

**КОМПОЗИТНЫЕ СОРБЕНТЫ CO₂ НА ОСНОВЕ
1-ЭТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ ГЛИЦИНАТА:
ЗАВИСИМОСТЬ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОТ ТЕКСТУРЫ НОСИТЕЛЯ
И АНАЛИЗ ПОТРЕБЛЕНИЯ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ**

© А. Ж. Шешковас¹, Ж. В. Веселовская¹, В. А. Рогов^{1,2}, А. С. Шалыгин^{1,3},
О. Н. Мартьянов¹, Д. В. Козлов^{1, 2}

¹ Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5

² Новосибирский государственный университет,
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1

³ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 47

E-mail: sheshkovas@catalysis.ru

Поступила в Редакцию 5 августа 2024 г.

После доработки 18 ноября 2024 г.

Принята к публикации 18 ноября 2024 г.

Проведены исследования сорбции CO₂ композитными сорбентами на основе ионной жидкости 1-этил-3-метилимидазолия глицината, диспергированной в порах мезопористого носителя (силикагеля). Сорбенты готовили методом пропитки носителей спиртовым раствором ионной жидкости, где в качестве носителя использовали набор из четырех коммерческих силикагелей, различающихся параметрами пористой структуры. Показано, что увеличение среднего размера пор силикагеля с 4.7 до 17.4 нм позволяет увеличить эффективность сорбции CO₂ с 96.3 до 131.1 мг(CO₂) на 1 г ионной жидкости. Изучена стабильность композитных сорбентов в циклических сорбционных экспериментах и в условиях линейного нагрева, показано, что на стабильность сорбционной емкости может существенно влиять температура регенерации образца. Так, снижение температуры регенерации с 373 до 353 К приводит к значительному увеличению стабильности значений сорбционной емкости. Определена теплосмкость 1-этил-3-метилимидазолия глицината (333 Дж·г⁻¹·К⁻¹), теплота сорбции CO₂ композитными материалами (80.1–82.7 кДж·моль⁻¹), а также проведен анализ потребления тепловой энергии на регенерацию композитных материалов в рамках сорбционного цикла [3.5–3.6 кДж·г(CO₂)⁻¹].

Ключевые слова: улавливание CO₂; композитный сорбент; 1-этил-3-метилимидазолия глицинат; силикагель; сорбционная емкость; теплота сорбции; теплосмкость; потребление тепловой энергии

DOI: 10.31857/S0044461824060069; EDN: JTIOAP

Тематике улавливания и преобразования CO₂ в последние годы уделяется особое внимание, что связано с растущим количеством антропогенных выбросов CO₂, который является одним из основных парнико-

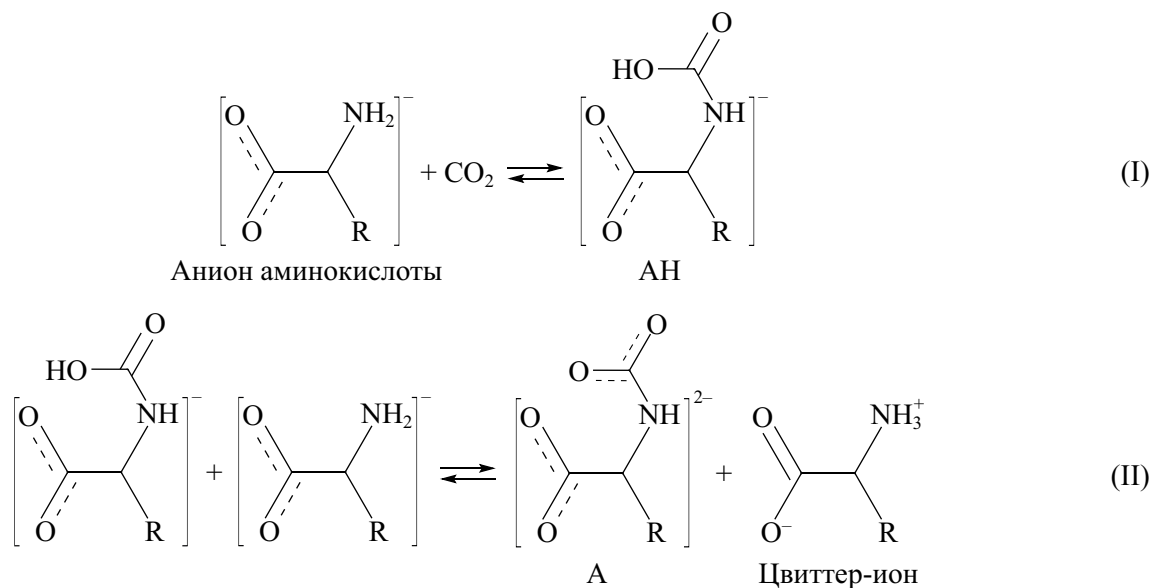
вых газов, оказывающих негативное воздействие на экосистемы и климат Земли. Необходимость решения проблемы избыточных выбросов CO₂ в атмосферу признана всем мировым сообществом, и, в частно-

сти, в Российской Федерации стратегия по декарбонизации экономики закреплена на законодательном уровне.*

На данный момент наибольшего уровня развития достигли технологии улавливания CO_2 водно-аминными растворами [1]. Для применения в крупных промышленных масштабах в основном используют такие органические хемосорбенты CO_2 , как моноэтаноламин, диэтаноламин, а также метилдиэтаноламин. Однако подобные абсорбенты имеют существенные недостатки, к которым относят коррозионную активность жидких аминов, их высокую летучесть, а также высокие энергозатраты на регенерацию абсорбента. Вместо аминов предлагается использовать другие жидкие сорбенты CO_2 , например, ионные жидкости, которые характеризуются низкой летучестью. Наибольший интерес представляют ионные жидко-

сти-хемосорбенты CO_2 , способные поглощать CO_2 посредством химической реакции [2].

Наиболее перспективным считается использование ионных жидкостей-хемосорбентов CO_2 , характеризующихся низкими температурами регенерации материала [3, 4]. Одним из подклассов такого типа соединений являются ионные жидкости с аминокислотными анионами [5, 6]. Взаимодействие таких ионных жидкостей с CO_2 проходит по механизму, предложенному P. V. Danckwerts, для первичных аминов [7]. На первой стадии (I) аминогруппа в аминокислотном анионе ионной жидкости взаимодействует с CO_2 , образуя производное карбаминовой кислоты АН, а затем это промежуточное соединение реагирует с еще одним анионом с получением дианиона А, являющегося производным карбамата, и аминокислоты в цвиттер-ионной форме (II).



Характерная особенность ионных жидкостей, содержащих аминокислотный анион, — высокая вязкость, затрудняющая диффузию газа через слой жидкости, поскольку, как известно, вязкость среды и коэффициент диффузии — обратно пропорциональные величины. Вязкость ионных жидкостей можеткратно увеличиваться в результате поглощения CO_2 , еще больше замедляя диффузию. Так, например, в работе [8] сообщается, что вязкость 1-этил-3-метилимидазолия глицината ([Emim][Gly]) при поглощении CO_2 увеличивалась с 0.0394 до 10.097 Па·с. Одним из

методов улучшения динамики сорбции CO_2 является диспергирование ионной жидкости в порах носителей. Внести ионную жидкость в поры возможно методом пропитки пористого носителя спиртовым раствором ионной жидкости с дальнейшим упариванием растворителя [9].

Композитные сорбенты могут заметно различаться по эффективности сорбции CO_2 в зависимости от того, с какой химической природой и текстурой поверхности выбран носитель, как один из составных компонентов [10, 11]. Однако в литературе не найдены** исследования зависимости эффективности сорбции CO_2 композитными сорбентами на

* Указ Президента РФ от 04.11.2020 № 666 «О сокращении выбросов парниковых газов»; Распоряжение Правительства РФ от 29.10.2021 № 3052-р об утверждении Стратегии социально-экономического развития РФ с низким уровнем выбросов парниковых газов до 2050 г.

** Анализ литературных источников проводили с использованием базы данных Google Scholar, поиск проводили по следующим ключевым словам: 1-ethyl-3-

основе ионной жидкости [Emim][Gly] от текстурных характеристик носителя без изменения химического состава его поверхности.

Цель исследования — разработка высокоэффективных композитных сорбентов CO₂ на основе ионной жидкости 1-этил-3-метилимидазолия глицината и пористого силикагеля. В работе были поставлены следующие задачи: 1) синтез композитных сорбентов, в качестве активного компонента которых использовалась ионная жидкость 1-этил-3-метилимидазолия глицинат, а в качестве носителей — ряд силикагелей с различными характеристиками пористой структуры; 2) изучение сорбции CO₂ полученными композитными материалами для определения зависимости эффективности сорбции CO₂ от текстурных характеристик носителя; 3) оценка тепловых энергозатрат на регенерацию полученных композитных сорбентов.

Экспериментальная часть

Силикагели для хроматографии 40 Å (SiO₂-1), 60 Å (SiO₂-2), 90 Å (SiO₂-3) (Acros Organics, кат. номера AC241670010, 10256770, 10721804), силикагель для хроматографии Davisil 646 grade 150 Å (SiO₂-4) и ионная жидкость 1-этил-3-метилимидазолия глицинат с чистотой ≥96% ([Emim][Gly]) (Sigma-Aldrich, кат. номера 236845, 727911) были использованы без дополнительной очистки. В качестве растворителя использовали спирт этиловый (95%, АО «Кемеровская фармацевтическая фабрика»), в качестве стандарта для экспериментов по определению теплоемкости ионной жидкости — NaCl (х.ч., ЗАО «Химическая компания Лаверна»), в качестве образца сравнения в сорбционных экспериментах был использован корунд (Sigma-Aldrich, кат. номер ERMFD066), для проведения экспериментов использовались следующие газы: CO₂ (в.ч., ООО «Чистые газы»), He (Марка А, ООО «Салют»), Ar (в.ч., ООО «Чистые газы»).

На первом этапе синтеза готовили спиртовой раствор [Emim][Gly] с массовым содержанием ω = 40 мас%. Затем полученным раствором пропитывали коммерческие силикагели (фракция 0.25–0.50 мм) из расчета заполнения активным компонентом 50% от объема пор носителя. На последнем этапе пропитанные носители сушили на воздухе при температуре 323 К, а затем при 373 К в потоке He. Синтезированные образцы композитных сорбентов CO₂ с одинаковым значением χ = 50% обозначены следующим образом: ω[Emim][Gly]-SiO₂-*n*, где ω —

массовое содержание [Emim][Gly] в композитном сорбенте, SiO₂-*n* — силикагель с присвоенным порядковым номером (SiO₂-1, SiO₂-2, SiO₂-3, SiO₂-4).

Характеристики пористой структуры носителей определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора удельной поверхности Quantachrome NOVA 1200e. Перед измерением образцы дегазировали в вакууме при температуре 373 К. Изотермы адсорбции–десорбции азота регистрировали при температуре 77 К.

ИК-спектры были зарегистрированы с использованием ИК-Фурье-спектрометра (Bruker Vertex 70V) с ртутно-кадмиево-теллуrowым одноэлементным охлаждаемым детектором при помощи приставки нарушенного полного внутреннего отражения (Golden Gate, Specac), оснащенной алмазным кристаллом, при температуре 298–473 К (±1 К), со спектральным разрешением 1 см⁻¹ и накоплением 128 сканов, в диапазоне 4000–500 см⁻¹.

Изучение процесса сорбции CO₂ полученными образцами проводили при помощи термогравиметрического анализатора-калориметра SENSYS TG DSC (Setaram). Навески исследуемого сорбента и образца сравнения (корунд) загружали в алундовые тигли. На первом этапе систему прогревали и выдерживали при 373 К в токе He для удаления оставшихся количеств этилового спирта и возможных сорбированных газов (CO₂, H₂O). Затем образец охлаждали в токе He до 303 К и проводили сорбцию CO₂ в течение 40 мин в потоке газовой смеси 15% CO₂/85% He (в объемном соотношении), при этом были проведены измерения потока выделяемого тепла и массы образца. Погрешность измерения прибором изменения массы в эксперименте составляла 0.1 мас%.

По результатам сорбционного эксперимента определяли величины динамической сорбционной емкости [*a*, мг(CO₂)·г⁻¹], сорбционной эффективности [*a'*, мг(CO₂)·г([Emim][Gly])⁻¹], а также сорбционной емкости в мольном отношении [*N*, моль(CO₂)×моль([Emim][Gly])⁻¹]:

$$a = \frac{\Delta m}{m_0} \cdot 1000, \quad (1)$$

$$a' = \frac{a}{\omega} \cdot 100, \quad (2)$$

$$N = \frac{a/M(\text{CO}_2)}{\omega/M([\text{Emim}][\text{Gly}])} \cdot 0.1, \quad (3)$$

где Δ*m* — изменение массы образца на момент окончания стадии сорбции (г), *m*₀ — масса сухого образца после предварительной обработки в токе He при 373 К (г), ω — массовое содержание ионной

methylimidazolium glycinate, [Emim][Gly], support, carbon dioxide, CO₂.

жидкости (мас%), $M(\text{CO}_2)$ — молярная масса CO_2 , $M([\text{Emim}][\text{Gly}])$ — молярная масса 1-этил-3-метилимидазолия глицината.

Интегральную энтальпию сорбции CO_2 $[\Delta H_{\text{сорб}}, \text{кДж} \cdot \text{моль}(\text{CO}_2)^{-1}]$ рассчитывали из измеренного значения теплоты, выделившейся в ходе сорбционного процесса (Q , кДж):

$$\Delta H_{\text{сорб}} = -\frac{Q}{\Delta m} \cdot M(\text{CO}_2), \quad (4)$$

Знак ΔH — отрицательный, поскольку сорбция CO_2 является экзотермическим процессом.

В случае проведения циклических сорбционных экспериментов чередовались стадии сорбции CO_2 при 303 К, регенерации материала при нагреве до 373 К в токе He и охлаждения сорбента до 303 К. Продолжительности стадий сорбции CO_2 и термической регенерации материала в циклах — по 30 мин.

В целях получения данных для расчета теплоемкости $[\text{Emim}][\text{Gly}]$ $C_p([\text{Emim}][\text{Gly}])$ использовали калориметр Pegasus 404C DSC (NETZCH). На держатель с термопарой внутри низкотемпературной печи прибора помещали два алюминиевых тигля: тигель сравнения и тигель с $[\text{Emim}][\text{Gly}]$. Систему нагревали от 233 до 343 К и продували потоком Ar (40 мл·мин⁻¹). Для расчетов $C_p[\text{Emim}][\text{Gly}]$ были также проведены измерения в тех же условиях с пустыми тиглями и со стандартом с известным значением теплоемкости (NaCl). Расчет проводили по формуле

$$C_p([\text{Emim}][\text{Gly}]) = \frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{EG})} \times \frac{\text{DSC}([\text{Emim}][\text{Gly}]) - \text{DSC}(\text{Тигель})}{\text{DSC}(\text{NaCl}) - \text{DSC}(\text{Тигель})} \cdot C_p(\text{NaCl}), \quad (5)$$

где $m(\text{NaCl})$ и $m([\text{Emim}][\text{Gly}])$ — навески ионной жидкости $[\text{Emim}][\text{Gly}]$ и стандарта NaCl, $\text{DSC}([\text{Emim}][\text{Gly}])$, $\text{DSC}(\text{Тигель})$, $\text{DSC}(\text{NaCl})$ — электрический сигнал калориметра (мкВ·мг⁻¹) для ионной жидкости $[\text{Emim}][\text{Gly}]$, пустого тигля и стандарта NaCl соответственно; $C_p(\text{NaCl})$ — теплоемкость NaCl [50.9 Дж·г⁻¹·К⁻¹].*

Для получения данных о термической стабильности композитных материалов, содержащих $[\text{Emim}][\text{Gly}]$, использовали калориметр Pegasus 404C DSC (NETZCH), дополнительно оснащенный высокотемпературной печью (до 1973 К). На держатель устанавливали два алюминиевых тигля, в один из

которых помещали навеску образца. Систему нагревали с 323 до 723 К со скоростью 10 К·мин⁻¹ с подачей Ar. Анализ данных проводили с использованием программы NETZCH Proteus. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии было проведено исследование термической устойчивости композита 40[Emim][Gly]-SiO₂-4 в инертной атмосфере (He). Было проведено три измерения с различными условиями предобработки образца: без предварительной обработки, с выдерживанием при температуре 373 К 40 мин и с выдерживанием при температуре 413 К 40 мин.

Обсуждение результатов

Ранее в работе [12] было показано, что в композитных материалах на основе SiO₂-4 оптимальным массовым содержанием $[\text{Emim}][\text{Gly}]$ является 40 мас%, что при пересчете на объем ионной жидкости составляет 50% от общего объема пор носителя. Так как все носители (SiO₂-1–4) существенно различаются по параметрам пористой структуры, верным решением является сравнение сорбционных характеристик композитных сорбентов на основе данных силикагелей, приготовленных с фиксированным значением объемной доли заполнения пор активным компонентом (χ):

$$\chi = \frac{\omega}{\rho V_n(100 - \omega)} \cdot 100\%, \quad (6)$$

где ω — массовое содержание $[\text{Emim}][\text{Gly}]$ в композитном материале (мас%), ρ — плотность $[\text{Emim}][\text{Gly}]$ (1.15 г·см⁻³), V_n — объем пор носителя (табл. 1).

По результатам сорбционных экспериментов по уравнениям (1), (3) были рассчитаны значения динамической сорбционной емкости a и энтальпии сорбции CO_2 $\Delta H_{\text{сорб}}$ (табл. 2). Также были измерены значения сорбционной емкости и энтальпии сорбции CO_2 самих силикагелей (табл. 1). Исходя из измеренных значений сорбционной емкости и энтальпии сорбции для композитного сорбента и носителя, можно оценить энтальпию взаимодействия активного компонента и CO_2 :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{сорб}}([\text{Emim}][\text{Gly}]) &= \\ &= \frac{\Delta H_{\text{сорб}}a - \Delta H_{\text{сорб}}(\text{SiO}_2)a(\text{SiO}_2)\omega(\text{SiO}_2)}{a - a(\text{SiO}_2)\omega(\text{SiO}_2)}, \end{aligned} \quad (7)$$

где $\Delta H_{\text{сорб}}([\text{Emim}][\text{Gly}])$ — энтальпия сорбции CO_2 ионной жидкостью $[\text{Emim}][\text{Gly}]$, $\Delta H_{\text{сорб}}(\text{SiO}_2)$ и $a(\text{SiO}_2)$ — энтальпия сорбции CO_2 и сорбционная емкость соответствующего силикагеля-носителя (табл. 1), $\omega(\text{SiO}_2)$ — массовое содержание носителя в композитном материале [г·г(сорбента)⁻¹].

* Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Понамаревой. СПб: Иван Фёдоров, 2002. С. 79.

Таблица 1
Текстурные и сорбционные характеристики коммерческих силикагелей

Носитель, условное обозначение	Удельная поверхность, м ² ·г ⁻¹	Объем пор, см ³ ·г ⁻¹	Средний размер пор, нм	Динамическая сорбционная емкость по CO ₂ , мг(CO ₂)·г ⁻¹	Энтальпия сорбции CO ₂ , кДж·моль(CO ₂) ⁻¹
Силикагель для хроматографии, 40 Å (кат. номер AC241670010, Acros Organics), SiO ₂ -1	569 ± 28	0.67 ± 0.07	4.7 ± 0.7	5.45 ± 0.1	41.0 ± 0.4
Силикагель для хроматографии, 60 Å (кат. номер 10256770, Acros Organics), SiO ₂ -2	464 ± 23	0.79 ± 0.08	6.8 ± 1.0	5.04 ± 0.1	41.5 ± 0.3
Силикагель для хроматографии, 90 Å (кат. номер 10721804, Acros Organics), SiO ₂ -3	377 ± 19	0.96 ± 0.10	10.2 ± 1.5	4.46 ± 0.1	42.3 ± 0.5
Силикагель для хроматографии, Davisil 646 grade, 150 Å (кат. номер 236845, Sigma-Aldrich), SiO ₂ -4	256 ± 13	1.12 ± 0.11	17.5 ± 2.6	4.02 ± 0.1	55.9 ± 0.7

Таблица 2
Характеристики композитных сорбентов на основе ионной жидкости 1-этил-3-метилимидазолия глицината и силикагелей

Носитель	Массовое содержание 1-этил-3-метилимидазолия глицината ω, мас%	Динамическая сорбционная емкость по CO ₂ a, мг(CO ₂)·г ⁻¹	Энтальпия сорбции CO ₂ ΔH _{сорб} , кДж·моль(CO ₂) ⁻¹	Энтальпия сорбции CO ₂ 1-этил-3-метилимидазолия глицината ΔH _{сорб} ([Emim][Gly]), кДж·моль(CO ₂) ⁻¹
Силикагель для хроматографии, 40 Å (кат. номер AC241670010, Acros Organics), SiO ₂ -1	28.0 ± 0.2	26.9 ± 0.5	-80.1 ± 0.9	-86.8 ± 2.6
Силикагель для хроматографии, 60 Å (кат. номер 10256770, Acros Organics), SiO ₂ -2	32.0 ± 0.3	38.5 ± 0.8	-81.2 ± 1.0	-85.1 ± 2.5
Силикагель для хроматографии, 90 Å (кат. номер 10721804, Acros Organics), SiO ₂ -3	36.0 ± 0.3	44.4 ± 1.0	-82.5 ± 1.0	-85.3 ± 2.5
Силикагель для хроматографии, Davisil 646 grade, 150 Å (кат. номер 236845, Sigma-Aldrich), SiO ₂ -4	40.0 ± 0.4	52.6 ± 1.1	-82.7 ± 0.9	-84.0 ± 2.4

Увеличение содержания активного компонента в порах материала приводит к росту динамической сорбционной емкости по CO_2 (табл. 2). Такая зависимость появляется благодаря тому, что при увеличении объема пор носителя в ряду SiO_2 -1–4 не происходит существенного изменения эффективности сорбции CO_2 ионной жидкостью $[\text{Emim}][\text{Gly}]$, заполняющей 50% объема пор. Значения энтальпии сорбции ($\Delta H_{\text{сорб}}$) полученных композитных сорбентов растут при увеличении содержания $[\text{Emim}][\text{Gly}]$ (табл. 2). Расчетные значения энтальпии сорбции CO_2 ионной жидкостью $[\text{Emim}][\text{Gly}]$ для всех композитов составляют $-84.0 \div -86.8$ кДж·моль $^{-1}$ (табл. 2).

При переходе от носителя SiO_2 -1 со средним размером пор 4.7 нм к носителю SiO_2 -2 со средним размером пор 6.8 нм (табл. 1) происходит заметный прирост эффективности сорбции CO_2 a' с 96.3 до 120.7 мг(CO_2)·г($[\text{Emim}][\text{Gly}]$) $^{-1}$, при дальнейшем увеличении размера пор носителя наблюдаемый рост эффективности сорбции уже не столь существенный. Согласно механизму реакций (I), (II), в случае полного превращения 1 моль ионной жидкости может прореагировать с 0.5 моль CO_2 . Отметим, что в результате пересчета сорбционной (a) емкости в мольное отношение (N) по уравнению (3) оказалось, что материалу с наименьшей эффективностью сорбции (на основе SiO_2 -1) соответствует отношение 0.4 моль(CO_2)·моль($[\text{Emim}][\text{Gly}]$) $^{-1}$ (рис. 1), что ука-

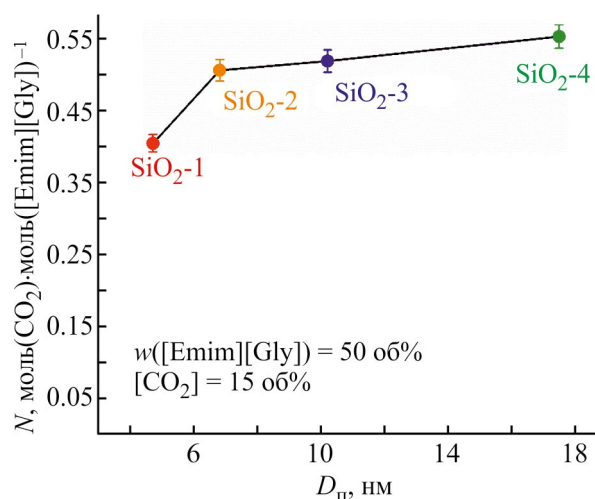


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости в мольном отношении (N) композитными материалами на основе 1-этил-3-метилимидазолия глицината ($[\text{Emim}][\text{Gly}]$) и набора коммерчески доступных силикагелей [силикагели для хроматографии 40 Å (SiO_2 -1), 60 Å (SiO_2 -2), 90 Å (SiO_2 -3) (Acros Organics) и Davisil 646 grade 150 Å (SiO_2 -4) (Sigma-Aldrich), кат. номера AC241670010, 10256770, 10721804, 236845] от размера пор носителя (D_p).

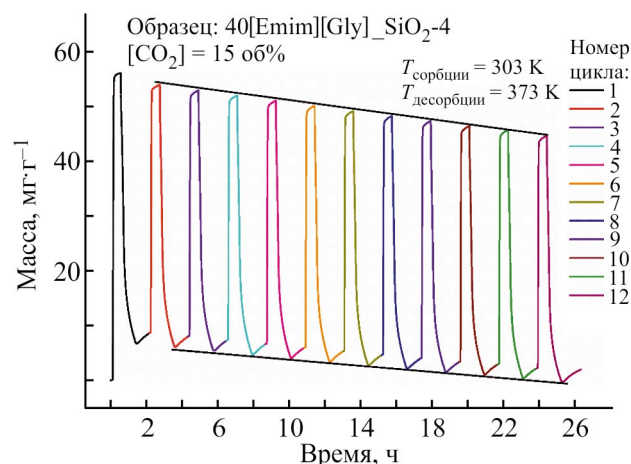


Рис. 2. Динамика изменения массы композитного материала 1-этил-3-метилимидазолия глицинат:силикагель (Davisil 646 grade, 150 Å, Sigma-Aldrich, кат. номер 236845) 40:60 мас./мас. в циклических сорбционных экспериментах.

зывает на неполную конверсию $[\text{Emim}][\text{Gly}]$ в составе данного материала. Остальные же материалы имеют несущественные различия в сорбционной емкости $[0.51\text{--}0.55 \text{ моль}(\text{CO}_2) \cdot \text{моль}([\text{Emim}][\text{Gly}])^{-1}]$, возможно связанные с увеличением вклада физической абсорбции в объеме ионной жидкости. Эти данные могут указывать на ухудшение динамики сорбции в порах малого размера (4.7 нм), что может быть следствием большего замедления диффузии молекул CO_2 через среду вязкой CO_2 -насыщенной ионной жидкости в ограниченном пространстве поры носителя. Кроме того, причиной снижения эффективности сорбции в порах малого размера может быть ограничение доступности аминогрупп из-за набухания ионной жидкости в процессе поглощения CO_2 [13]. Отметим, что композитный материал 28 $[\text{Emim}][\text{Gly}]$ _ SiO_2 -1 заметно отличается от других по энтальпии сорбции CO_2 ионной жидкостью $\Delta H_{\text{сорб}}([\text{Emim}][\text{Gly}])$ (табл. 2), что, по-видимому, связано с меньшей эффективностью сорбции CO_2 ионной жидкостью в составе композитного сорбента (a').

Образец 40 $[\text{Emim}][\text{Gly}]$ _ SiO_2 -4 был выбран для исследования стабильности материала в условиях циклического эксперимента сорбции–десорбции (рис. 2). В ходе циклического эксперимента с температурой регенерации 373 К снижаются значения как сорбционной емкости образца (табл. 3), так и его массы (рис. 2). Снижение температуры регенерации (десорбции) до 353 К приводит к значительному увеличению стабильности значений сорбционной емкости (табл. 3). Такой эффект может быть связан с разложением или испарением ионной жидкости, но

Таблица 3

Сорбционная емкость (a) композитного материала 1-этил-3-метилимидазолия глицинат:силикагель (Davisil 646 grade, 150 Å, Sigma-Aldrich, кат. номер 236845) 40:60 мас./мас. в циклических сорбционных экспериментах с температурой сорбции 303 К и температурой регенерации 353 или 373 К

Параметр	Номер цикла									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
a , мг(CO ₂)·г ⁻¹ ($T_{\text{рег}} = 353$ К)	34.9	34.7	34.7	34.6	34.6	34.5	34.5	34.4	34.3	34.3
Снижение a , мас%	100	99.4	99.4	99.1	99.1	98.8	98.8	98.6	98.3	98.3
a , мг(CO ₂)·г ⁻¹ ($T_{\text{рег}} = 373$ К)	45.1	44.7	44.5	44.3	44.0	43.7	43.5	43.2	42.9	42.6
Снижение a , мас%	100	99.1	98.7	98.2	97.6	96.9	96.4	95.8	95.1	94.4

более вероятно, что при 373 К происходит испарение H₂O, изначально присутствующей в составе материала. Растворенная H₂O позволяет снизить вязкость ионной жидкости, тем самым улучшая динамику сорбции CO₂. Испарение H₂O может приводить к повышению вязкости активного компонента и снижению скорости сорбции CO₂, а значит, и снижению сорбционной емкости материала.

На кривых дифференциально-сканирующей калориметрии (рис. 3) образца 40[Emim][Gly]_SiO₂-4 без предварительной обработки с начального момента эксперимента наблюдается выход эндотермического пика, имеющий максимальную скорость при температуре около 389 К. При температуре около 482 К начинается протекание другого эндотермического процесса. После предварительной обработки образца при 373 К площадь первого эндотермического пика снижается, и максимум пика сдвигается в более высоко-

температурную область. После предварительной обработки образца при 413 К первый пик практически полностью исчезает. Данное явление можно связать с испарением H₂O и десорбцией CO₂, поглощенного из воздуха, что может подтверждать высказанное ранее предположение о причинах снижения массы сорбента в циклических экспериментах. Второй эндотермический пик, который сохраняется во всех случаях, по-видимому, обусловлен термическим разложением ионной жидкости, что согласуется с результатами работы [14], где методом термогравиметрического анализа показали, что началу разложения чистой ионной жидкости [Emim][Gly] соответствует температура 475 К, а пику — 499 К. В данном случае проводилось исследование нанесенной [Emim][Gly], что привело к небольшому смещению пика относительно данных, приведенных в литературе.

Удаление H₂O из ионной жидкости при нагреве композитных сорбентов в среде инертного газа до 373 К является медленным процессом, который не может быть в полной мере завершен за время, отведенное на стадию сушки материала. С использованием образца 40[Emim][Gly]_SiO₂-4 был проведен дополнительный сорбционный эксперимент с температурой предварительной сушки 413 К. При нагреве до 373 К во время сушки образец композитного сорбента потерял около 11% от исходной массы, а при нагреве до 413 К снижение массы составило 14 мас%. Разница между этими значениями скорее всего определяет количество воды, оставшееся в образце после сушки при 373 К (3 мас%). Отметим, что после сушки образца при 413 К было получено более низкое значение сорбционной емкости [49.4 мг(CO₂)·г⁻¹] по сравнению с тем же образцом, высушенным при 373 К, что подтверждает наше предположение о том, что остаточные количества H₂O способствуют увеличению сорбционной емкости материала.

В области 3600–2800 см⁻¹ ИК-спектров [Emim][Gly] (рис. 4) наблюдается широкое гало, со-

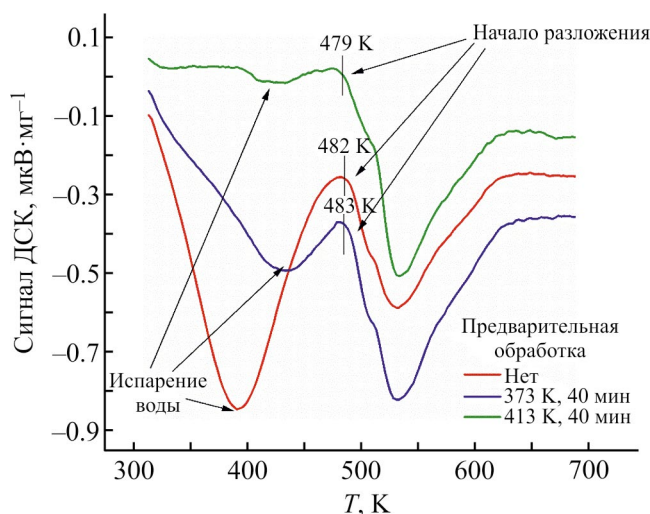


Рис. 3. Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) композитного материала 1-этил-3-метилимидазолия глицинат:силикагель (Davisil 646 grade, 150 Å, Sigma-Aldrich, кат. номер 236845) 40:60 мас./мас.

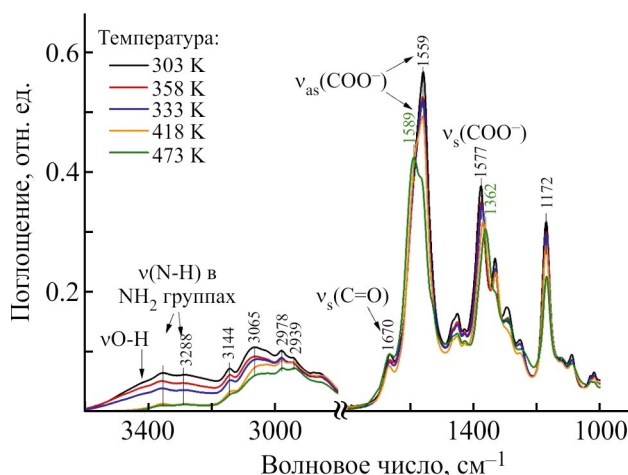


Рис. 4. ИК-спектры ионной жидкости 1-этил-3-метил-имидазолия глицината при ступенчатом нагреве до 473 К.

ответствующее колебаниям О—Н-связи в H_2O ($3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$), на спектрах также присутствуют полосы валентных колебаний связей N—H в NH_2 -группах (при 3354 и 3288 см^{-1}). В области $1800\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ самые интенсивные полосы соответствуют асимметричным и симметричным колебаниям COO^- -группы аниона (при 1559 и 1377 см^{-1} соответственно) и деформационным колебаниям имидазольного кольца катиона (при 1172 см^{-1}). При нагревании $[\text{Emim}][\text{Gly}]$ интенсивность полосы колебаний аминогрупп практически не меняется, а интенсивность широкой полосы, соответствующей колебаниям О—Н-связи в H_2O ($3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$), снижается при нагреве вплоть до 418 К , а затем существенных изменений в этой области уже не происходит, что свидетельствует о полном удалении абсорбированной H_2O . Отметим, что спектры ионной жидкости, записанные при температурах 358 и 373 К , практически совпадают в области $1800\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, но на них наблюдаются различия в области $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$. Это свидетельствует о том, что в этом температурном диапазоне происходит испарение абсорбированной H_2O , а структура $[\text{Emim}][\text{Gly}]$ сохраняется. Таким образом, наиболее вероятно, что наблюдаемые эффекты потери массы и снижения сорбционной емкости образца в сорбционных циклах с температурой регенерации 373 К (рис. 2, табл. 3) связаны с испарением H_2O , присутствующей в составе материала. Отметим, что при нагреве $[\text{Emim}][\text{Gly}]$ до 473 К спектр заметно видоизменяется: в частности, появляется полоса 1589 см^{-1} , сдвигается полоса симметричных колебаний COO^- ($1377 \rightarrow 1362\text{ см}^{-1}$), снижается интенсивность полос валентных колебаний CH алкильных групп катиона (2978 и 2939 см^{-1}), а также валентных и деформационных колебаний

имидазольного кольца (3065 и 1172 см^{-1}). Скорее всего при 473 К начинается термическое разложение ионной жидкости, что согласуется с результатами работы [14].

Одним из важных показателей для оценки перспектив использования сорбента для задач улавливания CO_2 является потребление тепловой энергии на регенерацию материала ($Q_{\text{рег}}$). $Q_{\text{рег}}$ материала $40[\text{Emim}][\text{Gly}]_{\text{SiO}_2-4}$ можно оценить по формуле

$$Q_{\text{рег}} = \Delta H_{\text{рег}} + \frac{0.4C_p([\text{Emim}][\text{Gly}]) + 0.6C_p(\text{SiO}_2)}{a} \times (T_{\text{рег}} - T_{\text{сорб}}), \quad (8)$$

где $\Delta H_{\text{дес}} = -\Delta H_{\text{сорб}}$ — энтальпия десорбции CO_2 , $C_p([\text{Emim}][\text{Gly}])$ и $C_p(\text{SiO}_2)$ — теплоемкости $[\text{Emim}][\text{Gly}]$ и SiO_2 соответственно, a — средняя динамическая сорбционная емкость материала в адсорбционном цикле с заданными значениями температуры сорбции и регенерации ($T_{\text{сорб}}$ и $T_{\text{рег}}$ соответственно).

Значение $C_p([\text{Emim}][\text{Gly}])$ было определено экспериментально методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Согласно расчету по уравнению (5), теплоемкость чистой $[\text{Emim}][\text{Gly}]$ составляет $333\text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при 303 К , что сравнимо с теплоемкостью, рассчитанной для данной ионной жидкости методом математического моделирования в работе [15] ($390\text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$). В табл. 4 представлены исходные данные, необходимые для расчета энергозатрат на регенерацию сорбента $40[\text{Emim}][\text{Gly}]_{\text{SiO}_2-4}$ ($Q_{\text{рег}}$).

Полученные величины $Q_{\text{рег}}$ материала $40[\text{Emim}][\text{Gly}]_{\text{SiO}_2-4}$, равные $3.5\text{--}3.6\text{ кДж}\cdot\text{г}(\text{CO}_2)^{-1}$, оказались ниже, чем затраты энергии на регенерацию стандартных аминовых растворов, например растворов моноэтаноламина ($4.2\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) [16]. Данные значения тепловых энергозатрат рассчитаны исходя только из термохимических и сорбционных характеристик материалов, при этом правильная организация сорбционного цикла на предприятии может значительно снизить энергетические затраты на регенерацию материала за счет рекуперации тепла. Например, авторам [17] удалось добиться снижения энергозатрат на регенерацию сорбента 30% моноэтаноламин/70% H_2O до $2.2\text{ кДж}\cdot\text{г}(\text{CO}_2)^{-1}$. Таким образом, можно полагать, что при повышении эффективности технологической организации процесса значения $Q_{\text{рег}}$, необходимые на регенерацию исследуемого композитного сорбента, могут оказаться еще ниже. С этой точки зрения полученный материал может быть потенциально рассмотрен для практического применения в процессах улавливания CO_2 .

Таблица 4

Исходные данные для расчета тепловых затрат на регенерацию композитного материала 1-этил-3-метилимидазолия глицинат:силикагель (Davisil 646 grade, 150 Å, Sigma-Aldrich, кат. номер 236845) 40:60 мас./мас.

Температура сорбции, К	Температура регенерации, К	Энтальпия десорбции CO ₂ , кДж·г(CO ₂) ⁻¹	Теплоемкость 1-этил-3-метилимидазолия глицината, кДж·г ⁻¹ ·К ⁻¹	Теплоемкость SiO ₂ , кДж·г ⁻¹ ·К ⁻¹	Динамическая сорбционная емкость сорбента, г(CO ₂)·г ⁻¹	Энергозатраты на регенерацию сорбента, кДж·г(CO ₂) ⁻¹
303	373 353	1.9	1.8	0.72*	0.045 0.034	3.6 3.5

* Properties: Silica — Silicon Dioxide (SiO₂). <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=1114>

с использованием низкотемпературных источников тепловой энергии для регенерации сорбента.

Выводы

Разработаны высокоэффективные композитные сорбенты CO₂ на основе 1-этил-3-метилимидазолия глицината и силикагелей с различными характеристиками пористой структуры. Полученные материалы могут быть применены в процессах улавливания CO₂ из газовых смесей, в том числе с использованием низкотемпературного источника тепловой энергии для регенерации сорбента.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0036).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. Ж. Шешковас — автор концепции статьи, занимался синтезом композитных материалов, измерениями теплоемкости и термостабильности образцов, интерпретацией полученных данных, анализом литературных данных; Ж. В. Веселовская — общее планирование исследования, принимала участие в анализе литературных и экспериментальных данных; В. А. Рогов — проведение сорбционных экспериментов; А. С. Шалыгин — проведение ИК-спектрометрического анализа ионной жидкости; О. Н. Мартьянов — разработка методологии ИК-спектрометрического

анализа *in situ* в режиме нарушенного полного внутреннего отражения для многокомпонентных систем; Д. В. Козлов — проведение расчета тепловых затрат на регенерацию композитного сорбента.

Информация об авторах

Шешковас Андрей Жидрунович
ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-9822-6749>
Веселовская Жанна Вячеславовна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1606-3746>
Рогов Владимир Алексеевич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-3269-969X>
Шалыгин Антон Сергеевич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7414-4256>
Мартьянов Олег Николаевич, д.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9999-8680>
Козлов Денис Владимирович, д.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4107-8694>

Список литературы

[1] Meng F., Meng Y., Ju T., Han S., Lin L., Jiang J. Research progress of aqueous amine solution for CO₂ capture: A review // RSER. 2022. V. 168. ID 112902. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112902>

[2] Wang J., Huang L., Yang R., Zhang Z., Wu J., Gao Y., Wang Q., O'Hare D., Zhong Z. Recent advances in solid sorbents for CO₂ capture and new development trends // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. N 11. P. 3478–3518. <https://doi.org/10.1039/C4EE01647E>

[3] Lombardo L., Ko Y., Zhao K., Yang H., Züttel A. Direct CO₂ capture and reduction to high-end chemicals with tetraalkylammonium borohydrides // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. N 17. P. 9580–9589. <https://doi.org/10.1002/anie.202100447>

[4] Knuutila H. K., Rennemo R., Ciftja A. F. New solvent blends for post-combustion CO₂ capture // GEE. 2019. V. 4. N 4. P. 439–452. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2019.01.007>

- [5] Yang Q., Wang Z., Bao Z., Zhang Z., Yang Y., Ren Q., Xin H., Dai S. New insights into CO₂ absorption mechanisms with amino-acid ionic liquids // *ChemSusChem*. 2016. V. 9. N 8. P. 806–812. <https://doi.org/10.1002/cssc.201501691>
- [6] Gurkan B. E., de la Fuente J. C., Mindrup E. M., Ficke L. E., Goodrich B. F., Price E. A., Schneider W. F., Brennecke J. F. Equimolar CO₂ absorption by anion-functionalized ionic liquids // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. N 7. P. 2116–2117. <https://doi.org/10.1021/ja909305t>
- [7] Danckwerts P. V. The reaction of CO₂ with ethanolamines // *Chem. Eng. Sci.* 1979. V. 34. N 4. P. 443–446. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(79\)85087-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(79)85087-3)
- [8] Chen F. F., Huang K., Fan J. P., Tao D. J. Chemical solvent in chemical solvent: A class of hybrid materials for effective capture of CO₂ // *AIChE J.* 2018. V. 64. N 2. P. 632–639. <https://doi.org/10.1002/aic.15952>
- [9] Шешиковас А. Ж., Веселовская Ж. В., Селищев Д. С., Козлов Д. В. Низкотемпературные композитные сорбенты CO₂ на основе аминокислотных соединений (обзор) // *ЖПХ*. 2023. Т. 96. № 3. С. 226–244. <https://doi.org/10.31857/S0044461823030015> [Sheshkovas A. Zh., Veselovskaya J. V., Selishchev D. S., Kozlov D. V. Low-temperature composite CO₂ sorbents based on amine-containing compounds // *Russ. J. Appl. Chem.* 2023. V. 96. N 3. P. 257–274. <https://doi.org/10.1134/S1070427223030011>].
- [10] Uehara Y., Karami D., Mahinpey N. Roles of cation and anion of amino acid anion-functionalized ionic liquids immobilized into a porous support for CO₂ // *Energy & Fuels*. 2018. V. 32. N 4. P. 5345–5354. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00190>
- [11] Balsamo M., Erto A., Lancia A., Totarella G., Montagnaro F., Turco R. Post-combustion CO₂ capture: On the potentiality of amino acid ionic liquid as modifying agent of mesoporous solids // *Fuel*. 2018. V. 218. P. 155–161. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.038>
- [12] Sheshkovas A. Z., Veselovskaya J. V., Rogov V. A., Kozlov D. V. Thermochemical study of CO₂ capture by mesoporous silica gel loaded with the amino acid ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium glycinate // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2022. V. 341. ID 112113. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112113>
- [13] Wang J., Petit C., Zhang X., Park A. H. A. Simultaneous measurement of CO₂ sorption and swelling of phosphate-based ionic liquid: Special Issue: CO₂ capture // *Green Energy Environ.* 2016. V. 1. N 3. P. 258–265. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2016.11.004>
- [14] Muhammad N., Man Z. B., Bustam M. A., Mutalib M. A., Wilfred C. D., Rafiq S. Synthesis and thermophysical properties of low viscosity amino acid-based ionic liquids // *J. Chem. Eng. Data*. 2011. V. 56. N 7. P. 3157–3162. <https://doi.org/10.1021/je2002368>
- [15] Liu X., Zhou G., Zhang S., Wu G. Molecular simulation of imidazolium amino acid-based ionic liquids // *Mol. Simul.* 2010. V. 36. N 14. P. 1123–1130. <https://doi.org/10.1080/08927022.2010.497923>
- [16] Wappel D., Gronald G., Kalb R., Draxler J. Ionic liquids for post-combustion CO₂ absorption // *Int. J. Greenhouse Gas Control*. 2010. V. 4. N 3. P. 486–494. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.11.012>
- [17] Just P. E. Advances in the development of CO₂ capture solvents // *Energy Procedia*. 2013. V. 37. P. 314–324. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.117>
-