

На правах рукописи



**Каталевич Антон Михайлович**

**ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ  
ВЫСОКОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ  
В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ФЛЮИДЕ**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

**Москва – 2013**

Работа выполнена на кафедре кибернетики химико-технологических процессов  
Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Меньшутина Наталья Васильевна**  
Российский химико-технологический  
университет имени Д.И. Менделеева  
профессор кафедры кибернетики  
химико-технологических процессов

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
**Абиев Руфат Шовкетович**  
Санкт-Петербургский государственный  
технологический университет  
профессор заведующий кафедрой оптимизации  
химической и биотехнологической аппаратуры

кандидат технических наук  
**Войновский Алексей Александрович**  
ООО «Татнефть-АЗС-Запад»  
Руководитель отдела информационных  
технологий

Ведущая организация: Казанский национальный исследовательский  
технологический университет

Защита состоится «19» декабря 2013 года в 13:00 на заседании диссертационного  
совета Д 212.204.03 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047, г. Москва,  
Миусская пл., д. 9) в конференц-зале университета (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре  
РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «\_\_» ноября 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.204.03



А. В. Женса

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Одним из приоритетных направлений развития науки в Российской Федерации является исследование и получение принципиально новых материалов, обладающих уникальными свойствами, экологичных в употреблении и производстве. К таким материалам относятся аэрогели, производство которых удовлетворяет принципам «зеленой» химии. Аэрогель – особый наноструктурированный высокопористый материал, обладающий уникальными свойствами такими как: низкая плотность, большая удельная поверхность, размер пор порядка нескольких нанометров, низкая теплопроводность и электропроводность. До последнего времени эти материалы привлекали к себе внимание только в специальных областях применения (космическая промышленность, ядерная физика). Однако, благодаря своим уникальным свойствам, аэрогели могут рассматриваться как удобные матрицы для получения систем в широком диапазоне характерных размеров от 1 до 1000 мкм. Системами, заключенными в матрицу аэрогеля, могут быть органические соединения (в том числе с биологической активностью, гербициды и др.), кластеры металлов, биополимеры, клетки. Композиты «аэрогель – активное вещество» представляют собой объекты как для фундаментальных исследований, так и для широкого круга практических приложений.

Поскольку при получении аэрогелей и композитов на их основе используется сверхкритический флюид (СКФ), в ходе выполнения работы особое внимание уделялось исследованию движения флюидов в реакторе, массообменным процессам сушки и адсорбции, конструированию реактора и подбору параметров ведения процессов.

Работа выполнялась в соответствии с заданием Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы»: ГК № 14.512.11.0128 «Разработка научных основ получения твердых растворимых форм плохо растворимых лекарственных соединений путем их внедрения в аэрогельную матрицу с использованием технологии сверхкритических флюидов», в соответствии с заданием Российского Фонда Фундаментальных Исследований: ГК № 12-08-91330-ННИО\_а «Стабилизация аморфной формы органических соединений в пористых носителях: влияние пористой структуры на протекание процессов адсорбции и кристаллизации в порах».

**Цель работы** заключается в разработке процессов получения высокопористых материалов – аэрогелей и композитов на их основе – в среде сверхкритического флюида. Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие

научно-технические задачи:

- разработка лабораторной установки для проведения процесса сушки и адсорбции в среде сверхкритического флюида;
- проведение экспериментальных и аналитических исследований, включающих:
  - разработку методик и проведение комплексных экспериментальных исследований процесса получения монолитов и микрочастиц алкогелей на основе диоксида кремния;
  - исследования кинетических закономерностей процесса сверхкритической сушки с целью интенсификации процесса сушки;
  - исследования процессов адсорбции в СКФ и получение образцов композитов «аэрогель – активное вещество»;
  - проведение комплекса исследований физико-химических свойств и структурных характеристик полученных монолитов, микрочастиц аэрогелей и композитов на их основе;
  - изучение влияния матрицы аэрогеля на растворимость адсорбированных активных веществ;
- разработка математического описания гидродинамики движения СКФ в реакторе и процесса сверхкритической сушки;
- разработка рекомендаций для организации процесса сверхкритической адсорбции, позволяющих снизить ресурсо- и энергопотребление;
- сравнительный анализ способов сушки в сверхкритических условиях, тепловой и сублимационной при атмосферном давлении по качеству получаемого материала и энергетическим затратам.

**Научная новизна.** Исследована гидродинамика движения сверхкритических флюидов в реакторе с использованием математического моделирования, выявлены оптимальные режимы работы реактора с учетом конструкционных характеристик и предложены рекомендации по конструкции реактора.

Исследованы кинетические закономерности процесса сверхкритической сушки, разработаны соответствующие методики.

Разработано математическое описание процесса сверхкритической сушки для получения высокопористых материалов на основе диоксида кремния. Даны рекомендации по интенсификации процесса.

Предложена эффективная технологическая схема сверхкритической адсорбции активного вещества в матрицы аэрогеля с использованием рецикла сверхкритического флюида.

Установлены закономерности:

- влияние технологических параметров (температура, давление) на скорость процесса сверхкритической сушки;
- влияние матрицы аэрогеля на физико-химические свойства адсорбированных в неё активных веществ.

**Практическая ценность.** Реализована установка для проведения процессов сушки и адсорбции в среде сверхкритических флюидов (зарегистрировано НОУ-ХАУ), центральным узлом которой является изготовленный реактор высокого давления.

Проведен комплекс экспериментальных исследований сверхкритической сушки и адсорбции активных веществ в матрицу аэрогеля, позволивший изучить технологические параметры проведения процессов, качественные характеристики полученных материалов и провести расчеты энергетических и материальных затрат.

Разработана методика проведения и реализован процесс получения монолитов и сферических микрочастиц аэрогеля в среде сверхкритического флюида. Проведены исследования влияния метода проведения стадии «золь-гель процесса» на структурные характеристики получаемого материала.

Проведен комплексный анализ физико-химических свойств и структурных характеристик монолитов и микрочастиц аэрогелей и композитов на их основе (удельная внутренняя поверхность, распределение пор по размерам, пористость, структурные характеристики с помощью сканирующей электронной микроскопии).

Разработана методика и проведены исследования кинетических закономерностей процесса сверхкритической сушки с использованием спектрофотометрии.

Проведен сравнительный анализ способов сушки материалов на основе диоксида кремния в сверхкритических условиях и при атмосферном давлении (тепловая и сублимационная сушки) по качеству получаемого материала и энергетическим затратам.

**Достоверность результатов** обеспечивается большим объемом экспериментальных исследований с использованием современных аналитических методов анализа (сканирующая электронная микроскопия, азотная порометрия, спектрофотометрия), а также проверкой адекватности разработанных математических моделей на основе проведенных экспериментов.

**Апробация.** Основные результаты диссертационной работы были доложены на Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Инновационные материалы и технологии в химической и фармацевтической отраслях промышленности» (Москва, 2010 г.); X Московском международном салоне инноваций и инвестиций «Инновации и инвестиции для модернизации и

технологического перевооружения экономики России» (Москва 2010 г.); IV, VI, VII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2010 г., 2012 г., 2013 г.); VI Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации» (п. Листвянка, озеро Байкал, 2011 г.); VI Международной конференции по сушке NDC 2013, Тоструп, Дания, 2013 г.; VI Международном конгрессе по технологическим процессам при высоком давлении (Белград, 2013 г.).

Работа была представлена на научно-практическом семинаре «Перспективные пути развития фармацевтических технологий. Использование сверхкритических флюидов в фармацевтике» (Москва, 2012 г.); получены медали лауреатов конкурсов на IV Международном форуме по интеллектуальной собственности «EXROPRIORITY'2012» (2012 г.) и 13-м Международном форуме "Высокие технологии XXI века" (2013 г.).

**Личный вклад автора.** Автор принимал непосредственное участие в разработке лабораторной установки, планировании и проведении экспериментальных исследований, разработке математического описания гидродинамики движения СКФ в реакторе и процесса сверхкритической сушки, проведении расчетов, интерпретации полученных данных, формулировании выводов, написании материалов для публикаций, выступлениях с докладами на конференциях и семинарах.

**На защиту выносятся:**

- процессы получения высокопористых материалов (аэрогелей) в реакторе высокого давления в среде сверхкритического флюида: методики и проведение комплекса экспериментальных исследований процесса получения монолитов и микрочастиц алкогелей на основе диоксида кремния, а также получение образцов аэрогелей и композитов «аэрогель – активное вещество»;
- исследование гидродинамики движения сверхкритического флюида в реакторе высокого давления, исследования кинетических закономерностей сверхкритической сушки, исследования сверхкритической адсорбции активных веществ в матрицу аэрогеля на основе математического моделирования и проведенных экспериментов на установке собственной конструкции;
- комплексный анализ физико-химических свойств и структурных характеристик монолитов и микрочастиц аэрогелей и композитов на их основе;
- сравнительный анализ способов сушки материалов на основе диоксида кремния в сверхкритических условиях и при атмосферном давлении (тепловая и сублимационная сушки) по качеству получаемого материала и энергетическим затратам.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе 5 работ в ведущих рецензируемых журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 141 наименования и 4 приложений. Общий объем составляет 185 страниц печатного текста, включая 29 таблиц и 79 рисунков.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** отражена и обоснована актуальность поставленной задачи.

**В первой главе** проведен анализ научно-технической литературы, представлен обзор современного состояния сверхкритических флюидных технологий, современных и классических методов получения золь и гелей на основе диоксида кремния. Рассмотрено влияние выбора катализаторов и прекурсоров на проведение процесса гидролиза и конденсации золя, а также представлены методы модификации поверхности пор гелей. Особое внимание уделено рассмотрению методов сушки геля, оказывающих различное влияние на структуру материала. Приведен обзор работ по математическому моделированию процесса сверхкритической сушки. На основании обзора литературы были поставлены основные цели и задачи диссертационной работы.

**Вторая глава** посвящена экспериментальным и аналитическим исследованиям: получение гидрофильных аэрогелей на основе диоксида кремния с различными морфологическими и структурными характеристиками; экспериментальное исследование кинетики сверхкритической сушки; описание структурных характеристик полученного материала.

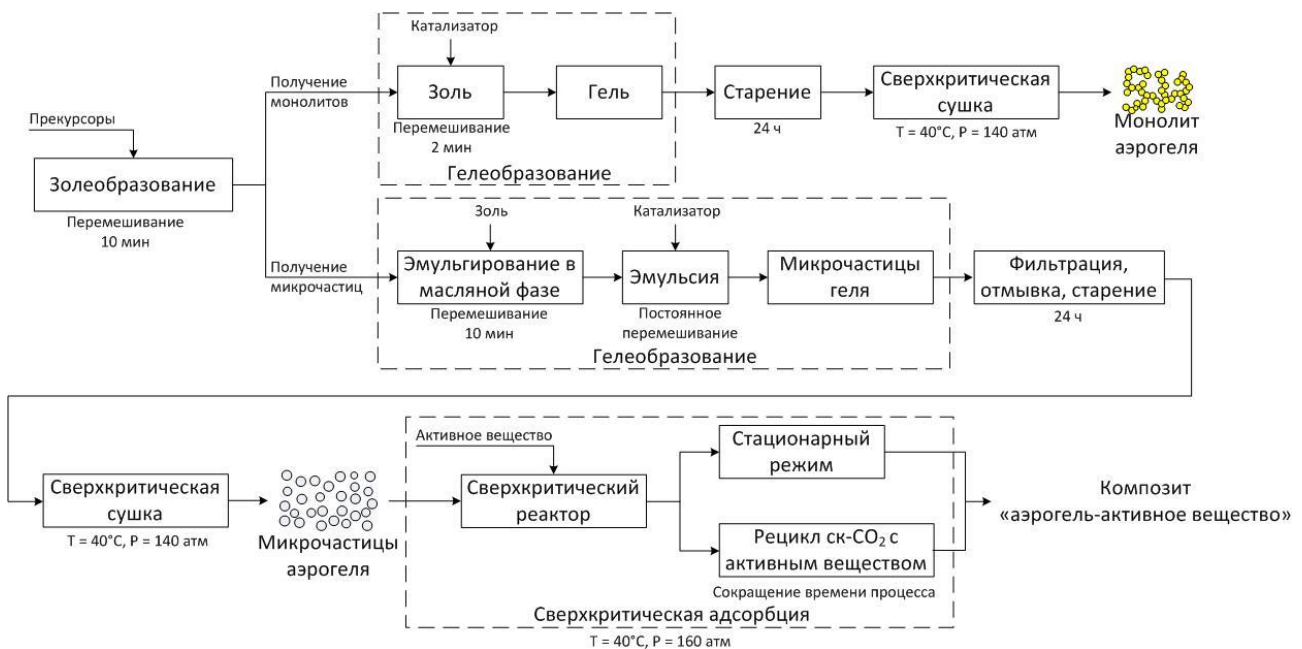
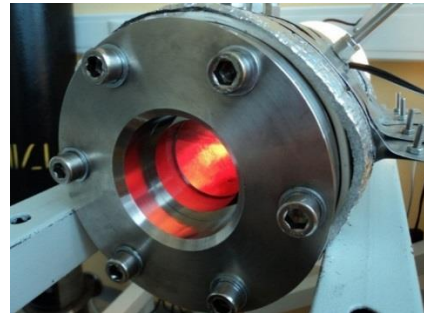
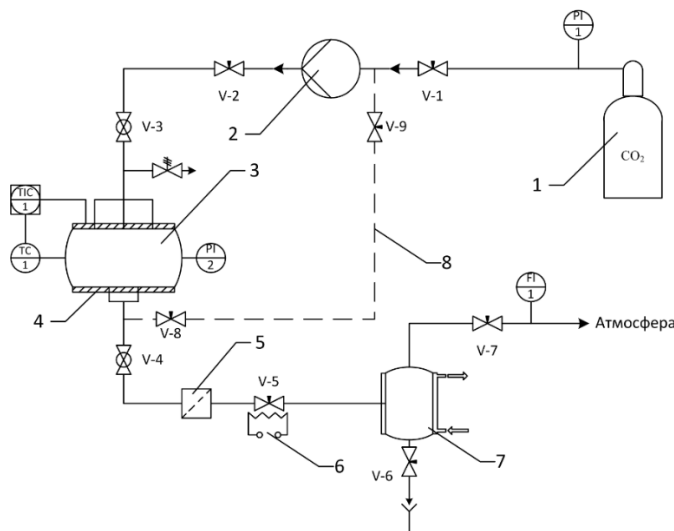


Рис. 1. Схема получения аэрогелей и композитов на их основе

Структура и физико-химические свойства аэрогелей напрямую зависят от условий проведения каждой стадии, от выбранных прекурсоров, растворителей и катализаторов. В рамках данного этапа работы были получены гидрофильные аэрогели на основе тетроэтоксисилана (ТЭОС). На рис. 1 схематично представлены используемые в работе методы получения аэрогелей в форме монолитов и сферических микрочастиц, а также процесс получения композитов «аэрогель – активное вещество».

Для получения гидрофильных аэрогелей на основе диоксида кремния разработана методика на основе «золь – гель» технологии с применением в качестве кислотного катализатора лимонной кислоты, а в качестве растворителя – изопропанола. Использовалось следующее мольное соотношение 1.0 моль ТЭОС : 2.4 моль  $C_3H_8O$  : 4.0 моль  $H_2O$  :  $6.3 \cdot 10^{-3}$  моль  $C_6H_8O_7$  :  $2.5 \cdot 10^{-2}$  моль  $NH_3$ .



б

а

Рис. 2. а) Схема установки: 1- баллон с жидким  $CO_2$ ; 2 – жидкостной мембранный насос; 3 – реактор высокого давления; 4 – нагревательная рубашка; 5 – фильтр; 6 – нагревательный элемент; 7 – сепаратор с охлаждающей рубашкой; 8 – линия рецикла сверхкритического флюида; PI – манометр; TIC – терморегулятор; TC – термомпара; FI – расходомер; б) Внешний вид реактора

Для получения гидрофильных микрочастиц аэрогелей на основе диоксида кремния после получения золя проводится эмульгирование в масляной фазе с последующим гелеобразованием.

Вторая часть главы посвящена сверхкритической сушке полученных гелей. Сушка геля проводится на установке собственной конструкции (рис. 2) сверхкритическим  $CO_2$  при температуре  $40\text{ }^\circ C$ , давлении 140 атм, расходе 60 – 70 н.л/ч. При конструировании установки сверхкритической сушки и разработке методик проведения процессов сушки и адсорбции в сверхкритических флюидах были разработаны инструкции по эксплуатации оборудования и проведению процессов.



В работе разработана методика и проведена серия экспериментов по исследованию кинетики сверхкритической сушки монолитов алкогелей на основе диоксида кремния при различной загрузке реактора. Выявлено влияние технологических параметров (температура, давление) на скорость сушки: с повышением температуры скорость сушки увеличивается (рис. 3);

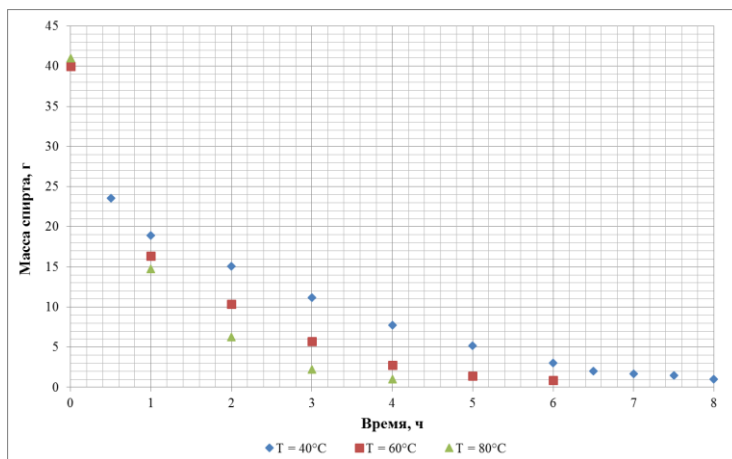


Рис. 3. Экспериментальные кинетические кривые сверхкритической сушки для загрузки реактора 10 образцов при давлении 140 атм и различных температурах

изменение давления не влияет на скорость сушки. При повышении температуры повышается скорость диффузии спирта из пор в сверхкритический флюид в объеме реактора, при этом с повышением температуры качество конечного продукта снижается (происходит сжатие и растрескивание образца). На рис. 4 представлены фотографии образцов и поверхности аэрогелей.

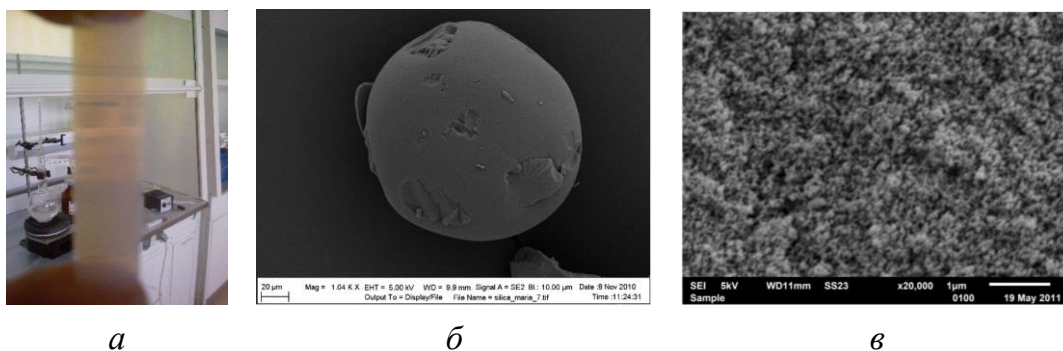


Рис. 4. Аэрогели на основе диоксида кремния: а – монолит; б – сферические микрочастицы; в – поверхность аэрогеля

Таблица 1

Характеристики структуры аэрогеля на основе диоксида кремния

Морфология	Площадь внутренней поверхности, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор, нм
Монолиты	967	3.24	11.6
Микрочастицы	975	1.45	4.1

В таблице 1 приведены характеристики структуры полученных образцов аэрогелей на основе диоксида кремния по данным азотной порометрии. Исследования проводились на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ имени Д. И. Менделеева.

**В третьей главе** описано моделирование гидродинамики движения сверхкритического флюида в реакторе с целью выбора оптимальных конструкционных (количество входных и выходных патрубков для сверхкритического флюида) и технологических параметров, а также моделирование процесса сверхкритической сушки.

Для моделирования гидродинамики в сверхкритическом реакторе были сделаны следующие допущения:

- весь реактор заполнен сверхкритическим диоксидом углерода (СКДУ);
- моделируется стационарная область режима работы реактора;
- СКДУ является вязкой сжимаемой жидкостью;
- плотность рассчитывается в соответствии с уравнением состояния Пенга-Робинсона;
- проницаемость пористого слоя учитывается уравнением Дарси;
- температура стенки считается постоянной.

Математическое моделирование гидродинамики движения потоков сверхкритического флюида проводилось с использованием программного пакета Fluent 6.3, в котором было сделано следующее: выбор и задание математических моделей для описания процесса; задание граничных условий; задание физико-химических свойств веществ, участвующих в процессе.

Рабочая зона реактора имеет следующие геометрические характеристики: длина  $L=0.105$  м, диаметр  $D=0.055$  м, диаметр входного и выходного штуцеров  $d=0.002$  м. Внутри модели реактора расположен пористый образец (образцы), имеющий форму цилиндра, диаметр которого равен  $0.050$  м, длина –  $0.010$  м. Входная линейная скорость потока во входном патрубке составляет  $0.018$  м/с.

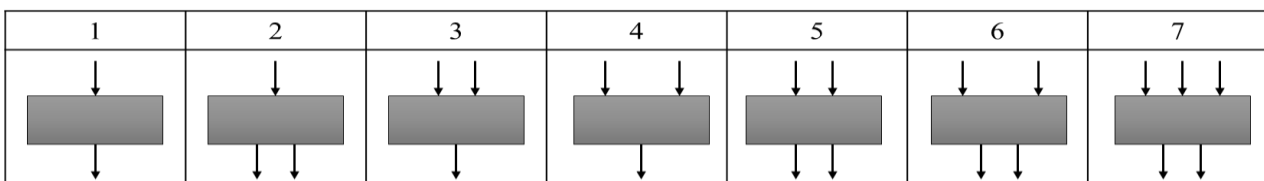


Рис. 5. Схематичное представление моделей реакторов

Проведен расчет для семи вариантов способов организации потока СКДУ в реакторе с различной загрузкой (Рис. 5). Подача сверхкритического флюида осуществляется через входные патрубки, поток направлен вдоль вертикальной оси через реактор в выходные патрубки (количество входных и выходных патрубков варьируется). Кроме того, проведен расчет с использованием гипотетической распределительной решетки внутри реактора, состоящей из стальных колец Рашига  $10.0 \times 10.0 \times 0.5$  мм, имеющей толщину  $0.02$  м.

Эффективность реактора определяется равномерным распределением скоростей

потока сверхкритического  $\text{CO}_2$  по объему реактора. В качестве количественной меры равномерности распределения скоростей в объеме реактора и интенсивности процесса сверхкритической сушки в работе было выбрано среднеквадратичное отклонение (СКО) - отклонение значения скорости потока СКФ в каждой точке от средней скорости по объему реактора - и интенсивность потока в пограничном слое образца.

В результате расчёта уравнений сохранения массы и импульса математической модели, описывающих гидродинамику сплошной фазы, было получено распределение векторов скоростей по величине и направлению (рис. 6).

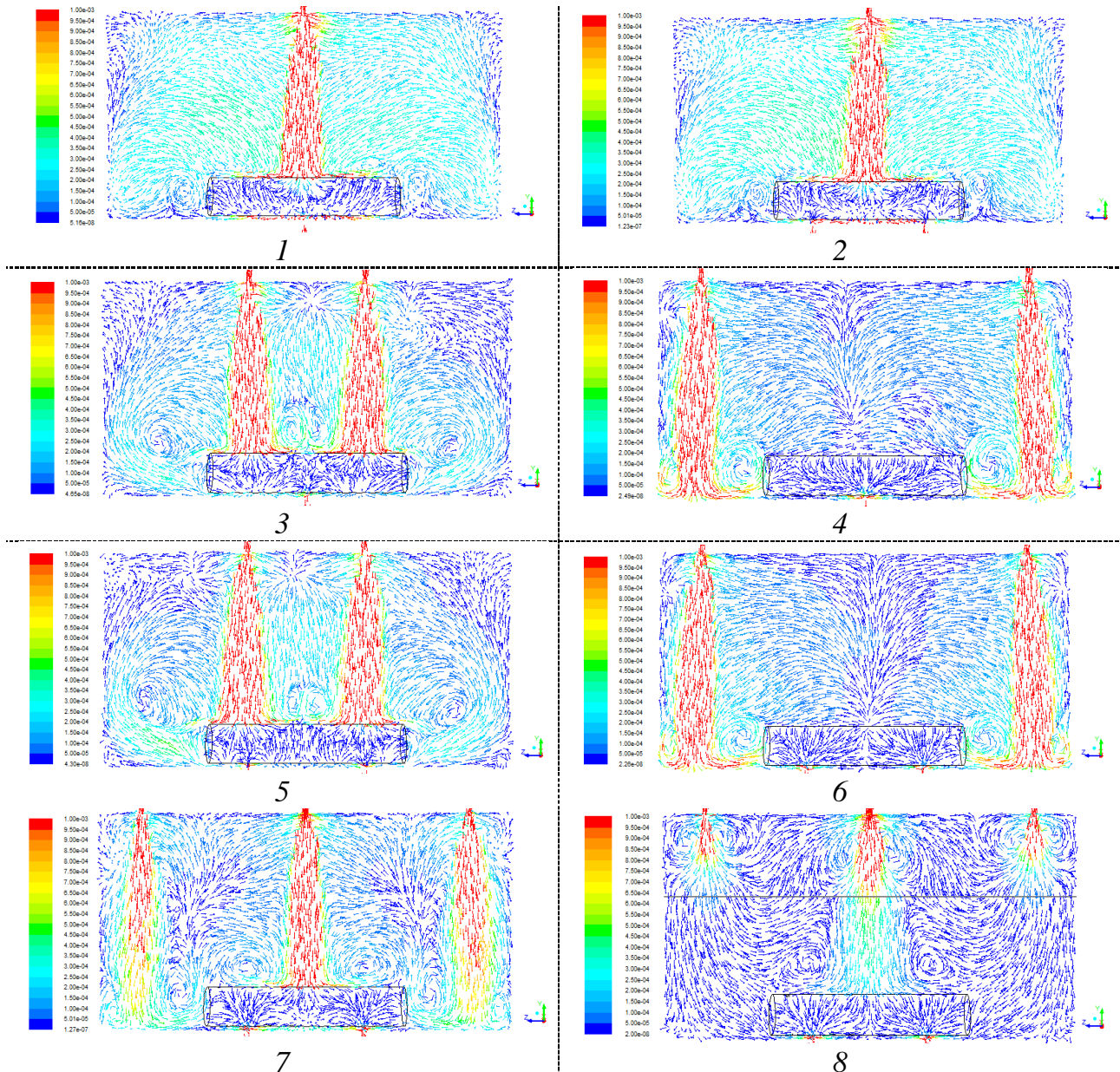


Рис. 6. Распределение векторов скоростей СКДУ по объему реактора при различных вариантах способов организации потока (для загрузки реактора 1 образцом): 1) вариант «1-1»; 2) вариант «1-2»; 3, 4) вариант «2-1»; 5, 6) вариант «2-2»; 7) вариант «3-2»; 8) вариант «3-2» с распределительной решеткой

При выборе оптимальных конструкционных параметров сверхкритического реактора необходимо решить задачу оптимизации. Задача оптимизации является многокритериальной, и в данном случае целевая функция зависит от двух критериев оптимальности:

- среднеквадратичное отклонение – количественная мера равномерности распределения скоростей СКДУ по объему реактора;
- интенсивность потока в пограничном слое «сверхкритический флюид – образец».

Задача оптимизации сводится к задаче минимизации целевой функции (F):

$$F(k_1, k_2) = k_1 + \left(1 - \frac{V_{об}}{V_{p-p}}\right) k_2$$

где  $k_1$  – критерий, учитывающий изменение СКО;  $k_2$  – критерий, учитывающий изменение интенсивности потока в пограничном слое образца;  $\frac{V_{об}}{V_{p-p}}$  – отношение, учитывающее влияние степени загрузки реактора на интенсивность потока в пограничном слое высушиваемого образца. Наилучший режим соответствует минимальному СКО и максимальной интенсивности потока в пограничном слое «сверхкритический флюид – образец».

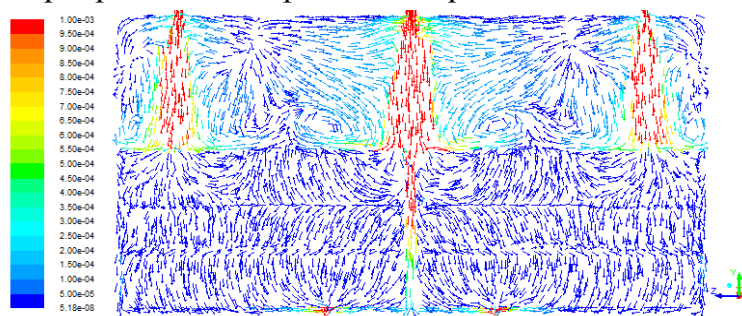


Рис. 7. Распределение векторов скоростей СКДУ по объему реактора (вариант «3-2») для загрузки реактора 20 образцов

Анализ результатов расчетов показал, что из вариантов с различным количеством входных и выходных патрубков вариант «3 – 2» (3 входных патрубка и 2 выходных) является оптимальным. При минимальной загрузке:  $F = 1.84$ ; при

увеличенной загрузке (20 монолитов, рис. 7):  $F = 1.24$ . Количественная мера равномерности распределения скоростей – среднее квадратичное отклонение – имеет наименьшее значение для варианта количества входных и выходных патрубков «3 – 2» с использованием распределительной решетки, однако при этом интенсивность потока в пограничном слое «сверхкритический флюид – образец» имеет крайне низкое значение по сравнению с другими предлагаемыми вариантами, что может отрицательно сказаться на скорости сверхкритической сушки и адсорбции.

Оптимальная модель реактора (три входных патрубка и два выходных) легла в основу эскизного проекта. По предложенной конструкции был изготовлен реактор высокого давления, ставший центральным узлом разрабатываемой установки для

проведения процессов сушки и адсорбции в среде сверхкритического диоксида углерода (рис. 2).

Математическое моделирование процесса сверхкритической сушки состоит в моделировании гидродинамики и кинетики процесса при различной загрузке реактора. Математическое описание кинетики процесса включает в себя описание периода постоянной скорости сушки, или удаления растворителя с поверхности гелей, и описание второго периода сушки – диффузионное замещение растворителя внутри гелей.

Уравнения для математического описания кинетики сверхкритической сушки:

Первый период сушки:

$$\frac{dc}{dt} = K$$

Второй период сушки:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \cdot D \frac{\partial c}{\partial r} \right)$$

с соответствующими начальными и граничным условиями

где  $K$  – коэффициент характеризующий скорость сушки первого периода, г/(л·с);  $r$  – пространственная координата, м;  $D$  – коэффициент диффузии, м<sup>2</sup>/с;  $c$  – концентрация растворителя в объеме образца, г/л;  $t$  – время, с.

Разработанная математическая модель сверхкритической сушки была использована для обработки кинетических кривых сушки гелей на основе диоксида кремния при различных загрузках реактора.

На рис. 8 представлены расчетная кривая и экспериментальные данные для загрузки реактора 10

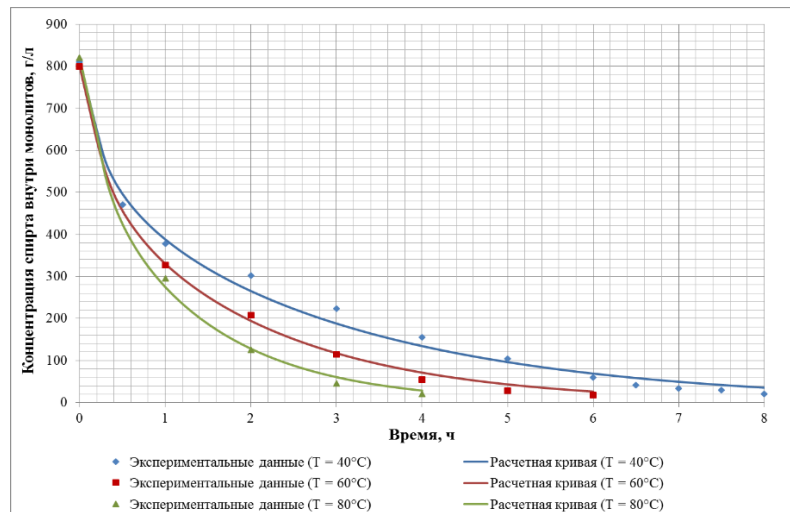


Рис. 8. Расчетные кинетические кривые для загрузки реактора 10 образцов при давлении 140 атм и различных температурах

образцов. Для оценки точности модели вычислялась средняя относительная ошибка, которая в случае загрузки в реактор 10 образцов равна 7.7 %.

Определена функциональная зависимость скорости сушки от температуры, загрузки реактора и скорости СКФ на входе в реактор:  $J = f(T, n, v_{\text{вх}})$ , которая может использоваться для масштабирования сверхкритического реактора.

**Четвертая глава** посвящена исследованию процесса сверхкритической адсорбции, описанию используемых методик получения композитов «аэрогель –



активное вещество» на основе диоксида кремния, описанию разработанных методов экспериментального исследования кинетики сверхкритической адсорбции, исследованию влияния матрицы аэрогеля на растворимость активных веществ, разработке рекомендаций для организации процесса сверхкритической адсорбции.

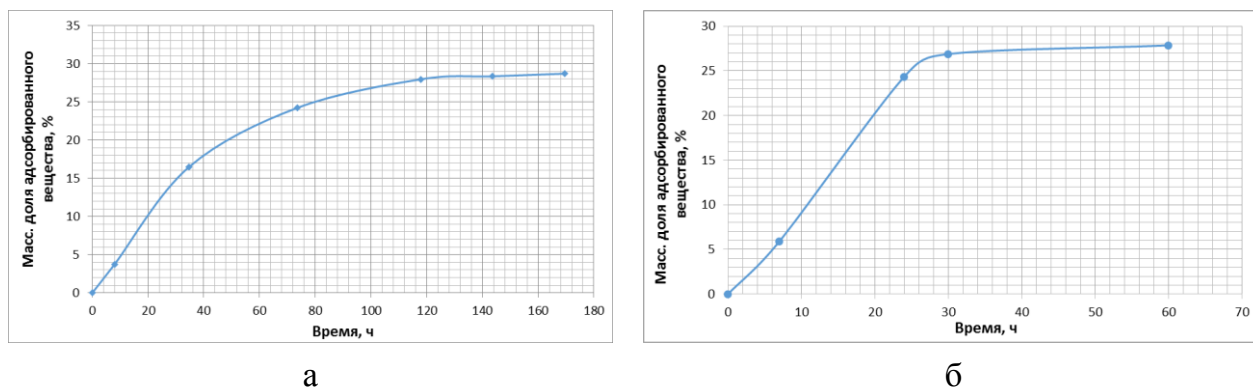


Рис. 9. Кинетические кривые сверхкритической адсорбции активного вещества сферическими микросферами аэрогеля: а) рифабутин; б) лоратадин

Адсорбция активного вещества в сверхкритическом диоксиде углерода проводилась в предварительно полученный аэрогель в виде сферических микрочастиц при давлении 160 атм и температуре 40 °С (рис. 1). Массу адсорбированного активного вещества определяют по приросту массы аэрогеля.

На рис. 9 представлены экспериментальные кинетические кривые сверхкритической адсорбции активных веществ сферическими микрочастицами аэрогеля.

В результате исследования процесса сверхкритической адсорбции в матрицах аэрогелей разработаны рекомендации и представлено экономическое обоснование для организации и оптимизации процесса сверхкритической адсорбции за счет рецикла сверхкритического флюида.

Введение в технологическую схему установки (рис. 2) рецикла сверхкритического диоксида углерода дает снижение времени процесса, и соответственно, себестоимости процесса сверхкритической адсорбции, включая затраты осуществленного труда (стоимость материальных ресурсов, энергии).

Вторая часть данной главы посвящена исследованию растворения композита «аэрогель – активное вещество». Активное вещество в матрице аэрогеля находится в аморфном состоянии. Тест «Растворение» согласно фармакопейной статье (ОФС 42-0135-09) проводили в желатиновых капсулах.

В качестве среды растворения использовали раствор поваренной соли и хлористоводородной кислоты с рН 1.2.

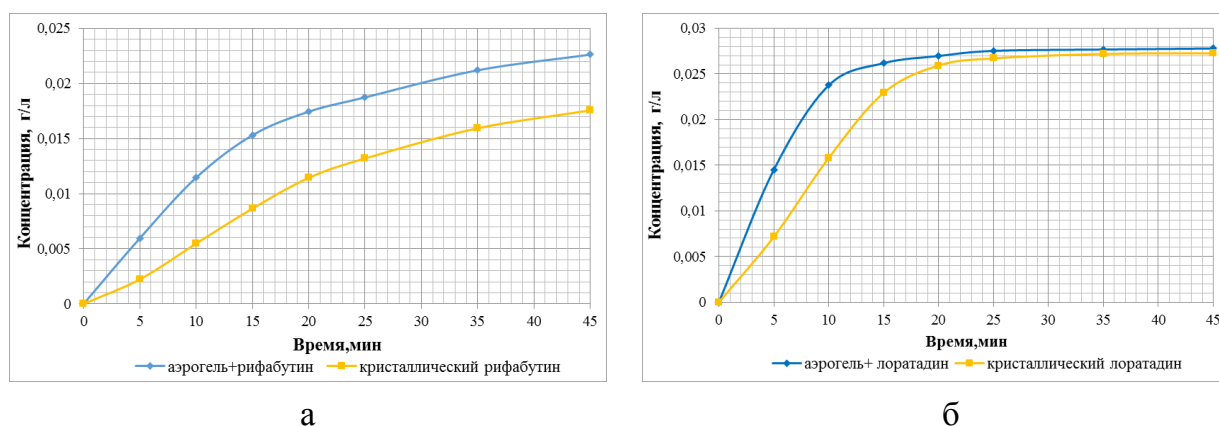


Рис. 10. Кинетические кривые растворения композита «аэрогель – активное вещество» и кристаллической формы активного вещества: а) рифабутин; б) лоратадин

Выявлено влияния матрицы аэрогеля и состояния активного вещества на физико-химические свойства данных веществ, и установлено увеличение растворимости по отношению к кристаллической форме активных веществ (рис. 10).

**В пятой главе** проведен сравнительный анализ способов сушки в сверхкритических условиях и при атмосферном давлении по качеству получаемого материала и энергетическим затратам.

В качестве сравниваемых способов сушки для получения пористых материалов на основе диоксида кремния рассматриваются сверхкритическая сушка (СКС) для получения аэрогелей, атмосферная сублимационная сушка (АСС) в условиях активной гидродинамики для получения криогелей и тепловая сушка (ТС) для получения ксерогелей.

В таблице 2 приведены характеристики структуры полученных образцов материалов на основе диоксида кремния.

Таблица 2

Характеристики структуры материалов на основе диоксида кремния

Материал	Площадь внутренней поверхности, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор, нм
Аэрогель	927	3.24	11.6
Ксерогель	463	1.45	17.2
Криогель	683	2.62	15.8

Единственный метод, полностью сохраняющий структуру геля и минимизирующий усадку – метод сверхкритической сушки, который исключает появление границы раздела фаз газ-жидкость, а следовательно, и действие поверхностного натяжения.

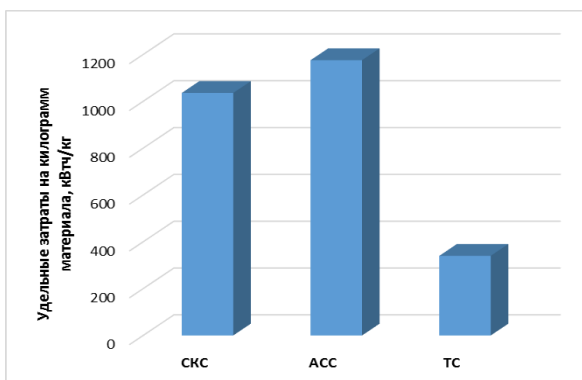


Рис. 11. Удельные энергозатраты на килограмм сухого материала трех способов сушки

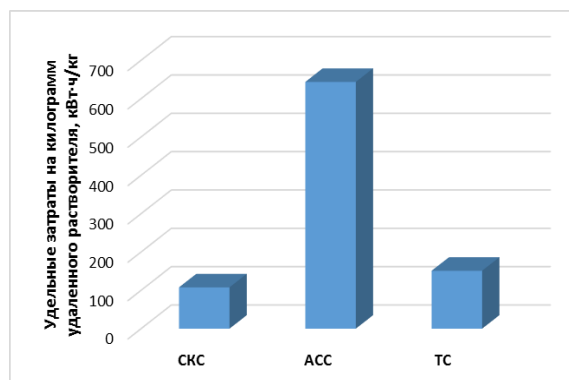


Рис. 12. Удельные энергозатраты на килограмм удаленного растворителя трех способов сушки

На рис. 11 и рис. 12 представлены сравнительные диаграммы удельных энергетических затрат на килограмм сухого материала и килограмм удаленного растворителя трех способов сушки для получения пористого материала на основе диоксида кремния. По приведенным диаграммам видно, что процесс сверхкритической сушки является наименее энергозатратным из расчета на один килограмм удаленного растворителя.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

1. Создана лабораторной установки сверхкритической сушки для получения высокопористого материала (зарегистрировано НОУ-ХАУ).
2. Разработаны методики и проведены комплексные экспериментальные исследования процесса получения монолитов и микрочастиц алкогелей на основе диоксида кремния.
3. Исследованы кинетические закономерности процесса сверхкритической сушки, разработаны соответствующие методики.
4. Разработано математическое описание процесса сверхкритической сушки для получения высокопористых материалов на основе диоксида кремния. Даны рекомендации по интенсификации процесса.
5. Проведен комплекс исследований физико-химических свойств и структурных характеристик полученных монолитов и микрочастиц аэрогелей и композитов на их основе (оценка удельной внутренней поверхности, распределение пор по размерам, пористости, структурной характеристики с помощью сканирующей электронной микроскопии), показавший высокую развитость внутренней поверхности, что благоприятствует использованию полученного материала в качестве матрицы-носителя активных веществ.



6. Исследован процесс сверхкритической адсорбции в матрицах аэрогелей, получен композит «аэрогель - активное вещество». Разработаны рекомендации для организации процесса сверхкритической адсорбции, позволяющие снизить ресурсо- и энергопотребление. Проведено исследование влияния матрицы аэрогеля на физические свойства активных веществ, которое показывает увеличение растворимости по отношению к кристаллической форме активных веществ.

7. Проведен сравнительный анализ сверхкритической, сублимационной и тепловой сушки по качеству получаемого материала и энергетическим затратам.

### **СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**1. Меньшутина Н.В., Каталевич А.М., Смирнова И. Получение аэрогелей на основе диоксида кремния методом сверхкритической сушки // Сверхкритические флюиды. 2013. Т. 8. № 3. С. 49 – 55.**

2. . A. Lebedev, A. Katalevich, V. Malinina, N. Menshutina Supercritical drying: equipment, experiment, modeling // 6th Nordic Drying Conference: Proceedings of Conference, электр. ресурс (CD-ROM). Taastrup. Denmark. 2013. 76 p.

3. A. Lebedev, A. Katalevich, V. Malinina, D. Lovskaya, N. Menshutina Mathematical modelling of supercritical drying // 6th International Symposium on High Pressure Processes Technology, электр. ресурс (CD-ROM). Belgrade. Serbia. 2013. pp. 187 – 192.

4. Ловская Д. Д., Лебедев А. Е., Каталевич А. М. Аэрогели - современные системы доставки лекарств // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXVII, № 1 (141). М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2013. С. 79 – 85.

5. Каталевич А. М., Абросименкова А. С., Спиркин С. А., Лебедев А. Е., Бусыгин В. В. Влияние структурных характеристик на теплопроводность пористых материалов на основе диоксида кремния // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXVII, № 1 (141). М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2013. С. 27 – 32.

6. Лебедев А. Е., Лазарева Ю. В., Саприна В. И., Каталевич А. М. Применение метода молекулярного моделирования для прогнозирования возможности адсорбции активных веществ на поверхность аэрогелей различной природы // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXVII, № 1 (141). М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2013. С. 17 – 22.

**7. Меньшутина Н. В., Каталевич А. М., Лебедев А. Е., Гуриков П. А. Оптимизация процессов в сверхкритическом реакторе // Программные продукты и системы. 2012. № 4. С. 261 – 264.**

**8. Меньшутина Н. В., Каталевич А. М., Лебедев А. Е. Наноструктурированные материалы на основе диоксида кремния: аэрогель, ксерогель, криогель // Естественные и технические науки. 2013. №2. С. 374 – 376.**

9. Рысев А. П., Конькова Т. В., Гуриков П. А., Каталевич А. М., Канделаки Г. И. Мезопористые силикагели, содержащие переходные металлы для каталитических процессов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXVI, № 1 (130). М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2012. С. 47 – 49.

10. Батин С.Э., Каталевич А.М., Гуриков П.А., Меньшутина Н.В., Смирнова И.В. Информационная система для прогнозирования растворимости веществ в сверхкритических флюидах // VI Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации»: сб. тезисов. 2011 г. С. 212 – 213.

**11. Троянкин А. Ю., Диденко А. А., Каталевич А. М., Меньшутина Н. В. Экспериментальные и аналитические исследования тонкодисперсных порошков, полученных методом сублимационной сушки в условиях активной гидродинамики // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 1. С. 74-78.**

**12. Диденко А. А., Троянкин А. Ю., Каталевич А. М., Меньшутина Н. В. Сравнение двух способов сублимационной сушки // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 11. С. 122-125.**

13. Каталевич А. М., Троянкин А. Ю., Диденко А. А. Атмосферная сублимационная сушка как инновационный метод получения тонкодисперсных фармацевтических порошков // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXIV, № 1 (106). М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2010. С. 23 – 26.

14. Каталевич А. М., Троянкин А. Ю., Диденко А. А., Зеркаев А. И., Леуенбергер Х. Тонкодисперсные фармацевтические порошки, полученные методом атмосферной сублимационной сушки в условиях активной гидродинамики // Инновационные материалы и технологии в химической и фармацевтической отраслях промышленности: Сборник докладов международной конференция с элементами научной школы для молодежи / Под. ред. проф. Меньшутиной Н.В.. Москва. 2010. С. 102 – 104.

15. Каталевич А. М., Троянкин А. Ю., Диденко А. А., Зеркаев А. И., Леуенбергер Х. Атмосферная сублимационная сушка в фонтанирующем слое как процесс для получения фармацевтических микропорошков с заданной структурой // Инновации и инвестиции для модернизации и технологического перевооружения экономики России: Сб. материалов – ФГУ НИИ РИНКЦЭ. НП «Инноватика». 2010. С. 232 – 234.