

ISSN 0044—4618

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ТОМ 97

ВЫПУСК 6

ИЮНЬ

2024



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Катализ

Колесникова Е. Е., Обухова Т. К., Яшина О. В., Колесниченко Н. В.

- Влияние синтез-газа на каталитические свойства цеолитных катализаторов конверсии диметилового эфира в низшие олефины 438

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

Кудашев С. В., Полицимако И. А., Владимцева И. В., Ваниев М. А., Нилидин Д. А., Арисова В. Н., Богданов А. И., Харламов В. О., Климов В. В., Желтобрюхов В. Ф.

- Истирание и биостойкость полиуретанового эластомера, модифицированного полифторированными полиэтиленполиаминами 444

Аль-Саммаррайи И. Ш. А., Горьковенко А. Н., Трофимов А. А., Сабирова Т. М., Алсалхи Кусай Ф.

- Характеристики и эффективность синтезированных фазово-инверсионным методом поливинилхлоридных плосколистных мембран 451

Органический синтез и технология органических производств

Пронченков И. А., Антонов С. А., Никульшин П. А., Болдушевский Р. Э.

- Многостадийный процесс обезмасливания гачей с различным содержанием масла методом статической кристаллизации 461

Савченко В. И., Озерский А. В., Никитин А. В., Седов И. В., Арутюнов В. С.

- Анализ процессов в послепламенной зоне при некаталитическом парциальном окислении богатых метан-кислородных смесей 470

Сорбционные и ионообменные процессы

Шешковас А. Ж., Веселовская Ж. В., Рогов В. А., Шалыгин А. С., Мартьянов О. Н., Козлов Д. В.

- Композитные сорбенты CO₂ на основе 1-этил-3-метилимидазолия глицината: зависимость сорбционных свойств от текстуры носителя и анализ потребления тепловой энергии 485

Неорганический синтез и технология неорганических производств

Калиновская И. В.

- Новые люминесцирующие гидроксофенилантранилаты тербия(III) 495

ВЛИЯНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В НИЗШИЕ ОЛЕФИНЫ

© Е. Е. Колесникова, Т. К. Обухова, О. В. Яшина, Н. В. Колесниченко

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: kolesnikova@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 1 июля 2024 г.

После доработки 5 ноября 2024 г.

Принята к публикации 18 ноября 2024 г.

Изучено влияние сопутствующего газа (азота, синтез-газа) на каталитические свойства цеолитных катализаторов, модифицированных Mg, La и Zr, в конверсии диметилового эфира в низшие олефины ($T = 320^\circ\text{C}$, $P = 0.1$ МПа). Обнаружено, что синтез-газ не оказывает существенного влияния на превращение диметилового эфира в низшие олефины, и наиболее стабильным к замене реакционной среды является катализатор Mg-HZSM-5. Исследован одностадийный синтез низших олефинов из CO и H_2 при атмосферном давлении. Показано, что более эффективным является катализатор La-Zr/HZSM-5 (конверсия CO 8.6%, суммарная селективность по углеводородам C_{2+} 62.4 мас%), при этом в присутствии диметилового эфира не наблюдается ожидаемого прироста углеводородов C_{2+} за счет вовлечения CO. Это может быть связано с конкурентной адсорбцией молекул диметилового эфира и CO на активных центрах лантан-циркониевого катализатора.

Ключевые слова: диметиловый эфир; синтез-газ; цеолитные катализаторы; магний; лантан; цирконий; низшие олефины

DOI: 10.31857/S004446182406001X; EDN: WRKKUB

С разработкой одностадийного способа получения диметилового эфира из синтез-газа диметиловый эфир рассматривается как ключевой агент в превращении ненефтяного сырья в ценные продукты нефтехимии [1–3]. Синтез низших олефинов из диметилового эфира имеет ряд преимуществ перед процессом их получения из метанола, который рассматривался как основной и был широко внедрен в производство. Преимущество применения диметилового эфира обосновано более благоприятной термодинамикой процесса, а также снижением энергетических и капитальных затрат на его осуществление, что повышает степень полезного использования углеродсодержащего сырья [4].

Получение олефинов из синтез-газа через диметиловый эфир можно реализовать по двум технологиям. Первый вариант предполагает выделение диметилового эфира в качестве промежуточного продукта с использованием нескольких технологических колонн [5]. По второму варианту синтез низших олефинов из диметилового эфира проводится без стадии его промежуточного выделения, в среде синтез-газа в присутствии катализатора типа ZSM-5 со структурой MFI [6].

Повысить эффективность процесса получения олефинов по второму варианту возможно путем подбора катализатора синтеза олефинов из диметилового эфира, работающего в среде конвертируемой газовой

смеси, которая образуется на стадии получения оксигенатов (диметилового эфира и метанола) и поступает на стадию синтеза низших олефинов без выделения оксигенатов. Газовая смесь, выходящая со стадии синтеза оксигенатов, помимо диметилового эфира содержит оксиды углерода, водород, метан, метанол и воду.

Существуют катализаторы получения низших олефинов из диметилового эфира, на которых превращение оксигенатов протекает с высокой активностью и селективностью по целевым продуктам, в том числе Mg/HZSM-5 и La-Zr/HZSM-5 [7–9]. На сегодня показатели катализаторов синтеза низших олефинов из диметилового эфира определены преимущественно в среде инертного газа (азота, гелия) при концентрации диметилового эфира не более 30 об%. Известно, что активность и селективность катализаторов зависят от наличия примесей в исходной смеси [10, 11].

В аспекте повышения степени использования углерода сырья и снижения углеродного следа процесса практический интерес представляет исследование не только влияния основных компонентов синтез-газа (CO , CO_2 , H_2) на характеристики процесса, но и возможности вовлечения их в конверсию диметилового эфира в низшие олефины. Как показано в работах [10, 12], введение в реакционную зону CO_2 не ухудшает каталитических свойств катализатора, в то время как добавление синтез-газа приводит к повышению доли низших алканов C_{2+} в продуктах реакции. Следовательно, в отличие от CO_2 синтез-газ можно рассматривать как источник углерода для дополнительного образования углеводородов.

Цель работы — исследование характеристик процесса получения низших олефинов из диметилового эфира в атмосфере синтез-газа в присутствии катализаторов Mg/HZSM-5 и La-Zr/HZSM-5 и рассмотрение возможности вовлечения синтез-газа в образование целевых продуктов.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовали цеолитные каталитические системы со связующим и без него, модифицированные Mg, La и Zr. Катализаторы готовили на основе высокомолекулярного цеолита типа ZSM-5 (структура MFI) марки ЦВМ (ПАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза») с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 32,6, в аммонийной форме. Водородную форму (HZSM-5) получали прокаливанием порошка цеолита при 500°C в течение 4 ч на воздухе.

Модифицирование цеолита магнием, лантаном и цирконием осуществляли методом безостаточ-

ной пропитки соответственно водными растворами $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., ООО «АО РЕАХИМ»), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., Alfa Aesar), $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., АО «ЛенРеактив») при комнатной температуре с последующей сушкой и прокаливанием при 500°C в течение 4 ч. Содержание модифицирующих элементов в полученных образцах определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием спектрометра Thermo ARL Perform'x Sequential XFR (Thermo Fisher Scientific). В качестве источника излучения (рабочее напряжение 30–60 кВ) применяли рентгеновскую трубку с родиевым анодом. Перед проведением анализа образцы прессовали в форму таблеток. Концентрации модифицирующих элементов в готовых катализаторах составляли (мас%): Mg — 1, La — 0.1, Zr — 0.4.

Катализаторы со связующим получали путем смешения цеолита HZSM-5 с суспензией оксида алюминия (23 мас% сухого Al_2O_3 , ЗАО «Промышленные катализаторы») и последующего формования гранул — экструдатов (содержание Al_2O_3 в готовом катализаторе 33–34 мас%). Далее экструдаты сушили на воздухе, затем в сушильном шкафу и прокаливали при 500°C в течение 4 ч.

Распределение кислотных центров изучали с использованием метода инфракрасной спектроскопии диффузного отражения в режиме *in situ*. Спектры регистрировали при температуре 25–450 $^\circ\text{C}$ в инертной атмосфере (Ar) в высокотемпературной ячейке PIKE Diffus IR, сопряженной с ИК-Фурье-спектрометром VERTEX-70 (Bruker). Спектр записывали в непрерывном режиме в течение 5 мин, 194 сканирования/спектр с разрешением 2 см^{-1} в диапазоне 4000–600 см^{-1} . Обработку ИК-спектров проводили в программном пакете OPUS-7. Расчет состава брэнстедовских кислотных центров разной силы проводили на основе спектров, зарегистрированных при температуре 320 $^\circ\text{C}$, приведенных к одинаковым базовым линиям и нормированных по полосе 1870 см^{-1} , являющейся полосой внутреннего стандарта.

Экспериментальные исследования по превращению диметилового эфира и синтез-газа в низшие олефины осуществляли на микропилотной проточной установке. Реакцию проводили в реакторе с неподвижным слоем катализатора массой 3.0 г (для цеолитных образцов Mg-HZSM-5, La-Zr/HZSM-5) и 4.5 г (для цеолитных образцов со связующим Mg-HZSM-5/ Al_2O_3 , La-Zr/HZSM-5/ Al_2O_3), смешанного с кварцем (размер фракции 3–4 мм, ООО «Лабтех») в объемном соотношении 1:2 и загруженного в изотермическую зону реактора, при $T = 320^\circ\text{C}$, давлении 0.1 МПа, массовой скорости подачи сырья 1.4 $\text{гДМЭ} \cdot \text{г}_{\text{цеолита}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

В качестве сырья использовали диметиловый эфир (массовая доля — 99.99%, АО «Щекиноазот») в смеси с азотом или синтез-газом (соотношение $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ об.). Синтез-газ такого состава, как известно, является наиболее оптимальным для получения диметилового эфира [5]. Концентрация диметилового эфира в этой смеси составляла 10 об%. Для приготовления смесей использовали следующие газы: азот (99.9 об%) и водород (99.99 об%) (оба — АО «Московский газоперерабатывающий завод») и монооксид углерода (99.0 об%, ООО «Завод промышленных газов»).

Регулирование расхода диметилового эфира и азота, а также модельной смеси, состоящей из диметилового эфира и синтез-газа, подаваемых на установку, осуществляли с помощью регулятора расхода газа Bronkhorst F-232M-RAD-33-V (Bronkhorst-High-Tech B.V.). Температуру в реакторе контролировали при помощи автоматизированных измерителей-регуляторов температуры ОВЕН ТРМ-210. Расход газообразных продуктов определяли с помощью газовых часов Shinagawa DC-1C-M. После завершения эксперимента производили слив жидких продуктов в приемники, после чего регистрировали массу и объем жидкой фазы и направляли на хроматографический анализ.

Смеси продуктов анализировали на хроматографических колонках следующих типов:

- на колонке капиллярного типа Poraplot Q (состав фазы — сополимер стирола и дивинилбензола, длина колонки 25 м, диаметр колонки 0.53 мм, толщина слоя неподвижной фазы 10 мкм, Agilent Technologies) проводили анализ образцов органических газов в режиме программированного подъема температуры от 50 до 280°C, газ-носитель — аргон (расход 50 мл·мин⁻¹), идентификацию компонентов осуществляли с применением пламенно-ионизационного детектора;

- на колонке насадочного типа с фазой активированного угля марки СКТ-4 (длина колонки 1 м, размер частиц неподвижной фазы 0.2–0.5 мм, ООО «НПФ «Мета-Хром») проводили анализ образцов неорганических газов в режиме программированного подъема температуры от 50 до 280°C, газ-носитель — аргон (расход 50 мл·мин⁻¹), идентификацию компонентов осуществляли на катарометре (детектор по теплопроводности).

Обработку хроматографических пиков проводили с помощью компьютерной программы NetChromWin.

Показатели реакции определяли на основе материального баланса.

Конверсию диметилового эфира и СО (X) рассчитывали по формуле

$$X, \% = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где m_0 и m — масса диметилового эфира или СО на входе и выходе из реактора соответственно (г).

Селективность образования продуктов (S) рассчитывали по формуле

$$S, \text{ мас}\% = \frac{m_1}{m_{\text{сум}}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где m_1 , $m_{\text{сум}}$ — масса продукта и масса всех образовавшихся продуктов соответственно (г).

Обсуждение результатов

Магнийсодержащий цеолитный катализатор гораздо более эффективен в инертной среде, чем La-Zr/HZSM-5/Al₂O₃: конверсия диметилового эфира выше на 20%, а селективность по низшим олефинам — на 5 мас% больше (табл. 1). Кроме того, на Mg/HZSM-5/Al₂O₃ образуется меньшее количество метанола. При замене азота на синтез-газ конверсия диметилового эфира в случае Mg/HZSM-5/Al₂O₃ на 2.8% повышается, в случае La-Zr/HZSM-5/Al₂O₃ снижается на ~8%, для обоих образцов наблюдается снижение селективности по C₂–C₄ олефинам преимущественно за счет увеличения количества образующихся алканов и метана. Содержание метанола при этом не изменяется.

Каталитические системы со связующим используют в промышленности, поскольку они характеризуются высокой прочностью гранул. Для проведения лабораторных исследований этот показатель не является ключевым вследствие малой загрузки катализатора в реактор, при этом существенно сокращается время приготовления образцов. В связи с этим для дальнейших исследований использовали катализаторы Mg/HZSM-5 и La-Zr/HZSM-5 без связующего.

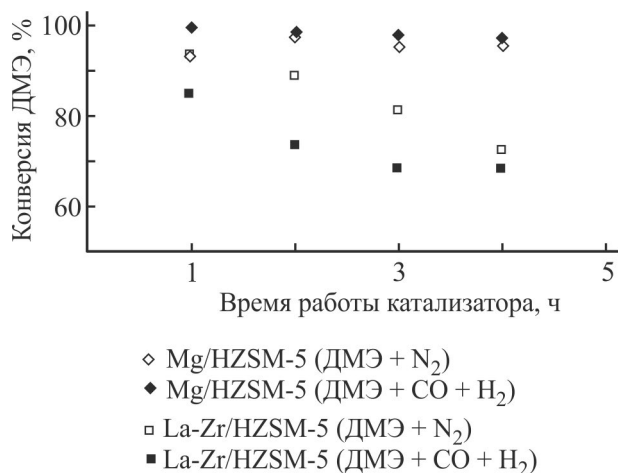
Исключение связующего из состава Mg/HZSM-5/Al₂O₃ и La-Zr/HZSM-5/Al₂O₃ не оказывает заметного влияния на каталитические свойства образцов (конверсия диметилового эфира и селективность по целевым продуктам) как в среде азота, так и в среде синтез-газа (табл. 1). Конверсия La-Zr/HZSM-5 по сравнению с магниевым катализатором в атмосфере инертного газа ниже на 22%, в среде синтез-газа — на 16%.

Более высокое содержание низших олефинов на Mg-HZSM по сравнению с La-Zr/HZSM-5 можно объяснить большей долей кислотных центров сред-

ней силы (табл. 2), ведущих реакции метилирования. В случае La-Zr/HZSM-5 содержание метанола выше, чем на Mg/HZSM, что также согласуется с меньшей концентрацией бренстедовских кислотных центров средней силы.

Активность и стабильность катализатора Mg/HZSM-5 практически одинакова как в среде азота, так и в среде синтез-газа (рис. 1). В случае же La-Zr/HZSM-5 наблюдается небольшое снижение активности в среде синтез-газа, однако при этом замена реакционной среды приводит к стабилизации работы катализатора.

Таким образом, синтез-газ не оказывает заметного отрицательного влияния на конверсию диметилового эфира и селективность по целевым продуктам, поэтому для получения олефинов можно использовать газ, выходящий из реактора синтеза оксигенатов, без дополнительной стадии выделения диметилового эфира.



Влияние состава исходной смеси на каталитические свойства катализаторов Mg/HZSM-5, La-Zr/HZSM-5 в конверсии диметилового эфира (ДМЭ) в низшие олефины.

Таблица 1

Влияние состава исходной смеси на каталитические свойства цеолитных катализаторов в конверсии диметилового эфира в низшие олефины

Катализатор	Сырье	Конверсия, %	Селективность по продуктам, мас%						
			CH ₄	C ₂ =	C ₃ =	C ₄ =	ΣC ₂ –C ₄ =	ΣC ₂ +	метиловый спирт
Mg/HZSM-5/Al ₂ O ₃	Диметиловый эфир + N ₂	94.0	0.5	22.5	16.4	13.6	52.5	34.4	12,6
	Диметиловый эфир + CO + H ₂	96.3	1.3	19.0	13.7	15.9	48.6	37.3	11.8
La-Zr/HZSM-5/Al ₂ O ₃	Диметиловый эфир + N ₂	73.8	0.8	20.3	16,1	11,3	47.7	29.4	22.1
	Диметиловый эфир + CO + H ₂	65.3	1.9	16.2	13.6	12.4	42.2	32.9	23.0
Mg/HZSM-5	Диметиловый эфир + N ₂	95.8	0.6	24.5	15,5	12.5	52.5	33,2	13.7
	Диметиловый эфир + CO + H ₂	97.5	1.0	19.2	10.9	16.3	46.4	40.5	12.1
La-Zr/HZSM-5	Диметиловый эфир + N ₂	72.0	0.7	18,0	15,6	12,0	45.6	33.1	20.5
	Диметиловый эфир + CO + H ₂	68.3	1.6	15.4	13.4	12.5	41.3	35.4	21.7

Примечание. Условия: $T = 320^{\circ}\text{C}$, $P = 0.1$ МПа, $W_{\text{ДМЭ}} = 1.4 \text{ г}_{\text{ДМЭ}} \cdot \text{г}_{\text{цеолита}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, $V_{\text{смеси}} = 20.5 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$. Сырье: 10% ДМЭ + 90% N₂ и 10% ДМЭ + CO + H₂ (1:1). Данные приведены через 4 ч от начала реакции.

Таблица 2

Состав бренстедовских кислотных центров на поверхности цеолитных катализаторов при температуре 320°C

Катализатор	Содержание бренстедовских кислотных центров, %			
	слабые (3730 см ⁻¹)	средние (3677–3642 см ⁻¹)	сильные (3593 см ⁻¹)	H ₃ O ⁺ (3260 см ⁻¹)
Mg/HZSM-5	36	22	35	7
La-Zr/HZSM-5	32	13	49	6

Таблица 3

Конверсия синтез-газа в низшие олефины на цеолитных катализаторах, модифицированных Mg и (La + Zr)

Катализатор	Конверсия CO, %	Селективность по продуктам, мас%					
		CH ₄	C ₂ =	C ₃ =	ΣC ₄ =	ΣC ₂ –C ₄ =	ΣC ₂₊
Mg/HZSM-5	1.2	60.5	15.2	9.7	4.3	29.1	10.6
La-Zr/HZSM-5	8.6	43.4	11.5	7.5	3.6	22.7	39.7

Примечание. Условия: $T = 320^\circ\text{C}$, $P = 0.1$ МПа, $V_{\text{смеси}} = 20.5$ л·ч⁻¹. Сырьё: CO + H₂ (1:1). Данные приведены через 4 ч от начала реакции.

Для понимания роли синтез-газа в исследуемой реакции было изучено превращение смеси (CO + H₂) в условиях синтеза олефинов из диметилового эфира на модифицированных цеолитных катализаторах. В литературе описаны лишь случаи одностадийного получения олефинов из синтез-газа в присутствии бифункциональных оксидно-цеолитных катализаторов [13, 14].

В случае Mg/HZSM-5 конверсия CO низкая и составляет 1.2%. В продуктах преимущественно образуется метан ($S = 60.5$ мас%), селективность по низшим олефинам составляет 29.1, по алканам — 10.6 мас%. На La-Zr/HZSM-5 наблюдаем увеличение конверсии CO (до 8.6%) по сравнению с магнийсодержащим катализатором, при этом существенно возрастает селективность по алканам C₂₊ (до 39.7 мас%) и снижается по низшим олефинам (22.7 мас%) (табл. 3). Рост конверсии CO на лантан-циркониевом катализаторе, вероятно, связан с тем, что Zr, обладающий высокой кислотностью, промотирует реакцию гидрирования CO до оксигенатов [15], а La повышает дисперсность частиц диоксида циркония и способствует образованию большего количества кислородных вакансий [16]. Таким образом, полученные данные подтверждают способность исследуемых катализаторов активировать реакцию образования низших олефинов из синтез-газа, при этом катализатор La-Zr/HZSM-5 является более эффективным в исследуемом превращении. Однако в присутствии диметилового эфира не наблюдается ожидаемого прироста C₂₊ (по сумме олефинов и алканов) за счет вовлечения CO (табл. 1). По всей видимости, это связано с конкурентной адсорбцией молекул диметилового эфира и CO на активных центрах лантан-циркониевого катализатора.

Выводы

Наиболее стабильным к замене азота на синтез-газ при получении низших олефинов из диметилового эфира является катализатор Mg-HZSM-5, который можно использовать для конверсии газа, выходящего

из реактора синтеза оксигенатов, без дополнительной стадии выделения диметилового эфира.

Исследуемые цеолитные катализаторы Mg-HZSM-5 и La-Zr/HZSM-5 способны активировать реакцию образования низших олефинов из синтез-газа. Более эффективным является катализатор La-Zr/HZSM-5 (конверсия CO 8.6%, суммарная селективность по углеводородам C₂₊ 62.4 мас%), что обуславливает перспективы его применения в одностадийном синтезе низших олефинов из CO и H₂.

Благодарности

Работа выполнена в Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Е. Е. Колесникова разработала методику и провела эксперименты по конверсии диметилового эфира и синтез-газа в низшие олефины, выполнила анализы сырья и полученных продуктов реакций; Т. К. Обухова разработала методику получения La-Zr/HZSM-5 и синтезировала образцы катализаторов, использованных в данной работе; О. В. Яшина участвовала в обсуждении результатов исследования; Н. В. Колесниченко обосновала возможность вовлечения син-

тез-газа в образование целевых продуктов в рамках разработанной ранее методологии осуществления синтеза низших олефинов из диметилового эфира в инертной газовой среде.

Информация об авторах

Колесникова Екатерина Евгеньевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8762-8025>

Обухова Татьяна Константиновна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6155-5507>

Яшина Ольга Владимировна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1521-3901>

Колесниченко Наталья Васильевна, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2534-2624>

Список литературы

- [1] Olsbye U., Svelle S., Bjørgen M., Beato P., Janssens T. V. W., Joensen F., Bordiga S., Lillerud K. P. Conversion of methanol to hydrocarbons: How zeolite cavity and pore size controls product selectivity // *Chem. Int. Ed. Engl.* 2012. V. 51. P. 5810–5831. <https://doi.org/10.1002/anie.201103657>
- [2] Kumar P., Thybaut J. W., Marin G. B., Svelle S., Olsbye U. Single-event microkinetics for methanol to olefins on H-ZSM-5 // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. P. 1491–1507. <https://doi.org/10.1021/ie301542c>
- [3] Takahashi A., Xia W., Wu Q., Furukawa T., Nakamura I., Shimada H., Fujitani T. Difference between the mechanisms of propylene production from methanol and ethanol over ZSM-5 catalysts // *Appl. Catal. A: General.* 2013. V. 467. N 2. P. 380–385. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.07.064>
- [4] Valecillos J., Hegoi M., Aguayo A. T., Bilbao J., Castaño P. Kinetic and deactivation differences among methanol, dimethyl ether and chloromethane as stock for hydrocarbons // *ChemCatChem.* 2019. V. 11. P. 5444–5456. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901204>
- [5] Пат. РФ 2528409C1 (опубл. 2014). Способ получения диметилового эфира методом одностадийного синтеза и его выделения.
- [6] Pat. WO2013113754 (publ. 2013). Method for the conversion of synthesis gas into olefins.
- [7] Magomedova M., Galanova E., Davidov I., Afokin M., Maximov A. Dimethyl ether to olefins over modified ZSM-5 based catalysts stabilized by hydrothermal treatment // *Catalysts.* 2019. V. 9. P. 485–503. <https://doi.org/10.3390/catal9050485>
- [8] Cordero-Lanzac T., Rodríguez-Cano M. A., Palomo J., Valero-Romero M. J., Aguayo A. T., Bilbao J., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. Binderless ZrO₂/HZSM-5 fibrillar composites by electrospinning as catalysts for the dimethyl ether-to-olefins process // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2022. V. 342. ID 112102. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112102>
- [9] Bakare I. A., Muraza O., Sanhoob M. A., Miyake K., Hirota Y., Yamani Z. H., Nishiyama N. Dimethyl ether-to-olefins over aluminum rich ZSM-5: The role of Ca and La as modifiers // *Fuel.* 2018. V. 211. P. 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.117>
- [10] Man J., Zhang Q., Xie H. Effect of reaction atmosphere on dimethyl ether conversion to propylene process over Ca/ZSM-5 // *J. Fuel Chem. Technol.* 2011. V. 39. N 1. P. 42–46. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(11\)60008-X](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(11)60008-X)
- [11] Omojola T., Lukyanov D. B., Cherkasov N., Zhlobenko V. L., Veen A. C. The influence of precursors on the induction period and transition regime of dimethyl ether conversion to hydrocarbons over ZSM-5 catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. N 36. P. 16479–16488. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03344>
- [12] Sardersai A., Sunggyu L. Alternativa source of propylene // *Energy Sources.* 2005. V. 27. N 6. P. 489–500. <https://doi.org/10.1080/009083190518970>
- [13] Tuo J., Li Sh., Xu H., Guan Ye., Wu P. Research progress of structure design and acidity tuning of zeolites for the catalytic conversion of syngas // *J. Fuel Chem. Technol.* 2023. V. 51. N 1. P. 1–18. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(22\)60035-5](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(22)60035-5)
- [14] Ren L., Zhang J., Wang B., Xu H., Jiang J., Guan Y., Wu P. Syngas to light olefins over ZnAlO_x and high-silica CHA prepared by boron-assisted hydrothermal synthesis // *Fuel.* 2022. V. 307. ID 121916. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121916>
- [15] Dolsiririttigul N., Numpilai Th., Kui Cheng Ch., Pham L. K. H., Witoon Th. Role of ZrO₂ in enhancing FeCoK catalysts for syngas conversion to light olefins // *Mol. Catal.* 2024. V. 555. ID 113901. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2024.113901>
- [16] Zhu X., Shang Yu., Chen J., Wei H., Xu D., Lin X., Wang Y. Insight into the role of lanthanum-modified Cu-Co based catalyst for higher alcohol synthesis from syngas // *Fuel Process. Technol.* 2022. V. 235. ID 107378. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107378>

ИСТИРАНИЕ И БИОСТОЙКОСТЬ ПОЛИУРЕТАНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИФТОРИРОВАННЫМИ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНАМИ

© С. В. Кудашев, И. А. Полицимако, И. В. Владимцева, М. А. Ваниев, Д. А. Нилидин,
В. Н. Арисова, А. И. Богданов, В. О. Харламов, В. В. Климов, В. Ф. Желтобрюхов

Волгоградский государственный технический университет,
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, д. 28
E-mail: kudashev-sv@yandex.ru

Поступила в Редакцию 7 октября 2024 г.
После доработки 14 ноября 2024 г.
Принята к публикации 14 ноября 2024 г.

Изучено модифицирующее влияние на структуру и свойства полиуретановых эластомеров полифторированных полиаминов, синтезируемых N-алкилированием полиэтиленполиаминов 1Н, 1Н, 9Н-тригидроперфторнонан-1-олом. Методами рентгеноструктурного анализа, ИК-Фурье-спектроскопии и золь-гель анализа исследована структура модифицированного полиуретана. Показано, что введение модификатора на стадии миграционной полимеризации изоцианата и полиола благоприятно сказывается на упрочнении получаемого фторполимера, снижении его истираемости и возрастании биостойкости.

Ключевые слова: полиуретан; модификация; фторполимеры; полиэтиленполиамины; полифторированные спирты; истираемость; биостойкость; структура; покрытия

DOI: 10.31857/S0044461824060021; EDN: XZHDWI

Эластичные полиуретаны используются в качестве монолитных спортивных, кровельных и гидроизоляционных покрытий. Воздействие УФ-излучения, агрессивных сред, изменяющихся температур воздуха, истирание и биообрастание обуславливают протекание процессов деструкции макромолекул рассматриваемого гетероцепного полимера [1]. В качестве добавок в полиуретановые материалы применяются неорганические наполнители (аллотропные формы углерода, слоистые алюмосиликаты, дисульфид молибдена, нитрид бора), а также элементоорганические соединения, включая их иммобилизованные формы на монтмориллоните и графите (см., например, [2]). Повышение износо- и биостойкости материалов, как правило, достигается при значительной концентрации (более 10 мас%) добавок, что может

сопровождаться ухудшением упругопрочностных свойств.

Для модификации полиуретанов в качестве добавок могут использоваться поли- и перфторированные соединения, введение которых осуществляется на стадиях получения полимера, его переработки или поверхностной обработкой готовых покрытий, что способствует гидрофобизации поверхности эластомера [3, 4]. Для исключения возможной диффузии индифферентных добавок (фторалканы, фторированные эфиры) из полимера в процессе эксплуатации покрытий применяют фторсодержащие реакционно-способные соединения (например, изоцианаты, спирты и тиолы, карбоновые кислоты, амины, пероксиды, полифункциональные соединения), что позволяет проводить химическую модификацию и вводить в

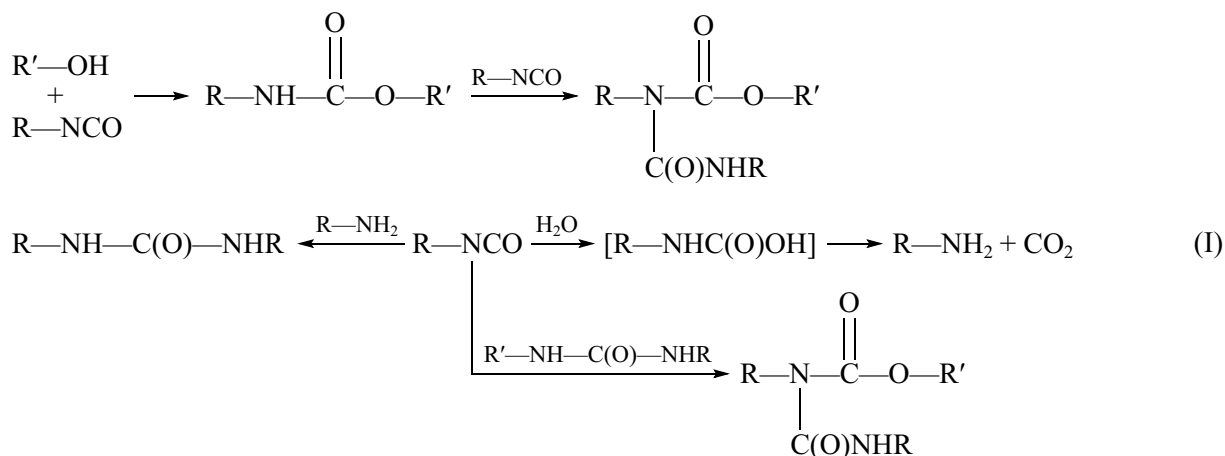
состав макромолекул полимера фторированные фрагменты (см., например, [5]).

Сочетание в структуре модифицирующих добавок групп, способных к химическим превращениям в процессе структурообразования полиуретана, а также к протонодонорным и протоноакцепторным взаимодействиям в макромолекулярной системе, может оказать влияние на структуру пространственной сетки полимерных материалов. В связи с этим представляет интерес изучение влияния на свойства эластичных полиуретанов многофункциональных модификаторов на основе полиаминов, содержащих аминогруппы различной степени замещенности и полифторированные фрагменты.

Цель работы — выявление особенностей структуры и свойств полиуретана, модифицированного продуктом N-полифторалкилирования полиэтиленполиаминов 1Н,1Н,9Н-тригидроперфторнонан-1-олом.

Экспериментальная часть

Полимерные композиции получали при помощи лабораторного смесителя по схеме (I) путем сме-



Каталитическое N-полифторалкилирование по схеме (II) полиэтиленполиаминов марки ПЭПА (смесь ациклических аминов от этилендиамина до гексаэтиленгептамина и аминов, содержащих пиперазиновый цикл, ООО НПК «Астат») 1Н,1Н,9Н-тригидроперфторнонан-1-олом Н(СF₂СF₂)₄СН₂ОН (содержание основного вещества 90 мас%, АО «ГалоПолимер») проводили в присутствии каталитических количеств монтмориллонита (содержание основного вещества 99 мас%, ТОО «В-Clay») в запаянной стеклянной ампуле при 80°С в течение 2 ч при частоте ультразвука 40 кГц с последующим нагревом до 120°С в течение 6 ч. Продукт алкилирования представлял собой желтое маслообразное

вещество (скорость перемешивания 250 об·мин⁻¹) в течение 10 мин 100 мас. ч. олигоэфирполиола [Лапрол 5003-2-Б10 (гидроксильное число 35 мг КОН/г, массовая доля воды не более 0.05%, Jiahua Chemical Co., LTD)], 1 мас. ч. агента разветвления цепи [глицерин (ч.д.а., АО «ЭКОС-1»)], 1.5 мас. ч. пластификатора [диоктиладипинат (DOA, содержание основного вещества 99.7 мас%, ООО «ВитаХим СПб»)], 1.5 мас. ч. поверхностно-активного вещества [оксизетилированный моноалкилфенол (Неонол АФ 9-12, массовая доля воды ≤0.5%, ООО НПК «ПРОМХИМПЛАСТ»)], 0.1 мас. ч. катализатора уретанообразования (2.5%-ный раствор ди-н-бутилдилаурата олова в уайт-спирите, ООО «ПТК «Нефтепромкомплект») и 1 мас. ч. полифторированного полиамиона. Далее в реакционную массу добавляли 20 мас. ч. изоцианата (Desmodur Т80, содержание 2,4-изомера 80.5%, Wanhua) и вновь перемешивали в течение 7 мин. Полученную смесь заливали в формы и выдерживали при комнатной температуре (метод холодного отверждения) до выхода твердости по Шору А эластомера на плато. Отношение [NCO]/[OH] в рецептуре композиции составляло 1.50.

вещество (массовая доля первичных и вторичных аминогрупп составляла соответственно 1 и 29%), включающее фракции, отгоняемые при остаточном давлении 1.3 кПа в температурных интервалах: 200–220°С — 14 мас%, 220–240°С — 26 мас%, 240–260°С и выше — 60 мас%.

Определение сопротивления истиранию при скольжении по возобновляемой поверхности проводили в соответствии с ГОСТ 23509–79 (метод А).^{*} Нормальная сила, прижимающая образец к бара-

^{*} ГОСТ 23509–79. Резина. Метод определения сопротивления истиранию при скольжении по возобновляемой поверхности.

бану, составляла 10 Н. Плотность резин определяли по ГОСТ 267–73* (исходный полиуретан $\rho = 1.010 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, модифицированный полиуретан $\rho = 1.018 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, контрольная резина $\rho = 1.151 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$). Физико-механические свойства полимерных материалов испытывали на разрывной машине Zwick/Roell 5.0 kN по ГОСТ 21751–76** и ГОСТ 270–75***. Твердость по Шору А определяли в соответствии с ГОСТ 263–75****. Обработка полученных результатов методами математической статистики проводилась с помощью программы IBM SPSS Statistics 21.

Для микробиологических испытаний использовали полимерные образцы в форме дисков, обработанные абсолютным этанолом (х.ч., Merck) и стерильным физиологическим раствором (0.89% NaCl, АО «ПФК Обновление»). В качестве микробиологических моделей применяли бактерии сенной палочки *Bacillus subtilis* (ATCC 6633, Oxoid) и кишечной палочки *Escherichia coli* (ATCC 8739, ООО «Левел»), а также микроскопические плесневые грибы рода *Fusarium* (ATCC 20334, ООО «Левел») и *Aspergillus* (ATCC 16404, ООО «Левел»), которые засеивали в 5 мл мясо-пептонного бульона (МПБ, ООО «Левел»). В питательные среды с микроорганизмами вносили исследуемые диски, посеивали и инкубировали при 37°C в течение 24 ч. Оптическую плотность регистрировали на фотоэлектроколориметре КФК-2-УХЛ-4.2 (ООО «Лизантан») при длине волны 750 нм. Величины биоцидной активности рассчитывали как среднее из трех параллельных измерений.

Топологические параметры пространственной сетки равновесно-набухших в толуоле (ч.д.а, АО «ЛенРеактив») полиуретановых эластомеров изучали золь-гель анализом [6]. Дифрактограммы пленочных образцов толщиной порядка 3 мкм регистрировали в геометриях Брэгга–Брентано и Дебая–Шеррера на автоматизированных дифрактометрах ДРОН-3 (НПП «Буревестник») и Bruker D8 Advance (Bruker): излучение CuK_α , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, ошибка в измерении углов дифракции не превышала 0.01° . ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения пленочных образцов регистрировали на

Фурье-спектрометре ФТ-801 (Simex AE). Обработку спектров и разделение контуров проводили с использованием программы LabSolutions.

Изображения поверхности полимеров получали методом электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе Versa 3D (FEI) в режиме низкого вакуума, оснащенный турбомолекулярной помпой EDWARDS-nEXT и системой энергодисперсионного анализа (EDS) Oxford с детектором UltimMax 65.

Обсуждение результатов

Густота пространственной сетки и характер ее дефектности, природа межмолекулярных связей между полимерными цепями, соотношение между химическими и физическими узлами в сетке полиуретана способны оказывать [1, 2] существенное влияние на его свойства. Анализ топологической структуры сетки синтезированного в настоящей работе гетероцепного полимера свидетельствует о возрастании ее густоты при введении фторсодержащего модификатора, что обусловлено химическим взаимодействием по схеме (III) первичных и вторичных аминогрупп полифторированного полиамиона с изоцианатными группами толуилендиизоцианата в процессе структурообразования полиуретанмочевинного эластомера. Указанные изменения в структуре модифицированного образца оказывают влияние на его физико-механические свойства (табл. 1).

Рентгеноструктурный анализ в геометриях «на отражение» (дает информацию о структурных элементах, ориентированных перпендикулярно плоскости образца) и «на просвет» позволил оценить влияние полиамиона на особенности формирования аморфной фазы фторсодержащего полиуретана. Дифрактограммы исходного и модифицированного полиуретанов в указанных условиях съемки схожи и представлены широким аморфным гало вблизи углов рассеяния $2\theta = 17^\circ\text{--}19^\circ$ и гало малой интенсивности $2\theta = 43.9^\circ$ (с введением полифторированного полиамиона практически не регистрируется в геометрии «на отражение»).

Геометрия «на просвет», при которой дифракционный вектор параллелен оси образца, более чувствительна к изменениям в структуре аморфной фазы. На дифрактограмме фторсодержащего полиуретана наблюдается увеличение интенсивности, асимметрии первого аморфного гало и уменьшение радиальной полуширины (на $\Delta 2\theta \approx 0.3^\circ$). Пиковое положение второго гало претерпевает смещение в область меньших углов дифракции $2\theta = 43.5^\circ$.

* ГОСТ 267–73. Резина. Методы определения плотности.

** ГОСТ 21751–76. Герметики. Метод определения условной прочности относительного удлинения при разрыве и относительной остаточной деформации после разрыва.

*** ГОСТ 270–75. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении.

**** ГОСТ 263–75. Резина. Метод определения твердости по Шору А.

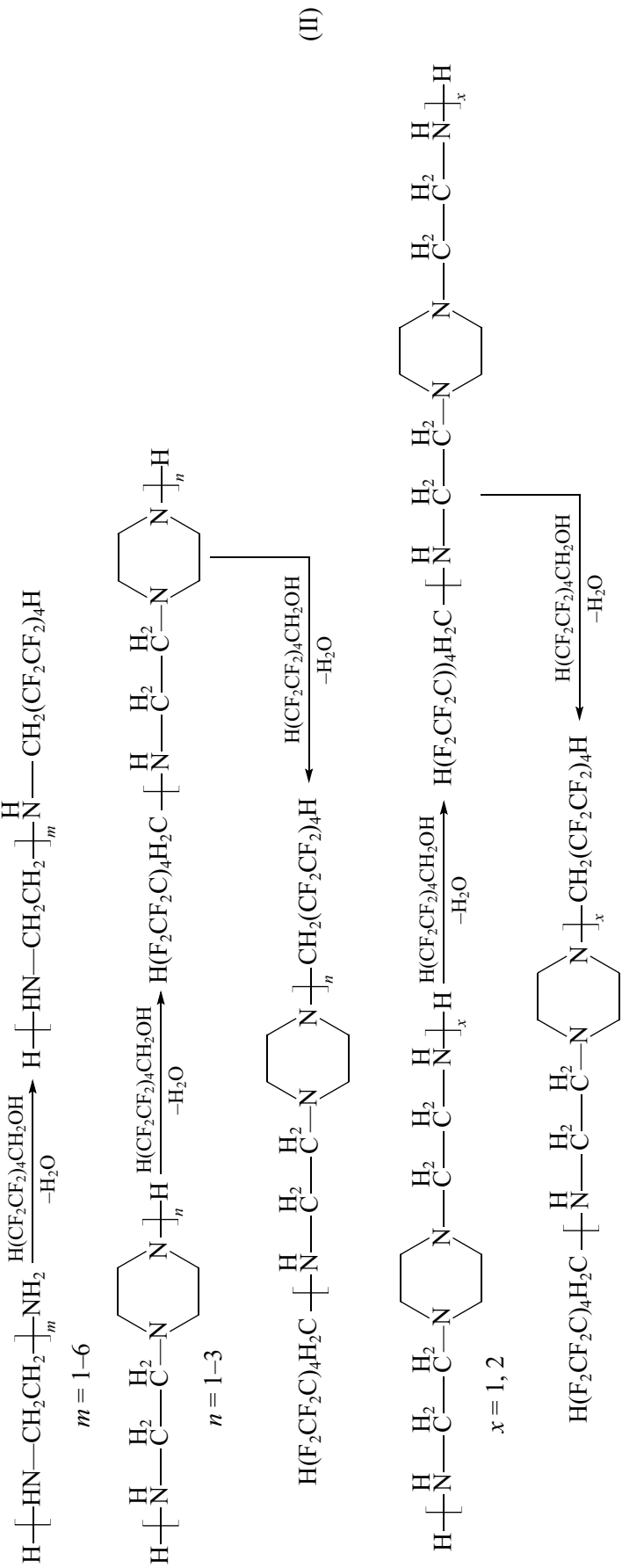
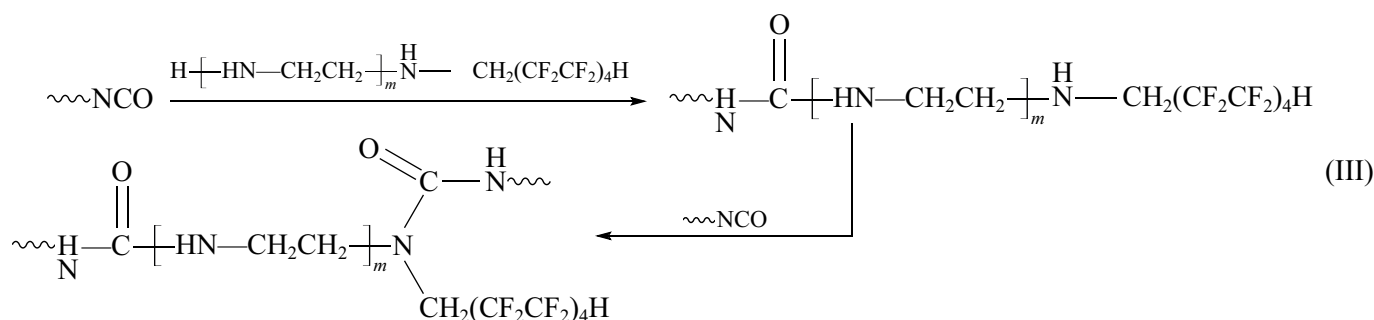


Таблица 1
Структурно-морфологические характеристики и свойства полиуретановых эластомеров

Образец	Параметры пространственной сетки			Данные рентгеновской дифракции («на отражение»)		Физико-механические свойства				Истирание и биостойкость		
	равновесная степень набухания, %	коэффициент сшивания	плотность химических связей · 10 ⁴ , моль · см ⁻³	центр тяжести аморфного гало 2θ, град	интервал углов аморфного гало 2θ, град	твёрдость по Шору А, усл. ед.	прочность при разрыве, МПа	относительное удлинение при разрыве, %	потери объема при истирании V, мм ³	индекс сопротивления истиранию U	биоцидная активность, % (инкубация 24 ч при 37°С), плесневые грибы	
											<i>Fusarium</i>	<i>Aspergillus</i>
Исходный полиуретановый эластомер	420	2.0	1.4	17.7	10.3–31.0	40	1.6	200	132	53	8	3
Модифицированный полиуретановый эластомер, содержащий полифторированные полиэтиленполиамиды	300	3.1	2.1	19.0	11.2–28.6	48	2.1	160	39	178	17	7



Совокупные данные рентгеноструктурного анализа указывают на реорганизацию аморфной фазы полиуретановых эластомеров (происходит изменение ближнего порядка в расположении макромолекулярных цепей) под влиянием вводимого модификатора, что выражается в закономерном сужении дифракционных линий, перераспределении их нормализованной интенсивности (рис. 1).

Изменение ближнего порядка в расположении цепей аморфной фазы модифицированного полиуретана обусловлено не только «встраиванием» полифторированного полиамина в макромолекулы полиуретана, происходящего в процессе миграционной полимеризации изоцианата и полиола, но и участием протонодонорных и протоноакцепторных центров N-алкилированных групп различной степени замещенности $\text{—HNCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{H}$ и $\text{=NCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{H}$ в нековалентных внутри- и межмолекулярных взаимодействиях, что приводит к изменению положения ряда полос поглощения в ИК-спектрах (табл. 2).

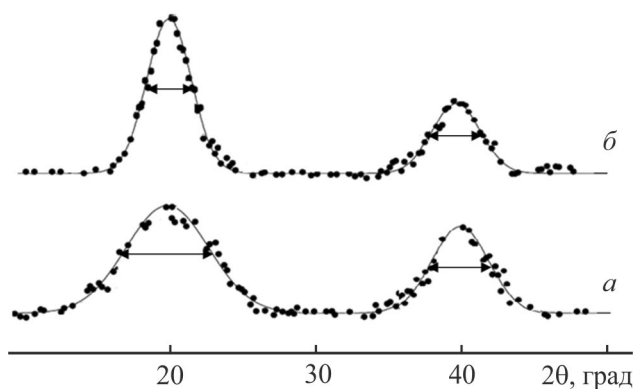


Рис. 1. Дифрактограммы, полученные при профильном анализе полиуретановых эластомеров в режиме «на пропускание»: *a* — исходный полиуретановый эластомер; *б* — модифицированный полиуретановый эластомер, содержащий полифторированные полиэтиленполиамины. Экспериментальные кривые (точки) и экстраполяция двумя гауссовыми функциями (сплошные линии).

Исчезновение полос поглощения групп NH, не возмущенных водородной связью, перераспределение интенсивности, формы полос и изменение положения колебаний амид I–V, а также валентных колебаний групп NH, связанных водородной связью, обусловлено многоцентровым механизмом полиассоциативных взаимодействий в макромолекулярной системе, что обеспечивает упрочнение водородных связей $\sim\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}\sim$ между соседними макромолекулами и повышает тем самым долю физических межмолекулярных связей с формированием более плотноупакованной пространственной сетки с меньшей дефектностью.

Совокупность изменений в структуре модифицированного полиуретана обуславливает снижение истираемости при скольжении по возобновляемой поверхности и изменение биоцидной активности. По данным микрорентгеноспектрального энергодисперсионного анализа, в поверхностных горизонтах глубиной до 1.5 мкм модифицированного полиуретанового эластомера содержится до 22% фтора (от 100% введенного в полимер).

При биотестировании модифицированного полиуретана рост микроскопических плесневых грибов рода *Fusarium* снизился на 14%, а концентрация биомассы бактерий *Bacillus subtilis* в присутствии модифицированного полиуретана уменьшилась на 7%. На рост *Escherichia coli* влияние применяемых модификаторов не выявлено. Сопоставительный анализ электронных микрофотографий поверхности полимерных образцов, подвергнутых воздействию микроорганизмов, указывает на стабилизирующее влияние полифторированного полиамина, что приводит к снижению доли эрозивных изменений (включая образование раковин и каверн) (рис. 2). Формирование плотноупакованных структур, а также обогащение поверхностных слоев модифицированного полиуретана стойкими к микробиологическому разрушению группами $\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—}$ способствует повышению биостойкости полученного фторсодержащего полимера.

Таблица 2
Данные ИК-Фурье-спектроскопии полиуретановых эластомеров

Образец	Полосы поглощения, см ⁻¹
Исходный полиуретановый эластомер	3796–3596 (ν N—H свободные); 3284 (ν N—H, связанные водородной связью); 3068 (амид II в резонансе Ферми с группой N—H); 3030–3008 (ν C _{ар} —H); 2926 (ν _{ас} C—H); 2855 (ν _с C—H); 1726 (амид I); 1599–1413 (ν C _{ар} —C _{ар} , амид II, δ CH ₂); 1272 (амид III); 1221 (ν C—O); 1120 (ν _{ас} C—O—C); 1099 (ν C—N); 1030 (ν _с C—O—C); 929 (амид IV); 790 и 740 (внеплоскостные δ C _{ар} —H); 784 (внеплоскостные δ C=O); 657 (амид V)
Модифицированный полиуретановый эластомер, содержащий полифторированные полиэтиленполиамины	3279 (ν N—H, связанные водородной связью); 3021 (амид II в резонансе Ферми с группой N—H); 3030–3008 (ν C _{ар} —H); 2926 (ν _{ас} C—H); 2857 (ν _с C—H); 1727 (амид I); 1599–1412 (ν C _{ар} —C _{ар} , амид II, δ CH ₂); 1273 (амид III); 1220 (ν C—O); 1114 (ν _{ас} C—O—C); 1100 (ν C—N); 1030 (ν _с C—O—C); 932 (амид IV); 818 и 743 (внеплоскостные δ C _{ар} —H); 784 (внеплоскостные δ C=O); 637 (амид V)

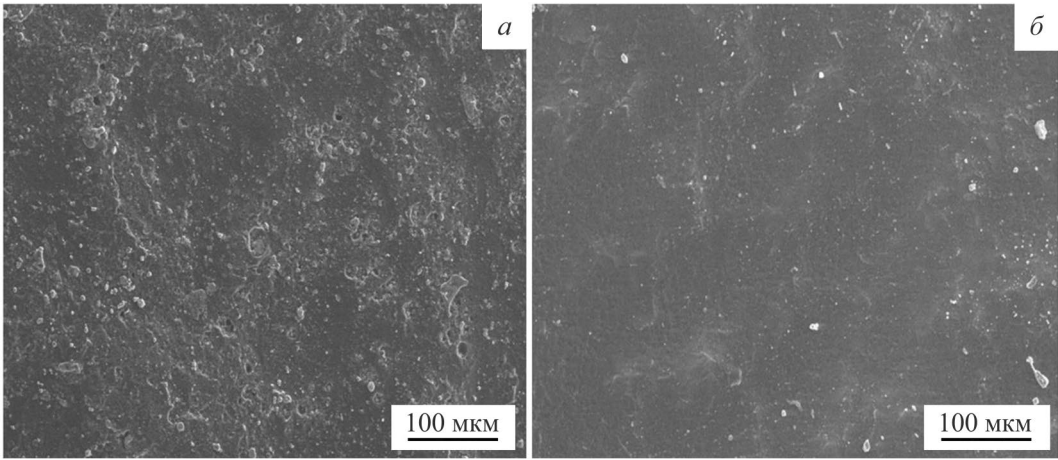


Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности полиуретановых эластомеров после проведения биотестирования: *а* — исходный полиуретановый эластомер; *б* — модифицированный полиуретановый эластомер, содержащий полифторированные полиэтиленполиамины.

Выводы

Введение полифторированных полиаминов, получаемых взаимодействием полиэтиленполиаминов и 1Н,1Н,9Н-тригидроперфторнонан-1-ола, в полиуретановые эластомеры на стадии их получения оказывает влияние на свойства полимерных материалов, приводя к упрочнению модифицированного полимера, обусловленному формированием более плотноупакованной пространственной сетки с меньшей дефектностью. Образование гидрофобного граничного смазочного слоя, обогащенного группами —CF₂—CF₂— в поверхностных горизонтах глубиной до 1.5 мкм, который наиболее восприимчив к механической деформации и микробиологическому разрушению, способствует снижению истираемости полимерных образцов по возобновляемой поверхности и повышению биостойкости.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUS-2023-0007 на основании Соглашения № 075-03-2024-126 от 17.01.2024 с изменениями).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

В. В. Климов — исследования методом ИК-спектроскопии; В. О. Харламов — исследование методами электронной микроскопии и микро-

рентгеноспектрального анализа; А. И. Богданов и В. Н. Арисова — рентгеноструктурный анализ; М. А. Ваниев и Д. А. Нилидин — определение истираемости полимеров по возобновляемой поверхности; И. В. Владимцева — исследование стойкости полимеров к их микробиологическому разрушению; В. Ф. Желтобрюхов и С. В. Кудашев — планирование эксперимента по модификации полиуретановых эластомеров полифторированными полиаминами; И. А. Полицимако — синтез продуктов N-полифторалкилирования полиэтиленполиаминов полифторированными спиртами, получение полиуретановых эластомеров.

Информация об авторах

Кудашев Сергей Владимирович, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3443-6550>
Полицимако Игорь Ангарович
ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-3355-4024>
Владимцева Ирина Владимировна, д.б.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5553-6641>
Ваниев Марат Абдурахманович, д.т.н., доц.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6511-5835>
Нилидин Дмитрий Андреевич
ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-6088-2132>
Арисова Вера Николаевна, к.т.н., доц.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6787-6689>
Богданов Артем Игоревич, к.т.н., доц.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3918-775X>
Харламов Валентин Олегович, к.т.н., доц.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5039-4592>
Климов Виктор Викторович, к.х.н., доц.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3468-7528>

Желтобрюхов Владимир Федорович, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7794-717X>

Список литературы

- [1] *Thomas S., Datta J., Haponiuk J.* Polyurethane polymers: Composites and nanocomposites. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2017. P. 18–23.
- [2] *Ebnesajjad S., Morgan R. A.* Fluoropolymer Additives. Elsevier, William Andrew, 2019. P. 57–66.
- [3] *Smirnova O., Glazkov A., Yarosh A., Sakharov A.* Fluorinated polyurethanes, synthesis and properties // *Molecules*. 2016. V. 21. N 7. P. 1–10.
<https://doi.org/10.3390/molecules21070904>
- [4] *Wu Z., Tang L., Dai J., Qu J.* Synthesis and properties of fluorinated non-isocyanate polyurethanes coatings with good hydrophobic and oleophobic properties // *J. Coat. Technol. Res.* 2019. V. 16. P.1233–1241.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11998-019-00195-5>
- [5] *Li N., Yang R., Tian Y., Lu P., Huang N., Li H., Chen X.* Synthesis of durable hydrophobic fluorinated polyurethanes with exceptional cavitation erosion resistance // *Tribol. Int.* 2023. V. 177. ID 107973.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.107973>
- [6] *Новаков И. А., Чалых А. Е., Нистратов А. В., Резникова О. А., Матвеев В. В., Бudyлин Н. Ю., Пыльнов Д. В.* Исследование структуры и процесса отверждения тиоуретановых эластомеров на основе олигомерных композиций // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А и Сер. Б.* 2012. Т. 54. № 4. С. 641–648. <https://www.elibrary.ru/nkflft>
[*Novakov I. A., Nistratov A. V., Reznikova O. A., Matveev V. V., Budylin N. Y., Pyl'nov D. V., Chalykh A. E.* Study of the structure and curing of thiourethane elastomers based on oligomer compositions // *Polym. Sci. Ser. B.* 2012. V. 54. N 3–4. P. 240–246.
<https://doi.org/10.1134/S1560090412040045>].

Журнал прикладной химии. 2024. Т. 97. Вып. 6

УДК 66.081.63:678.743.22:577.352.2:620.187

ХАРАКТЕРИСТИКИ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ФАЗОВО-ИНВЕРСИОННЫМ МЕТОДОМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛОСКОЛИСТОВЫХ МЕМБРАН

© И. Ш. А. Аль-Саммаррайи^{1,2}, А. Н. Горьковенко¹, А. А. Трофимов¹,
Т. М. Сабинова¹, Кусай Ф. Алсалхи²

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

² Технологический университет,
10066, Ирак, г. Багдад, ул. Алсина, д. 52
E-mail: eman.s.awad@yandex.com

Поступила в Редакцию 14 февраля 2024 г.

После доработки 7 ноября 2024 г.

Принята к публикации 22 ноября 2024 г.

Представлены результаты исследования плосколистовых ультрафильтрационных мембран, полученных инверсией фаз (отливкой на стеклянной подложке) с использованием растворов 13–16 мас% поливинилхлорида в N,N-диметилацетамиде. Показана зависимость структуры, морфологии и эксплуатационных свойств мембран от концентрации отливочных растворов поливинилхлорида. Установлено, что увеличение концентрации поливинилхлорида в отливочном (формовочном) растворе с 14 до 16 мас% приводит к уменьшению проницаемости мембран на 57.7% для дистиллированной воды и в среднем на 68.9% для проб сточной воды исследованных автомоек. Более стабильные результаты очистки проб сточных вод автомоек от основных загрязнителей получены при фильтровании через мембрану, полученную из раствора поливинилхлорида концентрацией 14%.

Ключевые слова: поливинилхлорид; отливка; формование; ультрафильтрационные мембраны; сточные воды; мембранная очистка; загрязнения автотранспортом; автомойки

DOI: 10.31857/S0044461824060033; EDN: CGLFVJ

Непрерывный рост количества автотранспорта приводит к ухудшению экологической обстановки, в том числе из-за увеличения отходов систем очистки автомобильных поверхностей (автомоек) — сброса неполно очищенных сточных вод автомоек в канализационную сеть или непосредственно в водоемы [1]. Сточные воды автомоек, по сути, это промышленные отходы, содержащие растворенные, эмульгированные и взвешенные загрязняющие вещества различной природы, смываемые с корпуса автомобилей, их шин, деталей двигателя и тормозной системы. К загрязняющим веществам сточных вод автомоек относятся масла и смазки (нефтепродукты), тяжелые металлы, твердые взвешенные вещества (грунт), компоненты синтетических моющих средств и др. В связи с этим решение вопросов повышения полноты очистки сточных вод автомоек способствует как снижению

нагрузки на водоочистные сооружения, так и уменьшению транзитного поступления загрязнителей в водоемы [2, 3].

В мировой практике процессы мембранной фильтрации находят все большее распространение для очистки сточных вод различного происхождения, включая сточные воды, образующиеся на автомойках. Мембранная очистка, как правило, используется в качестве заключительной стадии водоочистки, которой предшествуют стадии отстаивания и фильтрования сточных вод автомоек. Основной проблемой для использования мембранных способов в технологии очистки сточных вод является высокая стоимость мембран, являющихся основным расходным материалом на автомойке. В связи с этим выбор типа мембраны должен быть обоснованным и экономически целесообразным, т. е. производиться с учетом раз-

нородности и специфических свойств загрязнителей сточных вод автомоек и способа их утилизации.

Так, пористые мембраны используются в основном в процессах микрофльтрации и ультрафльтрации, что позволяет очищать сточные воды от взвешенных и эмульгированных примесей различной дисперсности, а также от растворенных высокомолекулярных веществ. Мембраны без пор применяются для нанофльтрации и обратноосмотической фльтрации, т. е. для более глубокой очистки сточных вод от растворенных примесей. Из них наибольшее применение в технологии очистки сточных вод автомоек нашли ультрафльтрационные полимерные мембраны. На автомойках, использующих ультрафльтрационные мембраны (имеют отсечение по молекулярной массе 1000–100 000 Да) [4, 5]), достигается качество сточных вод, пригодное для их повторного использования как по остаточному содержанию типовых загрязнителей, так и по бактериальной обсемененности.

Разделяющая способность полимерных ультрафльтрационных мембран, их производительность и стабильность характеристик зависят от технологии и химической природы материала, применяющегося для их изготовления. К основным методам получения пористых полимерных мембран относятся: инверсия фаз (формование из раствора или расплава полимера); выщелачивание наполнителя; травление ядерных треков; вытяжка в активных средах; спекание порошков; нанесение покрытий. Процесс, в котором пористые мембраны для фльтрации жидких сред получают путем перевода полимера из жидкого состояния в твердое в контролируемом режиме, был назван Кестингом фазово-инверсионным.* Концепция инверсии фаз включает ряд следующих методов: испарение растворителя, осаждение с контролируемым испарением, термоосаждение, осаждение под действием паровой фазы и осаждение (коагуляцию) погружением в системе растворитель/нерастворитель.

Для получения пористых мембран фазово-инверсионным способом (мокрого формования) обычно либо используют добавку в раствор полимера порообразователя с последующим его вымыванием (первый способ), либо проводят удаление растворителя из раствора полимера в условиях, препятствующих существенной усадке каркасной структуры полимера вследствие действия капиллярных сил (второй способ).

С учетом потребности в использовании в современных технологиях очистки сточных вод автомоек мембранной фльтрации поиск и разработка новых, экономически оправданных и экологически приемлемых способов изготовления эффективных полимерных ультрафльтрационных мембран относится к числу актуальных направлений исследования.

В процессе литературного поиска выявлен ряд работ по исследованию характеристик ультрафльтрационных мембран, полученных с использованием растворов поливинилхлорида фазово-инверсионным методом. Так, исследование, проведенное авторами [6], было направлено на улучшение характеристик пористых мембран, полученных на основе раствора нестабилизированного поливинилхлорида в диметилформамиде с концентрациями 7, 9 и 11 мас.% [6]. С помощью изображений, полученных методом сканирующей электронной микроскопии, было установлено значимое влияние на структуру мембраны состава парогазовой среды (воздуха и паров растворителя) и времени выдержки в этой среде формирующейся мембраны.

В работе [7] исследовалось влияние модифицирующей добавки поливинилформальдегида, введенной в раствор поливинилхлорида перед отливкой мембраны. Установлено, что ввод данной добавки в отливочный раствор играет роль порообразователя, повышает гидрофильность ультрафльтрационной мембраны и способствует улучшению ее противообрастающих свойств. Также показано, что поверхностная пористость и средний размер пор получаемой мембраны зависят от количества поливинилформальдегида, добавленного в отливочный раствор.

Таким образом, применение поливинилхлорида (объект исследования), а также сравнительного простого способа получения мембран фазово-инверсионным методом (предмет исследования), выбранных в данной работе для синтеза новых структур мембран, остается актуальным до настоящего времени. Термопластичный полимер поливинилхлорид наряду с коммерческой доступностью и сравнительно низкой стоимостью характеризуется стойкостью к минеральным маслам, щелочам, кислотам, хлору, к ряду растворителей (спирты, углеводороды, включая бензин и керосин), т. е. по свойствам данный полимер можно считать пригодным для изготовления мембран целевого назначения — очистки сточных вод, содержащих нефтепродукты, к числу которых относятся сточные воды автомоек. При этом необходимо отметить, что для решения экологических проблем, обусловленных биоразлагаемостью поливинилхлорида, разработан ряд способов утилизации отработанных материалов и изделий на его основе [8].

* Брок Т. Мембранная фльтрация / Пер. с англ. С. М. Зеньковского под ред. Б. В. Мchedlishvili. М.: Мир, 1987. С. 50.

Так как в результате литературного поиска* не выявлено информации по подбору оптимальной концентрации раствора поливинилхлорида в N,N-диметилацетамиде для получения плосколистных ультрафильтрационных мембран, то данное направление исследований было выбрано для проведения настоящей работы.

Цель работы — оценка влияния концентрации отливочного раствора поливинилхлорида в N,N-диметилацетамиде на структурные, морфологические и эксплуатационные характеристики плосколистных ультрафильтрационных мембран, полученных фазово-инверсионным способом (методом мокрого формования); выбор оптимального состава отливочного раствора для последующих исследований, направленных на получение модифицированных структур мембран.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изготовление ультрафильтрационных плосколистных мембран (далее мембран) фазово-инверсионным способом с использованием отливочных растворов с различным содержанием поливинилхлорида;

- изучение и анализ основных характеристик полученных мембран;

- экспериментальная оценка эффективности мембран на примере очистки сточных вод автомоек двух городов [г. Екатеринбург (Россия, Свердловская обл.) и г. Эрбиль (Ирак, автономный регион Курдистан)] от основных загрязнителей: нефтепродуктов, твердых взвешенных частиц различной дисперсности, а также от органических примесей, обуславливающих бихроматную окисляемость (ХПК).

Экспериментальная часть

В качестве мембранообразующего полимера использовался поливинилхлорид (торговая марка georgia gulf, Georgia Gulf Co. Ltd) с молекулярной массой $65 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$, плотностью $1380 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, предварительно высушенный при 70°C в течение 4 ч. В качестве растворителя для получения формовочного (отливочного) раствора поливинилхлорида использовался полярный апротонный растворитель N,N-диметилацетамид (кат. номер 185884-6X500M,

Sigma-Aldrich). Дистиллированную воду получали на аппарате Деионизатор воды УПВД-5-4 (НПФ «Ливам»).

Получение мембран в виде плоских листов (плосколистных) проводили методом мокрого формования на стеклянной подложке (инверсией фаз, индуцированной осадителем (нерастворителем) [9]) с использованием растворов поливинилхлорида в N,N-диметилацетамиде концентрацией 13, 14, 15 и 16 мас%.

Растворение поливинилхлорида в N, N-диметилацетамиде проводили до образования светло-желтого однородного раствора в условиях перемешивания в течение ~ 12 ч при 40°C . Далее полученный раствор выдерживали 15 мин для удаления пузырьков воздуха и проводили его отливку на стеклянную подложку, помещенную на стол моторизованного аппликатора пленки (AFA-IV, Китай). Выравнивали слой отливки на подложке формовочным ножом с зазором 200 мкм и сразу же погружали подложку в коагуляционную ванну с нерастворителем — дистиллированной водой на время, достаточное для замены растворителя нерастворителем, образования (осаждения, коагуляции) мембраны и ее свободного отделения от подложки.

Во избежание влияния случайных факторов на свойства и характеристики мембран уделялось особое внимание соблюдению равных условий на всех стадиях их изготовления. Сформированный лист мембраны помещали в дистиллированную воду на хранение при температуре 25°C и далее в высушенном виде использовали для определения ее структурных и рабочих характеристик.

После оценки проницаемости изготовленных мембран (табл. 1) мембрана, отлитая из раствора поливинилхлорида концентрацией 13 мас%, была исключена из комплекса дальнейших исследований. Ее проницаемость оказалась существенно ниже (на $\sim 30\%$), чем у мембраны, полученной из отливочного раствора с большей концентрацией поливинилхлорида — 14%, тогда как известно, что с уменьшением содержания полимера в отливочном растворе проницаемость мембран должна повышаться за счет увеличения размера их пор и общей пористости [10]. Существует предел концентраций отливочных растворов как в большую, так и в меньшую сторону, когда ультрафильтрационная мембрана не может быть получена. Так, например, при превышении этого предела, обычно сопровождающегося увеличением вязкости раствора полимера, происходит замедление процесса замены растворителя на нерастворитель на поверхности формирующейся мембраны во время инверсии фаз. Это

* Поиск проводили по базе данных полнотекстовых научных журналов и книг из разных областей знаний на английском языке Jstor за период 1996–2024 гг., а также с помощью поисковых систем ScinceDirect, Google Scholar, Research gate. Ключевые слова для поиска: polyvinylchloride, polyvinyl chloride, membranes, ultrafiltration, phase inversion method, casting, flat membranes.

Таблица 1
Характеристики мембран

Содержание поливинилхлорида в отливочном растворе, мас%	Толщина, мкм	Пористость, %	Проницаемость, л·ч ⁻¹ ·м ⁻²	
			дистиллированной воды	пробы сточной воды № 1 (Россия)
13	—	—	134	56
14	54	79	154	108
15	63	75	83	67
16	68	72	65	34

Примечание. «—» — мембрана исключена из комплекса исследований.

приводит к уменьшению размера поверхностных пор и проницаемости [8] настолько, что мембрана становится неработоспособной в режиме ультрафильтрации, ограниченном рабочим давлением. В свою очередь при уменьшении концентрационного предела полимера в отливочном растворе получают мембрану либо с большим размером пор, чем у ультрафильтрационной мембраны, либо с другой структурой и свойствами.

Для получения рабочих характеристик полученных мембран (проницаемости и эффективности очистки сточных вод автомоек) использовали лабораторную установку, принципиальная схема которой представлена на рис. 1.

Объектом исследования были дистиллированная вода и пробы сточных вод двух полуавтоматических моек, находящихся на территории разных государств (табл. 2). Представлялось интересным оценить эф-

фективность изготовленных мембран для очистки сточных вод, полученных на разных территориях, различающихся климатом, а также составом почв, энерготоплив, смазок и синтетических моющих средств. Местонахождение первой автомойки — г. Екатеринбург (Россия) — проба № 1; второй — район г. Эрбиля (Ирак) — проба № 2. Отбор проб сточной воды для проведения экспериментов проводился после удаления из них основного количества взвешенных загрязнителей в очистных сооружениях автомоек: отстойниках и кварцевых фильтрах. Качество проб сточных вод, отобранных в автомойках разных государств, существенно отличается друг от друга только содержанием взвешенных веществ (табл. 2). При выяснении причин такого различия было установлено, что на автомойке № 1 по техническим причинам снижена пропускная способность кварцевого фильтра.

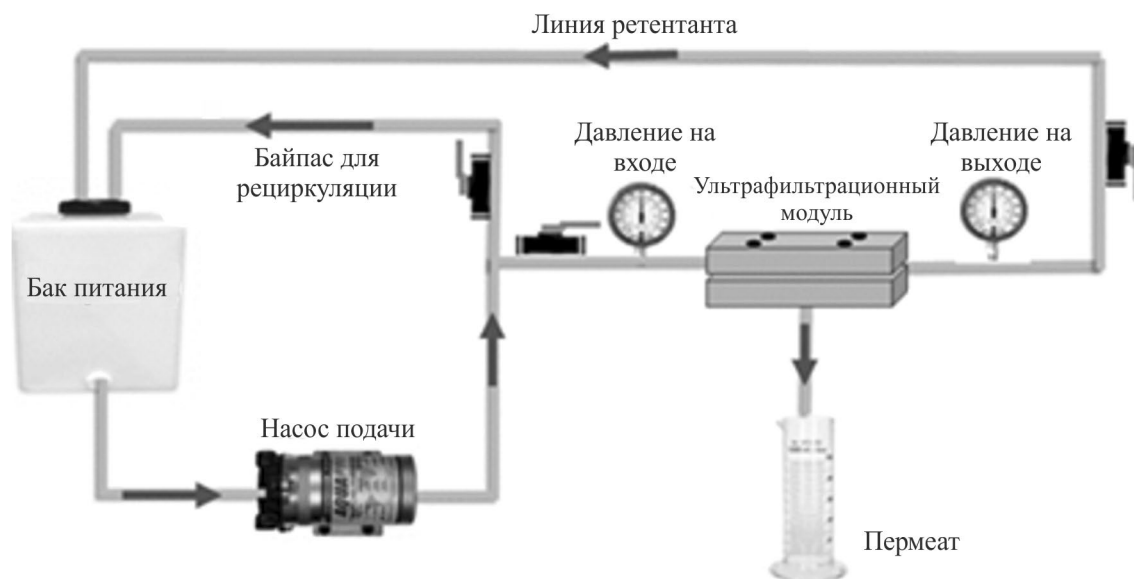


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной ультрафильтрационной установки с модулем плосколистовой мембраны.

Таблица 2
Характеристика проб сточных вод автомоек до подачи в мембраны

Загрязнитель	Размерность	Содержание загрязнителей	
		проба № 1 (Россия)	проба № 2 (Ирак)
Нефтепродукты	мг·л ⁻¹	41	44
Взвешенные вещества	мг·л ⁻¹	750	144
ХПК (бихроматная окисляемость)	мг O ₂ ·л ⁻¹	220	162

Фильтрацию проводили в режиме тангенциальной подачи в мембраны исследуемых вод при трансмембранном давлении 1 бар и температуре 25°C. Эффективная площадь поверхности мембранного модуля, изготовленного для работы с плосколистыми мембранами, составляла 0.001375 м².

Расчет проницаемости (J), характеризующей количество пермеата, произведенного 1 м² эффективной площади поверхности исследуемых мембран в единицу времени (ч), проводили по формуле

$$J = \frac{V}{At}, \quad (1)$$

где J — проницаемость (л·ч⁻¹·м⁻²); V — объем заданной порции получаемого при фильтрации через мембрану пермеата (л); A — эффективная площадь поверхности мембраны (0.001375 м²); t — время, затраченное на накопление заданной порции пермеата (ч).

Очищенную в мембранах сточную воду автомоек анализировали на следующие показатели:

— бихроматную окисляемость (ХПК) — действием сильного окислителя (бихромата калия в серной кислоте) на органические примеси, содержащиеся в пробе сточной воды, в условиях двухчасового кипячения, с использованием в качестве катализатора сульфата серебра и оттитровыванием избытка окислителя раствором соли Мора;*

— содержание нефтепродуктов — гравиметрическим методом, включающим экстракцию нефтепродуктов петролейным эфиром в кислой среде, выпаривание петролейного эфира и взвешивание остатка,**

— содержание взвешенных веществ — гравиметрическим методом, включающим фильтрацию определенного объема пробы сточной воды через

* ПНД Ф 14.1:2.3.100–97. Количественный химический анализ вод. Методика измерений химического потребления кислорода в пробах природных и сточных вод титриметрическим методом.

** ГОСТ Р 57699–2017. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Определение содержания углеводов гравиметрическим методом анализа.

бумажный фильтр «синяя лента», высушиванием до постоянного веса остатка на фильтре.***

Все анализы проб сточной воды проводили в трех параллелях, за результат брали среднее значение. Оценку удерживания мембраной (R , %) всех указанных загрязнителей (степени очистки сточной воды автомоек) проводили по формуле

$$R, \% = \left[\frac{c_0 - c_p}{c_0} \right] \cdot 100, \quad (2)$$

где c_0 и c_p — концентрации загрязнителей в исходной сточной воде и в пермеате соответственно.

Для изучения топографии поверхности (2D) и шероховатости синтезированных мембран использовали атомно-силовой микроскоп (АСМ) NTEGRA (ООО «НОВА СПб») с размером изображения $\geq (10 \text{ мкм} \times 10 \text{ мкм})$ и разрешением 500 пикселей.

Поверхностную шероховатость (среднеквадратичное отклонение профиля поверхности от базовой поверхности) R_{ms} определяли по результатам измерения высоты выступов и глубины впадин мембран по всем точкам скана поверхности.

Визуализацию поперечного сечения и определение толщины изготовленных плосколистных мембран проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN VEGA (TESCAN ORSAY HOLDING). Поперечные срезы для СЭМ-теста готовили путем сколов мембран, предварительно охлажденных жидким азотом до температуры -196°C .

Среднее значение массы, использованное в расчете плотности мембраны, получали путем взвешивания трех небольших участков (площадью $1 \times 2 \text{ см}^2$) отрезанных от разных мест сухих мембран. Для определения толщины мембран использовали толщиномер покрытий (NOVOTEST ТП-1, Novotest). С его помощью проводили 5 измерений в различных точках

*** ПНД Ф 14.1:2.3.110–97. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации взвешенных веществ в пробах природных и сточных вод гравиметрическим методом.

мембраны и затем рассчитывали среднее значение измерений.

Пористость мембраны (ε , %) рассчитывали по формуле

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_p}\right) \cdot 100, \quad (3)$$

где ρ_p — плотность полимера ($1380 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$), ρ_m — плотность мембраны ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$), которую определяли по формуле

$$\rho_m = \frac{m}{lbh}, \quad (4)$$

(m — масса синтезированной мембраны, г; l , b и h — длина, ширина и толщина мембраны соответственно, м).

Определение среднего радиуса пор (r_m) проводили по формуле Герута–Элфорда–Ферри

$$r_m = \frac{\sqrt{(2.9 - 1.75\varepsilon)8\eta l Q}}{\varepsilon \Delta P}, \quad (5)$$

где η — вязкость воды при 25°C ($8.9 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$), Q — объем пермеата ($\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$), P — давление 100 кПа , l — толщина мембраны (см), A — общая площадь пор в мембране (см^2).

Обсуждение результатов

Двухслойная структура поперечного сечения (срез) изготовленных мембран различается размером и видом как пальцеобразных макропустот (пористой подложки), так и толщиной поверхностного слоя (рис. 2). Мембрана, отлитая из раствора с концентрацией поливинилхлорида $14 \text{ мас}\%$, имеет макропустоты небольшого размера (рис. 2, а), тогда как макропустоты двух других мембран (рис. 2, б, в) имеют как больший размер, так и более выраженный наклон.

Образование макропустот считается следствием процессов фазового разделения в системе растворитель/нерастворитель (жидкость–жидкость), в которых также участвуют зародыши обедненной полимером фазы.* Образование наклонной пальцеобразной структуры мембран объясняется продвижением нерастворителя вдоль поверхности полимерной пленки (формирующейся мембраны), что приводит к наклону макропустот в направлении его продвижения. Полученные результаты исследования структуры мембран согласуются с литературными данными [11–13].

При вступлении зарождающейся полимерной мембраны в контакт с нерастворителем происходит быстрая коагуляция полимера и его отверждение, что приводит к появлению в структуре образовавшейся мембраны макропустот. Рост пустот в формирующейся мембране происходит за счет диффузионного потока растворителя, окружающего полимер, в нерастворитель и продолжается до тех пор, пока концентрация раствора полимера на границе раздела фаз (нерастворитель/раствор полимера) не становится достаточной для его отверждения. Количество образующихся макропустот зависит от концентрации отливочного раствора полимера. При ее снижении число макропустот в мембране увеличивается, так как облегчается диффузия нерастворителя через полимерную пленку [14].

Основным фактором, влияющим на появление макропустот в мембране, является природа пары растворитель/нерастворитель. Если эти жидкости, как в нашем случае N,N-диметилацетамид и вода, проявляют друг к другу сильное взаимное сродство, то это приводит к практически мгновенному фазовому разделению, способствующему образованию макропустот, т. е. время фазового разделения лимитирует наличие или отсутствие макропустот в мембране. Однако увеличение размера макропустот, происходящее по мере повышения концентрации поливинилхлорида в отливочном растворе, не означает, что происходит и увеличение их общего объема в структуре мембраны.

К числу важных качественных характеристик мембран относится поверхностная шероховатость, от которой зависит их противообрастающая способность. Мембраны с более гладкой поверхностью обладают большей устойчивостью к загрязнению [15]. Наблюдаемые на рис. 3 темные области поверхности мембран представляют собой впадины, а светлые области — выступы (пики).

Из полученных результатов определения поверхностной шероховатости мембран 7.88 , 6.30 и 4.89 нм , отлитых из растворов с концентрацией поливинилхлорида 14 , 15 и $16 \text{ мас}\%$ соответственно, следует, что увеличение концентрации раствора полимера приводит к уменьшению шероховатости (зернистости) поверхности мембран. Авторы [11] объясняют такую зависимость снижением скорости обмена между растворителем и нерастворителем во время инверсии фаз.

С увеличением концентрации поливинилхлорида в отливочном растворе общая пористость синтезируемых мембран уменьшается, а их толщина увеличивается (табл. 1). Аналогичная зависимость была

* Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. С. 53.

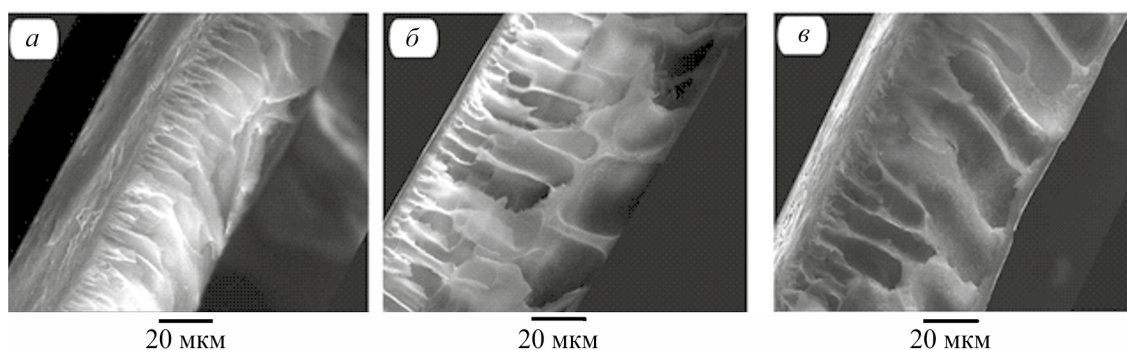


Рис. 2. Изображения поперечного сечения мембран, изготовленных из растворов поливинилхлорида концентрацией 14 (а), 15 (б) и 16 мас% (в), полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

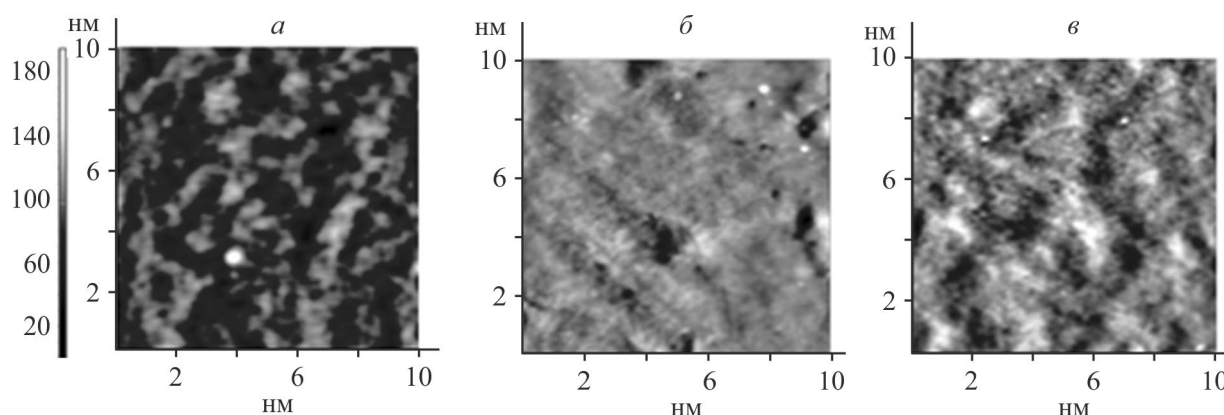


Рис. 3. Изображения поверхности мембран, изготовленных из растворов поливинилхлорида концентрацией 14 (а), 15 (б) и 16 мас% (в), полученные методом атомно-силовой микроскопии.

установлена авторами работы [15] при варьировании концентраций полиэтилена низкой плотности в отливочном растворе мембран от 8 до 16 мас%. Они объяснили эту зависимость уменьшением скорости коагуляции при увеличении концентрации раствора полимера. Такие же результаты были получены и авторами работы [16]. Они связали уменьшение пористости мембраны с ростом вязкости отливочного раствора полимера (поливинилиденфторида), приводящим к снижению скорости коагуляции полимера, увеличивающей сопротивление массопереносу между растворителем и нерастворителем.

Увеличение дозы поливинилхлорида в отливочном растворе с 14 до 16 мас% приводит к снижению проницаемости изготовленных мембран при фильтровании через них как дистиллированной воды (на 68.9%), так и сточной воды автомойки (на 57.7%). Полученная зависимость может быть объяснена уменьшением пористости и размера пор мембран, полученных при более высоких концентрациях отливочного раствора поливинилхлорида. [Средний размер пор мембран, изготовленных из растворов поливинилхлорида в N,N-диметилацетамиде концен-

трацией 14, 15 и 16 мас%, определенный по формуле (5), составил 58.10, 48.28 и 46.42 нм соответственно.] Результаты исследования проницаемости мембран соответствуют литературным данным: с увеличением концентрации отливочного раствора полимера проницаемость получаемых мембран снижается [16].

Из результатов анализа проб сточных вод автомоек № 1 и 2 (табл. 3), очищенных фильтрованием через изготовленные мембраны, следует, что увеличение концентрации поливинилхлорида в отливочном растворе мембран с 14 до 16 мас% приводит к повышению степени очистки обеих проб сточных вод от всех загрязнителей, т. е. уменьшение пористости, размера пор и общего объема макропустот в мембранах (табл. 1) способствует повышению степени очистки сточных вод автомоек от взвешенных твердых и эмульгированных веществ (нефтепродуктов). Однако при этом более чем в 3 раза снижается проницаемость — удельная производительность мембран по пермеату, являющаяся одной из самых важных характеристик мембран.

Различие в степени очистки проб сточных вод от взвешенных веществ объясняется более высоким

Таблица 3
Результаты мембранной очистки сточных вод автомоек

Содержание поливинилхлорида в отливочном растворе, мас%	Степень очистки проб* сточных вод, %					
	от нефтепродуктов		от взвешенных веществ		от примесей, обуславливающих ХПК (бихроматную окисляемость)	
	проба № 1	проба № 2	проба № 1	проба № 2	проба № 1	проба № 2
14	53.6	44.2	39.3	89.0	31.8	54
15	60.2	55.4	46.4	93.0	45.5	62
16	75.1	64.3	64.3	94.0	63.6	65

* Проба № 1 — Екатеринбург (Россия), проба № 2 — Эрбиль (Ирак).

содержанием в пробе № 1 тонкодисперсных частиц коллоидного размера (отмечено визуально), которые не задерживались порами мембран.

Существенное снижение бихроматной окисляемости (ХПК) обеих проб сточных вод можно объяснить тем, что содержащиеся в них растворенные органические вещества в основном являются компонентами синтетических моющих средств, обладающими высокой адгезионной способностью. Прилипая к поверхности взвешенных твердых частиц, они увеличивают их размер, что способствует повышению степени очистки сточной воды от обоих загрязнителей. Результаты оценки степени очистки исследованных проб сточных вод от взвешенных веществ коррелируют с результатами оценки их ХПК.

Таким образом, мембраны, полученные из раствора поливинилхлорида в N,N-диметилацетамиде концентрацией 14, 15 и 16%, обеспечивают только частичную очистку сточных вод автомоек от основных загрязнителей. В связи с этим продолжение исследования было направлено на улучшение эксплуатационных характеристик мембран с использованием модифицирующих добавок в отливочный раствор.

Применение растворов с различными концентрациями поливинилхлорида при изготовлении ультрафильтрационных мембран фазово-инверсионным способом оказывает значительное влияние на их структурные и рабочие характеристики. Повышение концентрации раствора поливинилхлорида в отливочных растворах мембран с 14 до 16 мас% приводит к увеличению толщины мембран и размера пальцеобразных структур макропустот при снижении их общего объема в мембранах; к уменьшению пористости, размера пор и шероховатости мембран. Полученные результаты согласуются с литературными данными, полученными при исследовании структурных характеристик мембран, изготовленных на основе других полимеров.

Влияние концентрации отливочных растворов поливинилхлорида в большей степени сказалось на проницаемости мембран, одной из важнейших рабочих характеристик, имеющих обратную зависимость с эффективностью мембран. Снижение проницаемости в ~2–3 раза, происходящее с увеличением концентрации отливочного раствора, исключает практическое применение мембран, полученных из раствора поливинилхлорида концентрацией 15 и 16 мас%, т. е. в данном исследовании фактором, лимитирующим выбор оптимальной мембраны и концентрации отливочного раствора для ее получения, является проницаемость, а не более высокая степень очистки сточных вод автомойки.

Выводы

Концентрация отливочных растворов поливинилхлорида, используемая для изготовления мембран фазово-инверсионным способом, оказывает существенное влияние на морфологические, структурные и эксплуатационные характеристики мембран. Увеличение концентрации отливочных растворов поливинилхлорида, сопровождающееся уменьшением размера пор и пористости мембран наряду с увеличением их толщины, приводит к повышению их эффективности по очистке сточных вод автомоек от основных загрязнителей на 17–33% при снижении проницаемости мембран в 2–3 раза. Такое соотношение проницаемости и эффективности мембран позволяет остановиться на выборе для практического применения мембраны, полученной на основе более низкой концентрации отливочного раствора поливинилхлорида.

Таким образом, с учетом полученных результатов для продолжения исследований, направленных на модификацию структуры мембран, в качестве оптимальной концентрации раствора поливинилхлорида

в N,N-диметилацетамиде из трех исследованных вариантов выбрана концентрация 14 мас%, при использовании которой получена мембрана с наибольшей проницаемостью.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

И. Ш. А. Аль-Саммаррайи — изготовление мембран, определение проницаемости и качественных показателей исходной воды и пермеата: ХПК, содержания нефтепродуктов и взвешенных веществ; А. Н. Горьковенко — получение, интерпретация и описание изображений поперечного сечения мембран, полученных методом сканирующей электронной микроскопии; А. А. Трофимов — получение, интерпретация и описание изображений мембран, полученных методом атомно-силовой микроскопии, определение толщины мембран; Т. М. Сабирова — постановка цели и задач экспериментальных исследований, методология исследований; Кусай Ф. Алсалхи — анализ результатов исследования, сопоставление результатов с известными данными, подбор методик определения пористости и размера пор мембран.

Информация об авторах

Аль-Саммаррайи Иман Шакир Авад
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6961-8587>
Горьковенко Александр Николаевич, к.ф.-м.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8758-9046>
Трофимов Алексей Алексеевич
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1920-5869>
Сабирова Тамара Михайловна, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5449-9909>
Алсалхи Кусай Ф., д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0495-1300>

Список литературы

- [1] Awad E. S., Sabirova T. M., Tretyakova N. A., Alsathy Q. F., Figoli A., Salih I. K. A. Mini-review of enhancing ultrafiltration membranes (uf) for wastewater treatment: Performance and stability // ChemEngineering. 2021. V. 5. N 34. P. 2–27. <https://doi.org/10.3390/chemengineering5030034>
- [2] Hashim N. H., Zayadi N. Pollutants characterization of car wash wastewater // MATEC Web of Conferences, 47 05008 (2016). EDP Sciences 2016. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20164705008>
- [3] Al-Gheethi A. A., Mohamed R., Rahman M. A., Johari M. R., Kassim A. H. M. Treatment of wastewater from car washes using natural coagulation and filtration system. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. V. 136. Soft Soil Engineering Int. Conf. 2015 (SEIC2015). 27–29 October 2015, Langkawi, Malaysia. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/136/1/012046>
- [4] Даутова С. Н. Очистка сточных вод автомойки с оборотным водоснабжением // Вестн. магистратуры. 2013. № 5. С. 24–25.
- [5] Алыков Н. М., Павлова А. В., Нгуэн К. З., Абуова Г. Б. Сорбционное удаление из воды ионов тяжелых металлов // Безопасность жизнедеятельности. 2010. № 4. С. 17–20. <https://www.elibrary.ru/lmcgkd>
- [6] Лим Л. А., Еремеева А. А., Сайдакова К. В., Козлов А. Г., Заболотная А. М. Пористые мембраны на основе поливинилхлорида: получение методом инверсии фаз и свойства // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023 Т. 66. № 8. С. 77–84. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236608.6762> <https://www.elibrary.ru/mrffef>
- [7] Fan X., Su Y., Zhao X., Li Y., Zhang R., Zhao J., Jiang Z., Zhu J., Ma Y., Liu Y. Fabrication of polyvinyl chloride ultrafiltration membranes with stable antifouling property by exploring the pore formation and surface modification capabilities of polyvinyl formal // J. Memb. Sci. 2014. V. 464. P. 100–109. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.04.005>
- [8] Gayatri R., Fikal A. N. S., Yuliwati E., Hossain M. S., Jaafar J., Zulkifli M., Taweepreda W., Yahaya A. Preparation and characterization of PVDF–TiO₂ mixed-matrix membrane with PVP and PEG as pore-rejection // Nanomaterials. 2023. V. 13. ID 1023. <https://doi.org/10.3390/nano13061023>
- [9] Авад Иман Ш., Сабирова Т. М., Альсалхи К. Ф., Третьякова Н. А. Экспериментальная оценка ультрафильтрационных плосколистовых мембран на основе ПВХ для очистки сточных вод автомоек // Мат. конф. Современные тенденции развития химической технологии, пром. экологии и экологич. безопасности. Санкт-Петербург, 07–08 апреля 2022 г. С. 10–13. <https://www.elibrary.ru/srzvbp>
- [10] Lu K.-J., Zuo J., Chung T. S. Novel PVDF membranes comprising n-butylamine functionalized graphene oxide for direct contact membrane distillation // J. Memb. Sci. 2017. V. 539. P. 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.05.064>
- [11] Akbari A., Hamadian M., Jabbari V., Yunessnia Lehi A., Bojaran M. Influence of PVDF concentration on the morphology, surface roughness, crystalline

- structure, and filtration separation properties of semicrystalline phase inversion polymeric membranes // *Desalin. Water Treat.* 2012. V. 46. P. 96–106.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2012.677524>
- [12] *Vandezande P., Gevers L. E. M., Vankelecom I. F. J.* Solvent resistant nanofiltration: Separating on a molecular level // *Chem. Soc. Rev.* 2008. V. 37. P. 365–405. <https://doi.org/10.1039/b610848m>
- [13] *Alsahy Q., Algebory S., Alwan G. M., Simone S., Figoli A., Drioli E.* Hollow fiber ultrafiltration membranes from poly(vinyl chloride): Preparation, morphologies, and properties // *Sep. Sci. Technol.* 2011. V. 46. P. 2199–2210.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2011.594845>
- [14] *Sadiq A. J., Awad E. S., Shabeeb K. M., Khalil B. I., Al-Jubouri S. M., Sabirova T. M., Tretyakova N. A.* Comparative study of embedded functionalised MWCNTs and GO in ultrafiltration (UF) PVC membrane: Interaction mechanisms and performance // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2020. P. 415–436.
<https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1858073>
- [15] *Ajari H., Zrelli A., Chaouachi B., Pontié M.* Preparation and characterization of hydrophobic flat sheet membranes based on a recycled polymer // *Int. Polym. Process.* 2019 V. 34. P. 376–382.
<https://doi.org/10.3139/217.3717>
- [16] *Ahmad A. L., Ideris N., Ooi B. S., Low S. C., Ismail A.* Influence of polymer concentration on PVDF membrane fabrication for immunoassay analysis // *J. Appl. Sci.* 2014. V. 14. P. 1299–1303.
<https://scialert.net/abstract/?doi=jas.2014.1299.1303>
-

МНОГОСТАДИЙНЫЙ ПРОЦЕСС ОБЕЗМАСЛИВАНИЯ ГАЧЕЙ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МАСЛА МЕТОДОМ СТАТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

© И. А. Пронченков^{1,2}, С. А. Антонов^{1,2}, П. А. Никульшин^{1,2}, Р. Э. Болдушевский¹

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти,
111116, г. Москва, ул. Авиамоторная, д. 6, стр. 2

² РГУ нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 65
E-mail: pronchenkovia@vniinp.rosneft.ru

Поступила в Редакцию 18 октября 2024 г.

После доработки 15 ноября 2024 г.

Принята к публикации 15 ноября 2024 г.

Изложены результаты проведенных исследований многостадийного процесса обезмасливания методом статической кристаллизации для производства глубокообезмасленных парафинов и квалифицированной переработки побочных продуктов — масляных отеков с целью потенциального расширения ассортимента товарных парафинов и парафино-восковой продукции, а также повышения экономической эффективности производства базовых масел I группы. Показана возможность переработки парафинсодержащих продуктов с содержанием остаточного масла вплоть до 40 мас%. Продемонстрирована эффективность четырехстадийного процесса обезмасливания, позволяющая увеличить выход товарных парафинов на 60 мас% в сравнении с двухстадийным процессом при переработке гачей с остаточным содержанием масла более 15 мас%. Предложено использование в качестве критерия целесообразности переработки масляных отеков показателя содержания нормальных алканов. Установлено, что сырье с содержанием нормальных алканов менее 45 мас% не образует механически прочной кристаллической структуры, необходимой при переработке методом статической кристаллизации.

Ключевые слова: нефтяные твердые парафины; обезмасливание гачей без использования растворителей; статическая кристаллизация

DOI: 10.31857/S0044461824060045; EDN: DDHNPB

Нефтяные твердые парафины являются высокомаржинальным побочным продуктом масляного производства и находят применение во многих областях как промышленности, так и повседневной жизни. По состоянию на 2023 г. более 45% производственных объемов нефтяных парафинов было вовлечено в производство свечей и свечных композиций (рис. 1). Второе место по потреблению нефтяных парафинов занимает упаковочная промышленность. Парафины

или же эмульсии на их основе придают упаковочным материалам гидрофобные и эластичные свойства [1]. В среднесрочной перспективе не ожидается значительное увеличение потребности в сегменте свечных композиций, чего нельзя сказать о ее структуре. Так, например, все большее значение приобретают глубоочищенные и обезмасленные марки парафинов для производства домашних свечей премиального качества. В то же время спрос на данные марки растет и

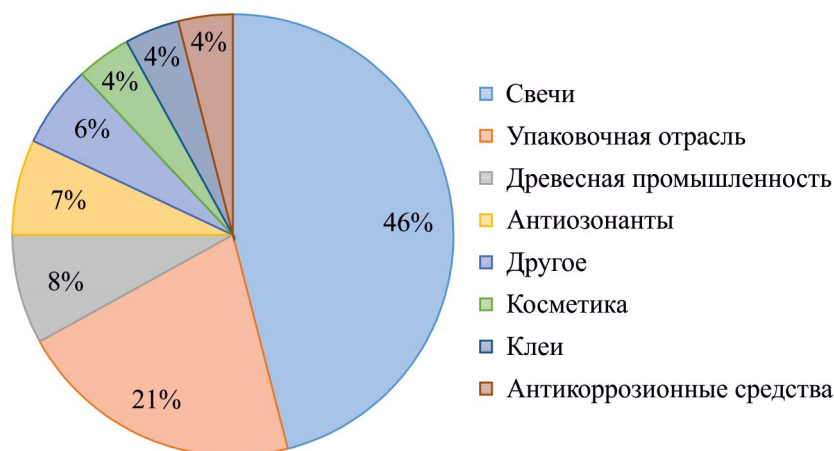


Рис. 1. Потребление нефтяных парафинов по отраслям в 2023 г.

в упаковочной промышленности, чему способствуют экологические инициативы по сокращению потребления пластика, а также уход с внутреннего рынка страны крупнейших производителей асептической упаковки [2].

Технология обезмасливания методом статической кристаллизации является перспективным процессом для переработки гачей, выделенных из низко- и средневязких масляных дистиллятов [3]. Преимуществом данной технологии является возможность ее промышленной эксплуатации на заводах, в которых не предусмотрено масляное производство. Ярким примером реализации данной технологии является завод Компании Sasol в Гамбурге, где функционирует установка обезмасливания гачей мощностью 100 тыс. т/год [4]. Сырьем данной установки до 2022 г. были дистиллятные гачи, ввозимые в основном из России.

В настоящее время промышленная реализация технологии обезмасливания гачей методом статической кристаллизации в России и странах СНГ [5] актуальна как для крупных, так и для относительно небольших частных компаний, занимающихся свечным производством, а также производством различных видов парафино-восковой продукции. Основной причиной этого является снижение цен на гачи, производство которых осуществляется на крупных нефтеперерабатывающих заводах, а также отсутствие импорта из Европейских стран высокоочищенных и глубокообезмасленных марок парафинов в количестве около 4.2 тыс. т/год [6].

Эффективность одностадийного процесса обезмасливания методом статической кристаллизации всегда будет уступать крупнотоннажному процессу экстрактивной кристаллизации, однако использование последовательных стадий и увеличение количе-

ства времени обработки позволяет приблизиться к эффективности обезмасливания технологии, предусматривающей использование растворителя [7]. В то же время процесс статической кристаллизации не несет экологической нагрузки ввиду отсутствия селективных растворителей, что также приводит к значительному снижению эксплуатационных затрат.

Цель работы — изучение потенциального ассортимента товарных парафинов и парафино-восковой продукции в процессе многостадийного обезмасливания методом статической кристаллизации, а также определение критериев, оказывающих лимитирующее влияние на переработку парафинсодержащего сырья с различным остаточным содержанием масла.

Экспериментальная часть

В качестве сырья исследовали образцы гачей промышленного производства, выделенные из средневязких масляных погонов. Для сырья, полученных продуктов — парафинов и масляных отеков определяли содержание масла по ГОСТ 9090–2000, температуру плавления по ГОСТ 23683–89, вязкость кинематическую при 100°C по ГОСТ 33–2016, содержание серы по ГОСТ Р 51947–2002 и цвет по Сейболту по ГОСТ 33909–2016. Определение содержания нормальных алканов проводилось согласно разработанной методике, основывающейся на ASTM D 2887, который устанавливает метод построения кривой разгонки нефтяных фракций на основании газохроматографического анализа, полученного при интегрировании сигналов детектора в пределах установленного интервала времени удерживания. Ввиду высокого содержания н-алканов в парафинсодержащем сырье становится возможным определение площади хроматографического пика по времени удерживания, соот-

ветствующего индивидуальному н-алкану. Согласно разработанной методике, определение содержания н-алканов рассчитывалось как отношение суммы площадей пиков н-алканов к интегрированной площади хроматограммы. Определение молекулярно-массового распределения нормальных алканов проводили аналогичным способом, за исключением использования отношения площади пика индивидуального н-алкана к интегрированной площади хроматограммы. Полученные данные представлены в табл. 1.

Процесс обезмасливания методом статической кристаллизации проводили на стендовой установке, основным аппаратом которой выступил кристаллизатор кожухотрубчатого типа объемом 1000 мл. Температурный режим поддерживался автоматически с помощью термостата Huber Kiss K6, подключенного к персональному компьютеру. Для увеличения эффективности отведения продуктов, а также предотвращения их застывания в патрубках нижняя часть

кристаллизатора была оборудована дополнительной системой обогрева.

Для проведения исследований были выбраны гачи схожего фракционного состава. Стоит отметить, что остаточное содержание масла в образцах составило 6.21, 18.99 и 28.82 мас% (табл. 1). Разброс образцов по данному показателю позволил оценить потенциал и особенности переработки наиболее распространенных типов сырья методом статической кристаллизации.

Выбранные гачи подверглись четырехстадийному процессу обезмасливания методом статической кристаллизации в соответствии со схемой, представленной на рис. 2. Использование последовательных ступеней обезмасливания и концентрирования полупродуктов по содержанию остаточного масла позволяет увеличить экономическую эффективность процесса, в особенности за счет квалифицированной переработки масляных отеков. В промышленности

Таблица 1
Физико-химические свойства гачей

Показатель	Метод анализа	Гач № 1	Гач № 2	Гач № 3
Вязкость кинематическая при 100°C, мм ² ·с ⁻¹	ГОСТ 33–2016	4.356	3.989	4.032
Температура плавления, °C	ГОСТ 23683–89	53.2	50.2	45.3
Содержание масла, мас%	ГОСТ 9090–2000	6.21	18.99	28.82
Содержание н-алканов, мас%	Модифицированный ASTM D 2887	72.3	66.3	58.1
Среднее число атомов углерода в расчете на гипотетическую молекулу	Модифицированный ASTM D 2887	27.9	27.5	27.7
Содержание серы, ppm	ГОСТ Р 51947–2002	270	1870	2860
Содержание нормальных алканов ряда C ₂₆ –C ₃₀ , мас%:	Модифицированный ASTM D 2887			
C ₂₆		6.4	8.0	5.1
C ₂₇		7.5	7.9	6.1
C ₂₈		8.8	8.3	9.2
C ₂₉		8.1	7.1	6.8
C ₃₀		7.3	5.2	5.6
Цвет по Сейболту, усл. ед.	ГОСТ 33909–2016	Ниже –16	Ниже –16	Ниже –16
Пределы выкипания, °C	ГОСТ 10120–71	350–485	330–480	345–485
Содержание компонентов, выкипающих выше 470°C	ASTM D 2887	4.6	3.6	4.1
Температура вспышки в открытом тигле, °C	ГОСТ 4333–2014	218	210	212
Содержание воды, мас%	ГОСТ 2477–2014	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует
Содержание механических примесей, мас%	ГОСТ 6370–2018	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует

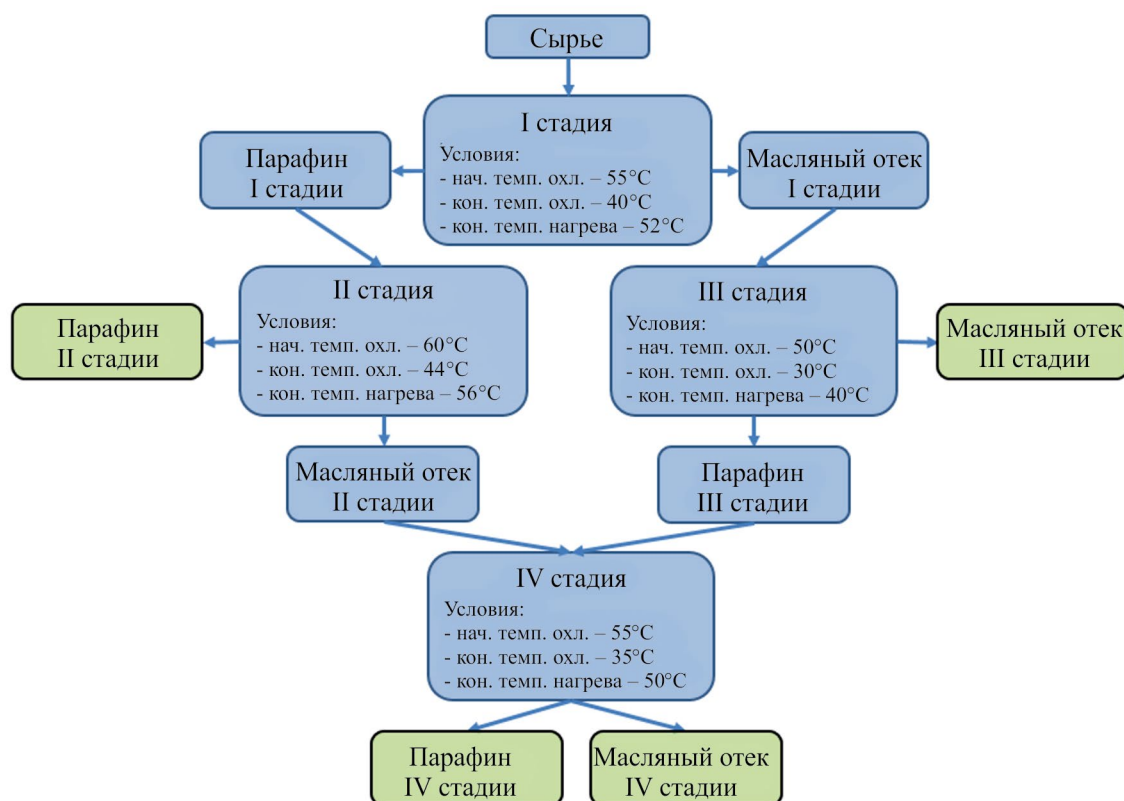


Рис. 2. Схема четырехстадийного процесса обезмасливания гачей методом статической кристаллизации.

чаще всего используют двухстадийную схему переработки, в которой на первой стадии обезмасливается гач, а на второй — полученный парафин, что позволяет обеспечить получение товарного продукта с содержанием остаточного масла менее 0,8 мас% при переработке низко- и средневязких гачей. При этом некоторые производители накапливают масляные отеки от различных стадий и производят их совместную переработку.

Процесс обезмасливания всех гачей проводился в идентичных условиях, выбранных для каждой стадии. Скорость охлаждения и нагрева на данных стадиях составили 6 и 1 град·ч⁻¹ соответственно; конечные температуры нагрева и охлаждения для каждой стадии представлены на рис. 2. Выбранные на основании предварительных экспериментов технологические параметры обеспечивают оптимальное отношение выхода к остаточному содержанию масла в парафине [8] в условиях, не предусматривающих рециркуляцию сырья. Конечными продуктами согласно выбранной схеме переработки являются парафины II и IV стадий, а также масляные отеки III и IV стадий. Сырьем на IV стадии процесса была выбрана смесь масляного отека II стадии и парафина III стадии. Данные сырьевые компоненты достаточно

близки по составу ввиду обогащенности низкоплавкими парафиновыми углеводородами. Соотношение компонентов в смесевом образце аналогично соотношению их массового выхода на сырье.

Обсуждение результатов

На изменение физико-химических свойств парафинов и масляных отеков оказывают существенное влияние характеристики исходного сырья, при этом для отдельных показателей наблюдаются общие тенденции их изменения. Так, например, на каждой стадии обезмасливания у полученных парафинов увеличивается температура плавления, улучшается цвет, а также снижаются значения таких показателей, как кинематическая вязкость, содержание масла и серы.

Физико-химические свойства парафинов, полученных на I стадии процесса, в большей степени отличаются от исходных характеристик сырья в ряду образцов № 1.1, 2.1 и 3.1, соответствующему увеличению остаточного содержания масла в гачах. В общем виде зависимость изменения температуры плавления и кинематической вязкости полученного парафина от начального содержания масла в гаче характеризуется экспоненциальным характером.

Степень извлечения масла, определенная как отношение разницы содержания масла в сырье и парафине к содержанию масла в сырье, составила 62.8, 92.0, 86.3% для парафинов № 1.1, 2.1, 3.1 соответственно (рис. 3). При этом парафин № 2.1 содержит меньшее количество остаточного масла в сравнении с парафином № 1.1, а именно 1.51 против 2.31 мас%. Более низкая степень обезмасливания может быть связана с различным начальным содержанием масла в гаче и фактической разницей в конечной температуре нагрева и температуре плавления исходного сырья. Так, например, конечная температура нагрева для гача № 1 не достигла начальной температуры плавления сырья, в то время как для гача № 2 данное превышение составило около 2°C, что могло стать причиной интенсивного выделения жидкой фазы, представленной смесью масла и низкоплавких углеводородов. Для парафина № 3.1 должен был проявляться аналогичный эффект, однако остаточное содержание масла в нем практически в 2 раза выше по сравнению с парафином № 1.1. Причиной этого может являться различное молекулярно-массовое распределение нормальных алканов в ряду C_{26} – C_{30} . Так, например, у гачей № 1 и 2 наблюдается равномерное распределение алканов в данном ряду, в то время как в гаче № 3 содержание нормального алкана C_{28} значительно превалирует над другими, что может быть объяснено непосредственно технологией производства гача — выделением из узкофракционированного масляного дистиллята.

Проведение одностадийного процесса обезмасливания позволяет получать товарные парафины даже из гачей с высоким содержанием масла — вплоть до 30 мас%, однако выход целевых продуктов и их качество остается неудовлетворительным для получения сырья для производства высокоочищенных марок нефтяных твердых парафинов по ГОСТ 23683–2021.

Так, по основным физико-химическим свойствам парафины № 1.1, 2.1 и 3.1 могут быть отнесены к товарным маркам Т-2, Т-1 по ГОСТ 23683–2021 и парафину НС соответственно.

На II стадии, предназначенной для дополнительного снижения содержания масла в парафине, проявляются аналогичные зависимости, отмеченные на I стадии. При этом изменение физико-химических свойств парафинов от начального содержания масла в сырье носит менее выраженный характер. Стоит отметить, что эффект концентрирования серосодержащих соединений в масле и низкоплавких углеводородов наиболее отчетливо проявляется при сравнении результатов, полученных на I и II стадиях обезмасливания.

Таким образом, проведение II стадии обезмасливания подтверждает возможность производства глубокообезмасленных парафинов с содержанием остаточного масла менее 0.8 мас% из гачей № 1 и 2. Данные парафины пригодны для производства высокоочищенных марок по ГОСТ 23683–2021 и «fully-refined» по международной классификации с проведением постобработки — гидроочистки. Стоит отметить, что получение сырья для производства высокоочищенных марок парафинов пищевого назначения из гачей, содержащих масла более 25 мас%, должно проводиться в три стадии.

На III стадии, предназначенной для извлечения низко- и среднеплавких парафиновых углеводородов из масляного отека, наблюдается линейное изменение физико-химических свойств парафинов в зависимости от начального содержания масла в сырье — масляном отеке. Степень извлечения масла на данной стадии была практически идентична и составила около 67%. В образце парафина № 2.3 изменение содержания серы претерпело наименьшее снижение в сравнении с другими образцами парафинов, что позволяет

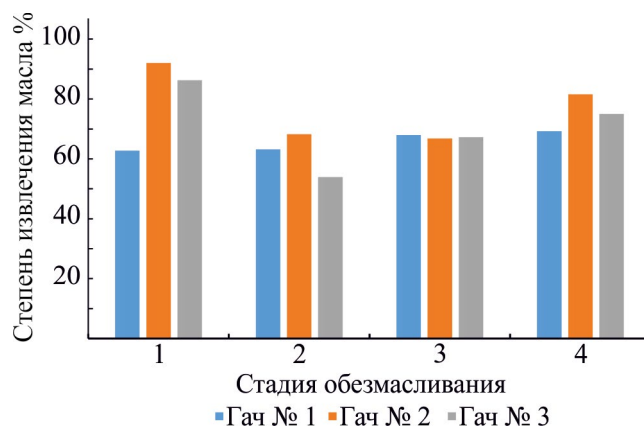


Рис. 3. Изменение степени извлечения масла на различных стадиях обезмасливания.

Таблица 2

Характеристики продуктов, полученных в процессе обезмасливания методом статической кристаллизации

Показатель	Гач № 1		Гач № 2		Гач № 3	
I стадия	П 1.1	М.О. 1.1	П 2.1	М.О. 2.1	П 3.1	М.О. 3.1
Содержание масла, мас%	2.31	26.59	1.51	33.61	3.95	43.42
Температура плавления, °C	56.2	42.8	55.6	41.0	54.9	38.6
Вязкость кинематическая при 100°C, мм ² ·с ⁻¹	4.241	4.705	3.855	4.128	3.826	4.136
Содержание серы, ppm	179	733	480	3002	780	4190
Цвет по Сейболту, усл. ед.	0	-16	+16	-16	-10	-16
Выход, мас%	82.8	17.2	45.7	54.3	37.2	62.8
II стадия	П 1.2	М.О. 1.2	П 2.2	М.О. 2.2	П 3.2	М.О. 3.2
Содержание масла, мас%	0.68	10.12	0.48	5.11	1.82	9.26
Температура плавления, °C	56.8	50.8	56.2	50.4	56.0	51.2
Вязкость кинематическая при 100°C, мм ² ·с ⁻¹	4.201	4.560	3.826	3.960	3.802	3.902
Содержание серы, ppm	138	448	325	932	518	1412
Цвет по Сейболту, усл. ед.	+10	-14	+13	-8	-12	-16
Выход, мас%, на стадию	88.2	11.8	75.5	24.5	72.6	27.4
Выход, мас%, на сырье	73.0	9.8	34.5	11.2	27.0	10.2
III стадия	П 1.3	М.О. 1.3	П 2.3	М.О. 2.3	П 3.3	М.О. 3.3
Содержание масла, мас%	8.52	38.12	11.14	48.24	14.20	51.59
Температура плавления, °C	49.0	32.4	49.8	32.2	49.8	31.6
Вязкость кинематическая при 100°C, мм ² ·с ⁻¹	4.360	5.012	3.767	4.339	3.634	4.338
Содержание серы, ppm	350	1056	2029	3510	734	5170
Цвет по Сейболту, усл. ед.	-8	-16	-5	-16	-14	-16
Выход, мас%, на стадию	45.2	54.8	34.4	65.6	22.09	77.91
Выход, мас%, на сырье	7.8	9.4	18.7	35.6	13.9	48.9
IV стадия	П 1.4	М.О. 1.4	П 2.4	М.О. 2.4	П 3.4	М.О. 3.4
Содержание масла, мас%	4.12	32.5	2.05	23.14	2.98	32.45
Температура плавления, °C	52.3	45.2	52.4	44.2	53.0	41.2
Вязкость кинематическая при 100°C, мм ² ·с ⁻¹	4.412	4.598	3.826	3.862	3.712	3.825
Содержание серы, ppm	256	721	921	2780	758	1420
Цвет по Сейболту, усл. ед.	+7	-16	+9	-16	+5	-16
Выход, мас%, на стадию	67.3	32.7	72.7	27.3	69.6	30.4
Выход, мас%, на сырье	11.8	5.8	21.8	8.1	16.8	7.3

сделать вывод о концентрировании серосодержащих соединений не только в масле, но и в низко- и среднеплавких парафиновых углеводородах.

Масляные отеки, полученные на III стадии процесса, не представляют интереса с точки зрения дальнейшей переработки, потенциально низкого выхода парафина, ввиду низкой механической прочности кристаллической структуры, образующейся на стадии

охлаждения, и могут использоваться в качестве сырья каталитического крекинга, масел-пластификаторов, компонента мазута, основ для производства смазок и др. Парафины, выделенные на данной стадии, также не представляют интерес для потенциальных потребителей. Для увеличения маржинальности производства переработка парафинов III стадии может быть осуществлена совместно с исходным сырьем

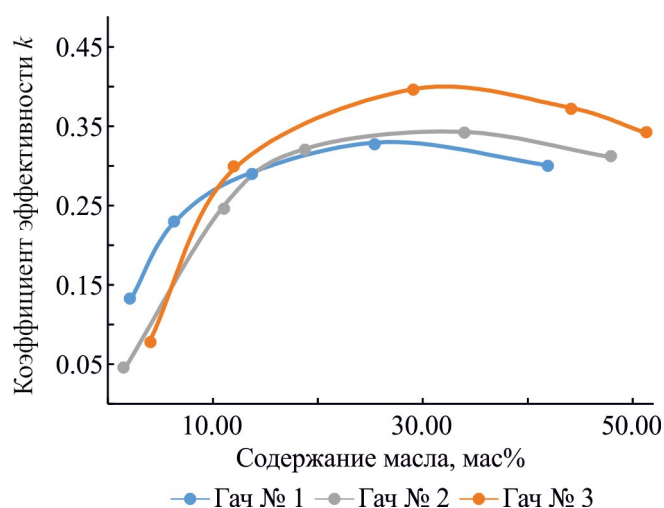


Рис. 4. Зависимость коэффициента эффективности обезмасливания от содержания масла в сырье.

или же, как в предложенном варианте, с масляными отеками II стадии.

Для оценки способности гачей и парафинов к обезмасливанию методом статической кристаллизации предложен коэффициент эффективности, отражающий изменение содержания масла в парафине по отношению к сырью при удалении 1% масляного отека в расчете на сырье:

$$k = \frac{w_1 - w_2}{1 - \eta_{\text{п}}},$$

где w_1 — содержание масла в сырье, w_2 — содержание масла в парафине, $\eta_{\text{п}}$ — выход парафина.

Зависимость коэффициента эффективности обезмасливания (рис. 4) от содержания масла в сырье является экстремальной. Наибольшее значение коэффициента эффективности находится в интервале от 25 до 40 мас% масла. Эффективность обезмасливания при переработке парафинсодержащего сырья снижается с уменьшением содержания остаточного масла, что обусловлено равномерным распределением масла — жидкой фазы в объеме кристаллической структуры и, как следствие, сопутствующими высокими потерями, необходимыми для достижения требуемого остаточного содержания масла в парафине. При содержании масла выше 40 мас% наблюдается аналогичное снижение коэффициента эффективности обезмасливания, что непосредственно связано с избыточным количеством жидкой фазы, увлекающей вместе с собой кристаллы парафиновых углеводородов и, как следствие, создающей кристаллическую структуру с пониженной механической прочностью.

Разработчиками процесса обезмасливания методом статической кристаллизации утверждается о его

пригодности для переработки парафинсодержащего сырья с содержанием масла менее 30 мас% [9], в то время как классический способ потения ориентировался на сырье с содержанием масла до 15 мас%. Результаты настоящей работы, полученные в ходе квалифицированной переработки масляных отеков и использования коэффициента эффективности обезмасливания, подтверждают возможность расширения сырьевой базы и переработки сырья с содержанием масла до 40 мас% включительно.

На диаграмме (рис. 5) отображены сырьевые гачи и полупродукты различных стадий, использовавшиеся для дальнейшей переработки, в порядке уменьшения содержания *n*-алканов и роста содержания масла. Как видно из рис. 5, в области экстремума усредненного коэффициента эффективности обезмасливания содержание нормальных алканов в сырье составляет около 45–50 мас%. Таким образом, в качестве дополнительного критерия целесообразности переработки парафинсодержащего сырья стоит отнести содержание нормальных алканов, которое должно быть не менее 45 мас%.

По результатам проведения четырехстадийного процесса обезмасливания можно сделать вывод о целесообразности проведения процесса в 2 или же 4 стадии (табл. 3). Переработка гачей как с низким, так и высоким содержанием масла не позволяет получать парафины с содержанием масла, удовлетворяющим требованиям для высокоочищенных марок, в одну стадию.

Достижение необходимых показателей качества возможно лишь при проведении двухстадийного процесса обезмасливания, при этом большое количество фракций, обогащенных парафиновыми углеводородами.

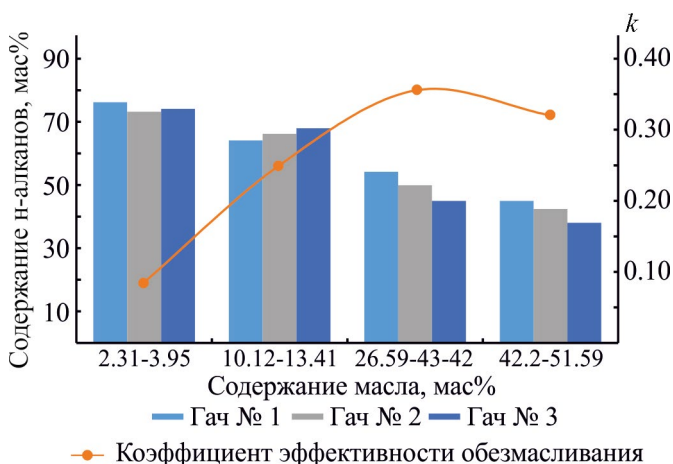


Рис. 5. Зависимость коэффициента эффективности обезмасливания от содержания нормальных алканов в сырье.

Таблица 3

Потенциальный ассортимент продукции, полученный с использованием многостадийного процесса обезмасливания методом статической кристаллизации

Продукт	Двухстадийный			Трехстадийный			Четырехстадийный		
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 1	№ 2	№ 3	№ 1	№ 2	№ 3
Парафин с содержанием масла менее 1 мас%	73.04	34.50	—	73.04	34.50	—	73.04	34.50	—
Парафин с содержанием масла менее 3 мас%	—	—	26.98	—	—	26.98	—	21.77	26.98
Парафин с содержанием масла менее 5 мас%	—	—	—	—	—	—	11.80	—	16.77
Масляный отек, в том числе:									
с содержанием масла менее 20 мас%	9.78	11.22	10.20	17.55	29.91	24.08	—	—	—
с содержанием масла более 20 мас%	17.18	54.28	62.82	5.75	35.59	48.94	15.16	43.73	56.26

родами, попадает в масляный отек. Трехстадийный процесс, предусматривающий переработку масляного отека, не позволяет получать дополнительное количество товарного парафина. Полученные продукты могут классифицироваться лишь как гачи с пониженным содержанием масла. В свою очередь наличие четвертой стадии позволяет снизить содержание масла в полупродуктах и довести их показатели качества до товарных парафинов. В общем случае применение четырехстадийного процесса целесообразно при переработке гачей с высоким содержанием масла. Так, например, выход товарного парафина при четырехстадийном процессе для гачей № 1, 2 и 3 вырос на 16.2, 63.1, 62.2% соответственно в сравнении с двухстадийным процессом.

Выводы

Проведенные исследования с использованием парафинсодержащего сырья позволяют оценить потенциал их квалифицированной переработки и показать эффективность использования полупродуктов с высоким остаточным содержанием масла. Продемонстрированная зависимость эффективности обезмасливания от содержания масла в сырье создает обоснованное ограничение минимального содержания нормальных алканов в сырье — не менее 45 мас%, а также расширяет ранее существовавшее ограничение по переработке сырья с содержанием остаточного масла до 40 мас%.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Пронченков Иван Александрович

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-2080-263X>

РИНЦ: https://www.elibrary.ru/author_profile.asp?authorid=1089883

Антонов Сергей Александрович, к.х.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1096-0067>

РИНЦ: https://www.elibrary.ru/author_profile.asp?authorid=808288

Никульшин Павел Анатольевич, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3243-7835>

РИНЦ: https://www.elibrary.ru/author_profile.asp?authorid=243746

Болдушевский Роман Эдуардович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2714-8860>

РИНЦ: https://www.elibrary.ru/author_profile.asp?authorid=173484

Список литературы

- [1] *Soliman F. S.* Introductory chapter: Petroleum paraffins // *Paraffin: an Overview*. 2020. V. 3. P. 1–9. <https://doi.org/10.5772/intechopen.87090>
- [2] *Рывес Е. А.* Рынок упаковки из бумаги и картона. Итоги 2023 года // *Российский продовольственный рынок: сетевой журн.* 2024. URL: <https://foodmarket.spb.ru/archive/2024/223064/223073> (дата обращения: 31.08.2024).
- [3] *Krendlinger E. J., Wolfmeier U. H.* Natural and Synthetic Waxes: Origin, Production, Technology, and Applications. New York: John Wiley & Sons, 2022. P. 105–123.
- [4] *Kuszlik A. K., Meyer G., Heezen P. A. M., Stepanki M.* Solvent-free slack wax de-oiling — Physical limits // *Chem. Eng. Res. Design*. 2010. V. 88. N 9. P. 1279–1283. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.01.009>

- [5] URL: https://newchemistry.ru/letter.php?n_id=6947 / Аналитический портал химической промышленности (дата обращения: 31.08.2024).
- [6] URL: <https://customs.gov.ru/statistic> / сайт Федеральной таможенной службы (дата обращения 31.08.2024).
- [7] Myerson A. S., Erdemir D., Lee A. Y. Handbook of industrial crystallization // Cambridge University Press. 2019. P. 266–289.
<https://doi.org/10.1017/9781139026949>
- [8] Pronchenkov I. A., Antonov S. A., Matveeva A. I., Bartko R. V., Nikulshin P. A., Kilyakova A. Yu., Tonkonogov B. P., Dogadin O. B. Slack wax deoiling by static crystallization // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2022. V. 58. N 3. P. 479–483.
<https://doi.org/10.1007/s10553-022-01410-7>
- [9] Pat. US 6074548 (publ. 2000). Process for obtaining paraffin or paraffin fractions.

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ В ПОСЛЕПЛАМЕННОЙ ЗОНЕ ПРИ НЕКАТАЛИТИЧЕСКОМ ПАРЦИАЛЬНОМ ОКИСЛЕНИИ БОГАТЫХ МЕТАН-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

© В. И. Савченко¹, А. В. Озерский^{2,*}, А. В. Никитин^{1,2}, И. В. Седов¹, В. С. Арутюнов^{1,2}

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1

² Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН,
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

* E-mail: alex.ozersky.1992@gmail.com

Поступила в Редакцию 2 июля 2024 г.

После доработки 19 ноября 2024 г.

Принята к публикации 19 ноября 2024 г.

Конверсия богатых метан-кислородных смесей в матричном риформере протекает через несколько последовательных стадий. За быстрой стадией окислительных процессов, завершающейся практически полной конверсией кислорода (зона пламени), следует послепламенная стадия высокотемпературных эндотермических процессов, протекающих в отсутствие кислорода. В этой зоне происходит существенное увеличение концентрации H_2 и CO , а также изменение соотношения H_2/CO . Анализ и оптимизация процессов, протекающих в послепламенной зоне, могут позволить существенно повысить выход синтез-газа и соотношение H_2/CO . В работе на базе кинетического моделирования процессов в послепламенной зоне некаталитического парциального окисления богатых метан-кислородных смесей рассматривается их оптимизация и повышение технологических характеристик процесса. Показано, что активным конвертирующим агентом в послепламенной зоне является H_2O ; увеличение температуры, с которой газовая смесь входит в послепламенную зону, приводит к увеличению выхода H_2 и соотношения H_2/CO , а также повышает выход H_2 на моль поданного с исходной смесью CH_4 .

Ключевые слова: некаталитическое парциальное окисление; матричная конверсия; паровой риформинг; синтез-газ; кинетическое моделирование

DOI: 10.31857/S0044461824060057; EDN: JCDBAU

Каталитические процессы получения синтез-газа паровой или комбинированной конверсией природного газа характеризуются высокой энерго- и капиталоемкостью, на долю которой приходится до 60–70% всех затрат на получение конечных продуктов [1]. При паровой конверсии CH_4 более 40% исходного сырья сжигается для получения высокотемпературного пара [2]. Одно из направлений совершенствования газохимических технологий производства нефтехимических продуктов и синтетических жидких топлив, базирующихся на предварительной конверсии природного газа в синтез-газ, связано с более широким использованием некаталитических технологий получения синтез-газа.

В отличие от каталитических процессов, осуществляемых при температурах около 1200 К [3], в нека-

талитических процессах необходимо поддерживать температуру 1400–1800 К, при которой некаталитические процессы парциального окисления, паровой и углекислотной конверсии углеводородов протекают с приемлемой для реальных технологических процессов скоростью [4]. Однако для получения синтез-газа парциальным окислением легких углеводородов необходимы богатые смеси, которые не попадают в концентрационные пределы распространения пламени. Кроме того, при использовании таких смесей возникает проблема образования сажи.

В связи с этим в настоящее время при разработке альтернативных способов получения синтез-газа и водорода на базе процессов парциального окисления богатых смесей углеводородов предлагаются различные способы решения данных проблем. Например,

в [5, 6] рассматривается получение синтез-газа в реакторах, представляющих собой модифицированные двигатели внутреннего сгорания. В результате расчетов, проведенных в [5], было показано, что с использованием газопоршневого двигателя можно реализовать конверсию CH_4 в метан-воздушных смесях с содержанием углеводорода до 24% при степенях сжатия в диапазоне 10–20 и максимальном давлении процесса, не превосходящем 200 атм. Авторы [6], используя реактор на базе модифицированного жидкостного ракетного двигателя, экспериментально показали, что повышение теплонапряженности камеры сгорания реактора в результате уменьшения ее объема приводит к полной конверсии исходных реагентов и уменьшению сажеобразования. Рассматриваются реакторы с пористой насадкой [7, 8]. Так, в [7] проводили эксперименты по парциальному окислению CH_4 в пористом теле из ZrO_2 . В диапазоне избытка окислителя (коэффициент избытка $\alpha = 0.34\text{--}0.4$) конверсия CH_4 достигала 94%, максимальное отношение H_2/CO составило 1.9. Кроме того, в данной работе было проведено исследование кинетики протекающих газофазных процессов с использованием кинетической схемы Gri-Mech 3.0* в программе CHEMKIN Pro 17.** Для моделирования кинетики реакционных зон смешения, окисления, послепламенных процессов авторы использовали отдельные модели реакторов. В работе [8] исследовали фильтрационное горение метан-воздушных смесей в среде, состоящей из смеси частиц угля и шариков, изготовленных из Al_2O_3 . Максимальный выход водорода составил 48.6% при $\alpha = 0.53$. Работы [9, 10] посвящены совместному получению ацетилена и синтез-газа. Для выявления способов повышения концентрации ацетилена и снижения количества образующейся сажи авторы рассматривали кинетику протекающих газофазных реакций с использованием кинетических механизмов Gri-Mech 3.0 и NUI Galway Natural Gas to/including C5 (2007/08)*** [9, 10].

Одним из наиболее перспективных методов конверсии природного газа в синтез-газ является процесс парциального окисления углеводородных газов с использованием рекуперативных теплообменных матриц. Матричная конверсия отличается от способов, указанных в работах [3–8], простотой организации процесса. В основе матричной конверсии углеводо-

родов лежит принцип предварительного подогрева реагентов за счет частичной рекуперации тепла продуктов конверсии в свежие реагенты. В результате нагрева реагентов и снижения радиационных потерь в замкнутом объеме конвертера происходит существенное расширение концентрационных пределов распространения пламени богатых смесей углеводородов [11, 12]. Это позволяет реализовать устойчивое парциальное окисление очень богатых смесей CH_4 в газовой фазе вблизи внутренней поверхности матрицы, изготовленной из проницаемого для газа термостойкого и достаточно теплопроводящего материала. Такими материалами могут служить различные тугоплавкие пенометаллы, подпрессованная металлическая проволока (металлический войлок, металлорезина), перфорированная керамика и др. [13]. Поскольку матричная конверсия является автотермическим процессом, не требующим расхода топливного газа, промышленное внедрение этого способа позволит существенно снизить эмиссию CO_2 в атмосферу.

Кинетическое моделирование окислительной конверсии богатых метан-кислородных смесей показало, что в матричном риформере можно выделить зону окисления, в которой происходит практически полное исчерпание кислорода (зона пламени). За ней следует послепламенная зона, в которой в отсутствие кислорода протекают высокотемпературные реакции продуктов, полученных в результате горения исходной смеси в зоне пламени, и состав смеси приближается к равновесному [12, 13].

Матричный риформинг гомологов CH_4 протекает аналогично конверсии CH_4 . Различие лишь в том, что пиролиз гомологов CH_4 протекает в предпламенной зоне быстрее последующих реакций парциального окисления [14], а в числе образующихся продуктов пиролиза присутствуют C_3H_6 , C_2H_4 и CH_4 , которые затем уже в зоне пламени окисляются в CO и H_2 или пиролизуются в C_2H_2 [15, 16].

Если процессы парциального окисления углеводородов в зоне пламени исследованы достаточно полно, то анализ и оптимизация процессов, протекающих в послепламенной зоне, требует дополнительных исследований. Ранее [15] нами было показано, что в условиях послепламенной зоны матричного конвертера определяющими процессами являются пиролиз остатков CH_4 и других углеводородов с образованием ацетилена и последующая паровая конверсия ацетилена, в результате чего его концентрация существенно снижается при одновременном повышении выхода H_2 и CO . Таким образом, эффективность процесса может быть повышена, если обеспечить условия для

* <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/>

** <https://www.ansys.com/products/fluids/ansys-chemkin-pro>

*** <https://www.universityofgalway.ie/combustion-chemistrycentre/mechanismdownloads/>

более интенсивного пиролиза CH_4 и паровой конверсии ацетилена в послепламенной зоне.

Цель работы — оптимизация режимов матричного риформинга и оценка возможности повышения технологических характеристик получаемого синтез-газа на основе кинетического моделирования (в адиабатическом приближении) процессов, протекающих в послепламенной зоне при матричной конверсии богатых метан-кислородных смесей.

Экспериментальная часть

Для расчетов использовали набор кинетических параметров детального кинетического механизма окисления легких углеводородов NUI Galway Natural Gas to/including nC_5 (2010). Механизм NUI Galway Natural Gas to/including nC_5 (2010) является обновленной версией механизма NUI Galway Natural Gas to/including C_5 (2007/08), которая была использована для расчетов в работах [9, 10]. NUI Galway Natural Gas to/including nC_5 (2010) состоит из 293 компонентов и 1588 элементарных стадий, содержит блоки образования и расходования углеводородов, начиная с CH_4 и вплоть до C_5 [17–19]. Ранее было показано хорошее соответствие между экспериментальными результатами по парциальному окислению CH_4 и моделированием процесса по принятым методикам [20, 21].

Расчеты проводили в программной среде Chemical Workbench* для модели реактора идеального вы-

теснения. При моделировании предполагался двухступенчатый процесс конверсии богатой метан-кислородной смеси, на первой ступени которого в изотермическом режиме протекало парциальное окисление CH_4 до степени исчерпания кислорода около 99.5%. Полученная газовая смесь поступала на вторую ступень — в послепламенную зону, в которой протекающие процессы моделировались в адиабатическом приближении (рис. 1).

На первом этапе варьировались начальное мольное соотношение $\text{CH}_4:\text{O}_2$ в пределах от 1:0.6 до 1:0.8 и изотермическая температура на первой ступени окисления от 1600 до 1800 К, которые наиболее характерны для некаталитических процессов парциального окисления CH_4 [13].

Коэффициент избытка окислителя α , характеризующий отклонение от стехиометрии, рассчитывался по формуле

$$\alpha = \frac{[\text{O}_2]_0}{2[\text{CH}_4]_0}. \quad (1)$$

В результате моделирования были определены составы газовой смеси и изменение температуры при различном времени пребывания в послепламенной зоне, а также рассчитаны такие важнейшие характеристики, как соотношение H_2/CO , выход продуктов на моль поданного углерода, расчет которого проводился по формуле

$$\text{выход} = \frac{c(i\text{-того компонента})u_1T_1}{u_0T_0\sum c[(\text{CH}_4)_0 + 2(\text{C}_2\text{H}_6)_0 + 2(\text{C}_2\text{H}_4)_0 + 2(\text{C}_2\text{H}_2)_0 + (\text{CO}_2)_0 + (\text{CO}_2)_0]}, \quad (2)$$

где c — мольная концентрация i -того компонента, u — линейная скорость реагирующей смеси ($\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$), T — температура реагирующей смеси (К), индекс «0» обозначает точку входа реагирующей смеси в послепламенную зону, индекс «1» соответствует текущему положению реагирующей смеси в реакторе.

Подробно анализировались данные расчетов для трех вариантов времени пребывания в постпламенной зоне, характерных для экспериментальных моделей матричных конвертеров, испытанных в Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии РАН: 1 — 0.15 с, 2 — 0.5 с и 3 — гипотетический вариант с большим временем пребывания (~30 с). Все расчеты были проведены для атмосферного давления. Описание экспериментальной установки матричной конверсии и методики

проведения на ней экспериментальных работ приведено в [13].

Обсуждение результатов

На первой ступени в результате парциального окисления метан-кислородных смесей при температурах 1600–1800 К и соотношениях $\text{CH}_4:\text{O}_2$ от 1:0.6 до 1:0.8 основными продуктами являются H_2 , CO , H_2O , которым сопутствуют C_2H_2 , C_2H_4 , CO_2 и небольшие примеси углеводородов C_{3+} (последние в последующих расчетах не учитывались). Состав и характеристики газовой смеси на выходе из реактора парциального окисления (при входе в послепламенную зону) при различных режимах парциального окисления приведены в табл. 1.

Для выбранных интервалов температур и соотношения $\text{CH}_4:\text{O}_2$ в исходной смеси в газовой смеси на выходе из зоны горения содержится еще достаточно

* <http://www.kintechlab.com>

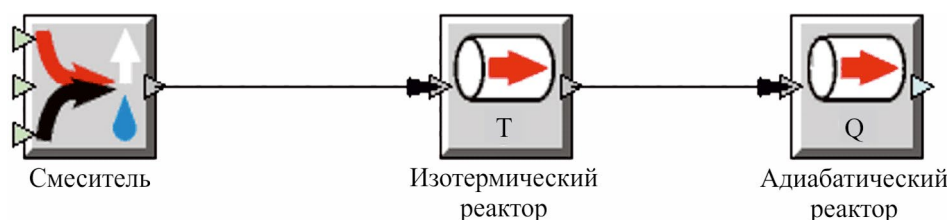
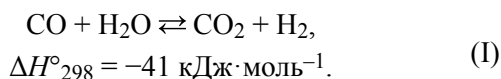


Рис. 1. Скриншот схемы модели парциального окисления CH_4 в программной среде Chemical Workbench.

большая концентрация непрореагировавшего CH_4 от ~6.7 до 13.6 об%, концентрация H_2 составляет ~26–33 об%, CO — ~20–22 об%, C_2H_2 — ~4–5.5 об%. Значительная часть исходного кислорода расходуется на образование H_2O , концентрация которой составляет ~29–36 об%. Образуется также от ~3 до 5 об% CO_2 . Из-за большого расхода CH_4 на образование H_2O наблюдается низкий выход H_2 на моль поданного C (от 0.61 до 0.76 моль $^{-1}$ ·моль $^{-1}$). Отношение H_2/CO составляет от 1.2 до 1.65. Вводимые в исходную смесь добавки H_2O и CO_2 практически не влияют на эти характеристики.

Так как при большом времени контакта и достижении системой равновесия основными конечными продуктами будут CO , H_2 , CO_2 , H_2O , то их распределение при равновесии может быть описано константой равновесия $K_p = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$ для реакции водяного газа (I) [21]:



Для указанного интервала температур равновесную K_p можно определять по простой, но достаточно точной формуле [21]

$$K_{\text{eq}} = 0.0305e^{3811/T}. \quad (3)$$

Неравновесное значение константы K реакции (I) на выходе из зоны горения, особенно при проведении процесса при более низких T , существенно меньше величины K_p (табл. 1), что указывает на важную роль для достижения равновесия на последующих стадиях элементарных реакций, характерных для прямой реакции водяного газа. Аналогично может быть достигнут выход на равновесие и при проведении процесса в присутствии добавок H_2O . При проведении парциального окисления CH_4 в присутствии добавок CO_2 значения K существенно выше K_p , что указывает на роль обратной реакции водяного газа.

После первоначальной стадии быстрых реакций с участием кислорода и практически полной его кон-

версии газовая смесь поступает в послепламенную зону, в которой в адиабатическом режиме протекает дальнейшее превращение компонентов смеси. В этой зоне в отсутствие кислорода протекают более медленные, чем окисление, реакции пиролиза, паровой и углекислотной конверсии, реакции водяного газа. Учитывая высокую эндотермичность первых трех реакций, несколько компенсируемую стадиями, характерными для реакции водяного газа, процесс в послепламенной зоне протекает при снижающейся по мере увеличения времени пребывания температуре (рис. 2).

Наибольшее снижение температуры отмечается на начальном участке послепламенной зоны при небольшом времени пребывания (0–0.15 с). При дальнейшем увеличении t температура продолжает снижаться

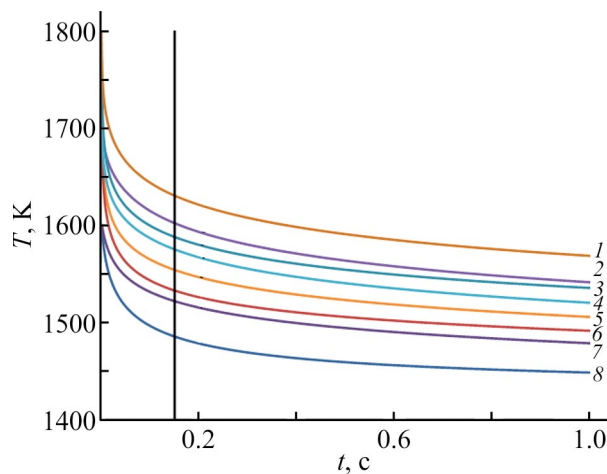


Рис. 2. Изменение температуры газовой смеси в послепламенной зоне при времени пребывания реагирующей газовой смеси t от 0 до 1 с при различных режимах процесса матричной конверсии.

Вертикальная линия характеризует показатели процесса при $t = 0.15$ с.

Условия проведения процесса: 1 — $\alpha = 0.36$, $T_0 = 1800$ К; 2 — $\alpha = 0.40$, $T_0 = 1700$ К; 3 — $\alpha = 0.3$, $T_0 = 1800$ К; 4 — $\alpha = 0.36$, $T_0 = 1700$ К; 5 — $\alpha = 0.33$, $T_0 = 1700$ К; 6 — $\alpha = 0.3$, $T_0 = 1700$ К; 7 — $\alpha = 0.36$, $T_0 = 1600$ К; 8 — $\alpha = 0.3$, $T_0 = 1600$ К.

Таблица 1
Характеристики газовых смесей на выходе из реактора парциального окисления CH_4
(при входе в послепламенную зону) при различных режимах парциального окисления

T, K	1800	1800	1700	1700	1700	1700	1600	1600	1800	1600	1800	1600
$\text{CH}_4:\text{O}_2$	1:0.72	1:0.60	1:0.80	1:0.72	1:0.66	1:0.60	1:0.72	1:0.60	1:0.72 + H_2O^*	1:0.60 + H_2O	1:0.72 + CO_2^{**}	1:0.60 + CO_2
Компонент смеси	Концентрация, мол%											
H_2	30.64	32.80	27.20	28.51	29.39	30.17	26.20	27.45	21.65	18.78	21.65	18.78
O_2	0.12	0.12	0.11	0.10	0.11	0.11	0.12	0.11	0.08	0.08	0.08	0.08
H_2O	33.11	29.24	36.79	34.39	32.50	30.51	35.62	31.72	52.74	53.29	23.40	21.70
CO	21.61	19.87	22.57	21.66	20.89	20.04	21.81	20.26	15.27	13.86	15.27	13.86
CO_2	2.36	1.82	2.62	2.21	1.93	1.68	2.05	1.55	1.67	1.06	31.01	32.65
CH_4	6.70	9.71	6.07	7.95	9.63	11.59	9.36	13.57	4.73	9.28	4.73	9.28
C_2H_6	0.02	0.04	0.02	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04	0.02	0.03	0.02	0.03
C_2H_4	0.23	0.31	0.22	0.27	0.31	0.36	0.38	0.46	0.16	0.31	0.16	0.31
C_2H_2	4.72	5.47	4.11	4.53	4.81	5.06	4.16	4.51	3.33	3.09	3.33	3.09
$\text{H}_2/(\text{CH}_4)$	0.76	0.76	0.68	0.69	0.69	0.68	0.62	0.61	0.76	0.61	0.75	0.60
H_2/CO	1.42	1.65	1.21	1.32	1.41	1.51	1.20	1.35	1.42	1.35	1.42	1.35
K	0.101	0.103	0.086	0.085	0.084	0.083	0.069	0.066	0.045	0.027	1.88	2.04
K_p	0.253	0.253	0.287	0.287	0.287	0.287	0.330	0.330	0.253	0.330	0.253	0.330

* Расчет проводился с добавлением паров H_2O в исходную смесь.

** Расчет проводился с добавлением CO_2 в исходную смесь.

ся, но не с такой интенсивностью, как на начальном участке. При указанном времени пребывания при увеличении температуры на входе в послепламенную зону до 1800 К концентрация H_2 в газовой смеси возрастает до 46–48 об% (при 1600 К около 35.5%) и в исследуемом интервале значений соотношения $CH_4:O_2$ в подаваемой на парциальное окисление исходной смеси от 1:0.6 до 1:0.8 практически мало от него зависит (табл. 2). Хотя концентрация CO также выше при 1800 К, отношение H_2/CO возрастает с увеличением начальной температуры, достигая величины около 2.0 при соотношении $CH_4:O_2 = 1.0:0.3$. Тем не менее выход H_2 на моль поданного на процесс CH_4 остается по-прежнему невысоким [на уровне $H_2/(CH_4) = 0.8–1.3$] из-за неполной конверсии CH_4 и C_2H_2 . Добавка H_2O позволяет увеличить этот показатель при 1800 К до ~1.5; добавка CO_2 существенно увеличивает концентрацию CO.

Отметим, что уже при $t = 0.15$ с величина приближается к значениям K_p , соответствующим константе равновесия для реакции водяного газа при данной текущей температуре. Это указывает на то, что на этом этапе активно протекают элементарные реакции, характерные для прямой реакции водяного газа (при добавке CO_2 — для обратной реакции водяного газа).

Увеличение времени пребывания газовой смеси в послепламенной зоне приводит к постепенному увеличению конверсии CH_4 , росту концентрации H_2 и CO, снижению концентрации C_2H_2 (рис. 3), однако не столь интенсивному, как на начальном участке до 0.15 с. Выход $H_2/(CH_4)$ постепенно возрастает во всем рассматриваемом интервале t от 0 до 30 с, приближаясь к величине, характерной для системы при достижении равновесия. Соотношение H_2/CO достигает максимума при 0.1–1.0 с и далее несколько снижается (рис. 4).

По результатам кинетического моделирования паровой конверсии продуктов на послепламенной стадии определен выход компонентов реакции в расчете на моль введенного в процесс исходного CH_4 при различных режимах парциального окисления и временах пребывания газовой смеси в послепламенной зоне (табл. 3). На основании этого был рассчитан материальный баланс процесса (без учета компонентов, образующихся в количестве менее 0.1 моль). Полученные уравнения баланса далее формально описывались и анализировались в виде суммы балансов простых реакций, которые предположительно могли протекать при рассматриваемых режимах конверсии в послепламенной зоне.

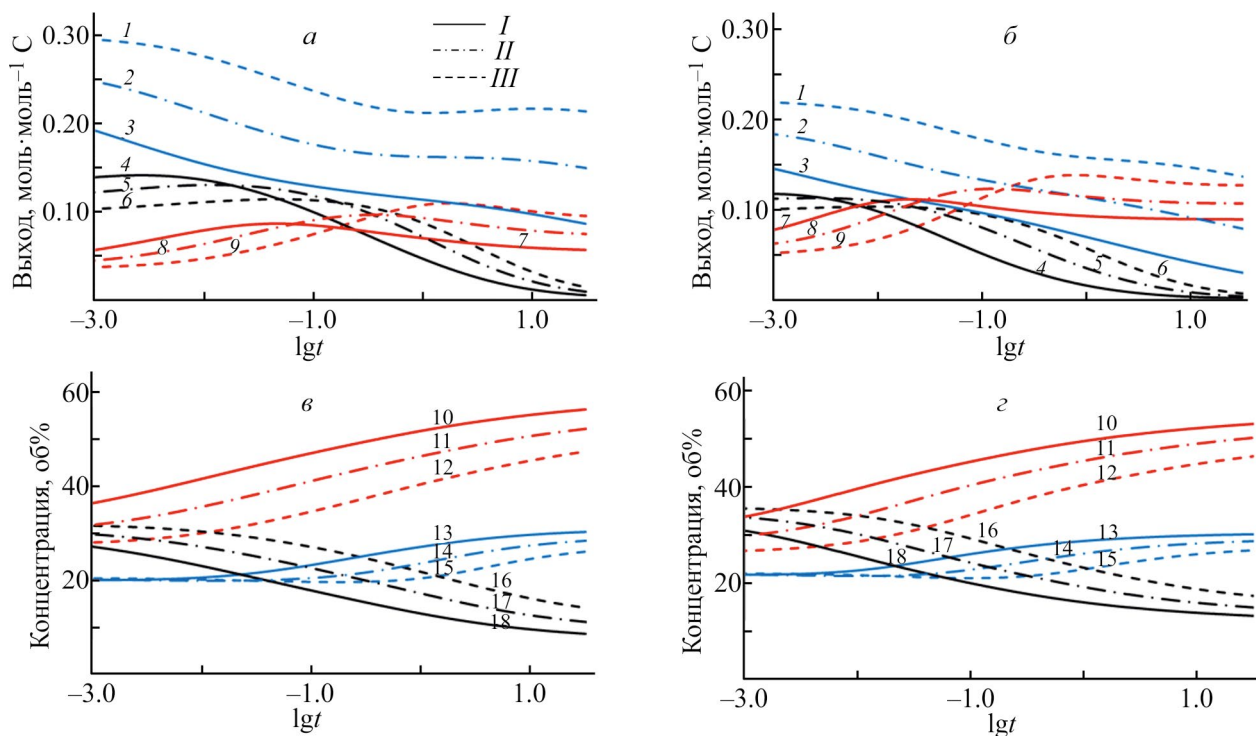


Рис. 3. Зависимости выхода (в случае CH_4 остаточного содержания) и концентраций от длительности пребывания при температурах 1800 (I), 1700 (II) и 1600 К (III): 1–3 — CH_4 , 4–6 — C_2H_2 , 7–9 — CO_2 , 10–12 — H_2 , 13–15 — CO, 16–18 — H_2O .

Коэффициент избытка окислителя α : а, в — 30; б, г — 0.3.

Таблица 2
Характеристики газовой смеси, полученной в процессе частичного окисления богатой смеси CH_4 и O_2 в синтез-газ, при времени пребывания в послепламенной зоне 0.15 с

T_0 , К	1800	1800	1700	1700	1700	1700	1600	1600	1800	1600	1800	1600	1800	1600	1800	1600
$\text{CH}_4:\text{O}_2$	1:0.72	1:0.60	1:0.80	1:0.72	1:0.66	1:0.60	1:0.72	1:0.60	1:0.72 + H_2O	1:0.60 + H_2O	1:0.72 + CO_2	1:0.60 + CO_2	1:0.72 + CO_2	1:0.60 + CO_2	1:0.60 + CO_2	1:0.60 + CO_2
T , К	1630.6	1587.3	1602.0	1574.4	1553.3	1532.3	1521.5	1485.0	1667.1	1518.7	1598.1	1470.6	1598.1	1470.6	1470.6	1470.6
ΔT , К	169.4	212.7	98.0	125.6	146.7	167.7	78.5	115.0	132.9	81.3	201.9	129.4	201.9	129.4	129.4	129.4
Компонент смеси	Концентрация, мол %															
H_2	45.98	47.89	40.10	41.29	41.79	42.05	35.31	35.53	39.06	29.29	20.57	18.32	20.57	18.32	18.32	18.32
O_2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H_2O	19.00	16.76	24.55	23.03	22.22	21.53	27.97	26.17	35.08	43.65	26.96	24.84	26.96	24.84	24.84	24.84
CO	26.52	23.86	24.59	23.25	22.00	20.71	20.94	19.51	18.60	13.01	33.77	20.83	33.77	20.83	20.83	20.83
CO_2	3.60	3.09	5.13	4.64	4.24	3.76	4.87	3.45	5.03	4.50	15.44	25.63	15.44	25.63	25.63	25.63
CH_4	3.27	4.74	3.87	4.87	5.80	6.94	6.93	9.90	1.97	6.80	2.45	6.69	2.45	6.69	6.69	6.69
C_2H_6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01
C_2H_4	0.07	0.22	0.09	0.17	0.28	0.42	0.32	0.59	0.01	0.20	0.03	0.27	0.03	0.27	0.27	0.27
C_2H_2	1.52	3.39	1.66	2.69	3.60	4.52	3.59	4.75	0.25	2.49	0.75	3.32	0.75	3.32	3.32	3.32
$\text{H}_2/(\text{CH}_4)$	1.284	1.262	1.10	1.09	1.07	1.04	0.88	0.83	1.53	0.83	0.78	0.62	0.78	0.62	0.62	0.62
H_2/CO	1.73	2.01	1.63	1.78	1.90	2.03	1.69	1.82	2.10	2.25	0.61	0.88	0.61	0.88	0.88	0.88
K	0.328	0.370	0.340	0.358	0.362	0.355	0.294	0.240	0.301	0.232	0.349	0.908	0.232	0.908	0.908	0.908
K_p	0.316	0.337	0.329	0.343	0.355	0.372	0.373	0.397	0.300	0.375	0.331	0.407	0.375	0.331	0.331	0.407

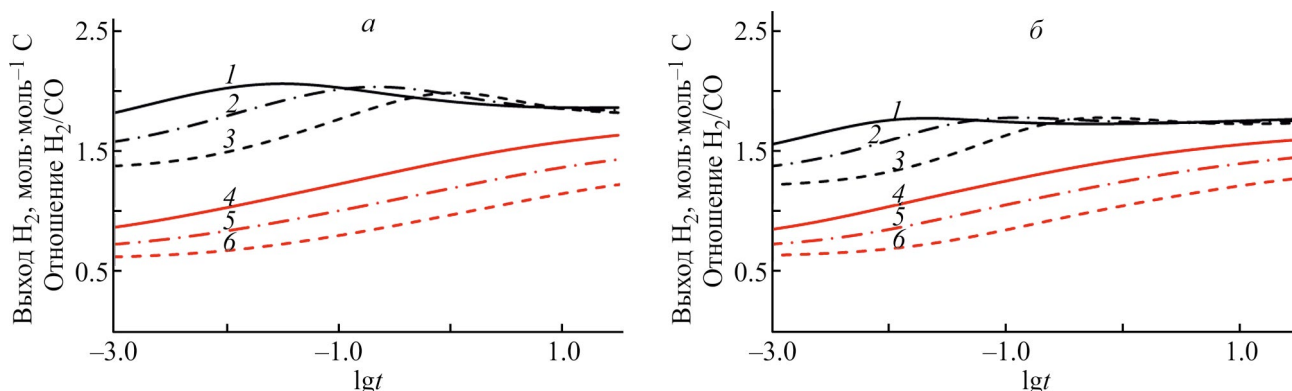


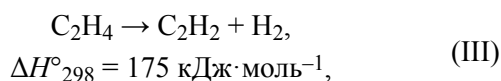
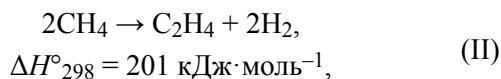
Рис. 4. Зависимости отношения H_2/CO (1–3), выхода H_2 (4–6) от длительности пребывания реагирующей смеси в послепламенной зоне.

$T_0 = 1800$ (1, 4), 1700 (2, 5), $1600^\circ C$ (3, 6).

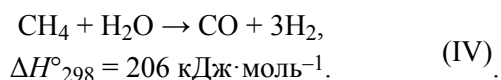
Коэффициент избытка окислителя α : a — 0.30 , b — 0.36 .

Простые реакции. Кроме реакции водяного газа (I) можно рассмотреть следующие простые реакции.

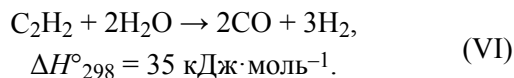
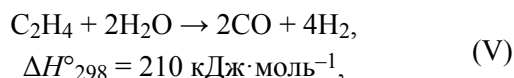
CH_4 может расходоваться за счет пиролиза с образованием этилена, превращающегося далее в ацетилен:



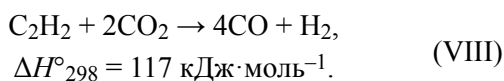
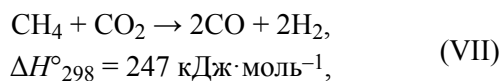
а также за счет паровой конверсии:



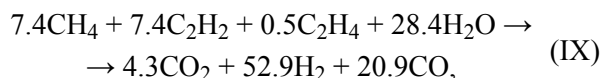
Этилен и ацетилен — также за счет паровой конверсии:



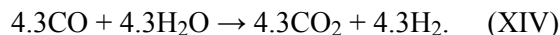
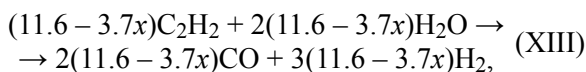
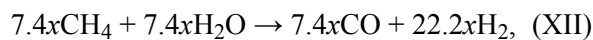
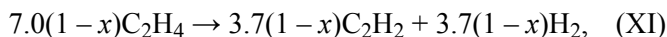
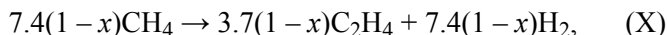
Возможен расход CH_4 и C_2H_2 за счет углекислотной конверсии:



Так, при температуре на входе в послепламенной зоне 1800 K при $CH_4:O_2 = 1:0.72$ и времени пребывания 0.15 с материальный баланс может быть представлен следующим приближенным выражением:



которое указывает на важную роль на этом этапе паров H_2O . При этом образование CO_2 возможно только за счет элементарных реакций, характерных для реакции водяного газа (I), в результате чего достигается быстрое приближение K к значению K_p , соответствующему константе равновесия K_p для реакции водяного газа при установившейся при данном времени пребывания температуре. Формально уравнение (IX) можно приближенно представить следующими выражениями:



Так как ранее было показано [15], что при паровой конверсии CH_4 расходуется преимущественно за счет пиролиза с образованием C_2 -углеводородов, а конверсия H_2O связана с паровой конверсией образовавшегося ацетилена, то в указанных выражениях $x \approx 0$, и уравнение баланса (IX) может быть прибли-

Таблица 3

Выходы продуктов на моль CH_4 в поданной на парциальное окисление исходной смеси и материальные балансы (на 100 моль CH_4 в исходной смеси парциального газозного окисления CH_4)

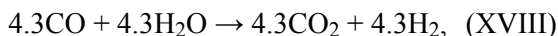
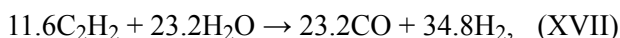
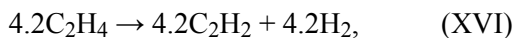
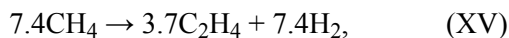
Начальные условия		CH ₄ :O ₂ = 1:0.72 (α = 0.36), T = 1800 K						CH ₄ :O ₂ = 1:0.72 (α = 0.36), T = 1600 K					
t	0	0.15 с	разность выходов	0.50 с	30.0 с	разность выходов	0	0.15 с	разность выходов	0.48 с	30.0 с	разность выходов	
T, K	1800	1630.5	—	1591.5	1477.9	—	1600	1521.5	—	1494.9	1395.4	—	
H ₂	0.755	1.284	0.529	1.380	1.592	0.212	0.618	0.879	0.261	0.982	1.269	0.287	
O ₂	0.003	0.000	−0.003	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	−0.003	0.000	0.000	0.000	
H ₂ O	0.815	0.531	−0.284	0.483	0.393	−0.090	0.841	0.696	−0.145	0.633	0.475	−0.158	
CO	0.532	0.741	0.209	0.800	0.903	0.103	0.515	0.521	0.006	0.554	0.733	0.179	
CO ₂	0.058	0.101	0.043	0.095	0.089	−0.006	0.048	0.121	0.073	0.137	0.127	−0.010	
CH ₄	0.165	0.091	−0.074	0.078	0.030	−0.048	0.221	0.172	−0.049	0.161	0.137	−0.024	
C ₂ H ₆	0.001	0.000	−0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	−0.001	0.000	0.000	0.000	
C ₂ H ₄	0.006	0.002	−0.004	0.001	0.000	−0.001	0.009	0.008	−0.001	0.009	0.003	−0.006	
C ₂ H ₂	0.116	0.042	−0.074	0.023	0.001	−0.022	0.098	0.089	−0.009	0.071	0.006	−0.065	
H ₂ /(CH ₄)	0.75	1.28	—	1.38	1.59	—	0.62	0.88	—	0.99	1.27	—	
H ₂ /CO	1.42	1.73	—	1.72	1.76	—	1.20	1.69	—	1.77	1.73	—	
K	0.101	0.328	—	0.338	0.397	—	0.069	0.294	—	0.382	0.462	—	
K _p	0.253	0.316	—	0.334	0.402	—	0.330	0.373	—	0.391	0.468	—	

Набор реакций

$t = 0.15$ с	$T = 1800 \rightarrow 1630.5$ К $7.4\text{CH}_4 + 7.4\text{C}_2\text{H}_2 + 0.5\text{C}_2\text{H}_4 + 28.4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4.3\text{CO}_2 + 52.9\text{H}_2 + 20.9\text{CO}$ $7.4(1-x)\text{CH}_4 \rightarrow 3.7(-x)\text{C}_2\text{H}_2 + 11.1(1-x)\text{H}_2$ $7.4x\text{CH}_4 + 7.4x\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7.4x\text{CO} + 22.2x\text{H}_2$ $(11.6 - 3.7x)\text{C}_2\text{H}_2 + 2(11.6 - 3.7x)\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2(11.6 - 3.7x)\text{CO} + 3(11.6 - 3.7x)\text{H}_2$ $4.3\text{CO} + 4.3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4.3\text{CO}_2 + 4.3\text{H}_2$ $T = 1591.5 \rightarrow 1477.9$ К $3\text{CH}_4 + 2.0\text{C}_2\text{H}_2 + 4.8\text{H}_2\text{O} + 0.6\text{CO}_2 \rightarrow 9.6\text{H}_2 + 5.9\text{CO}$ $T = 1591.5 \rightarrow 1477.9$ К $1.3\text{CH}_4 + 2.0\text{C}_2\text{H}_2 + 4.8\text{H}_2\text{O} + 0.6\text{CO}_2 \rightarrow 9.6\text{H}_2 + 5.9\text{CO}$ $4.8\text{CH}_4 + 2.3\text{C}_2\text{H}_2 + 9.0\text{H}_2\text{O} + 0.6\text{CO}_2 \rightarrow 21.2\text{H}_2 + 10.3\text{CO}$ $4.8\text{CH}_4 \rightarrow 2.4\text{C}_2\text{H}_2 + 7.2\text{H}_2$ $4.4\text{C}_2\text{H}_2 + 8.8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8.8\text{CO} + 13.2\text{H}_2$ $0.3\text{C}_2\text{H}_2 + 0.6\text{CO}_2 \rightarrow 1.2\text{CO} + 0.3\text{H}_2$	$T = 1600 \rightarrow 1521.5$ К $5.4\text{CH}_4 + 1.1\text{C}_2\text{H}_2 + 14.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7.3\text{CO}_2 + 26.1\text{H}_2 + 0.6\text{CO}$ $5.4\text{CH}_4 \rightarrow 2.7\text{C}_2\text{H}_2 + 8.1\text{H}_2$ $3.8\text{C}_2\text{H}_2 + 7.6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7.6\text{CO} + 11.4\text{H}_2$ $7.0\text{CO} + 7.0\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7.0\text{CO}_2 + 7.0\text{H}_2$ $T = 1521.5 \rightarrow 1494.9$ К $1.1\text{CH}_4 + 1.8\text{C}_2\text{H}_2 + 6.3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 10.3\text{H}_2 + 3.3\text{CO} + 1.6\text{CO}_2$ $T = 1494.9 \rightarrow 1395.4$ К $2.4\text{CH}_4 + 6.5\text{C}_2\text{H}_2 + 0.6\text{C}_2\text{H}_4 + 15.8\text{H}_2\text{O} + 1.0\text{CO}_2 \rightarrow 28.7\text{H}_2 + 17.9\text{CO}$ $2.4\text{CH}_4 \rightarrow 1.2\text{C}_2\text{H}_4 + 2.4\text{H}_2$ $1.8\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 1.8\text{C}_2\text{H}_2 + 1.8\text{H}_2$ $7.8\text{C}_2\text{H}_2 + 15.6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 15.6\text{CO} + 23.4\text{H}_2$ $0.5\text{C}_2\text{H}_2 + 1.0\text{CO}_2 \rightarrow 2.0\text{CO} + 0.5\text{H}_2$
--------------	---	--

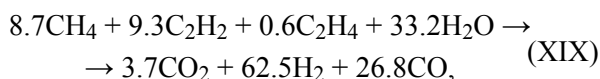
Примечание. «—» — неприменимо.

женно записано в виде суммы балансов следующих реакций:

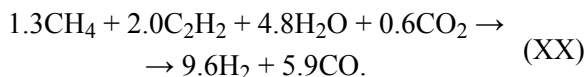


что указывает на основной вклад элементарных стадий, характерных для пиролиза CH_4 , паровой конверсии C_2H_2 и реакции водяного газа.

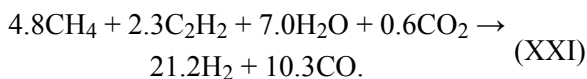
Если при тех же начальных условиях ($\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:0.72$ и $T = 1800$ К) время пребывания смеси в послепламенной зоне увеличивается до 0.5 с, то выражение для материального баланса следующее:



т. е. прирост конверсии компонентов газовой смеси в интервале 0.15–0.5 с составил:



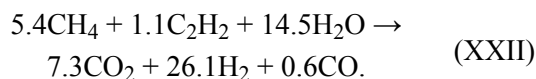
В интервале ~0.5–30 с прирост конверсии составил:



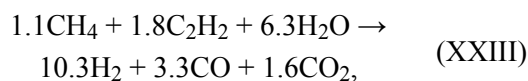
В этом интервале времени пребывания смеси в послепламенной зоне существенно снижается конверсия CH_4 , C_2H_2 исчерпывается почти полностью за счет паровой и частично углекислотной конверсий

[правда, процесс протекает медленнее при более низких температурах — от 1592 до 1478 К (от 1800 до 1630 К при $t = 0.15$ с)], тогда как CH_4 при температурах ниже 1400 К практически не конвертирует, и получаемая газовая смесь даже при больших временах пребывания содержит примесь непрореагировавшего CH_4 .

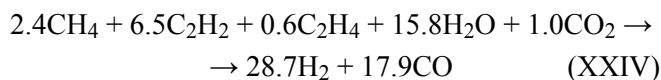
При уменьшении начальной температуры на входе в послепламенной зоне до 1600 К при том же соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:0.72$ балансовое уравнение при $t = 0.15$ с и снижении температуры от 1600 до 1521.5 К:



Прирост конверсии компонентов газовой смеси в интервале 0.15–0.5 с составил:



а в интервале ~0.5–30 с:



при снижении температуры от 1495 до 1395 К.

Суммарная скорость конверсии/образования продуктов снижается с уменьшением температуры, однако влияние каждого последующего этапа на состав получаемого синтез-газа остается значительным из-за большего времени пребывания (рис. 5).

CH_4 расходуется в течение всего описываемого интервала времени с постепенно снижающейся с температурой скоростью. Кинетический анализ по-

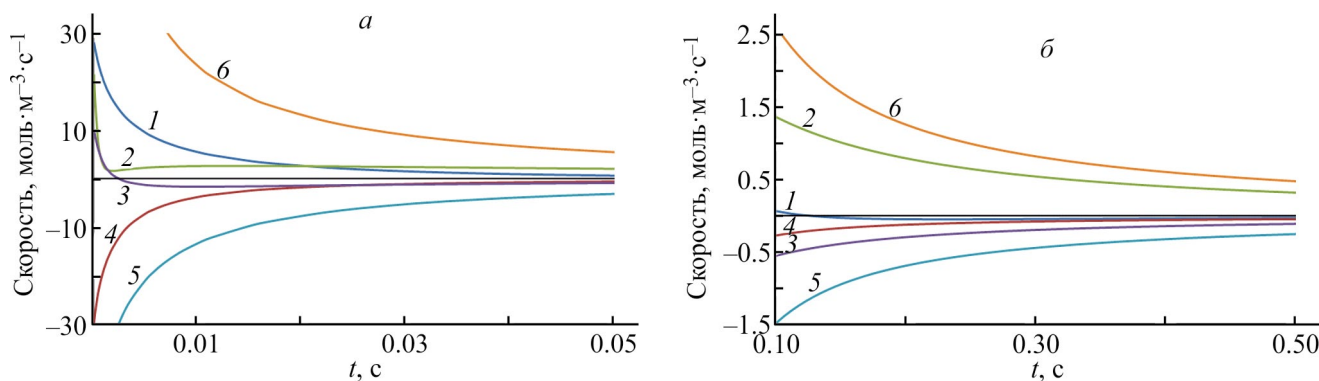
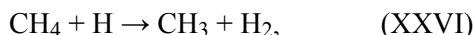
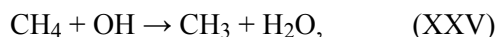


Рис. 5. Зависимость скорости образования/конверсии компонентов от времени.

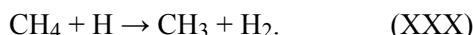
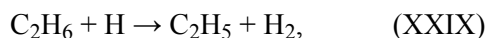
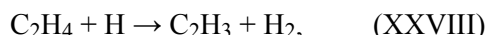
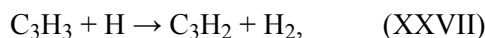
1 — CO_2 , 2 — CO , 3 — C_2H_2 , 4 — CH_4 , 5 — H_2O , 6 — H_2 ; $T_0 = 1600$ К.

Интервал времени: а — 0–0.05 с, б — 0.10–0.50 с.

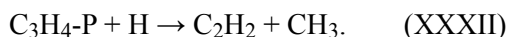
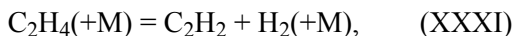
казал, что элементарными стадиями расходования CH_4 являются:



причем по длине реактора идеального вытеснения по мере уменьшения температуры увеличивается вклад обратных реакций, поэтому конверсия CH_4 затухает. Водород образуется в течение всего описываемого интервала времени с постепенно снижающейся с температурой скоростью, в основном за счет взаимодействия атома H с C_3H_3 (основной вклад вносит эта реакция) и молекулами водорода в процессах пиролиза:



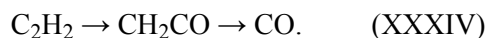
C_2H_2 . На участке 0 до 0.01 с происходит образование C_2H_2 , которое протекает за счет пиролиза этилена и частиц C_3 :



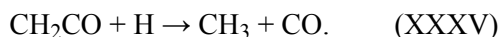
Далее C_2H_2 расходуется преимущественно за счет реакции



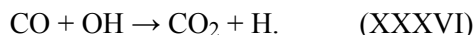
и основным реакционным стоком ацетилена является маршрут



CO . Основное образование CO протекает за счет распада молекулы CH_2CO :



При времени реакции до 0.11 с основным стоком CO является его взаимодействие с радикалом OH с образованием CO_2 :



При времени пребывания свыше 0.11 с равновесие этой стадии смещается влево. В связи с этим кон-

центрация CO увеличивается, а концентрация CO_2 , наоборот, падает. Скорость расходования CO_2 приближается к постоянной при t около 0.2 с. Это время пребывания можно считать приближением реакции водяного газа к квазиравновесию. Вода является основным конвертирующим агентом в послепламенной зоне, генерирующим радикалы OH .

Анализ данных по расходу/образованию основных компонентов реагирующей газовой смеси (табл. 4) позволяет сделать следующие выводы.

1. Снижение концентрации содержащихся в газовой смеси CH_4 , C_2H_2 и H_2O и наработка H_2 наиболее интенсивно протекает на начальном этапе процесса в послепламенной зоне (при времени реакции около 0.15 с). Из-за последующего быстрого адиабатического снижения температуры и уменьшения концентрации реагирующих компонентов процесс далее продолжается с существенно более низкой интенсивностью.

2. Наиболее сильное влияние на конверсию расходующихся компонентов и на наработку H_2 оказывает температура T_0 , с которой газовая смесь поступает в послепламенную зону. Так, при увеличении T_0 от 1600 до 1800 К при времени реакции 0.15 с выход H_2 возрастает почти вдвое (26.1 и 52.9 моль/100 моль CH_4 соответственно), существенно ниже становится концентрация C_2H_2 , CO_2 и непрореагировавшего CH_4 . Увеличение времени пребывания от 0.15 до 0.5 с увеличивает выход H_2 на ~10 моль/100 моль CH_4 . Повышение T_0 возможно за счет подогрева исходной смеси, подаваемой на вход процесса парциального окисления.

3. При увеличении соотношения $\text{CH}_4:\text{O}_2$ в интервале от 1:0.60 до 1:0.8 и времени реакции около 0.15 с выработка H_2 несколько возрастает (при 1700 К от 35.4 до 41.5 моль/100 моль CH_4), снижается концентрация непрореагировавшего CH_4 и C_2H_2 в получаемой газовой смеси (соответственно в 1.6 и 2.5 раза), но в 1.5 раза увеличивается выход CO_2 . Можно считать, что оптимальное соотношение $\text{CH}_4:\text{O}_2$ находится в интервале 1:0.60–1:0.8

4. Добавление CO_2 увеличивает выход CO при существенном снижении соотношения H_2/CO (рис. 6).

Наиболее существенно увеличивает выход H_2 добавление в исходную смесь H_2O (рис. 7, табл. 4). Кроме того, добавка воды позволяет увеличить в получаемом синтез-газе соотношение H_2/CO и модуль синтез-газа ($M = [\text{H}_2] - [\text{CO}_2]/[\text{CO}] + [\text{CO}_2]$).

Несмотря на улучшение показателей получаемого синтез-газа с ростом отношения $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$, оптимальное значение отношения $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ (при котором отношение H_2/CO превышает 2) составляет 0.5–1.0.

Таблица 4
Материальные балансы процессов, протекающих в послепламенной зоне при окислительной газофазной конверсии CH_4

Время реакции, с	T ₀ , К	Соотношение СН ₄ :О ₂	ΔT	Расход, моль/100 моль СН ₄				Приход, моль/100 моль СН ₄			
				СН ₄	С ₂ Н ₄	С ₂ Н ₂	Н ₂ О	СО ₂	Н ₂	СО	СО ₂
0–0.15	1800	1:0.72	169.4	7.4	0.5	7.4	28.4	Образуется	52.9	20.9	4.3
0–0.15	1700	1:0.72	125.6	6.3	0.2	3.8	22.2	»	40.2	8.5	6.9
0–0.15	1600	1:0.72	78.5	5.4	0.2	0.9	14.5	»	26.1	0.6	7.3
0–0.15	1800	1:0.60	212.7	10.1	Образуется	4.0	23.7	»	50.0	16.7	4.0
0–0.15	1700	1:0.60	167.7	9.1	»	0.2	15.9	»	35.4	5.7	5.5
0–0.15	1600	1:0.60	115.0	6.9	»	образуется	9.1	»	22.0	0.7	4.6
0–0.15	1700	1:0.66	146.7	7.7	0		19.2	»	38.0	7.4	6.3
0–0.15	1700	1:0.80	98.0	4.6	0.4	5.8	25.0	»	41.5	10.7	7.4
0–0.15	1600	1:0.72 + Н ₂ О*	44.8	4.1	0.6	4.2	30.3	»	44.6	1.5	16.3
0–0.15	1800	1:0.72 + Н ₂ О*	132.9	8.8	0.7	10.6	46.4	»	77.5	19.6	13.9
0–0.15	1600	1:0.72 + СО ₂ **	104.8	2.4	0.1	0.5	Образуется	10.7	0.9	14.8	Расходуется
0–0.15	1800	1:0.72 + СО ₂ **	201.9	3.5	0.2	4.3		»	24.1	1.8	
0.15–0.50	1800	1:0.60	33.3	0.8	0.1	2.8	5.2	0.8	10.4	7.4	»
0.15–0.50	1800	1:0.72	39.0	1.3	0.1	1.9	4.8	0.6	9.6	5.9	»
0.5–30.00	1800	1:0.72	113.6	4.8	Образуется	2.3	9.0	0.6	21.2	10.3	»
0.5–30.00	1700	1:0.72	113.5	3.9		4.4	12.4	1.1	25.6	14.6	»
0.5–30.00	1600	1:0.72	99.5	2.4	0.6	6.5	15.8	1.0	28.7	17.9	»
0.5–30.00	1800	1:0.60	107.6	3.1	Образуется	6.0	13.6	1.8	26.4	17.2	»
0.5–30.00	1700	1:0.60	93.4	1.4		0.8	7.9	16.9	2.1	29.4	21.2
0.5–30.00	1600	1:0.60	73.2	0.2	0.9	8.5	19.3	0.5	30.5	20.2	»
0.5–30.00	1700	1:0.66	104.9	2.8	0.5	6.2	14.7	1.6	27.5	18.0	»
0.5–30.00	1700	1:0.80	116.2	5.0	0.2	2.5	9.8	0.5	22.5	10.7	»
0.5–30.00	1600	1:0.72 + Н ₂ О*	116.9	7.4	0.2	3.1	15.7	Образуется	34.1	12.4	1.7
0.5–30.00	1800	1:0.72 + Н ₂ О*	67.4	4.7	Образуется	0.3	5.9		»	15.9	5.1
0.5–30.00	1600	1:0.72 + СО ₂ **	101.5	2.0		0.2	3.1	3.5	5.3	11.0	13.9
0.5–30.00	1800	1:0.72 + СО ₂ **	93.9	3.0	Образуется	0.7	2.9	1.4	9.8	5.8	»

* Расчет проводился с добавлением паров H_2O в исходную смесь.** Расчет проводился с добавлением CO_2 в исходную смесь.

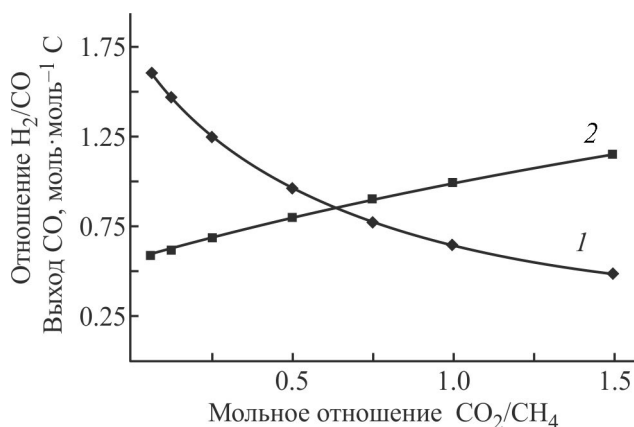


Рис. 6. Зависимости выхода CO (1) и отношения H_2/CO (2) от количества добавки CO_2 в исходную смесь. $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 0.72$, $T_0 = 1600$ К, время пребывания около 0.5 с.

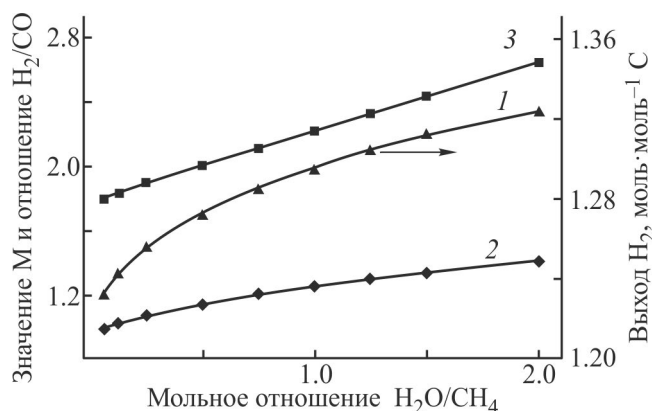


Рис. 7. Зависимости выхода H_2 (1), модуля синтез-газа М (2) и отношения H_2/CO (3) от количества добавки H_2O в исходную смесь. $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 0.72$, $T_0 = 1600$ К, время пребывания около 0.5 с.

Выводы

При парциальном некаталитическом окислении богатых метан-кислородных смесей выходящий из зоны пламени поток газа имеет неравновесный состав, низкие концентрацию H_2 и соотношение H_2/CO . Именно в послепламенной зоне за счет пиролиза непрореагировавшего CH_4 и паровой конверсии образующегося из него ацетилена происходит увеличение выхода H_2 и соотношения H_2/CO , а также приближение состава газа к равновесному. Поэтому процессы в послепламенной зоне оказывают большое влияние на формирование конечного состава газовой смеси и технические показатели получаемого синтез-газа, а именно: модуль, соотношение H_2/CO , содержание непрореагировавших углеводородов. Путем кинетического моделирования показано, что наиболее интенсивное изменение состава газовой смеси проис-

ходит на начальном этапе процессов в послепламенной зоне при времени реакции 0.1–0.5 с. Наиболее значительное влияние оказывает температура, с которой газовая смесь входит в послепламенную зону. Чем выше температура, тем выше конверсия непрореагировавшего CH_4 и образовавшегося C_2H_2 , выше выход H_2 и соотношение H_2/CO , выше выход H_2 на моль поданного с исходной смесью CH_4 . Активным конвертирующим агентом в послепламенной зоне является H_2O , добавка которой в исходную смесь существенно улучшает технические показатели процесса по выходу H_2 . Полученные результаты могут стать теоретической основой для разработки технологий получения H_2 , CH_3OH и других газохимических продуктов с высокой добавленной стоимостью.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00324).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

В. И. Савченко участвовал в постановке задачи исследования, предложил двустадийную методику расчета кинетики газофазных процессов, протекающих в послепламенной зоне при окислении богатых смесей углеводородов; А. В. Озерский провел расчеты кинетики газофазных процессов, протекающих в послепламенной зоне, и интерпретировал полученные результаты; А. В. Никитин выполнил обзор литературы по теме исследования, сделал критические замечания по выявлению маршрутов протекающих реакций; В. С. Арутюнов внес существенный вклад в концепцию работы; И. В. Седов проанализировал и интерпретировал кинетические данные, обосновал и описал условия повышения технологических характеристик процесса.

Информация об авторах

Савченко Валерий Иванович, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9823-6844>
Озерский Алексей Валериевич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6765-1401>
Никитин Алексей Витальевич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8236-3854>

Седов Игорь Владимирович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9648-4895>

Арутюнов Владимир Сергеевич, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0339-0297>

Список литературы

- [1] Советин Ф. С., Гартман Т. Н., Панкрусина А. В., Асеев К. М., Павлов А. С. Обзор технологий синтетического жидкого топлива из природного газа // Успехи в химии и хим. технологии. 2021. Т. 35. № 8. С. 139–132. <https://www.elibrary.ru/mwbzxc>
- [2] Якубсон К. И. Перспективы производства и использования водорода как одно из направлений развития низкоуглеродной экономики в Российской Федерации (обзор) // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 12. С. 1675–1695. <https://doi.org/10.31857/S0044461820120014> [Yakubson K. I. Prospects for production and use of hydrogen as one of directions of the development of low-carbon economy in the Russian Federation // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 12. P. 1775–1795. <https://doi.org/10.1134/S1070427220120010>].
- [3] Haotian Z., Zhuxing S., Yun H.-H. Steam reforming of methane: Current states of catalyst design and process upgrading // Renew. Sustain. Energy Rev. 2021. V. 149. ID 111330. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111330>
- [4] Савченко В. И., Зимин Я. С., Никитин А. В., Седов И. В., Арутюнов В. С. Некаталитические процессы получения синтез-газа и возможности снижения эмиссии CO₂ в окружающую среду // ЖПХ. 2022. Т. 95. № 8. С. 1045–1053. <https://doi.org/10.31857/S0044461822080126> [Savchenko V. I., Zimin Ya. S., Nikitin A. V., Sedov I. V., Arutyunov V. S. Non catalytic syngas production processes and possibilities of reducing the CO₂ emission into the environment // Russ. J. Appl. Chem. 2022. V. 95. N 8. P. 1199–1206. <https://doi.org/10.1134/S107042722208016X>].
- [5] Шмелев В. М., Николаев В. М. Парциальное окисление метана в химическом реакторе сжатия с внутренней рекуперацией тепла // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 6. С. 20–26. <https://www.elibrary.ru/inmjnz>
- [6] Буравцев Н. Н., Колбановский Ю. А., Россихин И. В., Билера И. В. Влияние теплонапряженности камеры сгорания на получение синтез-газа при парциальном окислении метано-кислородных смесей в режиме горения // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 10. С. 1404–1413. <https://doi.org/10.1134/S0044461818100043> [Buravtsev N. N., Kolbanovskii Y. A., Rossikhin I. V., Bilera I. V. Effect of the calorific intensity of combustion chamber on production of synthesis gas in partial oxidation of methane–oxygen mixtures in the combustion mode // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 10. P. 1588–1596. <https://doi.org/10.1134/S107042721810004X>].
- [7] Nourbakhsh H., Shahrouzi J. R., Ebrahimi H., Zamaniyan A., Nasr M. R. J. Experimental and numerical study of syngas production during premixed and ultra-rich partial oxidation of methane in a porous reactor // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 31757–31771. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.084>
- [8] Toledo M., Utria K. S., Gonzalez F. A., Zuniga J. P., Saveliev A. V. Hybrid filtration combustion of natural gas and coal // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 6942–6948. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.061>
- [9] Liu Y., Zhang Q., Wang T. Detailed chemistry modeling of partial combustion of natural gas for coproducing acetylene and syngas // Combust. Sci. Technol. 2017. V. 189. N 5. P. 908–922. <https://doi.org/10.1080/00102202.2016.1256879>
- [10] Li Q., Wang T., Liu Y., Wang D. Experimental study and kinetics modeling of partial oxidation reactions in heavily sooting laminar premixed methane flames // Chem. Eng. J. 2012. V. 207–208. P. 235–244. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.093>
- [11] Марголин А. Д. Критические условия горения газовой смеси на поверхности плоской и объемной сотовых пористых матриц // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 1. С. 94–96. <https://www.elibrary.ru/ibytql>
- [12] Шмелев В. М. Предельные условия горения богатой газовой смеси на поверхности проницаемой матрицы // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 2. С. 38–50. <https://doi.org/10.7868/S0207401X13020106>
- [13] Nikitin A., Ozersky A., Savchenko V., Sedov I., Shmelev V., Arutyunov V. Matrix conversion of natural gas to syngas: The main parameters of the process and possible applications // Chem. Eng. J. 2019. V. 377. ID 120883. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.162>
- [14] Savchenko V. I., Ozerskii A. V., Nikitin A. V., Sedov I. V., Arutyunov V. S. Non-catalytic partial oxidation of C₂+ hydrocarbon/H₂ mixtures // Petrol. Chem. 2023. V. 63. P. 1353–1364. <https://doi.org/10.1134/S0965544123110014>
- [15] Savchenko V. I., Nikitin A. V., Zimin Y. S., Ozerskii A. V., Sedov I. V., Arutyunov V. S. Impact of post-flame processes on the hydrogen yield in partial oxidation of methane in the matrix reformer // Chem. Eng. Res. Des. 2021. V. 175. N 8. P. 250–258. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.09.009>
- [16] Healy D., Donato N. S., Aul C. J., Petersen E. L., Zinner C. M., Bourque G., Curran H. J. Isobutane ignition delay time measurements at high pressure and detailed chemical kinetic modeling // Combust. Flame. 2010. V. 157. N 8. P. 1540–1551. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.01.011>
- [17] Healy D., Kopp M. M., Polley N. L., Petersen E. L., Bourque G., Curran H. J. Methane/n-butane ignition delay measurements at high pressure and detailed

- chemical kinetic simulations // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. N 3. P. 1617–1627.
<https://doi.org/10.1021/ef901292j>
- [18] *Healy D., Kalitan D. M., Aul C. J., Petersen E. L., Bourque G., Curran H. J.* Oxidation of C₁–C₅ alkane quaternary natural gas mixtures at high pressures // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. N 3. P. 1521–1528.
<https://doi.org/10.1021/ef9011005>
- [19] *Савченко В. И., Зимин Я. С., Никитин А. В., Седов И. В., Арутюнов В. С.* Некаталитическая паровая конверсия углеводородов C₁–C₄ // *Нефтехимия*. 2021. Т 60. № 4. С. 520531.
<https://doi.org/10.31857/S0028242121040079>
[*Savchenko V. I., Zimin Y. S., Nikitin A. V., Sedov I. V., Arutyunov V. S.* Non-catalytic steam reforming of C₁–C₄ hydrocarbons // *Petrol. Chem.* 2021. V. 61. P. 762–772.
<https://doi.org/10.1134/S0965544121070021>].
- [20] *Savchenko V. I., Zimin Ya. S., Nikitin A. V., Sedov I. V., Arutyunov V. S.* Utilization of CO₂ in non-catalytic dry reforming of C₁–C₄ hydrocarbons // *J. CO₂ Utilization*. 2021. V. 47. ID 101490.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101490>
- [21] *Савченко В. И., Зимин Я. С., Бузилло Э., Никитин А. В., Седов И. В., Арутюнов В. С.* О равновесном составе продуктов в некаталитических процессах конверсии углеводородов // *Нефтехимия*. 2022. Т. 62. № 3. С. 375–386.
<https://doi.org/10.31857/S0028242122030066>
[*Savchenko V. I., Zimin Y. S., Busillo E., Nikitin A. V., Sedov I. V., Arutyunov V. S.* Equilibrium composition of products formed by non-catalytic conversion of hydrocarbons // *Petrol. Chem.* 2022. V. 62. P. 515–525.
<https://doi.org/10.1134/S0965544122050048>].
-

**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-

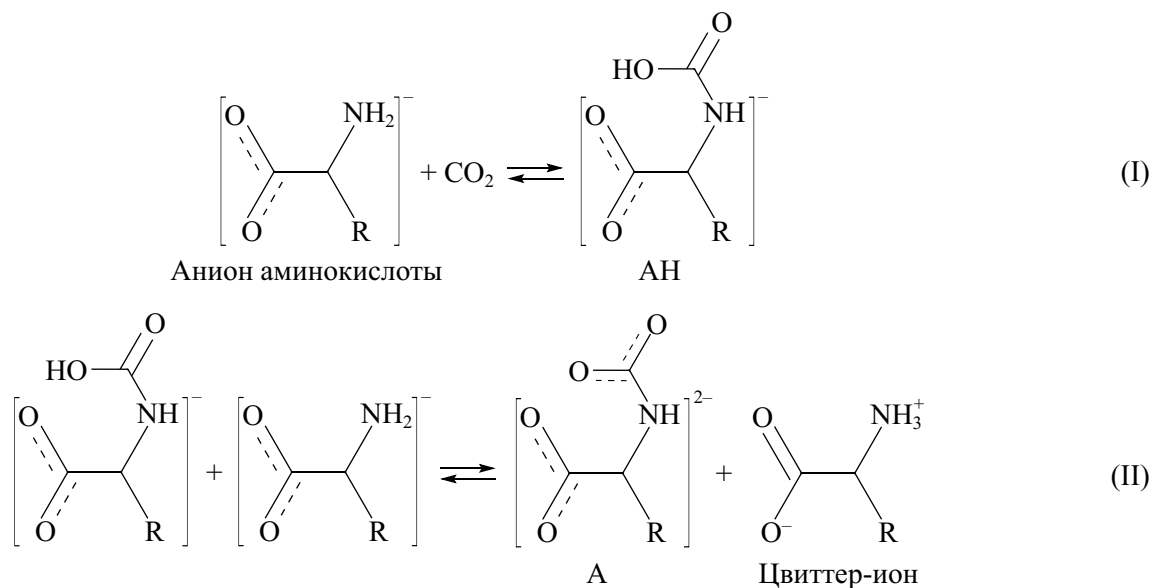
вых газов, оказывающих негативное воздействие на экосистемы и климат Земли. Необходимость решения проблемы избыточных выбросов CO₂ в атмосферу признана всем мировым сообществом, и, в частно-

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

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 $[\text{Emim}][\text{Gly}]$ -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 :

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

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-

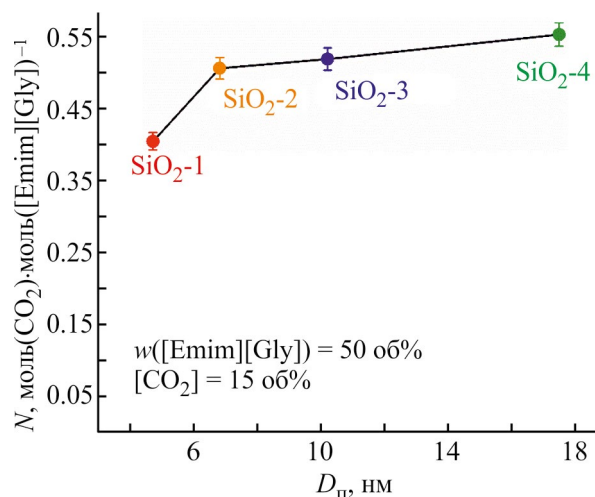


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости в мольном отношении (N) композитными материалами на основе 1-этил-3-метилимидазолия глицината ($[\text{Emim}][\text{Gly}]$) и набора коммерчески доступных силикагелей [силикагели для хроматографии 40 Å (SiO_2 -1), 60 Å (SiO_2 -2), 90 Å (SiO_2 -3) (Acros Organics)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

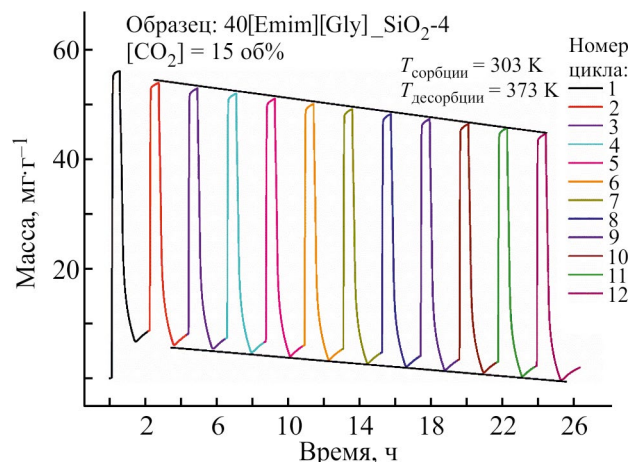


Рис. 2. Динамика изменения массы композитного материала 1-этил-3-метилимидазолия глицинат:силикагель (Davisil 646 grade, 150 Å, Sigma-Aldrich, кат. номер 236845) 40:60 мас./мас. в циклических сорбционных экспериментах.

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-

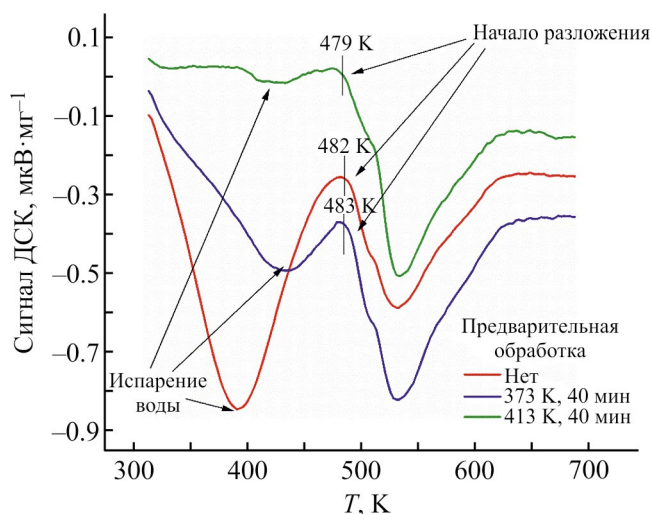


Рис. 3. Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) композитного материала 1-этил-3-метилимидазолия глицинат:силикагель (Davisil 646 grade, 150 Å, Sigma-Aldrich, кат. номер 236845) 40:60 мас./мас.

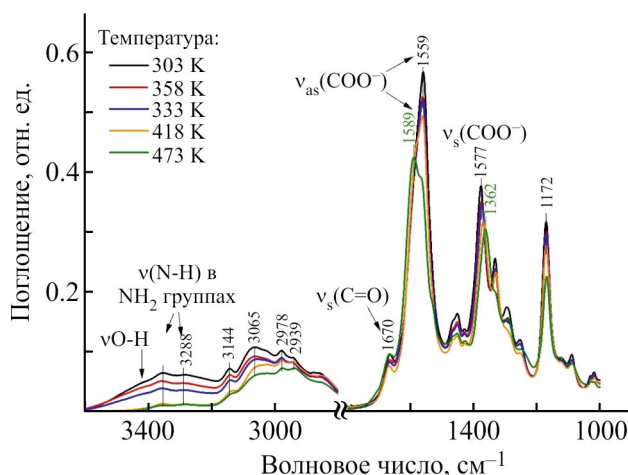


Рис. 4. ИК-спектры ионной жидкости 1-этил-3-метил-имидазолия глицината при ступенчатом нагреве до 473 К.

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 СН 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. Мартыанов — 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>
Мартыанов 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>
-

НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ ГИДРОКСОФЕНИЛАНТРАНИЛАТЫ ТЕРБИЯ(III)

© И. В. Калиновская

Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостоку, д. 159
E-mail: kalinovskaya@ich.dvo.ru

Поступила в Редакцию 26 июля 2024 г.

После доработки 26 ноября 2024 г.

Принята к публикации 26 ноября 2024 г.

Синтезированы разнолигандные люминесцирующие гидроксофенилантранилаты тербия(III). Комплексы тербия(III) с фенилантраниловой кислотой состоят из порошков, частицы которых имеют размеры: длина 4–400 мкм, ширина 1–10 мкм. Соединения охарактеризованы методами химического элементного анализа, рентгенофазового и термического анализа, ИК- и люминесцентной спектроскопии. Показано, что при термолизе комплексов отрыв молекул нейтрального лиганда происходит в одну стадию с экзотермическими эффектами. Соединения являются термически устойчивыми до 180°C. Установлено, что наибольшей интенсивностью люминесценции обладает гидроксофенилантранилат тербия(III) с гексаметилфосфортриамидом. Получены люминесцирующие полимерные материалы на основе гидроксофенилантранилатов тербия(III) и полиэтилена высокого давления.

Ключевые слова: комплексные соединения; люминесценция; фенилантраниловая кислота; тербий; гидроксофенилантранилаты тербия(III)

DOI: 10.31857/S0044461824060070; EDN: UGQFSF

Люминесцентные материалы, использующиеся в промышленности, могут быть получены на основе соединений РЗЭ [1–3]. Одними из перспективных объектов для подобных систем являются комплексные соединения лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами.

Фенилантраниловая кислота относится к ароматическим α -аминокислотам, имеющим два донорных центра — иминный азот и карбоксильную группу. Координационные соединения лантаноидов с антраниловой кислотой и ее производными — фенилантраниловой кислотой характеризуются высокой интенсивностью люминесценции (см., например, [4–6]).

Сведения об основных фенилантранилатах тербия(III) практически отсутствуют [6, 7]. Комплексо-

образование тербия с фенилантраниловой кислотой изучено преимущественно в растворах [7, 8]. Аддукты тербия(III) с фенилантраниловой кислотой и нейтральными лигандами резко повышают интенсивность люминесценции. Действительно, на примере комплексного соединения фенилантранилата тербия(III) с трифенилфосфиноксидом продемонстрирована возможность использования разнолигандных ароматических карбоксилатов в качестве эмиссионных слоев при создании электролюминесцентных устройств [7].

Ранее были подробно описаны синтез, физико-химические и спектрально-люминесцентные свойства антранилатов тербия(III) [9, 10]. Полученные комплексные соединения тербия(III) обладали интенсив-

ной люминесценцией. В связи с этим представляло значительный интерес получение комплексных соединений тербия(III) с производными антраниловой кислоты — фенилантраниловой кислотой.

Цель работы — синтез интенсивно люминесцирующих разнолигандных гидроксофенилантранилатов тербия(III) с нейтральными лигандами состава $Tb(PHA)(OH)_2 \cdot D \cdot H_2O$, где PHA — фенилантраниловая кислота, D — H_2O , дигексилсульфоксид (DHSO), гексаметилфосфортриамид (HMFA), 2,2'-дипиридил (DIPY), и получение люминесцирующих полимерных материалов на основе полиэтилена высокого давления с добавками гидроксофенилантранилатов тербия(III).

Экспериментальная часть

В работе использовали следующие реактивы: $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ч., АО «Вектон»), фенилантраниловую кислоту (ч., АО «Вектон»), дигексилсульфоксид (97%, АО «Вектон»), 2,2'-дипиридил (99%, Acros Organics), гексаметилфосфортриамид (97%, АО «Вектон»), 25%-ный водный раствор аммиака (ч.д.а., ООО «Сигма Тек»), этанол (95%, ООО «Гиппократ»), пропанол (95%, ООО «Гиппократ»). Фенилантраниловую кислоту перекристаллизовывали из 90%-ного этанола. Аргон использовали газообразный, высокой чистоты (99.998%), кислород использовали технический газообразный, сорт 1, высокой чистоты (99.7%). Дистиллированную воду получали перегонкой водопроводной воды (аквадистиллятор АДЭа-4-СЗМО, ОАО «Саранский завод медоборудования и инструментов»).

Для синтеза разнолигандных соединений тербия(III) с фенилантраниловой кислотой к водному раствору $Tb(NO_3)_3$ [0.22 г $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, растворенного в 5 мл дистиллированной воды] прибавляли 70%-ный этанольный раствор фенилантраниловой кислоты и дополнительного нейтрального лиганда (0.10 г дигексилсульфоксида, или 0.15 г гексаметилфосфортриамида, или 0.16 г 2,2'-дипиридила в 15 мл 96%-ного этанола) в мольном отношении $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O : PHA : \text{нейтральный лиганд (DHSO)}$ 1:1.5:1.0. pH реакционной смеси доводили до 7 10%-ным раствором NH_3 . Реакционную смесь интенсивно перемешивали на магнитной мешалке при $T = 30^\circ C$ в течение 1 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Выход соединений составил 80–85%. Полученные комплексные соединения представляют собой мелкокристаллические порошки желтого цвета. Данные соединения малорастворимы

в спиртах, устойчивы при нормальных условиях. Согласно данным химического элементного, рентгенофазового, термического анализа и люминесцентной спектроскопии, после двух лет хранения при нормальных условиях полученные комплексные соединения имеют состав $Tb(PHA)(OH)_2 \cdot D \cdot H_2O$, сохраняют термические характеристики. Для определения растворимости использовали метод гравиметрического определения растворимости. Растворимость соединений определяли в 100 г растворителя (этанола, пропанола). В 100 г растворителя растворяется менее 1 г вещества.

Элементный анализ комплексных соединений выполняли на анализаторе Euro EA 3000 (Eurovector Instruments). Содержание воды определяли титрованием по Фишеру. Содержание тербия устанавливали весовым методом: прокаливая навеску комплексного вещества до постоянной массы Tb_2O_3 . По данным элементного химического анализа, состав синтезированных комплексных соединений тербия(III) с фенилантраниловой кислотой отвечает формулам $Tb(PHA)(OH)_2 \cdot DHSO \cdot H_2O$, $Tb(PHA)(OH)_2 \cdot HMFA \cdot H_2O$ и $Tb(PHA)(OH)_2 \cdot DIPY \cdot H_2O$.

Регистрация термограмм проводилась на приборе STA 449C (Netzsch) в потоке смеси аргона ($20 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$) и кислорода ($20 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$) в платиновом тигле при скорости нагревания $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Таким образом, термоустойчивые разнолигандные комплексные фенилантранилаты тербия(III) можно успешно использовать для внедрения в полиэтилен высокого давления (белый порошок, размер частиц 500 мкм, Alfa Aesar № A10239).

Рентгенографическое исследование соединений проводили порошковым методом. Рентгенограммы образцов регистрировали на дифрактометре ДРОН-2.0 (НПП «Буревестник») в SuK_α -излучении при комнатной температуре.

ИК-спектры поглощения образцов регистрировали на приборе Shimadzu IRTracer-100 (область $4000\text{--}350 \text{ см}^{-1}$) при комнатной температуре.

Полиэтиленовые пленки, активированные люминесцирующими комплексными соединениями тербия(III), получали методом прессования. Для этого полученные разнолигандные фенилантранилаты тербия(III) и порошок полиэтилена высокого давления тщательно перемешивали в ступке и прессовали на гидравлическом прессе при $140^\circ C$. Общее содержание люминофора в пленках составляло 0.3–0.5 мас%, толщина пленки 100 мкм.

Для изучения люминесцентных свойств комплексных соединений и полимерных материалов использовали спектрофлуориметр Shimadzu

RF-5000 ($T = 293$ K) и флуоресцентный микроскоп AXIOPLANE-2 Imaging (Carl Zeiss).

Для определения размеров частиц соединений и их морфологического строения использовали электронный сканирующий микроскоп Hitachi S5500 и приставку для локальной энергодисперсионной спектроскопии — Thermo Scientific NORAN System 7.

Обсуждение результатов

Дифрактометрическим порошковым методом определены кристаллографические параметры (межплоскостные расстояния и относительные интенсивности рентгенографических рефлексов) гидроксофенилантранилатов тербия(III) и исходных веществ (фенилантраниловой кислоты и нейтральных лигандов). Рентгенофазовый анализ показал отсутствие рентгенографических рефлексов исходных веществ на рентгенограммах, что свидетельствует о чистоте комплексных соединений (табл. 1). Согласно данным рентгенографического исследования, разнолигандные гидроксофенилантранилаты тербия(III) с гексаметилфосфортриамидом и дифенилгуанидином являются рентгеноаморфными.

Полученные соединения имеют однотипное строение. Мелкокристаллические координационные соединения тербия(III) с фенилантраниловой кислотой состоят из стержнеобразных поликристаллических частиц (рис. 1). Средние размеры частиц комплексных соединений: длина 4–400 мкм, ширина 1–0 мкм.

Комплексообразование приводит к изменению положения полос поглощения, соответствующих π – π^* -переходу фенилантраниловой кислоты ($\lambda_{\max} = 280$ и 350 нм) (рис. 2). Для полученных разнолигандных фенилантранилатов тербия(III) характерен более сложный вид спектров поглощения, чем для фенилантраниловой кислоты. В электронных спектрах поглощения гидроксофенилантранилатов наблюдаются дополнительные полосы поглощения, характерные для координированных нейтральных молекул лигандов. Так, в электронных спектрах поглощения $\text{Tb}(\text{PHA})(\text{OH})_2 \cdot \text{DIPY} \cdot \text{H}_2\text{O}$ проявляется полоса поглощения DIPY с $\lambda_{\max} = 267$ – 270 нм.

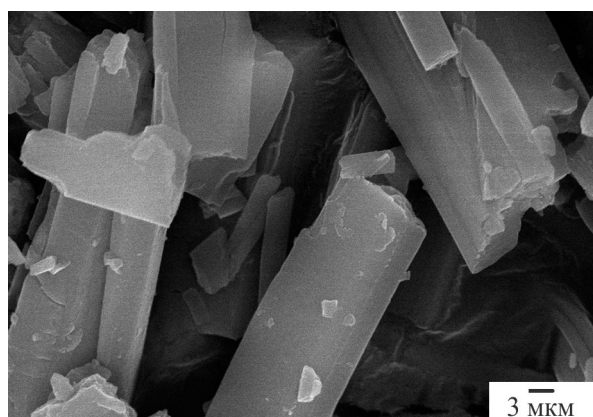


Рис. 1. Изображение частиц $\text{Tb}(\text{PHA})(\text{OH})_2 \cdot \text{DIPY} \cdot \text{H}_2\text{O}$. PHA — фенилантраниловая кислота, DIPY — 2,2'-дипиридил.

Таблица 1

Рентгенометрические данные комплексных соединений тербия(III)

Межплоскостное расстояние, Å	Относительная интенсивность рентгенографических рефлексов, %	Межплоскостное расстояние, Å	Относительная интенсивность рентгенографических рефлексов, %
$\text{Tb}(\text{PHA})(\text{OH})_2 \cdot \text{DHSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{Tb}(\text{PHA})(\text{OH})_2 \cdot \text{DIPY} \cdot \text{H}_2\text{O}$	
12.11	100.0	10.44	44.80
8.56	41.80	10.19	100.0
7.55	32.43	7.87	31.90
6.02	42.0	6.24	16.36
5.05	32.38	6.40	34.55
4.94	25.23	5.72	37.27
4.41	22.00	4.55	20.91
4.02	23.81	3.60	13.64
3.37	44.29	3.48	32.73
3.31	22.38	3.40	22.73
3.14	21.90	3.27	23.64
2.73	46.67	2.90	21.64

Примечание. PHA — анион фенилантраниловой кислоты, DIPY — 2,2'-дипиридил, DHSO — дигексилсульфоксид.

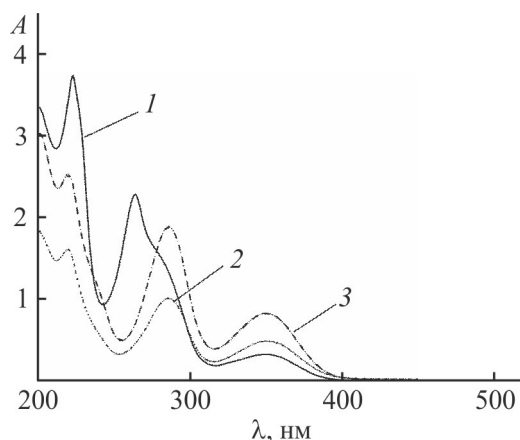


Рис. 2. Электронные спектры поглощения в этаноле (10^{-4} М).

1 — $\text{Tb}(\text{PHA})(\text{OH})_2 \cdot \text{DHSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 — $\text{Tb}(\text{PHA})(\text{OH})_2 \cdot \text{DIPY} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 3 — $\text{Tb}(\text{PHA})(\text{OH})_2 \cdot \text{HMFA} \cdot \text{H}_2\text{O}$, где PHA — анион фенилантраниловой кислоты, DIPY — 2,2'-дипиридил, DHSO — дигексилсульфоксид, HMFA — гексаметилфосфортриамид.

В $\text{Tb}(\text{PHA})(\text{OH})_2 \cdot \text{DHSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ полоса поглощения PHA с $\lambda_{\text{макс}} = 289$ нм сдвинута в более длинноволновую область по сравнению с ее положением в спектре несвязанной фенилантраниловой кислоты. Значение этой полосы соответствует синглетному ($S\pi-\pi^*$)-переходу [9].

Термическая деструкция полученных комплексных соединений является многоступенчатым процес-

сом (рис. 3). При термоллизе гидроксофенилантранилатов в интервале температур $85-165^\circ\text{C}$ наблюдается разрыв связи тербия с молекулами воды и гидроксо-группами. Процесс дегидратации полученных комплексных соединений тербия(III) протекает в одну стадию с небольшим экзотермическим эффектом. Разрыв связи между фенилантраниловой кислотой и ионом тербия наблюдается в диапазоне температур

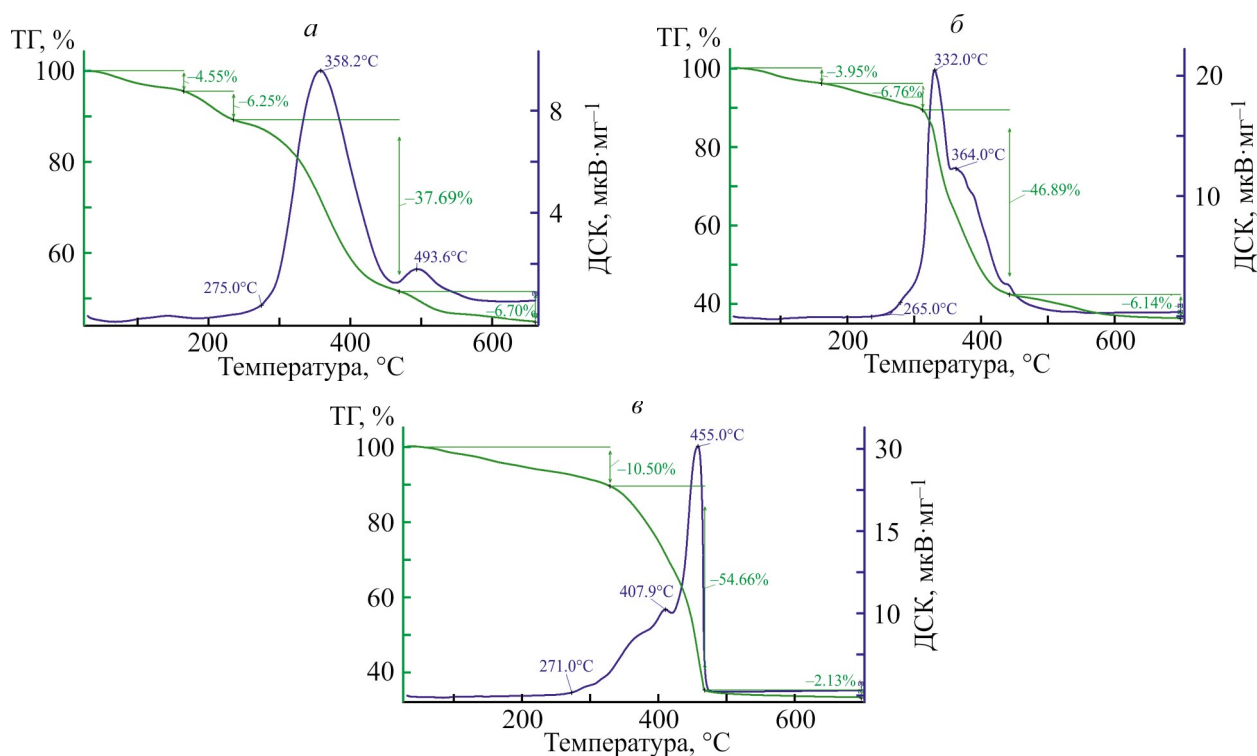


Рис. 3. Термограммы гидроксофенилантранилатов тербия(III).

а — $\text{Tb}(\text{PHA})(\text{OH})_2 \cdot \text{DIPY} \cdot \text{H}_2\text{O}$, б — $\text{Tb}(\text{PHA})(\text{OH})_2 \cdot \text{DHSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, в — $\text{Tb}(\text{PHA})(\text{OH})_2 \cdot \text{HMFA} \cdot \text{H}_2\text{O}$, где PHA — анион фенилантраниловой кислоты, DHSO — дигексилсульфоксид, HMFA — гексаметилфосфортриамид, DIPY — 2,2'-дипиридил.

160–250°C. Процесс отщепления нейтральных лигандов протекает в интервале температур 250–400°C со значительными экзотермическими эффектами. Конечным продуктом термического разложения комплексных соединений является порошок черного цвета — Tb_2O_3 . Термическую устойчивость разнолигандных фенилантранилатов тербия(III) можно объяснить строением комплексов — наличием в структуре нескольких сопряженных связей.

Определение координации аниона фенилантраниловой кислоты и нейтральных лигандов к иону $Tb(III)$ осуществляли с использованием ИК-спектроскопических данных. Отнесение характеристических полос поглощения основных функциональных групп в их ИК-спектрах проведено в соответствии с данными для фенилантранилатов различных металлов и накопленными авторами сведениями в ходе систематического исследования координационных соединений редкоземельных элементов [11–13].

На наличие депротонированной карбоксильной группы фенилантраниловой кислоты в разнолигандных комплексных соединениях указывает исчезновение в ИК-спектрах полосы деформационного колебания OH -группы при 1000 см^{-1} и валентных колебаний $\nu_{as}(CO)$ неионизированной карбонильной группы фенилантраниловой кислоты (1660 см^{-1}).^{*} Также проявляются интенсивные полосы при $1580\text{--}1590$, $1380\text{--}1390\text{ см}^{-1}$, которые относятся к $\nu_{as}(COO^-)$ и $\nu_s(COO^-)$ соответственно.^{**} Разность частот $\Delta\nu = \nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-)$ составляет $190\text{--}210\text{ см}^{-1}$, что, согласно [11], свидетельствует о бидентатной координации карбоксильной группы к центральному атому тербия. Интенсивные полосы в области $1600\text{--}1610\text{ см}^{-1}$ можно отнести к колебаниям связей $C=C$ бензольного кольца координированной фенилантраниловой кислоты. Наряду с ними присутствуют также ряд заметных полос [$\nu(Tb-O)$] $615\text{--}650\text{ см}^{-1}$. Полосы средней интенсивности в области $540\text{--}560\text{ см}^{-1}$ характерны для связи $\nu(Tb-N)$, подтверждают координацию фенилантраниловой кислоты через атомы азота [12]. В ИК-спектрах комплексных соединений присутствуют полосы поглощения антисимметричных ($3450\text{--}3460\text{ см}^{-1}$) и симметричных ($3450\text{--}3460\text{ см}^{-1}$) валентных колебаний NH -групп фенилантранилат-аниона.^{***} Следовательно, неза-

висимо от нейтрального лиганда координация фенилантраниловой кислоты в соединениях к атому тербия осуществляется бидентатными карбоксильными группами и атомами азота. В области $3590\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ проявляется узкая интенсивная полоса валентных колебаний $\nu(OH)$ [13].

ИК-спектры исследуемых комплексных соединений в области $3500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ имеют сложную структуру. Понижение частоты валентных колебаний иминогруппы при комплексообразовании на $30\text{--}40\text{ см}^{-1}$ по сравнению с аналогичными значениями $\nu(NH)$ для фенилантраниловой кислоты (табл. 2) указывает на образование связи между азотом фенилантраниловой кислоты и центральным ионом тербия.

О координации нейтральных лигандов в гидроксофенилантранилатах тербия(III) свидетельствуют дополнительные полосы поглощения в ИК-спектрах. В спектре $Tb(PHA)(OH)_2 \cdot DHSO \cdot H_2O$ обнаружены интенсивные полосы в области 1010 см^{-1} , отвечающие колебаниям координированного $DHSO$. При этом дигексилсульфоксид координирован через кислород, так как частота валентного колебания связи $S=O$ (1010 см^{-1}) ниже, чем в свободном дигексилсульфоксиде.

В разнолигандном комплексном соединении $Tb(PHA)(OH)_2 \cdot NMFA \cdot H_2O$ на координацию гексаметилфосфортриамида указывает полоса поглощения $\nu(P=O)$ в области 1167 см^{-1} , отсутствующая в спектре гидрата комплекса тербия с фенилантраниловой кислотой. Полосы поглощения $\nu(P=O)$ в ИК-спектре смещены в сторону низких частот по сравнению с их положением в спектрах несвязанных фосфорсодержащих лигандов на 20 см^{-1} , что свидетельствует о координации через кислород фосфорильной группы. В ИК-спектре комплексного соединения $Tb(PHA)(OH)_2 \cdot DIPY \cdot H_2O$ наблюдается поглощение при $1530\text{--}1540\text{ см}^{-1}$, вызванное колебаниями связи $C=N$. На координацию 2,2'-дипиридила ионом тербия указывает то, что полосы поглощения 2,2'-дипиридила — 1415 , 1560 , 1585 см^{-1} смещены в сторону больших частот по сравнению с их положением в ИК-спектрах «свободного» 2,2'-дипиридила.

Присутствие молекул воды в синтезированных разнолигандных комплексных соединениях обуславливает появление широкой полосы в ИК-спектрах в области $3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$.

Полученные разнолигандные гидроксофенилантранилаты тербия(III) были внедрены в полиэтилен высокого давления. Методом флуоресцентной микроскопии проведен анализ дисперсности и распределения частиц люминесцирующих соединений в полученном комплексном полимере. Наблюдается

^{*} Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. С. 256.

^{**} Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 2007. С. 397.

^{***} Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. С. 252.

Таблица 2

Колебательные частоты (см^{-1}) в ИК-спектрах разнолигандных соединений Tb(III) с фенилантраниловой кислотой и нейтральными лигандами

Отнесение	Tb(PHA)(OH) ₂ ·2H ₂ O	Tb(PHA)(OH) ₂ ·DHSO·H ₂ O	Tb(PHA)(OH) ₂ ·HMFA·H ₂ O	Tb(PHA)(OH)·DIPY·H ₂ O
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3100–3620	3100–3600	3200–3600	3100–3600
$\nu(\text{OH})$	3590	3580	3575	3580
$\nu_{\text{as}}(\text{NH})_{\text{pha}}$	3450	3460	3460	3470
$\nu_{\text{s}}(\text{NH})_{\text{pha}}$	3280	3290	3290	3300
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{pha}}$	1605	1600	1595	1590
$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1592	1580	1585	1585
$\nu(\text{CH})_{\text{пирид. кольца}}$	1580	1560	1570	1580
$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1385	1380	1385	1385
$\nu(\text{C}—\text{N})$	1367	1360	1356	
$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1390	1390	1385	1385
$\delta(\text{CH})$ плоские	1245 1160	1250 1160	1160	1160
$\delta(\text{CH})$ неплоские	790 750 700	800 740 710	770 710	770 710
$\nu(\text{Ln}—\text{O})$	620	640	640	620
$\nu(\text{Ln}—\text{N})$	540	550	560	550

Примечание. PHA — анион фенилантраниловой кислоты, DHSO — дигексилсульфоксид, HMFA — гексаметилфосфортриамид, DIPY — 2,2'-дипиридил.

неравномерное распределение частиц в полимерной матрице. В полимерном материале можно выделить очень мелкие частицы размером 1.5–2 мкм. Значительную часть объема материалов занимают как мелкие частицы округлой формы размерами 3–6 мкм, так и размытые агрегаты мелкодисперсных частиц размерами 20–40 мкм.

Полимерные материалы, содержащие разнолигандные фенилантранилаты тербия(III), прозрачны и люминесцируют при облучении ультрафиолетовым светом как при комнатной температуре, так и при 77 К. Интенсивность люминесценции фенилантранилатов ниже изученных ранее разнолигандных антранилатов тербия(III) [9, 10]. Это можно объяснить близостью расположения триплетного уровня фенилантраниловой кислоты и резонансного уровня Tb(III).

Спектры люминесценции полученных материалов идентичны спектрам индивидуальных комплексных соединений, что свидетельствует о сохранении структуры диспергированных в полимерной матрице люминесцирующих частиц комплексных соединений тербия(III). Спектры люминесценции состоят из трех

групп линий, лежащих в диапазоне 21000–15000 см^{-1} , соответствующих переходам $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_j$ ($j = 4\text{--}6$) (рис. 3). Основная доля излучения приходится на переход $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_5$. Переход $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_5$ в спектрах флуоресценции состоит из 1–3 компонент. Полосы переходов $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_6$ и $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_4$ имеют меньшую интенсивность и лежат соответственно в области 20 600–20 300 и 17 200–16 800 см^{-1} . Присоединение нейтрального лиганда (H_2O , дигексилсульфоксид, гексаметилфосфортриамид, 2,2'-дипиридил) приводит к изменению характера расщепления и интенсивности отдельных линий $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_j$ ($j = 4\text{--}6$)-переходов в спектрах люминесценции, что связано с вхождением нейтрального лиганда во внутреннюю координационную сферу комплексов состава Tb(PHA)(OH)₂·D.

При замене нейтрального лиганда (H_2O , дигексилсульфоксид, гексаметилфосфортриамид, 2,2'-дипиридил) изменяется кристаллическое поле вокруг люминесцирующего центра, что в соответствии с теорией Джадда–Оффельта ведет к изменению спектра люминесценции [18]. Полимерные материалы, активированные комплексом Tb(PHA)(OH)₂·HMFA·H₂O, являются наиболее интенсивно люминесцирующими.

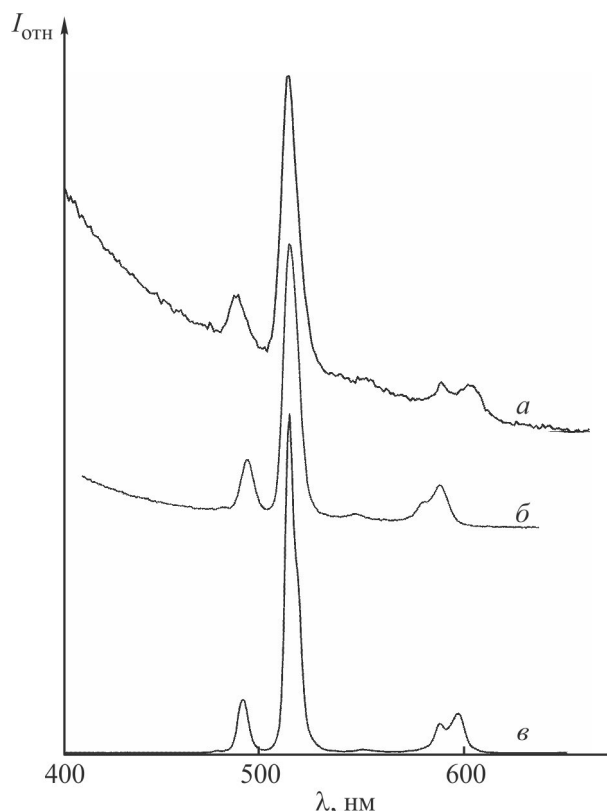


Рис. 4. Спектры люминесценции полиэтилена высокого давления с добавками соединений: *a* — $\text{Tb(PHA)(OH)}_2 \times \text{DHSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$; *б* — $\text{Tb(PHA)(OH)}_2 \cdot \text{HMFA} \cdot \text{H}_2\text{O}$, *в* — $\text{Tb(PHA)(OH)}_2 \cdot \text{DIPY} \cdot \text{H}_2\text{O}$, где РНА — анион фенилантраниловой кислоты, DHSO — дигексилсульфоксид, HMFA — гексаметилфосфортриамид, DIPY — 2,2'-ди-пиридил.

Введение нейтрального лиганда с алкильными заместителями (дигексилсульфоксид) в комплекс приводит к заметному гипсохромному сдвигу в спектрах поглощения, увеличению стоксова сдвига и ослаблению люминесценции.

Выводы

Синтезированы люминесцирующие, термоустойчивые разнOLIгандные гидроксофенилантранилаты тербия(III) с нейтральными лигандами островного строения. Показано, что в полученных комплексных соединениях координация фенилантраниловой кислоты к Tb^{3+} осуществляется посредством как COO^- , так и NH -групп. Данные соединения могут быть использованы в качестве добавок для получения светотрансформирующих полимерных материалов, характеризующихся интенсивной люминесценцией в спектральном диапазоне 475–650 нм.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер темы государственного задания FWF N(0205)-2023-0003.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Калиновская Ирина Васильевна, д.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6858-6595>

Список литературы

- [1] Bunzli J.-C. G., Eliseeva S. V. Intriguing aspects of lanthanide luminescence // *Chem. Sci.* 2013. V. 4. P. 1939–1949. <https://doi.org/10.1039/C3SC22126A>
- [2] Hasegawa Y., Nakanishi T. Luminescent lanthanide coordination polymers for photonic applications // *RSC. Adv.* 2015. V. 5. P. 338–353. <https://doi.org/10.1039/C4RA09255D>
- [3] Kataoka H., Kitano T., Takizawa T., Hirai Y., Nakanishi T., Hasegawa Y. Photo- and thermostable luminescent beads composed of Eu(III) complexes and PMMA for enhancement of silicon solar cell efficiency // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 601. P. 293–297. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.165>
- [4] Zapala L., Kalembkiewicz J. Studies on the distribution of N-phenylanthranilic acid in two-phase system: Aromatic solvent water // *Talanta.* 2006. V. 69. N 3. P. 601–610. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.10.30>
- [5] Кормаиш Ж. А., Матвийчук О. Ю., Антал И. П., Базель Я. Р. Сенсоры на основе одно- и двухслойных пластифицированных мембран для потенциометрического определения метафенаминовой и фенилантраниловой кислот // *Журн. аналит. химии.* 2020. Т. 75. № 6. С. 553–562. <https://doi.org/10.1134/S1061934820060131>
[Kormmash J. A., Matviichuk O. Yu., Antal I. P., Basel Ya. R. Sensors based on single- and double-layer plasticized membranes for potentiometric determination of metafenamic and phenylanthranilic acids // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. N 6. P. 820–828. <https://doi.org/10.1134/S1061934820060131>].
- [6] Калиновская И. В., Карасев В. Е., Непрокина Е. В. Гидроксофенилантранилаты тербия // *Журн. неорг. химии.* 2000. Т. 45. № 7. С. 1142–1145.
- [7] Елисеева С. В., Мирзое О. В., Иванов Р. А., Ничипорук Р. В., Иванов С. А., Вестлинг М.,

- Кузьмина Н. П. Синтез и характеристика разнолигандных комплексов на основе фенилантранилата тербия(III) ($Tb(PhA)_3$) с трифенилфосфиноксидом (TPPO). Электролюминесцентное устройство на основе $Tb(PhA)_3(TPPO)_2$ // Журн. неорг. химии. 2005. Т. 50. С. 596–603 [Eliseeva S. V., Ivanov R. A., Kuz'mina N. P., Mirzov O. V., Nichiporuk R. V., Ivanov S. A., Vestling M. Heteroleptic complexes of terbium(III) phenylanthranilate ($Tb(PhA)_3$) with triphenylphosphine oxide (TPPO): a $Tb(PhA)_3(TPPO)_2$ -based electroluminescent device // Russ. J. Inorg. Chem. 2005. V. 50. P. 534–540. <https://www.elibrary.ru/ljlrhj>].
- [8] Eliseeva S. V., Bunzli J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 187–227. <https://doi.org/10.1039/B905604C>
- [9] Карасев В. Е., Стеблевская Н. И., Щелоков Р. Н., Щукина И. В. Соединения тербия с антраниловой кислотой и нейтральными лигандами // Журн. неорг. химии. 1981. Т. 26. № 2. С. 350–356.
- [10] Карасев В. Е., Стеблевская Н. И. Спектроскопическое исследование гидроксоантранилатов европия и тербия // Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33. № 9. С. 2252–2256.
- [11] Pimentel P. M., Oliveira V. S., Silva Z. R., Melo D. M. A., Zinner L. B., Vicentini G., Bombieri G. Synthesis, properties of lanthanide trifluoroacetate complexes with 2-azacyclononanone and X-ray crystal structure of $[Sm(CF_3COO)_3(AZA)_2(H_2O)]_2 \cdot 2AZA$ // Polyhedron. 2000. V. 19. P. 2651–2657. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(01\)00868-3](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(01)00868-3)
- [12] Гасанова С. С., Гасанова У. М., Мамедова Л. Н., Мовсумов Е. Синтез и исследование комплексов металлов Cu(II), Zn(II), Ni(II) с пиразин-2-карбоновой кислотой // EurasianUnionScientists. 2020. Т. 81. № 12. С. 24–27. <https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2020.3.81.1155>
- [13] Zolin V. F. Spectroscopy of related series of Eu and Tb carboxylates // J. Alloys Compd. 2004. V. 380. N 1–2. P. 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.03.006>
-