



Вестник Российского фонда фундаментальных исследований

№ 1 (93) январь–март 2017 года

Основан в 1994 году

Зарегистрирован Комитетом РФ по печати, рег. № 012620 от 03.06.1994

Сетевая версия зарегистрирована Роскомнадзором, рег. № ФС77-61404 от 10.04.2015

Учредитель

Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Российский фонд фундаментальных исследований»

Главный редактор В.Я. Панченко,
заместители главного редактора В.В. Квардаков и В.Н. Фридлянов

Редакционная коллегия:

В.П. Анаников, В.Б. Бетелин, К.Е. Дегтярев, И.Л. Еременко,
В.П. Кандидов, П.К. Кашкаров, В.П. Матвеев, Е.И. Моисеев,
А.С. Сигов, В.А. Ткачук, Р.В. Петров, И.Б. Федоров,
Д.Р. Хохлов, В.А. Шахнов

Редакция:

А.П. Симакова, Е.Б. Дубкова, Н.В. Круковская

Адрес редакции:

119334, г. Москва, Ленинский проспект, 32а

Тел.: (499) 995-16-05

e-mail: pressa@rfbr.ru



Russian Foundation for Basic Research Journal

N 1 (93) January–March 2017

Founded in 1994

Registered by the Committee of the Russian Federation for Printed Media, 012620 of 03.06.1994 (print)

Registered by the Roskomnadzor FS77-61404 of 10.04.2015 (online)

The Founder
Federal State Institution
“Russian Foundation for Basic Research”

Editor-in-Chief V. Panchenko,
Deputies chief editor V. Kvardakov and V. Fridlyanov

Editorial Board:

V. Ananikov, V. Betelin, K. Degtyarev, I. Eremenko,
V. Kandidov, P. Kashkarov, V. Matvenko, E. Moiseev,
A. Sigov, V. Tkachuk, R. Petrov, I. Fedorov,
D. Khokhlov, V. Shakhnov

Editorial staff:

A. Simakova, E. Dubkova, N. Krukovskaya

Editorial address:

32a, Leninskiy Ave., Moscow, 119334, Russia

Tel.: (499) 995-16-05

e-mail: pressa@rfbr.ru

"RFBR Journal"

N 1 (93) January–March 2017 (Supplement to "Information Bulletin of RFBR" N 25)

THEMED ISSUE EDITOR'S COLUMN

About the Editors of the Themed Section	11
<i>V.V. Lunin, V.N. Bagratashvili</i> Abstract of the Themed Section	16

THEMED SECTION: SUPERCRITICAL FLUID TECHNOLOGIES

<i>A.B. Solovieva, I.V. Shershnev</i> The Formation of Functionally Active Polymer Materials in the Supercritical Carbon Dioxide Medium	19
<i>R.D. Oparin, M.G. Kiselev</i> Nucleation of Pharmaceuticals Crystalline Phase from Supercritical Fluid Solution. The Conformational Equilibriums Impact on Polymorphic Modifications	31
<i>M.N. Zharkov, I.V. Kuchurov, I.V. Fomenkov, S.G. Zlotin, V.A. Tartakovsky</i> Nitration of Alcohols and Amines Derivatives in Liquefied Gases Media	40
<i>D.A. Zimnyakov, V.N. Bagratashvili</i> Optical Technologies in the Studies of Supercritical Fluidic Multiphase Systems	52
<i>F.M. Gumerov, Z.I. Zaripov, R.A. Usmanov</i> Kinetic Regularities of Reactions of Oxidation in Aqueous Medium and Transesterification under Conditions of Significant Change of the Reaction Medium Dielectric Constant Value (Sub- and Supercritical Fluidic Conditions)	64
<i>A.M. Vorobei, O.I. Pokrovskiy, K.B. Ustinovich, O.O. Parenago, V.V. Lunin</i> Morphology and Size of Particles Formed by Supercritical Anti-Solvent Precipitation	84
<i>V.N. Bagratashvili, A.O. Rybaltovsky, N.V. Minaev, P.S. Timashev</i> Functionalization of Polymer and Porous Materials Using Supercritical Fluidic Colloids	100
<i>O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov</i> Prospects of the Supercritical Water Use as Reactive and Environmentally Safe Medium for the Processing of Heavy Hydrocarbon Feedstock	114

О редакторах тематического блока



ЛУНИН Валерий Васильевич

- Академик РАН
- Декан химического факультета и заведующий кафедрой физической химии МГУ им. М.В. Ломоносова
- Заместитель академика-секретаря отделения общей и технической химии РАН
- Председатель ученого совета химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова
- Главный редактор журналов «Вестник Московского университета. Серия химия», «Журнала физической химии», «Сверхкритические флюиды: теория и практика», член редколлегий ряда научных журналов
- Председатель Научного совета РАН по химии и технологии твердого ископаемого топлива, член ряда Научных советов РАН
- Председатель и член ряда диссертационных Советов ВАК
- Academician of the RAS
- Head of the Chemistry Faculty and Chairholder of Physical Chemistry, Lomonosov Moscow State University (MSU)
- Deputy Academician-Secretary of the Department of General and Technical Chemistry of the RAS
- Chairman of the Scientific Council of the Chemistry Faculty of MSU
- Editor-in-Chief of the “Moscow University Chemistry Bulletin”, “Russian Journal of Physical Chemistry A”, “Supercritical Fluids: Theory and Practice” journal, member of the editorial boards of several scientific journals
- Chairman of RAS Academic Board on Chemistry and Technology of Solid Fossil Fuels, a member of several Academic Boards of the RAS
- Chairman and a member of several Dissertation Councils of the Higher Attestation Commission of the Russian Federation

About the Editors of the Themed Section

Valeriy Vasillevich Lunin was born on January 31, 1940. He graduated from the Chemistry Department of Lomonosov Moscow State University (MSU) in 1967. In 1972, V.V. Lunin defended his PhD thesis for the Degree of Candidate of Chemical Science and in 1982 he got his Doctor of Chemical Science Degree, the speciality was the “Kinetics and Catalysis” in both cases.

V.V. Lunin is a well-known scientist in the fields of heterogeneous catalysis, physical chemistry of surface and supercritical fluids, a talented teacher and organizer of scientific and educational activities. He has published more than 800 scientific writings, including monographs, textbooks and manuals, 100 copyright certificates and patents. His scientific works have been honoured with awards and prizes.

For over twenty years, V.V. Lunin has been heading the Chemistry Facul-

ty of MSU. He invests a great deal of effort and energy in teaching activity and in scientific and organizational work; an active research school has formed under his authority. He was scientific advisor to 7 applicants for the Doctor Degree and more than 70 applicants for the Candidate Degree.

Being the professor of the Chemical and Physical Department of MSU since 1989, V.V. Lunin lectures on “The theoretical basis of the catalysts preparation” and “Chemistry of catalytic processes”. He regularly delivers lectures at universities in Germany, Italy, Japan, USA, France and China as well.

V.V. Lunin is the author of the textbook “Fundamentals of physical chemistry. Theory and challenges” (Series “the Classical University textbook”), the basic school textbook on chemistry for grades 8–11, and a series of educational publications and monographs on unconventional exposure methods on substances and chemical processes (plasma, accelerated electrons beams, supercritical fluids). Under his direction, the annual International Mendeleev Olympiad is held, that brings together students from Russia, CIS and Baltic States, Bulgaria, Romania, Macedonia, Hungary, Turkey, Saudi Arabia, Kuwait, Israel, Mongolia.

Victor Nikolaevich Bagratashvili was born on March 1, 1947, in Riga, Latvian SSR (now the Republic of Latvia). In 1970, he graduated from the Department of General and Applied Physics of Moscow Institute of Physics and Technology. In 1973, V.N. Bagratashvili graduated from the post-graduate courses at the Institute for Spectroscopy of the USSR Academy of Sciences (nowadays – the Institute for Spectroscopy of the Russian Academy of Sciences) and in 1979 defended his PhD thesis for the Degree of Candidate of Physical Science on the “Optics” speciality (his scientific advisor was Professor V.S. Letokhov). In 1973–1980 he was a junior research fellow at the Institute for Spectroscopy.

Since 1980 up to now V.N. Bagratashvili works at the Institute on Laser and Information Technologies of the RAS, where he has consequently been a senior scientific fellow, Head of Laboratory and Head of Department.

In 1986, he had got his Doctor Degree on the “Chemical physics, combustion and explosion, physics of extreme states of matter” speciality at the Karpov Research Institute of Physical Chemistry. The academic rank of Professor was conferred on him in 1991.

V.N. Bagratashvili authored about 600 scientific articles, 8 monographs, 22 patents in spheres of laser engineering, laser spectroscopy, laser physics, chemistry and biomedicine; medical physics; chemical physics of supercritical fluids; nanotechnologies.

V. N. Bagratashvili is Deputy Editor-in-Chief of the “Supercritical Fluids: Theory and Practice” journal, member of the editorial board of the “Laser Chemistry” international journal.

He has been the organizer and member of program committees of several international and national scientific conferences; the Troitsk Conference “Medical Physics and Innovations in Medicine” was created at his initiative, and is regularly conducted with his participation.

Under scientific supervision of Professor V.N. Bagratashvili 20 theses for a Candidate Degree and 5 theses for a Doctor Degree have been successfully defended.

He has supervised a number of the RFBR, the RAS, the RSF, NATO, INTAS, the European Union, the Royal Society (UK) projects.

Abstract of the Themed Section

V.V. Lunin, V.N. Bagratashvili

This issue of the “Russian Foundation for Basic Research Journal” is devoted to the studies, which have been financed by the RFBR and were conducted as a part of the multidisciplinary research direction “Supercritical Fluids as the Basis for New Environmentally Friendly Technologies”. Supercritical fluids (SCF) have been known for over 200 years, but their active research started only in the 1990-s when the scientists understood the advantage of SCF as a special technological medium and developed the first efficient technological SCF-processes.

The unique SCF properties (tunable density, high dissolving ability for gases and many solids, low viscosity, high speed of transfer processes, almost complete absence of surface tension, etc.) make it possible to realize many efficient technological processes based on the SCF-solvents usage.

The transition from traditional solvents to SCF (for example, to the supercritical carbon dioxide) makes technologies more environmentally friendly and significantly reduces their cost and energy intensity. An important feature of most SCF-based technological processes is that they fully comply with all the principles of “Green Chemistry” and modern approaches to the safe production development.

SCF-technologies are being most actively developed in the pharmaceutical, food, cosmetic and fine chemical industries, crystals synthesis, production of polymers and composites for various purposes, processing of different waste types, cleaning, disinfection, storage and conservation. At the same time, SCF-technologies have recently started to be used in the nuclear, oil, gas and coal industries to produce new energetic, constructional and building materials. SCF-technologies are successfully applied in analytical studies such as chromatography.

The modern SCF-science incorporates multiple research directions. Its successful development is largely based on contemporary achievements of chemistry, physics, material science, engineering and mathematics. This is reflected in the thematic section of this journal issue, which reports the results of the RFBR-sponsored fundamental researches. The conducted studies fully comply with the main world trends in SCF research.

The paper by A.B. Solovieva and I.V. Shershnev “The Formation of Functionally Active Polymer Materials in the Supercritical Carbon Dioxide Medium” presents the results of the comparative study on the impregnation

efficiency of linear polymers and cross-linked polymeric compositions in a supercritical carbon dioxide medium (scCO₂) with conjugated aromatic heterocyclic compounds (such as photochromic indoline spirocompounds, fluorinated porphyrin photosensitizers, luminophore bioactive triarylimidazoles for the photoactive polymer materials producing), which have different functional properties depending on process conditions as well as the polymer nature, swelling and phase state. The paper studies the scCO₂ influence on the polymer structure. The authors have determined the main regularities of the impact of impregnation temperature, pressure and time as well as the co-solvents presence on the content and distribution of impregnated compounds in thermoplastic polymers – polyolefins, polycarbonate, polyvinylchloride, fluoroplastic and sulfocationic perfluorinated tetrafluoroethylene copolymers that characterized by different swelling degrees in scCO₂ and also in chitosan that does not swell in SCF. They have also identified the functional properties of polymer compositions obtained in scCO₂ and showed that the polymer matrix origin had the determining effect on the functional activity of nitrogen-containing aromatic heterocycles introduced into the polymer using scCO₂.

The article by R.D. Oparin and M.G. Kiselev “Nucleation of Pharmaceuticals Crystalline Phase from Supercritical Fluid Solution. The Conformational Equilibriums Impact on Polymorphic Modifications” considers the drug compounds polymorphism in the supercritical fluids. For this purpose, the authors have experimentally and theoretically studied solutions of non-steroidal anti-inflammatory drugs (in particular, ibuprofen and paracetamol) in binary solvents with supercritical state parameters. The

conformers populations and compound solubility were determined by the IR and combination scattering spectroscopy methods, while the obtained polymorphic drug compound forms were studied by differential scanning calorimetry and X-ray diffraction analysis. The conformers populations in vacuum and supercritical medium and the solubility of the target compounds were successfully calculated by the methods of quantum chemical computation and molecular dynamic simulations.

The paper by M.N. Zharkov, I.V. Kuchurov, I.V. Fomenkov, S.G. Zlotin and V.A. Tartakovskiy "Nitration of Alcohols and Amines Derivatives in Liquefied Gases Media" shows that promising solvents in processes of alcohol and amine nitration with nitrogen pentoxide or its mixtures with nitric acid are the liquefied gases and supercritical fluids (carbon dioxide, fluorohydrocarbons). Their usage enables the researchers to nitrate different alcohols and polyols (including such carbohydrate as cellulose) as well as derivatives of urethane, oxamide and urea (bis-urea) resulting in the formation of the corresponding *O*- and *N*-nitration products with high yields. In this case, *N,N*-Dialkylformamides and dialkylacetamides detach the acyl group in the nitration process, producing secondary nitramines (polynitramines). The authors first obtained primary nitramines of different structure with high yields (95–97%) in a fluorohydrocarbon medium (CHF_3 , freon R134a) from available oxalamides and carbamates by carrying out sequential reactions of *N*-nitration followed by ammonolysis of formed *N*-nitroxalamides (*N*-nitrocarbamates). It is important that the developed nitrating systems eliminate the use of sulfuric-nitric acid mixtures, which require disposal, and significantly reduce the adverse impact of the nitration processes on the environment. Use of these systems considerably reduces the risk of uncontrollable side reactions, which could lead to explosions

and fires. Moreover, the products isolation has become much easier (via decompression) than under conventional methods.

Development of the basis for new technologies using SCF in heterophase and spatially-confined systems requires the use of appropriate diagnostic approaches that enable tracing the dynamics of such complex media. That is why D.A. Zimnyakov and V.N. Bagratashvili in their paper "Optical Technologies in the Studies of Supercritical Fluidic Multiphase Systems" have developed new approaches to diagnostics of heterogeneous micro- and nanostructured systems, containing subcritical and supercritical fluid components, by using spectral, reflectometric and coherent-optical methods. They have experimentally realized different approaches to determination of structural and functional characteristics of consolidated and unconsolidated dispersed materials using sub- and supercritical fluids as the test saturant media with adjustable parameters.

To determine the abnormal changes in the reaction mixture properties in asymptotic proximity to the critical point of water and alcohols, F.M. Gumerov, Z.I. Zaripov, R.A. Usmanov in their article "Kinetic Regularities of Reactions of Oxidation in Aqueous Medium and Transesterification under Conditions of Significant Change of the Reaction Medium Dielectric Constant Value (Sub- and Supercritical Fluidic Conditions)" conducted computational, theoretical and experimental studies of the considered parameters of thermodynamic systems in the oil transesterification reaction in the alcohol medium in the presence and absence of a catalyst and the oxidation reaction in supercritical water (SCW). The study revealed the character of dielectric permittivity dependence on temperature changes and analyzed its correlation with chemical and kinetic parameters in a wide range of temperature and pressure changes. This is the first successful attempt to identify the abnormal nature of changes in the speed of oil transesterification reaction in the alcohol medium as a function of dielectric permittivity. The experimental and modelling results allowed the authors to determine the zone of thermodynamic surface corresponding to the supercritical state of the reaction mixture. The authors have modelled the corresponding SCF continuous flow reactor and determined its optimal geometrical parameters under different reaction conditions. In addition, they performed engineering and technical-economic calculations of the industrial installation (capacity of 9000 ton/year) for biodiesel fuel production in SCF-conditions and showed the cost effectiveness of such installation.

One of the most efficient SCF-methods for microparticles producing is the method of supercritical anti-solvent (SAS) precipitation – the method for solid

particle formation, which is similar to a traditional liquid anti-solvent method but using a supercritical CO₂ as a co-solvent instead of a liquid. Besides the “automatic” product cleaning from the solvent and anti-solvent at the end of the process, the SAS method could be used for the fine-tune of the size and morphology of the obtained particles. Due to these advantages, the method is appeared to be a promising technique to obtain controlled-release drugs, as well as to produce micro-structured composite materials. The paper by A.M. Vorobei, O.I. Pokrovskiy, K.B. Ustinovich, O.O. Parenago and V.V. Lunin “Morphology and Size of Particles Formed by Supercritical Anti-Solvent Precipitation” analyzes the available data on the influence of the SAS working parameters on the size and morphology of obtained particles in order to develop an algorithm of technique optimization for certain applications. The authors investigated the influence of the process technical parameters, such as SAS-system design, design and dimensions of the spray nozzle, the absolute values of the solvent and anti-solvent flow velocities and their ratio. They also analyzed scalability of the laboratory techniques. Special attention was paid to the SAS chemical aspects: the impacts of the solvent type, the concentration of the target components and phase equilibrium in the system “solvent–dissolved substance–anti-solvent”. The authors were the first to show the non-monotonicity of the particle size dependence on the target substance concentration in solution. They have suggested a new approach to description of the solvent type influence on the particle morphology, and have studied mechanisms of nucleation and particle growth in both two-phase and single-phase systems “solvent–anti-solvent”.

Relatively new and important technological medium used for materials functionalization is the SCF-colloids medium (colloidal solutions of molecules and nanoparticles with the solution parameters that exceed the critical values). V.N. Bagratashvili, A.O. Rybalovsky, N.V. Minaev and P.S. Timashev in their article “Functionalization of Polymer and Porous Materials Using Supercritical Fluidic Colloids” have summarized a series of their own studies on directional modifying of polymer and porous materials (such as “Vycor” glass, aerogels, opal matrices) structures through their impregnation with nanoparticles or metal precursors in SCF-colloids media. Due to the unique transport properties of SCF, the efficient functionalization of such materials is found to be feasible even in low solubility of the precursors and nanoparticles in SCF. The authors used the SCF-impregnation method to synthesize different types of metal–semiconductor nanocomposites based on organic and fluoroorganic polymers and porous matrices of silicon dioxide. The method of

laser ablation in SCF was used to obtain the SCF-nanocolloids and to synthesize optical nanocomposites based on them. The authors impregnated the nanoporous dendrimer matrices with covalent conjugates porphyrin–quantum dot which characterized by non-radiative energy transfer by the Förster resonance energy transfer mechanism. They have also shown that the obtained systems were very active in the photocatalytic process of liquid-phase oxidation of organic substrates.

Very important and promising area of fundamental research is the SCW usage for conversion of heavy hydrocarbon feedstock (HCF): heavy oil, tar, asphaltite, coal. This is what the paper “Prospects of the Supercritical Water Use as Reactive and Environmentally Safe Medium for the Processing of Heavy Hydrocarbon Feedstock” by O.N. Fedyaeva and A.A. Vostrikov (Kutateladze Institute of Thermophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk) deals with.

The paper presents results of the study of the HCF transformations in the SCW-medium under different conditions and ways of the process implementation. The studied processes are based on the SCW ($T > 374^{\circ}\text{C}$, $P > 22.1 \text{ MPa}$) ability to dissolve gases and nonpolar organic substances and to participate in redox reactions. Based on the yield and composition of conversion products and the heteroatoms distribution in these products, both the role of water in the HCF conversions and the relationship between the HCF composition and direction of their transformations in the SCW-medium are revealed. In conclusion, the authors have formulated the prospects for the SCW use in the HCF processing.

In this “RFBR Journal” issue the authors-contributors represent the leading scientific schools of the SCF-science. Their articles fully conform to the world standards and illustrate the latest achievements of the Russian scientists working in the field of supercritical fluids.

Формирование функционально активных полимерных материалов в среде сверхкритического диоксида углерода*

А.Б. Соловьева, И.В. Шершнев

Разработаны физико-химические подходы к импрегнированию полимерных матриц в среде сверхкритического CO_2 низкомолекулярными соединениями с целью формирования функциональных материалов, в том числе фотохромных и окрашенных полимерных материалов при импрегнации оптически прозрачных термопластов индолиновыми спиросоединениями; полимерных композиций с регулируемой скоростью выделения лекарственных препаратов, обладающих высокой нейропротекторной и противоопухолевой активностью, для создания пролонгированных лекарственных форм матричного типа при импрегнировании биodeградируемых хитозанов ди- и триарилимидазолами; полимерных фотосенсибилизаторов окисления ароматических и стероидных олефинов (холестерина) с получением производных В-норхолестана, обладающих высокой противоопухолевой активностью, при импрегнировании сульфосодержащих сополимеров тетрафторэтилена фторированными тетрафенилпорфиринами.

Ключевые слова: сверхкритическая импрегнация, термопласты, фотохромные спиросоединения, хитозан, триарилимидазолы, перфторированные сополимеры, фторпорфирины.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 13-03-12029 и 15-02-06826).

Среда сверхкритического диоксида углерода (scCO_2), образующаяся при превышении соответствующих значений температуры и давления в критической точке ($T_c = 31.1^\circ\text{C}$, $P_c = 7.38$ МПа), в последние годы эффективно используется для импрегнации полимеров низкомолекулярными соединениями с целью создания материалов с разнообразными функциональными свойствами. Обычно при создании функциональных полимерных материалов введением низкомолекулярных соединений в полимерные матрицы используют соэкструирование или сорастворение компонентов (с последующим удалением растворителя) или (для неорганических соединений), предварительное ультразвуковое диспергирование низкомолекулярных соединений в растворе полимера [1]. Дисперсии наночастиц таких соединений мож-

но непосредственно вводить в объем набухающей в растворителе матрицы. Для этого применяют дифильные растворители, прежде всего пиридин и его алкильные производные, которые хорошо адсорбируются на поверхности наночастиц и способствуют их совмещению с полимерной матрицей [2]. Иногда для повышения совместимости с материалом матрицы предусматривается предварительная обработка наночастиц поверхностно-активными веществами. Однако все указанные методы не обеспечивают создания больших концентраций низкомолекулярных функциональных соединений или наночастиц в полимерных матрицах и достаточно равномерного их распределения.

В данной работе показано, что использование среды scCO_2 позволяет разрешить, хотя бы частично, некоторые проблемы, возникающие при импрегнации полимеров низкомолекулярными функциональными соединениями, позволяет разработать новые подходы к созданию композиционных материалов, содержащих как молекулы и молекулярные агрегаты, так и наноразмерные частицы.

Совокупность свойств среды scCO_2 , обуславливающей ее особое место среди всех известных



СОЛОВЬЕВА
Анна Борисовна
 профессор,
 Институт химической физики
 им. Н.Н. Семенова РАН



ШЕРШНЕВ
Илья Валерьевич
 Институт химической физики
 им. Н.Н. Семенова РАН

растворителей, использующихся при импрегнировании полимерных матриц, определяется, прежде всего [3]:

– низкой вязкостью в сочетании с высокой растворяющей способностью среды относительно целевых компонентов;

– реализующимися конвективными потоками в среде scCO_2 , способными обеспечивать достаточно высокие эффективные концентрации в среде не только слаборастворимых, но и нерастворимых (наночастицы) компонентов;

– низкими значениями поверхностного натяжения на границе с полимерами, обеспечивающими проникновение диоксида углерода в нанометровые области свободного объема и определяющими набухание полимерных матриц и высокий уровень их пластификации, который способствует повышению коэффициентов диффузии целевых компонентов в матрице при импрегнировании;

– малой сольватирующей способностью среды scCO_2 , определяющей возможность непосредственного взаимодействия («эффект клетки») вводимых целевых компонентов с полярными фрагментами полимеров;

– возможностью полного удаления растворителя (CO_2) из полимерной матрицы после завершения процесса импрегнирования путем снижения давления.

Именно в силу указанных факторов в полимерную матрицу можно вводить не только молекулы растворимого в scCO_2 вещества или их ассоциаты, но и более крупные (нано- и микро-) частицы [4]. При этом импрегнирование в среде scCO_2 позволяет устранить нежелательные эффекты, обусловленные влиянием растворителя на функциональную активность вводимых соединений и получить стабильные полимерные материалы с новыми целевыми свойствами. Фактически при этом решается задача создания конформационного химического соответствия вводимых целевых низкомолекулярных соединений определенным фрагментам полимерной матрицы. Такое соответствие может достигаться использованием в качестве матрицы полимеров, макромолекулы которых содержат функциональные группы, способные образовывать донорно-акцепторные комплексы с фрагментами соединений. Кроме того, в процессе импрегнирования в среду scCO_2 могут добавляться полярные соразтворители и реагенты, способные не только образовывать слабо связанные комплексы с импрегнируемыми соединениями, но и в силу своего повышенного химического сродства с полимерной матрицей увеличивать размеры областей «свободного объема» в полимере и улучшать функциональные свойства вводимых соединений.

В работе рассмотрены кинетические закономерности импрегнации полимерных матриц функционально активными соединениями, в том числе фотохромными индолиновыми спирооксазинами (ИСО), биологически активными триарилимидазолами и фторированными тетрафенилпорфиринами – эффективными фотосенсибилизаторами генерации синглетного $^1\text{O}_2$ кислорода. Использовали полимерные матрицы трех типов – термопластов, в структуре которых содержатся донорно-акцепторные группировки, природного полисахарида – хитозана и сульфосодержащих перфторированных сополимеров типа перфтор-3,6-диоксо-5-метил-6-сульфонилфторидоктен-1 (МФ-4СК). В результате сверхкритической импрегнации были получены фотохромные и окрашенные термопластичные композиции, биологически активные соединения на основе хитозана, содержащие триарилимидазолы, а также фотокаталитические системы на основе МФ-4СК с фторированными тетрафенилпорфиринами. Все композиции были охарактеризованы по их функциональной активности.

Экспериментальная часть

Термопластичные полимерные матрицы.

1. Поликарбонат (ПК) с молекулярной массой $M_w \approx 3.0 - 5.0 \cdot 10^4$, температурой стеклования $T_c = +150^\circ\text{C}$, марка «LEXAN 8010» («SABIC Innovative Plastics»), готовые пленки толщиной 0.125, 0.375 и 0.5 мм.

Были использованы:

– поливинилхлорид (ПВХ) с $M_w \approx 8.0 \cdot 10^4$, $T_c = +83^\circ\text{C}$ (ОАО «Саянскхимпласт», Россия);

– сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом (мольное соотношение звеньев 2 : 1), Ф-42, с $M_w \approx 8.0 \cdot 10^4$, $T_c = -45^\circ\text{C}$ (ОАО «КЧХК», Россия).

– полиметилметакрилат (ПММА) с $M_w \approx 5.0 \cdot 10^5$, $T_c = +105^\circ\text{C}$ («BASF», США), толщиной 0.3 мм.

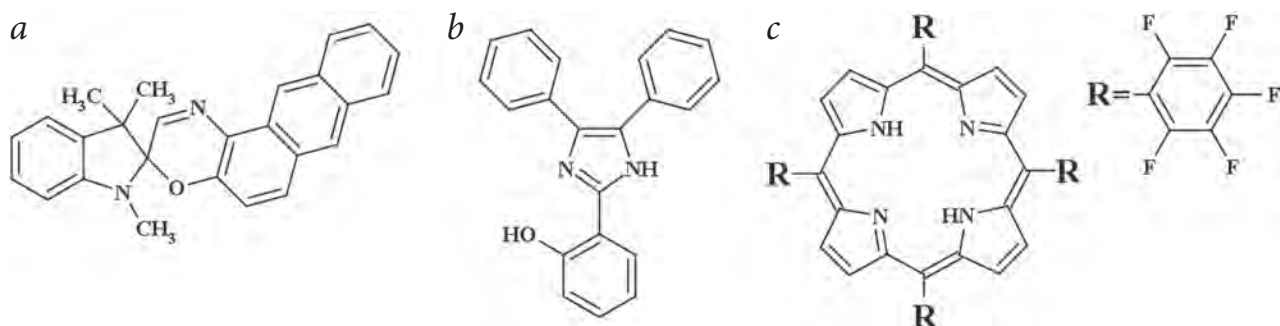


Рис. 1. Структурные формулы используемых ФАС: САО (а); ГДИ (b); ФТФП (с).

2. Хитозан, $M_w \approx 350$ кДа, степень дезацетилирования 75–95%, фирма «Биопрогресс» (Россия).

3. Сополимер тетрафторэтилена и МФ-4СК, готовые экструзионные пленки толщиной от 80 до 280 мкм, производство ОАО «Пластполимер» (Россия).

Все полимеры использовали в виде пленок. Пленки Ф-42 и ПВХ получали испарением растворов полимеров в органических растворителях на целлофановой подложке (Ф-42 в ацетоне, ПВХ в тетрагидрофуране). Диаметр полученных пленок 10–20 мм, толщина фторопласта составляла 0.1–1.1 мм, поливинилхлорида – 0.2–0.3 мм.

Вводимые в полимеры фотоактивные соединения. Фотохромные индолиновые спирооксазины. Основные эксперименты были проведены с индолиновым спироантраоксазин-1',3'-дигидро-1',3',3'-триметилспиро[3Н-антра[2,1-б][1,4]оксазин-3,2'-(2Н)-индол]ом (САО, рис. 1а), который вводили в термопластичные полимеры ПММА, ПК, ПВХ и Ф-42. Использовали также спиронафтооксазин (СНО), замещенный спиронафтооксазин (СНО-1), имеющий в нафталиновом цикле громоздкий салицилиденанилиновый заместитель, а также простейший представитель ряда спиропиранов – спиробензопиран (СБП). Все ИСО и СБП были синтезированы в Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ИХФ РАН) в лаборатории Н.Л. Зайченко.

Люминесцентный триарилимидазол – 2-(2-гидроксифенил)-4,5-дифенил-1Н-имидазол (ГДИ, рис. 1b),

введенный в матрицу хитозана, также синтезирован в ИХФ РАН, в лаборатории Н.Л. Зайченко. Эксперименты по введению ГДИ в хитозан и изучению кинетики выхода ГДИ в буферный раствор выполнены А.В. Черкасовой в ИХФ РАН.

Порфириновый фотосенсибилизатор – пентафтортетрафенилпорфирин (ФТФП) (рис. 1с), введенный в матрицу МФ-4СК, синтезирован в ходе работы.

Импregnация полимерных матриц в среде $scCO_2$. Введение фотоактивных соединений (ФАС) в полимерные матрицы проводили по следующей схеме: в реактор высокого давления объемом 60 см³ помещали образцы полимеров массой около 0.5 г и навеску вводимого соединения в виде поликристаллического порошка (навеска ФАС составляла 10–15 мг). При использовании соразтворителей в реактор помещали 0.1–5 мл электронодонорных растворителей (введение САО в термопласты) или воды (введение ГДИ в хитозан). Реактор заполняли диоксидом углерода до давления ~6 МПа при 25 °С и постепенно нагревали до необходимой температуры (50–90 °С), давление при этом составляло 10–18 МПа. В таких условиях образцы выдерживали в течение 30 мин, далее охлаждали реактор до комнатной температуры (4 ч) и постепенно удаляли CO_2 из реакционного сосуда (за 10–15 мин). Для проведения кинетических измерений $scCO_2$ -импregnацию проводили в реакторе высокого давления, снабженном кварцевыми прозрачными стеклами (рабочий объем 3 см³, расстояние между стеклами 1 см).

Анализ количества ФАС, введенных в полимеры $scCO_2$ -импregnацией. Содержание ФАС в полимерной матрице определяли, исходя из значений оптической плотности соответствующих полос поглощения соединений в электронных спектрах поглощения (ЭСП) и экспериментально полученных коэффициентов молярного поглощения либо определяли по интенсивности полосы поглощения ФАС в ЭСП раствора, полученного при растворении импregnированной полимерной матрицы в органическом растворителе. ЭСП модифицированных полимерных материалов получали на спектрофотометре «Cary 50»

(«Varian»), спектры люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре «Cary Eclipse» («Varian»).

Определение фотосенсибилизирующей активности иммобилизованных ФТФП в среде scCO_2 проводили в модельной реакции окисления антрацена и целевой реакции окисления холестерина по методикам, описанным в работе [5]. Оценку эффективности полученных каталитических систем определяли по «удельной» эффективной константе, отнесенной к содержанию порфирина в образце:

$$k_{\text{эфф}} = (1/t) \cdot \ln(C_0/C) / C_{\text{ПФС}},$$

где C_0 – начальная концентрация субстрата (антрацена), $C(t)$ – концентрация субстрата после фотоокисления в течение времени t (с), $C_{\text{ПФС}}$ – содержание порфирина в образце полимера (моль/см²).

Результаты и их обсуждение

Основные особенности scCO_2 как среды для импрегнации по сравнению с другими растворителями заключаются в возможном воздействии этой среды на структуру полимеров, специфической сольватации ФАС в scCO_2 , влиянии на взаимодействие ФАС и фрагментов полимерных молекул. Прежде всего, нас будет интересовать анализ влияния указанных факторов на предельное количество фотоактивных соединений, которое может быть введено в среде scCO_2 в полимеры разной структуры, а также установление основных особенностей процесса импрегнации и функциональных свойств введенных ФАС в полимерах.

Факторы, влияющие на содержание ФАС в полимерах в условиях scCO_2 -импрегнации

Содержание ИСО в оптически прозрачных термопластах. На рисунке 2 приведены зависимости количества введенного в полимеры САО от температуры (а) и давления (б). Видно, что рост давления и температуры в указанных пределах вызывает практически линейное увеличение содержания

фотохрома в полимерной матрице. При этом при 90 °С количество САО, введенное в ПММА, более чем в 2.5 раза превышает количество САО, вводимого в Ф-42. При этом повышение температуры и давления приводит к линейному росту содержания фотохромов в термопластичных полимерах, наиболее выраженному для полимеров в стеклообразном состоянии (ПК, ПММА).

Содержание введенного вещества в полимере при его scCO_2 -импрегнации зависит от растворимости ФАС в CO_2 , физического состояния полимера, его набухаемости в scCO_2 , времени импрегнации [4]. Увеличение размеров фотохрома должно, при прочих равных условиях, приводить к уменьшению возможности его вхождения в свободный объем полимера, что и наблюдалось экспериментально.

Так, содержание спирооксазинов в полимерных матрицах после процесса импрегнации увеличивалось в ряду $[\text{СНО-1}] < [\text{САО}] < [\text{СНО}]$, что коррелирует с изменениями молекулярной массы ИСО: 328, 378, 447 Да и размерами их молекул соответственно. Если температура, при которой осуществляется импрегнирование, выше температуры стеклования термопластов (в рассматриваемом случае ПВХ и Ф-42), то вводимое количество молекул спиросоединений определяется степенью кристалличности η и увеличивается с ее понижением, поскольку scCO_2 -импрегнации подвергают-

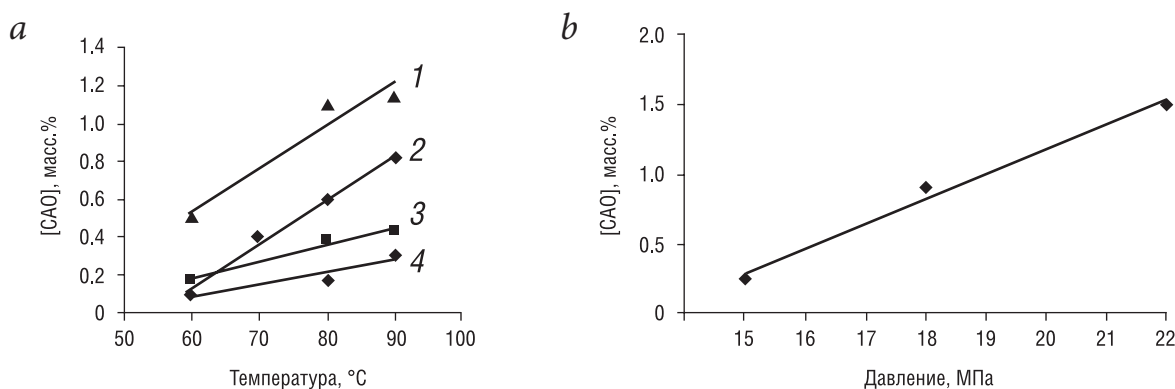


Рис. 2. Влияние температуры (а) и давления (б) на содержание САО, введенного в условиях scCO_2 -импрегнации в пленки ПММА (1), ПК (2), ПВХ (3) и Ф-42 (4). Условия импрегнации: а – 18–20 МПа, 30 мин; б – 90 °С, 30 мин.

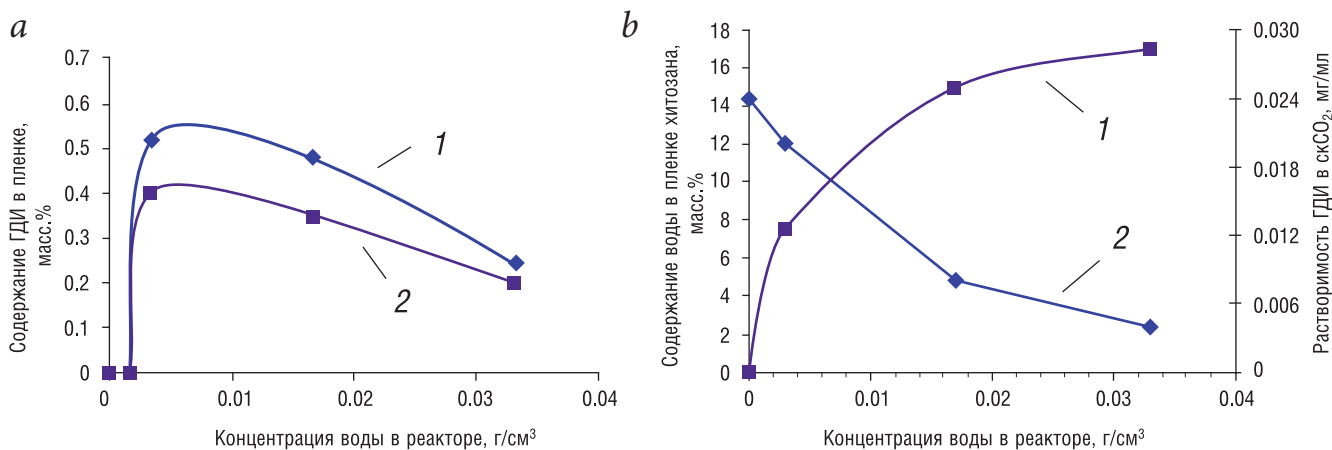


Рис. 3. Зависимость содержания ГДИ (а), воды (b, кривая 1) в пленке хитозана после импрегнации в $scCO_2$, а также растворимости ГДИ в $scCO_2$ (b, кривая 2) от содержания воды в реакторе. Условия импрегнации: а – 70 °С, 11 МПа, 30 мин (кривая 1); 90 °С, 14 МПа, 30 мин (кривая 2); б – 70 °С, 10 МПа, 30 мин.

ся в основном аморфные области полимеров [6, 7].

Содержание ГДИ в хитозане при разных условиях $scCO_2$ -импрегнации. Хитозан представляет собой поликатионит, не набухающий в $scCO_2$. Для импрегнации этого полисахарида в среде $scCO_2$ в реактор добавляли небольшое количество воды, причем содержание ГДИ в полимере экстремально зависело от содержания воды в реакторе (рис. 3а).

Как следует из рисунка 3а, при увеличении содержания воды в реакторе больше чем 0.006 г/см^3 , содержание ГДИ в пленке хитозана уменьшается. Это связано, очевидно, с уменьшением растворимости гидрофобного ГДИ при увеличении содержания воды в реакторе (рис. 3б, кривая 2), причем степень набухания хитозана с ростом содержания воды только увеличивается. Другими словами, существует оптимальное значение содержания воды в реакторе ($\sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$), при котором наблюдается достаточное набухание матрицы в системе и одновременно растворимость ГДИ в среде удовлетворительная.

На рисунке 4 представлены зависимости содержания ГДИ в матрицах хитозана с разными молекулярными массами от температуры процесса.

Видно, что содержание ГДИ в матрице хитозана практически не зависит от молекулярной массы по-

лимера. При этом зависимость содержания ГДИ в пленке от температуры СКФ-импрегнации носит немонотонный характер, в отличие от аналогичной зависимости для молекул САО, вводимых в ПММА (рис. 2), и максимальное содержание ГДИ в полимерах наблюдается при температуре около 70 °С. Можно полагать, что фиксируемое на рисунке 4 уменьшение концентрации ГДИ, вводимого в пленку хитозана при температурах, превышающих 70 °С, связано с уменьшением концентрации воды в матрице хитозана в этой области температур и понижением по этой причине степени набухаемости хитозана.

Содержание ФТФП в перфторированном сополимере МФ-4СК. В таблице 1 приведены данные по содержанию фторзамещенного порфирина ФТФП, введенного в перфторированную сульфокатионитную матрицу МФ-4СК в $scCO_2$, в зависимости от температуры и давления в реакторе высокого давления. В данном случае речь идет о создании полимерного катализатора для получения при фотосенсибилизированном окислении холестерина производных В-норхолестана, обладающих высокой

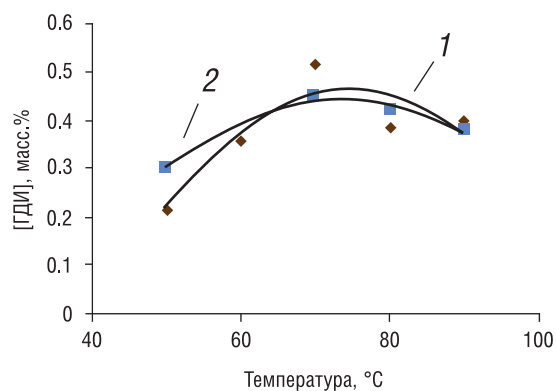


Рис. 4. Зависимость содержания ГДИ в пленках хитозана, импрегнированного в среде $scCO_2$, от температуры процесса. Давление 15 МПа, время процесса 30 мин. Содержание воды 0.2 мл; хитозан с $M_w = 350$ (кривая 1) и 50 кДа (кривая 2).

Таблица 1. Содержание фторированного тетрафенилпорфирина в сополимере МФ-4СК в зависимости от давления и температуры scCO_2 (время импрегнации 3 ч)

Параметры среды		Содержание ФТФП · 10 ⁸ , моль/см ²
Давление, МПа	Температура, °С	
15	50	0.3
	70	0.6
	90	1.6
17	90	1.9
19		5.2
20		8.3
22		10.1

противоопухолевой активностью. Видно, что, как и в случае индолиновых спирооксазинов в матрицах термопластов, содержание ФТФП в МФ-4СК увеличивается при повышении давления и температуры процесса.

Здесь следует добавить, что количество введенного ФТФП в матрицу МФ-4СК при указанных условиях среды scCO_2 можно повышать, вводя в сверхкритический диоксид углерода полярные соразтворители.

Функциональные свойства сформированных в среде scCO_2 композиций

Термопласты, содержащие фотохромные спирооксазины. Фотохромизм спирозоединений связан с переходом под действием УФ-излучения из исходной, неокрашенной, формы (А), имеющей неплоскую структуру, в окрашенную, мероцианиновую плоскую форму (В) с плоской структурой, развитой системой сопряженных двойных связей и максимумом поглощения в видимой области спектра [6]. Переход В → А протекает в обратном порядке под действием видимого света или термически, в темновых условиях.

Фотохромные процессы, протекающие в растворе с высокими скоростями, характеризуются константами скорости k_{AB} (фотоокрашивание) и k_{BA} (темновое обесцвечивание). Введение фотохрома в полимерную матрицу приводит к существенному замедлению всех процессов из-за стерических препятствий для проходящих при фотовозбуждении реакций изомеризации. При этом величины констант скоростей темнового обесцвечивания определяются как состоянием (высокоэластическое, стеклообразное) полимерной матрицы, так и геометрическими размерами спирозоединения. Для спирооксазинов, введенных в полимеры с помощью scCO_2 , скорости фотохромных процессов также замедляются (по сравнению с процессами в растворах) и описыва-

ются аналогичными кинетическими зависимостями [8, 9].

При этом оказалось, что функциональные свойства ИСО, введенных в полимер в среде scCO_2 , в отличие от свойств фотохромов, введенных в полимеры традиционными методами – сополимеризации, соразстворения или набухания, существенно зависят от химической структуры матрицы [10, 11]. Сверхкритическая импрегнация благодаря возможности быстрого и практически полного удаления растворителя (диоксида углерода) из полимера после окончания процесса может приводить к повышенной стабилизации плоских мероцианиновых форм спирозоединений в полярных полимерных матрицах – ПК, ПВХ и Ф-42 [11, 12]. Это, возможно, вызвано взаимодействием функциональных группировок макромолекул с фрагментами спирозоединений в процессе релаксации структуры матрицы после удаления scCO_2 и приводящим к стабилизации ИСО в полимере в стерически более выгодной, но энергетически более насыщенной, неравновесной форме В. При этом, в зависимости от природы полимерной матрицы, могут стабилизироваться разные стереоизомеры В-формы спирозоединений. Для спирозоединений возможно существование В-формы с хиноидной и биполярной структурами, находящихся в равновесии друг с другом. Положение равновесия зависит от полярности среды и конкретной структуры спирозоединения [9]. В литературе высказываются предположения о существовании нескольких стереоизомеров В-формы, структуры которых являются переходными между хиноидной и биполярной [10]. В то же время прямых данных о структурах и спектральных параметрах стереоизомеров окрашенной формы, стабилизирующихся в тех или иных условиях, до настоящего времени нет.

В данном эксперименте в ПК, очевидно, фиксировалась форма В,

обычно образующаяся при фотовозбуждении спиросоединений в неполярных растворах или в инертных полимерных матрицах. В галоидсодержащих полимерах стабилизировался более поляризованный и энергоне насыщеный изомер \mathbf{V}_x с $\lambda_x \ll \lambda_B$. Было показано, что после импрегнации ИСО существуют в ПК в исходной форме \mathbf{A} и форме \mathbf{B} . Во фторопласте Ф-42 после импрегнации для всех ИСО образовывался только изомер \mathbf{V}_x . В ПВХ наблюдались все три формы спиросоединений. Это свидетельствует о существовании разных по силе межмолекулярных взаимодействий полимер-фотохром в матрицах ПК и галоидсодержащих полимеров.

Такое предположение подтверждается данными по скСО_2 -экстракции образцов ПВХ и фторполимера, содержащих САО. Вторичную обработку импрегнированных образцов полимеров в среде скСО_2 проводили при 80–85 °С и 21 МПа в течение 30 мин. После такой процедуры содержание формы \mathbf{V}_x во фторполимере уменьшалось на 10%, а вид спектра при этом не менялся. При этом в ПВХ содержание формы \mathbf{A} снижалось на 45%, а формы \mathbf{B} – на 35%. Кроме того, в полосе поглощения формы \mathbf{B} ($\lambda = 574$ нм) появлялось плечо с $\lambda = 535$ нм, соответствующее, очевидно, форме \mathbf{V}_x .

Из вышеприведенных данных следует, что стабилизация формы \mathbf{B} спиросоединений в поликарбонате и формы \mathbf{V}_x в галогенсодержащих полимерах может быть связана с образованием донорно-акцепторных межмолекулярных комплексов между дипольными фрагментами фотовозбужденной \mathbf{B} -формы индолиновых спиросоединений (ИСС) и бис-фенольными (ПК) или полярными галоидными фрагментами макромолекул фторполимера и ПВХ. Стабилизация спиросоединений определяется, помимо структуры полимерной матрицы, электронным строением фотохрома. Так, для незамещенного спиронафтоок-

сазина стабилизация формы \mathbf{B} наблюдалась только в галоидированных полимерах, что связано, возможно, с меньшей поляризуемостью нафталиновой группировки по сравнению как с замещенным нафтооксазином СНО-1, так и с спироантро- и фенантрооксазинами.

Известно [9], что форма \mathbf{A} индолиновых спиросоединений обладает фотолюминесценцией, положение полос которой не зависит от длины ультрафиолетового возбуждающего света. Описана флуоресценция для формы \mathbf{B} спиробензопирана в широком диапазоне температур (77–300 К) [13, 14]. Фотолюминесценция формы \mathbf{B} спирооксазинов в растворах и полимерных матрицах практически не исследована. Мы обнаружили фотолюминесценцию в диапазоне 430–700 нм изомерных форм \mathbf{V}_x в матрицах галоидсодержащих полимеров. Ранее наблюдалась фотолюминесценция формы \mathbf{B} трифторуксусных (ТФУ) солей спиронафтооксазинов в органических растворителях [15, 16]. Однако спектр люминесценции ТФУ-соли САО ($\lambda_{\text{люм}} = 673$ нм; $\lambda_{\text{возб}} = 536$ нм) не соответствует спектру люминесценции САО в матрице Ф-42 ($\lambda_{\text{люм}} = 636$ нм; $\lambda_{\text{возб}} = 551$ нм), т.е. все поляризованные формы \mathbf{V}_x спиросоединений, образующиеся в результате скСО_2 -импрегнации в галоидированных полимерах не являются солевыми производными формы \mathbf{B} типа H^+X^- . Очевидно, при скСО_2 -импрегнации полимеров спиросоединениями формы \mathbf{V}_x , образующиеся в Ф-42 и ПВХ, образуют иной тип центров, обладающих интенсивной люминесценцией в красной области спектра.

Можно полагать, что в формировании центров фотолюминесценции ИСС при ск -введении в галоидзамещенные полимеры принимают участие фрагменты полимерной матрицы. Возможно [17, 18], при фотовозбуждении происходит частичный перенос электронной плотности между двумя полярными фрагментами спиросоединения с формированием дипольной пары ($+\delta$, $-\delta$). Появление такой пары инициирует конформационный поворот галоидного фрагмента полимера, замедляющий обратный перенос заряда. Обратный релаксационный переход оказывается оптическим, и время такого высвечивания должно зависеть от химической и пространственной структур формирующихся в ИСС центров фотолюминесценции.

Влияние матрицы на спектры поглощения и люминесценции триарилимидазола (гидроксилофина), введенного в среде скСО_2 в хитозан; кинетика выделения ГДИ из импрегнированной матрицы в водную фазу. Как следует из спектральных данных, в процессе импрегнации в среде скСО_2 полярного протонированного хитозана молекулами гидрофобного ГДИ между фрагментами матрицы и триарилимида-

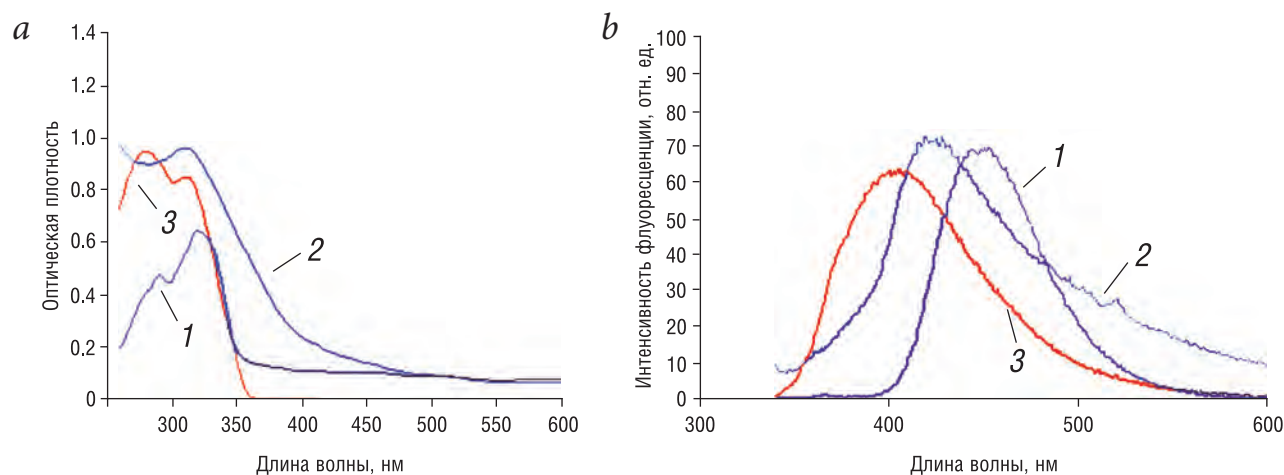


Рис. 5. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) ГДИ в хлороформе (кривая 1), в матрице хитозана, импрегнированного в среде $scCO_2$ в присутствии воды (кривая 2), и после растворения $scCO_2$ -импрегнированного ГДИ образца хитозана в солянокислом буферном растворе (кривая 3).

зола, очевидно, также возникали межмолекулярные (ван-дер-ваальсовы) связи. Об этом свидетельствуют ЭСП и спектры люминесценции растворенного в воде импрегнированного ГДИ хитозана (рис. 5). Как следует из рисунка 5b, полоса люминесценции ГДИ претерпевает гипсохромный сдвиг в матрице хитозана (кривая 2) и после растворения пленки хитозана с ГДИ в кислой среде (кривая 3) по сравнению с раствором ГДИ в хлороформе (кривая 1). Обычно гипсохромный сдвиг полосы люминесценции люминофоров связывают с дезагрегацией ассоциатов молекул, например при уменьшении концентрации вещества в растворе [19, 20]. Можно полагать, что такие изменения положения полосы люминесценции ГДИ в пленке хитозана и в солянокислом буфере также свидетельствуют о дезагрегации ассоциатов молекул ГДИ при абсорбции в пленке хитозана и последующем растворении комплексов хитозан-ГДИ в водной фазе.

Кроме того, известно, что для триариллимидазолов, содержащих гидроксильные группы, в апротонных растворителях происходит внутримолекулярный перенос протона ОН-группы к атому азота гетероцикла, сопровождающийся значительным bathochromным сдвигом полосы фотолюминесценции [19]. Отсутствие такого сдвига (и наличие гипсохромного сдвига полосы люминесценции!) в спектре гидроксифина в пленке хитозана и в растворе хитозана, содержащего ГДИ, свидетельствует об отсутствии свободных гидроксильных групп в молекуле ГДИ, т.е. о взаимодействии ОН-групп ГДИ с фрагментами молекулы хитозана. Такое взаимодействие, очевидно, обеспечивает длительность выделения молекул ГДИ в водную фазу, что важно при создании пролонгированных лекарственных форм.

Полное растворение импрегнированной ГДИ-пленки хитозана и переход ГДИ в водную фазу продолжалось ~48 ч. Время полного выхода ГДИ

в водную фазу практически не зависело от молекулярной массы хитозана (использовали полисахариды с молекулярной массой $3.5 \cdot 10^5$ и $5 \cdot 10^4$ Да, X-50 и X-350 соответственно). Однако в течение первых 60 мин процесса растворения, скорость выхода ГДИ из пленки хитозана X-350 была выше, чем из X-50.

Фотокаталитическая активность фторированных тетрафенилпорфиринов, введенных в МФ-4СК, в реакции окисления антрацена и холестерина. Фотокаталитическую активность сополимеров МФ-4СК, содержащих ФТФП, анализировали в реакции окисления антрацена. Оказалось, что активность полученных полимерных фотокатализаторов экстремально зависела от содержания порфирина в полимере и толщины матрицы (пленки МФ-4СК). На рисунке 6 приведены зависимости эффективной константы $k_{эфф}$ фотоокисления антрацена от содержания порфирина в МФ-4СК (а) и от толщины пленок МФ-4СК, содержащих ФТФП (б).

Экстремальный характер зависимостей на рисунке 6 возможно, связан со снижением доступности каталитических центров в перфторированных сополимерах МФ-4СК как при увеличении концентрации порфирина в образце (возрастает с уменьшением толщины пленки), так и при увеличении толщины полимерного носителя.

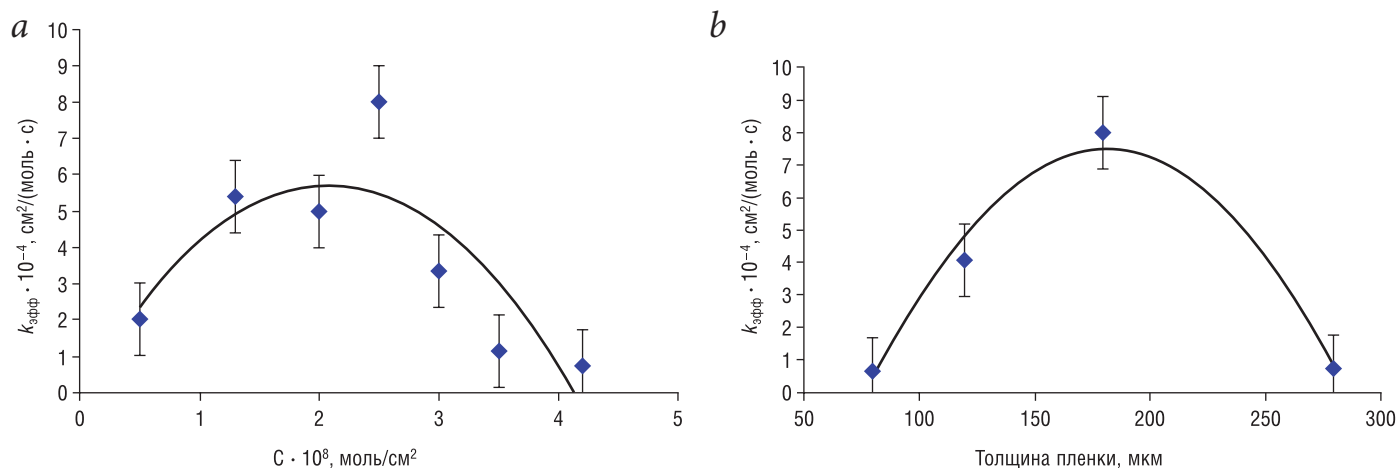


Рис. 6. Зависимости эффективной константы $k_{эфф}$ скорости фотоокисления антрацена в присутствии ФТФП, иммобилизованного на МФ-4СК, от содержания порфирина в пленке полимера толщиной 180 мкм (а) и от толщины пленок МФ-4СК при близком содержании ФТФП (от 2.0 до $2.5 \cdot 10^{-8}$ моль/см²) в этих пленках (b).

Полученные каталитические системы показали высокую активность и стабильность в процессах окисления холестерина. Так, в присутствии импрегнированных ФТФП-пленок МФ-4СК холестерин окисляется с образованием 6-формил-В-норхолестан-3,5-диола (соединение с противоопухолевой активностью [21]) с выходом реакции ~10–15%. При этом не наблюдается снижение содержания ФТФП в образцах – уменьшение содержания порфирина после реакции не превышает 5% (погрешности определения содержания), то есть высвобождения порфирина в объем реактора не происходит, что делает подобные каталитические системы перспективными катализаторами для про-

ведения фотосенсибилизированного окисления стереоидных олефинов с целью получения противоопухолевых агентов.

Вся совокупность приведенных данных указывает на новые возможности, которые открывает использование среды scCO_2 при получении композиционных полимерных материалов различного функционального назначения импрегнацией полимеров низкомолекулярными соединениями. При этом следует отметить также экологическую чистоту scCO_2 -технологий, позволяющую полностью исключить из процесса использование органических растворителей. Это дает основание относить указанные процессы к технологиям «зеленой химии».

Также настоящая работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-13-10295 – «Получение кинетических параметров фотокаталитического окисления субстратов в присутствии иммобилизованных на сульфокатионитовом сополимере фторзамещенных тетрафенилпорфиринов»).

Литература

1. Y. Shen, C.S. Friend, Y. Jiang, D. Jakubczyk, J. Swiatkiewicz, P.N. Prasad *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**(32), 7577. DOI: 10.1021/jp0016131.
2. С.Н. Чвалун В Сб. Межд. Школа повышения квалификации: Инженерно-химическая наука для передовых технологий. Труды 7-ой Сессии. «Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов» в 2-х тт., т. 2, Москва, ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 2002, с. 158–185С.
3. A.I. Cooper *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**(2), 207. DOI: 10.1039/A906486I.
4. M. Poliakoff, S.M. Howdle, S.G. Kazarian *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**(12), 1275. DOI: 10.1002/anie.199512751.
5. И.В. Шершнев, Н.Н. Глаголев, Н.А. Брагина, П.С. Тимашев, В.Н. Баграташвили, А.Б. Соловьева СКФ-ТП, 2014, **9**(2), 4.
6. J. Ratner, N. Kahana, A. Warshawsky, V. Krongauz *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, **35**(4), 1307. DOI: 10.1021/ie950301v.
7. М.Ю. Кацнельсон, Г.А. Балаев Полимерные материалы. Свойства и применение: Справочник, Ленинград, Химия, 1982, 317 с.
8. Н.Н. Глаголев, А.Б. Соловьева, А.В. Черкасова, В.П. Мельников, А.Я. Ляпунов, П.С. Тимашев, А.В. Котова, Б.И. Западский, В.Н. Баграташвили СКФ-ТП, 2010, **5**(1), 73.
9. В.С. Маревцев Дисс. докт. хим. наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, 2001, 330 с.
10. R. Heiligman-Rim, Y. Hirshberg, E. Fischer *J. Phys. Chem.*, 1962, **66**(12), 2465. DOI: 10.1021/j100818a035.
11. Н.Н. Глаголев, А.Б. Соловьева, Б.И. Западский, А.В. Котова, В.А. Барачевский, П.С. Тимашев, В.Н. Баграташвили СКФ-ТП, 2007, **2**(1), 78.
12. Н.Н. Глаголев, А.Б. Соловьева, А.В. Котова, В.Т. Шапкова, Б.И. Западский, Н.Л. Зайченко, Л.С. Кольцова, А.И. Шенюк, П.С. Тимашев, В.Н. Баграташвили ЖФХ, 2009, **83**(5), 985.
13. R.C. Bertelson В *Photochromism, Ser. Techniques of Chemistry*, Vol. 3, Ed. G.H. Brown, USA, NY, New York, Wiley-Interscience, 1971, 853 pp.
14. S.-K. Lee, O. Valdes-Aguilera, D.C. Neckers *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1992, **67**(3), 319. DOI: 10.1016/1010-6030(92)87006-U.

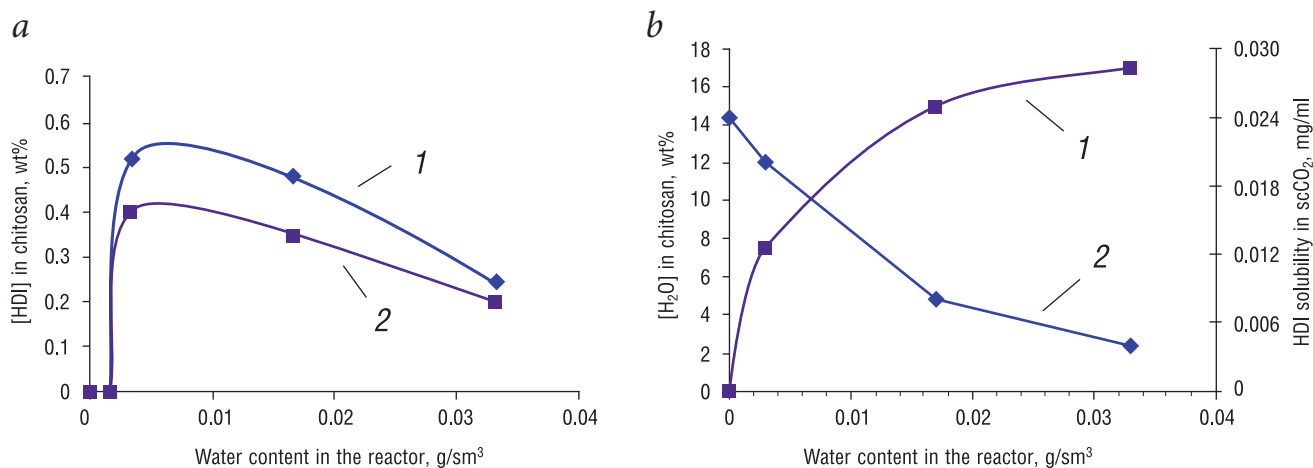


Fig. 3. Dependencies of the HDI (a) and water (b, curve 1) content in a chitosan film after impregnation in scCO₂ medium, and the HDI solubility in scCO₂ (b, curve 2) in dependence on the water content in the reactor. The impregnation conditions: a – 70 °C, 11 MPa, 30 min (curve 1); 90 °C, 14 MPa, 30 min (curve 2); b – 70 °C, 10 MPa, 30 min.

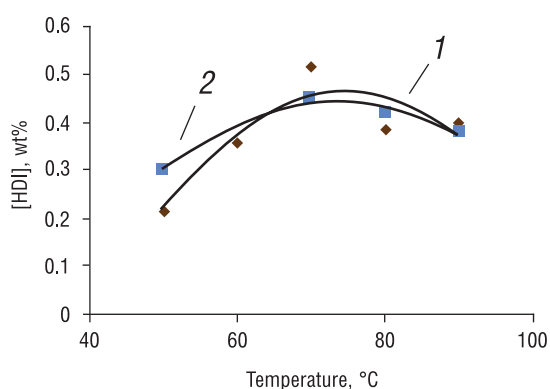


Fig. 4. The HDI content in chitosan films, impregnated in scCO₂ medium, depending on the temperature of the process. Pressure 15 MPa, process duration 30 min. Water content 0.2 ml; molecular weights of chitosan are 350 kDa (curve 1) and 50 kDa (curve 2).

Table 1. The content of the fluorinated tetraphenylporphyrin in the MF-4SK copolymer depending on pressure and temperature of scCO₂ (impregnation time is 3 h)

Parameters of the medium		Content of FTPP · 10 ⁸ , mol/cm ²
Pressure, MPa	Temperature, °C	
15	50	0.3
	70	0.6
	90	1.6
17	90	1.9
19		5.2
20		8.3
22		10.1

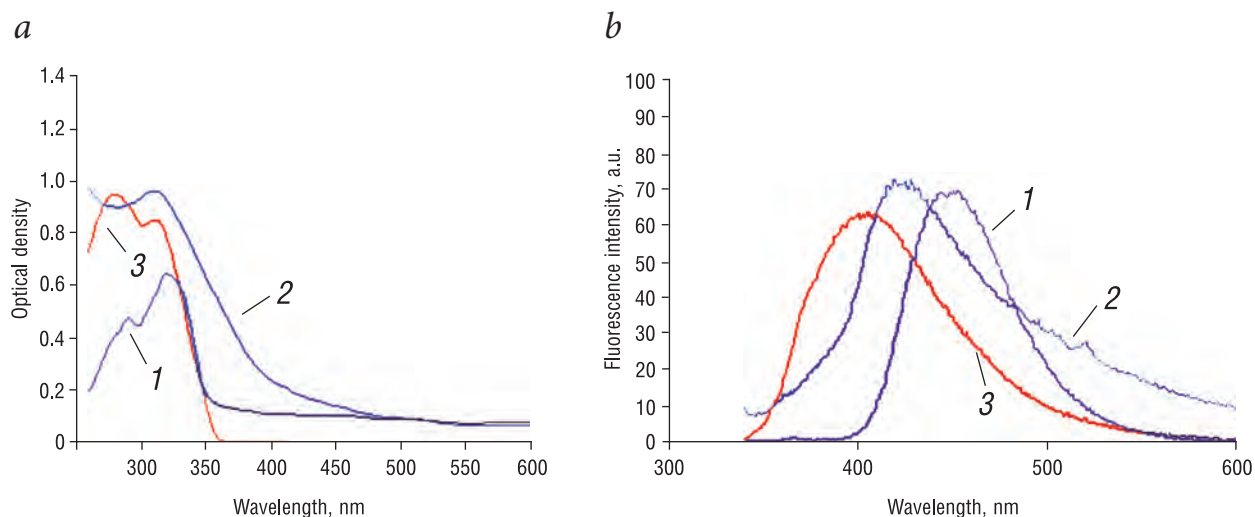


Fig. 5. Absorption (a) and luminescence (b) spectra of HDI: 1 – in chloroform, 2 – in a chitosan matrix impregnated in the scCO₂ medium in the water presence, 3 – after the dissolution of the HDI-impregnated chitosan sample in the hydrochloric acid buffer solution.

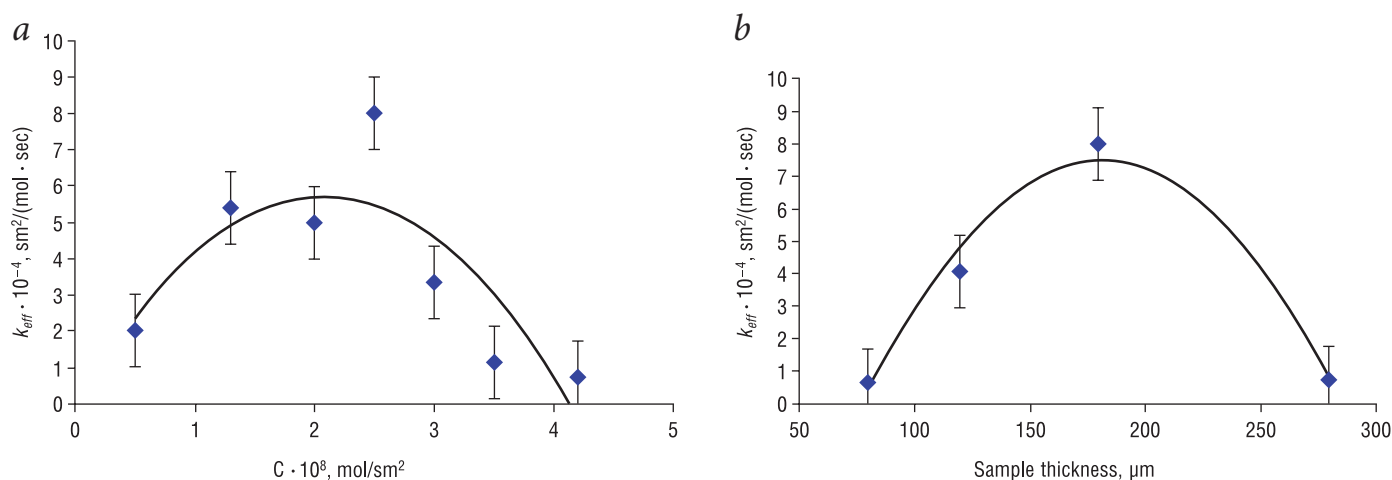


Fig. 6. Value of the effective rate constant k_{eff} of anthracene photooxidation in the presence of FTTP, immobilized on MF-4SK, depending on the porphyrin content in the 180 μm thick film (a), and depending on the MF-4SK films' thickness under the similar FTTP content in the films (from 2.0 to 2.5 $\cdot 10^{-8}$ mol/cm 2) (b).

References

1. Y. Shen, C.S. Friend, Y. Jiang, D. Jakubczyk, J. Swiatkiewicz, P.N. Prasad
J. Phys. Chem. B, 2000, **104**(32), 7577. DOI: 10.1021/jp0016131.
2. S.N. Chvalun
In Proc. VII Int. School of Continuing Education "Engineering and Chemical Science for Advanced Technologies. Problems and achievements of physico-chemical and engineering science in the field of nanomaterials" in 2 Vol. [VII Mezdunarodnaya shkola povysheniya kvalifikatsii "Inzhenerno-Khimicheskaya nauka dlya peredovykh tekhnologiy"], Vol. 2, RF, Moscow, Karpov Research Physico-Chemical Institute, 2002, pp. 158–185C (in Russian).
3. A.I. Cooper
J. Mater. Chem., 2000, **10**(2), 207. DOI: 10.1039/A906486I.
4. M. Poliakoff, S.M. Howdle, S.G. Kazarian
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995, **34**(12), 1275.
DOI: 10.1002/anie.199512751.
5. I.V. Shershnev, N.N. Glagolev, N.A. Bragina, P.S. Timashev, V.N. Bagratashvili, A.B. Solovieva
Russ. J. Phys. Chem. B, 2014, **8**(8), 1095.
DOI: 10.1134/S1990793114080119.
6. J. Ratner, N. Kahana, A. Warshawsky, V. Krongauz
Ind. Eng. Chem. Res., 1996, **35**(4), 1307.
DOI: 10.1021/ie950301v.
7. M.Yu. Katsnelson, G.A. Balaev
The polymeric materials. Properties and applications: Handbook [Polimernye materialy. Svoystva i primeneniye: Spravochnik], USSR, Leningrad, Khimiya Publ., 1982, 317 pp.
8. N.N. Glagolev, A.B. Solovyeva, A.V. Cherkasova, V.P. Mel'nikov, A.Ya. Lyapunov, P.S. Timashev, A.V. Kotova, B.I. Zapadinsky, V.N. Bagratashvili
Russ. J. Phys. Chem. B, 2010, **4**(7), 1092.
DOI: 10.1134/S1990793110070079.
9. V.S. Marevtsev
Thes. Degree of a Doctor of Chem. Sciences [Dissertation for the degree of a Doctor of Chemical Sciences], N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, 2001, 330 pp. (in Russian).
10. R. Heiligman-Rim, Y. Hirshberg, E. Fischer
J. Phys. Chem., 1962, **66**(12), 2465. DOI: 10.1021/j100818a035.
11. N.N. Glagolev, A.B. Solovyeva, B.I. Zapadinskiy, A.V. Kotova, V.A. Barachevskii, P.S. Timashev, V.N. Bagratashvili
SCF-TP [Sverkhkriticheskie fluidy: teoriya i praktika], 2007, **2**(1), 78 (in Russian).
12. N.N. Glagolev, A.B. Solov'eva, A.V. Kotova, V.T. Shashkova, B.I. Zapadinskiy, N.L. Zaichenko, L.S. Kol'tsova, A.I. Shienok, P.S. Timashev, V.N. Bagratashvili
Russ. J. Phys. Chem. A, 2009, **83**(5), 861.
DOI: 10.1134/S0036024409050318.
13. R.C. Bertelson
In Photochromism, Ser. Techniques of Chemistry, Vol. 3, Ed. G.H. Brown, USA, NY, New York, Wiley-Interscience, 1971, 853 pp.
14. S.-K. Lee, O. Valdes-Aguilera, D.C. Neckers
J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1992, **67**(3), 319.
DOI: 10.1016/1010-6030(92)87006-U.
15. L.S. Kol'tsova, N.L. Zaichenko, A.I. Shiyonok, V.S. Marevtsev
Russ. Chem. Bull., 2001, **50**(7), 1214.
DOI: 10.1023/A:1014098505092.
16. A.I. Shienok, L.S. Kol'tsova, N.L. Zaichenko, V.S. Marevtsev
Russ. Chem. Bull., 2002, **51**(11), 2050.
DOI: 10.1023/A:1021607825803.
17. S.F. Timashev, A.V. Maksimychev, A.B. Soloveva
Doklady Chemical Technology [Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR], 1981, **256**(2), 2424 (in Russian).
18. S.F. Timashev
Physical chemistry of membrane processes [Fizikohimiya membrannykh protsessov], USSR, Moscow, Khimiya Publ., 1988, 240 pp. (in Russian).
19. S.F. Mason
J. Society of Dyers and Colourists, 1968, **84**(12), 601.
DOI: 10.1111/j.1478-4408.1968.tb02796.x.
20. S.S. Rathi, M.K. Machwe
Acta Physica, 1967, **23**(4), 449. DOI: 10.1007/BF03156784.
21. S. Tomono, Y. Yasue, N. Miyoshi, H. Ohshima
Biosci. Biotechnol. Biochem., 2013, **77**(3), 651.
DOI: 10.1271/bbb.120758.

Нуклеация кристаллической фазы лекарственных соединений из сверхкритического флюидного раствора. Влияние конформационных равновесий на полиморфные модификации*

Р.Д. Опарин, М.Г. Киселев

В работе проведено исследование популяций конформеров молекул парацетамола и ибупрофена, растворенных в сверхкритическом диоксиде углерода, находящихся в равновесии с их твердой фазой, для ряда изохор. Обнаружена устойчивая корреляция между долей определенного конформера и соответствующего ему полиморфа, что может быть основой для скрининга полиморфизма лекарственных соединений в среде сверхкритического флюида.

Ключевые слова: полиморфизм, конформационные равновесия, сверхкритические флюидные растворы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 13-03-12041 и 16-53-150007).

Введение

В современной фармацевтической промышленности процесс кристаллизации является одним из наиболее востребованных для разделения, очистки и формирования частиц активного фармацевтического ингредиента (АФИ). В свою очередь, полиморфизм лекарственных соединений является одной из важных проблем в фармацевтической науке, однако скрининг полиморфизма представляет собой крайне сложную задачу вследствие большого количества параметров, влияющих на изменение морфологии кристаллов АФИ [1].

Нестероидные противовоспалительные соединения являются модельными для отработки методики такого скрининга. В частности, парацетамол дает различные полиморфные формы в зависимости от метода перекристаллизации. Он способен образовывать пять полиморфов, два из которых являются стабильными [2], а третий неустой-

чив [3]; четвертый и пятый были лишь недавно обнаружены при высоких параметрах состояния [4]. Парацетамол является примером упаковочного типа полиморфизма, т.е. его полиморфы имеют различные сингонии при сохранении или небольшом изменении конформации молекул. Первый полиморф парацетамола имеет моноклинную сингонию, второй – орторомбическую [5]. Это соединение было предметом многих исследований, в которых на основе термического анализа исследовалась кристаллическая структура. Однако анализ опубликованных данных дает основание сделать вывод, что существует множество факторов, которые имеют определяющее влияние на процесс формирования полиморфов. Этими факторами могут быть скорость нагрева–охлаждения, подготовка проб (информации о которых недостаточно во многих публикациях), условия хранения исходного образца и т.д. Например, в работе [6] было показано, что перекристаллизация парацетамола может зависеть от состава газа около поверхности раздела фаз. В частности, наличие кислорода или следов влаги приводит к увеличению вероятности формирования метастабильных полиморфных модификаций [7].

Ранее нами было показано, что, несмотря на упаковочный тип полиморфизма, изменение поли-



ОПАРИН
Роман Дмитриевич
Институт химии растворов
им. Г.А. Крестова РАН



КИСЕЛЕВ
Михаил Григорьевич
директор Института химии
растворов им. Г.А. Крестова РАН

морфных модификаций кристаллического парацетамола, находящегося в равновесии с его растворенной формой в сверхкритическом диоксиде углерода (scCO_2), приводит к существенному изменению конформационного многообразия его молекул в фазе растворителя [8]. Этот результат дает основание предположить, что нуклеация кристаллической фазы парацетамола из раствора в сверхкритическом (СК) диоксиде углерода при соответствующих параметрах состояния может привести к различным полиморфам. С другой стороны, для конформационно-определяемых полиморфов движущей силой образования той или иной полиморфной модификации при нуклеации из СК-флюида также является популяция конформеров. Примером нестероидного противовоспалительного лекарственного соединения, для которого характерен конформационно-определяемый полиморфизм, является ибупрофен [9].

Таким образом, целью настоящей работы является изучение корреляции между конформационным многообразием лекарственных соединений при определенных параметрах состояния СК-среды и нуклеации, соответствующих полиморфным модификациям.

Экспериментальная часть

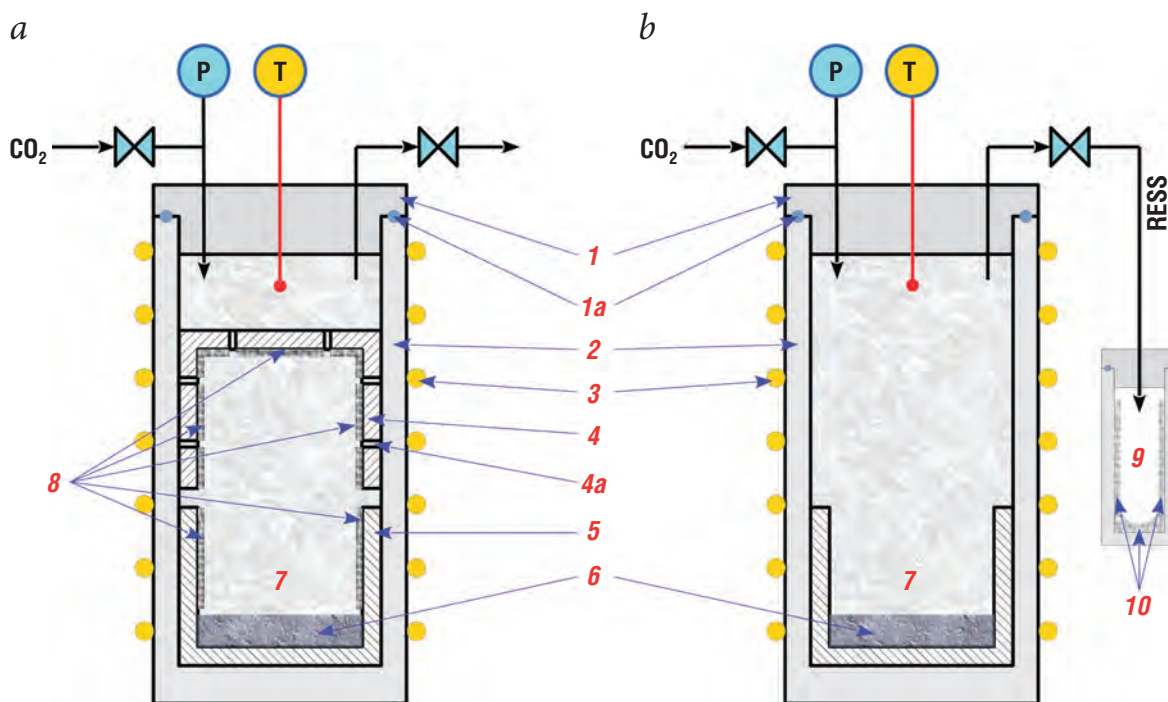
В настоящее время наибольшее распространение имеют два принципиальных подхода получения микрокристаллических форм лекарственных соединений с применением сверхкритических флюидных технологий, основанных на использовании сверхкритического диоксида углерода. Для хорошо растворимых в scCO_2 лекарственных соединений используется метод быстрого адиабатического расширения сверхкритического раствора (Rapid Expansion of Supercritical Solutions, RESS), а в случае слабо растворимых – метод, основанный на использовании сверхкритического антирастворителя. Ранее было показано, что формирование различных полиморфов в процессах, использующих эффект сверхкритического антирастворителя, определяется в основном природой растворителя [10]. Поэтому для исключения этого влияния нами был использован специально сконструированный реактор, позволяющий получать микрокристаллы целевого соединения путем его осаждения из насыщенного раствора в чистом диоксиде углерода при охлаждении СК-флюида.

В качестве объектов исследования были выбраны парацетамол как слабо растворимое в scCO_2 соединение и ибупрофен – хорошо растворимое соединение. На рисунке 1 представлены две принципиальные схемы получения микронизированных

кристаллических форм лекарственных соединений, образующихся в результате кристаллизации из насыщенного раствора в сверхкритическом диоксиде углерода.

В случае парацетамола проводили нагрев его исходной формы в среде scCO_2 выше температуры плавления в изохорных условиях по схеме, подробно описанной в работе [8]. На следующем этапе температуру реактора понижали вдоль выбранной изохоры до комнатной. При этом происходило осаждение парацетамола, растворенного в фазе CO_2 предпочтительно на стенках верхнего и нижнего элементов делителя (см. рис. 1а). Далее проводили сброс избыточного давления. Важно отметить, что наличие циркуляционных отверстий малого диаметра в верхнем элементе делителя исключает возможность возникновения вихревых потоков внутри реактора при сбросе избыточного давления. Таким образом, вероятность смешивания исходного парацетамола, находящегося в донной части реактора, с парацетамолом, осаждаемым на стенках делителя, крайне мала. Это позволило получить его микрокристаллическую фазу из сверхкритического раствора в чистом виде без примесей исходной формы.

Для получения микрокристаллической формы ибупрофена применяли стандартный метод адиабатического расширения сверхкритического раствора (см. рис. 1б). При термодинамических условиях, при которых проводилось адиабатическое расширение сверхкритического раствора ($T = 333 \text{ K}$, $P = 15 \text{ МПа}$), ибупрофен, присутствующий в избытке в донной фазе реактора, находился в аморфной форме. Таким образом, удаление исходного ибупрофена из реактора потоком диоксида углерода в приемную камеру RESS-установки отсутствовало. Следовательно, в приемной камере происходила нуклеация и последующее формирование микрокристаллической



Обозначения на схеме:

- | | |
|---|--|
| <p>Р Датчик давления</p> <p>1 Верхний фланец реактора</p> <p>1а Прокладка верхнего фланца</p> <p>2 Корпус реактора</p> <p>3 Нагревательный элемент</p> <p>4 Верхний элемент делителя</p> <p>4а Отверстия для циркуляции скCO₂</p> <p>5 Нижний элемент делителя</p> | <p>Т Датчик температуры</p> <p>6 Исходный образец</p> <p>7 Фаза сверхкритического CO₂</p> <p>8 Образец, осаждаемый на стенках</p> <p>9 Приемная камера RESS установки</p> <p>10 Образец, получаемый в результате RESS</p> |
|---|--|

Рис. 1. Принципиальные схемы реактора для получения микронизированных кристаллических форм лекарственных соединений, образующихся в результате кристаллизации из насыщенного раствора в сверхкритическом диоксиде углерода. В случае слабо растворимого соединения (а) микрокристаллическая фаза получается путем осаждения на стенках делителя при быстром охлаждении сверхкритического флюидного (здесь и далее – СКФ) раствора. В случае хорошо растворимого соединения (б) микрокристаллическая фаза образуется в приемной камере RESS-установки в результате адиабатического расширения СКФ-раствора.

формы ибупрофена, который был растворен в скCO₂.

С целью выявления полиморфного состава полученных таким образом микронизированных форм использованы различные физико-химические методы.

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК). Измерения были выполнены на калориметре “NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix®”. Использовали навеску массой 1.5–3 мг. Тепловой поток измеряли в потоке аргона в интервале температур 323–473 К с шагом 10 К/мин для

парацетамола и 298–363 К с шагом 2 К/мин для ибупрофена. Полученные ДСК-кривые нормировали на массу навески для последующего количественного сравнения.

Микроспектроскопия комбинационного рассеяния (КР). КР-спектры образцов в диапазоне волновых чисел 100–2000 см⁻¹ были получены на спектрометре “LabRam HR visible micro-Raman” (“HORIBA Jobin Yvon”, Франция), оборудованном конфокальным микроскопом, по схеме обратного рассеяния. В качестве возбуждающего излучения было использовано излучение He-Ne-лазера (λ = 632.81 нм) с энергией 15 мВт. КР-сигнал улавливали CCD-детектором. Полученные спектры имели разрешение 0.3 см⁻¹.

Инфракрасная (ИК) микроспектроскопия. ИК-спектры отражения в диапазоне волновых чисел $650\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ были измерены на спектрометре “Vertex 70”, объединенном с микроскопом “Hyperion 3000 FT-IR” (“Bruker Optik”, Германия), оборудованным МСТ-детектором, работающим в режиме отражения. Результирующие спектры, имеющие разрешение 2 см^{-1} , получали из спектров отражения путем применения трансформационного алгоритма Крамерса–Кронинга.

Порошковая дифракция рентгеновских лучей. Рентгеновские кривые интенсивности поликристаллического образца были измерены на дифрактометре “Bruker D8 Advance”, оборудованном рентгеновской трубкой с медным антикатодом, в угловом диапазоне 2Θ от 4 до 90° .

Также был проведен анализ конформационных равновесий молекул данных соединений, растворенных в фазе CO_2 в условиях изохорного нагрева, с использованием данных ИК-спектроскопии с привлечением результатов молекулярно-динамического моделирования и квантово-химических расчетов.

ИК-спектроскопия in situ. ИК-спектры поглощения образцов, растворенных в фазе сверхкритического диоксида углерода в условиях изохорного нагрева, были измерены в диапазоне частот $1000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на спектрометре “Bruker Vertex V80” (“Bruker Optik”, Германия) по схеме, представленной в работах [8, 11], с использованием экспериментальной установки и специально сконструированной оптической высокотемпературной ячейки высокого давления, описанной в статьях [11, 12]. Для исключения влияния паров атмосферной воды и CO_2 на конечный спектр образца рабочая камера спектрометра в течение всего эксперимента находилась под вакуумом с остаточным давлением 10^{-5} МПа. Полученные спектры имели разрешение 1 см^{-1} .

Конформационный анализ. Для расчета конформационных равновесий в фазе сверхкритического диоксида углерода в широкой области термодинамических параметров состояния был продемонстрирован комплексный подход, основанный на совместном анализе данных ИК-спектроскопии, молекулярно-динамического моделирования (метадинамический подход) и квантово-химических расчетов [11, 12]. Можно выделить основные этапы данного подхода:

- количественный анализ ИК-спектров, основанный на их деконволюции с целью выделения спектральных вкладов, относящихся к колебаниям молекул, находящихся в различных конформационных состояниях;
- определение потенциально возможных конформеров молекул целевого соединения на осно-

ве квантово-химических расчетов, а также расчет набора частот колебаний их функциональных групп;

- отнесение спектральных полос к колебаниям определенных функциональных групп различных конформеров;

- на основе данных молекулярно-динамического моделирования в рамках метадинамического подхода расчет энергетических характеристик потенциально возможных конформеров, а также вероятности перехода из одного конформационного состояния в другое при изменении внешних параметров состояния.

В наших предыдущих работах [8, 11] было показано, что для молекул лекарственных соединений, в структуре которых содержится ароматическая система, разность частот спектральных полос, относящихся к различными конформерам, расположенных в области частот, соответствующей ее деформационным колебаниям ($\sim 1380\text{--}1450\text{ см}^{-1}$), как правило, не превышает $10\text{--}15\text{ см}^{-1}$. В свою очередь, количественный анализ спектров в данной спектральной области позволяет рассчитать популяции конформеров этих молекул.

На рисунке 2 в качестве примера представлены спектры парацетамола в интервале температур $343\text{--}453\text{ К}$ (a) и ибупрофена в интервале температур $308\text{--}363\text{ К}$ (b), растворенных в scCO_2 и находящихся в равновесии с их кристаллическими фазами. Деконволюция спектральных кривых в области частот $1380\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ позволяет выделить в спектре парацетамола два вклада в интервале температур $343\text{--}443\text{ К}$ и один вклад в интервале $443\text{--}453\text{ К}$, а в спектре ибупрофена – два спектральных вклада во всем интервале температур.

Отнесение спектральных вкладов, полученных в результате деконволюции спектров, позволяет установить присутствие в фазе СК-флюида в случае парацетамола одного или двух конформеров (в зависимости от температуры), а в слу-

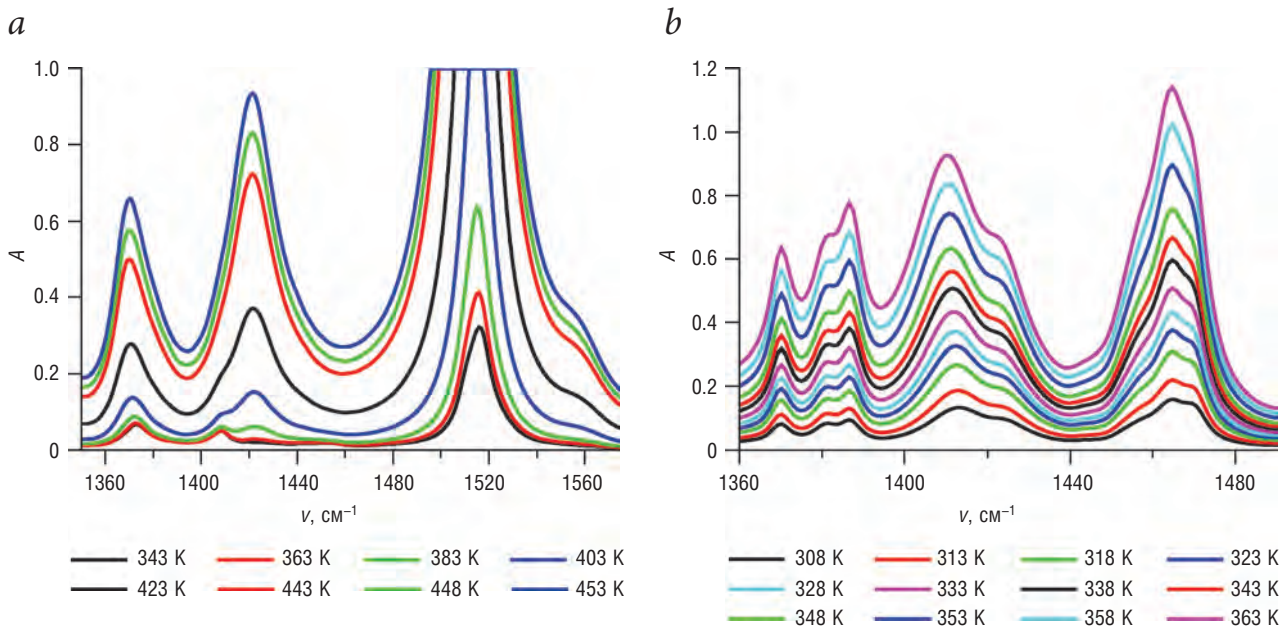


Рис. 2. Спектры парацетамола в интервале температур 70–180 °С (а) и ибупрофена в интервале температур 35–90 °С (b), растворенных в $scCO_2$ и находящихся в равновесии с их кристаллическими фазами (A – интенсивность).

чае ибупрофена двух конформеров в каждой термодинамической точке. На основании интегральных интенсивностей спектральных вкладов, определяемых в результате процедуры деконволюции спектральных кривых, были рассчитаны популяции конформеров парацетамола и ибупрофена, растворенных в фазе $scCO_2$. Их температурные зависимости представлены на рисунке 3.

Понижение температуры бинарной системы парацетамол– $scCO_2$

ниже точки плавления парацетамола приводит к появлению его второго конформера в фазе сверхкритического диоксида углерода. С дальнейшим охлаждением популяция второго конформера увеличивается, и при температуре 343 К его доля составляет 93% (рис. 3). В случае ибупрофена в фазе сверхкритического CO_2 во всем интервале температур существуют два конформера, причем доля первого превалирует.

Анализ кристаллической фазы. На основании комплексного анализа твердой фазы парацетамола методами микро ИК- и микро-КР-спектроскопии было установлено [8], что в отличие от его исход-

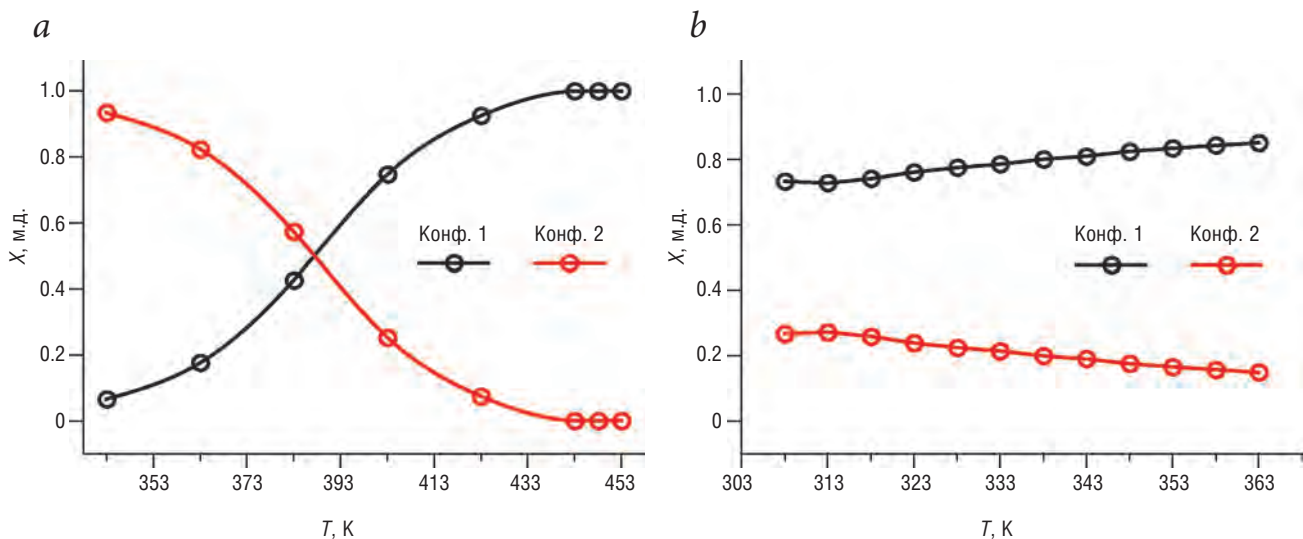


Рис. 3. Температурные зависимости распределения популяций конформеров парацетамола (а) и ибупрофена (b), растворенных в фазе $scCO_2$.

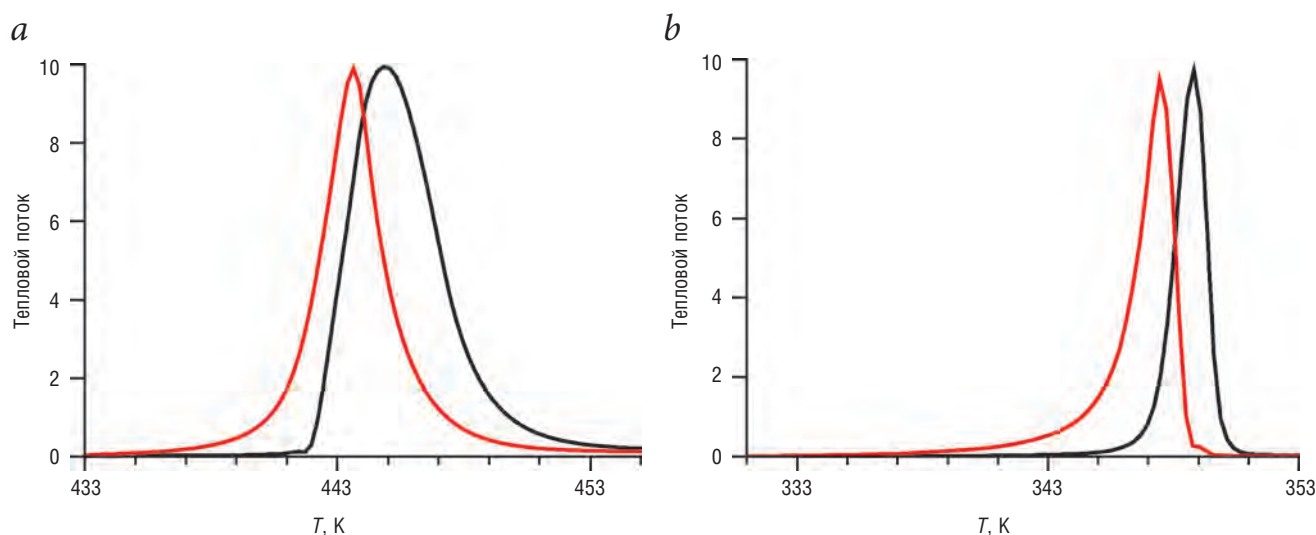


Рис. 4. ДСК-кривые кристаллических фаз парацетамола (а) и ибупрофена (б), приведенные к одному масштабу. Черные кривые соответствуют исходным формам, красные – перекристаллизованной из scCO_2 форме парацетамола и микронизированной форме ибупрофена, полученной в результате адиабатического расширения СКФ-раствора.

ной формы (представляющей собой первый полиморф) микрокристаллическая форма, полученная путем перекристаллизации из СК-раствора с использованием реактора (см. рис. 1а), содержит смесь двух полиморфов. При этом на стенках делителя происходит предпочтительное осаждение второй полиморфной модификации, а в донной фазе сохраняется вероятность существования первого полиморфа. В итоге доля второго полиморфа в твердой фазе является преобладающей. Сравнительный ДСК-анализ подтверждает существование смеси двух полиморфных модификаций в перекристаллизованной форме парацетамола в отличие от его исходной формы, содержащей только первую полиморфную модификацию. На рисунке 4а представлены ДСК-кривые исходной и перекристаллизованной форм парацетамола, приведенных для удобства сравнения к одному масштабу.

Смещение температуры начала плавления от 441 К (в случае исходной формы) к ~433 К (для перекристаллизованной формы), а также общее смещение профиля плавления в область низких температур, сопровождающееся изменением формы его низкотемпературного склона, указывает на образование смеси двух полиморфов в перекристаллизованном парацетамоле, что хорошо согласуется с данными, представленными в работе [13].

Результаты ДСК (рис. 4б) для микрокристаллического ибупрофена, полученного методом RESS при исходных параметрах состояния $T = 333$ К, $P = 15$ МПа подтверждают существование смеси двух полиморфных модификаций. Анализ ДСК-кривых позволил оценить соотношение их долей. Так, доля первого полиморфа составляет ~83%, а второго соответственно 17%. Результаты анализа

кривых интенсивностей порошковой дифракции рентгеновских лучей [11] также указывают на существование смеси двух полиморфов, в которой преобладает доля первой полиморфной модификации. Важно отметить, что соотношение долей полиморфов ибупрофена коррелирует с популяцией конформеров в фазе scCO_2 (рис. 3б), находящейся при тех же параметрах состояния. Согласно данным, полученным на основании анализа результатов ИК-спектроскопии, концентрации первого и второго конформеров составляют 80% и 20% соответственно.

Выводы

В работе представлена методология скрининга полиморфизма лекарственных соединений, полученных кристаллизацией из сверхкритических флюидных растворов. Было показано, что изменение конформационного многообразия молекул лекарственного соединения в фазе сверхкритического растворителя в зависимости от параметров состояния является движущей силой получения различных полиморфов в процессе нуклеации (например при осаждении из СК-раствора или при реализации RESS). Это наблюдение дает возможность управлять морфологией получаемых кристал-

лов, меняя положение термодинамической системы на фазовой диаграмме.

Удивительным результатом этой работы является обнаружение корреляции между конформационным многообразием молекул парацета-

мола в фазе сверхкритического диоксида углерода и формированием из этой фазы соответствующего полиморфа несмотря на упаковочный тип полиморфизма парацетамола. Такое необычное поведение следует из термодинамики равновесия твердой и сверхкритических фаз в процессе спонтанной перекристаллизации.

Литература

1. A. Llinàs, J.M. Goodman
Drug Discovery Today, 2008, **13**(5–6), 198.
DOI: 10.1016/j.drudis.2007.11.006.
2. P. Espeau, R. Céolin, J.-L. Tamarit, M.-A. Perrin, J.-P. Gauchi, F. Leveiller
J. Pharm. Sci., **94**(3), 524.
DOI: 10.1002/jps.20261.
3. S. Gaisford, A.B. Buaz, N. Jethwa
J. Pharm. Biomed. Anal., 2010, **53**(3), 366.
DOI: 10.1016/j.jpba.2010.04.017.
4. S.J. Smith, M.M. Bishop, J.M. Montgomery, T.P. Hamilton, Y.K. Vohra
J. Phys. Chem. A, 2014, **118**(31), 6068. DOI: 10.1021/jp411810y.
5. B.B. Ivanova
J. Mol. Struct., 2005, **738**(1–3), 233.
DOI: 10.1016/j.molstruc.2004.12.036.
6. S. Qi, P. Avalle, R. Saklatvala, D.Q.M. Craig
Eur. J. Pharm. Biopharm., 2008, **69**(1), 364.
DOI: 10.1016/j.ejpb.2007.10.008.
7. K. Kachrimanis, K. Fucke, M. Noisternig, B. Siebenhaar, U.J. Griesser
Pharm. Res., 2008, **25**(6), 1440. DOI: 10.1007/s11095-007-9529-4.
8. R.D. Oparin, M. Moreau, I. De Walle, M. Paolantoni, A. Idrissi, M.G. Kiselev
Eur. J. Pharm. Sci., 2015, **77**, 48. DOI: 10.1016/j.ejps.2015.05.016.
9. P. Derollez, E. Dudognon, F. Affouard, F. Danède, N.T. Correia, M. Descamps
Acta Cryst., 2010, **B66**, 76. DOI: 10.1107/S0108768109047363.
10. А.М. Воробей, О.И. Покровский, К.Б. Устинович, Л.И. Кротова, О.О. Паренаго, В.В. Лунин
СКФ-ТП, 2015, **10**(2), 51.
11. R.D. Oparin, D.V. Ivlev, A.M. Vorobei, A. Idrissi, M.G. Kiselev
J. Mol. Liq., 2016 (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732216313976>). DOI: 10.1016/j.molliq.2016.10.132.
12. R.D. Oparin, A. Idrissi, M.V. Fedorov, M.G. Kiselev
J. Chem. Eng. Data, 2014, **59**(11), 3517. DOI: 10.1021/je500456s.
13. M.L. Myrick, M. Baranowski, L.T.M. Profeta
J. Chem. Educ., 2010, **87**(8), 842. DOI: 10.1021/ed100319s.

English

Nucleation of Pharmaceuticals Crystalline Phase from Supercritical Fluid Solution. The Conformational Equilibriums Impact on Polymorphic Modifications*

Roman D. Oparin –

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, RAS
1, Akademicheskaya Str., Ivanovo, 153045, Russia
r.d.oparin@yandex.ru

Mikhail G. Kiselev –

Director of G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, RAS
1, Akademicheskaya Str., Ivanovo, 153045, Russia
mgk@isc-ras.ru

Abstract

The authors have studied populations of the paracetamol and ibuprofen molecules conformers, dissolved in supercritical carbon dioxide in equilibrium with their solid phase, for a number of isochores. The detected strong correlation between the contents of a particular conformer and its corresponding polymorph is supposed to be the possible basis for screening the drug compounds polymorphism in the supercritical fluid.

Keywords: polymorphism, conformational equilibriums, supercritical fluid solutions.

*The work was financially supported by RFBR (projects 13-03-12041 and 16-53-150007).

Images & Tables

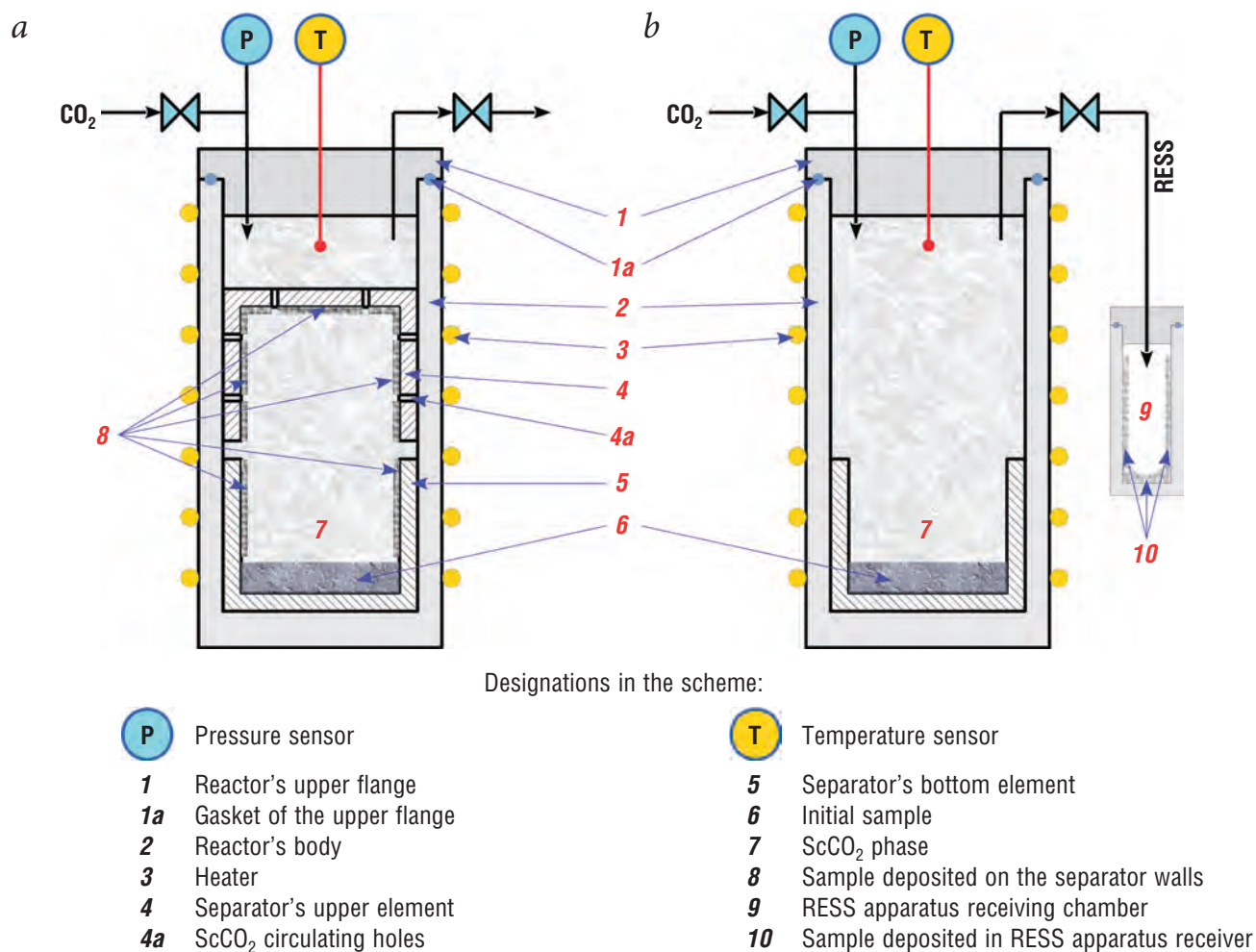


Fig. 1. Schematic diagrams of the reactor for the production of micronized crystalline forms of pharmaceutical compounds that are generated as the result of crystallization from saturated solution in supercritical carbon dioxide. In the case of poorly soluble compounds (a) the microcrystalline phase is obtained by deposition on the walls of the separator under the rapid cooling of the supercritical fluid (hereinafter SCF) solution. In the case of readily soluble in scCO₂ compounds (b) the microcrystalline phase is obtained by adiabatic expansion of the SCF solution in the RESS apparatus receiver.

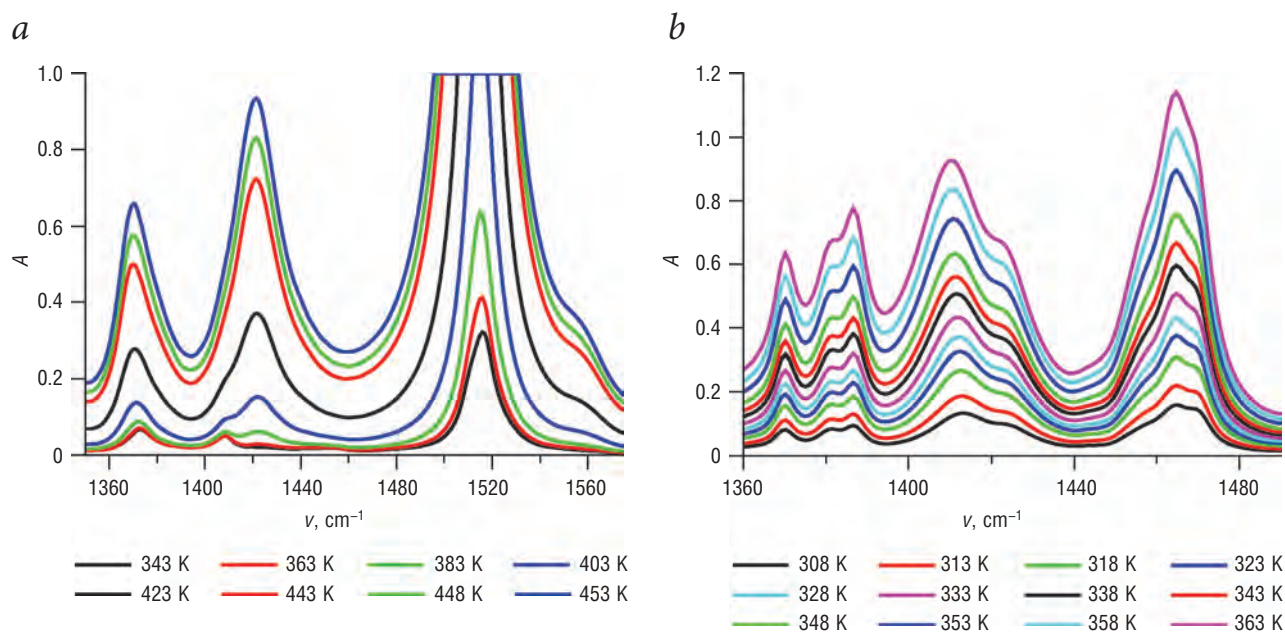


Fig. 2. Spectra of paracetamol in the temperature range 70–180 °C (a) and ibuprofen in the temperature range 35–90 °C (b), that are dissolved in scCO₂ and are in equilibrium with their crystalline phases (A – intensity).

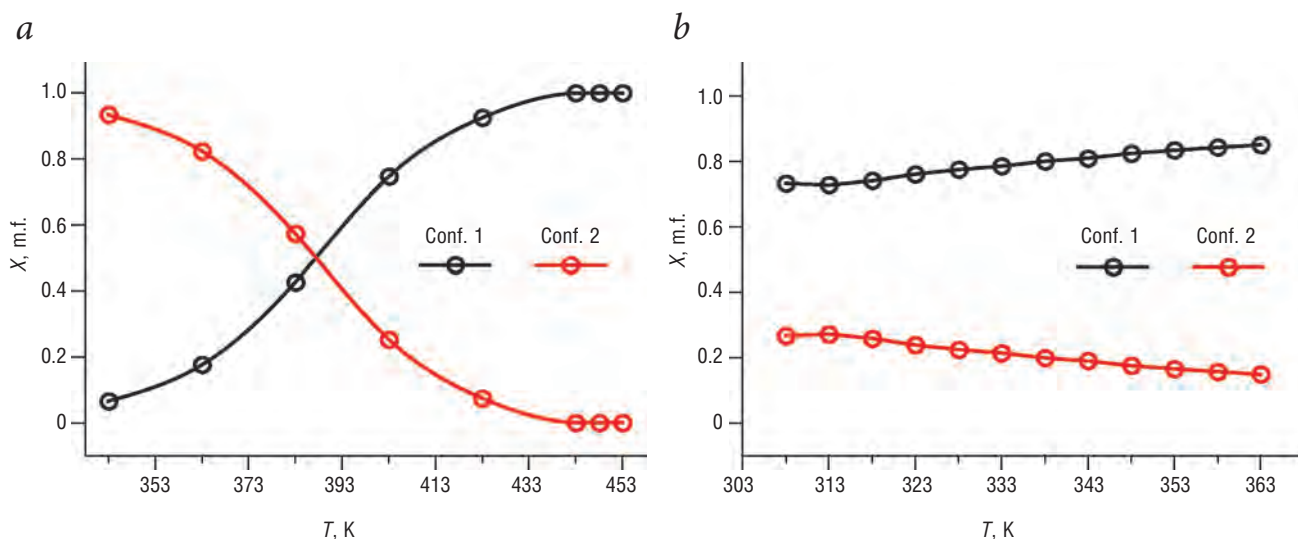


Fig. 3. The temperature dependence of the distribution of the populations of the conformers of paracetamol (a) and ibuprofen (b), both of them dissolved in the $scCO_2$ medium.

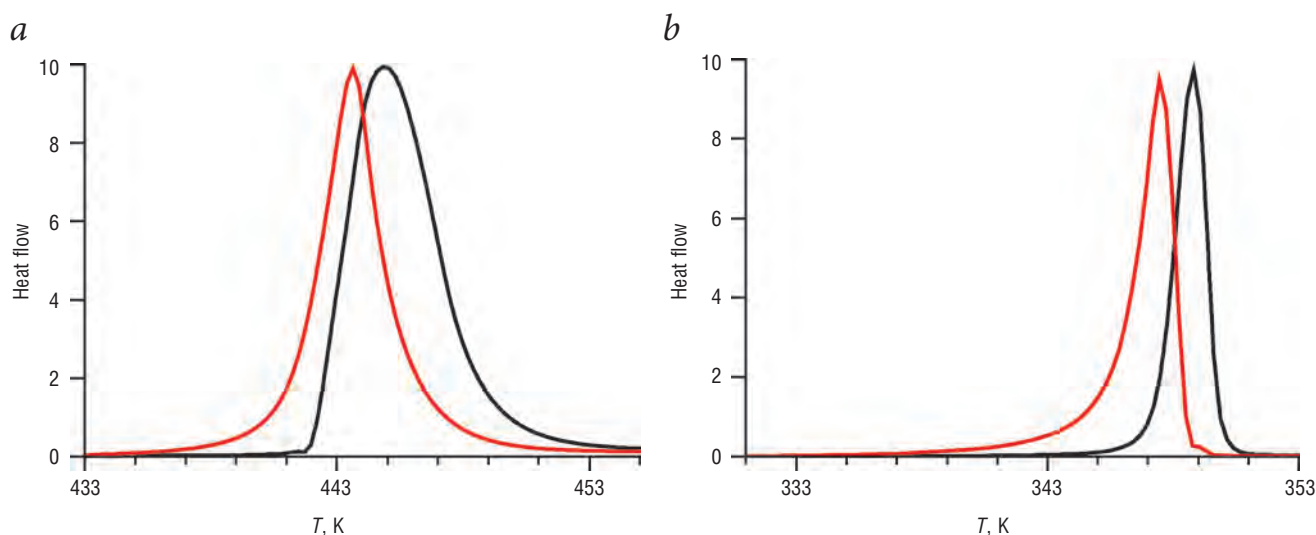


Fig. 4. DSC-curves of crystalline phases of paracetamol (a) and ibuprofen (b), normalized to the similar scale. Black curves correspond to the original forms, red – to the recrystallized from $scCO_2$ form of paracetamol and to the micronized form of ibuprofen obtained by adiabatic expansion of the SCF solution.

References

1. A. Llinàs, J.M. Goodman *Drug Discovery Today*, 2008, **13**(5–6), 198. DOI: 10.1016/j.drudis.2007.11.006.
2. P. Espeau, R. Céolin, J.-L. Tamarit, M.-A. Perrin, J.-P. Gauchi, F. Leveiller *J. Pharm. Sci.*, **94**(3), 524. DOI: 10.1002/jps.20261.
3. S. Gaisford, A.B. Buanz, N. Jethwa *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2010, **53**(3), 366. DOI: 10.1016/j.jpba.2010.04.017.
4. S.J. Smith, M.M. Bishop, J.M. Montgomery, T.P. Hamilton, Y.K. Vohra *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**(31), 6068. DOI: 10.1021/jp411810y.
5. B.B. Ivanova *J. Mol. Struct.*, 2005, **738**(1–3), 233. DOI: 10.1016/j.molstruc.2004.12.036.
6. S. Qi, P. Avalle, R. Saklatvala, D.Q.M. Craig *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2008, **69**(1), 364. DOI: 10.1016/j.ejpb.2007.10.008.
7. K. Kachrimanis, K. Fucke, M. Noisternig, B. Siebenhaar, U.J. Griesser *Pharm. Res.*, 2008, **25**(6), 1440. DOI: 10.1007/s11095-007-9529-4.
8. R.D. Oparin, M. Moreau, I. De Walle, M. Paolantoni, A. Idrissi, M.G. Kiselev *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2015, **77**, 48. DOI: 10.1016/j.ejps.2015.05.016.
9. P. Derollez, E. Dudognon, F. Affouard, F. Danède, N.T. Correia, M. Descamps *Acta Cryst.*, 2010, **B66**, 76. DOI: 10.1107/S0108768109047363.
10. A.M. Vorobei, O.I. Pokrovskiy, K.B. Ustinovich, L.I. Krotova, O.O. Parenago, V.V. Lunin *SCF-TP [Sverkhkriticheskie fluidy: teoriya i praktika]*, 2015, **10**(2), 51 (in Russian).
11. R.D. Oparin, D.V. Ivlev, A.M. Vorobei, A. Idrissi, M.G. Kiselev *J. Mol. Liq.*, 2016 (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732216313976>). DOI: 10.1016/j.molliq.2016.10.132.
12. R.D. Oparin, A. Idrissi, M.V. Fedorov, M.G. Kiselev *J. Chem. Eng. Data*, 2014, **59**(11), 3517. DOI: 10.1021/je500456s.
13. M.L. Myrick, M. Baranowski, L.T.M. Profeta *J. Chem. Educ.*, 2010, **87**(8), 842. DOI: 10.1021/ed100319s.

Нитрование спиртов и производных аминов в среде сжиженных газов*

М.Н. Жарков, И.В. Кучуров, И.В. Фоменков, С.Г. Злотин, В.А. Тартаковский

Показано, что сжиженные газы и сверхкритические флюиды (диоксид углерода, фторуглеводороды) являются перспективными растворителями в процессах нитрования спиртов и аминов под действием оксида азота (V) или его смесей с азотной кислотой (нитроолеум). В предложенных условиях в реакцию нитрования вступают различные спирты и полиолы (в том числе целлюлоза), а также *N*-ациламины, производные уретана, оксамида и мочевины (бис-мочевины), приводя к соответствующим продуктам *O*- и *N*-нитрования с высокими выходами. Первичные нитрамины различного строения были впервые получены в среде фторуглеводородов (CHF_3 и $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$) из доступных оксамидов или карбаматов с помощью последовательности реакций *N*-нитрования и аммонолиза образующихся *N*-нитрооксамидов (*N*-нитрокарбаматов), проводимых в одном реакторе без выделения промежуточных соединений.

Разработанные нитрующие системы исключают применение требующих утилизации серно-азотных кислотных смесей и значительно уменьшают неблагоприятное воздействие процессов нитрования на окружающую среду («зеленая» химия). Их использование значительно снижает риск развития неконтролируемых побочных реакций, способных привести к взрывам и пожарам. Кроме того, значительно упрощается процедура выделения продуктов (декомпрессия) по сравнению с известными методами.

Ключевые слова: нитрование, пентаоксид азота, нитрамины, нитроэфиры, диоксид углерода, фреоны.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 09-03-12230, 11-03-12163 и 13-03-12223).

Нитросоединения являются важным классом органических соединений, представители которого производятся промышленностью и широко используются как компоненты высокоэнергетических материалов [1–4]. Их обычно получают нитрованием ароматических соединений, спиртов или производных аминов азотной кислотой [5, 6], серно-азотными смесями [7–9], ацилнитратами [9–13], солями нитрония [14–17], нитратом ацетонциангидрина [18] и другими нитрующими агентами. Однако промышленная реализация этих методов осложняется их недостаточно высокой селективностью, необходимостью утилизации больших объемов отработанных кислотных смесей и взрывоопасностью реакций нитрования [1–4, 19].

Некоторые из этих проблем можно решить путем применения в качестве нитрующего агента в процессах *C*-, *O*-, *N*-нитрования оксида азота (V) (N_2O_5) [20–24]. Из-за высокой активности он обычно требуется в эквимолярном количестве, а единственный образующийся при нитровании побочный продукт, азотную кислоту, можно дегидратировать и возвращать в процесс. Однако эти реакции, как правило, проводят в довольно токсичных хлорорганических растворителях [20, 22–24]. Недавно был предложен подход



ЖАРКОВ
Михаил Николаевич
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН



КУЧУРОВ
Илья Владимирович
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН



ФОМЕНКОВ
Игорь Владимирович
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН



ЗЛОТИН
Сергей Григорьевич
профессор,
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН



ТАРТАКОВСКИЙ
Владимир
Александрович
академик, профессор,
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН

[25, 26], позволяющий минимизировать неблагоприятное воздействие процессов нитрования на окружающую среду, который включает их проведение в природных экологически «чистых» растворителях – сжиженном диоксиде углерода и некоторых низших фторуглеводородах [27, 28] при повышенном давлении.

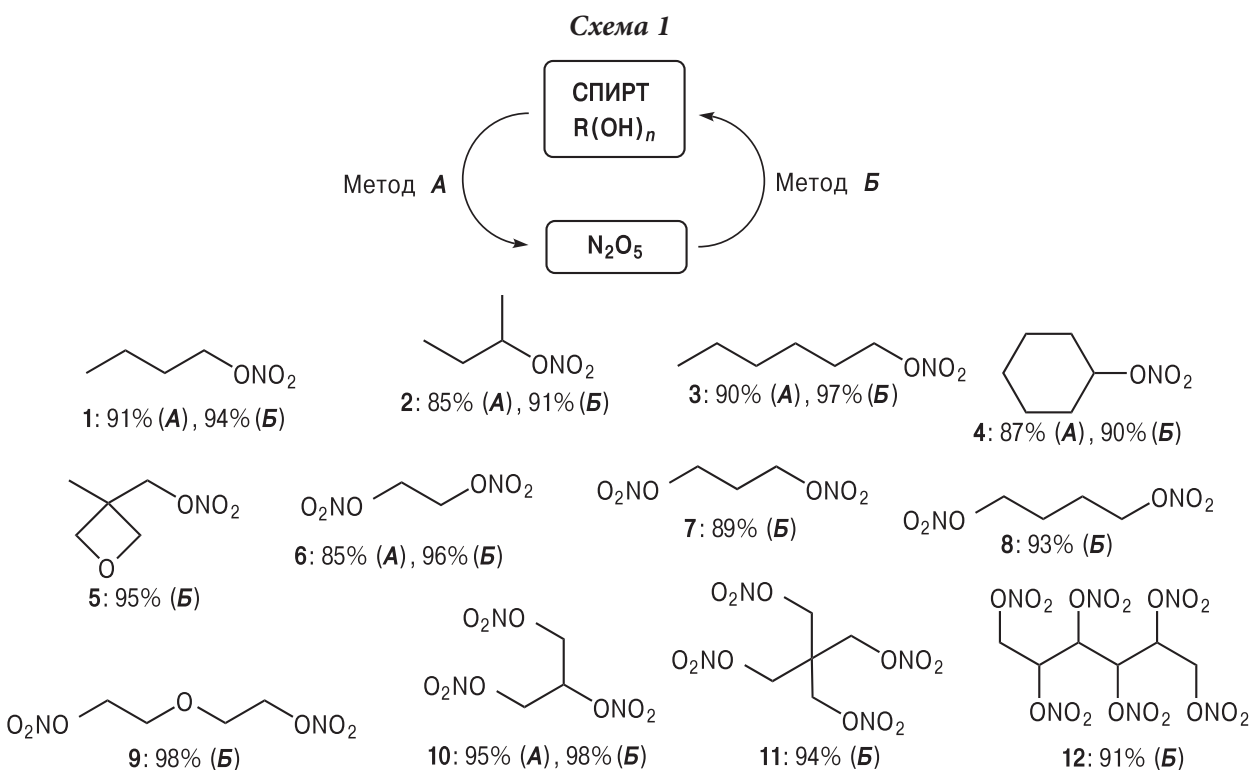
Диоксид углерода обладает рядом важных для химии нитросоединений свойств. Он не горюч, устойчив к действию сильных окислителей, к числу которых принадлежит большинство нитрующих агентов. Высокий коэффициент диффузии позволяет использовать его для нитрования плохо растворимых в нем соединений, в частности полимеров. Наконец, благодаря высокой теплоемкости ($C_p = 130.3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при 20°C и давлении 8.0 МПа [29], для дихлорметана $C_p = 102.3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при 20°C [30]), превышающей теплоемкость органических растворителей, он способен эффективно отводить тепло из зоны экзотермической реакции и таким образом уменьшать взрывоопасность процессов. Низшие фторуглеводороды, в частности трифторметан (CHF_3 ,

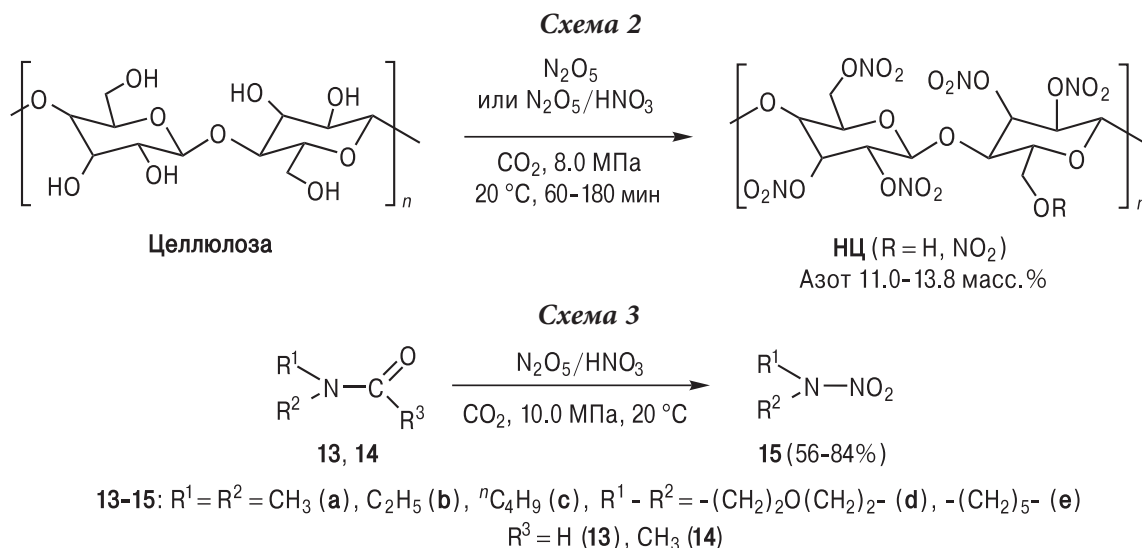
R23) и 1,1,1,2-тетрафторэтан ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, R134a), как и диоксид углерода, практически не токсичны [31]. При этом они имеют меньшее давление насыщенного пара (4.16 и 0.57 МПа соответственно) и поэтому могут быть переведены в жидкое и сверхкритическое агрегатное состояние при значительно меньших давлениях, чем диоксид углерода.

Цель исследований, выполняемых в рамках проектов РФФИ №№ 09-03-12230-офи_м, 11-03-12163-офи_м и 13-03-12223-офи_м, заключалась в детальном изучении процессов нитрования спиртов, аминов и их производных под действием N_2O_5 в среде указанных растворителей и их применении для получения практически важных соединений.

Получение нитроэфиров в среде диоксида углерода

С целью разработки эффективных и безопасных методов синтеза органических нитратов (полинитратов), в том числе применяемых в качестве лекарственных препаратов и энергоемких соединений, мы изучили нитрование одно- и многоатомных спиртов под действием N_2O_5 в жидком CO_2 [32]. Сначала нитроэфиры **1–4**, **6** и **10** были синтезированы по литературной методике [25], включающей дозированное добавление спирта к раствору нитрующего агента в жидком CO_2 (схема 1, метод А). Однако при таком порядке смешения реагентов в системе на начальной стадии реакции присутствовал значительный избыток нитрующего агента, что опасно при





наработке укрупненных партий продуктов. В связи с этим мы предложили другую, более приемлемую для технологии, методику, включающую дозирование раствора N₂O₅ в CO₂ в раствор или суспензию спирта в том же растворителе (схема 1, метод Б). Оказалось, что выходы нитроэфиров, полученные таким путем, выше, чем по методу А (на 3–11%). При этом удастся синтезировать продукты исчерпывающего нитрования твердых многоатомных спиртов, в частности тетранитрата пентаэритрита (11) и гексанитрата D-маннитола (12), недоступные по методу А.

Предложенный метод оказался применим для нитрования целлюлозы. При действии на хлопковую целлюлозу растворов оксида азота (V) и его смесей со 100%-ной HNO₃ в жидком CO₂ (ж-CO₂) в зависимости от условий эксперимента образовывалась нитроцеллюлоза (НЦ) с содержанием азота 11.0–13.8 масс.% (схема 2) [33]. Мы изучили влияние на этот показатель, характеризующий содержание в НЦ нитратных групп, состава и количества нитрующей смеси, а также длительности процесса нитрования.

В связи с высокими ценами на импортируемый из-за рубежа хлопок весьма перспективным представля-

Таблица 1. Выходы НЦ (N) при нитровании альтернативных типов целлюлозы в ж-CO₂

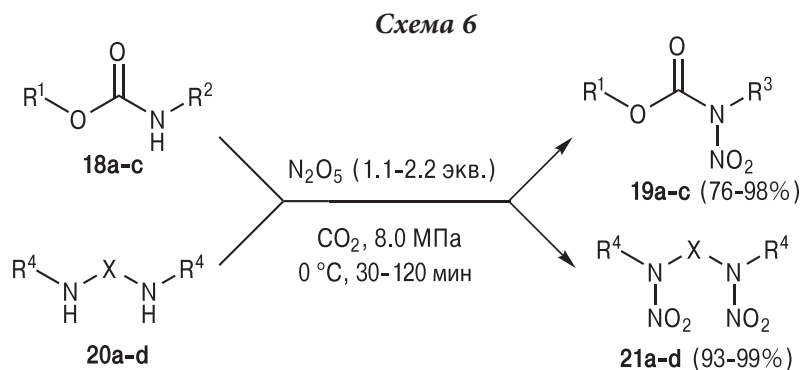
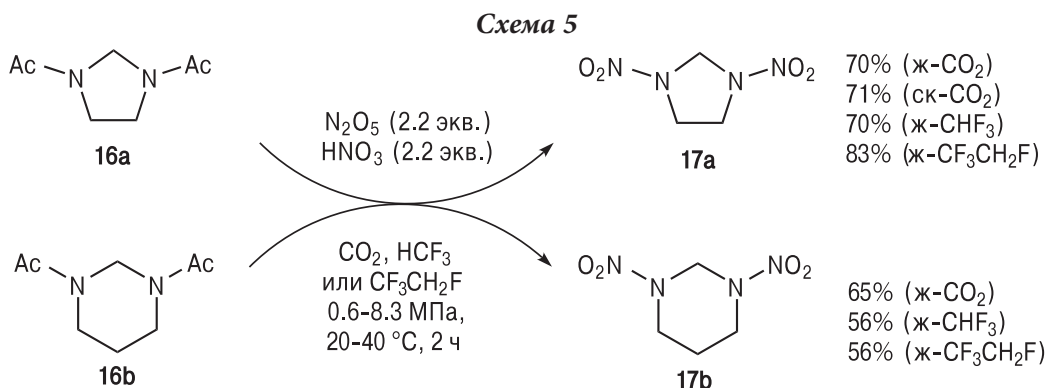
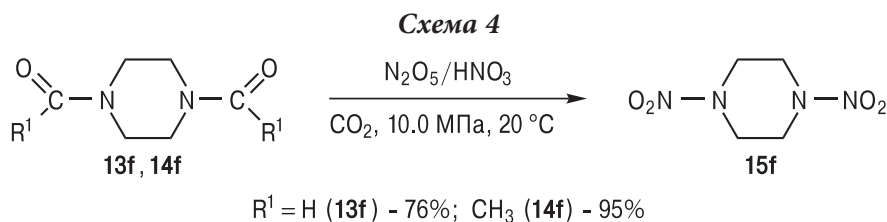
№ опыта	Тип целлюлозы	N, масс.%
1	Древесная целлюлоза	12.6
2	Льняная целлюлоза	13.0
3	Конопляная целлюлоза	13.4
4	Резаная бумага	13.4
5	Хлопковая целлюлоза	13.4
6	Микрокристаллическая целлюлоза	13.7

ется получение необходимой для оборонной промышленности НЦ из альтернативных типов целлюлозы, которые можно получать их растений, культивируемых на территории Российской Федерации или другого доступного сырья. Мы обнаружили, что в среде CO₂ можно нитровать целлюлозу, выделенную из древесины, льна и конопли, полученную из резаной бумаги, а также микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) (таблица 1). При этом наибольшее содержание азота было отмечено в продукте нитрования МКЦ, в которой содержится значительное количество α-целлюлозы и практически отсутствует надмолекулярная структура волокон.

Получение N-нитрамин в среде сжиженных газов

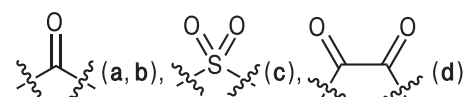

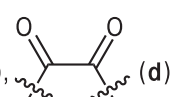
Нитрование N,N-диалкиламинов в среде диоксида углерода и низших фторуглеродов. Для определения оптимальных условий и области применения реакции мы изучили нитролиз линейных и циклических N,N-диалкилформамидов 13 и N,N-диалкилацетамидов 14 смесью N₂O₅ и 100%-ной HNO₃ (нитроолеум) в среде жидкого и сверхкритического CO₂, в результате чего получены соответствующие N-нитрамины 15 (схема 3) [34].

При нитровании 1,4-диформилпиперазина (13f) и 1,4-диацетилпиперазина (14f) в указанных услови-



18: $R^1 = R^2 = Et$ (**a**); $R^1 - R^2 = -(CH_2)_2-$ (**b**); $R^1 = Et$, $R^2 = -(CH_2)_2NHCO_2Et$ (**c**);

19: $R^1 = R^3 = Et$ (**a**); $R^1 - R^3 = -(CH_2)_2-$ (**b**); $R^1 = Et$, $R^3 = -(CH_2)_2N(NO_2)CO_2Et$ (**c**);

20, 21: $R^4 = Me$ (**a, c, d**); $R^1 - R^4 = -(CH_2)_2-$ (**b**); $X =$  (**a, b**),  (**c**),  (**d**)

ях образуется 1,4-динитропиперазин (**15f**) (дазин) (выход 76% и 95% соответственно) (схема 4). Следует отметить, что при нитровании 1,4-диформилпиперазина под действием N_2O_5 , генерируемого *in situ* из HNO_3 и $(CF_3CO)_2O$, выход дазина составил лишь 45% [35].

Обнаружено, что нитролиз циклических *N*-ациламинов эффективно протекает в среде несимметричных низших фторуглеводородов (CHF_3 , CF_3CH_2F), которые, как и CO_2 , устойчивы к действию сильных окислителей и обладают высокой теплоемкостью [36]. Модельными соединениями послужили 1,3-ди-

ацетилимидазолидин (**16a**) и 1,3-диацетилгексагидропиримидин (**16b**) (схема 5) [27].

Оказалось, что выходы нитраминнов **17a** и **17b** в жидком CHF_3 (20 °C, 4.2 МПа) или CF_3CH_2F (20 °C, 0.6 МПа) сопоставимы или превышают соответствующие показатели реакций в жидком (20 °C, 5.8 МПа) или сверхкритическом CO_2 (40 °C, 8.3 МПа). Насколько нам известно, это первый пример синтеза *N*-нитроаминов в среде компрессированных фторуглеводородов. Их очевидное преимущество состоит в возможности проведения реакций при значительно меньшем давлении (в случае CF_3CH_2F – при 0.6 МПа), что значительно упрощает аппаратное оформление процессов и повышает срок службы оборудования.

Нитрование *N*-алкиламидов в среде диоксида углерода. *N*-Алкилуретаны **18** и *N*-алкиламиды

Схема 7

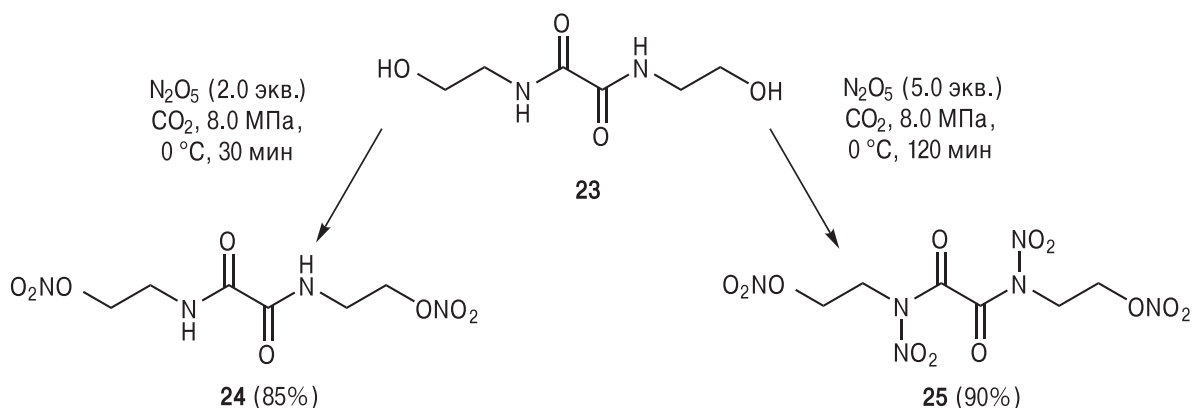
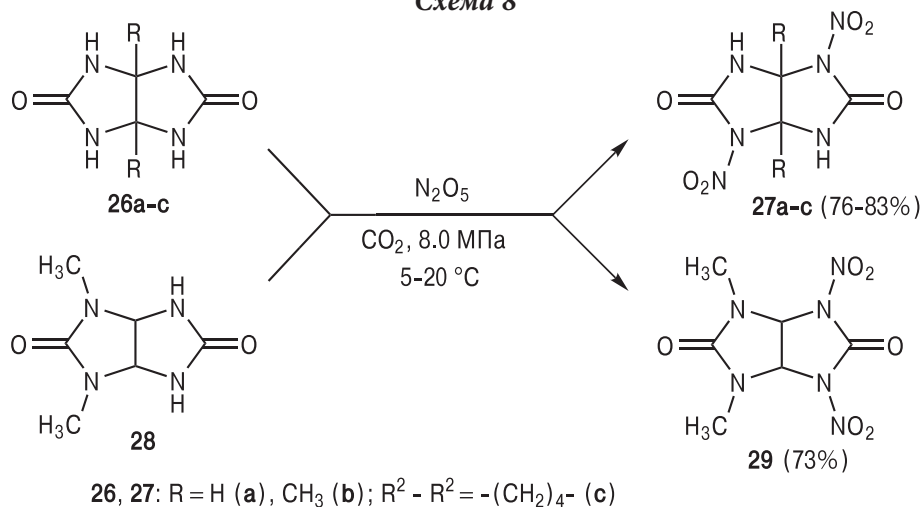


Схема 8



угольной (**20a,b**), серной (**20c**) и щавелевой кислот (**20d**) легко нитруются в среде жидкого диоксида углерода, давая соответствующие N -нитрамыды **19** и **21** с высокими выходами (схема 6) [37]. В данном случае реакцию нитрования можно проводить без добавления активатора (100%-ная HNO_3).

Предложенный метод применим для нитрования полифункциональных соединений, содержащих наряду с амидными фрагментами гидроксильные группы, в частности N,N' -бис(2-гидроксиэтил)оксамида (**23**). При этом, варьируя условия проведения реакции (время, количество нитрующего агента), можно направленно синтезировать нитроэфир **24** или полностью нитрованное соединение **25** (выходы 85% и 90% соответственно) (схема 7).

Соединения **19c**, **21a,c,d** применяют, в том числе в промышленности [38], как полупродукты для получения метилнитрамина [38, 39] и этилендинитрамина [7]. Предложенный метод делает их синтез более безопасным и экологически привлекательным. В случае практически важного энергоемкого соединения **25**, которое ранее синтезировали действием на гидроксамид **23** смесью азотной и серной кис-

лот [40], он исключает образование сернокислотных отходов, утилизация последних требует серьезных материальных и энергетических затрат.

Нитрование производных гликольурилы в среде CO_2 . В реакцию нитрования в предложенных условиях вступают и бициклические производные мочевины. Нитрованием гликольурилы (**26a**) и его аналогов **26b,c** и **28** под действием N_2O_5 (4.0 экв.) в жидком CO_2 (8.0 МПа, $5-20^\circ C$) синтезированы динитропроизводные бициклических бисмочевин **27** и **29** (выход 73–83%) (схема 8) [41]. При этом в случае 1,3-диметилгликольурилы **28** две нитрогруппы вступают в один и тот же не содержащий алкильных групп мочевиный фрагмент молекулы **29**.

Дигидрохлорид 2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3-она (**30**), со-

держаций наряду с фрагментом циклической мочевины аннелированный имидазолидиновый цикл, образует в предложенных условиях 2,4,6-тринитро-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3-он (**31**) (выход 56%) (схема 9).

Синтез первичных алифатических нитраминов в среде фторуглеводородов. Как оказалось, реакции нитрования *N,N'*-диалкилоксамидов **32** и *N*-алкилкарбаматов **35** можно проводить и в среде сжиженных фторуглеводородов (в частности $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$), получая соответствующие *N,N'*-динитрооксамиды **33** и *N*-нитроуретаны **36** с высокими выходами (схема 10) [27, 28]. В данном случае давление в реакционном сосуде (0.8 МПа) значительно

ниже, чем в соответствующих реакциях в среде CO_2 (8–10 МПа), что значительно снижает требования к используемому оборудованию и делает процесс более технологичным.

Продуктами нитрования соединений **37**, содержащих две карбаматные группы, в найденных условиях являются соответствующие бис-*N*-нитроуретаны **38** (выходы 90–98%) (схема 11).

Соединения **33**, **36** и **38** могут быть легко превращены в *N*-нитрамины **34** и **39** под действием аммиака [42–45]. Благодаря инертности фторуглеводородов (устойчивы к действию электро- и нуклеофилов) нам удалось провести синтез указанных нитрамидов и их аммонолиз в одном реакторе без выделения промежуточных нитросоединений (схемы 10 и 11). Выходы продуктов **34** и **39** в расчете на исходные соединения **32**, **35** и **37** составляют 76–93% и, как правило, превосходят выходы известных соединений этого типа, полученных традиционными способами.

Схема 9

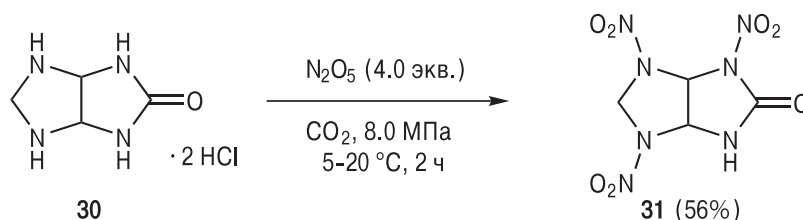


Схема 10

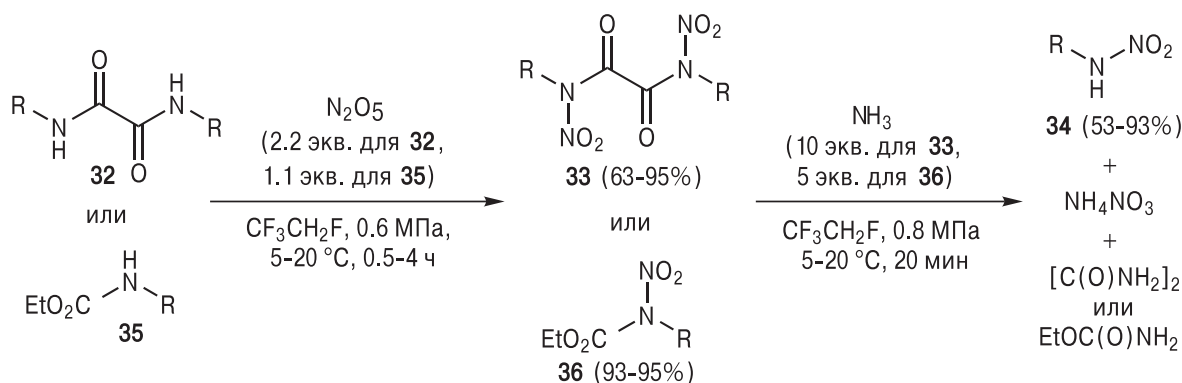


Схема 11

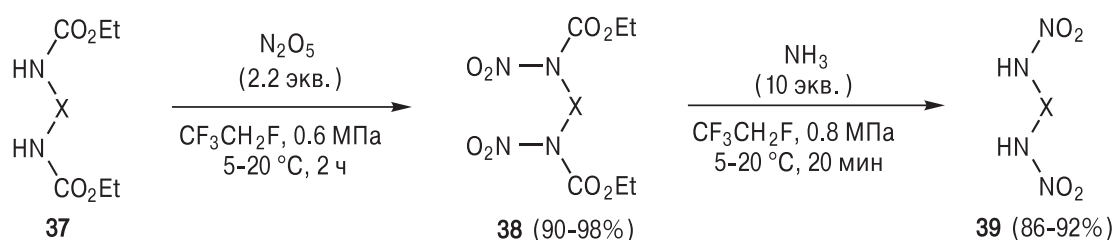
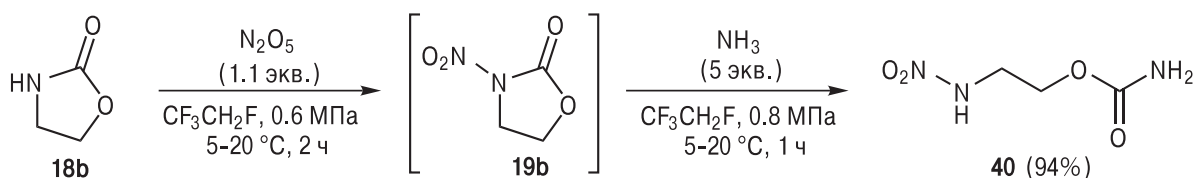


Схема 12



Аналогичным образом из оксазолидин-2-она (18b) был получен *N*-нитраминоэтил карбамат 40 с выходом 94% (схема 12).

Предложенный метод экологически чист: побочными продуктами являются в данном случае аммиачная селитра и амиды щавелевой и карбаминовой кислот, которые можно использовать как азотные удобрения. Отработанный фторуглеводород легко рециклизуется, с учетом низкого давления насыщенного пара CF_3CH_2F , эта операция не требует значительных энергозатрат. В практическом плане метод открывает путь к ценным нитраминам и динитраминам, используемым как компоненты энергоемких составов и полупродукты их получения [46–48].

Таким образом, нами разработаны эффективные методы нитрования спиртов, аминов и их производных под действием N_2O_5 в среде сжиженного диоксида углерода и низших фторуглеводородов (CHF_3 и CF_3CH_2F). Они отличаются от известных способов меньшей взрыво- и пожароопасностью и значительно лучшими экологическими характеристиками.

Разработанные методы применены для получения практически важных энергоемких соединений.

Литература

1. T. Urbanski *Chemistry and Technology of Explosives, 4-Vols Ed.*, Vol. 1, UK, Oxford, Pergamon Press Ltd., 1964, 647 pp.
2. Е.Ю. Орлова *Химия и технология бризантных взрывчатых веществ: Учебник для вузов. Изд. 3-е, переработ.*, Ленинград, Химия, 1981, 312 с.
3. *Энергетические конденсированные системы: Краткий энциклопедический словарь. Изд. 2-е, исправл.*, под ред. Б.П. Жукова, Москва, Янус-К, 2000, 596 с.
4. R. Mayer, J. Köhler, A. Homburg *Explosives, 5th Completely Revised Edition*, FRG, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002, 434 pp. (http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600515.fmatter_indsb/pdf).
5. D. O'Meara, D.M. Shepherd *J. Chem. Soc.*, 1955, 4232. DOI: 10.1039/JR9550004232.
6. H.H. Licht, H. Ritter *Propell. Explos. Pyrotech.*, 1985, 10(5), 147. DOI: 10.1002/prep.19850100505.
7. W.E. Bachmann, W.J. Horton, E.L. Jenner, N.W. MacNaughton, C.E. Maxwell III *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72(7), 3132. DOI: 10.1021/ja01163a090.
8. J.P. Agrawal, R.N. Surve, Mehilal, S.H. Sonawane *J. Hazard. Mater.*, 2000, 77(1-3), 11. DOI: 10.1016/S0304-3894(00)00235-1.
9. G.A. Olah, R. Malhotra, S.C. Narang *Nitration: Methods and Mechanisms*, FRG, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH, 1989, 342 pp.
10. R.L. Willer *J. Org. Chem.*, 1984, 49(26), 5150. DOI: 10.1021/jo00200a027.
11. J.H. Robson, J. Reinhart *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77(9), 2453. DOI: 10.1021/ja01614a028.
12. J.H. Robson *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77(1), 107. DOI: 10.1021/ja01606a034.
13. G.E. Dunn, J.C. MacKenzie, J.W. Suggitt, G.F. Wright, W.J. Chute, G.S. Myers, G.N.R. Smart *Can. J. Res.*, 1948, 26b(1), 114. DOI: 10.1139/cjr48b-013.
14. Ю.В. Гук, М.А. Илюшин, Е.Л. Голод, Б.В. Гудасов *Успехи химии*, 1983, 52(3), 499.
15. С.А. Андреев, Б.А. Лебедев, И.В. Целинский, И.Н. Шорех *ЖОрХ*, 1980, 16(7), 1353.
16. M. Vedachalam, V.T. Ramakrishnan, J.H. Boyer, I.J. Dagley, K.A. Nelson, H.G. Adolph, R. Gilardi, C. George, J.L. Flippen-Anderson *J. Org. Chem.*, 1991, 56(10), 3413. DOI: 10.1021/jo00010a043.
17. Р.Г. Гафуров, Б.С. Федоров, Л.Т. Еременко *Изв. Акад. наук СССР. Сер. хим.*, 1979, №10, 2289.
18. W.D. Emmons, J.P. Freeman *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77(16), 4387. DOI: 10.1021/ja01621a059.
19. J.P. Agrawal, R.D. Hodgson *Organic Chemistry of Explosives*, UK, Chichester, John Wiley & Sons Ltd., 2007, 414 pp.
20. *Nitration: Recent Laboratory and Industrial Developments: ACS Symposium Series, №623, (Devel. Symp. 209th Nat. Meet. ACS, CA, Anaheim, 2–7 April, 1995)*, Eds L.F. Albright, R.V.C. Carr, R.J. Schmitt, USA, DC, Washington, ACS Publ., 1996, 281 pp. DOI: 10.1021/bk-1996-0623.
21. R.L. Willer, D.W. Moore *J. Org. Chem.*, 1985, 50(25), 5123. DOI: 10.1021/jo00225a029.
22. W.E. Elias, L.D. Hayward *Tappi J.*, 1958, 41, 246.
23. P. Golding, R.W. Millar, N.C. Paul, D.H. Richards *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29(22), 2735. DOI: 10.1016/0040-4039(88)85273-0.
24. P. Golding, R.W. Millar, N.C. Paul, D.H. Richards *Tetrahedron*, 1993, 49(32), 7051. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)87979-5.
25. G.W. Naufflett, R.E. Farncomb *Pat.*, US6177033 B1, 2001.
26. С.Г. Злотин, И.В. Кучуров *Пат. РФ*, 2378251, 2010.
27. М.Н. Жарков, И.В. Кучуров, И.В. Фоменков, С.Г. Злотин *Заявка на Патент РФ*, 2016112859, приор. 05.04.2016.
28. М.Н. Жарков, И.В. Кучуров, И.В. Фоменков, С.Г. Злотин *Заявка на Патент РФ*, 2016112861, приор. 05.04.2016.
29. R. Span, W. Wagner *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1996, 25(6), 1509. DOI: 10.1063/1.555991.
30. В.А. Рабинович, З.Я. Хавин *Краткий химический справочник, 3-е изд., перераб. и доп.*, Ленинград, Химия, 1991, 432 с.

31. S.C. Fagan, A.A. Rahill, G. Balakrishnan, J.R. Ewing, C.A. Branch, G.G. Brown
J. Toxicol. Envir. Health, 1995, 45(2), 221.
DOI: 10.1080/15287399509531990.
32. I.V. Kuchurov, I.V. Fomenkov, S.G. Zlotin, V.A. Tartakovskiy
Mendelev Comm., 2012, 22(2), 67.
DOI: 10.1016/j.mencom.2012.03.004.
33. А.А. Гуськов, И.В. Кучуров, С.Г. Злотин
СКФ-ТП, 2014, №4, 42.
34. И.В. Кучуров, И.В. Фоменков, С.Г. Злотин
Изв. Акад. наук. Сер. хим., 2010, №11, 2093.
35. J.H. Robson, J. Reinhart
J. Am. Chem. Soc., 1955, 77(9), 2453. DOI: 10.1021/ja01614a028.
36. *Thermophysical Properties of Fluid Systems (NIST Standard Reference Data)* (<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>).
37. I.V. Kuchurov, I.V. Fomenkov, S.G. Zlotin, V.A. Tartakovskiy
Mendelev Comm., 2013, 23(2), 81.
DOI: 10.1016/j.mencom.2013.03.008.
38. G.W. Naufflett
Pat., US4513148 A, 1985.
39. M.S. Chang, R.S. Orndoff
Pat., US4476322 A, 1984.
40. R.S. Stuart, G.F. Wright
Can. J. Res., 1948, 26b(4), 401. DOI: 10.1139/cjr48b-040.
41. M.N. Zharkov, I.V. Kuchurov, I.V. Fomenkov, S.G. Zlotin, V.A. Tartakovskiy
Mendelev Comm., 2015, 25(1), 15.
DOI: 10.1016/j.mencom.2015.01.004.
42. Y.-H. Joo, J.M. Shreeve
Chem. Commun., 2010, 46(1), 142. DOI: 10.1039/B916909A.
43. G.F. Wright, G.N.R. Smart
Can. J. Res., 1948, 26b(3), 284. DOI: 10.1139/cjr48b-028.
44. L.J. Winters, D.B. Learn, S.C. Desai
JOC, 1965, 30(7), 2471. DOI: 10.1021/jo01018a515.
45. W.D. Emmons, J.P. Freeman
J. Am. Chem. Soc., 1955, 77(22), 6062. DOI: 10.1021/ja01627a083.
46. В.А. Тартаковский, А.С. Ермаков, Н.В. Сизай, О.Н. Варфоломеева
Пат. РФ, 2169140, 2001.
47. C.B. Aakeröy, T.K. Wijethunga, J. Desper
Chem. Eur. J., 2015, 21(31), 11029.
DOI: 10.1002/chem.201501721.
48. J.D. Martin, E.O. Hosey, S.K. Dawley
Pat., US20120111460 A1, 2012.

English

Nitration of Alcohols and Amines Derivatives in Liquefied Gases Media*

Mikhail N. Zharkov –
N.D. Zelinsky Institute
of Organic Chemistry, RAS
47, Leninskiy Ave., Moscow, 119334, Russia
m.n.zharkov@gmail.com

Ilya V. Kuchurov –
N.D. Zelinsky Institute
of Organic Chemistry, RAS
47, Leninskiy Ave., Moscow, 119334, Russia
kuchurov@ioc.ac.ru

Igor V. Fomenkov –
N.D. Zelinsky Institute
of Organic Chemistry, RAS
47, Leninskiy Ave., Moscow, 119334, Russia
ootx@ineos.ac.ru

Sergey G. Zlotin –
Professor,
N.D. Zelinsky Institute
of Organic Chemistry, RAS
47, Leninskiy Ave., Moscow, 119334, Russia
zlotin@ioc.ac.ru

Vladimir A. Tartakovskiy –
Academician, Professor,
N.D. Zelinsky Institute
of Organic Chemistry, RAS
47, Leninskiy Ave., Moscow, 119334, Russia
tva@ioc.ac.ru

Abstract

Liquefied gases and supercritical fluids (carbon dioxide and hydrofluorocarbons) are found to be the promising solvents in processes of alcohols and amines nitration with nitrogen pentoxide or its mixtures with nitric acid. There are various alcohols and polyols (or such carbohydrate as cellulose in particular), *N*-acylamines, derivatives of urethane, oxalamide and urea (bis-urea) that react under suggested conditions and give corresponding *O*- and *N*-nitro products with high yields. For the first time, the primary *N*-nitramines of various structures have been obtained in hydrofluorocarbons (CHF₃ and CF₃CH₂F) media from available oxalamides and carbamates by the consequence of reactions of *N*-nitration followed by ammonolysis of formed *N*-nitrooxalamides (*N*-nitrocarbamates). The process is realized in a single reactor without isolation of any intermediates.

The developed nitrating systems eliminate the use of sulfuric-nitric acid mixtures, which require disposal, and significantly reduce the adverse impact of the nitration processes on the environment, i.e. are the green chemistry systems. Application of these systems considerably reduces the risk of uncontrollable side reactions, which could lead to explosions and fires. Moreover, the products isolation has become much easier (via decompression) than under conventional methods.

Keywords: nitration, nitrogen pentoxide, nitramines, nitrate esters, carbon dioxide, freons.

*The work was financially supported by RFBR (projects 09-03-12230, 11-03-12163 and 13-03-12223).

Images & Tables

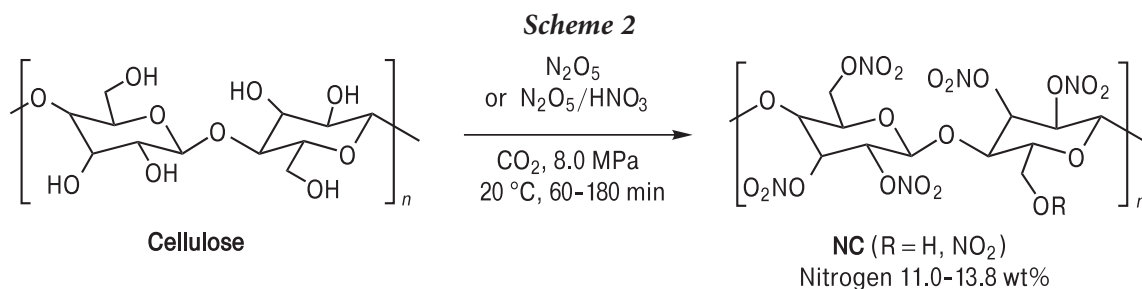
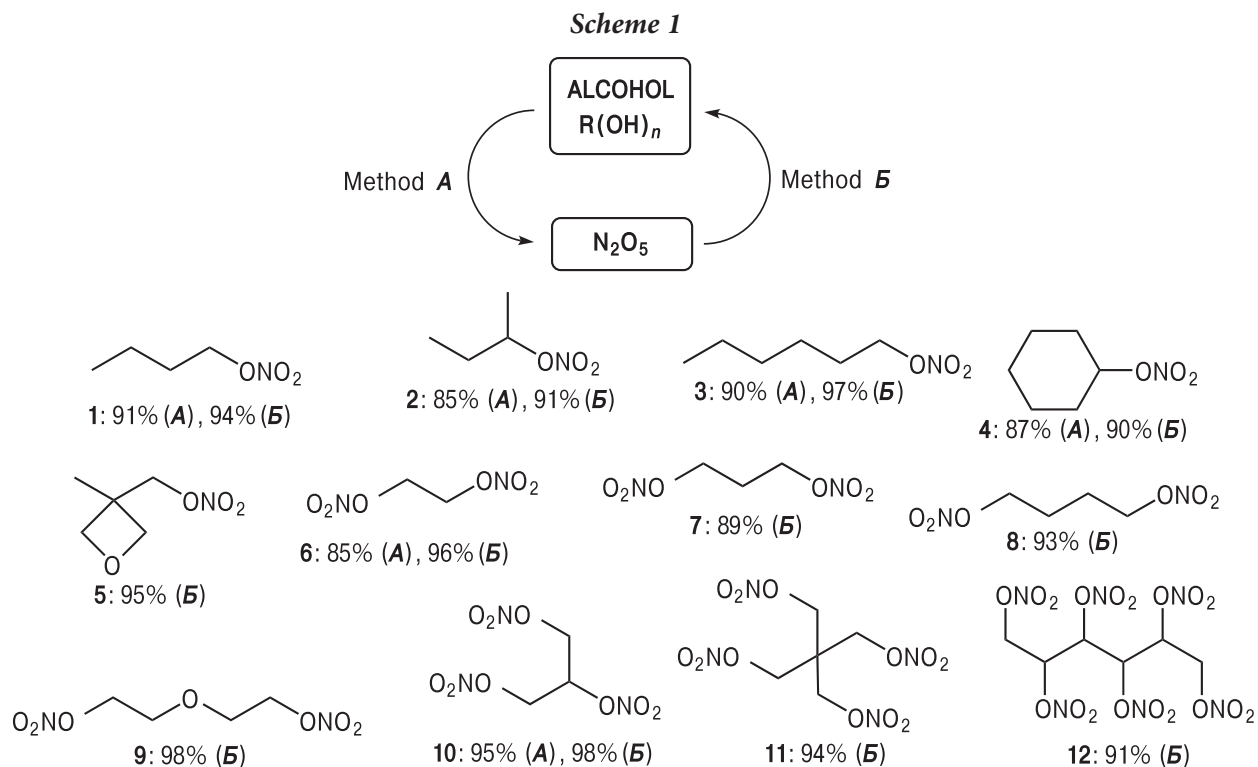
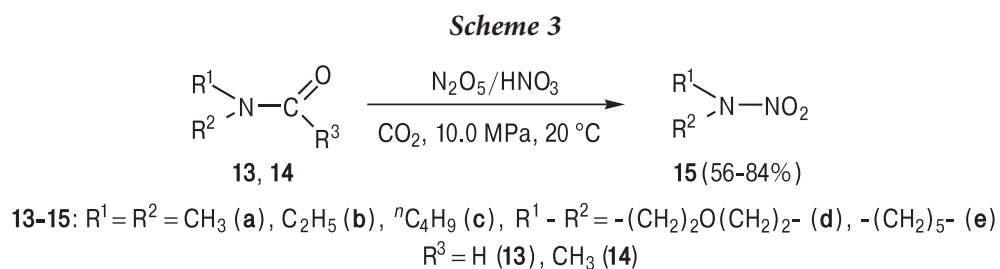
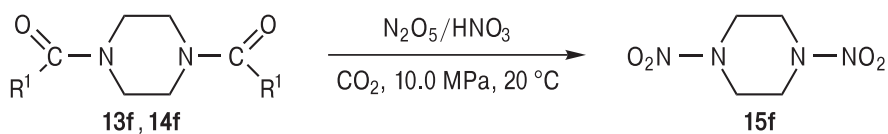


Table 1. The yields of nitrocellulose (N) under the nitration of alternative types of cellulose in the liquid CO_2 medium

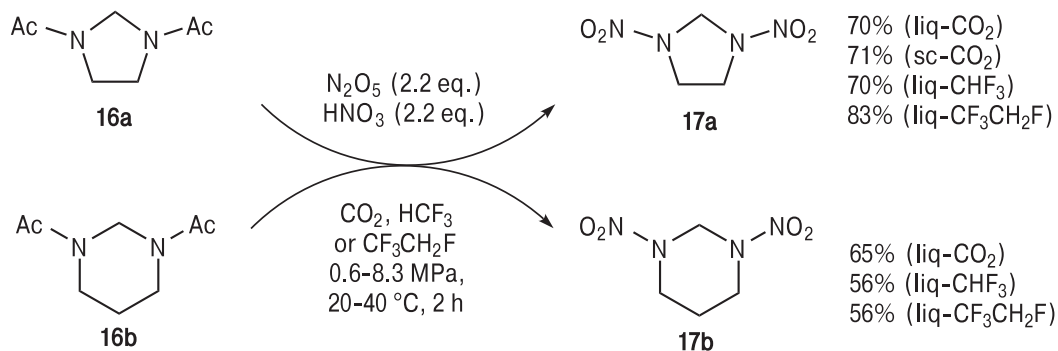
№ exp.	Cellulose type	N, wt%
1	Wood cellulose	12.6
2	Linen cellulose	13.0
3	Cannabis cellulose	13.4
4	Shredded paper	13.4
5	Cotton cellulose	13.4
6	Microcrystalline cellulose	13.7



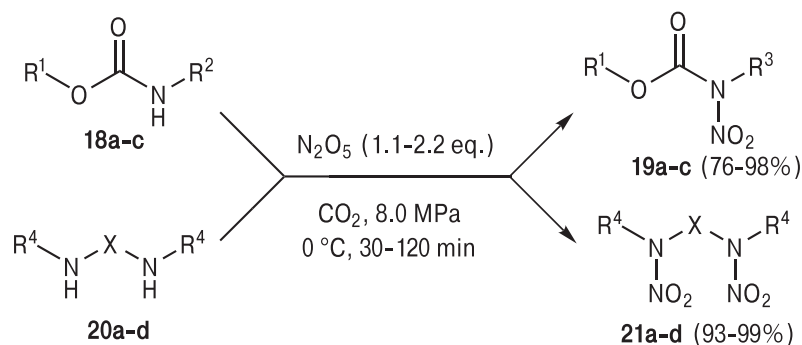
Scheme 4



Scheme 5



Scheme 6

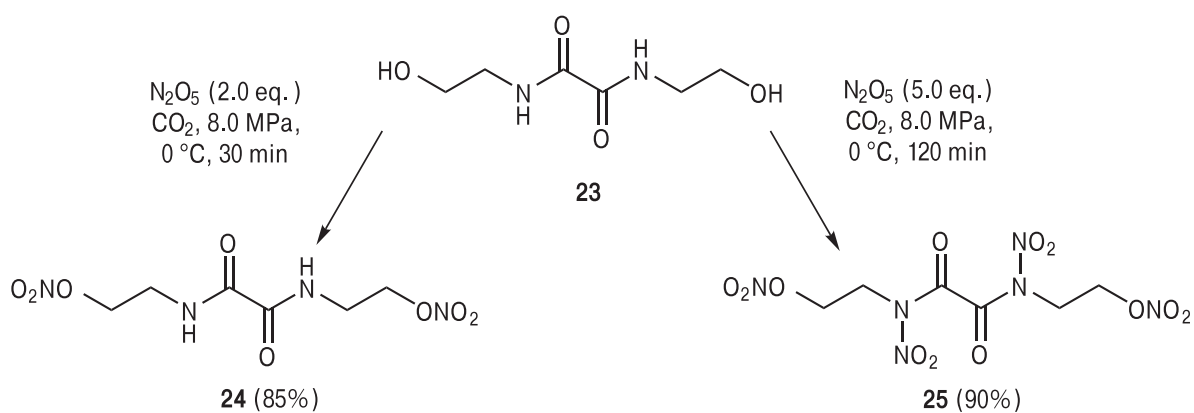


18: R¹ = R² = Et (**a**); R¹ - R² = -(CH₂)₂- (**b**); R¹ = Et, R² = -(CH₂)₂NHCO₂Et (**c**);

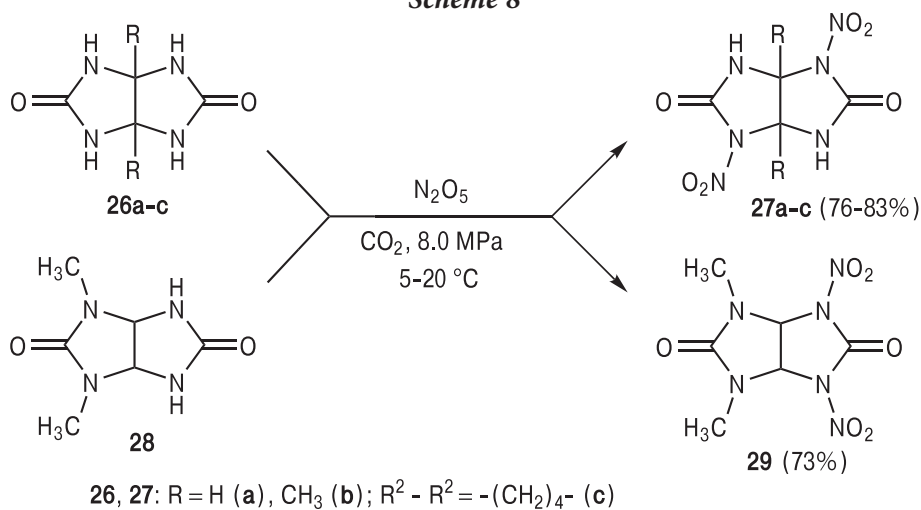
19: R¹ = R³ = Et (**a**); R¹ - R³ = -(CH₂)₂- (**b**); R¹ = Et, R³ = -(CH₂)₂N(NO₂)CO₂Et (**c**);

20, 21: R⁴ = Me (**a, c, d**); R¹ - R⁴ = -(CH₂)₂- (**b**); X = (**a, b**), (**c**), (**d**)

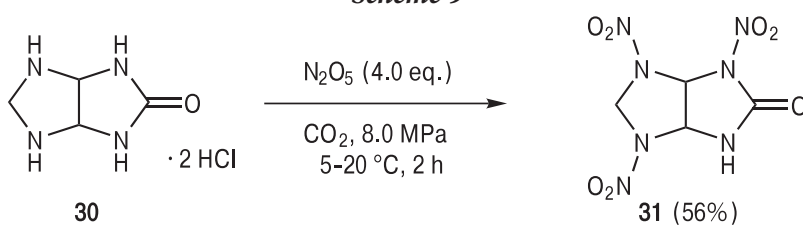
Scheme 7



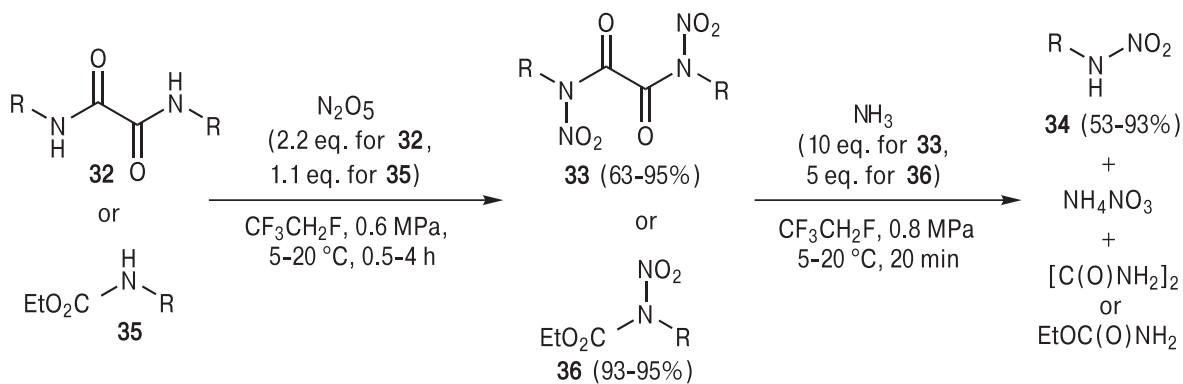
Scheme 8



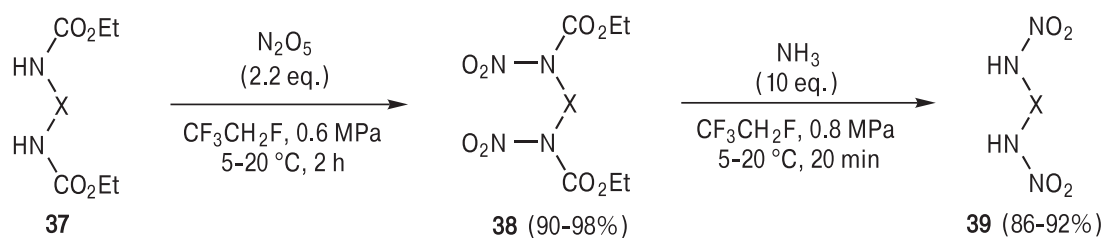
Scheme 9



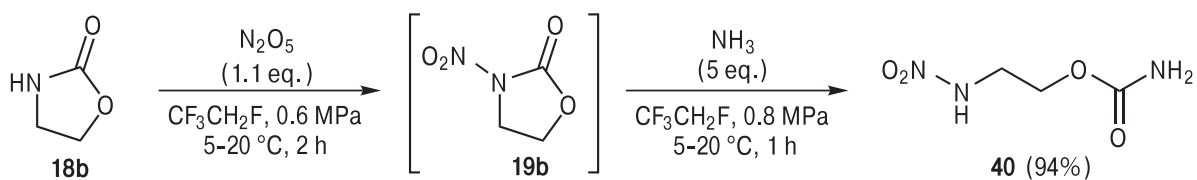
Scheme 10



Scheme 11



Scheme 12



References

- T. Urbanski**
Chemistry and Technology of Explosives, 4-Vols Ed., Vol. 1, UK, Oxford, Pergamon Press Ltd., 1964, 647 pp.
- E.Yu. Orlova**
Chemistry and Technology of High Explosives: Textbook for High Schools [Khimiya i tekhnologiya brizantnykh vzryvchatykh veshchestv: Uchebnik dlya vuzov], 3rd Ed., revised, USSR, Leningrad, Khimiya Publ., 1981, 312 pp. (in Russian).
- Energetic Condensed Systems: Brief Encyclopedic Dictionary [Energeticheskie kondensirovannye sistemy: Kratkiy entsiklopedicheskiy slovar]**, Ed. B.P. Zhukov, RF, Moscow, Yanus-K Publ., 2000, 596 pp. (in Russian).
- R. Mayer, J. Köhler, A. Homburg**
Explosives, 5th Completely Revised Edition, FRG, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002, 434 pp. (http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600515.fmatter_indsub/pdf).
- D. O'Meara, D.M. Shepherd**
J. Chem. Soc., 1955, 4232. DOI: 10.1039/JR9550004232.
- H.H. Licht, H. Ritter**
Propell. Explos. Pyrotech., 1985, 10(5), 147. DOI: 10.1002/prep.19850100505.
- W.E. Bachmann, W.J. Horton, E.L. Jenner, N.W. MacNaughton, C.E. Maxwell III**
J. Am. Chem. Soc., 1950, 72(7), 3132. DOI: 10.1021/ja01163a090.
- J.P. Agrawal, R.N. Surve, Mehilal, S.H. Sonawane**
J. Hazard. Mater., 2000, 77(1-3), 11. DOI: 10.1016/S0304-3894(00)00235-1.
- G.A. Olah, R. Malhotra, S.C. Narang**
Nitration: Methods and Mechanisms, FRG, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH, 1989, 342 pp.
- R.L. Willer**
J. Org. Chem., 1984, 49(26), 5150. DOI: 10.1021/jo00200a027.
- J.H. Robson, J. Reinhart**
J. Am. Chem. Soc., 1955, 77(9), 2453. DOI: 10.1021/ja01614a028.
- J.H. Robson**
J. Am. Chem. Soc., 1955, 77(1), 107. DOI: 10.1021/ja01606a034.
- G.E. Dunn, J.C. MacKenzie, J.W. Suggitt, G.F. Wright, W.J. Chute, G.S. Myers, G.N.R. Smart**
Can. J. Res., 1948, 26b(1), 114. DOI: 10.1139/cjr48b-013.
- Yu.V. Guk, M.A. Ilyushin, E.L. Golod, B.V. Gidaspov**
Russ. Chem. Rev., 1983, 52(3), 284. DOI: 10.1070/RC1983v052n03ABEH002812.
- S.A. Andreev, B.A. Lebedev, I.V. Tselinsky, I.N. Shorokh**
Russ. J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.) [Zhurnal organicheskoi khimii], 1980, 16, 1179.
- M. Vedachalam, V.T. Ramakrishnan, J.H. Boyer, I.J. Dagley, K.A. Nelson, H.G. Adolph, R. Gilardi, C. George, J.L. Flippen-Anderson**
J. Org. Chem., 1991, 56(10), 3413. DOI: 10.1021/jo00010a043.
- R.G. Gafurov, B.S. Fedorov, L.T. Eremenko**
Russ. Chem. Bull., 1979, 28(10), 2111. DOI: 10.1007/BF00947562.
- W.D. Emmons, J.P. Freeman**
J. Am. Chem. Soc., 1955, 77(16), 4387. DOI: 10.1021/ja01621a059.
- J.P. Agrawal, R.D. Hodgson**
Organic Chemistry of Explosives, UK, Chichester, John Wiley & Sons Ltd., 2007, 414 pp.
- Nitration: Recent Laboratory and Industrial Developments: ACS Symposium Series, №623, (Devel. Symp. 209th Nat. Meet. ACS, CA, Anaheim, 2-7 April, 1995)**, Eds L.F. Albright, R.V.C. Carr, R.J. Schmitt, USA, DC, Washington, ACS Publ., 1996, 281 pp. DOI: 10.1021/bk-1996-0623.
- R.L. Willer, D.W. Moore**
J. Org. Chem., 1985, 50(25), 5123. DOI: 10.1021/jo00225a029.
- W.E. Elias, L.D. Hayward**
Tappi J., 1958, 41, 246.
- P. Golding, R.W. Millar, N.C. Paul, D.H. Richards**
Tetrahedron Lett., 1988, 29(22), 2735. DOI: 10.1016/0040-4039(88)85273-0.
- P. Golding, R.W. Millar, N.C. Paul, D.H. Richards**
Tetrahedron, 1993, 49(32), 7051. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)87979-5.
- G.W. Naufflett, R.E. Farncomb**
Pat. US6177033 B1, 2001.
- S.G. Zlotin, I.V. Kuchurov**
Pat. RF, 2378251, 2010 (in Russian).
- M.N. Zharkov, I.V. Kuchurov, I.V. Fomenkov, S.G. Zlotin**
Appl. Pat. RF., 2016112859, prior. 05.04.2016 (in Russian).
- M.N. Zharkov, I.V. Kuchurov, I.V. Fomenkov, S.G. Zlotin**
Appl. Pat. RF., 2016112861, prior. 05.04.2016 (in Russian).
- R. Span, W. Wagner**
J. Phys. Chem. Ref. Data, 1996, 25(6), 1509. DOI: 10.1063/1.555991.
- V.A. Rabinovich, Z.Ya. Khavin**
Brief Chemical Handbook [Kratkiy khimicheskii spravochnik], 3rd Ed., revised, RF, Leningrad, Khimiya Publ., 1991, 432 pp. (in Russian).
- S.C. Fagan, A.A. Rahill, G. Balakrishnan, J.R. Ewing, C.A. Branch, G.G. Brown**
J. Toxicol. Envir. Health, 1995, 45(2), 221. DOI: 10.1080/15287399509531990.
- I.V. Kuchurov, I.V. Fomenkov, S.G. Zlotin, V.A. Tartakovskiy**
Mendeleev Commun., 2012, 22(2), 67. DOI: 10.1016/j.mencom.2012.03.004.
- A.A. Guskov, I.V. Kuchurov, S.G. Zlotin**
Russ. J. Phys. Chem. B, 2015, 9(8), 1130. DOI: 10.1134/S1990793115080059.
- I.V. Kuchurov, I.V. Fomenkov, S.G. Zlotin**
Russ. Chem. Bull., 2010, 59(11), 2147. DOI: 10.1007/s11172-010-0371-1.
- J.H. Robson, J. Reinhart**
J. Am. Chem. Soc., 1955, 77(9), 2453. DOI: 10.1021/ja01614a028.
- Thermophysical Properties of Fluid Systems (NIST Standard Reference Data)** (<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>).
- I.V. Kuchurov, I.V. Fomenkov, S.G. Zlotin, V.A. Tartakovskiy**
Mendeleev Commun., 2013, 23(2), 81. DOI: 10.1016/j.mencom.2013.03.008.
- G.W. Naufflett**
Pat., US4513148 A, 1985.
- M.S. Chang, R.S. Orndoff**
Pat., US4476322 A, 1984.
- R.S. Stuart, G.F. Wright**
Can. J. Res., 1948, 26b(4), 401. DOI: 10.1139/cjr48b-040.
- M.N. Zharkov, I.V. Kuchurov, I.V. Fomenkov, S.G. Zlotin, V.A. Tartakovskiy**
Mendeleev Commun., 2015, 25(1), 15. DOI: 10.1016/j.mencom.2015.01.004.
- Y.-H. Joo, J.M. Shreeve**
Chem. Commun., 2010, 46(1), 142. DOI: 10.1039/B916909A.
- G.F. Wright, G.N.R. Smart**
Can. J. Res., 1948, 26b(3), 284. DOI: 10.1139/cjr48b-028.
- L.J. Winters, D.B. Learn, S.C. Desai**
JOC, 1965, 30(7), 2471. DOI: 10.1021/jo01018a515.
- W.D. Emmons, J.P. Freeman**
J. Am. Chem. Soc., 1955, 77(22), 6062. DOI: 10.1021/ja01627a083.
- V.A. Tartakovskiy, A.S. Ermakov, N.V. Sigay, O.N. Varfolomeeva**
Pat. RF, 2169140, 2001 (in Russian).
- C.B. Aakeröy, T.K. Wijethunga, J. Desper**
Chem. Eur. J., 2015, 21(31), 11029. DOI: 10.1002/chem.201501721.
- J.D. Martin, E.O. Hosey, S.K. Dawley**
Pat., US20120111460 A1, 2012.

Оптические технологии в исследованиях сверхкритических флюидных многофазных систем*

Д.А. Зимняков, В.Н. Баграташвили

В статье рассмотрено современное состояние оптической диагностики гетерогенных микроструктурированных систем, содержащих сверхкритические флюидные компоненты. Обсуждаются различные подходы к анализу характеристик пористых материалов и других структурно-неоднородных сред с применением флюидов в качестве насыщающих агентов с перестраиваемыми параметрами.

Ключевые слова: сверхкритические флюиды, пористые среды, рассеяние света, спекл-коррелометрия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 11-02-12112, 13-02-12092 и 16-02-00458).

Введение

Сверхкритические (СК) среды обладают рядом особых свойств и представляют интерес не только с точки зрения развития фундаментальных представлений о структуре и динамике вещества при температурах и давлениях, превышающих критические величины. Такие особенности сверхкритического состояния, как отсутствие поверхностного натяжения и малая вязкость при высокой плотности и возможности управления параметрами, делают сверхкритические флюиды (СКФ) перспективными технологическими средами для ряда приложений [1–5]. В настоящее время СКФ-технологические процессы экстрагирования, импрегнации и модификации материалов широко применяются. Однако сложилась парадоксальная ситуация, обусловленная отставанием в развитии методов диагностики СКФ-систем по сравнению с развитием сверхкритических флюидных технологий.

Значительный интерес представляют акустические и оптические методы зондирования пространственно-неоднородных СКФ-систем в активной зоне сверхкритического реактора с высокими значениями температуры и давления. Применение акустических методов ограничивается сложным характером взаимодействия звука с подобными системами, затрудняющим интерпретацию их акустического отклика. Оптические методы диагностики достаточно чувствительны к структурным изменениям зондируемой среды на масштабах, меньших длины волны зондирующего излучения. С использованием оптического излучения может быть реализована многопараметрическая диагностика

(одновременное определение структурных и физических характеристик дисперсных СКФ-систем). Определение нескольких параметров достигается применением различных подходов к формированию, регистрации и обработке оптического сигнала (например комбинацией спектрального и поляриметрического подходов).

Несмотря на возможности оптических методов диагностики СКФ-систем практика их применения до настоящего времени ограничивалась ИК-спектроскопией, спектроскопией когерентного антистоксово рассеяния света (КАРС) [6, 7] и волоконно-оптической рефрактометрией [8]. Применение КАРС-спектроскопии позволяет выявить особенности взаимодействия СКФ с твердой фазой в условиях пространственного ограничения взаимодействия (сдвиг критической точки и сосуществование жидкой, газообразной и сверхкритической компонент в нанопорах вблизи критической точки). Однако метод требует применения специфических условий (использование прозрачных нанопористых сред). Для анализа насыщенных неоднородных



ЗИМНЯКОВ
Дмитрий Александрович
профессор,
Саратовский государственный
технический университет
им. Ю.А. Гагарина



БАГРАТАШВИЛИ
Виктор Николаевич
профессор,
ФНИЦ «Кристаллография
и фотоника» РАН

СКФ-сред в режиме многократного рассеяния зондирующего излучения КАРС-спектроскопия неприменима. Волоконно-оптическая рефрактометрия основана на измерении коэффициента отражения света от торца световода, погруженного в среду, и используется для денситометрии субкритических жидкостей и СКФ.

Перспективными являются оптические методы, основанные на анализе диффузного пропускания или временных корреляций флуктуаций интенсивности многократно рассеянного лазерного излучения. Высокая чувствительность коррелометрических методов исследования к структурным изменениям зондируемого объекта достигается вследствие эффекта стохастической фазовой модуляции лазерного света в последовательностях актов рассеяния на движущихся структурных элементах среды.

В работе обсуждаются результаты развития оптических диффузионных методов диагностики систем пористая среда–субкритическая жидкость/СКФ в рамках проектов, поддержанных Российским фондом фундаментальных исследований. Применение этих методов позволило установить особенности взаимодействия флюидов с пористыми матрицами вблизи критической точки: отличия в динамике капиллярной конденсации жидкой фазы от сценария, предписываемого моделью Кельвина, и особенности вязкоупругой релаксации насыщенных флюидом деформируемых пористых матриц. Кроме того, рассмотрен метод управления оптическими параметрами дисперсных СКФ-систем с использованием флюида как иммерсионного агента с управляемым показателем преломления.

Физические основы оптического диффузионного зондирования дисперсных СКФ-систем

Методы оптического диффузионного зондирования дисперсных СКФ-систем основаны на принци-

пах теории переноса излучения (ТПИ) и аналитической теории многократного рассеяния [9]. В рамках ТПИ распространение излучения в случайно-неоднородных средах описывается набором оптических транспортных параметров: коэффициентом рассеяния μ_s , коэффициентом поглощения μ_a , транспортным коэффициентом рассеяния μ'_s и параметром анизотропии рассеяния g , характеризуемым средним косинусом угла рассеяния в одночастичных взаимодействиях излучения со средой. В слабо поглощающих средах ($\mu_a \approx 0$) μ_s и μ'_s связаны между собой как $\mu'_s = \mu_s(1 - g)$. Для описания переноса излучения также вводятся характерные масштабы взаимодействия излучения со средой: длина рассеяния l – среднее расстояние, на которое световая волна распространяется между двумя актами рассеяния, и транспортная длина l^* – масштаб преобразования направленной составляющей излучения в диффузную. Для слабо поглощающих сред выполняются следующие соотношения:

$$l = \frac{1}{\mu_s}; \quad l^* = \frac{1}{\mu'_s} = \frac{l}{(1 - g)}. \quad (1)$$

В рамках диффузионного приближения ТПИ коэффициент оптического пропускания слоя среды может быть выражен через значения его толщины L и транспортной длины l^* следующим образом [10]:

$$T = \frac{l^*(1 + z_{01})}{L + l^*(z_{01} + z_{02})}, \quad (2)$$

где z_{01} , z_{02} – коэффициенты, определяемые отражательной способностью границ слоя.

Получаемые в рамках диффузионного приближения выражения адекватно описывают пропускание и отражение случайно-неоднородных сред в случае слабого поглощения и сильного рассеяния ($l^* \ll L$). В переходной области между диффузионным режимом и режимом однократного рассеяния применяется метод Монте-Карло моделирования переноса излучения.

При зондировании лазерным излучением нестационарных сред проявляется эффект динамической спекл-модуляции, заключающийся во временной декорреляции напряженности и интенсивности рассеянного света и характеризуемый соответствующими корреляционными функциями:

$$G_1(\tau) = \langle E(t + \tau)E^*(t) \rangle; \quad G_2(\tau) = \langle I(t + \tau)I(t) \rangle. \quad (3)$$

Здесь $G_1(\tau)$ – временная автокорреляционная функция напряженности электрического поля световой волны $E(t)$ в точке наблюдения, символ * соответствует операции комплексного сопряжения, $G_2(\tau)$ – автокорреляционная функция интенсивности $I(t)$

световой волны в точке наблюдения, τ – интервал времени между последовательными моментами наблюдения светового поля, символ $\langle \rangle$ соответствует усреднению по ансамблю реализаций светового поля.

Для рассеянного светового поля существует взаимосвязь между нормированными корреляционными функциями

$$g_1(\tau) = \frac{G_1(\tau)}{\langle I \rangle} \quad \text{и} \quad g_2(\tau) = \frac{G_2(\tau)}{\langle I \rangle^2},$$

описываемая соотношением Зигерта [11]:

$$g_2(\tau) = 1 + \beta |g_1(\tau)|^2, \quad 0 \leq \beta \leq 1, \quad (4)$$

где параметр β определяется условиями детектирования.

Анализ процесса модуляции лазерного излучения нестационарными средами [12, 13] позволяет получить следующее выражение:

$$|g_1(\tau)| = \int_0^\infty \exp\{-f(\tau, k)s\} \rho(s) ds, \quad (5)$$

где $f(\tau, k)$ – функция, определяемая типом динамики среды, k – волновое число излучения, s – случайное значение длины пути распространения парциальной составляющей рассеянного поля в среде, $\rho(s)$ – функция плотности вероятности значений путей распространения излучения в среде.

Функция $\rho(s)$ является универсальным объектом для описания переноса излучения в случайно-неоднородных средах, позволяющим анализировать различные характеристики рассеянного света.

Выражения (4) и (5) являются основой для решения обратной задачи определения динамических характеристик среды по коррелометрическим данным. В настоящее время оптическая коррелометрия в режиме одноточечного детектирования рассеянного света заменяется более продвинутыми подходами с использованием многоэлементных приемников (ПЗС- и КМОП-матриц). Эти подходы (многоспекловая диффузионно-волновая спектроскопия, спекл-коррелометрия полного поля) позволяют существенно уменьшить время анализа и получить робастные оценки измеряемых параметров. При анализе особенностей взаимодействия суб- и сверхкритических сред пористыми матрицами вблизи критической точки нами применялся метод спекл-коррелометрии полного поля.

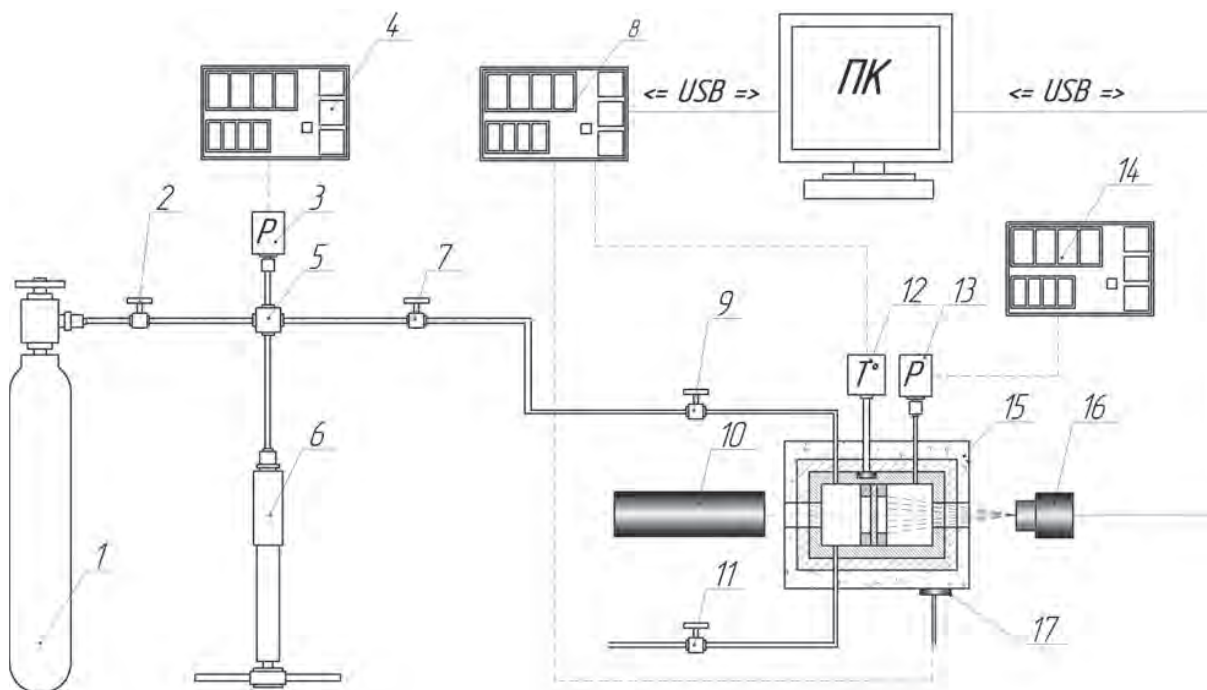


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – баллон с диоксидом углерода; 2, 7 – вентили высокого давления; 3, 13 – датчики давления; 4 – индикатор давления в магистрали высокого давления; 5 – четверник; 6 – ручной насос высокого давления; 8 – индикатор-регулятор температуры оптической кюветы высокого давления; 9 – вентиль высокого давления впускной; 10 – лазер; 11 – вентиль высокого давления выпускной; 12 – датчик температуры кюветы; 14 – индикатор давления в кювете; 15 – оптическая кювета высокого давления; 16 – КМОП-камера; 17 – нагреватель кюветы.

Методика эксперимента

В экспериментах исследовали характеристики лазерного излучения (нормированная интенсивность малоуглового рассеяния, время корреляции флуктуаций интенсивности, время релаксации динамического рассеяния при переходе зондируемых образцов между равновесными термодинамическими состояниями), рассеянного вперед слоями пористых материалов, находящихся в суб- или сверхкритическом CO₂.

Схема установки представлена на рисунке 1. Образцы располагали в кювете 15 из нержавеющей стали с сапфировыми окнами перпендикулярно пучку излучения He-Не-лазера 10. Заполнение кюветы CO₂ проводили через магистраль высокого давления с элементами 2, 5, 7, 9; давление устанавливали с помощью плунжерного насоса 6. Термостабилизацию кюветы осуществляли с использованием нагревателя 17 и датчика температуры 12. Система стабилизации обеспечивала среднеквадратичное значение флуктуаций температуры не более 0.01 К в рабочем диапазоне (293–307 К). В экспериментах регистрировали излучение, рассеянное вперед зондируемыми слоями при различных значениях давления в кювете. Давление изменяли в пределах от атмосферного до 10 МПа.

Регистрацию рассеянного лазерного света осуществляли КМОП-камерой 16. В качестве исследуемых образцов были выбраны слои фильтровальной бумаги типа Ф и политетрафторэтиленовые (ПТФЭ) ленты с выраженной волокнистой структурой толщиной 100 мкм.

Оптический диффузионный анализ особенностей капиллярной конденсации в пористых слоях вблизи критической точки [14, 15]

В данном случае исследовали зависимости нормированного значения интенсивности рассеянного вперед излучения от давления в кю-

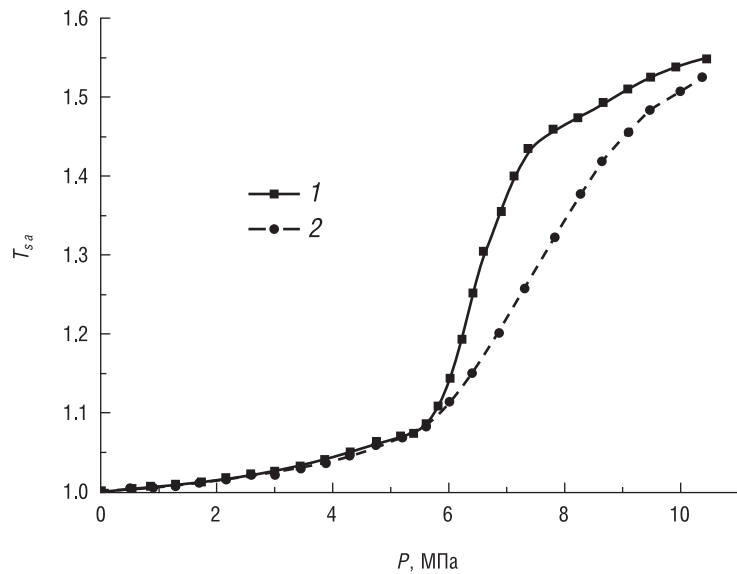


Рис. 2. Экспериментальные зависимости коэффициента малоуглового диффузного пропускания пористых слоев от давления насыщающего агента (диоксид углерода) для слоя фильтровальной бумаги толщиной 100 мкм в качестве образца: субкритический диоксид углерода при T = 301.16 K (28 °C) (1) и 306.16 K (33 °C) (2).

вете при фиксированной температуре в интервале от 28 до 33 °C. Критическая температура для CO₂ равна 30.9782 °C [16].

На рисунке 2 представлены типичные изотермические зависимости малоугловой составляющей диффузного пропускания

$$T_{sa}(P)_{\bar{i} = \text{const}} = \frac{I(P)_{\bar{i} = \text{const}}}{I(P_0)_{\bar{i} = \text{const}}}$$

от давления в кювете P (P₀ – атмосферное давление). Поведение зависимостей T_{sa}(P) _{\bar{i} = const} при возрастании давления можно интерпретировать как проявление иммерсионного эффекта, обусловленного возрастанием показателя преломления n_{sat} CO₂ при увеличении плотности. Слои бумаги, представляющие собой неупорядоченную пористую среду на основе волокон целлюлозы, характеризуются многократным рассеянием зондирующего излучения. Используя аналитическую модель для диффузного пропускания слоя (2) и проводя преобразования [15], можно получить:

$$\left(\frac{\partial T_{sa}}{\partial P} \right)_{\bar{i} = \text{const}} = \left\{ \left(\frac{\partial T_{sa}}{\partial n_{sat}} \right) \left(\frac{\partial n_{sat}}{\partial P} \right) \right\}_{\bar{i} = \text{const}} \quad (6)$$

Анализ зависимостей T_{sa}(P) _{\bar{i} = const} показывает, что максимальное значение $\left(\frac{\partial T_{sa}}{\partial P} \right)_{\bar{i} = \text{const}}$ достигается при значениях T_{sa}(P) _{\bar{i} = const}, находящихся в интер-

вале от 1.25 до 1.35. Это позволяет представить выражение (6) в виде

$$\left(\frac{\partial T_{sa}}{\partial P}\right)_{\max, \tilde{t} = \text{const}} \approx K \left(\frac{\partial n_{sat}}{\partial P}\right)_{\max, \tilde{t} = \text{const}},$$

где K – безразмерный множитель, зависящий от условий эксперимента.

Ниже критической температуры иммерсионный эффект достигается за счет заполнения части пор жидким диоксидом углерода. В оставшейся части пор большего размера остается CO_2 в газовой фазе (эффект капиллярной конденсации). Возрастание значения $T_{sa}(P)_{\tilde{t} = \text{const}}$ обусловлено возрастанием доли заполненных жидкой фазой пор с ростом давления.

Выделение жидкой фазы в мезопорах при изотермическом сжатии газовой фазы ниже давления насыщенного пара P_{sv} обусловлено явлениями молекулярной адсорбции и капиллярной конденсации [17]. Молекулярная адсорбция является доминирующим механизмом выделения жидкой фазы в микропорах с размерами менее 5 нм, в то время как капиллярная конденсация проявляется в мезопорах в определенном интервале давлений вблизи P_{sv} . В соответствии с моделью Кельвина в равновесном состоянии давление, при котором поры с радиусами $r < \tilde{r}$ заполнены жидкой фазой, равно:

$$P = P_{sv} \exp\left(-\frac{2\sigma V_m}{\tilde{r}RT_K}\right), \quad (7)$$

где T_K – термодинамическая температура, R – универсальная газовая постоянная, σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкой фазы, V_m – молярный объем жидкой фазы.

Из уравнения (7) следует, что при $P \rightarrow P_{sv}$ равновесие в системе смещается к заполнению всех пор жидкостью; при этом значение n_{sat} возрастает. Анализ зависимостей $T_{sa}(P)_{\tilde{t} = \text{const}}$ позволяет заключить, что влияние на оптические характеристики системы вблизи $P = P_{sv}$ оказывает капиллярная конденсация, поскольку молекулярная адсорбция должна приводить к плавному возрастанию объемной доли жидкости в матрице с ростом давления до P_{sv} , в то время как наблюдается достаточно резкий скачок пропускания системы вблизи P_{sv} .

Следует учитывать то обстоятельство, что модель Кельвина не позволяет описать особенности капиллярной конденсации (гистерезис в циклах адсорбция–десорбция и поведение в субнанометровой области размеров пор) [17, 18]. От этих недостатков свободна модель капиллярной кон-

денсации на основе представлений о масштабно-зависимых фазовых переходах [18]:

$$P = P_{sv} \exp\left(\frac{E_s \chi}{RT_K}\right). \quad (8)$$

Здесь $E_s \propto \sigma - T_K \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T_K}\right)$ – полная

поверхностная энергия границы раздела жидкость–газ, а χ – геометрический фактор, имеющий отрицательное значение и определяемый формой и средним размером пор. Давление существенно влияет на оптическое пропускание пористой матрицы ниже критической точки при значениях отношения давления в системе к давлению насыщенного

пара $\zeta = \frac{P}{P_{sv}}$, близких к единице.

Можно предположить, что процесс заполнения мезопор жидкой фазой с ростом давления происходит в интервале значений ζ :

$$1 - \frac{\tilde{E}(|\tilde{t} - \tilde{t}_c|)}{RT_K} \leq \zeta \leq 1, \quad (9)$$

где \tilde{E} можно трактовать как молярное значение энергии, контролирующей процесс капиллярной конденсации.

В модели Кельвина \tilde{E} определяется как $\frac{2\sigma V_m}{\tilde{r}}$, а при учете влияния

масштабного фактора на фазовый переход газ–жидкость (выражение (8)) – как $E_s \chi$. С другой стороны, в данном интервале значение n_{sat} изменяется от $n_{sat, GP}$ до $n_{sat, LP}$, где индексы GP и LP относятся к газовой и жидкой фазам соответственно. Таким образом, модельное значение

$\left(\frac{\partial n_{sat}}{\partial P}\right)_{\max}$ при заданной отстройке

температуры t от критической t_c $|\tilde{t} - \tilde{t}_c|$ можно оценить как:

$$\left(\frac{\partial n_{sat}}{\partial P}\right)_{\max} \approx \frac{n_{sat, LP} - n_{sat, GP}}{\left(\frac{\tilde{E}}{RT_K}\right)_{P_{sv}}}. \quad (10)$$

Выбор приемлемой модели для описания поведения \tilde{E} вблизи критической точки можно сделать на основе масштабных свойств зависи-

мости $\left(\frac{\partial T_{sa}}{\partial P}\right)_{\max}$ от параметра отстройки температуры от критического значения $\eta = \frac{|\tilde{t} - \tilde{t}_C|}{T_K}$. В узком

интервале температур вблизи критической точки зависимость $\left(\frac{\partial n_{sat}}{\partial P}\right)_{\max}$

от η контролируется поведением $\Delta n = n_{sat, LP} - n_{sat, GP}$ и \tilde{E} вблизи критической точки. При $\tilde{t} \rightarrow \tilde{t}_C$ обе величины стремятся к нулю; из теории критических явлений [19] известно, что для величин, обращающихся в ноль в критической точке, существуют степенные зависимости вида η^α , различающиеся значениями критического индекса α . Предполагая $\Delta n \propto \eta^{\alpha_1}$, $\tilde{E} \propto \eta^{\alpha_2}$, получим, что по-

ведение $\left(\frac{\partial n_{sat}}{\partial P}\right)_{\max}$ и $\left(\frac{\partial T_{sa}}{\partial P}\right)_{\max}$ также

можно аппроксимировать степенной зависимостью от η с индексом $\alpha_1 - \alpha_2$.

Анализ экспериментальных данных подтвердил предположение о степенном характере зависимостей скачка показателя преломления, коэффициента поверхностного натяжения и полной поверхностной энергии E_s от η и позволил оценить соответствующие значения критических индексов. Отметим слабую

зависимость $\frac{\left(\frac{\partial T_{sa}}{\partial P}\right)_{\max}}{K}$ от η (крити-

ческий индекс близок к нулю). Сопоставление значений $\alpha_1 - \alpha_2$ для модели Кельвина и модели (8) с величиной критического индекса для

$\frac{\left(\frac{\partial T_{sa}}{\partial P}\right)_{\max}}{K}$ позволило установить,

что процесс капиллярной конденса-

ции вблизи критической точки контролируется параметром $\sigma - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T_K}\right)T_K$, причем $-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T_K}\right)T_K \gg \sigma$.

Использование $-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T_K}\right)T_K$ вместо σ приводит к достаточно реалистичным оценкам размера пор (50–100 нм) из диффузионных оптических измерений. Отметим, что исследуемые образцы характеризуются несколькими уровнями иерархии организации структуры [20]. Распределения пор по размерам в подобных системах соответствуют широким интервалам возможных размеров, начиная от долей и единиц нанометров для открытых пустот между агрегатами макромолекул целлюлозы и заканчивая несколькими микрометрами. Структурированность волокон целлюлозы на микроскопическом уровне проявляется и в оптических свойствах структурно неупорядоченных систем на основе подобных волокон, выражаясь в малых значениях параметра анизотропии рассеяния.

Спекл-корреляционный анализ вязкоупругой релаксации систем «пористая матрица–околокритический флюид» [21, 22]

В экспериментах с использованием метода спекл-коррелометрии полного поля исследовали динамику вязкоупругой релаксации насыщенных околокритическим диоксидом углерода деформируемых пористых матриц в процессе изотермических переходов между равновесными термодинамическими состояниями. Метод спекл-коррелометрии характеризуется высокой чувствительностью к вариациям взаимных положений рассеивающих центров в зондируемом слое.

В качестве исследуемых образцов использовали слои фильтровальной бумаги и ПТФЭ. В ходе эксперимента осуществляли регистрацию видеопотока, несущего информацию о динамике рассеянного лазерного излучения при переходе системы «пористый слой–флюид» из одного равновесного состояния в другое в результате скачкообразного изменения давления. Эксперименты проводили в интервале значений термодинамической температуры от 298 до 306 К. Исходное значение давления было выбрано равным 7.7 МПа, величина изменения давления при его сбросе составляла 0.3 МПа. Для указанного интервала температур величина давления превышала давление насыщенного пара для субкритического диоксида углерода, и критическое давление $P_C \approx 7.3773$ МПа при температурах, выше критической точки.

Полученные видеоряды преобразовывали в последовательности растровых изображений дина-

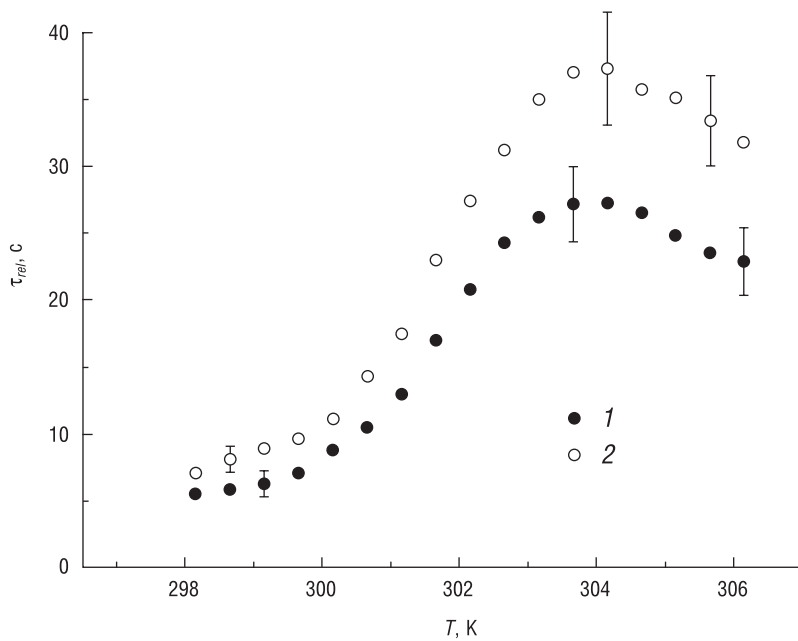


Рис. 3. Зависимости τ_{rel} от термодинамической температуры системы пористый слой-флюид для образцов фильтровальной бумаги (1) и ПТФЭ-ленты (2) толщиной 100 мкм. Доверительные интервалы на графиках соответствуют уровню значимости 0.9.

мических спекл-структур, по которым затем строили зависимости времени корреляции флуктуаций интенсивности и нормированной дисперсии флуктуационной составляющей интенсивности спеклов $\sum(t)$ от времени с момента сброса давления. Величина $\sum(t)$ характеризует мощность флуктуационной составляющей интенсивности рассеянного излучения и стремится к нулю в процессе перехода зондируемой системы к новому равновесному состоянию. Зависимости времени релаксации τ_{rel} , оцениваемого по спаду $\sum(t)$ до уровня $\frac{1}{e}$, от термодинамической температуры системы приведены на рисунке 3.

Ступенчатое изменение давления флюида инициирует следующие процессы, приводящие к изменению деформированного состояния погруженного пористого слоя:

- перенос флюида в слое при выравнивании значений плотности флюида внутри и вне слоя (гидродинамическая релаксация);

- вязкоупругая релаксация слоя из одного равновесного состояния, соответствующего начальным значениям термодинамических параметров флюида, в другое при конечных значениях параметров.

Эти процессы характеризуются существенно различающимися характерными временами τ_{hd} и τ_{ve} (индекс *hd* соответствует гидродинамической, а индекс *ve* - вязкоупругой релаксации); сопоставление этих значений с измеренным временем релаксации τ_{rel} позволяет идентифицировать процесс, контро-

лирующий наблюдаемую релаксационную динамику. Моделирование гидродинамической релаксации, контролируемой фильтрационным механизмом, позволило установить, что характерные значения τ_{hd} существенно меньше τ_{rel} . Соответственно, вязкоупругая релаксация является основным фактором, контролирующим динамическое рассеяние лазерного света.

Для анализа релаксации напряжений в насыщенных флюидом деформируемых пористых средах был применен подход [23], в соответствии с которым реакция системы пористая среда-насыщающий флюид на изменение давления флюида контролируется следующими параметрами: объемным модулем сжатия ненасыщенной матрицы K_p , объемным модулем сжатия K_s твердой фазы, формирующей матрицу, объемным модулем сжатия насыщающего флюида K_L , пористостью матрицы ϕ ,

коэффициентом Био $b = 1 - \frac{K_p}{K_s}$, параметром $\lambda = \frac{Mb}{(K_p + Mb^2)}$, модулем

Био M , определяемым как

$$\frac{1}{M} = \frac{\phi}{K_L} + \frac{(1-\phi)}{K_s}.$$

Согласно данным работы [24] разность деформаций образца в начальном ϵ_0 и конечном состоянии ϵ_∞ системы в результате сброса давления определяется следующим выражением:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty \propto P \left[\frac{(1-b\lambda)}{K_p} - \frac{1}{K_s} \right], \quad (11)$$

где P - конечное значение давления флюида в системе.

Вблизи критической точки выполняется условие $K_s \gg K_L, K_p$, что позволяет получить:

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon &\propto P \left[\frac{\phi}{\phi K_p + K_L} - \frac{1}{K_s} \right] \approx \\ &\approx P\phi \frac{1}{\phi K_p + K_L}. \end{aligned} \quad (12)$$

Скачок деформации образца при ступенчатом сбросе давления зависит от пористости матрицы и объемных модулей сжатия матрицы и флюида. Влияние температуры на $\Delta\epsilon$ обусловлено температурной зависимостью объемного модуля сжатия флюида. Вблизи критической точки K_L принимает минимальное значение, зависящее от давления флюида. Анализ зависимости поведения объемного модуля сжатия флюида от параметра $\beta = \frac{|T - T_{\min, K_L}|}{T_{\min, K_L}}$, где

T_{\min, K_L} – значение температуры, соответствующей минимальному значению модуля (значение T_{\min, K_L} стремится к T_C сверху при $\frac{P}{P_C} \rightarrow 1$

и возрастает при увеличении давления) показал, что при $\beta \geq 0.001$ модуль возрастает с увеличением β по степенному закону $K_L \propto \beta^\gamma$, причем значения индекса γ различаются для суб- и сверхкритической областей.

На рисунке 4 приведены полученные значения времени релаксации для образцов бумаги и ПТФЭ-лен- ты в зависимости от $\beta' = \frac{|T - T_{\max}|}{T_{\max}}$

(T_{\max} соответствует экспериментальной оценке температуры максимума времени релаксации, равной 304.2 К). Экспериментальные данные в области больших значений β допускают аппроксимацию $\tau_{rel} \propto \beta'^{-\gamma'}$ со значениями γ' , удовлетворительно согласующимися с теоретическими результатами. При больших отклонениях температуры от T_{\min, K_L} время релаксации убывает обратно пропорционально K_L . Схожее поведение должно наблюдаться для $\Delta\epsilon$ в области больших β , когда $K_L \gg \phi K_p$. При малых β насыщение τ_{rel} объясняется сопоставимостью величин $K_L(\beta)$ и ϕK_p и насыщением значений K_L при $\beta \rightarrow 0$. Отметим асимметрию зависимостей $\tau_{rel}(T)$, заключающуюся в различии

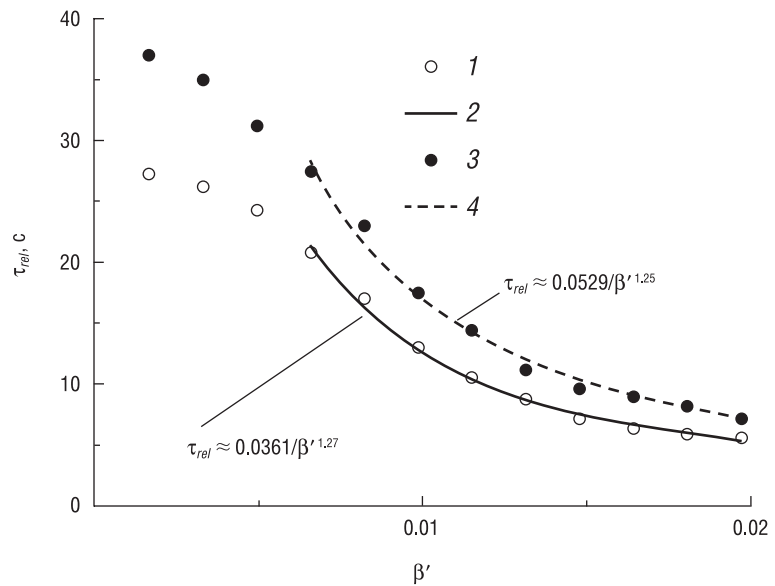


Рис. 4. «Субкритические» ветви зависимостей полученных в эксперименте значений τ_{rel} для образцов бумаги (1) и ПТФЭ (3) от параметра β' и их аппроксимация степенными функциями (2, 4), соответствующими поведению $K_L(\beta)$ при больших значениях β .

скоростей убывания по мере увеличения отклонения температуры от T_{\max} для суб- и сверхкритической областей. Подобное поведение согласуется с различными тенденциями поведения K_L при $T < T_C$ и $T > T_C$.

Управление оптическими параметрами системы «пористая среда–сверхкритический флюид» [25, 26]

На основе применения в качестве иммерсионного агента сверхкритического флюида предложен подход к оптическому иммерсированию дисперсных систем. При этом контролируемые изменения показателя преломления иммерсионной среды осуществляются путем изменения плотности флюида при изотермическом изменении давления. Использование СКФ позволяет решить проблему доставки агента в пористую среду и его равномерного распределения по зондируемому объему благодаря его малой вязкости и отсутствию поверхностных явлений на межфазных границах. Отметим, что взаимосвязь плотности ρ и показателя преломления насыщающего флюида для CO_2 как в докритическом, так и в сверхкритическом состоянии может быть описана соотношением, являющимся следствием формулы Клаузиуса–Моссотти [8]:

$$n_{sat} \approx \sqrt{\frac{1 + 2A\rho}{1 - A\rho}} \quad (13)$$

при $A \approx (1.42 \pm 0.012) \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$.

Для заданных температуры и давления T и P с использованием калькулятора термодинамических параметров [16] может быть определено зна-

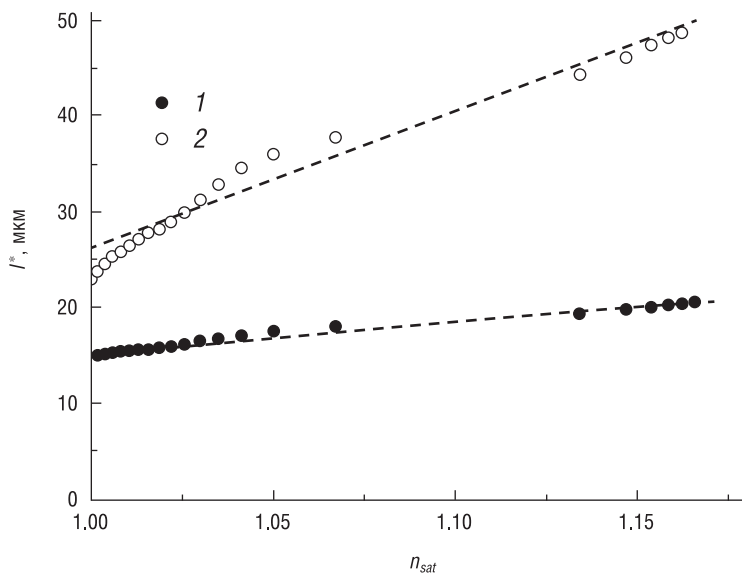


Рис. 5. Зависимости $l^*(n_{sat})$, восстановленные по экспериментальным данным о малоугловом диффузном пропускании слоев бумаги (1) и ПТФЭ-ленты (2) при различных значениях давления насыщающего сверхкритического диоксида углерода ($T = 306.16$ К).

чение плотности флюида ρ , по которому с помощью формулы (13) может быть определен его показатель преломления $n_{sat}(P, T)$.

По экспериментальным изотермическим зависимостям оптического пропускания от давления и вычисленным по формуле (13) величинам $n_{sat}\{\rho(P)\}_{T=\text{const}}$ с использованием инверсного метода Монте-Карло были получены значения транспортной длины l^* исследуемых образцов при различных P (и, соответственно, n_{sat}). При моделировании использовали алгоритм Монте-Карло, аналогичный описанному в работе [21].

На рисунке 5 приведены зависимости l^* как параметра, контролирующего диффузионный перенос излучения в слабо поглощающей случайно-неоднородной среде, от показателя преломления сверхкритического CO_2 для исследованных образцов. При $n_{sat} \rightarrow 1$ значения l^* для образцов бумаги и ПТФЭ-ленты хорошо согласуются с величинами, полученными на основе независимых данных о коэффициентах диффузного пропускания и отражения. Линейные аппроксимации зависимостей $l^*(n_{sat})$ использованы для характеристики тенденций в поведении l^* с ростом n_{sat} ; для образцов бумаги величина

$$\frac{\Delta l^*}{\Delta n_{sat}} \approx 31.6 \text{ мкм}$$

в интервале $1.0 < n_f < 1.17$

существенно меньше аналогичного значения для ПТФЭ-ленты (~ 143 мкм). Данный эффект обусловлен меньшими значениями показателя преломления структурных элементов (ПТФЭ-волокон) по сравнению с волокнами целлюлозы ($\sim 1.31 \div 1.38$ по различным данным для ПТФЭ и $\sim 1.49 \div 1.55$ для целлюлозы). Проведенный с помощью онлайн-

калькулятора [27] количественный анализ показал, что при используемых вариациях n_{sat} для частиц с показателем преломления, равным $1.49 \div 1.55$, фактор эффективности рассеяния изменяется не более чем в $1.4 \div 1.8$ раза. В то же время для частиц с показателем преломления $1.31 \div 1.38$ изменение фактора эффективности рассеяния существенно больше и превышает 3.0 и более раз, что хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными.

Заключение

Примеры анализа особенностей взаимодействия околокритических флюидов с пористыми средами с использованием оптических диффузионных методов иллюстрируют их высокий диагностический потенциал в применении к СКФ-технологиям. Анализ зависимостей оптического пропускания систем пористый слой–субкритическая жидкость от давления позволил выявить особенности фазового перехода в пространственно ограниченных системах вблизи критической точки и установить, что процесс капиллярной конденсации насыщающей среды контролируется значением эффективной поверхностной энергии границы раздела жидкость–газ

$$-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T_K}\right)_{T_K}$$

Подобный подход может быть положен в основу новой методики анализа структурных характеристик пористых систем.

Спекл-коррелометрический анализ релаксационных процессов в пористых слоях, насыщенных околокритической жидкостью или СКФ, позволил установить, что влияние температуры системы вблизи критической точки на динамику релаксации обусловлено значительными изменениями объемного модуля сжатия флюида. Этот результат представляется значимым для развития новых подходов к анализу свойств пористых систем.

Images & Tables

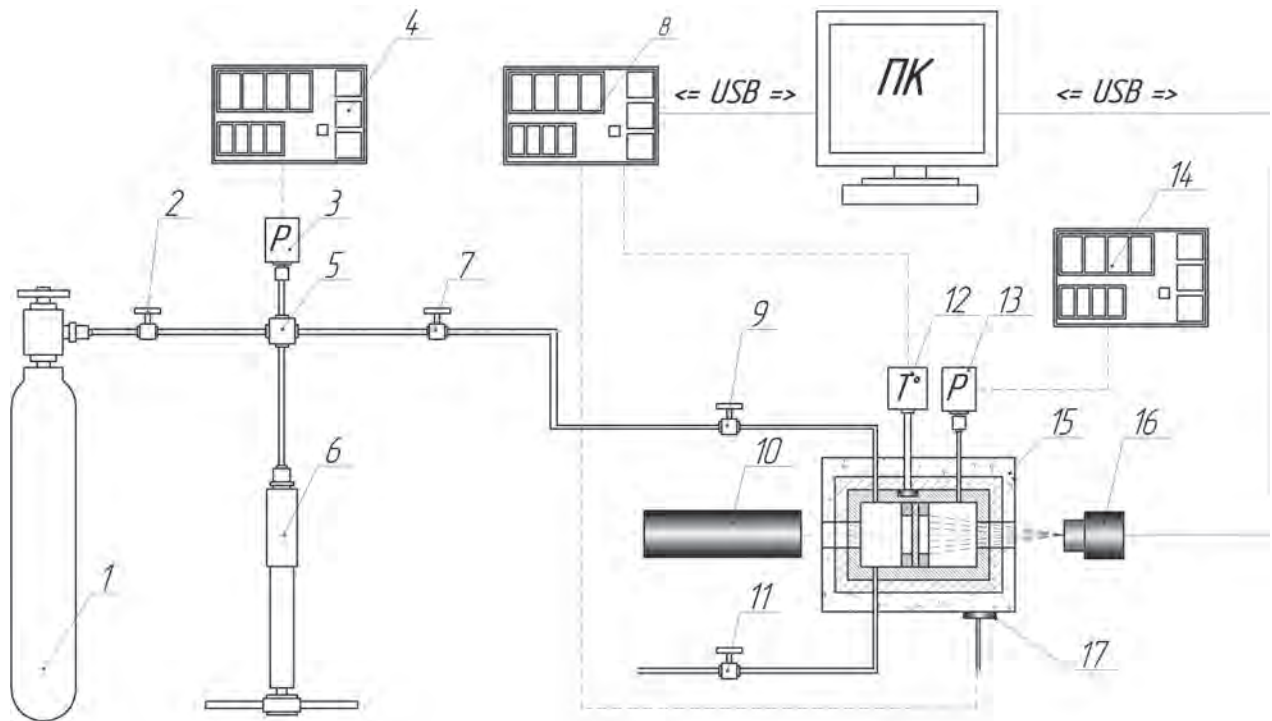


Fig. 1. The scheme of experimental setup: 1 – gas cylinder with carbon dioxide; 2, 7 – high pressure valves; 3, 13 – pressure transducer; 4 – pressure sensor in the high pressure pipeline; 5 – X-tube-adaptor; 6 – high-pressure hand pump; 8 – indicator-controller of the temperature in the high-pressure optical cell; 9 – high-pressure inlet valve; 10 – laser; 11 – high-pressure outflow valve; 12 – cell temperature sensor; 14 – cell pressure transducer; 15 – high-pressure optical cell; 16 – CMOS sensor; 17 – cell heater.

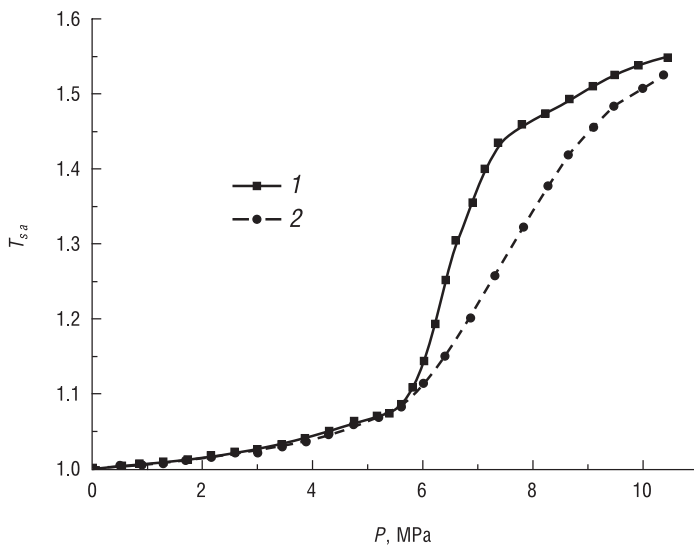


Fig. 2. The experimental dependence of coefficient of small-angle diffuse transmittance in the porous layers on the pressure of the saturating agent (carbon dioxide). The sample is the 100- μm -thick sheet of filter paper; sub-critical carbon dioxide at 301.16 K (28°C) (1) and 306.16 K (33°C) (2).

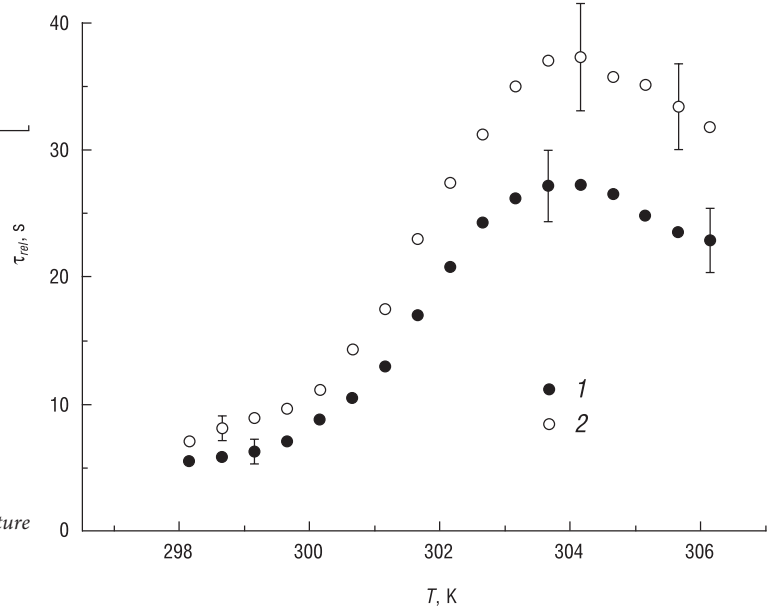


Fig. 3. The τ_{rel} value in dependence on the thermodynamic temperature of the system “porous layer–fluid” for samples of filter paper (1) and PTFE tape (2) 100 μm thick. Confidence intervals in the graphs correspond to the significance level of 0.9.

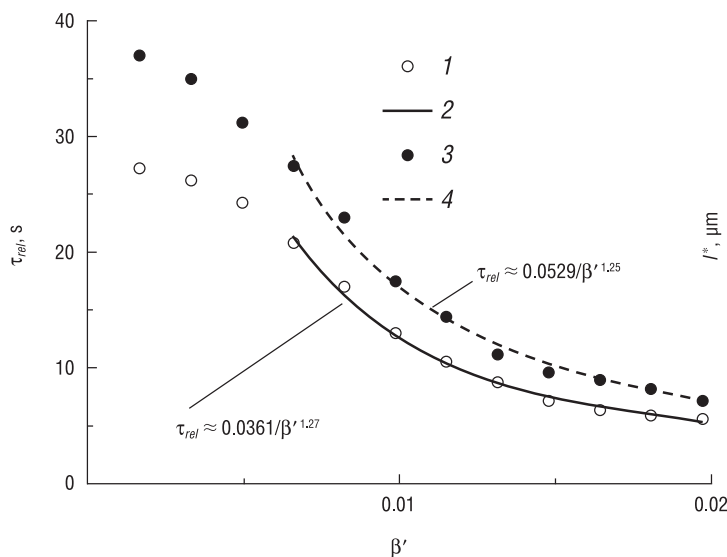


Fig. 4. “Sub-critical” branches of the dependencies of τ_{rel} values, experimentally obtained for samples of paper (1) and Teflon film (3), on the β' -parameter and their approximation by means of power functions (2, 4) corresponding to the $K_L(\beta)$ behavior for large values of β .

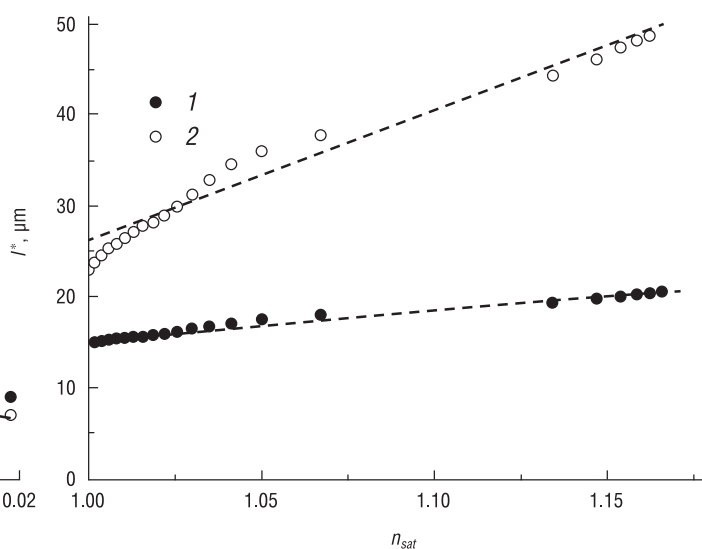


Fig. 5. The $l^*(n_{sat})$ dependencies, reconstructed from experimental data on small-angle diffuse transmission of layers of paper (1) and Teflon film (2), at various values of the pressure of the saturated supercritical carbon dioxide (306.16 K).

References

- V.K. Popov, V.N. Bagratashvili, E.N. Antonov, D.A. Lemenovski *Thin Solid Films*, 1996, **279**(1-2), 66. DOI: 10.1016/0040-6090(95)08132-1.
- J.A. Banister, P.D. Lee, M. Poliakov *Organometallics*, 1995, **14**(8), 3876. DOI: 10.1021/om00008a039.
- X.-R. Ye, Y. Lin, C. Wang, C.M. Wai *Adv. Mat.*, 2003, **15**(4), 316. DOI: 10.1002/adma.200390077.
- S.-D. Yeo, E. Kiran *J. Supercrit. Fluids*, 2005, **34**(3), 287. DOI: 10.1016/j.supflu.2004.10.006.
- G. Brunner *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, 2010, **1**, 321. DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-073009-101311.
- O.V. Andreeva, V.G. Arakcheev, V.N. Bagratashvili, V.B. Morozov, V.K. Popov, A.A. Valeev *J. Raman Spectrosc.*, 2011, **42**(9), 1747. DOI: 10.1002/jrs.2979.
- V.G. Arakcheev, V.B. Morozov *J. Raman Spectrosc.*, 2013, **44**(10), 1363. DOI: 10.1002/jrs.4289.
- A.A. Novitskiy, J. Ke, V.N. Bagratashvili, M. Poliakov *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**(4), 1143. DOI: 10.1021/jp106438d.
- A. Ishimaru *Wave Propagation and Scattering in Random Media*, 2-Vol. Ed., Vol. 1, USA, CA, San Diego, Academic Press Publ., 1978. DOI: 10.1016/B978-0-12-374701-3.50007-7.
- J. Gómez Rivas, R. Sprik, C.M. Soukoulis, K. Busch, A. Lagendijk *EPL*, 1999, **48**(1), 22. DOI: 10.1209/epl/1999-00108-7.
- Photon correlation and light beating spectroscopy, Eds H.Z. Cummins, E.R. Pyke, USA, NY, New York, Plenum Press, 1974, 567 pp. DOI: 10.1007/978-1-4615-8906-8.
- D.J. Pine, D.A. Weitz, P.M. Chaikin, E. Herbolzheimer *Phys. Rev. Lett.*, 1988, **60**(12), 1134. DOI: 10.1103/PhysRevLett.60.1134.
- G. Maret, P.E. Wolf *Zeitschrift für Physik B: Condensed Matter*, 1987, **65**(4), 409. DOI: 10.1007/BF01303762.
- D.A. Zimnyakov, S.P. Chekmasov, A.P. Sviridov, O.V. Ushakova, V.N. Bagratashvili *Laser Phys. Lett.*, 2013, **10**(4), 045601. DOI: 10.1088/1612-2011/10/4/045601.
- D.A. Zimnyakov, S.P. Chekmasov, A.P. Sviridov, O.V. Ushakova, V.N. Bagratashvili *Russ. J. Phys. Chem. B*, 2014, **8**(7), 984. DOI: 10.1134/S1990793114070148.
- NIST Standard Reference Data: *Thermophysical Properties of Fluid Systems* (<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>).
- S.J. Gregg, K.S.W. Sing *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2nd Ed., UK, London, Academic Press, 1982. DOI: 10.1002/bbpc.19820861019.
- V.Kh. Dobruskin *Langmuir*, 2005, **21** (7), 2887. DOI: 10.1021/la047675q.
- D.Yu. Ivanov *Critical Behavior of Non-Ideal Systems [Kriticheskoe povedenie neidealizirovannykh system]*, Moscow, Fizmatlit Publ., 2003, 248 pp. (in Russian).
- A.N. Shigapov, G.W. Graham, R.W. McCabe, H.K. Plummer Jr *Appl. Catal. A Gen.*, 2001, **210**(1-2), 287. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00820-6.
- D.A. Zimnyakov, S.P. Chekmasov, O.V. Ushakova, E.A. Isaeva, V.N. Bagratashvili, S.B. Yermolenko *Appl. Opt.*, 2014, **53**(10), B12. DOI: 10.1364/AO.53.000B12.
- D.A. Zimnyakov, S.P. Chekmasov, O.V. Ushakova, V.N. Bagratashvili *Russ. J. Phys. Chem. B*, 2015, **9**(7), 1095. DOI: 10.1134/S1990793115070167.
- M.A. Biot *J. Appl. Phys.*, 1962, **33**(4), 1482. DOI: 10.1063/1.1728759.
- G.W. Scherer *Mater. Struct.*, 2006, **39**(10), 1041. DOI: 10.1617/s11527-006-9124-x.
- D.A. Zimnyakov, S.A. Yuvchenko, O.V. Ushakova, D.A. Tyagnibedin, V.N. Bagratashvili *Tech. Phys. Lett.*, 2015, **41**(4), 383. DOI: 10.1134/S1063785015040318.
- D.A. Zimnyakov, O.V. Ushakova, S.A. Yuvchenko, V.N. Bagratashvili *Quant. Electron.*, 2015, **45**(11), 1069. DOI: 10.1070/QE2015v045n11ABEH015824.
- S. Prahl *Mie Scattering Calculator* (Oregon Medical Laser Center) (http://omlc.org/calc/mie_calc.html).
- S. Faez, P.M. Johnson, A. Lagendijk *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **103**(5), 053903. DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.053903.

Кинетические закономерности реакций окисления в водной среде и трансэтерификации в условиях существенного изменения величины диэлектрической проницаемости реакционной среды (суб- и сверхкритические флюидные состояния)*

Ф.М. Гумеров, З.И. Зарипов, Р.А. Усманов

Для установления характера влияния термодинамических условий, проявляющихся в виде аномальных изменений свойств реакционной смеси в асимптотической близости к критической точке или резких изменений диэлектрической проницаемости при переходе из жидкого состояния в сверхкритическое флюидное (СКФ), на скорость химических реакций проведены экспериментальные и расчетно-теоретические исследования отмеченной корреляции применительно к реакциям трансэтерификации и окисления, осуществленным в спиртовой и водной средах соответственно. Впервые проведено квантово-химическое исследование механизмов реакций трансэтерификации и окисления, осуществленных в субкритических флюидных и СКФ-условиях. Проведены расчетно-теоретические и экспериментальные исследования равновесных и переносных свойств реагентов и реакционных смесей в широкой области изменения параметров состояния, включая околокритическую.

Ключевые слова: сверхкритические флюиды, биодизельное топливо, теплофизические свойства, квантово-химические расчеты, моделирование.

*Работа выполнена по финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-12078).

Введение

Современные возможности математического моделирования и программного обеспечения позволяют упростить процесс исследования закономерностей, существующих в химических реакторах в условиях интенсивного тепло- и массообмена. К таким условиям можно смело отнести и химические превращения, наблюдаемые в сверхкритических флюидных (СКФ) средах. Ускорение реакции в СКФ-условиях, обусловленное, в том числе, низкой вязкостью среды и высокой диффузионной способностью компонентов, позволяющее существенно сократить длительность процесса, крайне важно для промышленных процессов. При проектировании технологических объектов эти условия дают возможность заменить статические замкнутые реакторы на проточные, причем меньших геометрических размеров, что, в конечном итоге, уменьшает стоимость как эксплуатационных, так

и капитальных затрат. Применение сверхкритического флюидного состояния реакционной смеси при синтезе биодизельного топлива определяет целый ряд технологических и экологических преимуществ [1–3]. Именно эти достоинства определяют снижение себестоимости биодизельного топлива, которое при использовании традиционного гомогенного каталитического процесса по-прежнему превосходит себестоимость нефтяного дизельного топлива на 10–20% [4].

Одним из важных условий создания экономически рентабельной СКФ-технологии и, в частности, для получения биодизельного топлива,



ГУМЕРОВ
Фарид Мухамедович
профессор,
Казанский национальный
исследовательский
технологический университет



ЗАРИПОВ
Зуфар Ибрагимович
профессор,
Казанский национальный
исследовательский
технологический университет



УСМАНОВ
Рустем Айтуганович
Казанский национальный
исследовательский
технологический университет

Схема 1

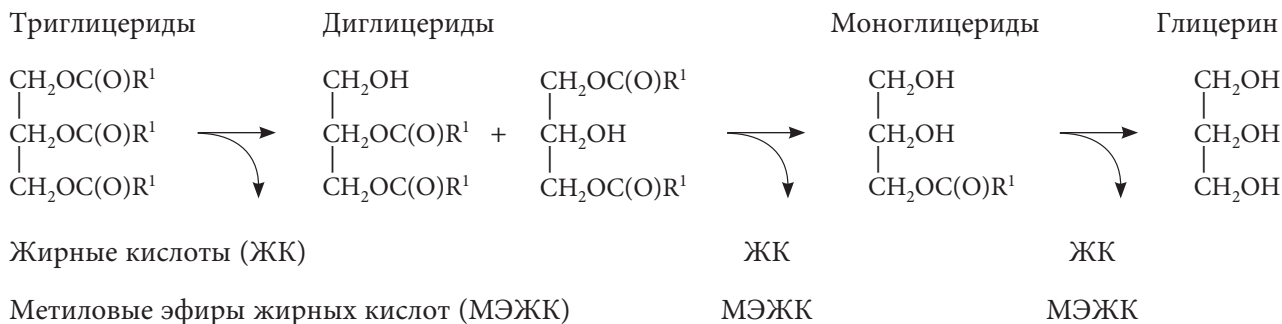
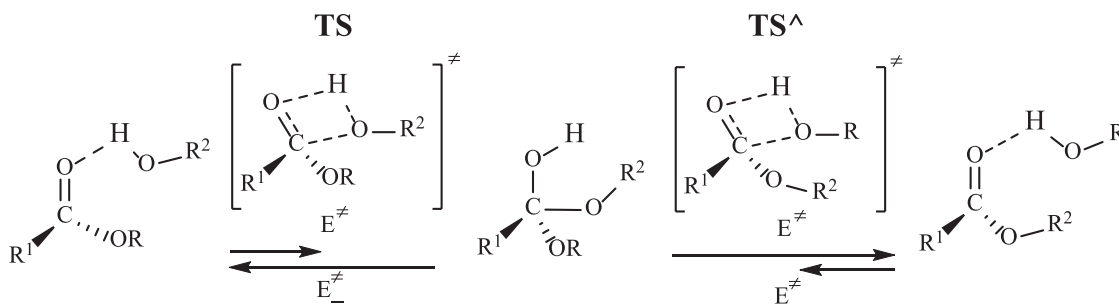


Схема 2



TS – переходное состояние первой стадии, TS[^] – переходное состояние второй стадии.

является поиск оптимальных условий осуществления химической реакции, что является крайне затруднительным в отсутствие математической модели, основанной на результатах экспериментальных исследований.

Квантово-химическое исследование реакционных систем

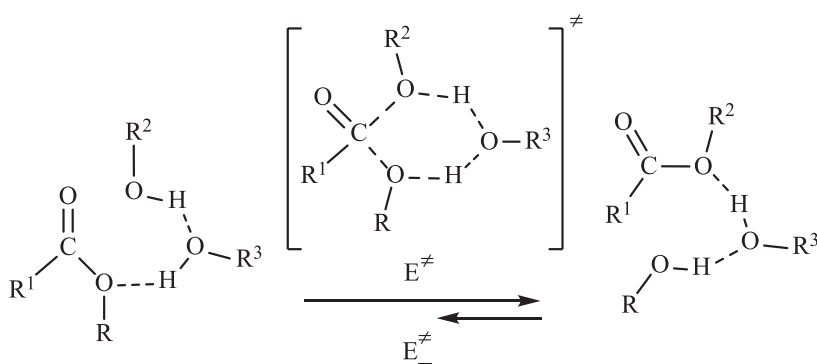
Квантово-химические исследования элементарных актов процесса переэтерификации (трансэтерификации) триглицеридов (метанолиз и этанолиз) и его конкурентной реакции гидролиза триглицеридов в различных условиях [5, 6] выполнены в операционной системе «Linux» с использованием программы «Priroda, версия 4.11», реализующей DFT-метод, с функционалом плотности PBE и базисным набором эффективных потенциалов 3z, аналогичным базисному набору cc-pVTZ. Результаты по ключевым элементарным актам подтверждены квантово-химическими расчетами методом B3LYP с базисом 6-311++g(df, p) в рамках использования программ

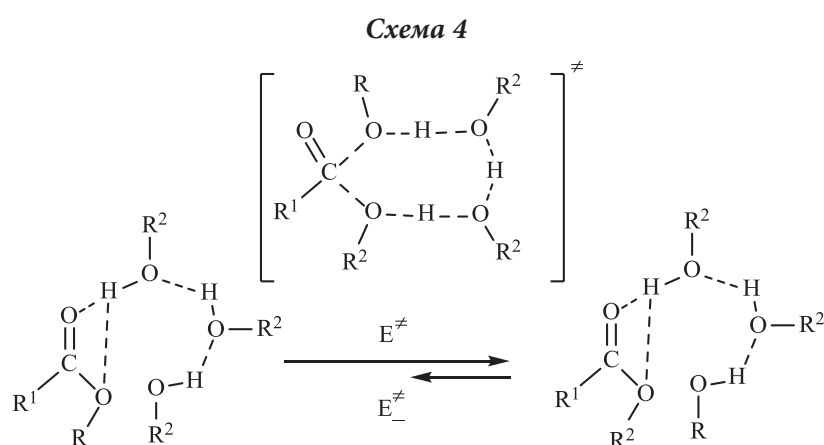
Gaussian09. Суммарную реакцию, отражающую химизм переэтерификации и гидролиза триглицеридов можно представить *схемой 1*. На всех схемах R¹ – углеводородный остаток жирных кислот и их аналогов; R², R³ = CH₃ (реакция метанолиза), C₂H₅ (реакция этанолиза), H (реакция гидролиза).

Реакция может включать один или два элементарных акта в зависимости от направления атаки атома кислорода в алкоксикарбонильной группе молекулой метанола (*схема 2*). Реакция трансэтерификации является равновесной и не протекает при атмосферном давлении без применения катализаторов в связи с высоким энергетическим барьером E_a = 33.66 ккал/моль.

Участие в реакции димера метанола (*схема 3*) энергетически более выгодно, нежели участие

Схема 3





тримерного ассоциата (схема 4) ($E_a = 27.47$ и 31.78 ккал/моль соответственно). Присутствие глицерина в исходной смеси лишь незначительно сказывается на энергетике процесса. Присутствие в спирте нескольких процентов воды приводит к тому, что для ассоциатной пары глицерин–вода при взаимодействии с алкоксикарбонильной связью триглицерида наблюдается достаточно большой тепловой эффект (10.33 ккал/моль). В результате реакции гидролиза образуются жирные кислоты, которые выступают в качестве катализаторов, что делает процесс автокаталитическим.

Результаты квантово-химических расчетов реакции трансэтерификации, реализуемой в СКФ-условиях, приведены в таблице 1. Константа скорости реакции K , рассчитанная по формуле (1), резко возрастает с увеличением температуры, что свидетельствует о высокой скорости протекания реакции в СКФ-условиях (табл. 1).

$$K = k \cdot T \cdot h^{-1} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}, \quad (1)$$

где k – константа Больцмана, ккал/К; T – температура, К; h – постоянная Планка, ккал · с; ΔG^\ddagger – энергия Гиббса, ккал/моль; R – универсальная газовая постоянная, ккал/моль · К.

Увеличение константы равновесия $K_p = K_{пр}/K_{обр}$ в СКФ-условиях свидетельствует о смещении равновесия в сторону образования продукта.

Результаты квантово-химического исследования элементарных актов реакции окисления модельных аналогов триглицеридов жирных

Таблица 1. Расчетные энергетические и термодинамические характеристики (ккал/моль) реакционных систем в температурном диапазоне 300–623 К ($P = 30$ МПа) в приближении метода ВЗЛР с базисом 6-311++g(df, p)

T, K	$Q = \Delta H_{обр} - \Delta H_{пр}$	$\Delta G_{пр}$	$\Delta G_{обр}$	$K_{пр}, c^{-1}$	$K_{обр}, c^{-1}$	$K_p, пр/обр$	$K_p, обр/пр$
Первая стадия реакции							
300	-14.58	34.49	17.08	5.2E-16	0.002	2.16E-13	4.63E+12
400	-14.43	35.73	17.36	1.3E-09	2.89	4.51E-10	2.22E+09
500	-14.38	37.02	17.66	9.4E-06	209.43	4.51E-08	2.22E+07
600	-19.8	38.35	17.99	0.004	3671.93	9.96E-07	1.00E+06
623	-14.35	38.66	18.07	0.011	6234.22	1.77E-06	5.65E+05
Вторая стадия реакции							
300	19.87	12.58	35.69	4.53	6.99E-17	6.48E+16	1.54E-17
400	19.8	12.87	37.07	813.8	5.09E-11	1.60E+13	6.25E-14
500	19.78	13.2	38.5	18524	1.68E-07	1.10E+11	9.07E-12
600	19.8	13.57	39.97	148794	3.72E-05	4.00E+09	2.50E-10
623	19.8	13.65	40.31	220353	0.0001 (10E-5)	2.18E+09	4.58E-10

Примечание. Q – тепловой эффект реакции; $\Delta H_{обр}$, $\Delta H_{пр}$ – изменение энтальпии обратного и прямого направления реакции соответственно; $\Delta G_{пр}$, $\Delta G_{обр}$ – изменение энергии Гиббса прямого и обратного направления реакции соответственно; K_p – константа равновесия, $K_{пр}$ – константа скорости прямого направления реакции, $K_{обр}$ – константа скорости обратного направления реакции.

кислот в гидропероксиде водорода в сверхкритических флюидных условиях представлены в работе [7].

Трансэтерификация растительных масел в спиртовой среде в суб- (СБКФ) и сверхкритических флюидных условиях с ультразвуковым эмульгированием реакционной смеси и использованием гетерогенных катализаторов различной химической природы

Результаты исследования характеристик некаталитической и каталитической реакций трансэтерификации рапсового масла в среде этанола, осуществленных на экспериментальной установке с проточным реактором (рис. 1) в температурном диапазоне 623–653 К при давлении 30 МПа и мольных соотношениях этанол/рапсовое масло = 12 : 1 и 18 : 1 с использованием гетерогенных катализаторов Al_2O_3 , $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с различными степенями пропитки (1–5%) носителя, представлены на

рисунке 2 [8–10]. Гранулированный носитель/катализатор Al_2O_3 и образцы катализаторов $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученные методом пропитки, характеризуются полимодальным распределением пор с преобладанием пор в диапазоне диаметров 5–10 нм.

Использование ультразвукового эмульгирования исходной реакционной смеси в рамках гетерогенного катализа позволило интенсифицировать реакцию и получить высокие значения конверсии при достаточно низких значениях мольного соотношения спирт/масло (18 : 1 и даже ниже). В случае реакции, осуществленной при $T = 623$ К и молярном соотношении (м.с.) = 12 : 1 (рис. 2а) с использованием гетерогенного катализатора, установлен заметный рост (до 20%) концентрации этиловых эфиров жирных кислот (ЭЭЖК) в продукте реакции при сопоставлении с реакцией без катализатора.

В то же время для каталитической реакции, осуществленной при $T = 653$ К и м.с. = 18 : 1, аналогичный рост концентрации ЭЭЖК составил лишь около 4%. Каталитические свойства Al_2O_3 в ряду исследованных катализаторов оказались наименее предпочтительными.

Исследована корреляционная зависимость содержания ЭЭЖК в продукте реакции трансэтерификации растительных масел в спиртовой среде,

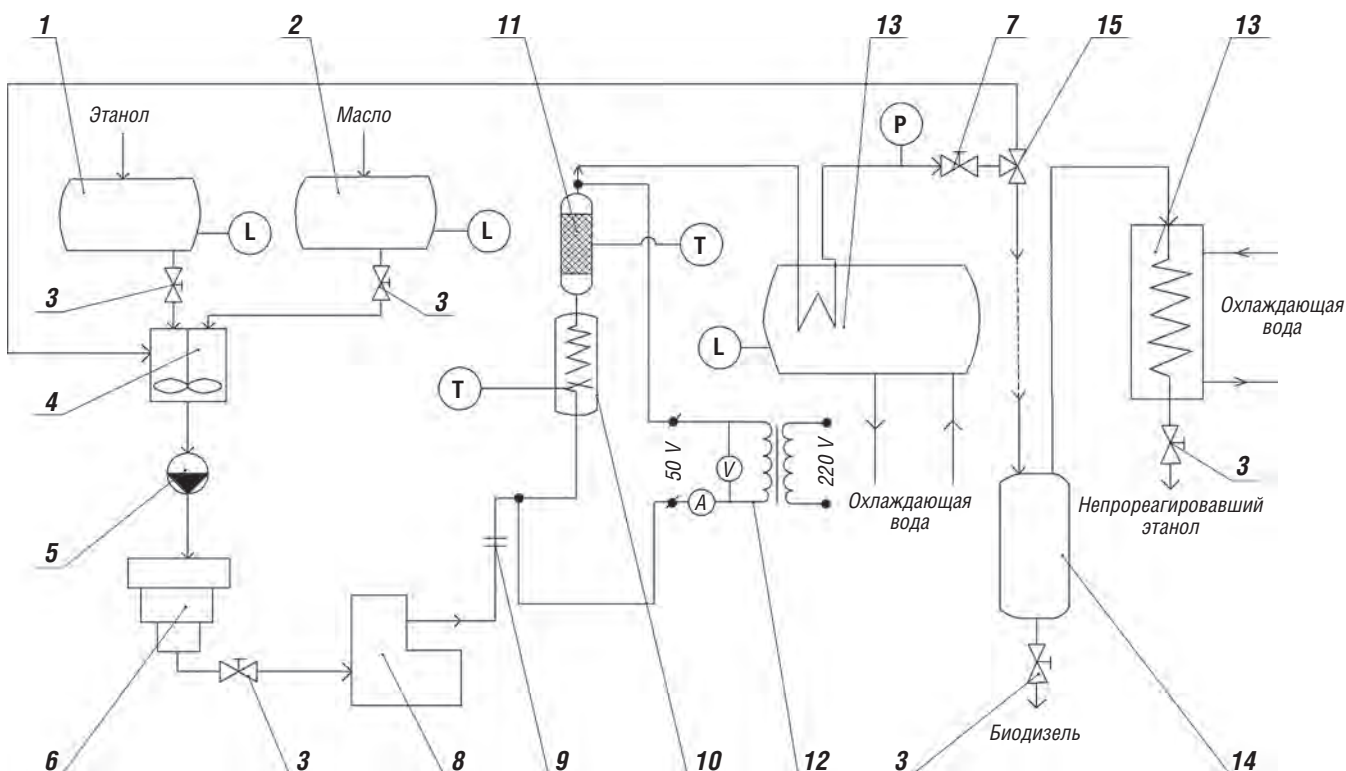


Рис. 1. Экспериментальная установка для осуществления каталитической реакции в СБКФ- и СКФ-условиях: 1 – резервуар для спирта; 2 – резервуар для масла; 3, 7, 15 – запорно-регулирующая арматура; 4 – смеситель; 5 – насос; 6 – эмульгатор; 8 – насос дозирующий; 9 – изолятор; 10 – реактор; 11 – каталитический участок реактора; 12 – блок питания; 13 – холодильник; 14 – испаритель.

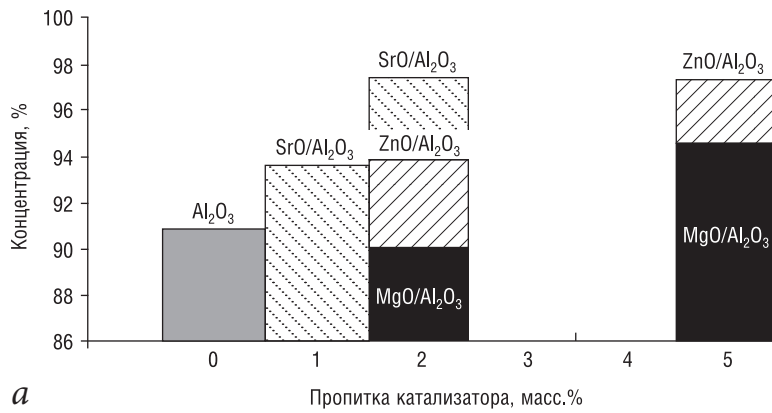


Рис. 2. Концентрация этиловых эфиров жирных кислот в продукте реакции при использовании катализаторов с различными степенями пропитки: *a* – $T = 623 \text{ K}$, $P = 30 \text{ МПа}$, $m.c. = 12 : 1$; *b* – $T = 638 \text{ K}$, $P = 30 \text{ МПа}$, $m.c. = 18 : 1$; Б/К – без катализатора.

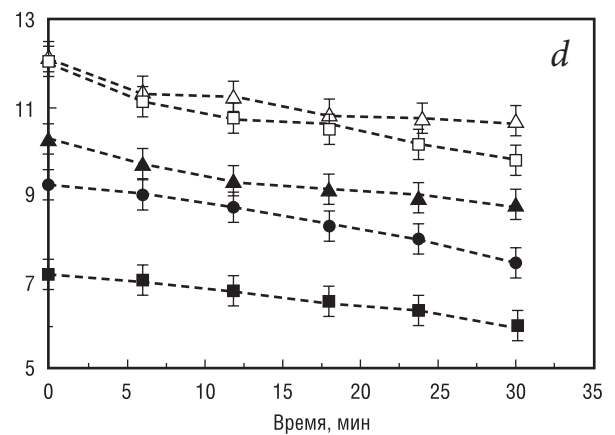
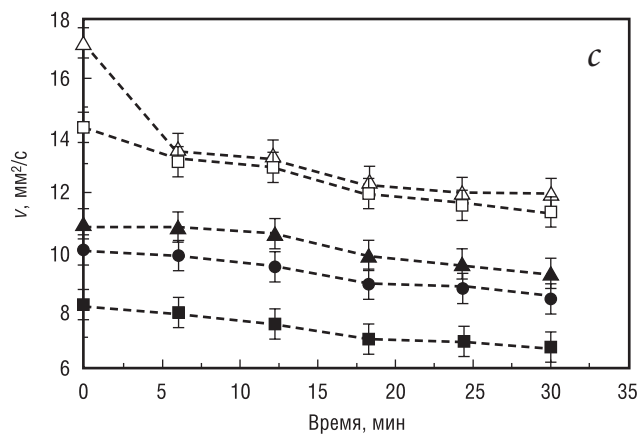
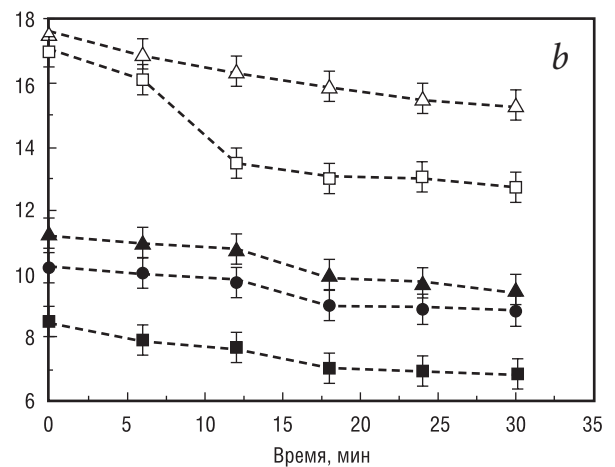
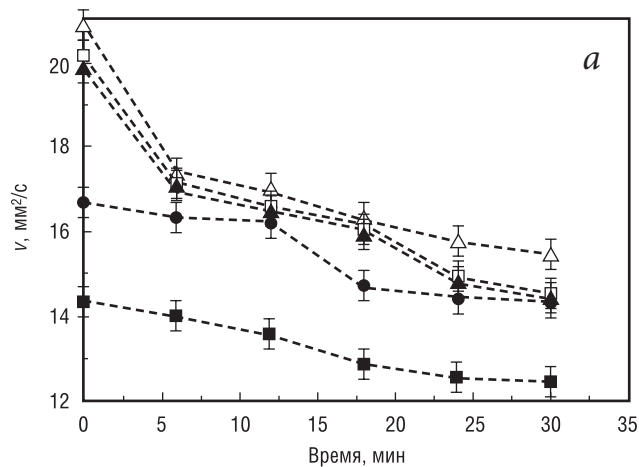
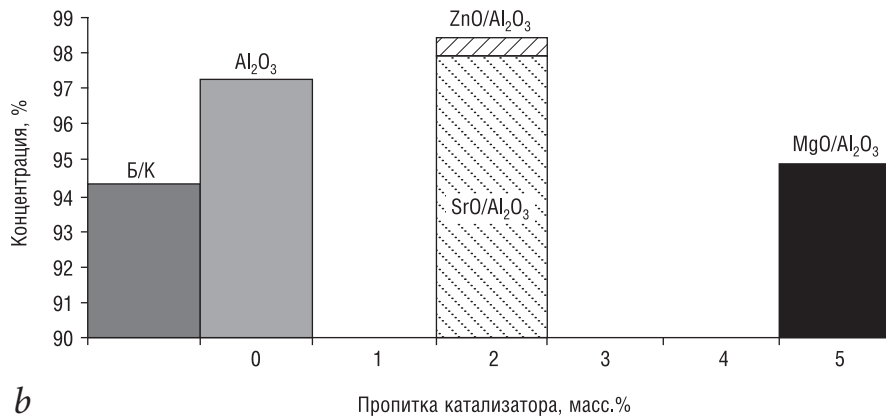


Рис. 3. Кинетика изменения коэффициента кинематической вязкости образцов продукта реакции при различных значениях м.с. этанол/рапсовое масло: *a* – 6 : 1; *b* – 8 : 1; *c* – 10 : 1; *d* – 12 : 1; Δ – 593 K; \square – 608 K; \blacktriangle – 623 K; \bullet – 638 K; \blacksquare – 653 K.

Таблица 2. Теплофизические свойства термодинамических систем, участвующих в обсуждаемых реакциях трансэтерификации и окисления

Вещество	Формула/м.с.	n_D	ρ_4 , кг/м ³	M , г/моль	Свойство	T , К	P , МПа
Рапсовое масло	–	1.4775 (20 °С)	921.71 (25 °С)	932	λ ν	273–363 313–473	0.1–20 0.1–30
Пальмовое масло (пищевое)	–	1.4657 (40 °С)	923 (15 °С)	810–860	λ α	273–363 298–520	0.1 0.1–50
Пальмовое масло (техническое)	–	1.4576 (40 °С)	897.32 (40 °С)	810–860	ν	273–363	0.1
Этанол	C_2H_5OH	1.3648 (20 °С)	843.6 (20 °С)	46	C_p	373–573	30
Бутанол	C_4H_9OH	1.3995 (20 °С)	809.5 (25 °С)	74.12	C_p	373–573	20
Метанол	CH_3OH	1.3286 (20 °С)	789.41 (25 °С)	32.04	C_p	373–573	0.1–30
Этанол– рапсовое масло	5:1–92:1 4:1–42:1 26:1–158:1 5:1+20:1	–	–	–	C_p	303–623	30
					X	298	0.1
					D	298	0.1
					K	523–673	20, 22
Метанол– рапсовое масло	5:1–92:1 4:1–42:1 26:1–158:1 5:1+20:1	–	–	–	C_p	323–623	18–22
					X	298	0.1
					X	298	0.1
					K	523–673	20, 22
Этанол– рапсовое масло– катализатор (Al_2O_3)	6:1+20:1	–	–	–	C_p K	323–623 598–653	0.1–30 20–30
Этанол–рапсовое масло–гетерогенные катализаторы	6:1+20:1	–	–	–	K ν	323–623 313	30 0.1
Бутанол– рапсовое масло	3:1, 5:1	–	–	–	C_p	303–573	20
Метанол– рапсовое масло	52:1	–	–	–	K	523–673	15–31
Этанол– пальмовое масло (техническое)	17:1	–	–	–	K	523–673	20
Рапсовое масло– вода (эмульсии)	1:6, 1:12 и 1:20	–	–	–	α ν, α	298–363 298–363	0.1–50 0.1
Олеиновая кислота– вода (эмульсии)	1:6, 1:12 и 1:20	–	–	–	α ν, λ, ρ K	298–363 298–363 673–723	0.1–50 0.1 30
Олеиновая кислота– вода–перекись водо- рода (эмульсии)	1:6, 1:12 и 1:20	–	–	–	C_p	323–623	0.1–30
Отход химпроизвод- ства–окислитель	1:10:1, 1:20:1	–	–	–	K	673–723	20, 30

Примечание. n_D – показатель преломления; ρ – плотность; M – молекулярная масса; λ – коэффициент теплопроводности; ν – коэффициент кинематической вязкости; α – коэффициент теплового расширения; C_p – изобарная теплоемкость; X – устойчивость эмульсии, D – степень дисперсности эмульсии, K – конверсия.

осуществленной в СКФ-условиях, от величины коэффициента кинематической вязкости продукта реакции («вязкостная корреляция»), реализованная посредством измерений коэффициента кинематической вязкости многочисленных и разнообразных по реакционным условиям образцов биодизельного топлива. Согласно этому исследованию коэффициент кинематической вязкости образцов биодизельного топлива снижается с увеличением температуры, длительности проведения реакции и величины м.с. исходной смеси этанол/рапсовое масло (рис. 3). Аналогичные результаты получены при использовании катализатора.

«Вязкостная корреляция» содержания ЭЭЖК в образцах биодизельного топлива, полученных в СКФ-условиях, основанная на ИК-спектрометрическом анализе составов образцов биодизельного топлива, имеет следующие количественные характеристики:

$$W = A \ln(\nu) + B; \quad \nu = \exp(W/A - C), \quad (2)$$

где W – концентрация ЭЭЖК в образце биодизельного топлива, масс.%; ν – кинематическая вязкость, $\text{мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; A, B, C – эмпирические параметры ($A = -49.392473$; $C = -3.513642$; $C = B/A$). Соотношение (2) также хорошо описывает образцы биодизельного топлива, полученные в присутствии гетерогенных катализаторов.

Теплофизические свойства термодинамических систем в широкой области изменения параметров состояния, включая окологкритическую

Непрерывным условием возможности моделирования процессов на основе обсуждаемых реакций, осуществляемых в СбКФ- и СКФ-условиях, является наличие информации по характеристикам фазовых равновесий и иных равновесных и переносных свойств.

Касательно реакционной смеси масло/спирт в окологкритической области состояния наблюдается практически полное отсутствие переносных свойств в экспериментальном исполнении.

Полный перечень исследованных систем, свойств и диапазон исследованных параметров состояния приведен в таблице 2.

На рисунках 4 и 5 приведены кривые постоянного состава и критическая кривая для бинарной смеси этанол/триолеин, а также результаты расчета изобарной теплоемкости,

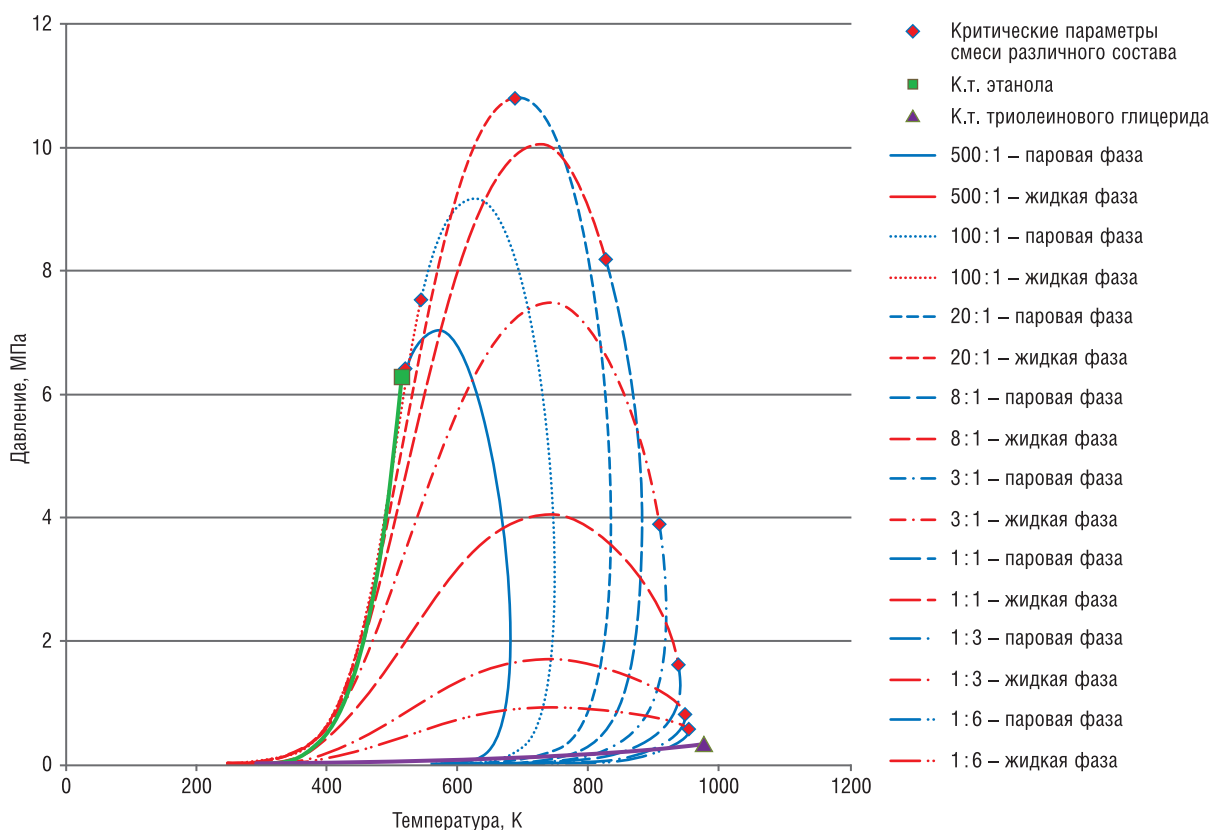


Рис. 4. Кривая постоянного состава и P-T-диаграмма смеси этанол/триолеиновый глицерид.

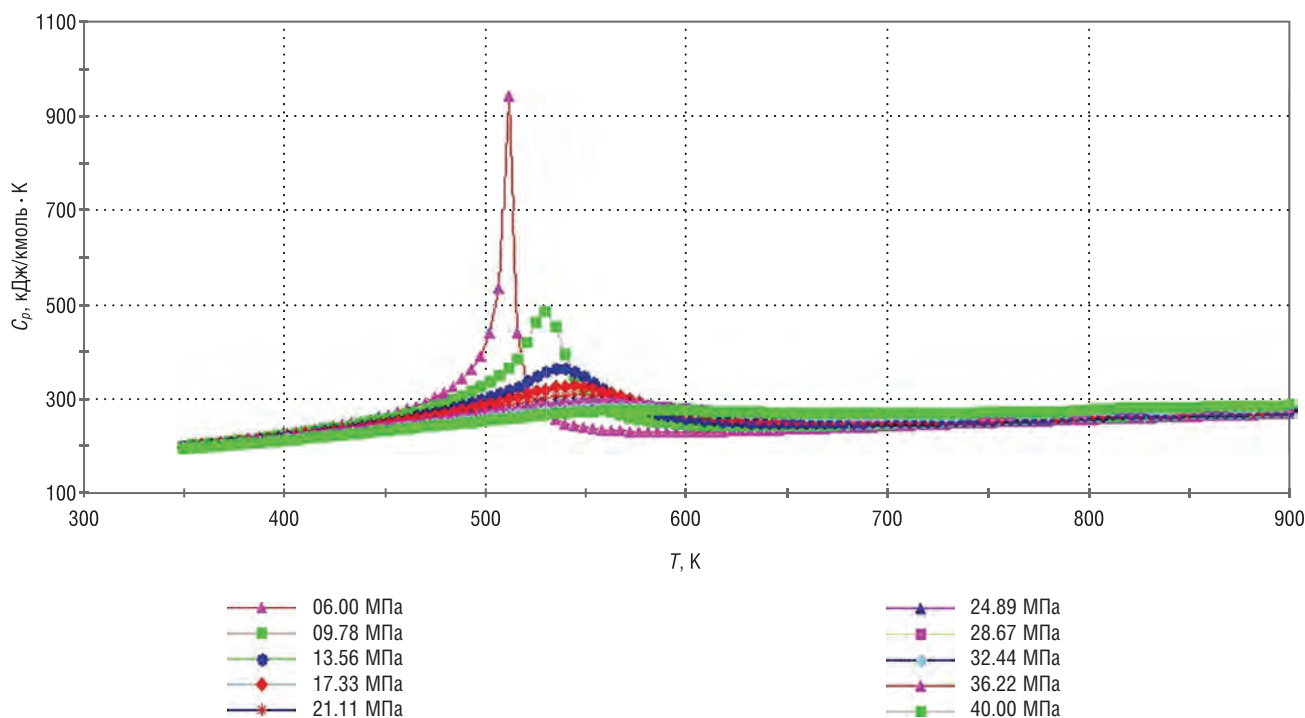


Рис. 5. Зависимости изобарной теплоемкости от температуры и давления для бинарной смеси этанол/пальмитино-олеиновый-линолеовый глицерид при соотношении 20:1.

рассчитанные в рамках программы VMGSim с использованием уравнения Пенга–Робинсона.

Кинетические закономерности и моделирование процесса получения биодизельного топлива в СКФ-условиях

Кинетика реакции трансэтерификации рапсового масла в среде этанола исследована в температурном диапазоне 593–653 К при давлении 30 МПа и при молярных соотношениях этанол/рапсовое масло от 6 : 1 до 20 : 1. Полученные образцы отбирали после установления стационарного режима каждые 6 мин в течение 30 мин проведения процесса.

Реакция трансэтерификации в традиционном процессе и, тем более, в СКФ-условиях проводится при большем избытке этанола (6 : 1 и часто 40 : 1 и более), что позволяет определить ее как реакцию псевдопервого порядка. В этом случае экспериментально фиксируется лишь концентрация рапсового масла, а концентрация спирта, взятого в избытке, считается не-

изменной. Кинетическое уравнение записывается в виде

$$\frac{dC_{\text{эжк}}}{d\tau} = kC_{\text{эжк}}.$$

Константа скорости реакции первого порядка определяется по формуле:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln\left(\frac{C_0}{C}\right),$$

энергия активации рассчитывается по уравнению Аррениуса

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

где C_0 и C – концентрации триглицеридов в начальный и в текущий момент времени соответственно, моль/л; E_a – энергия активации Дж/моль; A – предэкспоненциальный множитель, с; T – абсолютная температура, К; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль · К.

Зависимости константы скорости и энергии активации от параметров приведены на рисунках 6 и 7.

Анализ многофакторной корреляции скорости химической реакции, величины диэлектрической проницаемости реагентов в условиях изменения фазового состояния реагентов и реакционной смеси от субкритического до сверхкритического флюидного выявил некоторые закономерности (рис. 8–10).

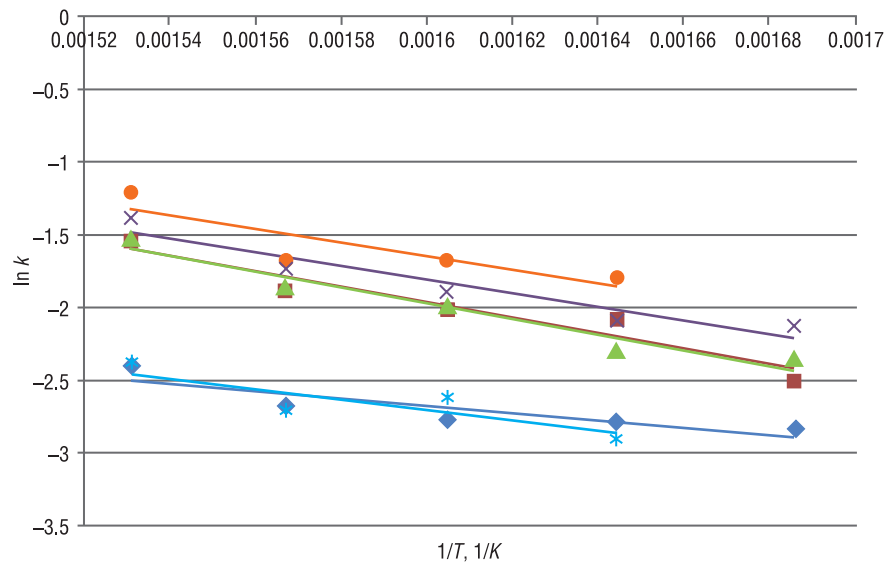


Рис. 6. Зависимость эффективных констант скорости реакции от температуры при различных м.с. этанол/рапсовое масло: ● - 6:1; ▲ - 8:1; × - 10:1; ■ - 12:1; * - 18:1; ◆ - 20:1.

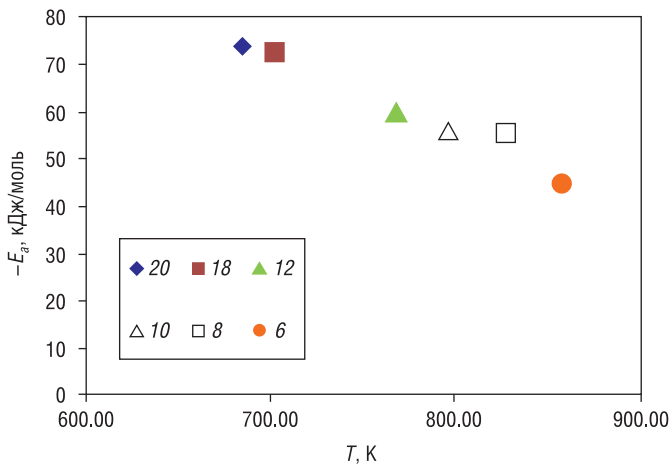


Рис. 7. Зависимость энергии активации реакции трансэтерификации спирт (этанол)-рапсовое масло от критической температуры смеси при различных их м.с.

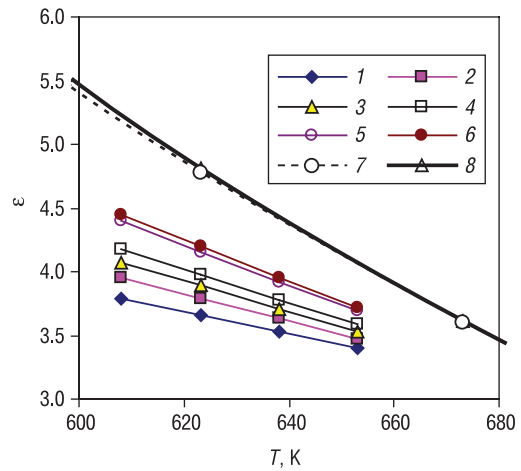


Рис. 8. Диэлектрическая проницаемость рапсового масла в этаноле при давлении $P=30$ МПа в зависимости от температуры и различных мольных соотношениях спирт-масло: 1 - 6:1; 2 - 8:1; 3 - 10:1; 4 - 12:1; 5 - 18:1; 6 - 20:1; 7 - 42:1; 8 - этанол.

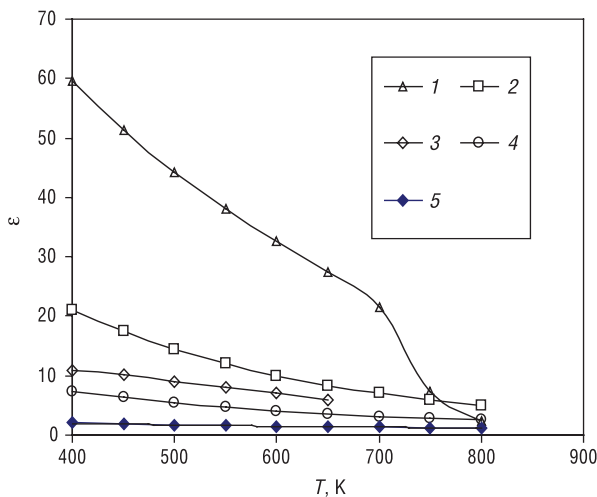


Рис. 9. Диэлектрическая проницаемость основных компонентов промышленных стоков при давлении $P=30$ МПа в зависимости от температуры: 1 - 30%-ный водный раствор перекиси водорода; 2 - монопропиленгликоль; 3 - фенол; 4 - метилфенилкетон; 5 - этилбензол.

На рисунках 8 и 9 приведен характер влияния условий осуществления реакции трансэтерификации и водного окисления, характеристик исходной реакционной смеси на величину ее диэлектрической проницаемости с учетом правила Семенченко, определяющего предпочтительные условия для взаимного растворения реагентов реакционной смеси и, прежде всего, масла в спирте. Как видно из рисунка 8, наилучшим условием для растворения масла в спирте является соотношение масло/спирт, равное 1:42, когда поведение диэлектрической проницаемости практически идентично для реагентов, что и было

ранее использовано японскими исследователями [11], впервые осуществившими обсуждаемую реакцию в СКФ-условиях. Однако это соотношение не отвечает в полной мере задаче достижения рентабельности СКФ-технологии. Как следствие, ведется поиск условий и методов снижения величины этого соотношения при сохранении приемлемых конверсионных характеристик.

Сформирована математическая модель проточного изотермического реактора для получения биодизельного топлива в СКФ-условиях. Для реакции вида $A \rightarrow \text{продукт}$ уравнение, составленное по исходному реагенту A , имеет вид:

$$-\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -W_X \frac{\partial C_A}{\partial x} - W_Y \frac{\partial C_A}{\partial y} - W_Z \frac{\partial C_A}{\partial z} + D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) + W_A \quad (3)$$

В качестве модели, описывающей гидродинамическую обстановку внутри реактора, выбрана модель реактора идеального вытеснения (РИВ), так как $l/d \gg 20$, в котором реакционная смесь движется непрерывно только в одном направлении (по длине l) – по оси x без продольной и радиальной диффузии. Тогда уравнение (3) преобразуется в выражение, которое является математическим описанием потока реагента в РИВ непрерывного действия при нестационарном режиме:

$$-\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -W \frac{\partial C_A}{\partial l} + W_A \quad (4)$$

Результаты расчетов математической модели показали, что оптимальными значениями геометрических размеров реактора являются диаметры 32–40 мм и длина 15–45 м. Подобные диапазоны позволяют проведение реакции даже при малом избытке этанола (м.с. = 6:1). Оптимальная скорость подачи реакционной смеси – 0.4–0.6 м/с. При таких значениях скорости потери давления внутри трубчатого реакто-

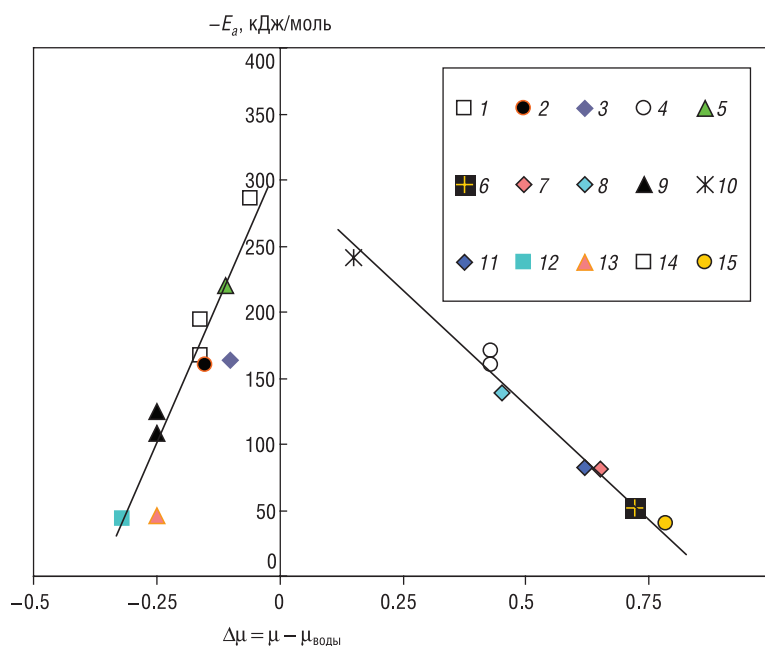


Рис. 10. Энергия активации реакции окисления химических соединений в водной среде в СКФ-условиях как функция разницы дипольных моментов окисляемого вещества и среды реакции: 1 – нафтол; 2, 3 – фенол; 4 – этанол; 5, 6 – метанол; 7 – уксусная кислота; 8 – бутанол; 9 – тиогликоль [(НОС₂Н₄)₂S]–; 10 – метиленхлорид; 11 – 1,1,1-трихлорэтан; 12 – этиленгликоль; 13 – оливковое масло; 14 – акриловая кислота; 15 – олеиновая кислота; 16 – адипиновая кислота; 17 – фталевая кислота; 18 – метилфосфиновая кислота.

ра относительно невелики и в то же время сохраняется турбулентный режим течения, который обеспечивает необходимое перемешивание реагентов. Таким образом, согласно результатам проведенного исследования высокая степень конверсии рапсового масла в биодизельное топливо обеспечивается не только составом реакционной смеси и термодинамическими условиями осуществления процесса, но и гидродинамической обстановкой в проточном реакторе.

С помощью программы VMGSim осуществлено масштабирование экспериментальной установки до установки промышленного масштаба производительностью 9000 т/г (табл. 3). В условиях льгот и субсидий производителей биотоплива на электроэнергию [12] себестоимость биодизельного топлива в рамках настоящего исследования составила 32.46 руб./л (табл. 4).

Заключение

В рамках исследования проведены экспериментальные и расчетно-теоретические исследования корреляции скорости химической реакции от аномальных изменений свойств реакционной смеси и изменения диэлектрической проницаемости в асимптотической близости к критической точке применительно к реакциям трансэтерификации и окисления, осуществленным в спиртовой и водной средах соответственно.

Таблица 3. Сопоставление характеристик различных методов получения биодизельного топлива

Параметры реакции	Метод получения биодизельного топлива				
	Кислотно-каталитическая технология (Ligeris etc.)	Щелочно-каталитическая технология (Sant. S.G.C. etc.)	Щелочно-каталитическая технология (Depesh S. etc.)	СКФ-процесс (Sandra Glisic, Dejan Scala)	СКФ-процесс (наст. работа)
Исходное м.с. спирт/масло	50:1	12:1	60:1	42:1	18:1
Время реакции, мин	58–60	31	60	2–4	25–30
Температура, К	323	343	343	573	593–623
Давление, МПа	0.2	0.1	0.4	20	20
Степень конверсии, %	99.9	98	99.7	97.0	99.9
Используемый катализатор	H ₂ SO ₄	NaOH	NaOH	–	–
Число единиц оборудования	14	10	11	17	9
Энергопотребление, МДж/ч	6958.050	376.110	Нет данных	668.610*	4768.1
Чистота биодизельного топлива, %	99.9	98.0	99.7	99.8	99.9
Чистота глицерина, %	Нет данных	90.31	99.0	99.7	99.7

*Без учета энергопотребления на нагрев реактора.

Таблица 4. Затраты на сырье и материалы, а также дополнительные статьи расходов для производства 1 л биодизельного топлива из масла микроводорослей по льготным тарифам

№	Затрачиваемое сырье	Характеристика	Расходы	Стоимость, руб.
1	Этанол	Степень чистоты 95%	0.9277 л	14.00
2	Масло микроводорослей	Содержание триглицеридов: – насыщенных кислот 4.3–7.4%; – мононасыщенных 54.4–65.0%; – полиненасыщенных 27.2–37.0%	0.81 л	3.41
3	Электроэнергия	Для энергосберегающих приводов насосов, мешалки и нагрева реактора	20 кВт · ч	13.00
4	Амортизационные отчисления	–	–	0.04
5	Оплата труда обслуживающего персонала	–	–	2.01
			Итого	32.46

Впервые проведено квантово-химическое исследование механизмов реакций трансэтерификации и окисления, осуществленных в суб- и сверхкритических флюидных условиях. Проведены расчетно-теоретические и экспериментальные исследования

равновесных и переносных свойств реагентов и реакционных смесей в широком диапазоне параметров состояния, в том числе околокритическом.

Литература

1. Sh.A. Biktashev, R.A. Usmanov, R.R. Gabitov, R.A. Gazizov, F.M. Gumerov, F.R. Gabitov, I.M. Abdulagatov, R.S. Yarullin, I.A. Yakushev *Biomass & Bioenergy*, 2011, 35(7), 2999. DOI: 10.1016/j.biombioe.2011.03.038.
2. R.A. Usmanov, F.M. Gumerov, F.R. Gabitov, Z.I. Zaripov, F.N. Scshamsetdinov, I.M. Abdulagatov *B Liquid Fuels: Types, Properties and Production, Ser. Energy Science, Engineering and Technology*, Ed. D.A. Carasillo, USA, NY, New York, Nova Science Publ. Inc., 2012, pp. 99–146.
3. Ch.A. Biktach, R.A. Usmanov, F.M. Gumerov, Z.I. Zaripov, F.R. Gabitov, V.F. Khayrutdinov, I.M. Abdulagatov *AJAC*, 2014, 5(16), 1129. DOI: 10.4236/ajac.2014.516120.
4. Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов, Р.А. Газизов, Т.Р. Билалов, Р.С. Яруллин *СКФ-ТП*, 2006, 1(1), 66.
5. А.И. Курдюков, А.Р. Габитова, Ф.М. Гумеров, Е.Н. Офицеров, А.Ф. Мингалиев *Бутлеровские сообщения*, 2014, 39(9), 1.
6. А.И. Курдюков, А.Р. Габитова, Ф.М. Гумеров, Е.Н. Офицеров, А.Ф. Мингалиев *Бутлеровские сообщения*, 2014, 39(9), 19.
7. А.И. Курдюков, А.Р. Габитова, Ф.М. Гумеров, Е.Н. Офицеров, Д.Л. Егоров *Бутлеровские сообщения*, 2015, 44(10), 153.
8. С.В. Мазанов, Р.А. Усманов, Ф.М. Гумеров, Э.А. Каралин, В.А. Васильев, Р.З. Мусин *Изв. вузов. Прикл. химия и биотехн.*, 2014, №5, 14.
9. С.В. Мазанов, А.Р. Габитова, Л.Х. Мифтахова, Р.А. Усманов, Ф.М. Гумеров, З.И. Зарипов, В.А. Васильев, Э.А. Каралин *СКФ-ТП*, 2015, 10(2), 71.
10. R.A. Usmanov, S.V. Mazanov, A.R. Gabitova, L.Kh. Miftakhova, F.M. Gumerov, R.Z. Musin, I.M. Abdulagatov *JCED*, 2015, 60(11), 3404. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00683.
11. S. Saka, D. Kusdiana *Fuel*, 2001, 80(2), 225. DOI: 10.1016/S0016-2361(00)00083-1.
12. И.А. Федченко, А.С. Соловцова, А.Н. Лукьянов *Основные тенденции развития рынка биотоплива в мире и России за период 2000–2012 гг. Аналитический отчет*. Белгород, Информационно-аналитическая служба ОАО «Корпорация развитие», 2013, 45 с. (http://portal-energo.ru/files/articles/portal-energo_ru_2.pdf).

English

Kinetic Regularities of Reactions of Oxidation in Aqueous Medium and Transesterification under Conditions of Significant Change of the Reaction Medium Dielectric Constant Value (Sub- and Supercritical Fluidic Conditions)*

Farid M. Gumerov –
Professor,
Kazan National Research Technological University
68, K. Marx Str., Kazan, 420015, Russia
gum@kstu.ru

Zufar I. Zaripov –
Professor,
Kazan National Research Technological University
68, K. Marx Str., Kazan, 420015, Russia
zufar_zaripov@mail.ru

Rustem A. Usmanov –
Kazan National Research Technological University
68, K. Marx Str., Kazan, 420015, Russia
usmanoff@gmail.com

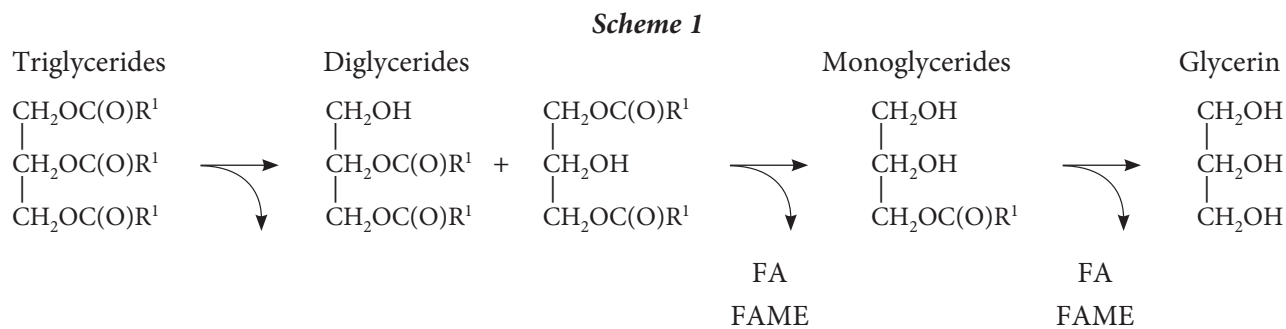
Abstract

This paper deals with mechanism determination of the thermodynamic influences (that appear as anomalous changes of the reaction mixture properties in the asymptotic vicinity to the critical point or as abrupt alterations in dielectric permittivity upon the transition from liquid to supercritical fluid (SCF)) on the chemical reaction rate. Experimental and computational-theoretical studies of the observed correlation for the reactions of transesterification (in the ethanol medium) and oxidation (in the aqueous medium) were conducted. For the first time a quantum chemical study of mechanisms of transesterification and oxidation reactions, carried out in conditions of the subcritical fluid and the SCF, is performed. The computational-theoretical and experimental researches of equilibrium and transport properties of reagents and reaction mixtures in a wide region of change of condition parameters, including the near the critical point state, were carried out.

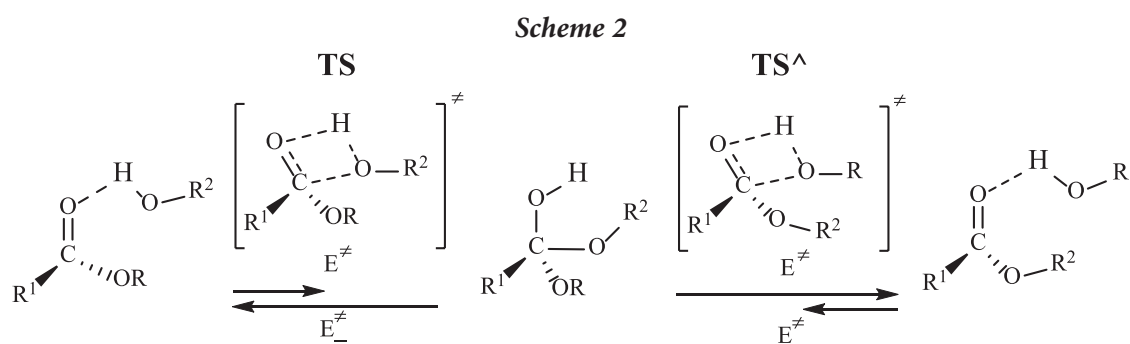
Keywords: supercritical fluids, biodiesel, thermophysical properties, quantum-chemical calculations, mathematical modelling.

*The work was financially supported by RFBR (project 13-03-12078).

Images & Tables



Fatty acids (FA), fatty acid methyl esters (FAME).



TS – the transition state of the reaction first stage, TS[^] – the transition state of the reaction second stage.

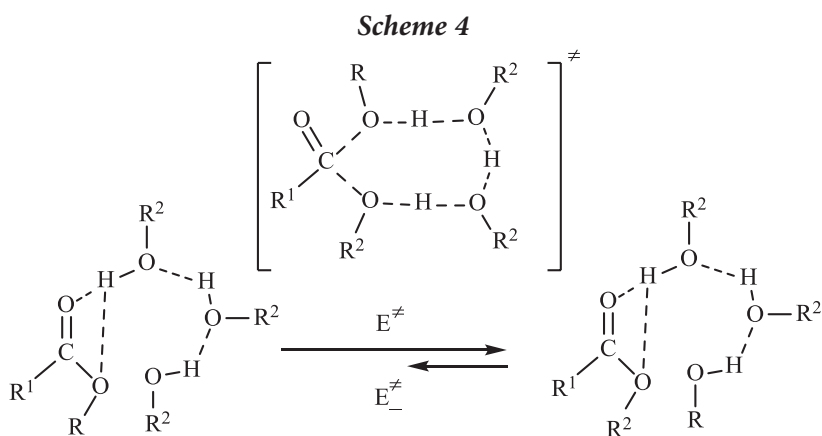
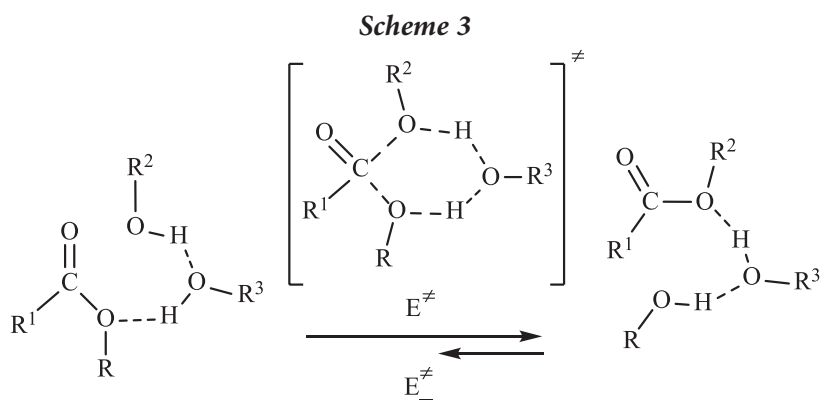


Table 1. The calculated thermodynamic properties and energy (kcal/mol) of the reaction system in the temperature range 300–623 K ($P = 30$ MPa) in the approximation of B3LYP method on the 6-311++g(df, p) basis

T (K)	$Q = \Delta H_f - \Delta H_r$	ΔG_f	ΔG_r	K_f (с ⁻¹)	K_r (с ⁻¹)	$K_{eq} f/r$	$K_{eq} r/f$
The first reaction stage							
300	-14.58	34.49	17.08	5.2E-16	0.002	2.16E-13	4.63E+12
400	-14.43	35.73	17.36	1.3E-09	2.89	4.51E-10	2.22E+09
500	-14.38	37.02	17.66	9.4E-06	209.43	4.51E-08	2.22E+07
600	-19.8	38.35	17.99	0.004	3671.93	9.96E-07	1.00E+06
623	-14.35	38.66	18.07	0.011	6234.22	1.77E-06	5.65E+05
The second reaction stage							
300	19.87	12.58	35.69	4.53	6.99E-17	6.48E+16	1.54E-17
400	19.8	12.87	37.07	813.8	5.09E-11	1.60E+13	6.25E-14
500	19.78	13.2	38.5	18524	1.68E-07	1.10E+11	9.07E-12
600	19.8	13.57	39.97	148794	3.72E-05	4.00E+09	2.50E-10
623	19.8	13.65	40.31	220353	0.0001	2.18E+09	4.58E-10

Note: Q – the heat of reaction; ΔH_r , ΔH_f – the enthalpy change of the reverse and forward reactions, respectively; ΔG_f , ΔG_r – Gibbs energy change of the forward and reverse reactions, respectively; K_{eq} – the equilibrium constant, K_f – the rate constant for the forward reaction, K_r – the rate constant for the reverse reaction.

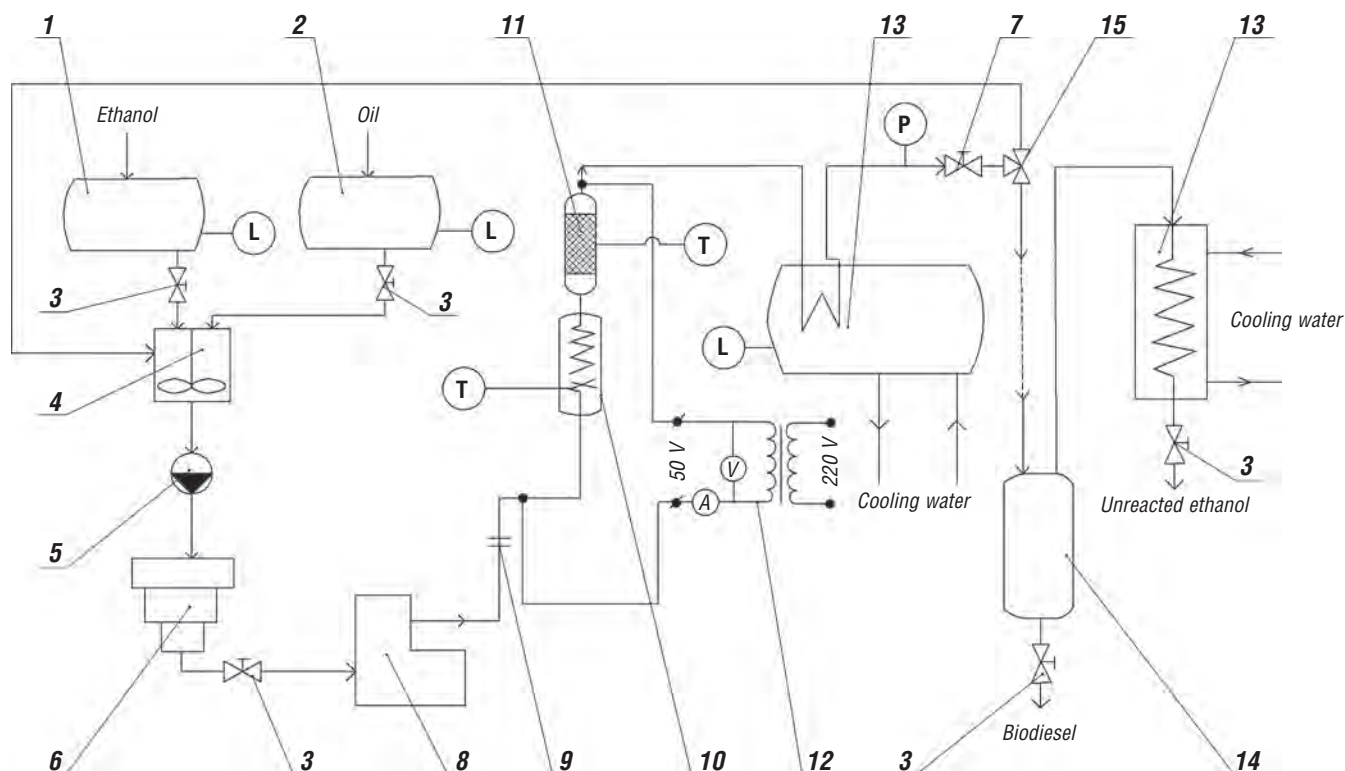


Fig. 1. The experimental setup for the catalytic reaction under Sub- and SCF-conditions: 1 – tank for alcohol; 2 – tank for oil; 3, 7, 15 – valves; 4 – mixer; 5 – pump; 6 – emulsifier; 8 – dosing pump; 9 – insulator; 10 – reactor; 11 – catalytic unit of the reactor; 12 – power supply units; 13 – cooling units; 14 – evaporator.

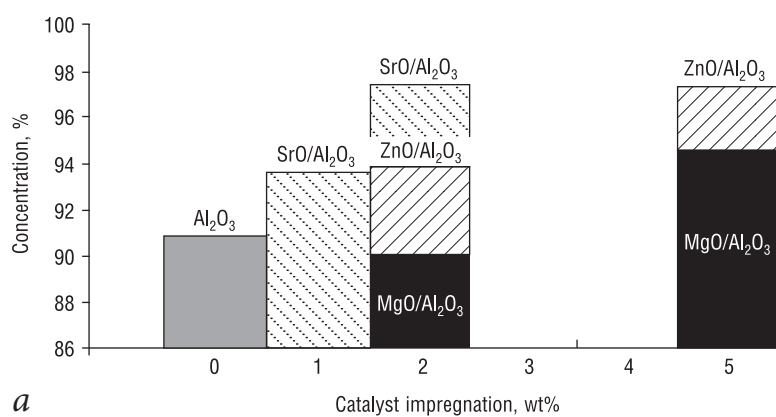


Fig. 2. The concentration of fatty acids ethyl esters in the reaction product when using catalysts with different degrees of impregnation:
a - $T = 623 \text{ K}$, $P = 30 \text{ MPa}$, molar ratio = 12:1;
b - $T = 638 \text{ K}$, $P = 30 \text{ MPa}$, molar ratio = 18:1;
 W/C - without catalyst.

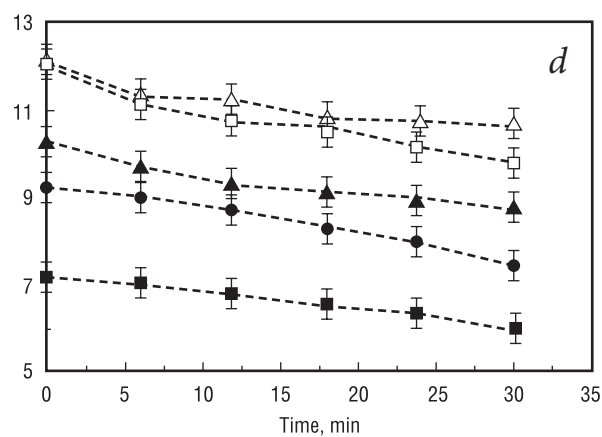
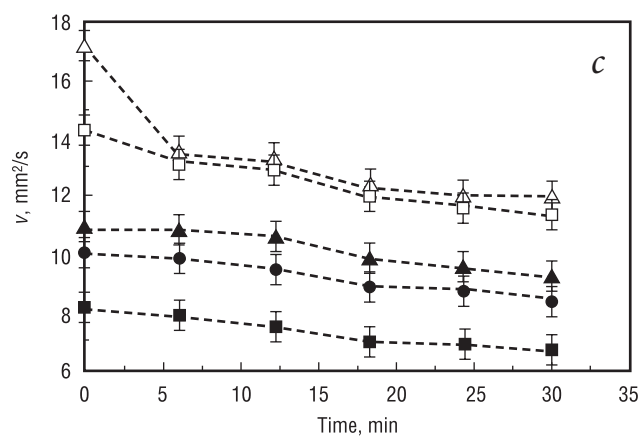
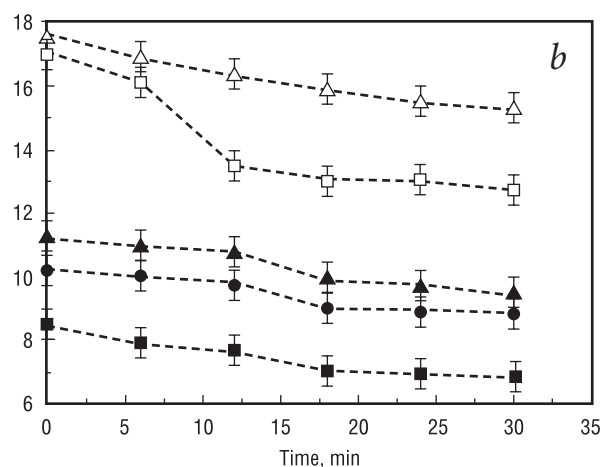
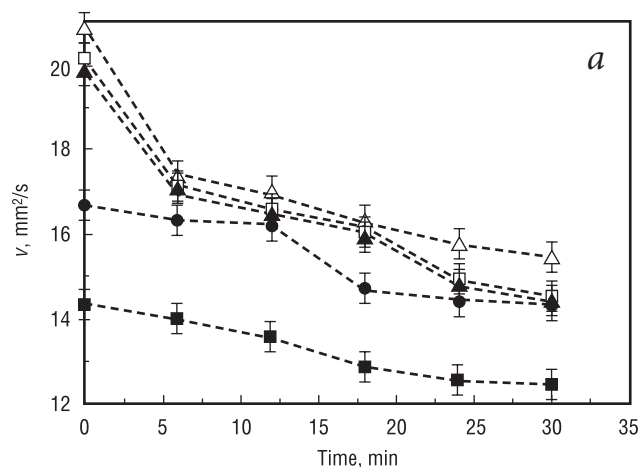
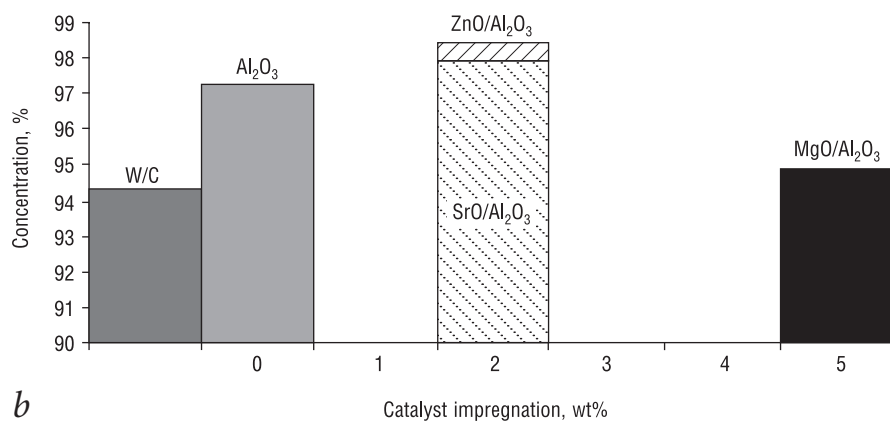


Fig. 3. The kinetics of the changes of the kinematic viscosity coefficient of the reaction product samples at different values of molar ratio ethanol/rapeseed oil: *a* - 6:1; *b* - 8:1; *c* - 10:1; *d* - 12:1; Δ - 593 K; \square - 608 K; \blacktriangle - 623 K; \bullet - 638 K; \blacksquare - 653 K.

Table 2. Thermophysical properties of thermodynamic systems involved in the transesterification and oxidation reactions discussed in the paper

Substance	Formula/ molar ratio	n_D	ρ_4 , kg/m ³	M, g/mol	Properties	T, K	P, MPa
Rapeseed oil	–	1.4775 (20 °C)	921.71 (25 °C)	932	λ ν	273–363 313–473	0.1–20 0.1–30
Palm oil (food grade)	–	1.4657 (40 °C)	923 (15 °C)	810-860	λ α	273–363 298–520	0.1 0.1–50
Palm oil (tech. grade)	–	1.4576 (40 °C)	897.32 (40 °C)	810-860	ν	273–363	0.1
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	1.3648 (20 °C)	843.6 (20 °C)	46	C_p	373–573	30
Butanol	C ₄ H ₉ OH	1.3995 (20 °C)	809.5 (25 °C)	74.12	C_p	373–573	20
Methanol	CH ₃ OH	1.3286 (20 °C)	789.41 (25 °C)	32.04	C_p	373–573	0.1–30
Ethanol– rapeseed oil	5:1–92:1 4:1–42:1 26:1–158:1 5:1÷20:1	–	–	–	C_p X D K	303–623 298 298 523–673	30 0.1 0.1 20, 22
Methanol– rapeseed oil	5:1–92:1 4:1–42:1 26:1–158:1 5:1÷20:1	–	–	–	C_p X K	323–623 298 298 523–673	18–22 0.1 0.1 20, 22
Ethanol– rapeseed oil– catalyst (Al ₂ O ₃)	6:1÷20:1	–	–	–	C_p K	323–623 598–653	0.1–30 20–30
Ethanol–rapeseed oil– heterogeneous catalysts	6:1÷20:1	–	–	–	K ν	323–623 313	30 0.1
Buthanol– rapeseed oil	3:1, 5:1	–	–	–	C_p	303–573	20
Methanol– rapeseed oil	52:1	–	–	–	K	523–673	15–31
Ethanol–palm oil (tech. grade)	17:1	–	–	–	K	523–673	20
Rapeseed oil– water (emulsion)	1:6, 1:12 and 1:20	–	–	–	α ν , α	298–363 298–363	0.1–50 0.1
Oleic acid– water (emulsion)	1:6, 1:12 and 1:20	–	–	–	α ν , λ , ρ K	298–363 298–363 673–723	0.1–50 0.1 30
Oleic acid–water– hydrogen peroxide (emulsion)	1:6, 1:12 and 1:20	–	–	–	C_p	323–623	0.1–30
Chemical production wastes–oxidizer	1:10:1, 1:20:1	–	–	–	K	673–723	20, 30

Note: n_D – refraction index; ρ – density; M – molecular mass; λ – heat transfer coefficient; ν – kinematic viscosity; α – thermal expansion coefficient; C_p – isobaric heat capacity; X – emulsion stability, D – the degree of the emulsion dispersion; K – conversion.

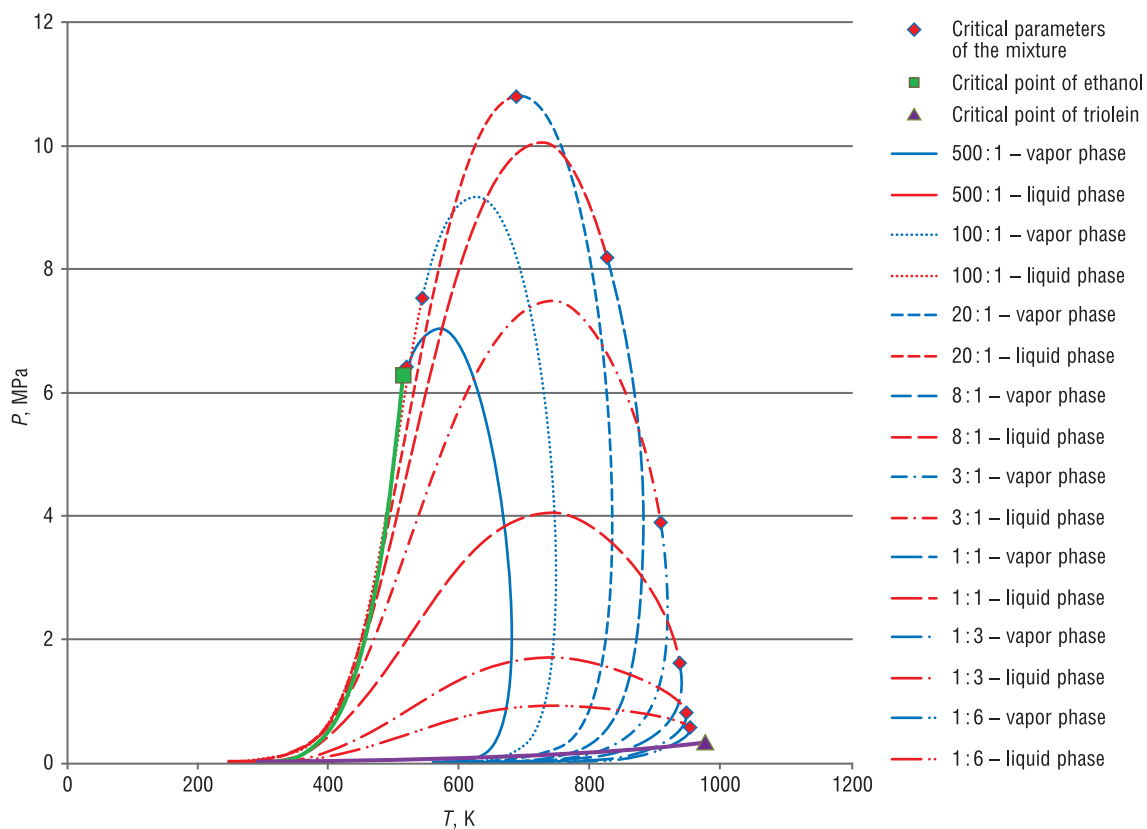


Fig. 4. The curve of constant composition and p-T-diagram of the ethanol/triolein mixture.

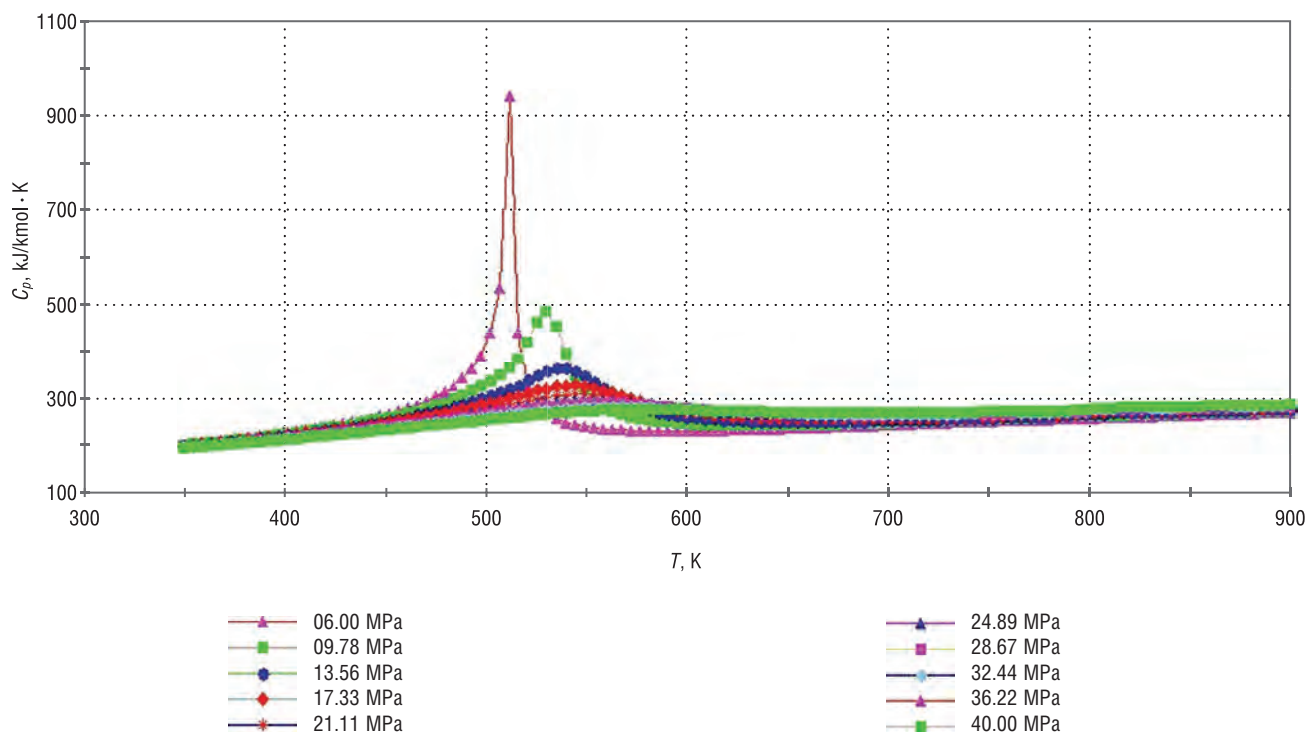


Fig. 5. Dependences of isobaric heat capacity on temperature and pressure for the binary mixture ethanol/palmolein/linoleic glyceride at a ratio of 20:1.

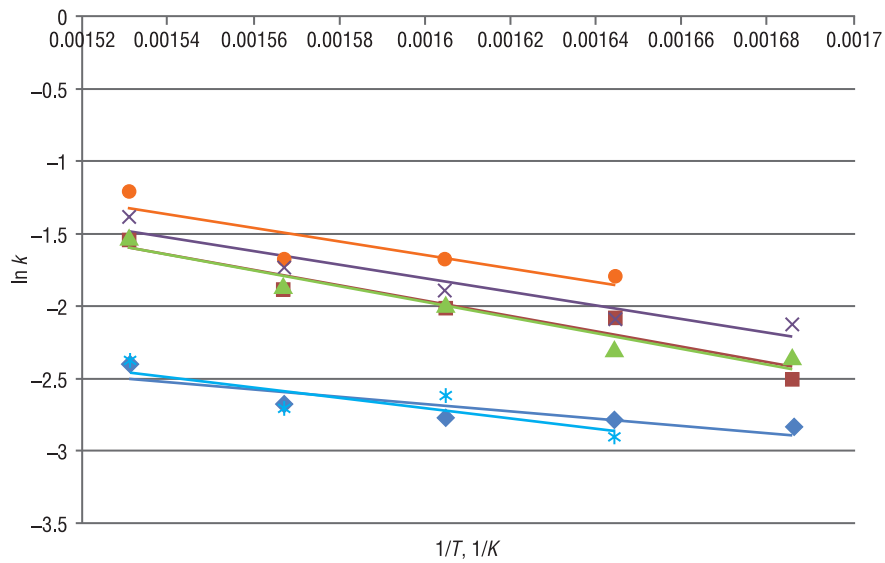


Fig. 6. The dependence of the effective reaction rate constant on temperature at different molar ratio of ethanol/rapeseed oil: ● - 6:1; ▲ - 8:1; × - 10:1; ■ - 12:1; * - 18:1; ◆ - 20:1.

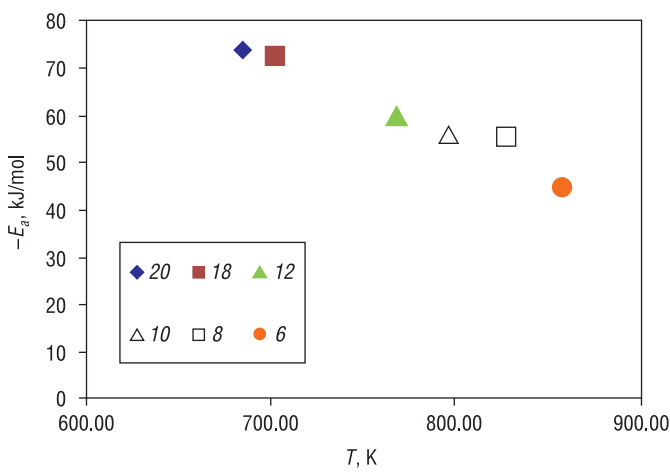


Fig. 7. The dependence of the activation energy of transesterification reaction of "alcohol (ethanol)-rapeseed oil" on the critical temperature of the mixture at different molar ratio alcohol/oil.

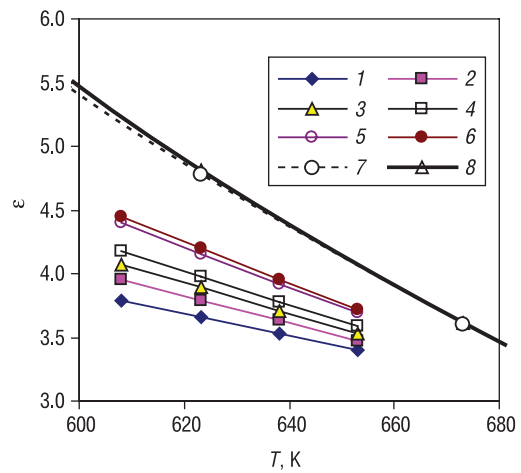


Fig. 8. The dielectric permittivity of rapeseed oil in ethanol at a pressure $P = 30$ MPa, depending on temperature and the different molar ratios alcohol/oil: 1 - 6:1; 2 - 8:1; 3 - 10:1; 4 - 12:1; 5 - 18:1; 6 - 20:1; 7 - 42:1; 8 - pure ethanol.

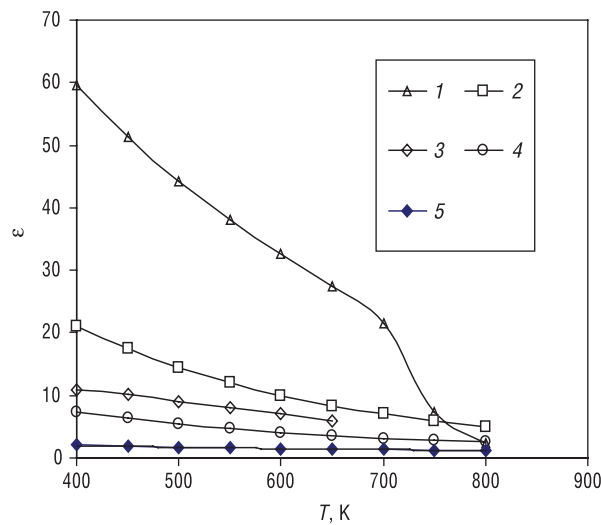


Fig. 9. The dielectric permittivity of the main components of industrial effluents at pressure $P = 30$ MPa depending on the temperature: 1 - 30% aqueous hydrogen peroxide solution; 2 - glycol; 3 - phenol; 4 - methylvinylketone; 5 - ethylbenzene.

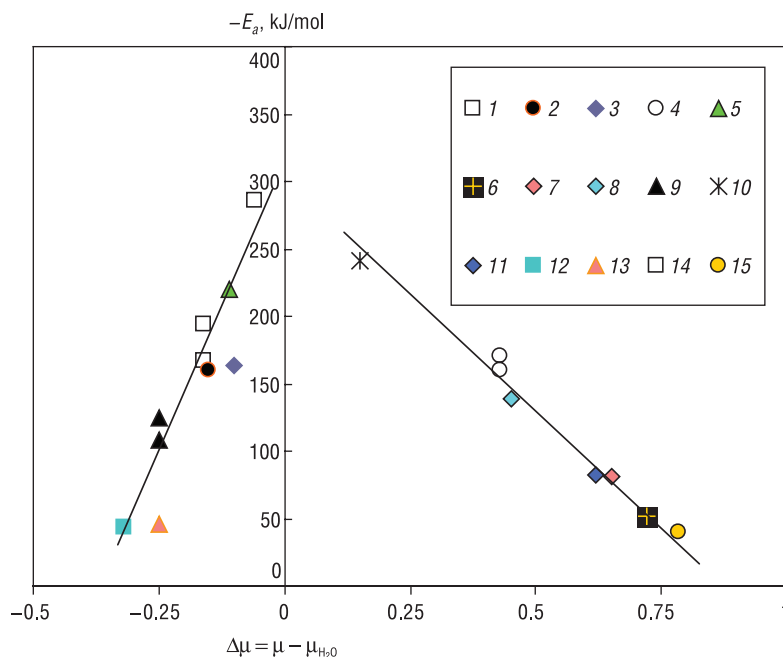


Fig. 10. The activation energy of the oxidation reaction of chemical compounds in aqueous solutions under SCF-conditions as a function of the dipole moments difference between the oxidized substance and the reaction medium: 1 – naphthol; 2, 3 – phenol; 4 – ethanol; 5, 6 – methanol; 7 – acetic acid; 8 – butanol; 9 – thioglycol [(HOC₂H₄)₂S]-; 10 – methylene chloride; 11 – 1,1,1-trichloroethane; 12 – ethylene glycol; 13 – olive oil; 14 – acrylic acid; 15 – oleic acid; 16 – adipic acid; 17 – phthalic acid; 18 – methylphosphine acid.

Table 3. The characteristics comparison of various methods of biodiesel production

The reaction parameters	Method of biodiesel production				
	Acid-catalytic technology (Ligeris etc.)	Alkaline-catalytic technology (Sant. S.G.C. etc.)	Alkaline-catalytic technology (Depesh S. etc.)	SCF- process (Sandra Glisic, Dejan Scala)	SCF-process (our work)
Initial molar ratio alcohol/oil	50:1	12:1	60:1	42:1	18:1
Reaction time, min	58–60	31	60	2–4	25–30
Temperature, K	323	343	343	573	593–623
Pressure, MPa	0.2	0.1	0.4	20.0	20.0
Degree of conversion, %	99.9	98	99.7	97.0	99.9
The catalyst used	H ₂ SO ₄	NaOH	NaOH	–	–
The number of equipment units	14	10	11	17	9
Energy consumption, MJ/h	6958.050	376.110	No data	668.610*	4768.1
Biodiesel fuel purity, %	99.9	98.0	99.7	99.8	99.9
Glycerin purity, %	No data	90.31	99.0	99.7	99.7

*Excluding the power for the reactor heating.

Table 4. Costs for raw materials and supplies, as well as additional expenditure for the production of 1 liter of biodiesel from microalgae oil at preferential rates

№	Raw material and expenditure type	Characteristic	Consumption	Cost, rub.
1	Ethanol	Purity: 95%	0.93 l	14.00
2	Microalgae oil	Triglyceride content: – saturated acids 4.3–7.4%; – monosaturated 54.4–65.0%; – polyunsaturated 27.2–37.0%	0.81 l	3.41
3	Electric power	For energy-saving drives of pumps, mixer and the reactor heater	20 kW · h	13.00
4	Depreciation deductions	–	–	0.04
5	Staff remuneration	–	–	2.01
			Total	32.46

References

1. Sh.A. Biktashev, R.A. Usmanov, R.R. Gabitov, R.A. Gazizov, F.M. Gumerov, F.R. Gabitov, I.M. Abdulagatov, R.S. Yarullin, I.A. Yakushev *Biomass & Bioenergy*, 2011, 35(7), 2999. DOI: 10.1016/j.biombioe.2011.03.038.
2. R.A. Usmanov, F.M. Gumerov, F.R. Gabitov, Z.I. Zaripov, F.N. Scshamsetdinov, I.M. Abdulagatov In *Liquid Fuels: Types, Properties and Production*, Ser. Energy Science, Engineering and Technology, Ed. D.A. Carasillo, USA, NY, New York, Nova Science Publ. Inc., 2012, pp. 99–146.
3. Ch.A. Biktach, R.A. Usmanov, F.M. Gumerov, Z.I. Zaripov, F.R. Gabitov, V.F. Khayrutdinov, I.M. Abdulagatov *AJAC*, 2014, 5(16), 1129. DOI: 10.4236/ajac.2014.516120.
4. F.M. Gumerov, F.R. Gabitov, R.A. Gasisov, T.R. Bilalov, R.S. Yarullin *SCF-TP [Sverkhkriticheskie fluidy: teoriya i praktika]*, 2006, 1(1), 66 (in Russian).
5. A.I. Kourdioukov, A.R. Gabitova, F.M. Gumerov, E.N. Ofitserov, A.F. Mingaliev *Butlerov Communications [Butlerovskie soobshcheniya]*, 2014, 39(9), 1 (in Russian).
6. A.I. Kourdioukov, A.R. Gabitova, F.M. Gumerov, E.N. Ofitserov, A.F. Mingaliev *Butlerov Communications [Butlerovskie soobshcheniya]*, 2014, 39(9), 19 (in Russian).
7. A.I. Kourdioukov, A.R. Gabitova, F.M. Gumerov, E.N. Ofitserov, D.L. Egorov *Butlerov Communications [Butlerovskie soobshcheniya]*, 2015, 44(10), 153 (in Russian).
8. S.V. Mazanov, R.A. Usmanov, F.M. Gumerov, E.A. Karalin, V.A. Vasil'ev, R.Z. Musin *Sci. J. Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya [Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology]*, 2014, №5, 14 (in Russian).
9. S.V. Mazanov, A.R. Gabitova, L.H. Miftahova, R.A. Usmanov, F.M. Gumerov, Z.I. Zaripov, V.A. Vasil'ev, E.A. Karalyn *SCF-TP [Sverkhkriticheskie fluidy: teoriya i praktika]*, 2015, 10(2), 71 (in Russian).
10. R.A. Usmanov, S.V. Mazanov, A.R. Gabitova, L.Kh. Miftakhova, F.M. Gumerov, R.Z. Musin, I.M. Abdulagatov *JCED*, 2015, 60(11), 3404. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00683.
11. S. Saka, D. Kusdiana *Fuel*, 2001, 80(2), 225. DOI: 10.1016/S0016-2361(00)00083-1.
12. I.A. Fedchenko, A.S. Solovtsova, A.N. Lukyanov *The main trends in the development of the biofuel market in the world and Russia in 2000-2012. Analytical report [Osnovnye tendentsii razvitiya rynka biotopliva v mire i Rossii za period 2000-2012 gg. Analiticheskiy otchet]*, Belgorod, Informatsionno-analiticheskaya sluzhba OAO «Korporatsiya razvitie», 2013, 45 pp. (http://portal-energo.ru/files/articles/portal-energo_ru_2.pdf) (in Russian).

Морфология и размер частиц, получаемых в процессе сверхкритического антисольвентного осаждения*

А.М. Воробей, О.И. Покровский, К.Б. Устинович, О.О. Паренаго, В.В. Лунин

В настоящей работе предпринята попытка систематически проанализировать накопленные данные о влиянии рабочих параметров метода сверхкритического антисольвентного осаждения (supercritical anti-solvent, SAS) на размер и морфологию получаемых частиц. Рассмотрены различные термодинамические и гидродинамические режимы, в которых может протекать SAS-осаждение, разобраны возможные сценарии формирования частиц, реализуемые в этих режимах. Отдельное внимание уделено влиянию типа растворителя, концентрации целевых компонентов и фазового равновесия в системе растворитель–антирастворитель.

Ключевые слова: сверхкритическое антисольвентное осаждение, микронизация, морфология, фазовые равновесия, растворитель, гидродинамика.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 13-03-12270 и 17-03-01134).

Введение

Работа посвящена одному из методов использования сверхкритических флюидов для формирования частиц твердых веществ микронного, субмикронного и наноразмера. Методы синтеза микрочастиц и микроструктурированных материалов весьма разнообразны, каждый из них имеет свои область применимости, достоинства и недостатки. Наиболее распространенными являются так называемые растворные методы, в которых необходимые манипуляции с компонентами будущих микрочастиц проводят в растворах. Растворные методы позволяют тонко управлять процессом синтеза частиц за счет вариаций свойств используемых растворителей. Их основным недостатком является необходимость выделения полученных продуктов из растворов и удаления следов растворителя. После завершения синтеза частицы находятся в виде суспензии в растворителе или в виде осадка под слоем растворителя. Выделение синтезированного продукта и его

очистка от следов растворителя, как правило, осуществляется в несколько стадий и вносит существенный, если не основной, вклад в трудоемкость и энергозатраты процесса.

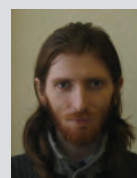
Метод сверхкритического антисольвентного осаждения (Supercritical Anti-Solvent, далее – SAS*) относится к группе растворных методов. Он применяется для получения микрочастиц веществ, нерастворимых в CO₂. Его суть заключается в использовании диоксида углерода в сверхкритическом флюидном состоянии (скCO₂) как осадителя, антирастворителя, вызывающего кристаллизацию целевых веществ из раствора при их контакте. В наиболее распространенном варианте

**ВОРОБЕЙ****Антон Михайлович**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

**ПОКРОВСКИЙ****Олег Игоревич**

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

**УСТИНОВИЧ****Константин Борисович**

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

**ПАРЕНАГО****Ольга Олеговна**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

**ЛУНИН****Валерий Васильевич**

академик, профессор,
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

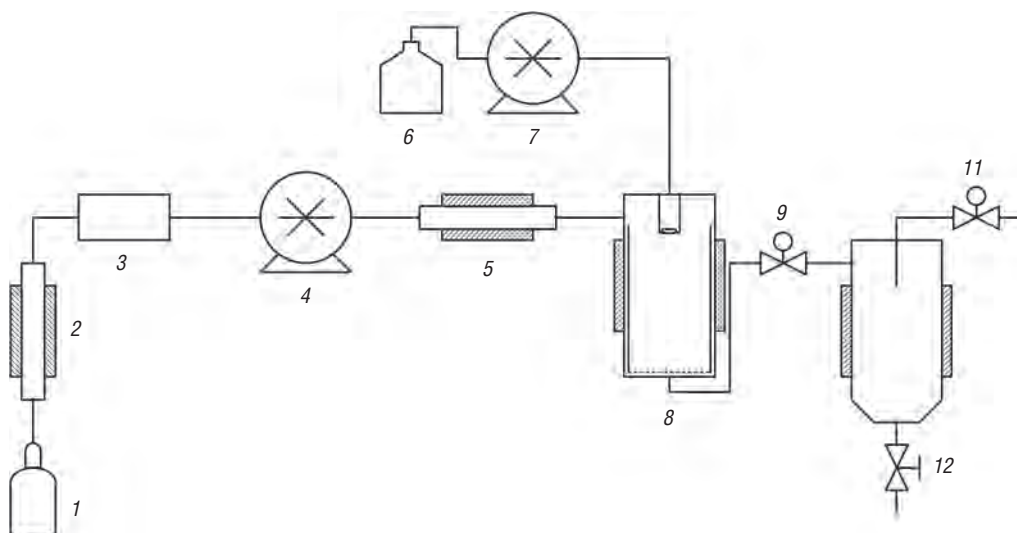


Рис. 1. Принципиальная схема установки SAS: 1 – источник CO_2 , 2 – охлаждающий теплообменник, 3 – массовый расходомер, 4 – насос CO_2 высокого давления, 5 – электрический нагреватель, 6 – резервуар с раствором целевого вещества в органическом растворителе, 7 – жидкостной насос высокого давления, 8 – камера осаждения, 9 – автоматический регулятор давления, 10 – газожидкостный циклонный сепаратор, 11 – ручной регулятор давления, 12 – дренажный кран.

техническое воплощение этого метода выглядит, как показано на рисунке 1. Раствор целевых веществ готовят в подходящем органическом растворителе. В камере осаждения высокого давления создают и поддерживают постоянный поток сверхкритического CO_2 при определенных условиях. Раствор целевых веществ подают в камеру осаждения через распылительную форсунку. При смешении потоков раствора и CO_2 происходит резкое падение растворяющей способности и быстрая кристаллизация вещества. По окончании распыления камеру осаждения промывают дополнительным количеством CO_2 для вывода из нее всего органического растворителя, после чего очистка продукта от CO_2 осуществляется автоматически при сбросе давления. При нормальных условиях CO_2 – газ, поэтому после сброса давления он просто улетучивается, оставляя продукт полностью

свободным от растворителей. Эта особенность процесса SAS выгодно отличает его от других растворных методов и делает его привлекательным способом получения микрочастиц для тех приложений, в которых критически важна чистота используемых материалов. Для приложений, связанных с фармацевтикой, медициной и пищевой промышленностью, дополнительным бонусом метода нередко является автоматическая стерилизация продукта непосредственно в ходе синтеза. Многие бактерии, грибы и вирусы инактивируются в среде сверхкритического CO_2 [1], поэтому порошок, полученный в SAS, зачастую является стерильным.

Простота очистки твердого продукта от растворителей изначально была главной причиной возникновения интереса к методу SAS, однако в ходе его становления выяснилось, что методу также присущ ряд особенностей, дополнительно усиливающих его технологическую привлекательность. Здесь мы назовем две из них, представляющие, на наш взгляд, наибольший интерес для практического использования.

Во-первых, выяснилось, что метод SAS можно применять для решения гораздо более широкого круга задач, чем традиционно принято считать.

* Различные вариации метода получения микрочастиц, в котором сжатый газ, сжиженный газ или сверхкритический флюид используется как антирастворитель, именуются в научной литературе различными словосочетаниями и аббревиатурами – SAS (Supercritical Anti-Solvent), PCA (Precipitation with Compressed Antisolvent), SEDS (Solution Enhanced Dispersion by Supercritical Fluids), ASES (Aerosol Solvent Extraction System), GAS (Gas Anti-Solvent), SAE (Supercritical Antisolvent Extraction) и другие. В данной работе мы будем называть этот процесс английским акронимом SAS ввиду его наибольшей распространенности в англоязычной литературе и отсутствия устоявшегося русскоязычного термина.

Изначально SAS рассматривался как способ получения микрочастиц только веществ, нерастворимых в scCO_2 , но хорошо растворимых в органических растворителях. Соединения, растворимые в scCO_2 , равно как и соединения, хорошо растворимые только в воде, считались плохими кандидатами для SAS. Впоследствии были развиты подходы, позволяющие при определенных условиях использовать SAS для таких объектов. Так, например, для обработки водорастворимых соединений были найдены многие системы растворитель – антирастворитель, позволяющие обойти ограничение, связанное с низкой растворимостью воды в CO_2 [2–4]. Метод SAS в суспензионном варианте прекрасно подходит для получения гибридных органо-неорганических материалов и других композитов, в состав которых входят нерастворимые компоненты [5]. Определенная разновидность метода SAS может быть использована не только для получения микрочастиц, но и одновременно для очистки целевых компонентов, выделяемых из природного сырья [6].

Во-вторых, было обнаружено, что метод SAS обладает богатым арсеналом возможностей управления размером и морфологией получаемых микрочастиц. Сочетание традиционных для растворных методов параметров, таких как тип растворителя, со специфическими параметрами, характерными для сверхкритических флюидных технологий, делает SAS удивительно гибким в управлении методом и позволяет надежнее достигать требуемого результата. Число параметров процесса SAS велико, и многие из них сложным образом зависят друг от друга. Эта сложность делает оптимизацию методики в SAS непростой процедурой, однако она же и является источником гибкости и многозадачности метода.

Настоящее исследование посвящено рассмотрению влияния термодинамических и гидродинамических параметров SAS на размер и морфологию получаемых частиц. Отдельное внимание уделено особенностям получения кристаллических частиц данным методом.

Термодинамические характеристики SAS

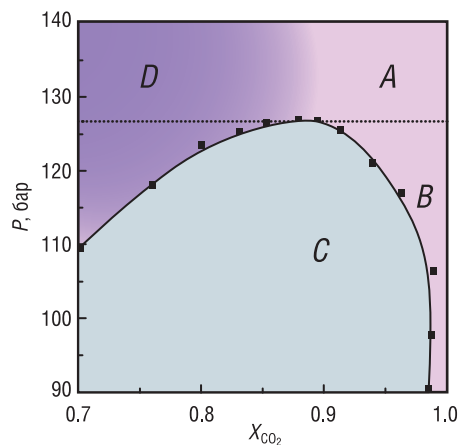
Первое и очевидное требование, предъявляемое к растворителю в SAS, – высокая растворяющая способность по отношению к целевым веществам, компонентам синтезируемых микрочастиц. Второе требование – способность смешиваться с антирастворителем, scCO_2 . Если растворитель и scCO_2 обладают плохой взаимной растворимостью, то процесс SAS не может быть осуществлен, поскольку при распылении такой растворитель пройдет сквозь

камеру осаждения, не смешавшись с антирастворителем, и просто вынесет вещество из камеры. При разработке SAS-методики вначале проводят первичный скрининг растворителей и отбор тех, которые удовлетворяют первому требованию. Затем для отобранных растворителей строят фазовые диаграммы их смесей с CO_2 либо экспериментально, либо на основе литературных данных. В зависимости от параметров состояния антирастворителя процесс SAS может проходить в двух принципиально различающихся режимах: абсолютной и частичной смешиваемости.

При давлениях ниже критического смешиваемость существует не при любых соотношениях CO_2 и растворителя (рис. 2). При работе в этой области используют только такие мольные соотношения потоков растворителя и антирастворителя, которые в равновесии соответствовали бы однофазному состоянию (область В на рис. 2). В противном случае несмешавшиеся капли растворителя будут выносить большую часть целевого вещества из системы без осаждения. Смешение потоков имеет определенную протяженность во времени, причем локальное соотношение раствора и антирастворителя соответствует переходу из области D в область В через область С. Область С соответствует двухфазной системе, в которой существует межфазное натяжение. Принято говорить о наличии так называемого остаточного межфазного натяжения в ходе смешения потоков при работе в субкритических условиях. Это остаточное натяжение исчезает по мере перехода локального состава смеси из области С в область В.

После распыления раствора в CO_2 начинают одновременно происходить два процесса: 1) смешение, сопровождающееся эволюцией остаточного межфазного натяжения; 2) гидродинамический разрыв струи. Как правило, время исчез-

Рис. 2. Типовая фазовая диаграмма для системы CO_2 –органический растворитель: А – область сверхкритического флюида, абсолютная смешиваемость растворителя и CO_2 ; В – область так называемого «субкритического флюида», однофазная область с ограниченной взаимной растворимостью растворителя и CO_2 ; С – двухфазная область; D – однофазная область с высокой мольной долей растворителя в смеси, часто называемая областью жидкости высокой подвижности (*enhanced fluidity liquid*); X_{CO_2} – доля CO_2 .



новения остаточного межфазного натяжения существенно больше времени разрыва струи. Поэтому формирование частиц происходит внутри капель, образующихся при разрыве струи до завершения смешения.

Капли раствора, образовавшиеся после разрыва струи, вступают во взаимодействие с антирастворителем; CO_2 диффундирует в капли, что вызывает их расширение и приводит к появлению градиента концентраций и степени пересыщения целевых веществ по капле. Чаще при работе в этой области формируются полые сферические частицы микронного размера. При расширении капли максимум пересыщения приходится на границы капли, поэтому там идет наиболее интенсивное осаждение, приводящее к формированию внешней оболочки частицы. Эта оболочка может быть как монолитной, так и сложенной из множества наночастиц, в зависимости от того, какой процесс является наиболее медленным – массообмен между фазами или зародышеобразование [7, 8]. Если лимитирующей стадией является массообмен, то зародышеобразование успевает произойти во многих точках на границе капли, и образующаяся в результате частица состоит из множества наночастиц, скрепленных между собой. Если лимитирующая стадия – зародышеобразование, то нужная степень пересыщения успеет сформироваться

вдоль всей поверхности капли, и получится монолитная полая частица.

При давлении выше критического двухфазная система не может существовать ни при каком соотношении растворителя и антирастворителя (рис. 2, область А). Однако остаточное межфазное натяжение в системе растворитель – антирастворитель также исчезает не мгновенно после распыления, и в зависимости от параметров процесса могут реализовываться два различных сценария смешения. При давлении, незначительно превышающем критическое, могут возникать ситуации, схожие с распылением при частичном смешивании, но более короткоживущие. В таком случае осаждение идет по сценарию, аналогичному субкритическому, с той разницей, что расширения капель и формирования полых частиц не происходит. Как правило, в таких условиях образуются сферические частицы микронного или субмикронного размера; CO_2 , проникая в капли, вызывает снижение растворяющей способности, приводящее к одновременному началу образования твердой фазы во многих точках внутри капли. Возникшие центры по мере роста срастаются воедино, поскольку они удерживаются рядом друг с другом межфазным натяжением, и размеры получающейся в результате частицы задаются размерами капли.

При давлениях, заметно превышающих критические, остаточное межфазное натяжение исчезает быстрее, чем успевает начаться кристаллизация, происходит так называемое «газоподобное» смешение раствора и антирастворителя, и осаждение частиц идет из однофазной смеси в условиях высокой степени пересыщения. На фазовой диаграмме такому сценарию соответствует движение из области D в область А без формирования неравновесного раздела фаз за счет остаточного межфазного натяжения. При реализации этого сценария чаще всего образуются наноразмерные частицы нерегулярной формы, поскольку формирование твердой

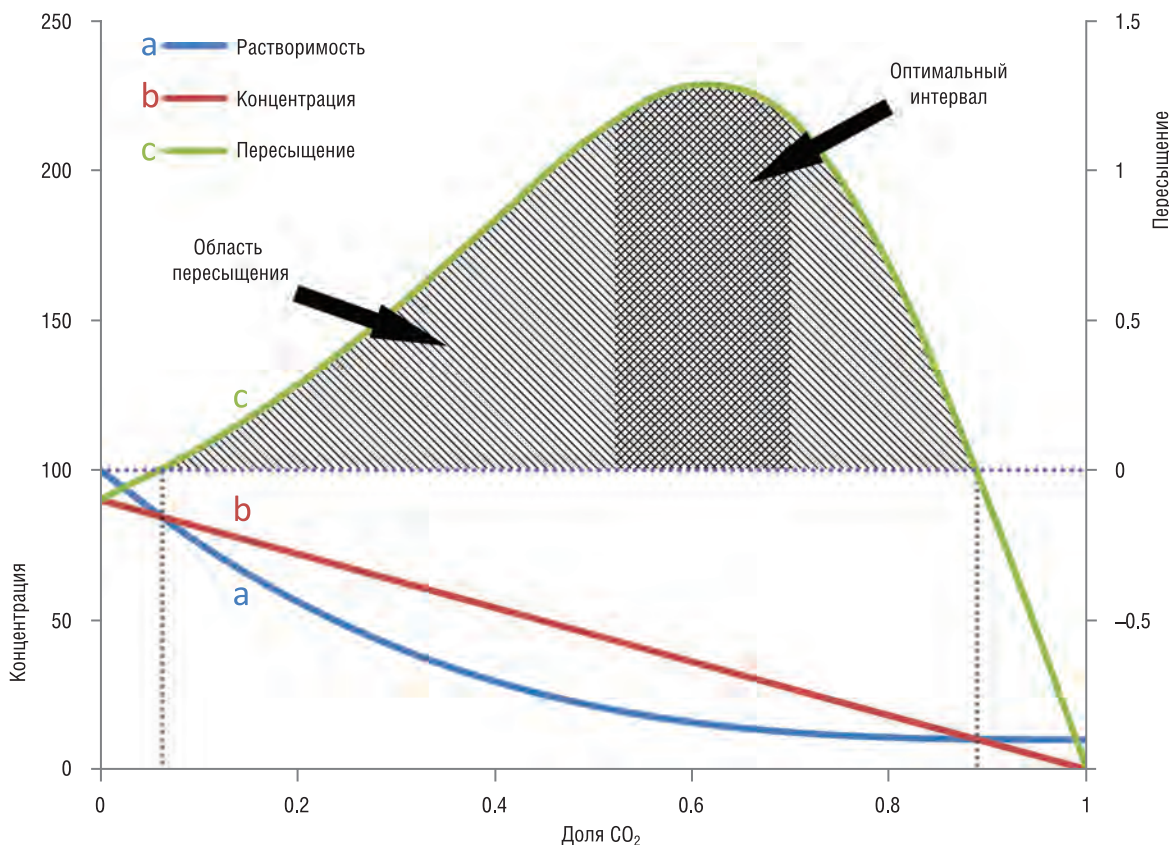


Рис. 3. Схематичные зависимости суммарной концентрации целевого компонента, его растворимости в бинарной смеси растворитель – антирастворитель и степени пересыщения раствора от мольной доли растворителя.

фазы идет в условиях высокой степени пересыщения и в большом объеме.

Фазовые диаграммы типа CO₂–органический растворитель описаны в литературе для большинства растворителей, используемых в SAS. Однако при выборе условий проведения осаждения необходимо учитывать тот факт, что наличие целевых веществ в распыляемом растворе сдвигает критические координаты фазовых диаграмм. При достаточно высоких концентрациях растворенных веществ критическое давление смеси может сдвигаться в область более высоких значений. В особенности это относится к растворам полимеров.

Для подавляющего большинства используемых в SAS органических растворителей критическое давление смеси при типовых для SAS температурах (25–50 °С) лежит в диапазоне 7–12 МПа. Для растворителей с низкой вязкостью, таких как метанол или ацетон, область газоподобного смешения начинается уже при небольшом превышении рабочего давления над критическим. Для высоковязких растворителей, например диметилсульфоксид (ДМСО), при распылении при давлениях, слегка превышающих критические, велика вероятность реализации сценария частичной смешиваемости, с кристаллизацией в каплях. Для получения наночастиц из вязких растворителей необходимо работать при давлении,

существенно (на 50–100 бар) превышающем критическое для данной смеси.

Еще одной важной термодинамической характеристикой SAS-системы является зависимость растворимости целевых веществ в смеси растворитель – антирастворитель от содержания растворителя. Кинетика зародышеобразования и роста твердых частиц целевых веществ диктуется степенью пересыщения раствора, возникающего при смешении. Степень пересыщения определяется общим содержанием целевых веществ в объеме и растворяющей способностью смеси растворитель – антирастворитель, образующейся при распылении. На рисунке 3 схематически представлены зависимости содержания, растворимости и степени пересыщения от мольной доли растворителя.

При смешении раствора с антирастворителем растворяющая способность резко падает, вследствие чего возникает пересыщение. По

мере увеличения соотношения скоростей потоков антирастворителя и раствора (движение вдоль оси абсцисс на *рисунке 3*) доля растворителя в смеси уменьшается, растворяющая способность продолжает снижаться, что ведет к увеличению степени пересыщения. Однако, если концентрация целевого вещества в исходном распыляемом растворе соблюдается постоянной, то с ростом соотношения скоростей потоков уменьшается не только доля растворителя в системе, но и общее содержание в ней целевого вещества. При больших долях антирастворителя это содержание становится столь мало, что степень пересыщения начинает падать, в какой-то момент обращаясь в ноль.

Принципиальная возможность проведения антисольвентного осаждения существует во всей области пересыщения, но наибольшая эффективность осаждения с наименьшими потерями, связанными с остаточной растворимостью, достижима в оптимальном интервале, в котором степень пересыщения максимальна. Конкретный вид кривой пересыщения сильно зависит от типа растворителя и типа целевых веществ. Было отмечено, что для сильнополярных растворителей, таких как метанол или ДМСО, интервал наличия пересыщения существенно короче, чем для слабополярных растворителей (ацетон, дихлорметан).

Роль давления и температуры в SAS

Давление и температура антирастворителя как рабочие параметры, контролирующие размер и морфологию частиц, являются особенностью процесса SAS, отличающей его от других растворных методов синтеза микрочастиц. Их влияние складывается из нескольких факторов, и в общем случае не всегда можно предсказать, какой из факторов будет превалировать и к какому результату приведет изменение параметров состояния антирастворителя.

Прежде всего, рабочие P и T определяют смешиваемость растворителя и антирастворителя. Как указывалось выше, смешения при давлениях ниже критического, около критического и существенно выше критического могут проходить по качественно разным сценариям, которые в сочетании с гидродинамическими характеристиками системы задают размер частиц. Чем больше рабочее давление превышает критическое, тем меньше время существования динамического (остаточного) межфазного натяжения и, следовательно, тем выше вероятность того, что формирование твердой фазы будет происходить в однофазной системе при высокой степени пересыщения. В таких условиях для аморфных веществ, как правило, получаются частицы размером от десятков до сотен нанометров. Поэтому повышение давления должно приводить к уменьшению размеров получаемых частиц. Повышение температуры, как правило, приводит к повышению критического давления смеси, поэтому для обеспечения работы в однофазном режиме в SAS стараются работать при невысоких температурах.

Кроме того, изменение P и T приводит к изменению плотности антирастворителя, что оказывает влияние на следующие аспекты процесса. С одной стороны, с увеличением плотности антирастворителя растет его гидродинамическое сопротивление, что уменьшает длину пробега струи раствора и уменьшает время разрыва струи. Это способствует более эффективному смешению растворителя и антирастворителя при однофазном смешении либо образованию более мелких капель при двухфазном смешении, то есть приводит к уменьшению размера частиц. С другой стороны, с ростом плотности флюида повышается его растворяющая способность, что уменьшает степень пересыщения. Это должно приводить к увеличению среднего размера частиц и степени их асимметричности. Вес последнего фактора очень сильно различается для разных целевых веществ. Для сильнополярных веществ, таких как неорганические соли или белки, этот фактор пренебрежимо мал, поскольку их растворимость в scCO_2 ничтожна даже при больших значениях плотности флюида. Для таких объектов, как нейтральные органические соединения или низкомолекулярные полимеры, этот фактор может оказывать решающее влияние на кинетику осаждения.

Также существует ряд дополнительных параметров, помимо вышеописанных, которые оказывают влияние на процесс образования частиц в SAS и изменяются при варьировании давления и температуры. Это коэффициенты летучести всех компонентов системы, вязкость растворителя и антирастворителя, скорости массообмена на ми-

микроскопическом уровне, определяемые диффузией, степень набухания целевых продуктов в scCO_2 , конформационное поведение нежестких молекул и, как следствие, конформационный полиморфизм получаемых кристаллов. Влияние P и T на эти факторы изучено в гораздо меньшей степени, чем влияние на плотность и фазовое состояние, и поэтому оно пока не принимается во внимание при разработке SAS-методик.

Следует отметить сложность учета влияния температуры в SAS, связанную со слабой контролируемостью этого параметра в процессе. Нагрев камеры осаждения осуществляют с помощью внешних нагревательных элементов. При этом точно контролировать можно только внешнюю температуру стенки реактора, а собственно температурный профиль антирастворителя часто остается неизвестным. Дополнительным фактором неизвестности является температура распыляемого раствора. В стандартных SAS-системах термостатируется лишь камера осаждения, раствор же подается на вход камеры при комнатной температуре, что приводит к определенному изменению температуры в области образования кристаллов. Этим обстоятельством обычно пренебрегают. Известны лишь единичные примеры работ, в которых осуществлялось термостатирование распыляемого раствора перед его вводом в камеру осаждения [9].

Гидродинамические параметры SAS

Эта тема относится к области наиболее изученных сторон технологии SAS. Гидродинамические параметры SAS – это параметры, которые определяют поведение потока струи раствора после ее



Рис. 4. Макроскопический нарост, образующийся в SAS при низких значениях Re .

распыления через сопло в камеру осаждения. К ним относятся прежде всего геометрические параметры сопла, кинематическая вязкость растворителя и скорость потока раствора. Также на гидродинамику распыления оказывают влияние конфигурация системы SAS, плотность и вязкость антирастворителя, концентрация целевых веществ в растворе, температура.

В зависимости от названных параметров распыление раствора может проходить в одном из четырех типовых режимов [10–12]:

- просачивание;
- осесимметричный ламинарный поток;
- асимметричный ламинарный поток;
- турбулентный поток.

В режиме просачивания струи не образуется, раствор попадает в камеру осаждения в виде отдельных капель. Это может происходить при очень низких значениях числа Рейнольдса (Re). Такой режим не подходит для проведения процесса SAS, поскольку в нем не происходит достаточно интенсивного перемешивания раствора и антирастворителя.

Аналогичным образом для SAS плохо подходит режим осесимметричного ламинарного потока. Устойчивость этого потока такова, что велика вероятность его сохранения вплоть до выхода струи из камеры осаждения. При этом большая часть целевых веществ просто выносятся из камеры в растворе, а осаждение может происходить только на поверхности контакта струи и антирастворителя. При работе в таких режимах наиболее вероятно формирование не микрочастиц, а макроскопических наростов целевых веществ на форсунке (рис. 4).

В режиме асимметричного потока время разрыва струи уменьшается с ростом линейной скорости потока. При правильно подобранной скорости распыления возможно достижение таких времени и дли-

ны разрыва струи, которые бы обеспечивали возможность протекания SAS-процесса в данной системе. Размер образующихся при этом капель сильно зависит от соотношения линейных скоростей потока растворителя и антирастворителя, а также от соотношения их плотностей.

В турбулентном режиме благодаря вкладу турбулентных явлений происходит не просто разрыв струи, а так называемая атонизация потока. В отличие от ламинарных режимов атонизация происходит фактически сразу после выхода струи из форсунки, и при этом образуются капли диаметром намного меньше диаметра форсунки.

Режим течения оказывает непосредственное влияние на размер частиц в случае превалирования времени исчезновения остаточного межфазного натяжения над временем разрыва струи. При осаждении из капель растворителя размер получаемых частиц диктуется размером этих капель, который определяется режимом течения и числом Рейнольдса. Чем полнее реализуется турбулентный режим, тем меньше размер капель и соответствующих частиц. Если же остаточное межфазное натяжение исчезает раньше, чем струя успевает разорваться, то капель не образуется, и осаждение идет из однофазной системы. В таком случае влияние гидродинамического режима на размер и морфологию частиц опосредовано. Он влияет на скорость смешения и, следовательно, на локальную степень пересыщения раствора. При недостаточно эффективном перемешивании локальная степень пересыщения во многих участках струи будет низкой. В таком случае скорость роста частиц превышает скорость зародышеобразования, и образуются крупные асимметричные частицы. При высокой турбулентности распыления раствора скорость смешения возрастает, что приводит к возникновению высокой степени

пересыщения, большей скорости зародышеобразования и к формированию более симметричных частиц.

Влияние состава распыляемого раствора на морфологию кристаллических частиц

Следует отдельно подчеркнуть, что все вышеприведенные рассуждения о влиянии параметров процесса SAS на морфологию без оговорок применимы только к аморфным образованиям. В случае образования кристаллических структур их морфология диктуется не только термо- и гидродинамическими параметрами, но и химическими взаимодействиями молекул целевого вещества друг с другом, а также молекул целевого вещества с молекулами растворителя. Эта область SAS гораздо менее изучена. Наблюдения о зависимости размера и морфологии кристаллических частиц, получаемых в SAS, неоднократно публиковались и обсуждались в литературе, однако столь же четкого видения влияния различных параметров процесса на их формирование, как для аморфных частиц, в настоящий момент еще нет [13]. Отчасти это вызвано тем, что кристаллические структуры представляют гораздо меньший интерес для тех приложений, в которых используется метод SAS, и потому привлекают меньшее внимание исследователей. Так, в фармации микрочастицы в основном синтезируют с целью создания лекарственных средств повышенной биодоступности и пролонгированного действия. Аморфные частицы сферической формы намного лучше подходят для этих целей, поскольку они быстрее растворяются в организме, и их можно использовать при внутривенном и ингаляционном введении. Аналогичные соображения справедливы для таких приложений, как синтез катализаторов, получение микрочастиц пигментов, энергонасыщенных материалов, прекурсоров сверхпроводников.

Имеющиеся сведения о влиянии химического состава раствора на размер и морфологию кристаллических микрочастиц, синтезируемых в SAS, пока можно свести к нескольким изолированным эмпирическим правилам. Известно, что при работе в режиме газоподобного смешения гидродинамические параметры могут определять морфологию кристаллов путем влияния на скорость смешения и локальную степень пересыщения раствора. При низких значениях числа Рейнольдса (Re) смешение происходит медленно, локальное пересыщение в областях смешения невелико. В случае высокой растворимости целевого вещества в растворителе это способствует росту крупных кристаллов. При более высоких значениях Re смешение происходит с большей скоростью, что способствует образованию

Таблица 1. Зависимость морфологии частиц левофлоксацина от кинематической вязкости растворителей распыления

Растворитель	$\nu \cdot 10^6$, м ² /с	Число Рейнольдса (Re)	Степень вытянутости кристаллов	Морфология кристаллов
Диметилформамаид	0.847	236	3.1	Сильно вытянутые параллелепипеды
Уксусная кислота	1.006	199	2.0	Пластинки, иногда вытянутые параллелепипеды
Метанол	0.687	291	6.1	Вытянутые параллелепипеды
Пропионовая кислота	1.025	195	3.5	Вытянутые параллелепипеды/ пластинки
Гексафторизопропанол	1.009	198	6.2	Вытянутые параллелепипеды
Этанол	1.363	147	3.7	Вытянутые параллелепипеды
Хлороформ	0.360	555	1.6	Пластинки, часто прямо- угольные
Этилацетат	0.472	424	1.1	Фрагменты неправильной формы, часто близкие к пря- моугольным, часть анизо- тропные
Ацетон	0.387	516	1.5	Пластинки
Ацетонитрил	0.475	421	4.6	Вытянутые параллелепипеды
Дихлорметан	0.311	642	1.3	Пластинки

кристаллов с меньшими коэффициентами асимметрии и, как правило, меньшего размера. В таблице 1 приведено сопоставление значений Re, кинематической вязкости и морфологии кристаллитов солевой формы левофлоксацина, полученных методом SAS в условиях полного смешения.

Большое влияние на размер и морфологию SAS-частиц при однофазном газоподобном смешении оказывает начальная концентрация (c_0) целевых веществ в растворе. Размер частиц задается соотношением скоростей зародышеобразования и роста кристаллов, которые определяются степенью пересыщения раствора. Степень пересыщения в свою очередь зависит, в том числе, и от изначальной концентрации вещества в распыляемом растворе. Для аморфных образований, как правило, наблюдается прямая линейная корреляция между c_0 и средним размером частиц [14]. В частности, это утверждение почти всегда справедливо для микрочастиц полимеров, получаемых методом SAS [15]. Для кристаллических структур эти зависимости имеют более сложный вид. Для разных кристаллических объектов наблюдались как нисходящие зависимости среднего размера от c_0 , так и восходящие, а также случаи независимости размера от концентрации. Более детальный анализ, проводимый в широком

диапазоне концентраций, показывает, что эти три типа могут быть составляющими одной общей нелинейной зависимости, проходящей через минимум (рис. 5) [16–18].

При низких концентрациях степень пересыщения мала, и процесс роста кристаллов превалирует над процессом зародышеобразования, поскольку для последнего необходимо достижение определенной пороговой локальной концентрации. По мере увеличения c_0 скорость зародышеобразования растет, что приводит к снижению среднего размера кристаллов. Однако по достижении определенного значения концентрации направление сменяется на обратное – размер кристаллов начинает расти с дальнейшим ростом c_0 . На рисунке 6 приведены примеры такого изменения морфологии для левофлоксацина при его осаждении из диметилформамида (ДМФА).

Причины такого поведения в настоящий момент неясны. Одно из

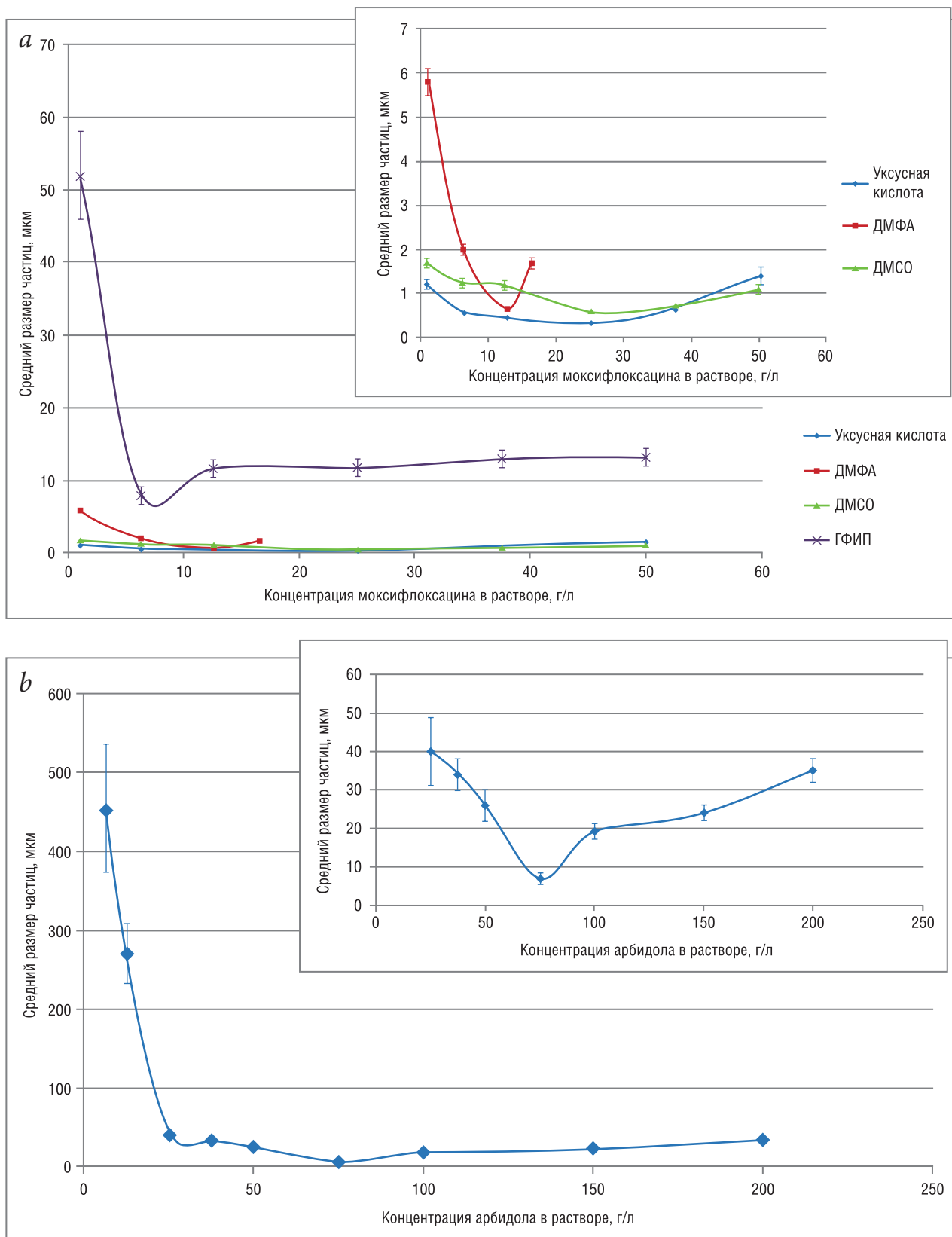


Рис. 5. Зависимость среднего размера частиц от начальной концентрации моксифлоксацина (а) и арбидола (б).

возможных объяснений базируется на идее о том, что по достижении определенной концентрации при кристаллизации механизм послойного роста двумерных зародышей дополняется механизмом трех-

мерного роста за счет срастания кристаллов между собой ввиду появления значительного числа так называемых «паразитических кристаллов». Другое возможное объяснение связано с исчерпанием возможности для увеличения скорости зародышеобразования при достижении пороговой концентрации.

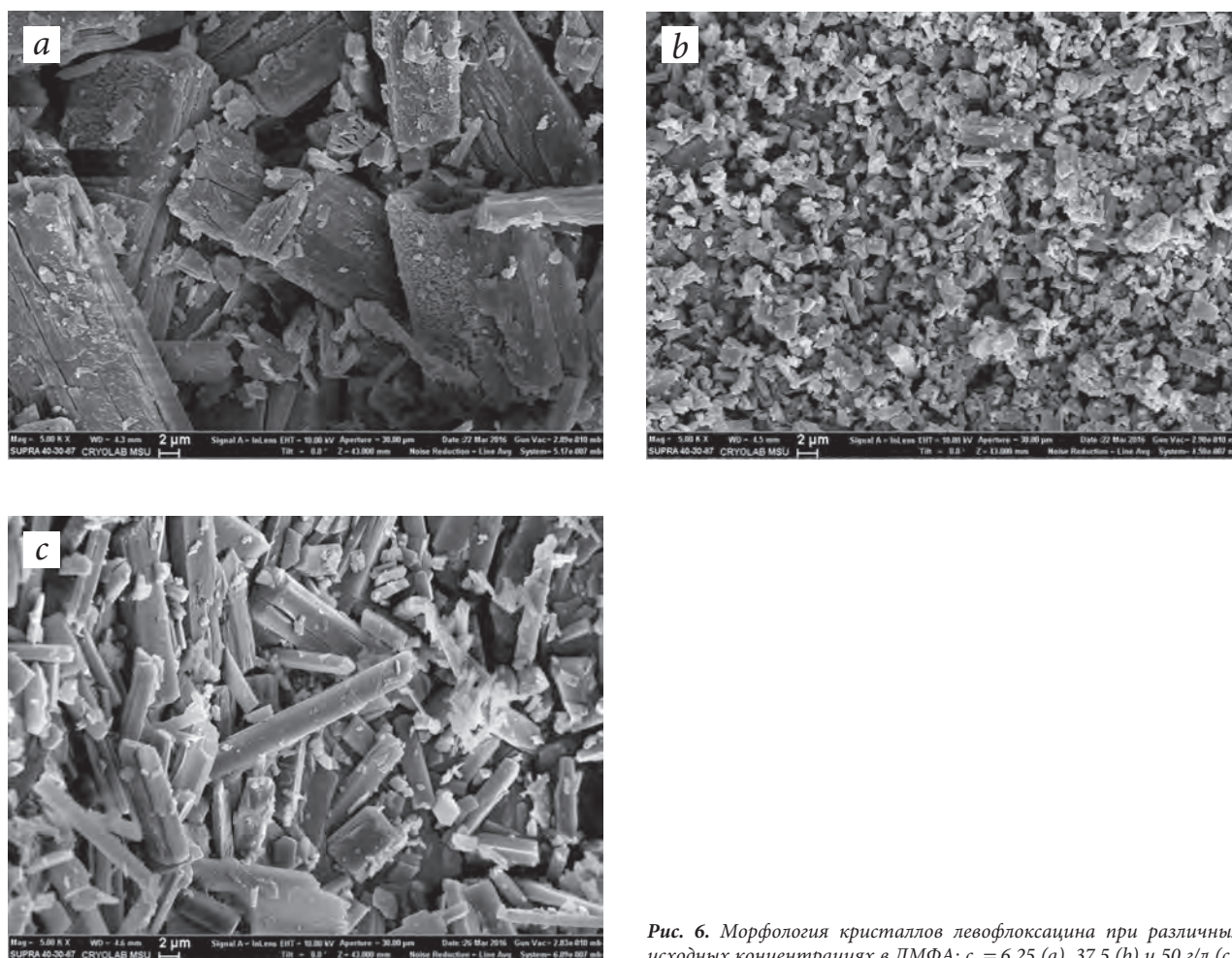


Рис. 6. Морфология кристаллов левофлоксацина при различных исходных концентрациях в ДМФА: $c_0 = 6.25$ (а), 37.5 (б) и 50 г/л (с).

Все описанные процессы подвержены сильному влиянию растворителя. Указанные общие тенденции сохраняются для разных веществ при смене растворителей, но абсолютные значения размеров частиц одного и того же вещества для разных растворителей могут различаться на порядки. Для детального исследования роли растворителя в формировании кристаллов в SAS необходимо привлечение представлений о специфических химических взаимодействиях растворителя с поверхностью растущих частиц, об их влиянии на скорость роста, полиморфные предпочтения и другие аспекты процесса.

Заключение

Метод SAS предоставляет большие возможности для управления размером и морфологией синтезируемых микро- и наночастиц. Для аморфных объектов существующий уровень понимания механизмов их формирования в SAS позволяет осуществлять направленный дизайн частиц требуемого размера и морфологии, базирующийся на знании термодинамических и гидродинамических характеристик для бинарных систем растворитель – антирастворитель. Размер и морфология аморфных частиц определя-

ются фазовым составом системы растворитель – антирастворитель, степенью пересыщения, соотношением между характеристическими временами разрыва струи и исчезновением остаточного межфазного натяжения, а также гидродинамическими параметрами распыления, прежде всего значением числа Рейнольдса. Управление этими параметрами позволяет получать аморфные частицы сферической морфологии от микронного до наноразмера.

Для кристаллических веществ такой направленный синтез пока неосуществим ввиду более высокой сложности процессов, протекающих при формировании кристаллов. Одно из возможных дальнейших направлений развития метода лежит в области учета химических взаимодействий растворителя и целевых веществ и их влияния на структуру получаемых кристаллов.

Литература

1. *M. Perrut*
J. Supercrit. Fluids, 2012, **66**, 359.
DOI: 10.1016/j.supflu.2011.07.007.
2. *W.K. Snavely, B. Subramaniam, R.A. Rajewski, M.R. Defelippis*
J. Pharm. Sci., 2002, **91**(9), 2026. DOI: 10.1002/jps.10193.
3. *I. De Marco, E. Reverchon*
Chem. Eng. J., 2012, **187**, 401. DOI: 10.1016/j.cej.2012.01.135.
4. *S. Palakodaty, P. York, J. Pritchard*
Pharm. Res., 1998, **15**(12), 1835. DOI: 10.1023/A:1011949805156.
5. *A.M. Vorobei, O.I. Pokrovskiy, K.B. Ustinovich, O.O. Parenago, S.V. Savilov, V.V. Lunin, V.M. Novotortsev*
Polymer, 2016, **95**(11), 77. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.04.059.
6. *O.J. Catchpole, N.E. Durling, J.B. Grey, W. Eltringham, S.J. Tallon*
Current Trends of Supercritical Fluid Technology in Pharmaceutical, Nutraceutical and Food Processing Industries, Eds A.R.C. Duarte, C.M.M. Duarte, Bentham Science Publishers Ltd., 2009, pp. 71–79. DOI: 10.2174/978160805046811001010071.
7. *J.O. Werling, P.G. Debenedetti*
J. Supercrit. Fluids, 1999, **16**(2), 167.
DOI: 10.1016/S0896-8446(99)00027-3.
8. *J.O. Werling, P.G. Debenedetti*
J. Supercrit. Fluids, 2000, **18**(1), 11.
DOI: 10.1016/S0896-8446(00)00054-1.
9. *Л.И. Кротова, А.В. Миронов, В.К. Попов*
СКФ-ТП, 2013, **8**(1), 36.
10. *C.S. Lengsfeld, J.P. Delplanque, V.H. Barocas, T.W. Randolph*
J. Phys. Chem. B, 2000, **104**(12), 2725. DOI: 10.1021/jp9931511.
11. *A.M. Sterling, C.A. Sleicher*
J. Fluid. Mech., 1975, **68**(3), 477.
DOI: 10.1017/S0022112075001772.
12. *T. Petit-Gas, O. Boutin, I. Raspo, E. Badens*
J. Supercrit. Fluids, 2009, **51**(2), 248.
DOI: 10.1016/j.supflu.2009.07.013.
13. *E. Reverchon, I. De Marco*
Chem. Eng. J., 2011, **169**(1–3), 358.
DOI: 10.1016/j.cej.2011.02.064.
14. *E. Reverchon, I. De Marco, E. Torino*
J. Supercrit. Fluids, 2007, **43**(1), 126.
15. *А.М. Воробей, К.Б. Устинович, О.И. Покровский, О.О. Паренаго, В.В. Лунин*
СКФ-ТП, 2014, **9**(4), 3.
16. *А.М. Воробей, О.И. Покровский, К.Б. Устинович, Л.И. Кротова, О.О. Паренаго, В.В. Лунин*
СКФ-ТП, 2015, **10**(2), 51.
17. *Е.В. Кудряшова, И.М. Дейген, К.В. Суховерков, Л.Ю. Филатова, Н.Л. Клячко, А.М. Воробей, О.И. Покровский, К.Б. Устинович, О.О. Паренаго, Е.Н. Антонов, А.Г. Дунаев, Л.И. Кротова, В.К. Попов, А.М. Егоров*
СКФ-ТП, 2015, **10**(4), 52.
18. *Е.В. Кудряшова, К.В. Суховерков, И.М. Дейген, А.М. Воробей, О.И. Покровский, О.О. Паренаго, Д.Е. Преснов, А.М. Егоров*
СКФ-ТП, 2016, **11**(3), 71.

English

Morphology and Size of Particles Formed by Supercritical Anti-Solvent Precipitation*

Anton M. Vorobei –

Lomonosov Moscow State University
1/3, Leninskie Gory, GSP, Moscow, 119234, Russia
Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry
31, Leninskiy Ave., Moscow, 119071, Russia
vorobei@supercritical.ru

Konstantin B. Ustinovich –

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry
31, Leninskiy Ave., Moscow, 119071, Russia
kustinovich@schag.ru

Oleg I. Pokrovskiy –

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry
31, Leninskiy Ave., Moscow, 119071, Russia
oleg.pokrovskiy@supercritical.ru

Olga O. Parenago –

Lomonosov Moscow State University
1/3, Leninskie Gory, GSP, Moscow, 119234, Russia
Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry
31, Leninskiy Ave., Moscow, 119071, Russia
oparenago@scf-tp.ru

Valeriy V. Lunin –

Academician, Professor,
Lomonosov Moscow State University
1/3, Leninskie Gory, GSP, Moscow, 119234, Russia
Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry
31, Leninskiy Ave., Moscow, 119071, Russia
dekanat@chem.msu.ru

Abstract

In this work, the authors analyze systematically the accumulated data on the influence of operating parameters of the supercritical anti-solvent (SAS) precipitation process on the size and morphology of the resulting particles. Different thermodynamic and hydrodynamic regimes of SAS-precipitation are considered, and possible mechanisms of particle formation are discussed. Special attention is paid to the influence of such parameters as the type of solvent, the target component concentration and phase equilibrium in the system solvent – anti-solvent.

Keywords: supercritical anti-solvent precipitation, micronization, morphology, phase equilibria, solvent, hydrodynamics.

*The work was financially supported by RFBR (projects 13-03-12270 and 17-03-01134).

Images & Tables

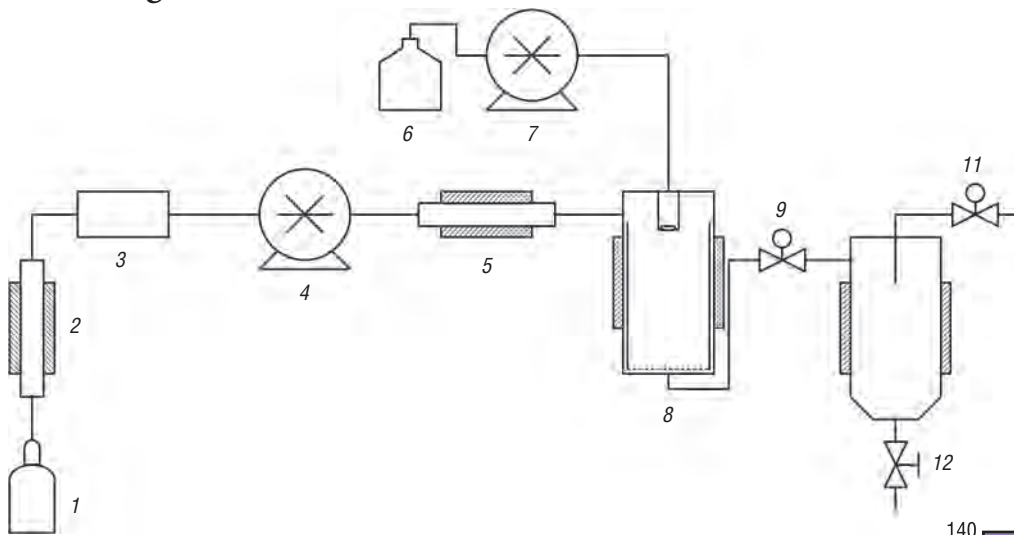


Fig. 1. The schematic diagram of SAS: 1 – CO₂ tank, 2 – cooling unit, 3 – mass flowmeter, 4 – high pressure pump for CO₂, 5 – electric heater, 6 – reservoir with a solution of a target substance in an organic solvent, 7 – high pressure pump for liquids, 8 – precipitation chamber, 9 – automatic pressure regulator, 10 – gas-liquid cyclone separator, 11 – manual pressure regulator, 12 – drain valve.

Fig. 2. A typical phase diagram for the system CO₂–organic solvent: A – the area of supercritical fluid, the absolute miscibility of the solvent and CO₂; B – the area of the so-called “subcritical fluid”, the single-phase domain with limited mutual solubility of the solvent and CO₂; C – the two-phase area; D – single-phase area with a high mole fraction of solvent in the mixture, often referred to as the domain of enhanced fluidity liquid; X_{CO₂} – the proportion of CO₂.

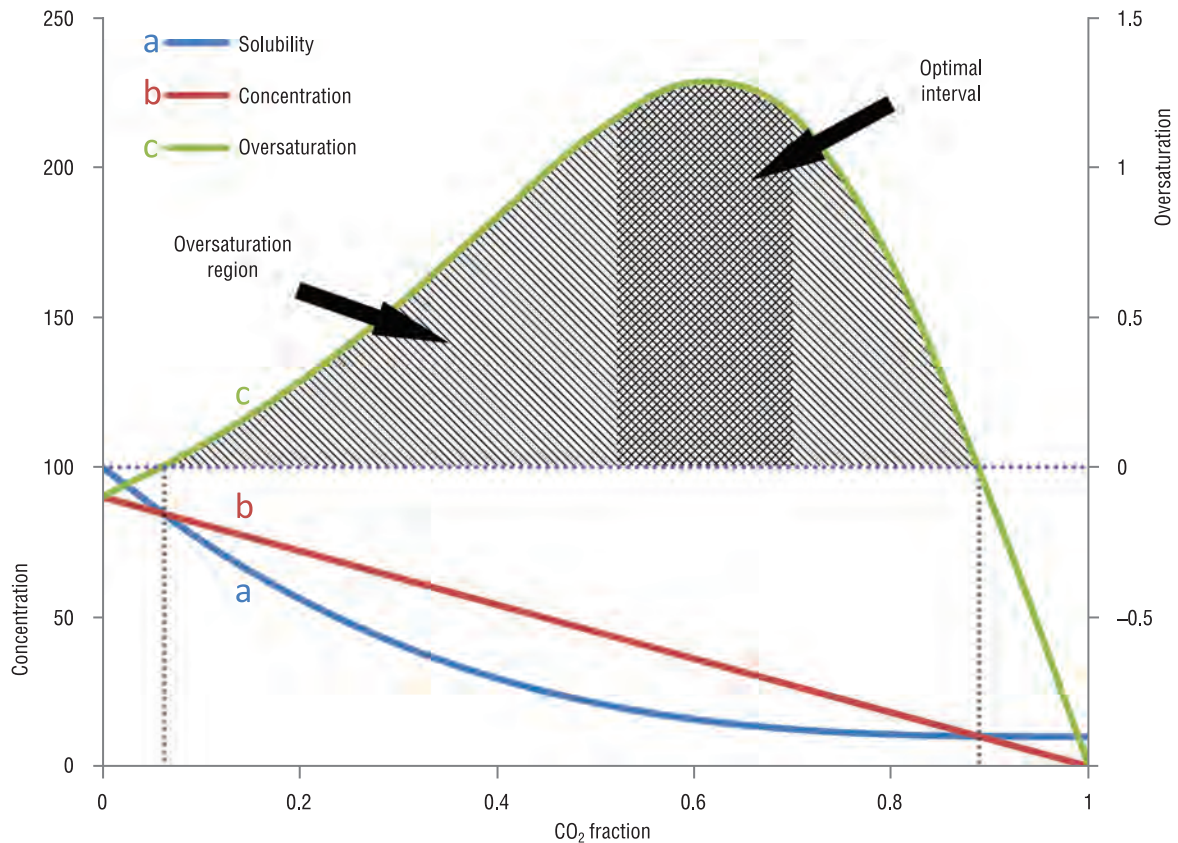
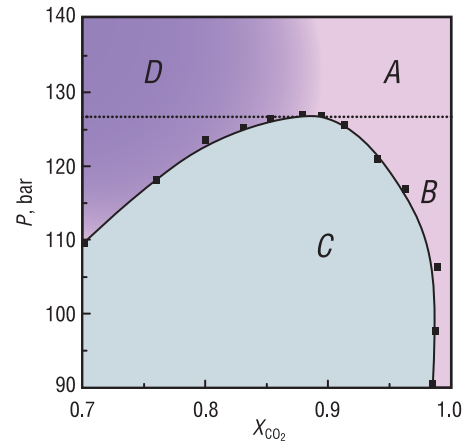


Fig. 3. Schematic display of the response of the target component’s total concentration, its solubility in a binary mixture solvent–antisolvent and the degree of the solution supersaturation to the changes in the mole fraction of solvent.



Fig. 4. Macroscopic precipitate buildups formed in SAS at low values of Re .

Table 1. The levofloxacin particle morphology dependence on kinematic viscosity of solvents

Solvent	$\nu \cdot 10^6$, m ² /s	Re	Aspect ratio of the crystal	Crystal morphology
Dimethylformamide	0.847	236	3.1	Greatly elongated parallelepipeds
Acetic acid	1.006	199	2.0	Plates, sometimes elongated parallelepipeds
Methanol	0.687	291	6.1	Elongated parallelepipeds
Propionic acid	1.025	195	3.5	Elongated parallelepipeds/ plates
Hexafluorisopropanol	1.009	198	6.2	Elongated parallelepipeds
Ethanol	1.363	147	3.7	Elongated parallelepipeds
Chloroform	0.360	555	1.6	Plates, often rectangular
Ethyl acetate	0.472	424	1.1	Irregular shape particles, some close to rectangular, some elongated
Acetone	0.387	516	1.5	Plates
Acetonitrile	0.475	421	4.6	Elongated parallelepipeds
Dichloromethane	0.311	642	1.3	Plates

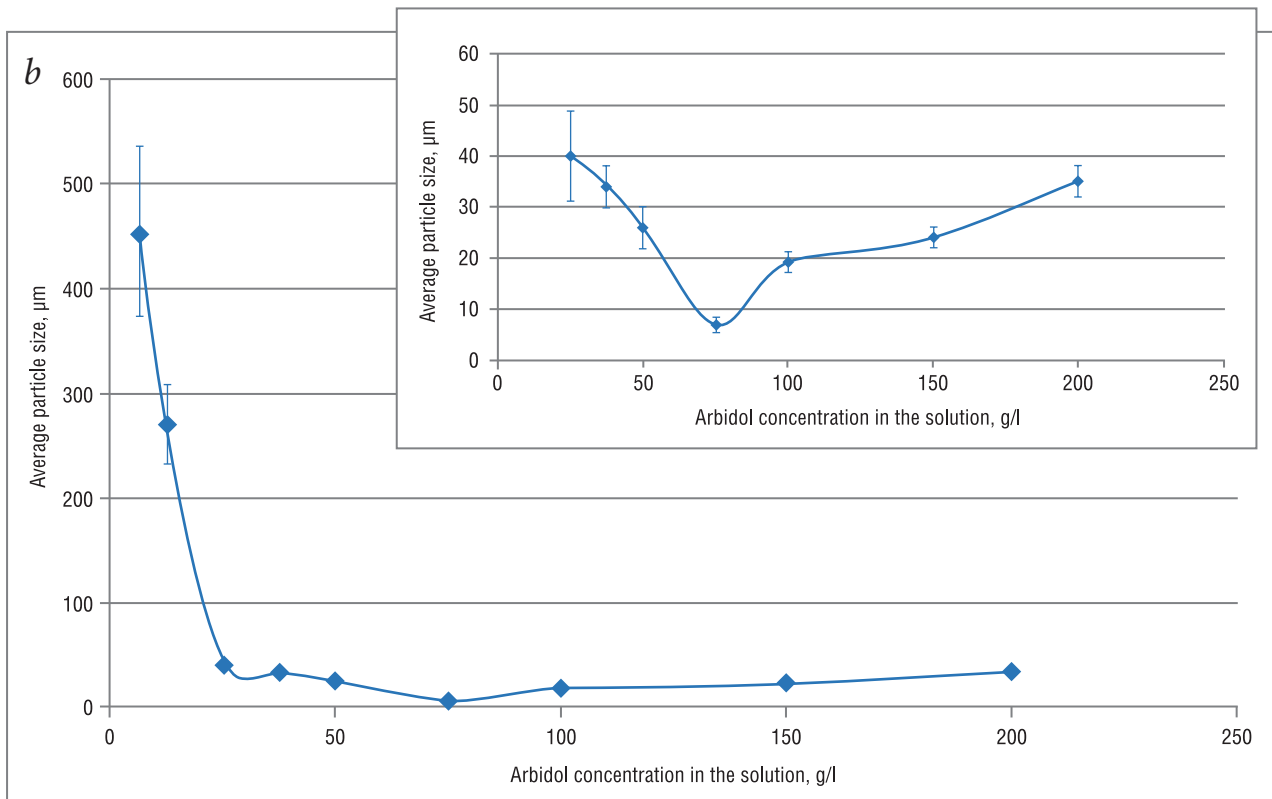
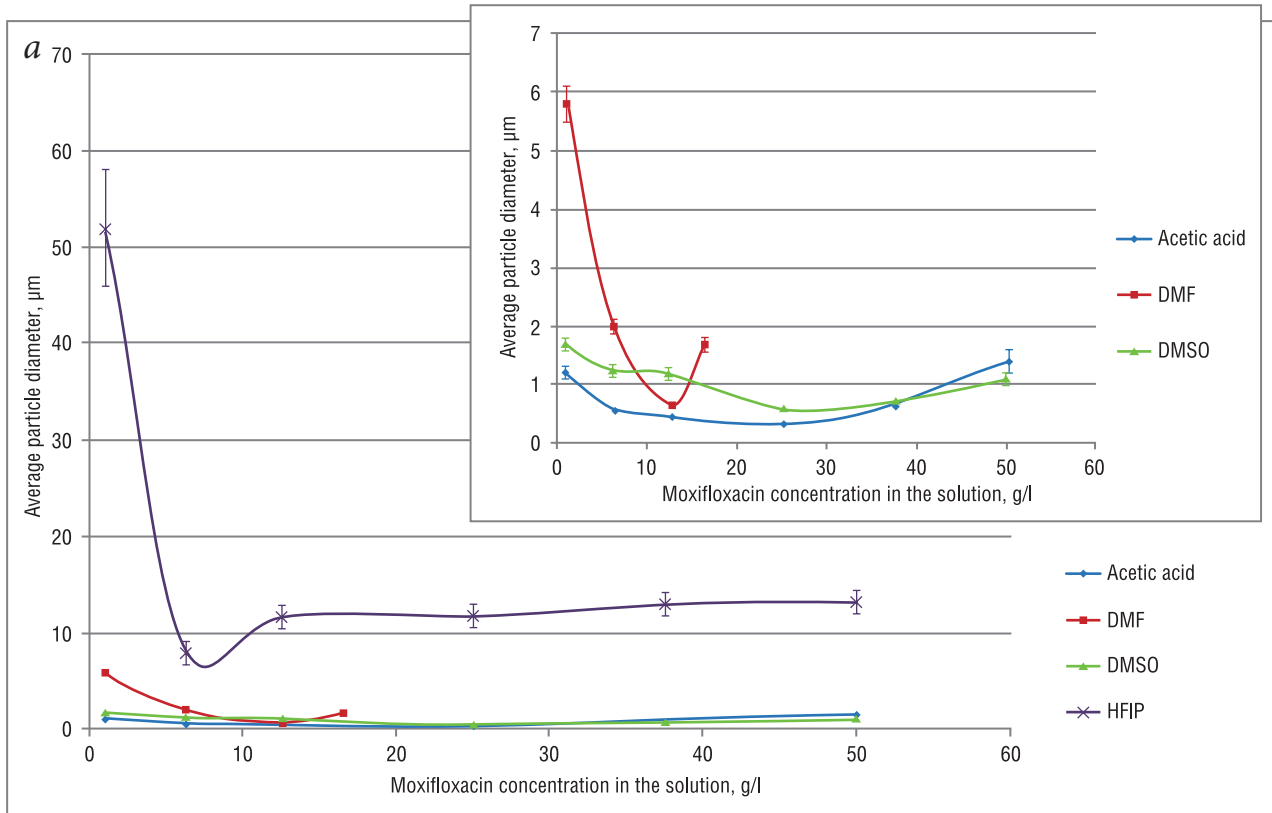


Fig. 5. The dependence of the average particle size on the initial concentration of moxifloxacin (a) and arbidol (b).

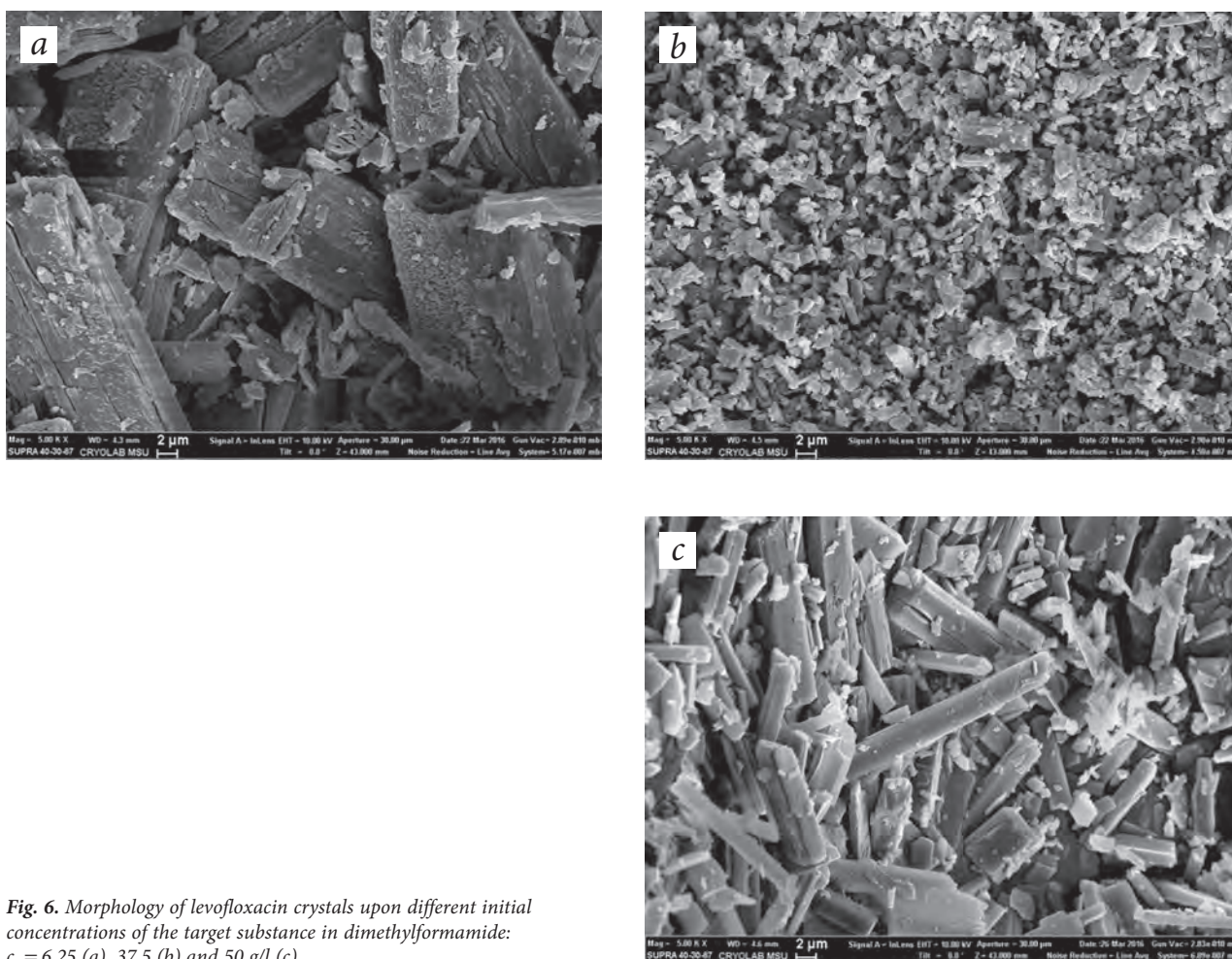


Fig. 6. Morphology of levofloxacin crystals upon different initial concentrations of the target substance in dimethylformamide: $c_0 = 6.25$ (a), 37.5 (b) and 50 g/l (c).

References

1. M. Perrut
J. Supercrit. Fluids, 2012, **66**, 359.
DOI: 10.1016/j.supflu.2011.07.007.
2. W.K. Snavely, B. Subramaniam, R.A. Rajewski, M.R. Defelippis
J. Pharm. Sci., 2002, **91**(9), 2026. DOI: 10.1002/jps.10193.
3. I. De Marco, E. Reverchon
Chem. Eng. J., 2012, **187**, 401. DOI: 10.1016/j.cej.2012.01.135.
4. S. Palakodaty, P. York, J. Pritchard
Pharm. Res., 1998, **15**(12), 1835. DOI: 10.1023/A:1011949805156.
5. A.M. Vorobei, O.I. Pokrovskiy, K.B. Ustinovich, O.O. Parenago, S.V. Savilov, V.V. Lunin, V.M. Novotortsev
Polymer, 2016, **95**(11), 77. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.04.059.
6. O.J. Catchpole, N.E. Durling, J.B. Grey, W. Eltringham, S.J. Tallon
In Current Trends of Supercritical Fluid Technology in Pharmaceutical, Nutraceutical and Food Processing Industries, Eds A.R.C. Duarte, C.M.M. Duarte, Bentham Science Publishers Ltd., 2009, pp. 71–79.
DOI: 10.2174/978160805046811001010071.
7. J.O. Werling, P.G. Debenedetti
J. Supercrit. Fluids, 1999, **16**(2), 167.
DOI: 10.1016/S0896-8446(99)00027-3.
8. J.O. Werling, P.G. Debenedetti
J. Supercrit. Fluids, 2000, **18**(1), 11.
DOI: 10.1016/S0896-8446(00)00054-1.
9. L.I. Krotova, A.V. Mironov, V.K. Popov
Rus. J. Phys. Chem. B, 2013, **7**(8), 932.
DOI: 10.1134/S1990793113080058.
10. C.S. Lengsfeld, J.P. Delplanque, V.H. Barocas, T.W. Randolph
J. Phys. Chem. B, 2000, **104**(12), 2725. DOI: 10.1021/jp9931511.
11. A.M. Sterling, C.A. Sleicher
J. Fluid. Mech., 1975, **68**(3), 477.
DOI: 10.1017/S0022112075001772.
12. T. Petit-Gas, O. Boutin, I. Raspo, E. Badens
J. Supercrit. Fluids, 2009, **51**(2), 248.
DOI: 10.1016/j.supflu.2009.07.013.
13. E. Reverchon, I. De Marco
Chem. Eng. J., 2011, **169**(1–3), 358.
DOI: 10.1016/j.cej.2011.02.064.
14. E. Reverchon, I. De Marco, E. Torino
J. Supercrit. Fluids, 2007, **43**(1), 126.
15. A.M. Vorobei, O.I. Pokrovskiy, K.B. Ustinovich, O.I. Pokrovskiy, O.O. Parenago, V.V. Lunin
Rus. J. Phys. Chem. B, 2015, **9**(8), 1103.
DOI: 10.1134/S1990793115080114.
16. A.M. Vorobei, O.I. Pokrovskiy, K.B. Ustinovich, L.I. Krotova, O.O. Parenago, V.V. Lunin
Russ. J. Phys. Chem. B, 2016, **10**(7), 1072.
DOI: 10.1134/S1990793116070198.
17. E.V. Kudryashova, I.M. Deygen, K.V. Sukhoverkov, L.Yu. Filatova, N.L. Klyahcko, A.M. Vorobei, O.I. Pokrovskiy, K.B. Ustinovich, O.O. Parenago, E.N. Antonov, A.G. Dunaev, L.I. Krotova, V.K. Popov, A.M. Egorov
SCF-TP [Sverkhkriticheskie fluidy: teoriya i praktika], 2015, **10**(4), 52 (in Russian).
18. E.V. Kudryashova, K.V. Sukhoverkov, I.M. Deygen, A.M. Vorobei, O.I. Pokrovskiy, O.O. Parenago, D.E. Presnov, A.M. Egorov
SCF-TP [Sverkhkriticheskie fluidy: teoriya i praktika], 2016, **11**(3), 71 (in Russian).

Функционализация полимерных и пористых материалов с помощью сверхкритических флюидных коллоидов*

В.Н. Баграташвили, А.О. Рыбалтовский, Н.В. Минаев, П.С. Тимашев

В статье обобщен цикл исследований процессов направленной модификации структуры полимерных и пористых (стекла «Vycor», аэрогели, опаловые матрицы) материалов путем импрегнации их наночастицами или прекурсорами металлов с помощью сверхкритических флюидных (СКФ) коллоидов. Показано, что благодаря уникальным транспортным свойствам эффективная СКФ-функционализация таких материалов может быть осуществлена даже в условиях низкой растворимости прекурсоров и наночастиц в СКФ. Методом СКФ-импрегнации синтезированы различного типа нанокомпозиты металлов и полупроводников на основе полимеров, а также пористых матриц из диоксида кремния. Методом лазерной абляции в СКФ получены СКФ-нанокolloиды, на основе которых синтезированы нанокомпозиты. Осуществлена импрегнация нанопористых дендримерных матриц ковалентными конъюгатами порфирина – квантовая точка. Обнаружено, что полученные системы проявляют высокую активность в фотокаталитическом процессе жидкофазного окисления органических субстратов.

Ключевые слова: сверхкритический флюид, сверхкритический флюидный коллоид, нанокомпозиты, наночастицы, лазерная абляция.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 04-02-16440, 07-02-12124, 09-02-12107, 09-02-13539, 11-02-12041, 12-02-00392, 12-02-00914, 13-05-12038 и 13-03-12011).

Введение

В основе статьи лежит цикл исследований процессов направленного изменения структуры, состава и свойств различного типа полимерных и пористых материалов в среде сверхкритических флюидных (СКФ) коллоидных растворов (СКФ-коллоидов). СКФ-импрегнация полимерных материалов является эффективным методом их направленной функционализации, который может быть использован для решения широкого круга технологических и научных задач [1–9]. Низкие величины вязкости и поверхностного натяжения, характерные для СКФ, позволяют им служить эффективным средством доставки химических реагентов в области свободного объема в полимерах. При этом возможно использование как растворимых в СКФ

(в первую очередь в сверхкритическом диоксиде углерода – scCO_2) веществ, так и агентов, не образующих с scCO_2 истинных растворов и даже наночастиц [5–7], когда, по существу, формируются СКФ-коллоиды.

Процесс СКФ-импрегнации полимера включает следующие стадии: 1) «набухание» полимера и «растворение» введенной в реактор навески вещества в scCO_2 ; 2) транспорт «растворенного» агента (молекул или частиц) в истинном растворе или в СКФ-коллоиде и его стабилизация в объеме образца;



БАГРАТАШВИЛИ
Виктор Николаевич
профессор,
ФНИЦ «Кристаллография
и фотоника» РАН



РЫБАЛТОВСКИЙ
Алексей Ольгердович
Научно-исследовательский
институт ядерной физики
им. Д.В. Скобельцына
Московского государственного
университета им. М.В. Ломоносова



МИНАЕВ
Никита Владимирович
ФНИЦ «Кристаллография
и фотоника» РАН



ТИМАШЕВ
Петр Сергеевич
ФНИЦ «Кристаллография
и фотоника» РАН

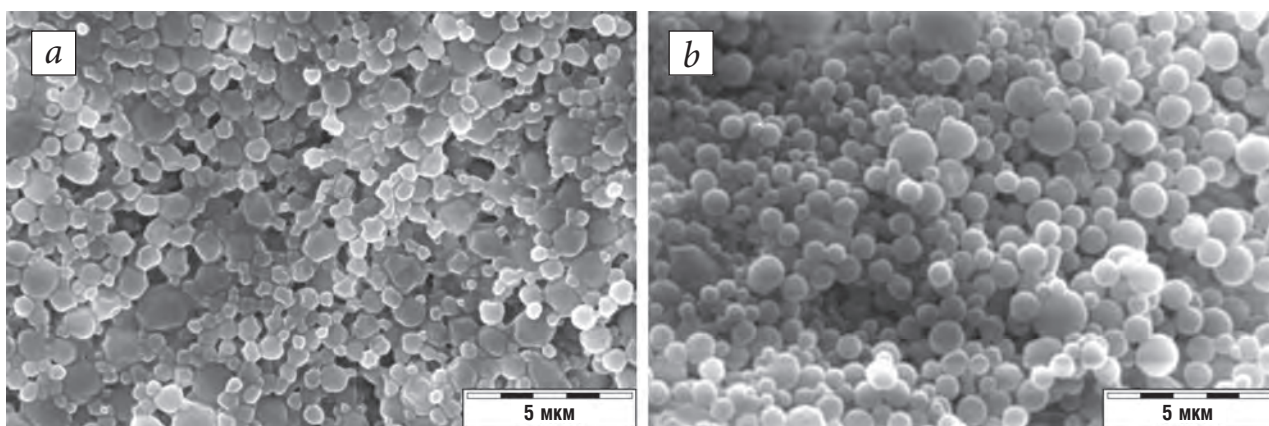


Рис. 1. Полученные сканирующим электронным микроскопом изображения порошков ПММА до обработки в $scCO_2$ (a) и диспергированных нанокмпозитов ПММА/CdSe (b), полученных методом импрегнации растворами КТ CdSe в $scCO_2$ -коллоиде.

3) сброс давления CO_2 (до атмосферного) и температуры (до комнатной) с контролируемой скоростью и получение продукта. Ясно, что специфика СКФ как «растворяющей» и транспортной среды проявляется на всех стадиях, а результат процесса определяется их конкретными параметрами. Однако элементарные стадии процесса СКФ-импрегнации пока изучены недостаточно. Мало сведений о структуре «набухших» в СКФ полимеров, распределении и размерах заполненных СКФ-областей образца, глубине проникновения флюида в матрицу, подвижности вводимого низкомолекулярного соединения в этой матрице и др. Что же касается импрегнации полимеров в условиях СКФ-коллоидов, то здесь имеются лишь весьма общие представления о процессе [5–7]. Ниже будет рассмо-

трен ряд процессов функционализации полимерных и пористых материалов с помощью СКФ-коллоидов.

Дрейфовое СКФ-внедрение наночастиц в мелкодисперсные полимеры и получение мелкодисперсных флуоресцентных нанокмпозитов

Исследован процесс импрегнации флуоресцирующими квантовыми точками (КТ) CdSe мелкодисперсных порошков полиметилметакрилата (ПММА) и его сополимера с полистиролом с помощью $scCO_2$ и проведено изучение оптических свойств полученных мелкодисперсных нанокмпозитов. В качестве базового полимера для пространственной и химической стабилизации флуоресцирующих КТ использован ПММА.

В экспериментах по СКФ-импрегнации ПММА квантовыми точками CdSe (рис. 1) было установлено, что наряду с их сравнительно равномерным распределением (свидетельствовавшим об отсутствии агломерации) по объему полимерной микрочастицы, также наблюдались и большие (до 100 нм) агре-

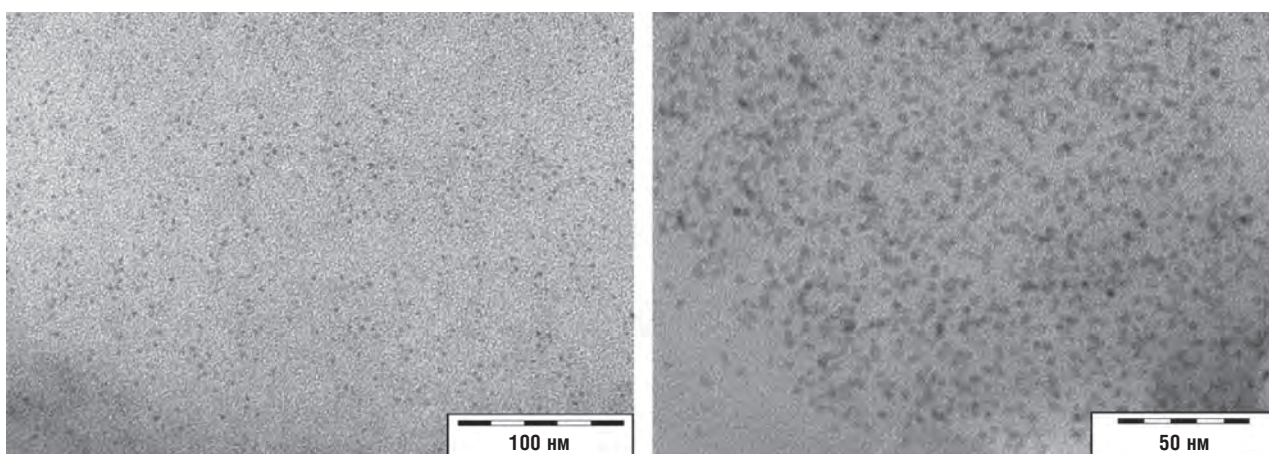


Рис. 2. Полученные просвечивающим электронным микроскопом микрофотографии тонких (~100–200 нм) срезов микрочастиц ПММА/ПС/CdSe.

гаты КТ, сконцентрированные главным образом на поверхности полимерных микрочастиц, а также между ними. Это обстоятельство может быть объяснено достаточно высокой гидрофобностью использовавшихся КТ CdSe по отношению к ПММА, полученного описанным выше способом.

Одним из наиболее распространенных способов снижения гидрофобности КТ CdSe является введение в реакционную смесь каких-либо гидрофильных соединений. Для решения этой проблемы был использован сополимер ПММА с полистиролом (ПС). На *рисунке 2* представлены полученные просвечивающим электронным микроскопом (ПЭМ) микрофотографии срезов микрочастиц ПММА/ПС, импрегнированных КТ CdSe.

Хорошо видно, что квантовые точки, имеющие средний диаметр ~ 3 нм, достаточно однородно распределены по объему полимерной микрочастицы. При этом практически не наблюдается их агломерация, а также отсутствует какое-либо нарушение внутренней структуры полимерной матрицы.

Исследование люминесцентных характеристик наноконкомпозитов проводили на порошках ПММА/ПС/CdSe. Регистрацию спектров люминесценции исходных КТ и полученных наноконкомпозитов осуществляли в жидкой (КТ в растворе гексана с концентрацией порядка 10^{-3} – 10^{-4} моль/л) и твердой (порошкообразные образцы ПММА/ПС/CdSe с размером частиц 1–2 мкм) фазах. На *рисунке 3* представлены спектры фотолюминесценции соответствующих образцов в диапазоне 500–670 нм. В обоих случаях наблюдается одна и та же полоса люминесценции (шириной 0.13 эВ) с максимумом при 620 нм.

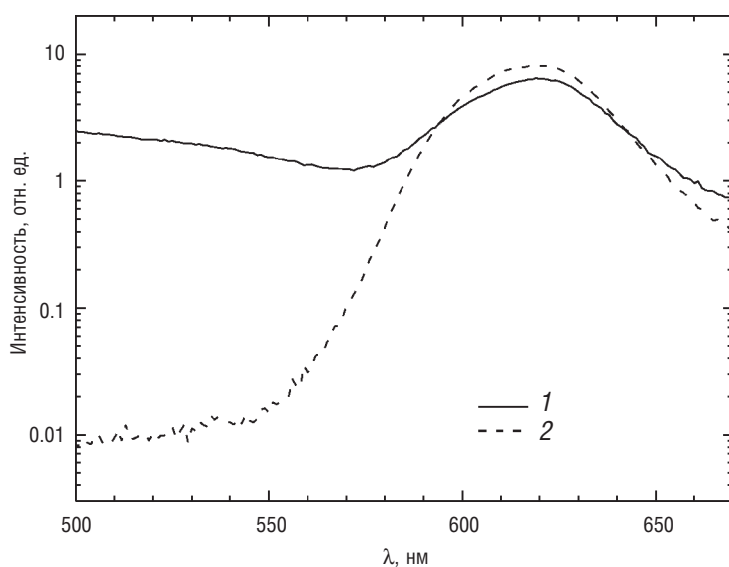


Рис. 3. Спектры люминесценции порошка ПММА/ПС/CdSe (кривая 1) и раствора КТ CdSe в гексанах (кривая 2).

Стабильность флуоресцентных характеристик полученных порошкообразных наноконкомпозитов под воздействием окружающей среды исследовали в сравнении с изменениями флуоресцентных характеристик коллоидных растворов исходных КТ. Образцы выдерживали на воздухе с влажностью от 50 до 90% при 18–20 °С и естественном освещении в течение 10 суток. Полученные спектры флуоресценции образцов показывают, что положение максимума экситонной полосы излучения практически не изменилось (сдвиг в коротковолновую область составил порядка 3–4 нм). Таким образом, можно констатировать, что диффузионное СКФ-внедрение КТ CdSe в микрочастицы ПММА/ПС позволяет значительно замедлить процесс фотохимической деградации этих КТ и тем самым повысить стабильность флуоресцентных характеристик получаемых наноконкомпозитов.

Таким образом, предложен метод дрейфового внедрения квантовых точек CdSe в полимерные микрочастицы различной природы в среде scCO_2 -коллоида. Установлено, что в среде scCO_2 степень наполнения КТ более гидрофобного ПММА меньше, чем менее гидрофобного сополимера ПММА/ПС. Кроме того, показано, что фотолюминесцентные характеристики полимерных композиций, импрегнированных КТ, стабильны во времени при воздействии атмосферных явлений: солнечного света и влажности, в отличие от флуоресценции исходных КТ.

Синтез наноконкомпозитов металлов при СКФ-внедрении прекурсоров в матрицу аэрогеля

Кварцевый аэрогель, как и другие пористые материалы на основе диоксида кремния (например аэрогели, искусственные опаловые матрицы и стекло «Vycor») с размерами пор от единиц до нескольких сотен нанометров, привлекает все большее внимание в связи с широкими

возможностями его применения, в том числе в фотонике, плазмонике и сенсорике. Такие материалы достаточно легко пропитываются в СКФ [10–12], что позволяет придавать им новые функциональные свойства при сохранении высокой термической и химической стойкости исходного материала.

В случае кварцевого аэрогеля низкой плотности ($0.03\text{--}0.34\text{ г/см}^3$) это особенно важно. Такой аэрогель представляет собой переплетение цепочек из кластеров SiO_2 размером $2\text{--}5\text{ нм}$ и пор размером до 100 нм , заполненных воздухом [13]. Применение жидких растворителей (с достаточно большими значениями коэффициента поверхностного натяжения $15\text{--}25\text{ мН/м}$) для функционализации аэрогелей практически исключено вследствие неизбежного разрушения тонких стенок матрицы аэрогеля (толщиной от единиц до нескольких десятков нанометров [14]), составляющих его каркас. Ничтожный коэффициент поверхностного натяжения СКФ и приемлемая растворяющая способность для многих соединений делают СКФ-пропитку многообещающим методом функционализации аэрогелей.

Нами получены нанокомпозиты металлов с использованием СКФ-импрегнации аэрогелей β -дикетонатом серебра. В матрицу аэрогеля с плотностью 0.16 г/см^3 вводили β -дикетонат серебра – AgFOD (FOD = 6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-2,2-диметил-3,5-октандион).

В СКФ-реактор с внутренним объемом около 2 см^3 встроены оптические окна из искусственного лейкосапфира, позволяющие получать оптический доступ к внутреннему объему камеры. Эксперименты показали, что после пропитки образца аэрогеля молекулами AgFOD, растворенными в scCO_2 , и последующего лазерного облучения образца (с длиной волны 405 нм) в его матрице формируются наночастицы (НЧ) серебра. В спектре поглощения

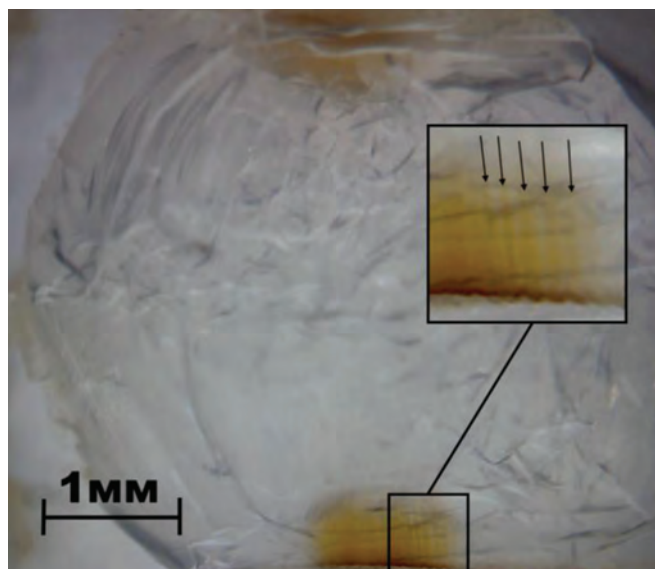


Рис. 4. Фотография образца аэрогеля после облучения лазером в растворе scCO_2 с молекулами AgFOD.

образца появляется характерная для НЧ Ag полоса плазмонного поглощения. Визуально формирование НЧ Ag проявляется как потемнение образца в зоне лазерного воздействия (рис. 4).

Формирование НЧ Ag вызвано лазерным фотолизом AgFOD в матрице аэрогеля и последующей диффузионной наносборкой, что ранее наблюдалось при фотолизе прекурсоров металлов, иммобилизованных в матрице полимера или стекла «Vucor» [15].

Наблюдаемое потемнение образца аэрогеля (рис. 4) является не однородным, а явно структурированным и имеет вид отдельных тонких нитей, уходящих вглубь объема на несколько миллиметров. Образование таких филаментных структур, направленных вдоль оси лазерного излучения, объясняется эффектами самоорганизации, вызванными самофокусировкой и каналированием излучения в создаваемом оптическом волноводе из наночастиц в этом направлении [16]. На вставке рисунка 4 представлена увеличенная часть облученной области, где стрелками обозначено наличие отдельных филаментов, состоящих из НЧ Ag.

Отметим важную особенность экспериментальной методики, используемой в этой работе. Процесс лазерного фотолиза прекурсора серебра (AgFOD) осуществляется при облучении образца импрегнированного аэрогеля непосредственно в СКФ-реакторе до сброса давления, а не после извлечения образца реактора. Это позволяет обеспечить достаточно высокую концентрацию AgFOD в матрице аэрогеля, подвергаемого лазерному облучению и, следовательно, получить достаточно высокую концентрацию НЧ Ag. Действительно, эксперименты

показали, что облучение аэрогеля, импрегнированного AgFOD, после процесса сброса давления в реакторе не вызывает эффективного образования НЧ Ag в матрице аэрогеля. Это связано с эффективным удалением AgFOD из аэрогеля при сбросе давления, что вызвано его большой диффузионной проницаемостью (доля свободного объема образца составляет почти 95%). Таким образом, получить значительную концентрацию НЧ Ag в аэрогеле можно лишь восстанавливая Ag из введенного прекурсора прямо в СКФ-реакторе до сброса давления. Для более плотных матриц (полимеры, стекло «Vycor»), обладающих гораздо меньшей диффузионной проницаемостью, наночастицы хорошо получают при восстановлении металла после сброса давления CO_2 в СКФ-реакторе [17]. Не исключено, что НЧ Ag и структуры из них в данном случае эффективно образуются благодаря интенсивному перемещению молекул прекурсора в системе аэрогель/ скCO_2 в облучаемую зону.

Таким образом, несмотря на очень большую «рыхлость» структуры аэрогеля по сравнению с другими матрицами; в нем также можно получать наночастицы металлов, восстанавливая их из соответствующих прекурсоров, вводимых в аэрогель методом СКФ-импрегнации.

На рисунке 5 представлены спектры плазмонного поглощения, полученные непосредственно в скCO_2 для облученной области образцов при двух разных экспозициях лазерного воздействия.

В обоих случаях проявляется полоса с максимумом в области 380 нм и шириной около 0.6 эВ.

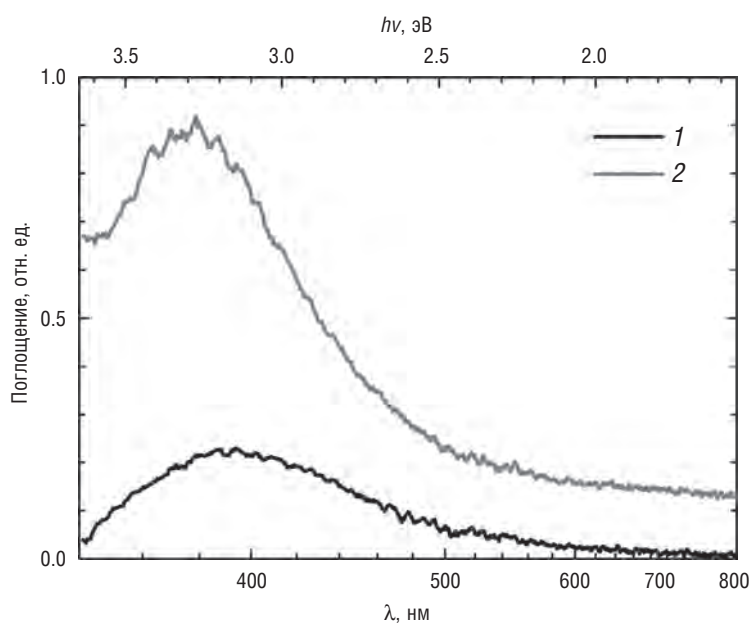


Рис. 5. Спектры поглощения наночастиц серебра в облученной области образца аэрогеля после облучения в течение 15 мин (кривая 1) и 60 мин (кривая 2). Интенсивность лазерного излучения – 25 Вт/см^2 .

Наблюдаемый в аэрогеле сдвиг максимума плазмонной полосы для НЧ Ag в коротковолновую область по сравнению с более плотными матрицами (стеклами «Vycor» и опаловой матрицей) соответствует уменьшению эффективной диэлектрической проницаемости контактного окружения НЧ [18, 19].

Таким образом, методом импрегнации с помощью скCO_2 получены образцы аэрогелей из диоксида кремния с внедренными молекулами β -дикетонатов серебра. Обнаружено формирование филаментных структур из наночастиц Ag, вызванное эффектами самоорганизации, которые обусловлены самофокусировкой и каналированием излучения в создаваемом оптическом волноводе из наночастиц. Существуют значительные особенности формирования наночастиц Ag в аэрогеле при лазерном фотолизе AgFOD в матрице аэрогеля непосредственно в условиях скCO_2 в отличие от используемых ранее методов, в которых процесс восстановления происходит уже после сброса давления в СКФ-реакторе.

СКФ-импрегнация аэрогеля прекурсорами металлов и последующим восстановлением металлов (инициирующим процесс диффузионной самосборки атомов в наночастицы) является весьма удобным и почти безальтернативным способом создания сверхлегкого оптического нанокompозита на основе кварцевого аэрогеля.

СКФ-импрегнация полимерных матриц стабильными нитроксильными радикалами

Методом электронного парамагнитного резонанса исследованы закономерности процессов импрегнации ряда полимерных матриц (Ф-42, поливинилхлорид (ПВХ), поликарбонат, ПММА) стабильными нитроксильными радикалами 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксила (ТЕМОПО) в среде скCO_2 . Установлено, что СКФ-им-

прегнация с использованием scCO_2 является эффективным способом введения в полимерные матрицы требуемого количества нитроксильных радикалов ТЕМОПО. Предельные величины абсорбции в ПВХ и Ф-42 составляют $2.5 \cdot 10^{20}$ и $3.5 \cdot 10^{20}$ спинов/г(полимера) соответственно. Их магнитные параметры и спектры оптического поглощения лишь слабо зависят от природы окружающей матрицы. Масштаб наблюдаемых изменений свидетельствует о том, что они обусловлены межмолекулярными взаимодействиями радикала с окружающей полимерной средой.

Показано, что радикалы, введенные в полимерную матрицу, распределяются по всему ее объему равномерно, не образуя кластеров, вне зависимости от толщины полимерной пленки (по крайней мере, до толщины 0.1 см). Радикалы можно удалить из объема матрицы путем повторной обработки – экстракции в scCO_2 .

Установлена связь между концентрациями радикалов в полимерной матрице для Ф-42, ПВХ и количеством введенного в реактор радикала ТЕМОПО. Для обоих полимеров полученные зависимости имеют сходную форму – с увеличением массы используемых навесок ТЕМОПО количество вве-

денного в полимерные матрицы радикала возрастает и стремится к указанным предельным величинам.

Получение СКФ-коллоидов методом лазерной абляции

С помощью спектроскопической диагностики *in situ* была исследована динамика процесса формирования СКФ-нанокolloидов серебра в процессе импульсной лазерной абляции серебряной мишени в среде scCO_2 , а также распада таких коллоидов, вызванного гравитационной седиментацией наночастиц Ag. Лазерная абляция серебряной мишени в scCO_2 приводит к формированию нанокolloида серебра, который отчетливо проявляется в спектрах поглощения среды в реакторе при разных его плотностях в виде полос плазмонного поглощения наночастиц Ag с ярко выраженным пиком в коротковолновой части спектра (в области 370–380 нм) и широким «крылом» в длинноволновой части, простирающимся далее 800 нм (рис. 6).

В представленном на рисунке 6 спектре поглощения среды в реакторе во время лазерной абляции мишени виден коротковолновый пик, который связан с плазмонным резонансом для частиц Ag малых размеров. Широкое длинноволновое «крыло» в плазмонном спектре поглощения полученного СКФ-коллоида серебра обусловлено наличием частиц больших размеров (до сотен нм) либо частиц более сложной формы.

Было обнаружено изменение соотношения интенсивности коротко- и длинноволновой полос в спектрах поглощения, полученных как в процессе облучения, так и после него, с увеличением плотности среды ρ от 0.24 до 0.82 г/см³. С увеличением дозы облучения наблюдается преобладающий рост

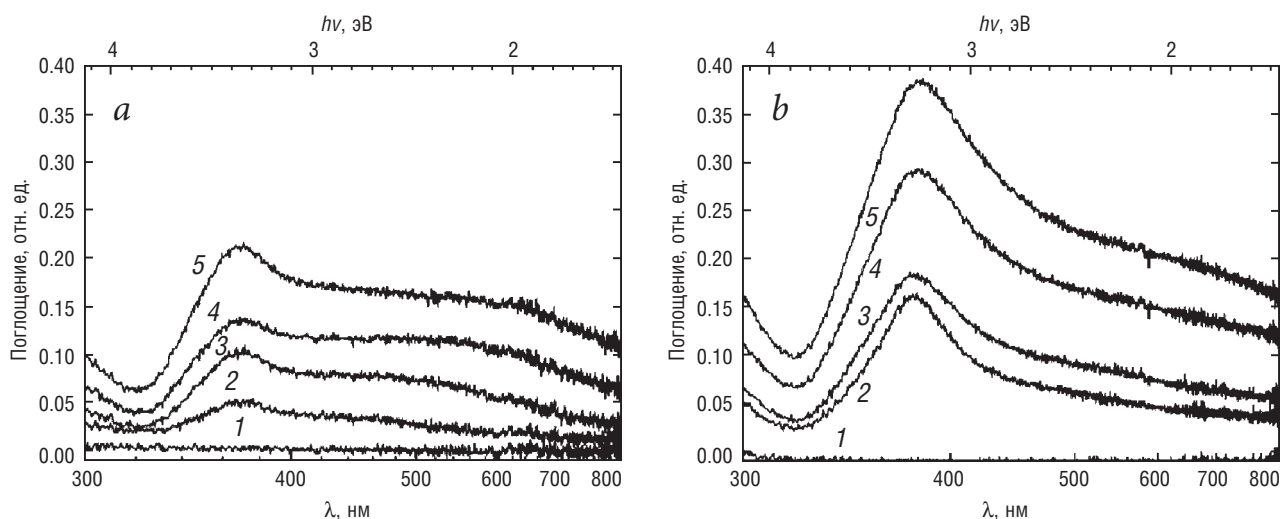


Рис. 6. Спектры поглощения, полученные в процессе абляции серебряной мишени в среде scCO_2 с плотностью $\rho = 0.24$ (а) и 0.82 г/см³ (б) при временах абляции, с: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 30, 4 – 50, 5 – 70.

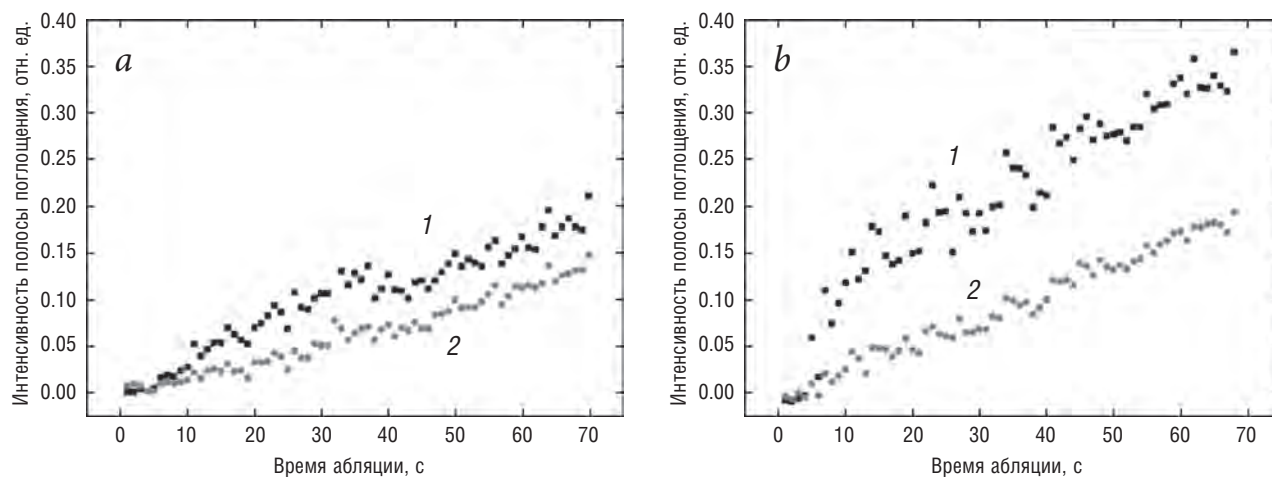


Рис. 7. Кинетика нарастания интенсивности коротковолнового пика с длиной волны 371 нм (1) и длинноволнового «крыла» с длиной волны 691 нм (2) в спектрах поглощения НЧ Ag, полученных во время абляции мишени в $scCO_2$ с плотностью ρ , $г/см^3$: 0.24 (а) и 0.82 (б).

интенсивности коротковолнового пика поглощения относительно интенсивности длинноволнового «крыла» (рис. 7).

Можно полагать, что с ростом плотности коллоида процесс образования более крупных НЧ Ag за счет агрегации частиц малых размеров становится более затрудненным, чем в случае разреженной среды. В случае разреженной среды ($\rho = 0.24 г/см^3$) нарастание интенсивности спектров поглощения в зоне наблюдения идет практически с одной и той же скоростью во всем диапазоне времен облучения, что, видимо, обусловлено эффективными процессами агрегации НЧ малых размеров в большие. В результате баланс концентраций частиц сдвигается в сторону создания НЧ больших размеров. После окончания лазерного облучения происходит распад СКФ-коллоидов Ag, вызванный гравитационной седиментацией НЧ Ag как малых, так и больших размеров. При малых плотностях коллоида ($\rho = 0.24 г/см^3$) наблюдаются ярко выраженные изменения спектров поглощения коллоида со вре-

менем, которые отражены на рисунке 8а.

Видно постоянное уменьшение интенсивности коротковолнового пика плазмонного резонанса в течение всего времени наблюдения (от 0 до 1000 с), в то время как для длинноволнового «крыла» спад поглощения наблюдается только при больших временах. Сохранение постоянного уровня интенсивности длинноволнового «крыла» в течение первой минуты после окончания процесса абляции вызвано, скорее всего, постоянной подпиткой резервуара больших НЧ за счет агрегирующих НЧ малого размера. Это поддерживает в течение некоторого времени (до 100 с) практически постоянную концентрацию больших НЧ в процессе их гравитационного

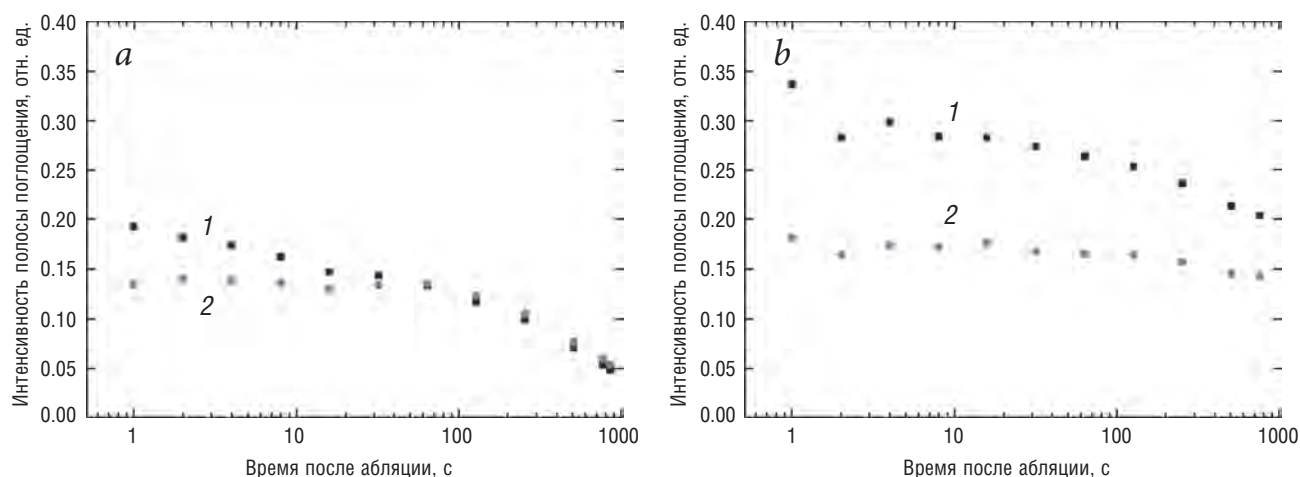


Рис. 8. Кинетика снижения интенсивности коротковолнового пика с длиной волны 371 нм (1) и длинноволнового «крыла» с длиной волны 691 нм (2) в спектрах поглощения НЧ Ag, полученных после абляции в $scCO_2$ с плотностью ρ , $г/см^3$: 0.24 (а) и 0.82 (б).

осаждения. Когда резервуар малых частиц исчерпывается за счет их агрегации, начинает проявляться процесс удаления больших НЧ из зоны наблюдения, и поглощение на «крыле» падает.

В случае большой плотности коллоида ($\rho = 0.82 \text{ г/см}^3$) падение интенсивности коротковолнового пика плазмонного резонанса за тот же период наблюдения происходит со скоростью в три раза более низкой, чем в первом случае, а изменение интенсивности длинноволнового «крыла» вообще малозаметно (рис. 8b). Это вполне объяснимо с учетом более высокой (в 3.5 раза) плотности СКФ-коллоида в последнем случае, которая препятствует седиментации даже относительно «больших» НЧ размером в десятки и сотни нанометров.

СКФ-импрегнация нанопористых дендримерных матриц ковалентными наноконъюгатами

Методом импрегнации в СКФ-коллоиде была осуществлена функционализация полимерных носителей (фенолформальдегидных дендримеров, сшитых диизоцианатами различного строения) с использованием пространственно затрудненных функциональных конъюгатов, а именно ковалентно связанных тиолсодержащих порфиринов; для них с квантовыми точками реализуется передача энергии по механизму FRET (Förster resonance energy

transfer). Сформированные таким образом системы проявили высокую активность в модельном фото-каталитическом процессе жидкофазного окисления органических субстратов.

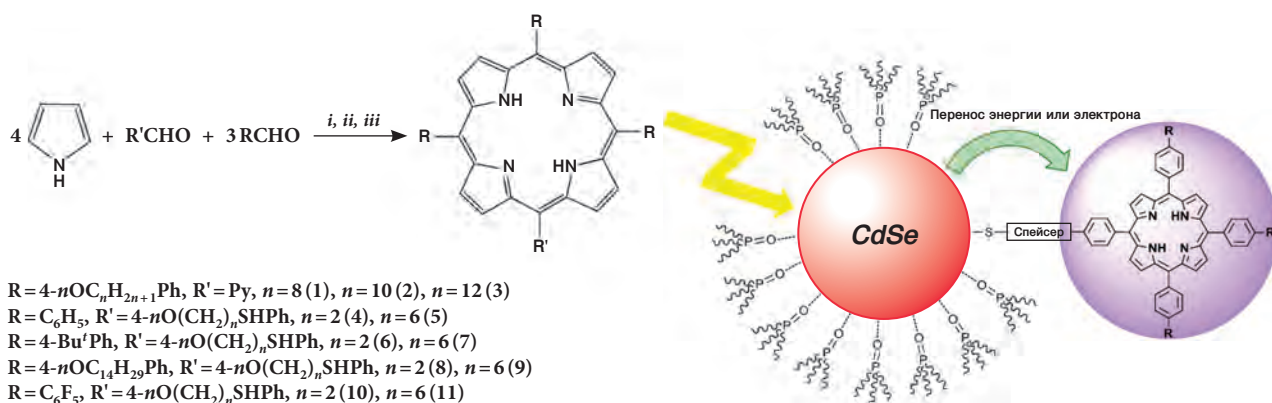
Для синтеза амфифильных порфиринов и конъюгатов с полупроводниковыми квантовыми точками была разработана новая синтетическая стратегия и применены методики тонкого органического и элементоорганического синтеза (схема 1).

Строение полученных порфириновых производных было определено с помощью комплекса современных физических и физико-химических методов анализа. Предложенные схемы синтеза производных амфифильных мезо-арилзамещенных порфиринов являются полностью оригинальными и базируются на ранее разработанных авторами методах и подходах [20–22].

Для модификации полимеров подготовленные образцы загружали в автоклав, заполняли диоксидом углерода и повышали его давление до 5.5 МПа при комнатной температуре (~20°C). Затем, повышая давление CO₂ до 6.5 МПа, переводили его в жидкое состояние. Одновременно с этим включали нагреватель и повышали температуру системы до требуемой (50–70°C). После достижения заданной температуры, постепенно добавляя диоксид углерода, давление доводили до рабочего значения. В таком состоянии систему выдерживали все время эксперимента. Сброс давления проводили при охлажденном до комнатной температуры автоклаве с использованием натекателей, позволяющих регулировать скорость сброса давления. Так, в среде скCO₂ была осуществлена импрегнация синтезированными конъюгатами КТ–порфирин (схема 1, соединения 9 и 11) нанопористых полимеров – фенолформальдегидных и полиамидаминных дендримеров, сшитых диизоцианатами различного строения.

С использованием описанного подхода были определены оптимальные параметры проведения

Схема 1



процесса импрегнации полимерных матриц, при которых реализовывалось внедрение пространственно затрудненных конъюгатов: 14 МПа, 55 °С, 24 ч. Было показано, что с ростом температуры концентрация вводимых частиц падает. Так, при 100 °С количество введенного конъюгата было менее 0.1%. Это связано со снижением эффективности конвективных потоков при таких температурах для создания концентрации конъюгатов в среде scCO_2 . Количество вводимого функционального конъюгата при 55 °С варьировали для конъюгата **9** (схема 1) от 0.1 до 0.3 масс.% в зависимости от типа используемого дендримера.

Показано, что с увеличением поколения дендримера (его разветвленности) и жесткости связующего агента содержание введенного конъюгата на основе разветвленного порфирина **9** существенно уменьшается. Наибольшее содержание порфирина зафиксировано в случае материала на основе полипропиленминных дендримеров, сшитых наименее «жестким» связующим – гексаметилендиизоцианатом. Также показано, что полученные твердофазные фотосенсибилизирующие системы обладают окислительной активностью. В частности, конъюгат, иммобилизованный в наиболее «мягких» матрицах, обладает наибольшей активностью. Так, эффективные константы скорости фотоокисления триптофана, полученные в соответствии с методикой, описанной в работе [23], в присутствии иммобилизованного конъюгата **9** в матрице мезопористых фенолформальдегидных полимеров и полиамидаминных дендримеров первого поколения (такой дендример имеет одну точку ветвления в каждой цепи) составляют 300 и 260 моль/л · с соответственно. При этом значение константы ско-

рости фотоокисления триптофана в присутствии этого же конъюгата, иммобилизованного в матрице полиамидаминных дендримеров третьего поколения и сшитых диметилдифенилдиизоцианатом, составляло 100–120 моль/л · с.

Таким образом, в ходе создания новых фотокаталитических систем в среде scCO_2 на основе нерастворимых ковалентно-связанных конъюгатов квантовая точка – тиолсодержащий порфирин были получены системы с высокими значениями эффективной константы скорости фотоокисления.

Заключение

Рассмотренный выше ряд процессов СКФ-импрегнации полимерных и пористых материалов соединениями различной природы (низкорастворимые молекулярные соединения, свободные радикалы и даже наночастицы) с помощью СКФ-коллоидов убедительно демонстрирует широкие возможности этой новой технологической среды (СКФ-коллоидов) как эффективного средства направленной функционализации таких материалов [24]. Что же касается изучения физико-химических свойств СКФ-коллоидов, то оно находится лишь в начальной стадии.

Литература

1. A.I. Cooper
J. Mater. Chem., 2000, **10**(2), 207.
DOI: 10.1039/A906486I.
2. S.G. Kazarian
Polymer Sci., Ser. C. Selected Topics, 2000, **42**(1), 78.
3. Н.Н. Глаголев, А.Б. Соловьева, Б.И. Западинский, А.В. Котова, В.А. Барачевский, П.С. Тимашев, В.Н. Баграташвили
СКФ-ТП, 2007, **2**(1), 78.
4. T. Hasell, L. Lagoignigo, A.C. Peacock, S. Yoda, P.D. Brown, P.J.A. Sazio, S.M. Howdle
Adv. Funct. Mater., 2008, **18**(8), 1265.
DOI: 10.1002/adfm.200701429.
5. В.Н. Баграташвили, М.С. Вахитейн, Ю.С. Заворотный, Л.И. Кротова, А.О. Маняшин, В.К. Попов, А.О. Рыбалтовский, И.И. Тараскина, П.С. Тимашев
Перспективные материалы, 2010, №2, 39.
6. В.Н. Баграташвили, С.Г. Дорофеев, А.А. Ищенко, В.В. Колташев, Н.Н. Кононов, А.А. Крутикова, А.О. Рыбалтовский, Г.В. Фетисов
СКФ-ТП, 2010, **5**(2), 79.
7. V.K. Popov, V.N. Bagratashvili, L.I. Krotova, A.O. Rybaltovskii, D.C. Smith, P.S. Timashev, J. Yang, Y.S. Zavorotnii, S.M. Howdle
Green Chem., 2011, **13**(10), 2696.
DOI: 10.1039/C1GC15553A.
8. Н.Н. Глаголев, А.Б. Соловьева, А.В. Черкасова, В.П. Мельников, А.Я. Ляпунов, П.С. Тимашев, А.В. Котова, Б.И. Западинский, В.Н. Баграташвили
СКФ-ТП, 2010, **5**(1), 73.
9. В.Н. Баграташвили, А.Б. Соловьева, Н.Н. Глаголев, А.В. Черкасова, И.В. Андреева, П.С. Тимашев
СКФ-ТП, 2011, **6**(2), 49.
10. А.О. Рыбалтовский, Л.Д. Богомолова, В.И. Герасимова, В.А. Жачкин, Ю.С. Заворотный, Д.А. Леменовский
Физика и химия стекла, 2008, **34**(6), 992.
11. А.О. Rybaltovskii, L.D. Bogomolova, V.A. Jachkin, N.V. Minaev, M.I. Samoilovich, M.Yu. Tsvetkov, V.V. Tarasova, V.N. Bagratashvili
Optical Materials, 2011, **34**(1), 169.
DOI: 10.1016/j.optmat.2011.08.009.

12. K.S. Morley, P. Licence, P.C. Marr, J.R. Hyde, P.D. Brown, R. Mokaya, Y. Xia, S.M. Howdle
J. Mater. Chem., 2004, **14**(7), 1212.
DOI: 10.1039/B311065F.
13. A. Buzykaev, A. Danilyuk, S. Ganzhur, T. Gorodetskaya, E. Kravchenko, A. Onuchin, A. Vorobiov
Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, 1996, **379**(3), 465.
DOI: 10.1016/0168-9002(96)00571-2.
14. P.B. Sarawade, H.T. Kim
Nanostructured Silica Aerogels. Synthesis and Characterization of Ambient Pressure Dried Silica Aerogels, Germany, Colne, LAP Lambert Academic Publishing, 2011, 220 pp.
15. А.О. Рыбалтовский, А.А. Аксенов, В.И. Герасимова, Ю.С. Заворотный, В.К. Попов, В.В. Зосимов, В.Н. Баграташвили
СКФ-ТП, 2008, **3**(2), 74.
16. А.О. Рыбалтовский, В.Н. Баграташвили, С.С. Илюхин, Д.А. Леменовский, Н.В. Минаев, В.В. Фирсов, В.И. Юсупов
Российские нанотехнологии, 2013, **8**(7-8), 110.
17. V.N. Bagratashvili, N.V. Minaev, A.A. Rybaltovsky, A.O. Rybaltovsky, S.I. Tsykina, V.Ya. Panchenko, Yu.S. Zavorotny
Laser Phys., 2010, **20**(1), 139.
DOI: 10.1134/S1054660X09180017.
18. K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz
J. Phys. Chem., 2003, **107**(3), 668.
DOI: 10.1021/jp026731y.
19. В.В. Климов
Наноплазмоника, Москва, Физматлит, 2010, 480 с.
20. К.А. Жданова, Н.А. Брагина, А.Ф. Миронов
Изв. АН. Сер. хим., 2015, №10, 2294.
21. К.А. Жданова, А.В. Ежов, Н.А. Брагина, Н.А. Аксенова, А.Б. Соловьева, В.Н. Баграташвили, П.С. Тимашев, А.Ф. Миронов
Макрогетероциклы, 2015, **8**(3), 239.
DOI: 10.6060/mhc150663b.
22. K.A. Zhdanova, N.A. Bragina, V.N. Bagratashvili, P.S. Timashev, A.F. Mironov
Mendeleev Comm., 2014, **24**(4), 247.
DOI: 10.1016/j.mencom.2014.06.021.
23. Н.А. Аксенова, Е.Н. Выжлова, В.В. Малиновская, В.В. Парфенов, А.Б. Соловьева, П.С. Тимашев
ЖФХ, 2013, **87**(8), 1418.
24. В.Н. Баграташвили
В Сб. тез. докл. VII Науч.-практ. конф. с междунар. участ. «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», (Калининградская обл., г. Зеленоградск, 16–21 сентября, 2013), с. 8-9
(<http://conf.scftec.ru/template/page/abstract2013/papers.pdf>).

English

Functionalization of Polymer and Porous Materials Using Supercritical Fluidic Colloids*

Victor N. Bagratashvili –

Professor,
FRC “Crystallography and Photonics”, RAS
2, Pionerskaya Str., Troitsk, Moscow, 142190, Russia
victor.bagratashvili@gmail.com

Aleksey O. Rybaltovsky –

Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics
of Lomonosov Moscow State University
2-1, Leninskie Gory, GSP-1, Moscow, 119991, Russia
Alex19422008@rambler.ru

Nikita V. Minaev –

FRC “Crystallography and Photonics”, RAS
2, Pionerskaya Str., Troitsk, Moscow, 142190, Russia
minaevn@gmail.com

Petr S. Timashev –

FRC “Crystallography and Photonics”, RAS
2, Pionerskaya Str., Troitsk, Moscow, 142190, Russia
timashev.peter@gmail.com

Abstract

The article summarizes a series of studies of the processes of controllable structure modification of the polymeric and porous materials (“Vycor” glasses, aerogels, opal matrix) by impregnation with nanoparticles or metal precursors using supercritical fluid (SCF) colloids. Due to the unique transport properties of SCF the efficient functionalization of such materials is found to be feasible even in low solubility of the precursors and nanoparticles in SCF. By means of the SCF-impregnation, different types of metals and semiconductors nanocomposites based on polymers and porous matrix of silicon dioxide were synthesized. By the method of laser ablation in the SCF-medium SKF-nanocolloids were produced, and then on their basis the nanocomposites were prepared. The impregnation of nanoporous dendrimeric matrices was implemented using covalent conjugates of porphyrin–semiconductor quantum dot. The obtained system is found to be highly reactive in the photocatalytic process of liquid-phase oxidation of organic substrates.

Keywords: supercritical fluid, supercritical fluid colloid, nanocomposites, nanoparticles, laser ablation.

*The work was financially supported by RFBR (projects 04-02-16440, 07-02-12124, 09-02-12107, 09-02-13539, 11-02-12041, 12-02-00392, 12-02-00914, 13-05-12038 and 13-03-12011).

Images & Tables

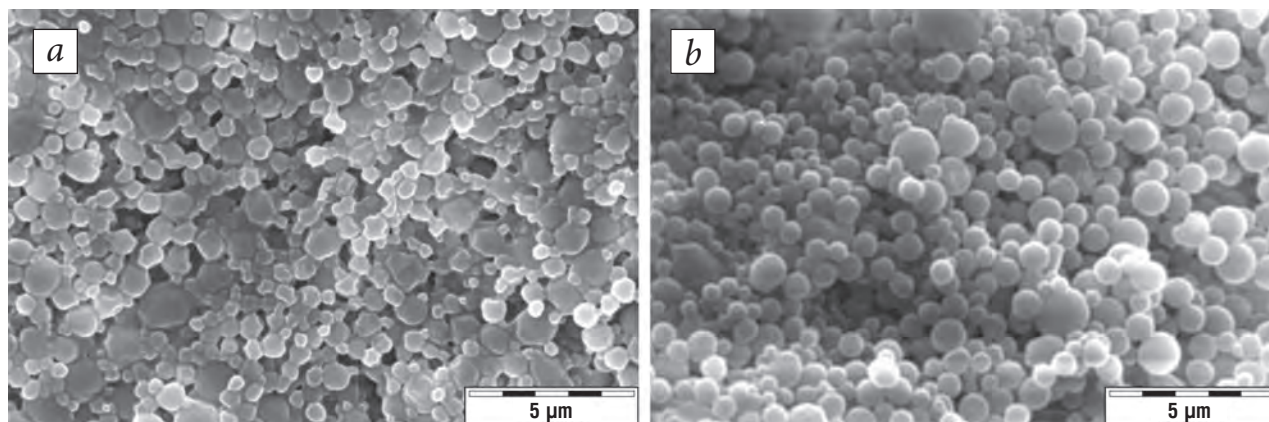


Fig. 1. SEM images of PMMA powders prior to processing in $scCO_2$ (a) and dispersed nanocomposites PMMA/CdSe (b), obtained by impregnation with CdSe quantum dots solutions in the $scCO_2$ colloid medium.

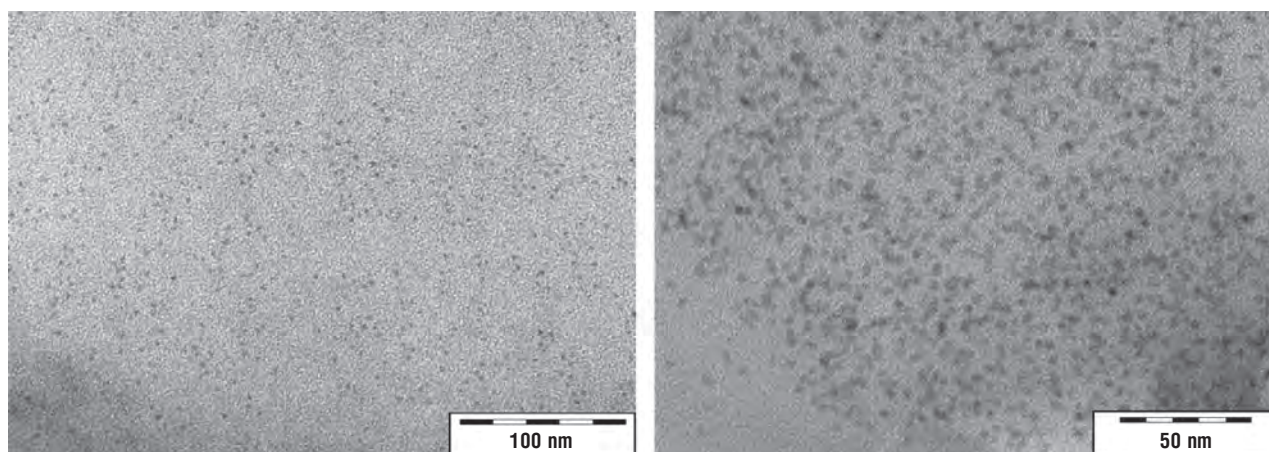


Fig. 2. TEM micrographs of thin (~100–200 nm) crosssections of PMMA/Polystyrene/CdSe microparticles.

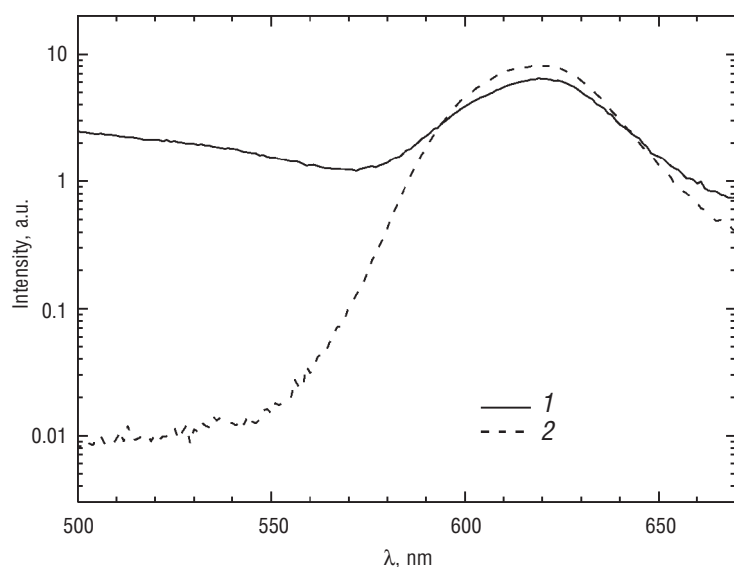


Fig. 3. The luminescence spectra of the PMMA/PS/CdSe powder (1) and CdSe quantum dots solution in hexane (2).

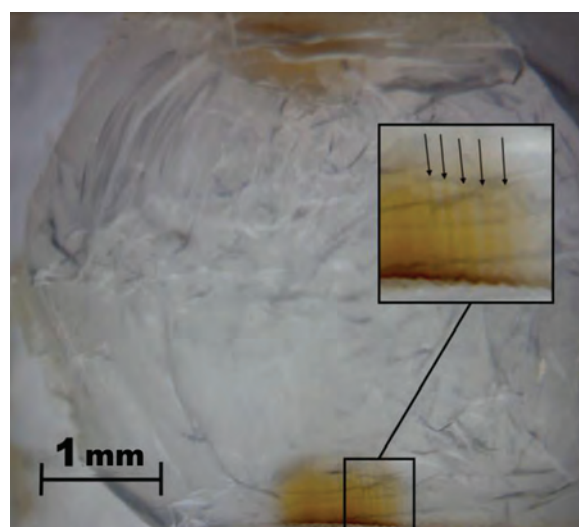


Fig. 4. Photograph of aerogel sample after laser irradiation in $scCO_2$ solution with AgFOD molecules.

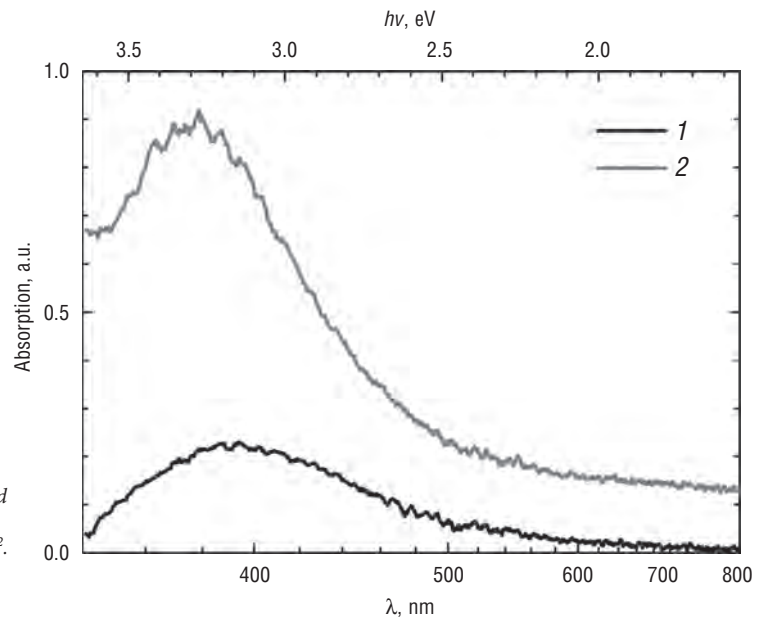


Fig. 5. Absorption spectra of silver nanoparticles in the exposed area of the aerogel sample after irradiation for 15 min (1) and for 60 min (2). The intensity of the laser radiation – 25 W/cm².

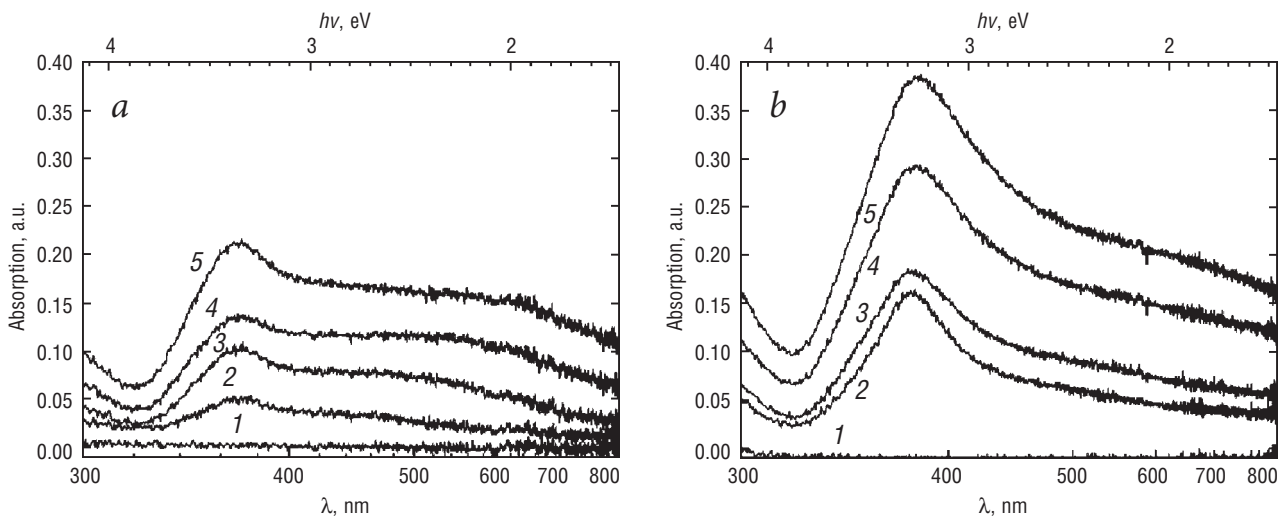


Fig. 6. Absorption spectra obtained upon the ablation of a silver target in the scCO₂ medium with the density of $\rho = 0.24$ (a) and 0.82 g/cm^3 (b) at the following ablation durations, s: 1 - 0, 2 - 10, 3 - 30, 4 - 50, 5 - 70.

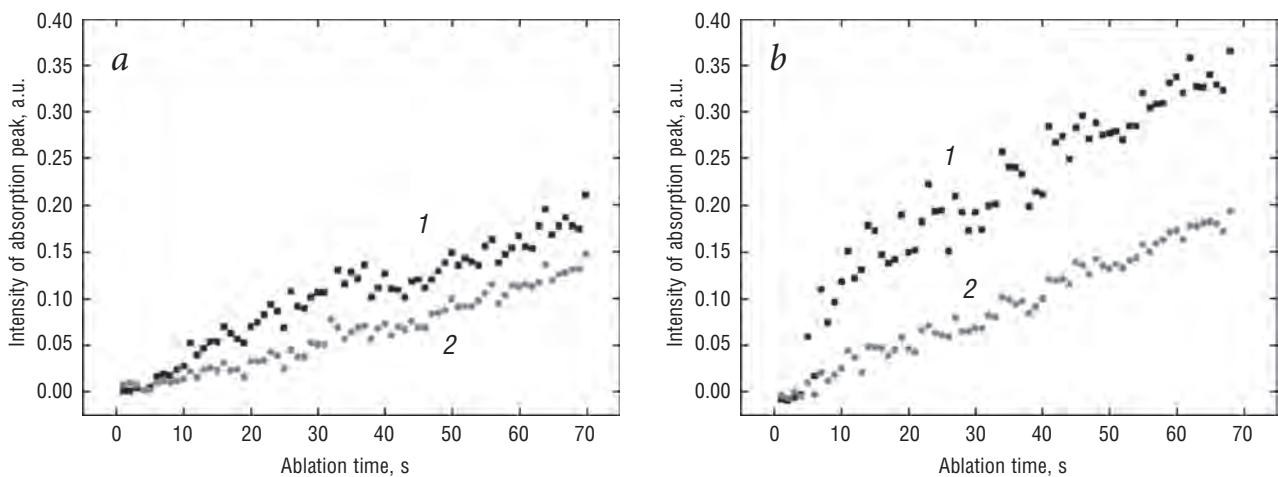


Fig. 7. The kinetics of the increase of the intensity of short-wave peak with the wavelength 371 nm (1) and long-wave “wing” with the wavelength of 691 nm (2) in the Ag nanoparticles absorption spectra, obtained during the ablation of a target in scCO₂ with density, g/cm³: 0.24 (a) and 0.82 (b).

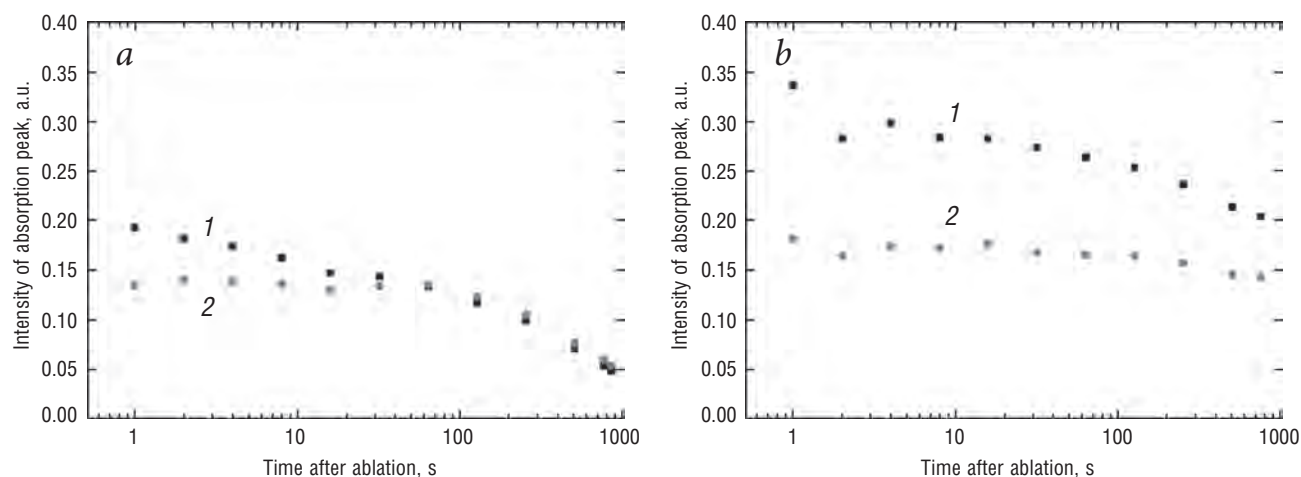
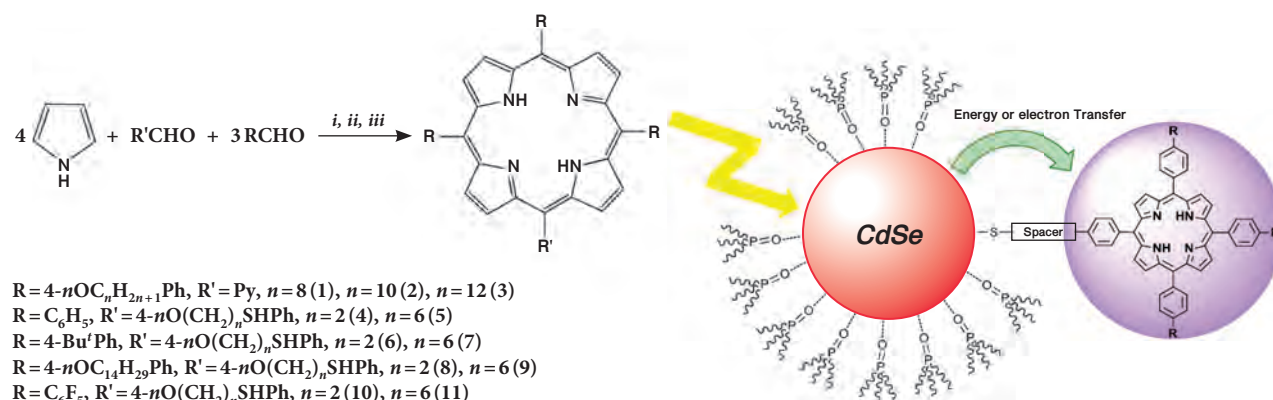


Fig. 8. The kinetics of the intensity decrease of the short-wave peak with the wavelength 371 nm (1) and long-wave «wing» with the wavelength of 691 nm (2) in the Ag nanoparticles absorption spectra, obtained after the ablation of a target in $scCO_2$ with density, g/cm^3 : 0.24 (a) and 0.82 (b).

Scheme 1



References

1. A.I. Cooper *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**(2), 207. DOI: 10.1039/A906486I.
2. S.G. Kazarian *Polymer Sci., Ser. C. Selected Topics*, 2000, **42**(1), 78.
3. N.N. Glagolev, A.B. Solovyeva, B.I. Zapadinskii, A.V. Kotova, V.A. Barachevskii, P.S. Timashev, V.N. Bagratashvili *SCF-TP [Sverkhkriticheskie fluidy: teoriya i praktika]*, 2007, **2**(1), 78 (in Russian).
4. T. Hasell, L. Lagoinigro, A.C. Peacock, S. Yoda, P.D. Brown, P.J.A. Sazio, S.M. Howdle *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**(8), 1265. DOI: 10.1002/adfm.200701429.
5. V.N. Bagratashvili, M.S. Vakshtein, Yu.S. Zavorotnyi, L.I. Krotova, A.O. Manyashin, V.K. Popov, A.O. Rybaltovskii, I.I. Taraskina, P.S. Timashev *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2010, **1**(4), 297. DOI: 10.1134/S2075113310040064.
6. V.N. Bagratashvili, S.G. Dorofeev, A.A. Ischenko, V.V. Koltashev, N.N. Kononov, A.A. Krutikova, A.O. Rybaltovsky, G.V. Fetisov *Russ. J. Phys. Chem. B*, 2010, **4**(7), 1164. DOI: 10.1134/S1990793110070171.
7. V.K. Popov, V.N. Bagratashvili, L.I. Krotova, A.O. Rybaltovskii, D.C. Smith, P.S. Timashev, J. Yang, Y.S. Zavorotnii, S.M. Howdle *Green Chem.*, 2011, **13**(10), 2696. DOI: 10.1039/C1GC15553A.
8. N.N. Glagolev, A.B. Solovyeva, A.V. Cherkasova, V.P. Mel'nikov, A.Ya. Lyapunov, P.S. Timashev, A.V. Kotova, B.I. Zapadinsky, V.N. Bagratashvili *Russ. J. Phys. Chem. B*, 2010, **4**(7), 1092. DOI: 10.1134/S1990793110070079.
9. V.N. Bagratashvili, A.B. Solov'eva, N.N. Glagolev, A.V. Cherkasova, I.V. Andreeva, P.S. Timashev *Russ. J. Phys. Chem. B*, 2011, **5**(7), 1144. DOI: 10.1134/S1990793111070104.
10. A.O. Rybaltovskii, L.D. Bogomolova, V.I. Gerasimova, V.A. Jachkin, Yu.S. Zavorotny, D.A. Lemenovskii *Glass Phys. Chem.*, 2008, **34**(6), 700. DOI: 10.1134/S1087659608060072.
11. A.O. Rybaltovskii, L.D. Bogomolova, V.A. Jachkin, N.V. Minaev, M.I. Samoilovich, M.Yu. Tsvetkov, V.V. Tarasova, V.N. Bagratashvili *Optical Materials*, 2011, **34**(1), 169. DOI: 10.1016/j.optmat.2011.08.009.
12. K.S. Morley, P. Licence, P.C. Marr, J.R. Hyde, P.D. Brown, R. Mokaya, Y. Xia, S.M. Howdle *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**(7), 1212. DOI: 10.1039/B311065F.
13. A. Buzykaev, A. Danilyuk, S. Ganzhur, T. Gorodetskaya, E. Kravchenko, A. Onuchin, A. Vorobiov *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 1996, **379**(3), 465. DOI: 10.1016/0168-9002(96)00571-2.

14. **P.B. Sarawade, H.T. Kim**
Nanostructured Silica Aerogels. Synthesis and Characterization of Ambient Pressure Dried Silica Aerogels, Germany, Colne, LAP Lambert Academic Publishing, 2011, 220 pp.
15. **A.O. Rybaltovsky, A.A. Aksenov, V.I. Gerasimova, Yu.S. Zavorotny, V.K. Popov, V.V. Zosimov, V.N. Bagratashvili**
SCF-TP [Sverkhkriticheskie fluidy: teoriya i praktika], 2008, 3(2), 74 (in Russian).
16. **A.O. Rybaltovskii, V.N. Bagratashvili, S.S. Ilyukhin, D.A. Lemenovskii, N.V. Minaev, V.V. Firsov, V.I. Yusupov**
Nanotechnol. Russia, 2013, 8(7), 553.
DOI: 10.1134/S1995078013040150.
17. **V.N. Bagratashvili, N.V. Minaev, A.A. Rybaltovsky, A.O. Rybaltovsky, S.I. Tsypina, V.Ya. Panchenko, Yu.S. Zavorotny**
Laser Phys., 2010, 20(1), 139. DOI: 10.1134/S1054660X09180017.
18. **K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz**
J. Phys. Chem., 2003, 107(3), 668. DOI: 10.1021/jp026731y.
19. **V.V. Klimov**
Nanoplasmonics [Nanoplazmonika], RF, Moscow, Fizmatlit Publ., 2010, 480 pp. (in Russian).
20. **K.A. Zhdanova, N.A. Bragina, A.F. Mironov**
Russ. Chem. Bull., 2015, №10, 2294 (in Russian).
21. **K.A. Zhdanova, A.V. Ezhov, N.A. Bragina, N.A. Aksenova, A.B. Solovieva, V.N. Bagratashvili, P.S. Timashev, A.F. Mironov**
Macroheterocycles 2015, 8(3), 239.
DOI: 10.6060/mhc150663b.
22. **K.A. Zhdanova, N.A. Bragina, V.N. Bagratashvili, P.S. Timashev, A.F. Mironov**
Mendeleev Commun., 2014, 24(4), 247.
DOI: 10.1016/j.mencom.2014.06.021.
23. **N.A. Aksenova, E.N. Vyzhlova, V.V. Malinovskaya, V.V. Parfenov, A.B. Solov'eva, P.S. Timashev**
Russ. J. Phys. Chem. A, 2013, 87(8), 1404.
DOI: 10.1134/S0036024413080037.
24. **V.N. Bagratashvili**
In Proc. Sci.-Pract. Conf. "Supercritical fluids: fundamentals, technologies, innovations" [Superkriticheskie zhidkosti: fundamentalnye osnovy, tekhnologii, innovatsii], (Kaliningrad reg., Zelenogradsk, 16–21 September, 2013), pp. 8–9
(<http://conf.scftec.ru/template/page/abstract2013/papers.pdf>) (in Russian).

Перспективы использования сверхкритической воды в качестве химически активной и экологически безопасной среды для переработки тяжелого углеводородного сырья*

О.Н. Федяева, А.А. Востриков

Низкое содержание водорода и высокое содержание гетероатомных соединений в тяжелом углеводородном сырье (УВС) стимулируют поиск новых способов его переработки, одним из которых может стать конверсия в сверхкритической воде (СКВ) как наиболее дешевой и экологически безопасной реакционной среде. Представлены результаты исследования превращений УВС (тяжелая нефть, гудрон, асфальтит, уголь) в СКВ при различных условиях и способах реализации процесса, который базируется на свойствах СКВ растворять газы и неполярные органические вещества и участвовать в окислительно-восстановительных реакциях. Исходя из данных о выходе и составе продуктов конверсии и распределении в них гетероатомов, установлена роль воды в превращениях УВС и взаимосвязь между составом УВС и направленностью его превращений в СКВ. Экспериментально обоснована возможность гидрирования и десульфуризации УВС *in situ* при сопряженных процессах его термолитического разложения, генерации водорода и синтеза наночастиц оксидов при окислении цинка и алюминия СКВ. Проведен анализ параметров, определяющих степень гидрирования и десульфуризации. Рассмотрено каталитическое влияние воды на сульфидирование цинка и наночастиц ZnO – на десульфуризацию УВС. В заключение сформулированы перспективы использования СКВ для переработки УВС.

Ключевые слова: сверхкритическая вода, углеводородное сырье, цинк, алюминий, окисление, гидрирование, десульфуризация.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 05-08-17982, 09-08-00206, 11-03-00388, 12-08-00033 и 14-03-00055).

Введение

Ужесточение требований к энергоэффективности и экологической безопасности существующих технологий переработки углеводородного сырья (УВС) стимулирует поиск новых способов его переработки, одним из которых может стать конверсия в сверхкритической воде (СКВ) ($T_{кр} = 374\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{кр} = 22.1\text{ МПа}$, $\rho_{кр} = 0.322\text{ г/см}^3$) как наиболее дешевой и экологически безопасной реакционной среде. Возможность использования СКВ для конверсии УВС обусловлена ее уникальными свойствами: низкими вязкостью и диэлектрической проницаемостью, высокой плотностью, способностью растворять газы и неполярные органические вещества и участвовать в окислительно-восстановительных реакциях [1, 2].

Проблемы переработки тяжелого УВС связаны, прежде всего, с недостатком в нем водорода (атомное отношение $H/C < 1.7$, где H и C – количество атомов водорода и углерода). Близкие зна-

чения температуры перехода воды в сверхкритическое состояние $T_{кр}$ и интервала разложения основной массы УВС (350–450 °C), обусловленного термолитическим разложением алифатических связей C–S, C–O и C–C (их энергия соответственно равна 300, 350 и 370 кДж/моль [3]), обеспечивают возможность эффективного использования СКВ для переработки УВС. Очевидно, что для этого необходимо получить данные о взаимосвязи состава УВС с условиями осуществления конверсии и составом продуктов превращения. Из анализа литературных данных [4–6] следует, что основная часть исследований превращений УВС в СКВ проведена в автоклавах, где конверсия лимити-



ФЕДЯЕВА

Оксана Николаевна
Институт теплофизики
им. С.С. Кутателадзе СО РАН



ВОСТРИКОВ

Анатолий Алексеевич
профессор,
Институт теплофизики
им. С.С. Кутателадзе СО РАН

Таблица 1. Объекты исследования и условия экспериментов

УВС, брутто-формула	Условия экспериментов
Бурый уголь, $\text{C}_{0.80}\text{H}_{0.01}\text{S}_{0.002}\text{O}_{0.25}$	Многokратная процедура напуска–сброса водяного пара и СКВ в реактор, заполненный углем, при ступенчатом повышении температуры (300–460 °С) и давления (≤ 31 МПа) и варьировании времени сброса [7, 8]
Липтобиолитовый уголь, $\text{C}_{1.17}\text{H}_{0.005}\text{S}_{0.007}\text{O}_{0.04}$	Непрерывная прокачка водяного пара и СКВ через слой угля при равномерном нагреве (1 град/мин, 300–470 °С), 10–30 МПа [9]; прокачка СКВ через слой угля с Zn стружкой при 400 °С, 30 МПа в течение 60 мин [10]
Асфальтит, $\text{C}_{1.23}\text{H}_{0.02}\text{S}_{0.038}\text{O}_{0.02}$	Непрерывная прокачка СКВ через слой асфальтита при 400 °С, 30 МПа в течение 60 мин, в том числе при добавлении Zn [11] или Al [12] стружки к асфальтиту
Гудрон, $\text{C}_{1.47}\text{H}_{0.01}\text{S}_{0.007}$	Непрерывная прокачка СКВ через слой гудрона при 400 °С, 30 МПа в течение 60 мин, в том числе при добавлении Zn [13] или Al [14] стружки к гудрону
	Встречная подача гудрона и СКВ при 400 °С в течение 60 мин, прокачка СКВ через слой остатка гудрона при равномерном нагреве (2.5 град/мин, 400–700 °С), 30 МПа [15]
	Встречная подача гудрона и СКВ при градиенте температуры вдоль оси реактора (верх – 450 °С, низ – 650 °С), 30 МПа в течение 25 мин [16]
Тяжелая нефть, $\text{C}_{1.59}\text{H}_{0.01}\text{S}_{0.027}\text{O}_{0.03}$	Встречная подача нефти и СКВ при градиенте температуры вдоль оси реактора (верх – 400 °С, низ – 550 °С), 30 МПа в течение 40 мин; попеременный сток реактантов по параллельным магистралям, на одной из которых установлена нагретая до 400 °С ячейка, заполненная ZnO [17]

тируется массопереносом высокомолекулярных компонентов; выход и состав продуктов зависят от атомного отношения Н/С в исходном УВС; данные о распределении гетероатомов в продуктах носят фрагментарный характер.

Цель настоящего исследования состояла в разработке эксперименталь-

ных методов осуществления конверсии и получении фундаментальных данных о взаимосвязи состава УВС и направленности его превращений в СКВ.

Особенности превращений УВС в СКВ

Характеристика объектов исследования [7–17] и условия экспериментов приведены в таблице 1, схема экспериментальной установки показана на рисунке 1. Здесь выделим данные по конверсии бу-

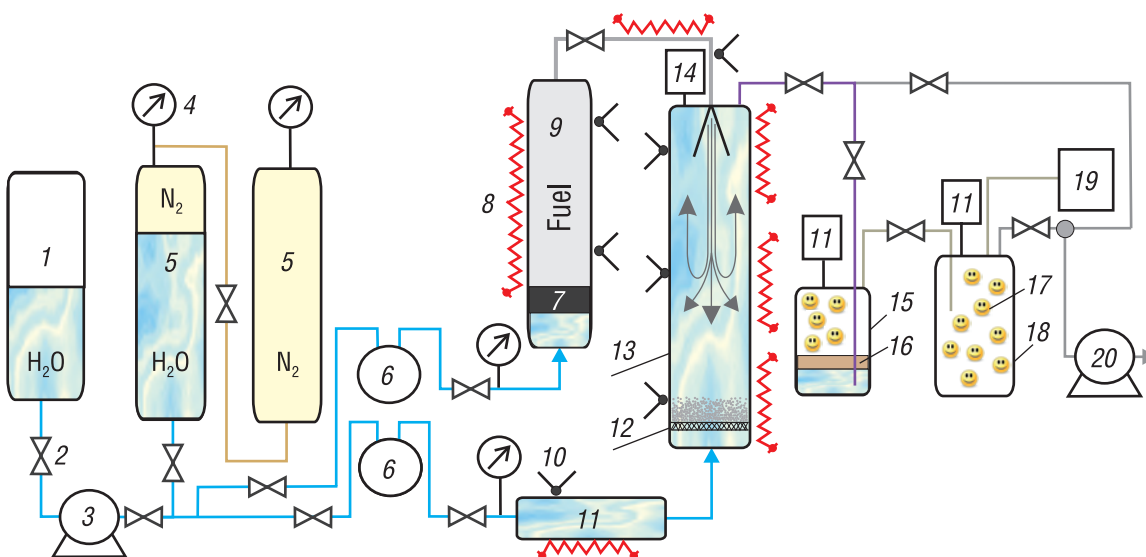


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – емкость с водой; 2 – вентиль; 3 – плунжерный насос; 4 – манометр; 5 – демпферные емкости; 6 – расходомер; 7 – поршень; 8 – омический нагреватель; 9 – емкость с топливом; 10 – термопара; 11 – теплообменник; 12 – пористая перегородка; 13 – реактор из нержавеющей стали (внутренний диаметр 24 мм, длина 70 см); 14 – мембранный датчик давления; 15 – коллектор сбора продуктов; 16, 17 – жидкие и летучие продукты; 18 – форкмера; 19 – блок масс-спектрометрической диагностики; 20 – форвакуумный насос.

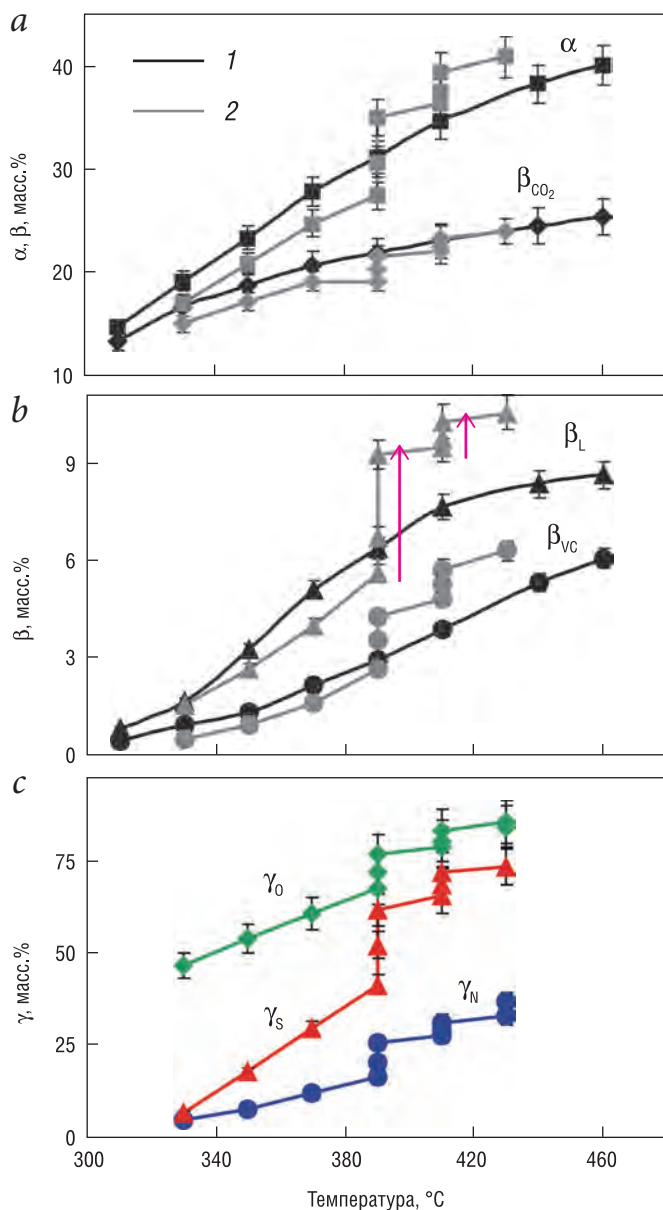


Рис. 2. Температурные зависимости: степени превращения органического вещества ($\alpha = \beta_{\text{CO}_2} + \beta_{\text{VC}} + \beta_{\text{L}}$) и выхода CO_2 , β_{CO_2} (a) и летучих горючих β_{VC} и жидких β_{L} продуктов (b); степени удаления атомов кислорода γ_{O} , серы γ_{S} и азота γ_{N} из бурого угля при конверсии в режиме напуска-сброса водяного пара и СКВ (c). В опытах 1 и 2 время сброса реактантов равно соответственно 5.0 ± 0.5 и 2.0 ± 0.2 мин. Стрелками обозначено увеличение давления напускаемого водяного пара и СКВ от 11 до 30 МПа.

рого угля в режиме напуска-сброса водяного пара и СКВ [7, 8], позволившие проявить основные закономерности превращения УВС, и результаты СКВ-конверсии гудрона [16] и тяжелой нефти [17] при непрерывной встречной подаче реагентов и градиенте температуры вдоль оси реактора, представляющие ценность с точки зрения практической реализации процесса.

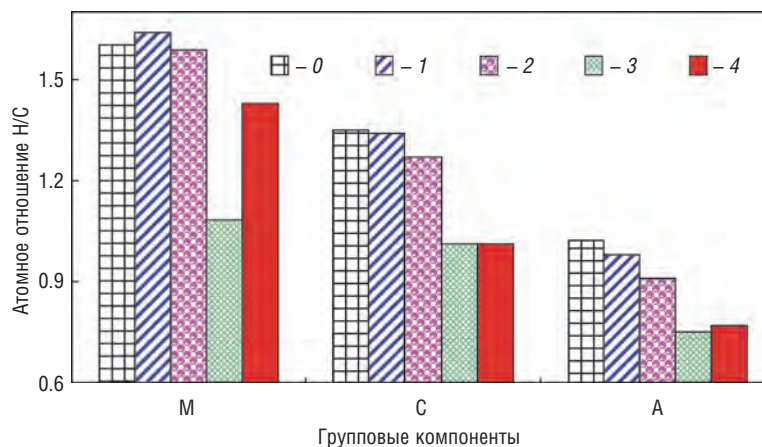
При конверсии бурого угля в режиме напуска-сброса водяного пара и СКВ, а также ступенчатого повышения температуры и давления установлено [7, 8], что параметрами, определяющими выход жидких продуктов, являются температура, плот-

ность воды и время сброса реактантов. Увеличение плотности воды повышает растворимость органических веществ (ОВ), а уменьшение времени сброса усиливает гидродинамический напор, обеспечивающий эжекцию ОВ из частиц угля. Это подтверждается тем, что максимальный выход жидких продуктов зарегистрирован при наибольшей плотности СКВ и наименьшем времени сброса реактантов (рис. 2b). Выход летучих продуктов увеличивается при повышении температуры и слабо зависит от давления (рис. 2a, b).

Данные о степени удаления γ_{X} гетероатомов S, N и O из ОВ угля в составе летучих и жидких продуктов (рис. 2c) позволяют сделать вывод о том, что атомы серы удаляются в основном в составе сероводорода, а атомы азота концентрируются в остатке. Образование H_2S при СКВ-конверсии УВС происходит в результате термолитиза алифатических C-S-связей и последующего взаимодействия радикальных фрагментов с молекулами воды [6]. Концентрация атомов азота в остатке объясняется тем, что они входят в состав полиароматических структурных фрагментов, устойчивых к термолитизу [18]. Количество атомов кислорода в составе CO_2 (рис. 2a) определяется не только реакциями декарбоксилирования ОВ угля, но и реакциями парового риформинга и водяного газа, скорость которых увеличивается при повышении температуры. Следует отметить, что наблюдаемые на рисунке 2c закономерности удаления гетероатомов являются типичными для СКВ-конверсии всех исследованных объектов.

Предложенная в работах [16, 17] схема конверсии УВС при градиенте температуры вдоль оси вертикально расположенного трубчатого реактора (рис. 1) имела целью обеспечить быстрый вынос низкокипящих углеводородов (УВ) встречным потоком СКВ из реактора, не подвергая их

Рис. 3. Изменение атомных соотношений H/C в маслах (М), смолах (С) и асфальтенах (А), выделенных из гудрона (0) и продуктов СКВ-конверсии, полученных при подаче гудрона во встречный поток СКВ при 400 °С (1) и последующей прокачки СКВ через слой остатка гудрона при равномерном нагреве от 400 до 500 °С (2) и от 500 до 600 °С (3), а также при подаче гудрона во встречный поток СКВ при градиенте температуры 450–650 °С (4).



длительному тепловому воздействию, и увеличить степень разложения высокомолекулярных компонентов, которые по мере осаждения в реакторе подвергаются все более интенсивному термолизу. Реализация этой идеи наглядно подтверждается результатами элементного анализа (рис. 3) групповых компонентов жидких продуктов, полученных в режиме прокачки СКВ через слой гудрона при равномерном увеличении температуры [15] и в режиме встречной подачи гудрона и СКВ при градиенте температуры [16]. На рисунке 3 видно, что атомное отношение H/C в маслах, полученных при градиенте температуры 450–650 °С, в большей степени соответствует отношению H/C в маслах, полученных при 400–500 °С, а отношение H/C в смолах и асфальтенах – отношениям H/C в этих компонентах, полученных при 500–600 °С. Кроме того, при СКВ-конверсии тяжелой нефти в условиях градиента температуры 400–550 °С установлено [17], что за время пребывания нефти в реакторе (~5 мин) суммарный выход масел и низкокипящих УВ составил ~75% (рис. 4а) относительно массы нефти, поданной в реактор. Это значительно превышает аналогичные показатели конверсии в режиме прокачки СКВ через слой УВС (рис. 4б–д).

При исследовании СКВ-конверсии УВС установлено, что гидрирование УВС за счет участия воды в реакциях с его компонентами при $T < 500$ °С незначительно и для уве-

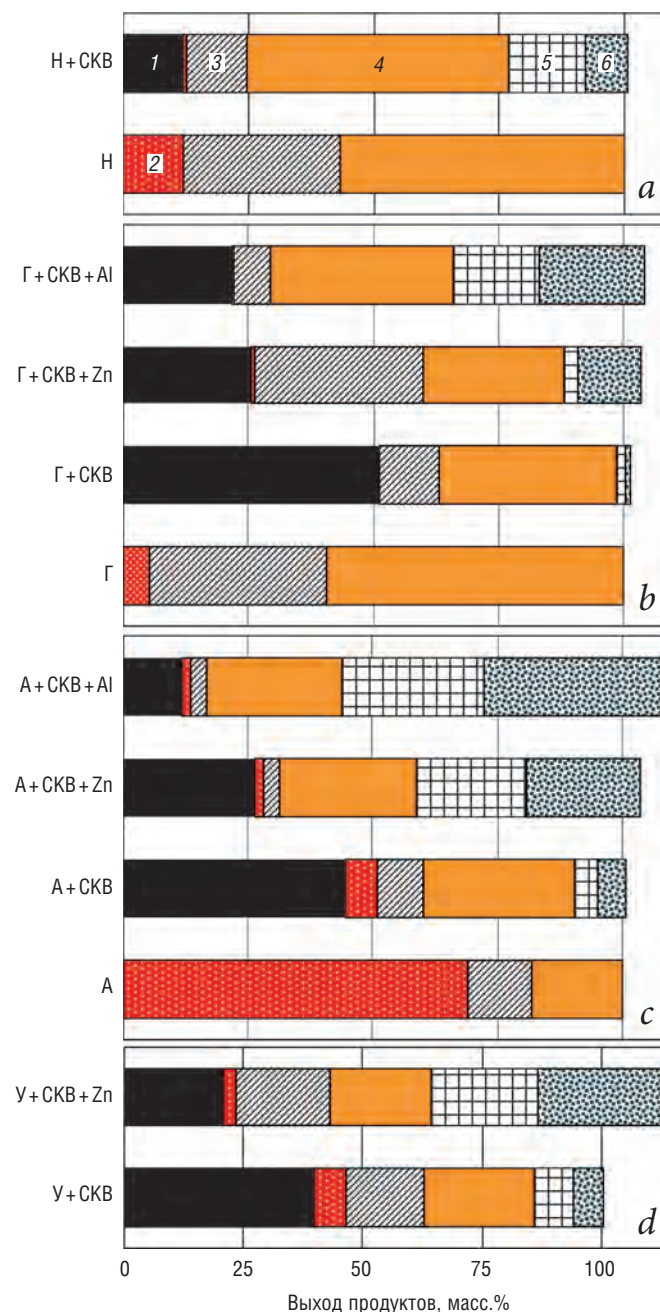
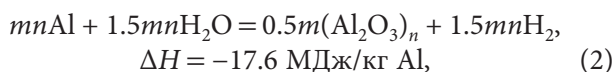
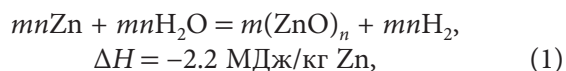


Рис. 4. Выход продуктов СКВ-конверсии тяжелой нефти (а), гудрона (б), асфальтита (с) и липтобиолитового угля (д) без и с добавлением цинковой или алюминиевой стружки: остаток (1), асфальтены (2), смолы (3), масла (4), углеводороды и гетероатомные соединения C_5-C_{10} (5); H_2 , CO , CO_2 , H_2S , алканы и алкены C_1-C_4 (6). Н – тяжелая нефть; Г – гудрон; А – асфальтит; У – липтобиолитовый уголь.

личения выхода низкокипящих УВ необходимо дополнительное гидрирование, для реализации которого использована генерация водорода при окислении цинка и алюминия СКВ.

Образование водорода и наночастиц оксидов при окислении цинка и алюминия СКВ

Нами обнаружено, что при окислении цинка [19–21] и алюминия [22, 23] водяным паром и СКВ образуются водород и наночастицы оксидов (M_xO_y)_n:



фазовый состав и морфология которых зависят от условий окисления. Показано, что при впрыске СКВ в реактор с образцом алюминия образуются частицы гексагонального Al_2O_3 размером 300–500 нм (рис. 5с), а при окислении водяным паром и СКВ при равномерном увеличении температуры – также наночастицы тетрагонального Al_2O_3 размером 20–70 нм (рис. 5а, б). При окислении цинка водяным паром образуются стержни гексагонального ZnO диаметром 10–100 нм и длиной до 50 мкм (рис. 5д), а при окислении СКВ – наночастицы гексагонального ZnO размером 2–100 нм (рис. 5е), часть из которых содержит кластеры цинка размером до 2 нм (рис. 5ф).

Используя экспериментальные зависимости $P(T, t)$ и справочные данные P – ρ – T для воды, получены временные зависимости количества водорода N_H . Скорость образования H_2 описана следующим кинетическим уравнением:

$$dN_H/dt = \rho_W v_W S k_0 \exp(-E_a/RT),$$

где t – время; ρ_W – плотность водяного пара или СКВ; v_W – средняя тепловая скорость молекул H_2O ; S – геометрическая площадь образца металла; k_0 – предэкспоненциальный фактор и E_a – эффективная энергия активации. Определены кинетические параметры процесса, которые оказались равны:

– для цинка $k_0 = (1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$,

$E_a = 53.2 \pm 1.1$ кДж/моль,

– для алюминия $k_0 = (6.5 \pm 1.2) \cdot 10$,

$E_a = 116.3 \pm 3.8$ кДж/моль,

и были в дальнейшем использованы при выборе оптимальных условий гидрирования УВС.

Согласно предложенной нами модели [19–25] окисление металлов водяным паром и СКВ происходит в результате непрерывного спонтанного образования зародышей

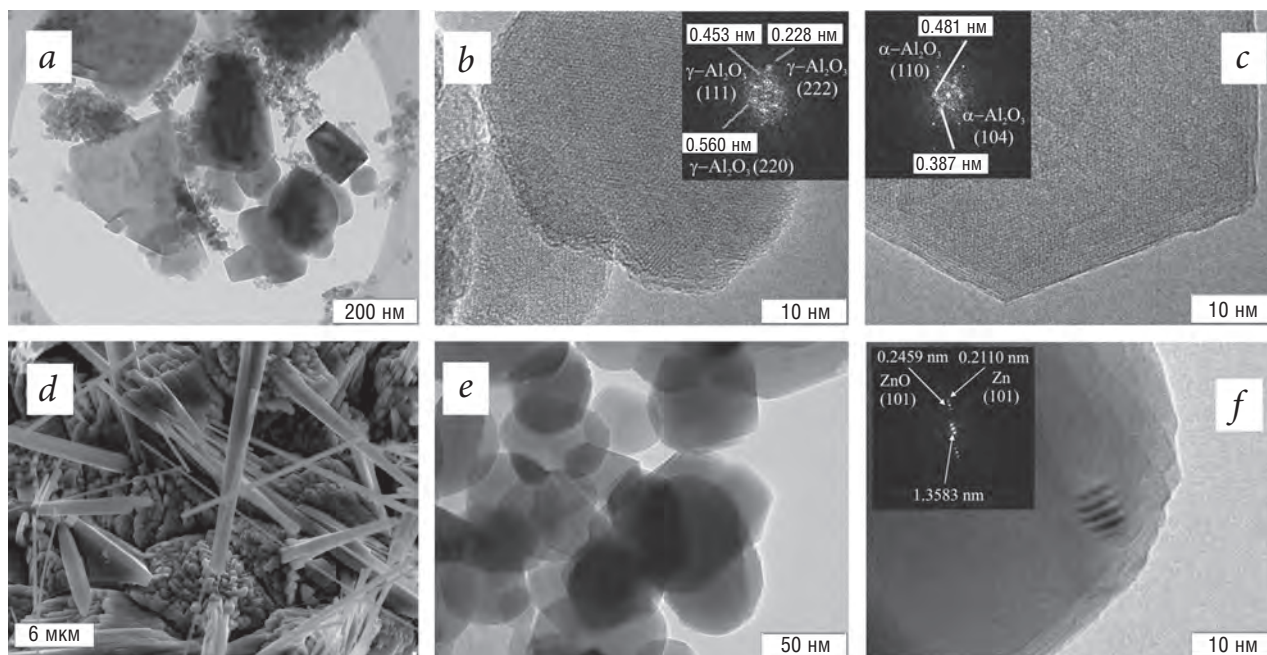


Рис. 5. Изображения наночастиц (M_xO_y)_n, полученные с помощью просвечивающего JEM-2010 (а–с, е, ф) и сканирующего LEO-420 (d) электронных микроскопов: а, б – гексагональный и тетрагональный Al_2O_3 (равномерный нагрев до 397°C), с – гексагональный Al_2O_3 (впрыск СКВ при 392°C); d, е – гексагональный ZnO (впрыск водяного пара и СКВ при 335 и 419°C соответственно); ф – кластер цинка в наночастице ZnO .

Таблица 2. Эффективность гидрирования гудрона (Г), асфальтита (А) и липтобиолитового угля (У) при СКВ-конверсии с добавками Zn и Al

Показатель	Г + Zn	А + Zn	У + Zn	Г + Al	А + Al
m_M/m_{OM} , г/г	1.02	1.77	1.96	0.34	0.54
δ , масс.%	13.5 ± 1.4	30.1 ± 2.7	36.4 ± 3.1	52.2 ± 2.9	53.3 ± 3.9

$(M_xO_y)_n$ (М – металл) и дальнейшего необратимого роста тех из них, увеличение размера которых становится термодинамически выгодным. Росту частиц $(M_xO_y)_n$ может способствовать наличие контактной разности электрических потенциалов на границе $M/(M_xO_y)_n$ и обусловленное этим увеличение времени жизни молекул H_2O в адсорбированном состоянии. При окислении металлов процесс развивается вглубь образца со скоростью, соответствующей скорости диффузии молекул H_2O к металлу через формирующийся слой оксида, и замедляется по мере увеличения толщины и плотности этого слоя. Уплотнению слоя может способствовать увеличение мольного объема оксида относительно мольного объема металла.

Сопряженные процессы окисления металлов и гидрирования УВС

Добавление к липтобиолитовому углю [10], асфальтиту [11,12] и гудрону [13,14] цинковой или алюминиевой стружки в количестве, соответствующем увеличению атомного отношения Н/С в продуктах и остатке до ~2, способствует изменению выхода и состава продуктов из-за образования водорода, выделения тепла и синтеза наночастиц оксидов в реакциях (1) и (2). При добавлении Zn и Al выход остатка конверсии уменьшается в 2–4 раза, в то время как выход газов увеличивается в 5–10 раз, и выход УВ и гетероатомных соединений C_5-C_{10} увеличивается в 3–6 раз (рис. 4b–d). Участие воды в химических превращениях УВС проявляется, прежде всего, в увеличении количества атомов кислорода в продуктах. При

этом основная масса кислорода находится в составе CO_2 и CO , что является результатом увеличения скорости реакций парового риформинга и водяного газа из-за выделения тепла в реакциях (1) и (2).

Для количественного описания участия водорода, генерируемого при окислении металлов СКВ, в превращениях УВС по формуле:

$$\delta = \{([H]_L + [H]_V + [H]_R - [H_2] - [H]_0)/[H]_0\} \cdot 100\%,$$

где $[H]_L$, $[H]_V$, $[H]_R$ и $[H]_0$ – масса водорода в жидких и летучих продуктах, остатке конверсии и исходном УВС соответственно, $[H_2]$ – масса молекулярного водорода, рассчитаны величины степени гидрирования δ (табл. 2). Как видно, величины δ при конверсии УВС с алюминием больше, чем с цинком, что объясняется большим выделением тепла в реакции (2), чем в реакции (1). При СКВ-конверсии УВС с цинком величина δ понижается в ряду $У > А > Г$ и соответствует уменьшению отношения массы металла к органической массе УВС m_M/m_{OM} (табл. 2), т.е. уменьшению количества выделяемого в реакции (1) тепла в расчете на единицу органической массы УВС.

В целом, гидрирование УВС в СКВ при добавлении Zn и Al происходит, по-видимому, за время релаксации колебательно-возбужденных молекул H_2^* , образующихся при окислении металлов СКВ. Это подтверждается результатами СКВ-конверсии тяжелой нефти в присутствии наночастиц ZnO , предварительно синтезированных при окислении цинковой стружки СКВ, где эффект гидрирования не зарегистрирован [17].

Десульфуризация УВС при добавлении цинка и алюминия

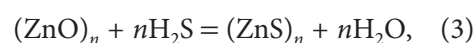
Данные о степени десульфуризации УВС, рассчитанной по формуле $\sigma = (m/m_0) \cdot 100\%$, где m – масса серы в H_2S или ZnS , m_0 – масса серы в исходном УВС, приведены в таблице 3. Видно, что в отсутствие металлов величина σ определяется как температурой, так и составом УВС. Добавление металлов, особенно Al, приводит к значительному увеличению степени десульфуризации УВС, что обусловлено большим выделением тепла в реакции (2), чем в реакции (1). Однако, несмотря на большие величины σ , полученные при конверсии

Таблица 3. Степень десульфуризации σ липтобиолитового угля (У), гудрона (Г) и асфальтита (А) при СКВ-конверсии без и с добавками Zn и Al

Реагенты	T, °C	σ , масс.%	Реагенты	T, °C	σ , масс.%	Реагенты	T, °C	σ , масс.%
У	300–470	42	Г	400	7	А	400	21
Г	400–700	22	Г + Zn	400	13	А + Zn	400	60
Г	450–650	22	Г + Al	400	35	А + Al	400	70

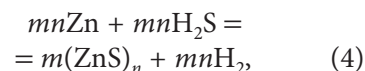
УВС с добавкой Al, наименьшие атомные отношения S/C в групповых компонентах зарегистрированы при конверсии УВС с добавкой Zn (рис. 6а), что свидетельствует о каталитическом влиянии ZnO на разложение серосодержащих соединений. Больше снижение отношения S/C в жидких продуктах конверсии асфальтита в присутствии Zn (рис. 6а), чем при конверсии нефти в присутствии ZnO (рис. 6б), объясняется не только выделением тепла и водорода при окислении цинка СКВ, но и большим временем реакции. Так, прокачка СКВ через слой асфальтита с цинковой стружкой осуществлялась 60 мин, а время пребывания продуктов СКВ-конверсии нефти в ячейке, заполненной ZnO, составляло ~2.5 мин [17]. Тем не менее даже в условиях, описанных в работе [17], остаточное ко-

личество H₂S в продуктах оказалось равно $4 \cdot 10^{-5}$ моль, т.е. в реакции:



произошло почти полное удаление H₂S из потока реактантов. Наличие ZnS в образцах окисленного цинка подтверждено методом рентгенофазового анализа.

Роль воды в сульфидировании цинка выявлена нами при исследовании его взаимодействия со сверхкритическими флюидами H₂S и H₂O/H₂S [26]. Показано, что сульфидирование цинка сероводородом в реакции:



приводит к образованию стержней ZnS диаметром до 100 нм и длиной до 3 мкм (рис. 7а), а в присутствии воды образуются наночастицы ZnS и ZnO размером до 200 нм (рис. 7б). Установлено, что в присутствии воды средняя удельная скорость образования ZnS ($1.84 \cdot 10^{-5}$ моль/см² · мин) увеличивается более чем на два порядка по сравнению со скоростью сульфидирования цинка H₂S ($4.47 \cdot 10^{-8}$ моль/см² · мин). Это объясняется более высокой скоростью образования наночастиц ZnO в реакции (1), чем ZnS в реакции (4), образованием молекул H₂O в реакции (3) и их последующим участием в образовании наночастиц ZnO, что приводит к непрерывному увеличению площади контакта ZnO с сероводородом. Влияние воды на сульфидирование цинка особенно отчетливо проявляется после предварительного окисления части цинка, удаления воды из реактора и его последующего заполнения H₂S.

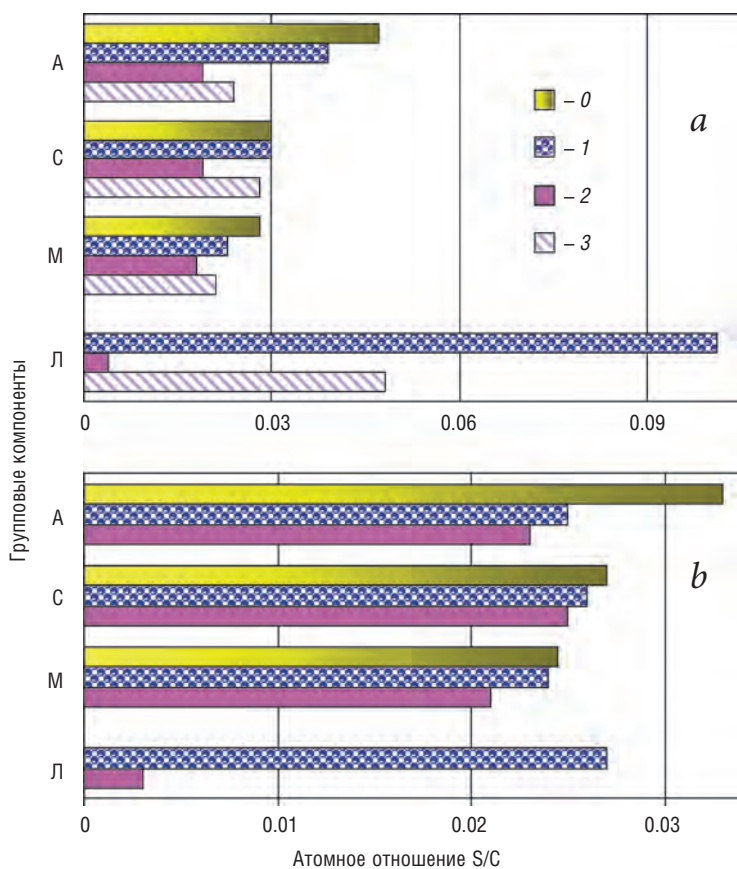


Рис. 6. Атомное отношение S/C в асфальтенах (А), смолах (С), маслах (М) и летучих продуктах (Л) СКВ-конверсии асфальтита (а) и тяжелой нефти (б): исходный образец (0), продукты, полученные без добавления металлов (1) и в присутствии Zn, ZnO (2) или Al (3).

В этих условиях сульфидирование цинка протекает вплоть до полного исчезновения H_2S , что является очевидным следствием окисления цинка вновь образующимися молекулами H_2O , т.е. вода оказывает каталитическое влияние на сульфидирование цинка.

Перспективы использования СКВ для переработки УВС

Представленные результаты могут рассматриваться в качестве базовых при разработке технологий переработки УВС с использованием СКВ. Важно подчеркнуть, что в СКВ происходит растворение и газификация УВС, в том числе при химическом участии молекул воды, являющихся донором водорода и кислорода. В результате скорость превращения УВС и состав продуктов определяются преимущественно скоростью газофазных реакций. Окисление насыщенного углеродом остатка конверсии УВС в СКВ/ O_2 -флюиде можно эффективно использовать для компенсации тепловых затрат на реализацию конверсии [27, 28]. Экологическая чистота процессов СКВ-конверсии обеспечивается, прежде всего, их замкнутостью, возможностью сепарировать CO_2 в жидком виде вследствие высокого давления и тем, что конечным продуктом превращения серосодержащих компонентов УВС в СКВ является H_2S , который можно легко удалить с помощью ZnO . Несмотря на значительные успехи, достигнутые в последнее десятилетие [4–6], применение СКВ в технологических процессах переработки УВС на данном этапе лимитируется большими затратами на оборудование, функционирующее при повышенных температурах и давлениях.

Исходя из литературных данных и результатов наших работ, можно

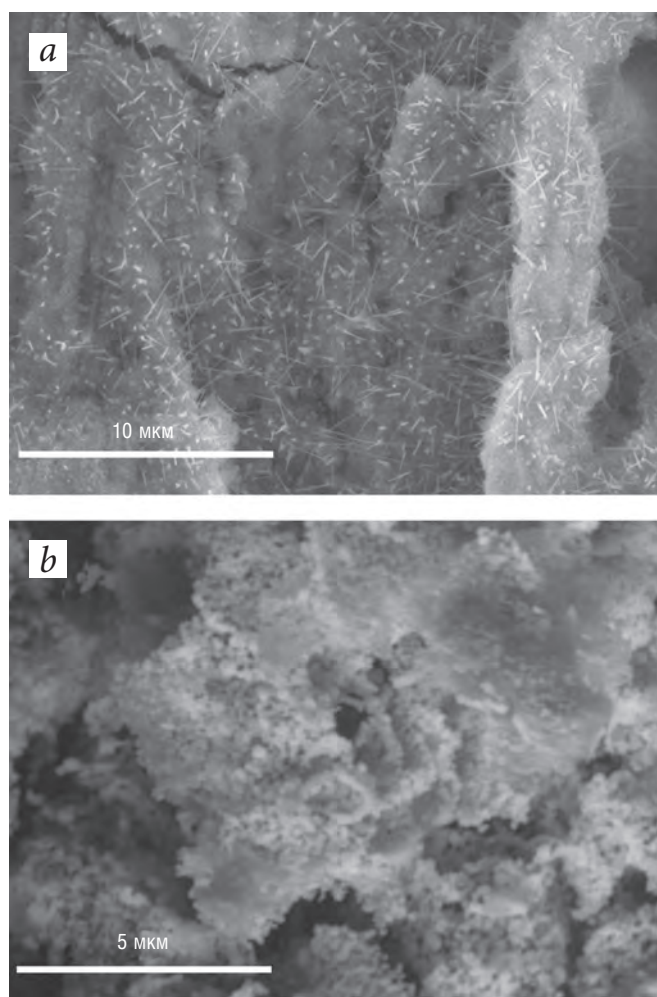


Рис. 7. Изображения поверхности цинковой пластины, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N: стержни ZnS (a) и частицы ZnO/ZnS (b), синтезированные соответственно при взаимодействии цинка с H_2S ($P^0 = 14.2$ МПа) и смесью H_2S/H_2O ($P^0 = 25.7$ МПа) при $400^\circ C$.

выделить следующие направления дальнейших исследований в области СКВ конверсии УВС: 1) разработка устойчивых в СКВ катализаторов разложения молекул воды для генерации активного водорода *in situ*; 2) изучение механизмов превращения гетероатомных соединений, включая никель- и ванадилпорфирины; 3) изучение фазовых равновесий в системе СКВ–высокомолекулярные УВ/гетероатомные соединения; 4) изучение механизмов сопряженных процессов горения УВС и образования сажи. Очевидно, что получение новых знаний о физико-химических процессах, протекающих в сверхкритических водных флюидах, невозможно без создания соответствующего оборудования, приборного и методического обеспечения.

Литература

1. А.А. Галкин, В.В. Лукин
Успехи химии, 2005, 74(1), 24.
2. N. Akiya, P.E. Savage
Chem. Rev., 2002, 102(8), 2725. DOI: 10.1021/cr000668w.
3. Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев, Ю.А. Лебедев, В.А. Медведев, В.К. Потапов, Ю.С. Ходеев
Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, под ред. В.Н. Кондратьева, Москва, Наука, 1974, 354 с.
4. G. Brunner
B Hydrothermal and Supercritical Water Processes. Ser. Supercritical Fluid Science and Technology, Ed. G. Brunner, 2014, 5, 361. DOI: 10.1016/B978-0-444-59413-6.00007-8.
5. R.O. Caniaz, C. Erkey
Chem. Eng. Res. Design, 2014, 92(10), 1845. DOI: 10.1016/j.cherd.2014.06.007.
6. M. Timko, A. Ghoniem, W.H. Green
J. Supercrit. Fluids, 2015, 96, 114. DOI: 10.1016/j.supflu.2014.09.015.
7. О.Н. Федяева, А.А. Востриков, А.В. Шишкин, М.Я. Сокол, Л.С. Борисова, В.А. Каширцев
СКФ-ТП, 2011, 6(4), 59.
8. O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov, A.V. Shishkin, M.Ya. Sokol, N.I. Fedorova, V.A. Kashirtsev
J. Supercrit. Fluids, 2012, 62, 155. DOI: 10.1016/j.supflu.2011.11.028.
9. О.Н. Федяева, А.А. Востриков, А.В. Шишкин, Н.И. Федорова
СКФ-ТП, 2014, 9(1), 12.
10. O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov
J. Supercrit. Fluids, 2013, 83, 86. DOI: 10.1016/j.supflu.2013.08.015.
11. O.N. Fedyaeva, V.R. Antipenko, A.A. Vostrikov
J. Supercrit. Fluids, 2014, 88, 105. DOI: 10.1016/j.supflu.2014.01.016.
12. О.Н. Федяева, В.Р. Антипенко, А.В. Шишкин, А.А. Востриков
СКФ-ТП, 2014, 9(1), 62.
13. О.Н. Федяева, А.А. Востриков, М.Я. Сокол, Н.И. Федорова
СКФ-ТП, 2012, 7(4), 16.
14. O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov
J. Supercrit. Fluids, 2012, 72, 100. DOI: 10.1016/j.supflu.2012.08.018.
15. O.N. Fedyaeva, A.V. Shatrova, A.A. Vostrikov
J. Supercrit. Fluids, 2014, 95, 437. DOI: 10.1016/j.supflu.2014.10.009.
16. О.Н. Федяева, М.Я. Сокол, А.А. Востриков
СКФ-ТП, 2016, 11(1), 43.
17. O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov
J. Supercrit. Fluids, 2016, 111, 121. DOI: 10.1016/j.supflu.2016.01.020.
18. A.R. Katritzky, D.A. Nichols, M. Siskin, R. Murugan, M. Balasubramanian
Chem. Rev., 2001, 101(4), 837. DOI: 10.1021/cr960103t.
19. А.А. Востриков, О.Н. Федяева, А.В. Шишкин, М.Я. Сокол
СКФ-ТП, 2007, 2(4), 43.
20. А.А. Востриков, О.Н. Федяева, А.В. Шихкин, М.Я. Сокол
J. Supercrit. Fluids, 2009, 48(2), 154. DOI: 10.1016/j.supflu.2008.11.004.
21. А.А. Востриков, О.Н. Федяева, А.В. Шихкин, М.Я. Сокол
J. Supercrit. Fluids, 2009, 48(2), 161. DOI: 10.1016/j.supflu.2008.11.003.
22. А.А. Востриков, О.Н. Федяева, И.И. Фадеева, М.Я. Сокол
СКФ-ТП, 2010, 5(1), 12.
23. А.А. Востриков, О.Н. Федяева
J. Supercrit. Fluids, 2010, 55(1), 307. DOI: 10.1016/j.supflu.2010.05.022.
24. А.А. Востриков, О.Н. Федяева, А.В. Шишкин, М.Я. Сокол
Письма в ЖТФ, 2010, 36(17), 1.
25. А.А. Востриков, О.Н. Федяева, А.В. Шишкин, М.Я. Сокол, А.В. Зайковский
Письма в ЖТФ, 2012, 38(20), 88.
26. А.А. Востриков, О.Н. Федяева, М.Я. Сокол, А.В. Шатрова
Письма в ЖТФ, 2014, 40(23), 41.
27. А.А. Востриков, Д.Ю. Дубов, М.Я. Сокол, А.В. Шихкин, О.Н. Федяева
J. Engin. Thermophys., 2016, 25(1), 55. DOI: 10.1134/S1810232816010069.
28. А.А. Востриков, Д.Ю. Дубов, М.Я. Сокол, О.Н. Федяева
СКФ-ТП, 2016, 11(1), 72.

English

Prospects of the Supercritical Water Use as Reactive and Environmentally Safe Medium for the Processing of Heavy Hydrocarbons Feedstock*

Oxana N. Fedyaeva –

Kutateladze Institute of Thermophysics, SB RAS
1, Acad. Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 630090, Russia
fedyaeva@itp.nsc.ru

Anatoly A. Vostrikov –

Professor,
Kutateladze Institute of Thermophysics, SB RAS
1, Acad. Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 630090, Russia
vostrikov@itp.nsc.ru

Abstract

Low content of hydrogen and high content of heteroatomic compounds in heavy hydrocarbon feedstock (HCF) promote the search for new methods of their processing, one of which could be the conversion in supercritical water (SCW) as in the cheapest and most environmentally safe reaction medium. This paper presents results of a study of HCF (heavy oil, tar, asphaltite, coal) transformations in SCW-medium under different conditions and ways of the process implementation, which is based on the SCW properties of dissolving gases and nonpolar organic substances and participating in redox reactions. Based on the yield and composition of conversion products and the heteroatoms distribution in these products, both the role of water in HCF conversions and the relationship between HCF composition and direction of their transformations in SCW-medium are revealed. The authors have experimentally proved the possibility of hydrogenation and desulfurization of HCF *in situ* upon conjugative processes of HCF-thermolysis, hydrogen generation and synthesis of oxides nanoparticles under the oxidation of zinc and aluminum by SCW. The authors also conducted the analysis of the parameters defining the degree of hydrogenation and desulfurization. The catalytic impact of water on the sulfidation of zinc and ZnO nanoparticles (i.e., on HCF desulfurization) was considered. In conclusion, the authors have formulated the prospects for the SCW use in HCF processing.

Keywords: supercritical water, hydrocarbon feedstocks, zinc, aluminum, oxidation, hydrogenation, desulfurization.

*The work was financially supported by RFBR (projects 05-08-17982, 09-08-00206, 11-03-00388, 12-08-00033 and 14-03-00055).

Images & Tables

Table 1. The objects of research and experimental conditions

HCF, gross-formula	Experimental conditions
Brown coal, $\text{CH}_{0.80}\text{N}_{0.01}\text{S}_{0.002}\text{O}_{0.25}$	Multiple procedure of “intake–discharge” of water vapour and SCW into/from the reactor filled with coal, with a step increase in temperature (300–460°C) and pressure (≤ 31 MPa) and the discharge time variation [7, 8]
Liptobiolith coal, $\text{CH}_{1.17}\text{N}_{0.005}\text{S}_{0.007}\text{O}_{0.04}$	Continuous pumping of water vapour and SCW through the coal layer under a uniform heating (1 deg/min, 300–470°C), 10–30 MPa [9]; the pumping of SCW through the layer of coal mixed with Zn shavings at 400°C and 30 MPa for 60 min [10]
Asphaltite, $\text{CH}_{1.23}\text{N}_{0.02}\text{S}_{0.038}\text{O}_{0.02}$	Continuous pumping of SCW through the asphaltite layer at 400°C and 30 MPa for 60 min, including the Zn [11] or Al [12] shavings adding to the asphaltite
Tar, $\text{CH}_{1.47}\text{N}_{0.01}\text{S}_{0.007}$	Continuous pumping of SCW through the tar layer at 400°C, 30 MPa for 60 min, including the Zn [13] or Al [14] shavings adding to the tar
	Counterflows of the tar and SCW at 400°C for 60 min and subsequent pumping of SCW through the layer of the tar residue under the uniform heating (2.5 deg/min, 400–700°C), 30 MPa [15]
	Counterflows of the tar and SCW at the temperature gradient along the reactor axis (top – 450°C, bottom – 650°C), 30 MPa for 25 min [16]
Heavy oil, $\text{CH}_{1.59}\text{N}_{0.01}\text{S}_{0.027}\text{O}_{0.03}$	Counterflows of oil and SCW at the temperature gradient along the reactor axis (top – 400°C, bottom – 550°C), 30 MPa for 40 min; alternate flows of the reactants in parallel pipes, on one of which the cell filled with ZnO heated to 400°C is situated [17]

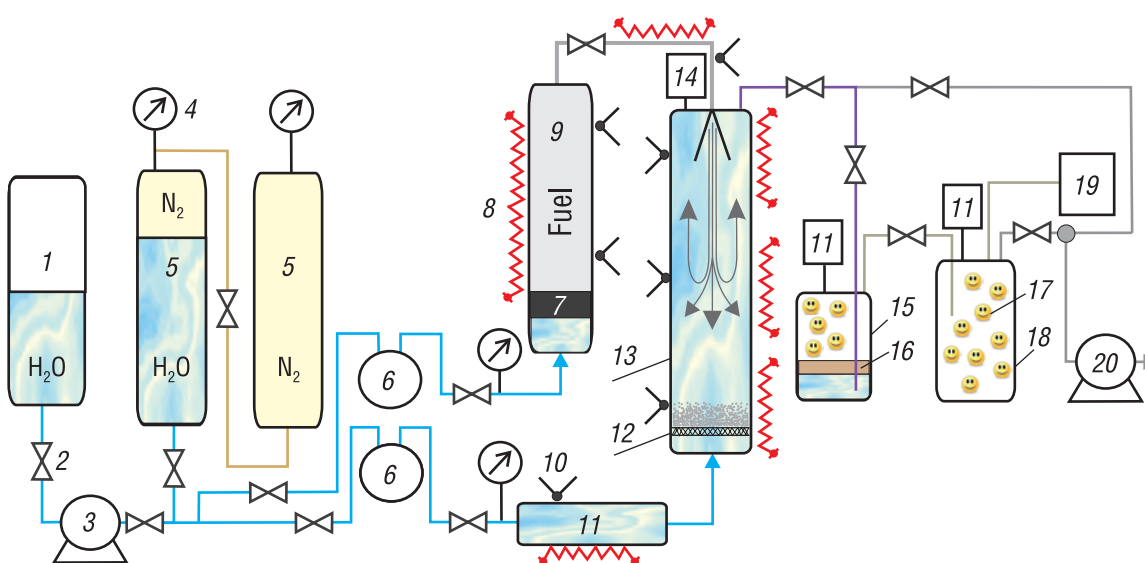


Fig. 1. The scheme of the experimental setup: 1 – vessel with water; 2 – valve; 3 – high-pressure plunger pump; 4 – strain gauge; 5 – damping vessels; 6 – flow meter; 7 – piston; 8 – ohmic heater; 9 – vessel with fuel; 10 – thermocouple; 11 – heat exchanger; 12 – plate made of porous stainless steel; 13 – reactor made of stainless steel (internal diameter 24 mm; length 70 cm); 14 – membrane pressure gauge; 15 – sampler for collecting the products; 16, 17 – liquid and volatile products; 18 – prechamber; 19 – mass spectrometer control unit; 20 – vacuum pump.

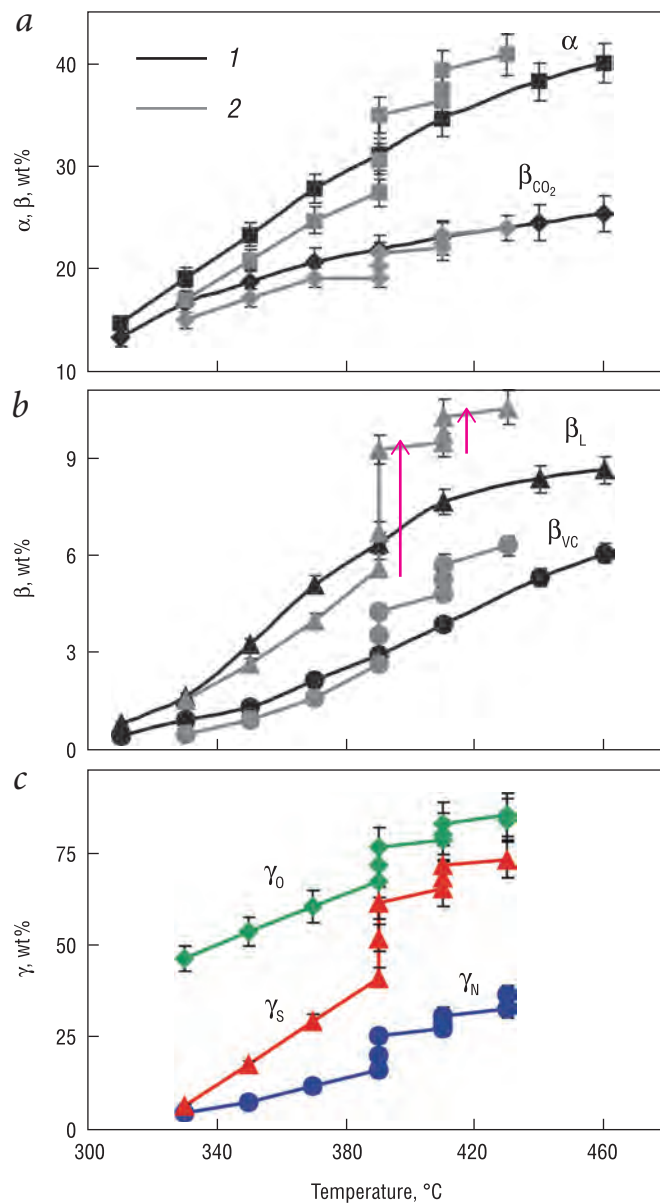


Fig. 2. Temperature dependences of: the conversion degree ($\alpha = \beta_{CO_2} + \beta_{VC} + \beta_L$) of coal organic matter and the yield of CO_2 (β_{CO_2}) (a) and volatile combustible (β_{VC}) and liquid (β_L) products (b); the removal degree of oxygen (γ_O), sulfur (γ_S) and nitrogen (γ_N) atoms from brown coal under conversion through the cyclic procedure of «intake–discharge» of water vapour and SCW (c). Time of discharging the reactants in Tests 1 and 2 is 5.0 ± 0.5 and 2.0 ± 0.2 min respectively. Arrows indicate the increasing pressure of water vapour and SCW (from 11 to 30 MPa).

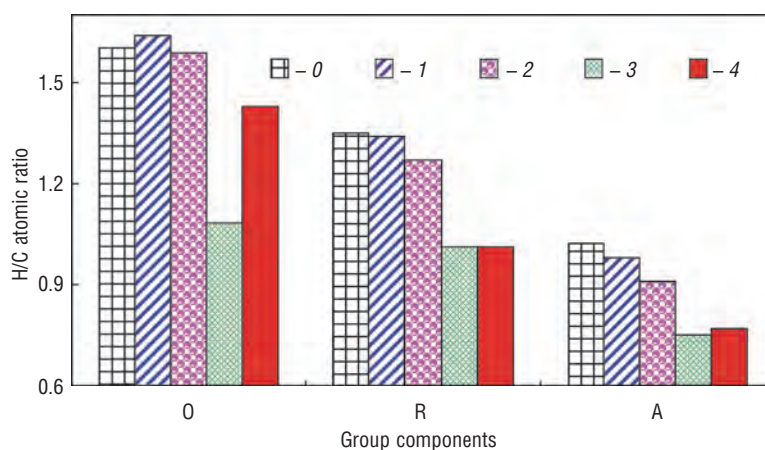


Fig. 3. Changes in the H/C atomic ratios value in oils (O), resins (R), and asphaltenes (A), isolated from tar (0) and products of the tar conversion in SCW medium, obtained at the tar supply into the SCW counterflow at 400 °C (1) and subsequent pumping of SCW through a layer of tar residue at uniform heating from 400 to 500 °C (2), from 500 to 600 °C (3), and at the tar supply into the SCW counterflow at 450–650 °C temperature gradient (4).

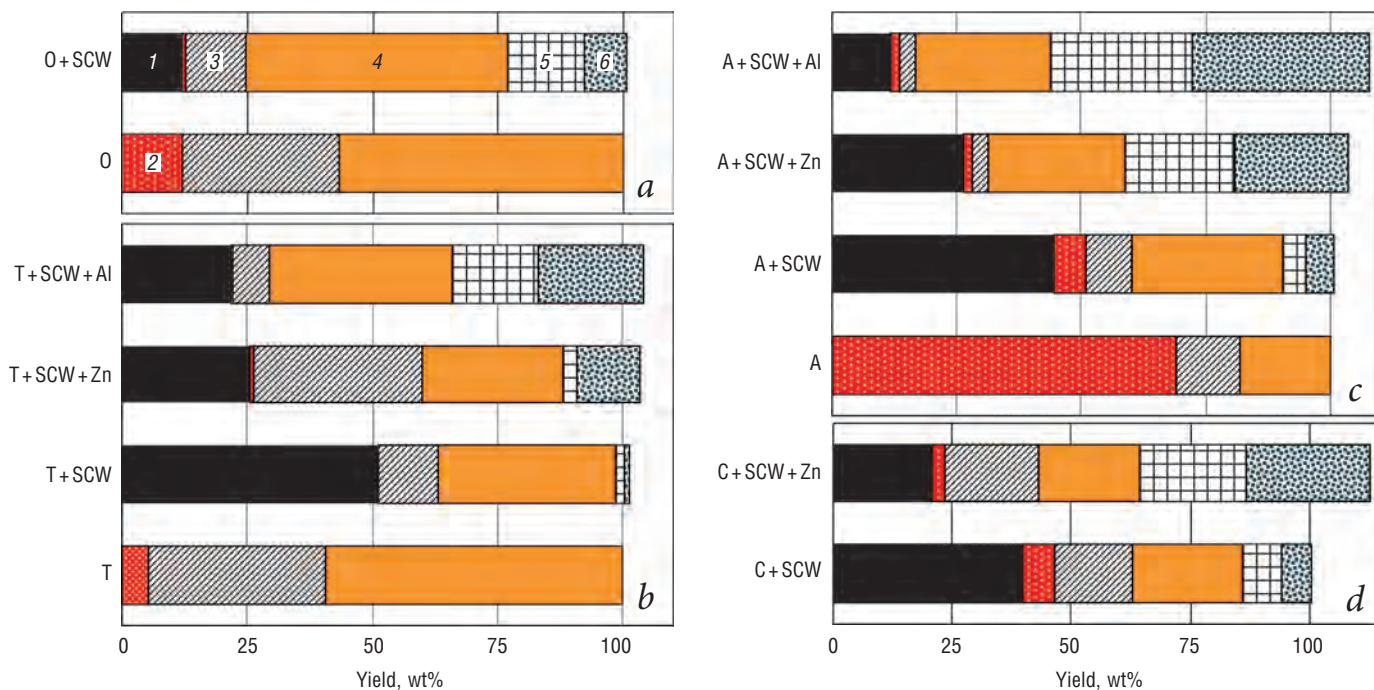


Fig. 4. The products yields of SCW-conversion of heavy oil (a), tar (b), asphaltite (c), and liptobiolith coal (d) with and without addition of zinc or aluminum shavings: residue (1), asphaltenes (2), resins (3), oils (4), hydrocarbons and heteroatomic substances C_5-C_{10} (5), H_2 , CO , CO_2 , H_2S , alkanes and alkenes C_1-C_4 (6). Here O – heavy oil, T – tar, A – asphaltite, and C – liptobiolith coal.

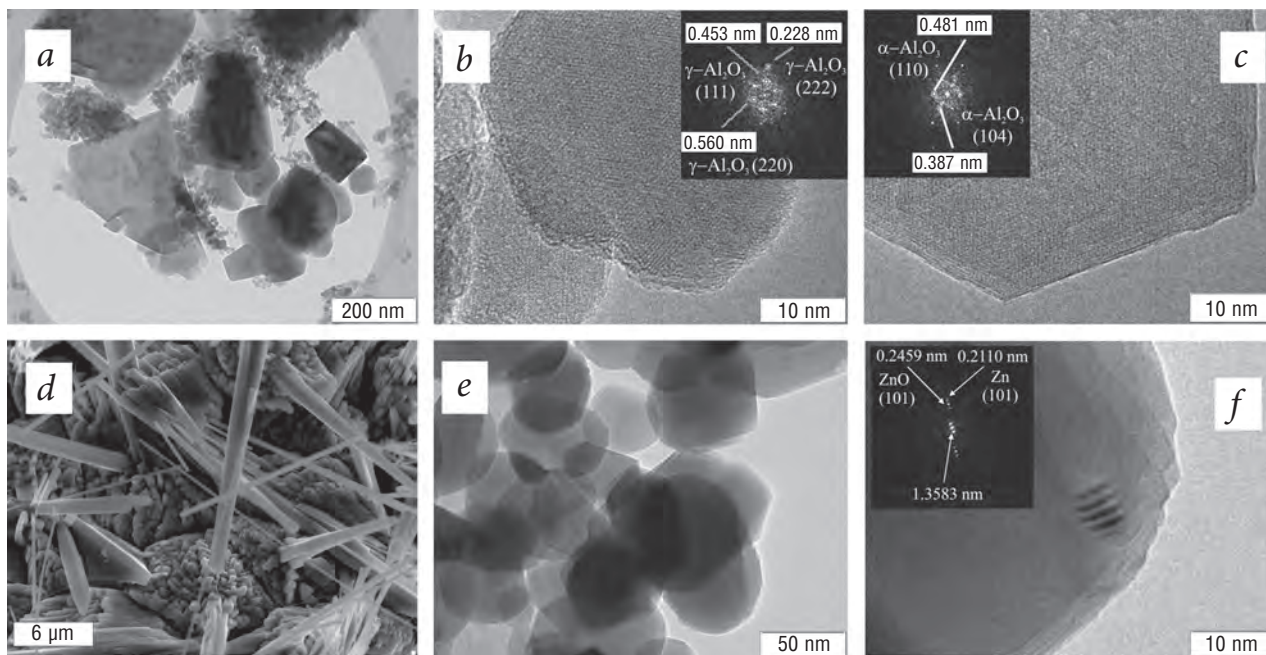


Fig. 5. The $(M_xO_y)_n$ nanoparticles images obtained by means of the transmission JEM-2010 (a–c, e, f) and scanning LEO-420 (d) electron microscopes: a, b – hexagonal and tetragonal Al_2O_3 (uniform heating up to 397°C), c – hexagonal Al_2O_3 (injection of SCW at 392°C); d, e – hexagonal ZnO (injection of water vapour and SCW at 335 and 419°C, respectively); f – cluster of Zn in nanoparticle of ZnO.

Table 2. The efficiency of hydrogenation of tar (T), asphaltite (A) and liptobioliths coal (C) under conversion in SCW medium with additions of Zn or Al

Parameter	T + Zn	A + Zn	C + Zn	T + Al	A + Al
m_M/m_{OM} , g/g	1.02	1.77	1.96	0.34	0.54
δ , wt%	13.5 ± 1.4	30.1 ± 2.7	36.4 ± 3.1	52.2 ± 2.9	53.3 ± 3.9

Table 3. The degree of desulphurization of liptobioliths coal (C), tar (T) and asphaltite (A) under SCW-conversion with and without additions of Zn and Al

Reagents	T, °C	σ, wt%	Reagents	T, °C	σ, wt%	Reagents	T, °C	σ, wt%
C	300–470	42	T	400	7	A	400	21
T	400–700	22	T + Zn	400	13	A + Zn	400	60
T	450–650	22	T + Al	400	35	A + Al	400	70

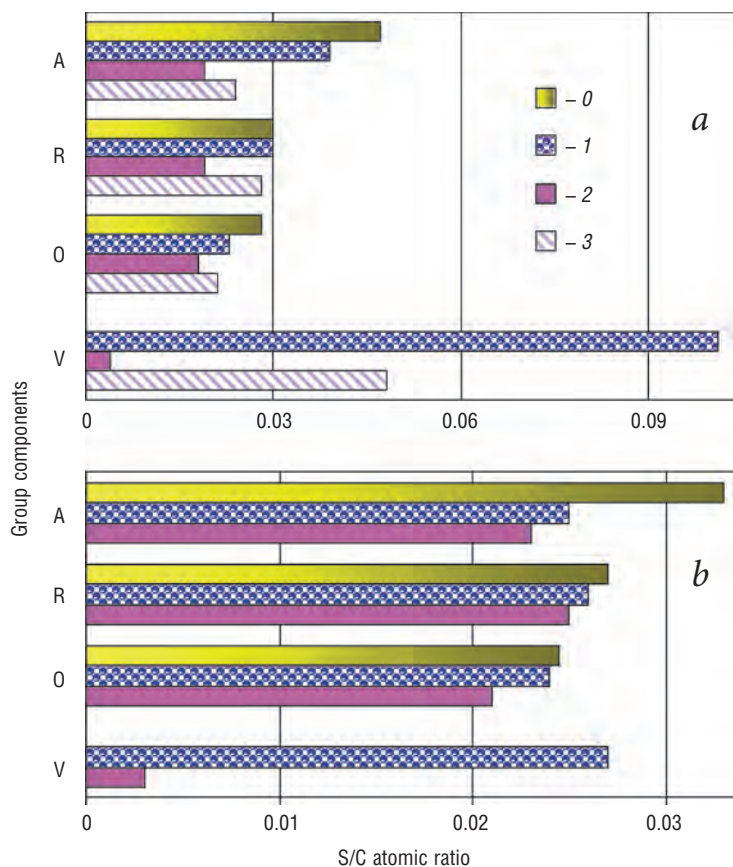


Fig. 6. Changes in the H/C atomic ratios value in asphaltenes (A), resins (R), oils (O), and volatile products (V) produced under asphaltite (a) and heavy oil (b) conversion in SCW medium: original sample (0), products obtained without metals addition (1) and in the presence of Zn, ZnO (2) or Al (3).

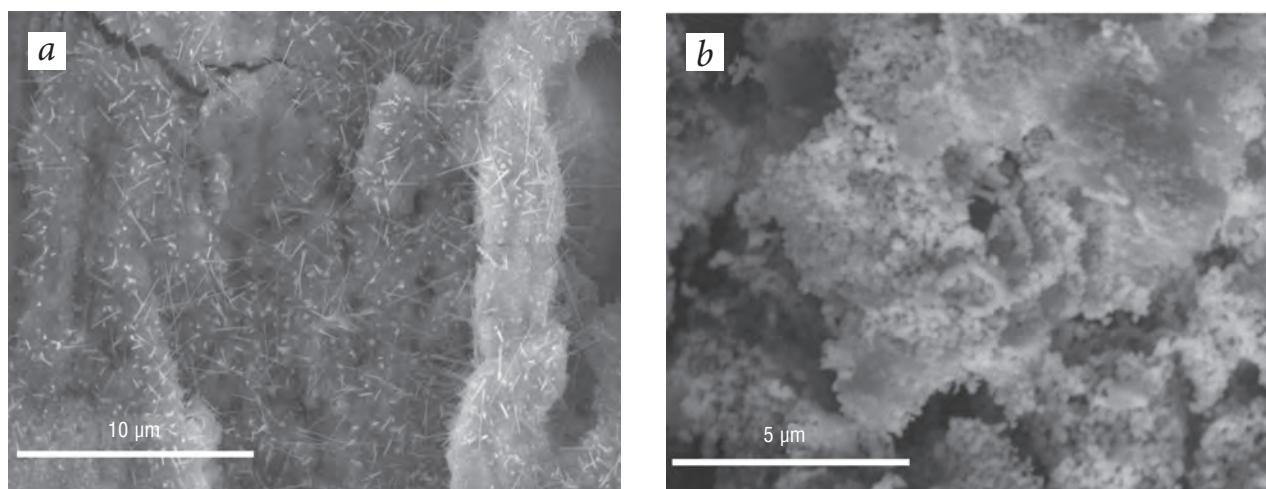


Fig. 7. Images of zinc plate surface obtained by means of the scanning electron microscope Hitachi S-3400N: ZnS rods (a) and ZnO/ZnS particles (b) synthesized by interaction of zinc with H₂S (P⁰ = 14.2 MPa) and the H₂S/H₂O mixture (P⁰ = 25.7 MPa) at 400 °C respectively.

References

1. A.A. Galkin, V.V. Lunin
Russ. Chem. Rev., 2005, **74**(1), 21.
DOI: 10.1070/RC2005v074n01ABEH001167.
2. N. Akiya, P.E. Savage
Chem. Rev., 2002, **102**(8), 2725.
DOI: 10.1021/cr000668w.
3. L.V. Gurvich, G.V. Karachevtsev, V.N. Kondratev, Yu.A. Lebedev, V.A. Medvedev, V.K. Potapov, Yu.S. Hodeev
Energy of a Chemical Bond Breaking. Ionization Potential and Electron Affinity [Energii razryva khimicheskikh svyazey. Potentsialy ionizatsii i srodstvo k elektronu], Ed. V.N. Kondratev, Moscow, Nauka, 1974, 351 pp. (in Russian).
4. G. Brunner
In Hydrothermal and Supercritical Water Processes. Ser. Supercritical Fluid Science and Technology, Ed. G. Brunner, 2014, **5**, 361.
DOI: 10.1016/B978-0-444-59413-6.00007-8.
5. R.O. Caniaz, C. Erkey
Chem. Eng. Res. Design, 2014, **92**(10), 1845.
DOI: 10.1016/j.cherd.2014.06.007.
6. M. Timko, A. Ghoniem, W.H. Green
J. Supercrit. Fluids, 2015, **96**, 114.
DOI: 10.1016/j.supflu.2014.09.015.
7. O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov, A.V. Shishkin, M.Ya. Sokol, L.S. Borisova, V.A. Kashirtsev
Russ. J. Phys. Chem. B, 2012, **6**(7), 793.
DOI: 10.1134/S1990793111080069.
8. O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov, A.V. Shishkin, M.Ya. Sokol, N.I. Fedorova, V.A. Kashirtsev
J. Supercrit. Fluids, 2012, **62**, 155.
DOI: 10.1016/j.supflu.2011.11.028.
9. O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov, A.V. Shishkin, N.I. Fedorova
Russ. J. Phys. Chem. B, 2014, **8**(8), 1054.
DOI: 10.1134/S1990793114080065.
10. O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov
J. Supercrit. Fluids, 2013, **83**, 86.
DOI: 10.1016/j.supflu.2013.08.015.
11. O.N. Fedyaeva, V.R. Antipenko, A.A. Vostrikov
J. Supercrit. Fluids, 2014, **88**, 105.
DOI: 10.1016/j.supflu.2014.01.016.
12. O.N. Fedyaeva, V.R. Antipenko, A.V. Shishkin, A.A. Vostrikov
Russ. J. Phys. Chem. B, 2014, **8**(8), 1069.
DOI: 10.1134/S1990793114080077.
13. O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov, M.Ya. Sokol, N.I. Fedorova
Russ. J. Phys. Chem. B, 2013, **7**(7), 820.
DOI: 10.1134/S1990793113070075.
14. O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov
J. Supercrit. Fluids, 2012, **72**, 100.
DOI: 10.1016/j.supflu.2012.08.018.
15. O.N. Fedyaeva, A.V. Shatrova, A.A. Vostrikov
J. Supercrit. Fluids, 2014, **95**, 437.
DOI: 10.1016/j.supflu.2014.10.009.
16. O.N. Fedyaeva, M.Ya. Sokol, A.A. Vostrikov
SCF-TP [Sverkhkriticheskie fluidy: teoriya i praktika], 2016, **11**(1), 43 (in Russian).
17. O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov
J. Supercrit. Fluids, 2016, **111**, 121.
DOI: 10.1016/j.supflu.2016.01.020.
18. A.R. Katritzky, D.A. Nichols, M. Siskin, R. Murugan, M. Balasubramanian
Chem. Rev., 2001, **101**(4), 837. DOI: 10.1021/cr960103t.
19. A.A. Vostrikov, O.N. Fedyaeva, A.V. Shishkin, M.Ya. Sokol
SCF-TP [Sverkhkriticheskie fluidy: teoriya i praktika], 2007, **2**(4), 43 (in Russian).
20. A.A. Vostrikov, O.N. Fedyaeva, A.V. Shishkin, M.Ya. Sokol
J. Supercrit. Fluids, 2009, **48**(2), 154.
DOI: 10.1016/j.supflu.2008.11.004.
21. A.A. Vostrikov, O.N. Fedyaeva, A.V. Shishkin, M.Ya. Sokol
J. Supercrit. Fluids, 2009, **48**(2), 161.
DOI: 10.1016/j.supflu.2008.11.003.
22. A.A. Vostrikov, O.N. Fedyaeva, I.I. Fadeeva, M.Ya. Sokol
Russ. J. Phys. Chem. B, 2010, **4**(7), 1051.
DOI: 10.1134/S199079311007002X.
23. A.A. Vostrikov, O.N. Fedyaeva
J. Supercrit. Fluids, 2010, **55**(1), 307.
DOI: 10.1016/j.supflu.2010.05.022.
24. A.A. Vostrikov, O.N. Fedyaeva, A.V. Shishkin, M.Ya. Sokol
Tech. Phys. Lett., 2010, **36**(9), 779.
DOI: 10.1134/S1063785010090014.
25. A.A. Vostrikov, O.N. Fedyaeva, A.V. Shishkin, M.Ya. Sokol, A.V. Zaikovskii
Tech. Phys. Lett., 2012, **38**(10), 955.
DOI: 10.1134/S1063785012100252.
26. A.A. Vostrikov, O.N. Fedyaeva, M.Ya. Sokol, A.V. Shatrova
Tech. Phys. Lett., 2014, **40**(12), 1057.
DOI: 10.1134/S1063785014120141.
27. A.A. Vostrikov, D.Yu. Dubov, M.Ya. Sokol, A.V. Shishkin, O.N. Fedyaeva
J. Engin. Thermophys., 2016, **25**(1), 55.
DOI: 10.1134/S1810232816010069.
28. A.A. Vostrikov, D.Yu. Dubov, M.Ya. Sokol, O.N. Fedyaeva
SCF-TP [Sverkhkriticheskie fluidy: teoriya i praktika], 2016, **11**(1), 72 (in Russian).

Подписано в печать 17.03.2017.

Печать ООО «Навигатор»
129626, г. Москва,
ул. 3-я Мытищинская, д. 16, стр. 60