

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ТОМ 98

ВЫПУСК 1

ЯНВАРЬ

2025



НАУКА

— 1727 —

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**ЖУРНАЛ
ПРИКЛАДНОЙ
ХИМИИ**

ТОМ 98

ВЫПУСК 1–12

2025

СОДЕРЖАНИЕ

Неорганический синтез и технология неорганических производств

<i>Конарев А. А.</i> Электрохимический синтез оксикобаламина гидрохлорида	4
--	---

Катализ

<i>Крючков М. Д., Куликов Л. А., Кардашев, Максимов А. Л., Караханов Э. А.</i> Алкилирование толуола диметилкарбонатом на MgO-Pd катализаторах на основе цеолита ZSM-5	19
---	----

Сорбционные и ионообменные процессы

<i>Айрапетян С. С., Айрапетян Л. С., Хачатрян А. С., Хачатрян А. Г.</i> Полимерное модифицирование силикагеля для хроматографических колонок	29
<i>Сморodin К. А., Атласкин А. А., Крючков С. С., Степакова А. Н., Цивковский Н. С., Атласкина М. Е., Петухов А. Н., Воротынцев А. В., Воротынцев И. В.</i> Оценка газотранспортных характеристик мембран в моделировании: технико-экономический анализ процесса разделения воздуха	35

Физико-химические исследования систем и процессов

<i>Кузьмин В. И., Лескив М. Н., Гудкова Н. В., Иваненко Т. Ю., Кузьмин Д. В.</i> Экстракционная очистка бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты (Cyapex 272) от нейтральных примесей алкилфосфиноксидов	44
---	----

Композиционные материалы

<i>Григорян С. Г., Акопян Э. А., Акобян Р. М., Атабекян М. Л., Топузьян В. О., Фармазян З. М.</i> Синтез и свойства силиконовых композитов, содержащих никотин	51
---	----

Особые технологические решения

<i>Чолач А. Р., Яковин Д. В.</i> Парциальная конденсация и вымораживание изотопов криптона	66
---	----

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

<i>Махиянов Н., Давлетбаев Р. Р.</i> Коэффициенты уравнения Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады для растворов анионных полибутадиенов в толуоле и тетрагидрофуране	73
<i>Красновских М. П., Мокрушин И. Г., Кетов А. А.</i> Получение полимерного воска из вторичного полиэтилена в проточном реакторе	80

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОКСИКОБАЛАМИНА ГИДРОХЛОРИДА

© А. А. Конарев

«ГНЦ «НИОПИК»,
141700, г. Долгопрудный, Московская обл, ул. Лихачевский проезд, д. 7
E-mail: konarev.niopik@gmail.com

Поступила в Редакцию 23 августа 2024 г.

После доработки 23 марта 2025 г.

Принята к публикации 23 марта 2025 г.

Исследовано влияние условий (материала катода, плотности тока, температуры, концентрации исходного вещества и соляной кислоты) на препаративный электросинтез оксикобаламина гидрохлорида (ОК) восстановлением витамина В₁₂ в кислой среде, на выход целевого продукта и его качество (подлинность, содержание основного вещества, рН раствора, отсутствие примесей). Определены оптимальные условия препаративного электросинтеза оксикобаламина гидрохлорида и его показатели качества, обеспечивающие выход по веществу 82,0–87,0%. Условия электросинтеза апробированы в опытно-промышленном масштабе на технологической схеме с разработанным электролизером фильтр-прессной конструкции на токовую нагрузку 100 А. Лекарственный препарат «Оксикобаламин-лио», изготовленный из фармакопейной субстанции оксикобаламина гидрохлорида, стабилен при его хранении в течение 22–30 мес по физико-химическим и медико-биологическим параметрам, нормированным фармацевтической статьей ВФС 42-660-99, что свидетельствует о требуемом качестве исходной субстанции ОК.

Ключевые слова: витамин В₁₂; оксикобаламин гидрохлорид; препаративный электросинтез

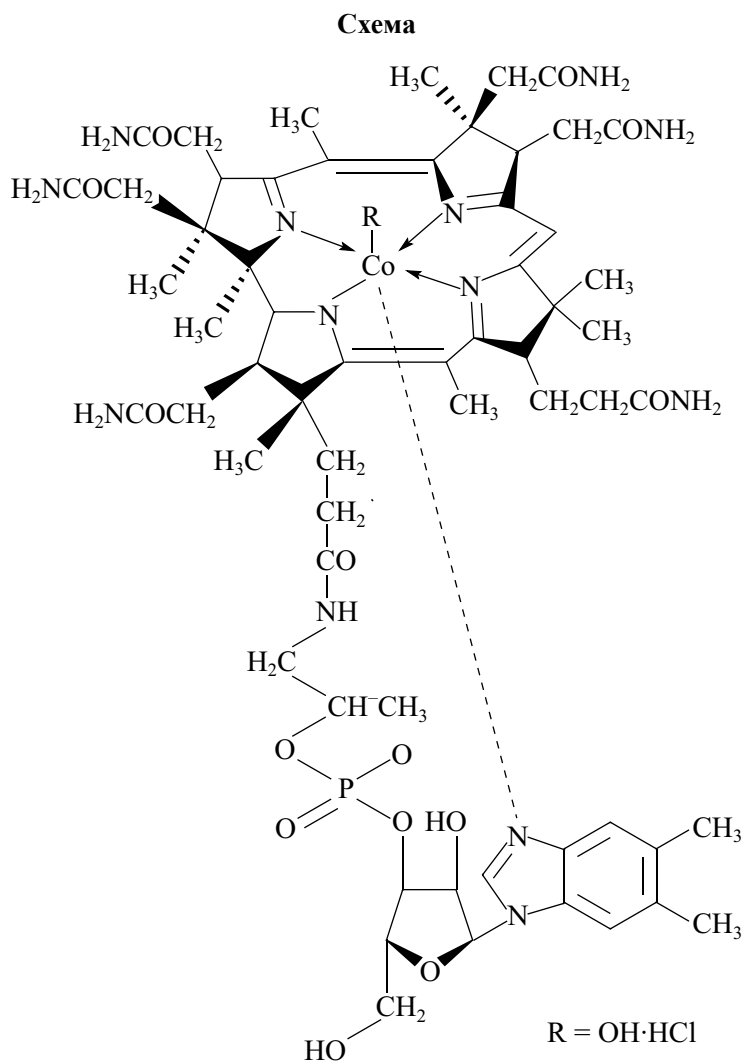
DOI: 10.31857/S0044461825010018; EDN: LKFJEL

В последнее десятилетие ведется большая исследовательская работа по созданию каталитических бинарных и многокомпонентных систем препаратов с терапевтическим противоопухолевым эффектом, одним из компонентов которых является препарат «Оксикобаламин-лио» [1]. Последний представляет собой сухую инъекционную форму оксикобаламина гидрохлорида [химическое название Со^α-(5,6-диметилбензимидазол-ил)-Со^β-гидроксикобамид, С₆₂Н₈₉СоN₁₃O₁₅Р·НСl] — производного витамина В₁₂. Исходное сырье для получения этого лекарственного препарата — фармакопейная субстанция ОК (см. схему).

Медико-биологические исследования *in vitro* и *in vivo*, проведенные в МНИОИ им. П. А. Герцена,

показали, что бинарная каталитическая система «Оксикобаламин-лио»–аскорбиновая кислота имеет широкий спектр противоопухолевого действия и обладает выраженным синергизмом с известными противоопухолевыми препаратами. Высокую эффективность и низкую токсичность эта каталитическая система показывает при лечении опухолевых плевритов, обладая как противоопухолевым, так и плевросклерозирующим эффектом [2]. При этом был использован оксикобаламин гидрохлорид, полученный в АО «Синтез» фотолизом витамина В₁₂, соответствующий по своему качеству требованиям временной фармацевтической статьи ВФС 42-660-99.

В научной и патентной литературе приводится ряд способов получения оксикобаламина гидрохлорида.



рида из витамина B_{12} , заключающихся в восстановлении Co^{3+} цианокобаламина до Co^{2+} с отрывом CN-группы и обратном окислении Co^{2+} до Co^{3+} с образованием оксикобаламина гидрохлорида, в частности химические, каталитические, фотохимические и электрохимические.

Для получения оксикобаламина гидрохлорида исследованы в качестве восстановителей: метабисульфиты щелочных металлов [3], соли двухвалентного железа (FeSO_4) [4] или цинка [5]. Химические методы восстановления витамина B_{12} в ОК имеют следующие недостатки: нестабильность используемых восстановителей, медленное и неполное протекание реакции с одновременным значительным разрушением целевого продукта, а также сложность обеспечения условий реакции и необходимость регенерации серебра.

Недостаток каталитических методов — использование дорогостоящих металлов или их солей, в

частности $\text{Na}(\text{PdCl}_4)$ [6], а также дорогостоящего оборудования (автоклавов) и взрывоопасного водорода.

Фотохимическая же технология получения ОК многостадийна и трудоемка из-за применения хроматографической очистки получаемого продукта. Кроме того, выход продукта по этой технологии не приводится, что также затрудняет оценку эффективности фотохимического способа синтеза, поскольку выход продукта — важный технико-экономический показатель разрабатываемой технологии [6].

Известный электрохимический метод получения ОК [7] также не способствует его применению в промышленном масштабе из-за использования ртутного катода и потенциостатического режима восстановления витамина B_{12} .

В связи с многочисленными технологическими недостатками перечисленных способов синтеза ОК возникла задача поиска и разработки альтернативной технологии синтеза, которой может стать эффектив-

ная безреагентная мембранная электрохимическая технология синтеза ОК.

Цель исследования — разработка такой безреагентной мембранной электрохимической технологии получения фармакопейной субстанции ОК восстановлением витамина В₁₂ в кислой среде, применяемой для получения лекарственного препарата «Оксикобаламин-лио».

Экспериментальная часть

Для поиска и оптимизации условий электросинтеза ОК восстановлением витамина В₁₂, а также оценки качества получаемого продукта использовали циклическую вольтамперометрию на стеклоуглероде (СУ) и препаративный электролиз в гальваностатическом режиме. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали на полярографе ПУ-1 в классическом и дифференциальном режимах, применяя стационарный электрод из стеклоуглерода марки СУ-2000 (компания «ЛабХимСнаб») в виде стержня с диаметром торца 2 мм [8].

Ячейкой служил конический стеклянный сосуд объемом 20 см³ с рубашкой для термостатирования. Электрод сравнения — насыщенный каломельный электрод, относительно которого приведены значения всех измеренных потенциалов (он был использован также и как вспомогательный электрод).

Для получения воспроизводимых результатов стеклоуглерод шлифовали на мелкозернистой наждачной бумаге Р400, полировали до зеркального блеска фетром, пропитанным глицерином марки ПК-94 с оксидом алюминия марки АОА-1. После промывки дистиллированной водой электрод выдерживали в концентрированной серной кислоте квалификации х.ч. (завод ПАО «ФосАгро») и снова тщательно промывали. Перед записью каждой вольт-амперной кривой электрод промывали водой и высушивали фильтровальной бумагой. В начале каждого опыта для удаления кислорода из электролита в него подавали азот, который также находился над поверхностью исследуемого раствора благодаря гидравлическому затвору, расположенному на электрохимической ячейке.

Препаративный электросинтез ОК в гальваностатическом режиме проводили в лабораторном электролизере, изготовленном из закаленного стекла марки М1 с разделением катодного и анодного пространств катионообменной мембраной МК-40 (завод ООО «ИП Щекиноазот»). Термостатируемый стеклянный электролизер имел пришлифованную крышку, в которой предусмотрены штуцеры для термометра,

отбора проб, отвода газов из катодного и анодного пространств, а также для токоподводов к электродам.

Для электролиза применяли катоды из различных конструкционных материалов: титан марки ВТ1-0, графит, медь, никель, нержавеющая сталь Х18Н10Т и платина в виде перфорированного цилиндра с площадью 0.30 дм². Анодом служила платиновая пластинка марки Пл.99.9 ГОСТ 13498–79. Рабочий объем электролизера составлял 0.060–0.070 л. Необходимую температуру католита поддерживали с помощью термостата U-15 (Anchem). Перемешивание электролита осуществляли магнитной мешалкой ММ-3М.

Для масштабирования и уточнения условий электросинтеза ОК электролиз в гальваностатическом режиме проводили на укрупненной лабораторной и опытно-промышленной установках на токовую нагрузку 20 и 100 А соответственно. Каждая из установок состояла из электролизера, промежуточных стеклянных емкостей с рубашкой для анолита и католита, двух насосов, фазоразделителей, выпрямителя тока, амперметра, вольтметра и трубопроводов с арматурой. Аппаратурная технологическая схема электросинтеза оксикобаламина гидрохлорида восстановлением витамина В₁₂ в опытно-промышленном масштабе приведена на рис. 1.

Лабораторный электролизер представлял собой двухкамерный аппарат фильтр-прессной конструкции с разделением анодного и катодного пространств

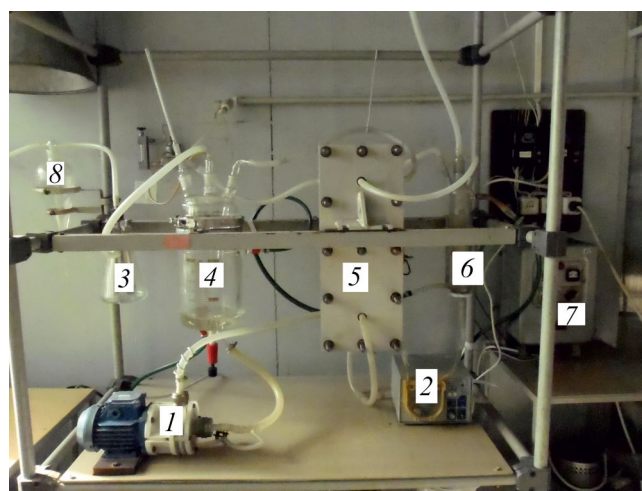


Рис. 1. Аппаратурная технологическая схема электросинтеза оксикобаламина гидрохлорида на Опытном заводе ФГУП «ГНЦ «НИОПИК».

1 — насос для циркуляции раствора витамина В₁₂, 2 — насос для циркуляции анолита, 3 — емкость для раствора гидроксида натрия, 4 — емкость с рубашкой для раствора витамина В₁₂, 5 — мембранный электролизер, 6 — емкость с рубашкой для анолита, 7 — выпрямительный агрегат, 8 — емкость для обезвреживания цианистого натрия.

катионообменной мембраной МК-40. Катод применяли в виде перфорированной пластины из никеля марки НЗ (завод ПАО «ГМК «Норильский никель») с рабочей поверхностью 1 дм², анодом служила пластина с такой же поверхностью из платинированного титана с толщиной платины 3.2 мкм. Анолитом служил 10%-ный раствор серной кислоты квалификации х.ч. Подачу и циркуляцию анолита и католита через соответствующие электродные камеры электролизера осуществляли шестеренчатыми насосами производительностью 150–180 л·ч⁻¹ из промежуточных стеклянных термостатируемых емкостей. Объем католита составлял 0.25–0.30 л, объем анолита — 0.15–0.20 л. В качестве источника тока использовали выпрямитель марки ВСА-5А-К (компания «Вертекс»). Силу тока в цепи и напряжение на ячейке и фильтр-прессном электролизере измеряли вольтамперметрами М2018 (завод АО «Электроприбор»).

Опытно-промышленный электролизер представлял собой мембранный аппарат фильтр-прессного типа с двумя монополярными ячейками (рис. 2). Каждая ячейка включала в себя катод с рабочей поверхностью 4 дм² и анод с такой же поверхностью, отделенные друг от друга катионообменной мембраной МК-40. Катоды изготовлены из титана марки ВТ1-0 в виде пластины, аноды — из платинированного титана с толщиной платины 3.2 мкм. Катионообменная мембрана зажата между промежуточными рамами, которые обеспечивают межэлектродное расстояние 5 мм.

Монополярные ячейки разделены между собой вставкой, имеющей в нижней и верхней частях от-

верстия, служащие соответственно для подвода электролита в катодные пространства обеих ячеек и вывода продуктов электролиза из них. Для этой же цели служат соответствующие отверстия в катодах. Циркуляцию католита осуществляли центробежным насосом из полипропилена, обеспечивая линейную скорость католита 0.35 м·с⁻¹.

В анодное пространство электролит поступает через нижнее отверстие в анодах и крайних рамах, продукты электролиза выводятся через отверстия в верхней части анодов и крайних рам. Циркуляцию анолита осуществляли шестеренчатым насосом из фторопласта производительностью 120 л·ч⁻¹. Источником питания опытно-промышленного электролизера является преобразователь марки ВАКТ-18/9-320 (Быстровский электротехнический завод). На опытно-промышленной установке предусмотрена схема улавливания синильной кислоты, образующейся при отщеплении CN-группы от молекулы витамина В₁₂ в ходе электролиза, гидроксидом натрия и дальнейшее обезвреживание ее соли гипохлоритом натрия или железным купоросом, а для оценки содержания цианидов в фильтрах, получаемых при выделении продукта из растворов, нами разработана фотометрическая методика определения массовой концентрации цианидов, основанная на превращении цианида в хлорциан и взаимодействии последнего с пиридином и барбитуровой кислотой. Оптическую плотность полученного комплекса измеряли при длине волны $\lambda = 584$ нм. При этом содержание CN⁻-ионов в фильтрах не превышало нормируемой концентрации, не более: 1.0 мг·дм⁻³. Кроме того, технический оксикобаламин гидрохлорид подвергается дополнительной очистке перекристаллизацией, что исключает в фармакопейном продукте наличие CN⁻-ионов.

Окончание процесса восстановления определяли по отсутствию на ТСХ (пластина Silufo, элюент: смесь этанол–вода или ацетон–вода, 1:1) в пробе реакционного раствора пятна, соответствующего $R_f 0.4$ —исходному витамину В₁₂, раствор последнего также наносили на пластину в качестве свидетеля.

После электролиза кислый раствор оксикобаламина гидрохлорида с pH 0.8–1.0 подвергали окислению при комнатной температуре, барботируя через него сжатый воздух, а затем фильтровали на воронке Бюхнера и выделяли целевой продукт из раствора разбавлением его охлажденным ацетоном до 4–5°C при перемешивании, после чего помещали на ночь в холодильник. Выпавший осадок оксикобаламина гидрохлорида отфильтровывали, промывали на фильтре 10 см³ ацетона, отжимали и высушивали на филь-

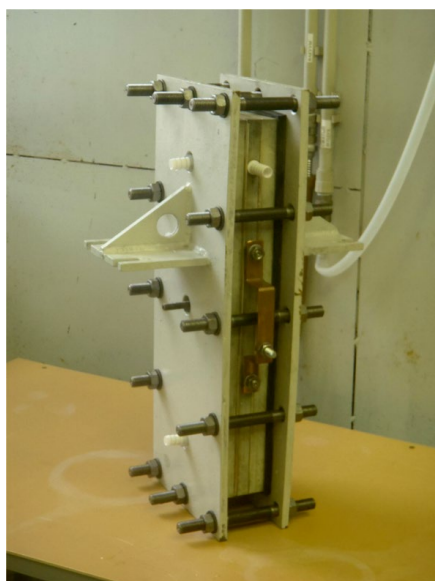


Рис. 2. Опытно-промышленный мембранный электролизер на токовую нагрузку 100 А.

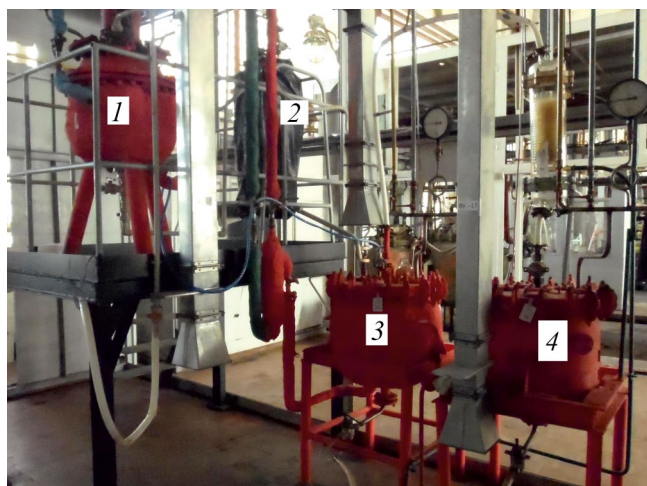


Рис. 3. Аппаратурная технологическая схема выделения фармакопейного оксикобаламина гидрохлорида из реакционных растворов и регенерации ацетона в опытно-промышленном масштабе на Опытном заводе ФГУП «ГНЦ «НИОПИК».

1 — реактор для растворения технического оксикобаламина гидрохлорида, 2 — реактор для кристаллизации оксикобаламина гидрохлорида, 3 — реактор для регенерации ацетона, 4 — реактор для приема очищенного ацетона.

тре в течение 2 ч. Аппаратурная технологическая схема выделения оксикобаламина гидрохлорида из реакционных растворов, полученных после электролиза в опытно-промышленном масштабе, приведена на рис. 3.

Анализ полученной субстанции ОК проводили в соответствии с фармацевтической статьей ВФС 42-660-99, в которой рекомендуются ИК- и УФ-спектры в качестве критерия подлинности и чистоты субстанции (табл. 1). Что касается природы наблюда-

емых полос поглощения, то, согласно литературным данным [9], максимумы поглощения вызваны электронными переходами в корриновом кольце оксикобаламина и имеют следующие значения: для витамина В₁₂ — 361 и 548 нм, а для ОК — 351 и 525 нм — и совпадают с нашими экспериментальными данными (рис. 4).

Спектральные характеристики ОК определяли с помощью спектрофотометра модели Cary-100 (Agilent Technologies).

Для исследования сравнительного электрохимического поведения использовали оксикобаламин гидрохлорид фирмы Sigma-Aldrich, который соответствовал требованиям по показателям качества ВФС 42-660-99.

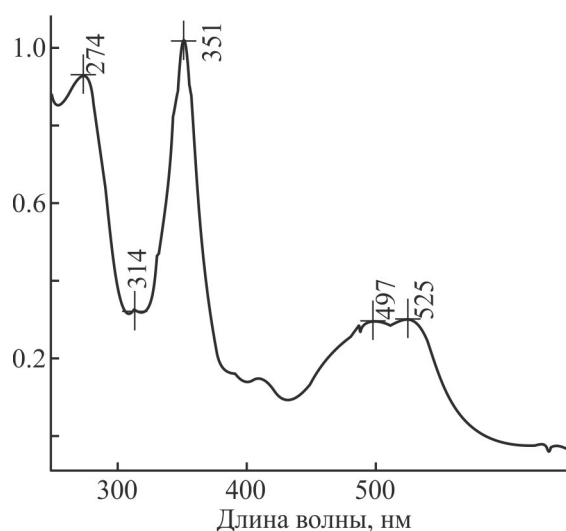


Рис. 4. УФ-спектр оксикобаламина гидрохлорида в ацетатном буферном растворе с pH 4.0.

Таблица 1

Основные показатели качества субстанции оксикобаламина гидрохлорида по временной фармацевтической статье ВФС 42-660-99

Показатель	Метод	Норма
Подлинность	УФ- и видимый спектр	Спектр поглощения 0.02%-ного раствора субстанции в области от 250 до 550 нм имеет максимумы поглощения при 274 ± 2 , 351 ± 2 , 525 ± 3 нм (рис. 4). Соотношения оптических плотностей в приведенных максимумах поглощения составляют: $0.75 < D_{274}/D_{351} < 0.85$; $0.30 < D_{525}/D_{351} < 0.35$
pH	ИК-спектроскопия Гос. фармакопее, XII издание, потенциометрия	Соответствие ИК-спектру От 5.0 до 6.0
Количественное определение	Спектрофотометрия	Не менее 95.0% и не более 102.0% $C_{62}H_{89}CoN_{13}O_{15}P \cdot HCl$ в пересчете на сухое вещество

Обсуждение результатов

Для разработки процесса электрохимического синтеза ОК восстановлением цианокобаламина (витамина В₁₂) исследовали влияние условий электролиза, в частности материала катода, температуры, плотности тока, концентрации электролита (соляной кислоты) и концентрации исходного витамина В₁₂.

Для всех исследованных катодных материалов выход ОК по веществу изменяется незначительно и составляет 85.3–87.1% (табл. 2). Однако качество получаемого ОК зависит от материала катода, на что указывают спектральные характеристики продукта и содержание основного вещества. Наибольшее содержание основного вещества в продукте получено на металлах со средним перенапряжением выделения водорода (титане, графите, стали X18H10T) и составляет 93.5–96.3%.

На гладком катоде из нержавеющей стали марки X18H10T процесс восстановления витамина В₁₂ в ОК протекает более селективно по сравнению с электродом в виде сетки, что приводит к повышению содержания основного вещества до 93.5%. По-видимому, на сетчатом электроде реализуется менее отрицательный потенциал в результате снижения истинной плотности тока, что затрудняет восстановление витамина В₁₂.

На металлах с низким перенапряжением выделения водорода (платине, никеле и меди) ОК образуется с более низким содержанием основного вещества в выделенном продукте (85.4–88.7%). Вероятно, на этих металлах восстановление Co^{3+} в Co^{2+} тормозится побочной реакцией выделения водорода.

Таким образом, для дальнейших исследований процесса восстановления витамина В₁₂ исходя из качества получаемого ОК и эффективности восстановления в качестве катодного материала рекомендуется графит.

Влияние концентрации электролита — соляной кислоты на процесс восстановления витамина В₁₂ на графитовом катоде исследовали в диапазоне от 0.05 до 0.5 N раствора (табл. 3).

От изменения концентрации соляной кислоты в исследованном интервале зависит как выход ОК по веществу, так и качество получаемого продукта. В растворах соляной кислоты концентрацией 0.1–0.2 N получен наибольший выход ОК по веществу (83.4–85.3%), содержание основного вещества в последних составляет 96.3–98.1%, что соответствует требованиям ВФС 42-660-99.

При дальнейшем увеличении концентрации соляной кислоты до 0.5 N раствора отмечается заметное уменьшение выхода ОК до 78.5%, содержание основного вещества в полученном продукте снижается до 67.3%. По-видимому, с увеличением концентрации соляной кислоты ускоряется побочная реакция выделения водорода, что затрудняет целевой процесс.

В 0.05 N растворе соляной кислоты в католите процесс восстановления витамина В₁₂ осложняется трудностью поддержания температурного режима электролиза из-за низкой электропроводности католита, приводящей к существенному увеличению напряжения на электролизере до 12–14 В, а следовательно, к разогреву католита.

Выход ОК по веществу и его качество существенно зависят от изменения температуры в интервале

Таблица 2

Влияние материала катода на электрохимический синтез оксикобаламина гидрохлорида
Условия: температура 30–32°C, плотность тока 5.0 А·дм⁻², концентрация HCl 0.2 N, концентрация витамина В₁₂ 30 г·л⁻¹

Материал катода	Выход по веществу,* %	Спектральные характеристики продукта			Содержание основного вещества, %
		λ_{max} , нм	отношение оптических плотностей		
			D_{274}/D_{351}	D_{525}/D_{351}	
Титан	86.5	274; 351; 525	0.86	0.34	95.9
Графит	85.3	274; 351; 525	0.83	0.35	96.3
Никель	88.0	274; 351; 526	0.77	0.31	85.4
X18H10T (сетка)	91.5	274; 351; 525	0.84	0.31	85.4
X18H10T	87.1	274;351; 526	0.84	0.34	93.5
Медь	88.4	274; 351; 525	0.79	0.32	88.7
Платина (сетка)	85.7	274; 351; 525	0.86	0.34	86.5

* Выход оксикобаламина гидрохлорида по восстановлению и выделению из раствора в расчете на 100%-ный продукт.

Таблица 3

Влияние концентрации используемой соляной кислоты на электросинтез оксикобаламина гидрохлорида
Условия: температура 30–32°C, плотность тока 5.0 А·дм⁻², концентрация витамина В₁₂ 30 г·л⁻¹, катод — графит

Концентрация HCl, N	Выход по веществу,* %	Спектральные характеристики продукта			Содержание основного вещества, %
		λ_{max} , нм	отношение оптических плотностей		
			D_{274}/D_{351}	D_{525}/D_{351}	
0.05	83.4	274; 351; 525	0.81	0.35	96.1
0.10	85.4	274; 351; 525	0.82	0.34	98.1
0.20	85.3	274; 351; 525	0.83	0.35	96.3
0.35	80.7	274; 351; 525	0.80	0.33	96.0
0.50	78.5	274; 351; 526	0.81	0.22	67.3

* Выход оксикобаламина гидрохлорида по восстановлению и выделению из раствора в расчете на 100%-ный продукт.

13–50°C (табл. 4). При более низкой температуре электролиза наблюдается заметное снижение выхода продукта до 60%, что, по-видимому, связано с недостаточной растворимостью исходного витамина В₁₂. Это подтверждается данными ТСХ, а также трудностями удаления образующейся синильной кислоты из реакционного раствора, что исключает возможность полной конверсии цианокобаламина из-за обратимости реакции. Повышение температуры более 40°C также приводит к существенному снижению выхода целевого продукта до 63.5%, очевидно, из-за его термической неустойчивости. Кроме того, при более высокой температуре наблюдается снижение качества целевого продукта, на что указывает завышенное соотношение оптических плотностей D_{525}/D_{351} , составляющее 0.37–0.38 и превышающее нормативное значение — 0.35. Поэтому электросинтез оксикобаламина гидрохлорида предпочтительно проводить при температуре 28–32°C.

Влияние концентрации витамина В₁₂ на процесс его электровосстановления представлено в табл. 5.

Изменение концентрации исходного витамина В₁₂ от 30 до 75 г·л⁻¹ не влияет на качество получаемого оксикобаламина гидрохлорида, так как содержание основного вещества в образцах составляет 99.4–100.0%, а спектральная характеристика продукта соответствует нормативным данным. Однако восстановлению целесообразно подвергать более концентрированные растворы витамина В₁₂, так как при этом повышается выход ОК за счет более полного выделения целевого продукта из раствора. Кроме того, использование для электровосстановления раствора витамина В₁₂ большей концентрации (75 г·л⁻¹) приводит к существенному снижению расхода ацетона на выделение ОК из реакционных растворов. При этом удельный расход ацетона снижается с 0.70–0.71 до 0.4 л·г⁻¹ без учета его регенерации, но остается

Таблица 4

Влияние температуры на электросинтез оксикобаламина гидрохлорида

Условия: концентрация соляной кислоты 0.1 N, концентрация витамина В₁₂ 30 г·л⁻¹, плотность тока 5.0 А·дм⁻², катод — графит

Температура, °C	Выход по веществу,* %	Спектральные характеристики продукта			Содержание основного вещества, %
		λ_{max} , нм	отношение оптических плотностей		
			D_{274}/D_{351}	D_{525}/D_{351}	
13–15	60.0	275; 353; 527	0.85	0.35	92.0
27–28	83.0	274; 351; 524	0.83	0.30	99.4
31–32	84.0	274; 351; 525	0.82	0.31	96.3
33–34	85.4	274; 351; 525	0.82	0.38	98.0
48–50	63.7	276; 351; 525	0.85	0.37	95.0

* Выход оксикобаламина гидрохлорида по восстановлению и выделению из раствора в расчете на 100%-ный продукт.

Таблица 5

Влияние концентрации витамина В₁₂ на выход оксикобаламина гидрохлорида при электровосстановлении
Условия: концентрация соляной кислоты 0.1 N, температура 27–28°C, плотность тока 5.0 А·дм⁻², катод — графит

Концентрация витамина В ₁₂ , г·л ⁻¹	Выход по веществу,* %	Спектральные характеристики продукта			Содержание основного вещества, %
		λ _{max} , нм	отношение оптических плотностей		
			D ₂₇₄ /D ₃₅₁	D ₅₂₅ /D ₃₅₁	
30	83.0	274; 351; 524	0.83	0.30	99.4
60	82.7	274; 351; 524	0.78	0.35	98.0
75	87.3	274; 351; 525	0.79	0.34	97.8

* Выход оксикобаламина гидрохлорида по восстановлению и выделению из раствора в расчете на 100%-ный продукт.

большим, поэтому возникает необходимость его регенерации из водно-ацетоновых фильтратов.

Изменение плотности тока от 2.5 до 10.0 А·дм⁻² при восстановлении витамина В₁₂ концентрацией как 60, так и 75 г·л⁻¹ не влияет на качество получаемого ОК, но выход последнего по веществу в данном интервале плотностей тока выше при восстановлении более концентрированных растворов витамина В₁₂. Повышение плотности тока выше 10.0 А·дм⁻² при концентрации витамина В₁₂ 60 г·л⁻¹ осложняет поддержание температурного режима процесса восстановления и может приводить к более глубокому восстановлению Со³⁺, что снижает выход ОК по веществу (табл. 6).

В работе [7] показано, что при электровосстановлении ОК на ртутном катоде при потенциале –1.2 В образуется неидентифицированная примесь (около 15%), регистрируемая на полярограмме в виде дополнительной волны *b* с $E_{1/2}$ –0.55 В (рис. 5). Эту волну наблюдали ранее и другие исследователи [10]. На полярографической кривой восстановления ОК, регистрируемой на фоне 0.1 М NaNO₃, наблюдаются

три волны: волны *a* с $E_{1/2}$ –0.05 В и *c* с $E_{1/2}$ –0.97 В обусловлены восстановлением ОК, а волна *b* вызвана восстановлением неидентифицированного побочного продукта.

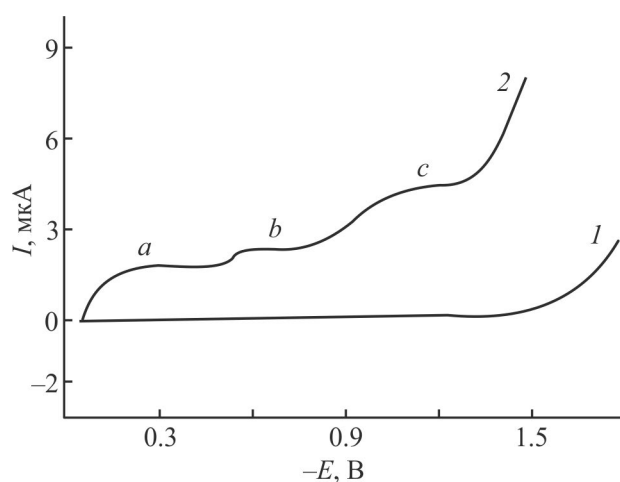


Рис. 5. Полярограмма восстановления оксикобаламина гидрохлорида (2) на фоне 0.1 М NaNO₃ (1) (по данным [7]).

Таблица 6

Влияние плотности тока на выход оксикобаламина гидрохлорида при его электросинтезе
Условия: концентрация витамина В₁₂ 60 г·л⁻¹, концентрация HCl 0.1 N, температура 27–28°C, катод — графит

Плотность тока, А·дм-2	Выход по веществу,* %	Спектральные характеристики продукта			Содержание основного вещества, %
		λ_{max} , нм	отношение оптических плотностей		
			D_{274}/D_{351}	D_{525}/D_{351}	
2.5	87.0	274; 351; 524	0.80	0.30	96.1
5.0	82.7	274; 351; 524	0.78	0.35	98.0
10.0	82.3	274; 351; 526	0.84	0.34	97.5
2.5**	85.5	274; 351; 524	0.85	0.36	98.2
5.0**	87.3	274; 351; 525	0.79	0.34	97.9

* Выход оксикобаламина гидрохлорида по восстановлению и выделению из раствора в расчете на 100%-ный продукт.

** Концентрация витамина В₁₂ 75 г·л⁻¹.

Поскольку к фармакопейной субстанции ОК предъявляются жесткие требования к качеству, для обнаружения побочного продукта в ОК, полученном фотохимическим и электрохимическим методами, а также в ОК фирмы Sigma-Aldrich их электрохимическое поведение было исследовано методом ЦВА на СУ (рис. 6–8), так как препаративное восстановление витамина В₁₂ проводится на твердом электроде.

На циклических классической (2) и дифференциальной (3) вольтамперограммах восстановления ОК, полученного фотохимическим методом (рис. 6), как и на полярограмме (рис. 5), регистрируются аналогич-

ные три волны (пики): *a* с $E_p -0.20$ В, *b* с $E_p -0.64$ В и *c* с $E_p -0.94$ В. Волны (пики) *a* и *c* обратимы, так как разность потенциалов пиков катодного и анодного предельных токов для волны *a* и волны *c* не превышает 60 мВ, а отношение i_p^k/i_p^a равно ~ 1 , волна (пик) *b* необратима. С повышением концентрации ОК (рис. 6, кривая 4) высота наблюдаемых волн (пиков) пропорционально увеличивается. При этом также увеличивается высота пика примеси (кривая 4).

ОК, полученный электрохимическим путем, и ОК фирмы Sigma-Aldrich не содержат побочного продукта, о чем свидетельствует отсутствие его вол-

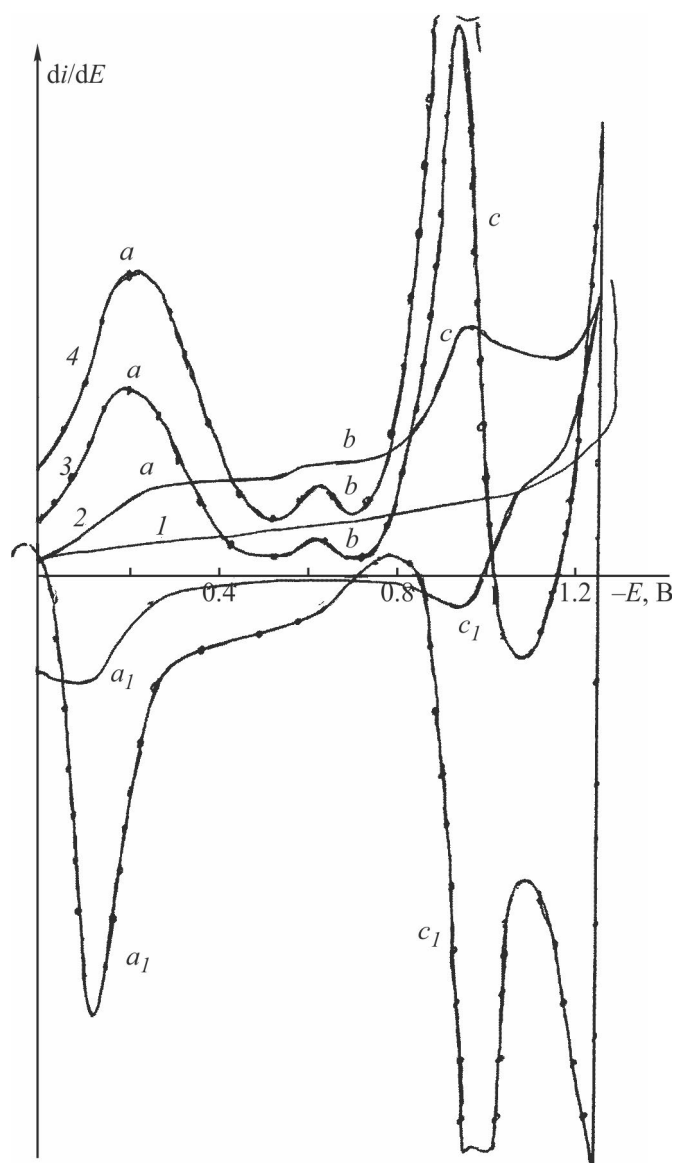


Рис. 6. Циклическая классическая (2) и циклические дифференциальные (3, 4) вольтамперограммы восстановления оксикобаламина гидрохлорида на СУ, полученного фотохимическим методом, на фоне ацетатного буферного раствора с pH 4.0 (1).

Условия: концентрация оксикобаламина гидрохлорида 0.2 (2 и 3) и 0.37 г·л⁻¹ (4), скорость развертки потенциала 20 мВ·с⁻¹.

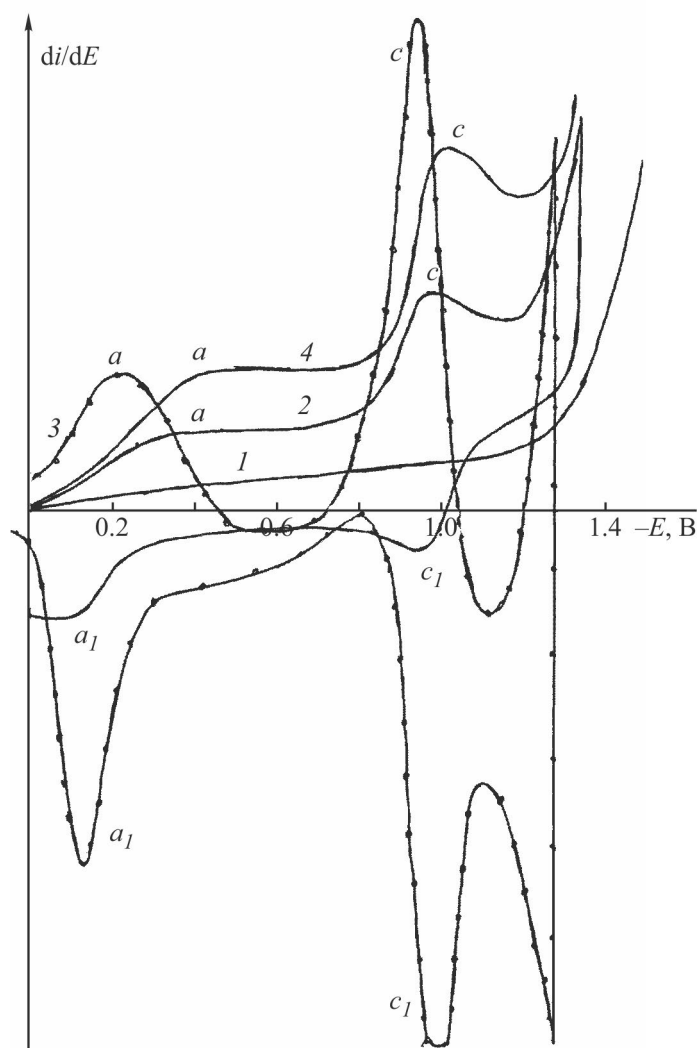


Рис. 7. Циклические классическая (2) и дифференциальная (3) вольтамперограммы и классическая вольтамперограмма (4) восстановления оксикобаламина гидрохлорида на СУ, полученного электрохимическим методом, на фоне ацетатного буферного раствора с pH 4.0 (1).

Условия: концентрация оксикобаламина гидрохлорида 0.1 (2 и 3) и 0.2 г·л⁻¹ (4), скорость развертки потенциала 20 мВ·с⁻¹.

ны восстановления на поляризационных кривых (рис. 7, 8).

Можно предположить, что волна *b* обусловлена восстановлением непрореагировавшего витамина В₁₂. Однако витамин В₁₂ восстанавливается в аналогичных условиях на СУ при потенциалах более отрицательных по сравнению с потенциалом волны восстановления побочного продукта (рис. 9). При добавлении витамина В₁₂ в раствор оксикобаламина гидрохлорида, полученного фотохимическим методом, наблюдается увеличение высоты волны *c*, а высота волны *b* остается без изменения. Из полученных данных ЦВА следует, что разрабатываемая мембранная электрохимическая технология получения ОК позволяет получать целевой продукт без остаточных

количеств непрореагировавшего витамина В₁₂ и неидентифицированной примеси, регистрируемой полярографическим и вольтамперометрическим методами при $E_{1/2}$ -0.55 и -0.64 В соответственно.

Таким образом, в результате проведенных исследований на укрупненной лабораторной установке найдены условия получения фармакопейного ОК с выходом по веществу 82–87%: катод — графит, плотность тока 2.5–5.0 А·дм⁻², температура 27–30°C, концентрация витамина В₁₂ 60–75 г·л⁻¹, концентрация соляной кислоты 0.1–0.15 N раствор [11], которые были апробированы в опытно-промышленном масштабе (табл. 7).

Лабораторные данные по электрохимическому синтезу ОК хорошо воспроизводятся в опытно-про-

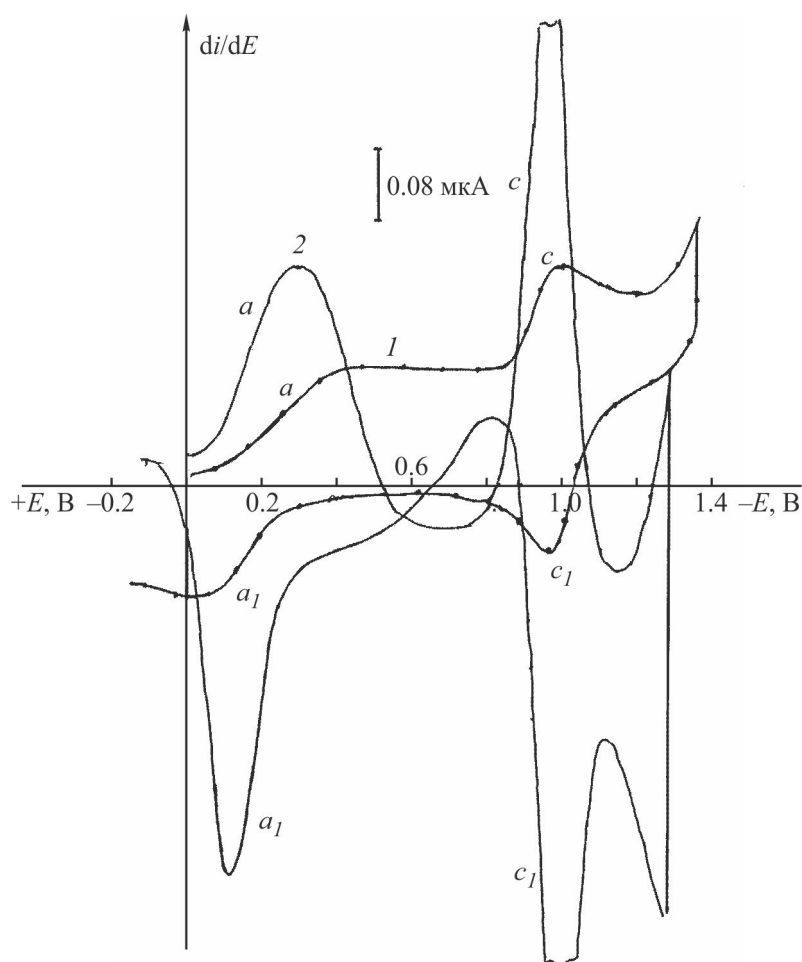


Рис. 8. Циклические классическая (1) и дифференциальная (2) вольтамперограммы восстановления оксикобаламина гидрохлорида на СУ фирмы Sigma-Aldrich на фоне ацетатного буферного раствора с pH 4.0 (1).

Условия: концентрация оксикобаламина гидрохлорида $0.2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, скорость развертки потенциала $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

мышленном масштабе как по выходу продукта по веществу, так и по качеству получаемой субстанции (табл. 7). Из фармакопейной субстанции ОК изготовлены шесть серий лекарственного препарата «Оксикобаламин-лио», в которых в МНИОИ им. П. А. Герцена исследованы физико-химические (внешний вид, растворимость, прозрачность, pH, подлинность, количественное определение активного вещества) и медико-биологические свойства (цитотоксическая активность *in vitro* и токсичность) лекарственного препарата «Оксикобаламин-лио» в процессе его хранения в течение 22–30 мес (табл. 8).

Из данных табл. 8 следует, что препарат «Оксикобаламин-лио» при хранении в течение 22–30 мес при рекомендованной температуре хранения (до 25°C) стабилен по физико-химическим и медико-биологическим параметрам, нормированным ВФС

42-660-99. В дальнейшем он был использован для доклинического изучения противоопухолевой активности при лечении широко распространенных форм злокачественных новообразований в схемах монотерапии и показал высокую эффективность при лечении опухолевых плевритов [2]. Кроме того, как видно из данных табл. 9, разработанная мембранная электрохимическая технология получения ОК восстановлением витамина B_{12} в кислой среде в отличие от технологии фотолиза на АО «Синтез» и известных других методов синтеза ОК, в том числе электрохимического, позволяет получать субстанцию ОК фармакопейного качества с выходом по веществу 82.0–87.0%, исключая при этом использование химических реагентов, дорогостоящих катализаторов и оборудования, а также многостадийность технологии синтеза продукта.

Таблица 7

Электросинтез оксикобаламина гидрохлорида на опытно-промышленной установке

Условия: концентрация HCl 0.1 N, температура 30–31°C, плотность тока 5 А·дм⁻², катод — графит

Концентрация витамина В ₁₂ , г·л ⁻¹	Выход по веществу,* %	Спектральные характеристики продукта			Содержание основного вещества, %	pH субстанции
		λ _{max} , нм	отношение оптических плотностей			
			D ₂₇₄ /D ₃₅₁	D ₅₂₅ /D ₃₅₁		
39.0	81.5	273; 351; 525	0.85	0.34	96.5	5.2
74.0	84.6	274; 351; 525	0.83	0.34	95.6	5.5
74.0	84.0	274; 351; 525	0.78	0.32	98.2	5.5
74.0	86.4	274; 351; 524	0.81	0.34	97.5	5.6
74.0	83.0	273; 351; 523	0.85	0.33	97.0	5.6
74.0	86.2	274; 351; 525	0.76	0.34	98.0	5.5
74.0	84.1	274; 351; 525	0.82	0.33	97.8	5.6

* Выход оксикобаламина гидрохлорида по восстановлению и выделению из раствора в расчете на 100%-ный продукт.

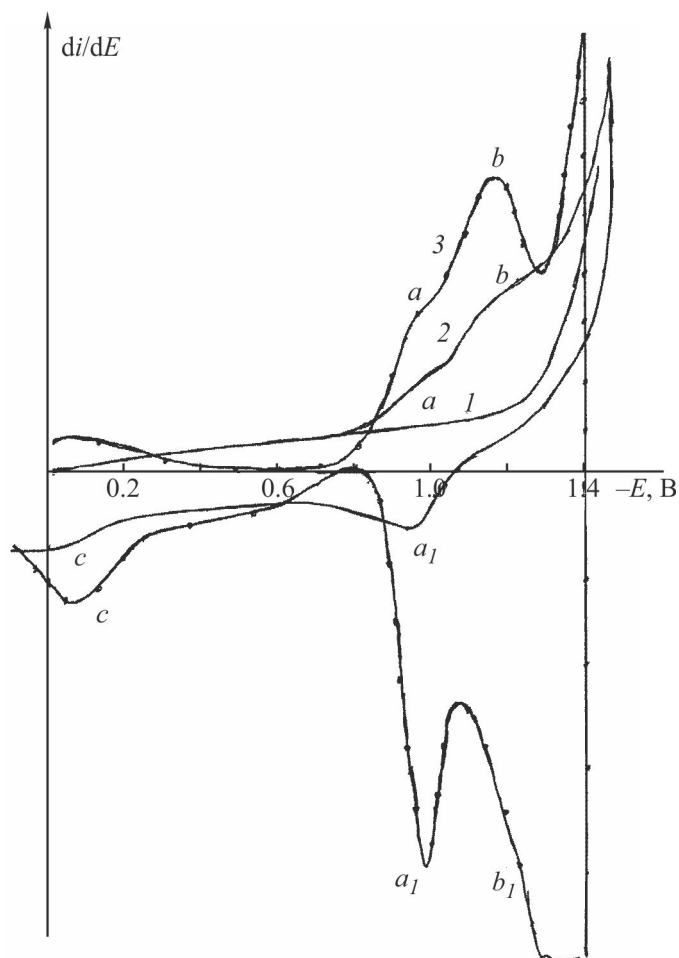


Рис. 9. Циклические классическая (2) и дифференциальная (3) вольтамперограммы восстановления витамина В₁₂ на СУ на фоне ацетатного буферного раствора с pH 4.0 (1).

Условия: концентрация витамина В₁₂ 0.2 г·л⁻¹, скорость развертки потенциала 20 мВ·с⁻¹.

Таблица 8
Физико-химические и медико-биологические показатели опытных серий лекарственного препарата «Оксикобаламин-лио» в процессе хранения

Показатель	Норма (ВФС 42-660-99)	Серия препарата; срок хранения, мес			
		001; 30	002; 30	003; 25	004; 22
Внешний вид	Кристаллы или кристаллический порошок темно-красного цвета, без запаха. Гигроскопичен	Кристаллический порошок темно-красного цвета, без запаха. Гигроскопичен			
Растворимость: 10%-ный раствор в H ₂ O 10%-ный раствор в 0.9% NaCl	Хорошо растворим (визуальная оценка)	Хорошо растворим			
Подлинность: 0.02%-ного раствора оксикобаламина, приготовленного в ацетатном буферном растворе с pH 3.95–4.05	Электронный спектр: максимумы поглощения: 274 ± 2; 351 ± 2; 525 ± 3 нм $D_{274\text{нм}}/D_{351\text{нм}} = 0.70-0.95$ $D_{525\text{нм}}/D_{351\text{нм}} = 0.30-0.45$	274, 351, 523	274, 352, 524	274, 352, 523	274, 352, 524
pH: 2.5%-ный раствор в H ₂ O 2.5%-ный раствор в 0.9% NaCl	5.0–6.0	0.80 0.36 5.28 ± 0.05 5.44 ± 0.04	0.86 0.38 5.46 ± 0.04 5.51 ± 0.03	0.77 0.31 5.21 ± 0.03 5.09 ± 0.02	0.78 0.33 5.39 ± 0.03 5.33 ± 0.04
Содержание активного вещества, %	95–102	97.6 ± 0.4	98.6 ± 0.5	97 ± 0.3	98.2 ± 0.4
Цитотоксическая активность, KA*/ИК ₅₀	1.00 ± 0.30	1.03 ± 0.05/14.9 ± 0.06	1.02 ± 0.06/15.1 ± 0.09	0.94 ± 0.04/16.2 ± 0.08	1.00 ± 0.06/15.4 ± 0.06
Токсичность в составе БКС (тест-доза — 175 мг·кг ⁻¹)	Не токсично	Не токсично	Не токсично	Не токсично	Не токсично

* Коэффициент активности.

Таблица 9
Различные способы получения оксикобаламина гидрохлорида

Способ получения оксикобаламина гидрохлорида из витамина В ₁₂ и его недостатки	Выход по веществу, %
Химический способ [3]: восстановитель метабисульфит натрия. Нестабильность реагента при хранении, необходимость постоянного контроля за его качеством, невозможность использования даже при частичном переходе в окисленную форму и необходимость превращения промежуточного сульфитокобаламина в оксикобаламин с использованием дополнительных, неудобных в работе реагентов, например иода	87
Химический способ [4]: восстановитель FeSO ₄ . Медленное и неполное протекание реакции с одновременным значительным разрушением продукта реакции, что приводит к заметному снижению выхода продукта	77
Химический способ [5]: восстановитель — цинковый порошок. Большой расход дорогостоящего и дефицитного цинкового порошка и большое количество не утилизируемого цинкового шлама	92
Каталитический способ [6]. Дорогостоящие катализатор Na(PdCl ₄) и оборудование — автоклавы, использование взрывоопасного водорода	88
Электрохимический способ [7]. Ртутный катод, потенциостатический режим электролиза не может быть реализован в промышленном масштабе	Не приводится
Разработанный безреагентный мембранный электрохимический метод. Указанные недостатки известных способов синтеза оксикобаламина гидрохлорида не характерны для электрохимического метода	82.0–87.0

Выводы

1. В результате исследования препаративного электрохимического восстановления витамина В₁₂ в кислой среде в гальваностатическом режиме разработаны и оптимизированы условия для препаративного мембранного электросинтеза фармакопейной субстанции оксикобаламина гидрохлорида: катод — графит, плотность тока 2.5–5.0 А·дм⁻², температура 27–30°C, концентрация витамина В₁₂ 60–75 г·л⁻¹, концентрация соляной кислоты в католите 0.1–0.15 N, обеспечивающие выход продукта по веществу 82–87%, которые стали основой лабораторного технологического регламента.

2. Для апробации лабораторной технологии синтеза фармакопейной субстанции оксикобаламина гидрохлорида на опытном заводе ФГУП «ГНЦ «НИОПИК» создана опытно-промышленная установка с разработанным мембранным электролизером фильтр-прессного типа на токовую нагрузку 100 А.

3. Методом ЦВА на СУ на фоне ацетатного буферного раствора с pH 4.0 исследовано электровосстановление ОК, полученного электрохимическим, фотохимическим методом и фирмы Sigma-Aldrich, а также витамина В₁₂. В ОК, полученном по разработанной электрохимической технологии, не регистри-

руется неидентифицированный побочный продукт, наблюдаемый полярографическим и вольтамперометрическим методами при $E_{1/2}$ –0.55 и –0.64 В соответственно.

4. Разработанная лабораторная мембранная электрохимическая технология получения фармакопейного оксикобаламина гидрохлорида электрохимическим восстановлением витамина В₁₂ в кислой среде успешно апробирована в опытно-промышленном масштабе на компактной технологической схеме, что свидетельствует о перспективности ее реализации в промышленном масштабе.

5. Физико-химические и медико-биологические свойства лекарственного препарата «Оксикобаламин-лио», изготовленного из фармакопейной субстанции оксикобаламина гидрохлорида, исследованы в МНИОИ им. П. А. Герцена в процессе его хранения. Препарат «Оксикобаламин-лио» при его хранении в течение 22–30 мес при рекомендованной температуре хранения (до 25°C) стабилен по физико-химическим и медико-биологическим параметрам, нормированным ВФС 42-660-99, что свидетельствует о фармакопейном качестве исходной субстанции оксикобаламина гидрохлорида, получаемой по мембранной электрохимической технологии, и возможности его использования для производства лекарственного препарата «Оксикобаламин-лио».

Благодарности

Автор благодарит ведущего научного сотрудника МНИОИ им. П. А. Герцена, д.б.н. Е. Р. Немцову и старшего научного сотрудника МНИОИ им. П. А. Герцена, к.б.н. А. А. Панкратова за данные медико-биологических исследований лекарственного препарата «Оксикобаламин-лио».

Конфликт интересов

Автор подтверждает, что представленные данные не содержат конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Конарев Александр Андреевич, г.н.с., руководитель Отдела инновационных мембранных электрохимических технологий ФГУП «ГНЦ «НИОПИК», д.т.н., заслуженный изобретатель РФ
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0476-3414>

Список литературы

- [1] Сыркин А. Б., Жукова О. С., Кикоть Б. С. Терафтал — новый препарат для бинарной каталитической терапии злокачественных опухолей // Рос. хим. журн. 1998. Т. 42. № 5. С. 140–146.
- [2] Пат. РФ 2438667 (опубл. 2012). Способ лечения опухолевых плевритов.
- [3] Pat. China 1323746A (publ. 2001). Prepn. of hydroxocobalamine salt with cyanocobalamine as precursor.
- [4] Pat. Nederland NL6607040A (publ. 1966). Werkijze voor het bereiden van hydroxocobalamine.
- [5] Pat. Great Britan GB1084847A (publ. 1967). Improvements in or relating to industrial production of hydroxocobalamine.
- [6] Bieganski R., Klar G. Eine einfache darstellungsweise fur hydroxocobalamin (aquocobalamin) aus cyanocobalamin // Chemiker-Zeitung. 1982. 106. N 5. S. 235.
- [7] Kenybercz Th. M., Mark H. B. The Simple electrochemical preparation of vitamin B_{12a} (aquocobalamin) from vitamin₁₂ (cyanocobalamin) // Anal. Lett. 1974. V. 7. N 1. P 1–8.
<https://doi.org/10.1080/00032717408059013>
- [8] Пат. РФ 2159424 (опубл. 2000). Способ определения ароматических нитросоединений и продуктов их восстановления.
- [9] Беликов В. Г. Фармацевтическая химия. М.: Медпресс-инфарм, 2007. С. 605–607.
- [10] Hogenkamp H. P. C., Holmes S. Polarography of cobalamin and cobinamides // Biochemistry. 1970. V. 9. N 9. P. 1888–1893.
<https://doi.org/10.1021/bi00811a004>
- [11] Пат. РФ 2368618 (опубл. 2009). Способ получения оксикобаламина.

АЛКИЛИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА ДИМЕТИЛКАРБОНАТОМ НА MgO-Pd КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА ZSM-5

© М. Д. Крючков¹, Л. А. Куликов¹, С. В. Кардашев¹,
А. Л. Максимов^{1,2}, Э. А. Караханов¹

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29, стр. 2
E-mail: mixail.kryuchkov.97@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 января 2025 г.

После доработки 17 февраля 2025 г.

Принята к публикации 17 февраля 2025 г.

*Работа посвящена изучению закономерностей протекания процесса алкилирования толуола диметилкарбонатом на серии катализаторов на основе цеолита ZSM-5, модифицированного MgO и Pd. Конверсия толуола в присутствии немодифицированного цеолита ZSM-5 достигает 35%, а доля *n*-ксилола в продуктах составляет 22%. Модификация цеолита MgO и Pd приводит к снижению конверсии толуола и увеличению доли *n*-ксилола в продуктах реакции. Наибольшая селективность *n*-ксилола (86%) с наименьшей конверсией толуола (11%) была достигнута в присутствии катализатора, полученного модификацией цеолита ZSM-5 нанесением 10 мас% MgO и 1 мас% Pd. Установлено, что минимальный выход три- и тетразамещенных бензолов достигается при содержании палладия в катализаторах 1–3 мас%. Представлен предположительный механизм протекания процессов.*

Ключевые слова: ZSM-5; алкилирование; толуол; диметилкарбонат; гетерогенный катализ; палладий; *n*-ксилол

DOI: 10.31857/S0044461825010026; EDN: LKDBKA

n-Ксилол — один из важнейших продуктов нефтехимического синтеза, применяемый в качестве сырья при производстве терефталевой кислоты и полимеров на ее основе. Промышленный способ его получения основан на адсорбционном разделении изомеров ксилола и этилбензола, выделяемых из продуктов каталитического риформинга нефти [1]. Интерес вызывают альтернативные способы получения *n*-ксилола, основанные на его химическом синтезе из толуола, бензола и изомеров ксилолов. К ним относят, например, изомеризацию *m*-ксилола и трансалкилирование толуола на катализаторах на основе цеолита

ZSM-5 [2–4]. Еще один способ получения *n*-ксилола основан на реакции алкилирования толуола метанолом в присутствии катализаторов на основе цеолитов MCM-22 [5] и ZSM-5 [6, 7]. Поры данных цеолитов создают стерические ограничения для образования и диффузии во внешнюю среду *мета*- и *орто*-изомеров ксилола. Это делает катализаторы на основе цеолитов ZSM-5 и MCM-22 высокоселективными по отношению к *n*-ксилолу — целевому продукту алкилирования толуола. Для достижения высокой конверсии толуола реакцию проводят при температурах выше 450°C, при которых активно протекают реакции изо-

меризации ксилолов, ароматизации алкилирующего агента и коксования катализатора [8–10]. Повысить устойчивость катализатора к коксованию, а также понизить температуру реакции можно при помощи его модификации благородными металлами, например палладием или платиной, способными гидрировать образующиеся в ходе реакции непредельные соединения [11]. Снизить же скорость протекания изомеризации ксилолов можно путем пассивации внешних кислотных центров цеолита модификацией MgO , La_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 [12]. Например, в работе [13] в результате пассивации внешних кислотных центров цеолита ZSM-5 при помощи P_2O_5 селективность образования *n*-ксилола возросла с 25 до 95%.

Кроме метанола для алкилирования толуола применяют также диметилловый эфир [14] и диметилкарбонат [15]. Более того, использование диметилкарбоната вместо метанола в качестве метилирующего реагента позволяет снизить количество получаемой в ходе реакции воды, что увеличивает стабильность структуры цеолита в ходе реакции алкилирования толуола. Для решения данной задачи требуется понимание процессов, происходящих при разложении молекулы диметилкарбоната в ходе алкилирования толуола, на поверхности катализатора.

Цель работы — изучить закономерности протекания реакции алкилирования толуола диметилкарбонатом в присутствии серии катализаторов на основе цеолита ZSM-5, модифицированного MgO и различным количеством Pd .

Экспериментальная часть

В работе были использованы следующие реактивы: толуол (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»), диметилкарбонат (99%, abcr chemi rus), цеолит $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 55$, CBV 55246 G «Zeolyst»), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., ООО ГК «Рyxим»), $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (кат. № MFCD00012453, Sigma-Aldrich), ацетонитрил (ч.д.а., ООО «Компонент-Реактив»), гелий (марка А, 99.99%, ООО «СПГ»), аргон (марка Б, 99.9%, ООО «СПГ»), азот (марка Б, 99.9%, ООО «СПГ»), водород (марка А, 99.99%, ООО «СПГ»).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на приборе Rigaku Rotaflex D/max-RC с применением медного K_α -излучения ($\lambda = 0.154$ нм). Дифракционную картину от образца регистрировали в угловом диапазоне $2\theta = 3^\circ\text{--}50^\circ$ с шагом 0.04° и скоростью съемки 2 град·мин^{−1}. Для описания пиков, соответствующих кристаллической и аморфной составляющим, применяли функцию псевдо-Фойта — линейную комбинацию функций Лоренца и Гаусса.

Рентгеноспектральный флуоресцентный элементный анализ (РФЛА) проводили на приборе Thermo ARL Perform'x Sequential XFR с рентгеновской трубкой мощностью 2500 В. Перед анализом образцы массой 200 мг прессовали в таблетку с борной кислотой.

Регистрацию изотерм адсорбции–десорбции азота проводили при 77 К (−196°C) на приборе Gemini VII 2390 (V1.02t) (Micromeritics). Перед измерениями образцы дегазировали при температуре 300°C в течение 6 ч. Для расчета площади поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$) применяли метод Брунауэра–Эммета–Теллера на основе данных адсорбции в интервале относительных давлений $P/P_0 = 0.05\text{--}0.2$. Суммарный объем пор определяли исходя из количества адсорбированного азота при относительном давлении $P/P_0 = 0.95$.

Термопрограммируемая десорбция аммиака (ТПД аммиака). Кислотность образцов определяли на прецизионном хемосорбционном анализаторе Autosorb (Quantachrome). Сушку образца проводили в токе гелия при температуре 300°C, выдерживали при этой температуре в течение 60 мин и затем охлаждали образец в токе гелия до 60°C. Стадию адсорбции проводили в потоке аммиака в течение 30 мин при температуре 60°C. Для удаления физически адсорбированного аммиака образец выдерживали в потоке гелия при 100°C в течение 30 мин. После охлаждения до комнатной температуры в потоке гелия проводили термопрограммированную десорбцию аммиака от комнатной температуры до 750°C со скоростью нагрева измерительной ячейки с образцом 10 град·мин^{−1}. Скорость потока гелия через реактор с образцом составляла 30 см³·мин^{−1}. Количество слабых и сильных кислотных центров определяли методом интегрального вычисления площадей пиков, соответствующих десорбции аммиака при температурах 160°C для слабых кислотных центров и 450°C для сильных кислотных центров.

Продукты алкилирования толуола диметилкарбонатом анализировали методом газожидкостной хроматографии. Анализ продуктов реакции проводили на хроматографе G1530A (Hewlett-Packard), оснащенный пламенно-ионизационным детектором и колонкой 30 м × 0.32 мм × 0.5 мкм [привитая фаза: 100% полиэтиленгликоль (DB-WAX), J&W Scientific]. В качестве газа-носителя использовали гелий при постоянном давлении 1.5 атм. Запись и анализ хроматограмм проводили с использованием программы HP ChemStation Rev. A. 06. 01 (403). Температуру колонки изменяли по следующей программе: выдержка при 70°C в течение 8 мин, нагрев со скоростью 10 град·мин^{−1} до 90°C, вы-

держка при 90°C 4 мин, нагрев до 230°C со скоростью 12 град·мин⁻¹ и выдержка при 230°C в течение 4 мин.

Газообразные продукты алкилирования толуола диметилкарбонатом анализировали на хроматографе Хромос ГХ1000 (ООО «ЦветХром»), оборудованном пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности. Разделение и анализ водорода проводили на насадочной колонке (4 м × 2 мм) с твердой фазой CaA 5A (3.5 м) + NaX 13X (0.5 м) (газ-носитель — аргон, объемная скорость 10 мл·мин⁻¹, температура колонки 40°C, температура детектора по теплопроводности 150°C). Разделение N₂, CH₄, CO, CO₂ проводили на насадочной колонке (2 м × 2 мм) с твердой фазой NaX 13X (газ-носитель — гелий, объемная скорость 20 мл·мин⁻¹, температура детектора по теплопроводности 150°C). Разделение углеводородных компонентов газа проводили на капиллярной колонке GSGASPRO (Agilent Technologies) (60 м × 0.32 мм) (газ-носитель — гелий, объемная скорость 10 мл·мин⁻¹, температура пламенно-ионизационного детектора 180°C). Анализ проводили в режиме программирования температуры колонки от 40 до 180°C со скоростью 15 град·мин⁻¹.

Образец Zeolyst был получен процедурой ионного обмена NH₄ZSM-5 по следующей методике: NH₄ZSM-5 сушили при 110°C в течение 8 ч и прокаливали на воздухе при 550°C в течение 8 ч со скоростью нагрева 2 град·мин⁻¹.

Образец ZMgO получали нанесением 10 мас% MgO [из раствора Mg(NO₃)₂·6H₂O] на Zeolyst методом пропитки по влагеомкости в течение 12 ч при 80°C. Образец сушили при 110°C в течение 8 ч и прокаливали на воздухе при 550°C в течение 8 ч.

Образцы ZMgOPdX (X = 1, 3, 5, 7) получали нанесением Pd методом пропитки по влагеомкости. Готовили раствор ацетата палладия в ацетонитриле с массовой долей Pd, равной X. К полученному раствору добавляли рассчитанное количество ZMgO. Смесь перемешивали при 80°C в течение 12 ч. Затем осадок отфильтровывали, промывали, сушили при 110°C в течение 8 ч и прокаливали на воздухе при 550°C в течение 8 ч.

Перед применением в катализе все полученные образцы прессовали, дробили и отбирали фракцию 0.25–0.5 мм.

Катализатор испытывали на установке с неподвижным слоем катализатора в проточном режиме. В термостабильную зону реактора общей длиной 350 мм и внутренним диаметром 12 мм последовательно загружали 4 г кварца, 0.25 г катализатора и еще 6 г кварца. Катализатор восстанавливали в токе смеси водород:азот = 1:1 с общей скоростью

подачи газов 60 мл·мин⁻¹ при 400°C в течение 2 ч. Далее, не извлекая катализатор из реактора, проводили реакцию толуола с диметилкарбонатом при 400°C и общем давлении 2 атм. В реактор подавали смесь толуол:диметилкарбонат (4:1) с массовой скоростью подачи сырья 3 ч⁻¹. В качестве газа-носителя и инертной метки в реактор дополнительно подавался N₂ потоком 30 мл·мин⁻¹. Жидкие и газовые продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии.

Обсуждение результатов

На дифрактограммах полученных катализаторов (рис. 1) присутствуют ярко выраженные рефлекссы фазы MFI, характеризующиеся близкими значениями ширины пиков на половине высоты, что доказывает сохранение кристаллической структуры цеолита после его модификации MgO и Pd. Также следует отметить отсутствие поднятия базовой линии в области 2θ = 20°–28°, характерного для примесей аморфных оксидов кремния и алюминия. Кроме того, ни на одной из дифрактограмм не наблюдаются рефлекссы фазы оксида магния MgO, что позволяет сделать вывод о равномерном распределении магния по поверхности цеолита и отсутствии отдельных кристаллитов его оксида. Образцы ZMgOPd3, ZMgOPd5, ZMgOPd7 имеют рефлекссы фазы палладинита (2θ = 33.514°, 33.87°, 41.86°).¹

В ходе модификации цеолита ZSM-5 MgO и Pd соотношение Si/Al в синтезированных катализаторах практически не менялось (табл. 1), что вместе с отсутствием аморфных оксидов кремния и алюминия

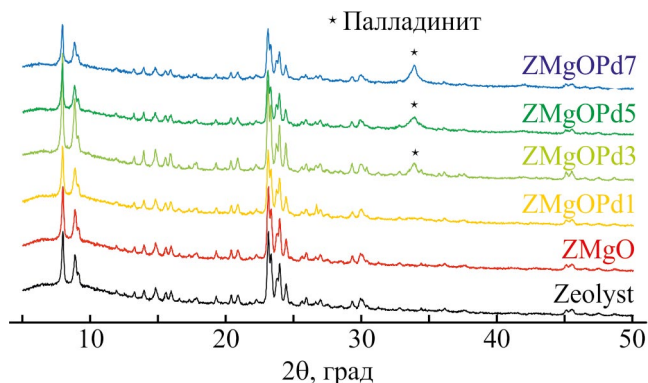


Рис. 1. Дифрактограммы немодифицированного цеолита (Zeolyst), модифицированного 10 мас% MgO (ZMgO), образцов, модифицированных 10 мас% MgO и X мас% Pd (X = 1, 3, 5, 7) (ZMgOPd1, ZMgOPd3, ZMgOPd5, ZMgOPd7 соответственно).

¹ По данным ICDD PDF, www.icdd.com

позволяет сделать вывод о сохранении химического состава цеолита в ходе модификации. Содержание MgO и Pd во всех катализаторах близко к расчетному. Резкое падение удельной площади поверхности ZMgO по сравнению с исходным Zeolyst может быть вызвано блокировкой части пор цеолита оксидом магния. Дальнейшее нанесение палладия на ZMgO не приводит к существенному изменению площади поверхности.

Нанесение MgO приводит к сокращению общей кислотности материалов (табл. 1), главным образом за счет сокращения количества сильных кислотных центров. Такой эффект может быть объяснен переходом части кислотных центров Бренстеда в кислотные центры с замещенным Mg^{2+} [15]. Введение палладия также приводит к уменьшению содержания кислотных центров (рис. 2).

Синтезированные катализаторы были использованы для алкилирования толуола диметилкарбонатом в среде азота. Реакции, проходящие в данной системе в присутствии цеолитов, можно разделить на следующие группы: реакции разложения диметилкарбоната и превращения продуктов его разложения (I), (V)–(VII), (IX)–(XII) (табл. 2), реакции алкилирования ароматических соединений диметилкарбонатом и продуктами его разложения (II)–(IV) (табл. 2), реакции трансалкилирования ароматических соединений (VIII), (XII) (табл. 2) [16–20].

Наибольшую активность в алкилировании толуола проявляет исходный цеолит ZSM-5 (образец Zeolyst): конверсия толуола составила 37%, а суммарный выход ксилолов — 69%. Доли *n*-ксилола, *m*-ксилола и *o*-ксилола составили 32, 45 и 22% соответственно, что близко к равновесному составу ксилолов. Также

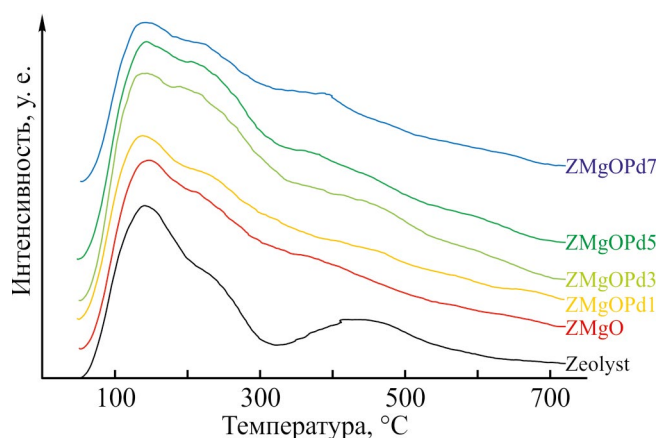


Рис. 2. Термопрограммируемая десорбция аммиака цеолита немодифицированного (Zeolyst), модифицированного 10 мас% MgO (ZMgO), модифицированного 10 мас% MgO и *X* мас% Pd (*X* = 1, 3, 5, 7) (ZMgOPd1, ZMgOPd3, ZMgOPd5, ZMgOPd7 соответственно).

в жидких продуктах реакции высока доля триметилбензолов и тетраметилбензолов — 21 и 6%. Высокая активность катализатора может быть связана с его самой высокой из всех образцов кислотностью. Низкая избирательность катализатора к *n*-ксилолу может быть вызвана протеканием реакции вторичной изомеризации образующегося в ходе реакции *n*-ксилола, которая, как считается, происходит на кислотных центрах на поверхности кристаллов цеолита [21]. Существенная доля триметилбензолов и тетраметилбензолов в продуктах может быть обусловлена как реакциями вторичного алкилирования ксилолов, так и реакциями трансалкилирования (VIII), (XII) (табл. 2), протекающими на активных кислотных центрах на поверхности кристаллов цеолита ZSM-5. Данный

Таблица 1

Физико-химические параметры* катализаторов: немодифицированного цеолита ZSM-5 (Zeolyst), модифицированного 10 мас% MgO (ZMgO), модифицированного 10 мас% MgO и *X* мас% Pd (*X* = 1, 3, 5, 7) (ZMgOPd1, ZMgOPd3, ZMgOPd5, ZMgOPd7 соответственно)

Катализатор	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , ^а моль·моль ⁻¹	MgO, ^а мас%	Pd, ^а мас%	S _{БЭТ} , ^б м ² ·г ⁻¹	Кислотность, ^в мкмоль·г ⁻¹	
					слабые центры ^г	сильные центры ^д
Zeolyst	55.2	—	—	388	495	410
ZMgO	55.4	11.47	—	248	424	238
ZMgOPd1	55.4	11.36	1.12	251	435	200
ZMgOPd3	55.4	11.24	2.91	250	408	190
ZMgOPd5	56.8	11.11	5.36	243	394	186
ZMgOPd7	58.2	10.38	6.87	258	384	180

* а — по данным РФЛА; б — по данным низкотемпературной сорбции азота; в — количество поглощенного образцами аммиака из данных термопрограммируемой десорбции NH₃; г — слабые кислотные центры — десорбция при 100–300°C; д — сильные кислотные центры — десорбция при 300–700°C.

Таблица 2

Предполагаемая схема процесса алкилирования толуола диметилкарбонатом

Реакция	Схема реакции	$\Delta_r H_{298}^\circ$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_r S_{298}^\circ$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$\Delta_r G_{698}^\circ$, Дж·моль ⁻¹
(I)	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} = \text{CO}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{O}$	31.18	245.05	-133.74
(II)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2$	-17.77	249.09	-185.4
(III)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	-48.95	4.04	-51.67
(IV)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	-72.82	-19.7	-59.56
(V)	$2\text{CH}_3\text{OH} = (\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-23.87	-23.74	-7.89
(VI)	$\text{CH}_3\text{OH} = \text{CO} + 2\text{H}_2$	90.5	218.68	-56.67
(VII)	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	41.19	172.34	-74.79
(VIII)	$2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	0.9	-20.12	14.44
(IX)	$(\text{CH}_3)_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-5.47	141.11	-100.44
(X)	$2\text{CH}_3\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-29.34	117.37	-108.33
(XI)	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	204.87	461.1	-105.45
(XII)	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	0.06	13.28	-8.88

вывод подтверждается наличием в продуктах реакции бензола, образующегося в результате диспропорционирования толуола (XII) (табл. 2) [22]. В газообразных продуктах реакции присутствовали диметиловый эфир, CO₂ и углеводороды, основным из которых был пропилен. CO₂ является как продуктом алкилирования толуола диметилкарбонатом (II) (табл. 2), так и продуктом разложения диметилкарбоната на кислотных центрах катализатора с образованием CO₂ и диметилового эфира (I) (табл. 2) [23]. Образование углеводородов — пропилена и этилена — может происходить в результате перегруппировки ди-, три- и тетраметилбензолов на кислотных центрах цеолита по

ареновому циклу механизма hydrocarbon pool (XIII)–(XV) [24–26]. Кроме того, этилен может образовываться в результате разложения диметилового эфира и метанола по реакциям (IX) и (X) соответственно [27] и далее подвергаться димеризации с образованием бутенов.

Конверсия толуола в присутствии катализатора ZMgO составляет 13%, что ниже, чем в присутствии катализатора Zeolyst (рис. 3, а). Модификация цеолита ZSM-5 MgO привела к увеличению доли *n*-ксилола в жидких продуктах до 68%, а суммарной доли ксилолов в продуктах реакции — до 78%. Изменение селективности катализатора по отношению к *n*-кси-

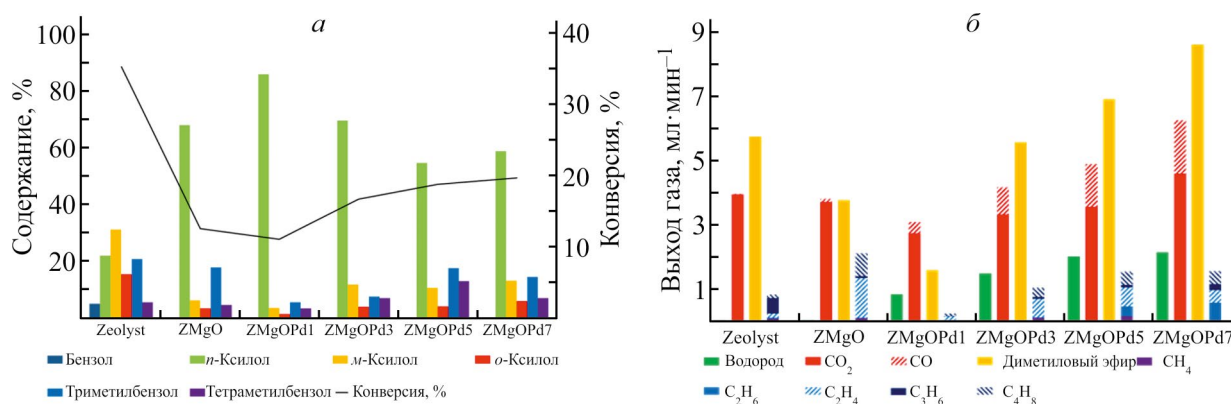


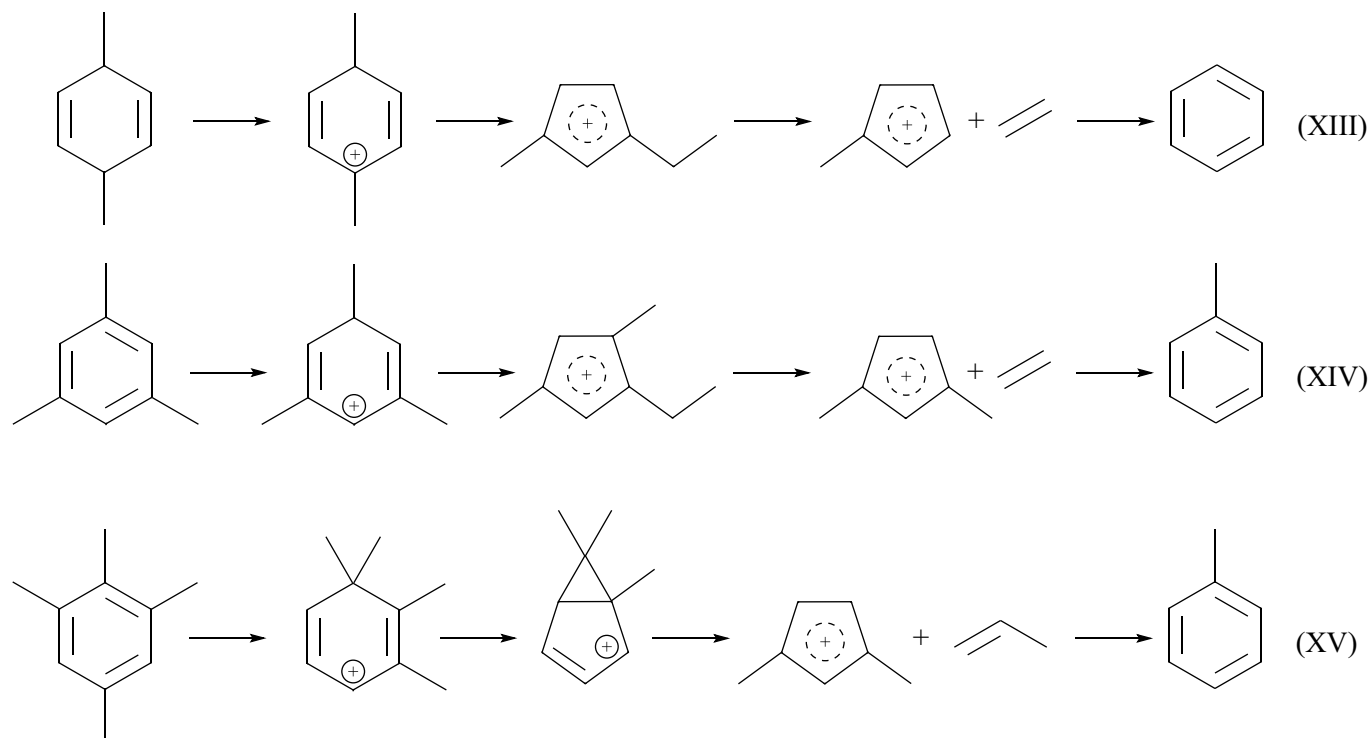
Рис. 3. Состав продуктов алкилирования толуола диметилкарбонатом в присутствии немодифицированного цеолита (Zeolyst), модифицированного 10 мас% MgO (ZMgO), модифицированного 10 мас% MgO и *X* мас% Pd (*X* = 1, 3, 5, 7) (ZMgOPd1, ZMgOPd3, ZMgOPd5, ZMgOPd7 соответственно).

а — жидкие продукты, б — выход газообразных продуктов.

Условия реакции: 400°C, 0.2 МПа N₂, *I*(N₂) = 30 мл·мин⁻¹, толуол:диметилкарбонат = 4:1 моль:моль, массовая скорость подачи сырья 3 ч⁻¹, время 120 мин.

лолу, наиболее вероятно, вызвано блокировкой сильных кислотных центров на поверхности кристаллов цеолита, что привело к ингибированию реакций изомеризации ксилолов и трансалкилирования толуола. В газообразных продуктах реакции наблюдается сокращение доли диметилового эфира, увеличение доли СО и изменение состава олефинов. Изменение состава газовой фазы можно объяснить ингибированием реакций, протекающих на поверхности кристаллов цеолита, и увеличением доли реакций, протекающих в порах цеолита. Так, увеличение выхода этилена свя-

зано с протеканием разложения ди- и триметилбензолов, составляющих основу продуктов алкилирования, на кислотных центрах цеолита внутри пор цеолита ZSM-5 по ареновому циклу механизма hydrocarbon pool, а также с разложением метанола или диметилового эфира (IX), (X) (табл. 2) [28]. Рост выхода СО и Н₂ может быть обусловлен взаимодействием диметилового эфира с водой (XI) (табл. 2), образующейся в качестве побочного продукта алкилирования толуола метанолом (IV) или при образовании этилена из диметилового эфира или метанола (IX), (X) (табл. 2).



Катализатор ZMgOPd1, полученный модификацией ZMgO 1 мас% Pd, лишь незначительно уступает последнему в активности (снижение конверсии толуола с 13 до 11%), в то же время селективность образования *n*-ксилола в его присутствии максимальна среди всей серии катализаторов и составляет 86%. Кроме того, после модификации палладием существенно изменился состав газообразных продуктов — увеличилась доля СО и Н₂, сократилось содержание диметилового эфира и олефинов. При этом не наблюдается значительного изменения удельной площади поверхности и кислотности относительно образца ZMgO, что позволяет связать полученный результат с влиянием каталитических свойств палладия на протекание процесса. Наиболее заметно изменился состав газообразной фазы: выходы Н₂, СО увеличились, а диметилового эфира, СО₂ и углеводородов, наоборот, снизились. Считается, что палладий

катализирует реакции разложения метанола (VI) и взаимодействия диметилового эфира с водой (XI) (табл. 2) [28]. Введение палладия в состав катализатора меняет направление реакции разложения метанола, в результате чего основным продуктом разложения становится не этилен, а СО и Н₂. Изменение состава жидкой фазы, а именно падение селективности образования триметилбензолов (с 18 до 6%) и рост селективности образования *n*-ксилола (с 68 до 86%) по сравнению с немодифицированным цеолитом, по всей видимости, вызвано блокировкой части сильных кислотных центров внутри пор цеолита палладием.

Конверсия в присутствии катализаторов ZMgOPd3, ZMgOPd5, ZMgOPd7 увеличивается с ростом содержания палладия и составляет 17, 19 и 20% соответственно. Также в этом ряду наблюдается падение доли *n*-ксилола в продуктах реакции (70, 55 и 59%) и рост содержания триметил- и тетраметил-

бензолов в продуктах реакции. Изменение состава жидких продуктов, вероятно, вызвано реакциями изомеризации *n*-ксилола, диспропорционирования и вторичного алкилирования *n*-ксилола, протекающими на фазах палладия [3, 29]. Состав газообразных продуктов реакции в присутствии катализаторов

ZMgOPd3, ZMgOPd5, ZMgOPd7 также претерпел изменения по сравнению с катализатором ZMgOPd1 — наблюдается рост выхода этилена, бутена, метана и этана. Кроме того, с увеличением содержания палладия возрастает выход CO, H₂ и диметилового эфира. Наличие фаз палладия, по всей видимости,

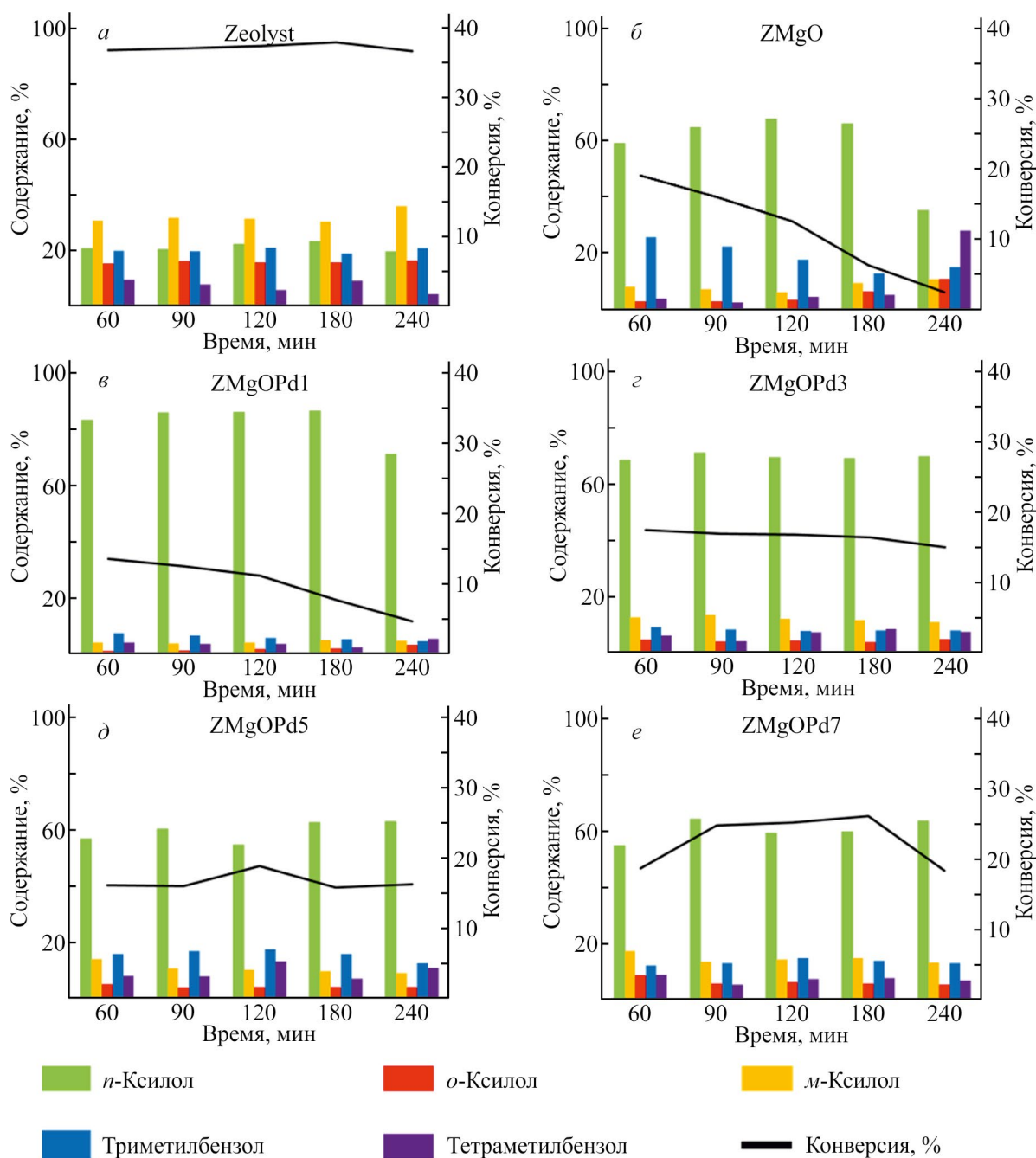


Рис. 4. Состав жидких продуктов алкилирования толуола диметилкарбонатом в присутствии немодифицированного цеолита (Zeolyst), модифицированного 10 мас% MgO (ZMgO), образцов, модифицированных 10 мас% MgO и *X* мас% Pd (*X* = 1, 3, 5, 7) (ZMgOPd1, ZMgOPd3, ZMgOPd5, ZMgOPd7 соответственно), в зависимости от времени реакции.

Условия реакции: 400°C, 0.2 МПа N₂, *I*(N₂) = 30 мл·мин⁻¹, толуол:диметилкарбонат = 4:1 моль:моль, массовая скорость подачи сырья 3 ч⁻¹.

приводит к увеличению вклада реакций (I), (IX) и (X) и увеличивает выход газообразных продуктов. Изменение качественного состава углеводородов, а именно увеличение доли предельных углеводородов, может быть вызвано реакциями гидрирования непредельных углеводородов, протекающими на палладиевых центрах.

Конверсия толуола в присутствии катализатора Zeolyst (рис. 4, а) практически не изменяется с течением времени и сохраняется на уровне 36–37%. Доли продуктов реакции также практически не изменяются с течением времени, а распределение изомеров ксилолов остается близким к термодинамически равновесному значению. Отсутствие селективности к *n*-ксилолу в присутствии катализатора, как было описано выше, по-видимому, вызвано протеканием на поверхности кристаллов реакций трансалкилирования и изомеризации ксилолов.

С течением времени в присутствии катализатора ZMgO конверсия толуола снижается с 19% спустя 60 мин до 2% спустя 240 мин с момента начала реакции (рис. 4, б). Также снижается доля *n*-ксилола в продуктах реакции: спустя 60 мин с момента начала реакции она составляет 59%, а спустя 240 мин с начала реакции — 35%. Снижение конверсии толуола и селективности к *n*-ксилолу, вероятно, связано с интенсивным закоксовыванием катализатора из-за олигомеризации олефинов, выход которых был наибольшим среди всей серии катализаторов (рис. 3, б), образующихся из метанола, диметилового эфира и алкилароматических соединений по механизму hydrocarbon pool [30]. Закоксовыванием катализатора объясняется и снижение его селективности образования *n*-ксилола, и увеличение содержания три- и тетраметилбензолов в жидких продуктах реакции по истечении 240 мин с начала реакции.

Значение конверсии толуола в присутствии катализатора ZMgOPd1, полученного модификацией ZMgO, также снижается с течением времени: 14% спустя 60 мин, 5% по истечении 240 мин от начала реакции (рис. 4, в). Однако значительного изменения качественного состава продуктов с течением времени не наблюдается. Как было отмечено ранее, палладий изменяет механизм разложения метанола и смещает равновесие в сторону образования H_2 , что приводит к насыщению непредельных углеводородов и снижению скорости образования кокса. Однако образующегося в ходе реакций (VII) и (XI) водорода оказывается недостаточно для предотвращения образования всех видов кокса, что приводит к снижению конверсии толуола с течением времени.

В присутствии катализаторов с увеличенным содержанием палладия (ZMgOPd3, ZMgOPd5, ZMgOPd7) на протяжении всего времени каталитических испытаний не наблюдается значительного изменения ни конверсии толуола, ни состава продуктов (рис. 4, г–е). Сохранение состава продуктов и конверсии толуола позволяет сделать вывод, что коксование данных катализаторов протекает медленно. Это может быть вызвано высоким содержанием водорода в продуктах реакции и процессами гидрирования алкенов и кокса, активно протекающими в присутствии палладия.

Выводы

Иммобилизация MgO на цеолите ZSM-5 позволяет получить катализаторы алкилирования толуола диметилкарбонатом, в присутствии которых наблюдается увеличение селективности образования *n*-ксилола с 21 до 69% по сравнению с немодифицированным цеолитом. Установлено, что наибольшая селективность образования *n*-ксилола наблюдается в присутствии катализатора с 10% MgO и 1% Pd и составляет 86%. Установлено, что с повышением содержания палладия в катализаторе селективность образования *n*-ксилола снижается, что может быть вызвано наличием фаз палладия в материале. Установленные закономерности могут лечь в основу дальнейших исследований по разработке катализаторов алкилирования толуола диметилкарбонатом.

Благодарности

Работа выполнена с применением оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 121031300092-6 «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья».

Конфликт интересов

А. Л. Максимов является главным редактором журнала «Журнал прикладной химии», в остальном авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

М. Д. Крючков — синтез катализаторов, проведение каталитических экспериментов, обработка данных каталитических экспериментов; В. А. Куликов и С. В. Кардашев провели исследование строения и структуры катализаторов и их интерпретацию; А. Л. Максимов и Э. А. Караханов — формулирование целей и задач исследования по постановке синтеза катализаторов и подбору условий каталитических экспериментов.

Информация об авторах

Крючков Михаил Дмитриевич

ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-9931-2867>

Куликов Леонид Андреевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

Кардашев Сергей Викторович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1818-7697>

Максимов Антон Львович, чл.-корр. РАН, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

Список литературы

- [1] Shi Q., Gonçalves J. C., Ferreira A. F. P., Rodrigues A. E. A review of advances in production and separation of xylene isomers // Chem. Eng. Proc. 2021. V. 169. ID 108603. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108603>
- [2] Liu S., Yang S., He J., Mao D., Yin C. Efficient synthesis of chain-like ZSM-5 zeolite for the *m*-xylene isomerization reaction // Inorg. Chem. Commun. 2021. V. 128. ID 108564. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108564>
- [3] Демикова Н. Р., Рубцова М. И., Винокуров В. А., Глотов А. П. Изомеризация ксилолов (обзор) // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 6. С. 737–759. <https://doi.org/10.31857/S0028242121060010> [Demikhova N. R., Rubtsova M. I., Vinokurov V. A., Glotov A. P. Isomerization of xylenes (a review) // Pet. Chem. 2021. V. 61. N 11. P. 1158–1177. <https://doi.org/10.1134/S096554412111013X>].
- [4] Albahar M., Li C., Zholobenko V. L., Garforth A. A. The effect of ZSM-5 zeolite crystal size on *p*-xylene selectivity in toluene disproportionation // Micropor. Mesopor. Mater. 2020. V. 302. ID 110221. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110221>
- [5] Wang Y., Xu S., He X., Yang F., Zhu X. Regulating the acid sites and framework aluminum siting in MCM-22 zeolite to enhance its performance in alkylation of benzene with methanol // Micropor. Mesopor. Mater. 2022. V. 332. ID 111677. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111677>
- [6] Ahn J. H., Kolvenbach R., Gutiérrez O. Y., Al-Khattaf S. S., Jentys A., Lercher J. A. Tailoring *p*-xylene selectivity in toluene methylation on medium pore-size zeolites // Micropor. Mesopor. Mater. 2015. V. 210. P. 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.02.018>
- [7] Huang X., Wang R., Pan X., Wang C., Fan M., Zhu Y., Wang Y., Peng J. Catalyst design strategies towards highly shape-selective HZSM-5 for *para*-xylene through toluene alkylation // Green Energy Environ. 2020. V. 5. N 4. P. 385–393. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2019.12.001>
- [8] Zhou J., Liu Z., Wang Y., Kong D., Xie Z. Shape selective catalysis in methylation of toluene: Development, challenges and perspectives // Front Chem. Sci. Eng. 2018. V. 12. N 1. P. 103–112. <https://doi.org/10.1007/s11705-017-1671-x>
- [9] Kumar L., Asthana S., Laxman Newalkar B., Kishore Pant K. Selective toluene methylation to *p*-xylene: Current status & future perspective // Catal. Rev. Sci. Eng. 2024. V. 66. N 3. P. 820–862. <https://doi.org/10.1080/01614940.2022.2097641>
- [10] Jing H.-J., Yang F.-K., Xia Y.-M., Feng J.-Q., Liu J.-L., Zong Q.-Y. A study on the selectivity of methanol aromatization // Pet. Sci. Technol. 2012. V. 30. N 16. P. 1737–1746. <https://doi.org/10.1080/10916466.2010.509077>
- [11] Zhao Y., Wu H., Tan W., Zhang M., Liu M., Song C., Wang X., Guo X. Effect of metal modification of HZSM-5 on catalyst stability in the shape-selective methylation of toluene // Catal. Today. 2010. V. 156. N 1–2. P. 69–73. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.12.012>
- [12] Yan B., Wu J., Li X., Liu N., Ma Q., Xue B. Selective Synthesis of *para*-xylene in the alkylation of toluene via regulation of MgO location in Co-modification over HZSM-5 // Catal. Lett. 2024. V. 154. N 6. P. 2752–2760. <https://doi.org/10.1007/s10562-023-04536-3>
- [13] Zhao Y., Ma X., Ren D., Xia Y. A strategy to improve the *para*-selectivity in toluene methylation on P₂O₅-ZSM-5 modified by the *para*-xylene placeholder method // React. Kinet. Mech. Cat. 2021. V. 132. N 2. P. 967–981. <https://doi.org/10.1007/s11144-021-01929-6>
- [14] Martinez-Espin J. S., De Wispelaere K., Westgård Erichsen M., Svelle S., Janssens T. V. W., Van Speybroeck V., Beato P., Olsbye U. Benzene co-reaction with methanol and dimethyl ether over zeolite and zeotype catalysts: Evidence of parallel reaction paths to toluene and diphenylmethane // J. Catal. 2017. V. 349. P. 136–148. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.03.007>
- [15] Zhang M., Xu Y., Williams B. L., Xiao M., Wang S., Han D., Sun L., Meng Y. Catalytic materials for direct

- synthesis of dimethyl carbonate (DMC) from CO₂ // *J. Clean. Prod.* 2021. V. 279. ID 123344.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123344>
- [16] *Ling-Ling L., J. Michael J., Xiao-Wa N., Chun-Shan S., Xin-Wen G.* Reaction mechanism of toluene methylation with dimethyl carbonate or methanol catalyzed by H-ZSM-5 // *Acta Physico-Chimica Sinica*. 2013. V. 29. N 07. P. 1467–1478.
<https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201304262>
- [17] *Fu Y., Zhu H., Shen J.* Thermal decomposition of dimethoxymethane and dimethyl carbonate catalyzed by solid acids and bases // *Thermochim. Acta*. 2005. V. 434. N 1–2. P. 88–92.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.01.021>
- [18] *Kurzina I. A., Reshetnikov S. I., Karakchieva N. I., Kurina L. N.* Direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas: Experimental study and mathematical modeling // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 329. P. 135–141.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.132>
- [19] *Khadzhiev S. N., Magomedova M. V., Peresypkina E. G.* Mechanism of olefin synthesis from methanol and dimethyl ether over zeolite catalysts: A review // *Pet. Chem.* 2014. V. 54. N 4. P. 245–269.
<https://doi.org/10.1134/S0965544114040057>
- [20] *Hill I., Malek A., Bhan A.* Kinetics and mechanism of benzene, toluene, and xylene methylation over H-MFI // *ACS Catal.* 2013. V. 3. N 9. P. 1992–2001.
<https://doi.org/10.1021/cs400377b>
- [21] *Rasouli M., Atashi H., Mohebbi-Kalhor D., Yaghobi N.* Bifunctional Pt/Fe-ZSM-5 catalyst for xylene isomerization // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2017. V. 78. P. 438–446.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.05.018>
- [22] *Waziri S. M., Aitani A. M., Al-Khattaf S.* Transformation of toluene and 1,2,4-trimethylbenzene over ZSM-5 and mordenite catalysts: A comprehensive kinetic model with reversibility // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. N 14. P. 6376–6387.
<https://doi.org/10.1021/ie100527x>
- [23] *Lacroix J. F., Soldera A., Lavoie J. M.* A thermodynamic resolution of dimethyl carbonate decarboxylation and the first example of its reversibility: Dimethyl ether carboxylation // *J. CO₂ Utilization*. 2014. V. 7. P. 46–50.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.04.001>
- [24] *Wang C., Xu J., Qi G., Gong Y., Wang W., Gao P., Wang Q., Feng N., Liu X., Deng F.* Methylbenzene hydrocarbon pool in methanol-to-olefins conversion over zeolite H-ZSM-5 // *J. Catal.* 2015. V. 332. P. 127–137.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.10.001>
- [25] *Zeng S., Zhang W., Li J., Lin S., Xu S., Wei Y., Liu Z.* Revealing the roles of hydrocarbon pool mechanism in ethanol-to-hydrocarbons reaction // *J. Catal.* 2022. V. 413. P. 517–526.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.07.002>
- [26] *Liao H.* Mechanism of methanol-to-olefin (MTO) reaction // *App. Comp. Eng.* 2024. V. 85. N 1. P. 159–164.
<https://doi.org/10.54254/2755-2721/85/20240688>
- [27] *Волнина Э. А., Кипнис М. А., Хаджиев С. Н.* Каталитическая химия диметилового эфира (обзор) // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 3. С. 343–262. <https://doi.org/10.7868/S0028242117030133> [Volnina E. A., Kipnis M. A., Khadzhiev S. N. Catalytic chemistry of dimethyl ether (review) // *Pet. Chem.* 2017. V. 57. N 5. P. 353–373.
<https://doi.org/10.1134/S0965544117050139>
- [28] *Ortega C., Hessel V., Kolb G.* Dimethyl ether to hydrocarbons over ZSM-5: Kinetic study in an external recycle reactor // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 354. P. 21–34.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.178>
- [29] *Aboul-Gheit A. K., Hanafy S. A., Aboul-Enein A. A., Ghoneim S. A.* Para-xylene maximization // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2011. V. 42. N 5. P. 860–867.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.03.004>
- [30] *Gao Y., Chen S.-L., Wei Y., Wang Y., Sun W., Cao Y., Zeng P.* Kinetics of coke formation in the dimethyl ether-to-olefins process over SAPO-34 catalyst // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 326. P. 528–539.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.158>

ПОЛИМЕРНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ СИЛИКАГЕЛЯ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ КОЛОНОК

© С. С. Айрапетян^{1,2}, Л. С. Айрапетян^{1,*}, А. С. Хачатрян³, А. Г. Хачатрян¹

¹ Ереванский государственный университет,

Республика Армения, 0025, г. Ереван, ул. Алека Манукяна, д. 1

² Институт общей и неорганической химии (ИОНХ) им. М. Г. Манвеляна,

Республика Армения, 0051, г. Ереван, ул. О. Аргутян, 2-й пер., д. 10

³ Лаборатория пищевой безопасности МО РА,

Республика Армения, 0046, г. Ереван, ул. Аршакуняц, д. 73а

* E-mail: lusinehayrapetyan@ysu.am

Поступила в Редакцию 10 января 2024 г.

После доработки 13 февраля 2025 г.

Принята к публикации 13 февраля 2025 г.

Исследована зависимость хроматографических показателей колонок, упакованных полимерно-минеральными сорбентами, от полимерного модифицирования силикагеля в режиме обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ). Проведено сравнение обычных широко используемых колонок для ВЭЖХ (в частности, колонок Waters Symmetry C18) и приготовленных нами колонок, упакованных сорбентом на основе силикагеля с нанесенным слоем сополимера полиоктадецил-метакрилат–бутилакрилат–малеиновый ангидрид. Методом ЯМР ¹H показано, что функциональные группы, содержащиеся в компонентах сополимера, действительно фиксируются на поверхности силикагелевого носителя. Путем подобного модифицирования получены сорбенты, которые могут быть использованы при повышенных pH.

Ключевые слова: высокоэффективная жидкостная хроматография; полимерное модифицирование; октадецилметакрилат; бутилакрилат; малеиновый ангидрид; кривая Ван-Деемтера; силикагель; хроматографические колонки

DOI: 10.31857/S0044461825010037; EDN: LJZTUV

Большинство современных силикагелей, используемых в ВЭЖХ, синтезируют путем поликонденсации мономеров алкоксисиланов, что в итоге приводит к образованию в процессе синтеза силикагеля с силоксановыми связями (Si—O—Si) и различными концевыми силанольными группами (—Si—OH) на поверхности [1].^{1,2} Наиболее используемым типом

сорбентов для высокоэффективной жидкостной хроматографии является пористый кремнезем, поверхность которого модифицирована углеводородными радикалами [2].³

Модифицирование пористого кремнезема органическими соединениями с различными функциональными группами занимает особое место при дизайне

¹ Vitha M. F. Chromatography: Principles and Instrumentation. Hoboken, NJ: Wiley, Hoboken, NJ: Wiley & Sons, 2017. P. 149–151.

² Neue U. D. HPLC Columns. Theory, Technology, and Practice. NY: Wiley-VCH, 1997. P. 191–205.

³ Neue U. D., Alden B. A., Grover E. R., Grumbach E. S., Iraneta P. C., Méndez A. 3 HPLC columns and packings // Sep. Sci. Technol. 2007. V. 8. P. 45–83.
[https://doi.org/10.1016/S0149-6395\(07\)80009-2](https://doi.org/10.1016/S0149-6395(07)80009-2)

колонок для ВЭЖХ. Силанольные группы играют ключевую роль в процессе модификации поверхности силикагеля рядом модификаторов (в частности, алкилхлорсиланов) [3]. Обязательным является наличие силанольных групп, привитых к поверхности полученных фаз. В то же время при разделении основных соединений проявляется асимметрия пиков, вызванная силанольным взаимодействием, а также наблюдается более узкий диапазон значений pH в основной среде [4, 5].

Поверхность модифицированных неподвижных фаз на основе кремнезема обычно содержит остаточные силанольные группы, которые не могут быть заблокированы из-за стерических эффектов связанных лигандов [6, 7]. Для устранения силанольных взаимодействий в сорбентах на основе силикагеля используются различные методы. Авторы работы считают, что инкапсуляция поверхности кремнезема полимерами является более надежным способом.

В последнее время стали доступны новые гибридные сорбенты, стабильные в широком диапазоне pH (до pH 12), обладающие при этом характеристиками удерживания, идентичными классическим колонкам на основе диоксида кремния [8].

Цель работы — оценка возможности использования модифицированных неподвижных фаз для разделения соединений основного характера в режиме обращенно-фазовой высокоэффективной хроматографии.

Экспериментальная часть

Хроматографические исследования. Тестовая смесь: урацил ($16 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$) ($\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich) в качестве маркера мертвого объема колонки; аценафтен ($200 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$) (99.0% , Sigma-Aldrich) в качестве гидрофобного маркера; бутилпарабен ($20 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$) [European Pharmacopoeia (EP) Reference Standard]; дипропилфталат ($340 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$) (98% , Sigma-Aldrich) как полярная проба; пиридин ($\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich ACS reagent); N,N-диметиланилин (99% , Sigma-Aldrich, ReagentPlus®); пропранолол ($400 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$) (Supelco, HPLC suitable); амитриптилин ($100 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$) [≥ 98.0 (TLC), Sigma-Aldrich, powder)] как основная проба.

Синтез сорбента

Приготовление сополимера октадецилметакрилат–бутилакрилат. Октадецилметакрилат (30.0 г) ($\geq 96.0\%$, Alfa Chemistry), твердый при комнатной температуре, растворяли вместе с дикумилпероксидом (0.25 г) (98% , Sigma-Aldrich) в бутилакрилате

(10.0 г) (Sigma-Aldrich), нагревали с обратным холодильником в течение 3 ч и охлаждали. Образующийся олигомер (75% октадецилметакрилат–метилметакрилат–25% бутилакрилат) растворим в н-пентане [9].

Покрывание силикагелевого сорбента полимером. Микросферический силикагель типа Symmetry Waters (масса 5 г) со следующими каталожными характеристиками: $S_{\text{уд}} = 100.0 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $V_{\text{об.пор}} = 1.00 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, средний диаметр пор (d_{cp}) 30 нм , размер частиц 5 мкм — добавляли к раствору олигополимера и дикумилпероксида (1.50 г и 50 мг соответственно) в 15 мл н-пентана (Supelco, for gas chromatography ECD and FID SupraSolv®).

Последующее испарение растворителя осуществляли в ротационном испарителе. Полученный таким образом сухой порошок помещали в герметично закрываемую емкость и подвергали термической обработке. Первоначально температуру повышали до 100°C в течение 0.5 ч , затем выдерживали при этой температуре еще 1.5 ч , затем нагревали до 130°C в течение 0.5 ч и снова выдерживали при этой температуре еще 2 ч . Полученный сорбент промывали горячей смесью диметилформамида ($\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich, Suitable for HPLC) в толуоле ($\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich, HPLC suitable) ($1:1$), этанолом (Sigma-Aldrich, testified according to Ph. Eur), затем ацетоном ($\geq 99.8\%$, Sigma-Aldrich, HPLC suitable). Сушку образцов проводили в сушильном шкафу при температуре 120°C в течение 2 ч .

Первый полимерный слой, содержащий сополимер октадецилметакрилат–бутилакрилат и дикумилпероксид, наносили на диоксид кремния, как описано выше. Затем добавляли раствор малеинового ангидрида в ацетоне. Карбоксильные группы в поверхностном слое полимера образовывались в результате гидролиза малеинового ангидрида (99% , Sigma-Aldrich). Растворитель удаляли на ротационном испарителе, после чего проводили полимеризацию путем термической обработки, как описано выше. Массовое соотношение октадецилметакрилат–бутилакрилат в олигомере $4:1$, массовое соотношение олигомер:малеиновый ангидрид — $10:1$. Количество полимера, нанесенного на поверхность микросферического силикагеля, определяли гравиметрически.

Обсуждение результатов

В качестве критерия работы колонки при повышенных pH определяли поведение пика пиридина. Если время удерживания пиридина меньше, чем таковое для фенола, то колонки могут работать при повышенных pH, поскольку такой тест указывает на отсутствие свободных силанольных групп на поверх-

ности силикагелевого сорбента, так как именно эти группы подвержены разрушению при повышенных значениях pH.

На приготовленных нами колонках время удерживания пиридина меньше, чем таковое для фенола (табл. 1). На наш взгляд, нанесение полимера устраняет силанольное взаимодействие.

При использовании подвижной фазы с pH 12.0 пики *n*-бутилбензойной кислоты и урацила появляются на 1.29 мин, пик пиридина — 1.68 мин и перед пиком фенола (1.82 мин), пик N,N-диметиланилина — 3.46 мин, пик толуола — 4.28 мин (табл. 1). Появление пика пиридина через 1.68 мин после локализации карбоксильных групп (щелочной гидролиз при pH 12.0) свидетельствует о том, что полимерное покрытие практически полностью экранирует силанольные группы на поверхности микросферического силикагеля (табл. 1).

После обработки кислотным элюентом и восстановления карбоксильных групп на поверхности наблюдается следующая картина (табл. 1): пик пиридина не идентифицируется, пики *n*-бутилбензойной кислоты, толуола и N,N-диметиланилина смещаются в сторону больших времен удерживания (3.31, 5.57 и 6.13 мин соответственно). Гидролиз малеинового ангидрида в полимерной композиции приводит к появлению на поверхности карбоксильных групп наряду с C₁₈-группами. Они придают поверхности сорбентов катионообменные свойства.

Разделение основных соединений на таких сорбентах возможно, несмотря на наличие карбоксильных групп на поверхности. При этом пик пиридина появляется значительно раньше пика фенола, а амитриптилин выходит на 35.69 мин с хвостовым фактором всего 1.18 (табл. 2).

Эффективность полученной колонки в 1.5–3 раза ниже по сравнению с колонками, получаемыми общепринятым способом с использованием алкилсиланов.

Полимерное покрытие было нанесено на сорбент с удельной поверхностью 100 м²·г⁻¹. В результате его хроматографические показатели стали сопоставимыми со свойствами сорбента с удельной поверхностью 300 м²·г⁻¹, модифицированного октадецилсиланом (C₁₈), т. е. полимерное покрытие позволяет фиксировать на поверхности более широкопористого силикагеля октадецильные функциональные группы, которые обеспечивают сопоставимые времена удерживания. Одним из преимуществ новой неподвижной фазы в сравнении с имеющимися является то, что хвостовой фактор перед таковым для известной колонки Symmetry 100 C₁₈ уменьшается с 1.86 до 1.18. Т — «хвостовой» фактор (tailing factor) также характеризует асимметрию пика.

Поведение нафталина и аценафтена как гидрофобных маркеров вполне ожидаемо (табл. 2). В хроматографическом процессе участвует определенное число групп C₁₈. Так, для Symmetry Si 100 C₁₈ %C = 21, а для Symmetry Si 300 октадецилметакрилат–бутил-акрилат–малеиновый ангидрид %C = 13.26, поэтому наблюдается снижение значений времени выхода пиков нафталина и аценафтена.

Время удерживания пропранолола на колонке Symmetry C₁₈ составляет 2.47 мин, тогда как на колонке Symmetry Si 300 октадецилметакрилат–бутил-акрилат–малеиновый ангидрид оно увеличивается до 24.59 мин, причем «хвостовой» фактор имеет низкое значение 1.35. Поскольку пропранолол является веществом основного характера, на наш взгляд, следует учитывать его взаимодействие с карбоксильными группами.

Мертвый объем колонки складывается из следующих параметров сорбента и колонки: общего объема пор сорбента, межчастичного пространства в плотноупакованной колонке, внеколоночного объема (внутренний объем соединительных капилляров). Объем полимерного компонента на поверхности

Таблица 1

Время удерживания компонентов тестовой смеси на колонке Symmetry Si-300 октадецилметакрилат–бутилакрилат–малеиновый ангидрид, 150 × 4.6 мм

Подвижная фаза	Время удерживания пиков, мин					
	урацил	пиридин	фенол	N,N-диметиланилин	<i>n</i> -бутилбензойная кислота	толуол
Ацетонитрил — 50 мкМ фосфатный буферный раствор, pH 7.0	1.50	2.07	2.12	6.87	1.59	6.06
Ацетонитрил — 50 мкМ фосфатный буферный раствор, pH 12.0	1.29	1.68	1.82	3.46	1.23	4.28
Ацетонитрил:(0.1% H ₃ PO ₄) = 50:50	1.56	—	2.07	6.13	3.31	5.57

Таблица 2

Хроматогафические параметры колонок

Элюент — метанол/фосфатный буферный раствор [20 мМ K₂HPO₄/20 мМ K₂HPO₄, pH 7.0 (65/35)]

Компонент тестовой смеси	Время удерживания, мин		«Хвостовой» фактор		Эффективность, теоретических тарелок	
	Symmetry 100 C ₁₈	Symmetry Si 300— октадецилметакрилат— бутилакрилат— малеиновый ангидрид	Symmetry Si 100 C ₁₈	Symmetry Si 300— октадецилметакрилат— бутилакрилат— малеиновый ангидрид	Symmetry Si 100 C ₁₈	Symmetry Si 300— октадецилметакрилат— бутилакрилат— малеиновый ангидрид
Урацил	1.09	1.49	—	—	—	—
Пропранолол	2.47	24.59	1.15	1.35	3985	2762
Бутилпарабен	3.56	2.31	1.13	1.17	6108	2687
Нафталин	8.10	5.45	1.11	1.12	9558	6001
Дипропилфталат	6.66	2.42	1.12	1.15	7498	2896
Аценафтен	19.78	10.95	1.06	1.07	9356	5401
Амитриптилин	23.58	35.69	1.86	1.18	6332	3102
Пиридин	1.35	2.01	1.86	1.23	2524	3695
Фенол	1.57	2.07	1.18	1.24	8169	3411

кремнезема превышает общий объем C₁₈-групп. Это в свою очередь понижает значение среднего объема пор упаковочного материала, что также может быть причиной уменьшения значений мертвого объема колонки. Однако мертвый объем колонки увеличивается. Другая составляющая мертвого объема — межчастичное пространство в колонке. О том, что упаковка микросферического силикагеля с полимерным покрытием неэффективна (наблюдается для колонок, упакованных с C₁₈-фазой), свидетельствуют значения давления в колонках с полимерными фазами (соответственно 1157 psi для колонок, упакованных C₁₈, и 782 psi для колонок, упакованных полимером октадецилметакрилат–бутилакрилат–малеиновый ангидрид). Нельзя исключать, что недостаточно эффективная упаковка микросферического силикагеля приводит к увеличению мертвого объема, что обусловлено увеличением межчастичного пространства. Тем не менее увеличение мертвого объема не может быть объяснено только этим. Между молекулами урацила и полимерными фазами существуют определенные взаимодействия, и урацил не может служить для характеристики мертвого объема.

Полимерная пленка с такими функциональными группами, как октадецилметакрилат, бутилакрилат, карбоксил, фиксируется на поверхности силикагеля;

доказательством тому служат соответствующие пики, наблюдаемые на ¹H ЯМР-спектре (рис. 1).

Безразмерную высоту эффективной теоретической тарелки (*h*) рассчитывали по формуле

$$h = H/d_p,$$

где *H* — высота эффективной теоретической тарелки, *d_p* — диаметр частиц.

Безразмерную линейную скорость подвижной фазы *v* рассчитывали по формуле

$$v = ud_p/D_M,$$

где *u* — линейная скорость подвижной фазы, *d_p* — диаметр частиц и *D_M* — коэффициент диффузии в подвижной фазе (рис. 2).

Кривизна правой части кривой в случае Symmetry Si 300 октадецилметакрилат–бутилакрилат–малеиновый ангидрид больше, чем таковая для Symmetry Si C₁₈. Линейная зависимость правой части кривой для колонки Symmetry Si C₁₈ характеризуется уравнением $y = 0.0373x + 1.5737$, а для колонки Symmetry Si 300 октадецилметакрилат–бутилакрилат–малеиновый ангидрид — $y = 0.1211x + 1.3328$. По всей видимости, полимерная составляющая сорбента имеет собственную пористость, которая и определяет вид кривой Ван-Деемтера.

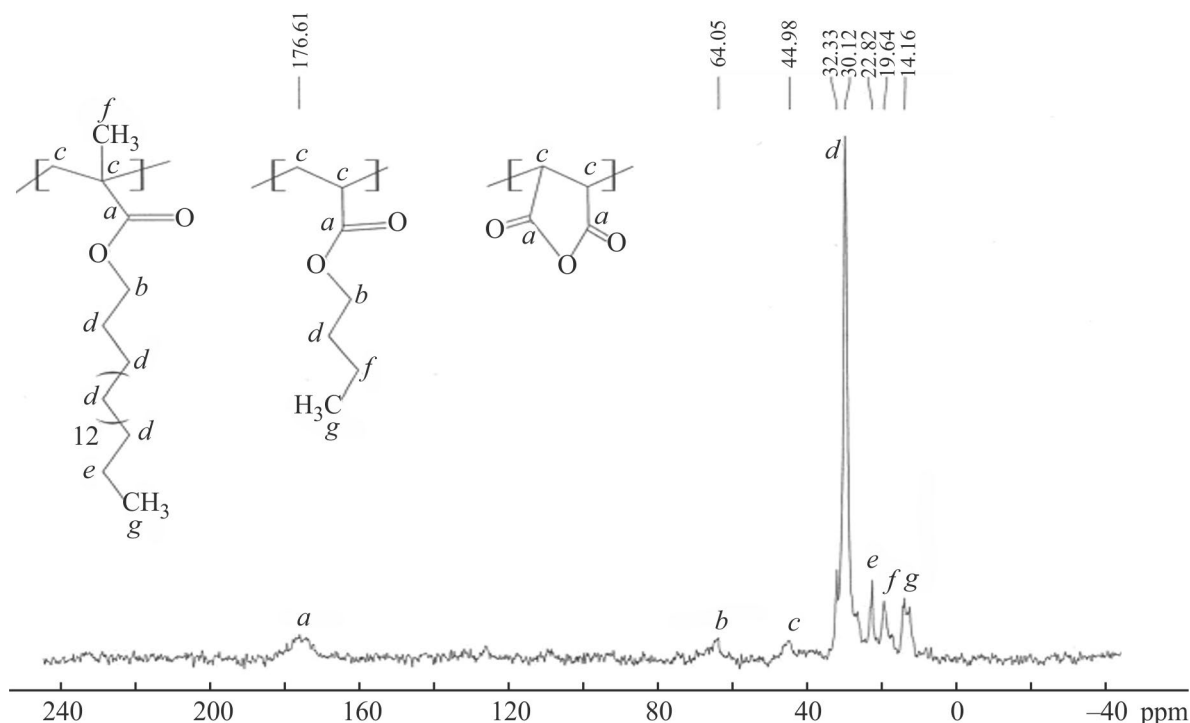


Рис. 1. ^1H ЯМР-спектр покрытия октадецилметакрилат–бутилакрилат–малеиновый ангидрид.

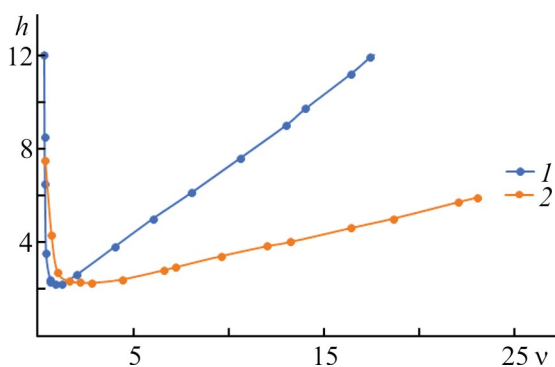


Рис. 2. Кривые Ван-Деемтера для колонок: 1 — Symmetry Si 300 октадецилметакрилат–бутилакрилат–малеиновый ангидрид, 2 — Symmetry Si 100 C_{18} .

Выводы

Полимерное модифицирование поверхности силикагелевых сорбентов позволяет:

— нанести на поверхность силикагеля больше функциональных групп (в частности, C_{18}), чем при обычной силанизации, когда число нанесенных C_{18} -групп ограничено количеством силанольных групп на поверхности силикагеля, а также стерическими проблемами, связанными с массопереносом модификатора с длинной углеродной цепочкой;

— использовать полимерно-модифицированные сорбенты для разделения соединений основного характера в режиме обращенно-фазовой высокоэффективной хроматографии.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного финансирования Научно-исследовательского центра химического факультета ЕГУ Комитетом по науке Республики Армения.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Айрапетян Сергей Суренович, д.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0655-9668>

Айрапетян Лусине Сергеевна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-9721-1682>

Хачатрян Айкануш Степановна
ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-7657-7602>

Хачатрян Амбарцум Гургенович, д.х.н, проф.
ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-1823-2866>

Список литературы

- [1] Dong M. W. New HPLC systems and related products: A brief review // LCGC North Am. 2022. V. 39. P. 172–178. <https://doi.org/10.56530/lcgc.na.jw676717>
- [2] Sydana R. D., Dorsey J. G. Chromatographic silanol activity test procedures: The quest for a universal test // J. Chromatogr. A. 2000. V. 892. N 1–2. P. 57–65. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00722-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00722-6)
- [3] Nawrocki J. The silanol group and its role in liquid chromatography // J. Chromatogr. A. 1997. V. 779. P. 29–71. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00479-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00479-2)
- [4] McCalley D. V., Brereton R. G. High-performance liquid chromatography of basic compounds: Problems, possible solutions and tests of reversed-phase columns // J. Chromatogr. A. 1998. V. 828. P. 407–420. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00590-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00590-1)
- [5] Kobayashi Sh., Tanaka I., Shiota O., Kanda T., Ohtsu Y. Synthesis and characterization of a polymer-coated C₁₈ stationary phase with high carbon content for liquid chromatography // J. Chromatogr. A. 1998. V. 828. P. 75–81. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00686-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00686-4)
- [6] Bocian S., Dziubakiewicz E., Buszewski B. Influence of the charge distribution on the stationary phases zeta potential // J. Separation Sci. 2015. V. 15. P. 2625–2629. <https://doi.org/10.1002/jssc.201500072>
- [7] Jandera P., Bocian S., Molíková M., Buszewski B. Characterization of the properties of stationary phases for liquid chromatography in aqueous mobile phases using aromatic sulphonic acids as the test compounds // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. P. 237–248. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.11.055>
- [8] Neue U. D., Phoebe Ch. H., Tran K., Cheng Y.-F., Ziling L. Dependence of reversed-phase retention of ionizable analytes on pH, concentration of organic solvent and silanol activity // J. Chromatogr. A. 2001. V. 925. P. 49–67. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01009-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01009-3)
- [9] Hayrapetyan S. S., Khachatryan H. G., Neue U. D. A detailed discussion of the influence of the amount of deposited polymer on the retention properties of polymer-coated silicas // J. Separation Sci. 2006. V. 29. P. 801–809. <https://doi.org/10.1002/jssc.200500408>

ОЦЕНКА ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕМБРАН В МОДЕЛИРОВАНИИ: ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА

© К. А. Смородин¹, А. А. Атласкин¹, С. С. Крючков¹, А. Н. Степакова¹,
Н. С. Цивковский¹, М. Е. Атласкина¹, А. Н. Петухов¹, А. В. Воротынцев²,
И. В. Воротынцев¹

¹ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

² Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23
E-mail: smorodin.k.a@muctr.ru

Поступила в Редакцию 12 июля 2024 г.

После доработки 26 февраля 2025 г.

Принята к публикации 26 февраля 2025 г.

Определены газотранспортные характеристики полиимидной полуволоконной мембраны методом постоянного объема–переменного давления с масс-спектрометрическим детектированием. Рассмотрены случаи транспорта через мембрану как индивидуальных газов, так и компонентов реальной газовой смеси — воздуха. Выполнено моделирование газоразделительного процесса, проведена его технико-экономическая оценка с последующим сравнением результатов расчета с экспериментальными данными, полученными в широком диапазоне значений площади мембраны. Выявлено, что проведение технико-экономической оценки процесса, основанной на использовании газотранспортных характеристик мембраны, полученных для индивидуальных газов, приводит к ошибкам в оценке необходимой площади мембраны для достижения целевых показателей процесса, последнее приводит к некорректному определению себестоимости проведения процесса. Так, расхождение в значениях требуемой площади мембраны для получения необходимого состава потока продукта достигает 33%, что может вести к неверной оценке капитальных затрат или вовсе к недостижению задачи газоразделения.

Ключевые слова: мембранное газоразделение; полиимид; математическое моделирование; азот; кислород; разделение воздуха; технико-экономический анализ; газотранспортные характеристики

DOI: 10.31857/S0044461825010043; EDN: LJXIIU

Одним из важных процессов химической технологии является разделение воздуха на компоненты — чистые азот, кислород и благородные газы (гелий, аргон, ксенон, неон, криптон). Чистый азот может быть использован как инертная среда в химической и нефтегазовой промышленности; азот — основное сырье для производства аммиака и азотистых удобрений.

В промышленности для разделения воздуха на компоненты чаще всего используют криогенную ректификацию, короткоцикловую адсорбцию и мембранное газоразделение.

Криогенная ректификация — наиболее популярный и развитый метод [1]. Его применение позволяет

обеспечить высокий выход продукта, однако имеет ряд весомых недостатков: крайне высокое энергопотребление, сложное технологическое оформление, а также плохо масштабируется, что делает его применение в производстве весьма нетривиальной задачей.

Часто применяют для разделения воздуха метод короткоцикловой адсорбции [2]. Метод достаточно эффективен для среднетоннажных производств, хотя также имеет ряд недостатков, удорожающих производство чистых компонентов воздуха: сложность технологического оформления и высокое энергопотребление.

Поскольку многие производства стремятся к снижению энергопотребления, привлекательной альтернативной технологией разделения воздуха становится метод мембранного газоразделения. Мембранные установки способны разделять газовые смеси на компоненты при комнатной температуре без каких-либо фазовых переходов, что снимает потребность в подаче и (или) отведении тепла [3]. В ряде исследований отмечается, что мембранное газоразделение позволяет в одну стадию получить азот чистотой >99 об% и кислород чистотой 50 об% [4].

Большинство исследований, посвященных изучению газотранспортных характеристик газоразделительных мембран, предоставляют данные только о проницаемости индивидуальных газов и на основе этих данных рассчитывают идеальную селективность [5, 6]. Однако подобных данных может быть недостаточно при выборе мембранных материалов для использования в той или иной задаче разделения, будь то разделение дымовых газов или разделение воздушной смеси. Такой подход нельзя назвать адекватным, так как в реальности идеальные условия не достигаются и на процесс разделения влияет множество факторов.

Одним из ключевых методов проектирования любой промышленной установки сегодня является математическое моделирование [7, 8]. К сожалению, эффективность применения математического моделирования в значительной степени ограничивается качеством используемых моделей [9].

Как правило, для расчетов параметров мембранных установок используют газотранспортные характеристики мембран, полученные для чистых газов, что не позволяет проводить адекватную оценку эффективности технологической схемы в условиях разделения реальных газовых сред нефтегазовой и химической промышленности. Это может приводить к ошибкам при проектировании мембранных аппаратов и некорректной оценке операционных и капитальных расходов. При использовании газотранспортных характеристик не учитывается главным образом взаимодействие между молекулами индивидуальных газов — их взаимная диффузия, различие в растворимостях в полимере и другие факторы, которые могут приводить к значительным ошибкам при расчетах.

Цель работы — исследование влияния применения смесевых газотранспортных характеристик коммерчески доступных полимерных мембран на основе полиимида на результаты технико-экономического анализа процесса газоразделения.

Экспериментальная часть

Определение газотранспортных характеристик полуволоконной мембраны в рамках настоящего исследования было проведено на коммерчески доступной мембране из полиимида производства компании FRSTEC (Shandong Furuishi Technology & Equipment Co., Ltd). Для исследования проницаемостей индивидуальных газов использовали чистые газы, являющиеся основными компонентами воздуха, а именно N_2 (99.9995 об%), O_2 (99.99 об%). Также в работе использовали He (99.995 об%) в качестве продувочного газа для очистки мембранного модуля и газораспределительной системы между экспериментами и Ar (99.999 об%) в качестве внутреннего стандарта масс-спектрометра в составе экспериментального стенда. Газы, применяемые в работе, были произведены в ООО «НИИ КМ».

Для исследования газотранспортных характеристик мембран были изготовлены мембранные модули на основе трубки из нержавеющей стали марки AISI 316 (Hy-lok). Внутрь кожуха модуля помещали полуволоконные мембраны на основе полиимида, герметизацию торцов осуществляли с помощью эпоксидного компаунда с глубиной заливки около 10 мм (рис. 1).

Исследование газотранспортных характеристик полуволоконных мембран проводили на экспериментальном стенде с масс-спектрометрическим детектированием компонентов газовой смеси (рис. 2). Газораспределительная система установки включает в себя регуляторы расхода газа. Три регулятора расхода газа (Bronkhorst FG-201CV) отвечают за подачу в систему индивидуальных газов. Также с их помощью получают газовые смеси в режиме динамического смешения в камере смешивания. Остальные регуляторы расхода газа — Bronkhorst F201CV, Bronkhorst F201CM — необходимы для продувки системы ге-



Рис. 1. Модуль для исследования газотранспортных характеристик полуволоконных газоразделительных мембран на основе полиимида.

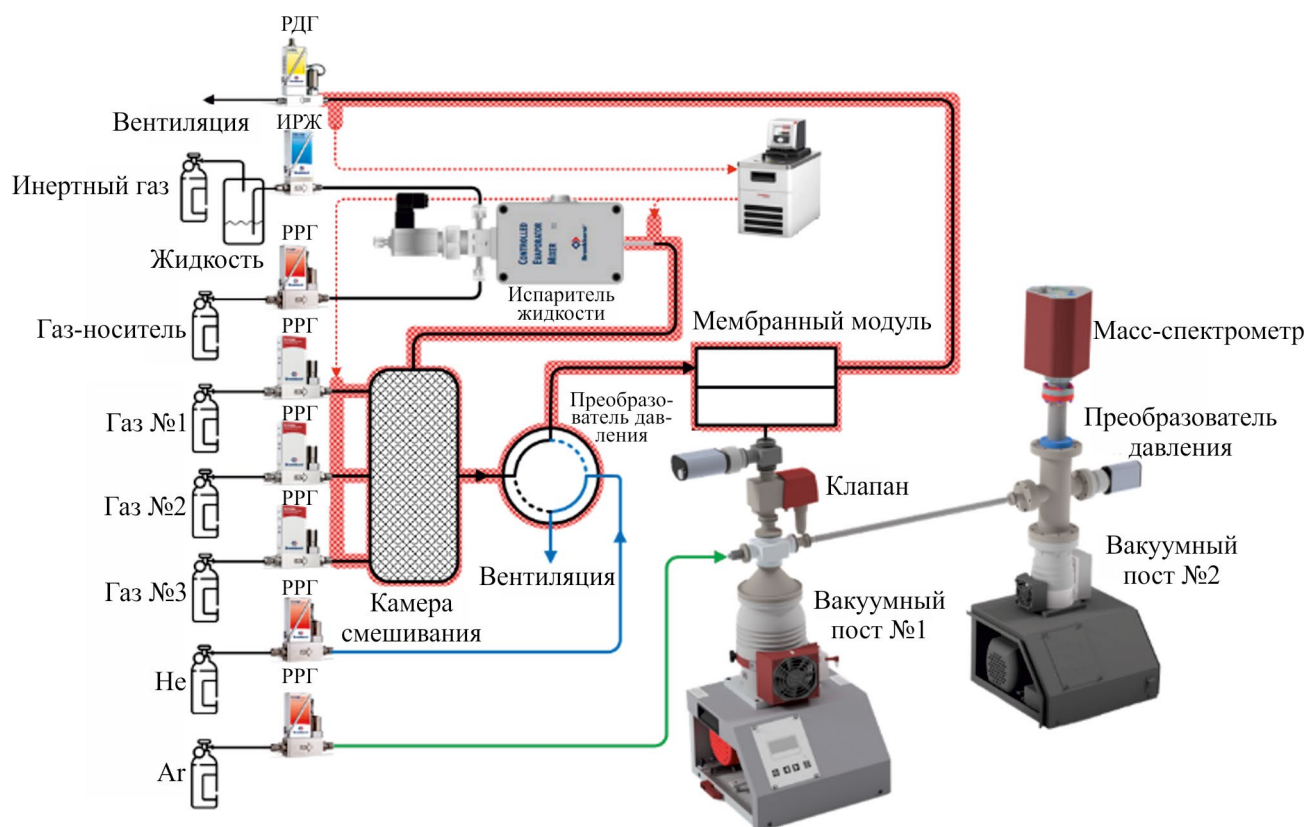


Рис. 2. Принципиальная схема установки для определения газотранспортных характеристик мембраны в сопряжении с масс-спектрометром.

РРГ — регулятор расхода газа, ИРЖ — измеритель расхода жидкости, РДГ — регулятор давления газа.

лием, а также для подачи аргона, используемого в качестве внутреннего стандарта масс-спектрометра.

Полость высокого давления мембранного модуля через четырехходовой двухпозиционный клапан соединяется с камерой смешивания или линией подачи гелия. С помощью регулятора давления, функционирующего в режиме «до себя» (Bronkhorst P702CM), в полости высокого давления происходит поддержание постоянного значения давления. Полость низкого давления мембранного модуля через KF-фланец соединена с вакуумным постом, который включает в себя мембранный и турбомолекулярный насосы (Pfeiffer Hi-Cube ECO 300), обеспечивающие необходимое разрежение в подмембранном пространстве. Контроль показаний давления в подмембранном пространстве осуществляют с помощью преобразователя давления (Pfeiffer MPT200); в систему также интегрирован мембранный клапан с электромагнитным приводом (Pfeiffer DVC 025 PX), который необходим для отключения вакуумного оборудования от подмембранного пространства в случае повреждения мембраны и резкого роста давления. Первый откачной пост соединен через патрубок со вторым

откачным постом. Второй вакуумный пост (Pfeiffer Hi-Cube 80 Eco) через крестовину присоединяется к камере масс-спектрометра (Pfeiffer PrismaPro QMG 250 M2), где создает необходимое разрежение для работы прибора.

Перед началом эксперимента осуществляют подготовку газораспределительной системы: из подмембранного пространства, камеры смешивания газов и магистралей удаляют газ с помощью двух вакуумных постов до достижения необходимых значений давления в системе. Для очистки газовых магистралей перед проведением эксперимента мембранный модуль прокачивается постоянным потоком гелия ($50\text{--}150\text{ см}^3\cdot\text{мин}^{-1}$); одновременно с этим необходимые газы/газовая смесь подаются в камеру смешивания через РРГ (общий объемный расход $200\text{ см}^3\cdot\text{мин}^{-1}$). Аргон, используемый в качестве внутреннего стандарта масс-спектрометра, подают в вакуумную часть газораспределительной системы со скоростью $4\text{ см}^3\cdot\text{мин}^{-1}$. Концентрацию газов отслеживают с помощью квадрупольного масс-спектрометра Pfeiffer Vacuum Prisma Pro QMG 250 M2, функционирующего в режиме мониторинга выбранных ионов, где спектр

формируется с задержкой опроса детектора 1 мс. Подмембранное пространство вакуумируют с помощью турбомолекулярных насосов вакуумных постов до тех пор, пока спектральные сигналы примесных компонентов воздуха не достигнут стабильных минимальных значений; далее осуществляют запуск эксперимента.

В начале эксперимента двухпозиционный кран переводят в положение, которое соединяет камеру смешивания и полость высокого давления в мембранном модуле (время переключения крана составляет 8 мс), где газ из камеры смешивания попадает в полость высокого давления и начинает проникать через мембрану, далее из подмембранного пространства попадает в камеру масс-спектрометра. В данном режиме снимают показания с контрольно-измерительной аппаратуры. Регистрацию показаний давления в полости высокого давления и объемных расходов газов осуществляют через программное обеспечение FLOW PLOT. Давление в подмембранном пространстве и в камере масс-спектрометра отслеживают через программное обеспечение PV TurboViewer. Масс-спектр компонентов газовых смесей записывают в программе PV MassSpec.

Для изучения газотранспортных характеристик мембран изначально были созданы мембранные модули на основе трубки из нержавеющей стали. Исследования газотранспортных характеристик проводили по компонентам, входящим в состав воздуха, а именно O_2 и N_2 . По каждому исследуемому компоненту рассчитывают объемный поток пермеата. На основе имеющихся данных об эффективной площади мембраны, величине потока пермеата и данных о перепаде давления проводят расчет проницаемости, измеряемой в графических единицах GPU.

Было проведено исследование газотранспортных характеристик по компонентам воздуха. Эксперимент проводили в аналогичных условиях, только в данном случае вместо чистых газов в газораспределительную систему установки подавали воздух с помощью воздушного компрессора. Измерение проводили при величине доли отбора, равной 0.01.

Значение проницаемости рассчитывали в соответствии с выражением

$$Q = \frac{J_i}{\Delta p A}, \frac{\text{см}^3}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт. ст.}}, \quad (1)$$

где J_i — объемный расход i -того компонента в пермеате ($\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$), Δp — разность парциальных давлений газа через мембрану (см рт. ст.), A — площадь мембраны (см^2).

Программное обеспечение масс-спектрометра позволяет преобразовать сигнал каждого компонента в значение его парциального давления. Исходя из этого, можно получить объемный расход пермеата по следующей формуле:

$$\frac{J_i}{J_{Ar}} = \frac{p_i}{p_{Ar}}, \quad (2)$$

где J_{Ar} — известный объемный расход аргона ($\text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$), p_i — парциальное давления компонента i в пермеате (см рт. ст.), p_{Ar} — парциальное давление аргона в пермеате (см рт. ст.).

Для представления значений проницаемости в единицах GPU использовали выражение

$$1 \text{ GPU} = 10^{-6} \frac{\text{см}^3}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт. ст.}}. \quad (3)$$

Селективность по паре газов рассчитывали по формуле

$$\alpha_{A/B} = \frac{Q_A}{Q_B}, \quad (4)$$

где Q_A — проницаемость компонента А, Q_B — проницаемость компонента В.

Эксперименты по разделению воздушной газовой смеси проводили на мембранных модулях с разными эффективными площадями мембран. При увеличении эффективной площади мембраны, с учетом того что питающий газовый поток не изменяется, происходит закономерное увеличение потока пермеата и значения доли отбора:

$$\theta = \frac{l_{\text{perm}}}{l_{\text{feed}}}, \quad (5)$$

где l_{perm} — объемный расход пермеата ($\text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$), l_{feed} — объемный расход питающего потока ($\text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$).

Были изготовлены модули с небольшим количеством полволоконных мембран: 40, 45, 50, 55, 60 волокон, а также использованы модули с известной эффективной площадью мембраны: 2000, 5000, 8000 см^2 .

Во время эксперимента проводили разделение воздуха, который подавали из воздушного компрессора в полость высокого давления с определенной величиной расхода, задаваемой РРГ в газораспределительной системе установки. Анализ потока пермеата, попадающего в подмембранное пространство, проводили с помощью масс-спектрометра; поток ретентата в свою очередь поступал на анализ в газовый хроматограф Хромос ГХ-1000 (ООО «Хромос»). Применяемая в настоящей работе конфигурация газо-

Таблица 1
Условия хроматографического анализа

Компонент	Условия
Детектор	ДТП 120°C, 111 мА
Хроматографическая колонка	СаА5А, 60/80 сетка, 4 м × 3 мм, нержавеющая сталь
Температура колонки	120°C
Дозирующая петля	1 см ³ , 120°C
Газ-носитель	He 99.9999 об%, 20 см ³ ·мин ⁻¹

вого хроматографа Хромос ГХ-1000 была оснащена детектором по теплопроводности (табл. 1).

В рамках технико-экономического анализа будут рассмотрены две пары случаев: получение концентрата азота с его содержанием в потоке ретентата 95 и 99.5 мол% с учетом газотранспортных характеристик мембраны по индивидуальным газам и компонентам смеси. Для создания движущей силы (перепада парциальных давлений компонентов смеси) используют компрессор, установленный на линии ввода питающей смеси. Расчет выполнен на примере концентратора азота производительностью по сырью 1 м³·ч⁻¹. Технические характеристики и условия расчета представлены в табл. 1.

Для расчета себестоимости концентрирования 1 м³ N₂ была использована следующая формула:

$$C_c = \frac{PTE + 0.2C}{F_{N_2}T}, \quad (6)$$

где C_c — стоимость выделения единицы продукта (₽·л⁻¹), P — работа компрессии (кВт), T — коэффициент функционирования концентратора азота (время функционирования за год) (ч·год⁻¹), E — стоимость электроэнергии (₽·кВт⁻¹·ч⁻¹), C — капитальные за-

траты на оборудование (₽), F_{N_2} — расход потока продукта (л·ч⁻¹) (табл. 2).

Капитальные затраты на оборудование рассчитаны из следующей упрощенной формулы:

$$C = AS_M + S_{C_1}, \quad (7)$$

где A — площадь используемой мембраны (м²), S_M — стоимость 1 м² мембраны (₽·м⁻²) (~8765 ₽·м⁻²) исходя из данных производителя мембраны, S_{C_1} — стоимость компрессорной установки (₽).

Работу компрессии рассчитывали согласно формуле

$$P = \frac{L_{in} \frac{\gamma}{(\gamma - 1)} \frac{RT_{in}}{n_v} \left[\left(\frac{P_{out}}{P_{in}} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} - 1 \right]}{1000}, \quad (8)$$

где P — работа компрессии (кВт), L_{in} — входящий в компрессор поток (моль·с⁻¹), γ — коэффициент адиабатического расширения газовой смеси, R — универсальная газовая постоянная, T_{in} — температура входящего газа (К); n_v — КПД компрессора, P_{out} и P_{in} — давление на входе и выходе из компрессора.

Таблица 2
Основные технологические параметры мембранного концентратора азота

Параметр	Значение	
	индивидуальные газы	компоненты смеси
Давление в полости высокого давления, МПа	0.2	
Давление в полости низкого давления, МПа	0.1	
Площадь мембраны, м ² :		
95 мол% N ₂	125.25	105.21
99.5 мол% N ₂	192.05	175.35
Проницаемость мембраны по O ₂ , GPU	22.62	26.65
Селективность мембраны для O ₂ /N ₂	3.76	3.85

Коэффициент адиабатического расширения газовой смеси был рассчитан по формуле

$$\gamma = \frac{C_p^{O_2} y_{O_2} + C_p^{N_2} y_{N_2}}{C_v^{O_2} y_{O_2} + C_v^{N_2} y_{N_2}}, \quad (9)$$

где C_p и C_v — теплоемкость чистых компонентов при постоянном давлении и температуре соответственно ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), y_{O_2} и y_{N_2} — мольные доли O_2 и N_2 во входящем потоке соответственно. Значения теплоемкостей чистых компонентов были получены из базы данных AspenTM Properties.

Для расчета КПД была применена формула, устанавливающая соответствие между КПД и отношением давления на входе и выходе ступени аппарата (что позволяет не рассчитывать КПД отдельных ступеней):

$$n_v = 0.1058 \ln \left(\frac{P_{in}}{P_{out}} \right) + 0.8746. \quad (10)$$

Стоимость компрессорного оборудования, обеспечивающего производительность $\sim 170 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, составляет около 450 000 Р (по данным производителя¹). При стоимости 1 м^2 мембраны (включая затраты на корпус) 8765 Р (~ 50 \$) капитальные затраты составят 1 372 166 и 1 547 816 Р при концентрировании азота до 95 мол% и 1 986 943 и 2 133 318 Р при концентрировании азота до 99.5 мол% при использовании проницаемости мембраны по компонентам смеси и индивидуальным газам соответственно. Таким образом, если принять коэффициент функционирования концентратора равным $7446 \text{ ч} \cdot \text{год}^{-1}$, а стоимость электроэнергии — $6.5 \text{ Р} \cdot \text{кВт}^{-1}$, себестоимость концентрирования 1 м^3 азота составляет 1518.86 и 1523.57 Р (95 мол%) и 1553.37 и 1539.30 Р (99.5 мол%). При условии функционирования такого концентратора $7446 \text{ ч} \cdot \text{год}^{-1}$ (коэффициент функционирования 0.85) в годовой перспективе разница составит 35 130 и 29 275 Р для концентрата азота 95 и 99.5 мол% соответственно.

Обсуждение результатов

При использовании смеси газов проницаемость по кислороду составляет 26.65 GPU, а при исследовании индивидуальных газов — 22.62 GPU. В то же время значения проницаемости по азоту практически не различаются — 7.07 GPU для чистых газов, 7.09 GPU — для смеси. Можно отметить, что в случае массопереноса компонентов воздуха селективность

по паре газов O_2/N_2 повышается из-за роста значения проницаемости O_2 в составе смеси в сравнении с проницаемостью чистого газа. Так, проницаемость O_2 на 15% ниже для случая массопереноса чистого газа, чем для компонентов смеси. Из полученных значений проницаемости мембраны можно определить значения селективности, которые составляют 3.76 и 3.85 для индивидуальных газов и компонентов смеси.

С использованием полученных экспериментальных данных было выполнено моделирование процесса разделения воздушной смеси в технологической среде Aspen Plus (Bedford, MA) с интегрированным пользовательским блоком, описывающим массообмен в мембранном модуле, созданным с помощью программного пакета Aspen Custom Modeler.

Было проведено сравнение зависимостей концентрации азота и кислорода в потоках ретентата и пермеата от площади мембраны для двух способов расчета: по значениям проницаемости мембраны для индивидуальных газов и компонентов воздушной смеси. Зависимости содержания целевого компонента от площади мембраны, полученные в ходе моделирования на основе газотранспортных характеристик по индивидуальным газам, отличаются от значений, полученных моделированием процесса на основе проницаемостей по компонентам реальной газовой смеси (рис. 3). Такие различия впоследствии могут привести к ошибкам при проектировании установок, что в свою очередь может способствовать недостаточной эффективности разделения смеси и (или) повышению капитальных и операционных затрат.

Экспериментальные и расчетные значения концентрации компонентов хорошо соотносятся друг с другом, что подтверждается зависимостями, приведенными на рис. 4. Значения концентрации азота в потоке ретентата, полученные экспериментально и при расчете по характеристикам, полученным для компонентов газовой смеси, выше, чем такие же значения, полученные в расчетах с применением газотранспортных характеристик для индивидуальных газов. Аналогичные рассуждения справедливы также и для кислорода. Расчетная концентрация кислорода при применении характеристик для компонентов газовой смеси составила 49.33 об%, а при применении характеристик для индивидуальных газов — 45.42 об%. По N_2 значения концентраций равны 79.16 и 79.13 об% соответственно. Селективность также выше для случая проведения исследований с использованием смеси газов. Результаты экспериментов при разделении воздуха подтвердили зависимости,

¹ Remeza BA30 3300 (ЗАО «Ремеза», Беларусь).

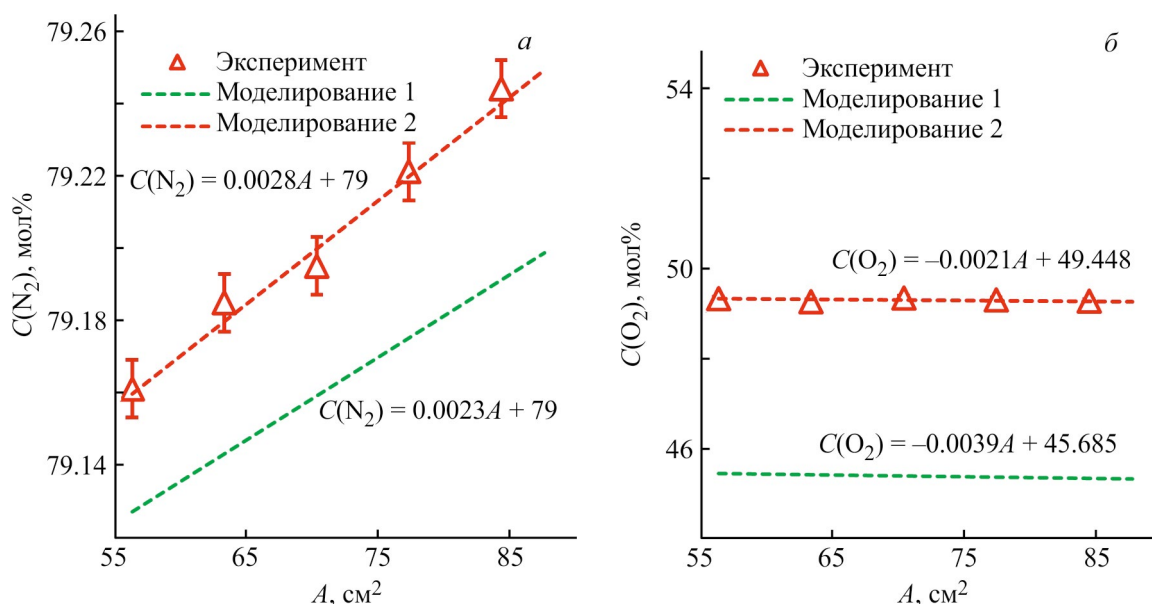


Рис. 3. Зависимость концентрации (a — N_2 в потоке ретентата, b — O_2 в потоке пермеата) от эффективной площади A мембраны из полиимида.

Эксперимент — экспериментально полученные концентрации компонентов; моделирование процесса газоразделения: 1 — с учетом газотранспортных характеристик по индивидуальным газам, 2 — с учетом смесевых газотранспортных характеристик.

описанные моделью, построенной на основании газотранспортных характеристик, полученных для смеси.

Построенные модельные прямые в малом диапазоне доли отбора описываются линейными урав-

нениями для полуволоконной мембраны на основе полиимида. На графиках (рис. 4) приведены расчетные зависимости и представлены экспериментальные данные, полученные при разделении на мембранных модулях.

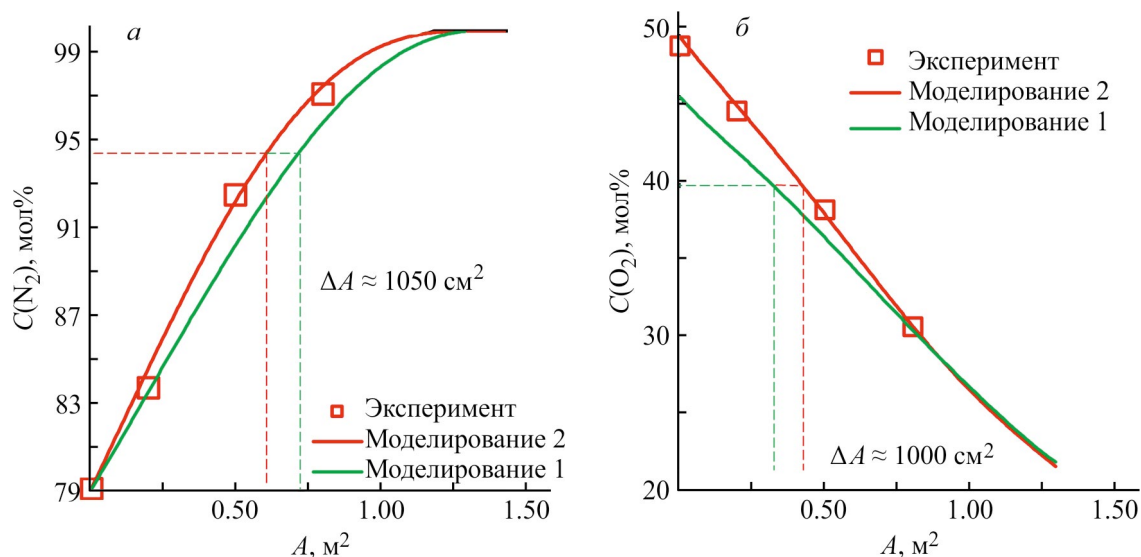


Рис. 4. Зависимость концентрации (a — N_2 в потоке ретентата, b — O_2 в потоке пермеата) от эффективной площади A мембраны из полиимида во всем диапазоне stage-cut.

Эксперимент — экспериментально полученные концентрации компонентов; моделирование процесса газоразделения: 1 — с учетом газотранспортных характеристик по индивидуальным компонентам, 2 — с учетом смесевых газотранспортных характеристик.

ΔA — разница между расчетной площадью мембран, полученной с помощью разных методов моделирования.

Кривая моделирования 2 на рис. 4 (построенная с использованием в расчетах смесевых характеристик) проходит выше кривой моделирования 1 (построенной с использованием в расчетах характеристик чистых газов), аналогично представленным выше результатам (рис. 3). Результаты моделирования демонстрируют хорошую корреляцию с экспериментально полученными значениями, что дополнительно верифицирует выбранную методику расчетов.

Практически во всем диапазоне площадей мембраны наблюдается значительное расхождение концентраций газов в ретентате и пермеате (рис. 4). При увеличении площади мембраны трудно проникающий компонент в потоке ретентата может быть получен с достаточно высокой степенью очистки, а поток пермеата по своему составу практически совпадает с исходной воздушной смесью, что отражается в совпадении кривых 1 и 2 (рис. 4, б) при площадях выше 0.8 м^2 .

Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что при проектировании мембранного модуля необходимо опираться на значения проницаемостей, полученных для конкретной газовой смеси. Так, для достижения концентрации 95 мол% азота требуется площадь мембраны, равная 0.63 м^2 . В то же время в результате моделирования процесса на основе газотранспортных характеристик, полученных для индивидуальных газов, требуемая площадь составляет 0.74 м^2 . Обратная ситуация наблюдается по кислороду. Согласно моделированию на основе индивидуальных характеристик, требуемая для достижения концентрации кислорода 40 мол% площадь составляет 0.30 м^2 . В то же время при моделировании на основе смесевых характеристик расчетная площадь составляет уже 0.41 м^2 . Таким образом, при применении индивидуальных характеристик возможно недостижение задачи газоразделения. Ошибка при проектировании, основанном на индивидуальных характеристиках, по азоту — 14%, по кислороду — 33%.

Выводы

Применение смесевых газотранспортных характеристик мембран при моделировании мембранных аппаратов ведет к значительным различиям в рассчитываемых технико-экономических показателях процесса с таковыми, рассчитанными с помощью индивидуальных газотранспортных характеристик. В рамках работы показано, что для процессов разделения воздуха различия в определяемой моделированием площади мембран могут составлять 14–33%.

Такие различия естественным образом могут вести к неверной технико-экономической оценке процесса. Это в свою очередь может приводить как к росту капитальных затрат, так и в некоторых случаях к недостижению задачи газоразделения.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках научного проекта по государственному заданию № FSSM-2023-0004. Работа выполнена при поддержке Правительства Тульской области, соглашение № 14 от 14.09.2023.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

К. А. Смородин — разработка концепции статьи, экспериментальное определение газотранспортных характеристик; С. С. Крючков, Н. С. Цивковский — математическое моделирование процесса разделения воздуха на компоненты; А. А. Атласкин — формирование направления исследования и перечня решаемых задач, сборка экспериментального стенда; А. Н. Степакова, М. Е. Атласкина — иллюстрации, обработка результатов эксперимента по определению газотранспортных характеристик, подготовка образцов пленок мембран; А. В. Воротынцев — интерпретация масс-спектрометрических данных; И. В. Воротынцев — постановка цели и задачи, определение объекта и предмета исследования, концептуализация направления исследования.

Информация об авторах

Сморodin Кирилл Александрович
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6950-3579>
Атласкин Артем Анатольевич, к.т.н.
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9662-8115>
Крючков Сергей Сергеевич
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6868-5064>
Степакова Анна Николаевна
ORCID: <http://orcid.org/0009-0004-1530-9489>
Цивковский Никита Сергеевич
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8566-708X>
Атласкина Мария Евгеньевна, к.т.н.
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4707-9567>

Петухов Антон Николаевич, к.т.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4904-7622>

Воротынцев Андрей Владимирович, к.т.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5447-5296>

Воротынцев Илья Владимирович, д.т.н., проф.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2282-0811>

Список литературы

- [1] Cheng M., Verma P., Yang Z., Axelbaum R. L. Single-column cryogenic air separation: Enabling efficient oxygen production with rapid startup and low capital costs — application to low-carbon fossil-fuel plants // *Energy Convers. Manag.* 2021. V. 248. P. 114773. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114773>
- [2] Grande C. A. Advances in pressure swing adsorption for gas separation // *ISRN Chem. Eng.* 2012. V. 2012. P. 982934. <https://doi.org/10.5402/2012/982934>
- [3] Sidhikku Kandath Valappil R., Ghasem N., Al-Marzouqi M. Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: A comprehensive review // *J. Ind. Eng. Chem.* 2021. V. 98. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.03.030>
- [4] Liu K. G., Bigdeli F., Panjehpour A., Hwa Jhung S., Al-Lawati H. A. J., Morsali A. Potential applications of MOF composites as selective membranes for separation of gases // *Coord. Chem. Rev.* 2023. V. 496. P. 215413. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215413>
- [5] Da Conceicao M., Nemetz L., Rivero J., Hornbostel K., Lipscomb G. Gas separation membrane module modeling: A comprehensive review // *Membranes (Basel)*. 2023. V. 13. P. 639–662. <https://doi.org/10.3390/membranes13070639>
- [6] Atlaskin A. A., Petukhov A. N., Stepakova A. N., Tsivkovsky N. S., Kryuchkov S. S., Smorodin K. A., Moiseenko I. S., Atlaskina M. E., Suvorov S. S., Stepanova E. A., Vorotyntsev I. V. Membrane cascade type of «Continuous Membrane Column» for power plant post-combustion carbon dioxide capture. Part 1: Simulation of the binary gas mixture separation // *Membranes (Basel)*. 2023. V. 13. P. 270–283. <https://doi.org/10.3390/membranes13030270>
- [7] Thundiyil M. J., Koros W. J. Mathematical modeling of gas separation permeators — for radial crossflow, countercurrent, and cocurrent hollow fiber membrane modules // *J. Memb. Sci.* 1997. V. 125. P. 275–291. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(96\)00218-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(96)00218-9)
- [8] Chong K. C., Lai S. O., Lau W. J., Thiam H. S., Ismail A. F., Zulhairun A. K. Fabrication and characterization of polysulfone membranes coated with polydimethylsiloxane for oxygen enrichment // *Aerosol Air Qual. Res.* 2017. V. 17. P. 2735–2742. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2016.12.0571>
- [9] Chung Chong K., Chan Y. Y., Lau W. J., Lai S. O., Ismail A. F., Thiam H. S. Preparation and characterization of polysulfone membrane coated with poly(ether block amid) for oxygen enrichment process // *Malays. J. Fundam. Appl. Sci.* 2019. V. 15. P. 50–53. <https://doi.org/10.11113/mjfas.v15n2019.1226>

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА БИС(2,4,4-ТРИМЕТИЛПЕНТИЛ)ФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ (CYANEX 272) ОТ НЕЙТРАЛЬНЫХ ПРИМЕСЕЙ АЛКИЛФОСФИНОКСИДОВ

© В. И. Кузьмин, М. Н. Лескив*, Н. В. Гудкова, Т. Ю. Иваненко, Д. В. Кузьмин

Институт химии и химической технологии ФИЦ КНЦ СО РАН,
660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, д. 50/24
* E-mail: cherry_garden@inbox.ru

Поступила в Редакцию 10 июля 2024 г.

После доработки 5 марта 2025 г.

Принята к публикации 5 марта 2025 г.

Исследован процесс очистки технического катионообменного экстрагента бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты (Cyanex 272) через омыление раствором NaOH с целью удаления нейтральных примесей. Показано, что стехиометрическое омыление органической кислоты раствором NaOH позволяет перевести ценный компонент в водную фазу в чистом виде (степень чистоты продукта до 99%). В диапазоне концентраций меньше критической концентрации мицеллообразования (менее $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) процесс осложняется образованием стойких эмульсий. В системах с концентрацией натриевой соли Cyanex 272 в воде $0.1\text{--}0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ достигается эффективная очистка экстрагента от триоктилфосфиноксида при практически полном переходе его в водно-мицеллярный раствор, в то время как нейтральная примесь остается в фазе растворителя (толуола). Введение в водно-мицеллярный раствор высаливателя Na_2SO_4 приводит к образованию в системе еще одной фазы и частичному загрязнению Cyanex 272 в средней фазе.

Ключевые слова: бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота (Cyanex 272); триоктилфосфиноксид; критическая концентрация мицеллообразования; очистка; омыление; солюбилизация; мицеллообразование; высаливатель; сульфат натрия

DOI: 10.31857/S0044461825010057; EDN: LJQSCG

Бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновую кислоту широко используют в качестве экстрагента для различных металлов уже более 40 лет [1]. Технический продукт содержит ~83–85% основного вещества, 1–5% диформы кислоты $[\text{RP}(\text{OH})_2]$ и около 11–12% нейтральной примеси — триоктилфосфиноксида ($\text{R}_3\text{P}=\text{O}$). Для получения более чистого продукта необходимо использовать дополнительные методы очистки. При этом если двухосновную кислоту — $\text{RP}(\text{OH})_2$ можно отделить, используя существенно более высокую растворимость в воде ее натриевых солей по сравнению с основным продуктом, то от-

деление нейтральных примесей $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$ является непростой задачей.

Ранее в литературе был описан метод очистки экстрагента через осаждение и кристаллизацию медной соли [2–4], однако данный способ достаточно трудоемок и требует использования большого количества органических растворителей (ацетон и эфир).

В работе [5] для очистки от нейтральных примесей другого распространенного экстрагента — ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) используют наряду с осаждением медной солью отделение экстрагента в виде его натриевой соли в

системах вода–органический растворитель (толуол). Последний процесс основан на различиях распределения нейтральных примесей органических веществ и натриевой соли экстрагента между органической и водно-мицеллярной фазами, образующимися в этих системах. Ассоциация органических экстрагентов и мицеллообразование с их участием в определенных условиях — хорошо известные и весьма распространенные явления, в том числе для систем с серосодержащими экстрагентами [6]. Мицеллообразование сопровождается переходом большого объема водной фазы в органическую или, наоборот, органической в водную за счет сольubilизации растворителя [7]. Сольubilизация органического растворителя и других нейтральных органических примесей мицеллами натриевой соли Д2ЭГФК (NaA) снижает эффективность разделения компонентов и очистки экстрагента, тем не менее, как было показано ранее в работе [5], процесс достаточно эффективен и коэффициент разделения толуол/NaA составляет более 500, а для систем с нейтральной примесью триоктиламина достигает 2000.

Возможность применения подобного метода очистки экстрагента Суапех 272 оценена в работах [8–10]. По разработанной методике для очистки Суапех 272 его омыляют раствором NaOH на 75–80%. Процесс проводят в трехфазных системах с высаливанием натриевой соли экстрагента из водно-мицеллярного раствора сульфатом натрия. Установлено, что при этом основная часть примесей фосфиноксида остается в органической фазе, а натриевая соль Суапех 272 концентрируется в средней фазе. По этой методике содержание бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты повышается с 87 до 98.4% с выходом продукта 87.6%. Повторная очистка позволяет повысить чистоту экстрагента до 99.8%.

Цель работы — оценка возможности очистки катионообменного экстрагента Суапех 272 от нейтральных примесей триоктилфосфиноксида путем межфазного распределения компонентов в системах. В настоящей работе на примере Суапех 272 для сравнения рассмотрен вариант улучшения процесса очистки экстрагента при устранении мицеллообразования путем снижения концентрации очищаемого экстрагента ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и соответственно нежелательной сольubilизации, а также вариант разделения органических компонентов экстрагента Суапех 272 при изменении типа коллоидного раствора.

Рассмотренный процесс представляет интерес не только для очистки конкретного экстрагента Суапех 272, но и для других многофазных систем, включая мицеллярные, которые также могут быть

использованы для решения различных задач по разделению органических веществ.

Экспериментальная часть

В работе использовали: неорганические реагенты (минеральные кислоты, соли, щелочи) и органический растворитель (толуол) квалификации х.ч. и ч.д.а.; технический экстрагент бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота, Суапех 272, трибутилфосфат (ТБФ), триоктилфосфиноксид (ТОФО). Все растворы кислот, щелочей и солей готовили с использованием дистиллированной воды.

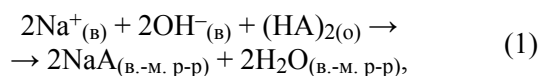
Содержание органической кислоты в фазах оценивали титрованием в этиловом спирте раствором NaOH в присутствии индикатора фенолфталеина (либо потенциометрически), концентрацию нейтральных примесей ($R_3P=O$) — методом ЯМР.

ЯМР-исследования проводили на спектрометре Bruker Avance III 600, 1H (600 МГц), ^{31}P (242 МГц) при температуре 25°C. Программное обеспечение TopSpin.

Кондуктометрические исследования растворов проводили на лабораторном анализаторе жидкости серии Анион 4100. Кондуктометрический метод — один из основных структуро-чувствительных инструментов изучения мицеллярных систем [11]. Для определения ККМ экстрагента готовили серию водно-мицеллярных растворов с различной концентрацией натриевых солей Суапех 272 от ~0.2 до 0.0005 моль·л⁻¹. Для тройных систем натриевая соль экстрагента–вода–толуол каждый раствор натриевой соли после разбавления водой приводили в контакт с небольшим количеством толуола (1 мл) до установления равновесия в мицеллярной системе. Для лучшего разделения фазы подвергали центрифугированию.

Обсуждение результатов

При обработке растворов Суапех 272 в толуоле водными растворами NaOH, так же как в случае с другими катионообменными экстрагентами (Д2ЭГФК [5] и Суапех 301), в системе в результате протекания реакции нейтрализации [уравнение (1)] образуются фазы: органическая, содержащая преимущественно толуол, и мицеллярный водно-органический раствор, содержащий основное количество катионообменного экстрагента в виде его натриевой соли:



где символы (в), (о) и (в.-м. р-р) обозначают принадлежность компонента реакции к водной, орга-

нической или водно-мицеллярной фазе соответственно.

Образующаяся фаза с натриевой солью Суапех 272 представляет собой типичный коллоидный опалесцирующий раствор. Переход натриевой соли в водную фазу с образованием мицелл сопровождается солюбилизацией растворителя и органических примесей в экстрагенте, увеличением концентрации натриевой соли экстрагента в водно-мицеллярной фазе.

Очевидно, что разрушение мицеллярных структур должно привести к значительному снижению перехода в водную фазу органического растворителя и примесей. Это возможно при разбавлении водного раствора до величин концентраций натриевой соли Суапех 272 ниже ККМ, что достигается относительным увеличением объема водного раствора (увеличение отношения В:О).

Величину ККМ для натриевой соли Суапех 272 определяли кондуктометрическим методом. На рис. 1 представлена зависимость величины удельной электропроводности растворов натриевой соли бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты от ее концентрации в водно-мицеллярном растворе. Из приведенных данных видно, что в области сильно разбавленных растворов зависимость линейна; при концентрации соли около $0.054 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ наблюдается снижение тангенса угла наклона зависимости, обусловленное мицеллообразованием. Этот уровень по существу является граничным для очистки от нейтральных примесей экстрагента Суапех 272. Однако учитывая, что величина ККМ в присутствии органических разбавителей может меняться в сторону

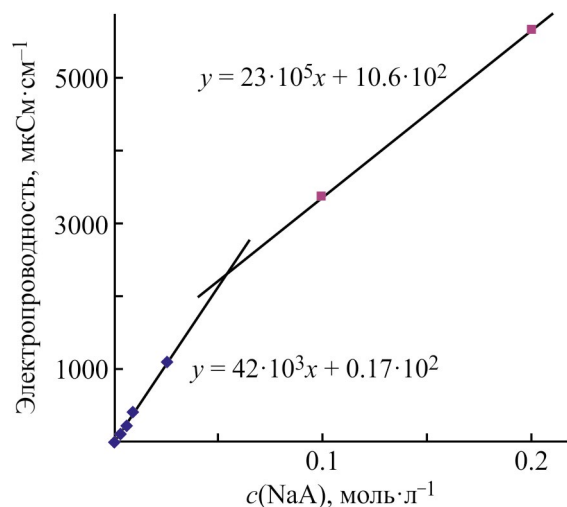


Рис. 1. Оценка ККМ натриевой соли Суапех 272 в воде по данным изменения удельной электропроводности растворов соли.

снижения значений [5], для очистки следует использовать более низкие величины концентраций.

Рассмотрим влияние условий разделения на глубину очистки экстрагента при разбавлении водного раствора до величин, меньших ККМ, т. е. в условиях, когда $V_B/V_O \gg 1$ (V_B и V_O — объемы водной и органической фаз соответственно). В системах с толуолом натриевая соль Суапех 272 практически количественно переходит в водную фазу, поэтому потерями экстрагента с органической фазой можно пренебречь. Соответственно загрязнение экстрагента триоктилфосфиноксидом будет определяться растворимостью его в воде, точнее величиной коэффициентов распределения этой примеси между органическим и водными растворами (D_{R_3PO}) и соотношением объемов водной (V_B) и органической (V_O) фаз:

$$D_{R_3PO} = c_{R_3PO(o)}/c_{R_3PO(B)} = (c_{R_3PO(o)}V_BV_O)/(c_{R_3PO(B)}V_BV_O). \quad (2)$$

Нетрудно показать, что отношение количеств триоктилфосфиноксида в водной и органической фазах ($n_{R_3PO(B)}$ и $n_{R_3PO(o)}$) будет определяться величинами коэффициента распределения примеси и отношения объемов водной и органической фаз:

$$\alpha_{R_3PO(B)} = n_{R_3PO(B)}/n_{R_3PO(o)} = (V_B/V_O) \cdot 1/D_{R_3PO}. \quad (3)$$

Соответственно при использовании данного метода загрязнение Суапех 272 (его натриевой соли) триоктилфосфиноксидом, так же как и другими нейтральными примесями, будет возрастать с увеличением относительного объема водной фазы.

При экспериментальной проверке возможности очистки Суапех 272 использовали технический экстрагент с содержанием около 7% триоктилфосфиноксида. Процесс разделения органического раствора экстрагента на компоненты проводили при температуре 20°C . Время контакта фаз составляло 3–5 мин. Экстрагент в толуоле, разбавленный до концентрации $1.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, обрабатывали стехиометрическим количеством NaOH по отношению к Суапех 272 при соотношении $V_O:V_B = 1:50$ (содержание NaA в водной фазе составило около $0.024 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$).

При контакте растворов при данном соотношении объемов органического и водного растворов образуется эмульсия типа «масло в воде». Процесс сопровождается образованием стабильной эмульсии органической фазы за счет поверхностно-активного продукта — натриевой соли Суапех 272, что соответственно влечет за собой необходимость длительного отстаивания фаз для их разделения, по полученным

оценкам — около 1 сут. При промышленном использовании процесса возможно изменить тип эмульсии на «воду в масле», если использовать экстракционные аппараты с рециркуляцией органического раствора для повышения соотношения объемов фаз (органическая фаза:водная). Однако, как было установлено, в этих условиях расслаивание фаз также затруднено.

После разделения водную фазу промывают однократно толуолом, подкисляют раствором хлористоводородной кислоты до $\text{pH}_{\text{вод}} 2-3$ и отделяют экстрагент в протонированной форме. По данным потенциометрического титрования содержание основного вещества в продукте составляет около 99% при выходе продукта 85%.

Эффективность очистки экстрагента данным методом от нейтральной примеси триоктилфосфиноксида подтверждена ЯМР-методом. На рис. 2, а, б представлены ^{31}P ЯМР-спектры технического и очищенного экстрагентов. На спектрах пики с величиной химического сдвига 59 м. д. соответствуют экстрагенту $\text{R}_2\text{PO}_2\text{H}$, пики 46–47 м. д. — триоктилфосфиноксиду R_3PO . По этим данным содержание фосфиноксида в исходном продукте составляет около 7–8%; после очистки содержание примеси находится в пределах ошибки метода и не превышает 0.05%.

Оценивая возможность применения данного процесса для очистки экстрагента на практике, необходимо отметить, что при идеальном расслаивании фаз и низкой растворимости триоктилфосфиноксида в воде содержание этой примеси в экстрагенте можно снизить до величин ниже 0.001%. Проблемы практического использования процесса обусловлены в первую очередь образованием устойчивых эмульсий в этой системе. Применение для улучшения расслаивания фаз добавок электролитов снижает величину ККМ и приводит к необходимости еще большего увеличения отношения $V_{\text{в}}/V_{\text{о}}$.

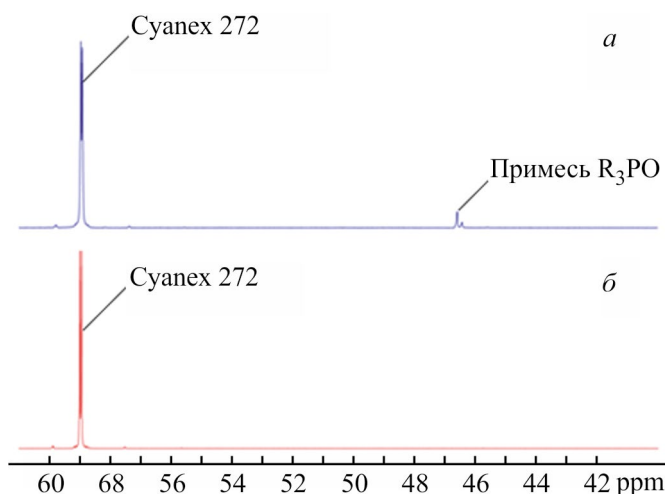


Рис. 2. ^{31}P ЯМР-спектр Cyanex 272 до очистки (а), после очистки от нейтральных примесей (б).

Далее рассмотрим вариант очистки экстрагента в двухфазной системе органическая фаза–водно-мицеллярный раствор (концентрация натриевой соли Cyanex 272 в воде выше ККМ — $0.1-0.5$ моль·л $^{-1}$). Процесс также осуществляют переводом экстрагента в натриевую форму, обрабатывая его стехиометрическим количеством NaOH. При использовании толуола в качестве растворителя при обработке в широком диапазоне концентраций натриевой соли Cyanex 272 образуется две быстро расслаиваемые фазы: органическая и водно-мицеллярная. В этих условиях экстрагент практически полностью переходит из фазы толуола в водно-мицеллярный раствор. Преимущество данного процесса при практическом использовании состоит в возможности его реализации в режиме противотока фаз в экстракционных аппаратах, что обычно затруднительно при образовании стойких эмульсий (когда концентрация NaA ниже ККМ) или

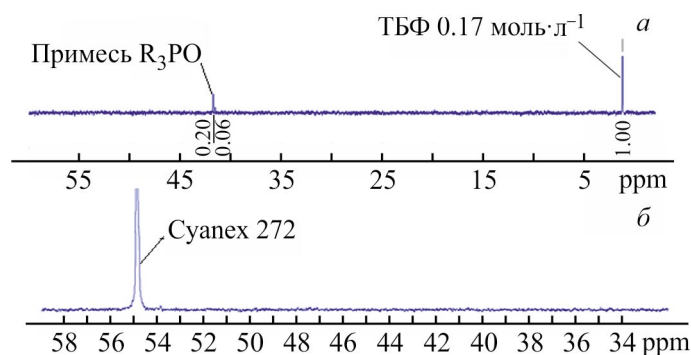


Рис. 3. ^{31}P ЯМР-спектры растворов разделения экстрагента в двухфазной системе с мицеллярными растворами. а — органическая фаза после обработки 0.5 моль·л $^{-1}$ Cyanex 272 раствором NaOH (добавка 0.17 моль·л $^{-1}$ ТБФ), б — выделенный экстрагент после подкисления водно-мицеллярного раствора.

при образовании трех фаз по методу, предложенному в работе [8].

Методом ^{31}P ЯМР-спектроскопии проведена оценка распределения натриевой соли Суапекс 272 и триоктилфосфиноксида между толуолом и водно-мицеллярным раствором. На рис. 3, а приведен ^{31}P ЯМР-спектр раствора толуола после отделения Суапекс 272 в виде натриевой соли с водно-мицеллярным раствором. Для оценки концентрации оставшихся примесей к аликвоте органической фазы добавляли трибутилфосфат (ТБФ) в количестве до $0.17 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. На рис. 3, б приведен ^{31}P ЯМР-спектр экстрагента, выделенного подкислением водно-мицеллярной фазы. Как можно видеть из приведенных данных, в полученном продукте примесь триоктилфосфиноксида не обнаруживается. Предел обнаружения примеси в данном случае составляет приблизительно $2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. В толуольной фазе содержание примеси составляет около $0.0095 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Таким образом, эффективность очистки экстрагента Суапекс 272 данным методом весьма высока, а загрязнение мицеллярного раствора примесями триоктилфосфиноксида незначительно. Коэффициент распределения примесей триоктилфосфиноксида между толуолом и мицеллярным раствором составляет более 50. Для повышения надежности эксперимента проведено также разделение экстрагента с добавками примесей триоктилфосфиноксида до $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. В этом эксперименте также уровень концентрации

примеси в водно-мицеллярном растворе натриевой соли Суапекс 272 оказался ниже предела обнаружения используемым методом ЯМР-спектроскопии.

Сравнительные данные по межфазному распределению компонентов технического экстрагента в трехфазной мицеллярной системе, образующейся при добавлении в водный раствор высаливателя — Na_2SO_4 , аналогичны работе [8]. Экстрагент из водно-мицеллярной фазы выделяли, как и ранее, подкислением раствором соляной кислоты.

На рис. 4 приведены ^{31}P ЯМР-спектры аналогичных продуктов при очистке экстрагента в трехфазной мицеллярной системе (с добавкой электролита Na_2SO_4). По этим данным видно, что в системе происходит заметное распределение в водно-мицеллярный раствор нейтральной примеси R_3PO . По оценочным данным, величина коэффициентов распределения триоктилфосфиноксида между фазой толуола и водно-мицеллярным раствором натриевой соли Суапекс 272 составляет около 5. Очевидно, что причиной таких различий в распределении примеси между двумя рассмотренными мицеллярными системами являются различия в их структурах и солюбилизационных свойствах. Первая из них, представленная прямыми мицеллами натриевой соли Суапекс 272, менее склонна к солюбилизации крупных молекул органических веществ. Вторая система, возможно, относится к мицеллам пластинчатого типа, и растворение в них примесей R_3PO более существенно.

Выводы

Проведена оценка возможности очистки катионообменного экстрагента Суапекс 272 от нейтральных примесей триоктилфосфиноксида при межфазном распределении компонентов в системах: органический раствор (толуол)–водный раствор натриевой соли Суапекс 272 (концентрация ниже ККМ), двухфазная система органический раствор (толуол)–водно-мицеллярная фаза натриевой соли Суапекс 272, трехфазная система органический раствор (толуол)–водно-мицеллярная фаза натриевой соли Суапекс 272–водный раствор Na_2SO_4 .

Показано, что при переводе Суапекс 272 в натриевую форму при высоких отношениях водная фаза:органическая фаза > 50 в условиях образования истинного раствора натриевой соли Суапекс 272 в воде достигается эффективное отделение экстрагента от нейтральной примеси триоктилфосфиноксида. В системе наблюдается образование достаточно устойчивых эмульсий, что затрудняет практическое использование процесса.

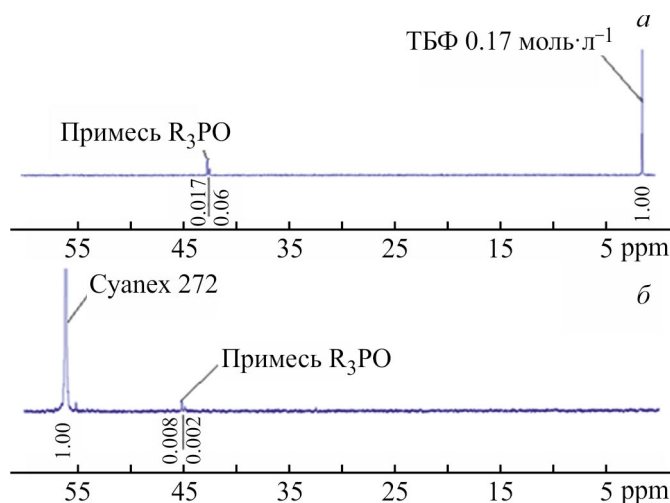


Рис. 4. ^{31}P ЯМР-спектры растворов разделения экстрагента в трехфазной системе с мицеллярными растворами.

а — органическая фаза после обработки $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ Суапекс 272 раствором NaOH и Na_2SO_4 (добавка $0.17 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ТБФ), б — выделенный экстрагент после подкисления водно-мицеллярного раствора.

При повышении концентрации Na_2SO_4 Cyanex 272 в воде выше ККМ до $0.1\text{--}0.5$ моль·л⁻¹ наблюдается образование водно-мицеллярной фазы, которая хорошо отделяется от органической. В этой системе достигается эффективная очистка экстрагента от триоктилфосфинооксида при практически полном переходе его в водно-мицеллярный раствор, в то время как нейтральная примесь остается в фазе толуола.

При переходе к трехфазной системе за счет введения в водно-мицеллярный раствор Na_2SO_4 наблюдается заметное перераспределение нейтральной примеси триоктилфосфинооксида в среднюю фазу, содержащую натриевую соль Cyanex 272.

Таким образом, для практического применения наиболее подходящим вариантом является экстракционная очистка в двухфазной системе с водно-мицеллярной фазой, образованной натриевой солью Cyanex 272. Обращает на себя внимание заметное различие в величинах коэффициентов распределения примесей для двух- и трехфазных систем, содержащих водно-мицеллярные фазы. Вероятно, это связано с изменением типа мицеллярных систем, что может представлять интерес при разработке новых методов экстракционного разделения органических веществ.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES-2021-0014) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

В. И. Кузьмин – планирование эксперимента и обсуждение результатов; М. Н. Лескив – литературный обзор и проведение экспериментов, обработка и обсуждение результатов, подготовка материалов к публикации; Н. В. Гудкова – планирование эксперимента и обсуждение результатов, редактирование рукописи; Т. Ю. Иваненко – проведение ЯМР-исследований, обсуждение результатов; Д. В. Кузьмин – планирование эксперимента и обсуждение результатов.

Информация об авторах

Кузьмин Владимир Иванович, д.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6473-3615>

Лескив Марина Николаевна, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0782-2317>

Гудкова Наталья Владимировна, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4423-7774>

Иваненко Тимур Юрьевич

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1931-3205>

Кузьмин Дмитрий Владимирович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2195-384X>

Список литературы

- [1] Biswas R. K., Singha H. P. Densities, viscosities and excess properties of bis-2,4,4-trimethylpentylphosphinic acid (Cyanex 272) diluent binary mixtures at 298.15 K and atmospheric pressure // J. Mol. Liq. 2007. V. 135. P. 179–187. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2006.12.031>
- [2] Jensen R. C., Partige J. A. Purification of di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid by precipitation of copper(II) di-(2-ethylhexyl)phosphate // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. V. 31. P. 2587–2589. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(69\)80591-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(69)80591-9)
- [3] Xun Fu, Zhengshui Hu, Yide Liu, Golding J. A. Extraction of sodium in bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid «Cyanex 272» tm basic constants and extraction equilibria // Solv. Extr. Ion Exch. 1990. V. 8. N 4–5. P. 573–595. <https://doi.org/10.1080/07366299008918018>
- [4] Inaba K., Muralidharan S., Freiser H. Simultaneous characterization of extraction equilibria and back-extraction kinetics: Use of arsenazo(III) to characterize lanthanide-bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid complexes in surfactant micelles // Anal. Chem. 1993. V. 65. P. 1510–1516. <https://doi.org/10.1021/ac00059a005>
- [5] Kuzmin V. I., Leskiv M. N., Peterson I. V., Kuzmin D. V., Gudkova N. V., Bulavchenko A. I. Interfacial separation of organic phase components in systems containing aqueous colloidal solutions of sodium di-(2-ethylhexyl) phosphate // Colloid J. 2021. V. 83. N 1. P. 88–96. <https://doi.org/10.1134/S1061933X21010075>
- [6] van Dalen A., Wijksta J., Gerritsma K. W. Liquid–liquid extraction of complexed metal ions by infusion in dinonyl naphthalene sulphonacid micelles // J. Inorg. Nucl. Chem. 1978. V. 40. P. 875–881. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(78\)80167-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(78)80167-5)
- [7] Naifu Zhou, Jinguang Wu, Zhijian Yu, Neuman R. D., Wang Dujin, Xu Guangxian. Investigation of aggregation in solvent extraction of lanthanides by acidic extractants (organophosphorus and naphthenic acid) // Science in China. Ser. B. 1997. V. 40. N 1. P. 61–71. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02882189>

- [8] *Hu Zhengshui, Pan Ying, Ma Wanwu, Fu Xun.* Purification of organophosphorus acid extractants // *Solv. Extr. Ion Exch.* 1995. V. 13. N 5. P. 965–976.
<https://doi.org/10.1080/07366299508918312>
- [9] *Biswas R. K., Singha H. P.* Solvent extraction of Cu(II) by purified Cyanex 272 // *Indian J. Chem. Technol.* 2007. V. 14. P. 269–275.
<https://www.researchgate.net/publication/242390660>
IPC Code(s): B01D11/00, C22B3/26, IPC Code(s): B01D11/00, C22B3/26
- [10] *Biswas R. K., Habib M. A., Singha H. P.* Colorimetric estimation and some physicochemical properties of purified Cyanex 272 // *Hydrometallurgy.* 2005. V. 76. N 1–2. P. 97–104.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.09.005>
- [11] *Алейнер Г. С., Усъяров О. Г.* Электропроводность мицеллярных растворов ионных ПАВ и поверхностная проводимость мицелл // *Коллоид. журн.* 2010. Т. 72. № 5. С. 580–586.
-

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СИЛИКОНОВЫХ КОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ НИКОТИН¹

© С. Г. Григорян, Э. А. Акопян, Р. М. Акобян, М. Л. Атабекян,
В. О. Топузян, З. М. Фармазян

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии НАН
Республики Армения, Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна,
Армения, 0014, г. Ереван, пр. Азатутян, д. 26
E-mail: grigstepan@yahoo.com

Поступила в Редакцию 2 июля 2024 г.

После доработки 5 марта 2025 г.

Принята к публикации 5 марта 2025 г.

Синтезированы силиконовые композиты, содержащие глицерин, 1,2-пропиленгликоль и никотин в качестве модельного физиологически активного соединения. В качестве сшивающих агентов полидиметилсилоксана с концевыми гидроксильными группами исследованы и сравнены три тетраалкоксисилана: тетраэтоксисилан, тетра(2,3-дигидроксипропокси)силан и тетра(2-гидроксипропокси)силан. Найденно, что в указанном ряду скорость сшивания возрастает. Осуществлен синтез гибридных силиконовых композитов с ксерогелями диоксида кремния, содержащих в своем составе глицерин, 1,2-пропиленгликоль и никотин. Композиты получены одностадийным синтезом из полидиметилсилоксана с концевыми гидроксильными группами и избытком тетраэтоксисилана в результате параллельно протекающих реакций отверждения линейного силикона и гидролиза тетраэтоксисилана с образованием ксерогеля диоксида кремния. Обменной реакцией тетраэтоксисилана с эквимольными количествами глицерина и 1,2-пропиленгликоля синтезировано новое производное силана бис(2,3-дигидроксипропокси)бис(2-гидроксипропокси)силан, являющееся сшивателем для линейного силикона. При сшивке в присутствии реакционной воды одновременно образуются ксерогель диоксида кремния и оба гликоля. Полученные композиты могут служить «контейнерами» для хранения и выделения никотина и гликоля, которые потенциально могут быть использованы в виде трансдермальных никотинсодержащих пластырей и в аэрозоль генерирующих системах, например, в электронных курительных устройствах.

Ключевые слова: силикон; никотин; глицерин; 1,2-пропиленгликоль; тетраалкоксисиланы; ксерогель диоксида кремния

DOI: 10.31857/S0044461825010063; EDN: LJOAJG

Известно, что силиконовые полимеры (полисилоксаны) обладают такими свойствами, как высокая термостойкость, эластичность, высокая гидрофобность, низкая поверхностная активность, нетоксичность,

биосовместимость, биостабильность, что позволяет широко применять их на практике для технических и биомедицинских целей как при низких, так и при высоких температурах [1–4]. Свойства силиконовой матрицы (эластичность, способность к набуханию, сорбционная/десорбционная способность) существенно зависят от топологии полимерной сетки и

¹ Дополнительные материалы доступны в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0044461825010063

морфологии силиконовой системы, которые также в значительной степени ответственны за адсорбцию биологически активных соединений и их высвобождение. В качестве носителей биологически активных соединений используют как готовые двухкомпонентные полисилоксановые композиты (Sylgard 184 и S184, Dow Corning) на основе полидиметилсилоксана с концевыми винильными группами [3, 5], так и эластомеры, которые синтезируют из линейных силиконов с концевыми гидроксильными группами в присутствии сшивающих агентов и различных катализаторов низкотемпературной вулканизации [1, 2, 4]. Наиболее эффективными являются катализаторы вулканизации силиконов при комнатной температуре, содержащие платину и олово [6–8]. Оловосодержащие катализаторы использовались нами для вулканизации полидиметилсилоксана с концевыми гидроксильными группами (ПДМС-ОН) при комнатной температуре, сшитого с помощью тетраэтоксисилана (ТЭОС) [8]. Были получены силиконовые эластомеры различных форм и размеров, тонкие пленки и мембраны, в том числе мембрана типа Януса. Также предложен простой способ изготовления высокопрозрачных гидрофобных тонких силиконовых мембран на основе ПДМС-ОН с использованием технологии Floating-on-Water (FoW) — формирование мембран на поверхности воды [8]. ТЭОС в результате гидролиза может участвовать как в сшивании ПДМС-ОН, так и в дальнейших реакциях поликонденсации, приводящих к образованию распределенных в силиконе наночастиц ксерогеля диоксида кремния [7]. В опубликованной нами работе [9] высокопористый ксерогель диоксида кремния, полученный водно-аммиачным гидролизом ТЭОС как при ультразвуковым воздействием, так и в условиях межфазного катализа, способен адсорбировать и удерживать никотин и значительные количества глицерина.

В качестве сшивающих агентов ПДМС-ОН при получении силиконовых матриц кроме ТЭОС нами впервые были исследованы два тетраалкоксисилана, являющиеся аналогами ТЭОС: Si-GL — тетра(2,3-дигидроксипропокси)силан и Si-PGL — тетра(2-гидроксипропокси)силан [10]. Последние два соединения получены по известной методике реакцией тетраэтоксисилана с глицерином и пропиленгликолем [11]. Металлсодержащие катализаторы — дибутилдилаурат и 2-этилгексаноат олова наиболее широко используются в качестве катализаторов вулканизации ПДМС-ОН при комнатной температуре [6–8]. В работе [4] для синтеза силиконовой матрицы в качестве катализатора вулканизации ПДМС-ОН при комнатной температуре использовался первичный аминполиди-

метилсилоксан с бисаминопропильными концевыми группами (ПДМС-NH₂) и исследовалось высвобождение никотина из силиконовой матрицы. Было показано, что линолевая кислота изменяет внутреннюю морфологию синтезированного силиконового эластомера, содержащего гидрофилизующий компонент — полиэтиленоксид (ПЭО). Последствием этого изменения стало изменение распределения гидрофильных доменов ПЭО/никотин внутри силиконовой матрицы и способность *in vitro* контролировать скорость высвобождения никотина. Изучена взаимосвязь между вспомогательными веществами, морфологией силикона и профилем высвобождения никотина. В работе [12] описывается получение композита в виде мембраны на основе силиконовой основы Sylgard 184, содержащей глицерин и гидрохинон. Было показано, что размер доменов глицерина и толщина мембраны могут влиять на процесс высвобождения гидрохинона. Установлено, что глицерин, введенный в силиконовую матрицу, играет роль порообразователя, придающего матрицам пористую структуру [10, 12]. Исследованы принципы создания матриц, способных доставлять активное вещество с контролируемой скоростью.

Целью работы — получение силиконовых композитов, содержащих никотин и гликоли (глицерин и 1,2-пропиленгликоль), исследование структурных особенностей полученных композитов и профилей низкотемпературного и высокотемпературного высвобождения никотина и гликолей для потенциального использования их в качестве никотиновых пластырей, а также в высокотемпературных никотин генерирующих системах в составе аэрозольных смесей с глицерином и 1,2-пропиленгликолем в качестве носителей в электронных курительных устройствах.

Экспериментальная часть

В работе использовали линейные полисилоксаны — ПДМС-ОН различной молекулярной массы (ММ), приобретенные в Gelest Inc.: реагент DMS-S31, вязкость 1000 сСт, ММ 26 000; реагент DMS-S32, вязкость 2000 сСт, ММ 36 000; реагент DMS-S33, вязкость 3500 сСт, ММ 43 500; реагент DMS-S35, вязкость 5000 сСт, ММ 49 000; ПДМС-NH₂: реагент DMS-A11, вязкость 10–15 сСт, ММ 850–900; реагент DMS-A21, вязкость 100–120 сСт, ММ 5000. Также были использованы полисилоксаны, приобретенные в Sigma-Aldrich: ПДМС-ОН, вязкость 2550–3570 сСт; ПДМС-NH₂, вязкость 50 сСт, ММ 2500. Полисилоксаны использовались в готовом виде, без предварительной очистки.

Тетраэтоксисилан (ТЭОС, 98%, Sigma-Aldrich), 3-аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС, 98%, Gelest Inc.), (-)-никотин (99%, Sigma-Aldrich), (-)-никотина дитартрат (95%, Cayman Chemicals), глицерин (99.5%, Sigma-Aldrich), 1,2-пропиленгликоль (99.5%, Sigma-Aldrich), дибутилдилаурат олова, 95% и бис(2-этилгексаноат) олова, 92.5–100% (Sigma-Aldrich) использовали в готовом виде. Этиловый спирт технический ректифицированный (96%), аммиак водный ч.д.а. (25%), и *d*-винная кислота ч.д.а. (99%) были приобретены в ООО «Медисар». Для приготовления 0.1 н раствора H_2SO_4 использовали 0.1 н стандарт-титр серной кислоты (АО «Уралхиминвест»). Физиологический раствор (0.9%-ный раствор NaCl) готовили растворением 9 г NaCl (х.ч., ООО «РЕАХИМ») в 1 л дистиллированной воды (дистиллятор Z-5Z, Nanjing Everich Medicare Import & Export Co.Ltd).

Термогравиметрический анализ в сочетании с масс-спектрометрией (ТГ-МС) проводили на термоанализаторе Netzsch STA 449 F5 Jupiter. Образцы весом от 10 до 20 мг помещали в алюминиевый тигель емкостью 100 мкл (Mettler Toledo) и нагревали со скоростью 5 или 10 град·мин⁻¹ в атмосфере гелия (ООО «Газпром переработка»), подаваемого в термоанализатор из баллона (чистота 99.999%) со скоростью 30 мл·с⁻¹ при давлении 0.5 атм. По данным анализа определяли потерю массы образца (кривая ТГ), характерные фрагменты при термическом разложении компонентов в виде ионов (данные МС), а по площади, ограничиваемой кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (кривая ДСК), определяли эндотермическую энергию разложения образца. ЯМР ¹H (300 МГц) и ¹³C (75 МГц) регистрировали на приборе Varian Mercury-300, растворитель D₂O (99% для ЯМР спектроскопии, Sigma-Aldrich), внутренний стандарт — тетраметилсилан (ТМС, 99.9%, Sigma-Aldrich). Снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) пленок получены на приборе Prisma E SEM (ThermoFisher). Десорбцию никотина в приготовленный 0.9%-ный раствор хлорида натрия определяли спектрофотометрически на спектрометре Cary 100 UV-Vis Agilent при длине волны 259 нм. Измерения поверхностных натяжений ПДМС-ОН, ПДМС-NH₂, ТЭОС, Si-GL и Si-PGL проведены на приборе CAM 101 (KSV Instruments Ltd). Масс-спектральный анализ (Ionization_Electrospray negative ES-) проводили на приборе Waters Xevo G3 qTOF.

Синтез бис(2,3-дигидроксипропокси)бис(2-гидроксипропокси)силана. В трехгорлую колбу, снабженную термометром, механической мешалкой, капельной воронкой, насадкой Вюрца с термометром, соеди-

ненной с прямым холодильником Либиха и приемной колбой, помещали 10.4 г (0.05 моль) ТЭОС. Колбу нагревали, когда температура достигла 120°C, в течение 1 ч прикапывали смесь 9.2 г (0.1 моль) глицерина и 7.6 г (0.1 моль) 1,2-пропиленгликоля, отгоняли образующийся при обменной реакции этанол. Реакция завершалась через 21 ч (прекращение отгонки этанола). Выход производного силана — бис(2,3-дигидроксипропокси)бис(2-гидроксипропокси)силана (Si-GL-PGL) без учета потерь на стенках колбы составил 15.3 г (теоретически 18.0 г), Si-GL-PGL представлял собой вязкую, прозрачную и бесцветную жидкость.

Синтез композитов. Определенные количества ПДМС-ОН и гликоля тщательно перемешивали при комнатной температуре в течение 4–5 мин, затем добавляли сшивающие агенты (табл. 1), вновь тщательно перемешивали в течение 4–5 мин, затем последовательно добавляли определенные количества никотина и катализатора, вновь перемешивали 2–3 мин. Образцы оставляли при комнатной температуре для формирования сшитых образцов. Время формирования однородных, сшитых силиконовых композитов зависит от применяемого сшивающего агента и катализатора вулканизации.

Синтез композита на основе бис(2,3-дигидроксипропокси)бис(2-гидроксипропокси)силана (Si-GL-PGL). В стеклянный бюкс емкостью 10 мл помещали 5 г производного силана, 1 г ПДМС-ОН, 50 мг никотина, смесь тщательно перемешивали и вводили 0.3 г дистиллированной воды (табл. 1, образец 1.9). Смесь мгновенно затвердевала (отверждалась) с образованием 6.3 г гибридного композита в виде легко крошащейся таблетки белого цвета.

Десорбцию никотина из образцов, полученных и хранившихся при комнатной температуре, определяли спектрофотометрически в солевом растворе (0.9% NaCl) при длине волны 259 нм. Из каждого образца композита вырезали по три кусочка весом 0.05–0.1 г и помещали в 2 мл солевого раствора в пробирку Эппендорфа. Через определенные интервалы времени растворы отбирали и определяли в них количество десорбированного никотина, а в пробирки заливали свежую порцию раствора NaCl. Процент десорбированного никотина рассчитывался как среднее из трех измерений относительно количества никотина в образце. В течение всего времени теста на высвобождение никотина образцы выдерживались в термостате при 37–38°C. С целью определения количеств десорбированных гликолей и никотина из композитов при комнатной температуре было проведено сравнительное исследование этих образцов по

Таблица 1
Синтез гибридных силикон-ксерогелевых композитов

Образец	Состав смеси для синтеза композитов*	Содержание никотина в композите от загруженного количества через 24 ч после сушки		Условия сушки и продувка в потоке воздуха
		мг	%	
1.1	ПДМС-ОН 3.56 г, ТЭОС 10.35 г, никотин 450 мг, глицерин 13.66 г, вода 3 мл, NH ₄ ОН (10%) 2.4 мл, дибутилдилаурат олова 15 мг	423.9	94.2	Сушка 4 ч в вакууме. Продувка воздухом при 180°C
1.2	ПДМС-ОН 3.56 г, ТЭОС 10.35 г, никотин 450 мг, глицерин 6.93 г, 1,2-пропиленгликоль 6.93 г, вода 3 мл, NH ₄ ОН (10%) 2.4 мл, дибутил дилаурат олова 15 мг	390.4	86.75	Сушка 4 ч в вакууме. Продувка воздухом при 160°C
1.3	ПДМС-ОН 3.56 г, ТЭОС 10.35 г, никотин 450 мг, глицерин 6.93 г, 1,2-пропиленгликоль 6.93 г, вода 3 мл, NH ₄ ОН (10%) 2.4 мл, ПДМС- NH ₂ 0.5 г	370.8	82.4	Сушка 4 ч в вакууме. Продувка воздухом при 180°C
1.4	ПДМС-ОН 3.56 г, ТЭОС 10.35 г, никотин 450 мг, глицерин 6.93 г, 1,2-пропиленгликоль 6.93 г, вода 3 мл, NH ₄ ОН (10%) 2.4 мл, ПДМС-NH ₂ 0.5 г	370.8	82.4	Сушка 4 ч в вакууме. Продувка воздухом при 160°C
1.5	ПДМС-ОН 2.6 г, ТЭОС 10.35 г, никотин 450 мг, глицерин 6.93 г, 1,2-пропиленгликоль 6.93 г, вода 5.4 мл, ПДМС-NH ₂ 0.3 г	378	84.0	Сушка 4 ч в вакууме. Продувка воздухом при 180°C
1.6	ПДМС-ОН 2.6 г, ТЭОС 10.35 г, никотин 450 мг, глицерин 6.93 г, 1,2-пропиленгликоль 6.93 г, вода 5.4 мл, ПДМС-NH ₂ 0.3 г	378	84.0	Сушка 4 ч в вакууме. Продувка воздухом при 160°C
1.7	АПТЭС 2.83 г, ТЭОС 6.58 г, ПДМС-ОН 3.46 г, глицерин 4.6 г, 1,2-пропиленгликоль, 4.6 г, вода 7 мл, никотин 340 мг	328.4	96.6	Сушка 4 ч в вакууме. Продувка воздухом при 180°C
1.8	АПТЭС 2.83 г, ТЭОС 6.58 г, ПДМС-ОН 3.46 г, глицерин 4.6 г, 1,2-пропиленгликоль, 4.6 г, вода 7 мл, никотин 340 мг	328.4	96.6	Сушка 4 ч в вакууме. Продувка воздухом при 160°C
1.9	Si-GL-PGL 5 г, ПДМС-ОН 1 г, никотин-500 мг, вода 0.5 мл	447.0	89.4	Продувка воздухом при 160°C
1.10	Si-GL-PGL 5 г, ПДМС-ОН 1 г, никотин 500 мг, вода 0.5 мл	447.0	89.4	Продувка воздухом при 180°C

* ПДМС-ОН, ММ 26 000.

следующей методике. Пробу массой 0.14–0.15 г помещали в стакан, добавляли 15 мл дистиллированной воды и перемешивали в течение 30 мин магнитной мешалкой при 50°C, затем раствор отбирали, добавляли еще 15 мл воды и продолжали перемешивание 30 мин, затем добавляли еще 30 мл и перемешивали 60 мин. Общий объем раствора составлял 60 мл. В нем определяли содержание никотина по данным УФ-спектрофотометрии. Для оценки количества глицерина, десорбированного после обработки водой,

образец высушивали фильтровальной бумагой и взвешивали, затем оставляли при комнатной температуре (25–28°C) до достижения постоянной массы.

Десорбцию никотина из полученных образцов в виде аэрозольной смеси с глицерином проводили в стендовых испытаниях в воздушном потоке (скорость потока 1 л·мин⁻¹) при 200°C. Образцы были взяты в количестве ~0.5 г и точно взвешены на аналитических весах ВЛР 200 г (2-й класс точности). Для стендовых испытаний была собрана установ-

ка, состоящая из электропечи СУОЛ-0.25 1.1/12MP мощностью 600 Вт и напряжением 128 В, в которую была вставлена стеклянная трубка для размещения испытуемого образца; воздух подавался с помощью мини-компрессора. После нагревания в течение 5, 10, 15 и 20 мин образцы извлекали из печи, взвешивали на аналитических весах для точного определения потери массы (гликоль + никотин) и перемешивали в 100 мл 0.9%-ного раствора NaCl на магнитной мешалке в течение 1 ч при комнатной температуре для спектрофотометрического определения количества остаточного никотина в образце при длине волны $\lambda = 259$ нм и пересчитывали на количество высвобожденного никотина.

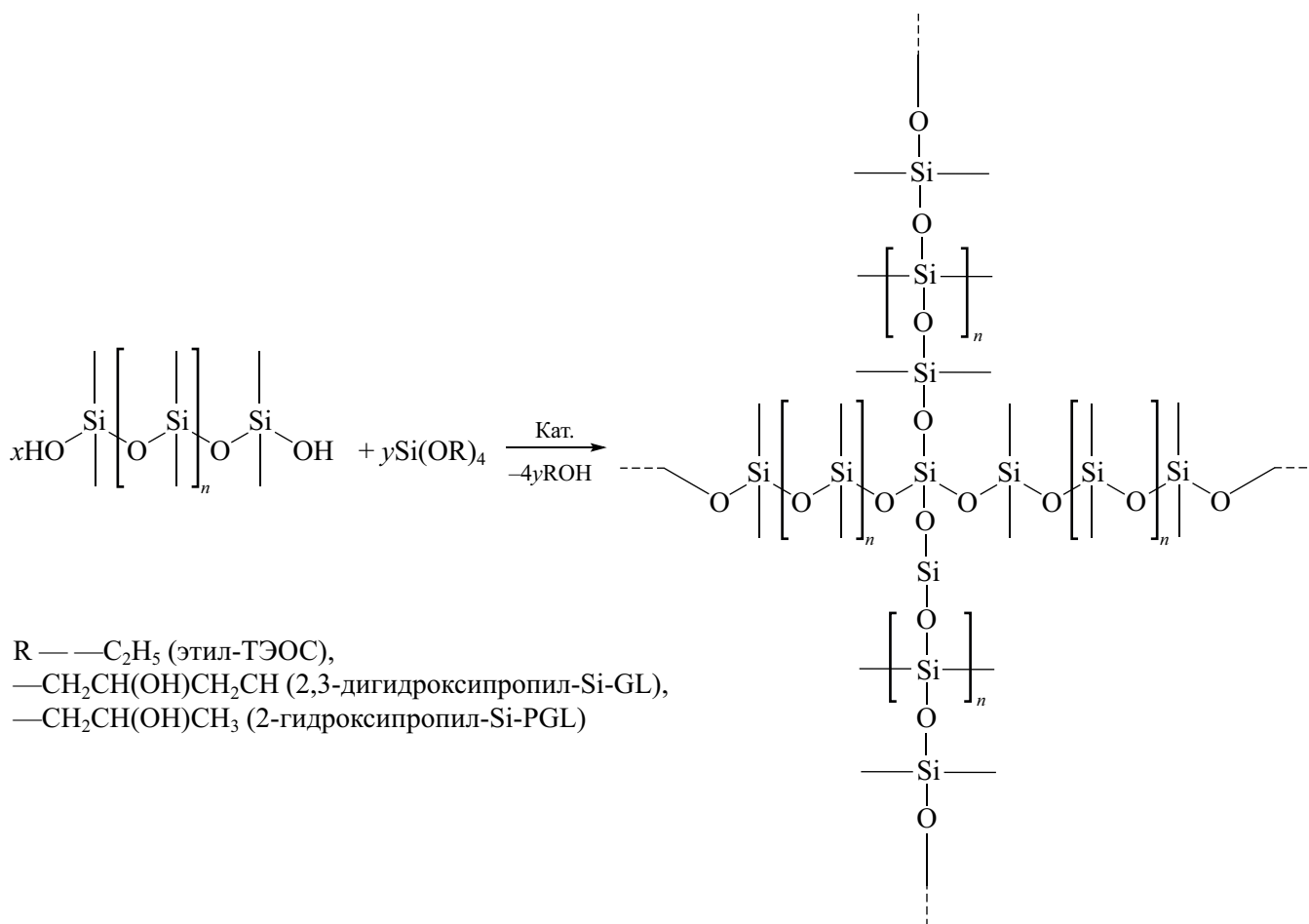
Обсуждение результатов

Синтез силиконовых композитов, содержащих гликоли и никотин. Синтезированы композиты на основе ПДМС-ОН, содержащие в своем составе глицерин (ГЛ) и 1,2-пропиленгликоль (ПГЛ) и в качестве модельного физиологически активного соединения

(ФАС) никотин. Гликоли являются гидрофилизирующими и порообразующими компонентами для гидрофобной силиконовой матрицы, повышающими растворимость ФАС. В качестве сшивающих агентов ПДМС-ОН (см. схему) исследованы три тетраалкоксисилана: ТЭОС — тетраэтоксисилан, Si-GL — тетра(2,3-дигидроксипропокс)силан и Si-PGL — тетра(2-гидроксипропокс)силан, сравнены их свойства при получении вышеуказанных композитов. В качестве вулканизующих катализаторов исследовали дибутилдилаурат олова (ДБДЛО) и полидиметилсилоксан с бисаминопропильными концевыми группами (ПДМС-NH₂). Синтезировано несколько серий композитов с использованием различных сшивающих агентов, эти серии имеют следующие краткие обозначения: ТЭОС-А, Si-GL-Б и Si-PGL-В.

Для синтезированных композитов изучили особенности их формирования в зависимости от состава, влияния гидрофилизирующего компонента (ГЛ и ПГЛ или их смеси), термическую стабильность полученных образцов методом термогравиметрического анализа (ТГ-МС), профили высвобождения никотина и

Схема



гликоля из синтезированных композитов при пониженных (температура тела, 37–38°C) и повышенных температурах (200°C).

В ряду силиконовых эластомеров серии А, синтезированных со сшивателем ТЭОС, композиты различаются по количеству и соотношению содержащихся в них гликолей (табл. 2).

Из данных табл. 2 следует, что максимальное количество адсорбированного глицерина в композите А1 составляет 30%, в А4 — 48%. Однако частичная замена ГЛ на ПГЛ в образце А1 способствует увеличению общего количества адсорбированных гликолей до 40% (образец А2). В случае ДБДЛО, обеспечивающего более высокую скорость вулканизации силикона, емкость композита А3 по отношению к глицерину составляет 32%. Однако, как оказалось, 1,2-пропиленгликоль плохо сочетается с этим катализатором вулканизации, в том числе в смеси с глицерином. Процессы формирования композитов значительно различаются. В образцах А1 и А4 через 12 ч после загрузки ингредиентов формируется сшитая система с эластичной структурой, выделяющая глицерин при нажатии, однако через 48 ч образуется плотная, однородная сшитая система, и при надавливании глицерин не отслаивается ни с поверхности образцов, ни с их горизонтальных и вертикальных срезов. Визуальные наблюдения показывают, что после частичной сшивки в образцах медленно формируются внутренние структуры, возможно, за счет образования дополнительных связей с последующим распределением глицерина по доменным ячейкам или частицам дисперсии, образованным самим гидрофильным глицерином, и после окончательного формирования структуры композита глицерин не отслаивается и отсутствует на срезах образцов. Введение ПГЛ в состав композитов существенно увеличивает как суммарную емкость силиконовой матрицы по отношению

к гликолям, так и скорость отверждения матрицы, что, вероятно, также способствует более быстрому установлению равновесия и в итоге положительно влияет на стабильность всей системы. Композиты получены в виде пленок и плотных, эластичных, легко режущихся таблеток (Дополнительные материалы, рис. S1).

На рис. S2 (Доп. материалы) представлены снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) композитов А4. В композите А4 с 41.0 мас% глицерина (рис. S2, а) преимущественно наблюдаются поры размером ~10–30 мкм. Увеличение количества глицерина до 48.0% изменило морфологию образца [А4 (рис. S2, б)] в результате образования большего количества микрокапель глицерина.

На рис. 1 приведены СЭМ снимки образцов, в которых часть глицерина заменена на ПГЛ. Изменяются в основном размеры пор и их диапазон. При общем количестве суммы гликолей 41.0 мас% повышение доли ПГЛ приводит к появлению пор большего размера и увеличению их количества.

На рис. S3 (Доп. материалы) представлены СЭМ снимки композита А3, на которых видна развитая пористая структура композита с размером пор от 1 до 20 мкм.

Для исследования сетчатой структуры композитов были проведены исследования полых образцов с помощью СЭМ. Для этого образцы А4 и А5 (70/30) продували потоком воздуха при 300°C в течение 1.5 ч для удаления ГЛ и ПГЛ, затем образцы промывали этанолом в аппарате Сокслета и сушили в вакуум-сушильном шкафу. СЭМ снимки, приведенные на рис. S4 (Доп. материалы), показывают существенную разницу в структуре полых образцов.

С целью изучения влияния структуры композита на десорбцию глицерина, пропиленгликоля и никотина при 37–38°C было проведено сравнитель-

Таблица 2
Синтез композитов серии А

Образец*	ПДМС-ОН, мас%	Гликоль, мас%	ТЭОС, мас%	ПДМС-NH ₂ , мас%	Никотин, мас%
A1	73.0–53.0	ГЛ, 20.0–30.0	2.7–7.7	2.6–8.0	1.7–1.3
A2	73.0–53.0	ГЛ + ПГЛ, 20.0–40.0	2.7–7.7	2.6–8.0	1.7–1.3
A3	57.9	ГЛ, 32.2	8.1	Sn-кат. ДБДЛО,** 0.3	1.5
A4	70.0–41.0	ГЛ, 23.0–48.0	2.7–4.5	2.6–5.5	1.7–1.0
A5	46.3–38.7	ГЛ + ПГЛ, 38.6–48.5	6.7–5.6	7.2–6.2	1.2–1.0

* А1, А2, А3 — ПДМС-ОН, ММ 36 000, вязкость 2000 сСт; ПДМС-NH₂, ММ 850–900, вязкость 10–15 сСт; ПДМС-ОН, ММ 36 000, кат. ДБДЛО; А4, А5 — ППМС-ОН, вязкость 2550–3570 сСт; ПДМС-NH₂, вязкость 50 сСт, ММ 2500.

** ДБДЛО — дибутилдилаурат олова.

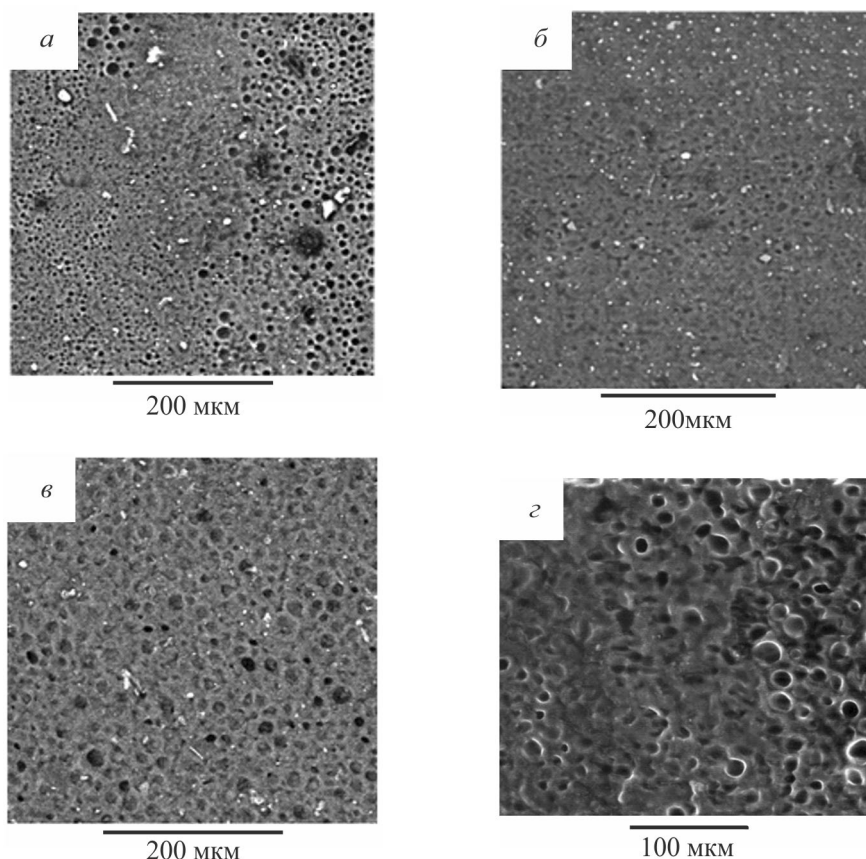


Рис. 1. СЭМ снимки образцов А, содержащих смесь глицерина и пропиленгликоля.

а — сумма гликолей 41.0 мас% при массовом соотношении пропиленгликоль/глицерин 10/90, размер пор ~5–10 мкм; *б* — сумма гликолей 41.0 мас% при массовом соотношении пропиленгликоль/глицерин 30/70, размер пор ~5–20 мкм, наблюдается более широкий разброс в сравнении с образцом *а*; *в* — сумма гликолей 41.0 мас% при массовом соотношении пропиленгликоль/глицерин 50/50, размер пор ~10–20 мкм, но в основном присутствуют большие поры; *г* — сумма гликолей 48.5 мас% при массовом соотношении пропиленгликоль/глицерин 10/90, размер пор ~10–20 мкм.

ное исследование образцов композитов; содержание никотина определяли спектрофотометрически. На рис. 2, *а* представлены кривые десорбции никотина из композитов серии А в 0.9%-ном растворе NaCl при комнатной температуре. Как видно из рисунка, частичная замена ГЛ на ПГЛ приводит к увеличению высвобождения никотина. Из композита А1 только с глицерином выделяется до 50% никотина в первые 24 ч, и далее это количество практически не изменяется, добавление к глицерину до 30% ПГЛ приводит к резкому увеличению количества высвобождаемого никотина, что, вероятно, обусловлено структурными особенностями композита. Однако при частичной замене в композитах ГЛ на ПГЛ (образцы А5/10 и А5/30) количество высвобожденного никотина после 10 мин нагревания при 200°C становится практически одинаковым во всех образцах, включая образец А4 с глицерином, и составляет 92–95% (рис. 2, *б*).

Тест на высвобождение никотина в физиологический раствор из образцов, полученных с дибутилдилауратом олова, показал, что образец с солями никотина — дитартратом никотина (Доп. материалы, рис. S5, кривая 1) и образец с дитартратом никотина, синтезированным *in situ* из никотина и *d*-винной кислоты (кривая 2) (последний обладал более высокой емкостью по отношению к глицерину — 40.4 мас%), продемонстрировали более высокую (от 40 до 80%) скорость высвобождения никотина при 200°C из аэрозольной смеси с глицерином, чем образец, полученный с никотином [(S)-3-(1-метил-2-пирролидинил)пиридин] и с тем же катализатором вулканизации (рис. S5, кривая 3). Последний образец в практическом отношении показал медленное и, возможно, более контролируемое высвобождение никотина из композитного сорбента.

Изучались физико-механические свойства композитов А1–А3. Из каждого образца вырезали полоски

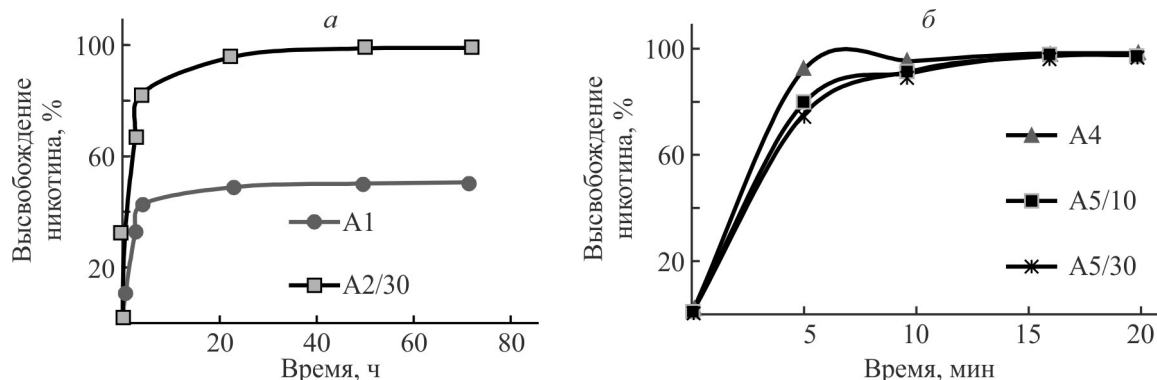


Рис. 2. Кинетика высвобождения никотина в ряду композитов серии А при 37–38°C (а) и из аэрозольной смеси при 200°C (б).

а) А1 — глицерин — 30.0 мас%, А2/30 — сумма гликолей 40.0 мас%, соотношение пропиленгликоль/глицерин 30/70 мас%;
б) А4 — глицерин — 41.0%, А5/10 — сумма гликолей 41.0%, соотношение пропиленгликоль/глицерин 10/90 мас. ч.,
А5/30 — сумма гликолей 41.0%, соотношение пропиленгликоль/глицерин 30/70 мас. ч.

определенного размера. Определены относительное удлинение образцов (модуль Юнга E) и прочность образцов на сдвиг F (Доп. материалы, табл. S1). Из полученных данных следует, что образец А1 имеет более высокую механическую прочность (модуль Юнга $E = 1540.6$ Па, прочность образца на сдвиг $F = 64$ кгс).

Закономерности синтеза и свойства композитов, содержащих ГЛ и никотин, были исследованы на образцах серии Б, синтезированных со сшивающим агентом Si-GL. При приготовлении композитов с Si-GL помимо глицерина, добавленного в состав композита, в конечном сшитом композите присутствует еще и глицерин, образующийся в результате взаимодействия сшивающего агента и гидроксильных групп ПДМС-ОН. Уменьшив количество аминного катализатора до 3.5% и увеличив количество сшивателя до 6.7%, синтезировали устойчивые композиты, в которых общее количество глицерина составляет 41% (табл. 3).

Стабильные композиты Б2 и Б3 с молекулярными массами 36 000 и 43 500, синтезированные с исполь-

зованием линейных силиконов, формируются уже через 1.5 ч после загрузки ингредиентов. На рис. 3 приведены кривые выделения никотина из композитных образцов Б2 и Б3 в 0.9%-ном растворе NaCl при 37–38°C.

Как видно из рисунка, на величину десорбции никотина в определенной степени влияют ММ образ-

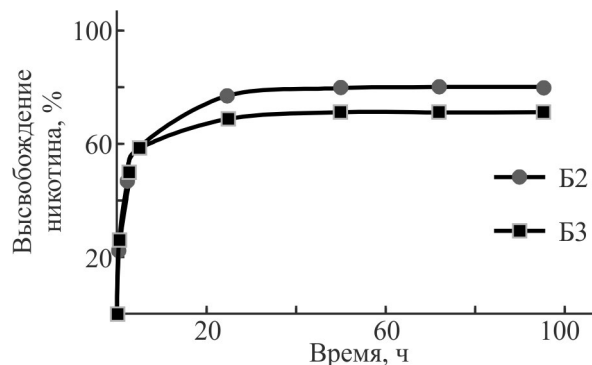


Рис. 3. Кумулятивное высвобождение никотина при 37–38°C из композитов Б2 и Б3, синтезированных со сшивателем Si-GL.

Таблица 3

Синтез силиконовых композитов серии Б со сшивателем Si-GL

Образец*	ПДМС-ОН		Глицерин		Si-GL		ПДМС-NH ₂		Никотин	
	г/ммоль	мас%	г/ммоль	мас%	г/ммоль	мас%	г/ммоль	мас%	г/ммоль	мас%
Б2	3.6/0.083	48.3	3/32.6	40.2	0.5/0.76	6.7	0.27/0.3	3.6	0.09/0.56	1.2
Б3	4.35/0.1	49.0	3.6/39.1	40.8	0.6/0.91	6.7	0.32/0.35	3.6	0.1/0.62	1.1

* Б2 — ПДМС-ОН с ММ 36 000 и ПДМС-NH₂ с ММ 900 отвердился через 1.5 ч, плотный образец, из образца глицерин не выделяется; Б3 — ПДМС-ОН с ММ 43 500 и ПДМС-NH₂ с ММ 900 отвердился через 40 мин, плотный образец, из образца глицерин не выделяется.

цов. Из композита В2 высвобождается 77% никотина через 24 ч. Количество десорбированного через 24 ч никотина из композита В3 ниже — 67%.

Из полученных данных следует, что использование Si-GL в качестве сшивающего агента для ПДМС-ОН влияет на скорость отверждения и структуру композита, а также на кинетику высвобождения никотина и глицерина из композитов.

Закономерности синтеза и свойства композитов, содержащих глицерин и никотин, были исследованы на серии В, синтезированной со сшивающим агентом Si-PGL. В табл. 4 приведен состав композитов и молярное количество ингредиентов.

В случае образца В2 оптимальные количества сшивателя и катализатора составляют 2.1 и 1.4%, что обеспечивает получение полностью сшитого образца через 1 ч. Важно отметить, что если в случае сшивателя ТЭОС отвержденный образец без отслаивания глицерина окончательно формируется через 48 ч, то в композитах, синтезированных с Si-GL и Si-PGL, глицерин не отслаивается после 1–1.5 ч и полученные образцы стабильны.

Проведено сравнение влияния ММ ПДМС-ОН на скорость образования композита. Для этого были синтезированы образцы В3/1 и В4 с ММ 49 000, В3 с ММ 43 500, проведено их сравнение с В 2/2 с ММ 36 000 и выяснено, что факторы, связанные с молекулярными массами исходных силиконов, также не влияют на скорость формирования композитов: сшивка в них происходит так же быстро, как и в случае В2/2. Во всех образцах использовался аминный катализатор ПДМС-NH₂ с ММ 900. Отметим, что порядок введения амина и никотина в систему влияет на скорость отверждения образца: если никотин вводится перед амином, отверждение происходит в течение 24 ч, т. е. значительно медленнее, чем в случае образцов, когда никотин добавлялся после введения аминного катализатора (табл. 4).

На рис. 4 представлены кривые выделения никотина в 0.9%-ном растворе NaCl при 37–38°C для образцов В2/2, В3, В3/1, В4. При исследовании кумулятивного выделения никотина в серии композитов В2/2, В3, В3/1, В4 увеличение ММ ПДМС-ОН в ряду 36 000, 43 500, 49 000 приводит к уменьшению выделения никотина, при этом разница между В3/1 и В4 незначительная, а В3 близок к В2/2.

По данным термического анализа в сочетании с масс-спектрометрией (ТГ-МС) в среде гелия при скорости нагрева 5 град·мин⁻¹ образцов серий А, Б и В идентифицированы пики фрагментов никотина, соответствующие литературным данным: (*m/z*) 84, 133 и 162 [13]; пики фрагментов глицерина: (*m/z*)

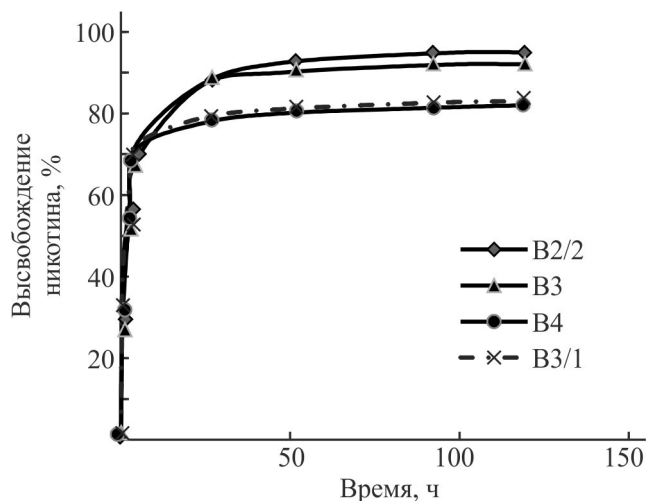


Рис. 4. Кумулятивное высвобождение никотина при 37–38°C из композитов серии В, синтезированных с Si-PGL.

43 — C₂H₃O⁺, 61 — C₂H₅O₂⁺, 74 — C₃H₆O₂⁺; пики фрагментов пропиленгликоля (*m/z*): 76 — C₃H₈O₂⁺, 29 — CHO⁺ и 45 — C₂H₄O⁺ [14]. Никотин и гликоли полностью десорбируются в интервале температур 150–230°C, силиконовая же матрица после десорбции никотина и гликолей термостабильна до 300–350°C. При синтезе В2 и В3 было найдено, что структура образующихся композитов в определенной степени зависит от ММ исходных линейных силиконов, это также было подтверждено значениями эндотермической энергии разложения образцов — 277.9 (В2) и 230.3 мкВ·с·мг⁻¹ (В3), полученными при помощи ТГ-МС соответственно (Доп. материалы, рис. S6).

Обобщение полученных результатов по синтезу и свойствам силиконовых композитов, синтезированных с тремя разными сшивающими агентами, показывает существенную разницу в их характеристиках, которая проявляется в скорости отверждения, структуре полученных композитов и сорбционно-десорбционных свойствах композитов по отношению к никотину и глицерину. Время сшивания композитов значительно сокращается в ряду сшивающих агентов ТЭОС, Si-GL и Si-PGL, а также значительно уменьшаются количества сшивателя и катализатора, необходимые для получения полностью сшитого силиконового эластомера. Причину такой разницы в активности сшивающих агентов можно объяснить прежде всего сложностью систем, в которых происходит формирование композита. Начальный этап получения исследованных композитов включает получение смеси ПДМС-ОН–гликоли с последующим введением сшивающего агента и других компонентов композита. Смесь ПДМС-ОН–глицерин представляет собой эмульсионную систему, в которой гидрофиль-

Таблица 4
Синтез силиконовых композиций серии В со сшивателем Si-PGL

Образец*	ПДМС-ОН		Глицерин		Si-PGL		ПДМС-NH ₂		Никотин		Время отверждения, ч	Внешний вид	Адгезия к бумаге
	г/ммоль	мас%	г/ммоль	мас%	г/ммоль	мас%	г/ммоль	мас%	г/ммоль	мас%			
B1	3.6/0.1	52.3	3/32.6	43.4	0.1/0.18	1.5	0.1/0.11	1.5	0.09/0.56	1.3	24	Плотный образец.	Отсутствует
B2	3.6/0.1	51.9	3/32.6	43.3	0.15/0.27	2.1	0.1/0.11	1.4	0.09/0.56	1.3	1	Плотный образец	Отсутствует
B2/2	5.4/0.15	52.1	4.5/48.9	43.4	0.23/0.42	2.2	0.096/0.1	1.0	0.135/0.83	1.3	0.25	Твердый образец, но механически непрочный, рассыпающийся на куски	Отсутствует
B2/3	5.4/0.15	53.0	4.5/48.9	44.2	0.23/0.42	2.3	0.05/0.055	0.5	0	0	Мгновенное отверждение	Плотный образец	Отсутствует
B3	4.35/0.089	52.4	3.6/39.1	43.4	0.175/0.32	2.1	0.085/0.094	1.0	0.09/0.56	1.1	24	Плотный образец	Отсутствует Сильная
B3/1											Мгновенное отверждение	Плотный образец	
B4	4.5/0.092	53.2	3.6/39.1	42.6	0.175/0.32	2.1	0.09/0.1	1.0	0.09/0.56	1.1	Мгновенное отверждение	Плотный образец	Сильная

* B1, B2, B2/2 — ПДМС-ОН, ММ 36 000; B2/3 — ПДМС-ОН, ММ 43 500, без никотина; B3 — ПДМС-ОН, ММ 43 500, сначала загружен никотин, затем аминный катализатор; B3/1, B4 — ПДМС-ОН, ММ 49 000, сначала загружен аминный катализатор, затем никотин.

ный глицерин (1,2-пропиленгликоль) диспергирован в гидрофобной силиконовой матрице в виде капель различного размера. В этой системе между каплями глицерина и силикона образуется поверхность раздела фаз. Разница в активности сшивателей ТЭОС, Si-GL, Si-PGL связана с их гидрофильно-гидрофобным балансом, что сказывается на поверхностных свойствах образующихся систем. В ряду сшивателей ТЭОС–Si-PGL–Si-GL происходит повышение поверхностного натяжения указанных жидкостей (24.5, 42.5, 55.7 мН·м⁻¹), что определяет их распределение в смеси полисилоксанов (ПДМС-ОН, ПДМС-NH₂), обладающих низкими значениями поверхностных натяжений (24.8 и 21.6 мН·м⁻¹). ТЭОС не смешивается с глицерином, поэтому распределяется преимущественно только в ПДМС-ОН, а Si-GL растворим в глицерине, поэтому распределяется в каплях глицерина. Что касается Si-PGL, то поскольку он имеет гидрофобную группу на концах молекулы в отличие от Si-GL, он может располагаться на поверхности раздела фаз капель глицерина и ПДМС-ОН. Такое распределение сшивающих агентов, вероятно, является основной причиной различия показателей сшивания.

Синтез гибридных силикон-ксерогелевых композитов. Гибридные ксерогель-силиконовые композиты получены одностадийным процессом с одновременным формированием ксерогеля диоксида кремния и отверждением силиконовой матрицы. По существу, это новый подход к синтезу подобных гибридных композитов.

В табл. 1 приведены данные по синтезу гибридных ксерогель-силиконовых композитов, содержащих гликоли и никотин, полученных в процессе с одновременным формированием ксерогеля диоксида кремния и отверждением силиконовой матрицы. Полученные композиты 1.1–1.5 представляют собой твердые матовые таблетки белого цвета; композит 1.7 (1.8) — легко крошащаяся таблетка белого цвета. По сравнению с вышеописанными эластичными силиконовыми композитами (Доп. материалы, табл. S1, образец A1, модуль Юнга $E = 1540.6$ Па, прочность образца на сдвиг $F = 64$ кгс) полученные гибридные композиты, содержащие наполнитель — ксерогель диоксида кремния, являются твердыми, но достаточно хрупкими материалами. Вес полученных образцов после сушки в вакууме близок к расчетному (для образцов 1.1–1.6 ~20–21 г, для образцов 1.7 и 1.8 ~16 г), т. е. ТЭОС в присутствии основных катализаторов и воды (NH₄ОН, ПДМС-NH₂ и АПТЭС) полностью гидролизует и затем подвергается поликонденсации. Содержание ксерогелей в композитах составляет от ~15 (ТЭОС) до ~21% (ТЭОС + АПТЭС).

3-Аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС) играет две роли за счет присутствия аминогруппы: роль катализаторов гидролиза силанов (ТЭОС и АПТЭС) и вулканизации ПДМС-ОН — и третью роль — как сомономер с ТЭОС, участвуя в образовании сополимерного ксерогеля диоксида кремния.

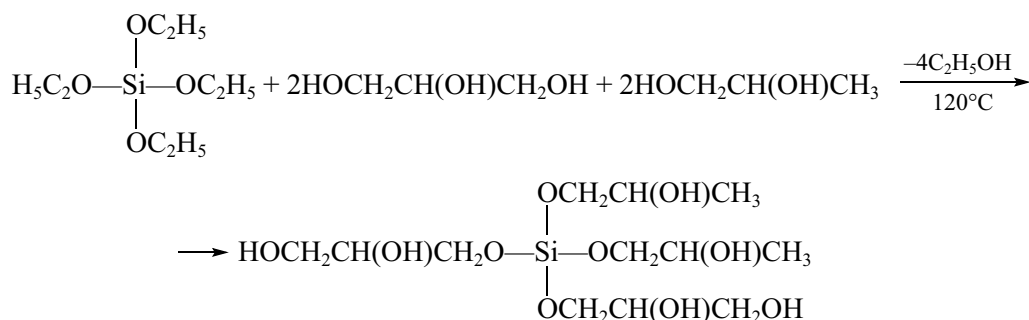
Стендовые испытания полученных образцов 1.1–1.8 гибридных композитов по высвобождению никотина в аэрозольной смеси с гликолями проводили при температуре печи 160 и 180°C в потоке воздуха 1 л·мин⁻¹. Определена кинетика десорбции никотина из композитов после 5, 10, 15, 20 мин нагревания. Количество десорбированного никотина определяли с помощью УФ-спектрофотометрических измерений при длине волны 259 нм путем определения количества высвобожденного никотина из образцов за 24 ч в 0.1 н растворе серной кислоты.

На рис. 5 представлены данные по высвобождению никотина и потере массы образцов при 160 и 180°C.

Как видно из рис. 5, после нагревания синтезированных композитов при 180°C в течение 20 мин десорбция никотина из всех образцов составляет 90%, а при нагреве из тех же образцов до 160°C находится в интервале 66–80%, потеря массы (гликоль + никотин) соответствующих образцов выше при 180°C.

На рис. S7 (Доп. материалы) приведены данные термогравиметрического анализа с данными масс-спектров (ТГ-МС) образца 1.6. Эти данные (рис. S7, а) показывают, что потеря массы образца 1.6 (никотин + глицерин + пропиленгликоль) при ступенчатом изотермическом режиме нагревания составляет: при 160°C через 10 мин — 15.54 %, через 40 мин — 32.06% и при 180°C 54.0% через 60 мин, что соответствует полному количеству десорбированных никотина и гликолей в интервале 160–180°C в среде гелия при скорости нагревания 5 град·мин⁻¹. Пик иона никотина m/z 84 проявляется при 192.5°C после 15.3 мин, глицерина m/z 61 при 219.1°C — после 17.9 мин нагревания, пик иона пропиленгликоля m/z 45 при 183.5°C — после 14.5 мин нагревания (рис. S7, б). По данным ТГ-МС анализа эндотермическая энергия термической десорбции составила 443.2 мкВ·с·мг⁻¹ (рис. S7, в).

В качестве нового сшивающего агента для ПДМС-ОН было получено не описанное в литературе производное силана, в котором этоксигруппы ТЭОС были замещены 2,3-дигидроксипропокси- и 2-гидроксипропоксигруппами. Новое производное силана Si-GL-PGL в виде вязкой, прозрачной и бесцветной жидкости получено обменной реакцией ТЭОС со смесью эквимольных количеств глицерина и 1,2-пропиленгликоля с отгонкой этанола при 120°C:



Состав полученного соединения косвенным путем подтвержден данными ^1H и ^{13}C ЯМР-спектров в D_2O , в котором это соединение довольно быстро гидролизуетсся с высвобождением глицерина и 1,2-пропиленгликоля. Соотношение последних точно соответствует исходному стехиометрическому соотношению гликолей. Структура соединения подтверждается данными масс-спектрального анализа (Ionization_Electrospray negative ES-) — присутствием пика молекулярного иона (m/z): 359.1333 и 359.1374, соответствующего полученному и теоретическому значениям. Полученное новое производное силана использовали в качестве сшивателя линейного силикона (ММ 26 000). Это производное силана в результате реакции с водой является источником как

гликолей (глицерина и 1,2-пропиленгликоля), так и ксерогеля диоксида кремния. Никотин, как аминное соединение [(S)-3-(1-метил-2-пирролидинил)пиридин], одновременно является катализатором вулканизации силикона. Полученный материал представляет собой легко крошащиеся таблетки белого цвета. При применении полученного материала в качестве контейнера никотина и гликолей для их высокотемпературного высвобождения в виде аэрозольной смеси материал не требует вакуум-сушки, так как этанол удаляется уже на стадии синтеза производного силана (табл. 2, образцы 1.9, 1.10).

На рис. 6 представлены данные по высвобождению никотина и потерям массы образцов 1.9 и 1.10 при 160 и 180°C.

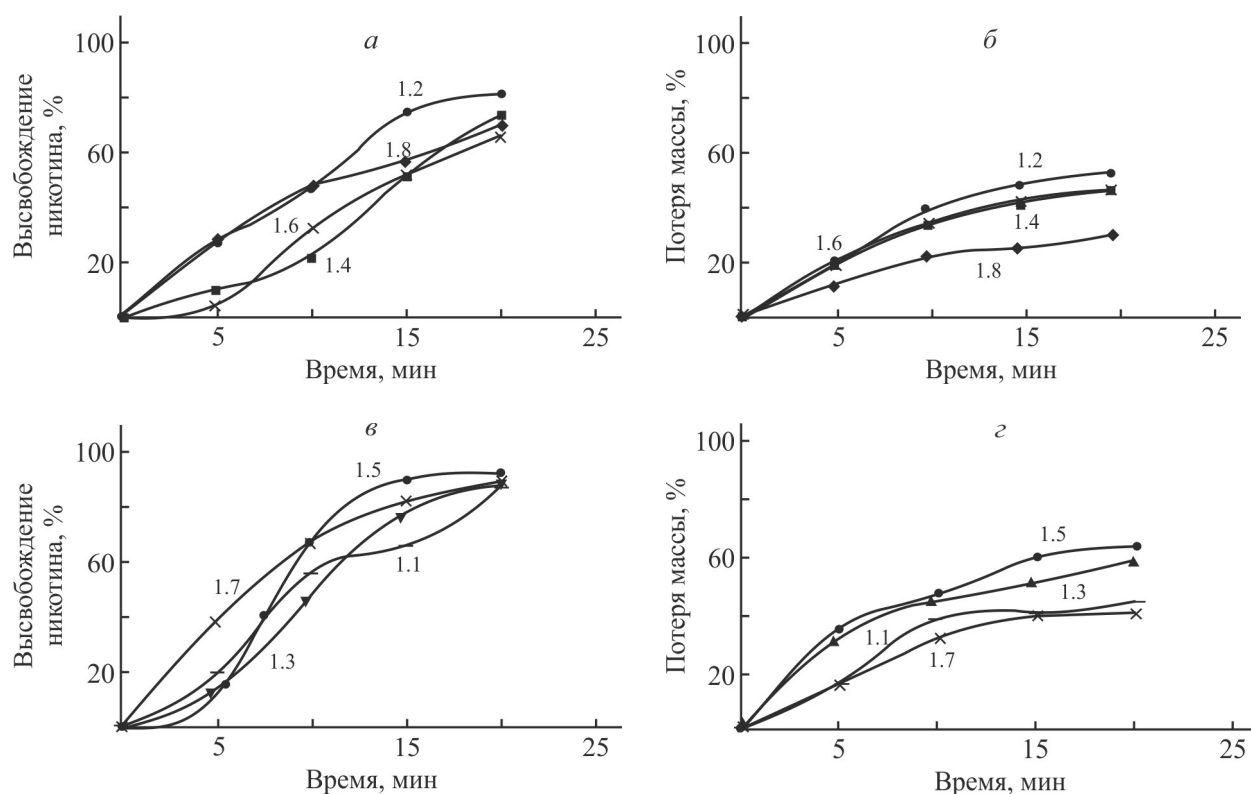


Рис. 5. Кинетические кривые высвобождения никотина (а, в) и потери массы (б, з) образцов 1.2, 1.4, 1.6 и 1.8 при 160°C (а, б) и 1.1, 1.3, 1.5 и 1.7 при 180°C (в, з).

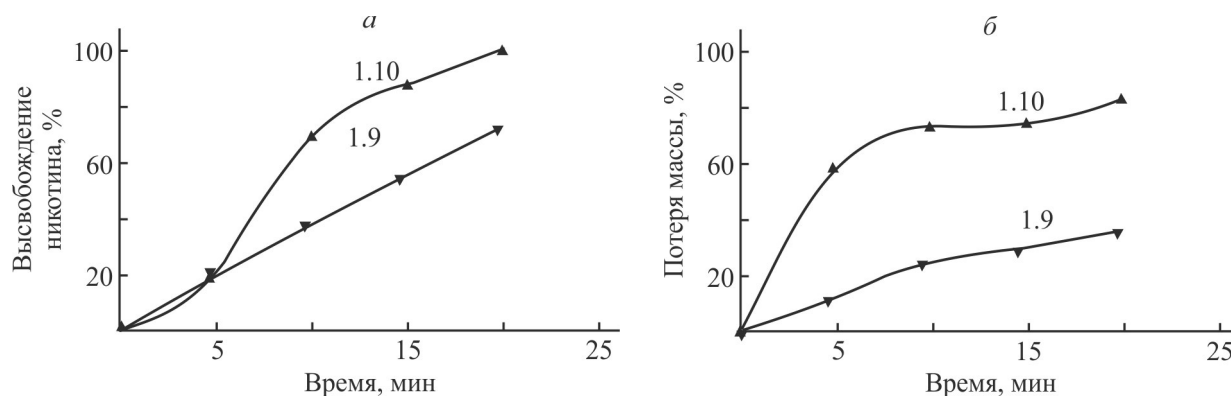


Рис. 6. Кинетические кривые высвобождения никотина (а) и потери массы (б) образцов 1.9 и 1.10 при 160 (а) и 180°C (б).

Как видно из рис. 6, высвобождение никотина и потеря массы при продувке воздухом выше при 180°C (образец 1.10).

Преимуществом полученных гибридных силикон-ксерогелевых композитов является более низкая температура десорбции никотина и гликолей при применении их в качестве сорбентов никотина и гликоля в электронных курительных устройствах, что способствует более экономичному потреблению электроэнергии аккумуляторного устройства.

Выводы

Синтезированы силиконовые композиты с тремя сшивающими агентами и выявлена существенная разница в характеристиках полученных материалов, которая проявляется в скорости отверждения, структуре и сорбционно-десорбционных свойствах композитов по отношению к никотину и глицерину. Время сшивания композитов значительно сокращается в ряду сшивающих агентов: тетраэтоксисилана, тетра(2,3-дигидроксипропокси)силана и тетра(2-гидроксипропокси)силана, а также значительно уменьшаются необходимые количества сшивателя и катализатора вулканизации для получения композитного силиконового эластомера.

Разница в активности сшивающих агентов объясняется сложностью самой системы, в которой происходит формирование композита, и связана с их гидрофильно-гидрофобным балансом, что сказывается на поверхностных свойствах образующихся систем. Тетраэтоксисилан не смешивается с глицерином, поэтому распределяется преимущественно в полидиметилсилоксане с концевыми гидроксильными группами, тетра(2,3-дигидроксипропокси)силан растворим в глицерине, поэтому распределяется в каплях глицерина, тетра(2-гидроксипропокси)силан

в отличие от тетра(2,3-дигидроксипропокси)силана имеет гидрофобную группу на концах молекулы и может располагаться на поверхности раздела фаз каплей глицерина и полидиметилсилоксана с концевыми гидроксильными группами. Такое распределение сшивающих агентов, вероятно, является основной причиной существующей разницы в показателях сшивания.

Гибридные ксерогель-силиконовые композиты получены одностадийным синтезом с одновременным формированием ксерогеля диоксида кремния и отверждением силиконовой матрицы. В качестве сшивателя силикона использован тетраэтоксисилан, избыток которого в результате гидролиза образует ксерогель диоксида кремния. Обменной реакцией тетраэтоксисилана с эквимольными количествами глицерина и 1,2-пропиленгликоля синтезировано новое производное силана бис(2,3-дигидроксипропокси)бис(2-гидроксипропокси)силан, являющееся сшивателем для полидиметилсилоксана с концевыми гидроксильными группами, при этом он генерирует оба гликоля и одновременно образует ксерогель диоксида кремния в результате гидролиза. В качестве катализаторов вулканизации силикона при комнатной температуре использованы дибутилдилаурат олова, бис-3-аминопропилполидиметилсилан и 3-аминопропилтриэтоксисилан. В системе тетраэтоксисилан + 3-аминопропилтриэтоксисилан 3-аминопропилтриэтоксисилан играет три роли: сомономера для получения сополимерного ксерогеля диоксида кремния, катализатора гидролиза силанов (тетраэтоксисилана и 3-аминопропилтриэтоксисилана) и вулканизации силикона.

Исследованы сорбционно-десорбционные свойства полученных композитных образцов по отношению к гликолям и никотину. Исследована кинетика высвобождения никотина и гликолей из образцов

при пониженных (37–38°C) и повышенных (160, 180, 200°C) температурах.

Разработанные композиты могут служить «контейнерами» для хранения и выделения никотина и гликоля (до 50%). Их потенциально можно использовать в терапевтических целях для отказа от курения в виде кожных (трансдермальных) никотинсодержащих пластырей и для использования в аэрозоль генерирующих системах при высоких температурах, например, в электронных курительных устройствах, содержащих никотин и гликоль (глицерин, 1,2-пропиленгликоль). Никотин был использован в качестве модельного физиологически активного соединения, однако полученные в работе силиконовые композиты с гликолями могут иметь более широкое применение в качестве носителей и средств доставки лекарственных средств с контролируемым и пролонгированным высвобождением лекарства. Гликоли являются гидрофилизующими компонентами для гидрофобной силиконовой матрицы, повышающими как растворимость физиологически активных соединений в композите, так и их проницаемость через кожный барьер.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке ООО «Филип Моррис Армения».

Конфликт интересов

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

Дополнительные материалы

Дополнительные материалы для этой статьи доступны для авторизованных пользователей.

Информация о вкладе авторов

С. Г. Григорян — исследование кинетики высвобождения никотина УФ-спектральным анализом из образцов при комнатной и повышенных температурах (160–200°C); Э. А. Акобян — синтез сшивающих агентов линейных силиконов на основе производных силана, синтез гибридных силикон-ксерогелевых композитов; Р. М. Акобян — ТГ-МС анализ образцов композитов; М. Л. Атабекян — синтез силиконовых композитов; В. О. Топузян — исследование особенностей формирования структуры синтезированных композитов в зависимости от состава композитной смеси; З. М. Фармазян — синтез нового производного

силана: бис(2,3-дигидроксипропокс)бис(2-гидроксипропокс)силана, исследование влияния природы и количества катализатора вулканизации силикона и сшивающего агента на условия (время отверждения, стабильность) формирования композитных пленок.

Информация об авторах

Григорян Степан Григорьевич

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7193-9803>

Акобян Эдуард Акопович

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2409-1894>

Акобян Роберт Мамиконович

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4318-3172>

Атабекян Мари Лёваевна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5265-5469>

Топузян Виген Оникович

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1721-1993>

Фармазян Зоя Меликовна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9841-5586>

Список литературы

- [1] *Mark J. E., Sullivan J. L.* Model networks of endlinked polydimethylsiloxane chains. I. Comparisons between experimental and theoretical values of the elastic modulus and the equilibrium degree of swelling // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 66. N 3. P. 1006–1011. <https://doi.org/10.1063/1.434056>
- [2] *Dimitrios N. Soulas, Merope Sanopoulou, Kyriaki G. Papadokostaki.* Hydrophilic modification of silicone elastomer films: Thermal, mechanical and theophylline permeability properties // *Mater. Sci. Eng.* 2013. V. C33. P. 2122–2130. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.01.031>
- [3] *Malcolm R., McCullagh S., Woolfson A., Gorman S., Jones D., Cuddy J.* Controlled release of a model antibacterial drug from a novel self-lubricating silicone biomaterial // *J. Controlled Release.* 2003. V. 97. P. 313–320. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2004.03.029>
- [4] *Brook M. A., Holloway A. C., Kenneth K. Ng, Hrynyk M., Moore C., Lall R.* Using a drug to structure its release matrix and release profile // *Int. J. Pharm.* 2008. V. 358. P. 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2008.02.029>
- [5] *Snorraddottir B. S., Gudnason P. I., Scheving R., Thorsteinsson F., Masson M.* Release of anti-inflammatory drugs from a silicone elastomer matrix system // *Pharmazie.* 2009. V. 64. P. 19–25. <https://doi.org/10.1691/ph.2008.8206>
- [6] *Mark J. E., Jiang C. Y., Tang M. Y.* Simultaneous curing and filling of elastomers // *Macromolecules.* 1984. V. 17. N 12. P. 2613–2616. <https://doi.org/10.1021/ma00142a026>

- [7] Yuan Q. W., Mark J. E. Reinforcement of poly(dimethylsiloxane) networks by blended and in-situ generated silica fillers having various sizes, size distributions, and modified surfaces // *Macromol. Chem. Phys.* 1999. V. 200. P. 206–220. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(19990101\)200:1%3C206::AID-MACP206%3E3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(19990101)200:1%3C206::AID-MACP206%3E3.0.CO;2-S)
- [8] Farmazyan Z. M., Atabekyan M. L., Hakopyan E. H., Hakobyan R. M., Grigoryan, S. G., Topuzyan V. O. Development of methods for the production of silicone membranes // *Chem. J. Armenia*. 2023. V. 76. N 1–2. P. 109–119. <https://doi:10.54503/0515-9628-2023.76.1-2-109>
- [9] Григорян С. Г., Акопян Э. А., Акобян Р. М., Фармазян З. М., Атабекян М. Л., Топузян В. О. Синтез ксерогелей диоксида кремния и их сорбционно-десорбционные свойства по отношению к никотину и гликолям // *Журн. общей химии*. 2023. Т. 93. № 8. С. 1281–1291. <https://doi:10.31857/S0044460X23080139>
[Grigoryan S. G., Hakopyan E. H., Hakobyan R. M., Farmazyan Z. M., Atabekyan M. L., Topuzyan V. O. Synthesis of silicon dioxide xerogels and their sorption–desorption properties with respect to nicotine and glycols // *Russ. J. Gen. Chem.* 2023. V. 93. N 8. P. 2048–2057. <https://doi:10.1134/S1070363223080133>].
- [10] EP 4322906 (publ. 2024). A substrate for delivering of biologically active substance.
- [11] Пат. РФ 2382046 (опубл. 2010). Водорастворимые кремнийорганические производные полиолов и гидрогели на их основе.
- [12] Mazurek A., Brook M. A., Skov A. L. Glycerol–silicone elastomers as active matrices with controllable release profiles // *Langmuir*. 2018. V. 34. P. 11559–11566. <https://doi:10.1021/acs.langmuir.8b02039>
- [13] Tuomi T., Johnsson T., Reijula K. Analysis of nicotine, 3-hydroxycotinine, cotinine, and caffeine in urine of passive smokers by HPLC-tandem mass spectrometry // *Clin. Chem.* 1999. V. 45. N 12. P. 2164–2172. <https://doi:10.1093/clinchem/45.12.2164>
- [14] Zavilopulo A. N., Shpenik O. B., Markush P. P., Kontrosh E. E. Ionization of glycerin molecule by electron impact // *Tech. Phys.* 2015. V. 60. N 7. P. 957–963. <https://doi:10.1134/s1063784215070282>

ПАРЦИАЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ И ВЫМОРАЖИВАНИЕ ИЗОТОПОВ КРИПТОНА

© А. Р. Чолач^{1,*}, Д. В. Яковин^{2,**}

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

² Институт автоматики и электрометрии СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, д. 1
E-mail: * cholach@catalysis.ru, ** yakovin@iae.nsk.su

Поступила в Редакцию 28 октября 2024 г.

После доработки 18 февраля 2025 г.

Принята к публикации 18 февраля 2025 г.

Исследовано фракционирование изотопов природного Kr на границах фаз в неравновесных условиях. Формирование жидкой фазы при охлаждении газообразного Kr происходит при равновесной температуре парциального давления доминантного изотопа ^{84}Kr и приводит к обеднению им газовой фазы (коэффициент разделения $\alpha_{84} \sim 0.92$), что обусловлено разницей ~ 60 Дж·моль $^{-1}$ между теплотой конденсации и теплотой растворения других изотопов в конденсате ^{84}Kr . Переход $\sim 30\%$ атомов в твердую фазу сопровождается преимущественным вымораживанием тяжелых изотопов ($\alpha_{86} \sim 1.07$, $\alpha_{84} \sim 1.11$, $\alpha_{83} \sim 0.86$, $\alpha_{82} \sim 0.86$, $\alpha_{80} \sim 0.80$).

Ключевые слова: криптон; фазовые переходы; фракционирование изотопов

DOI: 10.31857/S0044461825010078; EDN: LJHDC

Соединения, обогащенные изотопами, необходимы для внедрения передовых технологий в химии, материаловедении, биологии, медицине и во многих других областях, а также для проведения фундаментальных исследований [1–9]. Соединения урана, обогащенные изотопом ^{235}U , составляют основу ядерной энергетики.

Обогащение изотопами связано с проблемой разделения компонентов с близкими физико-химическими свойствами. Метод фракционной дистилляции для разделения компонентов с близкими температурами кипения неприменим, поэтому обогащение осуществляют с использованием специальных методов, основанных на различии свойств целевого продукта и примесей по массе, растворимости, адсорбционной и диффузионной способности и т. д.

Основные методы разделения изотопов в составе разных соединений — дистилляция; газовое центрифугирование; термодиффузия в газе или жидкости; электромагнитное, лазерное, фотохимическое или аэродинамическое разделение; химическое обогащение и электролиз. Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки, но все они характеризуются высокой энергоемкостью, длительностью и потребностью в дорогостоящем оборудовании [10–12]. В связи с этим создание новых, эффективных и экономичных методов разделения изотопов — актуальная задача фундаментальных исследований в области химии и химической технологии.

Теплота и температура фазового перехода тяжелого нуклида, по кинетическим причинам, выше, чем у легкого. Так, в отличие от H_2O температура плавления

ния D_2O составляет $T_{пл} = 3.82^\circ C$, а температура кипения $T_{кип} = 101.42^\circ C$ [13, 14]. Эта особенность лежит в основе методов очистки воды от солей и фракций, обогащенных тяжелыми нуклидами: «тяжелая» вода превращается в лед при медленном охлаждении жидкой воды с природным содержанием изотопов, в то время как «легкая» вода остается в жидкой фазе [15–17]. Ранее авторами данной работы предложен способ глубокой очистки NF_3 от CF_4 с температурами кипения 144.4 и 145.2 К на границе раздела фаз в условиях, допускающих конденсацию только NF_3 и обеспечивающих наибольшее обогащение газовой фазы CF_4 [18, 19]. Разница указанных методов разделения компонентов на границе фаз состоит в том, что при вымораживании воды лед — конечное состояние — обогащается примесью тяжелых изотопов [15–17], тогда как при конденсации газ — начальное состояние — обогащается примесью CF_4 .

Цель работы — установление эффективности методов парциальной конденсации и вымораживания [15–19] для разделения изотопов на границах фаз газ–жидкость и жидкость–твердое тело на примере природного криптона, который характеризуется широким спектром и соизмеримым содержанием изотопов. Исследования проведены в криогенных условиях с учетом температуры кипения $T_{кип} = 119.735$ К и температуры плавления $T_{пл} = 115.78$ К природного криптона [13].

Экспериментальная часть

В работе исследован образец 17.9 моль Кг с природным содержанием изотопов (чистота 99.9966%, Завод редких газов) в баллоне из нержавеющей стали с давлением $P_0 = 13.0$ МПа при 300 К. В качестве криостата использован баллон из нержавеющей стали объемом 0.5 л; стенки баллона были отшлифованы, обернуты в три слоя медной фольгой толщиной 0.5 мм с излишком в 10 см ниже дна баллона и покрыты теплоизолирующим материалом. Температуру криостата, размещенного в термостате из нержавеющей стали, в интервале 78–300 К задавали путем охлаждения соответствующей части медного излишка жидким азотом. Измерение температуры проводили термпарой Т-типа с точностью 1 К, механически прикрепленной к баллону вблизи медного излишка. Измерение давления в криостате и системе напуска пробы проводили при помощи датчиков ELPG300 (Zuosheng Automation Technology) и ProControl HE-200/10бар (ООО «ОВЕН») соответственно с точностью 0.5%.

Вентиль баллона и датчик давления ELPG300 находились при комнатной температуре, поэтому эф-

фективное давление (P) и температура (T) отличались от измеряемых значений ($P_{эксп}$ и $T_{эксп}$) как $P_{эксп} > P$ и $T_{эксп} < T$ соответственно. Калибровку P и T проводили двумя способами, путем отдельной фиксации $P_{эксп}$ и $T_{эксп}$. При условии $T_{эксп} = T$ значение P в интервале от температуры конденсации ($T_{конд}$) до $T_{пл}$ определяли подстановкой $T_{эксп}$ в литературные данные по давлению насыщенных паров $P(T)$ природного Кг [20]; при условии $P_{эксп} = P$ значение T определяли подстановкой $P_{эксп}$ в литературные данные $P(T)$. Температуру измеряли вблизи конденсата, поэтому условие $T_{эксп} = T$ является более достоверным. С учетом слабой зависимости $T_{пл}$ от давления нижнюю границу температуры области равновесия газ–жидкость оценивали по $T_{пл}$ природного криптона [13]; верхнюю границу $T < T_{конд}$ определяли по температуре перехода зависимости $P(T)$ для идеального газа [уравнение (1)] в зависимость Клаузиуса–Клапейрона [уравнение (2)]:

$$PV = nRT, \quad (1)$$

$$\bar{P} = P_0 \exp \left\{ \frac{Q}{RT} \right\}, \quad (2)$$

где P и \bar{P} — фактическое и равновесное давление, T — температура, V и n — объем и число молей газа, Q — теплота конденсации, R — газовая постоянная, P_0 — начальное давление при $T = T_0$.

Время релаксации (установления равновесия) системы ($t_{рел}$) оценено по времени диффузии атомов $^{84}Kг$ на расстояние характерного размера криостата $L = 10$ см [21]:

$$t_{рел} = \frac{L^2}{2D}, \quad (3)$$

где $D = \frac{1}{3}v\lambda$ — коэффициент самодиффузии атомов массой m при средней скорости $v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi m}}$ и длине свободного пробега $\lambda = \frac{RT}{\sigma P N_A \sqrt{2}}$, N_A — число

Авогадро, R — газовая постоянная; при оценке сечения соударений $\sigma = 4\pi r^2$, радиус атома $r = 1.52$ Å (в интервале между ковалентным радиусом 1.16 Å и радиусом Ван-дер-Ваальса 2.02 Å [13]) определен из экспериментального значения $D = 7.59 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при 273.2 К и 1 атм [22].

Криостат с газом выдерживали при каждой температуре ~10 мин. Состав изотопов в пробах газа определяли при помощи монопольного масс-спектрометра MX 7304. Точность определения изотопного состава ~6% оценена по отклонению соответствующего ион-

ного тока в 15–20 измерениях, которое не превышало 3%. Вклад изотопа $^{78}\text{Kг}$ в изотопный состав проб ввиду малого содержания не учитывался. Коэффициенты разделения при изменении содержания i -го изотопа в пробах в результате парциальной конденсации или вымораживания природной смеси изотопов определяли по уравнению [23]

$$\alpha_i = \frac{x_i/(1-x_i)}{x_{i,0}/(1-x_{i,0})}, \quad (4)$$

где $x_{i,0} = \frac{n_{i,0}}{\sum n_{i,0}}$ и $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ — начальное и конечное содержание i -го изотопа с числом молей $n_{i,0}$ и n_i .

Начальный изотопный состав Кг, исследованного в данной работе, близок к литературным данным о содержании его изотопов в природе [24, 25] (табл. 1).

При изменении температуры криостата от 120 до 220 К разность между $P_{\text{эксп}}$ и P возрастает на 10–35% (рис. 1, а), а разность между T и $T_{\text{эксп}}$ — на 4.5–6.5 К (рис. 1, б). В дальнейших результатах использована калибровка по давлению (рис. 1, а).

Обсуждение результатов

С понижением температуры давление в системе уменьшается по уравнению (1), и превышение эффективного давления над равновесным $P(T_{\text{конд}}) > \bar{P}(T)$ определяет температуру конденсации газа в ходе его охлаждения в системе газ–жидкость. Значения $T_{\text{конд}}$, рассчитанные для полного и парциальных давлений изотопов (P_i) в качестве эффективных, приведены в табл. 2, зависимость $P(T)$ для природного Кг в области расчетных $T_{\text{конд}}$ показана на рис. 2, а. Различие зависимостей $P(T)$ при охлаждении и нагревании

криостата является следствием неравновесных условий, так как время выдержки системы при каждой температуре ~ 10 мин значительно меньше времени релаксации (установления равновесия) системы $t_{\text{рел}} = 3\text{--}15$ ч (рис. 2, б).

Количественная оценка особенностей системы на рис. 2 проведена на основе материального баланса $n_0 = n_{\text{г}} + n_{\text{ж}}$ и $V_0 = V_{\text{г}} + V_{\text{ж}}$ по уравнениям

$$\begin{aligned} \frac{V_{\text{ж}}}{V_0} &= \frac{P - d(T)RT}{P - P_0T/T_0}, \\ \frac{n_{\text{ж}}}{n_{\text{г}}} &= \frac{d(T)RT}{P} \left(\frac{V_{\text{ж}}}{V_0} - 1 \right), \\ \delta_{\text{ж}} &= \frac{n_{\text{ж}}}{n_0}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $d(T)$ — зависимость плотности жидкого Кг от температуры [20]; $n_{\text{ж}}$, $n_{\text{г}}$ и n_0 — число молей жидкой, газовой фазы и общее число молей газа; $\delta_{\text{ж}}$ — доля жидкой фазы; $V_{\text{ж}}$, $V_{\text{г}}$ и V_0 — объем конденсата, газовой фазы и полный объем; T и T_0 — текущая и начальная (комнатная) температура; P и P_0 — текущее и начальное (при T_0) давление.

Температура окончания линейности $P(T)$ как при охлаждении (~ 217 К), так и при нагревании (~ 221 К) природного Кг (табл. 2; рис. 2, а) свидетельствует о парциальной конденсации или кипении $^{84}\text{Kг}$, который преобладает в природной смеси изотопов (табл. 1).

При относительно низкой степени конденсации $n_{\text{ж}}/n_{\text{г}} = 0.58$ наблюдается обеднение газовой фазы изотопом $^{84}\text{Kг}$ ($\alpha_{84} = 0.92$, табл. 3), а изменение атомных фракций $(x_{84,0} - x_{84})/x_{84,0} \sim 0.04$ значительно выше кинетического изотопного эффекта $< 10^{-3}$ с учетом

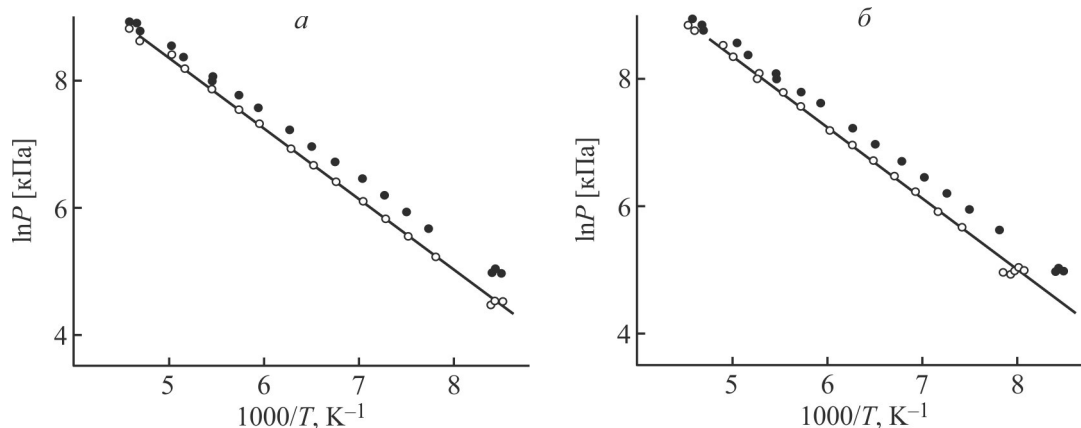


Рис. 1. Калибровка $P_{\text{эксп}}$ и $T_{\text{эксп}}$ природного Кг в области температур равновесия газ–жидкость [уравнение (2), $P_0 = 12.6$ МПа].

а — $P(T_{\text{эксп}})$, б — $T(P_{\text{эксп}})$; заполненные символы — экспериментальные данные, линии — литературные данные [20], незаполненные символы — после калибровки.

Таблица 1

Изотопный состав исходного Кг, ат%

Изотоп	Даная работа	[24]	[25]
^{80}Kr	2.25	2.29	2.46
^{82}Kr	11.49	11.62	11.36
^{83}Kr	11.25	11.53	11.36
^{84}Kr	58.33	57.20	57.46
^{86}Kr	16.68	17.36	17.37

Таблица 2

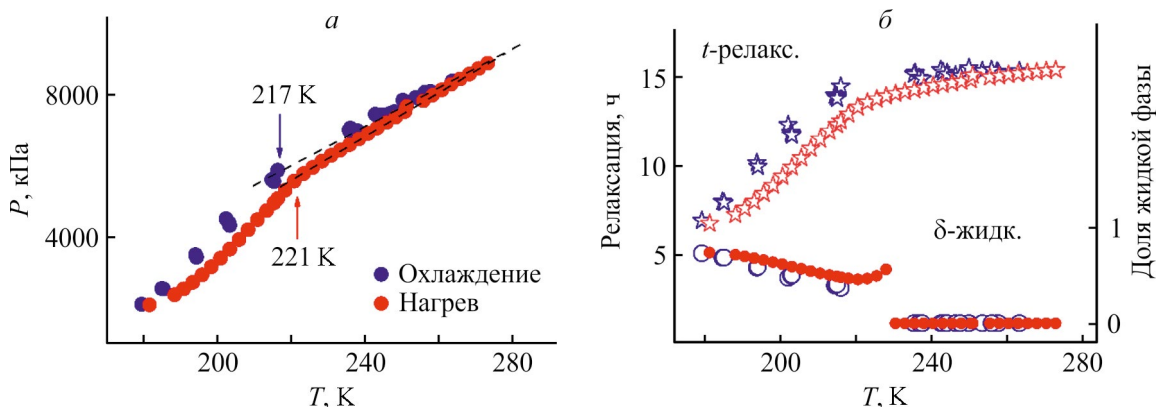
 Расчетные значения $T_{\text{конд}}$, соответствующие полному (11 075 кПа) и парциальным (P_i) давлениям изотопов криптона, и экспериментальные $T_{\text{конд}}$ (рис. 2, а)

Изотопы	x_i , ат%	P_i , кПа	$T_{\text{конд}}$, К
Все	100	11 075	230
^{80}Kr	2.25	249	120
^{82}Kr	11.49	1273	150
^{83}Kr	11.25	1247	149
^{84}Kr	58.33	6460	202
^{86}Kr	16.68	1847	159
Рис. 2, а	—	—	217–221

отличия системы от идеального газа при высоких давлениях [25]. Высокое фракционирование изотопов может быть обусловлено превышением теплоты конденсации над теплотой растворения $\Delta Q_{\text{конд}}$. Подстановка $x_i/x_{i,0}$ в уравнение (2) позволяет оценить интервал значений $\Delta Q_{\text{конд}} = 6\text{--}55 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в области температур конденсации, что составляет 0.06–0.63% от теплоты конденсации природного Кг ($\sim 8.73 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) [25].

Изотопный состав газовой фазы и конденсата приближается к природному при понижении температуры и повышении $n_{\text{ж}}/n_{\text{г}}$. Фракционирование ^{84}Kr между газовой и жидкой фазами, вероятно, может быть усилено при поддержке неравновесных условий путем удаления конденсата подходящими абсорберами или капиллярами.

Равновесие газ–жидкость определяется равенством скорости потока газа к поверхности и скорости испарения, но неограниченная растворимость одного изотопа в конденсате другого приводит к вынужденной конденсации любого изотопа — без соблюдения условия. Поток изотопов к поверхности жидкой фазы пропорционален природному содержанию x_i и формирует конденсат с тем же содержанием, поэтому скорость испарения изотопов с поверхности конденсата также пропорциональна x_i . В связи с этим конденсация природного Кг в условиях квазиравновесия происходит в соответствии с законом Рауля и не приводит к изменению изотопного состава, представляющего практический интерес, и фракционирование изотопов в табл. 3 обусловлено лишь незначительной разницей их термодинамических свойств [25–27]. Тем не менее селективная по давлению конденсация в неравновесных условиях может быть использована для разделения компонентов с близкими температурами кипения, когда методы перегонки и селективной конденсации по температуре неэффективны. Селективная конденсация Кг показывает, что кажущиеся температуры кипения и конденсации элементов и их соединений с сопоставимым содержанием изотопов (Mg, Cl, Cu, Ga, Rb и т. д.) являются не средними значениями, определяемыми парциальным составом и температурами, но относятся к доминантному изотопу.


 Рис. 2. Особенности P – T -диаграмм природного криптона при начальном давлении 11 075 кПа.

а — зависимости $P(T)$, штриховые прямые — область высоких температур по уравнению (1), стрелки — окончания линейности; б — зависимости $t_{\text{рел}}(T)$ и $\delta_{\text{ж}}(T)$, незаполненные символы — при охлаждении, заполненные символы — при нагревании Кг в области конденсации [уравнение (5)].

В отличие от системы газ–жидкость процесс и скорость замерзания изотопа в системе жидкость–твердое тело без учета влияния центров кристаллизации зависят в основном от температуры фазового перехода, при которой твердая фаза термодинамически более выгодна, чем жидкая, и слабо зависит от содержания данного изотопа.

Выдержка Кг вблизи $T_{пл}$ ($P_0 = 12.1$ МПа, $T = 113 \pm 3$ К) сопровождается обеднением газовой фазы тяжелыми изотопами, что указывает на их преимущественное вымораживание (табл. 3). В области конденсации соотношение атомов в жидкой и газовой фазах $n_{ж}/n_{г}$ возрастает с понижением температуры, но фактическая объемная доля конденсата $V_{ж}/V_0$ выше равновесной $\overline{V_{ж}}/\overline{V_0}$ [уравнение (5)], а фактическое давление — ниже равновесного ($\Delta P = \overline{P} - P$)

вследствие неравновесных условий эксперимента. Принимая во внимание близкий изотопный состав газовой и жидкой фаз и учитывая, что наблюдаемое обогащение или обеднение образца газа компенсируется обеднением или обогащением твердой фазы, атомную долю i -того изотопа в твердой фазе на рис. 3, а и коэффициенты разделения между газ + жидкость и твердой фазами оценили на рис. 3, б из материального баланса по уравнениям

$$x_{i,0} = x_{i,ТВ} \delta_{ТВ} + x_{i,Г} (1 - \delta_{ТВ}),$$

$$\alpha_{i,ТВ} = \frac{1/x_{i,0} - 1}{\delta_{ТВ}/[x_{i,0} - x_{i,Г}(1 - \delta_{ТВ})] - 1}, \quad (6)$$

где $x_{i,0}$, $x_{i,ТВ}$ и $x_{i,Г}$ — атомное содержание i -того изотопа в природном Кг, в твердой и газовой фазе вблизи

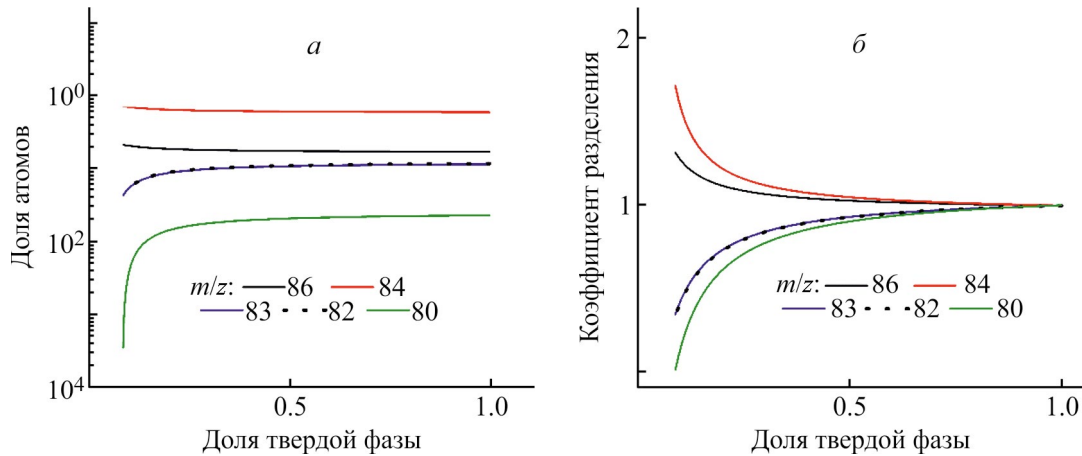


Рис. 3. Вымораживание тяжелых изотопов Кг.

а — зависимости изотопного состава от мольной доли атомов в твердой фазе [уравнение (6)], б — зависимости коэффициентов разделения от мольной доли атомов в твердой фазе [уравнение (6)].

Таблица 3

Значения P_0 (МПа), $n_{ж}/n_{г}$, $\Delta P = \overline{P} - P$, $V_{ж}/V_0$, $\overline{V_{ж}}/\overline{V_0}$, α_i и $x_i/x_{i,0}$ при разных температурах [уравнения (4) и (5)]

Показатель	Значение			
T , К	212	204	119	113
P_0 , МПа	10.5	10.7	12.1	12.1
$n_{ж}/n_{г}$	0.58	1.24	62.74	118.96
$\Delta P/\overline{P}$	0.085	0.079	0.078	0.233
$V_{ж}/V_0$	0.2051	0.1296	0.1629	0.1610
$\overline{V_{ж}}/\overline{V_0}$	0.1655	0.1128	0.1626	0.1606
$\alpha_{80}; x_{80}/x_{80,0}$	1.04; 1.046	1.01; 1.011	0.99; 0.991	1.10; 1.095
$\alpha_{82}; x_{82}/x_{82,0}$	1.06; 1.055	1.03; 1.026	0.99; 0.987	1.07; 1.061
$\alpha_{83}; x_{83}/x_{83,0}$	1.05; 1.045	1.00; 1.001	0.99; 0.988	1.07; 1.060
$\alpha_{84}; x_{84}/x_{84,0}$	0.92; 0.964	0.97; 0.988	1.01; 1.005	0.95; 0.980
$\alpha_{86}; x_{86}/x_{86,0}$	1.06; 1.053	1.03; 1.022	1.00; 1.000	0.97; 0.976

$$T_{\text{пл}}; \delta_{\text{тв}} = \frac{n_{\text{тв}}}{n_0} \text{ — мольная доля твердой фазы, } n_{\text{тв}} \text{ и } n_0 \text{ —}$$

число молей в твердой фазе и полное число молей.

Идентичность методики измерений сохраняет степень отклонения фактического давления от равновесного ($\Delta P/\bar{P}$) в области конденсации ($T = 119\text{--}212\text{ К}$, табл. 3). Разница в плотности твердого Кг $2.80\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ [20] и жидкого Кг $2.42\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ [28] при 113 К недостаточно велика, чтобы объяснить значительное увеличение $\Delta P/\bar{P}$ при формировании твердой фазы. Предположение о том, что избыток $\Delta P/\bar{P}$ соответствует мольной доле жидкой фазы, перешедшей в твердую, и вклад твердой фазы в фактическое давление составляет $\sim \exp\{-Q_{\text{пл}}/RT\} = 0.176$, где $Q_{\text{пл}} = 1.64\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ — теплота плавления Кг [29], позволяет оценить $\delta_{\text{тв}} \sim 0.32$ и по уравнению (6) — коэффициенты разделения $\alpha_{86,\text{тв}} \sim 1.06$, $\alpha_{84,\text{тв}} \sim 1.11$, $1/\alpha_{83,\text{тв}} \sim 1.17$, $1/\alpha_{82,\text{тв}} \sim 1.17$ и $1/\alpha_{80,\text{тв}} \sim 1.26$, которые сопоставимы с $\alpha \sim 1.26$ при обогащении льда дейтерием [30], так же как разница относительных скоростей изотопов Кг (1.2–3.6%) и H_2O и HDO (2.7%), определяющих формирование твердой фазы.

Согласно материальному балансу, твердая фаза не должна содержать $^{80}\text{Кг}$, $^{82}\text{Кг}$ и $^{83}\text{Кг}$ при $\delta_{\text{тв}} < 0.09$, < 0.06 и < 0.06 с пограничными значениями $\alpha \sim 0.02$, ~ 0.04 и ~ 0.05 соответственно для компенсации обогащения газовой и жидкой фаз по уравнению (6). Зависимости $x_i(\delta_{\text{тв}})$ и $\alpha_i(\delta_{\text{тв}})$ на рис. 3 ограничены слева полным отсутствием $^{80}\text{Кг}$, $^{82}\text{Кг}$ и $^{83}\text{Кг}$ в твердой фазе. Преимущественное вымораживание тяжелых изотопов Кг (рис. 3) и H_2O [15–17] может быть использовано для обогащения природных материалов редкими, практически важными изотопами.

Выводы

Изучено фракционирование изотопов природного криптона при фазовых переходах в неравновесных условиях. Выдержка криптона вблизи температуры замерзания приводит к образованию твердой фазы, обогащенной тяжелыми изотопами. Коэффициенты разделения $^{86}\text{Кг}$, $^{84}\text{Кг}$, $^{83}\text{Кг}$, $^{82}\text{Кг}$ и $^{80}\text{Кг}$ составляют ~ 1.06 , ~ 1.11 , ~ 0.86 , ~ 0.86 и ~ 0.80 соответственно при переходе $\sim 32\%$ атомов в твердую фазу. Образование конденсата начинается при равновесной температуре, которая соответствует парциальному давлению доминантного изотопа $^{84}\text{Кг}$, и сопровождается обеднением газовой фазы $^{84}\text{Кг}$ с коэффициентом разделения 0.92 , что обусловлено неравновесными условиями и превышением теплоты конденсации над теплотой растворения на $6\text{--}55\text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Селективная по дав-

лению конденсация может быть использована для разделения компонентов с близкими температурами кипения, когда методы дистилляции и селективной конденсации по температуре неэффективны.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда №23-23-00033 «Разделение изотопов на границе раздела фаз».

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

А. Р. Чолач — постановка задач, проведение экспериментов, обработка результатов; Д. В. Яковин — подготовка материалов и оборудования, проведение экспериментов.

Информация об авторах

Чолач Александр Романович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5977-5108>
Яковин Дмитрий Васильевич
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8508-7667>

Список литературы

- [1] Alban C., Journet T. P. Methods in molecular biology, plastics: Methods and protocols / Ed. E. Marechal. New York: Humana Press, 2018. P. 145–164.
https://doi.org/10.1007/978-1-4939-8654-5_10
- [2] Bogojevic O., Leung A. Enzyme-assisted synthesis of high-purity, chain-deuterated 1-palmitoyl-2-oleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine // ACS Omega. 2020. V. 35. N 5. P. 22395–22401.
<https://dx.doi.org/10.1021/acsomega.0c02823>
- [3] Dong W., Moon S. J., Kelleher J. K., Stephanopoulos G. Dissecting mammalian cell metabolism through ^{13}C - and ^2H -isotope tracing: Interpretations at the molecular and systems levels // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. V. 59. N 6. P. 2593–2610.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.9b05154>
- [4] Davies P. S. W. Stable isotopes: Their use and safety in human nutrition studies // Eur. J. Clin. Nutr. 2020. V. 74. P. 362–365. <https://doi.org/10.1038/s41430-020-0580-0>
- [5] Yancheshmeh M. S., Radfarnia H. R., Iliuta M. C. High temperature CO_2 sorbents and their application for hydrogen production by sorption enhanced steam

- reforming process // Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.) 2016. V. 283. N 1. P. 420–444.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.060>
- [6] Pat. US 20160051923A1 (publ. 2016). Purification of nitrogen trifluoride by pressure swing absorption. URL: <https://patents.google.com/patent/US20160051923A1>
- [7] Yang J., Zhang X., Mijiti Y., Sun Y., Jia M., Liu Z., Huang Y., Aisa H. A. Improving performance of molecularly imprinted polymers prepared with template of low purity utilizing the strategy of macromolecular crowding // J. Chromatogr. A. 2020. V. 1624. ID 461155.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461155>
- [8] Liu Y., Pan L-m., Liu H-b. The dynamic effect of Micro-MHD convection on bubble grown at a horizontal microelectrode // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. N 27. P. 13923–13935.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.155>
- [9] Murray R. L., Holbert K. E. Nuclear Energy. An introduction to the concepts, systems, and applications of nuclear processes. Elsevier, Butterworth–Heinemann, 2020. P. 273–289.
- [10] Baranov I. Y., Koptev A. V. Pulsed CO laser for isotope separation of Uranium // AIP Conf. Proc. 2012. V. 1464. P. 689–706.
<https://doi.org/10.1063/1.4739921>
- [11] Bigeleisen J. Advances in chemistry. Am. Chem. Soc. Washington, 1969. P. 1–24.
- [12] Van Hook W. A. // Handbook of Nuclear Chemistry. London: Springer, 2011. P. 2369–2402.
- [13] Haynes W. M. // Handbook of chemistry and physics. Boca Raton: CRC Press, 2016–2017. P. 4–94, 4–117, 9–58.
- [14] Preston-Thomas H. International temperature scale of 1990 // Metrologia. 1990. V. 27. N 1. P. 3–10.
<https://www.omega.com/en-us/resources/temperature-measurement-temperature-scale>
- [15] Пат. RU 2407706C2 (опубл. 2010). Устройство для получения легкой воды. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2407706C2/ru?oq=RU2407706C2>
- [16] Пат. RU 2496720C2 (опубл. 2013). Способ и система очистки воды. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2496720C2/ru?oq=RU2496720C2>
- [17] Noor K., Marttila H., Welker J. M., Mustonen K.-R., Kløve B., Ala-aho P. Snow sampling strategy can bias estimation of meltwater fractions in isotope hydrograph separation // J. Hydrol. 2023. V. 627. ID 130429.
<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2023.130429>
- [18] Пат. RU 2744357C1 (опубл. 2021). Способ очистки трифторида азота от примеси тетрафторида углерода. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2744357C1/ru?oq=RU2744357C1>
- [19] Chlach A., Yakovin D. Removal of CF₄ from NF₃ at the phase interface // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2022. V. 131. ID 104178.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.104178>
- [20] Theeuwes F., Bearman R. J. The p , V , T behavior of dense fluids⁽²⁾ III. The vapor pressure and orthobaric density of krypton // J. Chem. Thermodyn. 1970. V. 2. N 2. P. 179–185.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(70\)90081-9](https://doi.org/10.1016/0021-9614(70)90081-9)
- [21] Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей / Пер. с англ. Е. В. Ступоченко. М: ИЛ, 1961 С. 409–479 [Hirschfelder J., Curtiss C. F., Bird R. B. Molecular theory of gases and liquids. New York: John Wiley and Sons, 1954].
- [22] Weissman S., DuBro G. A. Self-diffusion coefficients for krypton // Phys. Fluids. 1970. V. 13. N 11. P. 2689–2692. <https://doi.org/10.1063/1.1692851>
- [23] Choppin G. R., Liljenzin J. O., Rydberg J. Radiochemistry and nuclear chemistry. Butterworth–Heinemann: Elsevier, 2002. P/ 11–40.
- [24] Audi G., Bersillon O., Blachot J., Wapstra A. H. The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties // Nucl. Phys. A. 2003. V. 729. N 1. P. 3–128.
<https://doi.org/10.1016/j.nuclphysa.2003.11.001>
- [25] Lee M. W., Eshelman D. M., Bigeleisen J. Vapor pressures of isotopic krypton mixtures. Intermolecular forces in solid and liquid krypton // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. N 9. P. 4585–4592.
<https://doi.org/10.1063/1.1677907>
- [26] Рабинович И. Б. Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей, М.: Наука, 1968. С. 1–308.
- [27] Canongia Lopes J. N., Rebelo L. P. N., Bigeleisen J. Isotopic krypton mixtures revisited: Vapor pressure isotope effects // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. N 11. P. 8836–8841. <https://doi.org/10.1063/1.1514230>
- [28] Figgins B. F., Smith B. L. Density and expansivity of solid krypton // Philos. Mag. (1798–1977). Ser. 8. 1960. V. 5. N 50. P. 186–188.
<https://doi.org/10.1080/14786436008243301>
- [29] Clusius K. Atomwärmen und schmelzwärmen von neon, argon, und krypton // Z. Phys. Chem. (Berlin, Ger.) 1936. V. 31. P. 459–474.
<https://doi.org/10.1515/zpch-1936-3134>
- [30] Смирнов Л. Ф. Технология производства тяжелой воды вымораживанием // Холодильна техніка та технологія. 2017. Т. 53. № 1. С. 76–83.
<http://dx.doi.org/10.15673/ret.v53i1.546>

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЯ КУНА–МАРКА–ХАУВИНКА–САКУРАДЫ ДЛЯ РАСТВОРОВ АНИОННЫХ ПОЛИБУТАДИЕНОВ В ТОЛУОЛЕ И ТЕТРАГИДРОФУРАНЕ

© Н. Махиянов, Р. Р. Давлетбаев

Казанский национальный технологический университет
(Нижнекамский химико-технологический институт),
423578, г. Нижнекамск, пр. Строителей, д. 47
E-mail: nail-nk@rambler.ru

Поступила в Редакцию 25 января 2025 г.

После доработки 14 марта 2025 г.

Принята к публикации 14 марта 2025 г.

Для приготовленных в экспресс-режиме (продолжительность растворения не более 2–3 ч) растворов анионных полибутадиенов в толуоле и тетрагидрофуране в широком (от 10^3 до 10^6 г·моль $^{-1}$) диапазоне молекулярных масс определены значения степенного и линейного коэффициентов уравнения Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады, которые могут быть использованы для обработки данных гель-проникающей хроматографии с использованием универсальной калибровки. При анализе полученных значений степенного коэффициента уравнения Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады используется соотношение Ван-Кревелена, связывающее этот коэффициент с параметрами растворимости полимера и растворителя.

Ключевые слова: гель-проникающая хроматография; полибутадиен; коэффициенты уравнения Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады; параметр растворимости

DOI: 10.31857/S0044461825010088; EDN: LJIANU

Среднемассовая M_w и среднечисленная M_n молекулярные массы (ММ), ширина молекулярно-массового распределения (ММР), количественной мерой которой выступает величина M_w/M_n , решающим образом влияют на важнейшие физико-механические свойства бутадиеновых каучуков [1]. В исследовательских и промышленных лабораториях для контроля ММ и ММР полимеров чаще всего используют метод гель-проникающей хроматографии (ГПХ). При этом в подавляющем большинстве случаев для обработки результатов применяется методика универсальной калибровки. Эта методика предполагает предварительную количественную калибровку прибора ГПХ по набору образцов полистирола различной ММ с

очень узкими ММР. Затем следует обработка данных ГПХ (показателей преломления различных фракций и времен их элюирования) исследуемого полимера с целью получения значений ММ. Для этого используется уравнение Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады (1) с подстановкой значений линейного (K) и степенного (a) коэффициентов для разбавленного раствора этого полимера в том растворителе, который используется как элюент:

$$[\eta] = KM^a, \quad (1)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость раствора, M — молекулярная масса полимера.

Широкое применение универсальной калибровки объясняется практическими преимуществами, которые особенно очевидны при использовании одного и того же прибора ГПХ для анализа разных полимеров. Прежде всего следует указать на возможность проводить количественный анализ на приборе с одним — рефрактометрическим (надежным и простым в устройстве) детектором. Оснащение прибора ГПХ дополнительными [вискозиметрическим и (или) светорассеяния] детекторами требует дополнительных (не менее чем на 30%) бюджетных затрат и усложняет техническое обслуживание. Далее отметим, что отпадает необходимость прямой предварительной калибровки прибора ГПХ по образцам исследуемого полимера с узкими ММР. Для подавляющего большинства полимеров производство таких стандартных образцов (с помощью полимеризации или фракционирования) затратно, технически сложно, а иногда даже практически невыполнимо.

Определение коэффициентов Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады для бутадиеновых каучуков практически легче осуществить для продуктов анионной полимеризации с литийсодержащим инициатором. Этот способ полимеризации бутадиена позволяет получать образцы с узким ММР, линей-

ными (неразветвленными) макромолекулами и регулировать ММ, чего нельзя сказать об ионно-координационной полимеризации, с помощью которой получают бутадиеновые каучуки с высоким содержанием *цис*-звеньев. Известно много опубликованных (например [2–31]) результатов определения коэффициентов Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады для анионных полибутадиенов (табл. 1, 2), однако практическое использование этих данных, в том числе и для обработки результатов ГПХ при универсальной калибровке, затруднено. Во-первых, замечен неприемлемо широкий разброс значений коэффициентов. Так, для степенного коэффициента разброс значений составляет 0.659–0.800 и 0.580–0.810 для растворов в толуоле [2–18] и тетрагидрофуране [9, 13, 14, 19–31] соответственно. Во-вторых, в ряде случаев не указан изомерно-конфигурационный состав, влияющий на соотношение между размерами и ММ макромолекулы. Наконец, следует указать на недостаточно широкий диапазон ММ образцов, для которых определялись коэффициенты Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады, за редким исключением [24, 26, 28], ММ таких образцов различаются не более чем на два порядка. Указанные факты можно объяснить тем, что данные работ [2–31] были получены в большинстве

Таблица 1

Коэффициенты Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады для растворов анионных полибутадиенов в толуоле

Конфигурационно-изомерный состав	Молекулярная масса, г·моль ⁻¹	Температура, °С	$K \cdot 10^3$, дл·г ⁻¹	a	Литературный источник
$\nu = 5.8\%$, $c = 42.9\%$, $t = 51.3\%$	$1.2 \cdot 10^5$ – $2.3 \cdot 10^5$	30	0.390	0.713	[2]
$\nu = 10\%$, $c = 40\%$, $t = 50\%$	$2.4 \cdot 10^4$ – $2.5 \cdot 10^5$	25	0.611	0.659	[3]
Не указан	$2 \cdot 10^4$ – $5 \cdot 10^5$	25	0.217	0.750	[4]
$\nu \approx 10\%$	$4.8 \cdot 10^4$ – $4.9 \cdot 10^5$	30	0.400	0.690	[5]
$\nu = 10\%$, $c = 35\%$, $t = 55\%$	$2 \cdot 10^4$ – $1 \cdot 10^6$	25	0.142	0.800	[6]
Не указан	Не указан	25	0.156	0.782	[7]
Не указан	Не указан	25–30	0.190	0.760	[8]
$\nu = 10\%$, $c = 35\%$, $t = 55\%$	$2.3 \cdot 10^4$ – $4.5 \cdot 10^5$	25	0.142	0.800	[9]
Не указан	$1 \cdot 10^5$ – $5 \cdot 10^5$	30	0.167	0.760	[10]
$\nu \approx 10.5\%$	Не указан	68	0.318	0.740	[11]
$\nu \approx 10\%$	$2.6 \cdot 10^4$ – $8 \cdot 10^5$	30	0.289	0.734	[12]
$\nu = 6.6$ – 9.5%	$2 \cdot 10^3$ – $8 \cdot 10^5$	25	0.169	0.744	[13]
Не указан	$0.4 \cdot 10^3$ – $2.9 \cdot 10^5$	30	0.519	0.679	[14]
$\nu = 8$ – 11%	10^4 – $2.5 \cdot 10^5$	35	0.285	0.730	[15]
$\nu = 8\%$	$6.3 \cdot 10^4$ – $9.3 \cdot 10^5$	30	0.264	0.730	[16]
Не указан	$6 \cdot 10^5$ – $1.6 \cdot 10^6$	25	0.324	0.710	[17]
$\nu = 8$ – 9%	10^4 – $2.6 \cdot 10^4$	30	0.309	0.708	[18]

Примечание. ν , c и t — мольное содержание 1,2-, *цис*- и *транс*-звеньев соответственно.

Таблица 2

Коэффициенты Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады для растворов анионных полибутадиенов в тетрагидрофуране

Конфигурационно-изомерный состав	Молекулярная масса, г·моль ⁻¹	Температура, °C	$K \cdot 10^3$, дл·г ⁻¹	a	Литературный источник
$v = 8\%$	$7.3 \cdot 10^4 - 6.5 \cdot 10^5$	25	0.457	0.693	[19]
$v = 10\%$	$2.3 \cdot 10^4 - 4.5 \cdot 10^5$	25	0.156	0.800	[9]
$v \approx 10\%$	$3 \cdot 10^4 - 2.2 \cdot 10^5$	25	0.160	0.776	[20]
Не указан	$1.6 \cdot 10^4 - 2.3 \cdot 10^5$	Не указана	1.840	0.580	[21]
$v = 6.6 - 9.5\%$	$2 \cdot 10^3 - 8 \cdot 10^5$	25	0.227	0.750	[13]
Не указан	$0.4 \cdot 10^3 - 2.9 \cdot 10^5$	30	0.457	0.693	[14]
$c = 36\%, t = 57\%, v = 7\%$	$10^4 - 5.7 \cdot 10^5$	30	0.256	0.740	[22]
Не указан	$2.4 \cdot 10^4 - 4.2 \cdot 10^5$	38	1.012	0.621	[23]
$v = 7 - 18\%$	$10^3 - 1.7 \cdot 10^6$	25	0.353	0.715	[24]
$v = 6\%$	$4 \cdot 10^3 - 9.5 \cdot 10^5$	23	0.502	0.683	[25]
Не указан	$10^3 - 10^6$	30	0.252	0.727	[26]
$v = 4\%$	$4.4 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^6$	20	0.280	0.730–0.750	[27]
Не указан	$6 \cdot 10^3 - 1.1 \cdot 10^6$	25	0.109	0.760	[28]
Не указан	$5.4 \cdot 10^4 - 4.1 \cdot 10^5$	35	0.258	0.727	[29]
Не указан	$7.1 \cdot 10^4 - 9.3 \cdot 10^5$	25	0.288	0.726	[30]
$v = 7.0 - 8.6\%$	$3.8 \cdot 10^3 - 2.6 \cdot 10^5$	Не указана	0.145	0.810	[31]

Примечание. v , c и t — мольное содержание 1,2-, *цис*- и *транс*-звеньев соответственно.

случаев более чем полувека назад, когда методы определения молекулярных параметров, конфигурационно-изомерного состава, синтеза и (или) фракционирования полимеров находились на начальном этапе развития, что отражалось прежде всего в невысокой точности определения коэффициентов Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады. Также следует обратить внимание на то, что продолжительность приготовления растворов в практике измерений методом ГПХ короче по сравнению с приготовлением растворов в работах [2–31].

Цель работы – уточнение значений коэффициентов Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады для растворов анионных полибутадиенов в толуоле и тетрагидрофуране для их использования в обработке данных ГПХ.

Экспериментальная часть

Исследовали полибутадиены, полученные анионной полимеризацией с использованием литийсодержащего инициатора, с узким ($M_w/M_n < 1.1$) ММР и ММ в диапазоне от 10^3 до 10^6 г·моль⁻¹ (табл. 3), предоставленные ООО «Метрологический центр промышленности синтетического каучука».

Конфигурационно-изомерный состав изучаемых образцов (табл. 3) определяли методом спектроско-

пии ЯМР высокого разрешения в соответствии с методическими рекомендациями, изложенными ранее в работах [32, 33]. Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker Avance-600 (напряженность постоянного магнитного поля 14.1 Тл, рабочая частота при резонансе на ядрах ¹H и ¹³C — 600 МГц и 150 МГц соответственно). Рассмотрение полученных данных позволяет сделать следующее наблюдение: с ростом ММ содержание 1,2-звеньев монотонно понижается, а соотношение *цис/транс* — повышается (табл. 3).

Характеристическую вязкость (табл. 3) определяли на дифференциальных вискозиметрах Consensus, входящих в комплектацию приборов ГПХ EcoSEC HLC-8320GPC (TOSOH). Измерения характеристической вязкости растворов каучуков в толуоле и тетрагидрофуране проводили при температуре 55 и 40°C соответственно. Растворы каучуков в толуоле и тетрагидрофуране концентрацией ~ 0.1% готовили в лабораторном шейкере ПЭ-6410 Экрос с подогревом до 80 и 50°C соответственно. Пробоподготовку проводили в течение 2–3 ч. Такой период соответствует, с одной стороны, продолжительности цикла полимеризации в лабораторных условиях, а с другой — тому, чтобы можно было успеть провести анализ отобранных в промышленных условиях образцов в течение рабочей смены.

Таблица 3
Физико-химические характеристики изученных полибутадиенов

M_n , г·моль ⁻¹	Содержание мономерных звеньев, мол%			Характеристическая вязкость, дл·г ⁻¹	
	<i>c</i>	<i>t</i>	<i>v</i>	толуол	тетрагидрофуран
1030	36.1	53.1	10.8	0.26	0.15
2860	37.0	50.9	12.1	0.37	0.17
5400	39.9	51.5	8.6	0.47	0.26
13300	40.5	52.2	7.3	0.85	0.40
30600	40.8	51.8	7.4	1.59	0.81
70100	40.9	52.0	7.1	2.86	1.49
128000	41.7	51.0	7.5	4.52	2.45
287000	46.5	46.8	6.7	7.61	4.56
754000	45.7	47.7	6.6	14.63	8.44
1020000	50.1	43.9	6.0	19.79	11.18

Примечание. *v*, *c* и *t* — молярное содержание 1,2-, *цис*- и *транс*-звеньев соответственно.

Использовали толуол (ч.д.а., ООО «Компонент-Реактив»), тетрагидрофуран (Scharlau, марка hplc grade). Выбор толуола и тетрагидрофурана в качестве растворителей обусловлен их широким применением при исследованиях диеновых каучуков методом ГПХ. Это в свою очередь можно объяснить следующими обстоятельствами. И толуол, и тетрагидрофуран — термодинамически хорошие растворители для анионных полибутадиенов [34], при этом у тетрагидрофурана очень высокие значения градиента показателя преломления при изменении концентрации раствора [35], что улучшает селективность анализа методом ГПХ с использованием рефрактометрического детектора. Толуол характеризуется высокой температурой кипения, что позволяет работать с труднорастворимыми образцами.

Обсуждение результатов

Приведенные в табл. 3 полученные результаты для растворов в толуоле и тетрагидрофуране можно экстраполировать линейной зависимостью с коэффициентами: $a = 0.684$, $K = 1.503 \cdot 10^{-3}$ дл·г⁻¹ и $a = 0.721$, $K = 0.525 \cdot 10^{-3}$ дл·г⁻¹ соответственно. Сравнение этих результатов с известными литературными данными (табл. 1, 2) показывает следующее. Значение степенного коэффициента, полученное для раствора в толуоле и равное 0.684, практически совпадает с данными работ [3, 5, 14]. Полученное для раствора в тетрагидрофуране значение 0.721 близко к результатам, полученным в работах [24, 26, 27, 29, 30]. Однако при этом встает вопрос о критерии правильности, т. е.

о том, при каких значениях коэффициентов Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады обработка данных ГПХ даст ММ и ММР, наиболее близкие к их истинным значениям.

Оценку правильности значений степенного коэффициента ранее [36] было предложено определять с помощью соотношения

$$a = 0.8 - 0.1|\delta_{\text{рль}} - \delta_{\text{плм}}|, \quad (2)$$

где $\delta_{\text{рль}}$ — параметр растворимости растворителя, $\delta_{\text{плм}}$ — параметр растворимости полимера.

Подстановка полученных выше значений степенного коэффициента в уравнение (2) позволяет оценить разницу между параметрами растворимости толуола и тетрагидрофурана значением ~ 0.4 (МДж·м⁻³)^{1/2}. Это лучше соответствует известным [37, 38] значениям параметра растворимости для толуола и тетрагидрофурана, рассчитанным по методике Гильдебранда [18.2 и 18.6 (МДж·м⁻³)^{1/2} соответственно], по сравнению со значениями параметра растворимости, рассчитанными по методике Хансена [18.2 и 19.5 (МДж·м⁻³)^{1/2} соответственно]. Тогда для параметра растворимости анионного полибутадиена получаем по уравнению (2) практически совпадающие значения параметра растворимости для случая растворов в толуоле и тетрагидрофуране: 19.36 и 19.39 (МДж·м⁻³)^{1/2} соответственно.

Сравнение значения параметра растворимости 19.4 (МДж·м⁻³)^{1/2} с литературными данными показывает следующее. В ранних работах сообщается о значениях 16–17 (МДж·м⁻³)^{1/2}, но в подавляющем большинстве случаев структура изученного образца

полибутадиена при этом не уточняется. В остальных случаях указанные данные приводятся для *цис*-полибутадиена или для 1,4-полибутадиена (расчетные). В недавних работах для параметра растворимости анионных полибутадиенов сообщались значения 22.7 [39], 19.1 [40] и 21.3 (МДж·м⁻³)^{1/2} [41]. Это, во-первых, близко к полученному нами с помощью соотношения (2) значению параметра растворимости 19.4 (МДж·м⁻³)^{1/2}. Во-вторых, такие соотношения между значениями параметра растворимости для *цис*-полибутадиенов и анионных полибутадиенов соответствуют представлениям о худшей растворимости последних из-за более высокого содержания 1,2-звеньев, усиливающих межмолекулярное взаимодействие, и соответственно повышающих величину энергии когезии [34, 37].

Полученные значения коэффициента K расходятся с литературными данными. Особенно заметно это для раствора в толуоле, где значение $1.503 \cdot 10^{-3}$ дл·г⁻¹ практически в 3 раза превышает самый высокий известный в литературе результат [3]. В случае раствора в тетрагидрофуране для значения коэффициента a , равного $0.525 \cdot 10^{-3}$ дл·г⁻¹, в литературных данных известны близкие результаты [21, 23, 25], но они были получены в сочетании с другими, более низкими значениями степенного коэффициента.

Завышенные значения коэффициента K в нашем случае объясняются более высокими по сравнению с литературными данными [2–31] результатами измерения характеристической вязкости (табл. 3). Этого и следовало ожидать с учетом различий в условиях приготовления растворов и проведения измерений на обычных (типа Уббелоды) и автоматических вискозиметрах, входящих в комплект приборов ГПХ. В настоящей работе условия приготовления растворов соответствуют практике измерений методом ГПХ в промышленных лабораториях: подогрев и встряхивание при растворении, но в течение не более 2–3 ч. Такое можно назвать «экспресс»-условиями, которые отличаются от процедур приготовления растворов в работах [2–31].

Следует указать на необходимость принимать во внимание влияние процессов как растворения, так и деструкции макромолекул — как это было показано недавно для растворов *цис*-полибутадиена в тетрагидрофуране [42]. Очевидно, что эти вопросы нуждаются в отдельном исследовании.

Выводы

Определены значения коэффициентов Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады для растворов анион-

ных полибутадиенов в толуоле и тетрагидрофуране. Измерения проведены в условиях, максимально приближенных к условиям работы приборов ГПХ.

Значения степенного коэффициента уравнения Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады выше для раствора в тетрагидрофуране по сравнению с раствором в толуоле. Это говорит о том, что тетрагидрофуран — термодинамически более лучший, чем толуол, растворитель для анионных полибутадиенов. Такой вывод подтверждается также и расчетами с использованием последних данных о параметре растворимости анионного полибутадиена, тетрагидрофурана и толуола.

Значения линейного коэффициента уравнения Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады оказались заметно выше по сравнению с литературными данными. Это объясняется «экспресс»-условиями проведения измерений, которые отличаются от процедуры рутинных измерений характеристической вязкости.

Полученные в настоящей работе значения коэффициентов уравнения Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады рекомендуется использовать при обработке результатов измерений методом ГПХ по универсальной калибровке, особенно при контроле ММ и ММР бутадиеновых каучуков в условиях промышленных лабораторий. Использование полученных в «экспресс»-условиях значений коэффициентов позволит улучшить правильность количественного анализа. Такие коэффициенты точнее отражают соотношение между размерами и молекулярной массой макромолекул в растворе каучука, исследуемого в приборе ГПХ, по сравнению с коэффициентами, полученными в условиях рутинных измерений характеристической вязкости.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Махиянов Наиль, к.ф.-м.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2520-2499>

Давлетбаев Руслан Раилевич

ORCID: <http://orcid.org/0009-0006-1901-6995>

Список литературы

- [1] Roy D., Giller C. B., Hogan T. E., Roland C. M. The rheology and gelation of bidisperse 1,4-polybutadiene // Polymer. 2015. V. 81. P. 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.11.004>

- [2] *Endo R.* Studies of the molecular weight distribution of synthetic high polymers. X. On the molecular weight distribution of diene rubber // *J. Rubb. Industr. Japan.* 1962. V. 35. N 9. P. 658–662.
<https://doi.org/10.2324/gomu.35.658>
- [3] *Kraus G.* Quantitative characterization of polybutadiene networks // *J. Appl. Polym. Sci.* 1963. V. 7. N 4. P. 1257–1263.
<https://doi.org/10.1002/app.1963.070070406>
- [4] *Zelinski R. P., Wofford C. F.* Synthesis of trichain and tetrachain radial polybutadienes // *J. Polym. Sci.: Part A.* 1965. V. 3. N 1. P. 93–103.
<https://doi.org/10.1002/pol.1965.100030111>
- [5] *Yamada S., Imai Sh., Kitahara S.* Determination of molecular weight and molecular weight distribution by gel permeation chromatography. I. Molecular weight and molecular weight distribution of low-cis linear polybutadiene // *Kobunshi Kagaku.* 1966. V. 23. N 254. P. 400–407.
<https://doi.org/10.1295/koron1944.23.400>
- [6] *Adams H. E., Farhat K., Johnson B. L.* Gel permeation chromatography of polybutadiene // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1966. V. 5. N 2. P. 126–133.
<https://doi.org/10.1021/i360018a008>
- [7] *Ring W., Cantow H.-J.* Investigations of molecular weight «jump» reactions in polybutadienes // *Rubb. Chem. Technol.* 1967. V. 40. N 3. P. 895–908.
<https://doi.org/10.5254/1.3539103>
- [8] *Bahary W. S., Sapper D. I., Lane J. H.* Structure of polybutadienes // *Rubb. Chem. Technol.* 1967. V. 40. N 5. P. 1529–1543. <https://doi.org/10.5254/1.3539162>
- [9] *Anderson J. N., Barzan M. L., Adams H. E.* Characterization of high vinyl poly(butadiene) // *Rubb. Chem. Technol.* 1972. V. 45. N 5. P. 1270–1282.
<https://doi.org/10.5254/1.3544737>
- [10] *Bahary W. S.* Recent trends in the determination of molecular weights and branching in elastomers // *Adv. Chem.* 1973. V. 125. P. 85–97.
<https://doi.org/10.1021/ba-1973-0125.ch008>
- [11] *Ambler M. R., Mate R. D., Purdon J. R.* Experimental branching results for diene polymers by use of gel-permeation chromatography // *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1974. V. 12. N 8. P. 1771–1780.
<https://doi.org/10.1002/pol.1974.170120817>
- [12] *Smith W. V.* GPC determination of molecular weights for EPM, EPDM, and polybutadienes // *J. Appl. Polym. Sci.* 1974. V. 18. N 12. P. 3685–3697.
<https://doi.org/10.1002/app.1974.070181215>
- [13] *Rochefort W. E., Smith G. G., Rachapudy H., Raju V. R., Graessley W. W.* Properties of amorphous and crystallizable hydrocarbon polymers. II. Rheology of linear and star-branched polybutadiene // *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 1979. V. 17. N 7. P. 1197–1210.
<https://doi.org/10.1002/pol.1979.180170705>
- [14] *Ambler M. R.* Molecular weight characterization of polybutadiene rubber with high molecular weight and broad molecular weight distribution // *J. Appl. Polym. Sci.* 1980. V. 25. N 5. P. 901–920.
<https://doi.org/10.1002/app.1980.070250517>
- [15] *Roovers J.* Linear viscoelastic properties of polybutadiene. A comparison with molecular theories // *Polym. J.* 1986. V. 18. N 2. P. 153–162.
<https://doi.org/10.1295/polymj.18.153>
- [16] *He T., Li B., Ren Sh.* Glass transition temperature and chain flexibility of 1,2-polybutadiene // *J. Appl. Polym. Sci.* 1986. V. 31. N 3. P. 873–884.
<https://doi.org/10.1002/app.1986.070310311>
- [17] *Уразов Н. И., Юдин В. П., Семенова Н. М.* Взаимосвязь молекулярных характеристик «литиевого» полибутадиена, определенных методом ультрацентрифугирования, и характеристической вязкости // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.* 1988. Т. 30. № 2. С. 142–143.
- [18] *Hwang J., Foster M. D., Quirk R. P.* Synthesis of 4-, 8-, 12-arm star-branched polybutadienes with three different chain-end functionalities using a functionalized initiator // *Polymer.* 2004. V. 45. N 3. P. 873–880.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.11.047>
- [19] *Kraus G., Stacy C. J.* Molecular weight and long-chain branching distributions of some polybutadienes and styrene-butadiene rubbers. Determination by GPC and dilute solution viscometry // *J. Polym. Sci.: Part A-2.* 1972. V. 10. N 4. P. 657–672.
<https://doi.org/10.1002/pol.1972.160100408>
- [20] *Park W. S., Graessley W. W.* On-line viscometry combined with gel permeation chromatography. I. Instrumental calibration and testing with linear polymers // *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 1977. V. 15. N 1. P. 71–83.
<https://doi.org/10.1002/pol.1977.180150106>
- [21] *Chaplin R. P., Haken J. K., Paddon J. J.* Use of narrow and broad molecular-weight distribution standards to calibrate the gel permeation chromatograph // *J. Chromatogr. A.* 1979. V. 171. N 1. P. 55–61.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)95285-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)95285-9)
- [22] *Xu Zh., Song M., Hadjichristidist N., Fetters L. J.* Method for gel permeation chromatography calibration and the evaluation of Mark-Houwink-Sakurada constants // *Macromolecules.* 1981. V. 14. N 5. P. 1591–1594. <https://doi.org/10.1021/ma50006a089>
- [23] *Ito K., Saito T., Aoyama T.* Modification of calibration curve for measurement of molecular weight of small polymers by gel permeation chromatography // *Polymer.* 1987. V. 28. N 9. P. 1589–1592.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90364-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90364-8)
- [24] *Colby R. H., Fetters L. J., Graessley W. W.* Melt Viscosity-molecular weight relationship for linear polymers // *Macromolecules.* 1987. V. 20. N 9. P. 2226–2237. <https://doi.org/10.1021/ma00175a030>
- [25] *Stegeman G., Kraak J. C., Poppe H., Tijssen R.* Hydrodynamic chromatography of polymers in

- packed columns // *J. Chromatogr. A*. 1993. V. 657. N 2. P. 283–303.
[https://doi.org/10.1016/0021-9673\(93\)80285-G](https://doi.org/10.1016/0021-9673(93)80285-G)
- [26] *Jackson Chr., Chen Y.-J., Mays J. W.* Size exclusion chromatography with multiple detectors: Solution properties of linear chains of varying flexibility in tetrahydrofuran // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. V. 61. N 5. P. 865–874. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960801\)61:5<865::AID-APP20>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960801)61:5<865::AID-APP20>3.0.CO;2-V)
- [27] *Bica C. I. D., Burchard W., Stadler R.* Dilute solution properties of polybutadiene modified by 4-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione // *Macromol. Chem. Phys.* 1996. V. 197. N 10. P. 3407–3426.
<https://doi.org/10.1002/macp.1996.021971027>
- [28] *Garcia R., Gomez Cl. M., Figueruelo J. E., Campos A.* Thermodynamic interpretation of the SEC behavior of polymers in a polystyrene gel matrix // *Macromol. Chem. Phys.* 2001. V. 202. N 9. P. 1889–1901. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20010601\)202:9<1889::AID-MACP1889>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20010601)202:9<1889::AID-MACP1889>3.0.CO;2-D)
- [29] *Fernyhough C. M., Young R. N., Poche D., Degroot A. W., Bosscher F.* Synthesis and characterization of polybutadiene and poly(ethylene-1-butene) combs // *Macromolecules*. 2001. V. 34. N 20. P. 7034–7041. <https://doi.org/10.1021/ma010713h>
- [30] *Rubinstein M., Colby R. H.* Polymer physics. Oxford: University Press, 2003. P. 33–35.
<https://doi.org/10.1093/oso/9780198520597.001.0001>
- [31] *Bogoslovov R. B., Hogan T. E., Roland C. M.* Clarifying the molecular weight dependence of the segmental dynamics of polybutadiene // *Macromolecules*. 2010. V. 43. N 6. P. 2904–2909.
<https://doi.org/10.1021/ma9026965>
- [32] *Махиянов Н.* Определение конфигурационно-изомерного состава полибутадиенов с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*. 2012. Т. 54. № 2. С. 195–207 [*Makhiyanov N.* Determination of configurational isomers in polybutadienes by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy // *Polym. Sci. Ser. A*. 2012. V. 54. N 2. P. 69–80.
<https://doi.org/10.1134/S0965545X12020071>].
- [33] *Махиянов Н., Ефимов С. В.* Скорость продольной релаксации ядерной намагниченности в растворах каучуков: протоны полибутадиена // *Каучук и резина*. 2021. Т. 80. № 5. С. 258–262.
<https://doi.org/10.47664/0022-9466-2021-80-5-260-264>
<https://www.elibrary.ru/DFHNJR>
- [34] *Alessi P., Cortesi A., Sacomani P., Valles E.* Solvent-polymer interactions in polybutadienes // *Macromolecules*. 1993. V. 26. N 23. P. 6175–6179.
<https://doi.org/10.1021/ma00075a006>
- [35] *Huang S., Han L., Ma H., Lei L., Zhang R., Shen H., Yang L., Li C., Zhang S., Li Y.* Determination of refractive index increment of synthetic polybutadienes and microstructural control of grafting density and liquid crystalline properties // *Polym. Chem.* 2020. V. 11. N 14. P. 2559–2567.
<https://doi.org/10.1039/D0PY00050G>
- [36] *Van Krevelen D. W., Nijenhuis K.* Te Properties of polymers: Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions. Amsterdam: Elsevier, 2009. P. 255–256.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-054819-7.00009-1>
- [37] *Zeng W., Du Y., Xue Y., Frisch H. L.* Solubility parameters // *Physical properties of polymers handbook* / Ed. J. E. Mark. New York: Springer, 2007. P. 289–303.
https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5_16
- [38] *Striegel A. M., Yau W. W., Kirkland J. J., Bly D. D.* Modern size-exclusion liquid chromatography: Practice of gel permeation and gel filtration chromatography. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009. P. 148–150.
<https://doi.org/10.1002/9780470442876>
- [39] *Utracki L. A., Simha R.* Statistical thermodynamics predictions of the solubility parameter // *Polym. Int.* 2004. V. 53. N 3. P. 279–286.
<https://doi.org/10.1002/pi.1365>
- [40] *Peng P., Shi B., Jia L., Li B.* Relationship between Hansen solubility parameters of ABS and its homopolymer components of PAN, PB, and PS // *J. Macromol. Sci. Part B: Physics*. 2010. V. 49. N 5. P. 864–869.
<http://dx.doi.org/10.1080/00222341003603693>
- [41] *Song X., Wang W., Yang F., Wang G., Rui X.* The study of natural rubber/polybutadiene rubberhybrid matrix-based magnetorheological elastomer // *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 2022. V. 35. N 1. P. 17–35.
<https://doi.org/10.1177/08927057198782>
- [42] *Makan A. C., Otte T., Pasch H.* Analysis of high molar mass branched polybutadienes by SEC-MALLS and AF4-MALLS // *Macromolecules*. 2012. V. 45. N 12. P. 5247–5259. <https://doi.org/10.1021/ma3007812>

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО ВОСКА ИЗ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

© М. П. Красновских¹, И. Г. Мокрушин^{1,3}, А. А. Кетов²

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ),
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

² Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ),
614990, г. Пермь, Комсомольский пр, д. 29

³ Российский научный центр «Прикладная химия (ГИПХ)»,
193232, г. Санкт-Петербург, ул. Крыленко, д. 26А
E-mail: krasnovskih@yandex.ru

Поступила в Редакцию 13 января 2025 г.

После доработки 21 марта 2025 г.

Принята к публикации 21 марта 2025 г.

Работа посвящена проблеме утилизации отходов полиэтилена высокого давления и их переработке в синтетические воски методом пиролиза. Показано, что в ходе медленного пиролиза в реакторе проточного типа при 550°C, давлении 1.0 МПа при непрерывном удалении избыточных газообразных продуктов возможно получение воскообразных олигомеров. Методами термического анализа определены температуры плавления и размягчения по Вика, фиксируемого начала потери массы в условиях термогравиметрического анализа, установлены температуры каплепадения и определено содержание масла в синтезированных воскообразных продуктах. Методами протонного ядерного магнитного резонанса и хроматомасс-спектрометрии установлен состав продуктов пиролиза и показано, что образуется материал, сходный по составу с промышленными восками. Рассмотрена возможность модификации битума полученным воскообразным продуктом.

Ключевые слова: медленный пиролиз; вторичный полиэтилен; полиэтиленовый воск; термический анализ; утилизация полимеров; модификатор битумов; отходы; пластик

DOI: 10.31857/S0044461825010095; EDN: LJAGJR

За первую четверть XXI века мировое производство пластика удвоилось, увеличившись с 250 до 500 млн т/год. Как следствие, увеличивается и количество отходов, при этом большая часть отходов не утилизируется, аккумулируется на свалках, и лишь 9% пластиковых отходов подвергаются глобальной переработке [1].

Выделяют четыре вида переработки пластиковых отходов: первичная (использование чистых отходов для получения продуктов того же качества, дорогостоящая и сложная в случае утилизации смешанных пластиков), вторичная (низкозатратная переработка с деконтаминацией и плавкой), третичная (газификация, пиролиз, сольволиз с целью получения новых продуктов и топлива) и четвертичная (сжигание для получения энергии, сопровождающееся выбросами

токсиканов) [2]. Первичные и вторичные методы сопряжены с потерей материала и высокими затратами; термомеханическая деградация снижает качество вторичного полиэтилена, ограничивая количество циклов переработки [3, 4]. Исследование посвящено третичной переработке — термохимической конверсии полиэтиленовых отходов — экономически эффективному и экологически чистому способу производства полимеров с более низкой молекулярной массой с добавленной стоимостью из пластиковых отходов — пиролизных восков [5].

Воски — органические продукты сложного многокомпонентного химического состава природного или синтетического происхождения, являющиеся гидрофобными твердыми или пастообразными веществами при температуре окружающей среды и жидкими при

более высоких температурах [6]. Воски находят применение в производстве свечей, упаковки, покрытия бумаги, в полиролях, электрических изоляторах, для отделки текстиля и кожи и т. д.,¹ используются во множестве производственных процессов и занимают существенную долю в сырьевых расходах компаний, которые их используют. Химический состав природных восков более разнообразен, чем синтетических. Так, в составе растительного воска обнаружены олефины, алканы, спирты, жирные кислоты, сложные эфиры, альдегиды и терпеновые соединения [7], в то же время известно, что синтетические воски, получаемые путем пиролиза полиолефинов, состоят преимущественно из полидисперсных *n*-парафинов и олефинов, суммарная доля которых составляет до 85% [8]. Таким образом, использование в промышленности синтетических восков предпочтительнее, чем растительных, из-за их большей химической устойчивости и стабильности состава.

Полиэтиленовый воск обычно образуется как побочный и нежелательный продукт при суспензионном синтезе полиэтилена на катализаторах Циглера–Натта [9]. В этих условиях целевой полиэтилен имеет молекулярную массу $10\text{--}6000\text{ кг}\cdot\text{моль}^{-1}$, в то время как сопутствующие процессу воски — $0.2\text{--}1.0\text{ кг}\cdot\text{моль}^{-1}$ [10]. Соединения с такой молекулярной массой могут быть получены как полимеризацией низкомолекулярных соединений, так и деструкцией высокомолекулярных полиолефинов до восков, в том числе хемоллизом и крекингом [11, 12]. Доля переработки отходов полиэтилена составляет по разным оценкам от 40 до 60%, остальное вывозится на полигоны твердых коммунальных отходов [13, 14].

Перспективным направлением утилизации является деструкция многотоннажных отходов полиэтилена в полезные продукты. Термическая деструкция полиэтилена в бескислородной атмосфере приводит к образованию низкомолекулярных жидких продуктов [15, 16], ранее установлен механизм термической деструкции полимерных молекул, что позволило останавливать процесс на стадии образования олигомеров, пригодных для дальнейшей переработки в воски [17]. Получаемые таким образом пиролизные воски потенциально применимы в области дорожного строительства в качестве добавки в асфальтобетонные композиции как модификатор битумов [18, 19].

Добавка воска в битумы позволяет увеличить значения температуры размягчения, комплексного модуля упругости, коэффициента защиты от образования

колеи и уменьшить значение пенетрации и фазового угла [20, 21]. Использование восковых модификаторов битума позволило разработать технологию приготовления теплой асфальтобетонной смеси, которая широко используется в проектах по строительству дорожных покрытий [22]. Температурный режим теплой асфальтобетонной смеси ниже, чем у горячей, на $20\text{--}40^\circ\text{C}$ как на стадии их приготовления, так и на стадиях укладки и уплотнения, что значительно снижает потребление энергоресурсов при производстве, повышает дальность транспортировки и возможность укладки смеси при пониженных температурах [23]. Количество добавляемого воскового модификатора в асфальтобетонные смеси составляет 1.5–5.0% от массы битума.

Примером использования воска при производстве битума может служить технология добавки синтетического парафинового воска Sasobit. При температуре выше 120°C воск полностью растворяется в битуме, а при температуре ниже 100°C образует в битуме кристаллообразную сетчатую структуру [24].

Цель исследования — разработка технологии пиролиза вторичного полиэтилена низкой плотности в проточном реакторе под давлением для получения воскообразного модификатора битумов, а также установление зависимости характеристик получаемых продуктов от скорости процесса.

Экспериментальная часть

В качестве модельного сырья полимеров использовали полиэтилен низкой плотности, прошедший первичную подготовку в ООО «Буматика». Сырье представляет собой гранулы вторичного материала, полученные из бесцветной и цветной пленок после удаления примесей, мойки и экструзионного формования.² Для тестирования воскового продукта пиролиза в качестве добавки использовали битум БНД 40/60, произведенный по ГОСТ 22245–90³ (ООО «Пермская битумная компания»). Для сравнения свойств использовали вазелин медицинский, произведенный по ГОСТ 3582–84⁴ (ООО «Тульская фармацевтическая фабрика»).

На основании ранее полученных экспериментальных данных по медленному пиролизу полиэтилена под давлением в реакторе периодического типа [25] в рамках настоящего исследования разработана и изготовлена установка (рис. 1), позволяющая осуществ-

¹ Leraу C. Waxes // Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. 2000. P. 1–25.

² <https://bumatika.ru/> сайт фирмы «Буматика».

³ ГОСТ 22245–90. Битумы нефтяные дорожные вязкие.

⁴ ГОСТ 3582–84. Вазелин медицинский.

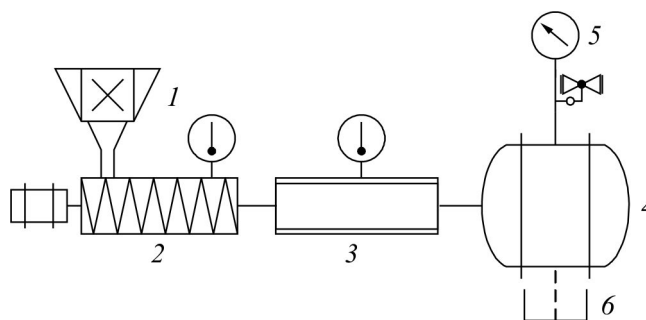


Рис. 1. Принципиальная схема установки непрерывного пиролиза полиэтилена.

1 — приемник, 2 — шнековый экструдер с предварительной пластикацией, 3 — реактор медленного пиролиза, 4 — сборник с внешним охлаждением, 5 — манометр и редуктор, 6 — донный слив сборника.

влять пиролиз вторичного полиэтилена и полиэтиленовых отходов в потоке. В установке сырье в виде гранул или измельченных полиэтиленовых отходов из приемника 1 поступает в шнековый экструдер с пластикацией 2, затем далее в реактор медленного пиролиза 3, нагретый до 590°C. Продукты пиролиза попадают в сборник с внешним охлаждением 4 до 140°C. Давление в системе 1.0 МПа, контроль осуществляется с помощью манометра и редуктора 5. Из сборника готовый продукт может быть перемещен в приемник через донный слив 6 сборника. Рабочий объем реактора составляет 2.85 л. Приведенные условия позволяют осуществлять пиролиз в непрерывном режиме в поточном реакторе и существенно сократить время разложения полимера по сравнению с пиролизом в периодическом реакторе.

Температуру каплепадения определяли согласно ГОСТ 6793–74.¹ Определение содержания масла в образцах проводили согласно ГОСТ 9090-2000.² Термогравиметрический и калориметрический анализ проводили на приборе для синхронного термического анализа STA 449 F1 (NETZSCH-Gerätebau GmbH). Полученные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus.

ЯМР-спектроскопию проводили на спектрометре Bruker Avance III HD (400 МГц ¹H). Для анализа нефтепродуктов использовали дейтерированный диметилсульфоксид (ДМСО-D6) и дейтерированный ацетон (ацетон-D6), оба производства АО РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)». Условия приготовления раствора, методики и порядок обработки результатов исследований протонного магнитного резонанса

выбраны на основе имеющихся литературных данных [26, 27]. Концентрация пробы составляла 20–30 мас%. Проводилось накопление 1024 сигналов спада магнитной индукции, время релаксации 8 с. Химические сдвиги определяли относительно гексаметилдисилоксана-1H (Sigma-Aldrich, кат. № 8.14051) — 0.06 м. д. в ДМСО-D6, 0.07 м. д. в ацетоне-D6 или относительно остаточного сигнала растворителя ¹H — 2.50 м. д. в ДМСО-D6, 2.05 м. д. в ацетоне-D6, температура при измерении 40°C.

Гомогенный неопалесцирующий раствор анализировали на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором Agilent technologies 7890B. Образец воска с самой высокой температурой плавления массой 0.5 г, который использовался в качестве добавки к битуму, измельчали в фарфоровой ступке и смешивали с 9.5 г кипящего гексана (х.ч., ООО «Экос-1»). Охлажденную до комнатной температуры полученную суспензию центрифугировали 4000 об·мин⁻¹. Отбирали мутный раствор после центрифугирования для фильтрования через тefлоновый микропористый фильтр 0.45 мкм (ООО «Лабтех»). Объем вкола пробы 0.03 мкл, температура испарителя 275°C, температура выхода из колонки 315°C. Идентификация проводилась по базе данных NIST17.

Для модификации битума продуктом пиролиза применяли следующую методику. В стакан с термостатируемым при 150°C битумом вводили добавки в виде продукта пиролиза с самой высокой среди полученных образцов температурой каплепадения в количестве 2.5 или 5%, перемешивали при помощи верхнеприводной лабораторной мешалки со скоростью 150 об·мин⁻¹ в течение 0.5 ч. Для выявления влияния добавки на свойства битума проводили определение температуры размягчения на приборе термомеханического анализа NETZSCH TMA 402 F1 в режиме пенетрации иглой ($S = 1 \text{ мм}^2$), скорость нагре-

¹ ГОСТ 6793–74. Метод определения температуры каплепадения.

² ГОСТ 9090–2000. Парафины нефтяные. Метод определения содержания масла.

ва $1 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$, сила 0.002 Н . Также для сравнения исследовали битум без добавок и сам воскообразный продукт пиролиза.

Обсуждение результатов

Проведены эксперименты по крекингу вторичного полиэтилена низкой плотности при температуре 590°C , давлении 1.0 МПа и на пяти скоростях подачи сырья $1.5\text{--}4.0 \text{ кг} \cdot \text{ч}^{-1}$ (массового расхода). Полученные продукты представляют собой воскообразные вещества, характеристики и фракционный состав которых приведены в табл. 1.

Температуры каплепадения полученных нами воскообразных продуктов находятся в пределах $8\text{--}114^\circ\text{C}$; выход пиролизного парафина снижается с увеличением длительности и температуры процесса (рис. 2). Полученные в ходе настоящей работы характеристики продуктов пиролиза сопоставимы с ранее описанными данными [28, 29]. Большой разброс температур каплепадения связан как с глубиной пиролиза с образованием низкомолекулярных (в том числе газообразных) продуктов, так и с разветвленностью продуктов [30, 31]. Значения температур плавления полиолефиновых восков сопоставимы со значениями температур плавления коммерческих восков: парафиновых ($T_{\text{пл}} = 50\text{--}70^\circ\text{C}$), содержащих неразветвленные алканы, и микрокристаллических ($T_{\text{пл}} = 60\text{--}91^\circ\text{C}$) с высоким содержанием разветвленных изопарафиновых и нафтеновых углеводородов, полученных из более тяжелых фракций нефтяных масел [32]. По сравнению с работой [33], в которой изучалась деполимеризация полиэтилена высокого давления в воск при различной температуре и продолжительности процесса, за счет описываемого способа переработки

нами получены воскообразные продукты с большим выходом (до 94.0% против 63.5%) при сопоставимых температурах плавления (80 до 120°C). Температура начала потери массы закономерно снижается в ряду продуктов, полученных при увеличении длительности процесса пиролиза. Также отмечается снижение доли высокотемпературных фракций с одновременным увеличением долей низко- и среднетемпературных, что согласуется с данными, полученными авторами [34, 35]. Результаты исследования [36] показали, что пиролизный воск имеет менее разветвленные алкильные цепи, чем коммерческие воски, что также подтверждено хроматомасс-спектрометрическим анализом состава полученных продуктов (рис. 2, табл. 2).

В условиях анализа идентифицированы соединения $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{40}$ (табл. 2). Более тяжелые углеводороды либо не экстрагировались, либо не испарялись в процессе подготовки и хроматомасс-спектрометрического анализа. Содержание алканов составляет 48.3% , терминальных алкенов с одной двойной связью — 32.1% , среди остальных продуктов идентифицированы терминальные диены, алкены с внутренней двойной связью, полиненасыщенные олефины. Следует отметить крайне низкое количество разветвленных углеводородов (менее 1%). Основной вклад (не менее 39%) вносят углеводороды $\text{C}_{15}\text{--}\text{C}_{21}$.

На ПМР-спектрах (табл. 3) присутствуют сигналы карбонильных, ароматических и алифатических протонов, не наблюдается значительных различий в количестве групп сигналов алкенового и алкинового ($\% \Sigma \text{I } 4.2\text{--}6.0 \text{ м. д.}$) и ароматических типов ($\% \Sigma \text{I } 6.0\text{--}8.2 \text{ м. д.}$), что говорит о принципиально одинаковом процессе крекинга углеводородных цепей. Однако при наиболее быстром пиролизе наблюдается большая изомеризация и окисление продуктов, по

Таблица 1

Характеристики продуктов пиролиза вторичного полиэтилена в зависимости от скорости подачи сырья

Скорость подачи сырья, $\text{кг} \cdot \text{ч}^{-1}$	Выход жидких продуктов, мас%	Температура каплепадения, $^\circ\text{C}$	Содержание масла, мас%	Начало потери массы, $^\circ\text{C}$	Потеря массы в интервале температур, %		
					35–200 $^\circ\text{C}$	200–350 $^\circ\text{C}$	350–500 $^\circ\text{C}$
4	82	110	15	143	7	16	77
3.5	94	88	42	130	13	51	36
2.5	78	54	21	129	16	54	30
1.8	76	49	61	125	22	63	15
1.5	72	48	77	81	30	44	26
Вазелин медицинский	—	43	6	210	3	57	40

Примечание. «—» — пиролизу не подвергался, образец для сравнения свойств.

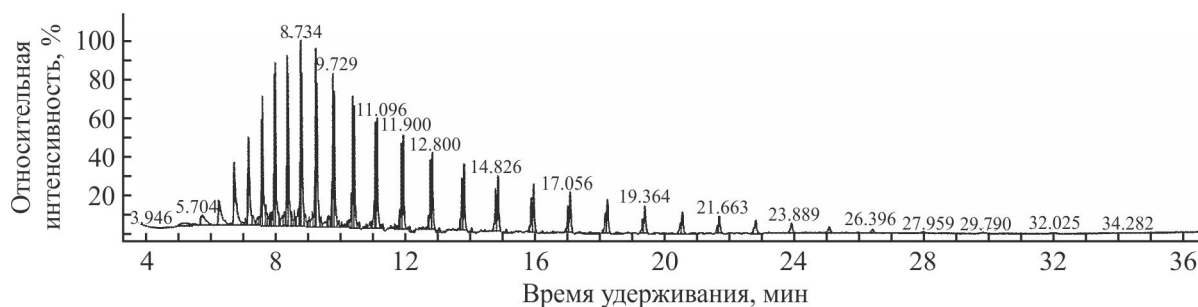


Рис. 2. Хроматограмма экстрагированного гексаном продукта пиролиза полиэтилена.

всей видимости за счет протекания неравновесных конкурирующих процессов, что выражается в повышении доли вторичных и третичных протонов (%ΣI 2.0–4.2 м. д.), а также сигналов протонов альдегидных и карбоксильных групп (%ΣI 8.2–12.0 м. д.). Присутствие в продукте пиролиза в основном алифатических соединений подтверждает возможность использовать полученный воскообразный продукт в качестве заменителя товарного парафина.

По степени очистки парафины делят на гачи, вазелины, петролатумы, температура плавления которых находится в диапазоне 60–80°C, а содержание масел составляет до 30 мас%, а также церезины, $T_{пл} = 65–80^\circ\text{C}$, содержание масел до 10 мас% [37, 38]. Содержание масла является показателем степени многокомпонентности и оказывает существенное влияние на такие свойства, как прочность, твердость, гибкость, стойкость к истиранию, коэффициент трения и коэффициент расширения [39]. Основное применение таких восков при производстве промышленных продуктов обуславливается водонепроницаемыми и водоотталкивающими свойствами. Часть полученных нами продуктов пиролиза содержит в своем составе более 30% масла (табл. 1), поскольку увеличение времени пиролиза приводит к углублению деструкции полимера. Для очистки таких продуктов от масел возможно применение фракционной перегонки либо отмывка растворителями на основе ацетона, бензола, толуола и дихлорэтана. Для получения компонентов восков узкого фракционного состава используется либо вакуумная дистилляция жидких и твердых парафинов, либо комбинация вакуумной дистилляции и процессов депарафинизации и обезмасливания масляных фракций и промышленных парафинов. Фракционирование восков также может проводиться из их растворов в гексане методом центрифугирования [40].

Результаты термомеханического определения температур размягчения исходного битума, воскообразного продукта пиролиза, а также модифицированных этим продуктом битумов представлены на рис. 3.

Таблица 2
Основные соединения, идентифицированные в гексановом экстракте продукта пиролиза полиэтилена

Вещество	Относительное содержание, мол%
1-Децен	1.27
Декан	1.09
1-Ундецен	1.91
Ундекан	3.35
1-Додецен	3.69
Додекан	5.29
1-Тридецен	6.33
Тридекан	5.81
1-Тетрадецен	5.82
Тетрадекан	5.67
1-Пентадецен	5.43
Пентадекан	4.96
1-Гексадецен	4.53
Гексадекан	4.02
Гептадецен	3.61
Гептадекан	3.16
1-Октадецен	2.98
Октадекан	2.55
1-Нонадецен	2.09
Нонадекан	1.75
1-Эйкозен	1.54
Эйкозан	1.26
1-Геникозен	0.94
Хенейкозан	0.94
1-Докозен	0.51
Докозан	0.35
1-Трикозен	0.22
Трикозан	0.13
1-Тетракозен	0.08
Тетракозан	0.04
1-Пентакозен	0.03

Таблица 3

Содержание протонов различных групп в продуктах пиролиза вторичного полиэтилена низкой плотности по результатам исследования методом ПМР-спектроскопии

Скорость подачи сырья, кг·ч ⁻¹	Относительная интегральная интенсивность сигналов протонного магнитного резонанса, %				
	кислоты, альдегиды, фенолы %ΣI 8.2–12.0 м. д.	ароматические соединения %ΣI 6.0–8.2 м. д.	алкены, алкины, спиртовые группы %ΣI 4.2–6.0 м. д.	разветвленные алканы %ΣI 2.0–4.2 м. д.	линейные алканы %ΣI 0–2.0 м. д.
4.	0.05	0.81	5.24	3.01	90.89
3.5	0.03	0.41	5.63	1.16	92.77
2.5	0.01	0.42	5.31	0.93	93.33
1.8	0.03	0.82	5.41	1.12	92.62
1.5	0.02	0.32	5.32	1.09	93.25
Вазелин медицинский	0	0.03	0.58	0.05	99.34

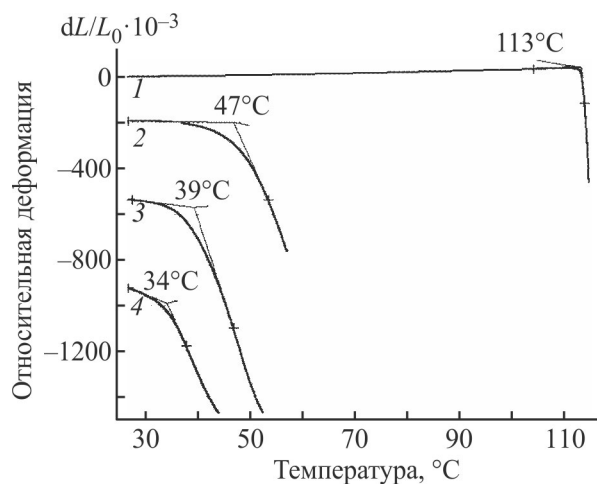


Рис. 3. Кривые термомеханического анализа в режиме пенетрации штока в таблетку: продукта пиролиза полиэтилена (1), битума с 5% добавки продукта пиролиза полиэтилена (2), битума с 2.5% добавки продукта пиролиза полиэтилена (3), исходного битума (4).

Для образцов модифицированного битума с добавлением воскообразного продукта пиролиза в количестве 2.5 и 5 мас% наблюдается закономерное увеличение температуры размягчения, как и в случае описанного модификатора Sasobit [41]. Это может быть связано с увеличением структурированности битумного вяжущего при введении воска с высокой температурой плавления.

Выводы

Предложено техническое решение для получения восков из отработанного высокомолекулярного полиэтилена в виде проточного реактора пиролиза

под давлением. Разработанная технология позволяет синтезировать продукты, сходные по природе и структуре с полиэтиленовыми и парафиновыми восками, что подтверждено данными спектроскопии протонного магнитного резонанса и хромато-масс-спектрометрии.

Установлено, что с увеличением продолжительности реакции наблюдается снижение выхода жидкого продукта, а также снижается температура каплепадения, что подтверждает более глубокую деструкцию полимерных молекул. Исследование физико-химических характеристик полученных воскообразных продуктов показало, что в дальнейшем можно применять полученные воски как в качестве самостоятельных продуктов, так и в качестве сырья в нефтехимической промышленности. Одним из наиболее целесообразных представляется использование продуктов пиролиза с температурой плавления 100–120°C в качестве модифицирующих битумных добавок, повышающих температуру размягчения. В перспективе необходимо расширенное исследование влияния вводимого воскообразного продукта пиролиза на потребительские свойства битумных вяжущих, применяемых в строительстве.

Среди ограничений работы необходимо отметить, что исследования проводились на модельном товарном вторичном полиэтилене, не изучено влияние каталитических добавок при пиролизе и пиролиз полиэтилена, загрязненного другими синтетическими и природными полимерами, детально не изучалось влияние температуры и давления в реакторе (условия были выбраны на основании ранее проведенных исследований), не изучались составы газовой фракции, для исследования температур размягчения выбран

только наиболее перспективный с точки зрения авторов продукт пиролиза.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант РНФ 25-24-00545, <https://rscf.ru/project/25-24-00545/>

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Красновских Марина Павловна, к.т.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5187-5590>
Мокрушин Иван Геннадьевич, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4095-8366>
Кетов Александр Анатольевич, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5472-2194>

Список литературы

- [1] Norouzi O., Haddadi S. A., Salaudeen S., Soltanian S., Bartocci P., Arjmand M. Dutta A. Catalytic upgrading of polyethylene plastic waste using GMOF catalyst: Morphology, pyrolysis, and product analysis // *Fuel*. 2024. V. 369. ID 31742. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131742>
- [2] Radhakrishnan K., Kumar P. S., Rangasamy G., Perumal L. P., Sanaulla S., Nilavendhan S., Manivasagan V., Saranya K. A critical review on pyrolysis method as sustainable conversion of waste plastics into fuels // *Fuel*. 2023. V. 337. ID 126890. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126890>
- [3] Ganesan A., Preetha H., Subathara S., Bhowmik S. Comparative analysis of carbon emission from products of virgin plastics and recycled plastics and their environmental benefits // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2023. V. 20. N 6. P. 6713–6722. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04337-y>
- [4] Loultcheva M. K., Proietto M., Jilov N., La Mantia F. P. Recycling of high density polyethylene containers // *Polym. Degrad. Stab.* 1997. V. 57. N 1. P. 77–81. [https://doi.org/10.1016/s0141-3910\(96\)00230-3](https://doi.org/10.1016/s0141-3910(96)00230-3)
- [5] Papari S., Bamdad H., Berruti F. Pyrolytic conversion of plastic waste to value-added products and fuels: A review // *Materials*. 2021. V. 14. N 10. ID 2586. <https://doi.org/10.3390/ma14102586>
- [6] Dirand M., Bouroukba M., Chevallier V., Petitjean D., Behar E., Ruffier-Meray V. Normal alkanes, multialkane synthetic model mixtures, and real petroleum waxes: Crystallographic structures, thermodynamic properties, and crystallization // *J. Chem. Eng. Data*. 2002. V. 47. N 2. P. 115–143. <https://doi.org/10.1021/je0100084>
- [7] Wang Y., Mao H., Lv Y., Chen G., Jiang Y. Comparative analysis of total wax content, chemical composition and crystal morphology of cuticular wax in Korla pear under different relative humidity of storage // *Food Chem.* 2021. V. 339. ID 128097. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128097>
- [8] Doan C. D., To C. M., De Vrieze M., Lynen F., Danthine S., Brown A., Dewettinck K., Patel A. R. Chemical profiling of the major components in natural waxes to elucidate their role in liquid oil structuring // *Food Chem.* 2017. V. 214. P. 717–725. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.123>
- [9] Mülhaupt R. Catalytic polymerization and post polymerization catalysis fifty years after the discovery of Ziegler's catalysts // *Macromol. Chem. Phys.* 2003. V. 204. N 2. P. 289–327. <https://doi.org/10.1016/10.1002/macp.200290085>
- [10] Bayat M. H., Abdouss M., Javanbakht M. Quantification of polyethylene wax in semibatch laboratory reactor and a study of different parameters on wax production as a by-product in the slurry ethylene polymerization // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 127. N 2. P. 1027–1031. <https://doi.org/10.1002/app.37916>
- [11] Mishra N., Patra N., Pandey S., Salerno M., Sharon M., Sharon M. Taguchi method optimization of wax production from pyrolysis of waste polypropylene: A green nanotechnology approach // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014. V. 117. P. 885–892. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3793-4>
- [12] Kumar S., Panda A. K., Singh R. K. A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel // *Resources, Conservation and Recycling*. 2011. V. 55. N 11. P. 893–910. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.05.005>
- [13] Lange J. P. Managing plastic waste — sorting, recycling, disposal, and product redesign // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2021. V. 9. N 47. P. 15722–15738. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c05013>
- [14] Shanker R., Khan D., Hossain R., Islam M. T., Locock K., Ghose A., Sahajwalla V., Schand H., Dhodapkar R. Plastic waste recycling: Existing Indian scenario and future opportunities // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2022. P. 1–18. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04079-x>
- [15] Patil L., Varma A. K., Singh G., Mondal P. Thermocatalytic degradation of high density polyethylene into liquid product // *J. Polym. Environ.* 2018. V. 26. P. 1920–1929. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1088-0>
- [16] DeNeve D., Joshi C., Samdani A., Higgins J., Seay J. Optimization of an appropriate technology based

- process for converting waste plastic in to liquid fuel via thermal decomposition // *JSD*. 2017. V. 10. N 2. P. 116–124. <https://doi.org/10.5539/jsd.v10n2p116>
- [17] *Jixing L. I.* Study on the conversion technology of waste polyethylene plastic to polyethylene wax // *Energy Sources*. 2003. V. 25. N 1. P. 77–82. <https://doi.org/10.1080/00908310290142136>
- [18] *Li R., Shao N., Yue J., Liang B.* Research on the influence of different warm-mix modifiers on pavement performance of bitumen and its mixture // *Appl. Sci.* 2023. V. 13. N 2. ID 955. <https://doi.org/10.3390/app13020955>
- [19] *Nizamuddin S., Boom Y. J., Giustozzi F.* Sustainable polymers from recycled waste plastics and their virgin counterparts as bitumen modifiers: A comprehensive review // *Polymers*. 2021. V. 13. N 19. ID 3242. <https://doi.org/10.3390/polym13193242>
- [20] *Yi-qiu T., Lei Z., Wei-qiang G., Meng G.* Investigation of the effects of wax additive on the properties of asphalt binder // *Constr. Build. Mater.* 2012. V. 36. P. 578–584. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.06.024>
- [21] *Yero A. S., Hainin M. R.* Influence of organic wax on bitumen characteristics // *Am. J. Eng. Appl. Sci.* 2011. V. 4. N 2. P. 265–269. <https://doi.org/10.3844/ajeassp.2011.265.269>
- [22] *Rubio M. C., Martínez G., Baena L., Moreno F.* Warm mix asphalt: An overview // *J. Cleaner Prod.* 2012. V. 24. P. 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.11.053>
- [23] *Caputo P., Abe A. A., Loise V., Porto M., Calandra P., Angelico R., Oliviero Rossi C.* The role of additives in warm mix asphalt technology: An insight into their mechanisms of improving an emerging technology // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. N 6. ID 1202. <https://doi.org/10.3390/nano10061202>
- [24] *Ferrotti G., Ragni D., Lu X., Canestrari F.* Effect of warm mix asphalt chemical additives on the mechanical performance of asphalt binders // *Mater. Struct.* 2017. V. 50. P. 1–13. <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1096-5>
- [25] *Ketov A., Korotaev V., Sliusar N., Bosnic V., Krasnovskikh M., Gorbunov A.* Baseline data of low-density polyethylene continuous pyrolysis for liquid fuel manufacture // *Recycling*. 2022. V. 7. N 1. ID 2. <https://doi.org/10.3390/recycling7010002>
- [26] *Saito T., Nakaie S., Kinoshita M., Ihara T., Kinugasa S., Nomura A., Maeda T.* Practical guide for accurate quantitative solution state NMR analysis // *Metrologia*. 2004. V. 41. N 3. ID 213. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/41/3/015>
- [27] *Kulikova Y., Krasnovskikh M., Sliusar N., Orlov N., Babich O.* Analysis and comparison of bio-oils obtained by hydrothermal liquefaction of organic waste // *Sustainability*. 2023. V. 15. N 2. ID 980. <https://doi.org/10.3390/su15020980>
- [28] *Ciesińska W., Liszyńska B., Zieliński J.* Selected thermal properties of polyethylene waxes // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. V. 125. P. 1439–1443. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5706-1>
- [29] *Umaru H. I., Yakubu M. K., Kolawole E. G., Baba M.* Effect of pyrolysis temperature and time on wax production from waste polyethene // *AJAS*. 2014. V. 2. N 5. P. 644–649.
- [30] *Cheng L., Gu J., Wang Y., Zhang J., Yuan H., Chen Y.* Polyethylene high-pressure pyrolysis: Better product distribution and process mechanism analysis // *Chem. Eng. J.* 2020. N. 385. ID 123866. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123866>
- [31] *Zhao D., Wang X., Mille J. B., Hube G. W.* The chemistry and kinetics of polyethylene pyrolysis: A process to produce fuels and chemicals // *ChemSusChem*. 2020. N 13 (7). P. 1764–1774. <https://doi.org/10.1002/cssc.201903434>
- [32] *Arabiourrutia M., Elordi G., Lopez G., Borsella E., Bilbao J., Olazar M.* Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2012. V. 94. P. 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.12.012>
- [33] *Lal S., Anisia K. S., Kumar A.* Depolymerization of HDPE to wax in the presence of a catalyst formed by homonuclear macrocyclic zirconium complex chemically bonded to alumina support // *Appl. Catal. A*. 2006. V. 303. N 1. P. 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.01.016>
- [34] *Al-Salem S. M., Dutta A.* Wax recovery from the pyrolysis of virgin and waste plastics // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. N 22. P. 8301–8309. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01176>
- [35] *Gaidhani A., Mahanwar P.* Conversion of waste polyolefins to polyethylene wax via pyrolysis // *Energy Sources Part A*. 2023. V. 45. N 1. P. 2112–2121. <https://doi.org/10.1080/15567036.2023.2182848>
- [36] *Salaudeen S. A., Al-Salem S. M., Sharma S., Dutta A.* Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidized bed reactor: Pyro-wax and gas analysis // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. N 50. P. 18283–18292.
- [37] *Soliman F. S.* (Ed.). Introductory chapter: Petroleum paraffins [Internet]. Paraffin — an overview. IntechOpen. 2020. P. 1–8. <https://doi.org/10.5772/intechopen.87090>
- [38] *Rodríguez-Valverde M. A., Tejera-García R., Cabrerizo-Vilchez M. A., Hidalgo-Álvarez R., Nolla-Anguera J., Esquena-Moret J., Covián-Sánchez I.* Influence of oil content in paraffins on the behavior of wax emulsions: Wetting and rheology // *J. Dispersion Sci. Technol.* 2006. V. 27. N 2. P. 155–163. <https://doi.org/10.1080/01932690500265672>
- [39] *Kumbar P. R., Patil V. S., Kumbar S. R., Kumbar R. B., Bhange P.* Production and characterization of wax and

- grease from waste plastic // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. IOP Publ. 2021. V. 1126. N 1. ID 012037.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/1126/1/012037>
- [40] Агаев С. Г., Байда А. А., Тюльков М. А., Гультяев С. В., Майорова О. О., Мозырев А. Г. Фракционирование пищевого парафина П-2 // ЖПХ. 2022. Т. 95. № 5. С. 636–645.
<https://www.elibrary.ru/frdoic>
[Agaev S. G., Bajda A. A., Tyul'kov M. A., Gul'tyaev S. V., Majorova O. O., Mozyrev A. G. Fractionation of P-2 food-grade wax // Russ. J. Appl. Chem. 2022. V. 95. N 5. P. 698–706.
<https://doi.org/10.1134/s107042722205010x>].
- [41] Herozi M. R., Valenzuela W., Rezagholilou A., Rigabadi A., Nikraz H. New models for the properties of warm mix asphalt with sasobit // CivilEng. 2022. V. 3. N 2. P. 347–364.
<https://doi.org/10.3390/civileng3020021>
-