



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

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

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

30 сентября - 06 октября 2019 г.

г. Ростов-на-Дону

Дон-2019

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ



Российская Академия Наук



Южный федеральный университет



ИХР РАН

ФГБУН Институт химии растворов РАН



*ФГБУН Институт общей и
неорганической химии РАН*



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



*Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова*



ЗАО «ШАГ»



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

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА



*Министерство науки и высшего
образования РФ*



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



ЗАО «ШАГ»

ПРЕДСЕДАТЕЛИ КОНФЕРЕНЦИИ

Лунин В.В., академик РАН, МГУ

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

ЗАМЕСТИТЕЛИ ПРЕДСЕДАТЕЛЕЙ ОРГКОМИТЕТА

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

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

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

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

М. Поляков, профессор, Ноттингемский университет (Великобритания)

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

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

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

М.Ю. Синёв, д.х.н., ИХФ РАН (Москва)

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Е.Н. Голубева, д.х.н., МГУ (Москва)

В.В. Рябова, ИХР РАН (Иваново)

Н.А. Кожевникова, СКФ-ТП (Москва)

М.Г. Тарасевич, ЗАО «ШАГ» (Москва)

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ

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

НАУЧНАЯ ПРОГРАММА

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

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

Рабочие языки конференции русский и английский.

**КОНВЕКТИВНЫЙ ТРАНСПОРТ В ЧАСТИЦАХ
МОЛОТОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ
ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ**

А.А. Саламатин

Казанский (Приволжский) федеральный университет

arthur.salamatin2@gmail.com

Одним из приложений технологии сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) является извлечение ценных природных соединений (масла) из растительного сырья – молотых, в частности, высокомасличных, семян. Такое сырье характеризуется высоким начальным содержанием извлекаемых соединений; масляная фаза заполняет значительную часть объема клетки.

При моделировании процессов экстракции традиционно предполагается, что растворитель – сверхкритический CO_2 – проникает внутрь сырья, растворяет в себе масло. Экстракция осуществляется путем диффузионного переноса против градиента концентрации согласно закону Фика. Однако, такая схематизация полностью игнорирует растворение CO_2 в масляной фазе [1], и предполагает, что замещение масляной фазы экстрагентом, который проникает в частицу, не вызывает конвективного переноса.

В данной работе картина распределения масла описывается в рамках подхода сужающегося ядра [2], которая имеет место при низкой проводимости транспортных каналов по сравнению с клеточной мембраной [3]. Предполагается существование внутреннего «ядра», заполненного масляной фазой с растворенным в ней CO_2 и внешней транспортной зоны, по которой масло, растворенное в экстрагенте, переносится к поверхности частицы. В рамках этой схематизации определены условия, приводящие к отличной от нуля среднemasсовой скорости переноса раствора в транспортной зоне. Интенсивность конвективного выноса по отношению к диффузионному потоку определяется произведением двух критериев подобия, Θ и δ . Первый характеризует масличность сырья и равен отношению концентрации насыщения растворителя целевыми соединениями к исходным запасам масла, а

второй равен отношению плотностей фаз в ядре и транспортной зоне. Параметр Θ для высокомасличного сырья принимает значения порядка 0.01, что при $\delta \sim 1$ приводит к ничтожной интенсивности микромасштабного конвективного транспорта.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Академии Наук Республики Татарстан в рамках проекта 18-41-160001 p_a и за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. Calvignac, E. Rodier, J.-J. Letourneau et al. Cocoa Butter Saturated with Supercritical Carbon Dioxide: Measurements and Modelling of Solubility, Volumetric Expansion, Density and Viscosity // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2010. V. 8, №. 1. P. A73.
- [2] Egorov A.G., Salamatin A.A. Bidisperse shrinking core model for supercritical fluid extraction // *Chemical Engineering & Technology*. 2015. V. 38, № 7. P. 1203.
- [3] Salamatin A.A. Detection of micro-scale mass-transport regimes in supercritical fluid extraction // *Chemical Engineering and Technology*. 2017. V. 40, № 5. P. 829.

CONVECTIVE TRANSPORT IN PARTICLES OF GROUND PLANT MATERIAL DURING SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION

A.A. Salamatin

Kazan (Volga region) Federal University

arthur.salamatin2@gmail.com

One of the applications of the technology of Supercritical Fluid Extraction (SFE) is the extraction of valuable natural compounds (fatty oils) from vegetable raw materials - ground seeds with high initial oil content. Such raw materials are characterized by a high initial content of extractable compounds; thus, the oil phase fills a major part of the cell volume.

It is traditionally assumed that during SFE the solvent — supercritical CO₂ — penetrates into the raw material and dissolves the oil in itself. Extraction is carried out by diffusion transport against the concentration gradient according to the Fick's law. However, this schematization completely ignores the dissolution of CO₂ in the oil phase [1], and suggests that the replacing of the oil phase with the solvent that penetrates the particle does not cause convective transfer. This is natural for multiphase problems.

In the present paper, the oil distribution along the particle is described in terms of the shrinking core approach [2], which takes place at a low conductivity of transport channels compared to the cell membrane [3]. It is assumed that there is an internal “core” filled with the oil phase with CO₂ dissolved in it and an external transport zone through which the oil dissolved in the solvent is transferred to the surface of the particle. Within the framework of this schematization, conditions were determined that lead to a non-zero mean mass transfer rate of the solution in the transport zone. The intensity of convective transport with respect to the diffusion one is determined by the product of two similarity criteria, Θ and δ . The first one characterizes the oil content of the raw material and is equal to the ratio of the solvent saturation concentration of the target compounds to the initial oil content, and the second is equal to the ratio of the phase densities in the core and the transport zone.

The parameter Θ for high oil raw materials takes values of the order of 0.01, which at $\delta \sim 1$ leads to a negligible intensity of microscale convective transport.

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research and the Republic of Tatarstan, grant No. 18-41-160001 r_a. This work was partially funded by the subsidy allocated to Kazan Federal University for the state assignment in the sphere of scientific activities.

REFERENCES

- [1] B. Calvignac, E. Rodier, J.-J. Letourneau et al. Cocoa Butter Saturated with Supercritical Carbon Dioxide: Measurements and Modelling of Solubility, Volumetric Expansion, Density and Viscosity // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2010. Vol. 8, №. 1. P. A73.
- [2] Egorov A.G., Salamatin A.A. Bidisperse shrinking core model for supercritical fluid extraction // *Chemical Engineering & Technology*. 2015. Vol. 38, № 7. P. 1203.
- [3] Salamatin A.A. Detection of micro-scale mass-transport regimes in supercritical fluid extraction // *Chemical Engineering and Technology*. 2017. V. 40, № 5. P. 829.

ОПТИЧЕСКИ-АКТИВНЫЕ SiO₂ АЭРОГЕЛИ: СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Сипягина Н. А., Лермонтов С. А.

Федеральное государственное учреждение науки Институт физиологически активных веществ РАН, г. Черноголовка

sipyagina.nataliya@gmail.com

Аэрогели - это класс твердых мезопористых материалов, обладающих высокой удельной площадью поверхности и высокой пористостью. Благодаря наличию таких характеристик аэрогели представляют большой интерес для катализа.

Целью данной работы было получение материалов, сочетающих свойства гомогенных и гетерогенных катализаторов. Нами были синтезированы хиральные аэрогели на основе SiO₂, содержащие фрагмент S(+)-фенилглицина, выступающий в роли лиганда по отношению к ионам переходных металлов.

Были образованы прочные комплексы меди и палладия, иммобилизованные в матрице геля. Аэрогели были получены сверхкритической сушкой в изопропанол и CO₂. Найдено, что после сверхкритической сушки в CO₂ ион металла оставался в степени окисления (+2), а при сушке в сверхкритическом изопропанол наблюдалось восстановление палладия до металла, размер частиц составил 5-7 нм.

Полученные аэрогели были применены в каталитических экспериментах жидкофазного гидрирования двойных C=C связей стероидов и C=O связи ацетофенона. Стоит отметить, что во всех случаях гидрирования наблюдалось преобладание одного из энантиомеров. Помимо этого, палладийсодержащие аэрогели были использованы в реакции Сузуки – типичной реакции кросс-сочетания, катализируемой соединениями Pd(0). Было найдено, что применение Pd -катализатора на основе аэрогеля приводит к количественному выходу замещенного дифенила.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-29-10736.

**OPTICALLY ACTIVE SiO₂ AEROGELS:
SYNTHESIS OF TRANSITION METAL COMPLEXES**

Sipyagina N.A., Lermontov S. A.

*Institute of Physiologically Active Compounds of the Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka*

sipyagina.nataliya@gmail.com

Aerogels are a class of solid mesoporous materials with high specific surface area and high porosity. Due to such characteristics, aerogels are of great interest for catalysis.

The purpose of this work was to obtain materials combining the properties of homogeneous and heterogeneous catalysts. We have synthesized chiral SiO₂-based aerogels containing the S(+)-phenylglycine fragment, which acts as a ligand for transition metal ions.

Strong copper and palladium complexes immobilized in the gel matrix were prepared. Aerogels were obtained by supercritical drying in isopropanol and CO₂. It was found that after supercritical drying in CO₂, the metal ion remained in the oxidation state (+2), and when dried in supercritical isopropanol, the reduction of palladium to the metal was observed, the particle size was 5-7 nm.

The obtained aerogels were used in catalytic experiments of liquid-phase hydrogenation of double C=C bonds of steroids and C=O bonds of acetophenone. It is worth noting that in all cases of hydrogenation, the predominance of one of the enantiomers was observed. In addition, palladium-containing aerogels were used in the Suzuki reaction, a typical cross-coupling reaction catalyzed by Pd(0) compounds. It has been found that the use of an aerogel-based Pd catalyst leads to a quantitative yield of the substituted diphenyl.

A financial support from the Russian Foundation for Basic Research (Grant 16-29-10736) is greatly acknowledged.