

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ СОРБЕНТЫ CO₂ НА ОСНОВЕ АМИНОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ (обзор)

© А. Ж. Шешковас^{1,2}, Ж. В. Веселовская¹, Д. С. Селищев¹, Д. В. Козлов^{1,*}

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

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

* E-mail: kdv@catalysis.ru

Поступила в Редакцию 2 июня 2023 г.

После доработки 27 августа 2023 г.

Принята к публикации 15 сентября 2023 г.

Использование технологий, основанных на сжигании ископаемого углеродсодержащего топлива, обуславливает поступление в атмосферу большого количества CO₂, являющегося одним из основных парниковых газов. В целях снижения уровня CO₂ в атмосфере разрабатываются системы для его сорбционного улавливания из различных газовых источников. Наибольший интерес представляют сорбционные системы, позволяющие проводить процессы сорбции и десорбции CO₂ в области низких температур (25–200°C). Чаще всего такие системы представляют собой композитные материалы, состоящие из пористого носителя и диспергированного на нем хемосорбента CO₂. Среди органических хемосорбентов наиболее перспективными являются низколетучие аминосодержащие соединения. Рассмотрена классификация аминосодержащих композитных сорбентов по методу их приготовления: пропиткой, ковалентной прививкой, in situ полимеризацией на поверхности носителя. Метод пропитки отличается простотой и низкой себестоимостью реализации. Сорбционные характеристики материалов, полученных методом пропитки, зависят от эффективности диспергирования активного компонента, определяющейся характеристиками пористой структуры носителя, в частности способностью последней к химическому или электростатическому взаимодействию с нанесенным аминосодержащим соединением. Метод ковалентной прививки основан на закреплении алкоксиаминосиланов на поверхности кремнеземных пористых материалов. Для реализации этого метода используются носители с высоким содержанием силанольных групп на поверхности и с размером пор, достаточным для обеспечения эффективного транспорта молекул CO₂ к аминогруппам. Основным недостатком метода прививки является малая толщина получаемых слоев аминосодержащего компонента. In situ полимеризация используется для получения материалов с высоким содержанием привитых функциональных групп. При соблюдении условий, позволяющих исключить блокировку пор носителя, материалы этого типа демонстрируют самую высокую сорбционную емкость по CO₂.

Ключевые слова: улавливание CO₂; сорбция; адсорбция; адсорбент; хемосорбент; аминосодержащее соединение; композитный материал; синтез

DOI: 10.31857/S0044461823030015; EDN: PCCDWQ

Введение

В последние годы все больше внимания уделяется тематике поглощения и преобразования CO₂. Это

связано с тем, что антропогенные выбросы CO₂ могут серьезно повлиять на экологическую обстановку в мире, так как CO₂ является одним из основных парниковых газов. Мировые выбросы CO₂ в атмосферу

в 2020 году составили 37.9 Гт.* Большую часть этих выбросов составляет CO₂, получаемый при сжигании углеводородного топлива, причем, по прогнозам, количество такого CO₂ будет неуклонно увеличиваться, поскольку растет потребление углеродсодержащего топлива [1]. Необходимость решения проблемы избыточных выбросов CO₂ в атмосферу признана всем мировым сообществом, и, в частности, в Российской Федерации стратегия по декарбонизации экономики закреплена на законодательном уровне.**

С целью снижения содержания CO₂ в атмосфере разрабатываются системы для его сорбции из различных газовых источников, таких как биогаз, дымовые газы и атмосферный воздух [1]. Все источники характеризуются разным содержанием CO₂, что оказывает существенное влияние на динамику сорбции (как правило, чем выше концентрация CO₂, тем быстрее идет процесс). Таким образом, процессы обработки различных газовых смесей будут различаться в зависимости от содержания в последних CO₂. Установлено, что биогаз содержит 25–45 об% CO₂ [2], дымовые газы — 3–20 об% CO₂ [3], атмосферный воздух — около 0.04 об% [4]. Таким образом, процесс сорбции CO₂ из воздуха протекает медленнее, чем из других газовых источников. Тем не менее интерес к сорбционным системам для улавливания CO₂ из воздуха сохраняется, поскольку для ряда практических задач требуется размещение сорбционного оборудования в местах, удаленных от точечных источников CO₂, таких как промышленные предприятия, теплоэлектростанции или биогазовые установки. Отметим, что эффективное удаление CO₂ из воздуха необходимо не только для решения задачи снижения выбросов CO₂ в атмосферу, но и для создания условий нормальной жизнедеятельности людей в условиях длительного нахождения в замкнутом пространстве (убежище, подводная лодка, космический аппарат, шахта, тоннель), так как накопление CO₂ в воздухе опасно для здоровья человека: ПДК CO₂ составляет 9000 мг·м⁻³

* *Crippa M., Guizzardi D., Banja M., Solazzo E., Muntean M., Schaaf E., Pagani F., Monforti-Ferrario F., Olivier J. G. J., Quadrelli R., Risquez Martin A., Taghavi-Moharamli P., Grassi G., Rossi S., Oom D., Branco A., San-Miguel J., Vignati E.* Fossil CO₂ emissions of all world countries—2022 Report, EUR 31182 EN. Publications Office of the European Union. Luxembourg, 2022.
<https://doi.org/10.2760/07904>

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

среднесменно и 27 000 мг·м⁻³ как максимальное разовое повышение концентрации.***

CO₂, выделенный из газового источника, может использоваться как сырье и растворитель в различных отраслях промышленности [5–8], в качестве хладагента в системах охлаждения [9], а также в сельском хозяйстве для углекислотной подкормки тепличных растений [10, 11]. Кроме того, в последнее время активно развиваются методы каталитической конверсии CO₂ в ценные химические продукты [12–16].

Сорбционные методы улавливания CO₂ можно разделить на два основных вида: адсорбционные и абсорбционные. Адсорбция — это процесс самопроизвольного концентрирования молекул компонента газовой смеси на границе раздела фаз твердого материала с развитой внутренней поверхностью (адсорбента) и газа; абсорбция — концентрирование молекул вещества в объеме материала-поглотителя (абсорбента). Адсорбенты и абсорбенты по силе связывания CO₂ на поверхности делятся на физические (слабое связывание) и химические (сильное связывание). Особенности химических абсорбентов (хемосорбентов) CO₂ состоят в том, что эти материалы позволяют проводить процесс улавливания при низких парциальных давлениях CO₂, сорбируя его в том числе из воздуха [17].

Выбор материала для улавливания CO₂ во многом зависит от температуры, при которой предполагается проводить процесс сорбции CO₂, а также от условий регенерации материала [17, 18]. По температуре сорбции химические поглотители CO₂ можно условно разделить на низко-, средне- и высокотемпературные [17] (табл. 1).

При извлечении CO₂ из горячих дымовых газов, например выходящих их газовых турбин электрогенераторов, рассматривается возможность применения среднетемпературных сорбентов на основе MgO [26–29]. Материалы на основе CaO [30–32] или других высокотемпературных хемосорбентов [29] используют в качестве сорбента для высокотемпературных процессов, в частности, в технологиях улавливания CO₂ «до сжигания». Примером такой технологии является паровой риформинг метана, использующийся для получения H₂ [30]. Но в большинстве задач, конечно, необходимо адсорбировать CO₂ при низких температурах, близких к температуре окружающей среды [3, 17–25]. При этом чем ниже будет температура регенерации низкотемпературного

*** Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.2100-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

Таблица 1
Основные типы регенерируемых хемосорбентов CO₂

Тип сорбента CO ₂	Температура сорбции, °С	Температура десорбции, °С	Активный компонент	Литературный источник
Низкотемпературные	25–60	80–200	Амины (в том числе аминоксодержащие полимеры и ионные жидкости)	[17–23]
			K ₂ CO ₃	[17, 24, 25]
Среднетемпературные	200–350	300–600	MgO	[26–29]
Высокотемпературные	600–800	800–950	CaO	[30–32]

сорбента, тем выше будет рентабельность промышленного процесса.

Среди неорганических низкотемпературных хемосорбентов CO₂ чаще всего применяют K₂CO₃, который в присутствии H₂O и CO₂ превращается в KHCO₃ [17, 24, 25]; другими сорбентами такого типа являются Na₂CO₃, ZnO [33]. Карбонат-бикарбонатная технология на основе K₂CO₃ или Na₂CO₃ позволяет извлекать CO₂ из влажных газовых смесей с большим содержанием кислорода, поскольку активный компонент не подвержен окислению. Твердые карбонаты не используют в чистом виде из-за кинетических затруднений, возникающих при протекании топомической реакции [33, 34]. На практике нашли применение композитные сорбенты, в составе которых K₂CO₃ нанесен на химически инертный носитель α -Al₂O₃ [35, 36]. Такой материал успешно используется в Республике Корея для улавливания CO₂ из дымовых газов угольной теплоэлектростанции города Хадонг [37–39]. Основным недостатком сорбентов на основе K₂CO₃ по сравнению с другими низкотемпературными поглотителями CO₂ является достаточно высокое энергопотребление при эксплуатации (в основном затраты тепловой энергии на регенерацию материала: нагрев и термодесорбцию CO₂). Так, в работе [40] было показано, что энергозатраты на регенерацию материала K₂CO₃/ α -Al₂O₃ составляют 4.4 ГДж·т⁻¹(CO₂).

Более выгодны с точки зрения энергозатрат низкотемпературные сорбционные системы на основе аминов и более сложных органических соединений, содержащих в своем составе аминогруппы. Для применения в промышленных установках обычно используют такие органические хемосорбенты CO₂, как моноэтаноламин, диэтаноламин и метилдиэтаноламин [41–43]. В целом в настоящее время энергозатраты на извлечение CO₂ из дымовых газов теплоэлектростанций (без учета их очистки от сажи и кислых газов) удалось понизить до 2.0–2.3 ГДж·т⁻¹(CO₂) [44, 45], что значительно ниже, чем в карбо-

нат-бикарбонатной технологии. Однако процессы абсорбции CO₂ водными растворами аминов имеют существенные недостатки, к которым относятся: коррозионная активность аминов, их высокая летучесть и нестабильность в кислородсодержащей среде из-за окислительных процессов [46, 47].

Для решения проблемы с уносом летучего амина при использовании традиционных водно-аминовых растворов предлагается использовать нелетучие аминоксодержащие хемосорбенты, имеющие структуру полимера или расплава органической соли (ионной жидкости), для которых характерны низкие температуры регенерации после взаимодействия с CO₂ (около 100°C) [19, 20]. Однако большинство таких материалов имеет очень высокую вязкость [48, 49], что может значительно снижать скорость сорбции CO₂ вследствие диффузионных затруднений. Для ускорения процесса сорбции CO₂ обычно предлагается либо растворять такие аминоксодержащие соединения в менее вязких, но нелетучих растворителях [49, 50], либо наносить их на пористые матрицы для диспергирования активного компонента [17–23]. Материалы, полученные вторым путем, можно назвать композитными сорбентами CO₂.

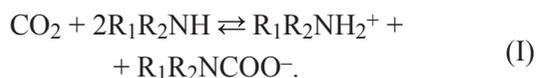
В настоящее время проведено большое количество исследований, направленных на получение и изучение сорбционных свойств композитных материалов на основе пористого носителя и аминоксодержащего хемосорбента CO₂. Материалы этого типа представляют большой интерес для использования в процессах улавливания CO₂ из-за возможности сочетания высокой сорбционной емкости, низких энергозатрат на регенерацию и высокой стабильности материалов в циклических сорбционных процессах.

Цель работы — анализ существующих подходов к приготовлению аминоксодержащих композитных материалов и свойств полученных материалов в процессах сорбции CO₂ и последующей термической регенерации.

Взаимодействие аминокислотсодержащих хемосорбентов и CO₂

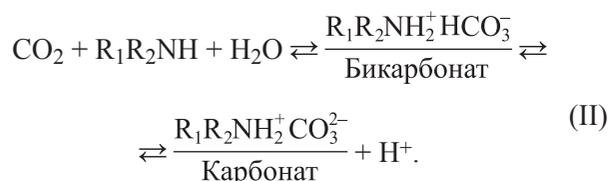
Композитные сорбенты CO₂ на основе аминокислотсодержащих органических соединений в последнее время рассматриваются для использования в различных практических приложениях (см., например, [17–19, 51]). В частности, отметим, что такие композитные сорбенты были предложены к применению на Международной космической станции для очистки воздуха [51]. Их преимущество заключается в том, что поглощение CO₂ происходит посредством химического взаимодействия аминогруппы активного компонента и CO₂, при этом реакция является экзотермической и обычно не имеет энергетического барьера, что позволяет проводить процесс в стандартных условиях и при невысоких концентрациях CO₂.

В безводной среде химическое взаимодействие CO₂–амин требует наличия одной молекулы CO₂ и двух первичных или вторичных аминогрупп для получения замещенного карбамата аммония (I) [52, 53]. Максимальное количество CO₂, которое может связать амин, определяется стехиометрическим соотношением 0.5 моль CO₂ на 1 моль N.



Механизм, предложенный P. V. Danckwerts [53], предполагает протекание реакции (I) в две стадии с промежуточным образованием цвиттер-иона. В свою очередь J. E. Crooks и J. P. Donnellan оспорили это утверждение и предложили одностадийный механизм, в основе которого лежит реакция третьего порядка между двумя молекулами амина и одной молекулой CO₂ [54].

В присутствии H₂O реакция между амином и CO₂ происходит немного иначе: в зависимости от кислотности среды образуется карбонат или бикарбонат замещенного аммония (II). При этом идет взаимодействие CO₂ с третичными аминами, что в отсутствие H₂O или спиртов невозможно [55]. В итоге становится возможной сорбция CO₂ в соотношении 1:1 по отношению к N, что вдвое больше, чем в безводных условиях.



Методы приготовления аминокислотсодержащих композитных сорбентов

Аминокислотсодержащие композитные сорбенты классифицируются по методу их приготовления [18, 56–58]. Первый тип — сорбенты, полученные методом пропитки носителя раствором аминокислотсодержащего компонента; второй тип — сорбенты, полученные методом ковалентного связывания функциональных групп носителя и аминокислотсодержащего компонента (методом ковалентной прививки); третий тип — сорбенты, полученные методом полимеризации аминокислотсодержащего компонента непосредственно на поверхности носителя (рис. 1).

Аминокислотсодержащие композитные сорбенты CO₂, получаемые методом пропитки

В качестве растворителя аминокислотсодержащего активного компонента на практике чаще всего используют летучие полярные органические вещества типа алифатических спиртов, ацетона и т. п. При этом применяют метод пропитки с упариванием раствора [59]: к пористому носителю добавляют небольшой избыток рабочего раствора (больше общего объема пор), который затем упаривается на стадии сушки материала. Наилучшие характеристики среди аминокислотсодержащих органических соединений (низкую летучесть и высокую удельную сорбционную емкость по CO₂) имеет разветвленный полиэтилен-имин.

Часто для метода пропитки аминокислотсодержащими растворами используют кремнийоксидные пористые носители из-за их узкого распределения мезопор, кислотности поверхности и большого объема пор. Так, например, аминокислотфункционализированные кремнийоксидные материалы могут содержать до 50–75 мас% полиэтилен-имина внутри порового пространства носителя [56].

Впервые такие композитные материалы были продемонстрированы в работе [60]. Материал, полученный в результате пропитки силикатного носителя МСМ-41 раствором полиэтилен-имина, имел сорбционную емкость по CO₂ 110–133 мг(CO₂)·г⁻¹(адсорбента) в зависимости от массового содержания полиэтилен-имина. Также было показано, что для регенерации материала после сорбции CO₂ достаточно нагреть его до 75°C.

Типичная методика приготовления композитного сорбента путем нанесения полиэтилен-имина на кремнийоксидный носитель описана в [61]: спиртовой раствор полиэтилен-имина смешивают с прокаленным

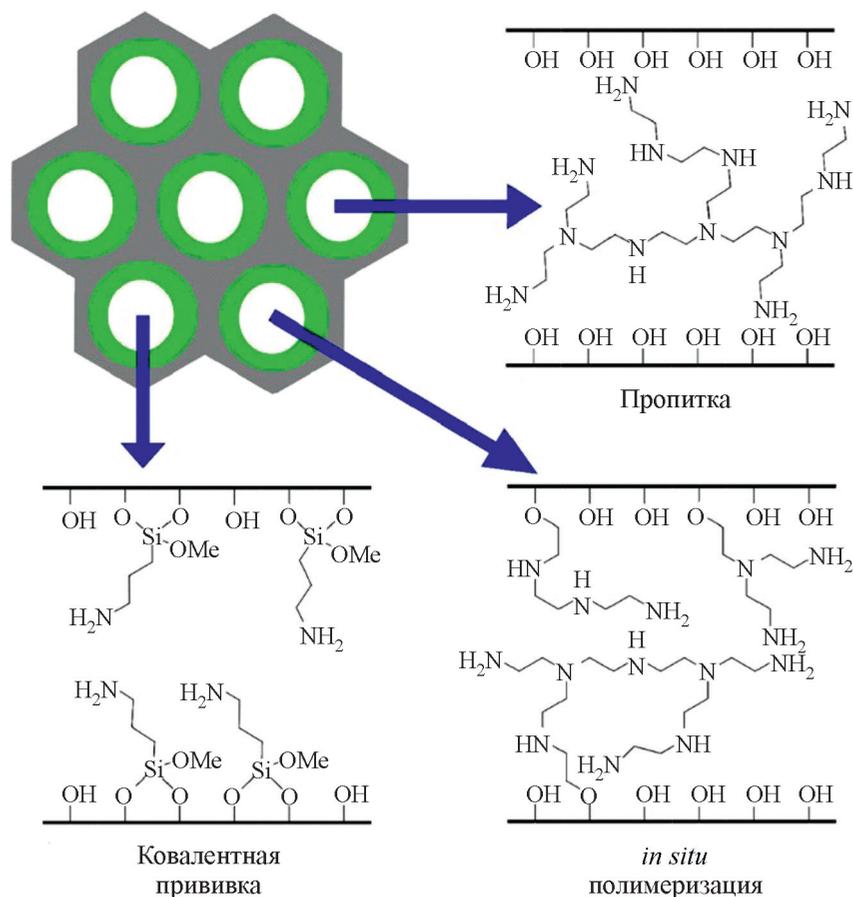


Рис. 1. Схематичное изображение композитных аминоксодержащих материалов, получаемых различными методами синтеза [18].*

мезопористым кремнийоксидным носителем, затем полученную суспензию непрерывно перемешивают и создают слабый вакуум, способствующий переносу частиц амина во внутреннюю часть. После этого материал сушат при температуре, необходимой для полного удаления растворителя.

W. J. Son и др. [62] установили, что емкость для композитов на основе полиэтиленimina будет падать в следующем ряду силикатных носителей: KIT-6 > SBA-15 ≈ SBA-16 > MCM-48 > MCM-41, что авторы связывают с уменьшением среднего размера пор носителя в этом ряду от 6.0 до 2.8 нм. Кроме того, размер пор считается наиболее важным фактором в отношении управления кинетикой сорбции CO₂ при условии, что весь активный компонент размещен внутри пор.

Интересным решением выглядит пропитка носителей с иерархической структурой пор (см., например, [63]). В работе используется носитель с мезо-макро-

пористой структурой, что должно улучшить эффективность сорбции следующим образом: мезопоры будут участвовать в диспергировании и закреплении активного компонента, в то время как макропоры обеспечат легкий транспорт газов к активным центрам хемосорбции, что увеличит проницаемость и снизит перепад давления. На SiO₂ с бимодальной структурой пор при массовом содержании полиэтиленimina 65 мас% авторы получили значения сорбции около 210 мг(CO₂)·г⁻¹(сорбента), что приближается к теоретически возможным значениям для данного активного компонента. В работе [64] приведены оценки энергопотребления на стадии регенерации сорбента полиэтиленимин/SiO₂: 2.3–3.5 ГДж·т⁻¹(CO₂) в зависимости от способа регенерации материала; оценочная стоимость процесса улавливания CO₂ при этом составила 48.1–75.2 \$ на 1 т CO₂, что сравнимо со стоимостью высокоразвитой технологии улавливания CO₂ водно-аминовым раствором (62.8 \$ на 1 т CO₂).

Интересное решение для синтеза композитных сорбентов на основе тетраэтиленпентамина приведено в работах [65, 66]. Стандартно носители с

* ©American Chemical Society, 2016. Лицензия ACS AuthorChoice License.

регулярной пористой структурой типа MCM-41 и SBA-15 готовят следующим образом: на стадии синтеза в суспензию добавляют поверхностно-активное вещество, которое на стадии прокаливания выжигается или удаляется иным способом. Однако вместо выжигания поверхностно-активного вещества авторы сразу пропитали носитель раствором тетраэтиленпентамина. Для синтеза приведенных носителей используют следующие поверхностно-активные вещества: цетилтриметиламмония бромид для MCM-41 и Pluronic P123 для SBA-15. В случае MCM-41 цетилтриметиламмония бромид диспергирован в каналах, подобно спицам в колесе [66, 67]. После нанесения на непрокаленный MCM-41 аминокислотсодержащий компонент распределяется внутри мицелл поверхностно-активного вещества, образующих сетку в мезопорах носителя. Этот подход способствует диспергированию и стабилизации молекул тетраэтиленпентамина. Полученный таким образом материал проявлял высокую сорбционную емкость: 200 мг(CO₂)·г⁻¹(сорбента) при 5%-ном содержании CO₂ в газовом потоке и 210 мг(CO₂)·г⁻¹ — в потоке чистого CO₂. Однако уже на шестом цикле сорбционных экспериментов материал показал снижение сорбционной емкости на 8.5%, что свидетельствует о высокой степени деградации материала. Впрочем, недостаточно высокая стабильность в сорбционных циклах в целом характерна для композитных сорбентов на основе тетраэтиленпентамина из-за достаточно высокой летучести активного компонента [65].

Взаимодействие аминокислотсодержащих хемосорбентов CO₂ и поверхности носителя

Иногда можно встретить критику приготовления композитных сорбентов методом пропитки из-за неспособности активного компонента взаимодействовать с поверхностью [68]. В таких случаях говорят, что жидкий активный компонент может легко вымываться или выпариваться из носителя, что приводит к деградации материала. Для получения методом пропитки стабильного композитного сорбента CO₂ следует использовать носители, поверхность которых взаимодействует с нанесенным аминокислотсодержащим хемосорбентом.

Например, в работе [69] был проведен синтез материала полиэтиленимин/наночастицы Al₂O₃. Данный носитель был выбран по причине большей гидротермальной стабильности в сравнении с силикагелем. Al₂O₃, использовавшийся в работе, является амфотерным оксидом, содержащим кислотные центры Льюиса, которые взаимодействуют с аминогруппами полиэтиленимина (рис. 2). Связь Al—O диссоциирует с образованием кислотного центра (Al⁺) и основного центра (O⁻). При пропитке раствором полиэтиленимина первичная или вторичная аминогруппа теряет один протон и взаимодействует с кислотным центром, в то время как сам протон присоединяется к основному центру. Вследствие такого взаимодействия улучшается термическая стабильность композита из-за образования дополнительных

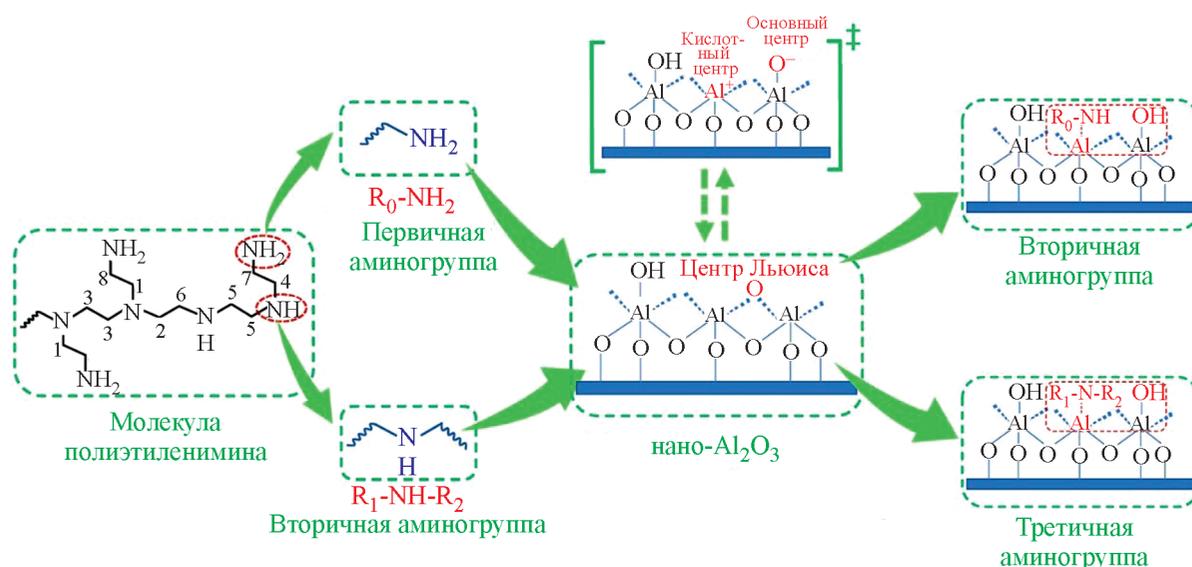


Рис. 2. Взаимодействие аминокислотсодержащих хемосорбентов CO₂ и поверхности носителя Al₂O₃ [69].*

* ©American Chemical Society, 2021. Разрешение на публикацию получено 13.06.2023.

связей между аминогруппами полиэтиленимина и носителем. Сорбционная емкость такого материала с массовым содержанием полиэтиленимина 55 мас% составила $133.6 \text{ мг}(\text{CO}_2) \cdot \text{г}^{-1}$ (сорбента).

Согласно работам [60, 70], для материалов на основе силикагеля и силикатных носителей характерны следующие реакции взаимодействия аминогрупп с поверхностными силанольными группами:



В результате такого взаимодействия аминогруппы, связывающиеся с поверхностью, дезактивируются, образуя соли аммония, и не могут участвовать в сорбции CO_2 , однако благодаря этому взаимодействию молекулы хемосорбента лучше удерживаются на поверхности.

Аминосодержащие ионные жидкости способны взаимодействовать с поверхностью носителя посредством не только химического, но и кулоновского взаимодействия. Например, в работе [71] использовали ионную жидкость [P4444][AP], где [P4444] — тетрабутилфосфоний, [AP] — 3-аминопиразолат (структурная формула ионной жидкости приведена на рис. 3). Данным соединением были пропитаны мезопористые носители MCM-41 и Al_2O_3 . Поверхность частиц мезопористого Al_2O_3 имеет положительный ζ -потенциал, поэтому анион ионной жидкости притягивается к поверхности, а катион отталкивается от поверхности Al_2O_3 (рис. 3). В случае пропитки этой же ионной жидкостью носителя MCM-41 (рис. 3) к отрицательно заряженным силанольным группам притягиваются как катион, так и положительно заряженная аминогруппа аниона ионной жидкости (при этом образуются водородные связи между ами-

ногруппой и группами Si—OH). Во втором случае ионная пара находится в такой ориентации, что занимает практически максимум возможной площади на носителе, что уменьшает количество ионов в монослое на единицу площади поверхности носителя по сравнению с первым случаем, когда ионная пара занимает заметно меньшую площадь на поверхности носителя (рис. 3). По мнению авторов работы [71], именно более выгодная ориентация ионных пар ионной жидкости позволяет обеспечить более высокую эффективность сорбции CO_2 при использовании в качестве носителя материала с положительно заряженной поверхностью (Al_2O_3).

Аминосодержащие композитные сорбенты CO_2 , получаемые методом прививки

Метод прививки основан на химической реакции между концевыми функциональными группами полимеров и комплементарными реакционноспособными группами на поверхности носителя (подложки). Реакционноспособные полимеры могут быть синтезированы с помощью методов радикальной, анионной и других технологий полимеризации и сополимеризации. Для прививки можно использовать четко определенные полимеры с узким молекулярно-массовым распределением, что приводит к получению на поверхности носителя полимерных «щеток», состоящих из «ворсинок» одинаковой длины. Однако существенным недостатком этой методики является малая максимальная толщина получаемых слоев. По сути прививка является самоограничивающимся процессом, потому что прививаемые полимерные цепи должны сначала диффундировать через существующую полимерную пленку, чтобы достичь реакционных участков на поверхности. Этот барьер исключенного объема становится более выраженным

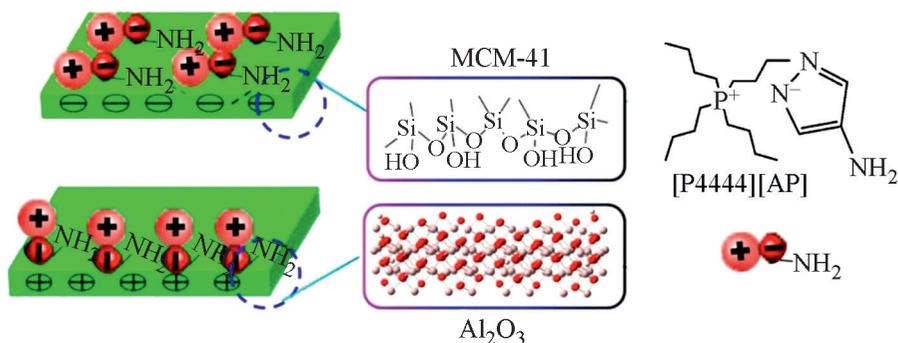


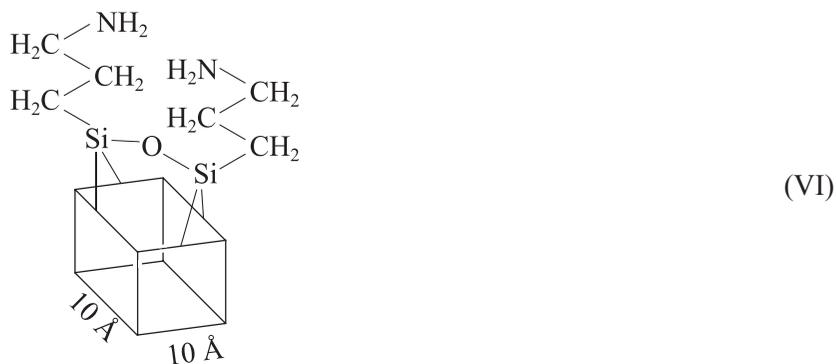
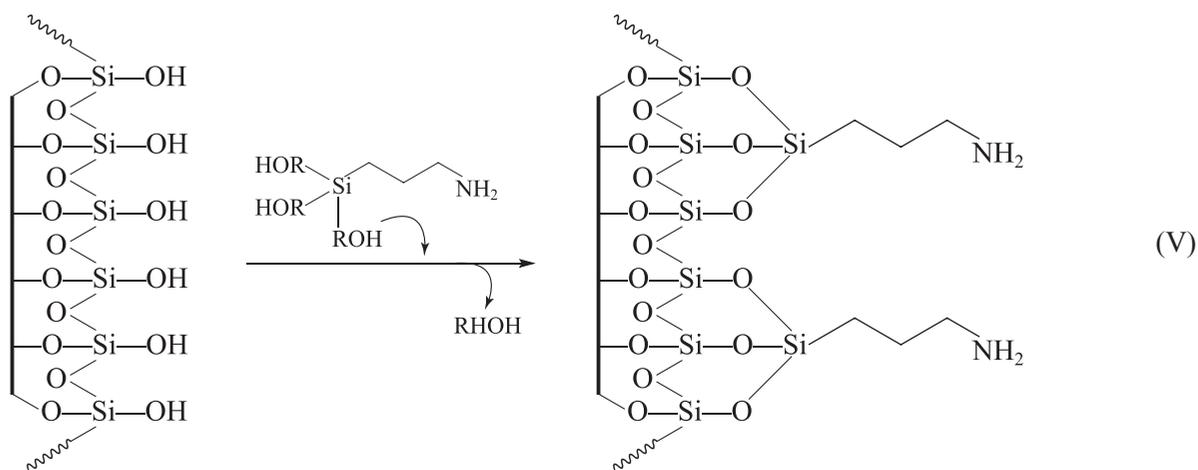
Рис. 3. Схема кулоновского взаимодействия ионной жидкости и поверхности носителей MCM-41 и Al_2O_3 [71].*

* ©American Chemical Society, 2014. Разрешение на публикацию получено 13.06.2023.

по мере увеличения толщины связанного полимерного слоя. Закрепление полимера может быть выполнено либо из раствора, либо из расплава. Однако закрепление из расплава обычно приводит к более высокой плотности прививки из-за экранирования исключенных объемных взаимодействий [72]. Другими вариантами минимизации исключенных объемных взаимодействий и получения тем самым более толстых (10–30 нм) привитых слоев является проведение прививки из θ -растворителя [73] или из концентрированного раствора полимера [74].

Способ прививки аминоксодержащих соединений был запатентован в 1992 г. [75], результаты исследования полученного материала были опубликованы в 1995 г. [76]. Для синтеза композитного материала использовали силикагель марки Davison grade 62 и 3-аминопропилтриэтоксисилан. Реакцию проводили в условиях кипячения осушенного силикагеля и алкоксиаминосилана в растворе *m*-ксилола в течение длительного времени, затем полученный продукт промывали *m*-ксилолом и пентаном. В итоге был приготовлен гель, содержащий в среднем 2.5 ± 0.1 частицы $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ на 1 nm^2 поверхности [$1.2 \text{ ммоль(N)} \cdot \text{г}^{-1}$]. Гель сушили в вакууме при 100°C , а затем активировали при 160°C , что позволяло полностью удалить H₂O.

Взаимодействие между носителем и алкоксиаминосилоном описывается как конденсация гидроксильных групп с образованием органических остатков, связанных с поверхностью, и включает реакцию одной, двух или трех гидроксильных групп поверхности с одной молекулой алкоксиаминосилана (V). Следовательно, природа связанных частиц будет зависеть от количества и распределения гидроксильных групп на поверхности силикагеля. Образование новых силанольных групп на поверхности силикагеля авторы [76] подтверждали при помощи методов ИК- и ЯМР-спектроскопии. Полученный аминопропиловый гель представлял собой твердое вещество с площадью поверхности $200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, общим объемом пор $0.7 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ и средним диаметром пор 11 нм. Согласно представлениям авторов работы [76], на 1 nm^2 поверхности аминопропилового геля чаще всего закреплялись две привитые молекулы алкоксиаминосилана (VI). Синтезированный материал тестировали в сорбционном эксперименте при комнатной температуре с использованием сухой или увлажненной газовой смеси с содержанием CO₂ 8.3%. При этом материал продемонстрировал сорбционную емкость $9.10 \text{ мг}(\text{CO}_2) \cdot \text{г}^{-1}$ (сорбента) в сухих условиях и $20.80 \text{ мг}(\text{CO}_2) \cdot \text{г}^{-1}$ (сорбента) в присутствии паров H₂O в газовой смеси. Данная методика синтеза стала одной из основных во многих последующих исследованиях.



Для улучшения сорбционных характеристик композитных материалов, получаемых данным методом, изменяют некоторые параметры синтеза: растворитель (чаще всего используют толуол); носитель; температуру, при которой проводят кипячение в растворе [77]; условия сушки материала (например, в работе [78] термообработку проводили при 120°C, а не при 160°C, как было предложено изначально в работе [76]), а также применяют различные алкоксиаминосиланы: моно-, ди- и триаминосиланы [79].

Например, в работе [80] описывают метод приготовления материалов на таких носителях, как кремнийоксидный ксерогель и МСМ-48. Носители были приготовлены по методике, описанной в работе [81]. Для прививки использовали 3-аминопропилтриэтоксисилан. В сравнении с методикой [76] помимо носителя был изменен только растворитель: *m*-ксилол заменен на толуол. Эксперименты проводили методом термогравиметрического анализа при 25°C и содержании CO₂ в потоке газов около 5 об%. Сорбционные емкости для ксерогеля и МСМ-48 составили 27 и 50 мг(CO₂)·г⁻¹ соответственно. Авторы утверждают, что увеличение емкости происходит вследствие увеличения площади поверхности носителя и соответственно большего количества гидроксильных групп на поверхности. Площадь поверхности ксерогеля составляет 816, а МСМ-48 — 1389 м²·г⁻¹. Температура,

требуемая для регенерации материалов после стадии сорбции CO₂, составляет всего 75°C.

Рассмотрим, как изменяется сорбционная емкость материалов, полученных методом прививки, в зависимости от размера пор носителя [79]. В работе использовали кремнийоксидные носители МСМ-41, SBA-15 и PE-SBA-15 (носитель с расширенными порами), к которым был привит моноаминосилан (табл. 2). Итоговое количество привитого азота увеличивается с увеличением площади поверхности носителя. Казалось бы, сорбционная емкость должна быть пропорциональна количеству азота на поверхности, однако это не так. По всей видимости, на сорбционную емкость влияет и размер пор носителя. Причем при малых размерах пор сорбция становится более затрудненной из-за блокировки активных центров. Также был сделан вывод, что прививка разрушает структуру материала на основе SBA-15 с расширенными порами, что негативно сказывается на свойствах сорбента.

Также в этой работе было проведено исследование сорбционной емкости по CO₂ в зависимости от количества аминогрупп в прививаемом алкоксиаминосилане. Такие материалы были синтезированы на носителе SBA-15. В работе [79] были предложены механизмы реакции CO₂ с привитыми моно-, ди- и триаминосиланами [(VII)–(IX) соответственно].

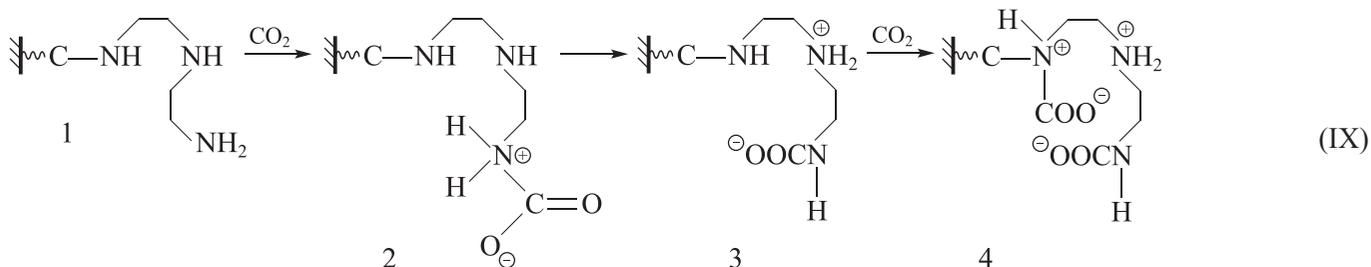
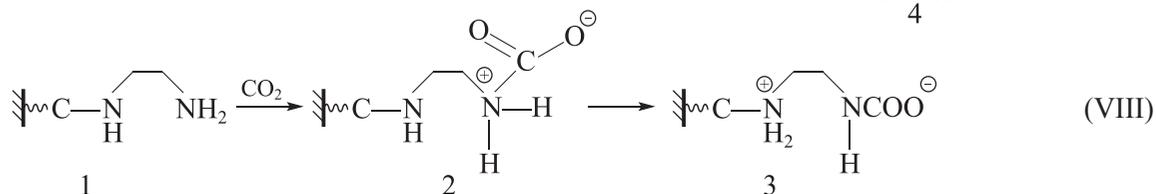
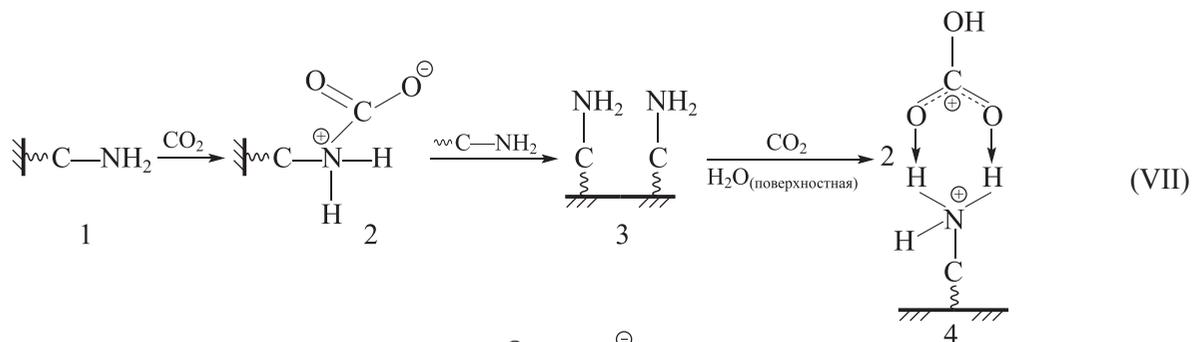


Таблица 2

Краткая характеристика кремнийоксидных носителей и композитных материалов, полученных на их основе путем прививки моноаминосилана, по данным работы [79]*

Носитель				Композитный материал	
носитель	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\text{общ}}, \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$d_{\text{ср}}, \text{ нм}$	содержание N, ммоль $\cdot \text{г}^{-1}$	сорбционная емкость по CO ₂ , ммоль $\cdot \text{г}^{-1}$
MCM-41	864	0.62	3.8	2.02	0.39
SBA-15	782	0.73	6.7	1.89	0.45
PE-SBA-15	655	2.29	17.3	1.59	0.15

При увеличении количества аминогрупп в прививаемом алкоксиаминосилане увеличивается и содержание азота в материале. В результате материал, полученный путем прививки триаминосилана к поверхности SBA-15, содержит 3.68 ммоль(N) $\cdot \text{г}^{-1}$, и его сорбционная емкость по CO₂ равна 2.41 ммоль $\cdot \text{г}^{-1}$ (или 106.04 мг $\cdot \text{г}^{-1}$), что соответствует реакции с CO₂ по схеме (IX) [79].

Ранее уже была приведена схема взаимодействия гидроксильных групп носителя и алкоксисиланольных групп алкоксиаминосилана (V), однако по такой схеме складывается представление, что все три алкоксигруппы алкоксиаминосилана связываются с OH-группами поверхности, но, как утверждают авторы работы [77], обычно в безводной среде прививка происходит так, как это представлено на рис. 4, а, т. е. одна или даже две алкоксигруппы могут не реагировать с поверхностью носителя.

Для закрепления свободных алкоксилангандов и полного покрытия поверхности к материалу носителя может быть добавлена H₂O для получения гидратированной поверхности. Адсорбированная H₂O увеличивает поверхностную плотность гидроксильных групп и инициирует гидролиз непрореагировавших алкоксигрупп, что увеличивает степень покрытия поверхности аминоксодержащим компонентом.

Существует две модели для описания поверхности материала, получаемого в присутствии H₂O (рис. 4, б и в). Авторы работы [77] считают, что первая модель (рис. 4, б), предложенная авторами работы [81], не полностью отражает реальное взаимодействие между поверхностью и прививаемым соединением. Исследователи утверждают, что взаимодействие может происходить не только между OH-группами поверхности и аминоалкоксисиланом, но и через мостики Si—O—Si к уже привитым аминосиланам (рис. 4, в). Поскольку целью исследования было получение материала с высокой адсорбционной способностью по CO₂, монослойное покрытие

поверхности амином не требовалось. Скорее важна была высокая плотность доступных аминогрупп без значительной закупорки пор. Для синтеза использо-

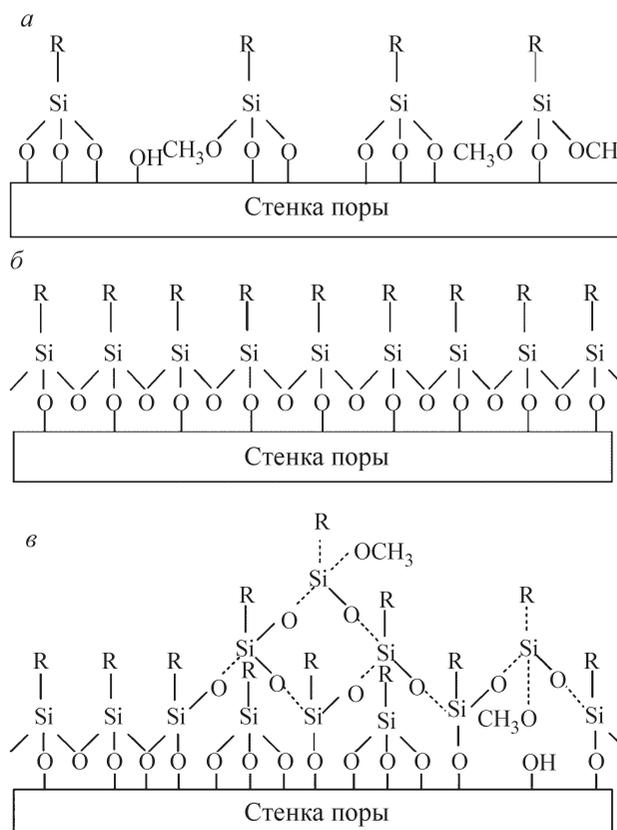


Рис. 4. Предполагаемая структура поверхности силикатного носителя, образующейся в результате безводной прививки аминоалкоксисилана (а); предполагаемая структура поверхности материала, получаемая при монослойном покрытии аминоалкоксисиланом силикатного носителя в присутствии H₂O (б); предлагаемый рост трехмерного полиаминосилоксанового слоя на ранней стадии, происходящий во время прививки алкоксисилановых соединений в присутствии H₂O (в); R — триаминовая цепь [77].**

* © Elsevier B.V., 2009. Разрешение на публикацию № 5620111165873 получено 01.09.2023.

** © American Chemical Society, 2007. Разрешение на публикацию получено 13.06.2023.

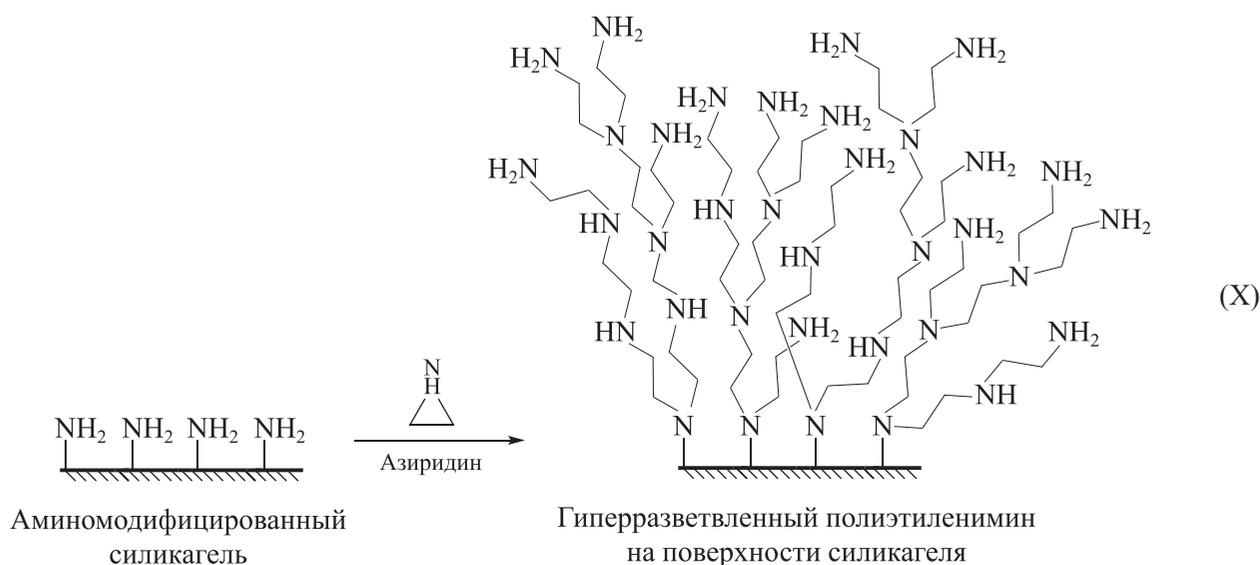
вались силикатный носитель MCM-41 и 3-[2-(2-аминоэтиламино)этиламино]пропилтриметоксисилан. В работе проводили прививку с добавлением и без добавления H_2O , а также изменяли температуру, при которой происходила реакция, в интервале от 70 до 110°C. Оказалось, что при 110°C (стандартная температура, используемая в большинстве исследований) образовывались продукты с самым низким содержанием N в продукте, всего $6.65 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$, в то время как при 85°C был получен продукт с содержанием N $7.95 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ в присутствии H_2O и $5.98 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ без добавления H_2O . Затем было проведено сравнение сорбционных свойств двух образцов, приготовленных методом безводной прививки и прививки в присутствии H_2O при оптимальной температуре реакции (85°C): их емкость по CO_2 составила 62 и 117 $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно. Увеличение емкости происходит почти в 2 раза, что свидетельствует о положительном влиянии добавления H_2O в момент синтеза. Следует упомянуть, что все материалы, полученные методом ковалентной прививки, термически стабильны до 200–250°C.

Аминосодержащие композитные сорбенты CO_2 , получаемые методом полимеризации

Метод *in situ* полимеризации чаще всего заключается во взаимодействии реакционноспособного

мономера и группы-инициатора на поверхности носителя, запускающей процесс полимеризации. Метод очень хорош для решения задач получения материала с максимально высоким содержанием желаемых функциональных групп. Например, если говорить об аminosодержащих композитах, то в работе [82] исследователям удалось получить материал с рекордным содержанием азота ($15 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$). Однако у метода есть недостатки: полимеризация часто протекает неконтролируемо, что может привести к невозпроизводимости результатов. Для того, чтобы полимеризация проходила более контролируемо, мономер модифицируют, однако это может привести к снижению количества прививаемых функциональных групп.

Одним из самых ранних упоминаний о модификации поверхности кремнийоксидного носителя данным методом является работа [83]. Композитный материал был получен с использованием мезопористого силикагеля в качестве носителя и азиридина в качестве мономера. Для начала поверхность силикагеля модифицировали прививкой (3-аминопропил)диэтоксиметилсилана для образования инициирующей полимеризацию группы. Затем проводили реакцию с азиридином в течение 24 ч, в результате чего происходила разветвленная полимеризация за счет раскрытия цикла:



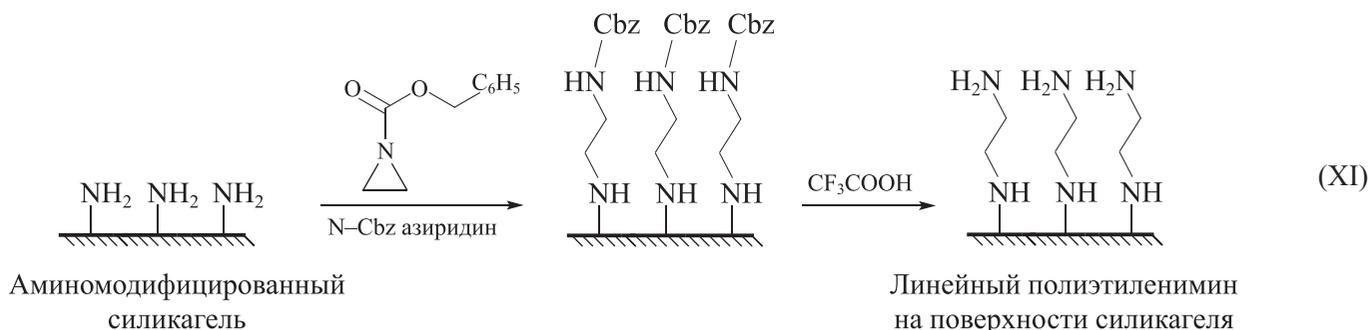
За 24 ч толщина пленки на носителе увеличилась с 8 до 36 Å, а количество аминогрупп выросло с 3.5 до 66 нм^{-2} . Однако количество получаемых при этом первичных, вторичных и третичных аминогрупп является неконтролируемым. Кроме того, неконтролируемы и длины цепей, что может приве-

сти к объемному заполнению мезопор и блокировке функциональных групп, которые способны взаимодействовать с молекулами CO_2 .

Для проведения контролируемой полимеризации азиридин был модифицирован защитной группой (бензилоксикарбонилем), что позволило получать

линейные полимерные цепи (XI). Через 24 ч толщина слоя составляла 18 Å, а количество аминогрупп — 48 нм⁻². К сожалению, в данной работе [83] не опре-

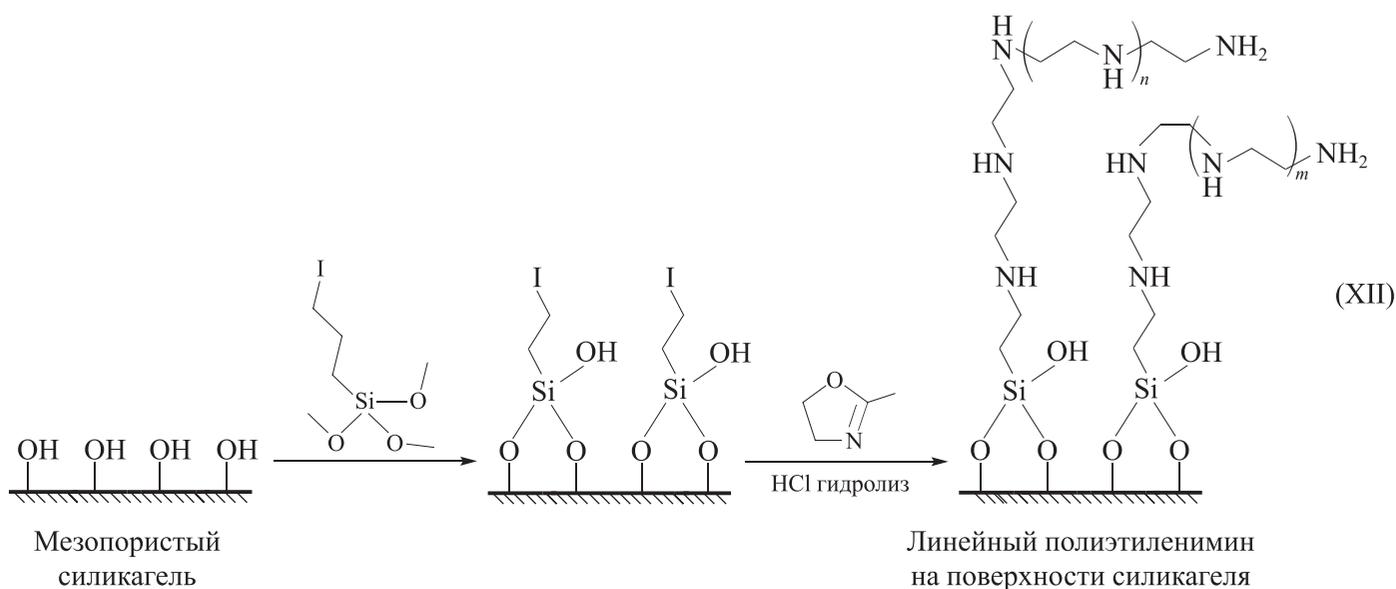
делены сорбционные характеристики получаемого материала, что дало бы возможность оценить возможность его применения в практических целях.



Как уже упоминалось ранее, самого большого содержания азота в материале удалось добиться авторам работы [82]. В данной работе материал получали катионной полимеризацией оксазолинов. Методика синтеза включает в себя прививку алкилиода в качестве инициатора с последующим образованием аминополимера на мезопористом кремнийоксидном носителе посредством катионной полимеризации 2-метил-2-оксазолина и, наконец, кислотного гидролиза с получением сорбента, связанного полиэтиленимином (XII). В итоге полученный композитный материал в значительной степени сохранил исходную структуру носителя, а также имел относительно однородный слой покрытия из аминоксодержащего по-

лимера, что способствовало диффузии CO₂ внутрь частиц сорбента.

Сорбционную емкость полученного материала определяли в различных условиях: 1) сухая газовая смесь, содержащая 8 об% CO₂; 2) газовая смесь, содержащая 8 об% CO₂, с относительной влажностью 18%. В первом случае материал поглотил всего 0.82 ммоль(CO₂)·г⁻¹ при 25°C. Однако при повышении температуры до 60°C емкость выросла до 4.30 ммоль(CO₂)·г⁻¹. При использовании влажной газовой смеси емкость составила 11.8 ммоль(CO₂)·г⁻¹ при 25°C за 2 ч, что является очень высоким результатом. При этом для регенерации этот материал достаточно нагреть до 100°C.

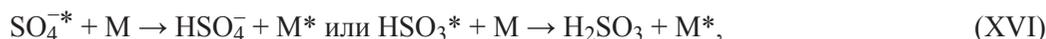
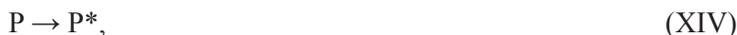
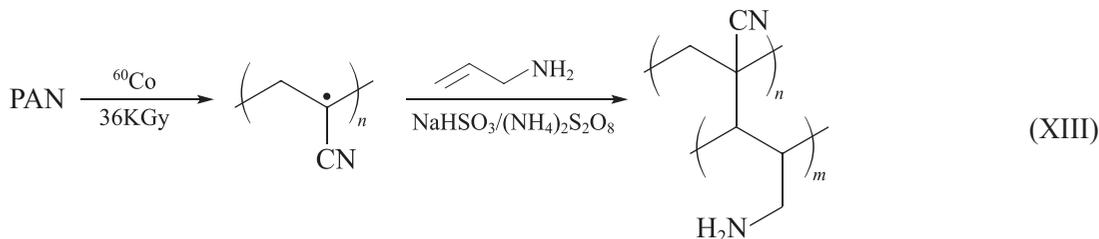


Ранее было упомянуто, что полимеризация зачастую происходит при взаимодействии мономера с группой-инициатором на поверхности, однако на практике используется и метод радикальной полимеризации. Например, в работе [84] синтезировали

композит радикальной полимеризацией аллиламина на полиакрилонитрильном волокне. Для синтеза волокно подвергали гамма-облучению заданное количество времени, а затем в колбе смешивали с аллиламином и (NH₄)₂S₂O₈/NaHSO₃ в водном растворе.

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ был добавлен для дополнительной инициации радикальной реакции (XIII). Авторы работы

[84] предложили радикальный механизм полимеризации (XIV)–(XXI).



где P — полиакрилонитрильное волокно, M — мономер аллиламина, n — число молекул мономера.

На конечное содержание аллиламина на полиакрилонитрильном волокне влияли время реакции, температура реакции, а также количество $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в системе. При проведении реакции в течение 14 ч при температуре 100°C авторам работы удалось получить материал с самым высоким содержанием активного компонента (37.5 мас%). Сорбционная емкость этого материала составила $6.22 \text{ ммоль}(\text{CO}_2) \cdot \text{г}^{-1}$ (сорбента) при использовании газовой смеси, содержащей 17.3 об% CO_2 .

Заключение

По результатам сравнения аминоксодержащих композитных сорбентов CO_2 , различающихся методом приготовления, можно заключить, что каждый метод имеет свои преимущества и недостатки. Для полноты картины в табл. 3 обобщены сорбционные характеристики аминоксодержащих композитных материалов, полученных разными методами, с указанием условий сорбции.

К первому типу относятся композитные сорбенты, полученные методом пропитки носителя раствором аминоксодержащего активного компонента. Это самый доступный и простой способ синтеза, позволяющий наносить на поверхность пористых носителей аминоксодержащие полимеры (чаще всего полиэтиленимин) и ионные жидкости. Сорбционные характеристики

материалов, полученных методом пропитки, зависят от эффективности диспергирования активного компонента. Дисперсность активного компонента зависит от характеристик выбранного носителя. В частности, для серии аминоксодержащих композитных сорбентов на основе силикатных материалов было показано, что эффективность использования активных групп полиэтиленимина и скорость сорбции CO_2 увеличиваются при уменьшении среднего размера мезопор носителя. Кроме того, активный компонент и пористый носитель следует подбирать таким образом, чтобы между ними происходило химическое или электростатическое взаимодействие, иначе есть вероятность быстрой деградации материала из-за уноса активного компонента или его выхода на внешнюю поверхность носителя с потерей дисперсности.

Ко второму типу аминоксодержащих композитных сорбентов относят материалы, полученные путем ковалентной прививки активного компонента на поверхность носителя. Для прививки используются различные алкоксиаминосиланы, а выбор носителей в этом случае ограничен только кремнеземными пористыми материалами. Образование ковалентной связи на стадии прививки позволяет надежно закрепить активный компонент на поверхности носителя. Основным недостатком этой методики является относительно малая толщина получаемых слоев аминоксодержащего компонента. Для наибольшей эффективности использования аминоксодержащих групп активного компонента рекомендуется подбирать носите-

ли с большой площадью поверхности и высоким содержанием ОН-групп, а также со средним размером пор, достаточным для наибольшей доступности функциональных групп молекулам CO₂. Добавление H₂O в момент синтеза положительно сказывается на эффективности связывания аминоалкоксисиланов и поверхностных ОН-групп носителя. При оптимальных условиях синтеза сорбционная емкость будет пропорциональна количеству привитых аминогрупп.

Третий тип аминоксодержащих композитных сорбентов CO₂ объединяет материалы, полученные методом *in situ* полимеризации активного компонента на носителе. Это объективно самый сложный из всех представленных методов синтеза. Основная сложность заключается в том, что полимеризация часто протекает неконтролируемо, и получаемый аминоксо-

держащий полимер может блокировать поры носителя, тем самым затрудняя транспорт молекул CO₂. Однако существуют способы, применяемые для проведения контролируемой полимеризации. Данным методом можно получить материалы с рекордным количеством привитых функциональных групп. При соблюдении условий синтеза, позволяющих исключить блокировку пор носителя, материалы этого типа демонстрируют самую высокую сорбционную емкость по CO₂.

Таким образом, существуют различные подходы к получению твердых пористых материалов на основе аминоксодержащих хемосорбентов CO₂. Следует отметить, что эти материалы характеризуются низкой температурой регенерации (около 100°C), что позволяет использовать на стадии десорбции CO₂ доступные и возобновляемые источники тепловой энергии (например, бросовое тепло промышленных

Таблица 3

Сорбционная емкость по CO₂ аминоксодержащих композитных материалов, полученных различными методами синтеза

Способ получения материала	Материал*	Условия сорбции	Сорбционная емкость, мг·г ⁻¹	Литературный источник
Пропитка	Полиэтиленимин (50 мас%)/KIT-6	$T = 25^\circ\text{C}$, 100% CO ₂	135	[62]
		$T = 25^\circ\text{C}$, 5% CO ₂	86	
	Полиэтиленимин (65 мас%)/SiO ₂ ^a	$T = 25^\circ\text{C}$, 100% CO ₂	210	[63]
		$T = 25^\circ\text{C}$, 5% CO ₂	165	
	Тетраэтиленпентамин (65 мас%)/SiO ₂ ^a	$T = 25^\circ\text{C}$, 100% CO ₂	260	[66]
		$T = 35^\circ\text{C}$, 100% CO ₂	211	
Ковалентная прививка	3-Аминопропилтриэтоксисилан/SiO ₂	$T = 35^\circ\text{C}$, 5% CO ₂	200	[75]
		$T = 25^\circ\text{C}$, 8.3% CO ₂	9.1	
	3-[2-(2-Аминоэтиламино)этиламино]-пропилтриметоксисилан/МСМ-41 ^в	$T = 25^\circ\text{C}$, 5% CO ₂	62	[77]
			117	
	Триаминосилан/SBA-15	$T = 40^\circ\text{C}$, 17% CO ₂	120.6	[79]
		$T = 40^\circ\text{C}$, 5% CO ₂	40	
Моноаминосилан/МСМ-48	$T = 25^\circ\text{C}$, 5% CO ₂	50	[80]	
<i>In situ</i> полимеризация	Продукт катионной полимеризации 2-метил-2-оксазолина/SiO ₂	$T = 25^\circ\text{C}$, 8% CO ₂	36.1	[82]
		$T = 60^\circ\text{C}$, 8% CO ₂	189.2	
		$T = 25^\circ\text{C}$, 8% CO ₂ , 18% H ₂ O	519.2	
	Продукт радикальной полимеризации аллиламина/полиакрилонитрильное волокно	$T = 25^\circ\text{C}$, 17.3% CO ₂ , влажный газ	273.68	[84]

* Материал: а — монолитный SiO₂ с бимодальной структурой пор; б — носитель — непрокаленный МСМ-41, в порах которого содержится поверхностно-активное вещество; в — прививка проводилась в отсутствие H₂O; г — прививка проводилась в присутствии H₂O.

предприятий или гелиотермальную энергию). Выбор стратегии получения таких материалов в промышленности будет, судя по всему, определяться оптимальным балансом между себестоимостью материала и его физико-химическими характеристиками, определяющими в том числе энергоэффективность процесса улавливания CO₂ и срок службы сорбента.

Благодарности

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-10080, <https://rscf.ru/project/23-23-10080/>) и Новосибирской области (соглашение № р-47 от 03.04.2023).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Шешиковас Андрей Жидрунович

ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-9822-6749>

Веселовская Жанна Вячеславовна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1606-3746>

Селищев Дмитрий Сергеевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9930-8149>

Козлов Денис Владимирович, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4107-8694>

Список литературы

- [1] *Madejski P., Chmiel K., Subramanian N., Kuś T.* Methods and techniques for CO₂ capture: Review of potential solutions and applications in modern energy technologies // *Energies* 2022. V. 15. N 3. ID 887. <https://doi.org/10.3390/en15030887>
- [2] *Оковитая К. О., Суржко О. А.* Аналитический обзор получения и использования биогаза // *Инж. вестник Дона*. 2017. № 4. <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2017/4618>
- [3] *Yaumi A. L., Bakar M. A., Hameed B. H.* Recent advances in functionalized composite solid materials for carbon dioxide capture // *Energy*. 2017. V. 124. P. 461–480. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.02.053>
- [4] *Leuenberger M., Nyfeler P., Moret H. P., Sturm P., Indermühle A., Schwander J.* CO₂ concentration measurements on air samples by mass spectrometry // *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* 2000. V. 14. N 16. P. 1552–1557. [https://doi.org/10.1002/1097-0231\(20000830\)14:16%3C1552::AID-RCM63%3E3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/1097-0231(20000830)14:16%3C1552::AID-RCM63%3E3.0.CO;2-C)
- [5] *Wernera A., Beharb F., de Hemptinne J. C., Behara E.* Viscosity and phase behaviour of petroleum fluids with high asphaltene contents // *Fluid Phase Equilib.* 1998. V. 147. N 1–2. P. 343–356. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(98\)00245-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(98)00245-3)
- [6] *Raventos M., Duarte S., Alarcon R.* Application and possibilities of supercritical CO₂ extraction in food processing industry: An Overview // *Food Sci. Tech. Int.* 2002. V. 8. N 5. P. 269–284. <https://doi.org/10.1106/108201302029451>
- [7] *Mazzotti M., Abanades J. C., Allam R., Lackner K. S., Meunier F., Rubin E., Sanchez J. C., Yogo K., Zevenhoven R.* Mineral carbonation and industrial uses of carbon dioxide // IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Cambridge University Press, 2005. P. 321–337.
- [8] *Минигулов Ф. Г., Пресняков В. В., Шигабутдинов А. К., Сафин Д. Х., Пресняков А. В., Валитов А. Р., Сафин А. Ф.* Некоторые особенности экологически безопасной «бесфосгенной» технологии производства поликарбонатов // *Пласт. массы*. 2020. Т. 5–6. С. 45–47. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-5-6-45-47>
- [9] *Giroto S., Minetto S., Neksa P.* Commercial refrigeration system using CO₂ as the refrigerant // *Int. J. Refrig.* 2004. V. 27. N 7. P. 717–723. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2004.07.004>
- [10] *Osborne C. P., Beerling D. J.* Sensitivity of tree growth to a high CO₂ environment: Consequences for interpreting the characteristics of fossil woods from ancient «greenhouse» worlds *Palaeogeography, Palaeoclimatology // Palaeoecology*. 2002. V. 182. N 1–2. P. 15–29. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(01\)00450-3](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(01)00450-3)
- [11] *Woodward F. I.* Potential impacts of global elevated CO₂ concentrations on plants: A Review // *Curr. Opin. Plant Biol.* 2002. V. 5. N 3. P. 207–211. [https://doi.org/10.1016/S1369-5266\(02\)00253-4](https://doi.org/10.1016/S1369-5266(02)00253-4)
- [12] *Centi G., Quadrelli E. A., Perathoner S.* Catalysis for CO₂ conversion: A Key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. P. 1711–1731. <https://doi.org/10.1039/C3EE00056G>
- [13] *Saeidi S., Najari S., Fazlollahi F., Nikoo M. K., Sefidkon F., Klemes J. J., Baxter L. L.* Mechanisms and kinetics of CO₂ hydrogenation to value-added products: A Detailed review on current status and future trends // *Renew. Sust. Energy Rev.* 2017. V. 80. P. 1292–1311. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.204>
- [14] *Koytsoumpa E. I., Bergins C., Kakaras E.* The CO₂ economy: Review of CO₂ capture and reuse technologies // *J. Supercrit. Fluids*. 2018. 132. P. 3–16. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.07.029>
- [15] *Tursunov O., Kustov L., Kustov A.* A Brief review of carbon dioxide hydrogenation to methanol over copper

- and iron based catalysts // *Oil Gas Sci. Technol. — Rev. d'IFP Energies Nouvelles*. 2017. V. 72. ID 30. <https://doi.org/10.2516/ogst/2017027>
- [16] Кузьмин А. В., Шаинян Б. А. Механизмы реакций каталитического электрохимического восстановления кислорода (ORR) и углекислого газа (CO₂RR) // *Успехи химии*. 2023. Т. 92. № 6. ID 5085. <https://doi.org/10.59761/RCR5085> [Kuzmin A. V., Shainyan B. A. Mechanisms of catalytic electrochemical reactions of oxygen reduction (ORR) and carbon dioxide reduction (CO₂RR) // *Russ. Chem. Rev.* 2023. V. 92. N 6. ID 5085. <https://doi.org/10.59761/RCR5085>].
- [17] Wang J., Huang L., Yang R., Zhang Z., Wu J., Gao Y., Wang Q., O'Hare D., Zhong Z. Recent advances in solid sorbents for CO₂ capture and new development trends // *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 7. N 11. P. 3478–3518. <https://doi.org/10.1039/C4EE01647E>
- [18] Sanz-Perez E. S., Murdock C. R., Didas S. A., Jones C. W. Direct capture of CO₂ from ambient air // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. N 19. P. 11840–11876. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00173>
- [19] Shi X., Xiao H., Azarabadi H., Song J., Wu X., Chen X., Lackner K. S. Sorbents for the direct capture of CO₂ from ambient air // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. N 18. P. 6984–7006. <https://doi.org/10.1002/anie.201906756>
- [20] Park Y., Lin K. Y. A., Park A. H. A., Petit C. Recent advances in anhydrous solvents for CO₂ capture: Ionic liquids, switchable solvents, and nanoparticle organic hybrid materials // *Frontiers in Energy Research*. 2015. V. 3. ID 42. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2015.00042>
- [21] Meng F., Meng Y., Ju T., Han S., Lin L., Jiang J. Research progress of aqueous amine solution for CO₂ capture: A Review // *Renew. Sust. Energy Rev.* 2022. V. 168. ID 112902. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112902>
- [22] Черникова Е. А., Глухов Л. М., Кустов Л. М., Красовский В. Г., Белецкая И. П. Мезо- и макропористые материалы, модифицированные аминами, для хранения CO₂ // *ЖОрХ*. 2014. Т. 50. № 11. С. 1572–1573. <https://www.elibrary.ru/sxtwmz> [Chernikova E. A., Glukhov L. M., Kustov L. M., Krasovskii V. G., Beletskaya I. P. Meso- and macroporous materials modified with amines for CO₂ storage // *Russ. J. Org. Chem.* 2014. V. 50. P. 1556–1557. <https://doi.org/10.1134/S1070428014110025>].
- [23] Черникова Е. А., Глухов Л. М., Кустов Л. М., Красовский В. Г. Адсорбенты CO₂ на основе пористых материалов, модифицированных аминами // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 12. С. 2958–2962. <https://www.elibrary.ru/vceued> [Chernikova E. A., Glukhov L. M., Kustov L. M., Krasovsky V. G. Adsorbents of CO₂ based on amine-modified porous materials // *Russ. Chem. Bull.* 2015. V. 64. P. 2958–2962. <https://doi.org/10.1007/s11172-015-1254-2>].
- [24] Lee S. C., Kim J. C. Dry potassium-based sorbents for CO₂ capture // *Catalysis Surveys from Asia*. 2007. V. 11. P. 171–185. <https://doi.org/10.1007/s10563-007-9035-z>
- [25] Zhao C., Chen X., Anthony E. J., Jiang X., Duan L., Wu Y., Dong W., Zhao C. Capturing CO₂ in flue gas from fossil fuel-fired power plants using dry regenerable alkali metal-based sorbent // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2013. V. 39. N 6. P. 515–534. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2013.05.001>
- [26] Gao W., Zhou T., Gao Y., Louis B., O'Hare D., Wang Q. Molten salts-modified MgO-based adsorbents for intermediate-temperature CO₂ capture: A Review // *J. Energy Chem.* 2017. V. 26. N 5. P. 830–838. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.06.005>
- [27] Hu Y., Guo Y., Sun J., Li H., Liu W. Progress in MgO sorbents for cyclic CO₂ capture: A Comprehensive review // *J. Mater. Chem. A*. 2019. V. 7. N 35. P. 20103–20120. <https://doi.org/10.1039/C9TA06930E>
- [28] Ruhaimi A. H., Aziz M. A. A., Jalil A. A. Magnesium oxide-based adsorbents for carbon dioxide capture: Current progress and future opportunities // *J. CO₂ Util.* 2021. V. 43. ID 101357. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101357>
- [29] Портякова И. С., Антипов А. В., Мишин И. В., Кустов Л. М. Адсорбенты SO₂, нанесенные на карбид кремния // *ЖФХ*. 2020. Т. 94. № 7. С. 1105–1113. <https://doi.org/10.31857/S0044453720070237> [Portyakova I. S., Antipov A. V., Mishin I. V., Kustov L. M. CO₂ Adsorbents deposited on silicon carbide // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 94. P. 1482–1489. <https://doi.org/10.1134/S0036024420070237>].
- [30] Sun H., Wu C., Shen B., Zhang X., Zhang Y., Huang J. Progress in the development and application of CaO-based adsorbents for CO₂ capture — a review // *Mater. Today Sust.* 2018. V. 1–2. P. 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2018.08.001>
- [31] Kierzkowska A. M., Pacciani R., Müller C. R. CaO-based CO₂ sorbents: From fundamentals to the development of new, highly effective materials // *ChemSusChem*. 2013. V. 6. N 7. P. 1130–1148. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300178>
- [32] Wang Y., Memon M. Z., Seelro M. A., F W., Gao Y., Dong Y., Ji G. A Review of CO₂ sorbents for promoting hydrogen production in the sorption-enhanced steam reforming process // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. N 45. P. 23358–23379. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.206>
- [33] Грейш А. А., Кустов А. Л., Соколовский П. В. Наноразмерные адсорбенты диоксида углерода // *ЖФХ*. 2021. Т. 95. № 8. С. 1232–1236. <https://doi.org/10.31857/S0044453721080112> [Greish A. A., Kustov A. L., Sokolovskiy P. V. Nanoscale adsorbents of carbon dioxide // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2021. V. 95. P. 1655–1658. <https://doi.org/10.1134/S0036024421080112>].

- [34] Okunev A. G., Sharonov V. E., Aristov Y. I., Parmon V. N. Sorption of carbon dioxide from wet gases by K_2CO_3 -in-porous matrix: Influence of the matrix nature // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2000. V. 71. P. 355–362. <https://doi.org/10.1023/A:1010395630719>
- [35] Park Y. C., Jo S. H., Kim J. Y., Won Y., Nam H., Yi C. K., Eom T. H., Lee J. B. Carbon dioxide capture from a real coal-fired flue gas using K-based solid sorbents in a 0.5 MW_e-scale test-bed facility // *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2020. V. 103. P. 103192. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2020.103192>
- [36] Kim K., Yang S., Lee J. B., Eom T. H., Ryu C. K., Lee H. J., Bae T. S., Lee S. J. A Long-term test of a new CO₂ sorbent (KEP-CO₂P₂) in a 0.5 MW_e CO₂ capture test bed // *Korean J. Chem. Eng.* 2015. V. 32. P. 677–684. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0297-7>
- [37] Park Y. C., Jo S. H., Ryu C. K., Yi C. K. Demonstration of pilot scale carbon dioxide capture system using dry regenerable sorbents to the real coal-fired power plant in Korea // *Energy Procedia.* 2011. V. 4. P. 1508–1512. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.018>
- [38] Park Y. C., Jo S. H., Lee D. H., Yi C. K., Ryu C. K., Kim K. S., You C. H., Park K. S. The status of the development project for the 10 MWe-scale dry-sorbent carbon dioxide capture system to the real coal-fired power plant in Korea // *Energy Procedia.* 2013. V. 37. P. 122–126. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.092>
- [39] Park Y. C., Jo S. H., Kyung D. H., Kim J. Y., Yi C. K., Ryu C. K., Shin M. S. Test operation results of the 10 MWe-scale dry-sorbent CO₂ capture process integrated with a real coal-fired power plant in Korea // *Energy Procedia.* 2014. V. 63. P. 2261–2265. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.245>
- [40] Won Y., Kim J. Y., Park Y. C., Yi C. K., Nam H., Woo J. M., Jin G. T., Park J., Lee S. Y., Jo S. H. Post-combustion CO₂ capture process in a circulated fluidized bed reactor using 200 kg potassium-based sorbent: The Optimization of regeneration condition // *Energy.* 2020. V. 208. P. 118188. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118188>
- [41] Luo P. C., Zhang Z. B., Jiao Z., Wang Z. X. Investigation in the design of a CO₂ cleaner system by using aqueous solutions of monoethanolamine and diethanolamine // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. V. 42. P. 4861–4866. <https://doi.org/10.1021/ie030029m>
- [42] Wallace J., Krumdieck S. Carbon dioxide scrubbing from air for alkaline fuel cells using amine solution in a packed bubble column // *Proc. Inst. Mech. Eng. Sci. Part C: J. Mech. Eng. Sci.* 2005. V. 219. P. 1225–1233. <https://doi.org/10.1243/095440605X32011>
- [43] Cheng H. H., Tan C. S. Removal of CO₂ from indoor air by alkanolamine in a rotating packed bed // *Sep. Purif. Technol.* 2011. V. 82. P. 156–166. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.09.004>
- [44] Gale J. A global perspective on the Status of carbon capture / 2016 NETL CO₂ Capture Technology Project Meeting. 2016. Pittsburgh, USA. <https://netl.doe.gov/sites/default/files/event-proceedings/2016/c02%20cap%20review/1-Monday/J-Gale-IEAGG-Status-of-Carbon-Capture.pdf>
- [45] Just P. E. Advances in the development of CO₂ capture solvents // *Energy Procedia.* 2013. V. 37. P. 314–324. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.117>
- [46] Buvik V., Høisæter K. K., Vevelstad S. J., Knuttila H. K. A Review of degradation and emissions in post-combustion CO₂ capture pilot plants // *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2021. V. 106. ID 103246. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2020.103246>
- [47] Баженов С. Д., Новицкий Е. Г., Василевский В. П., Грушевенко Е. А., Бьянко А. А., Волков А. В. Термостабильные соли и способы их удаления из алканоламиновых поглотителей диоксида углерода // *ЖПХ.* 2019. Т. 92. № 8. С. 957–979. <https://doi.org/10.1134/S0044461819080024> [Bazhenov S. D., Novitskii E. G., Vasilevskii V. P., Grushevenko E. A., Bienko A. A., Volkov A. V. Heat-stable salts and methods for their removal from alkanolamine carbon dioxide absorbents // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. P. 1045–1063. <https://doi.org/10.1134/S1070427219080019>]
- [48] Park I. I. H., Choi E. J. Characterization of branched polyethyleneimine by laser light scattering and viscometry // *Polymer.* 1996. V. 37. N 2. P. 313–319. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)81104-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)81104-9)
- [49] Chen F. F., Huang K., Fan J. P., Tao D. J. Chemical solvent in chemical solvent: A Class of hybrid materials for effective capture of CO₂ // *AIChE J.* 2018. V. 64. N 2. P. 632–639. <https://doi.org/10.1002/aic.15952>
- [50] Wu T. Y., Wang H. C., Su S. G., Gung S. T., Lin M. W., Lin C. B. Characterization of ionic conductivity, viscosity, density, and self-diffusion coefficient for binary mixtures of polyethyleneglycol (or polyethyleneimine) organic solvent with room temperature ionic liquid BMIBF₄ (or BMIPF₆) // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2010. V. 41. N 3. P. 315–325. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2009.10.003>
- [51] Satyapal S., Filburn T., Trela J., Strange J. Performance and properties of a solid amine sorbent for carbon dioxide removal in space life support applications // *Energy Fuel.* 2001. V. 15. N 2. P. 250–255. <https://doi.org/10.1021/ef0002391>
- [52] Caplow M. Kinetics of carbamate formation and breakdown // *J. Am. Chem. Soc.* 1968. V. 90. N 24. P. 6795–6803. <https://doi.org/10.1021/ja01026a041>
- [53] Danckwerts P. V. The reaction of CO₂ with ethanolamines // *Chem. Eng. Sci.* 1979. V. 34. N 4. P. 443–446. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(79\)85087-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(79)85087-3)

- [54] Crooks J. E., Donnellan J. P. Kinetics and mechanism of the reaction between carbon dioxide and amines in aqueous solution // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. 1989. V. 4. P. 331–333.
<https://doi.org/10.1039/P29890000331>
- [55] Yang Z.-Z., He L. N., Zhao Y. N., Li B., Yu B. CO₂ capture and activation by superbases/polyethylene glycol and its subsequent conversion // *Energy Environ. Sci.* 2011. V. 4. N 10. P. 3971–3975.
<https://doi.org/10.1039/C1EE02156G>
- [56] Bollini P., Didas S. A., Jones C. W. Amine-oxide hybrid materials for acid gas separations // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 39. N 21. P. 15100–15120.
<https://doi.org/10.1039/C1JM12522B>
- [57] Goepfert A., Czaun M., Prakash G. S., Olah G. A. Air as the renewable carbon source of the future: An Overview of CO₂ capture from the atmosphere // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. N 7. P. 7833–7853.
<https://doi.org/10.1039/C2EE21586A>
- [58] Gelles T., Lawson S., Rownaghi A. A., Rezaei F. Recent advances in development of amine functionalized adsorbents for CO₂ capture // *Adsorption*. 2020. V. 26. P. 5–50.
<https://doi.org/10.1007/s10450-019-00151-0>
- [59] Иоффе И. И., Письмен Л. М. Инженерная химия гетерогенного катализа. М.: Химия, 1965. С. 300–338.
- [60] Xu X., Song C., Andresen J. M., Miller B. G., Scaroni A. W. Novel polyethylenimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO₂ capture // *Energy Fuel*. 2002. V. 16. N 6. P. 1463–1469.
<https://doi.org/10.1021/ef020058u>
- [61] Wang X., Schwartz V., Clark J. C., Ma X., Overbury S. H., Xu X., Song C. Infrared study of CO₂ sorption over «molecular basket» sorbent consisting of polyethylenimine-modified mesoporous molecular sieve // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. N 17. P. 7260–7268. <https://doi.org/10.1021/jp809946y>
- [62] Son W. J., Choi J. S., Ahn W. S. Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine-loaded mesoporous silica materials // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008. V. 113. N 1–3. P. 31–40.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.10.049>
- [63] Chen C., Yang S. T., Ahn W. S., Ryoo R. Amine-impregnated silica monolith with a hierarchical pore structure: Enhancement of CO₂ capture capacity // *Chem. Commun.* 2009. N 24. P. 3627–3629.
<https://doi.org/10.1039/B905589D>
- [64] Jung W., Lee J. Economic evaluation for four different solid sorbent processes with heat integration for energy-efficient CO₂ capture based on PEI-silica sorbent // *Energy* 2022. V. 238. ID 121864.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121864>
- [65] Yue M. B., Chun Y., Cao Y., Dong X., Zhu J. H. CO₂ capture by as-prepared SBA-15 with an occluded organic template // *Adv. Funct. Mater.* 2006. V. 16. N 13. P. 1717–1722.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200600427>
- [66] Yue M. B., Sun L. B., Cao Y., Wang Y., Wang Z. J., Zhu J. H. Efficient CO₂ capturer derived from as-synthesized MCM-41 modified with amine // *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14. N 11. P. 3442–3451.
<https://doi.org/10.1002/chem.200701467>
- [67] Chen C., Kim J., Ahn W. S. CO₂ capture by amine-functionalized nanoporous materials: A Review // *Korean J. Chem. Eng.* 2014. V. 31. P. 1919–1934.
<https://doi.org/10.1007/s11814-014-0257-2>
- [68] Hicks J. C., Drese J. H., Fauth D. J., Gray M. L., Qi G., Jones C. W. Designing adsorbents for CO₂ capture from flue gas-hyperbranched aminosilicas capable of capturing CO₂ reversibly // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. N 10. P. 2902–2903.
<https://doi.org/10.1021/ja077795v>
- [69] Shen X., Yan F., Li C., Qu F., Wang Y., Zhang Z. Biogas upgrading via cyclic CO₂ adsorption: Application of highly regenerable PEI@nano-Al₂O₃ adsorbents with anti-urea properties // *Environ. Sci. Tech.* 2021. V. 55. N 8. P. 5236–5247.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.0c07973>
- [70] Palkovits R., Yang C. M., Olejnik S., Schüth F. Active sites on SBA-15 in the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to ε-caprolactam // *J. Catal.* 2006. V. 243. N 1. P. 93–98.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.07.004>
- [71] Wan M. M., Zhu H. Y., Li Y. Y., Ma J., Liu S., Zhu J. H. Novel CO₂-capture derived from the basic ionic liquids orientated on mesoporous materials // *ACS Appl. Mater. Interf.* 2014. V. 6. N 15. P. 12947–12955.
<https://doi.org/10.1021/am5028814>
- [72] Iyer K. S., Luzinov I. Effect of macromolecular anchoring layer thickness and molecular weight on polymer grafting // *Macromolecules*. 2004. V. 37. N 25. P. 9538–9545.
<https://doi.org/10.1021/ma0493168>
- [73] Karim A., Tsukruk V. V., Douglas J. F., Satija S. K., Fetters L. J., Reneker D. H., Foster M. D. Self-organization of polymer brush layers in a poor solvent // *J. Phys. II*. 1995. V. 5. N 10. P. 1441–1456.
<https://doi.org/10.1051/jp2:1995193>
- [74] Taylor W., Jones R. A. L. Producing high-density high-molecular-weight polymer brushes by a «grafting to» method from a concentrated homopolymer solution // *Langmuir*. 2010. V. 26. N 17. P. 13954–13958.
<https://doi.org/10.1021/la101881j>
- [75] Pat. US 5087597 (publ. 1992). Carbon dioxide adsorbent and method for producing the adsorbent.
- [76] Leal O., Bolívar C., Ovalles C., García J. J., Espidel Y. Reversible adsorption of carbon dioxide on amine surface-bonded silica gel // *Inorg. Chim. Acta*. 1995. V. 240. N 1. P. 183–189.
[https://doi.org/10.1016/0020-1693\(95\)04534-1](https://doi.org/10.1016/0020-1693(95)04534-1)

- [77] *Harlick P. J. E., Sayari A.* Applications of pore-expanded mesoporous silica. 5. Triamine grafted material with exceptional CO₂ dynamic and equilibrium adsorption performance // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. V. 46. N 2. P. 446–458. <https://doi.org/10.1021/ie060774+>
- [78] *Harlick P. J. E., Sayari A.* Applications of pore-expanded mesoporous silicas. 3. Triamine silane grafting for enhanced CO₂ adsorption // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. N 9. P. 3248–3255. <https://doi.org/10.1021/ie051286p>
- [79] *Chang F.-Y., Chao K. J., Cheng H. H., Tan C. S.* Adsorption of CO₂ onto amine-grafted mesoporous silicas // *Sep. Purif. Tech.* 2009. V. 70. N 1. P. 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.08.016>
- [80] *Huang H. Y., Yang R. T., Chinn D., Munson C. L.* Amine-grafted MCM-48 and silica xerogel as superior sorbents for acidic gas removal from natural gas // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. V. 42. N 12. P. 2427–2433. <https://doi.org/10.1021/ie020440u>
- [81] *Feng X., Fryxell G. E., Wang L. Q., Kim A. Y., Liu J., Kemner K. M.* Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports // *Science*. 1997. V. 276. N 5314. P. 923–926. <https://doi.org/10.1126/science.276.5314.923>
- [82] *Qi G., Fu L., Giannelis E. P.* Sponges with covalently tethered amines for high-efficiency carbon capture // *Nature Commun.* 2014. V. 5. N 1. ID 5796. <https://doi.org/10.1038/ncomms6796>
- [83] *Kim H. J., Moon J. H., Park J. W.* A Hyperbranched poly(ethyleneimine) grown on surfaces // *J. Colloid Interf. Sci.* 2000. V. 227. N 1. P. 247–249. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6861>
- [84] *Yang Y., Li H., Chen S., Zhao Y., Li Q.* Preparation and characterization of a solid amine adsorbent for capturing CO₂ by grafting allylamine onto PAN fiber // *Langmuir*. 2010. V. 26. N 17. P. 13897–13902. <https://doi.org/10.1021/la101281v>
-