышая скорость протекания реакции.

При выполнении Программы "Зеленые" технологии на основе сверхкритических сред" было показано, что экологическая безопасность зависит от внедрения возобновляемых экологически безопасных источников энергии, к которым относится БД топливо. Для получения БД топлива была создана проточная сверхкритическая установка, которая позволяет эффективно производить переэтерификацию масел в приемлемых теплофизических параметрах. Определены наиболее перспективные сельскохозяйственные культуры, а также масло, которые можно использовать при получении БД топлива в Республике Казахстан.

Список литературы

1. He H., Sun S., Wang T., Zhu S. Transesterification kinetics of soybean oil for production of biodiesel in supercritical methanol. Journal of the American Oil Chemists' Society. 2007. 84, 399-404.

PRODUCTION OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY BIODIESEL FUEL

Yu.A.Shapovalov¹, F.M.Gumerov², S.A. Soshin², S.V. Mazanov²,

R.A. Usmanov², S.T.Tuleukhanov¹, G.D.Tkacheva¹

¹*"Center for Physical and Chemical Research and Analysis Methods" DSE "Al Farabi Kazakh National University" RSE,*

²*"Kazan National Research Technological University" FSBEI of HE*

yu.shapovalov@mail.ru

Currently, in the world, proven reserves of coal and hydrocarbon raw materials are $1.963 \cdot 10^{12}$ tons. $5.23 \cdot 10^{12}$ tons of oxygen is required to burn this amount of raw materials. Thus, 99.53% of oxygen will remain unused in the atmosphere, relative to currently available ($1.066 \cdot 10^{15}$ t). This should lead to optimistic forecasts for the future use of the carbon economy. However, a continuous increase in CO₂ in the atmosphere can cause a greenhouse effect, which will change the climate on the Earth's surface significantly.

One of the alternative ways to reduce emissions of greenhouse gases into the atmosphere, as well as to solve the predicted problem of shortage of oil in the near future, may be the creation of production of biodiesel fuel (BD) from renewable raw materials, which does not violate the established balance of substances in the biosphere.

Currently, BD is obtained by transesterification of oils or fats with alcohols: methanol or ethanol in the presence of a catalyst, alkali. The transesterification reaction proceeds at the temperature of from 25 to 100 °C at atmospheric pressure, in an environment of 0.5-1.0 molar excess of alcohol for 6-8 hours.

The most promising direction in the production of a database is the supercritical fluid technology (SCFT). Under supercritical conditions, the process of transesterification of oils is carried out at parameters above the critical point of methanol or ethanol. Under these conditions, it is possible to reduce the stages of database production, the time for the implementation of the process, thus reducing capital and operating costs. The supercritical technology makes it possible to eliminate the stages of pretreatment of the initial reagents, the removal of soap and

water, which are formed at the final stage of obtaining of BD, as well as the use of catalysts. It should be noted that BD obtained by supercritical transesterification of the oil is characterized by high purity of methyl esters, as well as glycerin, which is formed as a by-product.

A flow-through supercritical unit was manufactured to implement the process of supercritical transesterification of oils. The flow rate of SC installation is largely determined by the design of the flow reactor and the principles that ensure the thermal conditions of the transesterification process. Preliminary studies were carried out to optimize the physical parameters of the supercritical flow installation. The process of transesterification of the oil was carried out at the following parameters: temperature - 320-350 °C; pressure - 25-30 MPa; the molar ratio of ethanol to oil - 18-12, time - 25 minutes. Under these conditions, the system overcame the energy barrier, beyond which an 80-fold increase in the reaction rate constant, relative to the subcritical conditions of the process, occurred.

In this regard, it should be noted that according to the literature data, the apparent activation energy of the transesterification reaction to the supercritical state is 56 kJ/mol, whereas under subcritical conditions it is 11.2 kJ/mol (below 240 °C) [1]. Attention should be paid to the fact that at high temperatures required for the efficient transesterification of saturated fatty acids, carrying out the reaction with unsaturated fatty acids might be accompanied by their destruction.

A significant role on the efficiency of the transesterification reaction is exerted by increased pressure; it increases the likelihood of interaction between the molecules of the oil and the alcohol, thus providing the best contact of the reaction mixture, thereby increasing the rate of the reaction.

When implementing the Green Technologies based on supercritical environments, it was shown that environmental safety depends on the introduction of renewable environmentally friendly energy sources, which include BD fuel. To obtain BD fuel, a flow supercritical installation was created allowing the transesterification of oils to be effectively acceptable in terms of thermal parameters. The most promising crops were identified, as well as oil that can be used as BD fuel source in the Republic of Kazakhstan.

References

1. He H., Sun S., Wang T., Zhu S. Transesterification kinetics of soybean oil for production of biodiesel in supercritical methanol. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2007. 84, 399-4

СТ-46

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КВАЗИ-ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ВСПЕНИВАНИЯ СКФ-ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

С.А. Ювченко, Д.А. Зимняков

*Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.,
Саратов, Россия*

yuv-sergej@yandex.ru

Синтез высокопористых матриц (скаффолдов) путем вспенивания биорезорбируемых полимеров, предварительно пластифицированных с использованием сверхкритических флюидов, является одним из перспективных направлений создания новых материалов для регенеративной медицины и тканевой инженерии. Структура формируемых пористых матриц существенным образом зависит не только от физико-химических свойств исходного полимера и пластифицирующего/вспенивающего агента, но и от сценария сброса давления агента в процессе вспенивания. Предельными случаями для подобных сценариев являются квази-адиабатическое свободное расширение вспениваемого объема при быстром сбросе давления (0.01 МПа/с – 1 МПа/с) и квази-изотермическое формирование структуры пористой матрицы при постоянной температуре в сверхкритическом реакторе и малых скоростях сброса давления ($< 10^{-3}$ МПа/с). В последнем случае, помимо общей тенденции к увеличению размеров пузырей при уменьшении внешнего давления, существенное влияние на формирование структуры матрицы будут оказывать процессы во вспениваемом объеме, характерные для эволюционирующих метастабильных пен. Доминирующим процессом является газообмен между соседними пузырями в объеме и, вследствие этого, постепенное убывание числа газовых пузырей с радиусами меньше критического и устойчивый рост пузырей с радиусами больше критического. Совместное влияние увеличения размера пузырей при уменьшении давления и их дискриминации, контролируемой отношением радиуса пузыря (поры) к критическому радиусу будет определять структурные свойства формируемых при квази-изотермическом вспенивании пористых матриц. В связи с этим анализ и

моделирование эволюции структуры метастабильных жидких пен представляют определенный интерес с точки зрения разработки подходов к управлению СКФ-синтезом пористых матриц.

В работе представлены результаты моделирования и анализа самоподобного развития ансамблей газовых пузырей в метастабильных жидких пенах с использованием решения нелинейного уравнения Фоккера-Планка. Полученное автомодельное решение сравнивается с экспериментальными данными, полученными с помощью анализа изображений приповерхностных пузырей. Также полученные модельные данные сопоставлены с результатами рентгеновского томографического анализа эволюционирующих жидких пен [1]. Распределения по размерам для поверхностных и объемных газовых пузырей в модельных жидких пенах (Gillette Shaving Cream) с приемлемой точностью описываются автомодельными решениями нелинейного уравнения Фоккера-Планка для различных значений времени старения и температуры.

Установлено, что температурно-зависимое поведение масштабного коэффициента в степенной зависимости среднего радиуса пузырей от времени может быть адекватно описано с использованием уравнения Аррениуса.

Полученные модельные результаты будут использованы при интерпретации эмпирических данных по квази-изотермическому вспениванию полилактидов, пластифицируемых в атмосфере субкритического/сверхкритического диоксида углерода.

Данная работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 18-29-06024.

[1] J. Lambert, R. Mokso, I. Cantat, P. Cloetens, J.A. Glazier, F. Graner, and R. Delannay, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **104**, 248304.

MODELING OF THE QUASI-ISOTHERMAL FOAMING OF SCF-PLASTICIZED POLYMERS

S.A. Yuvchenko, D.A. Zimnyakov

Yury Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russian Federation

yuv-sergej@yandex.ru

Synthesis of highly porous matrices (scaffolds) by foaming of bioresorbable polymers, which are preliminary plasticized using supercritical fluids, is one of the prospective directions in the creation of novel materials for regenerative medicine and tissue engineering. The structure of formed porous matrices substantially depends on not only the physical-chemical properties of the used polymer and plasticizing/foaming agent, but also the scenario of the agent depressurization in the course of foaming. The extreme cases for these scenarios are the quasi-adiabatic free expansion of the foamed volume under the fast depressurization (0.01 MPa/s – 1 MPa/s) and the quasi-isothermal formation of the porous matrix structure under the constant temperature in a super-critical reactor and the slow depressurization ($<10^{-3}$ MPa/s). In the latter case, except the common trend of increase of the bubble sizes under the decrease in the external pressure, a substantial influence on formation of the matrix structure will be caused by processes in the foamed volume, which are characteristic for evolving metastable foams. The dominating process is the gas transfer between neighboring bubbles in the volume and, consequently, the gradual decay in the number of bubbles with the radii lesser than the critical value. On the contrary, it takes place the stable growth of bubbles with the sizes larger than the critical size. Joint influence of the bubble growth under the depressurization and the discrimination controlled by the ratio of the bubble (pore) radius to the critical radius will determine the structural properties of porous matrices formed under the quasi-isothermal foaming. That is why the analysis and modeling of the structure evolution for metastable liquid foams are of a certain interest from the point of view of the development of approaches to control of the supercritical fluidic synthesis of porous matrices.

In this work, we present the results of modeling and analysis of the self-similar evolution of bubble ensembles in metastable liquid foams using the solutions of the non-linear Fokker-Planck equation. The obtained self-similar solution is compared to the experimental data obtained using the image analysis of the subsurface bubbles. In addition, the modeled data are compared to the empirical results obtained using x-ray tomographic analysis of evolving liquid foams [1]. The size distributions for subsurface and bulk bubbles in the model liquid foams (Gillette Shaving Cream) are described with an appropriate accuracy by the self-similar solutions of the non-linear Fokker-Planck equation for various values of the time lapse and temperature.

It is established that the temperature-dependent behavior of the scale coefficient in the power-law dependence of the average bubble radius on the time lapse can be adequately described using the Arrhenius equation.

The obtained results of modeling will be used for interpretation of empirical data on the quasi-isothermal foaming of polylactides, which are plasticized using subcritical/supercritical carbon dioxide.

This work is supported by the RFBR grant # 18-29-06024.

[1] J. Lambert, R. Mokso, I. Cantat, P. Cloetens, J.A. Glazier, F. Graner, and R. Delannay, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **104**, 248304.

СТ-47

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ СРЕДАХ**

Л.Ю. Яруллин, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров, В.Ф. Хайрутдинов,

И.Ш. Хабриев, Т.Р. Ахметзянов, И.И. Замалиев

ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия.

yarul.lenar@gmail.com

Фенольные соединения – вещества ароматической природы, которые содержат одну или несколько гидроксильных групп - ОН, связанных с атомами углерода ароматического ядра. Часто эту группу соединений называют растительными фенолами, поскольку большая часть ароматических природных производных содержит фенольную функцию или образуется из фенольных соединений, и продуцируются эти соединения, как правило, растениями. Представленный доклад объединил в себе две работы, где объектами наших исследований были выбраны фенол и танин.

Простейшим представителем фенольных соединений является фенол, от которого они и получили свое название. Растворимость фенола в сверхкритическом диоксиде углерода хорошо изучена, что нельзя сказать про пропан – бутановую смесь. В рамках решения задач по утилизации нефтяных шламов данный растворитель представляет большой интерес. Исследования растворимости проводились статическим методом, используя оптическую ячейку. В результате были получены новые экспериментальные данные растворимости фенола в пропан - бутановой смеси и построена фазовая диаграмма.

Танины обладают дубильными свойствами и характерным вяжущим вкусом. Относятся к группе фенольных соединений растительного происхождения, содержащих большое количество групп - ОН. В отличие от фенола, растворимость танина малоизучена, но вызывает интерес в рамках экстракция растительного сырья и предварительной обработки чайного листа в сверхкритических флюидных средах. Исследования проводились

динамическим методом и, в качестве растворителя, использовался диоксид углерода.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках гранта 18-19-00478 и Министерства образования и науки в рамках госзадания 13.5112.2017/8.9.

**RESEARCH OF SOLUBILITY OF PHENOLIC CONNECTIONS IN
SUPERCRITICAL FLUID ENVIRONMENTS**

L.Yu. Yarullin, F.R. Gabitov, F.M. Gumerov, V.F. Khairutdinov,

I.Sh. Khabriev, T.R. Akhmetzyanov, I.I. Zamaliyev

*Department of General Chemical Technology. Kazan National Research
Technological University, Kazan. Russia*

yarul .lenar@gmail.com

Phenolic connections - substances of the aromatic nature which contain one or several hydroxyl groups - OH connected with atoms of carbon of an aromatic kernel. Often this group of connections is called vegetable phenols as the most part of aromatic natural derivatives contains phenolic function or it is formed of phenolic connections, and these connections, as a rule, are produced by plants. The presented report united in itself two works where phenol and tannin were chosen as objects of our researches.

The simplest representative of phenolic connections is phenol from which they also received the name. Solubility of phenol in supercritical carbon dioxide is well studied that it is impossible to tell about propane - butane mix. Within the solution of tasks of utilization of oil slimes this solvent represents a great interest. Researches of solubility were conducted by a static method, using an optical cell. New experimental data of solubility of phenol in propane - butane mix were as a result obtained and the phase chart is constructed.

Tannins possess tannic properties and the characteristic knitting taste. Treat group of the phenolic connections of a phyto genesis containing a large number of groups - OH. Unlike phenol, solubility of tannin is a little studied, but causes interest within extraction of vegetable raw materials and preliminary processing of tea raw materials in supercritical fluid environments. Researches were conducted by a dynamic method and, as solvent, carbon dioxide was used.

Work was performed with financial support of the Russian Science Foundation (RSF) within a grant 18-19-00478 and the Ministries of Education and Science within a state task 13.5112.2017/8.9.

СТ-48

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСТВОРОВ
ФЕРУЛОВОЙ И СИНАПОВОЙ КИСЛОТ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ
ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОМ ЭТАНОЛОМ И
ВОДОЙ**

Гурина Д.Л.

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

gdl@isc-ras.ru

Сверхкритическая (СК) флюидная экстракция является одним из современных методов, используемых для получения гидроксикоричных кислот и других фенольных соединений из растительного сырья. Сверхкритический CO_2 , благодаря таким свойствам, как низкая токсичность, инертность, экологическая безопасность, низкая стоимость и низкие критические параметры находит широкое применение в качестве среды в СК процессах. Так как феруловая (ФК) и синаповая (СинК) кислоты являются полярными соединениями, их растворимость в scCO_2 довольно низка, порядка 0.08×10^{-5} и 2.45×10^{-5} мольной доли при температуре от 313 К до 333 К в диапазоне давлений от 10 до 30 МПа для ФК [1]. Для эффективной экстракции данных соединений возникает необходимость модифицирования scCO_2 сорастворителями. Так R. G. Witencourt и соавторы показали, что добавление небольших количеств этанола или смеси этанол/вода способствует существенному увеличению растворимости гидроксикоричных кислот [2,3]. Особенности межмолекулярных взаимодействий в подобных многокомпонентных системах на основе scCO_2 являются предметом обсуждения в данной работе.

С использованием метода классической молекулярной динамики, реализованного в программном продукте Gromacs-5.0.7 (с GPU-ускорителями), проведено моделирование бинарных (ФК- scCO_2 , СинК- scCO_2), тройных (ФК-этанол(3% и 6%)- scCO_2 , СинК-этанол(3% и 6%)- scCO_2) и четырехкомпонентных систем (ФК-этанол(3%)/вода(1%)- scCO_2 , СинК-этанол(3%)/вода(1%)- scCO_2). Моделирование проводили в изобарно-

изотермическом ансамбле. Постоянная температура 323К и постоянное давление 30 МПа, поддерживались с помощью термостата масштабирования скоростей и баростата Парринелло-Рамана, соответственно. После минимизации энергии и уравнивания, проводилось моделирование в течение 10 нс с шагом 1 фс и записью данных для последующей статистической обработки каждую 0,1 пс. Расчет свободной энергии сольватации проводился с помощью метода допустимых соотношений Беннета.

По результатам моделирования рассчитаны следующие характеристики: локальная мольная доля соразтворителя вокруг растворенного вещества, средние числа водородной связи (ВС) компонентов смеси, доли связанных молекул, распределение ВС по отдельным атомам растворенного вещества, пространственные функции распределения соразтворителя вокруг функциональных групп кислот, свободная энергия сольватации. Анализ полученных данных показывает, что преимущественная сольватация этанолом одинакова для обеих кислот, небольшие различия в максимумах на распределениях локальной мольной доли соразтворителя связаны с отличием в строении самих молекул, а именно, наличие объемной метокси-группы в третьем положении бензольного кольца затрудняет локализацию этанола вблизи гидроксильной группы. Заметные различия в локальном окружении ФК и СинК наблюдаются для систем содержащих в качестве модификатора смесь этанол(3%)/вода(1%). В отличие от ФК локальная мольная доля воды вокруг СинК превышает локальную мольную долю этанола. Это приводит к большей сольватации СинК молекулами соразтворителя в случае, когда для модификации используется смесь этанол(3%)/вода(1%), а не чистый этанол (6%), хотя мольная доля соразтворителя в объеме раствора в последнем случае выше.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-29-06008_мк

ЛИТЕРАТУРА:

1. Murga, R., Sanz, M. T., Beltrán, S., Cabezas, J. L. (2003). Solubility of three hydroxycinnamic acids in supercritical carbon dioxide. The Journal of supercritical fluids, 27(3), 239-245.

2. Bitencourt, R. G., Palma, A. M., Coutinho, J. A., Cabral, F. A., & Meirelles, A. J. (2018). Solubility of caffeic acid in CO₂+ ethanol: Experimental and predicted data using Cubic Plus Association Equation of State. *The Journal of Supercritical Fluids*, 138, 238-246.
3. Bitencourt, R. G., Cabral, F. A., & Meirelles, A. J. (2016). Ferulic acid solubility in supercritical carbon dioxide, ethanol and water mixtures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 103, 285-291.

**MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF FERULIC AND SYNAPIC
ACIDS IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE
MODIFIED WITH ETHANOL AND WATER**

Gurina D.L.

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Ivanovo, Russia*

gdl@isc-ras.ru

Supercritical (SC) fluid extraction is one of the modern methods used to obtain hydroxycinnamic acids and other phenolic compounds from plant sources. Supercritical CO₂ is widely used as a medium in SC processes due to such properties as low toxicity, inertness, environmental safety, low cost and low critical parameters. As ferulic acid (FA) and synapic acid (SA) are the polar compounds, their solubility in scCO₂ is very low, which is between 0.08×10^{-5} and 2.45×10^{-5} (mole fraction) at the temperatures from 313 to 333K and pressures from 10 to 30 MPa for FA, for example [1]. Therefore, in order to extract hydroxycinnamic acids efficiently, the addition of polar cosolvent is needed. R. G. Bitencourt and coauthors [2, 3] had previously reported the solubility of ferulic and caffeic acids in scCO₂ modified by ethanol and water. It was shown that the using of small amounts of ethanol or the ethanol/water mixture as a cosolvent produced a considerable increase in the acids solubility compared to pure scCO₂. The features of intermolecular interactions in such multicomponent systems based on scCO₂ are the subject of discussion in this work.

Using the method of classical molecular dynamics implemented in the software GPU accelerated package Gromacs-5.0.7, the simulation of binary (FA-scCO₂, SA-scCO₂), ternary (FA-ethanol (3% and 6%) - scCO₂, SA-ethanol (3% and 6%) - scCO₂) and four-component systems (FA-ethanol (3%) / water (1%) - scCO₂, SA-ethanol (3%) / water (1%) - scCO₂) was carried out in an isobaric-isothermal ensemble. A constant temperature of 323 K and a constant pressure of 30 MPa were maintained using a v-rescale thermostat and Parrinello-Raman barostat, respectively. After energy minimization and equilibrium, the production run simulations were

performed for 10 ns with time step 1 fs and data were recorded for subsequent statistical analysis every 0.1 ps. The calculation of the free energy of solvation was carried out using the Bennett's acceptance ratio method.

According to the simulation results, the following characteristics were calculated: the local mole fraction of the cosolvent around the solute, the average hydrogen bond (HB) number of the mixture components, the fraction of molecules with i-HBs, the HB distribution over individual solute atoms, the spatial distribution functions of cosolvent around functional groups of the acids, the free energy of solvation. Analysis of the data shows that the preferential solvation with ethanol is the same for both acids. Small differences in the magnitudes of the maxima are due to the different structure of the molecules, namely, the presence of the methoxy group in the third position of the benzene ring in the SA hinders the localization of ethanol molecules near the hydroxyl group, which is a potential center of hydrogen bonding. The main difference in local surrounding of SA and FA is observed in the systems contained ethanol-water mixture as a cosolvent. Unlike FA for SA the local mole fraction of water around the solute exceeds the local mole fraction of ethanol. This leads to the fact that SA is more solvated by cosolvent molecules in case when ethanol/water mixture is used for modifying scCO₂ than in ethanol-modified scCO₂ although the bulk mole fraction of the cosolvent is higher in the latter case.

This research was supported by the Russian Foundation for Basic Research № 18-29-06008_mk

REFERENCES

1. Murga, R., Sanz, M. T., Beltrán, S., Cabezas, J. L. (2003). Solubility of three hydroxycinnamic acids in supercritical carbon dioxide. *The Journal of supercritical fluids*, 27(3), 239-245.
2. Bitencourt, R. G., Palma, A. M., Coutinho, J. A., Cabral, F. A., & Meirelles, A. J. (2018). Solubility of caffeic acid in CO₂+ ethanol: Experimental and predicted data using Cubic Plus Association Equation of State. *The Journal of Supercritical Fluids*, 138, 238-246.

3. Bitencourt, R. G., Cabral, F. A., & Meirelles, A. J. (2016). Ferulic acid solubility in supercritical carbon dioxide, ethanol and water mixtures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 103, 285-291.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ/СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ CO₂
МЕТОДОМ ПОЛНОАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ**

Гурина Д.Л.

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

gdl@isc-ras.ru

На фоне скачкообразного развития сверхкритических флюидных технологий до сих пор мало изученными остаются такие процессы в системах полимер/СКФ, как набухание полимера и необратимая трансформация его нативной структуры, пластификация полимеров в СКФ, а молекулярный механизм сорбции скСО₂ и лекарственных соединений в полимерные матрицы полностью не установлен, что усложняет разработку и оптимизацию соответствующих технологий. В данной работе основное внимание уделено исследованию структурных и динамических свойств бинарной системы, содержащий атактический полиметилметакрилат (ПММА) и сверхкритический диоксид углерода. Выбор полиметилметакрилата в качестве объекта исследования определялся несколькими факторами: биосовместимостью ПММА и широким применением в медицине, наличием обширных экспериментальных данных по сорбции скСО₂ в ПММА [1, 2], низкой температурой стеклования по сравнению с другими полимерами.

С использованием метода классической молекулярной динамики и силового поля OPLSAA проведено моделирование системы ПММА/скСО₂ в NPT-ансамбле. Постоянная температура 333 К и давление 20 и 25 МПа поддерживались с помощью термостата Нозе-Хувера и баростата Парринелло-Рамана, соответственно. Кубическая ячейка с периодическими граничными условиями содержала 27 молекул ПММА (степень полимеризации 100, M=10013,8 г/моль) и 85086 молекул СО₂. По результатам моделирования получены атом-атомные функции радиального распределения, оценена степень набухания полимера и подвижность цепей, рассчитаны радиус гирации, среднее квадратичное смещение.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-29-06008_МК

1. Rajendran A., Bonavoglia B., Forrer N., Storti G., Mazzotti M., Morbidelli M., Simultaneous measurement of swelling and sorption in a supercritical CO₂ – poly(methylmethacrylate) system, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 2549–2560.
2. Fehrenbacher U., Jakob T., Berger T., Knoll W., Ballauff M., Refractive index and swelling of thin PMMA films in CO₂/MMA mixtures at elevated pressures, *Fluid Phase Equilib.* 200 (2002) 147–160.

**ALL ATOM MOLECULAR DYNAMICS STUDY OF POLY(METHYL
METHACRYLATE) / SUPERCRITICAL CO₂ SYSTEM**

Gurina D.L.

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Ivanovo, Russia*

gdl@isc-ras.ru

Against the background of the abrupt development of supercritical fluid technologies (SCFT), such processes in polymer / SCFT systems as polymer swelling and irreversible transformation of its native structure, plasticization of polymers in SCF and the molecular mechanism of sorption of scCO₂ and drug compounds into polymer matrices have not been fully established until now. It complicates the development and optimization of relevant technologies. This paper focuses on the structural and dynamic properties of a binary system containing atactic poly(methylmethacrylate) (PMMA) and supercritical carbon dioxide. The choice of PMMA as an object of the study was determined by several factors: the biocompatibility of PMMA and widespread use in medicine, the availability of extensive experimental data on the sorption of scCO₂ in PMMA matrices, and a low glass transition temperature compared to other polymers.

Using the classical molecular dynamics method and the OPLSAA force field, the PMMA / scCO₂ system was simulated in an NPT ensemble. A constant temperature of 333 K and a pressure of 20 and 25 MPa were maintained with the help of a Nose-Hoover thermostat and a Parrinello-Raman barostat, respectively. The cubic cell with periodic boundary conditions contained 27 PMMA molecules (polymerization degree 100, M = 10013.8 g / mol) and 85086 CO₂ molecules. According to the simulation results, atom-atom functions of the radial distribution were obtained, the degree of swelling of the polymer and the mobility of the chains were estimated, the radius of gyration, the mean square displacement were calculated. *This research was supported by the Russian Foundation for Basic Research № 18-29-06008_mk*

1. Rajendran A., Bonavoglia B., Forrer N., Storti G., Mazzotti M., Morbidelli M., Simultaneous measurement of swelling and sorption in a supercritical CO₂ – poly(methylmethacrylate) system, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 2549–2560.
2. Fehrenbacher U., Jakob T., Berger T., Knoll W., Ballauff M., Refractive index and swelling of thin PMMA films in CO₂/MMA mixtures at elevated pressures, *Fluid Phase Equilib.* 200 (2002) 147–160.

**ПОЛУЧЕНИЕ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ИЗ МАСЛА ДЕРЕВА ШИ
(КАРИТЕ) В СКФ УСЛОВИЯХ НА УСТАНОВКАХ
ПЕРИОДИЧЕСКОГО И НЕПРЕРЫВНОГО ТИПА**

Мазанов С.В., Куагу Ж.М., Ункпатэн Д.Д.,

Фонкоу М.Д., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М.

*ФГБОУ ВО «Казанский Национальный Исследовательский Технологический
Университет», Казань*

serg989@yandex.ru

Проведено экспериментальное исследование получения биодизельного топлива в процессе переэтерификации масла, получаемого из дерева ши в среде этанола в сверхкритических флюидных условиях при ультразвуковом воздействии на реагирующую среду при мольных соотношениях «этиловый спирт – масло ши» 18:1 – 25:1 в диапазоне температур 623 – 653 К, длительности реакции 10 – 40 минут, давлении 30 МПа на установках, реализующих периодический и проточный режим. Определены оптимальные условия проведения реакции и мольные соотношения исходных реагентов. Оценочными факторами в определении количества получаемого целевого продукта выступали хроматографический анализ и «вязкостная корреляция». Данная корреляция содержания ЭЭЖК в образцах продукта реакции переэтерификации, осуществленной в СКФ условиях определена как функции кинематической вязкости этих образцов:

$$W=A \ln(v)+B \quad (1)$$

$$v=\exp(W/A-C) \quad (2)$$

где: W – концентрация ЭЭЖК в образце продукта реакции, масс. %;

v – коэффициент кинематической вязкости образца продукта реакции, $\text{мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$;

A, B, C – подгоночные эмпирические параметры.

Значения констант уравнения (2) определены с помощью линейной аппроксимации вязкостно-концентрационной зависимости для гипотетических

образцов продукта реакции, в которых отсутствует спиртовая компонента (масло ши и ЭЭЖК).

Авторы настоящего исследования выражают благодарность Комитету науки МОН Республики Казахстан в реализации программы «Зеленые» технологии на основе сверхкритических сред» (ИРН №BR05236420).

**THE PRODUCTION OF BIODIESEL FROM THE OIL SHEA BUTTER
(KARITE) IN THE SCF CONDITIONS
AT THE FACILITY PERIODIC AND CONTINUOUS TYPE**

Mazanov S.V., Kouagou J-M., Hounkpatin D.D.,
Fonkou M.J., Usmanov R.A., Gumerov F.M.

FSBEA HE «Kazan National Research Technological University», Kazan

serg989@yandex.ru

An experimental study was carried out to obtain biodiesel fuel in the process of transesterification of oil obtained from shea wood in ethanol under supercritical fluid conditions under ultrasonic action on the reacting medium at molar ratios of ethyl alcohol – shea butter 18:1 - 25:1 in the temperature range 623 - 653 K, reaction time 10 - 40 minutes, pressure 30 MPa on installations that implement periodic and flow-through mode. The optimal reaction conditions and the molar ratios of the initial reagents were determined. Evaluation factors in determining the amount of the desired product obtained were chromatographic analysis and "viscous correlation". This correlation of the content of FAEE in samples of the product of the transesterification reaction carried out in SCF conditions is determined as a function of the kinematic viscosity of these samples:

$$W=A \ln(\nu)+B \quad (1)$$

$$\nu=\exp(W/A-C) \quad (2)$$

where: W - the concentration of FAEE in the sample of the reaction product, mass. %;

ν –kinematic viscosity of the sample of the reaction product, $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$;

A,B,C - fitting empirical parameters.

The values of the constants of equation (2) are determined using a linear approximation of the viscosity-concentration dependence for hypothetical samples of the reaction product in which there is no alcohol component (shea butter and FAEE).

The authors of this study are grateful to the Committee of Science of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan in implementing «The «Green» Technologies based on Supercritical environments» (IRN No. BR05236420)

**СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ И
КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ МАТРИКСОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ ХИРУРГИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТОВ, ДЛЯ ЦЕЛЕЙ
РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЫ**

Д.А. Леменовский¹, Н.С. Гаврюшенко², В.В. Зайцев², Ю.С. Лукина², К.А.
Воробьев², Д.П. Крутько², Д.В. Смоленцев², Ю.М. Панов², Л.В. Эрхова²

¹*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва,*

²*ФГБУ "НМИЦ ТО им. Н.Н. Приорова" Минздрава России г. Москва*

e-mail: dali@org.chem.msu.ru

Настоящая работа направлена на создание с использованием сверхкритических технологий нового семейства остеозамещающих матриксов повышенной биосовместимости, сочетающих в себе сбалансированность полезных характеристик, реально востребованных практической регенеративной медициной. На основе сверхкритических технологий решаются проблемы формирования повышенной биологической совместимости, регулируемой резорбции в организме реципиента, формирование открытой пористой системы, пролонгированной бактериальной резистентности и возможности инкорпорирования целевых фармакологических субстанций биологических и синтетических матриксов, используемых для изготовления хирургических имплантатов в регенеративной медицине.

В центре внимания были два семейства матриксов:
1) матриксы биологического происхождения и
2) полностью синтетические матриксы на основе кальций-фосфатных цементов.

Ключевые выигрыши в эксплуатационных характеристиках обоих типов матриксов создавались нами путем включения в технологический процесс стадии обработки матриксов с помощью СКФ-СО₂. Технология очистки биологических матриксов в сверхкритических средах позволяет получить хирургический имплантат без остаточных вредных примесей растворителей и

сопутствующих реагентов, добавок, что значительно повышает его биосовместимость и снижает иммуногенность.

Наши прямые эксперименты показали, что такая обработка уверенно улучшает характеристики матриц по биосовместимости. Для обоих типов матриц были достигнуты исключительно высокие параметры чистоты с одновременным формированием обширной системы доступных пор. Большая серия высоко чистых биоматриц была подвергнута процедуре инкорпорирования в их поровое пространство дозированных количеств полилактидов с целью регулирования скорости их биорезорбции. И высоко чистые и модифицированные биоматрицы были испытаны на их биосовместимость в прямых хирургических экспериментах «in vivo» в качестве подкожных имплантатов. Все тесты продемонстрировали высокую биосовместимость приготовленных матриц и одновременно отчетливую зависимость скорости их резорбции в зависимости от конкретных режимов обработки при их получении в качестве подкожных имплантатов на крысах линии Вистар. Гистологический анализ всех без исключения образцов показал положительный результат и положительную динамику приживления этих имплантатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-29-06010_мк.

**SCF-TECHNIQUE MODIFICATION OF BIOLOGICAL AND CALCIUM
PHOPHATE BONE MATRIXES FOR SURGICAL IMPLANTS
PREPARATION IN AIMS OF REGENERATIVE MEDICINE**

D.A. Lemenovskiy¹, N.S. Gavrushenko², V.V. Zaitsev², Yu.S. Lukina², K.A. Vorob'ev², D.P. Krut'ko², D.V. Smolentsev², Yu.M. Panov², L.V. Erhova²

¹*Chemical Department of Lomonosov Moscow State University*

²*N. N. Priorov national medical research center for traumatology and orthopedics*

The new advanced technology of preparation of two sets of osteosubstituted matrixes for direct surgical use is the aim of the project. The benefits for regenerative practical medicine are under the work and were planed to be achieved through the use of combination methods based on supercritical fluid solvents. The way is to get to highly increased biocompatibility of prepared matrixes.

Two sets of chemically independent osteosubstituted matrixes for direct in vivo implantation were under preparation and detailed investigation during the first year. The first set is of biological origin from beef bones and the second is synthetic one, synthesized through harden-process of calcium-phosphate cements.

The following characteristics of new biological and calcium phosphate matrixes were achieved and consummated together through the use of methods of SC-technique. These key positions are:

1. Extremely high purity of prepared matrixes and efficient formation of an open porous in matrix systems of both types.
2. As a second principle step the obtained biological matrixes of high purity have been partly incorporated into their porous structure with polylactide polymers. Small pieces of both types biological matrixes (of previously inaccessibly high purity and thats partly covered with polylactides) were successfully tested as numerous under skin implants in rats of Wistar-line. Detailed histological analysis was performed. These first in vivo surgical experiments with no exeption show high biocompatitility of all tested implants.

This research was supported by the Russian Foundation for Basic Research № 18-29-06010_mk.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФЛЮИДОВ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК

Рамазанова Э.Э.¹, Асадов М.М.^{1,2}, Алиев Э.Н.¹, Джафарова Ж.З.¹

¹НИИ «Геотехнологические Проблемы Нефти, Газа и Химия»

²Институт Катализа и Неорганической химии НАНА

E-mail: mirasadov@gmail.com

Цель работы состоит в разработке способа прогнозирования параметров теплофизических свойств пластовых флюидов и водонефте-газовых смесей нефтяных месторождений при использовании данных стандартного исследования скважин. Рассмотрен процесс извлечения пластовой углеводородной смеси на поверхность. Этот процесс сопровождается изменением давления и температуры. При этом, как следствие, меняется концентрация составляющих ее жидких и газовых компонентов. Например, снижение давления ниже давления насыщения приводит к разгазированию нефти, а наличие воды способствует образованию водонефтегазовых смесей.

Теплофизические свойства флюидов определяли экспериментально и аналитически вблизи критических точек. При выполнении теплофизических расчетов использовали исходные данные по нефте-газовым системам полученные из Азербайджанских месторождений. Для расчетов использовали вычислительные методики. Достоверность проведения расчетов, контролировали, опытными значениями параметров теплофизических свойств – коэффициентами тепло- и температуропроводности и удельной теплоемкости. Теплофизические свойства пластовых флюидов определяли экспериментально и прогнозировали, с использованием аналитических методов. Достоверность расчетов определяли сопоставлением точности значений с погрешностями экспериментов. При этом учитывали термобарические условия нахождения флюидов.

Концентрационные доли компонентов флюидов, тип и структура углеводородной смеси изменяются на различных стадиях разработки нефте-

газовых месторождений. Теплофизических свойств флюидов определяли с учетом доли компонентов. Свойства флюидов вблизи критических точек аппроксимировали корреляционными зависимостями. Результаты сопоставляли с данными PVT (давление, объем, температура)-исследований.

Благодарность. *Работа выполнена при финансовой поддержке SOCAR (проект № 12LR – АМЕА).*

**THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF HYDROCARBON FLUIDS
NEAR CRITICAL POINTS**

Ramazanova E.E.¹, Asadov M.M.^{1,2} Aliev E.N.¹ and Jafarova J.Z.¹

¹*"Geotechnological Problems of Oil, Gas and Chemistry" SRI, Az1143 Baku, Azerbaijan*

²*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry ANAS, Az1143 Baku, Azerbaijan*

E-mail: mirasadov@gmail.com

The aim of the work is to develop a method for predicting the parameters of the thermophysical properties of reservoir fluids and water-oil-gas mixtures of oil fields using data from standard well studies. The process of extracting a reservoir hydrocarbon mixture to the surface is considered. This process is accompanied by a change in pressure and temperature. In this case, as a result, the concentration of its constituent liquid and gas components is changing. For example, a decrease in pressure below the saturation pressure leads to oil degassing, and the presence of water contributes to the formation of water-oil mixtures.

The thermophysical properties of fluids were determined experimentally and analytically near critical points. When performing thermophysical calculations, source data on oil and gas systems obtained from Azerbaijan fields were used. For the calculations we used the computational methods developed by us. The reliability of the calculations was controlled by experimental values of the parameters of the thermophysical properties - coefficients of heat and thermal diffusivity and specific heat capacity. Thermophysical properties of reservoir fluids were determined experimentally and were predicted using analytical methods. The reliability of the calculations was determined by comparing the accuracy of the values with the errors of the experiments. Thermobaric conditions for finding fluids were taken into account.

The concentration fractions of the constituent components of the formation fluids, the type and structure of the hydrocarbon mixture change at different stages of the technology for the development of oil and gas fields. Therefore, when

determining the thermophysical properties of hydrocarbon systems including fluids, the concentration fractions of the components contained in the fluids were taken into account. The thermophysical properties of fluids near critical points were approximated by correlation dependences. The results were compared with the data of PVT (pressure, volume, temperature) research.

Acknowledgments. Research has been partially financial supported by the SOCAR Science Foundation (project № 12LR – AMEA).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАВНОВЕСИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФЛЮИДОВ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК

Рамазанова Э.Э.¹, Асадов М.М.^{1,2}, Алиев Э.Н.¹, Ахмедли Т.С.¹

¹НИИ «Геотехнологические Проблемы Нефти, Газа и Химия»

²Институт Катализа и Неорганической химии НАНА

E-mail: mirasadov@gmail.com

Цель данной работы – выбор и анализ термодинамических моделей для успешной корреляции равновесий в углеводородных смесях и флюидах вблизи критических точек. Применение термодинамико-математических моделей имеет значение, например, при использовании симуляторов, описывающих процессы, протекающие в нефтегазовых пластах. Такие модели, позволяют адекватно воспроизводить PVT-свойства, в частности, флюидов в широком диапазоне давлений и температур с учетом особенностей изучаемых объектов разработки.

Для создания адекватных PVT-моделей углеводородных систем использовали данные о результатах лабораторных и промысловых исследований. В качестве входных данных для построения PVT-модели, так и для ее последующей адаптации использовали углеводородные системы. Для PVT-модели настраивали параметры, такие как критические свойства фракций, например, группы C₆+ смеси, коэффициенты парного взаимодействия, шифт-параметры компонент. С учетом настройки параметров PVT-модели воспроизводили свойства природных углеводородных систем нефтяных и газоконденсатных месторождений Азербайджана.

Нами скорректированы уравнения многофазного равновесия и модифицированы термодинамические модели растворов для вычисления характеристик систем пар-жидкость и жидкость-жидкость.

В рамках моделей регулярных и квазихимических растворов для бинарных систем получены формулы для вычисления избыточной свободной энергии Гиббса и коэффициентов активности. Проведены вычисления

термодинамических характеристик, избыточной свободной энергии Гиббса и коэффициентов активности компонентов углеводородсодержащих систем и флюидов вблизи критических точек.

Благодарность. *Работа выполнена при финансовой поддержке SOCAR (проект № 12LR – АМЕА).*

**THERMODYNAMIC PROPERTIES AND EQUILIBRIUM OF
HYDROCARBON FLUIDS NEAR CRITICAL POINTS**

Ramazanova E.E.¹, Asadov M.M.^{1,2}, Aliev E.N.¹ and Ahmadli T.S.¹

¹*"Geotechnological Problems of Oil, Gas and Chemistry" SRI, Az1143 Baku, Azerbaijan*

²*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry ANAS, Az1143 Baku, Azerbaijan*

E-mail: mirasadov@gmail.com

The aim of this work is the selection and analysis of thermodynamic models for successful correlation of equilibria in hydrocarbon mixtures and fluids near critical points. The use of thermodynamic-mathematical models is important, for example, when using simulators describing the processes occurring in oil and gas formations. Such models allow to adequately reproduce the PVT properties, in particular, fluids in a wide range of pressures and temperatures, taking into account the features of the studied objects of development.

To create adequate PVT-models of hydrocarbon systems we used data based on the results of laboratory and field research. Hydrocarbon systems were used as input data for creating a PVT model and for its subsequent adaptation.

For the PVT model, parameters were set, such as critical properties of fractions, for example, the C6 + group of the mixture, the pair interaction coefficients, and the shift-parameters of components. Taking into account the adjustment of the parameters, the PVT models reproduced the properties of the natural hydrocarbon systems of oil and gas condensate fields of Azerbaijan.

We have corrected the equations of multiphase equilibrium and modified thermodynamic models of solutions to calculate the characteristics of the vapor-liquid and liquid-liquid systems.

In the framework of the models of regular and quasichemical solutions for binary systems, formulas for calculating excess

Gibbs free energy and activity coefficients are obtained. Thermodynamic characteristics, excess Gibbs free energy, and activity coefficients of components of hydrocarbon-containing systems and fluids near critical points were calculated.

Acknowledgments. Research has been partially financial supported by the SOCAR Science Foundation (project № 12LR – AMEA).

ИЗВЛЕЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТОРОПШИ ПЯТНИСТОЙ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

Ш.А. Балаева, А.Ш.Рамазанов.

*Дагестанский государственный университет, ул. М. Гаджиева, 43А,
Махачкала, 367002 (Россия)*

e-mail: balashamsiyat@mail.ru

Расторопша пятнистая (р. пятнистой) нашла широкое применение в народной и научной медицине не случайно. Неприметная колючка богата мощными природными гепатопротекторами и жирным маслом. Флаволигнановый комплекс этого растения применяется при болезнях печени, поджелудочной железы, селезенки и т.д. Жирное масло используется для регенерации кожи, как холестерин понижающее средство. Шрот применяется как биологическая активная добавка благодаря содержанию большого количества аминокислот, микро- и макроэлементов. На территории Республики Дагестан (РД) она распространена повсюду, исключая высокогорные районы. В основном она произрастает на заброшенных пахотных угодьях, пастбищах, вдоль дорог и в огородах.

Перед извлечением флаволигнанов плоды р. пятнистой обезжириваются органическими растворителями или холодным прессованием. Первый способ приводит к остаточной токсичности продукта, второй не эффективен в связи с неполным извлечением масла из матрицы сырья. Альтернативным методом служит сверхкритическая флюидная экстракция диоксидом углерода, который является безопасным и исчерпывающим методом извлечения масла и других биологически активных веществ. Полученный таким способом экстракт может являться полноценным продуктом на фармацевтическом и косметическом рынке, минуя стадию удаления растворителя.

В литературе нет данных о составе жирного масла плодов р. пятнистой дагестанского происхождения. Впервые получен и проанализирован CO₂-экстракт плодов р. пятнистой, произрастающей на территории РД.

Процесс экстракции проводили при температуре 40° С, давлении 400 бар, скорости потока диоксида углерода 50 г/мин., времени экстракции 60 мин. Экстракт представляет собой жирное масло светло желтого цвета с включениями воска белого цвета с плотностью 0.9265 г/мл, показателем преломления 1.4716. Содержание жирного масла в плодах р. пятнистой дикорастущей на территории РД (25 %) ниже, чем в культивируемой в Самарской области (28 %) [1].

Перед определением жирнокислотного состава, полученное масло подвергали гидролизу по методике ГОСТ Р 51486 [2]. Для этого к 1.0 г масла приливали 10 мл метилата калия и нагревали на водяной бане с обратным холодильником в течение 15 мин. Затем приливали 13 мл 5 % хлористоводородной кислоты в метиловом спирте. Нагревали 10 мин. Полученную смесь охлаждали и экстрагировали гексаном и промывали до удаления кислоты. Определение метиловых эфиров жирных кислот осуществляли на газовом хроматографе Agilent Technologies 7820A GC System Maestro оснащенным масс-селективным детектором Agilent Technologies 5975 Series MSD с ионизацией электронным ударом, энергия ионизации 70 эВ. Идентификацию соединений осуществляли сравнением экспериментальных масс-спектров с библиотечными (Wiley275 и NIST98) масс-спектрами. Общее содержание флаволигнанов в масле р. пятнистой определяли спектрофотометрическим методом с использованием спектрофотометра SPECORD 210 Plus BU (Analytik Jena, Германия). В качестве экстрагента использовали 95 % спирт этиловый [3].

Результаты анализа показали, что масло, полученное сверхкритической флюидной экстракцией, содержит триглицериды линолевой (64±2 %), олеиновой (23±1 %), пальмитиновой (7,7±0,4 %), стеариновой (3,0±0,2%), арахисовой (1,5±0,7 %) и миристиновой кислот (0,17±0,06 %). Суммарное содержание незаменимых омега-6 (линолевой кислоты) и омега-9 (олеиновой кислоты) в масле из плодов р. пятнистой составляет около 85 %. Содержание флаволигнанов в масле составляет 2.6 мг/г.

В дальнейшем планируется изучить влияние физических параметров на выход и качество продукта экстракции.

Литература:

1. Куркин В.А., Сазонова О.В, Росихин Д.В., Рязанова Т.К. Жирокислотный состав масла плодов расторопши пятнистой, культивируемой в Самарской области // Химия растительного сырья. 2017. №3. С. 101-105. DOI: 10.14258/jcrgm.2017031727
2. ГОСТ 31665-2012, Масла растительные и жиры животные. Получение метиловых эфиров жирных кислот.
3. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIII изд., 2015.1004с.

**EXTRACTING BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES FROM MILK
THISTLE SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION
WITH CARBON DIOXIDE**

Sh. A. Balaeva, A. Sh. Ramazanov.

Dagestan state University, 43A M. Hajiyev str., Makhachkala, 367002 (Russia),

e-mail: balashamsiyat@mail.ru

Milk thistle (*M. thistle*) is used in folk and scientific medicine not accidentally. This plant is rich in powerful natural hepatoprotectors and fatty oil. Flavolignan complex of this plant is used in caring of diseases of liver, pancreas, spleen, etc. Fatty oil is used both to regenerate the skin, and as a cholesterol lowering agent. Meal is used as a biological active additive due to the content of a large amount of amino acids, micro- and macronutrients. On the territory of the Republic of Dagestan (RD) it is distributed everywhere, except mountainous areas. It mainly grows in abandoned arable land, pastures, along roads and in vegetable gardens.

Before extracting flavolignan fruits *M. thistle* is degreased with organic solvents or cold pressing. The first method leads to residual toxicity of the product, the second is not effective because extraction of oil from the matrix of raw materials is not complete. An alternative method is supercritical fluid extraction with carbon dioxide, which is a safe and comprehensive method for extracting oil and other biologically active substances. The extract obtained in this way can be a complete product on the pharmaceutical and cosmetic market, bypassing the solvent removal stage.

In the literature there is no data on the composition of fatty oil of the fruit of the *M. thistle* Dagestan origin. For the first time, a CO₂ extract of fruits *M. thistle* was obtained and analyzed, growing on the territory of RD.

The extraction process was carried out at a temperature of 40 ° C, a pressure of 400 bar, a flow rate of carbon dioxide of 50 g / min, an extraction time of 60 minutes. The extract is a fatty oil of light yellow color with inclusions of white wax with a density of 0.9265 g / ml, refractive index 1.4716. The content of fatty oil in the fruit on the territory of RD (25%) is lower than in the cultivated in the region Samara (28%) [1].

Before determining the fatty acid composition, the resulting oil was subjected to hydrolysis according to the method GOST R 51486 [2]. To do this, 10 ml of potassium methylate were added to 1.0 g of oil and heated in a water bath under reflux for 15 minutes. Then, 13 ml of 5% hydrochloric acid in methyl alcohol was poured. Heated for 10 minutes. The resulting mixture was cooled and extracted with hexane and washed until the acid was removed. Fatty acid methyl esters were determined on an Agilent Technologies 7820A GC System Maestro gas chromatograph equipped with an Agilent Technologies 5975 Series MSD mass selective detector with electron impact ionization, ionization energy 70 eV. The compounds were identified by comparing experimental mass spectra with library (Wiley275 and NIST98) mass spectra. The total content of flavolignans in oil m. thistle was determined spectrophotometrically using a SPECORD 210 Plus BU spectrophotometer (Analytik Jena, Germany). 95% ethyl alcohol was used as an extractant [3].

The results of the analysis showed that the oil obtained by supercritical fluid extraction contains triglycerides of linoleic ($64 \pm 2\%$), oleic ($23 \pm 1\%$), palmitic ($7.7 \pm 0.4\%$), stearic ($3.0 \pm 0, 2\%$), arachidic ($1.5 \pm 0.7\%$) and myristic acid ($0.17 \pm 0.06\%$). The total content of essential omega-6 (linoleic acid) and omega-9 (oleic acid) in the oil from the fruit p. spotty is about 85%. The content of flavolignans in oil is 2.6 mg / g.

In the future, it is planned to study the effect of physical parameters on the yield and quality of the extraction product.

Literature:

1. Kurkin V.A., Sazonova O.V., Rosikhin D.V., Ryazanova T.K. Fatty acid composition of the oil of the milk thistle fruit cultivated in the Samara region // Chemistry of plant raw materials. 2017. №3. Pp. 101-105. DOI: 10.14258 / jcprm.2017031727
2. GOST 31665-2012, vegetable oils and animal fats. Preparation of fatty acid methyl esters.
3. State Pharmacopoeia of the Russian Federation. XIII ed., 2015.1004c.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОРБИТАЛЬНАЯ
СПЕЦИФИКА (В РАМКАХ ПРАВИЛА ВУДВОРДА-ГОФФМАНА)
УЧАСТИЯ ТРИПЛЕТНЫХ АССОЦИАТОВ КИСЛОРОДА И ВОДЫ В
ПРОЦЕССАХ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ВОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ**

Габитова А.Р., Курдюков А.И., Гумеров Ф.М.

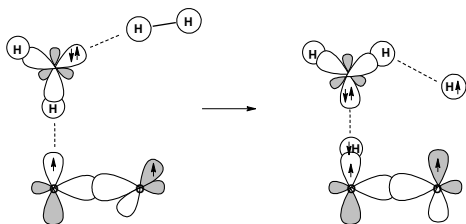
*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Казанский национальный исследовательский
технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), г.Казань, Россия
agabitova@inbox.ru*

С использованием правила Вудворда-Гоффмана описана орбитальная специфика и квантово-химически в программном пакете Gaussian09 методом DFT промоделированы взаимодействия $^3\text{O}_2$ и $^1\text{O}_2$, а также триплетных ассоциатов кислорода и воды с водородом, углеводородами и 2,3-дигидронафталином.

Показано, что в случае ортогонального расположения связи триплетного кислорода и простой углерод-водородной связи, взаимодействие орбиталей удовлетворяет правилам Вудворда-Гоффмана, что делает реальным прямое участие $^3\text{O}_2$ в окислительном дегидрировании. Однако это не действует в отношении молекулярного водорода в виду малого размера протона и длины Н–Н связи, по этой причине для прямого взаимодействия $^3\text{O}_2$ с H_2 переходное состояние не локализуется. Однако для прямого воздействия $^3\text{O}_2$ на первичную С–Н связь пропана было локализовано переходное состояние соответствующее процессу радикального отрыва атома водорода от углеводорода.

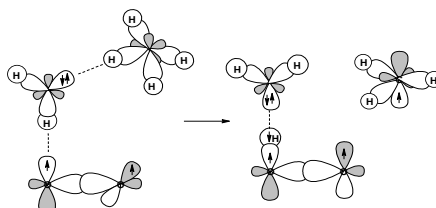
Также квантово-химически были изучены начальные стадии окисления в реакционных системах “кислород – вода – водород или углеводород”. В результате расчетов прямое окислительное дегидрирование является энергетически более предпочтительным в сравнении с гидратным направлением, а также имеет место гидратная стабилизация гидропероксильного радикала.

Схема 1



Орбитальные взаимодействия
триплетного ассоциата кислород-вода
и молекулярного водорода

Схема 2



Орбитальные взаимодействия
триплетного ассоциата кислород-вода
и метана

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № №18-29-06041

Список литературы

1. Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. Пер. с англ. М.: Мир. 1971. 207с.
2. Мазанов С.В., Аетов А.У., Усманов Р.А., Габитов Р.Р., Зарипов З.И., Гумеров Ф.М. Окисление уксусной кислоты пероксидом водорода в водной среде в сверхкритических флюидных условиях / Сверхкритические флюиды: теория и практика.. 2018, т.13, в.3, с.103-107
3. Самуилов А.Я., Самуилов Я.Д. Донорно-акцепторные и кислотно-основные свойства комплексов с водородными связями и их участие в химических реакциях. Бутлеровские сообщения. 2017. Т.51. №9. С.1-19.

**QUANTUM-CHEMICAL SIMULATION AND ORBITAL SPECIFICITY
(WITHIN THE WOODWARDS-HOFFMAN RULE) OF PARTICIPATION
OF OXYGEN AND WATER TRIPLETIC ASSOCIATES IN THE PROCESS
OF SUPERCRITICAL WATER OXYDATION**

Gabitova A.R., Kurdyukov A.I., Gumerov F.M.

*Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Kazan
National Research Technological University" ("KNRTU"), Kazan, Russia*

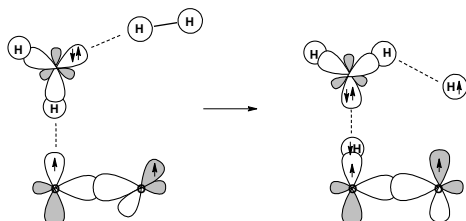
agabitova@inbox.ru

Using the Woodward-Hoffman rule, the orbital specificity is described and quantum-chemical simulation in the Gaussian09 software package using the DFT method the interaction of $^3\text{O}_2$ and $^1\text{O}_2$ are modeled, as well as the triplet associates of oxygen and water with hydrogen, hydrocarbons and 2,3-dihydronaphthalene.

It is shown that in the case of the orthogonal arrangement of the triplet oxygen bond and a simple carbon-hydrogen bond, the interaction of the orbitals satisfies the Woodward-Hoffman rules, which makes the direct participation of $^3\text{O}_2$ in oxidative dehydrogenation real. However, this does not apply to molecular hydrogen due to the small size of the proton and the length of the H – H bond, for this reason, the transition state is not localized for the direct interaction of $^3\text{O}_2$ with H_2 . However, for the direct effect of $^3\text{O}_2$ on the primary C – H bond of propane, a transition state was localized corresponding to the process of radical detachment of the hydrogen atom from the hydrocarbon.

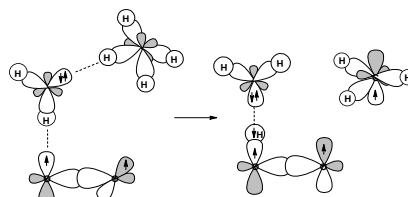
Also, the initial stages of oxidation in oxygen-water-hydrogen or hydrocarbon reaction systems were quantum-chemically studied. As a result of the calculations, direct oxidative dehydrogenation is energetically more preferable in comparison with the hydration direction, and also the hydrate stabilization of the hydroperoxyl radical takes place.

Scheme 1



Orbital interactions of the oxygen–water triplet associate and molecular hydrogen

Scheme 2



Orbital interactions of the oxygen – water triplet associate and methane

Acknowledgments

This work was supported by the RFBR grant № 18-29-06041

References

1. Woodward R., Hoffman R. Preservation of orbital symmetry. M.: Mir. 1971. 207p.
2. Mazanov S.V., Aetov A.U., Usmanov R.A., Gabitov R.R., Zaripov Z.I., Gumerov F.M. Oxidation of acetic acid by hydrogen peroxide in an aqueous medium under supercritical fluid conditions/Supercritical fluids: theory and practice. 2018, v.13, v.3, p.103-107.
3. Samuilov A.Ya., Samuilov Ya.D. Donor-acceptor and acid-base properties of complexes with hydrogen bonds and their participation in chemical reactions. Butlerov communications. 2017. Vol.51. №9. P.1-19.

УСТАНОВКА ДЛЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ВОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССАХ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ СТОКОВ И ОЧИСТКИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ

Питеркин Р.Н., Русских Г.И., Фролов А.В., Глазев Д.Ю.

*АО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай», г. Бийск
ata76@mail.ru*

Технология сверхкритического водного окисления (СКВО) представляет большой интерес при решении задач обезвреживания токсичных производственных отходов и очистки промышленных продуктов.

В АО «ФНПЦ «Алтай» была создана проточная опытно-промышленная установка СКВО, на которой проведены испытания по очистке органических стоков производства и водных суспензий ультрадисперсных алмазов.

Установка состоит из насос-дозатора высокого давления для сточной воды, компрессора для подачи сжатого воздуха, электронагревателя воды и воздуха, трубчатого реактора с рабочим объемом 5,7 л, холодильника и устройства для сброса давления на выходе. Производительность установки по сточной воде до 30 л/ч. Рабочие параметры: температура 650 - 700 °С, давление 23 - 29 МПа. Они обеспечивают переход воды в сверхкритическое состояние с неограниченной растворимостью любых органических веществ и кислорода, и высокие скорости окисления этих веществ.

Высокая эффективность обезвреживания сточных вод была предварительно показана при работе установки СКВО со сточными водами с производства нитроглицерина и динитрата диэтиленгликоля. Достигалась степень разложения этих веществ не ниже 99,93%.

Дальнейшие испытания проводились при обезвреживании отходов, образующихся на опытной установке, эксплуатируемой в АО «ФНПЦ «Алтай», по наработке различных органических веществ. Примерный состав отходов: диметилформамид – 65-75 %; уксусная кислота – 15-25 %; этанол – 4-10 %; толуол – 2-5 %; вода – до 8 %; нитрат аммония – до 4 %; сульфат аммония – до 250 мг/л.

Поведение нитрат аммония, содержащего до 60 % кислорода в сверхкритических для воды условиях не исследовано, особенно в присутствии горючих веществ. Из-за опасения неуправляемого процесса окисления его количество было ограничено величиной 3 %. Отходы приведенного выше состава вводили в воду в количестве 8,0 - 9,1 %.

Результаты обезвреживания отходов оценивали по значениям ХПК, содержанию нитратов, нитритов и аммонийного азота в отбираемых из реактора пробах воды. В таблице 1 приведены полученные результаты одной из нескольких серий опытов.

Таблица 1 – Результаты обезвреживания отходов

Показатель	До обезвреживания	После обезвреживания	Время отбора пробы от начала процесса, мин	Степень обезвреживания, %
ХПК, мгО ₂ /л	95277,8	119,9	15	99,87
	95277,8	128,1	37	99,86
	95277,8	103,5	65	99,89
Аммонийный азот, мг/л	3206,4	5000,3	15	рост на 55,9 %
	3206,4	143,0	37	95,5
	3206,4	231,4	65	92,8
Содержание нитратов, мг/л	9728,0	1,11	15	99,99
	9728,0	0,37	37	99,99
	9728,0	0,86	65	99,99
Содержание нитритов, мг/л	23,49	1,34	15	94,3
	23,49	0,64	37	97,3
	23,49	0,49	65	97,9
рН	3,85	7,95	15	-
	3,85	7,02	37	-
	3,85	7,24	65	-

Во всех операциях степень окисления органических веществ превышает 99 %. Нитраты разлагаются полностью, нитриты в результате разложения нитратов не образуются. Содержание азота аммиака в начале процесса из-за разложения диметилформаида (75 % в отходах) возрастает, после выхода процесса на стабильный режим аммиак окисляется.

Другой областью применения опытно-промышленной установки СКВО является очистка ультрадисперсных алмазов (УДА) от окисляемых форм углерода. Для исследований использовали продукт марки «УДА-В» производства АО «ФНПЦ «Алтай». Характеристики УДА-В: содержание твердой фазы в водной среде – 1,1 % (масс.); содержание окисляемых примесей – 3,9 % (масс.); содержание несгораемых примесей – 2,6 % (масс.).

Окисление проводилось с добавлением в водную суспензию УДА перекиси водорода в соотношении 10:1 по объему. Результаты такой обработки УДА-В в установке СКВО показали снижение содержания окисляемых примесей с 3,9% до 1 %, при неизменном содержании несгораемых примесей.

Таким образом, представленные результаты испытаний показали высокую эффективность процесса СКВО при обезвреживании отходов производства и очистке ультрадисперсных алмазов от окисляемых форм углерода в присутствии перекиси водорода. Предполагается создание установки большей производительности.

**THE PLANT FOR SUPERCRITICAL WATER OXIDATION AND ITS USE
IN WASTE WATER NEUTRALIZATION AND PURIFICATION
OF ULTRA- DISPERSED DIAMONDS**

Piterkin R.N., Russkikh G.I., Frolov A.V., Glazev D.Yu.

*JSC "Federal Research and Production Center" Altai ", Biysk
ata76@mail.ru*

The technology of supercritical water oxidation (SCWO) is of great interest to solve the problem of industrial neutralization of toxic wastes and of cleaning industrial products.

A pilot SCWO flow-through production plant was developed at JSC “Federal Research and Production Center “Altai” where the tests for neutralization of organic industrial wastes and for cleaning aqueous suspensions of ultra-dispersed diamonds were carried out.

The plant consists of a high-pressure metering pump for waste water, a compressor to supply compressed air, an electric water and air heater, a tubular reactor with an operating volume of 5.7 liters, a cooling device and a device for output pressure relief. The plant capacity as for waste water is up to 30 l/h. The operating parameters are the following: temperature is 650 - 700 °C, pressure is 23 - 29 MPa. They provide conditions for water transition into the supercritical state with unlimited solubility of any organic substances and oxygen, and high oxidation rates of these substances.

A high efficiency of waste water neutralization was previously shown in operation of SCWO plant with waste water from the nitroglycerin and diethylene glycol dinitrate production. The decomposition degree for those substances was achieved to be no less than 99.93%.

Further tests were carried out for neutralization of waste waters generated at the pilot plant operating at JSC “FR&PC “Altai” to produce various organic substances. Approximate composition of wastes are dimethylformamide - 65-75%; acetic acid - 15-25%; ethanol - 4-10%; toluene - 2-5%; water - up to 8%; ammonium

nitrate - up to 4%; ammonium sulfate - up to 250 mg / l. The behavior of ammonium nitrate containing up to 60% of oxygen under supercritical conditions for water was not studied, especially in the presence of combustible substances. To avoid an uncontrollable oxidation process, its amount was limited to 3%. The wastes of the above composition in the amount of 8.0 - 9.1% were put into the water.

The results of wastes neutralization were assessed by COD values, the content of nitrates, nitrites and ammonia nitrogen in the water samples taken from the reactor.

Table 1 shows the results of one of several experimental series.

Table 1 – Waste neutralization results

Indicator	Before neutralization	After neutralization	The time of sampling from the process start-up, min.	The degree of neutralization, %
COD, mgO ₂ /l	95277,8	119,9	15	99,87
	95277,8	128,1	37	99,86
	95277,8	103,5	65	99,89
Ammonia nitrogen, mg/l	3206,4	5000,3	15	increase 55,9 %
	3206,4	143,0	37	95,5
	3206,4	231,4	65	92,8
Content of nitrates, mg/l	9728,0	1,11	15	99,99
	9728,0	0,37	37	99,99
	9728,0	0,86	65	99,99
Content of nitrites, mg/l	23,49	1,34	15	94,3
	23,49	0,64	37	97,3
	23,49	0,49	65	97,9
pH	3,85	7,95	15	-
	3,85	7,02	37	-
	3,85	7,24	65	-

In all the operations, the degree of organic substances oxidation is over 99%. Nitrates decompose completely; nitrites are not formed because of nitrates decomposition. The ammonia nitrogen content at the beginning of the process increases due to the decomposition of dimethylformamide (75% in the wastes), ammonia being oxidized when the process becomes stable.

Another application of SCWO pilot plant is to purify ultra-dispersed diamonds (UDD) from oxidizable carbon forms. For the research, some UDD-B product produced at JSC “Federal Research and Production Center “Altai” was used. The characteristics of UDA-B are the following: solids content in the aqueous medium is 1.1% (by weight); oxidizable impurities content is 3.9% (by weight); non-combustible impurities content is 2.6% (by weight).

The oxidation was carried out with the addition of hydrogen peroxide to the aqueous suspension of 10:1 by volume. The results of UDD-B treatment in SCWO plant showed a decrease from 3.9% to 1% in oxidizable impurities content, while non-combustible impurities content remained unchanged.

Thus, the given test results showed a high efficiency of SCWO processes when neutralizing industrial waste products and purifying ultra-dispersed diamonds from oxidizable forms of carbon in the presence of hydrogen peroxide. A higher performance unit is suggested to be developed.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ЭКСТРАКТОВ ИЗ РАСТЕНИЯ *NICOTIANA TABACUM L*

*Ихсанов Е.С., Зоров С.Г., Алимжанова М.Б.,

Мусабекова А.А., Наурызбаев М.К.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби

Центр физико-химических методов анализа,

**erbol.ih@gmail.com*

Известно, что состав растительных экстрактов напрямую зависит от ряда факторов: температура, время экстракции, соотношение растительное сырьё/экстрагент и, конечно, главным фактором является природа использованного растворителя или системы растворителей.

Для химии одним из перспективных методов переработки переработки растительного сырья является экстракция сверхкритическим диоксидом углерода. Его критическая температура (31°C), поэтому биологические материалы могут быть обработаны до 60°C, что не приводит к их термической деструкции. Плотность и характеристики сольватации сверхкритического CO₂ при близка к гексану; таким образом, он действует как неполярный растворитель.

В качестве растительного сырья нами было выбрано растение *Nicotiana tabacum l*, что обусловлено высоким содержанием биологически активных веществ в листьях табака.

Целью работы было исследование качественного и количественного состава полученных экстрактов.

Метод сверхкритической экстракции был проведён на установке CO₂-экстракции Thar SFE-1000 при следующих условиях: температура в реакторе- 28°C, давление CO₂- 150 бар.

Полученный экстракт исследовали методом газовой хроматографии, на газовом хроматографе с масс-селективным детектором Agilent Technologies 7890N/5973N GS/MS. Компоненты идентифицировали по масс-спектрам и временам удерживания, с использованием библиотеки NIST и Wiley GC/MS.

В сверхкритическом экстракте отмечается высокое содержание органических кислот в частности сорбиновая и бензойная кислоты, также выделено большее количество соединений. 31 соединение идентифицировано в гексановом экстракте, в то время как в углекислотном сверхкритическом - 70 соединений. Содержание основного продукта экстракции, а именно никотина, составило 19,34%, что практически идентично содержанию в экстракте, полученном традиционным способом жидкостной экстракции.

Далее для повышения выхода никотина нами была повышена температура процесса с 28 до 60°C.

В результате повышения температуры при сохранении давления мы наблюдаем значительное повышение эффективности экстракции никотина 23,70% при том что в предыдущих процессах выход составлял менее 20%; также по сравнению с сверхкритической экстракцией при низких температурах мы отмечаем меньшее количество идентифицированных соединений- 42, против 70, кроме того в экстракте, полученном в процессе с нагревом, помимо никотина обнаружено большое количество соединений, относящихся к группам спиртов и эфиров, в то время как в процессе без дополнительного нагрева, было идентифицировано больше органических кислот. Эти изменения в составе объясняются тем, что при сверхкритических процессах давление и температура оказывают решающее значение не только на полноту экстракции.

В качестве предпочтительного процесса извлечения никотина из табака мы предлагаем сверхкритический процесс с нагревом до 60°C и давлением в 150 бар, так как по выходу продукта он значительно превосходит и классическую жидкостную экстракцию органическим растворителем и сверхкритический процесс без нагрева, однако повышение давления не приводит к росту полноты экстракции, это проистекает из самого принципа сверхкритической экстракции и прямой зависимости степени сольватации различных групп БАВ от давления, мы установили этот факт для исследуемого объекта проводя экстракцию при более высоком давлении (170 бар), но получив меньшую степень извлечения, всего 12,29%, в то время как при 150 бар извлечение достигало 23,70%, что практически вдвое выше.

В данной работе нами впервые проведён сравнительный анализ жидкостной и сверхкритической экстракции БАВ из растения *Nicotiana tabacum l*, заготовленного в Республике Казахстан.

Впервые установлены оптимальные значения давления и температуры для выделения никотина методом сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода.

Впервые установлен качественный и количественный состав экстрактов полученных методом сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода при различных значениях давления и температуры.

THE STUDY OF SUPERCRITICAL EXTRACTS FROM PLANTS

NICOTIANA TABACUM L

*Ikhsanov Y.S., Zorov S.G., Alimzhanova M.B.,

Musabekova A.A., Nauryzbayev M.K.

Al-Farabi Kazakh National University, Center for Physical and Chemical Methods of Analysis,

**erbol.ih@gmail.com*

It is known that the composition of plant extracts depends on a number of factors: temperature, extraction time, the ratio of vegetable raw materials / extractant and, of course, the main factor is the nature of the solvent used or the solvent system.

For chemistry, one of the most promising methods for processing the processing of plant materials is the extraction of supercritical carbon dioxide. Its critical temperature (31°C), therefore, biological materials can be processed up to 60 ° C, which does not lead to their thermal destruction. Density and solvation characteristics of supercritical CO₂ at close to hexane; thus, it acts as a non-polar solvent.

As a plant material, we chose the plant *Nicotiana tabacum l*, due to the high content of biologically active substances in the leaves of tobacco.

The aim of the work was to study the qualitative and quantitative composition of the extracts obtained.

The supercritical extraction method was carried out on a Thar SFE-1000 CO₂-extraction unit under the following conditions: the temperature in the reactor was 28°C, the pressure of CO₂ was 150 bar.

The extract obtained was investigated by gas chromatography on an Agilent Technologies 7890N / 5973N GS / MS gas chromatograph with a mass selective detector. Components were identified by mass spectra and retention times using the NIST library and Wiley GC / MS.

A high content of organic acids, in particular, sorbic and benzoic acids, is noted in the supercritical extract, and a greater number of compounds are also isolated. 31 compounds are identified in the hexane extract, while in the carbon-dioxide supercritical - 70 compounds. The content of the main product of extraction, namely

nicotine, was 19.34%, which is almost identical to the content in the extract obtained by the traditional method of solvent extraction.

Further we increase the yield of nicotine; we increased the process temperature from 28 to 60°C.

As a result of the increase in temperature while maintaining the pressure, we observe a significant increase in the efficiency of nicotine extraction by 23.70%, while in previous processes the yield was less than 20%; also compared with supercritical extraction at low temperatures, we note a smaller number of identified compounds - 42, against 70, in addition to the extract obtained in the process with heating, in addition to nicotine, a large number of compounds belonging to the groups of alcohols and ethers, while in the process without additional heating, more organic acids were identified. These changes in composition are explained by the fact that in supercritical processes, pressure and temperature are of decisive importance not only on the completeness of extraction.

As a preferred process for extracting nicotine from tobacco, we propose a supercritical process with heating up to 60 ° C and a pressure of 150 bar, since in terms of product yield it significantly surpasses the classical liquid extraction with an organic solvent and the supercritical process without heating, however, increasing pressure does not lead to an increase in completeness extraction, this stems from the very principle of supercritical extraction and the direct dependence of the degree of solvation of various groups of BAS on pressure, we have established this fact for following the extraction at a higher pressure (170 bar), but receiving a lower degree of extraction, only 12.29%, while at 150 bar the extraction reached 23.70%, which is almost twice as high.

In this paper, we first conducted a comparative analysis of liquid and supercritical extraction of biologically active substances from the plant *Nicotiana tabacum l*, harvested in the Republic of Kazakhstan.

For the first time, optimal values of pressure and temperature have been established for nicotine release by supercritical fluid extraction with carbon dioxide.

For the first time, the qualitative and quantitative composition of extracts obtained by supercritical fluid extraction with carbon dioxide at various pressures and temperatures has been established.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКЦИИ НИКОТИНА ИЗ РАСТЕНИЯ *NICOTIANA TABACUM L*

*Ихсанов Е.С., Бурашев Е.М., Алимжанова М.Б.,

Мусабекова А.А., Наурызбаев М.К.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Центр физико-химических методов анализа

**erbol.ih@gmail.com*

Растение *Nicotiana tabacum l*, хорошо известно в качестве промышленного источника никотина, что обусловлено высоким содержанием в листьях табака (S)-3-(1-метил-2-пирролидинил) пиридина, достигающем в некоторых сортах до значения 5% от массы сухого растительного сырья.

Методы высокоэффективного выделения никотина из растительного сырья обусловлено повышением спроса на никотиносодержащие препараты, выступающие в качестве альтернативы табаку и используемые в процессе отказа от табакокурения.

Целью работы было исследование качественного и количественного состава экстрактов, выделенных из табака, заготовленного в Алматинской области Республики Казахстан. Экстракт получен методом сверхкритической флюидной CO₂-экстракции.

Метод сверхкритической экстракции был проведён на установке CO₂-экстракции Thar SFE-1000 при следующих условиях: температура в реакторе-60°C, давление CO₂- 120, 150 и 170 бар.

Полученный экстракт исследовали методом газовой хроматографии, на газовом хроматографе с масс-селективным детектором Agilent Technologies 7890N/5973N GS/MS. Компоненты идентифицировали по масс-спектрам и временам удерживания, с использованием библиотеки NIST и Wiley GC/MS.

В сверхкритическом экстракте, извлеченном при условиях 120 бар и температуре 60°C, удалось добиться крайне высокого выхода никотина, который составляет 47,40%, и это является очень высоким показателем для алкалоидов.

Отметим, что помимо никотина идентифицированы его производные: котинин и никотирен.

Кроме того в экстракте, полученном при указанных условиях, идентифицировано наибольшее количество соединений (125), но практически все они, кроме фитол ацетата присутствуют в минорных количествах.

В процессе экстракции, проведённом при условиях 150 бар и 60°C, наблюдается значительно меньшее количество никотина 23,70% по сравнению с сверхкритической экстракцией при более низких температурах. В указанном случае отмечается меньшее количество идентифицированных соединений (42, против 125). Кроме того в экстракте, полученном в процессе с нагревом, помимо никотина, обнаружено значительное количество соединений, относящихся к классам органических эфиров и углеводов таких, как: 2-циклогексен-1-он, 4- (3-гидрокси-1-бутенил) -3,5,5-триметил, 5- (декагидро-5,5,8а-триметил-2-метилен-1-нафталинил) -3-метил эфира 2-пентеновой кислоты, 4,8,13-циклотетрадекатриен-1,3-диол, гептакозан, глицерин 1-пальмитат, гентриаконтан и триаконтан. Стоит отметить, что содержание указанных соединений составляет более 2%, представляет практический интерес.

Далее нами был проведён процесс экстракции при более высоком давлении с сохранением прежних значений температуры, а именно 60°C при давлении в 170 бар .

В результатах анализа экстракта, полученного при повышенном давлении и температуре, видим значительно меньшее количество извлечённого никотина (12,29%), при этом в данном экстракте, никотин не является доминирующим соединением ,так как содержание бутилового эфира уксусной кислоты (14,36%), сорбиновой кислоты (15,76) и бензойной кислоты (28,81%) значительно выше, также суммарное количество идентифицированных соединений меньше, всего 28. Это объясняется значительным изменением сольбилизирующих свойств углекислоты в связи с ростом давления.

Проведенные и проанализированные режимы СКФ экстракции позволяют сделать следующие выводы:

- повышение давления приводит к изменению свойств растворителя и не вызывает процессов деструкции. Об этом свидетельствует анализ химических составов, полученных экстрактов: при сравнительно высокой для БАВ температуре были идентифицированы достаточно сложные по составу вещества. Причиной этого может быть отсутствие окислителя в системе и короткое время нагрева;

- степень извлечения никотина при давлении 170 бар и температуре 60°C извлекает наименьшее количество алкалоидов и наибольшее органических кислот;

- при режиме экстракции 150 бар и температуре 60°C извлекается наибольшее количество углеводов и органических эфиров;

- в качестве предпочтительного процесса мы предлагаем сверхкритический процесс с нагревом до 60°C и давлением в 120 бар, при котором степень извлечения никотина достигла 47,40%.. По данному параметру он значительно превосходит другие рассмотренные нами варианты экстракции.

**EFFECT OF PRESSURE ON THE EFFICIENCY OF NICOTINE
EXTRACTION FROM PLANTS *NICOTIANA TABACUM L***

*Ikhsanov Y.S., Burashev E.M., Alimzhanova M.B.,

Musabekova A.A., Nauryzbayev M.K.

Al-Farabi Kazakh National University, Center for Physical and Chemical Methods of Analysis,

**erbol.ih@gmail.com*

The plant *Nicotiana tabacum* L is well known as an industrial source of nicotine, which is due to the high content of (S) -3- (1-methyl-2-pyrrolidinyl) pyridine in tobacco leaves, reaching up to 5% of the weight of dry plant material in some varieties. .

Methods of highly efficient extraction of nicotine from plant raw materials are due to the increased demand for nicotine-containing drugs, which act as an alternative to tobacco and are used in the process of quitting smoking.

The aim of the work was to study the qualitative and quantitative composition of extracts isolated from tobacco harvested in the Almaty region of the Republic of Kazakhstan. The extract is obtained by the method of supercritical fluid CO₂-extraction.

The supercritical extraction method was carried out on a Thar SFE-1000 CO₂-extraction unit under the following conditions: the temperature in the reactor is 60 ° C, the pressure of CO₂ is 120, 150 and 170 bar.

The extract obtained was investigated by gas chromatography on an Agilent Technologies 7890N / 5973N GS / MS gas chromatograph with a mass selective detector. Components were identified by mass spectra and retention times using the NIST library and Wiley GC / MS.

In a supercritical extract extracted under conditions of 120 bar and a temperature of 60 ° C, it was possible to achieve an extremely high yield of nicotine, which is 47.40%, and this is a very high figure for alkaloids.

Note that in addition to nicotine, its derivatives have been identified: cotinine and nicotine.

In addition, in the extract obtained under these conditions, the largest number of compounds (125) was identified. But almost all of them, except for phytol acetate, are present in minor quantities.

In the extraction process, carried out under the conditions of 150 bar and 60 ° C, there is a significantly smaller amount of nicotine of 23.70% compared with supercritical extraction at lower temperatures. In this case, a smaller number of identified compounds is noted (42, versus 125). In addition, in the extract obtained in the process with heating, in addition to nicotine, a significant amount of compounds belonging to classes of organic esters and hydrocarbons such as: 2-cyclohexen-1-one, 4- (3-hydroxy-1-butenyl) - 3,5,5-trimethyl, 5- (decahydro-5,5,8a-trimethyl-2-methylene-1-naphthalenyl) -3-methyl 2-pentenoic acid ester, 4,8,13-cyclotetradecatriene-1,3 -diol, heptacosan, glycerin 1-palmitate, gentriacontan and triacontan. It should be noted that the content of these compounds is more than 2%, is of practical interest.

Next, we carried out the extraction process at a higher pressure while maintaining the same temperature values, namely, 60 ° C at a pressure of 170 bar.

In the results of the analysis of the extract obtained at elevated pressure and temperature, we see a significantly smaller amount of extracted nicotine (12.29%), while in this extract nicotine is not the dominant compound, since the content of acetic acid butyl ester (14.36%), sorbic acid (15.76) and benzoic acid (28.81%) are significantly higher, the total number of identified compounds is less, only 28. This is due to a significant change in the solubilizing properties of carbon dioxide due to the increase in pressure.

The carried out and analyzed modes of SCF extraction allow us to draw the following conclusions:

- An increase in pressure leads to a change in the properties of the solvent and does not cause degradation processes. This is evidenced by the analysis of the chemical compositions of the obtained extracts: at a relatively high temperature for a BAS, substances of rather complex composition were identified. The reason for this may be the absence of an oxidizing agent in the system and a short heating time;

- Degree of extraction of nicotine at a pressure of 170 bar and a temperature of 60 °C extracts the smallest amount of alkaloids and the greatest organic acids;
- With the extraction mode of 150 bar and a temperature of 60 °C, the largest amount of hydrocarbons and organic esters is extracted;
- As a preferred process, we propose a supercritical process with heating up to 60 ° C and a pressure of 120 bar, at which the nicotine extraction rate reached 47.40% .. For this parameter, it is far superior to the other extraction options we considered.

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА
МАСЕЛ СЕМЯН ТОМАТА «АСТРАХАНСКИЙ», ПОЛУЧЕННЫХ
МЕТОДОМ ХОЛОДНОГО ОТЖИМА И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ
ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ**

Ковалев В.Б., Носачев С.Б., Великородов А.В., Тырков А.Г.

Астраханский государственный университет,

e-mail: org@asu.edu.ru

Семена томатов в больших количествах образуются в качестве отходов при переработке томатов с получением таких продуктов, как томатного сока, соуса и пасты. Одним из возможных применений этих семян является получение из них растительного масла, которое является ценным источником ненасыщенных жирных кислот.

Целью исследования являлось сравнительное изучение жирнокислотного состава масел, полученных из семян томата сорта «Астраханский» методом холодного отжима и сверхкритической флюидной экстракции. Сверхкритическую экстракцию углекислым газом ($sc\text{-CO}_2$) масла из семян томата осуществляли при варьировании температуры, давления и продолжительности экстракции. Установлено, что наибольший выход масла (95%) наблюдается при давлении 30 мПа, температуре 50 °С и продолжительности процесса экстракции 2 часа.

Количественное определение жирных кислот осуществляли методом газовой хроматографии – хромато-масс-спектрометрии после перевода жирных кислот в соответствующие метиловые эфиры при обработке масла раствором диазометана в диэтиловом эфире по методике, приведенной в работе [1]. Установлено, что основными компонентами масла томата, полученного холодным отжимом, являлись линолевая (C18:2) (53,62%), олеиновая (C18:1) (22,23%), пальмитиновая (C16:0) (14,1%) кислоты. В то же время масло томата, полученное методом сверхкритической флюидной экстракции, отличается

большим содержанием линолевой кислоты (56,32%), арахидоновой кислоты (2,75%) и меньшим содержанием стеариновой (C18:0) кислоты.

В качестве минорных компонентов в масле томатов, полученных двумя методами, идентифицированы *цис*-9-эйкозеновая кислота (C20:1), докозагексаеновая (C22:6), α -линоленовая (C18:3) кислоты.

1. Великородов А.В., Ковалев В.Б., Носачев С.Б., Тырков А.Г., Морозова Л.В. Химия растительного сырья. 2018, № 2, 153-158.

COMPARATIVE STUDY OF THE FAT-ACID COMPOSITION OF OILS OF SEEDS OF TOMATA “ASTRAKHANSKY”, OBTAINED BY COLD CUT AND SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION

Kovalev V.B., Nosachev S.B., Velikorodov A.V., Tyrkov A.G.

Astrakhan State University,

e-mail: org@asu.edu.ru

Tomato seeds in large quantities are formed as waste in the processing of tomatoes to produce products such as tomato juice, sauce and pasta. One of the possible applications of these seeds is to obtain vegetable oil from them, which is a valuable source of unsaturated fatty acids.

The aim of the study was a comparative study of the fatty acid composition of oils obtained from the seeds of tomato varieties "Astrakhansky" by cold pressing and supercritical fluid extraction. Supercritical extraction with carbon dioxide (sc-CO₂) of oil from tomato seeds was carried out by varying the temperature, pressure and duration of extraction. It was established that the greatest yield of oil (95%) is observed at a pressure of 30 MPa, a temperature of 50 °C and duration of the extraction process of 2 hours.

The quantitative determination of fatty acids was carried out by gas chromatography - chromatography-mass spectrometry after transferring the fatty acids to the corresponding methyl esters by treating the oil with a solution of diazomethane in diethyl ether according to the procedure given in [1].

It was established that the main components of cold-pressed tomato oil were linoleic (C18:2) (53.62%), oleic (C18:1) (22.23%), palmitic (C16:0) (14.1%) acids. At the same time, tomato oil, obtained by supercritical fluid extraction, has a high content of linoleic acid (56.32%), arachidonic acid (2.75%) and a lower content of stearic acid (C18: 0).

As minor components in tomato oil obtained by two methods, cis-9-eicocenic acid (C20: 1), docosahexaenoic acid (C22: 6), α -linolenic (C18: 3) acids were identified.

1. Velikorodov, A.V., Kovalev, V.B., Nosachev, S.B., Tyrkov, A.G., Morozova, L.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*. 2018, no. 2, pp. 153-158.

АКТИВАЦИЯ ПРИРОДНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ CO₂

Кривонос О.И., Бельская О.Б.

Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», Омск, Россия

oksana@ihcp.ru

Непрерывное увеличение энергопотребления, сопровождающееся истощением природных запасов нефти приводит к поиску и расширению сырьевой базы, в связи с чем, вовлечение в энергетику и нефтехимический синтез низкосортных видов топлив природного происхождения (бурые угли, битумы, горючие сланцы, торф, сапрпель, биомасса) становится все более актуальным направлением [1-3]. Основная сложность заключается в том, что органическая составляющая низкосортных видов топлив представляет собой многокомпонентную смесь с высоким содержанием гетероатомов (N, S, O). Для варьирования свойств и реакционной способности низкосортного природного органического сырья, используют различные методы физико-химического и химического воздействия на исходное сырье [4]. В первом случае происходит «разрыхление» мультимерной структуры, во втором, наряду с активацией происходит растворение низкомолекулярных компонентов, расположенных в порах исходного вещества, и частичное разрушение донорно-акцепторных связей, существующих между макромолекулами органической массы.

Ранее нами установлено, что обработка сверхкритическим диоксидом углерода (СК-CO₂) позволяет извлекать крупные фрагменты биологически активных веществ (белки, пептиды, аминокислоты, витамины, гормоны, ферменты) из органической массы сапрпелей [5].

Целью данной работы было изучить влияние предварительной обработки нативного сапрпеля сверхкритическим CO₂ на свойства и состав

твердого сырья и показать перспективность применения этого метода с целью интенсификации процесса гидрооживления.

Установлено, что экстракция сапропелей СК-СО₂ (50 °С, 30 МПа) приводит к изменению элементного и группового состава органической массы, а также физико-химических показателей и текстурных характеристик сырья (Рис.1). Предварительная обработка сапропеля СК-СО₂ оказалась перспективной для регулирования реакционной способности сапропелей для последующей термохимической переработки с целью получения жидких углеводородов и горючих газов

Установлено, что предварительная экстракция сапропелей СК-СО₂ позволяет достигать максимальную степень конверсии в процессе гидрооживления при более низких температурах в сравнении с необработанным сырьем. Анализ жидких продуктов гидрооживления предварительно экстрагированных сапропелей показал значительно более низкое содержание гетероатомных соединений по сравнению с жидкими продуктами гидрооживления нативного сапропеля.

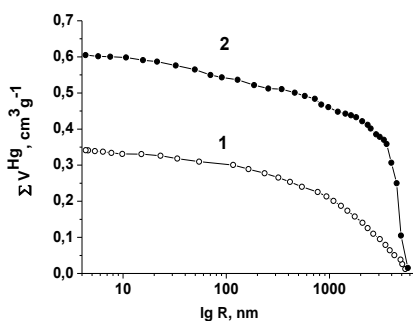


Fig. 1 Интегральное распределение пор в твердом образце до и после СК-СО₂.

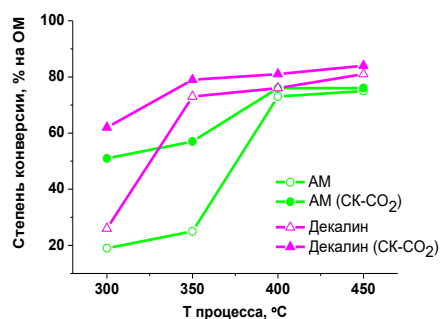


Fig. 2 Влияние температуры на степень конверсии ОМ сапропеля до (1,3) и после (2,4) экстракции СК-СО₂.

1. Пармон В.В. Российские проблемы развития нефтепереработки и нефтехимии // Регион: экономика и социология. 2013. –Т.78, №2. –С. 237–248

2. Артемов А.В., Брыкин А.В., Иванов М.Н., Шеляков О.В., Шумаев В.А. Анализ стратегии развития нефтехимии до 2015 года // Российский химический журнал. 2008. –Т.52, №4. –С. 4–14.
3. Higman C., Tam S. Advances in coal gasification, hydrogenation and gas treating for the production of chemicals and fuels// Chemical Reviews. 2014. –Vol. 114. –P. 1673–1708
4. Kuznetsov P.N. The Chemical Modification, Swelling of Coals, and Reactivity in Hydrogenation // Khimiya Tverdogo Topliva №3, 1998, P. 53–68
5. O. I. Krivonos and G. V. Plaksin, Russian J. Physical Chemistry B., 2010, 4(8), C. 1171–1177

**ACTIVATION OF NATURAL ORGANIC RAW MATERIALS
SUPERCRITICAL CO₂**

Krivosos O.I., Belskaya O.B.

*Center of New Chemical Technologies of the Federal Research Center Boreskov
Institute of Catalysis of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Omsk,
Russia*

oksana@ihcp.ru

The continuous increase in energy consumption, accompanied by the depletion of natural oil reserves leads to the search and expansion of the resource base, in this connection the involvement in energy and petrochemical synthesis of low-grade fuels of natural origin (brown coal, bitumen, oil shale, peat, sapropel, biomass) is becoming increasingly important [1-3]. The main difficulty lies in the fact that the organic component of low-grade fuels is a multicomponent mixture with a high content of heteroatoms. To vary the properties and reactivity of low-grade natural organic raw materials, use different methods of physical and chemical effects on the feedstock [4]. In the first case, there is a "loosening" of the multi-dimensional structure, in the second, along with the activation, there is a dissolution of low-molecular components located in the pores of the initial substance, and a partial destruction of donor-acceptor bonds existing between macromolecules of organic matter.

Previously, we found that treatment with supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) allows to extract large fragments of biologically active substances (proteins, peptides, amino acids, vitamins, hormones, enzymes) from the organic matter of sapropels [5].

The aim of this work was to study the effect of pretreatment of native sapropel with SC-CO₂ on the properties and composition of solid raw materials and to show the prospects of using this method to intensify the hydro-liquefaction process.

It was found that the extraction of sapropels SC-CO₂ (50 °C, 30 MPa) leads to a change in the elemental and group composition of the organic matter, as well as

physical-chemical parameters and texture characteristics of raw materials (Fig.1). Pretreatment of sapropel SC-CO₂ proved to be promising for regulating the reactivity of sapropels for subsequent thermochemical processing to produce liquid hydrocarbons and combustible gases.

It is shown that the pre-extraction of SC-CO₂ sapropels allows to achieve the maximum degree of conversion in the process of hydro-liquefaction at lower temperatures in comparison with raw materials. Analysis of liquid hydro-liquefaction products of pre-extracted sapropels showed a significantly lower content of heteroatomic compounds compared with liquid hydro-liquefaction products of native sapropel.

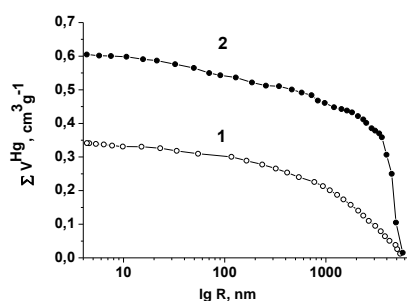


Fig. 1. Integral pore size distribution in solid samples obtained before (1) and after (2) SC-CO₂ extraction.

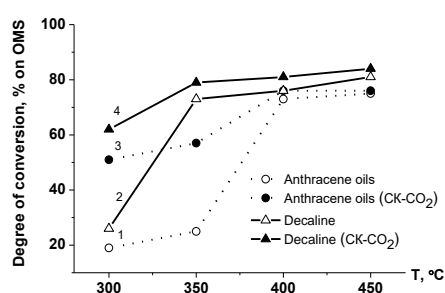


Fig. 2. Temperature effect on the degree of conversion OM sapropel before (1,3) and after (2,4) SC-CO₂ extraction.

1. Parmon V.N. Development Problems of the Oil Refining and Petrochemistry Sectors // Regional Research of Russia. 2013. –T.78, №2. – P. 237–248
2. Artemov A.V., Brykin A.V., Ivanov M.N., Shelyakov O.V., Shumaev V.A. Analysis of development strategy of petrochemkhal industry till 2015 // Russian Journal of General Chemistry. 2008. –T.52, №4. –P. 4–14.
3. Higman C., Tam S. Advances in coal gasification, hydrogenation and gas treating for the production of chemicals and fuels// Chemical Reviews. 2014. –Vol. 114. –P. 1673–1708
4. Kuznetsov P.N. The Chemical Modification, Swelling of Coals, and Reactivity in Hydrogenation // Khimiya Tverdogo Topliva №3, 1998, P. 53–68
5. O. I. Krivonos and G. V. Plaksin, Russian J. Physical Chemistry B., 2010, №4(8), P. 1171–1177

**ВЫСОКОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА КАК ОСНОВА
БИОИМПЛАНТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ**

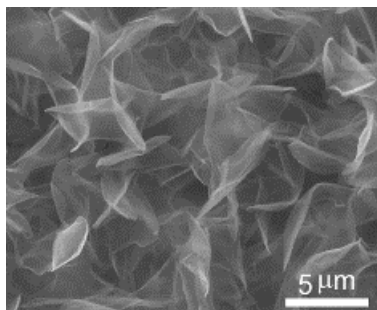
С.А. Лермонтов¹, А.А. Устюгов¹, А.В. Максимкин²

¹*Федеральное государственное учреждение науки Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, г. Черноголовка*

²*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва*

lermontov52@yandex.ru

Высокопористые аэрогели на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) были синтезированы экстракцией растворителя из пор набухшего полимера с помощью сверхкритического CO₂. В зависимости от количества растворителя в набухшем полимере полученные СВМПЭ-аэрогели имели удельную площадь поверхности 15-77 м²/г, плотность 0.04-0.1 г/см³ и обладали полимодальной системой пор.



Высокопористые материалы на основе СВМПЭ были использованы для культивирования клеток нейробластомы человека SHSY5. Оказалось, что полученные материалы являются очень удобным биоинертным матриксом для клеток, время жизни которых превышало 60 суток.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 18-13-00145.

HIGH-POROUS MATERIALS BASED ON ULTRA-HIGH-MOLECULAR-WEIGHT POLYETHYLENE AS A BASIS OF BIOIMPLANTS OF NEW GENERATION

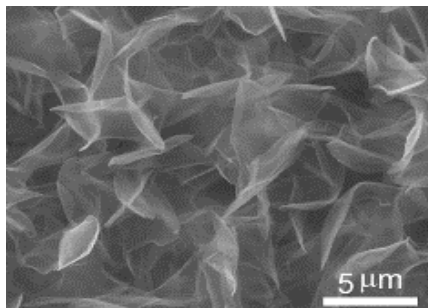
S.A. Lermontov¹, A.A. Ustyugov¹, A.V. Maksimkin²

¹*Institute of Physiologically Active Compounds of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka*

²*National University of Science and Technology "MISIS", Moscow*

lermontov52@yandex.ru

Highly porous aerogels based on ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE) were synthesized by solvent extraction from the pores of the swollen polymer using supercritical CO₂. Depending on the amount of solvent in the swollen polymer, the resulting UHMWPE-aerogels had a specific surface area of 15–77 m²/g, a density of 0.04–0.1 g/cm³, and had a polymodal pore system.



UHMWPE-based highly porous materials were used to culture SHSY5 human neuroblastoma cells. It turned out that the obtained materials were a very convenient bioinert matrix for cells whose lifetime exceeded 60 days.

A financial support from the Russian Science Foundation (Grant no. 18-13-00145) is greatly acknowledged.

НОВЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ И НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ НА УЗКИЕ ФРАКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА (СК-CO₂)

Припахайло А.В., Магомедов Р.Н., Марютина Т.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва, Россия

E-mail: pripakhaylo.av@mail.ru

Состав и свойства тяжелого нефтяного сырья (ТНС), в частности, содержание асфальтенов, непосредственно влияют на процессы добычи, транспортировки и переработки тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Известно, что асфальтены в значительной степени влияют на вязкость нефти, ее стабильность и совместимость при хранении, смешивании и транспортировке. Помимо этого, асфальтены являются носителями и концентраторами тяжелых металлов, коксового остатка и гетероатомов, присутствующих в нефтях. Как следствие, их содержание и состав оказывает влияние на выбор и аппаратное оформление технологий облагораживания и переработки ТНС, а также выход, состав и свойства образующихся продуктов. В свою очередь исследование состава и свойств узких фракций, выделенных из недистиллируемых нефтяных остатков при помощи процесса сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ), позволяет оценить их химический состав, а также его изменение с ростом молекулярной массы фракций, что является важной информацией как с точки зрения химии и геохимии нефти, так и выбора процессов дальнейшей переработки.

Таким образом, разделение тяжелых нефтей и нефтяных остатков с последующим определением выхода, состава и свойств выделенных фракций является важной аналитической задачей. При этом традиционные методы экстракции, используемые в данном случае и основанные на применении легких n-алканов в качестве растворителей, имеют ряд очевидных недостатков, среди которых не высокая эффективность, длительность метода и большие объемы растворителя в случае выделения асфальтенов и достаточно высокие

температуры в случае фракционирования нефтяных остатков. Необходимо также отметить, что на сегодняшний день не существует единого подхода к выделению асфальтенов, а их содержание и, следовательно, состав и свойства зависят от типа выбранного углеводородного растворителя, что затрудняет определение их молекулярной структуры.

В этой связи перспективным направлением развития и совершенствования методов разделения нефтяных образцов является поиск альтернативных растворителей, позволяющих преодолеть вышеуказанные недостатки. Одним из таких растворителей может быть СК-СО₂, имеющий низкую критическую температуру, а также являющийся нетоксичным, относительно дешевым, пожаро- и взрывобезопасным. СК-СО₂ является эффективным анти-растворителем, в среде которого может происходить быстрая и прочная агрегация молекул асфальтенов с их последующим осаждением и разрушением нефтяной дисперсной системы (НДС). Несмотря на низкую растворимость высокомолекулярных компонентов нефтяных остатков в СК-СО₂, добавление органических модификаторов позволяет существенно увеличить его растворяющую способность, что открывает возможность фракционирования и регулирования выхода выделяемых фракций простым изменением концентрации модификатора в составе растворителя.

В докладе показано возможность разделения тяжелых нефтей и нефтяных остатков с использованием СК-СО₂ в качестве анти-растворителя и основы растворителя в смеси СО₂-модификатор. Представлены результаты фракционирования образцов ТНС различного состава и свойств с использованием СО₂ в качестве основы растворителя и добавлением н-гептана или толуола в качестве модификатора, проводимого на проточной установке сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) с непрерывным отбором выделяемых фракций. Установлено влияние параметров (температура, давление, время, наличие углеводородного разбавителя) на выход фракций асфальтенов, выделенных из нефти методом GAS (Gas Anti-Solvent) с применением СК-СО₂ в качестве анти-растворителя. Определены состав и свойства всех выделенных фракций, распределение групповых компонентов,

элементов и микроэлементов между ними, а также структурные свойства асфальтенов, выделяемых в среде СК-СО₂. Проведено сопоставление состава и выхода фракций ТНС, полученных настоящими методами, с результатами традиционных лабораторных методов выделения асфальтенов и дистилляции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-33-00716) и РНФ (проект №18-73-00345).

**NEW METHODS FOR THE SEPARATION OF HEAVY OILS AND OIL
RESIDUES INTO NARROW FRACTIONS USING SUPERCRITICAL
CARBON DIOXIDE (SC-CO₂)**

Pripakhaylo A.V., Magomedov R.N., Maryutina T.A.

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry Russian Academy of
Sciences, Kosygin Str. 19, 119991, Moscow, Russia*

E-mail: pripakhaylo.av@mail.ru

The composition and properties of heavy petroleum feedstock (HPF), in particular, the content of asphaltenes, directly affect on the recovery, transportation and refining of heavy oils and oil residues. It is known that asphaltenes significantly affect on the viscosity of crude oil, its stability and compatibility at storage, mixing and transport. In addition, asphaltenes are carriers and concentrators of heavy metals, carbon residue and heteroatoms that are present in petroleum. Consequently, their content and composition influences the choice and engineering design of upgrading and refining technologies of HPF as well as the yield, composition and properties of products obtained. In turn, separation of non-distilled vacuum residues using the supercritical fluid extraction and fractionation process (SFEF) makes it possible to evaluate the chemical composition of residuum's fractions with increasing molecular weight, which is important information in terms of both chemistry and geochemistry of crude oil and the choice of bottom of the barrel technology.

Thus, the separation of heavy oils and oil residues with subsequent determination of the yield, composition and properties of resulting fractions is an important analytical task. The conventional extraction methods are based on the use of light n-alkanes as solvents and have a number of obvious drawbacks including the low efficiency, duration, large solvent volumes required and sufficiently high temperatures in the case of oil residue fractionation. It should also be noted that there is no unified approach to the extraction of asphaltenes, and their content and, consequently, composition and properties depend on the type and solvent power of hydrocarbon solvent, which makes it difficult to determine their molecular structure.

In this regard, a promising direction for the development and improvement of methods for the separation of heavy oil and oil residues is the search for alternative solvents permitting overcome the abovementioned disadvantages. One of these solvents may be supercritical dioxide carbon (SC-CO₂) having a low critical temperature and being non-toxic, relatively cheap, nonflammable and explosion-proof. SC-CO₂ is an effective anti-solvent that facilitate fast and strong coagulation of asphaltene molecules with their subsequent precipitation and destruction of the oil dispersed system. Despite the low solubility of the high molecular components of oil residues in SC-CO₂, the addition of organic modifiers to CO₂ can significantly increase its solubility revealing the possibility of fractionation and control the yield of extracted fractions by simply changing the modifier concentration in the solvent composition.

The report shows the possibility of separating heavy oils and oil residues using SC-CO₂ as an anti-solvent and solvent base. SFEF of samples of heavy oil and vacuum residue was carried out with a gradual increase in the concentration of organic modifier in the solvent flow and continuous separation and collection of extract fractions. The effect of the modifier type on the yield and composition of the extracted fractions for the selected process parameters has been determined. The influence of parameters (temperature, pressure, residence time, addition of a hydrocarbon diluent) on the yield and properties of asphaltene fractions separated from heavy oil in the GAS (Gas Anti-Solvent) process has been established. Comparison of the composition and the yield of fractions obtained by proposed methods with the results of conventional laboratory methods for asphaltene separation and fractionation by distillation has been conducted.

The work was supported financially by Russian Foundation for Basic Research (№18-33-00716) and Russian Science Foundation (№18-73-00345).

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ АПК

Романов И.В., Шемберев И.А., Григорьев В.С.

ФГБНУ «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ»

login.s111@gmail.com

Отсутствие высокопроизводительных, экологически безопасных, энергоэффективных технологий обезвреживания и утилизации постоянно возрастающих объемов отходов сельского хозяйства и перерабатывающих предприятий АПК обуславливает поиск новых технических и технологических решений по их переработке. Широкая номенклатура отходов, различающихся по агрегатному состоянию и физико-химическим свойствам, позволяют рассматривать технологию сверхкритической гидротермальной деструкции (СКГД) в качестве одной из приоритетных. Отличительной особенностью технологии СКГД является возможность ее реализации в двух режимах: автотермическом окислении органических примесей отходов перекисью водорода или кислородом воздуха до безопасных (CO_2 , H_2O , N_2 - при использовании воздуха) и аллотермическом пиролизе органических примесей без подачи окислителя.

Сверхкритическое водное окисления (СКВО) наиболее предпочтительно использовать [1] для уничтожения высоко опасных и токсичных веществ (CO_3 , включая пестициды, галогенсодержащие трансформаторные масла и др.) и отходов АПК, включая отходы свиноводства и птицеводства 3 класса опасности. Особенностью отходов АПК является их различное агрегатное состояние: твердое различной влажности, жидкое (суспензии и эмульсии с различным содержанием органических веществ). Технология СКВО отходов группы CO_3 1-3 классов опасности, получившая положительное заключение государственной экологической экспертизы Росприроднадзора, предусматривает подачу исходных водно-органических смесей в реактор со сверхкритическими параметрами водной среды, через форсунки с диаметром

отверстий 200 мкм. Это обуславливает необходимость пробоподготовки исходных смесей с дроблением твёрдых отходов до фракции менее 100 мкм.

Различная влажность исходных отходов АПК от 4 до 96% не является ограничивающим фактором, поскольку вода является средой протекания реакции сверхкритической гидротермальной деструкции, осуществляемой в автотермическом или аллотермическом режимах.

Проведенные широкие исследования в опытно-промышленном реакторе СКГД-10-ЭЭТ (разработчик ООО «ЭКОЭНЕРГОТЕХ»), работающем в проточным и автоклавном режимах при обезвреживании пестицидов (ДДТ, ГХЦТ, ГХБ и др.), сточных вод свиноферм, пивной и спиртовой барды, подтвердили эффективность их окисления не ниже 99% до диоксида водорода и воды, происходящего за время 1,5-2 минуты, без образования опасных компонентов (диоксинов, фуранов, оксидов азота).

Аллотермический режим гидротермальной деструкции без использования окислителей обеспечивает пиролиз органической части отходов с образованием горючих газов (CO , H_2 , CH_4) с теплотворной способностью порядка 10-18 МДж/кг при исходном содержании органики 15-25%. Низкоконцентрированные органические отходы и сточные воды (с содержанием 4-6% органики) требуют предварительных операций по их концентрированию.

Нами показана возможность концентрирования органических примесей адсорбционным и мембранным методами [2, 3]. В качестве адсорбента применяли предварительно измельченные в ножевой мельнице твердые сельскохозяйственные отходы (лузгу гречихи, подсолнечника, риса) до фракции 100 мкм. Суспензию этих твёрдых отходов с сорбировавшимися органическими примесями подвергали сверхкритическому гидротермальному пиролизу, что позволило осуществить одновременную утилизацию двух видов отходов АПК (сточных вод и растительных отходов) с получением энергетических горючих газов. Одновременно возможно обезвреживание мало растворимых в воде органических веществ (например, пестицидов) при их предварительном растворении в отработанных маслах.

При определении ХПК исходных водных смесей и конденсата после их СКГД, дисперсности измельченных твердых растительных отходов и других параметров использовали имеющееся оборудование ЦКП «Нано-Центр» ФГБНУ ФНАЦ ВИМ.

Учитывая характеристики образующихся газовых смесей при автотермическом окислении (температура – 400 °С, давление – порядка 220 атм) и при аллотермическом пиролизе (горючие газы), целесообразно дальнейшее использование их энергетического потенциала в качестве рабочих тел для получения тепловой и электрической энергии в паровых мини-турбинах и газопоршневых электростанциях.

1. Рощин А.В., Стрелец А.В., Григорьев В.С., Николаев А.И. Сверхкритическая гидротермальная деструкция опасных органосодержащих отходов с перспективой утилизации энергетического потенциала газообразных продуктов // Химическая физика. – 2017. - т.36, №7. - С. 1-7.
2. Федотов А.В., Григорьев В.С., Романов И.В., Шемберев И.А. Переработка органосодержащих отходов с использованием адсорбционных и сверхкритических технологий // Сельскохозяйственные машины и технологии. – 2019. - Т. 13. N2. С. 39-40.
3. Пат. 2658404 Российская Федерация, МПК C02F 1/28, C02F 1/72, C02F 11/08, C02F 11/18, C02F 101/30. Способ очистки сточных вод от растворенных органических загрязнений / Федотов А.В., Григорьев В.С., Свитцов А.А., Ванчурин В.И., Романов И.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ» (ФГБНУ ФНАЦ ВИМ). - № 2016150903; заявл. 23.12.2016; опубл. 21.06.2018, Бюл. № 18. – 6 с.

SUPERCritical HYDROTHERMAL DESTRUCTION OF ORGANIC-CONTAINING WASTES IN THE AIC

Romanov I.V., Shemberev I.A., Grigoriev V.S.

FSBSI «Federal Scientific Agroengineering Center VIM»

login.s111@gmail.com

The lack of high-performance, environmentally friendly, energy-efficient technologies for the disposal and recycling of ever-increasing volumes of agricultural waste and processing enterprises of the agro-industrial complex leads to the search for new technical and technological solutions for their processing. A wide range of wastes, differing in the state of aggregation and physicochemical properties, allow us to consider the technology of supercritical hydrothermal destruction (SCHD) as one of the priorities. A distinctive feature of the SCHD technology is the possibility of its implementation in two modes: autothermal oxidation of organic impurities by hydrogen peroxide or oxygen to safe air (CO₂, H₂O, N₂ - using air) and allothermic pyrolysis of organic impurities without oxidant supply.

Supercritical water oxidation (SCWO) is most preferable to use [1] for the destruction of highly hazardous and toxic substances (POPs, including pesticides, halogen-containing transformer oils, etc.) and waste from the agro-industrial complex, including waste of pork and poultry breeding of 3 hazard class. The peculiarity of the waste of the agro-industrial complex is their different aggregative state: solid with different humidity, liquid (suspensions and emulsions with different content of organic substances). The SCWO technology of the POPs group of 1-3 hazard classes, which received a positive conclusion from the state environmental review of Rospirodnadzor, provides for the supply of initial water-organic mixtures to a reactor with supercritical parameters of the aquatic environment through nozzles with a hole diameter of 200 microns. This necessitates the sample preparation of the initial mixtures with the crushing of solid waste to a fraction of less than 100 microns.

Different humidity of the initial AIC waste from 4 to 96% is not a limiting factor, since water is the medium for the reaction of supercritical hydrothermal destruction carried out in the autothermal or allothermic regimes.

Conducted extensive research in the pilot industrial reactor CKГД-10-ЭЭТ (developed by LLC «ЭКОЭНЕРГОТЕХ»), operating in flow and autoclave modes for the disposal of pesticides (DDT, HCCHT, HCB, etc.), wastewater pig farms, beer and alcohol bards, confirmed the effectiveness of their oxidation not less than 99% to hydrogen dioxide and water, occurring within 1.5-2 minutes, without the formation of hazardous components (dioxins, furans, nitrogen oxides).

The allothermic regime of hydrothermal destruction without the use of oxidizing agents ensures the pyrolysis of the organic part of the waste with the formation of combustible gases (CO, H₂, CH₄) with a calorific value of about 10-18 MJ/kg with an initial organic content of 15-25%. Low concentrated organic waste and wastewater (containing 4-6% organic matter) require preliminary operations to concentrate it.

We have shown the possibility of concentrating organic impurities by adsorption and membrane methods [2, 3]. Solid agricultural waste (husks of buckwheat, sunflower, rice) pre-crushed in a knife mill to a fraction of 100 microns was used as an adsorbent. Suspension of these solid wastes with sorbed organic impurities was subjected to supercritical hydrothermal pyrolysis, which allowed simultaneous utilization of two types of AIC wastes (wastewater and plant wastes) to produce energetic combustible gases. At the same time, it is possible to neutralize organic substances (for example, pesticides) that are poorly soluble in water when they are predissolved in waste oils.

When determining the COD of the initial aqueous mixtures and condensate after their SCHD, the dispersion of crushed solid plant waste and other parameters used the existing equipment of the collective scientific center «Nano-Centre» FSBSI FSAC VIM.

Taking into account the characteristics of the gas mixtures formed during autothermal oxidation (temperature - 400 ° C, pressure - about 220 atm) and during allothermic pyrolysis (combustible gases), it is advisable to further use their energy

potential as working fluids for obtaining thermal and electrical energy in steam mini-turbines and gas piston power plants.

References

1. Roshchin A.V., Strelets A.V., Grigoriev V.S., Nikolaev A.I. Sverhkriticheskaja gidrotermal'naja destrukcija opasnih organosodržashih othodov s perspektivnoy utilizacii energeticheskogo potenciala gazoobraznih produktov // Himicheskaja fizika. - 2017. - v.36, №7. - P. 1-7.

2. Fedotov A.V., Grigoriev V.S., Romanov I.V., Shemberev I.A. Pererabotka organosodržashih othodov s ispol'zovaniem adsorbcionnih i sverhkriticheskikh tehnologiy // Sel'skohozyajstvennie mashini i tehnologii. - 2019. - T. 13. N2. P. 39-40.

3. Pat. 2658404 Russian Federation, MPK C02F 1/28, C02F 1/72, C02F 11/08, C02F 11/18, C02F 101/30. Sposob ochistki stochnih vod ot rastvorennih organicheskikh zagryzneniy / Fedotov A.V., Grigoriev V.S., Svitsov A.A., Vanchurin V.I., Romanov I.V.; applicant and patent holder Federal State Scientific Institution "Federal Scientific Agroengineering Center VIM" (FSBI FSAC VIM). - № 2016150903; declare 12/23/2016; publ. 06/21/2018, Bull. № 18. - 6 p.

**КОНВЕКТИВНЫЙ ТРАНСПОРТ В ЧАСТИЦАХ
МОЛОТОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ
ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ**

А.А. Саламатин

Казанский (Приволжский) федеральный университет

arthur.salamatin2@gmail.com

Одним из приложений технологии сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) является извлечение ценных природных соединений (масла) из растительного сырья – молотых, в частности, высокомасличных, семян. Такое сырье характеризуется высоким начальным содержанием извлекаемых соединений; масляная фаза заполняет значительную часть объема клетки.

При моделировании процессов экстракции традиционно предполагается, что растворитель – сверхкритический CO_2 – проникает внутрь сырья, растворяет в себе масло. Экстракция осуществляется путем диффузионного переноса против градиента концентрации согласно закону Фика. Однако, такая схематизация полностью игнорирует растворение CO_2 в масляной фазе [1], и предполагает, что замещение масляной фазы экстрагентом, который проникает в частицу, не вызывает конвективного переноса.

В данной работе картина распределения масла описывается в рамках подхода сужающегося ядра [2], которая имеет место при низкой проводимости транспортных каналов по сравнению с клеточной мембраной [3]. Предполагается существование внутреннего «ядра», заполненного масляной фазой с растворенным в ней CO_2 и внешней транспортной зоны, по которой масло, растворенное в экстрагенте, переносится к поверхности частицы. В рамках этой схематизации определены условия, приводящие к отличной от нуля среднемассовой скорости переноса раствора в транспортной зоне. Интенсивность конвективного выноса по отношению к диффузионному потоку определяется произведением двух критериев подобия, Θ и δ . Первый характеризует масличность сырья и равен отношению концентрации насыщения растворителя целевыми соединениями к исходным запасам масла, а

второй равен отношению плотностей фаз в ядре и транспортной зоне. Параметр Θ для высокомасличного сырья принимает значения порядка 0.01, что при $\delta \sim 1$ приводит к ничтожной интенсивности микромасштабного конвективного транспорта.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Академии Наук Республики Татарстан в рамках проекта 18-41-160001 p_a и за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] B. Calvignac, E. Rodier, J.-J. Letourneau et al. Cocoa Butter Saturated with Supercritical Carbon Dioxide: Measurements and Modelling of Solubility, Volumetric Expansion, Density and Viscosity // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2010. V. 8, №. 1. P. A73.
- [2] Egorov A.G., Salamatin A.A. Bidisperse shrinking core model for supercritical fluid extraction // *Chemical Engineering & Technology*. 2015. V. 38, № 7. P. 1203.
- [3] Salamatin A.A. Detection of micro-scale mass-transport regimes in supercritical fluid extraction // *Chemical Engineering and Technology*. 2017. V. 40, № 5. P. 829.

CONVECTIVE TRANSPORT IN PARTICLES OF GROUND PLANT MATERIAL DURING SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION

A.A. Salamatin

Kazan (Volga region) Federal University

arthur.salamatin2@gmail.com

One of the applications of the technology of Supercritical Fluid Extraction (SFE) is the extraction of valuable natural compounds (fatty oils) from vegetable raw materials - ground seeds with high initial oil content. Such raw materials are characterized by a high initial content of extractable compounds; thus, the oil phase fills a major part of the cell volume.

It is traditionally assumed that during SFE the solvent — supercritical CO₂ — penetrates into the raw material and dissolves the oil in itself. Extraction is carried out by diffusion transport against the concentration gradient according to the Fick's law. However, this schematization completely ignores the dissolution of CO₂ in the oil phase [1], and suggests that the replacing of the oil phase with the solvent that penetrates the particle does not cause convective transfer. This is natural for multiphase problems.

In the present paper, the oil distribution along the particle is described in terms of the shrinking core approach [2], which takes place at a low conductivity of transport channels compared to the cell membrane [3]. It is assumed that there is an internal “core” filled with the oil phase with CO₂ dissolved in it and an external transport zone through which the oil dissolved in the solvent is transferred to the surface of the particle. Within the framework of this schematization, conditions were determined that lead to a non-zero mean mass transfer rate of the solution in the transport zone. The intensity of convective transport with respect to the diffusion one is determined by the product of two similarity criteria, Θ and δ . The first one characterizes the oil content of the raw material and is equal to the ratio of the solvent saturation concentration of the target compounds to the initial oil content, and the second is equal to the ratio of the phase densities in the core and the transport zone.

The parameter Θ for high oil raw materials takes values of the order of 0.01, which at $\delta \sim 1$ leads to a negligible intensity of microscale convective transport.

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research and the Republic of Tatarstan, grant No. 18-41-160001 r_a. This work was partially funded by the subsidy allocated to Kazan Federal University for the state assignment in the sphere of scientific activities.

REFERENCES

- [1] B. Calvignac, E. Rodier, J.-J. Letourneau et al. Cocoa Butter Saturated with Supercritical Carbon Dioxide: Measurements and Modelling of Solubility, Volumetric Expansion, Density and Viscosity // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2010. Vol. 8, №. 1. P. A73.
- [2] Egorov A.G., Salamatin A.A. Bidisperse shrinking core model for supercritical fluid extraction // *Chemical Engineering & Technology*. 2015. Vol. 38, № 7. P. 1203.
- [3] Salamatin A.A. Detection of micro-scale mass-transport regimes in supercritical fluid extraction // *Chemical Engineering and Technology*. 2017. V. 40, № 5. P. 829.

ОПТИЧЕСКИ-АКТИВНЫЕ SiO₂ АЭРОГЕЛИ: СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Сипягина Н. А., Лермонтов С. А.

Федеральное государственное учреждение науки Институт физиологически активных веществ РАН, г. Черноголовка

sipyagina.nataliya@gmail.com

Аэрогели - это класс твердых мезопористых материалов, обладающих высокой удельной площадью поверхности и высокой пористостью. Благодаря наличию таких характеристик аэрогели представляют большой интерес для катализа.

Целью данной работы было получение материалов, сочетающих свойства гомогенных и гетерогенных катализаторов. Нами были синтезированы хиральные аэрогели на основе SiO₂, содержащие фрагмент S(+)-фенилглицина, выступающий в роли лиганда по отношению к ионам переходных металлов.

Были образованы прочные комплексы меди и палладия, иммобилизованные в матрице геля. Аэрогели были получены сверхкритической сушкой в изопропанолу и CO₂. Найдено, что после сверхкритической сушки в CO₂ ион металла оставался в степени окисления (+2), а при сушке в сверхкритическом изопропанолу наблюдалось восстановление палладия до металла, размер частиц составил 5-7 нм.

Полученные аэрогели были применены в каталитических экспериментах жидкофазного гидрирования двойных C=C связей стероидов и C=O связи ацетофенона. Стоит отметить, что во всех случаях гидрирования наблюдалось преобладание одного из энантиомеров. Помимо этого, палладийсодержащие аэрогели были использованы в реакции Сузуки – типичной реакции кросс-сочетания, катализируемой соединениями Pd(0). Было найдено, что применение Pd -катализатора на основе аэрогеля приводит к количественному выходу замещенного дифенила.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-29-10736.

**OPTICALLY ACTIVE SiO₂ AEROGELS:
SYNTHESIS OF TRANSITION METAL COMPLEXES**

Sipyagina N.A., Lermontov S. A.

*Institute of Physiologically Active Compounds of the Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka*

sipyagina.nataliya@gmail.com

Aerogels are a class of solid mesoporous materials with high specific surface area and high porosity. Due to such characteristics, aerogels are of great interest for catalysis.

The purpose of this work was to obtain materials combining the properties of homogeneous and heterogeneous catalysts. We have synthesized chiral SiO₂-based aerogels containing the S(+)-phenylglycine fragment, which acts as a ligand for transition metal ions.

Strong copper and palladium complexes immobilized in the gel matrix were prepared. Aerogels were obtained by supercritical drying in isopropanol and CO₂. It was found that after supercritical drying in CO₂, the metal ion remained in the oxidation state (+2), and when dried in supercritical isopropanol, the reduction of palladium to the metal was observed, the particle size was 5-7 nm.

The obtained aerogels were used in catalytic experiments of liquid-phase hydrogenation of double C=C bonds of steroids and C=O bonds of acetophenone. It is worth noting that in all cases of hydrogenation, the predominance of one of the enantiomers was observed. In addition, palladium-containing aerogels were used in the Suzuki reaction, a typical cross-coupling reaction catalyzed by Pd(0) compounds. It has been found that the use of an aerogel-based Pd catalyst leads to a quantitative yield of the substituted diphenyl.

A financial support from the Russian Foundation for Basic Research (Grant 16-29-10736) is greatly acknowledged.

**ОБРАБОТКА СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ CO₂ КАК СПОСОБ СНИЖЕНИЯ
ЦИТОТОКСИЧНОСТИ БИОПОЛИМЕРНЫХ МАТРИКСОВ,
СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ГЛУТАРОВЫМ АЛЬДЕГИДОМ**

Сургученко В.А.¹, Немец Е.А.¹, Лажко А.Э.², Белов В.Ю.¹, Севастьянов В.И.¹

¹ *ФГБУ «Национальный медицинский исследовательский центр
трансплантологии и искусственных органов им. акад. В.И. Шумакова»
Минздрава России, Москва.*

² *ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва.*

E-mail: valent.surg@yandex.ru

Увеличение биостабильности медицинских изделий/материалов на основе белков и их производных, в том числе резорбируемых матриксов для тканевой инженерии и регенеративной медицины, достигается, в основном, сшивкой глутаровым альдегидом (ГА). Одним из серьезных недостатков стабилизированных ГА изделий является их цитотоксичность, обусловленная следовыми количествами ГА. Поиск способов снижения цитотоксичности фиксированных ГА медицинских изделий продолжает оставаться актуальной задачей.

Целью работы было доказательство эффективности применения сверхкритического CO₂ (ск- CO₂) для снижения цитотоксичности обработанных ГА композитных пористых трубчатых биополимерных (КПТБ) матриксов, предназначенных для тканеинженерных конструкций кровеносных сосудов малого диаметра.

Материалы и методы. Образцы КПТБ матрикса диаметром 3 мм и 4 мм получали методом электроспиннинга из раствора поли(оксибутирата-ко-валерата) (П(ОБ-ОВ)) и желатина, взятых в соотношении 1:2 по объему, в гексафторизопропаноле. Стабилизацию структуры матрикса осуществляли обработкой парами ГА в течение 48 ч. Обработку КПТБ матриксов в атмосфере ск-CO₂ проводили при давлении 150-300 бар, T = 35° С, скорости потока ск-CO₂, равной 2,5 ± 0,5 мл/мин, в течение 8-24 ч с использованием оборудования RESS-SAS («Waters corporation», США). В качестве модификатора полярности

применяли этанол (96%) в концентрации 5-10%. Цитотоксичность фрагментов КПТБ в условиях *in vitro* оценивали согласно межгосударственному стандарту ГОСТ ISO 10993-5-2011 на культуре фибробластов мыши линии L 929 [1]. Пролиферативную активность фибробластов после контакта с фрагментами КПТБ матриц исследовали с применением реагента PrestoBlue™ Cell Viability Reagent (Invitrogen™, США) на ридере для микропланшет Spark 10M (Tecan, Австрия). В качестве отрицательного (нецитотоксичного) контроля был выбран культуральный полистирол (КП).

Результаты и обсуждение. КПТБ матрицы малого диаметра, полученные из раствора П(ОБ-ОВ) и желатина, взятых в соотношении 1:2 по объему, дополнительно фиксированные обработкой в парах ГА в течение 48 ч, обладали характеристиками, наиболее близкими к характеристикам реального кровеносного сосуда того же диаметра с точки зрения структуры поверхности, модуля Юнга и скорости резорбции [2]. Сшивка образцов КПТБ матрикса парами ГА в течение 48 ч вызывала повышение цитотоксичности образцов до уровня «умеренная» ($32,9 \pm 1,3$ % пролиферирующих клеток относительно количества пролиферирующих клеток в отрицательном контроле), что является неприемлемым результатом с точки зрения требований ГОСТ ISO 10993-5 [1]. Необработанные ГА КПТБ матрицы не обладали цитотоксическим действием ($96,9 \pm 2,8$ % пролиферирующих клеток) [2]. Обработка образцов КПТБ матриц ск-СО₂ в течение 8 ч снижала цитотоксичность до уровня «нерезкая цитотоксичность» ($68,6 \pm 0,5$ % пролиферирующих клеток). Увеличение времени обработки ск-СО₂ до 24 ч приводило к снижению цитотоксичности до уровня «незначительная цитотоксичность», что сопровождалось усилением пролиферативной активности фибробластов мыши L929 относительно отрицательного контроля с $68,6 \pm 0,5$ до $79,4 \pm 0,4$ %, соответственно. Дополнительное введение модификатора полярности приводило к полному отсутствию цитотоксического действия КПТБ матрикса; не наблюдалась даже слабая отрицательная реакция клеток на контакт со стабилизированным ГА образцом.

Заключение. Таким образом, обработка ск-СО₂ в течение 8 ч и 24 ч образцов КПТБ матриц, состоящих из смеси П(ОБ-ОВ)+желатин в соотношении 1:2 по объему, фиксированных парами ГА в течение 48 ч, приводит к снижению цитотоксичности до уровня, допустимого ГОСТ ISO 10993-5, а дополнительное введение модификатора полярности снижает цитотоксичность до степени 0 – отсутствие цитотоксического действия.

Литература

1. Межгосударственный стандарт ГОСТ ISO 10993-5 «Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 5. Исследование на цитотоксичность: методы *in vitro*».
2. Немец Е.А. Белов В.Ю., Ильина Т.С., Сургученко В.А., Панкина А.П., Севастьянов В.И. Композитный пористый трубчатый биополимерный матрикс малого диаметра, Перспективные материалы, 2018, № 9, С.49-59.

Работа выполнена при частичном финансировании РФФИ, грант №18-29-06012.

**THE SUPERCRITICAL CO₂ TREATMENT
FOR THE REDUCTION OF CYTOTOXICITY
OF GLUTARALDEHYDE - STABILIZED BIOPOLYMER MATRIX**

Surguchenko V.A.¹, Nemets E.A.¹, Lazhko A.E.², Belov V.Yu.¹, Sevastianov V.I.¹

¹*V.I. Shumakov National Medical Research Center of Transplantology and Artificial Organs of the Ministry of Health Care of the Russian Federation, Moscow, Russian Federation*

²*Federal Research Center "Crystallography and Photonics» Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

E-mail: valent.surg@yandex.ru

Abstract

The increase in biostability of medical products/materials based on proteins and their derivatives, including resorbable matrices for tissue engineering and regenerative medicine, is usually achieved mainly by cross-linking with glutaraldehyde (GA). One of the serious drawbacks of GA-stabilized products is their cytotoxicity due to trace amounts of GA. Finding ways to reduce the cytotoxicity of GA-fixed medical products continues to be an urgent task.

The aim of this work was to prove the efficiency of using supercritical CO₂ (sc-CO₂) in order to reduce the cytotoxicity of GA-treated composite porous tubular biopolymer (CPTB) matrices for tissue-engineered small-diameter blood vessels.

Materials and methods. Samples of CPTB matrices with a diameter of 3mm and 4 mm were obtained by electrospinning from poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV) and gelatin solution (1:2 v/v) in hexafluoroisopropanol. The matrix structure was stabilized by treatment with GA vapor for 48 h. The treatment of CPTB matrices in the sc-CO₂ atmosphere was performed at a pressure of 150-300 bar, T = 35 °C at a flow rate of sc-CO₂ of 2.5 ± 0.5 ml/min for 8-24 h using RESS-SAS equipment (Waters Corporation, USA). Ethanol (96%) at a concentration of 5-10% was used as a polarity modifier. Cytotoxicity of CPTB matrix fragments *in vitro* was evaluated on the culture of L929 mouse fibroblasts according to international standard ISO 10993-5 [1]. The proliferative activity of fibroblasts after direct contact with fragments of CPTB matrices was studied using the PrestoBlue™ Cell Viability Reagent (Invitrogen™, USA) on a microplate reader (Spark

10M, Tecan, Austria). Cultural polystyrene (CP) was selected as negative (noncytotoxic) control.

Results and discussion. Small-diameter CPTB matrices, produced from PHBV+gelatin solution (1:2 v/v), additionally stabilized by treatment with GA vapor for 48 h, had characteristics that were the closest to those of a native blood vessel of the same diameter in terms of surface structure, Young's modulus, and resorption rate [2]. The cross-linking of CPTB matrices with GA vapor for 48 h caused an increase in the cytotoxicity of the samples to “moderate” ($32.9 \pm 1.3\%$ of proliferating cells compared to the number of proliferating cells in the negative control), which is unacceptable according to the requirements of international standard ISO 10993-5 [1]. Non-GA-stabilized CPTB matrices were not cytotoxic ($96.9 \pm 2.8\%$ of proliferating cells) [2]. Treatment of CPTB matrix samples with sc-CO₂ for 8 h reduced their cytotoxicity to “mild” ($68.6 \pm 0.5\%$ of proliferating cells). An increase in the sc-CO₂ treatment time to 24 h resulted in a decrease in cytotoxicity of CPTB matrix samples to “slight” which was accompanied by an increase in the proliferative activity of L929 mouse fibroblasts compared to the negative control from 68.6 ± 0.5 to $79.4 \pm 0.4\%$, respectively. The addition of polarity modifier resulted in the absence of the CPTB matrix cytotoxic effect; even a weak negative cell reaction to a direct contact with the GA-stabilized sample was not observed.

Conclusion. Thus, the treatment of CPTB matrices consisting of a mixture of PHBV+gelatin (1:2 v/v), stabilized with GA vapor for 48 h, with sc-CO₂ for 8 h and 24 h, leads to a cytotoxicity decrease to the level permitted by International Standard ISO 10993-5, and the addition of polarity modifier reduces cytotoxicity to the degree of 0 - the absence of a cytotoxic effect.

References

1. International standard ISO 10993-5 «Biological evaluation of medical devices - Part 5: Tests for *in vitro* cytotoxicity».
2. Nemets E.A., Belov V.Yu., Ilyina T.S., Surguchenko V.A., Pankina A.P., Sevastianov V.I. Kompozitniy poristiy trubchatiy biopolymerniy matriks malogo diametra [Composite porous tubular biopolymer matrix of small diameter], *Perspektivnye materialy -Perspective materials*, 2018, № 9, p.49-59 (in Russ).
The work was performed with partial funding by RFFI grant # 18-29-06012.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ В СУБ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

Берш А.В.¹, Свитцов А.А.², Федотов А.В.¹

¹ *Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ*

² *РХТУ им Д.И. Менделеева*

На кинетику гетерогенных реакций в суб- и сверхкритической воде особое влияние оказывают два фактора – высокая температура и высокий коэффициент диффузии [1]. Это обуславливает протекание этих реакций с очень высокими скоростями, где трудно выделить лимитирующую стадию – либо скорость самого химического превращения, либо скорость подвода реагентов и отвода продуктов реакции.

Мы занимались процессами водного окисления неорганических (металлический алюминий) и полимерных (природные полисахариды, лигнин и синтетические бутадиен-стирольные смолы) веществ. Во всех случаях твердофазный реагент предварительно диспергируется до размера частиц <100 мкм, что определялось в большей степени техническими причинами – прохождением частиц через форсунки подачи исходной суспензии в реактор и стабильной работы нагнетательного насоса.

Синтез гидроксида алюминия (бемита) $Al(OH)_3$ из металлического алюминия проводился в субкритических условиях ($T = 330 - 350$ °C, $P = 15 - 17$ МПа). Исследовали влияние технологических параметров, вида порошка, добавки щелочи. При продолжительности пребывания в реакторе 60-100 сек происходит полное превращение частиц алюминия микронного размера в наноструктурированный бемит с размером кристаллов около 50 нм, который является ценным продуктом для многих промышленных применений [2]. Продуктом реакции является также газообразный водород и высокоэнтальпийная парогазовая смесь. Полученные балансовые соотношения следующие: на 1 кг металлического алюминия образуется 2,2 кг бемита, 0,11 кг водорода и выделяется 16 МДж тепла [3].

Полное окисление твердофазных органических веществ проводилось при сверхкритических параметрах ($T = 450-600$ °С, $P = 25-30$ МПа) с окислителем – кислородом воздуха или перекиси водорода.. Окислению подвергались: отработанная ионообменная смола, торф, лузга гречихи, риса и подсолнечника, древесная мука [4]. При времени пребывания в реакторе 80-160 сек происходило полное окисление органических веществ до уровня химического потребления кислорода в конденсате 50-150 мгО₂/л. Расход кислорода составлял 120-150 % от стехиометрического. На основании проведенных тепловых расчетов определены граничные концентрации содержания органических веществ в исходной суспензии, выше которых процесс окисления становится энергетически самоподдерживающимся. Для растительных отходов это составляет 20-25 %. Уменьшить содержание твердых отходов, улучшить технологические свойства суспензии и обеспечить самоподдерживающийся режим можно за счет использования в качестве дисперсионной среды жидкие органосодержащие отходы, что позволяет одновременно перерабатывать твердые и жидкие отходы.

Показано, что окисление суспендированной органики в сверхкритической водной среде происходит с образованием высокоэнтальпийной парогазовой смеси, которая может служить рабочим телом для получения электрической и тепловой энергии. Это открывает перспективу создания новой технологии утилизации твердых органосодержащих отходов на автономных когенерационных эколого-энергетических комплексах для населенных пунктов и промышленных предприятий.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Минобрнауки РФ по Соглашениям о предоставлении субсидии №14.607.21.0126 от 27.10.2015 г. (Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI60715X0126) и №14.613.21.0004 от 22.08.2014 г. (Уникальный идентификатор проекта RFMEFI61314X0004).

Литература:

1. Галкин А.А., Лунин В.В. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях — универсальная среда для осуществления химических реакций // *Успехи химии*. 74:1. 2005. С. 24–40.
2. Мазалов Ю.А., Федотов А.В., Щеглов Е.В., Берш А.В., Лисицын А.В., Судник Л.В. Гидротермальный синтез нанокристаллического гидроксида алюминия и технологии его применения в различных областях // *Нанотехника*. 2008. №4 (16). С. 16-20.
3. Берш А.В., Лисицын А. В., Сороковиков А. И. и др. Исследование процессов генерации пароводородной смеси в реакторе гидротермального окисления алюминия для энергетических установок // *Теплофизика высоких температур*. 2010. Том 48 (№ 6). С. 908–915.
4. Федотов А.В., Ковалев А.А., Григорьев В.С., Лобачевский Я.П., Ценч Ю.С. Энергетический потенциал продуктов деструкции органосодержащих отходов АПК при их переработке в сверхкритической водной среде // *Вестник аграрной науки Дона*. 2018. №4 (44). С. 5-11.

HETEROGENEOUS OXIDATION REACTIONS IN SUB AND SUPERCRITICAL WATER

Bersh A.V.¹, Svitsov A.A.², Fedotov A.V.¹

¹*Federal Scientific Agroengineering Center VIM,*

²*RCTU them D.I. Mendeleev*

There are two factors affecting the kinetics of the reaction in sub- and supercritical water. They are high temperature and high diffusion coefficient [1]. This causes these reactions to proceed at very high speeds, and it is difficult to isolate the limiting stage. Would it be either the rate of chemical transformation itself, or the rate at which the reactants are supplied and the reaction products are withdrawn?

In our researcher we dealt with water oxidation processes of inorganic (metallic aluminum) and polymeric (natural polysaccharides, lignin and synthetic styrene-butadiene resins) substances. In all cases, the solid-phase reagent is pre-dispersed to a particle size of <100 μm, which was determined mainly by technical reasons, namely, the passage of particles through the nozzles of the feed of the initial suspension into the reactor and the stable operation of the injection pump.

The synthesis of aluminum hydroxide (boehmite) AlOOH from metallic aluminum was carried out under subcritical conditions ($T = 330\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 15\text{--}17\text{ MPa}$). The influence of technological parameters, type of powder, alkali additives was investigated. With a residence time in the reactor of 60-100 seconds, the micron-sized aluminum particles completely transform into nanostructured boehmite with a crystal size of about 50 nm, which is a valuable product for many industrial applications. [2]. The product of the reaction is also gaseous hydrogen and a high-enthalpy vapor-gas mixture. The resulting balance ratios are as follows: 2.2 kg of boehmite and 0.11 kg of hydrogen are produced per 1 kg of aluminum metal and 16 MJ of heat is released [3].

The complete oxidation of solid-phase organic substances was carried out at supercritical parameters ($T = 450\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 25\text{--}30\text{ MPa}$) with an oxidizer-oxygen of air or hydrogen peroxide. The substances that have been oxidized were spent ion exchange resin, peat, husk of buckwheat, rice and sunflower, wood flour [4]. During

the time spent in the reactor 80-160 seconds, complete oxidation of organic substances to the level of chemical oxygen consumption in the condensate of 50-150 mgO₂/l took place. Oxygen consumption was 120-150% of stoichiometric. On the basis of the conducted thermal calculations, the boundary contents of organic substances in the initial suspension are determined, above which the oxidation process becomes energy self-sustaining. For plant waste, this amounts to 20-25%. To reduce the content of solid waste, improve the technological properties of the suspension and provide a self-sustaining regime can be through the use of liquid organic waste as a dispersion medium, which allows both solid and liquid waste to be processed.

It is shown that the oxidation of suspended organic matter in a supercritical aqueous medium occurs with the formation of a high-enthalpy gas-vapor mixture, which can serve as a working fluid for the generation of electrical and thermal energy. This opens up the prospect of creating a new technology for utilizing solid organic-containing wastes at autonomous cogeneration ecological-energy complexes for settlements and industrial enterprises.

The work was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation on Subsidy Grant Agreements No. 14.607.21.0126 dated 10/27/2015 (Unique Identifier of the Agreement RFMEFI60715X0126) and No. 14.613.21.0004 dated August 22, 2014 (Unique Project Identifier RFMEFI61314X0004).

Literature:

1. Galkin A. A., Lunin V. V. Water in sub- and supercritical States is a universal medium for the implementation of chemical reactions // *Successes of Chemistry*. 74: 1. 2005. P. 24-40.
2. Mazalov J. A., Fedotov A. V., Shcheglov E. V., Bersh A. V., Lisitsyn A. V., Sudnik L. V., Hydrothermal synthesis of nanocrystalline aluminum hydroxide, and technology of its application in various fields // *Nanotechnica*. 2008. №4 (16). P. 16-20.
3. Bersh A. V., Lisitsyn A. V., Sorokovikov A. I. et al. Study of the processes of generation of steam-hydrogen mixture in the reactor of hydrothermal oxidation of

aluminum for power plants // *Thermophysics of high temperatures*. 2010. Volume 48 (№6). P. 908-915.

4. Fedotov A.V., Kovalev A.A., Grigoriev V.S., Lobachevsky Ya.P., Zen Y. S. The energy potential of degradation products of organic-containing wastes of the agro-industrial complex when they are processed in a supercritical aquatic environment // *Don Agrarian Science Bulletin*. 2018. No. 4 (44). P. 5-11.

**РАСТВОРИМОСТЬ АНТРАЦЕНА
В ЧИСТОМ И МОДИФИЦИРОВАННОМ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА**

Хазипов М.Р., Пастушенко И.Л., Галимова А.Т., Сагдеев А.А.

*Нижекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО
КНИТУ*

E-mail: 2351092@mail.ru

В последнее время ведутся поиски новых способов регенерации катализаторов, реализуемых в неагрессивных, инертных средах при минимальных энергозатратах. К таким способам относится сверхкритическая флюидная экстракционная (СКФЭ) регенерация, являющаяся одним из перспективных инновационных научно-технологических направлений [1].

Основной проблемой процесса СКФЭ является недостаточная изученность растворимости, дезактивирующих катализатор соединений в СКФ средах, соответствующей химической природы. Результаты анализа состава дезактивирующих катализатор соединений (кокса) показывают, что характеристики коксовых отложений на катализаторах зависят от условий образования и могут изменяться в широких пределах по химическому составу, структуре, дисперсности и распределению на каталитической поверхности [2]. Среди продуктов коксовых отложений можно выделить нафталин, антрацен и др. В связи с этим, в качестве объекта исследования растворимости выбран антрацен.

Измерения растворимости проведены динамическим методом на оригинальном экспериментальном устройстве, защищенном патентом РФ [3].

Экспериментальные измерения растворимости антрацена в чистом СК-СО₂ проведены при изотермах 423 К, 435 К, 448 К в диапазоне давлений 9.6 ÷ 22 МПа.

Кроме того, используя уравнение состояния Пенга – Робинсона, описана растворимость антрацена [4, 5].

Сравнение значений экспериментального измерения и описания растворимости антрацена, представленных на рис. 1, показывает, что среднеквадратичное отклонение результатов описания от экспериментальных данных в исследованном диапазоне давлений на изотермах 423 К, 435 К, 448 К не превышает 6.48 %.

Повышение давления и температуры положительно сказываются на растворяющей способности СК-СО₂.

С целью увеличения растворяющей способности сверхкритического диоксида углерода проведен поиск соразтворителей различной природы (ацетон, этанол, гексан и др.). Исследования показали, что гексан и этанол являются более эффективными модификаторами. В связи с этим, было проанализировано влияние концентрации этих соразтворителей на растворяющую способность. Содержание в растворителе 2 % масс. гексана или этанола оказало максимальный эффект, нежели другая их концентрация. Результаты растворимости антрацена в СК-СО₂, модифицированном гексаном и этанолом, наглядно представлены на рис. 2.

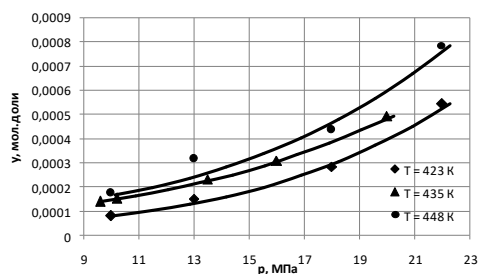


Рис. 1 Экспериментальные и расчетные значения растворимости антрацена в СК-СО₂ (точки – эксперимент, линии – описание)

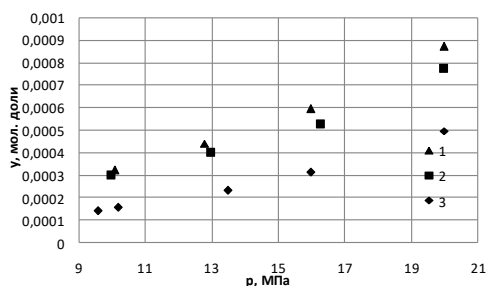


Рис. 2 Растворимость антрацена в модифицированном гексаном (1), этанолом (2) и чистом (3) СК-СО₂ при

$T = 435 \text{ К}$

Модификация СК-СО₂ положительно отразилась на растворимости антрацена. Так при максимальном давлении исследования (20 МПа) с использованием в качестве соразтворителя этанола и гексана, растворимость антрацена повысилась на 56% и 76% соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта № 18-48-160013.

Литература

1. Сагдеев К.А. Вестник Казанского технологического университета. 2014. Том 17. №8. С. 58-62.
2. Масагутов Р.М., Морозов Б.Ф., Кутепов Б.И.. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии. М.: Химия. 1987. 144с.
3. Патент РФ №163707. 2015.
4. Галимова А.Т., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М. Сверхкритическая флюидная экстракционная регенерация катализатора оксид алюминия активный. Казань.: Бриг. 2016. 168 с.
5. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ РФ №2016613119. 2016.

**SOLUBILITY OF ANTRACENE IN CLEAN AND MODIFIED
SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE**

M.R. Khazipov, I.L. Pastushenko, A.T. Galimova, A.A. Sagdeev

Nizhnekamsk Institute of Chemical Technology branch of the

Kazan National Research Technological University

E-mail: 2351092@mail.ru

Recently, searches are underway for new ways to regenerate catalysts that are implemented in non-aggressive, inert media with minimal energy consumption. Such methods include supercritical fluid extraction (SCFE) regeneration, which is one of the promising innovative scientific and technological areas [1].

The main problem of the SCFE process is insufficient solubility of the solubility, which deactivates the catalyst of compounds in SCF media of a chemical nature. The results of the analysis of the composition of catalyst-deactivating compounds (coke) show that the characteristics of coke deposits on catalysts depend on the conditions of formation and can vary within wide limits in chemical composition, structure, dispersion and distribution on the catalytic surface [2]. Among the products of coke deposits, naphthalene, anthracene, etc. can be distinguished. In this connection, anthracene was chosen as the object of the solubility study.

The solubility measurements were carried out by the dynamic method on the original experimental device protected by the RF patent [3].

Experimental measurements of the solubility of anthracene in pure SC-CO₂ were carried out with isotherms of 423 K, 435 K, 448 K in the pressure range of 9.6 ÷ 22 MPa.

In addition, the solubility of anthracene was described using the Peng-Robinson equation of state [4, 5].

Comparison of experimental measurement values and descriptions of anthracene solubility, presented in fig. 1, shows that the standard deviation of the

description results from the experimental data in the investigated pressure range on the 423 K, 435 K, 448 K isotherms does not exceed 6.48%.

Increased pressure and temperature have a positive effect on the dissolving ability of SC-CO₂.

In order to increase the dissolving power of supercritical carbon dioxide, a search for co-solvents of various nature (acetone, ethanol, hexane, etc.) was conducted. Studies have shown that hexane and ethanol are more effective modifiers. In this regard, the effect of the concentration of these cosolvents on the dissolving ability was analyzed. The content in the solvent 2% of the mass. hexane or ethanol had a maximum effect than their other concentration. The results of anthracene solubility in SC-CO₂ modified with hexane and ethanol are clearly shown in Fig.

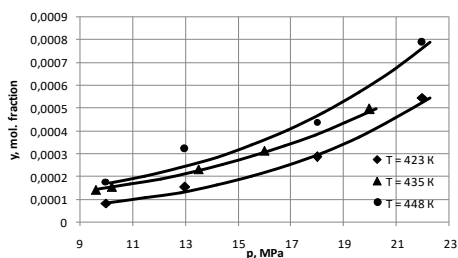


Fig. 1 Experimental and calculated anthracene solubility values in SC-CO₂ (points - experiment, lines - description)

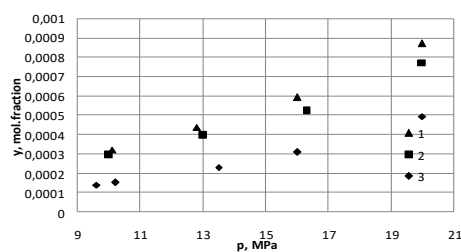


Fig. 2 Anthracene solubility in hexane modified (1), ethanol (2) and pure (3) supercritical carbon dioxide at $T = 435$ K

Modification of SC-CO₂ had a positive effect on the solubility of anthracene. So with the maximum research pressure (20 MPa) using ethanol and hexane as a CO-solvent, the solubility of anthracene increased by 56% and 76%, respectively. The use of modifiers made it possible to increase the solubility of anthracene using ethanol and hexane by 56% and 76%, respectively.

The work was done with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research and the Government of the Republic of Tatarstan within the framework of the research project No. 18-48-160013.

Literature

1. K.A. Sagdeev Bulletin of Kazan Technological University. 2014. Vol 17. No. 8. Pp. 58-62.
2. R.M. Masagutov, B.F. Morozov, B.I. Kutepov Regeneration of catalysts in oil refining and petrochemistry. M.: Chemistry. 1987. 144 p.
3. Russian Federation patent №163707. 2015
4. A.T. Galimov, A.A. Sagdeev, F.M. Gumerov Supercritical fluid extraction extraction catalyst regeneration alumina active. Kazan.: Brig. 2016. 168 p.
5. Certificate of state registration of computer programs of the Russian Federation №2016613119. 2016

**УНОС ОКСИДА НИКЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ СК-СО₂ ЭКСТРАКЦИОННОЙ
РЕГЕНЕРАЦИИ НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА
КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ**

Т.Р. Биалалов*, Ф.М. Гумеров

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Казанский национальный
исследовательский технологический университет», Казань*

**t.bilalov@yandex.ru*

Ранее в работе [1] был описан процесс регенерации катализатора гидроочистки керосина DN-3531 (Criterion Catalyst and technology), предоставленный нефтеперерабатывающим объединением «Таиф-НК. Катализатор представляет собой гранулы оксида алюминия с нанесенными на них оксидами никеля, молибдена и кобальта. Содержание металлов в исходном катализаторе составляет: Со – 4.0 % масс, Ni – 3.0 % масс, Мо – 13.0 % масс. В работе [1] было показано, что при использовании в качестве соразтворителя диметилсульфоксида, активность регенерированного катализатора практически не изменяется по сравнению с исходным образцом. Дополнительные анализы выявили, что происходит унос активных металлов с поверхности катализатора. В связи с этим, целью настоящей работы явилось исследование растворимости одного из активных металлов катализатора DN-3532 – оксида никеля – в чистом и модифицированном сверхкритическом диоксиде углерода. В качестве модификатора использовался диметилсульфоксид. Исследование растворимости проводилось на установке, подробно описанной в работах [2,3] в соответствии с описанной в этих работах методикой.

Было установлено, что оксид никеля не растворяется в чистом СК СО₂. В то же время, под действием давления СК СО₂ происходит растворение оксида никеля в ДМСО и формирование комплексного соединения вида $[\text{Ni}(\text{ДМСО})_6]^{2+}$, которое в свою очередь растворяется в СК СО₂.

Результаты исследования растворимости приведены на рис. 1. На нем растворимость представлена как изменение массы навески оксида никеля, отнесенной к массе пройденного через навеску CO_2 . Фактически полученная на изотерме 383 К растворимость несколько превышает значение, полученное при пересчете данных работы [17]. На наш взгляд, это объясняется тем, что с поверхности катализатора извлекается целый букет веществ, тогда как при исследовании растворимости в ячейке находится лишь оксид никеля.

Полученный результат представляет интерес с точки зрения существующих проблем утилизации катализаторов гидроочистки и требует углубленного изучения в будущем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта № 18-48-160013.

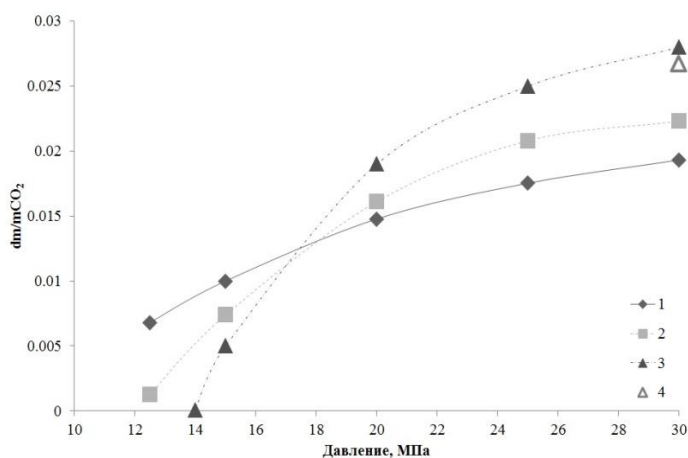


Рис. 1. Растворимость оксида никеля в СК CO_2 , модифицированном 5% масс. ДМСО в сравнении с данными по уносу NiO с поверхности катализатора на изотермах:

1 – 328 К, 2 – 343 К, 3 – 383 К, 4 – данные из работы [17] (383 К)

Список использованной литературы:

[1] Jaddoa A.A., Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Зарипов З.И., Яруллин Р.С., Пимерзин А.А., Никульшин П.А. Сверхкритическая флюидная CO_2 -экстракционная регенерация никель-молибденового катализатора

гидроочистки. Катализ в промышленности. 2016;16(5):43-50.
DOI:[10.18412/1816-0387-2016-5-43-50](https://doi.org/10.18412/1816-0387-2016-5-43-50)

[2] Jaddoa, A., Bilalov, T., Gumerov, F., Gabitov, F. and Neindre, B. (2015) Regeneration of Nickel-Molybdenum Catalysts DN-3531 and Criterion 514 Used in Kerosene and Gas Oil Hydrotreating by Supercritical Carbon Dioxide Extraction. *International Journal of Analytical Mass Spectrometry and Chromatography*, **3**, 37-46. doi: [10.4236/ijamsc.2015.33005](https://doi.org/10.4236/ijamsc.2015.33005).

[3] А.А. Захаров, Т.Р. Билалов, Ф.М. Гумеров Растворимость пальмитата аммония в сверхкритическом диоксиде углерода "Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика", 2015, Т 10, № 2. С. 60-70

**ABLATION OF NICKEL OXIDE IN THE PROCESS OF SC-CO₂
EXTRACTION OF REGENERATED NICKEL-MOLYBDENUM CATALYST
CATALYST HYDROTREATING**

T. R. Bilalov*, F. M. Gumerov

*Federal state budgetary educational institution of higher professional education
"Kazan national research technological University", Kazan*

*t.bilalov@yandex.ru

Earlier in [1] the process of regeneration of the kerosene hydrotreating catalyst DN-3531 (Criterion Catalyst and technology) provided by the TAIF-NK oil refining association was described. The catalyst is aluminum oxide granules with nickel, molybdenum and cobalt oxides deposited on them. The metal content in the initial catalyst is: Co – 4.0 % mass, Ni – 3.0 % mass, Mo – 13.0 % mass. In [1] it was shown, that when using dimethylsulfoxide (DMSO) as a co-solvent, the activity of the regenerated catalyst practically does not change in comparison with the initial sample. Additional study revealed in this case that the removal of active metals from the surface of the catalyst takes place. In this regard, the aim of this work was to study the solubility of one of the active metals of the catalyst DN-3532 – nickel oxide – in pure and modified supercritical carbon dioxide. As the modifier we used DMSO. The solubility study was carried out on the plant described in works [2, 3] in accordance with the method described in these works.

Nickel oxide was found to be insoluble in pure SC CO₂. At the same time, under the pressure of SC CO₂, the dissolution of Nickel oxide in DMSO occurs and a complex compound $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$, is formed. This complex in turn dissolves into SC CO₂.

The results of the solubility study are shown in Fig. 1. It presents the solubility as a change in the mass of the nickel oxide sample, referred to the mass passed through the CO₂ sample. In fact, the solubility obtained on the 383 K isotherm is slightly higher than the value obtained in the recalculation of the data from work [17]. In our opinion, this is because a whole bunch of substances is extracted from the surface of the catalyst, whereas in this study only nickel oxide is found in the cell.

The obtained result is of interest from the point of view of the existing problems of utilization of hydrotreatment catalysts and requires in-depth study in the future.

The work was supported by RFBR and the Government of the Republic of Tatarstan in the framework of the scientific project № 18-48-160013.

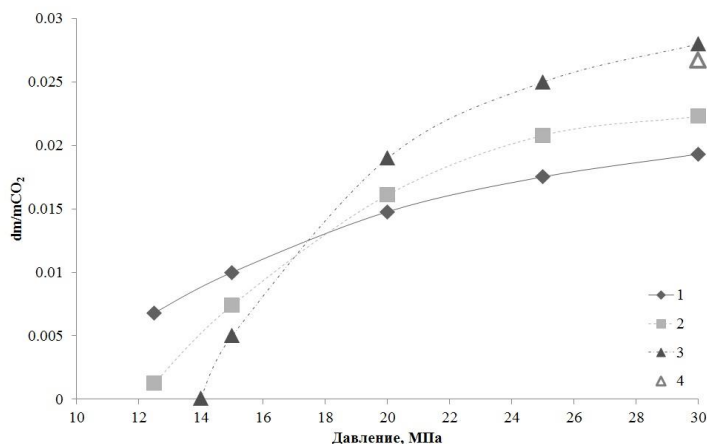


Fig. 1. The solubility of Nickel oxide in SC CO₂ modified with 5% mass. DMSO in comparison with data on nio removal from the surface of the catalyst on isotherms: 1 – 328 K, 2 – 343 K, 3 – 383 K, 4 – data from work [17], Table. 1 (383 K)

References:

- [1] Jaddoa A.A., Bilalov T.P., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Zaripov Z.I., Yarullin R.S., Pimerzin A.A., Nikul'shin P.A. Supercritical Fluid CO₂-Extraction Regeneration of the Nickel-Molybdenum Catalyst for Hydrotreatment. *Kataliz v promyshlennosti*. 2016;16(5):43-50. (In Russ.) DOI:[10.18412/1816-0387-2016-5-43-50](https://doi.org/10.18412/1816-0387-2016-5-43-50)
- [2] Jaddoa, A., Bilalov, T., Gumerov, F., Gabitov, F. and Neindre, B. (2015) Regeneration of Nickel-Molybdenum Catalysts DN-3531 and Criterion 514 Used in Kerosene and Gas Oil Hydrotreating by Supercritical Carbon Dioxide Extraction. *International Journal of Analytical Mass Spectrometry and Chromatography*, **3**, 37-46. doi: [10.4236/ijamsc.2015.33005](https://doi.org/10.4236/ijamsc.2015.33005).
- [3] A. A. Zakharov T. R. Bilalov F. M. Gumerov Solubility of ammonium palmitate in supercritical carbon dioxide 2016;10(7):1092-1098. (In Russ.) DOI: [10.1134/S1990793116070204](https://doi.org/10.1134/S1990793116070204)

3-19

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ 1-ПРОПАНОЛ–н-ГЕКСАН В КРИТИЧЕСКОЙ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ ПАРАМЕТРОВ

Э.А. Базаев, А.Р. Базаев

ФГБУН «Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН»

367030, г. Махачкала, пр-т Шамиля, 39-А,

e-mail: emilbazaev@gmail.com

Исследование термодинамических свойств смеси 1-пропанол–н-гексан в сверхкритическом состоянии важно для разработки адекватных моделей потенциалов взаимодействия полярных и неполярных молекул соединений различных гомологических рядов. Вместе с тем, достоверные данные о p, ρ, T -зависимости этой системы, как универсального растворителя, в широком диапазоне параметров состояния, включая критическую область, необходимо для повышения эффективности сверхкритических флюидных технологий.

В работе методом безбалластного пьезометра постоянного объема получены прецизионные значения p, ρ, T -зависимости смеси 1-пропанола с н-гексаном состава x 0.2, 0.5, 0.8, 0.9 мольных долей н-гексана в диапазоне по температуре 373.15-573.15 К, по плотности 15-660 кг/м³ и давлению до 50 МПа в двухфазной, однофазной (жидкость, пар), критической и сверхкритической областях параметров состояния (рис.1).

По параметрам точек фазовых превращений жидкость-пар \leftrightarrow жидкость и жидкость-пар \leftrightarrow пар, определенным методом излома (изгиба) изохор фазовой диаграммы в p, T -плоскости (рис.1) построены кривые сосуществования фаз (рис.2).

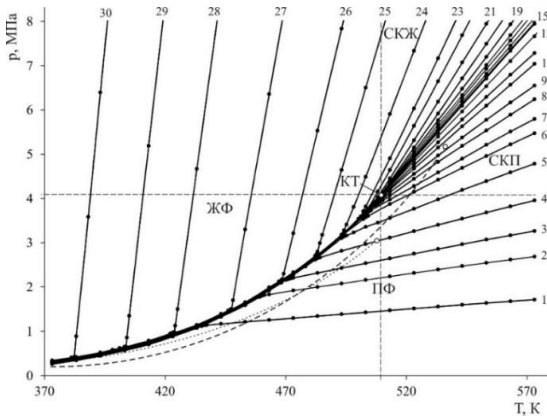


Рис. 1. Фазовая диаграмма изохор (1–30) зависимости давления от температуры смеси состава $x=0.5$ мольных долей. ЖФ–жидкая фаза, ПФ–паровая фаза, СКЖ–сверхкритическая жидкость, СКП–сверхкритический пар.

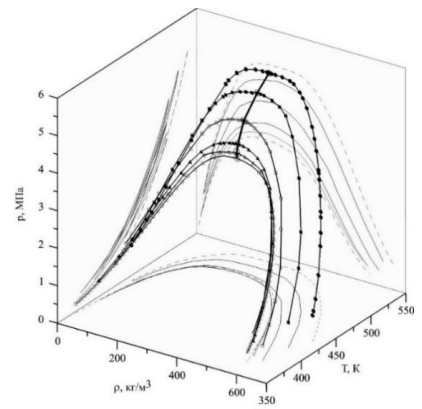


Рис. 2. Фазовая диаграмма p, ρ, T -зависимости системы 1-пропанол–н-гексан вдоль кривых равновесия фаз жидкость–пар и их проекций на координатные плоскости.

Зависимость давления от температуры, плотности и состава в околокритической и сверхкритической области описана трехпараметрическим полиномиальным уравнением состояния–разложением фактора сжимаемости $Z=p/RT\rho$ в ряды по степеням приведенной плотности ρ/ρ_k , приведенной температуры T/T_k и состава x вида:

$$Z = p/RT\rho_m = 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^s a_{ijk} \omega^i \cdot x^k / \tau^j,$$

откуда $p = RT\rho_m \left[1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^s a_{ijk} \omega^i \cdot x^k / \tau^j \right]$. Средняя относительная погрешность

отклонений рассчитанных значений давления от экспериментальных не превышает 1%. Данное уравнение использовано для расчета основных термодинамических свойств системы.

Графоаналитическим методом, с учетом скейлинового поведения, определены параметры критического состояния (p_k, ρ_k, T_k) в зависимости от состава x системы (рис.3), хорошо согласующиеся с литературными данными [1-4].

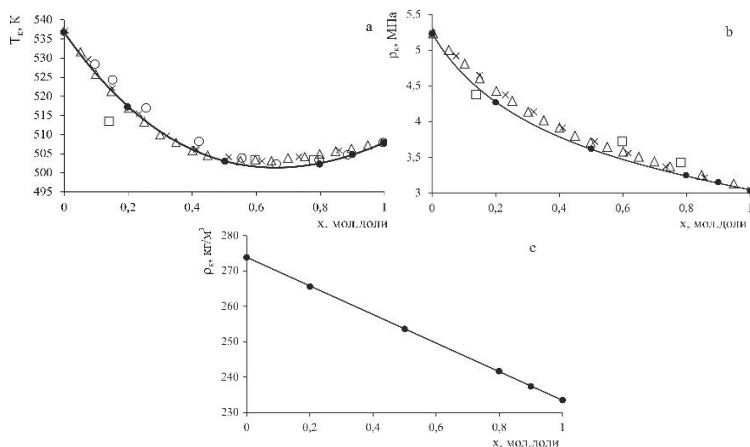


Рис. 3. Зависимость критической температуры (а), критического давления (b) и критической плотности (с) от состава. ● – данная работа; X – [1]; ○ – [2]; Δ – [3]; □ – [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 18-08-00124 А).

Литература.

1. N Xin, Y Liu, X Guo, X Liu, Y Zhang, M He. Determination of critical properties for binary and ternary mixtures containing propanol and alkanes using a flow view-type apparatus // The Journal of Supercritical Fluids 2016. V.108, P. 35-44.
2. C.P. Hicks, C.L. Young. Gas-liquid critical properties of binary mixtures // Chemical Reviews 1975. V.75. P.119-175.
3. L. Gil, et al. Experimental determination of the critical loci for {n-C6H14 or CO₂+alkan-1-ol} mixtures. Evaluation of their critical and subcritical behavior using PC-SAFT EoS // The Journal of Supercritical Fluids. 2012. V.71. P. 26-44
4. B.C. Oh, et al. Vapor-liquid equilibria for the system 1-propanol+n-hexane near the critical region // Fluid Phase Equilib. 2004. V.220. P.41-46.

**THERMODYNAMIC PROPERTIES OF 1-PROPANOL–N-HEXANE
SYSTEM IN THE WIDE DIAPASON OF PARAMETERS OF STATE
INCLUDING CRITICAL LOCUS**

E.A. Bazaev, A.R. Bazaev.

*FSBIS Institute of Geothermal Problems DSC of the RAS, Makhachkala
emilbazaev@gmail.com*

Research of thermodynamic properties of 1-propanol–n-hexane system in supercritical state is very important for design of adequate models of interaction potentials between polar and nonpolar substances of different homological rows. And with it accurate data on p, ρ, T -relations of 1-propanol–n-hexane system in the wide diapason of parameters of state is a great interest of development of solution theory and as a unique solvent for supercritical fluid technologies.

By using the method of free ballast constant volume piezometer new accurate values of p, T and p, ρ, T -relations are obtained for 1-propanol–n-hexane binary mixtures ($x=0.2, 0.5, 0.8$ and 0.9 mole fractions of n-hexane) in the range of temperatures (373.15–573.15 K), densities (15–660 kg/m³) and pressures up to 50 MPa in two-phase, one-phase (liquid–gas), critical and supercritical regions of state parameters (fig.1). By using isochoric p-T break points the values of the liquid↔gas phase transition (equilibrium) parameters are determined (fig.2).

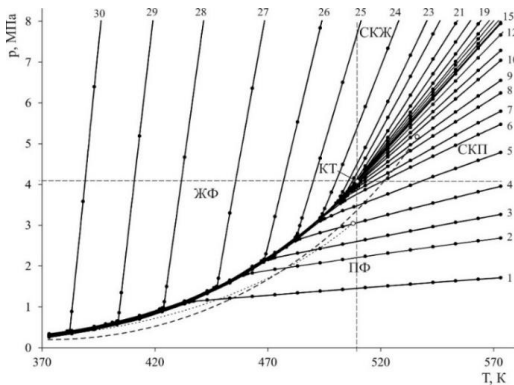


Fig.1. Isochores (1-30) of p - T dependences of 1-propanol–n-hexane ternary mixtures ($x=0.5$ mol fractions). LP–liquid phase, GP–gas phase, SCL–supercritical liquid, SCG–supercritical gas

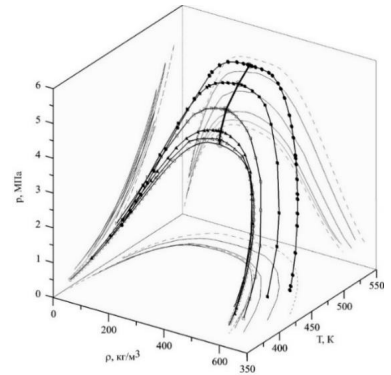


Fig.2. p, ρ, T -diagram of phase coexistence curves and their projections of 1-propanol, n-hexane and their mixtures ($x=0.2$ (1), 0.5 (2), 0.8 (3) and 0.9 (4) mole fractions of n-hexane

It is experimentally found out that phase diagrams of binary and ternary mixtures are similar to phase diagrams of individual fluid, i.e. researched systems may be considered as homogeneous.

The dependence of pressure of 1-propanol–n-hexane binary mixtures from temperature and composition of mixtures along the equilibrium phase curve is described by three-parameter polynomial equation represented by expansion of the compressibility factor $Z=p/RT\rho$ into a power series of reduced density ρ/ρ_{cr} , reduced temperature $\tau=T/T_{cr}$ and composition x :

$$Z = p / RT\rho_m = 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^s a_{ijk} \omega^i \cdot x^k / \tau^j \quad \text{and} \quad p = RT\rho_m \left[1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^s a_{ijk} \omega^i \cdot x^k / \tau^j \right].$$

The average relative error of calculated values of pressure from experimental ones less than 1 %.

By graph analytical method with a glance of scaling behavior, parameters of critical state ($p_{cr}, \rho_{cr}, T_{cr}$) are determined depending on composition (x) of system (fig.3). These values are fit well with literature data [1-4].

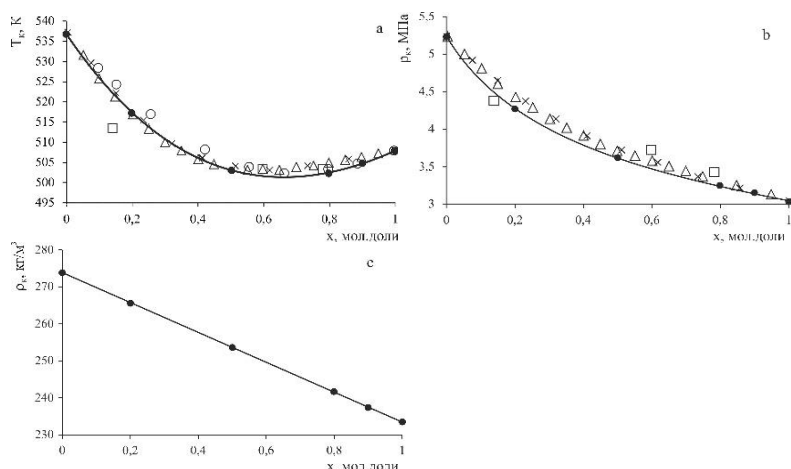


Fig.3. Dependence of critical temperature (a), critical pressure (b) and critical density (c) from composition of 1-propanol–n-hexane system. X – [1]; o – [2]; Δ – [3]; □ – [4].

The work was supported by RBSF Grant N18-08-00124 A.

References

5. N Xin, Y Liu, X Guo, X Liu, Y Zhang, M He. Determination of critical properties for binary and ternary mixtures containing propanol and alkanes using a flow view-type apparatus // *The Journal of Supercritical Fluids* 2016. V.108, P. 35-44.
6. C.P. Hicks, C.L. Young. Gas–liquid critical properties of binary mixtures // *Chemical Reviews* 1975. V.75. P.119–175.
7. L. Gil, et al. Experimental determination of the critical loci for {n-C6H14 or CO₂+alkan-1-ol} mixtures. Evaluation of their critical and subcritical behavior using PC-SAFT EoS // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2012. V.71. P. 26-44
8. B.C. Oh, et al. Vapor–liquid equilibria for the system 1-propanol+n-hexane near the critical region // *Fluid Phase Equilib.* 2004. V.220. P.41–46.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ и p, ρ, T -ЗАВИСИМОСТИ СИСТЕМЫ н-ГЕКСАН–ВОДА

А.Р. Базаев, Э.А. Базаев

ФГБУН «Институт проблем геотермии Дагестанского ИЦ РАН»

367030, г. Махачкала, пр. И.Шамиля, 39-А

E-mail: emilbazaev@gmail.com

Методом безбалластного пьезометра постоянного объема по изохорам и изотермам получены значения p, T, x - и p, ρ, T, x -зависимостей системы н-гексан–вода в трехфазной, двухфазной, однофазной, окологкритической и сверхкритической областях параметров состояния в диапазоне температур 323.15-648.15 К, давлений 0.1-40 МПа, плотностей 55-570 кг/м³ и различных значений состава (x).

По изломам (изгибам) изохор фазовой диаграммы на p, T -плоскости определены параметры точек фазовых превращений: Ж₁-Ж₂-П→Ж₁-Ж₂ и Ж₁-Ж₂→СКФ, приведенные ниже в таблице.

ФП вдоль изохор $\rho_{см} > \rho_{кр}$								ФП вдоль изохор $\rho_{см} < \rho_{кр}$			
Ж ₁ -Ж ₂ -П→Ж ₁ -Ж ₂				Ж ₁ -Ж ₂ →СКФ				Ж ₁ -Ж ₂ -П→Ж-П			
x , м.д.	T , К	p , МПа	ρ , кг/м ³	x , м.д.	T , К	p , МПа	ρ , кг/м ³	x , м.д.	T , К	p , МПа	ρ , кг/м ³
0,190	384,15	0,532	572,75					0,249	513,15	7,259	320,47
0,233	418,25	1,149	532,12					0,245	511,15	6,982	318,90
0,219	435,85	1,662	505,90	0,219	543,15	39,496	502,67	0,280	514,15	7,622	316,23
0,216	454,85	2,438	471,76	0,216	534,15	25,685	469,61	0,261	510,15	6,994	313,24
0,221	472,15	3,375	430,31	0,221	523,55	15,411	429,08	0,257	504,95	6,245	295,21
0,237	482,70	4,118	399,99	0,237	523,15	12,091	399,11	0,311	520,65	7,755	270,20
0,248	490,15	4,695	360,40	0,248	513,15	8,382	359,89	0,395	529,45	8,624	233,29
0,302	498,15	5,428	331,15	0,302	527,15	9,766	330,65	0,404	522,80	7,482	191,57
								0,433	526,55	7,746	179,05
								0,481	524,15	7,234	147,71

По экспериментальным p, ρ, T, x -соотношениям в паровой, околокритической и сверхкритической областях определены значения фактора сжимаемости $Z = p/RT\rho$, описываемого трехпараметрическим полиномиальным уравнением состояния вида $Z = p/RT\rho_m = 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^s a_{ijk} \omega^i \cdot x^k / \tau^j$, откуда

$$p = RT\rho_m \left[1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^s a_{ijk} \omega^i \cdot x^k / \tau^j \right]$$
, со средней относительной погрешностью менее 3 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 18-08-00124 А).

PHASE TRANSITIONS and p, ρ, T - RELATIONS

OF n-HEXANE–WATER SYSTEM

A.R. Bazaev, E.A. Bazaev

FSBIS Institute of Geothermal Problems DSC of the RAS, Makhachkala

emilbazaev@gmail.com

By the method of free ballast constant volume piezometer new accurate values of p, T, x and p, ρ, T, x -relations are obtained for n-hexane–water binary mixtures ($x=0.2, 0.5, 0.8$ and 0.9 mole fractions of n-hexane) in the range of temperatures (323.15–648.15 K), densities (55–570 kg/m³), pressures from 0.1 to 40 MPa and for different values of composition (x) in three-phase, two-phase, one-phase (liquid–gas), critical and supercritical regions of state parameters.

By using isochoric P-T break points the values of the L_1 - L_2 - $G \leftrightarrow L_1$ - L_2 and L_1 - $L_2 \leftrightarrow$ SCF phase transition (equilibrium) parameters are determined (table).

Phase transition along isochores $\rho_{\text{mix}} > \rho_{\text{cr}}$								Phase transition along isochores $\rho_{\text{mix}} < \rho_{\text{cr}}$			
L_1 - L_2 - $G \rightarrow L_1$ - L_2				L_1 - $L_2 \rightarrow$ SCF				L_1 - L_2 - $G \rightarrow L$ - G			
x, m.fr.	T, K	p, MPa	ρ , kg/m ³	x, m.fr.	T, K	p, MPa	ρ , kg/m ³	x, m.fr.	T, K	p, MPa	ρ , kg/m ³
0,190	384,15	0,532	572,75					0,249	513,15	7,259	320,47
0,233	418,25	1,149	532,12					0,245	511,15	6,982	318,90
0,219	435,85	1,662	505,90	0,219	543,15	39,496	502,67	0,280	514,15	7,622	316,23
0,216	454,85	2,438	471,76	0,216	534,15	25,685	469,61	0,261	510,15	6,994	313,24
0,221	472,15	3,375	430,31	0,221	523,55	15,411	429,08	0,257	504,95	6,245	295,21
0,237	482,70	4,118	399,99	0,237	523,15	12,091	399,11	0,311	520,65	7,755	270,20
0,248	490,15	4,695	360,40	0,248	513,15	8,382	359,89	0,395	529,45	8,624	233,29
0,302	498,15	5,428	331,15	0,302	527,15	9,766	330,65	0,404	522,80	7,482	191,57
								0,433	526,55	7,746	179,05
								0,481	524,15	7,234	147,71

By using experimental data of p, ρ, T, x -relations of gas, nearcritical and supercritical regions values of compressibility factor $Z = p/RT\rho$ described by three-

parameter polynomial equation $Z = p / RT\rho_m = 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^s a_{ijk} \omega^i \cdot x^k / \tau^j$ and

$$p = RT\rho_m \left[1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^s a_{ijk} \omega^i \cdot x^k / \tau^j \right].$$

The average relative error of calculated values of pressure from experimental ones less than 3 %.

The work was supported by RBSF Grant N18-08-00124 A.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абдулагатов И.М., 196, 437
Аетов А.У., 314
Акованцева А.А., 208
Алексеев Е.С., 452, 516
Алентьев А.Ю., 124
Алешкевич В.А., 256
Алиев А.М., 437
Алиев Э.Н., 559, 563
Алимжанова М.Б., 582, 587
Амосов А.С., 295
Андреевская С.Н., 53
Антипова М.Л., 516
Антонов Е.Н., 53, 355, 392, 410
Арабаджи С.С., 48
Аракчеев В.Г., 134
Артамонов Д.О., 42, 322
Асадов М.М., 559, 563
Атчабарова А.А., 202
Ахмедли Т.С., 563
Ахметзянов Т.Р., 441, 540
Бабкин А.В., 420, 432
Баделин В.Г., 414
Базаев А.Р., 266, 642, 648
Базаев Э.А., 266, 642, 648
Базарнова Н.Г., 100, 138
Балаева Ш.А., 567
Балицкая Л.В., 179, 447
Балицкий В.С., 179, 447
Балицкий Д.В., 447
Басок Ю.Б., 59
Баталин О.Ю., 191
Бауэрс Дж.М., 16
Безчаснюк А.Н., 107
Бекин А.Н., 134
Бекназаров К.И., 202
Белов В.Ю., 620
Белов К.В., 334, 336
Белов Н.А., 124
Бельская О.Б., 596
Берш А.В., 625
Беспалко Ю.Н., 283
Билалов Т.Р., 637
Богдан В.И., 168, 275, 505
Богдан Т.В., 452, 516
Богданович Н.И., 485
Боголицын К.Г., 458, 485, 508
Богородский С.Э., 53, 392, 410
Бойцова Т.А., 464
Большасов Е.Н., 208
Бондаренко Г.В., 179, 351
Борисенко Н.И., 128, 470
Борисенко С.Н., 128, 470
Бровко О.С., 464, 485
Брыксин А.С., 175
Бубликова Т.М., 179, 447
Будков Ю.А., 385
Бузин М.И., 33
Бузник В.М., 208
Бураков А.Е., 420, 432
Буракова И.В., 420, 432
Бурашев Е.М., 587
Бычков В.Ю., 146
Васильев В.Г., 33
Васильева О.О., 242
Вафина Н.Г., 191
Великородов А.В., 593
Волков В.В., 425
Воробей А.М., 92, 344, 347, 425
Воробьев А.Х., 402
Воробьев К.А., 556
Востриков А.А., 42, 322
Вошкин А.А., 120
Габитов Ф.Р., 474, 540
Габитов Р.Ф., 474
Габитова А.Р., 572
Гавриленко А.В., 164
Гаврюшенко Н.С., 556
Галимова А.Т., 631
Галлямов М.О., 116, 224
Гафарова Э.Р., 370
Геньш К.В., 100, 138
Глаголев Н.Н., 77, 242
Глазев Д.Ю., 576
Гожилова И.О., 252
Голубев В.А., 359
Голубева Е.Н., 26, 89, 234, 238, 402, 405
Гольдт А.Е., 425
Гордиенко М.Г., 38
Гордиенко Ю.А., 146, 479
Гордиенко В.М., 256
Горшкова Н.А., 464, 485
Григорьев В.С., 608
Григорьева Н.В., 107
Громов О.И., 89, 402
Громовых Т.И., 224
Гумеров Ф.М., 214, 314, 441, 520, 530, 540, 553, 572, 637
Гурин М.В., 71
Гурина Д.Л., 365, 543, 549
Гусакова М.А., 458
Джафарова Ж.З., 559
Добрынин О.С., 318
Долуда В.Ю., 220, 397
Дунаев А.Г., 355
Дышин А.А., 75, 334, 336, 347, 351

- Евдокименко Н.Д., 279
- Епифанов Е.О., 86, 134, 260, 367, 389
- Ёров Х.Э., 425
- Ефимов С.В., 75, 336
- Жарков М.Н., 48, 318
- Жигарьков В.С., 134, 339
- Жильцов Д.В., 464
- Заворотный Ю.С., 208
- Зайцев В.В., 556
- Замалиев И.И., 540
- Зарипов З.И., 314
- Зарубин В.П., 339
- Зархина Т.С., 96
- Заходяева Ю.А., 120
- Зефиоров В.В., 116
- Зимняков Д.А., 20, 81, 389, 496, 500, 536
- Зиновьева И.В., 120
- Злобина Е.В., 202
- Злотин С.Г., 48, 318
- Зоров С.Г., 582
- Ибраимов З.Т., 202
- Ивакин Ю.Д., 146
- Иванов С. И., 249
- Иванова Т.А., 238
- Ивахнов А.Д., 152, 185, 289, 458, 464, 485, 490
- Ивлев Д.В., 363, 365, 385
- Ивукина Е.А., 230, 370
- Исаева А.А., 496, 500
- Исаева Е.А., 496, 500
- Истранов Л.П., 230
- Истранова Е.В., 230
- Ихсанов Е.С., 582, 587
- Каликин Н.Н., 385
- Калиничев А.Г., 16
- Каплин В.С., 96, 242
- Каравайкин П.А., 370
- Каюмов Р.А., 314
- Ким К.О., 279
- Кириллова А.Д., 59
- Киркпатрик Р.Дж., 16
- Кирсанова Л.А., 59
- Киселев М.Г., 75, 334, 336, 347, 351, 359, 363, 365, 374, 380, 385
- Ковалев В.Б., 593
- Коклин А.Е., 505
- Колесников А.Л., 385
- Комаров Р.Н., 370
- Кононович Ю.Н., 33
- Копылов А.С., 96
- Костенко М.О., 120, 305
- Косяков Д.С., 152, 289, 295, 508
- Красикова А.А., 458
- Красников Д.В., 425
- Крестьянинов М.А., 374, 380
- Кривонос О.И., 596
- Кротова Л.И., 53, 355
- Крутько Д.П., 156, 556
- Кручинин С.Е., 363
- Куагу Ж.М., 553
- Кубракова И.В., 111
- Кузин С.В., 234, 405
- Курдюков А.И., 572
- Курносов Д.А., 432
- Курская М.В., 374, 380
- Курьянова А.С., 370
- Кустов А.Л., 272, 279
- Кучуров И.В., 48, 318
- Лабаев М.Ю., 175
- Лажко А.Э., 59, 230, 370, 620
- Лакина Н.В., 397
- Ларионова Е.Е., 53
- Лебедев А.Е., 38, 246
- Лебедев И.В., 263
- Леменовский Д.А., 156, 556
- Лермонтов С.А., 252, 601, 618
- Ловская Д.Д., 38, 107, 246
- Логанатан Н., 16
- Ломоносов В.И., 146
- Лукина Ю.С., 556
- Лунин В.В., 92, 305, 344, 425
- Магомедов Р.Н., 111, 603
- Мазанов С.В., 314, 530, 553
- Максименко Е.В., 470
- Максимкин А.В., 601
- Мамалиева М.М., 437
- Манаенков О.В., 220
- Мареев Е.И., 256
- Мариянац А.О., 53, 392
- Маркова М.Е., 164
- Мартьянов О.Н., 161, 309
- Марютина Т.А., 111, 603
- Матвеева И.А., 242
- Матвеева В.Г., 164, 220, 397
- Мееров Д.Б., 318
- Мележик А.В., 420
- Мельников М.Я., 26
- Меньшутина Н.В., 38, 107, 246, 249, 263
- Микушина И.В., 100, 138
- Минаев Н.В., 20, 86, 89, 134, 208, 242, 256, 260, 367, 389, 402
- Минаева С.А., 389, 410
- Минкин В.И., 6, 128, 470
- Мишаков Г.В., 53
- Мишанин И.И., 168
- Мкртчян Э.С., 420
- Моногаров К.А., 318
- Музафаров А.М., 33

- Муравьев Н.В., 318
 Мусабекова А.А., 582, 587
 Мусаев А.М., 437
 Мутисья С.М., 16
 Насибулин А.Г., 425
 Наурызбаев М.К., 202, 582, 587
 Немец Е.А., 59, 620
 Нескоромная Е.А., 420
 Нестеров Н.С., 309
 Никитин В.Г., 314
 Никитченко Н.В., 513
 Николаев А.Ю., 124
 Новиков И.В., 224
 Новикова Е.А., 513
 Носачев С.Б., 593
 Нысенко З.Н., 65
 Овчинников Д.В., 289, 295, 508
 Одинцова Е.Г., 516
 Опарин Р.Д., 374, 380
 Османова Б.К., 266
 Павлова Л.В., 175, 513
 Паламарчук И.А., 464, 485
 Панов Ю.М., 156, 556
 Папковская Е.Д., 470
 Паренаго О.О., 92, 100, 138, 305, 344, 425
 Паренаго О.П., 367
 Пастушенко И.Л., 631
 Петренко В.Е., 516
 Петрунин А.В., 89, 402
 Печникова К.С., 505
 Пивкина А.Н., 318
 Пигалёва М.А., 224
 Пиковской И.И., 289
 Питеркин Р.Н., 576
 Платонов И.А., 175, 513
 Платонова Т.В., 175
 Покровский О.И., 92, 120, 305, 344, 425, 508
 Покусаева Я.А., 275
 Пономарева Е.А., 146, 479
 Попов В.К., 20, 53, 355, 389, 392, 405, 410
 Потемкин Ф.В., 256
 Прибытков П.В., 272
 Припахайло А.В., 111, 603
 Пряхина Т.А., 33
 Раджабов Г.К., 437
 Рамазанов А.Ш., 300, 567
 Рамазанова Э.Э., 559, 563
 Раткевич Е.А., 220
 Романов И.В., 608
 Ронова И.А., 124
 Русских Г.И., 576
 Рыбалтовский А.О., 134, 208, 260, 367
 Рябова В.В., 414
 Сагдеев А.А., 631
 Садыков В.А., 283
 Саид-Галиев Э.Е., 65
 Саламатин А.А., 614
 Сальникова К.Е., 220
 Сахаров А.М., 65
 Свиридов А.П., 134, 260, 355
 Свитцов А.А., 625
 Севастьянов В.И., 59, 620
 Селиванова Н.В., 458
 Сергеев А.А., 208
 Сеткова Т.В., 179, 447
 Симонов М.Н., 283
 Синев М.Ю., 146, 479
 Сипягина Н. А., 618
 Скребец Т.Э., 185, 490
 Скрипов П.В., 196
 Слобода А.А., 464
 Смаль Е.А., 283
 Смирнова Т.Г., 53
 Смоленцев Д.В., 556
 Сокол М.Я., 42
 Соколов И.Е., 328
 Соловьёва А.Б., 67, 77, 96, 242, 370
 Сошин С.А., 530
 Степачёва А.А., 164, 220
 Сульман Э.М., 164, 220, 397
 Сургученко В.А., 620
 Сулова Е.Н., 246
 Сысоев А.В., 100
 Сысоева А.В., 138
 Сячина М.А., 53, 410
 Тедеева М.А., 272
 Темников М.Н., 33
 Тимашев П.С., 30, 230, 242, 370
 Тимашев С.Ф., 67
 Ткачев А.Г., 420, 432
 Ткачева Г.Д., 530
 Токпаев Р.Р., 202
 Трифанова Е.М., 405
 Тулеуханов С.Т., 530
 Тырков А.Г., 593
 Тюнина Е.Ю., 414
 Ульяновский Н.В., 152, 295, 508
 Ункпатэн Д.Д., 553
 Усманов Р.А., 314, 530, 553
 Устинович К. Б., 92, 344, 425
 Устюгов А.А., 601
 Ушакова Е.В., 389
 Ушакова О.В., 81
 Фарахов М.И., 214, 441
 Фаттахова З.Т., 146
 Федорова В.Е., 283
 Федотов А.В., 625
 Федяева О.Н., 42, 322

Филиппов А.А., 161, 309
Фомичев В.В., 328
Фонкоу М.Д., 553
Фролов А.В., 576
Хабриев И.Ш., 520, 540
Хаваза Т.Н., 202
Хазипов М.Р., 631
Хайрутдинов В.Ф., 214, 441, 520, 540
Хамова Т.В., 425
Хафизова А.А., 334
Хизриева С.С., 128, 470
Ходов И.А., 75, 334, 336
Хохлов А.Р., 65
Худеев И.И., 246, 249
Царев В.Н., 100, 138
Цветков М.Ю., 86, 134
Цыганков П. Ю., 249
Чайкина Ю.А., 526
Чепрасова М.Ю., 138
Черкасова А.В., 77
Черноусова Л.Н., 53
Чибиряев А.М., 161
Чирков С.В., 124
Чумакова Н.А., 26, 234, 238
Чурбанов С.Н., 230, 370
Чухчин Д.Г., 485
Шавкута Б.С., 230
Шаврина И.С., 152, 289
Шакиров Н.З., 474
Шалыгин А.С., 309
Шаповалов Ю.А., 530
Шаповалов Ю.Б., 179
Шарафутдинов Р.А., 474
Шахбанов К.Ш., 300
Шашкин Д.П., 146
Шашкова В.Т., 242
Шемберев И.А., 608

Шестаков А.Ф., 252
Шиенок А.И., 77
Шишкин А.В., 42
Шубный А.Г., 86, 134, 260, 367
Шульга Е.В., 425
Эльманович И.В., 33, 116
Эрхова Л.В., 156, 556
Ювченко С.А., 20, 81, 389, 536
Юзмухаметов Ф.Д., 474
Юльметов А.Р., 334
Юсупов В.И., 86, 134, 208, 260, 339, 367
Язайдин А.О., 16
Яруллин Л.Ю., 540

AUTHOR INDEX

Abdulagatov I.M., 172, 199, 439
Aetov A.U., 316
Ahmadli T.S., 565
Akhmetzyanov T.R., 444, 542
Akovantseva A.A., 211
Alekseev E. S., 455, 518
Alentiev A.Yu., 126
Aleshkevich V.A., 258
Aliev A.M., 439
Aliev E.N., 561, 565
Alimzhanova M.B., 585, 590
Amosov A.S., 298
Andreevskaya S.N., 56
Antipova M.L., 518
Antonov E.N., 56, 357, 395, 412
Arabadzhi S.S., 50
Araktcheev V.G., 136
Artamonov D.O., 45, 325
Asadov M.M., 561, 565
Atchabarova A.A., 205
Babkin A.V., 423, 435
Badelin V.G., 417
Balaeva Sh. A., 570
Balitskaya L.V., 182, 450
Balitsky D.V., 450
Balitsky V.S., 182, 450
Basok YU.B., 62
Batalin O.Yu., 194
Batyrova R.G., 172
Bazaev A.R., 269, 645, 650
Bazaev E.A., 269, 645, 650
Bazarnova N.G., 104, 142
Bekin A.N., 136
Beknazarov K.I., 205
Belov N.A., 126
Belov V. Yu., 623
Belov K.B., 335, 338
Belskaya O.B., 599
Bersh A.V., 628
Beschyasnik A.N., 109
Bespalko Yu.N., 286
Bilalov T. R., 640
Bogdan T. V., 455, 518
Bogdan V.I., 170, 277, 507
Bogdanovich N.I., 488
Bogolitsyn K.G., 461, 488, 511
Bogorodski S.E., 56, 395, 412
Boitsova T.A., 467
Bolbasov E.N., 211
Bondarenko G.V., 182, 353
Borisenko N.I., 131, 472
Borisenko S.N., 131, 472
Bowers G.M., 18
Brovko O.S., 467, 488

Bryksin A.S., 177
 Bublikova T.M., 182, 450
 Budkov Y.A., 387
 Burakov A.E., 423, 435
 Burakova I.V., 423, 435
 Burashev E.M., 590
 Buzin M.I., 36
 Buznik V.M., 211
 Bychkov V.Yu., 149
 Chaikina Yu.A., 528
 Cheprasova M.Yu., 142
 Cherkasova A.V., 79
 Chernousova L.N., 56
 Chibiryayev A.M., 163
 Chichkov B., 12
 Chirkov S.V., 126
 Chukhchin D.G., 488
 Chumakova N.A., 28, 236, 240
 Churbanov S.N., 232, 372
 Dobrynin O.S., 320
 Doluda V.Yu., 222, 400
 Dunaev A.G., 357
 Dyshin A.A., 76, 335, 338, 349, 353
 Efimov S.V., 76, 338
 Elmanovich I.V., 36, 118
 Epifanov E.O., 88, 136, 262, 369, 391
 Erhova L.V., 558
 Erkhova L.V., 159
 Evdokimenko N.D., 281
 Fábíán B., 52
 Farakhov M.I., 217, 444
 Fattakhova Z.T., 149
 Fedorova V.E., 286
 Fedotov A.V., 628
 Fedyayeva O.N., 45, 325
 Filippov A.A., 312
 Fomichev V.V., 331
 Fonkou M.J., 555
 Frolov A.V., 579
 Gabitov F.R., 477, 542
 Gabitov R.F., 477
 Gabitova A.R., 574
 Gafarova E. R., 372
 Galimova A.T., 634
 Gallyamov M.O., 118, 227
 Gavrilenko A.V., 166
 Gavrushenko N.S., 558
 Gensh K.V., 104, 142
 Glagolev N.N., 79, 244
 Glazev D.Yu., 579
 Goldt A.E., 429
 Golubev V.A., 361
 Golubeva E.N., 28, 91, 236, 240, 404, 408
 Gordienko M.G., 40
 Gordienko Yu.A., 149, 482
 Gordienko V.M., 258
 Gorshkova N.A., 467, 488
 Gozhikova I.O., 254
 Grigoriev V.S., 611
 Grigoryeva N.V., 109
 Gromov O.I., 91, 404
 Gromovykh T. I., 227
 Gumerov F.M., 217, 316, 444, 523, 533, 542, 555, 574, 640
 Gurikov P., 14, 15
 Gurin M.V., 72
 Gurina D.L., 366, 546, 551
 Gusakova M., 461
 Horvai G., 52
 Hounkpatin D.D., 555
 Howdle S.M., 8, 73
 Ibraimov Z.T., 205
 Idrissi A., 52
 Ikhsanov Y.S., 585, 590
 Isaeva A.A., 498, 503
 Isaeva E.A., 498, 503
 Istranov L.P., 232
 Istranova E.V., 232
 Ivakhnov A.D., 154, 188, 292, 461, 467, 488, 493
 Ivakin Yu.D., 149
 Ivanov S., 251
 Ivanova, T.A., 240
 Ivlev D.V., 364, 366, 387
 Ivukina E.A., 232, 372
 Jafarova J.Z., 561
 Jedlovszky P., 52
 Kagan V.E., 10
 Kalikin N.N., 387
 Kalinichev A.G., 18
 Kaplin V.S., 98, 244
 Karavaikin P.A., 372
 Kayumov R.A., 316
 Khabriev I.Sh., 523, 542
 Khafizova A.A., 335
 Khairutdinov V.F., 217, 444, 523, 542
 Khamova T.V., 429
 Khavaza T.N., 205
 Khazipov M.R., 634
 Khizrieva S.S., 131, 472
 Khodov I.A., 76, 335, 338
 Khokhlov A.R., 66
 Khudeev I.I., 248, 251
 Kim K.O., 281
 Kirillova A.D., 62
 Kirkpatrick R.J., 18
 Kirsanova L.A., 62
 Kiselev M.G., 76, 335, 338, 349, 353, 361, 364, 366, 377, 383, 387
 Koklin A.E., 507
 Kolesnikov A.L., 387
 Komarov R.N., 372
 Kononevich Yu.N., 36
 Kopylov A.S., 98
 Kostenko M.O., 122, 307

Kosyakov D.S., 154, 292, 298, 511
 Kouagou J-M., 555
 Kovalev V.B., 595
 Krasikova A., 461
 Krasnikov D.V., 429
 Krestyaninov M.A., 377, 383
 Krivonos O.I., 599
 Krotova L.I., 56, 357
 Kruchinin S.E., 364
 Krumins E., 73
 Krut'ko D.P., 159, 558
 Kubrakova I.V., 114
 Kuchurov I.V., 50, 320
 Kurdyukov A.I., 574
 Kurnosov D.A., 435
 Kurskaya M.V., 377, 383
 Kuryanova A.S., 372
 Kustov A.L., 274, 281
 Kuzin S.V., 236, 408
 Labaev M.Yu., 177
 Lakina N.V., 400
 Larionova E.E., 56
 Lazhko A.E., 62, 232, 623
 Lebedev A.E., 40, 248
 Lebedev I.V., 265
 Lemenovskii D.A., 159, 558
 Lermontov S.A., 254, 602, 619
 Loganathan N., 18
 Lomonosov V.I., 149
 Lovskaya D.D., 40, 109, 248
 Lukina Yu.S., 558
 Lunin V.V., 94, 307, 346, 429
 Magomedov R.N., 114, 606
 Maksimenko E.V., 472
 Maksimkin A.V., 602
 Mamaliev M.M., 439
 Manaenkov O.V., 222
 Mareev E.I., 258
 Mariyanac A.O., 56, 395
 Markova M.E., 166
 Martyanov O.N., 163, 312
 Maryutina T.A., 114, 606
 Matveeva I.A., 244
 Matveeva V.G., 166, 222, 400
 Mazanov S.V., 316, 533, 555
 Meerov D.B., 320
 Melezhik A.V., 423
 Melnikov M.Ya., 28
 Menshutina N.V., 40, 109, 248, 251, 265
 Mikushina I.V., 104, 142
 Minaev N.V., 23, 88, 91, 136, 211, 244, 258, 262, 369, 391, 404
 Minaeva S.A., 391, 412
 Minkin V.I., 7, 131, 472
 Mishakov G.V., 56
 Mishanin I.I., 170
 Mkrtychyan E.S., 423
 Monogarov K.A., 320
 Muravyev N.V., 320
 Musabekova A.A., 585, 590
 Musaev A.M., 439
 Mutisya S. M., 18
 Muzafarov A.M., 36
 Nasibulin A.G., 429
 Nauryzbaev M.K. 205, 585, 590
 Nemets E.A., 62, 623
 Neskormnaya E.A., 423
 Nesterov N.S., 312
 Nikitchenko N.V., 515
 Nikitin V.G., 316
 Nikolaev A.Yu., 126
 Nosachev S.B., 595
 Novikov I. V., 227
 Novokova E.A., 515
 Nysenko Z.N., 66
 Odintsova E.G., 518
 Oparin R.D., 377, 383
 Osmanova B.K., 269
 Ovchinnikov D.V., 292, 298, 511
 Palamarchuk I.A., 467, 488
 Panov Yu.M., 159, 558
 Papkovskaya E.D., 472
 Parenago O.O., 94, 104, 142, 307, 346, 429
 Parenago O.P., 369
 Pastushenko I.L., 634
 Pavlova L.V., 177, 515
 Pechnikova E.S., 507
 Petrenko V.E., 518
 Petrunin A.V., 91, 404
 Philippov A.A., 163
 Pigaleva M. A., 227
 Pikovskoy I.I., 292
 Piterkin R.N., 579
 Pivkina A.N., 320
 Platonov I.A., 177, 515
 Platonova T.V., 177
 Pokrovskiy O. I., 94, 122, 307, 346, 429, 511
 Pokusaeva Ya.A., 277
 Poliakoff M., 5
 Polikhronidi N.G., 172
 Ponomareva E.A., 149, 482
 Popov V.K., 23, 56, 73, 357, 391, 395, 408, 412
 Potemkin F.V., 258
 Pribytkov P.V., 274
 Pripakhaylo A.V., 114, 606
 Pryakhina T.A., 36
 Radzhabov G.K., 439

Ramazanov A.Sh., 303, 570
 Ramazanova E.E., 561, 565
 Ratkevich E.A., 222
 Rochev Y., 11
 Romanov I.V., 611
 Ronova I.A., 126
 Russkikh G.I., 579
 Ryabova V.V., 417
 Rybaltovskii A.O., 136, 211, 262, 369
 Sadykov V.A., 286
 Sagdeev A.A., 634
 Said-Galiev E.E., 66
 Sakharov A.M., 66
 Salamatin A.A., 616
 Salnikova K.E., 222
 Schulga E.V., 429
 Selivanova N.V., 461
 Sergeev A.A., 211
 Setkova T.V., 182, 450
 Sevastianov V.I., 62, 623
 Shahbanov K.Sh., 303
 Shakirov N.C., 477
 Shalygin A.S., 312
 Shapovalov Yu.A., 533
 Shapovalov Yu.B., 182
 Sharafutdinov R.A., 477
 Shashkin D.P., 149
 Shashkova V.T., 244
 Shavkuta B.S., 232
 Shavrina I.S., 154, 292
 Shemberev I.A., 611
 Shestakov A.F., 254
 Shienok A.I., 79
 Shishkin A.V., 45
 Shubniy A.G., 88, 136, 262, 369
 Simonov M.N., 286
 Sinev M.Yu., 149, 482
 Sipyagina N.A., 619
 Skrebets T.E., 188, 493
 Skripov P.V., 199
 Sloboda A.A., 467
 Smal E.A., 286
 Smirnova I., 14, 15
 Smirnova T.G., 56
 Smolentsev D.V., 558
 Sokol M.Ya., 45
 Sokolov I.E., 331
 Solovieva A.B., 69, 79, 98, 244, 372
 Soshin S.A., 533
 Stepacheva A.A., 166, 222
 Sulman E.M., 166, 222, 400
 Surguchenko V.A., 623
 Suslova E.N., 248
 Sviridov A.P., 136, 357
 Svitsov A.A., 628
 Syachina M.A., 56, 73, 412
 Sysoev A.V., 104
 Sysoeva A.V., 142
 Tedeeva M. A., 274
 Temnikov M.N., 36
 Timashev P.S., 32, 232, 244, 372
 Timashev S.F., 69
 Tkachev A.G., 423, 435
 Tkacheva G.D., 533
 Tokpayev R.R., 205
 Trifanova E.M., 408
 Tsarev V.N., 104, 142
 Tsvetkov M.Y., 88, 136
 Tsygankov P., 251
 Tuleukhanov S.T., 533
 Tyrkov A.G., 595
 Tyunina E.Yu., 417
 Ul'yanovskii N.V., 154, 298, 511
 Ushakova E.V., 391
 Ushakova O.V., 84
 Usmanov R.A., 316, 533, 555
 Ustinovich K.B., 94, 346, 429
 Ustyugov A.A., 602
 Vafina N.G., 194
 Vasil'ev V.G., 36
 Vasilieva O.O., 244
 Velikorodov A.V., 595
 Volkov V.V., 429
 Vorob'ev K.A., 558
 Vorobei A.M., 94, 346, 349, 429
 Vorobiev A.Kh., 404
 Voshkin A.A., 122
 Vostrikov A.A., 45, 325
 Yarullin L.Yu., 542
 Yazaydin A.O., 18
 Yorov Kh.E., 429
 Yulmetov A.R., 335
 Yusupov V.I., 88, 136, 211, 262, 342, 369
 Yuvchenko S.A., 23, 84, 391, 538
 Yuzmuhametov F.D., 477
 Zaitsev V.V., 558
 Zakhodyaeva Yu.A., 122
 Zamaliyev I.I., 542
 Zariyev Z.I., 316
 Zarkhina T.S., 98
 Zarubin V.P., 342
 Zavorotnii Yu.S., 211
 Zefirov V.V., 118
 Zharkov M.N., 50, 320
 Zhigarkov V.C., 136
 Zhigarkov V.S., 342
 Zhiltsov D.V., 467
 Zimnyakov D.A., 23, 84, 391, 498, 503, 538
 Zinov'eva I.V., 122
 Zlobina E.V., 205
 Zlotin S.G., 50, 320
 Zorov S.G., 585

