

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ТОМ 96

ВЫПУСК 3

МАРТ

2023



СОДЕРЖАНИЕ

<i>Шешковас А. Ж., Веселовская Ж. В., Селищев Д. С., Козлов Д. В.</i> Низкотемпературные композитные сорбенты CO ₂ на основе аминокислотсодержащих соединений (обзор)	226
---	-----

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

<i>Ефанов С. А., Кудрявцева Т. Н., Грехнева Е. В., Кузнецов Д. Н.</i> Новый галохромный дисазокраситель стильбенового ряда с эффектом внутримолекулярного смешения цветов для текстильного сенсорного материала	245
<i>Кувшинова Л. А., Удоратина Е. В., Карасева Ю. С., Черезова Е. Н.</i> Физико-химические свойства и морфология лигноцеллюлозных порошковых модификаторов резин	252

Неорганический синтез и технология неорганических производств

<i>Скачков В. М., Пасечник Л. А., Медянкина И. С.</i> Обработка фосфорсодержащего сырья щелочными растворами	264
<i>Трубицын М. А., Фурда Л. В., Япрынецев М. Н., Воловичева Н. А., Михайлюкова М. О.</i> Влияние гранулометрического состава прекурсоров на синтез кальций-алюминатных фаз	269

Физико-химические исследования систем и процессов

<i>Зевацкий Ю. Э.</i> Гомогенное равновесие в растворах при ограниченной растворимости компонентов	282
---	-----

Композиционные материалы

<i>Евдокимова Е. Н., Кондратенко Ю. А., Уголков В. Л., Кочина Т. А.</i> Использование наночастиц SiO ₂ , модифицированных полиэтиленгликолем, для повышения гидрофильности эпоксидных покрытий	287
---	-----

Прикладная электрохимия и защита металлов от коррозии

<i>Бондарева С. О., Абдуллин М. Ф., Нугуманов Т. Р.</i> Диамиды неодакановой кислоты как ингибиторы кислотной коррозии низкоуглеродистой стали	297
---	-----

Сорбционные и ионообменные процессы

<i>Мионов Н. А., Тазеева Э. Г., Милордов Д. В., Якубова С. Г., Якубов М. Р.</i> Влияние влажности мезопористого силикагеля на эффективность хроматографического извлечения нефтяных ванадилпорфиринов бензолом	305
<i>Ван Ханлинь, Ненашева М. В., Куликов Л. А., Акопян А. В., Горбунов Д. Н.</i> Гетерогенные фосфинсодержащие катализаторы гидроформилирования на основе модифицированных пористых органических каркасов.	316

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 аминоксодержащие соединения. Рассмотрена классификация аминоксодержащих 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 аминоксодержащим 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 аминоксодержащим группам. Основным недостатком метода прививки является малая толщина получаемых слоев аминоксодержащего 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; аминоксодержащее 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

среднесуточно 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 из 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

* 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.

*** 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, °C	Температура десорбции, °C	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 топочной химической 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·г⁻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·г⁻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.

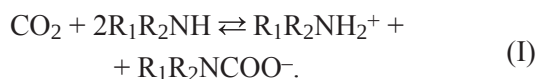
В настоящее время проведено большое количество исследований, направленных на получение и изучение сорбционных свойств композитных материалов на основе пористого носителя и аминоксодержащего хемосорбента CO₂. Материалы этого типа представляют большой интерес для использования в процессах улавливания CO₂ 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

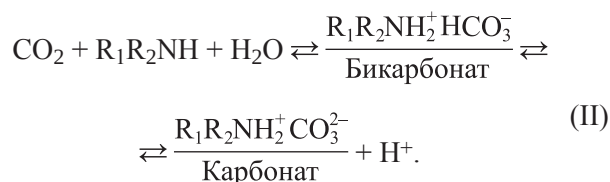
Композитные сорбенты CO₂ на основе аминокислотсодержащих органических соединений в последнее время рассматриваются для использования в различных практических приложениях (см., например, [17–19, 51]). В частности, отметим, что такие композитные сорбенты были предложены к применению на Международной космической 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% полиэтиленimina внутри порового пространства носителя [56].

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

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

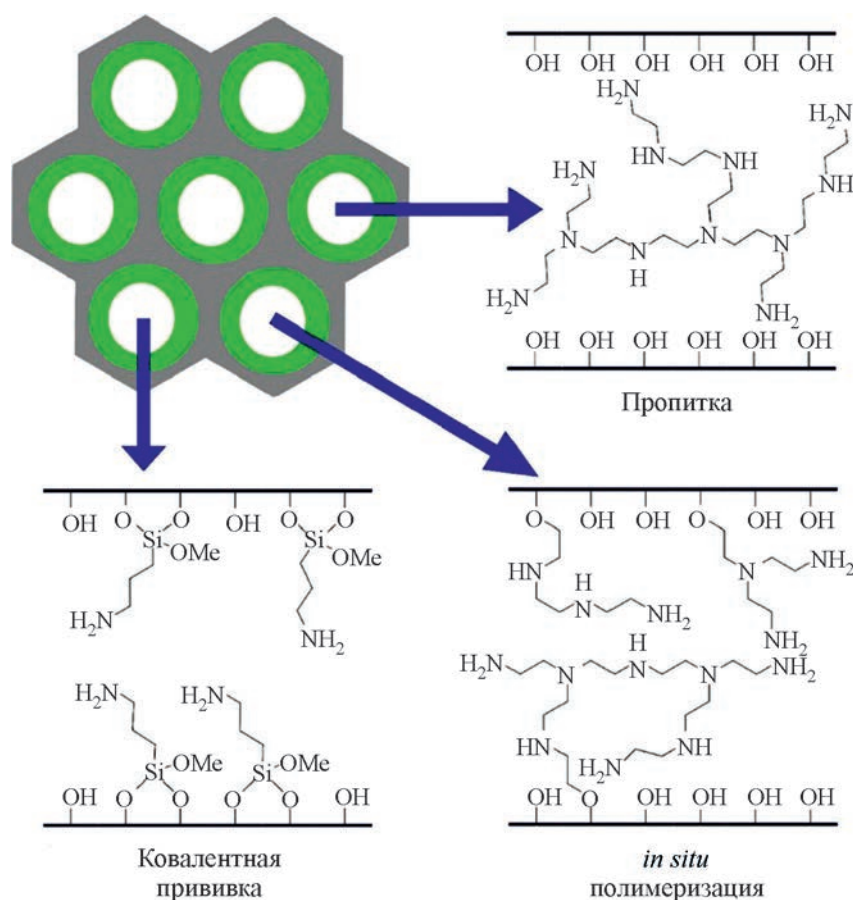


Рис. 1. Схематичное изображение композитных аминосодержащих материалов, получаемых различными методами синтеза [18].*

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 полиэтиленимина 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 CO_2 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 SiO_2 с бимодальной структурой пор при массовом содержании полиэтиленимина 65 мас% авторы получили значения сорбции около $210 \text{ мг}(\text{CO}_2) \cdot \text{г}^{-1}$ (сорбента), что приближается к теоретически возможным значениям для данного активного компонента. В работе [64] приведены оценки энергопотребления на стадии регенерации сорбента полиэтиленимин/ SiO_2 : $2.3\text{--}3.5 \text{ ГДж} \cdot \text{т}^{-1}(\text{CO}_2)$ в зависимости от способа регенерации материала; оценочная стоимость процесса улавливания CO_2 при этом составила $48.1\text{--}75.2 \text{ \$}$ на 1 т CO_2 , что сравнимо со стоимостью высокоразвитой технологии улавливания CO_2 водно-аминовым раствором ($62.8 \text{ \$}$ на 1 т CO_2).

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

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

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

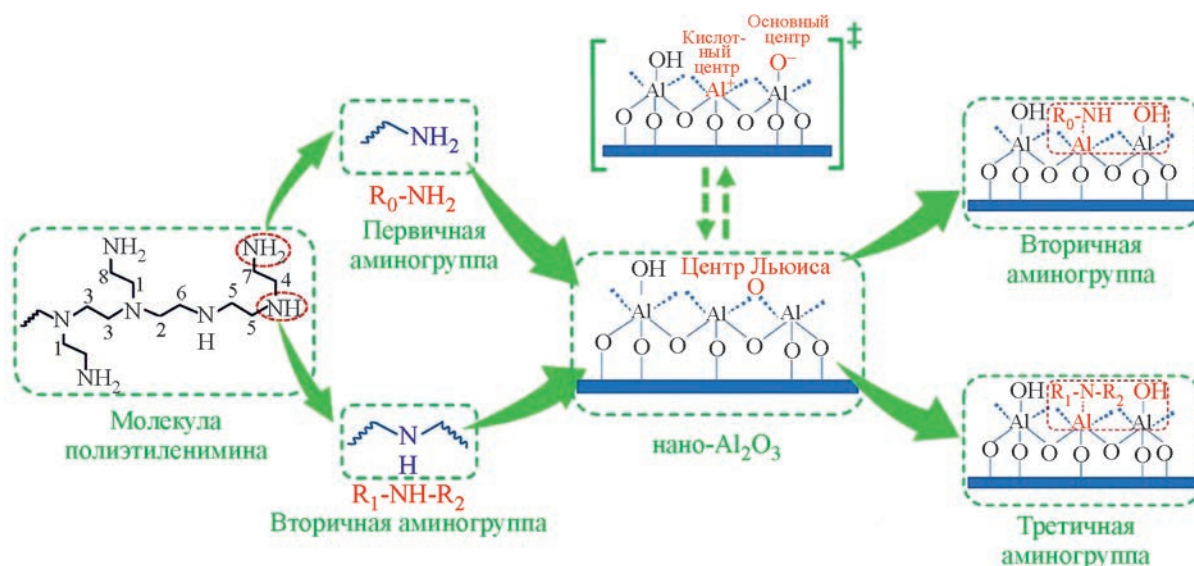


Рис. 2. Взаимодействие аминогрупп полиэтиленимина и поверхности носителя Al₂O₃ [69].*

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

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

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 $[\text{P4444}][\text{AP}]$, где $[\text{P4444}]$ — тетрабутилфосфоний, $[\text{AP}]$ — 3-аминопиперазолат (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 $\text{Si}-\text{OH}$). 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

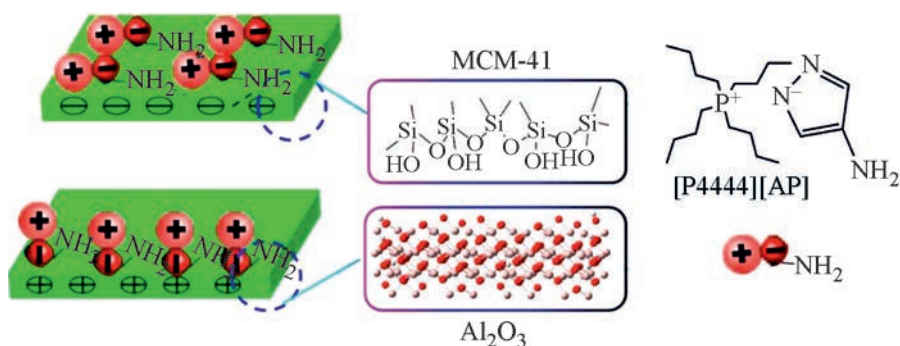


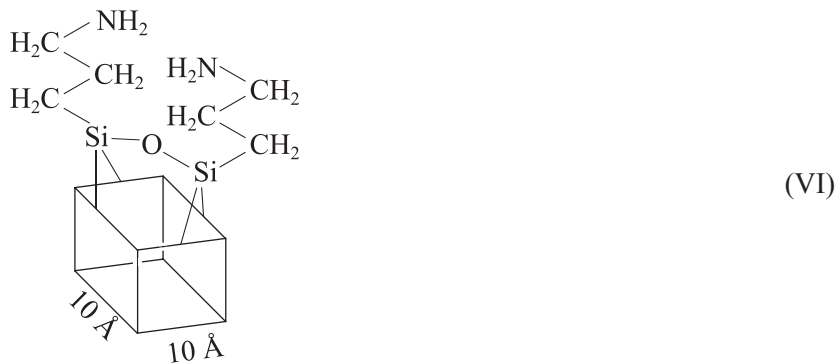
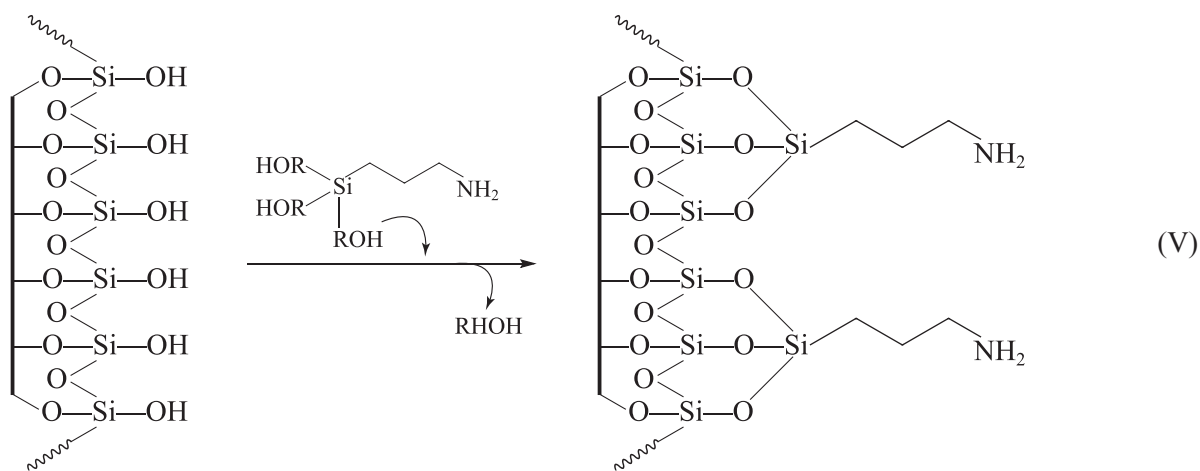
Рис. 3. Схема кулоновского взаимодействия ионной жидкости и поверхности носителей MCM-41 и Al_2O_3 [71].*

* ©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 аминокислотсодержащих 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 H_2O .

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 $9.10 \text{ мг}(\text{CO}_2) \cdot \text{г}^{-1}(\text{сорбента})$ в сухих условиях и $20.80 \text{ мг}(\text{CO}_2) \cdot \text{г}^{-1}(\text{сорбента})$ в присутствии паров H_2O 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 MCM-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: *м*-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 MCM-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 MCM-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 MCM-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].

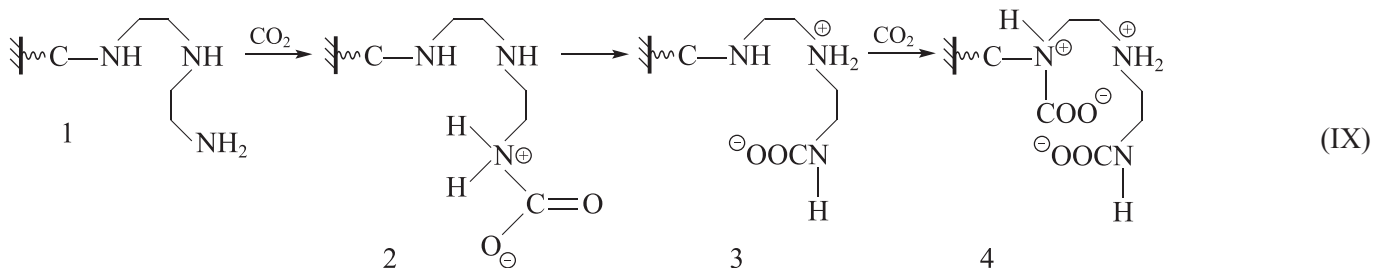
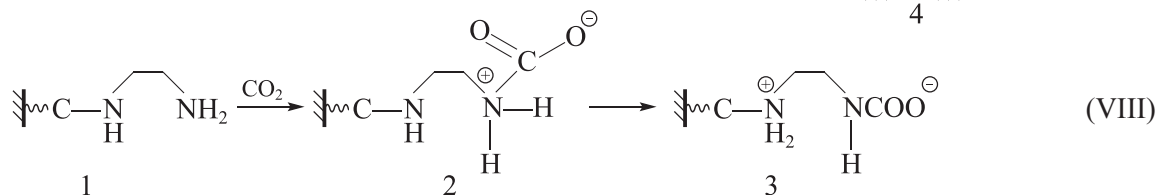
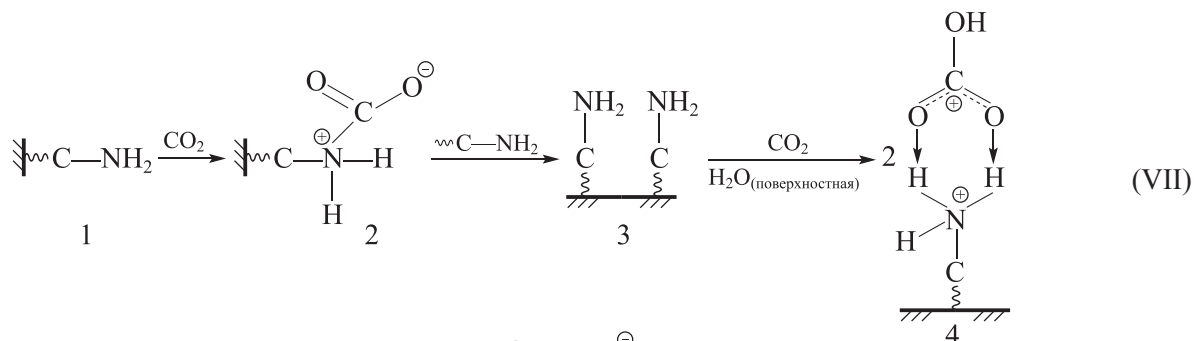


Таблица 2

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

Носитель				Композитный материал	
носитель	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² ·г ⁻¹	$V_{\text{общ}}$, см ³ ·г ⁻¹	$d_{\text{ср}}$, нм	содержание N, ммоль·г ⁻¹	сорбционная емкость по CO ₂ , ммоль·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)·г⁻¹, и его сорбционная емкость по CO₂ равна 2.41 ммоль·г⁻¹ (или 106.04 мг·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 алкоксилангенов 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 аминоксодержащим компонентом, 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-

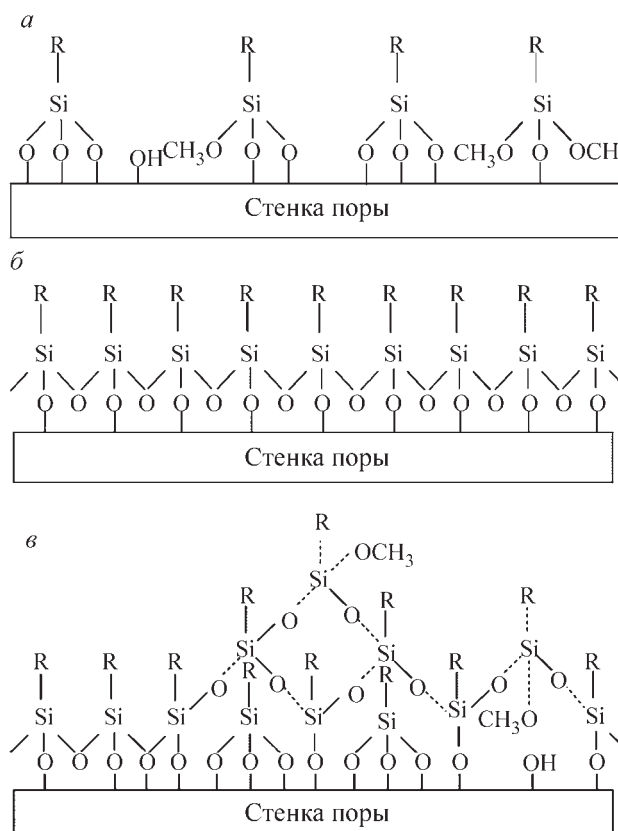


Рис. 4. Предполагаемая структура поверхности силикатного носителя, образующейся в результате безводной прививки аминоксодержащего соединения (а); предполагаемая структура поверхности материала, получаемая при монослойном покрытии аминоксодержащим соединением силикатного носителя в присутствии H₂O (б); предлагаемый рост трехмерного полиаминосилосанового 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.

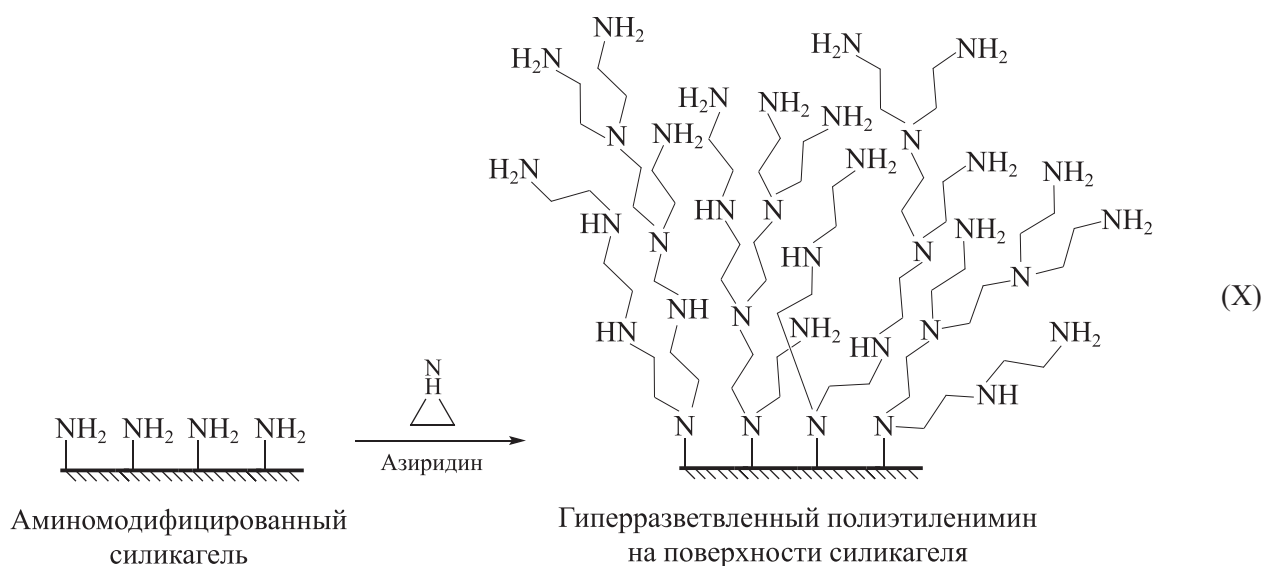
вались силикатный носитель MCM-41 и 3-[2-(2-аминоэтиламино)этиламино]пропилтриметоксисилан. В работе проводили прививку с добавлением и без добавления H_2O , а также изменяли температуру, при которой происходила реакция, в интервале от 70 до 110°C. Оказалось, что при 110°C (стандартная температура, используемая 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 аминосодержащих 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 невоспроизводимости 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:



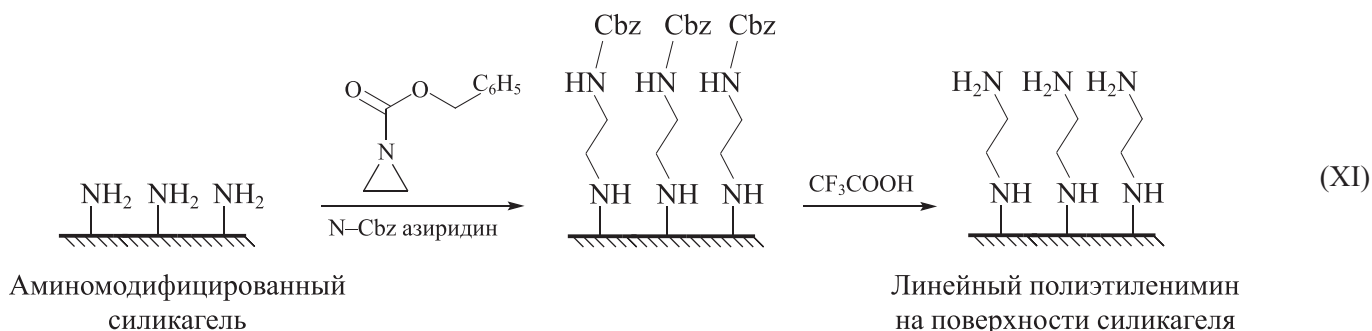
За 24 ч толщина пленки на носителе увеличилась с 8 до 36 Å, а количество аминогрупп выросло с 3.5 до 66 нм^{-2} . Однако количество получаемых при этом первичных, вторичных и третичных аминогрупп является неконтролируемым. Кроме того, неконтролируемы и длины цепей, что может приве-

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-

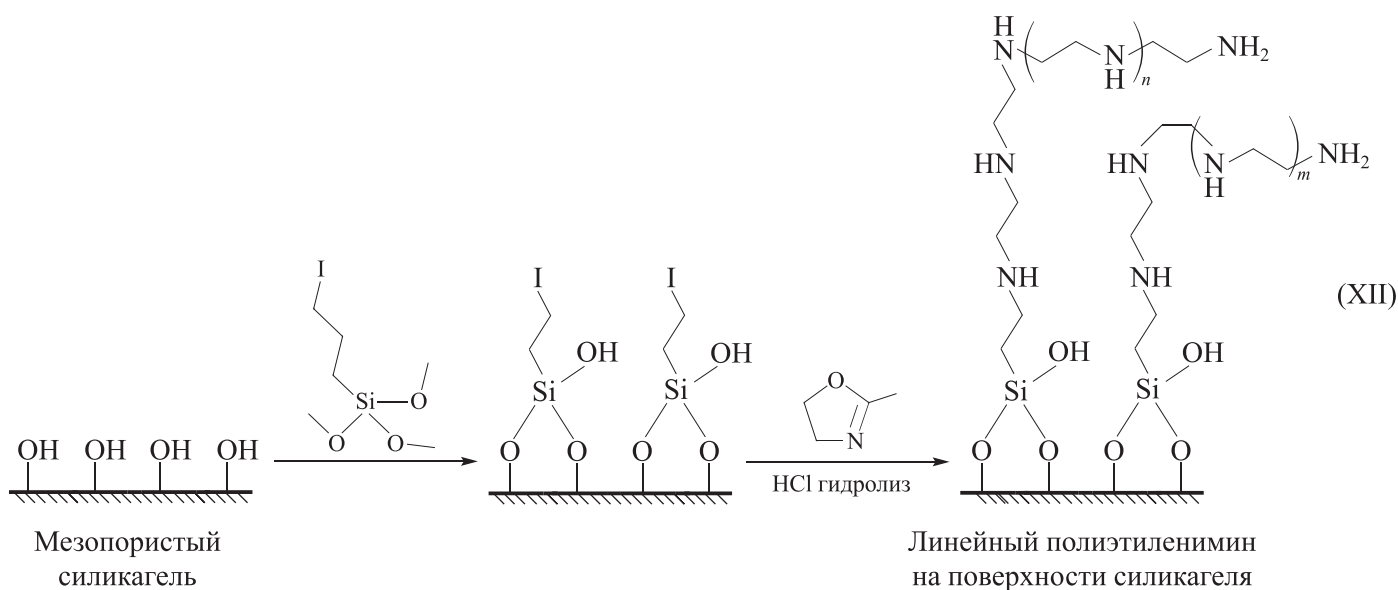
делены сорбционные характеристики получаемого материала, что дало бы возможность оценить возможность его применения в практических целях.



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.

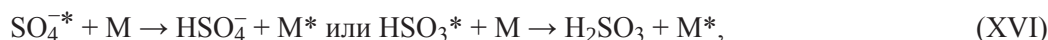
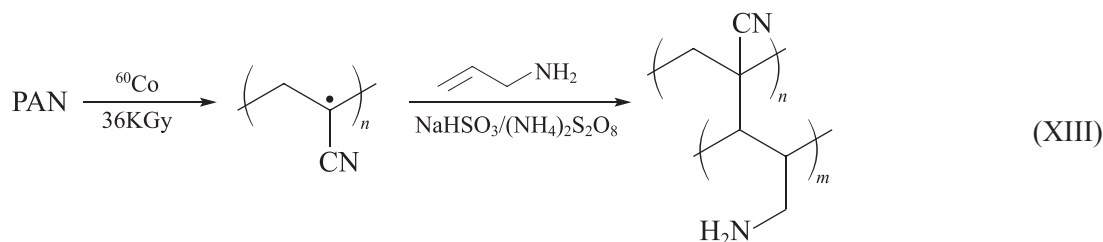


Ранее было упомянуто, что полимеризация зачастую происходит при взаимодействии мономера с группой-инициатором на поверхности, однако на практике используется и метод радикальной полимеризации. Например, в работе [84] синтезировали

композит радикальной полимеризацией аллилами 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 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 полиэтиленмин) 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 полиэтиленмина 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-

державший 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 ^а	$T = 25^{\circ}\text{C}$, 100% CO ₂	210	[63]
		$T = 25^{\circ}\text{C}$, 5% CO ₂	165	
	Тетраэтиленпентамин (65 мас%)/SiO ₂ ^а	$T = 25^{\circ}\text{C}$, 100% CO ₂	260	
	Тетраэтиленпентамин (50 мас%)/MCM-41 ^б	$T = 35^{\circ}\text{C}$, 100% CO ₂	211	[66]
Ковалентная прививка		$T = 35^{\circ}\text{C}$, 5% CO ₂	200	
	3-Аминопропилтриэтоксисилан/SiO ₂	$T = 25^{\circ}\text{C}$, 8.3% CO ₂	9.1	[75]
	3-[2-(2-Аминоэтиламино)этиламино]-пропилтриметоксисилан/MCM-41 ^в	$T = 25^{\circ}\text{C}$, 5% CO ₂	62	[77]
	3-[2-(2-Аминоэтиламино)этиламино]-пропилтриметоксисилан/MCM-41 ^г		117	
	Триаминосилан/SBA-15	$T = 40^{\circ}\text{C}$, 17% CO ₂	120.6	[79]
		$T = 40^{\circ}\text{C}$, 5% CO ₂	40	
<i>In situ</i> полимеризация	Моноаминосилан/MCM-48	$T = 25^{\circ}\text{C}$, 5% CO ₂	50	[80]
	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 MCM-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

Шеииковас 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., Knuutila 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>
- [48] [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>
- [49] 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)
- [50] 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>
- [51] 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>
- [52] 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>
- [53] 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>
- [54] 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] Goeppert 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>
-

НОВЫЙ ГАЛОХРОМНЫЙ ДИСАЗОКРАСИТЕЛЬ СТИЛЬБЕНОВОГО РЯДА С ЭФФЕКТОМ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО СМЕШЕНИЯ ЦВЕТОВ ДЛЯ ТЕКСТИЛЬНОГО СЕНСОРНОГО МАТЕРИАЛА

© С. А. Ефанов^{1,2}, Т. Н. Кудрявцева^{1,3}, Е. В. Грехнева¹, Д. Н. Кузнецов²

¹ Курский государственный университет,
305000, г. Курск, ул. Радищева, д. 53

² Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство),
119071, г. Москва, ул. Малая Калужская, д. 1

³ Курский государственный медицинский университет,
305041, г. Курск, ул. Карла Маркса, д. 3

E-mail: efanoff.sergey2016@yandex.ru; labos@kursksu.ru

Поступила в Редакцию 16 февраля 2023 г.

После доработки 9 сентября 2023 г.

Принята к публикации 25 сентября 2023 г.

Осуществлен синтез галохромного красителя стильбенового ряда, обладающего эффектом внутримолекулярного смешения цветов. Путем окрашивания хлопчатобумажной ткани синтезированным красителем был изготовлен текстильный сенсорный материал для визуального контроля кислотности биологически значимого диапазона значений pH (4.5–8.0). Изучена чувствительность сенсорного материала к изменению кислотности среды, а также устойчивость окраски к действию солевых растворов, имитирующих биологические жидкости (пот и плазму крови). Визуально различимое pH-индуцированное изменение цвета материала наблюдается в диапазоне значений pH 3.0–10.0. В области значений pH буферных растворов при pH 3 цвет образцов зеленый, от 6 до 8 — оранжевый, а от 9 и выше — фиолетовый. Среднее время изменения окраски составило 3 с. Полученные результаты показывают перспективность использования изученного азосоединения в технологиях разработки multifunctional pH-sensitive textile sensor materials.

Ключевые слова: 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислота; субстантивные галохромные азокрасители; текстильный сенсорный материал

DOI: 10.31857/S0044461823030027; EDN: PIONN

В последние десятилетия увеличилось число исследований, связанных с изучением свойств галохромных текстильных материалов, которые находят применение в качестве гибких pH-чувствительных датчиков. Такие датчики могут быть встроены в одежду и использоваться для оценки кислотности окружающей среды или биологических жидкостей организма [1, 2].

Одним из способов получения гибких текстильных pH-индуцируемых датчиков является нанесение на текстильный материал малых количеств галохромных красителей с различной хромофорной системой, однако не все из них способны эффективно фиксироваться на текстильном материале, что ограничивает срок их эксплуатации [3]. Известные галохромные красители, используемые в качестве кислотно-ос-

новых индикаторов, характеризуются относительно узким интервалом перехода окраски и в большинстве случаев не обладают совокупностью свойств, необходимых для окрашивания целлюлозного волокна [4]. В частности, для проявления высокого сродства к целлюлозному волокну молекула красителя должна иметь плоскостное (планарное) строение, высокую молекулярную массу, определенное взаимное расположение полярных групп, обеспечивающих закрепление красителя на волокне за счет водородных связей.

Примером таких красителей могут служить дисазокрасители на основе 4,4'-диаминотильбен-2,2'-дисульфокислоты, которые, как известно из литературы, нашли применение в качестве красителей для колорирования целлюлозных волокон [5]. Ранее было показано, что хлопчатобумажная ткань, окрашенная симметричными дисазокрасителями бриллиантовый желтый и Direct Blue 24860, изменяет окраску при pH 6.5–8.0 с желтой на красную и при pH 4.0–7.0 с синей на фиолетовую соответственно [6, 7].

Цель работы — синтез и изучение галохромных свойств несимметричного дисазокрасителя на основе 4,4'-диаминотильбен-2,2'-дисульфокислоты, который, как предполагается, может иметь более широкий интервал перехода окраски в зависимости от pH вследствие эффекта внутримолекулярного смешения цветов, обусловленного присутствием в молекуле двух независимых цепей сопряжения и разобщающей виниленовой группы [8].

Экспериментальная часть

В работе использовались: концентрированная HCl, CH₃COONa, NaNO₂, H₃BO₃, CH₃COOH, концентрированная H₃PO₄, NaOH, NH₃ (25%-ный водный раствор) и мочевины (все вещества х.ч., ООО «АО РЕАХИМ»), ацетон, бутанол, толуол, бикарбонат натрия (все вещества ч.д.а., ООО «АО РЕАХИМ»), ацетонитрил (ООО «ФизЛабПрибор», HPLC grade), KBr (Sigma-Aldrich, кат. № 221864 FTIR grade). В качестве исходных соединений использовали: 4,4'-диаминотильбен-2,2'-дисульфокислоту (Sigma-Aldrich, кат. № 462268 technical grade), 1-нафтиламин (Sigma-Aldrich, кат. № 9005 grade), фенол (Sigma-Aldrich, кат. № 185450 ReagentPlus), иодкрахмальную бумагу (ООО «ЭКРОСХИМ»), хлопчатобумажную ткань (артикул 262, ООО «СаНата-Текстиль»), шелковую ткань (артикул 10010743, ООО «Домтекс»).

Методика синтеза целевого бисазосоединения: к 5 мл водного раствора, содержащего 2.07 г динамической соли 4,4'-диаминотильбен-2,2'-дисульфокис-

лоты, прибавляли 2.5 мл концентрированной HCl до выпадения светло-желтого осадка. К охлажденному раствору при перемешивании медленно добавляли 4.0 мл 2.5 М водного раствора NaNO₂. После добавления NaNO₂ смесь перемешивали 30 мин, избыток HNO₂ разлагали мочевиной (контроль по иод-крахмальной бумаге).

К полученной суспензии соли диазония прибавляли 1.0 мл суспензии, содержащей 0.71 г 1-нафтиламина и 0.82 г CH₃COONa. Реакцию проводили в течение 60 мин при температуре 2–5°C. Значение pH реакционной смеси поддерживали в диапазоне 5.5–6.0. Затем к реакционной смеси одномоментно прибавляли 1.0 мл водного раствора, содержащего 0.47 г фенола и 0.4 г NaOH. Значение pH реакционной смеси контролировали в диапазоне 8.5–9.0. Реакцию вели при температуре 8–10°C в течение 30 мин.

По окончании реакции температуру реакционной смеси увеличивали до 80–90°C, смесь нейтрализовали концентрированной HCl и охлаждали до комнатной температуры. Выпавший осадок черного цвета промывали на фильтре 0.1 М раствором HCl и сушили в сушильном шкафу при температуре 70–80°C. Выход 94%. Полученный продукт очищали колонной хроматографией на силикагеле Kiesegel 60 (Merck, кат. № 1.07734.1000) в системе растворителей ацетон–бутанол–толуол (2.5:2.5:1). ИК-спектр (KBr), ν (см⁻¹): 3402 с. (ν OH, NH₂); 1585 ср. (ν —CH=CH—, ν C—C_{ар}); 1415 ср. (ν —N=N—); 1353 ср., 1317 с., 1161 с. (ν —SO₃H); 1074 сл., 1022 сл., 625 сл. (δ C—H_{ар}). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 630.10 [M + H]⁺ (100). Электронный спектр: λ_{max} (вода): 557 и 397 нм (pH 3.0), 402 нм (pH 7.0), 488 нм (pH 10.0).

Инфракрасные спектры регистрировали на спектрометре ФСМ 1201 (ООО «Инфраспек») в таблетке в KBr в интервале волновых чисел 4000–400 см⁻¹.

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрометре Shimadzu 1800-UV (Shimadzu) в диапазоне длин волн 300–800 нм в кварцевой кювете с длиной оптического пути 10 мм.

Жидкостную хроматографию с масс-спектрометрическим детектированием выполняли с применением системы ACQUITY UPLC H-Class с УФ- и масс-детекторами ACQUITY SQD (Waters Corporation). Градиентное элюирование в системе: водный раствор (NH₄)₂CO₃ 10 mM (pH 8.4)/ацетонитрил. Ионизация распылением в электрическом поле с детектированием тока положительных ионов.

Крашение хлопчатобумажной ткани синтезированным красителем проводили по стандартной методике крашения целлюлозного волокна прямыми красите-

лями.* Состав красильного раствора из расчета на 1 г волокна: 0.2 мг красителя, 0.02 г NaCl, 50 мл воды. Крашение проводили в кипящем растворе 60 мин. По окончании крашения раствор охлаждали и окрашенный материал промывали без использования моющих средств до чистых промывных вод.

Серию буферных растворов, имеющих значение pH 3.0–10.0 с шагом 1.0, готовили путем смешения универсального буфера (H_3BO_3 , CH_3COOH , H_3PO_4 по 0.04 моль·л⁻¹) и соответствующего количества 0.2 М раствора NaOH. Значение pH приготовленных растворов контролировали потенциометрически. Использовали иономер И-160МИ (ООО «СПЕКТРОЛАБ»), оснащенный универсальным электродом (SI Analytics).

Буферные растворы наносили на окрашенную красителем хлопчатобумажную ткань, фиксировали интервал перехода окраски и время изменения цвета.

Окрашенную ткань исследовали на устойчивость окраски к действию солевых растворов, имитирующих пот** и плазму крови. В качестве раствора, имитирующего плазму крови, использовали стандартный раствор Рингера для инфузий (ОАО НПК «ЭСКОМ»). Устойчивость окраски определяли по степени закрашивания белого материала из того же волокна, что и испытуемый образец, а также по степени закрашивания смежной ткани из натурального белого шелка.

Обсуждение результатов

Синтез целевого азосоединения осуществляли по разработанной методике, опираясь на известные методы, по схеме I.

В электронном спектре поглощения синтезированного азосоединения наблюдается интенсивное поглощение в длинноволновой области спектра за счет появления π - π^* -перехода хромофорной азогруппы в отличие от исходных диазо- и азокомпонентов, максимумы поглощения которых лежат в ближней УФ-области спектра. Показано, что с изменением pH происходит существенное изменение формы спектральной кривой поглощения, при этом при pH 3 в электронном спектре поглощения присутствуют две неперекрывающиеся полосы поглощения с максимумами при 397 и 557 нм, соответствующие двум независимым хромофорным системам.

* Практикум по химической технологии отделочного производства / Под ред. проф. В. В. Сафонова. М.: МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2008. С. 139.

** ГОСТ 9733.6–83. Материалы текстильные. Методы испытания устойчивости окрасок к «поту».

Селективное поглощение электромагнитного излучения двумя независимыми хромофорными системами обуславливает зеленую окраску (pH 3) водного раствора синтезированного соединения как следствие внутримолекулярного смешения желтого и синего дополнительных цветов (рис. 1).

Наблюдаемое pH-индуцированное изменение положения характеристических полос поглощения в электронных спектрах поглощения можно объяснить обратимым изменением хромофорной структуры в результате протонирования и депротонирования функциональных групп молекулы азосоединения в совокупности с таутомерными азо-гидразо-превращениями, приведенными на схеме (II).

Показано, что для получения равномерной окраски и максимального перехода красителя из раствора на текстильный субстрат крашение необходимо вести в слабощелочной ванне (pH 8.5–9.0). При снижении pH ванны наблюдается существенная неравномерность окраски, что, вероятно, обусловлено снижением растворимости красителя в нейтральной и кислой среде. Увеличение количества красителя в красильной ванне приводит к увеличению интенсивности окраски ткани, что затрудняет впоследствии визуализацию различного перехода окраски. Таким образом, наиболее подходящее содержание красителя в красильной ванне составило 0.2 мг красителя на 1 г волокна.

Изменение окраски окрашенной хлопчатобумажной ткани оценивали визуально после погружения в буферные растворы в диапазоне pH 3–10 с шагом в 1 при комнатной температуре.

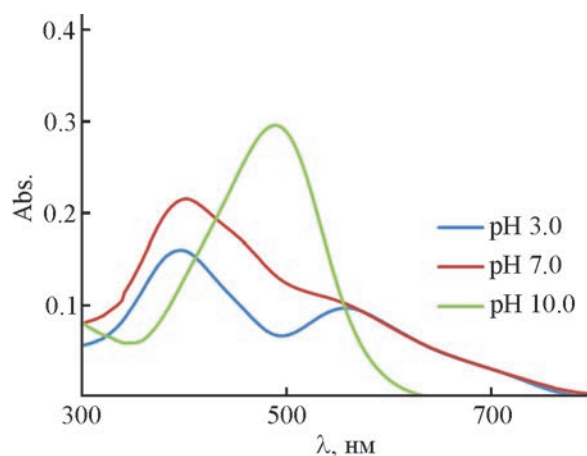
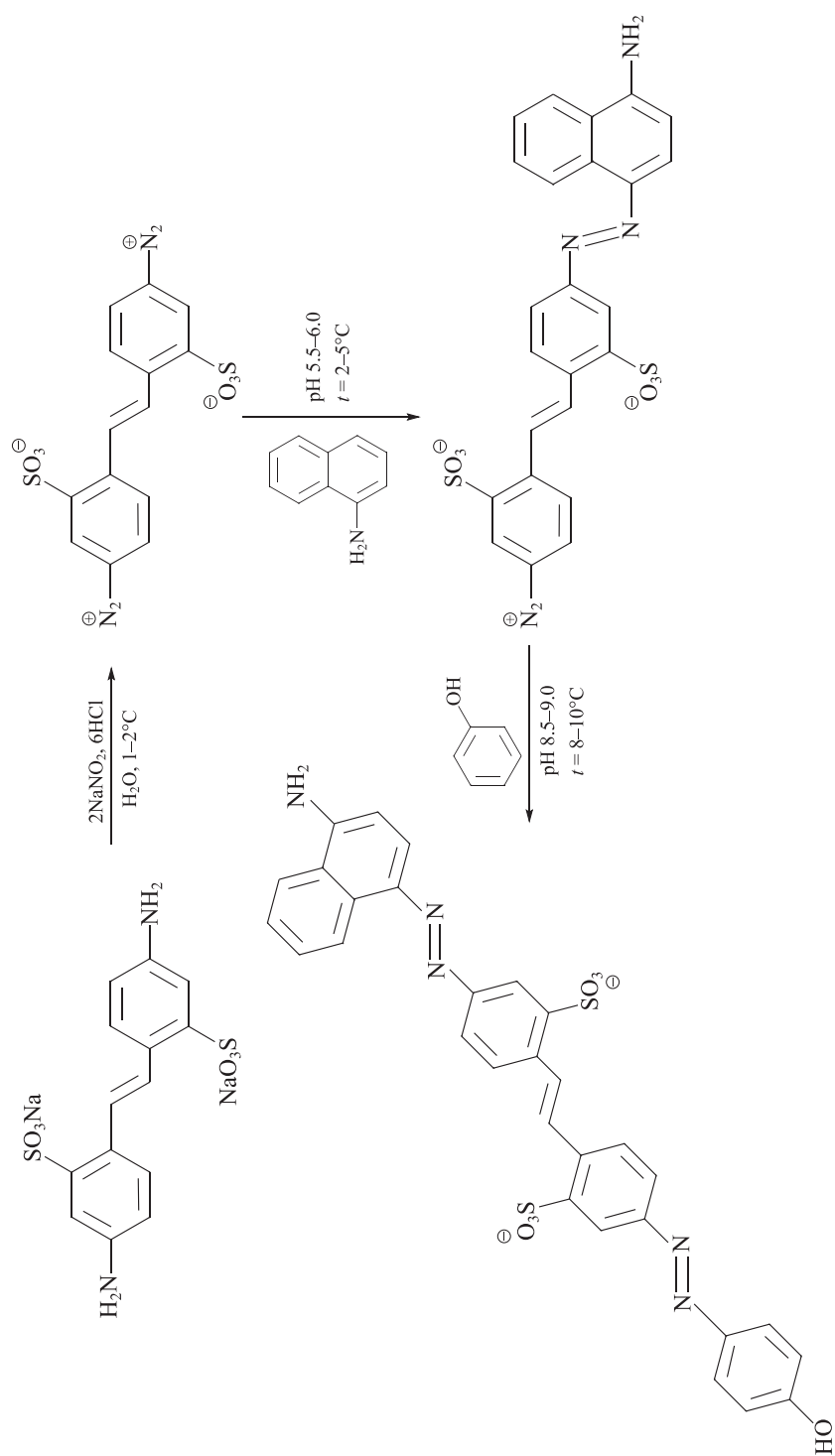
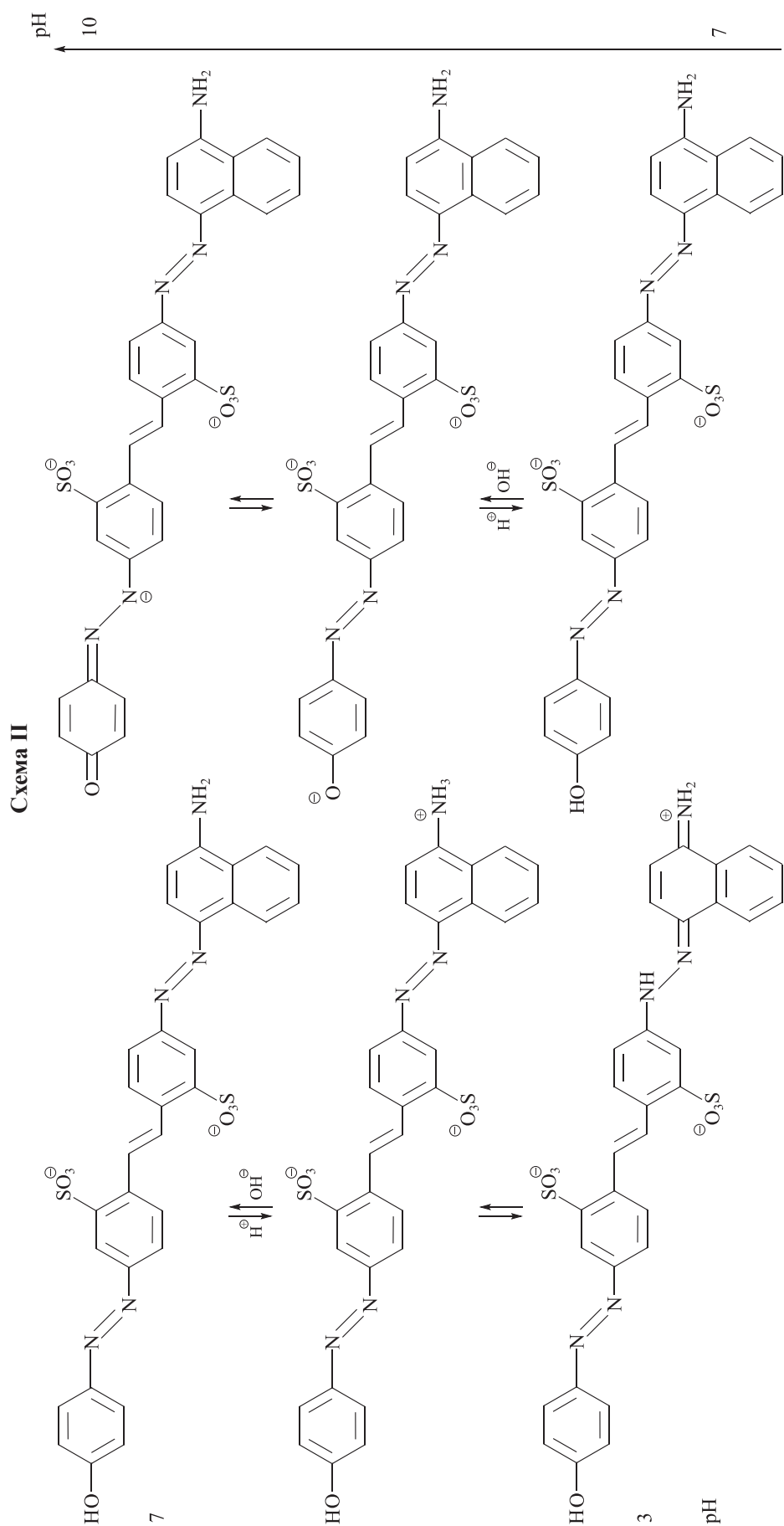


Рис. 1. Изменения в электронных спектрах поглощения водного раствора бисазокрасителя, полученного последовательным сочетанием диазотированной 4,4'-диаминотильбен-2,2'-дисульфокислоты с 1-нафтиламином и фенолом при различных значениях pH.

Схема I





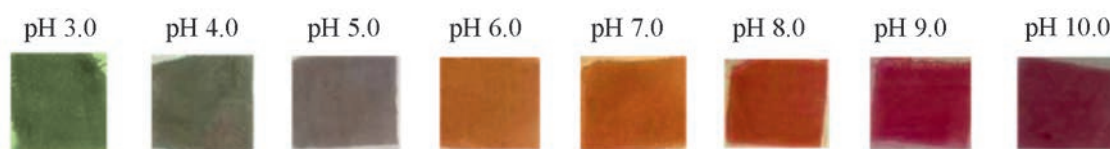


Рис. 2. Цвет образцов хлопчатобумажной ткани, окрашенной полученным соединением, при разных значениях pH.

Визуально различимое pH-индуцированное изменение цвета образцов ткани, окрашенных полученным соединением, наблюдается в диапазоне значений pH 3.0–10.0. В области значений pH буферных растворов при pH 3 цвет образцов зеленый, от 6 до 8 — оранжевый, от 9 и выше — фиолетовый (рис. 2). Среднее время изменения окраски на ткани составило 3 с.

Окрашенные образцы хлопчатобумажной ткани показали устойчивость окраски к действию солевых растворов, имитирующих пот и плазму крови. Оценка степени закрашивания белого материала из того же волокна, что испытуемый образец, составила 4–5 баллов, оценка степени закрашивания смежной ткани из натурального шелка — 5 баллов.*

Выводы

При проведении азосочетания бисдиазотированной 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты последовательно с 1-нафтиламином и фенолом образуется несимметричный галохромный дисазокраситель с разобщающей виниленовой группой. Для такого красителя наблюдается эффект внутримолекулярного смещения цветов, который проявляется на окрашенной хлопчатобумажной ткани в диапазоне значений pH 3.0–10.0. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования изученного азосоединения в технологиях разработки новых многофункциональных pH-чувствительных текстильных сенсорных материалов.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-25-00021, <https://rscf.ru/project/23-25-00021/>

* ГОСТ 9733.6–83. Материалы текстильные. Методы испытания устойчивости окрасок к «поту».

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Ефанов Сергей Анатольевич

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5971-0654>

Грехнева Елена Владимировна, к.х.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1744-6917>

Кудрявцева Татьяна Николаевна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1009-3004>

Кузнецов Дмитрий Николаевич, к.х.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0056-4303>

Список литературы

- [1] Michele Caldara M., Colleoni C., Guido E., Re V., Rosace G. Optical monitoring of sweat pH by a textile fabric wearable sensor based on covalently bonded litmus-3-glycidoxypopyltrimethoxysilane coating // *Sens. Actuators B*. 2016. V. 222. P. 213–220. <http://doi.org/10.1016/j.snb.2015.08.073>
- [2] Morris D., Coylea S., Wu Y., Laua K. T., Wallace G., Diamond D. Bio-sensing textile based patch with integrated optical detection system for sweat monitoring // *Sens. Actuators B*. 2009. V. 139. P. 231–236. <http://doi.org/10.1016/j.snb.2009.02.032>
- [3] Van der Schueren L., De Clerck K. Coloration and application of pH-sensitive dyes on textile materials // *Color. Technol.* 2012. V. 128. N 2. P. 82–90. <http://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2011.00361.x>
- [4] Van der Schueren L., De Clerck K. The Use of pH-indicator dyes for pH-sensitive textile materials // *Text. Res. J.* 2009. V. 80. N 7. P. 590–603. <http://doi.org/10.1177/0040517509346443>
- [5] Grad M. E., Simu G. M., Muntean S. G., Ilia G. Synthesis, characterization and colour determination using CIELAB colour space of stilbene dyes // *J. Iran. Chem. Soc.* 2013. V. 10. N 4. P. 807–816. <http://doi.org/10.1007/s13738-012-0216-y>
- [6] Ильина А. В., Атреньева Л. В., Ефанов С. А. Исследование свойств стильбенового аналога красителя Конго красного // *Auditorium. Электрон. на-*

- уч. журн. Курского гос. ун-та. 2022. № 3. С. 27–29. <https://www.elibrary.ru/hmqlty>
- [7] Лозинская Е. Ф., Атрепьева Л. В., Григорьян А. Ю. Наумова Н. А., Гапеева В. А. Определение констант депротонизации бисазокрасителей на основе стильбендисульфокислоты, имеющих в составе структурные фрагменты фенола и резорцина // Auditorium. Электрон. науч. журн. Курского гос. ун-та. 2016. № 2. С. 8–14. <https://www.elibrary.ru/wcyeqb>
- [8] Александрова Г. Ю., Алексанян К. Г., Меньшова И. И. Влияние разобшающей группы на цвет и свойства азокрасителей // Башкир. хим. журн. 2013. Т. 20. № 1. С. 84–88. <https://www.elibrary.ru/qzjqcl>
-

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПОРОШКОВЫХ МОДИФИКАТОРОВ РЕЗИН

© Л. А. Кувшинова^{1,*}, Е. В. Удоратина¹, Ю. С. Карасева^{2,**}, Е. Н. Черезова²

¹ Федеральный исследовательский центр, Институт химии Коми научного центра УрО РАН,
167000, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48

² Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68
E-mail: * fragl74@mail.ru; ** karaseva_j@mail.ru

Поступила в Редакцию 16 марта 2023 г.

После доработки 18 сентября 2023 г.

Принята к публикации 18 сентября 2023 г.

Получены порошковые лигноцеллюлозные модификаторы резин из вторичного бумажного сырья (макулатурный картон), обработанного $TiCl_4$ в гексане. Приведены результаты анализа их дифрактограмм, ИК-спектров, морфологических характеристик, в том числе геометрических характеристик волокон и их фракционного распределения по длине, установлено содержание титана, лигнина, карбонильных и карбоксильных групп, определена насыпная плотность. Показано, что присутствие в составе резиновой композиции порошковых модификаторов в количестве до 5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука способствует сохранению физико-механических свойств резин как до, так и после ускоренного термоокислительного старения при 100°C в течение 72 ч, повышая прочность связи резина–металлокорд, что приводит к увеличению срока эксплуатации резин.

Ключевые слова: макулатурный картон; тетрахлорид титана; лигноцеллюлоза; порошковый модификатор резин; резина

DOI: 10.31857/S0044461823030039; EDN: PFOSDX

Макулатура является одним из видов бытовых и производственных отходов. Ее переработка приводит к ухудшению бумагообразующих и физико-механических показателей вторичных растительных волокон [1–3]. Кроме того, в составе макулатуры присутствуют сопутствующие примеси, целенаправленно добавляемые на стадии производства бумажно-картонной продукции или вносимые в результате эксплуатации и последующего загрязнения после отработки: типографская краска, микроэлементы, воски, флуоресцентные отбеливающие агенты, пластификаторы, отвердители, смазки, а также полимерные отходы, песок, стекло, металл, текстиль и другие примеси, оказывающие мешающее влияние при повторном использовании макулатурной массы. Наличие загрязнителей в макулатурной массе требует дополнительных расходов на ее очистку. При этом очищенное вторичное сырье является малоприспособленным для про-

изводства упаковочного материала, используемого для продуктов фармацевтической, косметической, пищевой промышленности, из-за миграции остатков загрязнителей [4].

Альтернативным способом переработки макулатуры является получение из вторичных растительных волокон различной длины коротковолокнистых и порошковых материалов. Такие продукты имеют перспективу использования в качестве наполнителей и модификаторов, например, в строительной области, при производстве пластиков, резинотехнических изделий, в том числе шин [5–8]. Введение в состав полимерной матрицы растительных волокон может способствовать улучшению механических свойств композитов [9, 10]. Растительные волокна являются подходящей заменой своим синтетическим аналогам, используемым для изготовления многих полимерных изделий, благодаря более низкой плотности,

способности к биологическому разложению, высокой доступности [11, 12]. Вследствие этого разработка рецептур получения полимерных композитов, включая резины, содержащих в составе биополимерные материалы, является весьма актуальной и вызывает большой интерес в промышленности и науке [5, 6].

К настоящему времени в качестве добавки в резину исследованы лигноцеллюлозные волокна из сахарного тростника, соломы пшеницы, джута, бамбука, сизаля, масленичной пальмы, конопли, травы, ананасового листа и других растений [5, 11, 13]. Основной проблемой при приготовлении резин, армированных растительными волокнами, является плохая межфазная адгезия между гидрофобной матрицей резины и гидрофильной поверхностью лигноцеллюлозного волокна. Совместимость растительных волокон с полимерной матрицей зависит от природы функциональных групп на поверхности лигноцеллюлозных волокон, от ее шероховатости — чем выше шероховатость, тем больше сцепление полимерного и армирующего материала [5, 11]. В целях улучшения межфазной адгезии следует использовать в составе резиновой смеси необходимый компатибилизатор [13–15] либо дополнительно применять стадию модификации растительных волокон [6, 8].

Повысить прочностные характеристики резин возможно добавлением в их состав активных дисперсных наполнителей, таких как высокодисперсная сажа, оксид кремния и др. [16, 17]. Введение соединений титана в рецептуру резин также оказывает положительное влияние на их свойства. Так, титанаты пирофосфата и титанаты бензолсульфонила применяют в роли связующих в пластмассах в интервале концентраций 0.2–2.0 мас% от веса наполнителя [18]. Применение в эластомерах находит немодифицированный и поверхностно модифицированный TiO_2 [19–22].

С учетом изложенного в химии и технологии резин интерес могут представлять порошковые материалы на основе вторичного растительного сырья и соединений титана. Одним из способов получения таких материалов является воздействие на растительные волокна TiCl_4 в гексане, приводящее к получению тонкодисперсных лигноцеллюлозных порошков с одновременной модификацией их поверхности аморфными соединениями титана, являющимися предшественниками TiO_2 [23]. Ранее было установлено, что указанная обработка способствует увеличению количества кислотных групп в получаемых титансодержащих порошковых материалах [24]. Функциональные группы микро- и наноразмерных

модифицированных частиц, выступающих в качестве промоторов адгезии, способны образовывать прочные связи с полимерной матрицей и жестким металлическим каркасом, тем самым обеспечивая долговечность изделию [5].

Цель работы — получение лигноцеллюлозных порошков из макулатурного картона путем воздействия TiCl_4 в гексане, изучение их физико-химических свойств и оценка возможности применения лигноцеллюлозных порошков в качестве модификатора резин.

Экспериментальная часть

Модифицированные лигноцеллюлозные порошки из макулатурного картона (ООО «НЕС») получали путем его предварительной экстракции дистиллированной водой в аппарате Сокслета (ПАО «Химлаборприбор») продолжительностью 60 мин. Влажную массу высушивали при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния ($K_{\text{сух}} = 0.96$), заливали гексаном, добавляли TiCl_4 и кипятили с обратным холодильником в течение 60 мин при жидкостном модуле, равном 10:1. Объем добавляемого TiCl_4 рассчитывали таким образом, чтобы на 1 г экстрагированного макулатурного картона приходилось 30 и 100 мг Ti(IV) . После обработки лигноцеллюлозную массу отфильтровывали, промывали гексаном, высушивали при комнатной температуре и просеивали через сито с диаметром отверстий 100 мкм. В результате получены два лигноцеллюлозных образца порошкового макулатурного картона, обозначенные как ПМК-30 и ПМК-100.

Для работы использовались следующие реагенты: H_2O дистиллированная, полученная на аквадистилляторе медицинском электрическом АЭ-15 (ООО ПФ «Ливам»); TiCl_4 (ос.ч., ООО ОРТ «Химреактивы»); гексан (ч., АО «Вектон»); H_2SO_4 (х.ч., ООО «Сигма Тек»); ГСО ионов титана(IV) концентрацией $1.0 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-3}$ (ЭАА «Экоаналитика»); H_2O_2 (экстра, ЗАО «Вектон»); $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (ч.д.а., АО «ХИМПРЕАКТИВСНАБ»); кальций уксуснокислый (ч., АО «ХИМПРЕАКТИВСНАБ»); бутадиен-стирольный каучук СКМС-30 АРКМ-15 (ПАО «СИБУР Холдинг»); сера S_8 (техн., ООО «Сера»); альтакс (96 мас%, ООО «Бина Групп»), дифенилгуанидин (техн., ПАО «Химпром»); кислота стеариновая (техн., АО «Нэфис Косметикс»); белила цинковые (99.7 мас%, ООО «Завод ХПК»); углерод П 324 (техн., АО «Нижекамсктехуглерод»).

Содержание в образцах Ti(IV) , растворимого в 10%-ном водном растворе H_2SO_4 , определяли на спек-

трофотометре ПЭ-5400ВИ (ООО Экросхим).¹ Для этого навеску исследуемого лигноцеллюлозного порошка (0.2500 г) заливали 10%-ным раствором H_2SO_4 объемом 10 см³, суспензию периодически встряхивали, обеспечивая хорошую смачиваемость образца, не менее 8 ч. Далее проводили фильтрование на стеклянном фильтре ПОР 16 (ПАО «Химлаборприбор»). В фильтрате определяли содержание Ti(IV), измеряя оптическую плотность окрашенного раствора, который образуется с H_2O_2 в кислой среде, при длине волны 410 нм и ширине кюветы 10 мм. Для расчетов использовали предварительно построенный градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от концентрации Ti(IV).

Содержание функциональных групп (карбонильных и карбоксильных) в образцах определяли методами конденсации с гидроксиламином солянокислым и хемосорбции с ацетатом кальция соответственно.²

Увеличение массы (мас%) лигноцеллюлозных порошков рассчитывали как отношение разности масс получаемого продукта в результате воздействия $TiCl_4$ в гексане и исходного картона до обработки к массе исходного картона до обработки, выраженное в процентах.

Остаточную массу ($\omega_{ост}$, мас%) определяли гравиметрическим методом. $\omega_{ост}$ представляет собой массовую долю твердого остатка от исходной навески образца после удаления из него соединений, растворимых в 10%-ном растворе H_2SO_4 . Для этого нерастворимую фракцию образцов отмывали на предварительно взвешенном стеклянном фильтре ПОР 16 дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге (ООО «ЭКРОСХИМ», pH 0–12) и высушивали на фильтре до постоянной массы, взвешивали и производили расчет.

Для оценки содержания кислотонерастворимого лигнина (L , %) применяли метод с использованием 72%-ного раствора H_2SO_4 в модификации Комарова.³

Величину насыпной плотности ($\rho_{нас}$, г·см⁻³) образцов определяли согласно.⁴

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре Prestige-21 (Shimadzu), снабженном приставкой диффузного отражения DRS 8000 A, в области 4000–400 см⁻¹ с разрешением 4.0 см⁻¹.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре XDR-6000 (Shimadzu) в излучении CuK_{α} . Дифракционную интенсивность измеряли в интервале углов дифракции 2θ 2°–40° с шагом 0.05° при длине волны $\lambda = 0.1542$ нм. По полученным данным рассчитывали область когерентного рассеяния (D_{hkl} , Å) в направлении [200], используя формулу Шеррера, и степень кристалличности целлюлозы ($C_{кр}$) по методу Сегала.⁵

Морфологические особенности макулатурного картона и полученных из него лигноцеллюлозных порошков определяли на автоматическом анализаторе волокна Fiber Tester (AB.Lorentzen & Wettre) согласно международным стандартам.⁶

Для изучения влияния модифицированных порошковых продуктов на физико-механические свойства резин на основе каучука СКМС-30 АРКМ-15 были приготовлены резиновые смеси на пластикордере Plasti-Corder® Lab-Station (Brabender) при 60°C и скорости смешения 60 об·мин⁻¹. Добавляемое количество лигноцеллюлозных порошков ПМК-30 и ПМК-100 в резиновую смесь варьировали от 1.0 до 5.0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Рецепт резиновой смеси (мас. ч.): бутадиен-стирольный каучук СКМС-30 АРКМ-15 — 100.0, сера техническая — 2.0, алтакс — 1.5, дифенилгуанидин технический — 0.3, стеариновая кислота техническая — 2.0, белила цинковые — 5.0, технический углерод П 324 — 50.0. В качестве образца сравнения использовали резиновую смесь без добавления лигноцеллюлозных порошков.

Изучение кинетики вулканизации резиновых смесей проводили на реометре R-100S (Monsanto) при температуре камеры 151°C в течение 60 мин.⁷ С целью проведения физико-механических испытаний

¹ Основы аналитической химии. Практическое руководство / Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Высш. шк., 2001. С. 420–421.

² Кузнецова З. И. Методы исследования целлюлозы / Под ред. В. П. Карливанова. Рига: Зинатне, 1981. С. 214–219.

³ Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. С. 161–164.

⁴ ГОСТ 19440–94. Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки.

⁵ Segal L., Creely J.J., Martin Jr. A.E., Conrad C.M. An Empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-Ray diffractometer // Textile Res. J. 1959. V. 29. P. 786–794.
<http://dx.doi.org/10.1177/004051755902901003>

⁶ ISO 16065-1:2014. Pulps — Determination of Fibre Length by Automated Optical Analysis. Part 1: Polarized Light Method. 2014. 10 p.

ISO 16065-2:2014 Pulps — Determination of Fibre Length by Automated Optical Analysis. Part 2: Unpolarized Light Method. 2014. 9 p.

⁷ ГОСТ 12535–84. Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре.

вулканизацию резиновых смесей осуществляли в гидравлическом прессе с электрическим подогревом плит при температуре 151°C в течение 20 мин.

Упругопрочностные свойства резин оценивали на разрывной машине РМИ-250 (Zwick Roell) при скорости растяжения 500 мм·мин⁻¹ и температуре 23 ± 2°C.¹

Адгезионные свойства резин, содержащих испытуемые лигноцеллюлозные порошковые добавки, определяли по прочности связи резина–латунированный металлический корд 4Л15 на разрывной машине РМИ-250 (Zwick Roell) при скорости растяжения 50 мм·мин⁻¹ и температуре 23 ± 2°C.²

Твердость по Шору А и эластичность по отскоку анализировали согласно методам^{3,4} соответственно.

Испытания на ускоренное термоокислительное старение проводили при 100°C продолжительностью 72 ч.⁵

Обсуждение результатов

В результате обработки макулатурного картона TiCl_4 в гексане получены порошковые продукты с поверхностью, модифицированной соединениями титана (рис. 1).

С увеличением количества добавляемого TiCl_4 содержание Ti(IV) в лигноцеллюлозных порошках ПМК-30 и ПМК-100 увеличивалось. При введении расчетного количества TiCl_4 , соответствующего 30 мг· $\text{Ti(IV)} \cdot \text{г}^{-1}_{\text{картон}}$ (ПМК-30), на поверхности волокон картона адсорбировалось 25.9 мг· г^{-1} , что составляет 86.3% Ti(IV) от общего количества в гексане. При введении в гексан 100 мг· $\text{Ti(IV)} \cdot \text{г}^{-1}_{\text{картон}}$ (ПМК-100) эти характеристики соответствуют величинам 72.5 мг· г^{-1} и 72.5% (табл. 1).

Содержание кислотонерастворимого в 72%-ном растворе H_2SO_4 лигнина в лигноцеллюлозных порошках по сравнению с таковой величиной, характеризующей картон, уменьшается на 3.1 и 3.6% с увеличением содержания Ti(IV) .

Следует отметить, что содержание Ti(IV) в образцах составляет 2.59 и 7.25%, что в пересчете на TiO_2

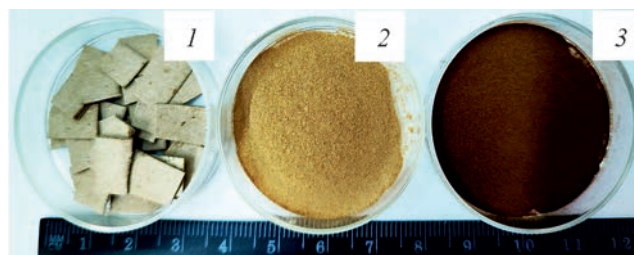


Рис. 1. Фотографии образцов.

1 — макулатурный картон, 2 — лигноцеллюлозный порошок ПМК-30, 3 — лигноцеллюлозный порошок ПМК-100.

составляет 4.32 и 12.10% для лигноцеллюлозных порошков ПМК-30 и ПМК-100 соответственно, эти величины существенно ниже, чем приведенные в табл. 1 значения увеличения массы с учетом вклада образованных функциональных групп. Вероятно, гидролитические превращения TiCl_4 протекают через образование оксихлоридов титана на поверхности волокон картона после удаления из него экстрагированных водой веществ. Без предварительной стадии обработки водой, позволяющей освободить гидроксильные группы целлюлозы и лигнина, а также дополнительно обогатить адсорбированными молекулами воды поверхность волокна, реакция не протекает: продукт не рассыпается в порошок, увеличения его массы не происходит. В результате гидролитических превращений TiCl_4 образуется HCl , участвующий в окислительной деструкции волокна, что подтверждается увеличением содержания карбонильных и карбоксильных групп в получаемых лигноцеллюлозных порошках. В последних содержание функциональных групп и величина насыпной плотности, свидетельствующей об образовании мелкодисперсной фракции, прямо пропорциональны содержанию Ti(IV) .

Характеристика остаточной массы в лигноцеллюлозных порошках (табл. 1) косвенно указывает на количество растворенных веществ в 10%-ном растворе H_2SO_4 , к которым относятся растворимые соединения титана и низкомолекулярные органические продукты деструкции. Последние в основном и обогащают лигноцеллюлозные порошки функциональными группами (карбонильными и карбоксильными). Так, твердый остаток нерастворимой фракции образцов ПМК-30 и ПМК-100 представляет собой лигноцеллюлозный порошок с минимальным количеством функциональных групп (карбонильных и карбоксильных не более 0.3 и 0.6% соответственно). Это приближает его к целлюлозным и лигноцеллюлозным порошкам, получаемым в результате гидролитической обработки растворами минеральных кислот. Такие порошки являются широко востребованными

¹ ГОСТ 270–75. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении.

² ГОСТ 14863–69. Резина. Метод определения прочности связи резина–корд (Н–метод).

³ ГОСТ 263–75. Резина. Метод определения твердости по Шору А.

⁴ ГОСТ 27110–86. Резина. Метод определения эластичности по отскоку на приборе типа Шоба.

⁵ ГОСТ ISO 188–2013. Резина и термоэластопласты. Испытание на ускоренное старение и теплостойкость.

Таблица 1
Характеристики макулатурного картона до и после обработки TiCl_4 в гексане

Характеристика	Картон	Лигноцеллюлозный порошок	
		ПМК-30	ПМК-100
Содержание Ti(IV) в гексане, $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$	Отсутствует	30	100
Содержание Ti(IV) в образце, $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$	Отсутствует	25.9	72.5
Содержание кислотонерастворимого лигнина в 72%-ном растворе H_2SO_4 , %	15.4	12.3	11.8
Содержание карбонильных групп, %	—	1.0	3.4
Содержание карбоксильных групп, %	0.2	3.2	10.0
Увеличение массы, мас%	Отсутствует	9.0	31.9
Остаточная масса, мас%	93.9	75.8	61.0
Насыпная плотность, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	Отсутствует	0.15	0.27

Примечание. «—» — содержание карбонильных групп в картоне определить не удалось.

в различных областях промышленности (косметической, фармацевтической, пищевой). Для сохранения функционального состава (включая модифицирующие соединения титана) продуктов воздействия TiCl_4 в гексане на макулатурный картон промывку водными растворами лигноцеллюлозных порошков ПМК-30 и ПМК-100 целенаправленно не проводили. Было предположено, что наличие такого состава ПМК-30 и ПМК-100 при испытаниях их в качестве модификаторов резин окажет положительное воздействие на физико-механические характеристики резинотехнических изделий.

Величина остаточной массы $\omega_{\text{ост}}$ волокон исходного картона обусловлена разрушением и удалением остаточных проклеивающих веществ, а также декатонированием присутствующих в картоне соединений алюминия, кальция, магния, кремния, железа и др.

Согласно данным рентгенофазового анализа, размеры области когерентного рассеяния (D_{hkl}), соответствующие длине упорядоченных областей элементарных фибрилл, увеличиваются от 43 Å для картона до 50 и 56 Å для лигноцеллюлозных порошков ПМК-30 и ПМК-100 соответственно с увеличением содержания в них Ti(IV) . Аналогичное наблюдение было выявлено в работе [25]. Полученные данные свидетельствуют о вытягивании целлюлозного звена. Вероятно, соединения титана на поверхности разрушенных волокон создают напряжение в структуре целлюлозной цепочки посредством взаимодействия с молекулами воды, принимающими участие в образовании водородных связей. Взаимосвязи между степенью кристалличности и содержанием Ti(IV) в лигноцеллюлозных порошках ПМК-30 и ПМК-100 не выявлено.

Дифрактограммы образцов (рис. 2, а) свидетельствуют о сохранении основных рефлексов с максимумами при 15.4° , 16.6° , 22.6° , 34.8° , характеризующих надмолекулярную структуру целлюлозы модификации I, после воздействия на картон TiCl_4 в гексане. Однако в результате деструкции и модифицирования поверхности волокон соединениями титана появляются новые рефлексы при 12.4° и 24.8° . Таковые отсутствуют на дифрактограмме исходного картона, рефлекс при 24.8° (101) можно отнести к анатазу. Анатаз является одной из модификаций TiO_2 и образуется из ренгеноаморфных соединений титана в результате хранения лигноцеллюлозных порошков при комнатной температуре продолжительностью не менее года. Ренгеноаморфные соединения титана, первоначально покрывающие поверхность модифицированных лигноцеллюлозных порошков, полученных после обработки картона, претерпевают превращения при взаимодействии с присутствующими в воздухе молекулами H_2O , впоследствии переходя в более устойчивую модификацию.

Данные ИК-спектроскопии исследуемых образцов свидетельствуют об ослаблении сетки водородных связей после воздействия TiCl_4 в гексане, наблюдается выраженная асимметричность широкой полосы валентных колебаний ОН-групп в области $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ на ИК-спектрах лигноцеллюлозных порошков ПМК-30 и ПМК-100 по сравнению с аналогичной полосой валентных колебаний на ИК-спектре исходного картона (рис. 2, б). Обработка макулатурного картона приводит к постепенному смещению рефлекса при 1736 см^{-1} (кривая I для картона без обработки), соответствующего группе C=O , в область более низких частот с частичным наложением

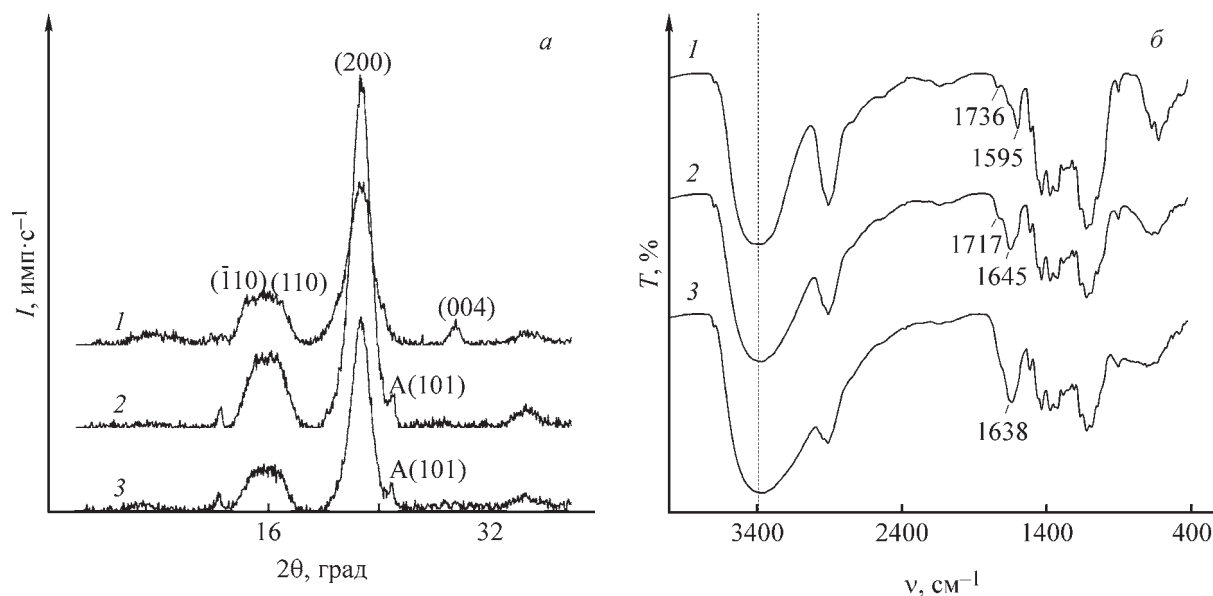


Рис. 2. Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б).

1 — макулатурный картон, 2 — лигноцеллюлозный порошок ПМК-30, 3 — лигноцеллюлозный порошок ПМК-100. Лигноцеллюлозные порошки получены из макулатурного картона при обработке TiCl_4 в гексане [содержание Ti(IV) в гексане 30 и 100 $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}_{\text{картон}}$ соответственно].

на рефлекс при 1645 или 1638 см^{-1} (кривая 2 для ПМК-30 и кривая 3 для ПМК-100 соответственно). Наличие рефлексов при 1645 и 1638 см^{-1} связано с образованием карбоксилатной группы (в результате взаимодействия карбонильных и карбоксильных групп с TiCl_4), а также с адсорбированными соединениями титана, находящимися на обработанной поверхности образцов. С увеличением содержания Ti(IV) интенсивность рефлексов в низкочастотной области (начиная примерно с 1500 см^{-1}) уменьшается.

Размер и форма волокон влияют на их распределение в объеме резиновой смеси. Уменьшение геометрических характеристик волокна способствует более равномерному их распределению. Данные на рис. 3 иллюстрируют влияние проводимой обработки на укорачивание волокон в результате деструкции.

Наблюдаемый бимодальный характер распределения по длине волокон картона аналогичен хвойной целлюлозе [26]. Это косвенно свидетельствует о том, что сырьем для подавляющего большинства волокон, входящих в состав макулатурного картона, является древесина хвойных пород. По сравнению с лигноцеллюлозными порошками ПМК-30 и ПМК-100 у волокон картона наблюдается широкая полидисперсность по диапазонам длин от 0.001 до 7.5 мм. Преобладают волокна длиной 0.6–0.8 и 0.8–1.0 мм в количестве 14.5 и 14.4% соответственно. Напротив, образцы ПМК-30 и ПМК-100 характеризуются более узким распределением от 0.04 до 1.6 мм с преобладанием

волокон длиной 0.12–0.15 мм, что свидетельствует о не менее чем пятикратном укорачивании их длины по сравнению с необработанными волокнами картона.

Средний размер деструктированных волокон в одном из геометрических направлений составляет не более 100 мкм. С увеличением содержания Ti(IV) в гексане с 30 до 100 $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}_{\text{картон}}$ и соответственно в анализируемых лигноцеллюлозных порошках сред-

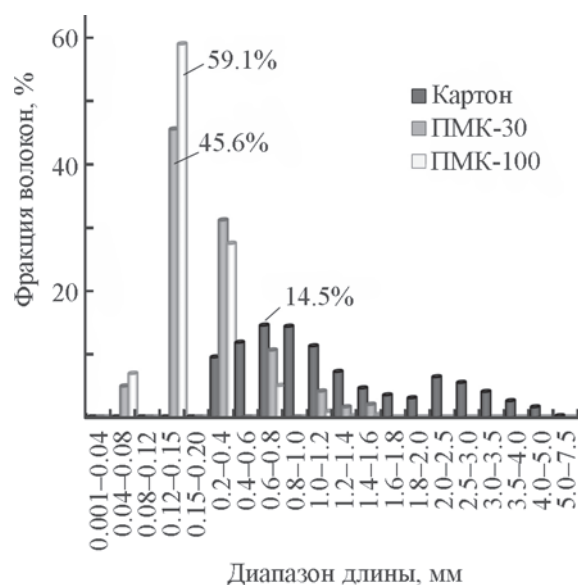


Рис. 3. Фракционное распределение по длине волокон картона и лигноцеллюлозных порошков ПМК-30 и ПМК-100.

Таблица 2

Морфологические и размерные характеристики волокон макулатурного картона и полученных из него лигноцеллюлозных порошков

Характеристика	Картон	Лигноцеллюлозный порошок	
		ПМК-30	ПМК-100
Средняя длина волокна, мм	1.32	0.23	0.19
Средняя ширина волокна, мкм	27.5	30.1	31.2
Средний фактор формы, %	90.5	94.5	95.1
Грубость волокна, $\text{мг} \cdot \text{м}^{-1}$	165.7	274.3	398.7
Средний угол излома	47.0	0.2	0.2
Число изломов на 1 мм	0.316	0.057	0.000
Число изломов на волокно	0.316	0.030	0.000
Средняя длина сегмента, мм	1.212	0.049	0.069

ная длина волокон после обработки уменьшается в 5.7 и 6.9 раза. Модифицирование поверхности волокон картона соединениями титана в результате его обработки TiCl_4 в гексане косвенно подтверждается увеличением средней ширины волокон на 2.6–3.7 мкм, аналогичный эффект наблюдался в работе [26].

О степени изогнутости (деформированности) волокон косвенно судят по среднему фактору формы, представляющему собой усредненное отношение проекционной длины волокна к истинной длине волокна. Эта характеристика имеет большое значение, поскольку внесение изогнутых волокон в состав резиновой смеси способствует образованию воздушных пустот с малодоступной внутренней стороны перегиба, что в дальнейшем может повлиять на механические свойства отливаемых резин. Согласно среднему фактору формы, подавляющее большинство волокон в исследуемых лигноцеллюлозных порошках находится в выпрямленном состоянии, содержание изогнутых волокон в них незначительно. Это подтверждает количество изломов [изменения направления волокна под достаточным углом, рассчитываемые на ограниченном участке (сегменте) целлюлозного волокна]. В результате деструкции количество изломов на волокне уменьшается с 0.316 практически до нуля, а также значительно уменьшаются средний угол излома и средняя длина сегмента.

Грубость волокон представляет собой характеристику, связывающую массу волокна по отношению к единице длины.¹ Воздействие на картон TiCl_4 в гек-

сане приводит к адсорбции на поверхности волокна соединений титана, что сопровождается увеличением массы (табл. 1) и укорачиванием волокон (табл. 2), в результате чего грубость волокон увеличивается в 1.7 и 2.4 раза для лигноцеллюлозных порошков ПМК-30 и ПМК-100 соответственно.

Химическая деструкция волокон макулатурного картона приводит к увеличению количества частиц линейного строения, обладающих малой полидисперсностью, характеризующихся длиной, не превышающей 0.2 мм, которые относят к волокнистым мелким частицам [27]. В лигноцеллюлозных порошках ПМК-30 и ПМК-100 их содержание составляет 50.5 и 66.0% соответственно. В картоне содержание волокнистых мелких частиц составляет 5.9%. Отношение содержания волокон длиной менее 0.2 мм к содержанию волокон длиной более 0.2 мм в картоне равно 0.06, а в лигноцеллюлозных порошках ПМК-30 и ПМК-100 эта величина существенно выше — 1.02 и 1.94 соответственно. Это свидетельствует о том, что увеличение содержания Ti(IV) в гексане в 3 раза (с 30 до 100 $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}_{\text{картон}}$) при обработке картона приводит к возрастанию фракции лигноцеллюлозных волокнистых частиц длиной менее 0.2 мм практически в 2 раза.

Полученные лигноцеллюлозные порошки ПМК-30 и ПМК-100 исследовали в качестве модификаторов резин. Распределение частиц введенных модификаторов в полимерном объеме каучуковой матрицы происходило гомогенно без технологических затруднений. Оценку изменения вулканизационных свойств резиновых смесей и физико-механических, а также адгезионных свойств резин проводили в сравнении с аналогичными характеристиками образца сравнения.

¹ Karlsson H. Fiber Guide. Fiber analysis and process applications in the pulp and paper industry. Part 9: Measurements of fiber properties. AB Lorentzen & Werre, Sweden, 2006. P. 62.

Таблица 3

Кинетические параметры вулканизации резиновых смесей на основе каучука СКМС-30 АРКМ-15, содержащих модификаторы, полученные из макулатурного картона

Реометрические параметры вулканизации	Без модификатора (образец сравнения)	Содержание лигноцеллюлозного порошкового модификатора в резиновой смеси, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука									
		ПМК-30					ПМК-100				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Минимальный крутящий момент $M_{\min}$, дН·м	10	9	9	8	9	8	10	10	10	10	9
Максимальный крутящий момент $M_{\max}$, дН·м	57	54	50	50	54	50	55	56	59	56	57
Время начала вулканизации t_s , мин	2	1.8	1.8	1.6	1.8	1.6	2.0	2.0	2.0	2.0	1.8
Оптимальное время вулканизации t_{90} , мин	20	18	19	20	19	20	23	21	22	20	20

Изучение кинетики вулканизации проводили путем анализа реометрических параметров вулканизации резиновых смесей с введенными модификаторами в исследуемых дозировках (табл. 3). Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии существенных изменений во времени начала вулканизации (t_s) и времени достижения оптимума вулканизации (t_{90}) по сравнению со значениями образца резиновой смеси, не содержащей модификатор. Минимальный ($M_{\min}$) и максимальный ($M_{\max}$) крутящие моменты резиновых смесей в присутствии ПМК-30 уменьшаются до 20 и 12% соответственно. Вулканизационные характеристики резиновых смесей с модификатором ПМК-100 являются наиболее близкими к характеристикам резиновой смеси без модификатора.

С целью выявления преимуществ или недостатков присутствия исследуемых модификаторов в вулканизатах оценивали их физико-механические показатели до и после термоокислительного старения (рис. 4), поскольку известно, что термоокислительное старение резины негативно отражается на ее эксплуатационных свойствах: снижается прочность и эластичность, повышается твердость и истираемость.

Результаты испытаний вулканизатов до старения (рис. 4, а) свидетельствуют о том, что лигноцеллюлозные порошковые модификаторы ПМК-30 и ПМК-100 не влияют на условную прочность вулканизатов при растяжении (f_r). Данный показатель остается близким к таковому для образца сравнения (14.5 МПа) в пределах ошибки определения. После старения вулканизата, не содержащего модификатор, величина f_r снижается на 40% по сравнению с его исходным значением и становится равной 8.7 МПа.

При этом вулканизаты, в составе которых присутствуют лигноцеллюлозные порошковые модификаторы, отличаются несколько большей величиной условной прочности при растяжении, которая после старения превышает соответствующий показатель образца сравнения до 38% для ПМК-30 и до 25% для ПМК-100. В результате старения величины f_r вулканизатов, содержащих лигноцеллюлозные порошковые модификаторы ПМК-30, уменьшаются на 14%, а содержащие ПМК-100 — на 30%.

Относительное удлинение вулканизатов при разрыве (ϵ_r) до старения независимо от используемого лигноцеллюлозного порошкового модификатора остается на уровне образца сравнения (350%) (рис. 4, б). После старения величина ϵ_r образца сравнения снизилась в 3.3 раза, а в присутствии лигноцеллюлозных модификаторов ПМК-30 и ПМК-100 — в 2.0–2.5 раза по сравнению с их исходными значениями. Относительное удлинение при разрыве вулканизатов, содержащих ПМК-30, после старения выше значения образца сравнения на 75–80%, а содержащих модификатор ПМК-100 — на 34–80%. Это свидетельствует о том, что старение резины, в составе которой присутствуют указанные модификаторы, сопровождается меньшей потерей эластичности по сравнению с образцом сравнения.

Адгезионная прочность (A) связи резина–латунированный корд образца сравнения составляет 95 Н (рис. 4, в). Введение лигноцеллюлозного порошка ПМК-30 позволяет увеличить этот показатель до 124 Н (что на 30% превышает значение образца сравнения), при этом добавление лигноцеллюлозного порошка ПМК-100 не оказывает особого влияния на ад-

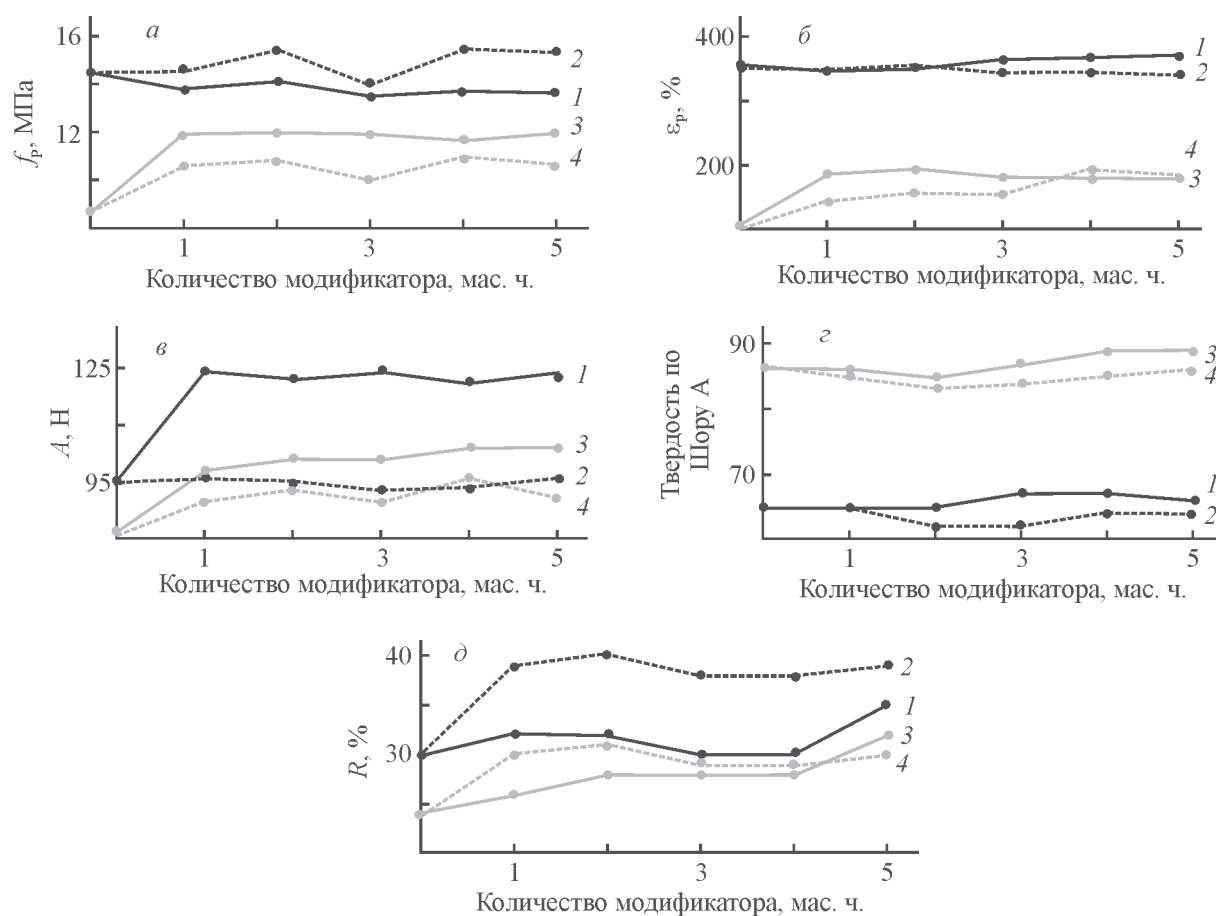


Рис. 4. Влияние количества добавленного модификатора на физико-механические характеристики резин: условную прочность при растяжении (а), относительное удлинение при разрыве (б), адгезионную прочность (в), твердость по Шору А (г), эластичность по отскоку (д).

Вулканизаты до старения, содержащие в качестве модификатора лигноцеллюлозный порошок: 1 — ПМК-30, 2 — ПМК-100; вулканизаты после старения, содержащие в качестве модификатора лигноцеллюлозный порошок: 3 — ПМК-30, 4 — ПМК-100.

Ускоренное старение проводили при 100°C в течение 72 ч.

гезионную прочность связи резина–латунированный корд. После старения показатель прочности связи образца сравнения уменьшается до 82 Н. Ухудшение по сравнению с исходными значениями составило 13%. Однако у вулканизатов, содержащих лигноцеллюлозные порошки ПМК-30, адгезия к металлокорду составила 104 Н, а содержащих ПМК-100 — 96 Н, что на 27 и 17% выше, чем значения образца сравнения соответственно. Снижение адгезионной прочности связи резина–металлокорд вулканизатов, содержащих модификатор ПМК-30, составило 10–17% по сравнению с исходными значениями. Этот показатель вулканизатов, содержащих лигноцеллюлозный порошок ПМК-100, остался на том же уровне, несмотря на термоокислительную обработку. Таким образом, присутствие лигноцеллюлозных порошковых модификаторов благоприятно воздействует на адгезион-

ную прочность между резиной и латунированным металлокордом, особенно в случае добавления модификатора ПМК-30.

Введение в резиновую смесь лигноцеллюлозных порошковых модификаторов ПМК-30 и ПМК-100 не оказывает на твердость по Шору А существенного влияния, выявленные колебания в величинах этого показателя не превышают погрешности в 5%.

Эластичность по отскоку (R) характеризует упругие свойства резины в условиях ударного (динамического) нагружения. Ускоренное старение приводит к снижению этого показателя и в случае образца сравнения, и в случае образцов, содержащих лигноцеллюлозные порошковые модификаторы. Присутствие последних в вулканизатах практически не влияет на эту величину, увеличивая ее не более чем на 10% (рис. 4, д).

Выводы

Предложен способ переработки невостребованных вторичных ресурсов на основе лигноцеллюлозного сырья в полезные продукты целенаправленного назначения. Достаточно быстрая обработка макулатурного картона $TiCl_4$ в гексане в отличие от традиционного кислотного гидролиза позволяет получить модифицированные диоксидом титана порошки, отличающиеся от исходной навески картона повышенной массой и характеризующиеся надмолекулярной структурой целлюлозы модификации I. С увеличением добавляемого количества $TiCl_4$ в систему в образцах возрастает содержание $Ti(IV)$, количество карбоновых и карбоксильных групп, величина насыпной плотности, а также размеры кристаллита, соответствующие длине упорядоченных областей элементарных фибрилл. Такое воздействие на волокна картона приводит к их делигнификации и деструкции.

Результаты исследований лигноцеллюлозных порошков ПМК-30 и ПМК-100 в качестве модификаторов резин на основе бутадиен-стирольного каучука СКМС-30 АРКМ-15 свидетельствуют о том, что их присутствие не приводит к существенным изменениям параметров вулканизации резиновых смесей, показателей условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве, твердости по Шору А, эластичности по отскоку вулканизатов. Выявленным преимуществом является повышенная прочность связи резина–латунированный металлокорд 4Л15, наблюдаемая как до, так и после старения резины. Также следует отметить, что введение лигноцеллюлозных порошковых модификаторов способствует сохранению физико-механических свойств резины в условиях термоокислительного старения, что позволяет продлить срок ее эксплуатации.

Таким образом, модифицированные лигноцеллюлозные порошки, получаемые в результате обработки макулатурного картона $TiCl_4$ в гексане, могут быть использованы в резинах в качестве промоторов адгезии с дополнительными стабилизирующими свойствами.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии Коми научного центра УрО РАН, г. Сыктывкар и КНИТУ, г. Казань.

Авторы выражают благодарность Северному (Арктическому) федеральному университету имени М. В. Ломоносова за результаты анализа исследуемых образцов, полученные на автоматическом анализаторе волокна L&W Fiber Tester.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (номер госзадания 122040600027-6).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Кувишинова Лариса Александровна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1964-6691>

Удоратина Елена Васильевна, к.х.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7146-2806>

Карасева Юлия Сергеевна, к.т.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6531-4252>

Черезова Елена Николаевна, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6743-1097>

Список литературы

- [1] Муллина Э. Р., Мишурина О. А., Нигматуллина Л. И., Ишкватова А. Р. Влияние процесса вторичной переработки макулатуры на бумагообразующие свойства целлюлозного сырья // Междунар. журн. прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 4. С. 32–34. <https://www.elibrary.ru/tnzkb>
- [2] Слаутин Д. В., Теплоухова М. В., Адраковский П. Э. Повышение прочности бумаги, изготовленной из макулатурной массы // Вестн. Перм. нац. исслед. политехн. ун-та. Хим. технология и биотехнология. 2018. № 1. С. 113–135. <https://doi.org/10.15593/2224-9400/2018.1.10>
- [3] Кожеевников С. Ю., Ковернинский И. Н., Канарский А. В. Влияние циклов переработки макулатуры на длину волокон и качество бумаги и картона // Вестн. технол. ун-та. 2016. Т. 19. № 5. С. 81–85. <https://www.elibrary.ru/vnyvel>
- [4] Deshwal G. K., Panjagari N. R., Alam T. An Overview of paper and paper based food packaging materials: Health safety and environmental concerns // J. Food Sci. Technol. 2019. V. 56. P. 4391–4403. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-03950-z>
- [5] Lozada E. R., Gutiérrez Aguilar C. M., Jaramillo Carvalho J. A., Sánchez J. C., Barrera Torres G. Vegetable cellulose fibers in natural rubber composites // Polymers. 2023. V. 15. N 13. P. 1–20. <https://doi.org/10.3390/polym15132914>
- [6] Aaliya B., Sunooj K. V., Lackner M. Biopolymer composites: A Review // Int. J. Biobased Plastics. 2021. V. 3. N 1. P. 40–84. <https://doi.org/10.1080/24759651.2021.1881214>

- [7] Горбачев А. В., Файзуллин И. З., Вольфсон С. И., Канарский А. В., Захаров И. В., Казаков Ю. М. Композиционный материал на основе полиолефинов и модифицированных растительных наполнителей // *Пласт. массы*. 2023. № 1 (1–2). С. 48–52. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2023-1-2-48-52>
- [8] Zhou Y., Fan M., Chen L., Zhuang J. Lignocellulosic fibre mediated rubber composites: An Overview // *Composites. Part B: Engineering*. 2015. V. 76. P. 180–191. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.02.028>
- [9] Захаров В. П., Шурина А. С., Кулиш Е. И. Изучение вязкоупругих характеристик вторичного полимерного сырья в присутствии природных наполнителей растительного происхождения // *Конденс. среды и межфаз. границы*. 2020. Т. 22. № 1. С. 11–17. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2471>
- [10] Vladkova T. G., Dineff P. D., Gospodinova D. N., Avramova I. Wood flour: New filler for the rubber processing industry. IV. Cure characteristics and mechanical properties of natural rubber compounds filled by non-modified or corona treated wood flour // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 101. P. 651–658. <https://doi.org/10.1002/app.23730>
- [11] Zhou Y., Fan M., Chen L. Interface and bonding mechanisms of plant fibre composites: An Overview // *Composites. Part B: Engineering*. 2016. V. 101. P. 31–45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.06.055>
- [12] Li M., Pu Y., Thomas V. M., Yoo C. G., Ozcan S., Deng Y., Nelson K., Ragauskas A. J. Recent advancements of plant-based natural fiber-reinforced composites and their applications // *Composites. Part B: Engineering*. 2020. V. 200. P. 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108254>
- [13] Roy K., Debnath S. C., Potiyaraj P. A Critical review on the utilization of various reinforcement modifiers in filled rubber composites // *J. Elastomers Plast.* 2019. V. 52. N 2. P. 167–193. <https://doi.org/10.1177/0095244319835869>
- [14] Roy K., Debnath S. C., Pongwisuthiruchte A., Potiyaraj P. Natural rubber/microcrystalline cellulose composites with epoxidized natural rubber as compatibilizer // *Rubber Chem. Technol.* 2019. V. 92. N 2. P. 378–387. <https://doi.org/10.5254/rct.19.81533>
- [15] Roy K., Potiyaraj P. Development of high performance microcrystalline cellulose based natural rubber composites using maleated natural rubber as compatibilizer // *Cellulose*. 2017. V. 25. N 2. P. 1077–1087. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1613-2>
- [16] Bokobza L. Natural rubber nanocomposites: A Review // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. N 1. P. 12–32. <https://doi.org/10.3390/nano9010012>
- [17] Fei Y., Fang W., Zhong M., Jin J., Fan P., Yang J., Fei Z., Chen F., Kuang T. Morphological structure, rheological behavior, mechanical properties and sound insulation performance of thermoplastic rubber composites reinforced by different inorganic fillers // *Polymers*. 2018. V. 10. N 3. P. 276–287. <https://doi.org/10.3390/polym10030276>
- [18] Ranta-Korpi M., Konttinen J., Saarimaa A., Rodriguez M., Vainikka P. Ash forming elements in plastics and rubbers / University of Jyväskylä. Kuopio: VTT Technology, 2014. P. 23–26. <https://publications.vtt.fi/pdf/technology/2014/T186.pdf>
- [19] Nabil H., Rathnayake W. G. I. U., Ismail H. Nano-sized TiO₂-reinforced natural rubber composites prepared by latex compounding method // *J. Vinyl Addit. Technol.* 2017. V. 23. N 3. P. 200–209. <https://doi.org/10.1002/vnl.21497>
- [20] Kumaava V., Kumar A., Chhatra R. K., Lee D. J. Studies on high performance rubber composites by incorporating titanium dioxide particles with different surface area and particle size // *Nanofabrication*. 2022. V. 7. P. 104–115. <https://doi.org/10.37819/nanofab.000.200>
- [21] Roy K. J., Sikdar D., Mandal S. K., Debnath S. C. Surface modification of nano titanium dioxide (TiO₂) by cationic surfactants and investigation of its effect on the properties of natural rubber (NR) nanocomposites // *Rubber Chem. Technol.* 2020. V. 93. N 2. P. 346–359. <https://doi.org/10.5254/rct.19.84831>
- [22] Cazan C., Enesca A., Andronic L. Synergic effect of TiO₂ filler on the mechanical properties of polymer nanocomposites // *Polymers*. 2021. V. 13. N 12. P. 1–24. <https://doi.org/10.3390/polym13122017>
- [23] Пат. РФ 2680046 (опубл. 2019). Порошковый лигноцеллюлозный материал на основе неорганолignoцеллюлозного гибрида.
- [24] Фролова С. В., Кувишинова Л. А., Рязанов М. А., Кучин А. В. Влияние тетраоксида титана, применяемого для получения порошковой целлюлозы, на кислотно-основные свойства ее суспензий // *Химия в интересах устойчив. развития*. 2012. Т. 20. № 2. С. 243–247. <https://www.elibrary.ru/oxphuz> [Frolova S. V., Kuvshinova L. A., Ryzanov M. A., Kuchin A. V. Effect of titanium tetrachloride used for obtaining powdered cellulose on the acid-base properties of its suspensions // *Chem. Sustainable Development*. 2012. V. 20. N 2. С. 205–209. <https://www.elibrary.ru/ynkcvd>].
- [25] Мелех Н. В., Фролова С. В., Алешина Л. А. Рентгенографический анализ порошковых целлюлоз, полученных с применением кислот Льюиса // *Высокомолекуляр. соединения*. 2014. Т. 56. № 2. С. 134–141. <https://doi.org/10.7868/S2308112014020102> [Melekh N. V., Aleshina L. A., Frolova S. V. X-ray analysis of powdered cellulose obtained with the use of Lewis acids // *Polym. Sci. Ser. A*. 2014. V. 56. N 2. P. 129–136. <https://doi.org/10.1134/S0965545X14020102>].

- [26] Кувшинова Л. А., Манахова Т. Н. Изменение морфологических особенностей целлюлозы под воздействием тетрахлорида титана // Химия раст. сырья. 2014. № 2. С. 29–34.
<https://doi.org/10.14258/jcprm.1402029>
- [27] Пенкин А. А., Казаков Я. В. Структурно-морфологические свойства вторичного волокна из влаготпрочного сырья при мягком размоле. Часть 2. Характеристика волокнистой мелочи // Изв. вузов. Лесн. журн. 2023. № 4. С. 169–179.
<https://doi.org/10.37482/0536-1036-2023-4-169-179>
-

ОБРАБОТКА ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ

© В. М. Скачков, Л. А. Пасечник, И. С. Медянкина

Институт химии твердого тела УрО РАН,
620108, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91
E-mail: skachkov@ihim.uran.ru

Поступила в Редакцию 14 февраля 2023 г.

После доработки 27 сентября 2023 г.

Принята к публикации 27 сентября 2023 г.

В работе описан способ извлечения соединений фосфора из фосфорсодержащего сырья. Экспериментально проверена возможность автоклавного выщелачивания щелочным раствором фосфора из фосфорита в виде раствора фосфатов натрия. Определены оптимальные параметры процесса (температура 250–300°C, время выщелачивания 3 ч, концентрация NaOH 150–300 кг·м⁻³), в результате которого в твердом остатке формируется силикат кальция с уникальной наноразмерной игольчатой структурой, востребованный во многих отраслях промышленности. Результаты исследований позволяют вовлечь в безотходную переработку сырье с низким содержанием фосфора.

Ключевые слова: *фосфор; автоклав; выщелачивание; апатит; силикат кальция; щелочной раствор*
DOI: 10.31857/S0044461823030040; EDN: PHXSUV

К настоящему времени для переработки минерального фосфорсодержащего сырья (ФС) с целью извлечения фосфора используется два основных способа: сернокислотное разложение фосфатов; термические методы, представляющие собой сложные многостадийные гетерогенные процессы [1–3]. При этом требования к очистке промышленных отходов каждый год ужесточаются [4, 5], а потребление фосфатной продукции, наоборот, неуклонно возрастает. По данным на 2021 г. ежегодно в мире ее производится 220 млн т [6], из них 14 млн т в РФ, хотя объем разведанных месторождений и качество сырья снижаются. Такие обстоятельства требуют создания способов комплексной переработки минерального фосфорсодержащего сырья, обеспечивающего ее технико-экономическую эффективность и безотходность.

Нами был рассмотрен новый метод щелочной автоклавной обработки ФС с получением в качестве

твердого остатка силикатов кальция с игольчатой структурой, которые востребованы во многих отраслях [7–9], и перевода фосфора в растворимую форму в виде фосфата щелочного металла.

Цель работы — найти новый подход к переработке фосфоритов, основываясь на получении безотходной технологии.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования фосфорсодержащего сырья использовали образец сирийских фосфатов крупностью менее 5 мм, внешне не отличающийся от речного песка (рис. 1, а). Перед обработкой материал измельчали в вибрационной мельнице (MLW 4000 KM 1) с агатовой ступкой и шариком; загрузка материала в мельницу не более 10 г, время измельчения — 8 ч до крупности частиц менее 200 мкм (рис. 1, б). Фотографии сделаны аппаратом Canon powerShot A2600.

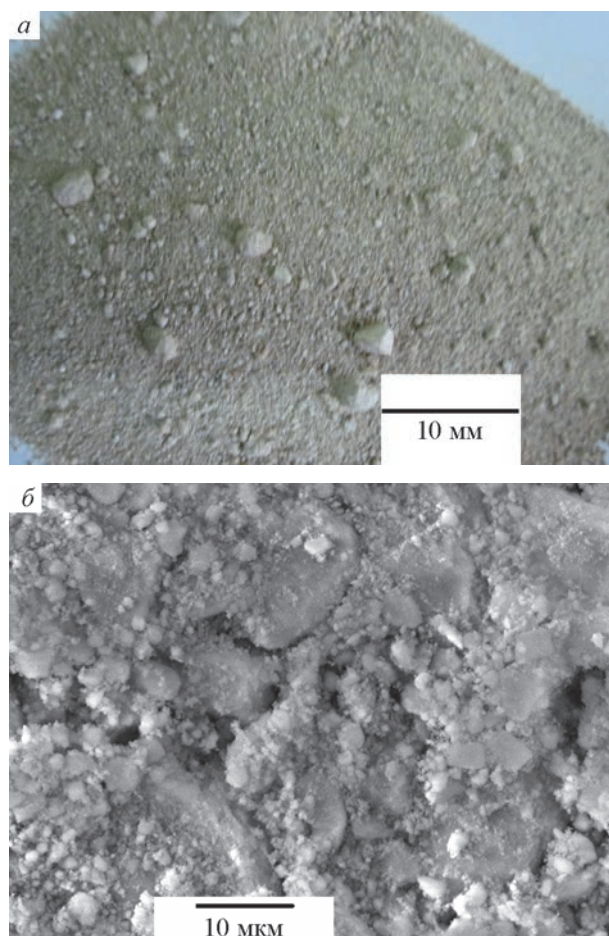


Рис. 1. Общий вид фосфорита (а) и измельченной пробы (б).

Морфологию поверхности исследуемых образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6390 LA, JEOL (коэффициент увеличения от 5 до 300 000, разрешающая способность 3.0 нм при 30 кВ) с встроенным анализатором EX-23010BU для подтверждения составов образцов энергодисперсионным рентгеновским анализом (ЭДРА).

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометре ДРОН-2.0 (излучение CuK , интервал углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, шаг съемки 0.03° , время 2 с). Идентификацию фаз осуществляли с помощью карточки [10]. Минеральный состав ФС (по РФА) (мас%):

апатиты (гидроксиапатит, фторапатит, карбонатфторапатит) — 76–80, карбонаты (кальцит, доломит) — 10–12, кварц — 5–7, глинистые минералы — 3–4, прочие примеси — в сумме менее 0.2.

Химический количественный анализ проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (Spectromass 2000) и с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора Delta Series DS-2000, Innov-X Systems, Inc. (США) с программным обеспечением InnovX's PC Software (v 2.5). Химический состав ФС трех усредненных проб представлен в табл. 1.

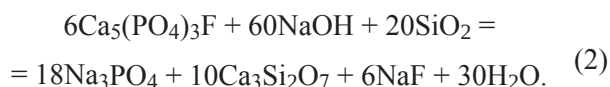
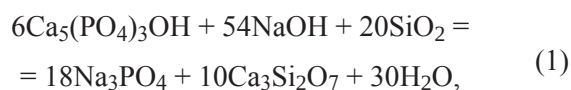
Радиационный фон материала (дозиметр «Мастер 1») — $0.11 \text{ мкЗв} \cdot \text{ч}^{-1}$. Более подробно минералогия и вещественный состав фосфоритов месторождений Сирии представлены в работе [11].

Обработку ФС щелочным раствором — выщелачивание, проводили в автоклавной установке Ратг 4560 (США) объемом 450 см^3 , максимальные параметры: температура 300°C и давление 20 МПа. Использовали NaOH (ч.д.а., ГОСТ 4328–77), KOH (ч.д.а., ГОСТ 24363–80), молотый кварц (трубка кварцевая); кислоту кремниевую $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., ГОСТ 4214–78).

Термодинамические расчеты проводили с помощью программы HSC Chemistry 6.12 [Outotec Research Oy (Previously Outokumpu Research Oy)].

Обсуждение результатов

По нашей разработке для разложения апатитов и перевода фосфора в раствор нужно связать кальций в более устойчивое соединение, например в силикат кальция, по реакциям



Проведенные термодинамические расчеты реакций (1) и (2) представлены в табл. 2.

Таблица 1
Химический состав фосфорсодержащего сырья, мас%

Проба	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	F	SO ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	Cl	Прочие
1	66.4	24.2	5.4	1.5	1.1	0.8	0.2	0.2	0.1	0.1
2	65.5	28.0	2.4	1.7	1.1	0.4	0.4	0.1	0.2	0.1
3	65.2	26.8	4.1	1.9	1.0	0.4	0.3	0.3	—	0.1

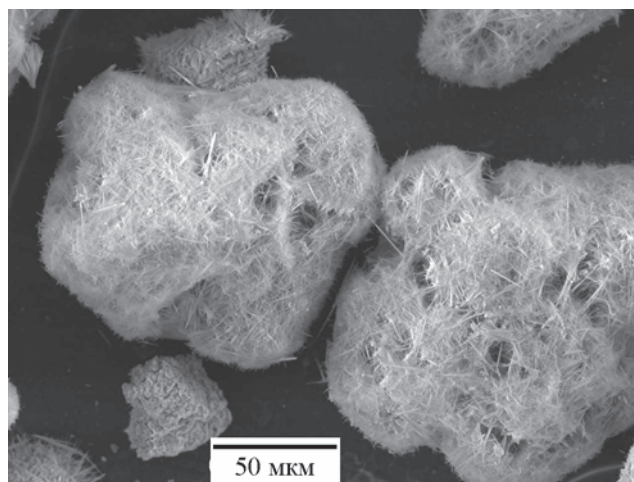
Таблица 2

Результаты термодинамического расчета реакций (1) и (2)

$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{кДж}$	$\Delta S, \text{Дж}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta G, \text{кДж}$
Реакция (1)			
100	-1228.9	807.8	-1530.3
200	-1488.0	157.0	-1562.3
250	-1491.9	149.6	-1570.2
300	-1834.7	-453.0	-1574.5
Реакция (2)			
100	-1229.8	744.2	-1507.5
200	-1519.7	16.5	-1527.5
250	-1525.7	4.9	-1528.2
300	-1909.9	-671.9	-1524.8

Произведенный расчет изобарно-изотермического потенциала показал возможность самопроизвольного протекания реакции. Однако потенциально возможные реакции (1) и (2), безусловно, нуждаются в экспериментальной проверке. Был проведен ряд опытов, в результате которых определены оптимальные соотношения компонентов для полноты протекания реакции с целью максимального извлечения фосфора из фосфорита в раствор.

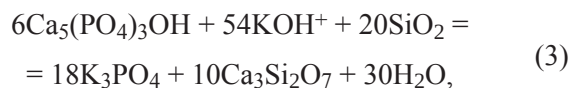
Лучшие результаты были получены в следующем эксперименте: в автоклав загружали 10 г ФС, 8 г SiO_2 в виде измельченного кварца или кремниевой кислоты, 15 г NaOH и заливали 0.1 дм^3 воды; далее шло выщелачивание в течение 1–3 ч при постоянном перемешивании, температуре 250 $^\circ\text{C}$ и давлении 3.7 МПа (для снижения времени выщелачивания необходимо повышение температуры процесса). После охлаждения и разделения жидкости и осадка последний промывали дистиллированной водой. Химический состав образцов осадка представлен в табл. 3, а морфология осадка — на рис. 2. Извлечение фосфора из фосфорита по его содержанию в нерастворимом остатке для исследованных образцов составило (%): 1 — 98, 2 — 95, 3 — 97.

Рис. 2. Микрофотография твердого остатка после выщелачивания ФС в NaOH .

Полученный раствор смешивали с промывными водами, доводили до 1 дм^3 и анализировали. Концентрация фосфора в растворе в пересчете на P_2O_5 составляла от 1.68 до 2.59 $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$, что соответствовало извлечению фосфора в раствор в количестве 66.7–92.5%.

Отдельно проведено определение температурных режимов выщелачивания, которое наглядно показано на рис. 3. Из графика следует, что для наиболее полного извлечения фосфора температура процесса должна быть не ниже 250 $^\circ\text{C}$.

В ряде экспериментов была также проверена замена NaOH на другие реагенты. Применение KOH для обработки и перевода фосфора в раствор в виде фосфатов калия, с точки зрения термодинамики, должно протекать интенсивнее и глубже, чем с NaOH . Если посчитать энергии по реакции



то при температуре обработки 250 $^\circ\text{C}$ стандартные энергии: $\Delta H_{250}^\circ = -3186 \text{ кДж}$, $\Delta S_{250}^\circ = 5.7 \text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta G_{250}^\circ = -3189 \text{ кДж}$. Однако, несмотря на это, эксперименты показали малую эффективность процесса

Таблица 3

Химический состав нерастворимого остатка выщелачивания, %

Проба	CaO	P_2O_5	SiO_2	F	Al_2O_3	Na_2O	MgO	Прочие
1	29.2	0.2	57.7	0.6	0.1	12.0	0.1	0.1
2	30.2	1.2	56.5	0.4	0.1	11.4	0.1	0.1
3	29.3	0.6	56.7	0.8	0.4	11.9	0.2	0.1

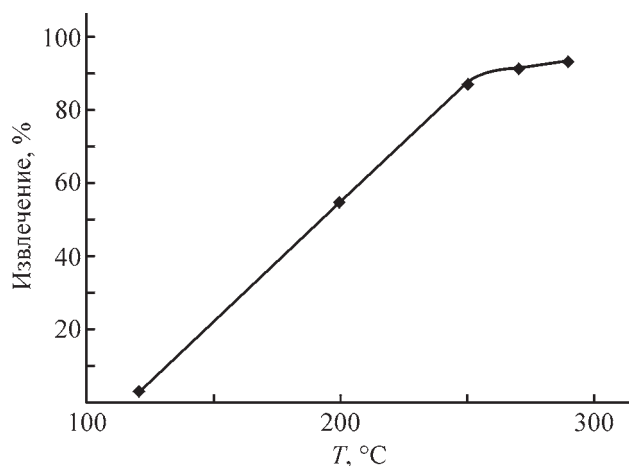


Рис. 3. Зависимость извлечения фосфора из фосфорита от температуры.

в данных условиях — перевод в раствор фосфора не превышал 50%, хотя остаток выщелачивания обладал перспективной игольчатой структурой (рис. 4). Предположительно, в данном случае для полного извлечения фосфора необходимы, видимо, более высокие температуры обработки, что нужно подтвердить на опыте.

Другие щелочные реагенты для обработки ФС, в частности LiOH, Na₂CO₃, K₂CO₃, Na₂SiO₃, Na₂SiF₆, не дают положительного результата по выщелачиванию фосфора, приближая его извлечение к нулевому.

Таким образом, было показано, что в нерастворимом остатке после обработки ФС раствором NaOH в присутствии SiO₂ в течение 3 ч формируется наноразмерная игольчатая структура. Полученные силикаты кальция имеют наноразмерную игольчатую морфологию и состоят из Ca₂SiO₄ (50 ± 2%),

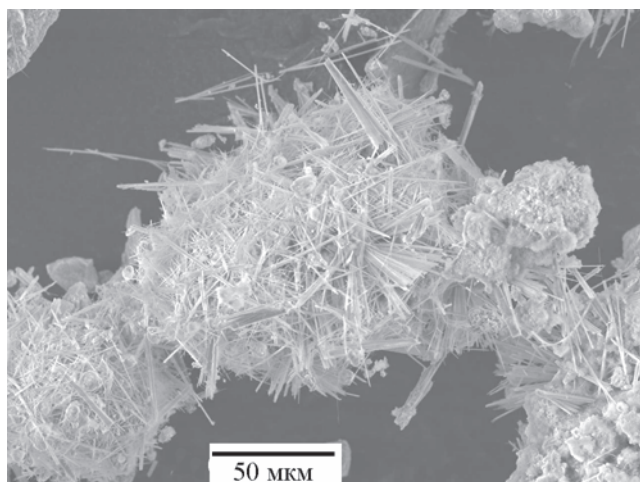


Рис. 4. Микрофотография твердого остатка после выщелачивания ФС в KOH.

Ca₄Si₆O₄(OH)₂·5H₂O (10–20%) и CaSiO₃ (25–35%); их сумма составляла более 90 мас% содержания, остальное — примесные фазы: CaSiF₆·2H₂O, Ca₅(SiO₄)₂CO₃, Na₂Ca₃Si₆O₁₆, CaMgSi₂O₆.

Выводы

Обработка фосфорита щелочным раствором в автоклаве в присутствии диоксида кремния приводит к гидротермальному синтезу силикатов кальция с игольчатой морфологией. В раствор можно перевести более 90% фосфора в виде фосфата натрия, который после соответствующей очистки может быть использован в сельском хозяйстве и в пищевой промышленности. Синтезированные силикаты кальция пригодны для использования в различных областях промышленности в качестве микроармирующего наполнителя к резинотехническим изделиям и различным пластмассам, а также в строительных бетонах. В лабораторных условиях установлены следующие режимы автоклавной обработки: соотношения компонентов фосфорит:SiO₂:NaOH:H₂O = 10:8:15:100, температура ≥250°C, время гидротермальной обработки 3 ч. Для использования KOH для синтеза силикатов кальция теоретически необходима температура 400°C, что требует соответствующей проверки.

Благодарности

Авторы выражают благодарность компании ООО «СТГ ЛОГИСТИК» за предоставление материала для исследования.

Финансирование работы

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН (№ AAAA-A19-119031890028-0).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Скачков Владимир Михайлович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2551-3235>

Пасечник Лилия Александровна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0631-5287>

Медянкина Ирина Сергеевна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8636-3755>

Список литературы

- [1] Мухортова Д. Д., Зубова Н. Г. Перспективные способы производства фосфорной кислоты // Современные технологии и автоматизация в технике, управлении и образовании: Сб. тр. IV Междунар. науч.-практ. конф. Балаково, 2022. С. 87–89.
- [2] Репина Е. А., Христофорова И. А. Получение фосфорной кислоты экстракционным методом // Дни науки студентов ИАСЭ-2021: Материалы науч.-практ. конф. Владимир, 2021. С. 216–219.
- [3] Пат. РФ 2643049 (опубл. 2018). Устройство для получения и производства фосфорной кислоты из дыма, получаемого в процессе горения в печи.
- [4] Долгова О. В., Матвеев А. А., Козачек А. В. Экспериментальное определение ожидаемой степени очистки газопылевых выбросов от частиц красного фосфора на лабораторной установке пенной фильтрации // Вопр. совр. науки и практики. Ун-т им. В. И. Вернадского, 2022. № 4 (86). С. 14–21.
<https://doi.org/10.17277/voprosy.2022.04.pp.014-021>
- [5] Новикова Д. А., Андреева А. Н., Колесникова Т. А., Куликова М. А. Экологоориентированный способ утилизации фосфогипса // Развитие науки и образования в условиях мировой нестабильности: современные парадигмы, проблемы, пути решения: Материалы Междунар. науч.-практ. конф. В 2 ч. Ростов-на-Дону, 2021. С. 41–42.
- [6] U.S. Geological Survey, 2022. 202 p.
<https://doi.org/10.5066/P9KKMCP4>
- [7] Готлиб Е. М., Ха Ф. Т. Н., Хасанова А. Р., Галимов Э. Р., До Н. Т. Износостойкость эпоксидных покрытий, наполненных синтетическим волластонитом на основе рисовой шелухи // Вестн. Белгород. гос. технол. ун-та им. В. Г. Шухова. 2021. № 1. С. 66–73.
<https://doi.org/10.34031/2071-7318-2021-6-1-66-73>
- [8] Данилова С. Н., Ярусова С. Б., Охлопкова А. А., Гордиенко П. С., Лазарева Н. Н. Волластонит, полученный в модельной системе $\text{CaCl}_2\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$, как модификатор сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. № 1. С. 105–113.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236601.6681>
- [9] Мишагин К. А., Твердов И. Д., Готлиб Е. М., Ямалева Е. С., Хауринов А. И. Исследование природного отечественного сырья для получения силикатных наполнителей // Южно-Сибир. науч. вестн. 2022. № 3 (43). С. 67–73.
<https://doi.org/10.25699/SSSB.2022.43.3.008>
- [10] Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). Режим доступа: www.url:https://www.icdd.com/pdf-2/. – 15.05.2022.
- [11] Макеев А. Б., Карташов П. М. Вещественный состав и минералогия фосфоритов месторождения Аль Шаркия (Сирия) // Тр. Ферсмановской науч. сессии ГИ КНЦ РАН. 2022. № 19. С. 206–211.
<https://doi.org/10.31241/FNS.2022.19.038>

Журнал прикладной химии. 2023. Т. 96. Вып. 3

УДК 546.41-31:661.862'027:54.057:539.215.2

ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРЕКУРСОРОВ НА СИНТЕЗ КАЛЬЦИЙ-АЛЮМИНАТНЫХ ФАЗ

© М. А. Трубицын, Л. В. Фурда, М. Н. Япрынцев,
Н. А. Воловичева, М. О. Михайлюкова

Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
308015, г. Белгород, ул. Победы, д. 85
E-mail: troubitsin@bsu.edu.ru

Поступила в Редакцию 17 мая 2023 г.
После доработки 27 сентября 2023 г.
Принята к публикации 19 октября 2023 г.

Кальций-алюминатные фазы были синтезированы в интервале 950–1450°C из доступных сырьевых материалов: мела и металлургического глинозема преимущественно в γ -форме с различным размером зерен. При расчете количества сырьевых компонентов исходили из требования обеспечения химического состава продукта: Al_2O_3 71–72 мас% и CaO 27–28 мас%. Проектируемый фазовый состав образцов — 65 мас % $CaAl_2O_4$ и 35 мас% $CaAl_4O_7$. В случае введения в реакцию глинозема с размером зерен 90 мкм и сферолитной микроструктурой образование фаз $CaAl_2O_4$ и $CaAl_4O_7$ преимущественно происходит в интервале 1250–1350°C, а фазовое равновесие достигается при 1450°C. Уменьшение размера зерен γ -глинозема до 10 мкм и разрушение их сферолитной микроструктуры смещает образование алюминатов кальция в область температур ниже 1250°C, а также существенно увеличивает скорость синтеза целевых продуктов.

Ключевые слова: кальций-алюминатные фазы; твердофазная реакция; размер зерна; микроструктура
DOI: 10.31857/S0044461823030052; EDN: RHYCAM

Для определения видов и равновесного состава кальций-алюминатных фаз в зависимости от мольного соотношения прекурсоров и параметров процесса используется фазовая диаграмма $CaO-Al_2O_3$. Согласно литературным данным* [1–3], в системе $CaO-Al_2O_3$ в зависимости от мольного соотношения CaO/Al_2O_3 возможно существование следующих фаз: $Ca_3Al_2O_6$, $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, $CaAl_2O_4$, $CaAl_4O_7$ и $CaAl_{12}O_{19}$. Наибольшее практическое значение имеют $CaAl_2O_4$ и $CaAl_4O_7$, которые являются основными фазами кальций-алюминатных цементов. Данные материалы достаточно широко используются в огнеупорной, металлургической и строительной промышленности [4]. В последние годы алюминаты кальция включают в состав оптической [5], конструкционной керамики [6] и биоматериалов [7].

В литературе имеется достаточное количество работ, посвященных синтезу и изучению механизмов образования монофазных продуктов, прежде всего $CaAl_2O_4$ [8–12]. Например, в работе [8] исследовали кинетику реакции синтеза $CaAl_2O_4$ из CaO и $\alpha-Al_2O_3$ в интервале 1150–1400°C. Было обнаружено, что фазы $Ca_3Al_2O_6$ и $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ являются промежуточными в формировании $CaAl_2O_4$. Кинетика образования $CaAl_2O_4$ из данных оксидов хорошо описывается диффузионной моделью Гинстлинга–Броунштейна.

Известно получение высокочистого $CaAl_2O_4$ из предварительно измельченных смесей $CaCO_3$ и $\alpha-Al_2O_3$ или аморфного $Al(OH)_3$ [9]. Образование промежуточных фаз $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ и $CaAl_4O_7$ из порошковой смеси $\alpha-Al_2O_3$ и $CaCO_3$ наблюдалось при 900 и 1100°C соответственно, а при использовании $Al(OH)_3$ и $CaCO_3$ наличие данных фаз регистрировалось при 900°C. Окончательное формирование $CaAl_2O_4$ наблюдали при 1300°C. Отмечено, что данная температура ниже, чем требуется для образования

* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы / Под ред. Н. А. Торопова. Л.: Наука, 1969. С. 210–218.

CaAl_2O_4 при традиционном процессе твердофазного взаимодействия.

Исследования процессов совместного синтеза фаз CaAl_2O_4 и CaAl_4O_7 немногочисленны. По данным работы [13], в низкотемпературной области 600–900°C происходит формирование $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ с последующим получением CaAl_2O_4 . При повышении температуры ускоряется взаимодействие глинозема с CaO , в результате существенно возрастает количество CaAl_2O_4 и уменьшается содержание $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. При температуре 1000°C, когда значительная часть CaO связана в CaAl_2O_4 , идет синтез CaAl_4O_7 за счет реакции взаимодействия CaAl_2O_4 и Al_2O_3 .

Формирование алюминатов кальция в интервале температур 1200–1460°C с использованием реакционной смеси CaO и Al_2O_3 изучено в работе [14]. При 1250°C были зафиксированы фазы $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Установлено, что CaAl_2O_4 не образуется путем прямой реакции между CaO и Al_2O_3 , а формируется путем трансформации промежуточных соединений. Образование CaAl_4O_7 происходит за счет побочной реакции взаимодействия CaAl_2O_4 с Al_2O_3 .

В работе [15] процесс фазообразования изучали на примере смеси CaCO_3 и Al_2O_3 с размером исходных зерен менее 10 и 1 мкм соответственно. Синтез кальций-алюминатных фаз проводили при температурах от 1300 до 1500°C с различным временем изотермической выдержки. По мере увеличения времени выдержки наблюдали уменьшение количества богатой кальцием фазы $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, поскольку она реагирует с Al_2O_3 и в меньшей степени с CaAl_4O_7 с образованием CaAl_2O_4 . Авторы утверждают, что богатые кальцием фазы $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ и $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ не

выступают в роли промежуточных, а CaAl_4O_7 является результатом побочной реакции.

Цель работы — исследование влияния гранулометрического состава доступных сырьевых материалов и термических режимов на процессы образования фаз CaAl_2O_4 и CaAl_4O_7 .

Экспериментальная часть

При расчете содержания сырьевых компонентов исходили из требования технического задания проекта обеспечения химического состава продукта Al_2O_3 71–72 мас% и CaO 27–28 мас%. Проектируемый равновесный фазовый состав согласно фазовой диаграмме $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$: 65 мас% CaAl_2O_4 и 35 мас% CaAl_4O_7 .

В качестве сырьевых материалов в работе использовали: мел природный тонкодисперсный марки Микрокарб-90 (М-90) (АО «РУСЛАЙМ») и глинозем марки Г-00 (ОАО «РУСАЛ Ачинский глиноземный комбинат»). Химический состав глинозема по данным энергодисперсионного анализа и мела согласно сертификату товарного продукта представлен в табл. 1. Гранулометрический состав сырьевых материалов определяли методом лазерной дифракции (табл. 2).

По минералогическому составу глинозем марки Г-00 представлен преимущественно кристаллической фазой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а мел марки М-90 — минералом кальцитом CaCO_3 .

Для проведения эксперимента готовили две сырьевые смеси. Первая смесь включала мел и глинозем без предварительного измельчения (индекс состава А1-0). Вторая сырьевая смесь включала мел и глино-

Таблица 1

Химический состав сырьевых материалов, мас%

Материал	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Потери при прокаливании
Глинозем марки Г-00	98.600	0.020	0.015	Следы	Следы	0.100	1.265
Мел марки М-90	0.100	0.100	0.080	55.200	Следы	Следы	44.520

Таблица 2

Текстурные характеристики сырьевых материалов

Материал	Гранулометрический состав*				Удельная поверхность (метод Брунауэра–Эммета–Теллера), $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$
	D_{90} , мкм	D_{50} , мкм	D_{20} , мкм	содержание субмикрометровой фракции (≤ 1 мкм), %	
Глинозем марки Г-00	149.60	89.02	60.53	—	61.38
Мел марки М-90	4.49	1.49	0.77	32.5	4.19

* D_{90} , D_{50} , D_{20} — размер частиц, ниже которого содержится 90, 50, 20% материала соответственно.

зем, который подвергали предварительному измельчению в лабораторной шаровой мельнице МЛ-1 с частотным регулятором (ООО «НПЦК») в течение 2 ч (индекс состава АІ-2). Экспериментальные образцы для синтеза кальций-алюминатных фаз готовили по методике, подробно описанной в работе [16].

Потери при прокаливании определяли гравиметрическим методом в температурном интервале 300–1000°C. Исследование гранулометрического состава материалов проводили на анализаторе размеров частиц Microtrac S3500 (США) методом лазерной дифракции. В качестве дисперсионной среды при исследовании использовали дистиллированную воду, полученную однократной дистилляцией при помощи аквадистиллятора медицинского электрического АЭ-15 (ООО ПФ «Ливам»). Удельную поверхность порошков определяли методом низкотемпературной адсорбции и термодесорбции азота с помощью автоматизированной установки TriStar II 3020 (Micromeritics).

Термообработку образцов проводили в высокотемпературной печи LHT 02/17 (Nabertherm) по режиму: скорость нагрева 250 град·ч⁻¹, первая изотермическая выдержка при температуре 900°C в течение 30 мин, вторая изотермическая выдержка при заданных максимальных температурах в течение 1 или 2 ч. Термический анализ осуществляли при помощи комбинированного термоанализатора SDT Q 600 (TA Instruments) в инертной атмосфере при скорости нагрева 10 град·мин⁻¹ в интервале температур 20–1400°C.

Фазовый состав материалов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре SmartLab (Rigaku) с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), схема съемки Брэгга–Брентано, со скоростью сканирования 2 град·мин⁻¹ в диапазоне углов 2θ 10°–70° с шагом сканирования 0.02°. Высокотемпературный рентгенофазовый анализ об-

разцов проводили на этом же приборе в интервале температур 25–1200°C с изотермической выдержкой 30 мин. Для идентификации пиков использовали базу данных PDF-2. Экспериментальные дифрактограммы обрабатывали с помощью программы PDXL (Rigaku corporation) с уточнением по методу Ритвельда. Соотношение фаз рассчитывали методом корундовых чисел.

Морфологические исследования материалов проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе Nova NanoSEM 450 (FEI). Изображения получали с использованием детектора обратно-рассеянных электронов в режиме низкого вакуума, ускоряющее напряжение 30 кВ. Элементный состав образцов определяли методом энергодисперсионного анализа с помощью приставки к указанному микроскопу.

Обсуждение результатов

Характер распределения частиц в порошке глинозема Г-00 является мономодальным с максимумом ~100 мкм (рис. 1). Медианный размер частиц D_{50} составляет ~90 мкм. Зерновое распределение глиноземистого сырья после двухчасового измельчения имеет бимодальный характер. Максимум первой моды выражен нечетко и соответствует диапазону 2–5 мкм. Вторая мода более интенсивна и фиксируется в интервале 20–30 мкм. Медианный размер частиц $D_{50} \sim 10 \text{ мкм}$.

Порошок глинозема Г-00 состоит из сферолитов размером 60–150 мкм, представляющих собой плотноупакованные агломераты из призматических частиц (рис. 2). При большем увеличении отчетливо дифференцируются щелеобразные поры, образующиеся за счет стопковидного срастания пластинообразных первичных кристаллитов. После двухчасового измельчения глинозема фиксируются два типа частиц,

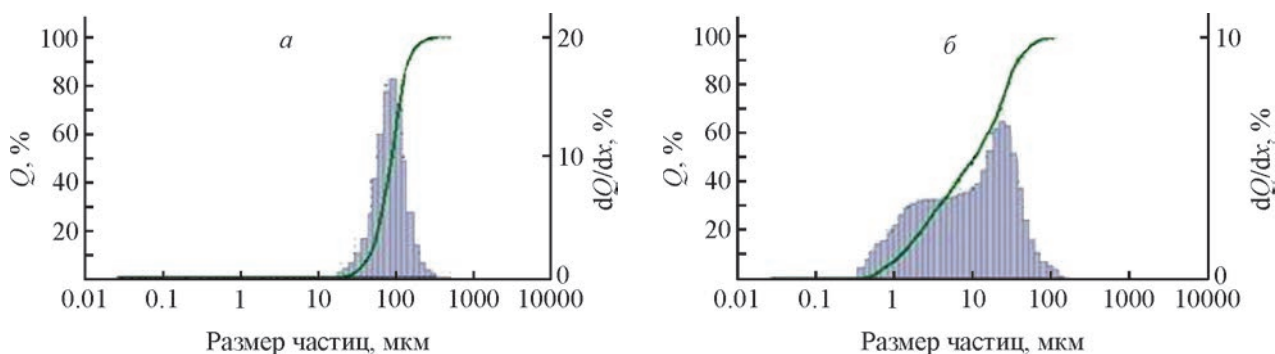


Рис. 1. Гранулометрический состав образца глинозема марки Г-00: исходное сырье (а) и предварительно измельченный в течение 2 ч образец (б).

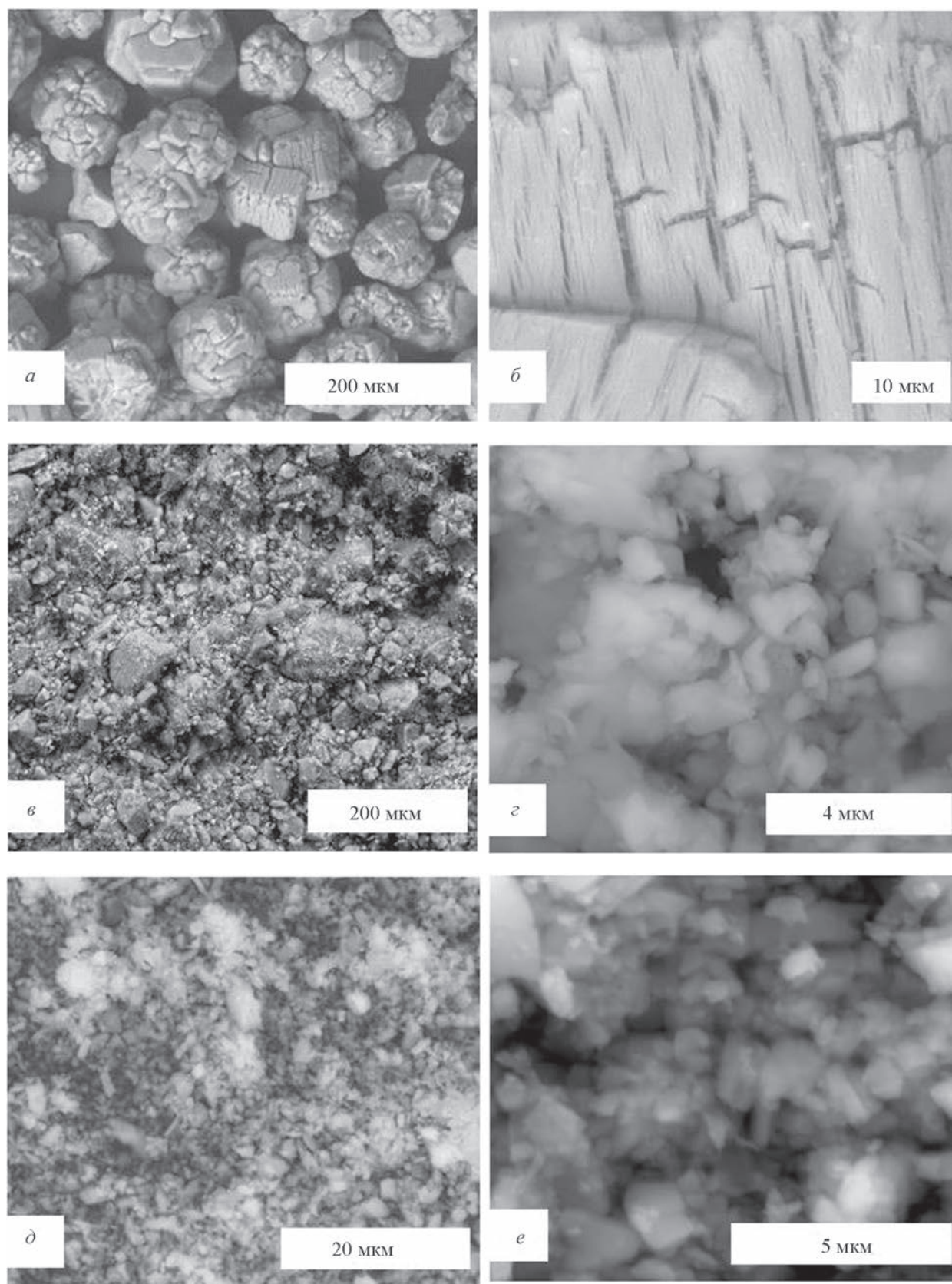


Рис. 2. Микрофотографии порошков глинозема марки Г-00: исходное сырье, медианный размер зерен $D_{50} \sim 90$ мкм (а, б) и предварительно измельченный в течение 2 ч образец, медианный размер зерен $D_{50} \sim 10$ мкм (в, г), а также мела марки М-90 (д, е).

различающиеся по своим морфологическим признакам. Первый тип включает фрагменты сферолитов, представляющие собой призматические блоки неправильной формы размером 10–50 мкм со слоистой микроструктурой. Вторая группа частиц представлена остроугольными изометричными пластинками размером 2–5 мкм, которые равномерно распределены между более крупными блоками. Микроструктуру мела составляют пластинообразные тонкодисперсные зерна со средним размером 1.5 мкм, имеющие неправильную остроугольную форму и демонстрирующие склонность к агрегации.

Независимо от способа подготовки смесей кривые термического анализа имеют схожий характер (рис. 3). Различия заключаются в некотором смеще-

нии тепловых эффектов при нагревании образца Al-2. Это, по нашему мнению, объясняется уменьшением примерно в 9 раз размера частиц глинозема и соответственно увеличением их площади контакта с частицами CaCO_3 . В результате диссоциация CaCO_3 и выделение кристаллизационной воды фиксируются при более высоких температурах (на 40 и 30°C соответственно), чем в образце Al-0.

На термогравиметрической (ТГ) и дифференциальной термогравиметрической (ДТГ) кривых (рис. 3) присутствуют два экстремума, которые соответствуют максимальной скорости изменения массы исследуемых образцов в процессе нагрева. Положения экстремумов на кривых ТГ, ДТГ, теплового потока (ТП) и дифференциально-термического анализа (ДТА)

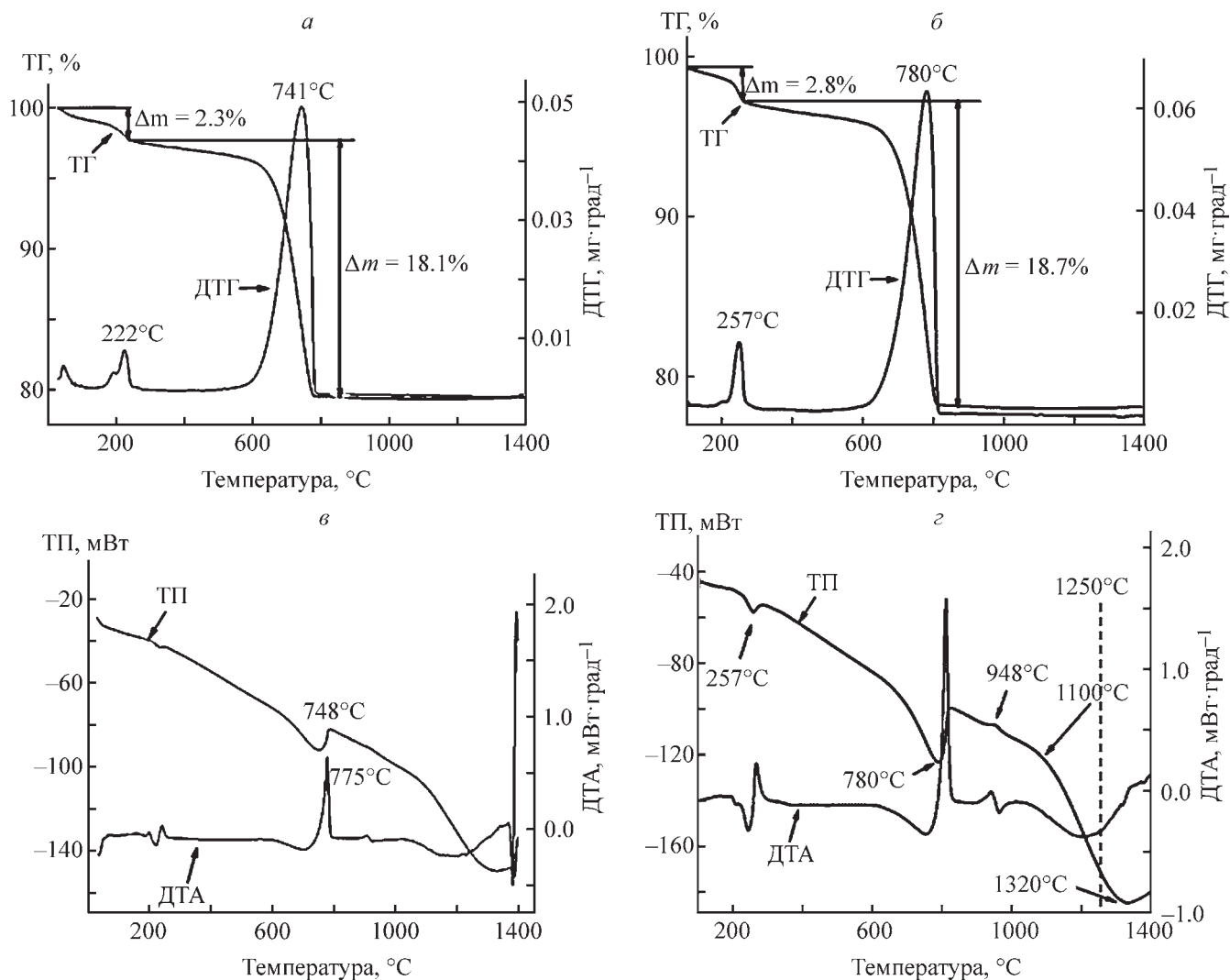


Рис. 3. Результаты синхронного термического анализа образцов смеси мела марки М-90 и исходного глинозема марки Г-00 с медианным размером зерен ~90 мкм (а, в); смеси мела марки М-90 и измельченного глинозема марки Г-00 с медианным размером зерен ~10 мкм (б, г).

ТГ, ДТГ, ДТА — кривые термогравиметрического, дифференциально-термогравиметрического, дифференциально-термического анализа; ТП — тепловой поток.

совпадают, что свидетельствует об идентичности протекающих в системе процессов. На кривых ТГ и ТП до температуры 200°C наблюдается незначительная потеря массы и размытый по температуре эндотермический эффект. Более значительная потеря массы исследуемых образцов и соответствующий ей эндотермический эффект имеют место в интервале температур 740–780°C. По нашему мнению, указанные эффекты обусловлены удалением адсорбционной воды и разложением CaCO_3 с образованием CaO .

Согласно [9], экзоэффект при 948°C может быть связан с синтезом $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. В интервале температур 1100–1400°C присутствует широкий эндотермический эффект, связанный с протеканием процессов без изменения массы исследуемого образца.

Предварительные исследования экспериментальных смесей показали, что при нагреве образца Al-0 до 1000°C имеет место только диссоциация CaCO_3 , в то время как предварительное измельчение γ -глинозема до $D_{50} \sim 10$ мкм в этом температурном диапазоне ин-

тенсифицирует процессы образования алюминатов кальция (образец Al-2) (рис. 4).

По данным рентгенофазового анализа при температурах 25 и 263°C изменений в фазовом составе не наблюдается. Увеличение температуры до 810°C способствует диссоциации CaCO_3 с образованием CaO , что сопровождается снижением интенсивности рефлексов CaCO_3 и подтверждается данными ДТА (рис. 3). При температуре 957°C зафиксированы рефлексы, отвечающие фазам CaCO_3 , CaO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Дальнейшее нагревание до 1100°C приводит к появлению значительного количества фазы CaAl_2O_4 (76%), а $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ и CaO сохраняются. В то же время рефлексы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ уже отсутствуют. Последнее, видимо, связано со значительным расходом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на синтез алюминатов кальция и рентгеноаморфным состоянием небольших количеств непрореагировавшего прекурсора. По достижении температуры 1200°C наблюдается наличие CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 , $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ — 83.4, 10.3 и 6.3% соответственно.

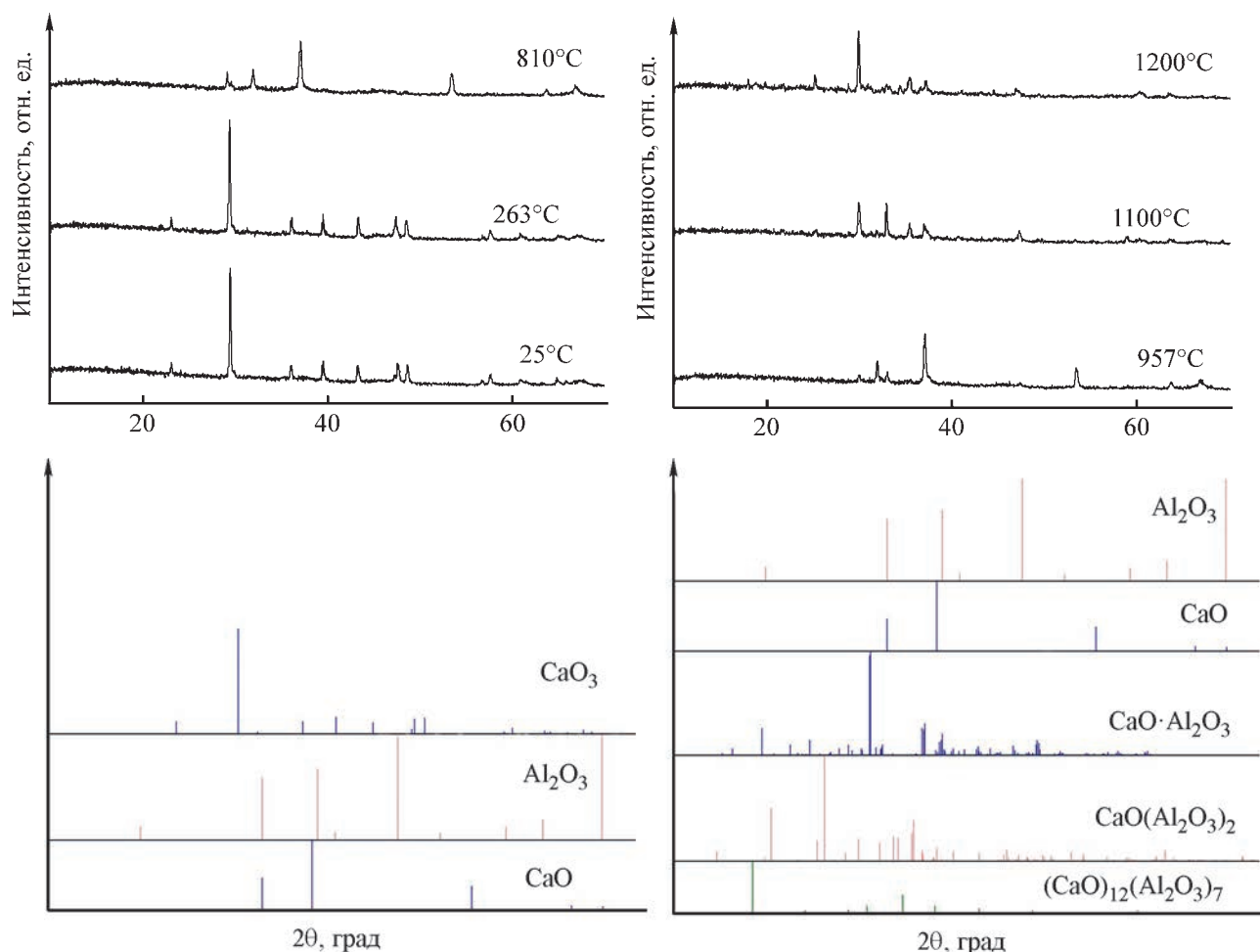


Рис. 4. Порошковые дифрактограммы образцов смеси мела марки М-90 и измельченного глинозема марки Г-00 (медианный размер зерен ~ 10 мкм), термообработанных в интервале 25–1200°C, изотермическая выдержка 30 мин.

Для сравнительной оценки влияния гранулометрического состава и морфологии глинозема на процессы фазообразования экспериментальные об-

разцы составов Al-0 и Al-2 обжигали при 1250, 1300, 1350, 1400 и 1450°C с изотермической выдержкой 1 и 2 ч (рис. 5).

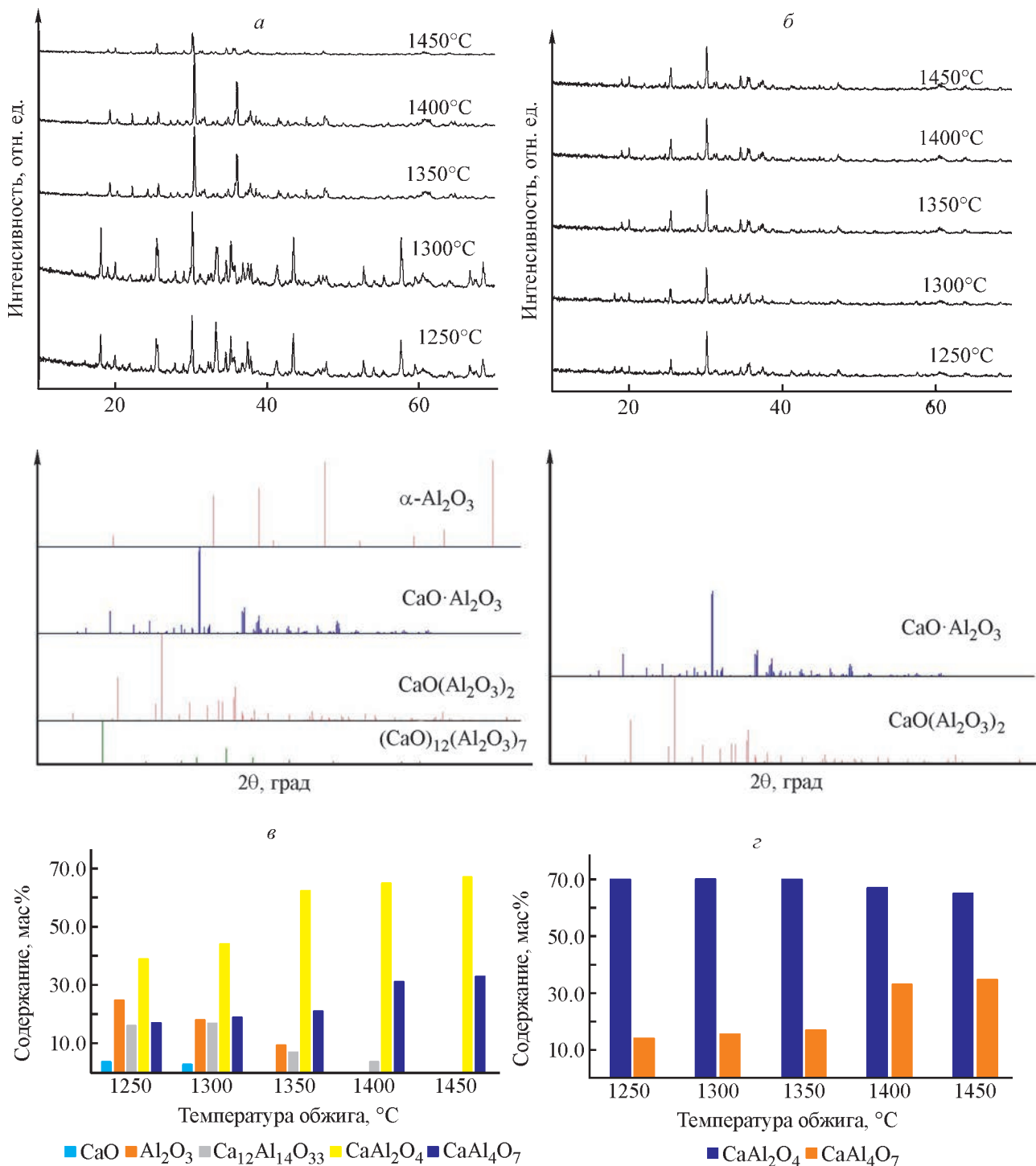


Рис. 5. Порошковые дифрактограммы и фазовый состав экспериментальных образцов, термообработанных при 1250–1450°C: смеси мела марки М-90 и исходного глинозема марки Г-00 с медианным размером зерен ~90 мкм, изотермическая выдержка 1 ч (а, в), изотермическая выдержка 2 ч (б, г); смеси мела марки М-90 и измельченного глинозема марки Г-00 с медианным размером зерен ~10 мкм, изотермическая выдержка 1 ч (б, г), изотермическая выдержка 2 ч (е, з).

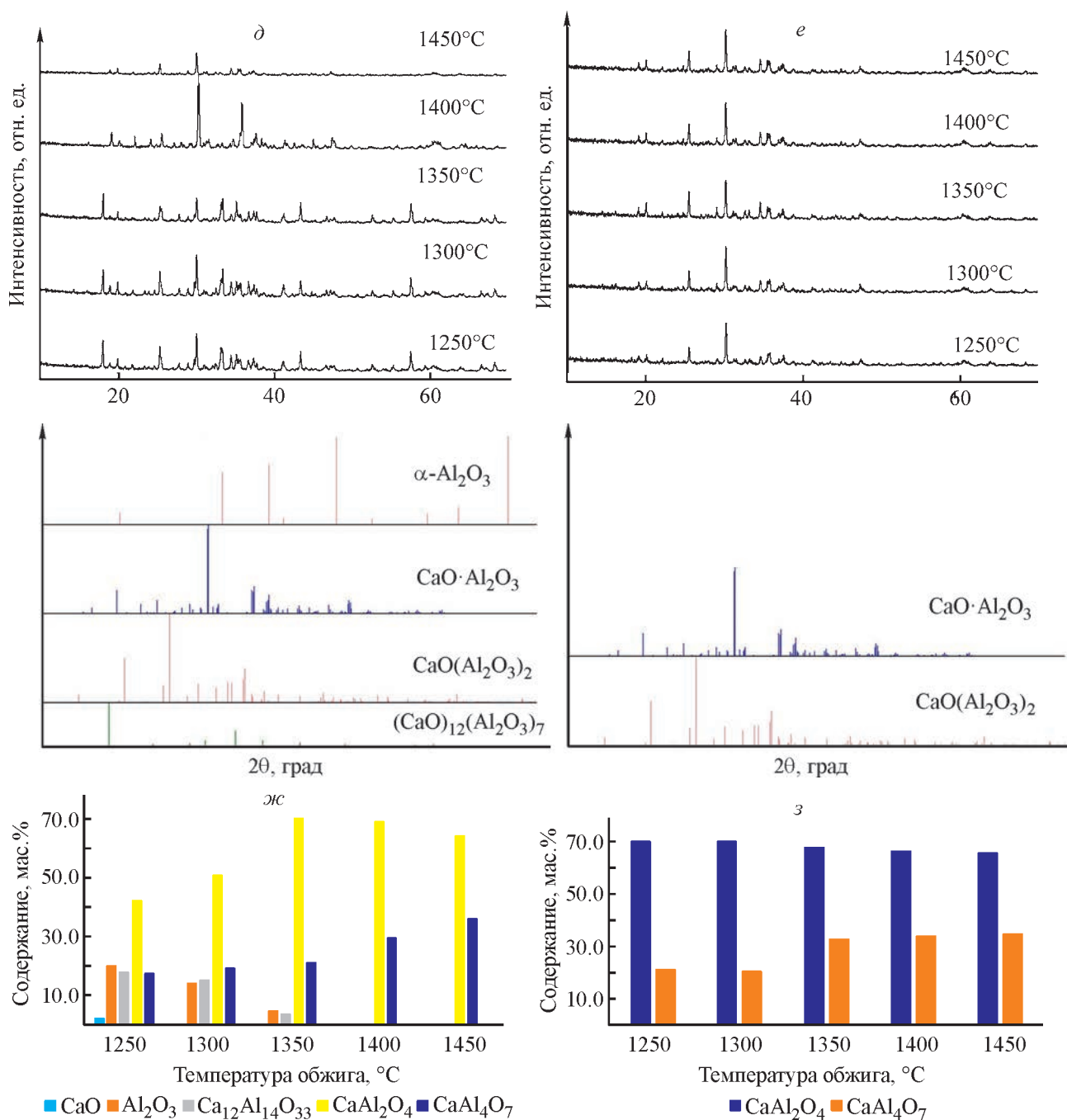


Рис. 5. Продолжение.

Основными компонентами образца Al-0, выдержанного в течение 1 ч при температуре 1250°C (рис. 5, а, в), являются целевые фазы CaAl₂O₄ (39.0 мас%) и CaAl₄O₇ (17.0 мас%). Также присутствуют фазы α-Al₂O₃ и CaO — 24.5 и 3.5 мас% соответственно. Наличие Ca₁₂Al₁₄O₃₃ в количестве 16.0 мас% свидетельствует о начале формирования фаз, обогащенных кальцием, по реакции между CaO и α-Al₂O₃. Дальнейшее увеличение температуры обжига до 1300°C не приводит к изменению содержания

CaAl₂O₄ и CaAl₄O₇ (44.3 и 18.7 мас% соответственно), а содержание CaO составляет 2.2 мас%. В этом температурном интервале наблюдается снижение интенсивности рефлексов α-Al₂O₃ (18.0 мас%) и незначительное увеличение доли Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (до 16.8 мас%). Увеличение температуры обжига до 1350°C приводит к исчезновению CaO. Содержание промежуточной фазы Ca₁₂Al₁₄O₃₃ составляет 9.1 мас%, а CaAl₂O₄ и CaAl₄O₇ — 62.7 и 21.3 мас%.

В интервале температур обжига 1250–1350°C в образцах, включающих предварительно измельченный глинозем до $D_{50} \sim 10$ мкм (состав Al-2), присутствуют только целевые фазы CaAl_2O_4 и CaAl_4O_7 , и их количество практически не изменяется: 83.2–86.5 и 13.9–16.8 мас% соответственно.

Дальнейшее увеличение температуры обжига образцов состава Al-0 до 1400 и 1450°C приводит к полному исчезновению $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и промежуточной фазы $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (при 1450°C), содержание CaAl_2O_4 и CaAl_4O_7 составляет 65.0–67.2 и 31.5–32.8 мас% соответственно.

В образцах состава Al-2 в этом диапазоне температур происходит перераспределение соотношения целевых фаз, а именно доля CaAl_2O_4 уменьшается до 65.0 мас%, а CaAl_4O_7 возрастает до 35.5 мас%.

В образцах состава Al-0, содержащих исходное глиноземистое сырье ($D_{50} \sim 90$ мкм), после обжига при 1250°C с изотермической выдержкой 2 ч количество целевых фаз CaAl_2O_4 и CaAl_4O_7 , а также фаз $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, CaO и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет сопоставимые значения при аналогичной температуре и выдержке 1 ч (рис. 5, ж, в соответственно). В случае термообработки при 1300°C (изотермическая выдержка 2 ч) наблюдается тенденция к уменьшению количества прекурсоров (CaO — до 1.2 и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — до 14.3 мас%) и промежуточной фазы $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ — до 14.5 мас%. Вероятно, это связано с расходом вышеуказанных соединений на образование CaAl_2O_4 и CaAl_4O_7 , содержание которых увеличивается до 50.8 и 19.2 мас% соответственно.

В аналогичных термических условиях образцы состава Al-2, включающие предварительно измельченный глинозем до $D_{50} \sim 10$ мкм, содержат только фазы CaAl_2O_4 (79.3–79.8 мас%) и CaAl_4O_7 (20.2–20.7 мас%).

В случае обжига образцов Al-0 в интервале температур 1350–1450°C с выдержкой 2 ч доля CaAl_2O_4 монотонно убывает (с 70.9 до 64.0 мас%), а доля CaAl_4O_7 монотонно увеличивается (с 21.4 до 36.0 мас%). Таким образом, после термообработки при 1450°C содержание целевых фаз становится близким к проектному (рис. 5, д, ж).

В то же время в образцах Al-2 проектный фазовый состав практически достигается уже при 1350°C. Дальнейшее увеличение температуры существенно не влияет на содержание CaAl_2O_4 и CaAl_4O_7 .

На СЭМ-изображении образца Al-0 (рис. 6, а), термообработанного при 1250°C, наблюдаются крупные сферолитные частицы (~ 100 мкм), имеющие морфологию, идентичную зернам исходного неизмельченного глинозема (рис. 2, а). Плотнупакованные глобу-

лы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ покрыты тонкодисперсным CaO , который является продуктом разложения CaCO_3 . В образцах, термообработанных при 1350°C, отчетливо видно формирование слоистой микроструктуры сферолитов (рис. 6, в). Наблюдается появление перешейков между отдельными зернами $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ как следствие возникновения микрорасплавов, связанных с накоплением в межфазных локациях значительных количеств эвтектоидных фаз, обогащенных кальцием, прежде всего $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Образование микрорасплавов интенсифицирует диффузию Ca^{2+} к ядру высокоглиноземистых частиц и процессы поверхностного фазообразования. Комплексный анализ СЭМ-изображения (рис. 6, в) и результатов рентгенофазового анализа (рис. 5, д) позволяет предположить, что формирование микроструктуры кальций-алюминатных фаз по типу ядро-оболочка происходит вследствие взаимодействия продуктов разложения мела (CaO) с поверхностными алюмоокислородными группировками.

Термообработка образцов при 1450°C приводит к существенному увеличению количества расплава (рис. 6, д). В результате происходит интенсификация процессов диффузии и твердофазового взаимодействия, что вызывает значительное увеличение скорости синтеза целевых фаз CaAl_2O_4 и CaAl_4O_7 .

Микроструктура образцов Al-2, обожженных при 1250°C, представляет собой совокупность частиц различной морфологии (рис. 6, б). Субмикрометровые округлые пластинки (менее 1 мкм) окружают более крупные изометричные зерна ячеистой структуры (размер $\sim 10\text{--}20$ мкм). Независимо от размера все частицы соединяются посредством тонких перешейков как результат протекания процессов реакционного спекания, что обуславливает формирование единой сообщающейся каркасной системы. По нашему мнению, появление такой каркасной системы способствует низкотемпературной диффузионной активности Ca^{2+} . Это объясняет раннее образование целевых фаз CaAl_2O_4 и CaAl_4O_7 при этой температуре (рис. 5, е, з). В образцах, термообработанных при 1350 и 1450°C, наблюдается увеличение размеров кальций-алюминатных кристаллов и дальнейшее развитие непрерывной каркасной структуры (рис. 6, з, е).

С учетом вышеизложенного, по нашему мнению, полученные результаты можно интерпретировать следующим образом (рис. 7).

В образцах состава Al-0 в местах локализации сферолитных зерен $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ первичный акт твердофазового взаимодействия ионов Ca^{2+} и AlO_4^{5-} при $\sim 1000^\circ\text{C}$ происходит непосредственно на межфазной поверхности с образованием $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ по реакции (I). В дальнейшем прямое взаимодействие $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и

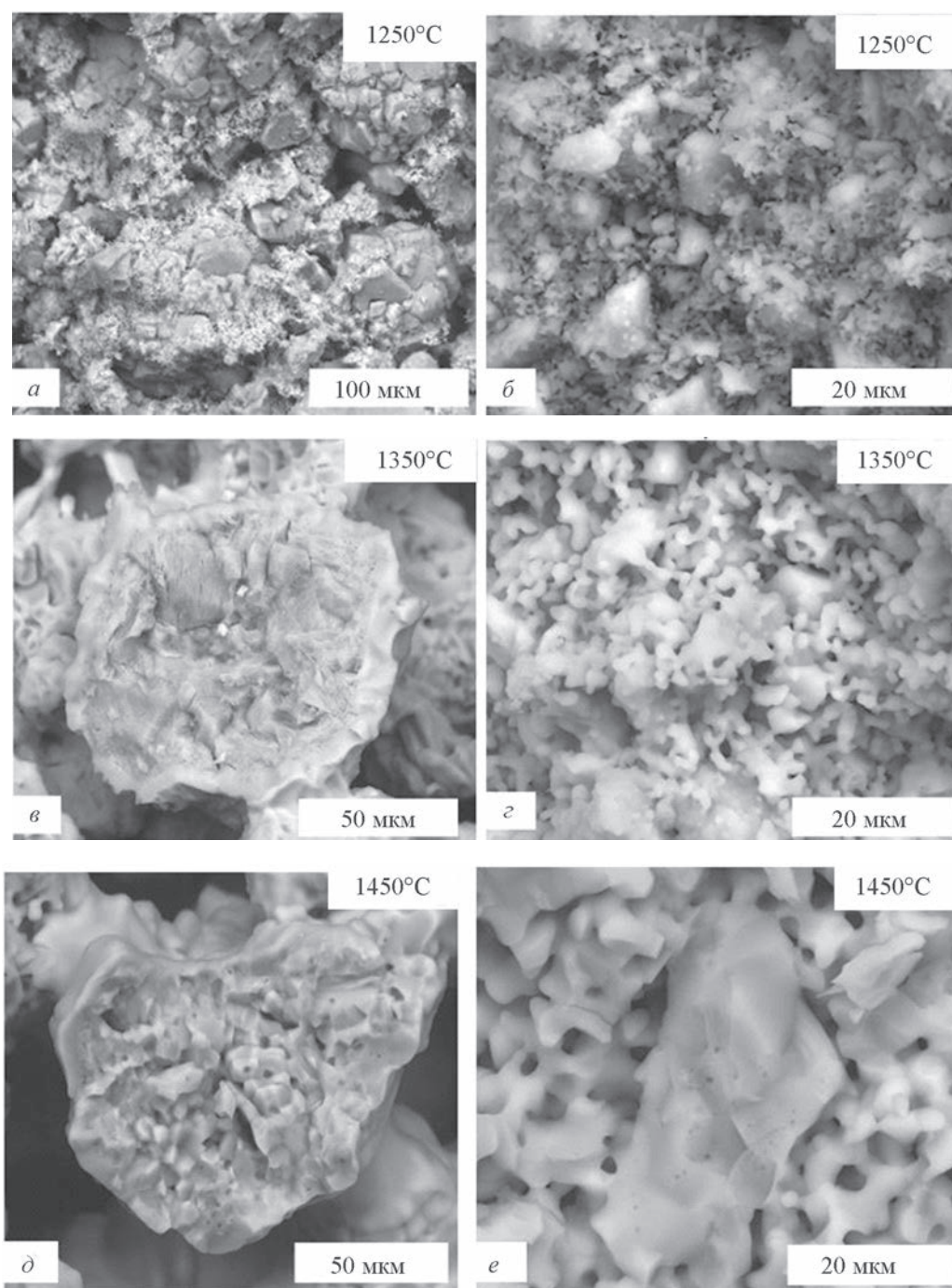
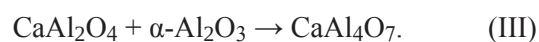
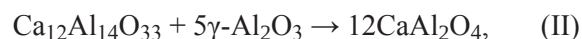
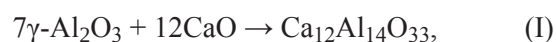


Рис. 6. Микрофотографии порошков смеси мела марки М-90 и исходного глинозема марки Г-00 с медианным размером зерен ~ 90 мкм (*а, в, д*) и смеси мела марки М-90 и измельченного глинозема марки Г-00 с медианным размером зерен ~ 10 мкм (*б, г, е*) после термообработки в интервале $1250\text{--}1450^\circ\text{C}$, изотермическая выдержка 2 ч.

CaO уже невозможно, поскольку их разделяет слой промежуточной фазы $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Поэтому второй акт твердофазового взаимодействия в интервале $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ будет только между $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по реакции (II). В результате повышения температуры обжига до $1200\text{--}1250^\circ\text{C}$ становится возможным взаимодействие $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, локализованного в

ядре сферолита, с CaAl_2O_4 в контактирующем слое по реакции (III).



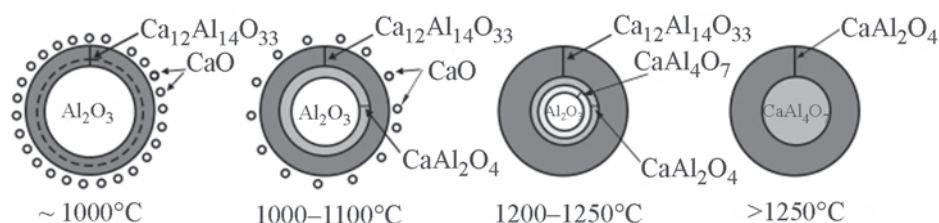


Рис. 7. Схема последовательности образования кальций-алюминатных фаз по типу ядро-оболочка.

В интервале температур 1250–1350°C присутствуют все кальций-алюминатные фазы (рис. 5), поскольку реакции (I)–(III) протекают одновременно. Правомерность такого предположения вытекает из результатов работ [13–15], где было показано, что скорость фазообразования в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ лимитируется диффузией Ca^{2+} , а не кинетическим фактором. По этой причине в указанном температурном диапазоне концентрации CaAl_4O_7 , $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ и CaAl_2O_4 не подвержены существенным изменениям, а наблюдается только постепенный расход прекурсоров CaO и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. При температурах выше 1350°C, как уже отмечалось ранее, резко нарастает количество расплава в системе, что ускоряет встречную диффузию AlO_4^{5-} в локации сосредоточения CaO . Это приводит к значительному расходу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и синтезу больших количеств CaAl_2O_4 в этих зонах. Как следствие, обжиг образцов состава Al-0 при 1450°C позволяет достичь фазового равновесия и обеспечить проектное соотношение CaAl_2O_4 и CaAl_4O_7 .

Слоистое распределение алюминатов кальция, а также сосредоточение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в центре зерен хорошо согласуются с выводами работ [17, 18]. В случае образцов состава Al-2, включающих предварительно измельченный глинозем до $D_{50} \sim 10$ мкм, процессы фазообразования протекают аналогичным образом и в той же последовательности, что и при использовании неизмельченного глинозема ($D_{50} \sim 90$ мкм). Однако принципиальное отличие состоит в том, что уменьшение медианного размера зерен $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от 90 до 10 мкм и существенное изменение их морфологии приводит к образованию алюминатов кальция в области температур ниже 1250°C, а также увеличивает скорость их синтеза. Поэтому зафиксировать слоистый характер фазообразования при малых размерах зерен достаточно сложно. По нашему мнению, это объясняется синергическим действием двух факторов. Во-первых, поскольку процессы синтеза кальций-алюминатных фаз в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ лимитируются скоростью диффузии Ca^{2+} в направлении ядра зерен $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, уменьшение их размера приведет к сокращению времени доставки Ca^{2+} в зону реакции.

Также положительное влияние оказывает увеличение площади межфазной поверхности. Во-вторых, при температурах до 1200°C глинозем находится в метастабильных γ - или θ -модификациях. Такие низкотемпературные формы Al_2O_3 являются более химически активными, чем $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что, на наш взгляд, способствует лучшей диффузии групп AlO_4^{5-} и увеличению скорости реакций синтеза алюминатов кальция.

Вместе с тем, как следует из данных рентгенофазового анализа (рис. 5, б, е), после обжига при 1250°C у образцов состава Al-2 отсутствуют прекурсоры CaO и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и наблюдаются только две фазы CaAl_2O_4 и CaAl_4O_7 в количествах 85.5 и 13.9 мас% соответственно. Поэтому остается открытым вопрос о механизме перераспределения целевых фаз при увеличении температуры обжига до 1450°C, когда доля CaAl_2O_4 уменьшается до 65.0 мас%, а содержание CaAl_4O_7 возрастает до 35.0 мас%. Для выявления механизма подобной трансформации кальций-алюминатных фаз при отсутствии прекурсоров требуется проведение дополнительных исследований.

С учетом результатов исследований, приведенных в настоящей статье, была разработана технология высокоглиноземистого цемента с содержанием Al_2O_3 71–72 мас%, где варьированием температурных режимов и гранулометрического состава сырьевых ингредиентов в неравновесных условиях обеспечивается стабильный выход продукта с преобладающей долей фазы CaAl_2O_4 . Новизна разработанного способа и оригинальность технологических приемов подтверждены патентом РФ [19]. В настоящее время компанией ЗАО «ПКФ «НК», г. Старый Оскол, с использованием отечественного сырья (металлургического глинозема марки Г-00 и тонкодисперсного мела марки М-90) организовано промышленное производство особо чистого высокоглиноземистого цемента по разработанной нами технологии в объеме 50 т в месяц по ТУ 23.20.13-081-22298789–2022 «Высокоглиноземистый цемент», который успешно используется для приготовления низкоцементных огнеупорных литевых масс.

Выводы

Проведенные исследования показали, что использование γ - Al_2O_3 , предварительно измельченного до $D_{50} \sim 10$ мкм, сдвигает процессы образования целевых фаз CaAl_2O_4 и CaAl_4O_7 в низкотемпературную область. По нашему мнению, это объясняется синергическим действием двух факторов: во-первых, с уменьшением размеров зерен Al_2O_3 сокращается время доставки Ca^{2+} в реакционные зоны; во-вторых, в синтезе кальций-алюминатных фаз участвуют только метастабильные формы Al_2O_3 с очень высокой реакционной активностью. Предложена схема формирования слоистой микроструктуры кальций-алюминатных фаз по типу ядро-оболочка. Показано, что варьированием гранулометрического состава прекурсоров и режимов термической обработки можно обеспечить преимущественное образование фазы CaAl_2O_4 в неравновесных условиях.

Благодарности

Исследования выполнены с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования «Технологии и материалы НИУ «БелГУ».

Финансирование работы

Работа выполнена в Белгородском государственном национальном исследовательском университете (НИУ «БелГУ») при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения от 14.12.2020 г. № 075-11-2020-038 о реализации комплексного проекта «Создание импортозамещающего производства компонентов матричных систем и теплотехнических композиционных материалов нового поколения на их основе» согласно Постановлению Правительства РФ от 09.04.2010 г. № 218.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

М. А. Трубицын — выбор объектов исследования, постановка задач, анализ и обработка полученных результатов, анализ литературных данных; Л. В. Фурда — участие в постановке задач, анализ литературных данных; М. Н. Япрынецев — проведение термообработки образцов в высокотемпе-

ратурной печи и исследования методом рентгенофазового анализа, участие в подготовке раздела «Обсуждение результатов»; Н. А. Воловичева — выполнение исследований гранулометрического состава, анализ морфологии поверхности материалов; М. О. Михайлюкова — подготовка сырьевых смесей, анализ результатов термического анализа.

Информация об авторах

Трубицын Михаил Александрович, к.т.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0898-3657>

Фурда Любовь Владимировна, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8692-7354>

Япрынецев Максим Николаевич, к.ф.-м.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8791-8102>

Воловичева Наталья Александровна, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7390-1972>

Михайлюкова Мария Олеговна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2145-7846>

Список литературы

- [1] Rankin G. A., Wright E. F. The Ternary system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // *Am. J. Sci.* 1915. V. s4-39. N 229. P. 1–79.
- [2] Nurse R. W., Welch J. H., Majumdar A. J. The $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ system in a moisture free atmosphere // *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 1965. N 64. P. 409–418.
- [3] Jerebtsov D. A., Mikhailov G. G. Phase diagram of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ system // *Ceram. Int.* 2001. V. 27. N 1. P. 25–28.
[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(00\)00037-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(00)00037-7)
- [4] Calcium aluminate cements: Proceedings of a symposium dedicated to H. G. Midgley / Ed. R. J. Mangabhai. London; New York: Taylor & Francis, 1990. P. 192. <https://doi.org/10.1201/9781482288872>
- [5] Rojas-Hernandez R. E., Rubio-Marcos F., Fernandez J. F., Hussainova I. Aluminate-based nanostructured luminescent materials: Design of processing and functional properties // *Materials*. 2021. V. 14. N 16. ID 4591.
<https://doi.org/10.3390/ma14164591>
- [6] Santos T., Machado V. V. S., Borges O. H., Salvini V. R., Parr C., Pandolfelli V. C. Calcium aluminate cement aqueous suspensions as binders for Al_2O_3 -based particle stabilised foams // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. N 6. P. 8398–8407.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.204>
- [7] Parreira R. M., Andrade T. L., Luz A. P., Pandolfelli V. C., Oliveira I. R. Calcium aluminate cement-based compositions for biomaterial applications // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. P. 11732–11738.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.092>

- [8] *Mohamed B. M., Sharp J. H.* Kinetics and mechanism of formation of monocalcium aluminate, CaAl_2O_4 // *J. Mater. Chem.* 1997. V. 7. P. 1595–1599. <https://doi.org/10.1039/A700201G>
- [9] *Rivas Mercury J. M., De Aza A. H., Pena P.* Synthesis of CaAl_2O_4 from powders: Particle size effect // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. V. 25. P. 3269–3279. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.06.021>
- [10] *Gaki A., Perrakb Th., Kakali G.* Wet chemical synthesis of monocalcium aluminate // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. V. 27. N 2–3. P. 1785–1789. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.006>
- [11] *Rodriguez M. A., Aguilar C. L., Aghayan M. A.* Solution combustion synthesis and sintering behavior of CaAl_2O_4 // *Ceram. Int.* 2012. V. 38. N 1. P. 395–399. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.07.020>
- [12] *Kurajica S., Mandic V., Sipusic J.* Thermal evolution of calcium aluminate gel obtained from aluminium sec-butoxide chelated with ethyl acetoacetate // *J. Ceram. Sci. Technol.* 2011. V. 2. N 1. P. 15–22. <https://doi.org/10.4416/JCST2010-00017>
- [13] *Кузнецова Т. В., Талабер Й.* Глиноземистый цемент. М.: Стройиздат, 1988. С 19–32.
- [14] *Singh V. K., Ali M. M., Mandal U. K.* Formation kinetics of calcium aluminates // *J. Am. Ceram. Soc.* 1990. V. 73. P. 872–876. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05128.x>
- [15] *Iftekhar Sh., Grins J., Svensson G. Löf J., Jarmar T., Botton G. A., Andrei C. M., Engqvist H.* Phase formation of CaAl_2O_4 from $\text{CaCO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ powder mixtures // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. V. 28. N 4. P. 747–756. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.08.012>
- [16] *Трубицын М. А., Япрынцев М. Н., Фурда Л. В., Воловичева Н. А., Кузин В. И., Зубащенко Р. В.* Влияние режимов термообработки на процесс синтеза кальций-алюминатных фаз в технологии особо чистого высокоглиноземистого цемента // *Вестн. БГТУ им. В. Г. Шухова.* 2022. № 2. С. 84–93. <https://doi.org/10.34031/2071-7318-2021-7-2-84-93>
- [17] *Трубицын М. А., Фурда Л. В., Япрынцев М. Н., Воловичева Н. А.* Исследование особенностей процессов фазообразования в высокоглиноземистой области системы $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$ // *ЖНХ.* 2022. Т. 67. № 8. С. 1183–1193. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2208027X>
- [18] *Tian Y., Pan X., Yu H., Tu G.* Formation mechanism of calcium aluminate compounds based on high-temperature solid-state reaction // *J. Alloys Compd.* 2016. N 670. P. 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.059>
- [19] Пат. РФ 2794017 (опубл. 2022). Способ получения высокоглиноземистого цемента для низкоцементных огнеупорных литевых масс.

ГОМОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ПРИ ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ

© Ю. Э. Зевацкий^{1,2,3,4}

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В. И. Ульянова (Ленина),
197376, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5

³ АО «Новбытхим»,
188300, Ленинградская обл., г. Гатчина, ул. Железнодорожная, д. 45

⁴ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
191186, г. Санкт-Петербург, ул. Б. Морская, д. 18
E-mail: yuri@newchem.ru

Поступила в Редакцию 8 февраля 2023 г.

После доработки 7 сентября 2023 г.

Принята к публикации 13 октября 2023 г.

Положение равновесия гомогенной обратимой химической реакции в растворах в случае, когда хотя бы один компонент имеет ограниченную растворимость в реакционной смеси, отличается от того, когда все компоненты неограниченно растворимы. В результате проведенных расчетов минимума энергии Гиббса в модели предельно разбавленных растворов, согласно принципу Ле Шателье, сформулировано правило: при прочих равных и неизменных условиях увеличение растворимости компонента в реакционной смеси смещает положение гомогенного равновесия в сторону увеличения его содержания. Полученные результаты могут быть обобщены на кинетику реакций в части влияния растворителей. Разработаны теоретические основы нового рычага оптимизации химических процессов.

Ключевые слова: гомогенное равновесие в растворах; предельная растворимость

DOI: 10.31857/S0044461823030064; EDN: PIAFPX

Равновесие химических процессов в растворах характеризуется минимумом энергии Гиббса. Зависимость положения равновесия от различных факторов тщательно изучена как теоретически [1], так и на практике ведения технологических процессов [2–5]. К основным факторам, влияющим на положение равновесия в растворах, традиционно относят интенсивные (температура и давление), экстенсивные (количество компонентов и растворителей) и другие

(солевые эффекты, pH среды, гидродинамические, реологические, прочие макропараметры).

Один из существенных факторов, определяющих положение равновесия, — возникновение новой фазы, приводящей к гетерогенному равновесию. Расслаивание, выпадение твердых осадков, выделение газов помимо существенного смещения равновесия в системе часто облегчают выделение целевых продуктов из реакционной массы. Количественно об-

разование новой фазы в однородном растворе связано с предельной растворимостью одного или нескольких компонентов в реакционной смеси.

Цель работы — выявление закономерностей, связанных с предельной растворимостью реагентов и продуктов реакции, для воздействия на положение гомогенного равновесия в растворах. Предметом данного исследования, таким образом, являются химические процессы, в которых не удастся выделить целевые продукты путем образования новой фазы.

Первоначально был проведен традиционный расчет материального баланса раствора, компоненты которого участвуют в равновесии, с использованием брутто-формулы вида

$$\sum_i g_i X_i \rightleftharpoons \sum_j g_j X_j, \quad (1)$$

где индексы i относятся к исходным компонентам раствора X_i , индексы j — к продуктам X_j , образующимся в ходе процесса (1); g_i и g_j — стехиометрические коэффициенты при брутто-формулах реагентов и продуктов соответственно.

Экспериментальная часть

Количества компонентов учитывали в мольных долях. Баланс имеет вид

$$\sum_i x_i + \sum_j x_j + x_s = 1, \quad (2)$$

где x_i , x_j — мольные доли компонентов процесса (1), x_s — мольная доля растворителя (растворителей).

Первоначальные количества реагентов x_{0i} и растворителей x_{0s} связаны равенством

$$\sum_i x_{0i} + x_{0s} = 1. \quad (3)$$

Согласно уравнению (1), можно определить лимитирующий реагент в исходной смеси, для которого (которых, если их несколько) соблюдается уравнение

$$\min \left\{ \frac{x_{0i}}{g_i} \right\} = x_{\text{lim}}. \quad (4)$$

Текущий баланс по количествам реагентов n_i и продуктов n_j в дифференциальной форме можно записать так:

$$dn_i = -g_i x_{\text{lim}} d\xi, \quad dn_j = g_j x_{\text{lim}} d\xi, \quad 0 \leq \xi \leq 1, \quad (5)$$

где ξ — значение химической переменной.

При $\xi = 0$ продукты в смеси отсутствуют. При $\xi = 1$ количества лимитирующих реагентов снижаются до нуля. После интегрирования имеем:

$$n_i = x_{0i} - g_i x_{\text{lim}} \xi, \quad n_j = g_j x_{\text{lim}} \xi. \quad (6)$$

Значения текущих мольных долей всех компонентов раствора

$$x_i = \frac{n_i}{1 + \Delta g x_{\text{lim}} \xi}, \quad x_j = \frac{n_j}{1 + \Delta g x_{\text{lim}} \xi}, \quad x_s = \frac{x_{0s}}{1 + \Delta g x_{\text{lim}} \xi} \quad (7)$$

содержат в своих выражениях величину

$$\Delta g = \sum_j g_j - \sum_i g_i, \quad (8)$$

что представляет собой изменение полного числа молей в процессе (1).

Модель предельно разбавленных растворов. Химический потенциал компонента предельно разбавленного раствора, выраженный через его мольную долю

$$\mu_{i(j)} = \mu_{i(j)}^0 + RT \ln x_{i(j)} \quad (9)$$

в качестве стандартного состояния, зависящего от интенсивных параметров, имеет 100%-ное чистое состояние вещества (соединения) [6]. Значение химического потенциала этого состояния μ^0 равно энергии Гиббса образования одного моля вещества (соединения) при стандартных значениях интенсивных параметров.

Полная величина энергии Гиббса одного моля раствора равна сумме:

$$G = \sum_i n_i \mu_i + \sum_j n_j \mu_j + x_{0s} \mu_s. \quad (10)$$

Положение равновесия процесса (1) при постоянных интенсивных параметрах определяется минимумом функции (10) по значению химической переменной. Дифференцирование (10) приводит к равенству

$$\sum_{i,j} \left(n_i RT \frac{\partial \ln x_i}{\partial \xi} + (\mu_i^0 + RT \ln x_i) \frac{\partial n_i}{\partial \xi} + n_j RT \frac{\partial \ln x_j}{\partial \xi} + (\mu_j^0 + RT \ln x_j) \frac{\partial n_j}{\partial \xi} \right) + x_{0s} \frac{\partial \mu_s}{\partial \xi} = 0, \quad (11)$$

что с учетом (6) и (7) дает единственное решение для равновесных значений количеств участников процесса (1).

Для проверки полученного условия рассмотрим частный случай без изменения числа молей в равновесии (1), что позволяет исключить величину химического потенциала растворителя μ_s из расчетов:

$$\Delta g = 0 \Rightarrow x_s = x_{0s} = \text{const} \Rightarrow \frac{\partial \mu_s}{\partial \xi} = 0. \quad (12)$$

Допустим, что все исходные реагенты находятся в стехиометрических соотношениях:

$$\frac{x_{0i}}{g_i} = \text{const } \forall i. \quad (13)$$

Тогда условие (11) преобразуется к виду, известному под названием закона действующих масс:

$$\sum_{i,j} (g_j \mu_j^0 - g_i \mu_i^0) = -RT \sum_{i,j} (g_j \ln x_j^* - g_i \ln x_i^*), \quad (14)$$

где x_i^* и x_j^* — значения мольных долей реагентов и продуктов соответственно при достижении положения равновесия в процессе (1).

Далее допустим, что минимум один или несколько компонентов равновесия (1) имеют ограниченную растворимость в смеси, т. е. существует некоторое предельное значение мольной доли компонента $x_{i(j)}^\Omega$, при котором образуется новая фаза. Рассмотрим варианты, когда эта фаза твердая, представляющая собой чистые кристаллы компонента, или газообразная. Химический потенциал компонента в насыщенном растворе, согласно определению (9), будет иметь вид

$$\mu_{i(j)}^\Omega = \mu_{i(j)}^0 + RT \ln x_{i(j)}^\Omega, \quad 0 < x_{i(j)}^\Omega \leq 1. \quad (15)$$

Поскольку насыщенный раствор находится в гетерогенном равновесии с новой фазой, значение $\mu_{i(j)}^\Omega$ в точности равно значению $\Delta_f G^0(s, g)$ энергии Гиббса образования компонента в новой фазе при тех же интенсивных условиях. Следовательно, вычитая (15) из (9), можно записать

$$\mu_{i(j)} = \mu_{i(j)}^\Omega + RT \ln \frac{x_{i(j)}}{x_{i(j)}^\Omega} = \Delta_f G_{i(j)}^0(s, g) + RT \ln \frac{x_{i(j)}}{x_{i(j)}^\Omega}, \quad (16)$$

$$0 \leq x_{i(j)} \leq x_{i(j)}^\Omega.$$

При использовании выражения (16) вместо (9) для выполнения условия (11) закон действующих масс видоизменится:

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= \sum_{i,j} (g_j G_j^0 - g_i G_i^0) = \\ &= -RT \sum_{i,j} \left(g_j \ln \frac{x_j^*}{x_j^\Omega} - g_i \ln \frac{x_i^*}{x_i^\Omega} \right). \end{aligned} \quad (17)$$

Правило записи выражения (17) следующее. Если какой-либо компонент неограниченно растворим в реакционной смеси, то значение его предельной растворимости (в мольной доле) можно опустить, а в качестве величин G_j^0 , G_i^0 использовать значение его химического потенциала чистого (100%) жидкого состояния. Если компонент имеет значение его предельной растворимости в шкале мольных долей, не равное единице, то в качестве величин G_j^0 , G_i^0 требуется использовать значение его химического потенциала чистого состояния $\Delta_f G^0(s, g)$ в другой фазе:

$$\begin{aligned} x_{i(j)}^\Omega = 1 &\Rightarrow G_{i(j)}^0 = \mu_{i(j)}^0 \vee x_{i(j)}^\Omega \neq 1 \Rightarrow \\ &\Rightarrow G_{i(j)}^0 = \Delta_f G_{i(j)}^0(s, g). \end{aligned} \quad (18)$$

Формально это приводит к тому, что в традиционную константу равновесия, выраженную в мольных долях, вводится поправка на дробь произведений значений предельных растворимостей в степенях стехиометрических коэффициентов, согласно (1). Причем в числителе стоят значения, соответствующие реагентам, а в знаменателе — продуктам:

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -RT \ln \left(K_x \frac{\prod_i (x_i^\Omega)^{g_i}}{\prod_j (x_j^\Omega)^{g_j}} \right), \\ K_x &= \frac{\prod_j (x_j^*)^{g_j}}{\prod_i (x_i^*)^{g_i}}, \quad 0 < x_{i(j)}^* \leq x_{i(j)}^\Omega \leq 1. \end{aligned} \quad (19)$$

Так как расчет равновесных значений x_i^* и x_j^* ведется с помощью константы равновесия, то наличие ограниченной растворимости хотя бы одного из компонентов в смеси приведет к отличию от единицы значения дроби в выражении (19). Это в свою очередь изменит значение константы равновесия K_x и сместит положение равновесия (1).

Модель реальных растворов. В выражении для записи химического потенциала компонентов вместо концентрационных величин используются активности $a_{i(j)}$ [6]:

$$\mu_{i(j)} = \mu_{i(j)}^0 + RT \ln a_{i(j)}. \quad (20)$$

Следовательно, запись выражения (16) для реальных растворов изменится:

$$\begin{aligned} \mu_{i(j)} &= \Delta_f G_{i(j)}^0(s, g) + RT \ln \frac{a_{i(j)}}{a_{i(j)}^\Omega}, \\ 0 &\leq x_{i(j)} \leq x_{i(j)}^\Omega. \end{aligned} \quad (21)$$

Это приведет к тому, что в формуле (17) вместо мольных долей следует записывать активности: a^* вместо x^* и a^Ω вместо x^Ω . Характер влияния растворимости компонентов смеси на положение равновесия (1), согласно формуле (19), будет определяться знаком производной, рассчитанной в состоянии предельно насыщенного раствора. Если она больше нуля

$$\frac{da_{i(j)}^\Omega}{dx_{i(j)}^\Omega} > 0, \quad (22)$$

то увеличение растворимости продуктов так же, как и снижение растворимости реагентов в реакционной

смеси, будет увеличивать значение термодинамической константы равновесия (1). Если значение производной меньше нуля

$$\frac{da_{i(j)}^{\Omega}}{dx_{i(j)}^{\Omega}} < 0, \quad (23)$$

то наоборот. Если для какого-либо компонента смеси (1) будет

$$\frac{da_{i(j)}^{\Omega}}{dx_{i(j)}^{\Omega}} = 0, \quad (24)$$

то изменение растворимости данного компонента при прочих равных условиях не окажет влияния на положение равновесия (1).

Влияние на реакционную способность. Согласно выводам теории активированного комплекса [7], константа скорости $k_{\rightarrow}$ простой гомогенной бимолекулярной реакции зависит от величины энергии Гиббса образования $\Delta G_{\ddagger}^0$ активированного комплекса (интермедиата) следующим образом:

$$k_{\rightarrow} \sim e^{-\frac{\Delta G_{\ddagger}^0}{RT}}. \quad (25)$$

Согласно положениям этой теории, активированный комплекс находится в динамическом равновесии с реагентами. Следовательно, применяя формулу (19) в рамках теории активированного комплекса, можно сделать предположение: *увеличение растворимости интермедиатов реакции (если такие установлены), как и снижение растворимости реагентов при сохранении однородной реакционной смеси, будет способствовать ускорению этой реакции.*

Данное предположение согласуется с принципом линейности свободных энергий в части влияния растворителя на реакционную способность органических соединений [8]. В частности, общеизвестно, что скорости реакций нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода растут при переходе к более полярным растворителям в том случае, когда реализуется механизм S_N1 . И наоборот, при механизме S_N2 скорости растут при переходе к менее полярным растворителям. Кроме того, традиционным способом установления строения интермедиата реакции является снижение ее скорости.

Обсуждение результатов

К числу традиционных технологических приемов при проведении химических процессов в растворах относят: первоначальную гомогенизацию, полное растворение исходных реагентов и последующее выделение целевых продуктов в составе новой об-

разованной фазы. Анализ формулы (19) приводит к парадоксальным выводам. Повышение растворимости реагентов так же, как и снижение растворимости продуктов, смещает положение равновесия в растворе в сторону увеличения количества реагентов. Разумеется, это заключение имеет место, когда коэффициенты активностей компонентов несущественно отличаются от единицы и реакционная смесь представляет собой гомогенный раствор. Однако та же закономерность должна наблюдаться и для реальных растворов при соблюдении условия (22) для предельно насыщенного раствора. В подавляющем числе случаев такое встречается практически всегда [9].

Используя принцип Ле Шателье–Брауна, можно сформулировать правило: *при прочих равных и неизменных условиях увеличение предельной растворимости компонента в реакционной смеси смещает положение гомогенного равновесия в сторону увеличения его содержания.*

Практически это означает, что растворители для проведения реакции следует подбирать такие, которые плохо растворяют реагенты, но очень хорошо растворяют продукты. Например, если в числе реагентов находится соляная кислота, то увеличение содержания сильных электролитов в смеси (согласно уравнению Сеченова) приведет к снижению значения предельной концентрации хлороводорода в водном растворе. Это в свою очередь сместит положение равновесия в реакционной смеси в сторону увеличения содержания продуктов реакции.

Разумеется, приведенные рекомендации по смещению положения равновесия и увеличению скоростей химических реакций (см. раздел *Влияние на реакционную способность*) имеют обоснование только тогда, когда в ходе процесса не удалось выделить отдельную фазу (путем экстракции, например) с повышенным содержанием хотя бы одного из продуктов.

Выводы

Прежде всего требуется отметить, что нижеизложенные выводы касаются исключительно гомогенной системы, состоящей из одной фазы. Если из раствора выпадает осадок, происходит расслаивание, выделяются пузырьки газа или образуется коллоидный раствор, то эти предложения теряют актуальность.

Как для смещения гомогенного равновесия в сторону образования продуктов, так и для увеличения скоростей простых гомогенных реакций в растворах можно рекомендовать использовать такие среды, в которых реагенты растворимы практически на пределе своей растворимости. Это достаточно близко

перекликается с одним из правил при ведении перекристаллизации. Очищаемое соединение не должно очень хорошо растворяться в системе растворителей, из которых производится перекристаллизация.

Что касается растворимости продуктов в реакционной смеси, то ее следует увеличивать, но это обосновано только для гомогенного обратимого процесса.

Увеличению скоростей реакций будет способствовать та среда, в которой хорошо растворимы их интермедиаты, если такие присутствуют в механизмах реакций.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Зевацкий Юрий Эдуардович, д.х.н., доцент, профессор кафедры физической химии СПбГЭТУ «ЛЭТИ», профессор кафедры химической технологии органических красителей и фототропных соединений СПбГТИ (ТУ), проф. ИПХЭ СПбГУПТД
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0414-926X>

Список литературы

- [1] *Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р.* Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 360 с.
- [2] *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии. В 2 ч. Ч. 2. М.: Мир, 1989. 360 с.
- [3] *Исаева В. А., Шарнин В. А., Граждан К. В., Кипятков К. А.* Термодинамика реакций комплексообразования ионов *d*-металлов с анионами глицина и глицилглицина в водно-органических растворителях // ЖФХ. 2021. Т. 95. № 7. С. 1027–1035. <https://doi.org/10.31857/S0044453721060169> <https://www.elibrary.ru/mducru>
- [4] *Исаева В. А., Шарнин В. А., Граждан К. В., Кипятков К. А.* Thermodynamics of complexation reactions between d-metal ions and glycine and glycyglycine anions in water–organic solvents // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. N 7. P. 1350–1357. <https://doi.org/10.1134/S0036024421060169>.
- [5] *Деревич И. В.* Расчет термодинамического равновесия раствор–пар на основе минимизации энергии Гиббса // ТОХТ. 2008. Т. 42. № 3. С. 311–316 [*Derevich I. V.* // Calculation of solution-vapor thermodynamic equilibria by the method of minimizing the Gibbs energy // Theoret. Foundations Chem. Eng. 2008. V. 42. N 3. P. 299–304. <https://doi.org/10.1134/S004057950803010X>].
- [6] *Мchedlov-Петросян Н. О., Холин Ю. В.* Агрегирование родамина Б в воде // ЖПХ. 2004. Т. 77. № 3. С. 421–429 [*Mchedlov-Petrosyan N. O., Kholin Yu. V.* // Aggregation of Rhodamine B in water // Russ. J. Appl. Chem. 2004. V. 77. N 3. P. 414–422. <https://doi.org/10.1023/B:RJAC.0000031281.69081.d0>].
- [7] *Пригожин И., Дэфэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 511 с.
- [8] *Эткинс П.* Физическая химия. Т. 2. М.: Мир, 1989. 584 с.
- [9] *Сайкс П.* Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991. 448 с.
- [10] Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов / Под ред. С. А. Симановой. СПб: НПО «Профессионал», 2007. 998 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ SiO_2 , МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ, ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ГИДРОФИЛЬНОСТИ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

© Е. Н. Евдокимова^{1,2}, Ю. А. Кондратенко^{1,*}, В. Л. Уголков¹, Т. А. Кочина¹

¹ Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

* E-mail: kondratenko.iulia@yandex.ru

Поступила в Редакцию 9 июня 2023 г.

После доработки 27 сентября 2023 г.

Принята к публикации 13 октября 2023 г.

Модифицированы полиэтиленгликолем с молекулярной массой 2000, 6000 и 10 000 г·моль⁻¹ наночастицы SiO_2 . Для модификации использовали метод, основанный на последовательном взаимодействии полиэтиленгликоля с 3-(триэтоксисилил)пропилизотиоцианатом с дальнейшей обработкой продуктом реакции нанодисперсного SiO_2 . Полученный продукт охарактеризован методами ИК-спектроскопии, термического анализа и сканирующей электронной микроскопии. Модифицированный нанодисперсный SiO_2 был введен в эпоксидную смолу с целью получения покрытий, характеризующихся повышенной гидрофильностью. Для улучшения физико-механических характеристик в состав покрытия с 30 мас% модифицированных наночастиц SiO_2 были введены наполнители: слюда-мусковит и TiO_2 . Показано, что процесс биологического обрастания эпоксидных покрытий в Южно-Китайском море протекает медленнее в случае состава, содержащего наночастицы SiO_2 , модифицированные полиэтиленгликолем 6000.

Ключевые слова: эпоксидная смола; гидрофильные покрытия; наночастицы SiO_2 ; полиэтиленгликоль; морское биообрастание

DOI: 10.31857/S0044461823030076; EDN: PICTKE

Биологическое обрастание, вызванное скоплением микроорганизмов, растений, водорослей, мелких животных, приводит к разрушению объектов, находящихся в длительном контакте с морской средой. Одним из методов предотвращения биообрастания является использование защитных покрытий. Однако органические полимерные покрытия (полиуретановые, полисилоксановые, эпоксидные) малоэффективны в борьбе с биообрастанием, поскольку их поверхность легко подвергается загрязнению и заселению микро- и макроорганизмами.

В отличие от традиционных полимерных покрытий гидрофильные органические покрытия обладают высокими противообрастающими характеристиками [1–3] благодаря формированию гидратного поверхностного слоя посредством образования водородных связей между молекулами воды и полярными группами полимера [4, 5].

Существует два основных подхода для придания поверхности гидрофильных свойств. Первый подход основан на использовании физических методов (например, плазменная обработка, ионизирующее

излучение), которые приводят к возникновению свободных радикалов, гидроксильных, amino- и пероксидных функциональных групп [6, 7]. К недостаткам данного подхода следует отнести необходимость использования сложного и дорогостоящего оборудования. Во втором случае полярные группы образуются в результате химической модификации поверхности.

Для повышения гидрофильных свойств могут использоваться наночастицы SiO_2 , характеризующиеся наличием множества поверхностных гидроксильных групп [8]. Дополнительная модификация нанодисперсного SiO_2 полярными группами способствует существенному повышению его гидрофильных свойств. Введение в полимерные покрытия модифицированных наночастиц SiO_2 является перспективным методом для получения гидрофильных покрытий. Например, в работе [9] было получено гидрофильное покрытие путем введения наночастиц SiO_2 , модифицированных (3-глицидилоксипропил)-триметоксисиланом и диметилпропионовой кислотой, в акриловую смолу.

В качестве модификатора поверхности SiO_2 полярными группами может быть использован полиэтиленгликоль. Молекулы полиэтиленгликоля характеризуются высокой гидрофильностью благодаря наличию гидроксильных групп и способности образовывать водородные связи с молекулами воды [10, 11]. В. Lin с соавторами [1] показали, что введение наночастиц SiO_2 , модифицированных полиэтиленгликолем с молекулярной массой 400 и 1000 г·моль⁻¹, в акриловую матрицу позволяет повысить гидрофильность поверхности.

Цель работы — исследование гидрофильных свойств эпоксидных покрытий с добавками наночастиц SiO_2 , модифицированных полиэтиленгликолем.

Экспериментальная часть

Для получения модифицированных наночастиц SiO_2 использовали реагенты без дополнительной очистки: SiO_2 [AEROSIL® 300 с удельной поверхностью 300 м²·г⁻¹, средний размер частиц 5–20 нм (Evonik Industries AG)], полиэтиленгликоль со средней молекулярной массой 2000 (Sigma-Aldrich, кат. номер 84797), 6000 (Sigma-Aldrich, кат. номер 81260) и 10 000 г·моль⁻¹ (Sigma-Aldrich, кат. номер 81280), 3-(триэтоксисилил)пропилизотиоцианат (95%, Sigma-Aldrich, кат. номер 413364), аммиак водный (ч.д.а., АО «Вектон») и предварительно очищенные перегонкой растворители: ацетонитрил и тетрагидрофуран (оба х.ч., АО «Вектон»).

Для получения покрытий были использованы: циклоалифатическая эпоксидная смола ST-3000 с эпоксидным эквивалентом 227.8 г·экв⁻¹ (KUKDO Chemical Co., Ltd), полиэфирамин Т-403 с эквивалентной массой 81 г·экв⁻¹ (Huntsman Holland B.V.), толуол (х.ч., АО «Вектон»), слюда-мусковит (дисперсность <160 мкм, АО «ЛенРеактив») и TiO_2 в кристаллической модификации рутила (дисперсность <200 мкм, АО «ЛенРеактив»). В качестве биоцидных добавок были использованы Co(II) и Cu(II) комплексы с триэтанолламином: $[\text{Co}_2(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3)_2] \times (\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_2$, $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ и $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2]$, полученные в лаборатории кремнийорганических соединений и материалов Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН.

Модификацию наночастиц SiO_2 полиэтиленгликолем проводили в две стадии. На первой стадии полиэтиленгликоль с молекулярной массой 2000, 6000 и 10 000 г·моль⁻¹ модифицировали 3-(триэтоксисилил)пропилизотиоцианатом. К 15.00 г полиэтиленгликоля, растворенного в ацетонитриле, добавляли 3-(триэтоксисилил)пропилизотиоцианат при мольном соотношении 1:1.5. Полученную смесь выдерживали при 75°C в течение 12 ч при постоянном перемешивании. После завершения реакции продукт использовали без дополнительной обработки. На втором этапе наночастицы SiO_2 (2.00 г) диспергировали в ацетонитриле при постоянном перемешивании и нагревании при 65°C в течение 30 мин, добавляли полученный на первой стадии раствор модифицированного полиэтиленгликоля в ацетонитриле и 3 капли 27%-ного водного раствора аммиака. Полученную реакционную смесь выдерживали в течение 24 ч при 75°C. После завершения реакции модифицированные наночастицы SiO_2 отделяли центрифугированием (4000 об·мин⁻¹, 20 мин), промывали тетрагидрофураном и сушили при 55°C.

Для получения эпоксидных покрытий предварительно были изготовлены композиции, содержащие циклоалифатическую эпоксидную смолу и наполнители в толуоле. В барабан объемом 0.5 л загружали фарфоровые шары объемом 0.15–0.2 л, циклоалифатическую эпоксидную смолу (50–80 мас%), модифицированный SiO_2 (20–40 мас%) и толуол (86 мас%) или циклоалифатическую эпоксидную смолу (50 мас%), модифицированный SiO_2 (30 мас%), слюда-мусковит (15 мас%), TiO_2 (5 мас%) и толуол (50 мас%). После 48 ч вращения шаровой мельницы полученную суспензию выгружали. Массовую

долю нелетучих компонентов определяли согласно методике.*

Покрyтия получали введением в полученные композиции рассчитанного количества отвердителя полиэфирамина Т-403 (40 мас% в расчете на эпоксидную смолу) и наносили тонким слоем на предметное стекло (76 × 26 × 1 мм) для измерения твердости и краевого угла смачивания, алюминиевые пластины (100 × 100 × 1.5 мм, Амг2М, ООО «АПС») для измерения прочности при ударе и адгезии, алюминиевую ленту (20 × 150 × 0.2 мм, А5М, ООО «АПС») для измерения прочности при изгибе.

Краевой угол смачивания был измерен с использованием гониометра ЛК-1 (ООО «НПК Открытая наука»). Твердость покрытий определяли на маятниковом приборе 2124 ТМЛ (ООО «ЗИП»).** Адгезию покрытия к металлу определяли методом решетчатых надрезов с помощью адгезиметра-решетка «Константа АР» (ООО «К-М»).** Размер решетки составил 3 × 3 мм при толщине покрытий от 121 до 250 мкм. Прочность покрытия при ударе определяли с помощью измерителя прочности NOVOTEST Удар У1 (ООО НТЦ «Промтехнологии»).** Прочность покрытия при изгибе вокруг цилиндрического стержня определена с помощью прибора «Константа ШГ 1» (ООО «К-М»).****

ИК-спектры были записаны с помощью ИК-Фурье-спектрометра ИнфраЛЮМ ФТ-08 (ООО «Люмэкс-маркетинг») с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения в спектральном диапазоне 4000–400 см⁻¹.

Электронные микрофотографии были получены с использованием сканирующих электронных микроскопов TESCAN VEGA 3 SBH (TESCAN) и Zeiss SUPRA 55-VP (Carl Zeiss AG). Микрофотографии поверхности покрытий получены с использованием цифрового тринокулярного микроскопа Levenhuk MED D25T (Levenhuk).

Данные термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии получены с использованием установки синхронного

термоанализатора Netzsch STA 449 C (Netzsch) в интервале температур 40–815°C со скоростью нагрева 20 град·мин⁻¹ в динамической атмосфере воздуха (поток воздуха 50 мл·мин⁻¹).

Для исследования процесса морского биообращения была приготовлена композиция, содержащая циклоалифатическую эпоксидную смолу (50 мас%), наночастицы SiO₂, модифицированные полиэтиленгликолем 6000 (30 мас%), биоциды (20 мас%) и толуол (50 мас%). В качестве образца сравнения был использован состав, содержащий циклоалифатическую эпоксидную смолу (70 мас%), биоциды (30 мас%) и толуол (50 мас%). Композиции были отверждены полиэфирамином Т-403 (40 мас% в расчете на эпоксидную смолу) и нанесены на пластины из стеклотекстолита (350 × 150 × 2 мм, ООО «АПС») с двух сторон. Испытание образцов покрытий проводилось в Приморском отделении Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра (г. Нячанг, Социалистическая Республика Вьетнам). Образцы покрытий погружали в море (бухта Дам Бай, Южно-Китайское море) на глубину 1.0–1.5 м согласно методике***** в кассетах на морском испытательном стенде. Период экспозиции составил 97 сут (14 декабря 2022 г.–21 марта 2023 г.).

Обсуждение результатов

На первой стадии (I) модификации происходит функционализация полиэтиленгликоля триэтоксисилильной группой за счет взаимодействия между ОН-группой полиэтиленгликоля и изоцианатной группой (—N=C=O) 3-(триэтоксисилил)пропил-изоцианата с образованием уретанового фрагмента [—NH—C(=O)—O—]. На второй стадии (II) образуются —Si—O—Si— связи в результате взаимодействия фрагмента —Si(OC₂H₅)₃ функционализированного полиэтиленгликоля и силанольных групп наночастиц SiO₂. В результате были синтезированы три состава модифицированных полиэтиленгликолем (2000, 6000 и 10 000 г·моль⁻¹) наночастиц SiO₂.

Во всех ИК-спектрах (рис. 1) высокоинтенсивная полоса поглощения с максимумом при 1088 см⁻¹ связана с валентными колебаниями Si—O—Si связей. Полосы поглощения в области 810–800 см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям δ(Si—O—Si)

* ГОСТ 31939–2012. Материалы лакокрасочные. Определение массовой доли нелетучих веществ.

** ГОСТ Р 52166–2003. Материалы лакокрасочные. Определение твердости покрытия по времени уменьшения амплитуды колебаний маятника.

*** ГОСТ 31149–2014. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза.

**** ГОСТ 4765–73. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе.

***** ГОСТ 6806–73. Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности пленки при изгибе.

***** ГОСТ РВ 9.412–2001. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные для военной техники. Метод натуральных климатических испытаний в морской воде.

групп. При переходе от SiO₂ к модифицированным полиэтиленгликолем SiO₂ в ИК-спектрах появляется заметная полоса поглощения при 2882 см⁻¹, связанная с валентными колебаниями ν(CH₂) групп функционализированного полиэтиленгликоля. Ряд полос поглощения в области 1500–1250 см⁻¹, идентифицированных в спектрах нанодисперсного SiO₂ после модификации, относятся к деформационным колебаниям групп δ(NH), δ(OH), δ(CO) и δ(CH). Таким образом, регистрация полос поглощения при 2882 см⁻¹ и в спектральной области 1500–1250 см⁻¹ в спектрах образцов SiO₂ подтверждает его модификацию молекулами полиэтиленгликоля 2000, 6000 и 10 000.

В интервале температур 40–815°C на термогравиметрической кривой частиц SiO₂ до модификации отсутствуют заметные участки потери массы (рис. 2, а). Общие потери массы при 815°C составили 7.6%. На кривой дифференциальной сканирующей калориметрии также отсутствуют заметные эндо- и экзотермические эффекты в исследуемом интервале температур. Характер термической деструкции существенно изменяется при переходе к модифицированным наночастицам SiO₂. При 147°C в случае частиц SiO₂, модифицированных полиэтиленгликолем 2000, и при 200°C в случае двух других составов начинается процесс активной потери массы, который, вероятно, связан с термическим разложением привитого полиэтиленгликоля. На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии модифицированных наночастиц SiO₂ до начала термической деструкции проявляются эндотермические эффекты в области 61–75°C, вероятно связанные с полиморфными пре-

вращениями, протекающими без потери массы. На термогравиметрической кривой частиц SiO₂, модифицированных полиэтиленгликолем 2000, две стадии термической деструкции в интервале температур 147–265 (–45.4%) и 265–436°C (–13.6%) сопровождаются экзотермическими эффектами при 195°C на первой стадии и при 333°C на второй. Термическая деструкция наночастиц SiO₂, модифицированных полиэтиленгликолем 6000 и 10 000, довольно схожа и представляет собой одностадийный процесс с потерей массы более 80% при 800°C (рис. 2, а). На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 2, б) также наблюдаются два экзотермических эффекта высокой (324 и 359°C) и низкой (501 и 498°C) интенсивности. Следует отметить, что с увеличением молекулярной массы полиэтиленгликоля максимумы экзотермических эффектов (195, 324 и 359°C, рис. 2, б) смещаются в область более высоких температур. Таким образом, различный характер термической деструкции SiO₂ до и после модификации подтверждает присутствие органических фрагментов полиэтиленгликоля в наночастицах SiO₂. Кроме того, после модификации полиэтиленгликолем существенно изменяется морфология частиц SiO₂, формируется более плотная и однородная структура (рис. 3).

С целью получения покрытий полученные наночастицы SiO₂ были введены в циклоалифатическую эпоксидную матрицу в количестве 20–40 мас% (табл. 1). Массовая доля нелетучих компонентов во всех составах составила 14%. Все покрытия, содержащие модифицированные частицы SiO₂, после

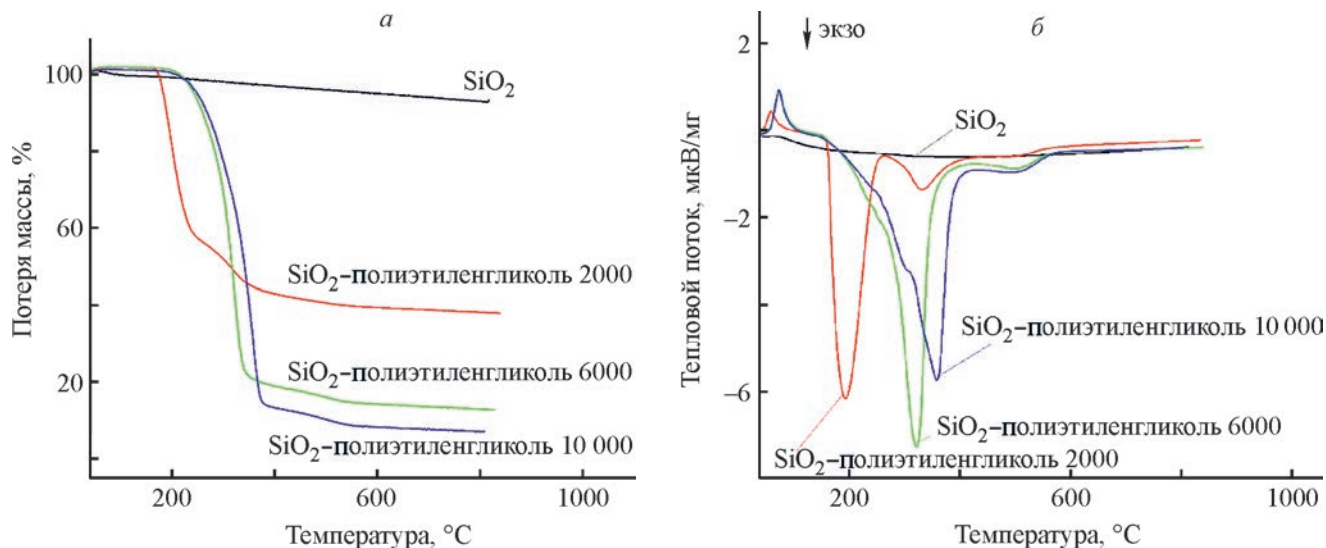


Рис. 2. Кривые термогравиметрического анализа (а) и дифференциальной сканирующей калориметрии (б) наночастиц SiO₂ до и после модификации полиэтиленгликолем 2000, 6000 и 10 000.

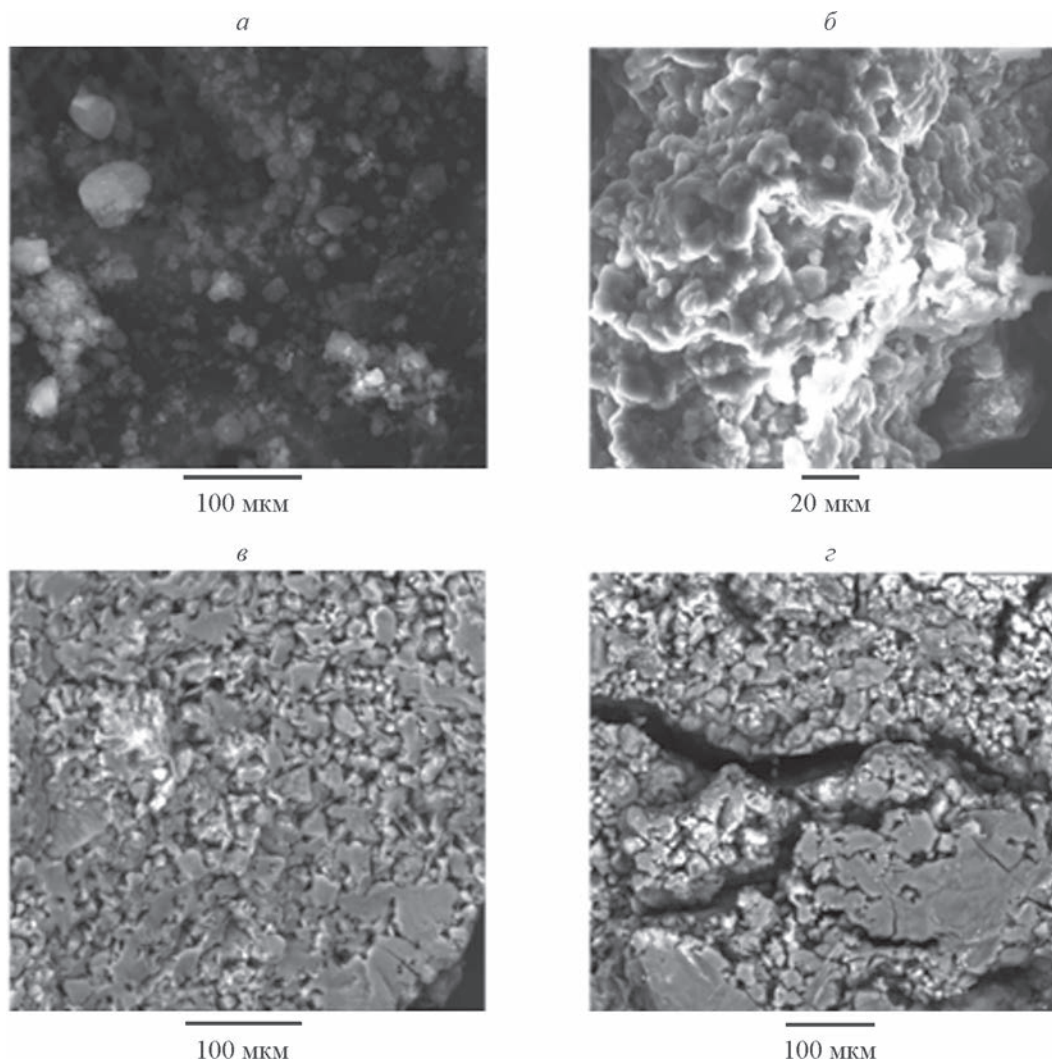


Рис. 3. Электронные микрофотографии частиц SiO_2 до (а) и после (б–г) модификации полиэтиленгликолем 2000 (б), 6000 (в) и 10 000 (г).

отверждения характеризовались гладкой однородной поверхностью (рис. 4, а), в то время как введение немодифицированного SiO_2 приводит к получению покрытия низкого качества, на поверхности которого наблюдаются локальные зоны неоднородности, что приводит к разрушению покрытия с дальнейшим отслоением (рис. 4, б).

Наибольшая твердость была отмечена для образца с содержанием наночастиц SiO_2 –полиэтиленгликоль 6000 в количестве 20 мас%. В составах, содержащих SiO_2 с полиэтиленгликолем 10 000, наблюдалась корреляция: с увеличением количества наночастиц твердость покрытий существенно уменьшалась.

Введение 40 мас% немодифицированного SiO_2 в циклоалифатическую эпоксидную матрицу приводит к получению покрытий с краевым углом смачивания, равным 61° . Введение модифицированного SiO_2

позволяет существенно повысить гидрофильность эпоксидного покрытия. Наименьший угол смачивания (26°) был достигнут в случае состава с содержанием частиц SiO_2 –полиэтиленгликоль 10 000 в количестве 40 мас%. Данный результат, вероятно, связан с высокой молекулярной массой полиэтиленгликоля и высоким содержанием наночастиц в составе покрытия. Следует отметить, что во всех случаях капля после нанесения на поверхность покрытия в течение 15 мин равномерно растекалась без эффекта впитывания.

Для улучшения физико-механических характеристик покрытий в составы, содержащие 30 мас% модифицированных SiO_2 , были дополнительно введены наполнители: TiO_2 (5 мас%) и слюда-мусковит (15 мас%). Введение наполнителей не привело к существенному изменению гидрофильности (табл. 2).

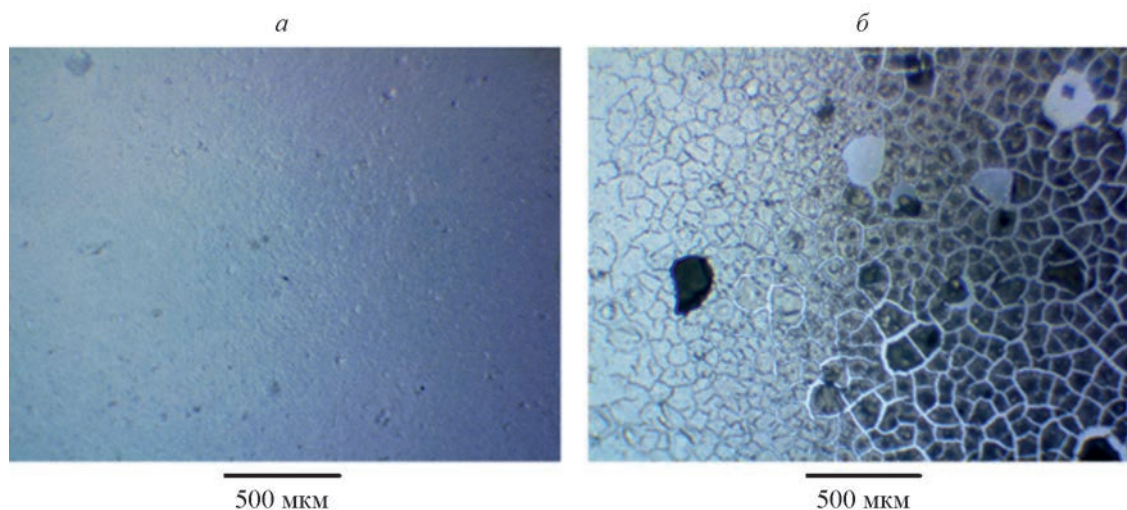


Рис. 4. Микрофотографии поверхности эпоксидного покрытия, содержащего 40 мас% частиц SiO_2 : *а* — модифицированных полиэтиленгликолем 2000, *б* — без модифицирования.

Таблица 1

Физико-химические характеристики эпоксидных покрытий, содержащих модифицированные полиэтиленгликолем частицы SiO_2

SiO_2 , мас%	Модификатор SiO_2	Эпоксидная смола, мас%	Твердость, усл. ед.	Краевой угол смачивания, град
20	Полиэтиленгликоль 2000	80	0.41	51
30		70	0.38	40
40		60	0.42	43
20	Полиэтиленгликоль 6000	80	0.62	50
30		70	0.38	55
40		60	0.46	45
20	Полиэтиленгликоль 10 000	80	0.53	38
30		70	0.46	41
40		60	0.24	26

Таблица 2

Физико-механические характеристики эпоксидных покрытий (50 мас% эпоксидной смолы) с наполнителями слюда-мусковит (15 мас%), TiO_2 (5 мас%) и модифицированными полиэтиленгликолем частицами SiO_2 (30 мас%)

Модификатор SiO_2	Твердость, усл. ед.	Адгезия, балл	Прочность при ударе, см	Прочность при изгибе, мм	Краевой угол смачивания, град
Полиэтиленгликоль 2000	0.15	2	20	1	33
Полиэтиленгликоль 6000	0.30	1	35	>20	36
Полиэтиленгликоль 10 000	0.15	5	—	>20	30

В случае состава, содержащего частицы SiO_2 , модифицированные полиэтиленгликолем 10 000, удалось достичь минимального значения краевого угла смачивания, но покрытие характеризовалось крайне

низкими значениями твердости, адгезии, прочности при ударе и изгибе.

Натурные испытания были проведены с использованием покрытий, не содержащих и содержащих

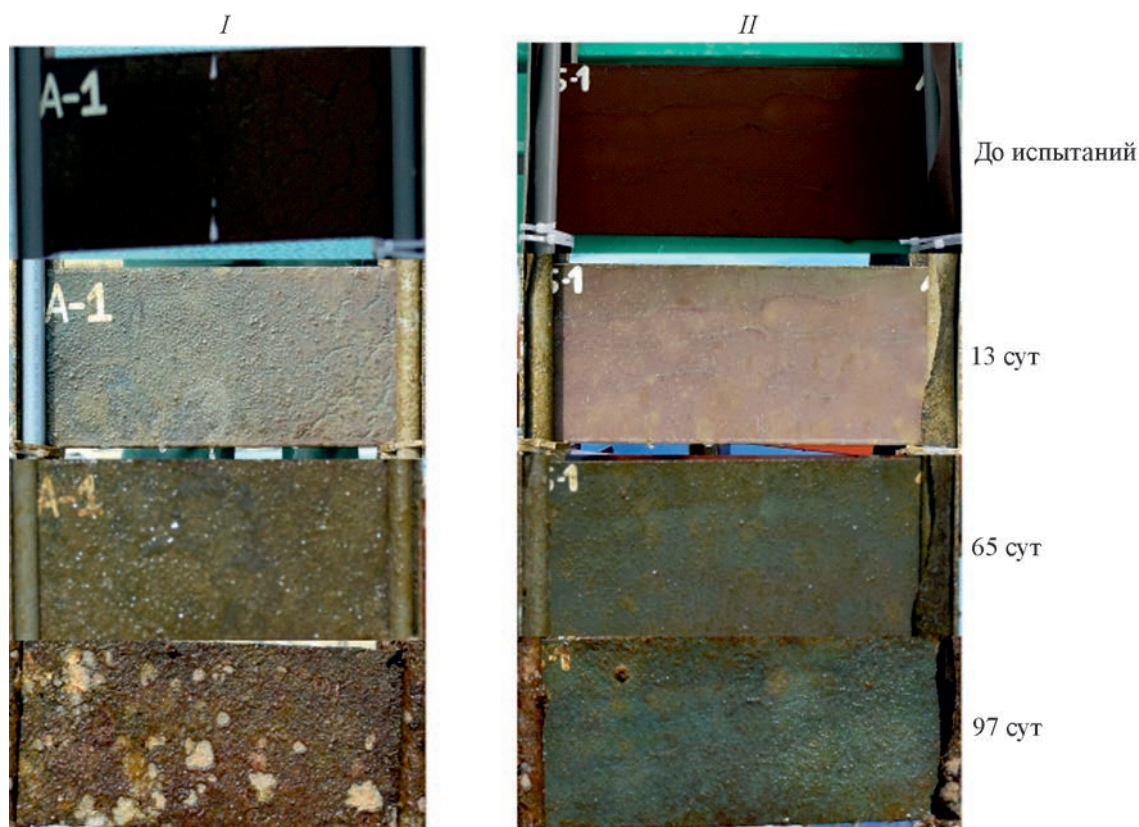


Рис. 5. Внешний вид образцов эпоксидных покрытий в процессе экспозиции в Южно-Китайском море, содержащих модифицированные полиэтиленгликолем 6000 наночастицы SiO_2 в количестве: *I* — 0 мас%, *II* — 30 мас%.

модифицированные наночастицы SiO_2 . До испытаний покрытия характеризовались гладкой поверхностью, окрашенной в темно-коричневый цвет ввиду содержания биоцидов [комплексов Cu(II) и Co(II)]. Внешний вид покрытий существенно изменился уже после 13 сут экспозиции (рис. 5). В случае состава, содержащего модифицированные полиэтиленгликолем наночастицы SiO_2 , наблюдалось изменение цвета покрытия, вероятно, вследствие частичного растворения биоцидных добавок в морской воде и было зафиксировано начало процесса формирования биопленки. После экспозиции в течение 97 сут площадь биопленки существенно возросла. На поверхности эпоксидного покрытия без добавок SiO_2 процесс формирования биопленки протекал более активно: биопленка покрывала всю поверхность покрытия уже спустя 13 сут экспозиции. Спустя 65 сут на поверхности покрытия было зафиксировано начало процесса макрообрастания, которое после 97 сут экспозиции существенно увеличилось (рис. 5). Несмотря на повышенное содержание биоцидных добавок в составе эпоксидного покрытия, не содержащего SiO_2 , процесс формирования биопленки и ее роста протекал актив-

нее по сравнению с составом, содержащим модифицированные наночастицы SiO_2 . Вероятно, подобный эффект можно связать с большей гидрофильностью поверхности покрытия, содержащего наночастицы SiO_2 , модифицированные полиэтиленгликолем 6000. Следует отметить, что по эффективности разработанный состав не уступает широко применяемым противобрастающим биоцидным покрытиям, содержащим Cu_2O [12, 13], при использовании которых процесс макрообрастания был зафиксирован уже через 500 ч экспозиции [12].

Выводы

На основании полученных результатов можно заключить, что модифицированные полиэтиленгликолем с молекулярной массой 2000, 6000 и $10\,000\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ наночастицы SiO_2 являются эффективными гидрофильными добавками для эпоксидных покрытий. Повышенная гидрофильность поверхности за счет введения модифицированных наночастиц SiO_2 способствовала повышению устойчивости эпоксидного покрытия к биообрастанию. Данный

эффект, вероятно, связан с образованием гидратного поверхностного слоя в результате взаимодействия гидроксильных групп полиэтиленгликоля с молекулами воды.

Благодарности

Авторы благодарят сотрудников Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра за фотофиксацию образцов покрытий.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии силикатов РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № 0081-2022-0005).

Натурные испытания покрытий выполнены в Совместном Российско-Вьетнамском Тропическом научно-исследовательском и технологическом центре в рамках проекта Эколан Т-1.14-2020.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Е. Н. Евдокимова — синтез модифицированных наночастиц, изготовление композиций, нанесение покрытий, исследование физико-механических свойств покрытий; Ю. А. Кондратенко — анализ всех экспериментальных данных, обобщение результатов; В. Л. Уголков — исследование термической устойчивости покрытий; Т. А. Кочина — обсуждение результатов натурных испытаний.

Информация об авторах

Евдокимова Екатерина Николаевна, ст. лаборант ИХС РАН

ORCID: <http://orcid.org/0009-0000-1376-9183>

Кондратенко Юлия Андреевна, к.х.н., с.н.с. ИХС РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5032-8977>

Уголков Валерий Леонидович, к.т.н., с.н.с. ИХС РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2895-0625>

Кочина Татьяна Александровна, д.х.н., проф., г.н.с. ИХС РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7056-9310>

Список литературы

- [1] Lin B., Zhou S. Poly(ethylene glycol)-grafted silica nanoparticles for highly hydrophilic acrylic-based polyurethane coatings // *Prog. Org. Coat.* 2017. V. 106. P. 145–154.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.02.008>
- [2] Thompson C. S., Fleming R. A., Zou M. Transparent self-cleaning and antifogging silica nanoparticle films // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2013. V. 115. P. 108–113.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.03.030>
- [3] Patel P., Choi C. K., Meng D. D. Superhydrophilic surfaces for antifogging and antifouling microfluidic devices // *JALA-J. Assoc. Lab Aut.* 2010. V. 15. N 2. P. 114–119. <https://doi.org/10.1016/j.jala.2009.10.012>
- [4] Jiménez-Pardo I., Van der Ven L. G. J., Van Benthem R. A. T. M., De With G., Esteves A. C. C. Hydrophilic self-replenishing coatings with long-term water stability for anti-fouling applications // *Coatings.* 2018. V. 8. ID 184.
<https://doi.org/10.3390/coatings8050184>
- [5] Wang X. T., Deng X., Zhang T. D., Zhang J., Chen L. L., Wang Y. F., Cao X., Zhang Y. Z., Zheng X., Yin D. C. A versatile hydrophilic and antifouling coating based on dopamine modified four-arm polyethylene glycol by one-step synthesis method // *ACS Macro Lett.* 2022. V. 11. P. 805–812.
<https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.2c00277>
- [6] Tsougeni K., Papageorgiou D., Tserpi A., Gogolides E. «Smart» polymeric microfluidics fabricated by plasma processing: Controlled wetting, capillary filling and hydrophobic valving // *Lab Chip.* 2010. V. 10. N 4. P. 462–469. <https://doi.org/10.1039/B916566E>
- [7] Кочина Т. А., Кондратенко Ю. А., Шилова О. А., Власов Д. Ю. Биокоррозия, биообрастание и современные методы борьбы с ними // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2022. Т. 58. № 1. С. 86–112.
<https://doi.org/10.31857/S0044185622010120>
[Kochina T. A., Kondratenko Y. A., Shilova O. A., Vlasov D. Yu. Biocorrosion, biofouling, and advanced methods of controlling them // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2022. V. 58. P. 129.
<https://doi.org/10.1134/S2070205122010129>]
- [8] Li N., Kuang J., Ren Y., Li X., Li C. Fabrication of transparent super-hydrophilic coatings with self-cleaning and anti-fogging properties by using dendritic nano-silica // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. N 13. P. 18743–18750. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.209>
- [9] Baman P. B., Jagtap R. N. Synthesis of the hydrophilic additive by grafting glycidyoxypropyl trimethoxysilane on hydrophilic nanosilica and its modification by using dimethyl propionic acid for self-cleaning coatings // *Colloids Interface Sci. Commun.* 2021. V. 43. ID 100444.
<https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100444>

- [10] *Zhang H., Chiao M.* Anti-fouling coatings of poly(dimethylsiloxane) devices for biological and biomedical applications // *J. Med. Biol. Eng.* 2015. V. 35 P. 143–155.
<https://doi.org/10.1007/s40846-015-0029-4>
- [11] *Liu C., Zhao Q.* The CQ ratio of surface energy components influences adhesion and removal of fouling bacteria // *Biofouling*. 2011. V. 27. N 3. P. 275–285.
<https://doi.org/10.1080/08927014.2011.563842>
- [12] *Дринберг А. С., Козлов Г. В., Машляковский Л. Н., Хомко Е. В., Тарасова И. Н., Карпов В. А.* Разработка современных противообрастающих покрытий на основе эффективного комплекса биоцидов // *Изв. СПбГИ (ТУ)*. 2018. № 46 (72). С. 76–80.
<https://elibrary.ru/ytdyax>
- [13] *Lagerström M., Ytreberg E., Wiklund A. K. E., Granhag L.* Antifouling paints leach copper in excess-study of metal release rates and efficacy along a salinity gradient // *Water Research*. 2020. V. 186. ID 116383.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116383>
-

ДИАМИДЫ НЕОДЕКАНОВОЙ КИСЛОТЫ КАК ИНГИБИТОРЫ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

© С. О. Бондарева, М. Ф. Абдуллин, Т. Р. Нугуманов

Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
450054, г. Уфа, пр. Октября, д. 69
E-mail: bondarevaso@anrb.ru

Поступила в Редакцию 26 июня 2023 г.

После доработки 13 октября 2023 г.

Принята к публикации 16 октября 2023 г.

Простым одностадийным методом термической конденсации неodeкановой кислоты с диэтилентриамином, триэтилентетрамином и пентаэтиленгексамином синтезированы диамиды неodeкановой кислоты. Гравиметрическим методом изучено их ингибирующее действие на коррозию низкоуглеродистой стали Ст3 в 2 М H₂SO₄, 1 и 5 М HCl. Установлено, что все синтезированные соединения эффективно ингибируют коррозию стали: степень защиты при комнатной температуре в 2 М H₂SO₄ составляет 94–95%, а в 1 М HCl — 96–97%.

Ключевые слова: ингибиторы кислотной коррозии; низкоуглеродистая сталь; диамиды неodeкановой кислоты; этиленовые амины

DOI: 10.31857/S0044461823030088; EDN: PIENGY

Благодаря низкой цене и таким свойствам, как прочность, пластичность, ковкость и свариваемость, низкоуглеродистую сталь широко применяют в строительстве объектов с применением стальных конструкций, в химической и нефтегазовой промышленности. Однако сплавы низкоуглеродистой стали легко подвергаются коррозии, особенно в агрессивных кислотных растворах при кислотном травлении сталей, кислотном удалении накали, промышленной кислотной очистке и кислотной обработке нефтяных скважин [см., например, 1–3]. Для борьбы с коррозией в кислых средах часто применяют адсорбционные ингибиторы на основе азотсодержащих соединений [3, 4]: например, производные пиперазинов [5, 6], аминов или их солей [7–9] и имидазолинов [10, 11]. Поскольку в промышленных имидазолиновых ин-

гибиторах изначально в значительных количествах присутствуют их предшественники: амиды и диамиды, некоторые авторы [12] считают целесообразным сразу синтезировать амидные ингибиторы, которые дешевле, устойчивее при хранении и обладают хорошими антикоррозионными свойствами [11–14].

В растворах кислот (чаще всего применяют H₂SO₄ или HCl) азотсодержащие ингибиторы протонируются по атомам азота, а на изначально положительно заряженной поверхности железа адсорбируются анионы кислот (сульфат-ионы или хлорид-ионы), образуя защитный слой и придавая поверхности металла некоторый отрицательный заряд. На такой поверхности первоначально за счет электростатического взаимодействия могут адсорбироваться органические катионы азотсодержащего ингибитора. Далее

вследствие донорно-акцепторного взаимодействия ингибитор образует более прочные хемосорбционные связи с поверхностью металла [15, 16] за счет sp^3 - и sp^2 -гибридизованных атомов азота плоского кольца (например, имидазольного, пиперазинового или триазольного) и π -электронов ароматического ядра или ненасыщенных $C=O$, $C=N$ или $C=C$ связей [17, 18]. Гидрофобные алкильные заместители в молекуле ингибитора экранируют положительно заряженные атомы азота и снижают кулоновское отталкивание соседних зарядов, способствуя более плотной упаковке самоорганизующегося поверхностного слоя [19]. Можно ожидать, что диамидамы на основе неodeкановой кислоты и этиленовых аминов обладают ингибирующим действием по отношению к низкоуглеродистой стали в растворах кислот, поскольку в этих соединениях наряду с sp^3 -гибридизованными атомами азота присутствуют две амидные группы с гидрофобными α, α' -разветвленными алкильными заместителями.

Цель работы — синтез диамидамы неodeкановой кислоты на основе этиленовых аминов и изучение их противокоррозионного действия по отношению к низкоуглеродистой стали в растворах H_2SO_4 и HCl .

Экспериментальная часть

Для синтеза диамидамы использовали неodeкановую кислоту (техн., ExxonMobil Chemical) и очищенные перегонкой диэтилентриамин, триэтилентетрамин и пентаэтиленгексамин (техн., ОАО «Каустик»). В работе применяли хлороформ (ч.д.а.), изопропиловый спирт (х.ч.), H_2SO_4 (х.ч.), HCl (х.ч.) (все — ЗАО «Экос-1»); $NaOH$ (х.ч.), $NaCl$ (х.ч.) (оба — ООО «ХлоренХима») и $NaClO_4$ (х.ч., Славгородский завод им. Г. С. Верещагина).

Спектры ЯМР записывали на спектрометре Bruker Avance III (Bruker), рабочие частоты 500.13 (1H) и 125.47 МГц (^{13}C), растворитель — $CDCl_3$ (99.8%) (Deutero GmbH), внутренний стандарт — тетраметилсилан (99.7%) (Merck). ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре TENSOR 27 (Bruker) в пленке в области 4000–700 cm^{-1} , масс-спектры — на жидкостном квадрупольном масс-спектрометре LCMS-2010EV (Shimadzu) химической ионизацией при атмосферном давлении в режиме детектирования положительных и отрицательных ионов. Пентаэтиленгексамин до и после перегонки анализировали методом газожидкостной хроматографии на газовом хроматографе GC-2014 (Shimadzu) с капиллярной колонкой SE-30, 30 м $\times$ 0.25 мм $\times$ 0.25 мкм при 200–320°C.

Диамидамы синтезировали одностадийным методом термической конденсации соответствующего этиленового амина с неodeкановой кислотой в атмосфере азота (ос.ч. первый сорт, АО «Линде Уралтехгаз») при мольном соотношении амина и неodeкановой кислоты 1:3.

Синтез и идентификация N,N' -(иминодиэтан-2,1-диил)-ди(неононанамид)а (I) и N,N' -[этан-1,2-диил-ди(иминоэтан-2,1-диил)]ди(неононанамид)а (II) описаны ранее в [20] и [21] соответственно.

Синтез смесового диамида (III) осуществляли при мольном соотношении предварительно перегнанного при 195–230°C пентаэтиленгексамина (5 мм рт. ст.) и неodeкановой кислоты 1:3. Реакционную смесь перемешивали при 80–100°C в течение 0.5 ч, затем нагревали до $190 \pm 10^\circ C$ и выдерживали в течение 6 ч с отводом паров воды, выделяющейся в процессе реакции. После охлаждения очищали от примесей: 2 г продукта растворили в 10–15 мл хлороформа и последовательно промывали равными объемами 0.2 М HCl (трехкратно) для удаления моноацилированных этиленовых аминов, 0.2 М $NaOH$ (трехкратно) для удаления непрореагировавшей неodeкановой кислоты и насыщенным раствором $NaCl$. После удаления хлороформа получили 1.05 г смесового диамида (III) (53%), вязкой жидкости желтого цвета, представляющей собой высококипящую смесь изомеров (табл. 1). Содержание целевых диамидамы в синтезированном реагенте, по данным потенциометрического титрования, составило не менее 95%. ИК-спектр (пленка), ν , cm^{-1} : 3339 ср (NH), 1634 с ($C=O$), 1531 с [$\delta(NH)$]. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 0.84–1.65 м (C_9H_{19}), 2.48 уш.с., 2.59 уш.с. ($CH_2-N<$), 2.73 уш.с. (CH_2-CH_2-NHCO), 3.32 уш.с. (CH_2-NHCO), 6.38–6.59 уш.с. ($NHCO$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 8.88, 11.35, 14.10, 22.58, 25.45 (C_9H_{19}), 37.52, 39.04 (CH_2-NHCO), 41.79, 41.96, 45.73 ($C_{четв}$), 48.84, 49.19 (CH_2-CH_2-NHCO), 52.70, 53.26, 53.39, 53.78, 54.02, 56.28, 57.84 ($CH_2-N<$), 177.26, 178.02 ($C=O$).

Концентрацию диамидамы и неodeкановой кислоты в исследуемых образцах определяли методом потенциометрического титрования в 60%-ном водном изопропиловом спирте (фоновый электролит — 0.5 М $NaClO_4$), титрование проводили на pH-метре OP-211/1 (Radelkis) с комбинированным стеклянным электродом ЭСК 10601/7 (ООО «Измерительная техника»).

Скорость коррозии углеродистой стали Ст3 (ПАО «Ашинский металлургический завод») определяли гравиметрическим методом в колбах и термостатируемых ячейках объемом 50 мл, используя стальные пластинки прямоугольной формы разме-

ром $14.0 \times 30.7 \times 0.9$ мм, в которых для крепления были высверлены отверстия диаметром 3.5 мм. Пластинки обезжиривали изопропанолом, промывали дистиллированной водой, полученной при помощи дистиллятора ДЭ-10 (ООО «Завод «Эмо»», высушивали фильтровальной бумагой и взвешивали. Противокоррозионные свойства синтезированных соединений оценивали в 2.0 М растворах H_2SO_4 при температурах 25 ± 0.5 и $50 \pm 0.1^\circ C$, в 1.0 и 5.0 М растворах HCl при температурах 25 ± 0.5 и $40 \pm 0.1^\circ C$ соответственно. После испытаний пластинки промывали дистиллированной водой, высушивали и повторно взвешивали.

Скорость коррозии (v) рассчитывали по формуле

$$v = \frac{m_1 + m_2}{S \cdot \tau}, \quad (1)$$

где m_1 и m_2 — соответственно масса образца до и после испытаний (г), S — площадь образца (m^2), τ — время испытаний (ч).

Эффективность добавок оценивали коэффициентом торможения (γ) и степенью защиты (Z) в процентах, которые вычисляли по формулам

$$\gamma = \frac{v_0}{v_t}, \quad (2)$$

$$Z = \frac{v_0 + v_t}{v_0} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где v_0 и v_t — соответственно скорости коррозии образца при травлении без ингибитора и с ингибитором.

Данные, приведенные в работе, получены усреднением результатов трех измерений.

Обсуждение результатов

Технический пентаэтиленгексамин представляет собой смесь пентаэтиленгексаминов $H_2N(C_2H_4NH)_5H$ линейного и разветвленного строения ($M_{\text{выч}}$ 232.2375) с изомерными аминоктилпиперазинами ($M_{\text{выч}}$ 258.2532) [22, 23]. Действительно, в масс-спектре перегнанного образца пентаэтиленгексамина регистрировались молекулярные ионы с m/z 233 и 259 и интенсивностями 100 и 22% соответственно. На основании данных газожидкостной хроматографии концентрация аминоктилпиперазинов в данном образце составила 30–35%. По сравнению с диацилированными диэтилентриамином и триэтилентетраамином (табл. 1) потенциальный ингибитор коррозии на основе диацилированных пентаэтиленгексаминов и аминоктилпиперазинов должен содержать большее количество активных центров. Исследования показали, что эффективное диацилирование пентаэтиленгексамина достигается при мольном соотношении пентаэтиленгексамина и неодакановой кислоты, равном 1:3. В ИК-спектре диамида (III) наблюдаются интенсивные полосы поглощения колебаний амидных групп $\nu(C=O)$ при 1634 см^{-1} и $\delta(N-H)$ при 1531 см^{-1} . В спектре ЯМР ^{13}C диамида (III) присутствуют слабopольные сигналы sp^2 -гибридизованных углеродов вторичных амидных групп (177–178 м. д.)

Таблица 1
Структуры синтезированных диамидов

Соединение	Структурная формула	Молекулярная масса
(I)		411.4
(II)		454.4
(III)		566.5

* $R_1 = Me$, $R_2 \geq Me$, $R_3 > Me$, $R_1 + R_2 + R_3 = R'_1 + R'_2 + R'_3 = C_8H_{19}$.

Таблица 2

Коэффициент торможения и степень защиты стали Ст3 при различной концентрации диамидов неodeкановой кислоты в растворах 2.0 М H₂SO₄

Условия проведения коррозионных испытаний	Концентрация, г·л ⁻¹	N,N'-(Иминодиэтан-2,1-диил)-ди(неононанамид)		N,N'-[Этан-1,2-диил-ди(иминоэтан-2,1-диил)]-ди(неононанамид)		Смесь диамидов на основе пентаэтиленгексамина	
		коэффициент торможения	степень защиты, %	коэффициент торможения	степень защиты, %	коэффициент торможения	степень защиты, %
$T = 25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 48 ч	0.025	2.00	50.00	3.30	69.70	7.91	86.97
	0.05	15.98	93.66	9.33	88.93	12.84	92.16
	0.10	25.24	95.93	17.86	94.30	17.16	94.02
	0.20	—	—	—	—	22.68	95.59
$T = 50 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 1 ч	0.05	—	—	—	—	4.14	75.82
	0.10	5.64	80.05	2.21	54.58	6.39	84.30
	0.15	—	—	—	—	7.71	87.00
	0.20	7.49	86.58	8.50	88.22	8.23	87.72
	0.30	8.16	87.74	8.26	87.85	—	—
	0.40	8.96	88.84	—	—	7.68	87.00

и отсутствуют характерные слабopольные сигналы побочных имидазолиновых продуктов (170–172 м. д.) и исходной неodeкановой кислоты (182–183 м. д.).

На основании масс-спектра, в котором регистрируются молекулярные ионы с m/z 541.7, 567.8 и 695.9 с интенсивностями 41, 100 и 15% соответственно, в смесевом диамиде (III) наряду с диамидами пентаэтиленгексаминов и аминокэтилпиперазинов (табл. 1) присутствует и небольшое количество триацелированных пентаэтиленгексаминов разветвленного строения.

По результатам гравиметрических измерений все синтезированные диамиды замедляют коррозию стали. В растворах 2 М H₂SO₄ степень защиты увеличивается с ростом концентрации ингибиторов (табл. 2), при 25°C зависимости коэффициентов торможения от концентрации диамидов линеаризуются в координатах $\lg \eta - \lg c$. Относительно высокий защитный эффект достигается при концентрации диамидов (I)–(III) 0.05–0.10 г·л⁻¹. Увеличение температуры до 50°C приводит к существенному уменьшению коэффициентов торможения. Подобное снижение ингибирующей активности адсорбционных азотсодержащих ингибиторов с ростом температуры обычно объясняют десорбцией молекул ингибитора с поверхности металла [13, 24]. С увеличением концентрации диамидов коэффициенты торможения растут, но первоначальный защитный эффект не достигается даже при увеличении концентрации с 0.05 до 0.3–0.4 г·л⁻¹.

В процессе травления HCl преимущественно растворяет оксиды железа, поверхность металла получается гладкая и качественная, без отслаивающихся оксидных пленок. На свободной от оксидов поверхности молекулы ингибитора адсорбируются лучше, и эффективность адсорбционных ингибиторов в сернокислых растворах обычно выше, чем в сернистых растворах. По этой причине в растворах HCl диамиды (I)–(III) ожидаемо показали более высокое защитное действие (табл. 3): так, в 1 М HCl 97%-ная степень защиты обеспечивается диамидами (I)–(III) при достаточно низких концентрациях 0.005–0.025 г·л⁻¹.

Линейной зависимости коэффициентов торможения от концентрации диамида в данном случае не наблюдается, хотя эффективность ингибиторов с ростом концентрации увеличивается. В более жестких условиях (4.8 М HCl, 40°C) защитное действие диамидов снижается, но при увеличении концентрации до 0.20 г·л⁻¹ все они обеспечивают 93–94%-ную степень защиты. В целом в растворах и H₂SO₄, и HCl диамиды с одним, двумя и четырьмя атомами аминного азота показали близкие защитные эффекты.

Для оценки защитного действия синтезированных соединений (I)–(III) было проведено их сравнение с литературными данными (табл. 4), представленные соединения охарактеризованы авторами как эффективные или высокоэффективные ингибиторы коррозии стали в сернокислых или сернистых растворах.

Таблица 3

Коэффициент торможения и степень защиты стали Ст3 при различной концентрации диамидов неodeкановой кислоты в растворах HCl

Условия проведения коррозионных испытаний	Концентрация, г·л ⁻¹	N,N'-(Иминодиэтан-2,1-диил)-ди(неононанамид)		N,N'-[этан-1,2-диил-ди(иминоэтан-2,1-диил)]-ди(неононанамид)		Смесь диамидов на основе пентаэтиленгексамина	
		коэффициент торможения	степень защиты, %	коэффициент торможения	степень защиты, %	коэффициент торможения	степень защиты, %
1.0 М HCl, $T = 25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 72 ч	0.005	11.64	91.41	26.52	96.14	34.61	97.03
	0.01	22.38	95.41	32.70	96.94	35.77	97.17
	0.025	33.85	97.01	29.63	96.60	37.67	97.35
	0.05	27.47	96.33	—	—	31.66	96.84
5.0 М HCl, $T = 40 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 1 ч	0.05	1.74	42.63	—	—	8.67	88.46
	0.10	5.64	93.43	10.86	90.80	12.68	92.11
	0.20	17.79	94.38	17.16	94.01	15.68	93.57

Таблица 4

Сравнение защитного действия диамидов и других соединений по отношению к низкоуглеродистой стали в растворах кислот

Соединение	Литературный источник	Условия эксперимента	Концентрация ингибитора, г·л ⁻¹	Степень защиты, %
N-(Нафталин-1-ил)докоз-13-енамид	[13]	1.0 М HCl, $T = 25^\circ\text{C}$, 96 ч	0.1	74.7
			0.5	96.8
		1.0 М HCl, $T = 60^\circ\text{C}$, 96 ч	0.5	95.0
2-Метил-N-[4-нитро-3-(трифторметил)фенил]-пропанамид	[25]	1.0 М HCl, $T = 30^\circ\text{C}$, 3 ч	0.05	94.2
		1.0 М HCl, $T = 40^\circ\text{C}$, 3 ч	0.05	87.0
1-(1-(4-Аминофенил)-5-метил-1Н-1,2,3-триазол-4-ил)этанол	[26]	1.0 М HCl, $T = 25^\circ\text{C}$, 48 ч	0.5	97.9
N-(2-(2-Неононил-4,5-дигидро-1Н-имидазол-1-ил)-этил)неодеканамид	[27]	1.0 М HCl, $T = 25^\circ\text{C}$, 72 ч	0.05	93.5
Смесь диамидов на основе пентаэтиленгексамина		1.0 М HCl, $T = 25^\circ\text{C}$, 72 ч	0.005	97.0
2-Гидрокси-5-нитробензальдегид	[28]	0.5 М H ₂ SO ₄ , $T = 25^\circ\text{C}$, 72 ч	0.1	83.1
			1.0	96.1
2-Тетрадецил-гексагидропирроло[1,2- <i>b</i>]изоксазол	[29]	1.0 М H ₂ SO ₄ , $T = 30^\circ\text{C}$, 6 ч	0.2	97.7
3-((3-Метил-1-фенил-1Н-пиразоло[3,4- <i>d</i>]пиримидин-4-ил)окси)пропангидразид	[30]	1.0 М H ₂ SO ₄ , $T = 30^\circ\text{C}$, 7 ч	0.2	95.7
N-(2-(2-Неононил-4,5-дигидро-1Н-имидазол-1-ил)-этил)неодеканамид	[27]	2.0 М H ₂ SO ₄ , $T = 25^\circ\text{C}$, 48 ч	0.2	96.1
N,N'-(Иминодиэтан-2,1-диил)-ди(неононанамид)		2.0 М H ₂ SO ₄ , $T = 25^\circ\text{C}$, 48 ч	0.1	95.93

Таблица 5

Результаты исследования защитной способности неочищенных диамидов неodeкановой кислоты

Условия проведения коррозионных испытаний	Концентрация ингибитора, г·л ⁻¹	Степень защиты, %		
		N,N'-(иминодиэтан-2,1-диил)-ди(неононанамид)	N,N'-[этан-1,2-диил-ди(иминоэтан-2,1-диил)]-ди(неононанамид)	смесь диамидов на основе пентаэтиленгексамина
2.0 М H ₂ SO ₄ , T = 25 ± 0.5°C, 48 ч	0.05	—	—	89.81
	0.10	92.18	67.20	92.64
	0.20	94.67	91.08	91.89
2.0 М H ₂ SO ₄ , T = 50 ± 0.1°C, 1 ч	0.10	—	—	66.64
	0.20	—	50.50	86.29
	0.30	—	70.45	86.24
	0.45	64.65	—	—
	0.50	—	66.15	—
	0.60	74.73	—	—
	0.80	77.14	—	—
1.0 М HCl, T = 25 ± 0.5°C, 72 ч	0.01	—	92.32	97.00
	0.02	—	95.60	—
	0.05	96.38	—	—
5.0 М HCl, T = 40 ± 0.1°C, 1 ч	0.01	—	—	91.51
	0.02	92.70	—	92.50
	0.04	—	91.25	—

В целом диамида (I) и (III) достигают сопоставимого с потенциальными ингибиторами защитного действия при более низких концентрациях (в растворах HCl при значительно более низких концентрациях), при повышенных температурах эффективность диамидов (I)–(III) снижается. В солянокислых растворах диамида оказались более эффективны по сравнению с ранее изученным 1-(2-неонониламиноэтил)-2-неононил-2-имидазолином [27], предшественником которого является диамид (I). В защиту ингибиторов имидазолинового типа можно сказать, что их обычно применяют для защиты нефтепромышленного оборудования как ингибиторы сероводородной и углекислотной коррозии в минерализованных водных средах, а не как ингибиторы кислотной коррозии.

В качестве потенциальных ингибиторов коррозии испытывали не только диамида, но и продукты их синтеза, представлявшие собой смеси соответствующих диамидов (45–60%), побочных моноамидов (1–10%) и непрореагировавшей неodeкановой кислоты (36–50%). Из приведенных в табл. 5 результатов гравиметрических испытаний следует, что все

неочищенные диамида обладают высокой ингибирующей эффективностью в растворах HCl и проявляют защитный эффект от 92 до 97% в концентрации 0.01–0.05 г·л⁻¹.

В растворах H₂SO₄ более высокой ингибирующей эффективностью обладает диамид (I), достигая защитного эффекта 94–95% в концентрации 0.2 г·л⁻¹. При нагревании до 50°C лучший защитный эффект обеспечивает диамид (III).

Выводы

Синтезированные на основе диэтиленetriамина, триэтилентетрамина и пентаэтиленгексамина диамида неodeкановой кислоты обладают высоким защитным действием при коррозии низкоуглеродистой стали в солянокислых и сернокислых растворах. В растворах 1 М HCl 95–97%-ная степень защиты достигается при концентрации диамида 0.005–0.01 г·л⁻¹, в растворах 2 М H₂SO₄ 92–94%-ная степень защиты достигается при концентрации диамида 0.1–0.2 г·л⁻¹. Неочищенные диамида продукты являются практически готовыми ингибиторами коррозии.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» УФИХ УФИЦ РАН и Регионального центра коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена по теме государственного задания № 123011300044-5.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Бондарева Светлана Олеговна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8545-4092>

Абдуллин Марат Фаритович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9894-213X>

Нугуманов Тимур Римович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3355-7262>

Список литературы

- [1] *Sehmi A., Ouici H. B., Guendouzi A., Ferhat M., Benali O., Boudjellal F.* Corrosion inhibition of mild steel by newly synthesized pyrazole carboxamide derivatives in HCl acid medium: Experimental and theoretical studies // *J. Electrochem. Soc.* 2020. V. 167. N 15. ID 155508. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abab25>
- [2] *Иванов Е. С.* Ингибиторы коррозии в кислых средах. М.: Металлургия, 1986. С. 96–121.
- [3] *Finšgar M., Jackson J.* Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A Review // *Corrosion Sci.* 2014. V. 86. P. 17–41. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.044>
- [4] *Verma D. K., Dewangan Y., Dewangan A. K., Asatkar A.* Heteroatom-based compounds as sustainable corrosion inhibitors: An Overview // *J. Bio- Tribo-Corros.* 2021. V. 7. N 1. ID 15. <https://doi.org/10.1007/s40735-020-00447-7>
- [5] *Zhang J. T., Bai Z. Q., Zhao J., Feng Y. R., Wang Y.* The synthesis and evaluation of N-carbonyl piperazine as a hydrochloric acid corrosion inhibitor for high protective 13Cr steel in an oil field // *Pet. Sci. Technol.* 2012. V. 30. N 17. P. 1851–1861. <https://doi.org/10.1080/10916466.2010.512884>
- [6] *Pat.US 2021/0115570 A1 (publ. 2021).* Method of inhibiting metal corrosion with a piperazine-based polyuria.
- [7] *Damborenea J., Bastidas J. M., Vázquez A. J.* Adsorption and inhibitive properties of four primary aliphatic amines on mild steel in 2 M hydrochloric acid // *Electrochim. Acta.* 1997. V. 42. N 3. P. 455–459. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(96\)00250-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(96)00250-2)
- [8] *Yadav M., Kumar S., Sharma U., Yadav P. N.* Substituted amines as corrosion inhibitors for N80 steel in 15% HCl // *J. Mater. Environ. Sci.* 2013. V. 4. N 5. P. 691–700. <http://www.jmaterenvironsci.com/Journal/vol4-5.html>
- [9] *Malinowski S., Wróbel M., Woszek A.* Quantum chemical analysis of the corrosion inhibition potential by aliphatic amines // *Materials.* 2021. V. 14. N 20. ID 6197. <https://doi.org/10.3390/ma14206197>
- [10] *Duda Y., Govea-Rueda R., Galicia M., Beltra'n H. I., Zamudio-Rivera L. S.* Corrosion inhibitors: Design, performance, and computer simulations // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. N 47. P. 22674–22684. <https://doi.org/10.1021/jp0522765>
- [11] *Kousar K., Dowhyj M., Walczak M. S., Ljungdahl T., Wetzel A., Oskarsson H., Walton A. S., Restuccia P., Harrison N. M., Lindsay R.* Corrosion inhibition in acidic environments: Key interfacial insights with photoelectron spectroscopy // *Faraday Discuss.* 2022. V. 236. P. 374–388. <https://doi.org/10.1039/d1fd00106j>
- [12] *Jiang Y. Y., Chen Y., Ye Z. Y., Chen H., Zhang Z., Zhang J. Q., Cao C. N.* Inhibition of iron corrosion in HCL solutions by n-[2-[(2-aminoethyl) amino] ethyl]-9-octadecenamide // *Corrosion.* 2013. V. 69. N 7. P. 672–680. <https://doi.org/10.5006/0740>
- [13] *Elsharif A. M., Abubshait S. A., Abdulazeez I., Abubshait H. A.* Synthesis of a new class of corrosion inhibitors derived from natural fatty acid: 13-Docosenoic acid amide derivatives for oil and gas industry // *Arab. J. Chem.* 2020. V. 13. N 5. P. 5363–5376. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2020.03.015>
- [14] *Loto C. A., Loto R. T., Joseph O. O.* Effect of benzamide on the corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid // *S. Afr. J. Chem.* 2017. V. 70. N 1. P. 38–43.
- [15] *Muthamma K., Kumari P., Lavanya M., Rao Suma A.* Corrosion inhibition of mild steel in acidic media by N-[(3,4-dimethoxyphenyl)methyleneamino]-4-hydroxybenzamide // *J. Bio- Tribo-Corros.* 2021. V. 7. N 1. ID 10. <https://doi.org/10.1007/s40735-020-00439-7>
- [16] *Кузнецов Ю. И.* Физико-химические аспекты ингибирования коррозии металлов в водных растворах // *Успехи химии.* 2004. Т. 73. № 1. С. 79–93 [*Kuznetsov Yu. I.* Physicochemical aspects of metal corrosion inhibition in aqueous solutions // *Russ. Chem. Rev.* 2004. V. 73. N 1. P. 75–87. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n01ABEH000864>; <https://www.elibrary.ru/hqtqlp>].
- [17] *Hrimla M., Bahsis L., Laamari M. R., Julve M., Stiriba S. E.* An Overview on the performance of

- 1,2,3-triazole derivatives as corrosion inhibitors for metal surfaces // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. N 1. P. 1–32. <https://doi.org/10.3390/ijms23010016>
- [18] Chauhan D. S., Verma C., Quraishi M. A. Molecular structural aspects of organic corrosion inhibitors: Experimental and computational insights // *J. Mol. Struct.* 2021. V. 1227. ID 129374. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129374>
- [19] Yoo S. H., Kim Y. W., Chung K., Baik S. Y., Kim J. S. Synthesis and corrosion inhibition behavior of imidazoline derivatives based on vegetable oil // *Corros. Sci.* 2012. V. 59. P. 42–54. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.02.011>
- [20] Бондарева С. О., Нугуманов Т. Р., Назаров И. С., Муринов Ю. И. Синтез экстрагента на основе неodeкановой кислоты для концентрирования и разделения редкоземельных металлов // *ЖПХ.* 2019. Т. 92. № 11. С. 1435–1440. <https://doi.org/10.1134/S0044461819110100> <https://www.elibrary.ru/ueopvc> [Bondareva S. O., Nugumanov T. R., Nazarov I. S., Murinov Yu. I. Synthesis of an extractant based on neodecanoic acid for rare earth metal preconcentration and separation // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. N 11. P. 1531–1536. <https://doi.org/10.1134/S1070427219110107>].
- [21] Бондарева С. О., Голубятникова Л. Г., Хисамутдинов Р. А., Муринов Ю. И. Синтез и экстракционные свойства диамидов неodeкановой кислоты по отношению к платиновым металлам // *Вестн. Башкир. ун-та. Химия.* 2019. Т. 24. № 2. С. 367–370. <https://www.elibrary.ru/mdhola>
- [22] Garner P. J., Nunes C. P. Ethylene amines production and uses // *Rev. Port. Quim.* 1973 V. 15 N 3. P. 158–165.
- [23] Bergstedt L., Widmark G. Analysis of oligoethylene oligoamines // *Acta Chem. Scand.* 1970. V. 24. P. 2713–2723. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.24-2713>
- [24] Al-Amiery A. A., Kadhum A. A. H., Kadihum A., Mohamad A. B., How C. K., Junaedi S. Inhibition of mild steel corrosion in sulfuric acid solution by new Schiff base // *Materials.* 2014. V. 7. N 2. P. 787–804. <https://doi.org/10.3390/ma7020787>
- [25] Fouda A. S., El-Desoky H. S., Abdel-Galeil M. M., Mansour D. Amide compounds as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic environment // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2022. V. 58. N 1. P. 151–167. <https://doi.org/10.1134/S2070205122010105>
- [26] Resende G. O., Teixeira S. F., Figueiredo I. F., Godoy A. A., Lougon D. J. F., Cotrim B. A., De Souza F. C. Synthesis of 1,2,3-triazole derivatives and its evaluation as corrosion inhibitors for carbon steel // *Int. J. Electrochem.* 2019. V. 2019. ID 6759478. <https://doi.org/10.1155/2019/6759478>
- [27] Бондарева С. О., Муринов Ю. И. Одностадийный синтез ингибитора коррозии стали 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина // *ЖПХ.* 2022. Т. 95. № 2. С. 231–238. <https://www.elibrary.ru/dduewf> [Bondareva S. O., Murinov Yu. I. One-step synthesis of a steel corrosion inhibitor, 1-(2-neononylamidoethyl)-2-neononyl-2-imidazoline // *Russ. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. N 2. P. 256–263. <https://doi.org/10.1134/S1070427222020045>].
- [28] Flores-Frias E. A., Gonzalez-Hernandez A., Barba V., Lopez-Sesenes R., Landeros-Martinez L. L., Flores-De los Rios J. P., Gonzalez-Rodriguez J. G. Experimental and theoretical evaluation of new 3,3'-methylenedianiline Schiff bases as corrosion inhibitors for carbon steel in sulfuric acid // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2021. V. 10. N 3. P. 1189–1212. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-3-21>
- [29] Saeed M. T. Corrosion inhibition of carbon steel in sulfuric acid by bicyclic isoxazolidines // *Anti-Corros. Methods Mater.* 2004. V. 51. N 6. P. 389–398. <https://doi.org/10.1108/00035590410560930>
- [30] Hameed R. S. A., Alfakeer M., Abdallah M. Inhibiting Properties of some heterocyclic amide derivatives as potential nontoxic corrosion inhibitors for carbon steel in 1.0 M sulfuric acid // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2018. V. 54. N 6. P. 599–606. <https://doi.org/10.3103/S1068375518060054>

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ МЕЗОПОРИСТОГО СИЛИКАГЕЛЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ВАНАДИЛПОРФИРИНОВ БЕНЗОЛОМ

© Н. А. Миронов, Э. Г. Тазеева, Д. В. Милордов, С. Г. Якубова, М. Р. Якубов

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова —
Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН»,
420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8
E-mail: n_mir@mail.ru

Поступила в Редакцию 11 апреля 2023 г.
После доработки 2 октября 2023 г.
Принята к публикации 17 октября 2023 г.

Установлено, что бензол является более эффективным элюентом по сравнению с традиционными хлорорганическими растворителями, используемыми при хроматографическом извлечении нефтяных ванадилпорфиринов из N,N-диметилформамидного (ДМФА) экстракта асфальтенов на колонке с мезопористым силикагелем. Низкая элюирующая сила бензола была компенсирована увлажнением силикагельного адсорбента. Показано, что увеличение влажности силикагеля с 0 до 7.7% не снижает эффективность отделения ванадилпорфиринов от непорфириновых компонентов, а расход элюента при этом уменьшается в 10 раз. Снижение скорости потока элюента с 0.8 до 0.12 мл·мин⁻¹ (в пересчете на 1 г адсорбента) в 1.5 раза увеличивает выход ванадилпорфиринов требуемой чистоты, тогда как увеличение массового соотношения адсорбат:адсорбент с 1:833 до 1:83 не ухудшает эффективность извлечения ванадилпорфиринов. Элюирование бензолом при оптимальных условиях хроматографирования (влажность адсорбента, скорость потока элюента, соотношение адсорбат:адсорбент) позволяет извлечь из ДМФА-экстракта асфальтенов в 3 раза больше нефтяных ванадилпорфиринов, чем при использовании хлороформа и осушенного силикагеля при прочих равных условиях.

Ключевые слова: нефтяные ванадилпорфирины; асфальтены; хроматография; тяжелая нефть
DOI: 10.31857/S004446182303009X; EDN: PIESFQ

Нефтяные металлопорфирины (петропорфирины) являются полярными компонентами смол и асфальтенов и представляют собой ряд производных порфина с одним или несколькими алкильными заместителями, присоединенными к β-углеродам пиррольных фрагментов [1]. Петропорфирины представлены преимущественно ванадиловыми и никелевыми комплексами, как правило, с преобладанием первых [2]. Комплексы с другими металлами (Fe, Cu, Zn, Mn, Ga) встречаются значительно реже [3, 4].

Петропорфирины относятся к тем немногим компонентам тяжелых фракций нефти, которые можно выделить из смолисто-асфальтеновой матрицы комплексом экстракционно-хроматографических методов и благодаря этому изучить их структуру и свойства.

К настоящему времени единственно возможным способом очистки нефтяных порфиринов является хроматография. Как правило, хроматографированию подвергают не исходную нефть, а обогащенные не-

фтяными порфиринами полярные экстракты асфальтенов и (или) смол, полученные с помощью таких растворителей, как ацетон и N,N-диметилформамид (ДМФА) [5, 6]. Хроматографическое элюирование проводят в градиентном режиме бинарными смесями органических растворителей возрастающей полярности, при этом металлопорфирины выходят из колонки в составе промежуточных либо последних фракций. Однократное элюирование полярного экстракта через колонку с традиционным мезопористым силикагелем позволяет получить только первичный порфиринсодержащий концентрат, тогда как для получения чистых петропоринов требуется до четырех циклов хроматографической очистки в градиентном режиме [5], что приводит к большим затратам адсорбента, элюента и времени.

В работе [7] был предложен более экономичный и экспрессный способ хроматографического получения спектрально чистых нефтяных ванадилпоринов из ДМФА-экстракта асфальтенов. Он включает только два цикла хроматографической очистки: первый — на колонке с традиционным силикагелем (получение первичного ванадилпорфиринового концентрата), второй — с использованием в качестве неподвижной фазы сульфокатионита на основе силикагеля, серной кислоты и воды, взятых в массовом соотношении 60:15:25. При таком соотношении компонентов силикагельный сульфокатионит способен селективно удерживать основные асфальтеновые компоненты за счет кислотно-основных взаимодействий. Ванадилпорины, азотсодержащие группы которых экранированы хелатированным ванадилом, сульфокатионитом не удерживаются и выходят из колонки в чистом виде в составе самой первой фракции, что существенно экономит ресурсы и время. Важным отличием такого подхода от предложенных ранее является переход от градиентного режима элюирования с применением бинарных смесей органических растворителей к изократическому элюированию однокомпонентным растворителем — хлороформом. Преимуществом однокомпонентного элюента является возможность его регенерации простой перегонкой.

Наиболее длительным и ресурсозатратным этапом хроматографической очистки ванадилпоринов сульфокатионитным методом является получение первичного ванадилпорфиринового концентрата на колонке с силикагелем. Для системы силикагель–ДМФА-экстракт асфальтенов элюирующая сила хлороформа является высокой, что приводит к необходимости увеличения длины хроматографической колонки и снижения массы вносимого в нее экстракта

для обеспечения удовлетворительного разделения ванадилпоринов и непорфириновых примесей [8]. Возможным способом повышения селективности силикагеля к ванадилпориринам является применение менее полярного элюента.

Цель работы — изучение влияния условий хроматографирования на эффективность отделения ванадилпоринов от непорфириновых компонентов ДМФА-экстракта асфальтенов при использовании неполярного однокомпонентного элюента.

Экспериментальная часть

Растворители квалификации х.ч. (бензол, хлороформ, н-гексан, петролейный эфир 40-70, изопропанол, толуол, ДМФА, все — АО «ЭККОС-1») применяли без дополнительной очистки. В качестве адсорбента использовали активированный крупнопористый гранулированный силикагель (АСКГ, «Силикагель технический», средний диаметр пор 90 Å, ООО «ХромЛаб»). Дистиллированную воду получали путем перегонки в дистилляторе WD-2004F (Daihan Labtech). В качестве модельного нефтяного ванадилпорфина использовали синтетический ванадил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-21Н,23Н-порфин 95% чистоты (Sigma-Aldrich, каталожный номер 363715). Источником для получения ДМФА-экстракта асфальтенов служила тяжелая нефть КУ-753 Кутузовского месторождения Самарской области (табл. 1).

В хроматографических экспериментах применяли картриджи для флэш-хроматографии PureFlash™ Column с внутренним диаметром 12.8 мм (Starlab Scientific Co., Ltd). Для обеспечения постоянной скорости потока элюента через картридж с адсорбентом применяли высокоэффективный жидкостный хроматограф Хроматэк-Кристалл ВЭЖХ 2014 (ЗАО СКБ «Хроматэк»). Отбор фракций осуществляли через фиксированные промежутки времени с помощью коллектора фракций FCC-61 (Laboratorní Pístroje Praha). Спектры электронного поглощения фракций в ультрафиолетовой и видимой областях регистрировали на спектрометре ПЭ-5400УФ (ООО «ЭКРОСХИМ») в кварцевых кюветах с толщиной слоя раствора 1 см. Плотность нефти определяли пикнометрическим способом.* Элементный анализ выполняли на CHNS-O анализаторе EuroEA3028-НТ-ОМ (Eurovector SpA). Содержание ванадия и никеля

* ГОСТ 3900–85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.

Таблица 1
Физико-химические характеристики и состав нефти КУ-753

Плотность, г·см ⁻³	Элементный состав				Содержание, мас%					
	C	H	N	S	асфальтены	смолы	V		Ni	
							в нефти	в асфальтенах	в нефти	в асфальтенах
0.932	82.84	10.00	0.72	2.96	11.19	32.96	0.044	0.383	0.012	0.069

в нефти и асфальтенах анализировали на электротермическом атомно-абсорбционном спектрофотометре МГА-1000 (ООО «Люмэкс»). Для построения калибровочных графиков использовали одноэлементные стандарты ванадия и никеля на масляной основе (Alfa Aesar®, каталожные номера 42452 и 42446 соответственно). В качестве растворителя для приготовления анализируемых и стандартных растворов применяли толуол. Масс-спектр матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации получили на приборе UltraFlex III MALDI-TOF/TOF (Bruker Daltonik GmbH) в линейном режиме с использованием Nd:YAG лазера (355 нм). Регистрировали положительно заряженные ионы, в качестве матрицы применяли 1,8,9-тригидроксиантрацен (Alfa Aesar®, каталожный номер B20303). Матрицу и анализируемый образец наносили на мишень MTP AnchorChip™ последовательно в виде 1%-ных растворов в толуоле объемом 0.5 мкл.

Асфальтены и смолы выделяли из нефти по методике.* ДМФА-экстракт асфальтенов получали методом осадительной экстракции [8]. Спектрально чистые ванадилпорфирины извлекали из ДМФА-экстракта асфальтенов сульфокатионитным методом [7]. Для получения силикагеля с различным содержанием воды (0, 2.7, 4.6, 7.7 и 15%) его предварительно осушали при 150°C до постоянной массы (5 ч). Навеску сухого силикагеля массой 10 ± 0.1 г вносили в колбу емкостью 100 мл и помещали в нее небольшой широкогорлый стеклянный сосуд, в который дозировали 0.3, 0.5, 1 или 3 мл дистиллированной воды. Колбу герметично закрывали и выдерживали при комнатной температуре 24 ч, в течение которых происходило полное испарение воды, если ее начальный объем не превышал 1 мл. После этого силикагель выдерживали в колбе не менее 24 ч при периодическом встряхивании для равномерного распределения влаги по всему объему адсорбента. При дозировании 3 мл воды с последующим уравниванием в те-

чение 7 сут испарение происходило не полностью, что свидетельствует о насыщении силикагеля водой. Для определения влажности полученных образцов силикагеля их навески массой около 1 г осушали до постоянного веса при 150°C (5 ч) и рассчитывали содержание влаги по разнице масс до и после осушки.

Для изучения процесса изократического элюирования картриджи для флэш-хроматографии заполняли 2.5 г адсорбента, добавляли элюент и перемешивали содержимое до полного удаления пузырьков воздуха. Верхний слой неподвижной фазы фиксировали диском из фильтровальной бумаги марки Ф (АО «ЭКОС-1»), после чего добавляли в картридж необходимое количество ДМФА-экстракта асфальтенов или очищенных нефтяных ванадилпорфиринов, предварительно растворенных в 0.5 мл элюента. Картридж полностью заполняли элюентом и подключали к жидкостному хроматографу и коллектору фракций.

Количественное распределение ванадилпорфиринов и непорфириновых компонентов ДМФА-экстракта асфальтенов по фракциям анализировали спектрофотометрически в диапазоне длин волн 280–650 нм. При необходимости анализируемые растворы разбавляли так, чтобы их максимальная оптическая плотность не превышала единицу. Количественное содержание ванадилпорфиринов оценивали по площади полосы Сорэ ($\lambda_{\max} = 408$ нм), которую рассчитывали по экспериментальным точкам, полученным с шагом в 1 нм, по формуле

$$S_{\text{Сорэ}} = S_{\text{общ}} - (S_{280-370 \text{ нм}} + S_{\text{аргх}}^{371-449 \text{ нм}} + S_{450-650 \text{ нм}}), (1)$$

где $S_{\text{общ}}$ — общая площадь измеренного спектра, $S_{280-370 \text{ нм}}$ и $S_{450-650 \text{ нм}}$ — площадь спектра в интервале указанных диапазонов длин волн, $S_{\text{аргх}}^{371-449 \text{ нм}}$ — площадь спектра под аппроксимационной кривой в указанном диапазоне длин волн.

Аппроксимационная кривая представляла собой полиномиальный тренд третьего порядка, построенный по экспериментальным точкам в диапазоне длин волн 340–480 нм, за исключением диапазона, соответствующего полосе Сорэ (371–449 нм). Количественное содержание непорфириновых ас-

* Богомолов А. И., Темянко М. Б., Хотынцева Л. И. Современные методы исследования нефтей (Справочно-методическое пособие). Л.: Недра, 1984. С. 74–80.

фальтеновых компонентов (НАК) в анализируемом растворе оценивали по общей площади спектра за вычетом площади полосы Сорэ ванадилпорфиринов ($S_{\text{НАК}} = S_{\text{общ}} - S_{\text{Сорэ}}$). Величины $S_{\text{НАК}}$ и $S_{\text{Сорэ}}$ использовали для расчета выхода и распределения ванадилпорфиринов и непорфириновых асфальтеновых компонентов по фракциям в процентах от их количества, введенного в картридж. Для оценки обогащенности фракций ванадилпорфиринами применяли параметр $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{общ}}$.

Молярный коэффициент экстинкции спектрально чистых ванадилпорфиринов, выделенных в настоящей работе из ДМФА-экстракта асфальтенов тяжелой нефти КУ-753, рассчитывали по формуле (2). Среднечисленную молекулярную массу нефтяных ванадилпорфиринов, необходимую для пересчета их массовой концентрации в молярную, вычисляли по формуле (3).

$$\varepsilon = \frac{A_{\text{ВП}}}{c_{\text{ВП}} l}, \quad (2)$$

где $c_{\text{ВП}}$ — молярная концентрация раствора нефтяных ванадилпорфиринов в бензоле ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$), $A_{\text{ВП}}$ — светопоглощение раствора на длине волны 408 нм, l — толщина кюветы (см).

$$M_n = \frac{\sum_i I_i M_i}{\sum_i I_i}, \quad (3)$$

где I_i — интенсивность пика на масс-спектре нефтяных ванадилпорфиринов, M_i — соответствующее ему значение m/z .

Для определения группового компонентного состава спектрально чистых нефтяных ванадилпорфиринов на их масс-спектре идентифицировали сигналы молекулярных катион-радикалов $[M]^+$ этио- (m/z 459 + 14*n*), дезоксофиллоэритроэтио- (m/z 457 + 14*n*), дициклодезоксофиллоэритроэтио- (m/z 455 + 14*n*), родоэтио- (m/z 453 + 14*n*), рододезоксофиллоэритроэтио- (m/z 451 + 14*n*) и родоциклодезоксофиллоэритроэтиопорфиринов (m/z 449 + 14*n*), где *n* — целое число от 0 до 16. Относительное содержание указанных типов нефтяных ванадилпорфиринов рассчитывали по интенсивностям масс-спектрометрических пиков их гомологов, обнаруженных на спектре.

Обсуждение результатов

В процессе элюирования ДМФА-экстракта асфальтенов бензолом через колонку с силикагельным адсорбентом ванадилпорфирины и непорфириновые асфальтеновые компоненты распределяются по

фракциям неодинаково. Независимо от влажности адсорбента основная масса ванадилпорфиринов элюируется в виде более размытой зоны по сравнению с непорфириновыми асфальтеновыми компонентами (рис. 1). Суммарный выход ванадилпорфиринов из ДМФА-экстракта асфальтенов в 1.3–1.5 раза превышает выход непорфириновых асфальтеновых компонентов (табл. 2), из чего следует, что при объединении полученных фракций содержание ванадилпорфиринов в них будет выше, чем в исходном ДМФА-экстракте асфальтенов. Главным образом это связано с необратимой адсорбцией части асфальтенов неподвижной фазой, неоднократно отмечавшейся в литературе [9–11]. В настоящей работе после завершения элюирования в верхнем слое неподвижной фазы всегда оставалась часть внесенного в колонку образца.

Ввиду неэквивалентного распределения ванадилпорфиринов и непорфириновых асфальтеновых компонентов между фракциями (рис. 1) особый интерес представляет информация о том, какие фракции в наибольшей степени обогащаются ванадилпорфиринами (рис. 2). В первых двух-трех фракциях наблюдается пониженное содержание ванадилпорфиринов по сравнению с исходным ДМФА-экстрактом асфальтенов (рис. 2). Это связано с тем, что время удерживания непорфириновых асфальтеновых компонентов меньше, чем ванадилпорфиринов (рис. 1). В следующих фракциях содержание ванадилпорфиринов становится выше, чем в исходном ДМФА-экстракте асфальтенов (рис. 2). Динамика убывания параметра $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{общ}}$ на завершающем этапе элюирования указывает на то, что в определенный момент доля ванадилпорфиринов во фракциях вновь должна стать меньше, чем в исходном ДМФА-экстракте асфальтенов, однако в проведенных нами экспериментах такое низкое содержание ванадилпорфиринов было достигнуто только в случае адсорбентов с максимальным содержанием воды (7.7 и 15%, рис. 2).

С ростом влажности силикагеля происходит ухудшение удерживания компонентов ДМФА-экстракта асфальтенов, что выражается в резком снижении расхода элюента (рис. 1, табл. 2). Это согласуется с литературными данными о негативном влиянии преадсорбированной воды на адгезию асфальтенов поверхностью силикагеля [12]. Причиной ухудшения адсорбции является гидрофобная природа компонентов ДМФА-экстракта асфальтенов, что делает энергетически невыгодным взаимодействие адсорбат–адсорбент при увеличении влажности последнего. Тем не менее ослабление данного взаимодействия незначительно влияет на характер распределения ванадилпорфиринов и непорфириновых асфальтеновых ком-

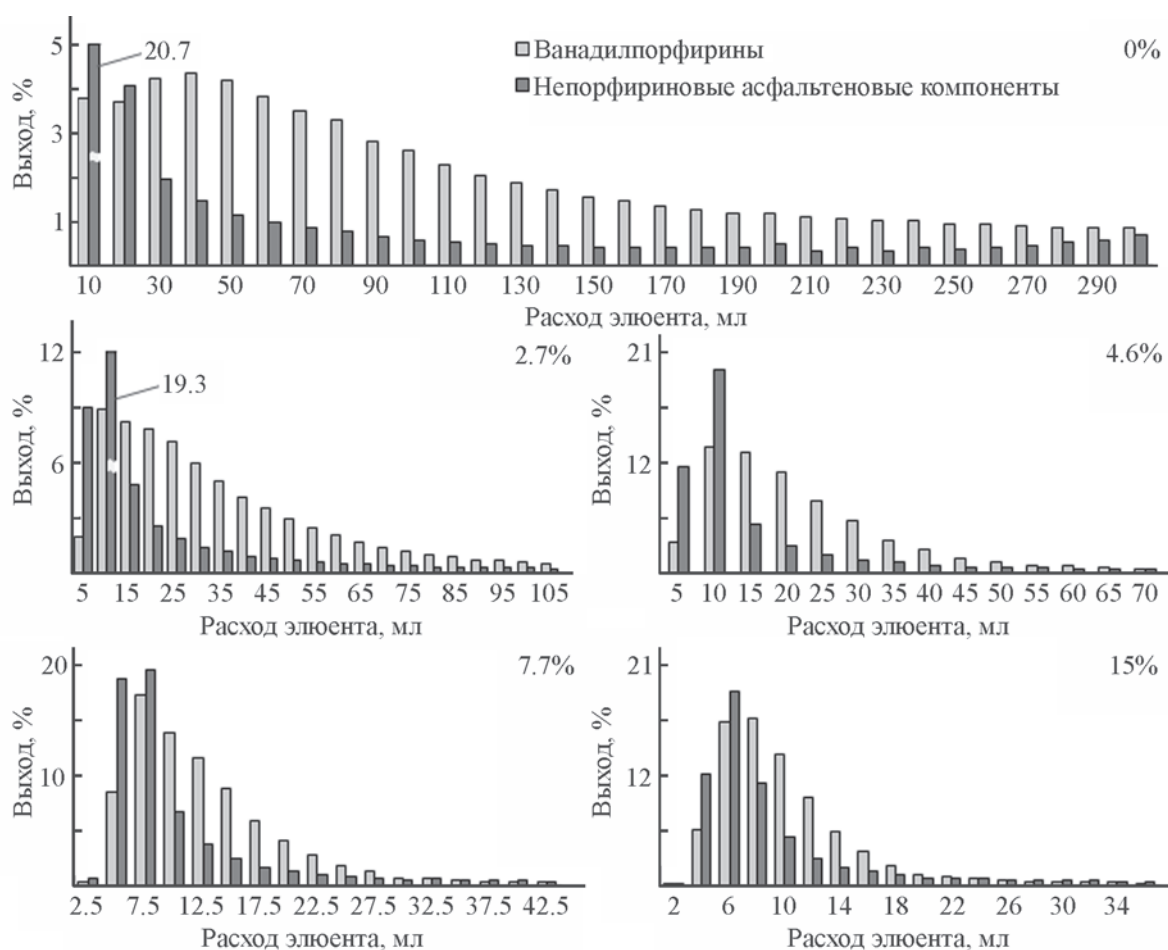


Рис. 1. Распределение по фракциям ванадилпорфиринов и непорфириновых асфальтеновых компонентов при элюировании N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов бензолом через хроматографическую колонку с силикагелем различной влажности (от 0 до 15%).

Массовое соотношение N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов и силикагеля — 1:250, скорость потока элюента — 1 мл·мин⁻¹.

Таблица 2

Результаты элюирования N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов бензолом через колонку с силикагелем

Влажность силикагеля, %	Объем израсходованного элюента, мл	Выход непорфириновых асфальтеновых компонентов, %	Выход, %, ванадилпорфиринов в составе	
			всех фракций	фракций с $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{общ}} \geq 0.2$
0	340	45	64	52
2.7	105	46	68	49
4.6	70	50	65	46
7.7	42.5	59	78	50
15	36	61	82	36

Примечание. Массовое соотношение адсорбат:адсорбент — 1:250; скорость потока элюента — 1 мл·мин⁻¹; $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{общ}}$ — обогащенность фракции ванадилпорфиринами, выраженная через отношение площади полосы Сорэ к общей площади спектра электронного поглощения фракции.

понентов между фракциями (рис. 1). Благодаря этому адсорбенты с любым содержанием воды позволяют выделить фракции, обогащенные ванадилпорфиринами по сравнению с исходным ДМФА-экстрактом асфальтенов (рис. 2).

Увеличение влажности адсорбента приводит к заметному снижению максимальной величины параметра $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{общ}}$, рис. 2 (с 0.36 для силикагеля с влажностью 2.7% до 0.29 для силикагеля с содержанием воды 15%). Еще одним следствием увлажнения адсорбента может стать снижение выхода ванадилпорфиринов в составе фракций, обогащенных данным компонентом относительно исходного ДМФА-экстракта асфальтенов. Для проверки этого предположения был рассчитан суммарный выход ванадилпорфиринов во фракциях со значением параметра $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{общ}} \geq 0.2$. Такое значение параметра обогащенности фракций ванадилпорфиринами было выбрано по двум причинам. Во-первых, потому что только в двух экспериментах из пяти (для адсорбентов с влажностью 7.7 и 15%) были получены финальные фракции со значениями $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{общ}}$, равными или меньшими, чем у исходного ДМФА-экстракта асфальтенов (0.11, рис. 2), что делает некорректным расчет выходов по фракциям с $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{общ}} \geq 0.11$. Во-вторых, цель данной работы — получение хроматографических фракций, значительно обогащенных ванадилпорфиринами по сравнению с исходным объектом. Значение параметра $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{общ}} \geq 0.2$ было условно принято нами за критерий «значительного» обогащения. Согласно расчетам, суммарный выход ванадилпорфиринов, извлеченных в составе фракций, удовлетворяющих данному критерию, варьируется в пределах $49 \pm 3\%$ для адсорбентов с влажностью 0–7.7% и не превышает 36% для силикагеля 15%-ной влажности (табл. 2).

На основании вышесказанного можно заключить, что оптимальным адсорбентом является силикагель с влажностью 7.7%. При такой влажности силикагеля выход ванадилпорфиринового концентрата с требуемым содержанием целевого компонента не уступает выходу при более низких значениях влажности, и при этом обеспечиваются минимальные затраты элюента (рис. 2, табл. 2). Так, при влажности силикагеля 7.7% последняя фракция со значением параметра $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{общ}} \geq 0.2$ соответствует расходу 27.5 мл элюента, тогда как при влажности 0% — расходу 270 мл элюента. Дальнейшее увеличение влажности силикагеля не приводит к существенной экономии элюента (рис. 2, табл. 2), но при этом значительно уменьшается выход ванадилпорфиринового концентрата с необходимым содержанием целевого компонента (36% вместо 50).

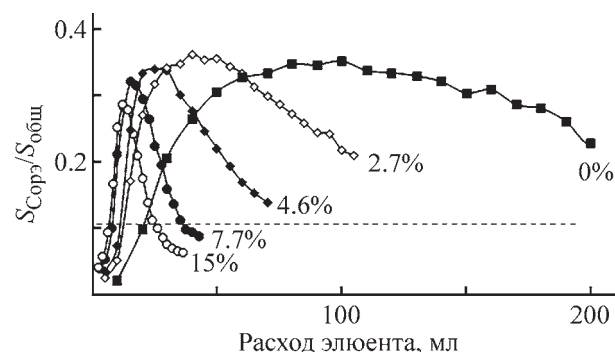


Рис. 2. Обогащенность фракций ванадилпорфиринами. Пунктирная линия — значение параметра $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{общ}}$ для исходного N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов.

Массовое соотношение N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов и силикагеля — 1:250, скорость потока элюента — 1 мл·мин⁻¹.

Помимо влажности адсорбента на характер распределения ванадилпорфиринов и непорфириновых асфальтеновых компонентов по фракциям могут влиять такие факторы, как адсорбционная емкость хроматографической колонки и скорость потока элюента. Для анализа влияния первого фактора было изучено хроматографическое фракционирование ДМФА-экстракта асфальтенов силикагелем (влажность 7.7%), взятых в массовых соотношениях 1:833 и 1:83 (рис. 3, а). Это соответствует навескам анализируемого образца в 3.3 раза меньше и в 3 раза больше по массе, чем вводились в колонку в экспериментах, описанных выше.

Изменение массового соотношения адсорбат:адсорбент в указанных пределах не приводит к значительным переменам в характере распределения ванадилпорфиринов и непорфириновых асфальтеновых компонентов между фракциями (рис. 3). С уменьшением количества вносимого в колонку вещества происходит незначительный рост параметра $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{общ}}$ для максимально обогащенной фракции: 0.30, 0.32 и 0.33 соответственно (рис. 3, а). Однако это практически не сказывается на суммарном выходе ванадилпорфиринов в составе фракций, удовлетворяющих условию $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{общ}} \geq 0.2$: при массовых соотношениях адсорбат:адсорбент, равных 1:833, 1:250 и 1:83, выходы составляют 50, 50 и 51% соответственно. Таким образом, даже при массовом соотношении 1:83 не происходит перегрузки хроматографической колонки адсорбатом. Это дает возможность как минимум в 3 раза повысить удельную производительность хроматографического концентрирования ванадилпорфиринов, поэтому последующие эксперименты с ДМФА-экстрактом асфальтенов проводились при

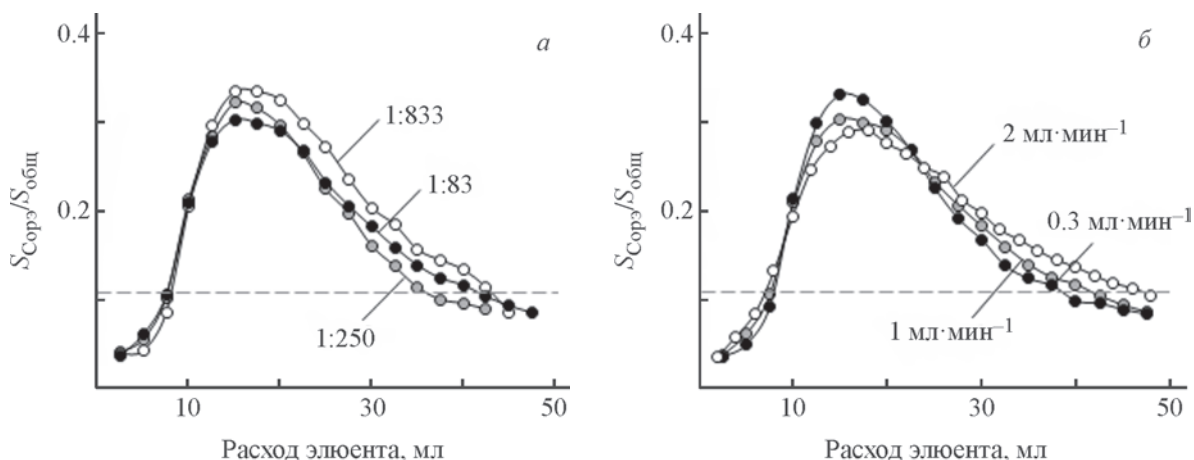


Рис. 3. Обогащенность фракций ванадилпорфиринами при разных массовых соотношениях адсорбат:адсорбент и фиксированной скорости потока элюента, равной 1 мл·мин⁻¹ (а), и при разных скоростях потока элюента, но фиксированном массовом соотношении адсорбат:адсорбент, равном 1:83 (б).

Пунктирная линия — значение параметра $S_{Cor3}/S_{общ}$ для исходного N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов.

массовом соотношении адсорбат:адсорбент, равном 1:83.

Увеличение скорости элюирования ДМФА-экстракта асфальтенов через колонку с силикагелем (влажность — 7.7%, массовое соотношение адсорбат:адсорбент — 1:83) до 2 мл·мин⁻¹ незначительно снижает значение параметра $S_{Cor3}/S_{общ}$ для максимально обогащенной фракции (с 0.3 до 0.29), рис. 3, б. Однако выход ванадилпорфиринов в составе фракций с $S_{Cor3}/S_{общ} \geq 0.2$ падает существенно — с 51 до 41%. Напротив, при уменьшении скорости элюирования до 0.3 мл·мин⁻¹ происходит рост параметра $S_{Cor3}/S_{общ}$ для максимально обогащенной фракции до 0.33 и выхода ванадилпорфиринов в составе фракций с $S_{Cor3}/S_{общ} \geq 0.2$ до рекордных 60%. Таким образом, скорость потока элюента и влажность силикагеля являются основными параметрами, влияющими на эффективность хроматографического извлечения (концентрирования) нефтяных ванадилпорфиринов из ДМФА-экстракта асфальтенов. Следует отметить, что элюирование со скоростями потока 1 и 2 мл·мин⁻¹ требовало приложения внешнего давления (до 0.63 и 1.33 МПа соответственно), тогда как при скорости 0.3 мл·мин⁻¹ элюент вытекал из колонки самостоятельно, и ВЭЖХ-система требовалась только для поддержания постоянной скорости потока.

Чтобы выяснить, как непорфириновые асфальтеновые компоненты влияют на элюирование ванадилпорфиринов, был проведен хроматографический эксперимент с чистыми нефтяными ванадилпорфиринами, выделенными из асфальтенов тяжелой нефти КУ-753. Полученные ванадилпорфирины были охарактеризованы спектральными методами (рис. 4, 5).

Спектр электронного поглощения ванадилпорфиринов (рис. 4) свидетельствует об их высокой спектральной чистоте, поскольку практически совпадает со спектром синтетического индивидуального ванадилпорфирина 95%-ной чистоты. Значения m/z масс-спектрометрических пиков (рис. 5) соответствуют гомологам C₂₆–C₄₂ шести основных структурных типов нефтяных ванадилпорфиринов [2]: этио- (25.4%), дезоксофиллоэритроэтио- (38.5%), дициклодезоксофиллоэритроэтио- (15.4%), родоэтио- (8.6%), рододезоксофиллоэритроэтио- (7.6%) и родоциклодезоксофиллоэритроэтиопорфиринам

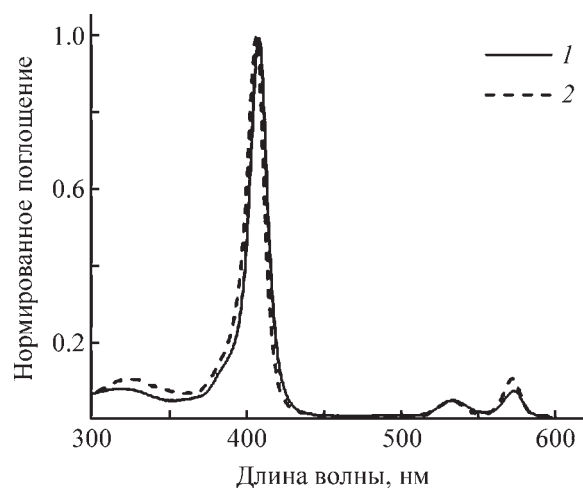


Рис. 4. Спектры электронного поглощения ванадилпорфиринов, выделенных из ДМФА-экстракта асфальтенов (1), и синтетического ванадил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-21Н,23Н-порфина 95%-ной чистоты (2).

Растворитель — бензол.

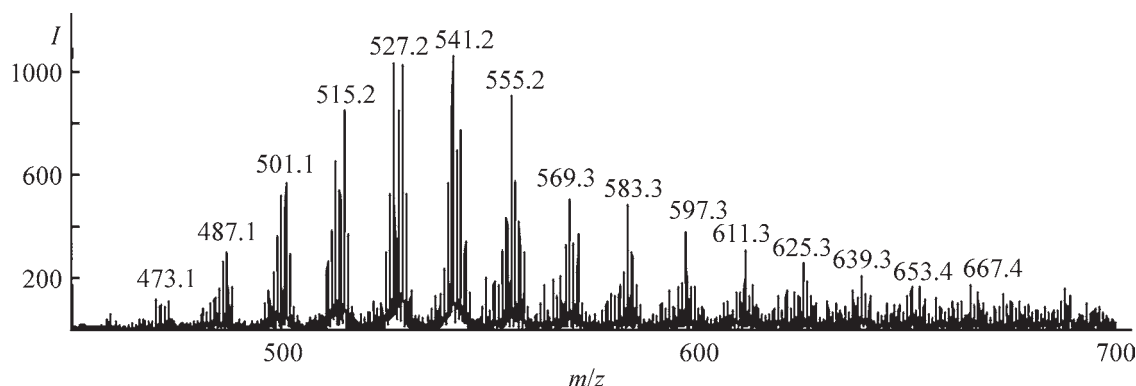


Рис. 5. Масс-спектр ванадилпорфиринов, выделенных из ДМФА-экстракта асфальтенов.

(4.5%). Среднечисленная молекулярная масса нефтяных ванадилпорфиринов равна $569.3 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Молярный коэффициент экстинкции ванадилпорфиринов в бензоле равен $1.02 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что хорошо согласуется с литературными данными [13, 14]. Содержание свободных (не связанных асфальтеновыми наноагрегатами) ванадилпорфиринов в составе ДМФА-экстракта асфальтенов, рассчитанное по установленному молярному коэффициенту экстинкции, составляет 9.3 мас%. Это означает, что при массовом соотношении ДМФА-экстракт асфальтенов:адсорбент, равном 1:83, массовое соотношение свободные ванадилпорфирины:адсорбент составляет $\sim 1:900$. Элюирование чистых нефтяных ванадилпорфиринов бензолом изучалось нами далее при массовом соотношении адсорбат:адсорбент, сопоставимом с данным значением, а именно равном 1:1250.

Сопоставление диаграмм распределения ванадилпорфиринов по фракциям при элюировании бензолом (скорость потока элюента — $1 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$, влажность

силикагеля — 7.7%) ДМФА-экстракта асфальтенов (рис. 1) и чистых нефтяных ванадилпорфиринов (рис. 6) позволяет сделать вывод о конкурентном характере адсорбции ванадилпорфиринов и непорфириновых асфальтеновых компонентов. Асфальтеновые компоненты, элюирующиеся быстрее ванадилпорфиринов, оккупируют энергетически выгодные активные центры адсорбции и тем самым увеличивают гидрофобность поверхности адсорбента. Вследствие этого ванадилпорфирины, находящиеся в составе ДМФА-экстракта асфальтенов, характеризуются меньшими значениями времени удерживания неподвижной фазой по сравнению с чистыми ванадилпорфиринами (рис. 1 и 6). Другим важным отличием является неполный выход ванадилпорфиринов при элюировании ДМФА-экстракта асфальтенов. Так, после прохождения через колонку 40 мл элюента суммарный выход ванадилпорфиринов по всем фракциям является практически количественным ($>95\%$) при элюировании чистых ванадилпорфиринов и не превышает 83% при элюировании ДМФА-экстракта асфальтенов. Вероятно, это связано с перестройкой структуры асфальтеновых наноагрегатов при адсорбции, сопровождающейся захватом части свободных ванадилпорфиринов. Вывод о таком механизме адсорбции был сделан нами ранее при изучении равновесной (статической) адсорбции ванадилпорфиринов и асфальтенов, входящих в состав ДМФА-экстракта асфальтенов [15].

Завершающим этапом работы было сравнение двух элюентов: бензола и хлороформа. Элюирующая сила хлороформа выше, чем у бензола, поэтому в качестве неподвижной фазы для фракционирования ДМФА-экстракта асфальтенов применяли неувлажненный силикагель. Как уже упоминалось выше, при использовании бензола основная масса ванадилпорфиринов элюируется в виде более размытой зоны

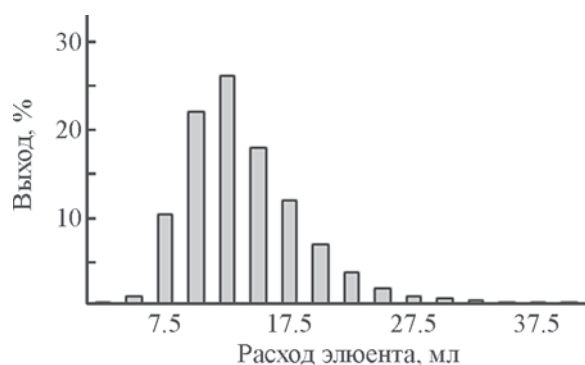


Рис. 6. Распределение по фракциям ванадилпорфиринов при элюировании бензолом через хроматографическую колонку с силикагелем влажностью 7.7%.

Массовое соотношение адсорбат:адсорбент — 1:1250, скорость потока элюента — $1 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$.

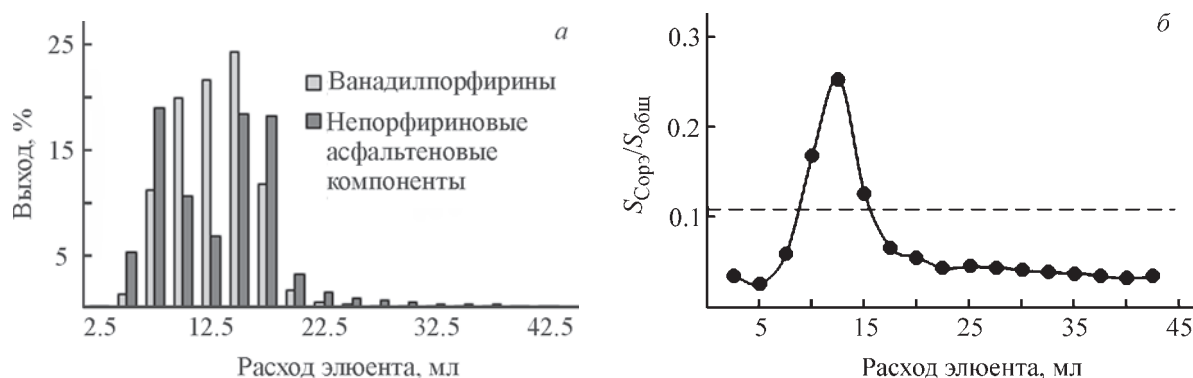


Рис. 7. Распределение по фракциям ванадилпорфиринов и непорфириновых асфальтеновых компонентов (а) и обогащенность фракций ванадилпорфиринами (б) при элюировании ДМФА-экстракта асфальтенов хлороформом. Пунктирная линия — значение параметра $S_{\text{Сорз}}/S_{\text{общ}}$ для исходного N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов. Адсорбент — осушенный силикагель (влажность — 0%), массовое соотношение адсорбат:адсорбент — 1:83, скорость потока элюента — 0.3 мл·мин⁻¹.

по сравнению с непорфириновыми асфальтеновыми компонентами (рис. 1). Это дает возможность сконцентрировать во фракциях с $S_{\text{Сорз}}/S_{\text{общ}} \geq 0.2$ до 60% ванадилпорфиринов. Однако при использовании хлороформа ванадилпорфирины, напротив, элюируются в виде более узкой зоны (рис. 7, а). В таких условиях концентрирование ванадилпорфиринов становится возможным лишь благодаря тому, что непорфириновые асфальтеновые компоненты в процессе элюирования разделяются на два пика (рис. 7, а). Требуемая обогащенность ($S_{\text{Сорз}}/S_{\text{общ}} \geq 0.2$) была достигнута только для одной фракции (рис. 7, б), на которую приходится всего 22% ванадилпорфиринов от их общего содержания в исходном ДМФА-экстракте асфальтенов. При этом суммарные выходы ванадилпорфиринов и непорфириновых асфальтеновых компонентов по всем фракциям составили 95 и 89% соответственно, что существенно выше, чем при элюировании бензолом (табл. 2). Очевидно, что выход ванадилпорфиринов необходимой чистоты можно повысить за счет снижения скорости элюирования, уменьшения объема отбираемых фракций и количества вносимого в колонку ДМФА-экстракта асфальтенов, а также путем увеличения длины хроматографической колонки. Так, результаты работы [8] свидетельствуют о том, что применение более длинной колонки позволит увеличить расстояние между двумя пиками непорфириновых асфальтеновых компонентов (рис. 7, а). Однако все перечисленные меры отрицательно скажутся на удельной производительности и скорости хроматографического концентрирования нефтяных ванадилпорфиринов по сравнению со способом, основанным на применении бензола и увлажненного силикагеля.

Выводы

При хроматографическом фракционировании ДМФА-экстракта асфальтенов с использованием бензола в качестве элюента и мезопористого силикагеля в качестве неподвижной фазы основными факторами, влияющими на эффективность отделения ванадилпорфиринов от непорфириновых асфальтеновых компонентов, являются влажность адсорбента и скорость потока элюента. Чем меньше скорость потока элюента, тем выше выход ванадилпорфиринов заданной чистоты. Увеличение влажности адсорбента с 0 до 7.7% не влияет на выход ванадилпорфиринов, но ведет к десятикратному уменьшению расхода элюента. Дальнейшее увеличение влажности снижает селективность адсорбента к ванадилпорфиринам. Варьирование массового соотношения адсорбат:адсорбент в пределах 1:833–1:83 не влияет на эффективность отделения ванадилпорфиринов от непорфириновых асфальтеновых компонентов. Использование бензола и увлажненного силикагеля позволяет значительно увеличить селективность извлечения ванадилпорфиринов из ДМФА-экстракта асфальтенов по сравнению с традиционным способом, основанным на применении хлорсодержащих растворителей и осушенного силикагеля. Результаты проведенного исследования могут лечь в основу создания нового более эффективного способа хроматографического извлечения (предварительного концентрирования) нефтяных ванадилпорфиринов, заключающегося в применении неполярного ароматического растворителя в качестве элюента и увлажненного силикагеля в качестве адсорбента.

Благодарности

Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за техническую поддержку проведенных исследований.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Н. А. Миронов — изучение закономерностей элюирования ДМФА-экстракта асфальтенов, математическая обработка результатов; Э. Г. Тазеева — УФ-спектроскопический анализ хроматографических фракций, обработка спектров, описание способа и результатов их обработки; Д. М. Милордов — получение асфальтенов, ДМФА-экстракта асфальтенов и спектрально-чистых нефтяных ванадилпорфиринов, обработка масс-спектра нефтяных ванадилпорфиринов, расчет и описание их состава; С. Г. Якубова — определение плотности и состава нефти, создание иллюстративного материала; М. Р. Якубов — разработка концепции рукописи.

Информация об авторах

Миронов Николай Александрович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1519-6600>

Тазеева Эльвира Габидуллиновна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6419-708X>

Милордов Дмитрий Валерьевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2665-526X>

Якубова Светлана Габидуллиновна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2845-2573>

Якубов Махмуд Ренатович, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0504-5569>

Список литературы

- [1] McKenna A. M., Chacón-Patiño M. L., Vallverdu G. S., Bouyssiere B., Giusti P., Afonso C., Shi Q., Combariza M. Y. Advances and challenges in the molecular characterization of petroporphyrins // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. P. 18056–18077. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02002>
- [2] Zhao X., Xu C., Shi Q. Structure and modeling of complex petroleum mixtures. Structure and bonding / Eds C. Xu, Q. Shi. Cham, Switzerland: Springer Int. Publ., 2015. V. 168. P. 39–70. https://doi.org/10.1007/430_2015_189
- [3] Woltering M., Tulipani S., Boreham C. J., Walshe J., Schwark L., Grice K. Simultaneous quantitative analysis of Ni, VO, Cu, Zn and Mn geoporphyryns by liquid chromatography-high resolution multistage mass spectrometry: Method development and validation // *Chem. Geol.* 2016. V. 441. P. 81–91. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.08.005>
- [4] Zheng F., Hsu C. S., Zhang Y., Sun Y., Wu Y., Lu H., Sun X., Shi Q. Simultaneous detection of vanadyl, nickel, iron, and gallium porphyrins in marine shales from the Eagle Ford formation, South Texas // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. N 10. P. 10382–10390. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01728>
- [5] Rytting B. M., Singh I. D., Kilpatrick P. K., Harper M. R., Mennito A. S., Zhang Y. Ultrahigh-purity vanadyl petroporphyrins // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. P. 5711–5724. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03358>
- [6] Mironov N. A., Abilova G. R., Borisova Y. Y., Tazeeva E. G., Milordov D. V., Yakubova S. G., Yakubov M. R. Comparative study of resins and asphaltene of heavy oils as sources for obtaining pure vanadyl porphyrins by the sulfocationite-based chromatographic method // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. P. 12435–12446. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03411>
- [7] Mironov N., Milordov D., Abilova G., Tazeeva E., Yakubova S., Yakubov M. Preparative-scale purification of petroleum vanadyl porphyrins by sulfuric acid loaded macroporous silica // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2020. V. 24. P. 528–537. <https://doi.org/10.1142/S1088424619501979>
- [8] Миронов Н. А., Тазеева Э. Г., Милордов Д. В., Абилова Г. Р., Тазеев Д. И., Якубова С. Г., Якубов М. Р. Адсорбционно-экстрогографическое концентрирование нефтяных ванадилпорфиринов из N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов тяжелой нефти // *ЖПХ*. 2021. Т. 94. № 9. С. 1214–1224. <https://doi.org/10.31857/S0044461821090115> [Mironov N. A., Tazeeva E. G., Milordov D. V., Abilova G. R., Yakubova S. G., Yakubov M. R. Adsorption-extrographic preconcentration of petroleum vanadyl porphyrins from dimethylformamide extract of heavy petroleum asphaltene // *Russ. J. Appl. Chem.* 2021. V. 94. P. 1324–1333. <https://doi.org/10.1134/S1070427221090159>]
- [9] Chen Q., Gray M. R., Liu Q. Irreversible adsorption of asphaltene on kaolinite: Influence of dehydroxylation // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. N 9. P. 9328–9336. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01844>
- [10] Cortés F. B., Montoya T., Acevedo S., Nassar N. N., Franco C. A. Adsorption-desorption of n-C7 asphaltene over micro- and nanoparticles of silica

- and its impact on wettability alteration // CT&F — Ciencia, Tecnología y Futuro. 2016. V. 6. N 4. P. 89–106. <https://doi.org/10.29047/01225383.06>
- [11] *Pradilla D., Subramanian S., Simon S., Sjöblom J., Beurroies I., Denoyel R.* Microcalorimetry study of the adsorption of asphaltenes and asphaltene model compounds at the liquid-solid surface // *Langmuir*. 2016. V. 32. N 29. P. 7294–7305. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00816>
- [12] *Hu X., Yutkin M. P., Hassan S., Wu J., Prausnitz J. M., Radke C. J.* Asphaltene adsorption from toluene onto silica through thin water layers // *Langmuir*. 2019. V. 35. N 2. P. 428–434. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03835>
- [13] *Cantú R., Stencel J. R., Czernuszcwicz R. S., Jaffé P. R., Lash T. D.* Surfactant-enhanced partitioning of nickel and vanadyl deoxophylloerythroetioporphyrins from crude oil into water and their analysis using surface-enhanced resonance Raman spectroscopy // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 34. N 1. P. 192–198. <https://doi.org/10.1021/es990213s>
- [14] *Foster N. S., Day J. W., Filby R. H., Alford A., Rogers D.* The role of Na-montmorillonite in the evolution of copper, nickel, and vanadyl geoporphyrins during diagenesis // *Org. Geochem.* 2002. V. 33. N 8. P. 907–919. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00065-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00065-7)
- [15] *Mironov N., Milordov D., Tazeeva E., Tazeev D., Abilova G., Yakubova S., Yakubov M.* Impact of asphaltenes on the adsorption behavior of petroleum vanadyl porphyrins: Kinetic and thermodynamic aspects // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. P. 14527–14541. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01495>
-

ГЕТЕРОГЕННЫЕ ФОСФИНСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОРИСТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

© Ван Ханлинь¹, М. В. Ненашева¹, Л. А. Куликов¹, А. В. Акопян¹, Д. Н. Горбунов^{1,*}

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

* E-mail: gorbunovdn@petrol.chem.msu.ru

Поступила в Редакцию 29 июля 2023 г.

После доработки 6 октября 2023 г.

Принята к публикации 18 октября 2023 г.

Получена серия гетерогенных фосфинсодержащих родиевых катализаторов гидроформилирования на основе модифицированных пористых ароматических каркасов (PAF). Наилучшей стабильностью при многократных использованиях в гидроформилировании гексена-1 обладали катализаторы PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh (TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль, MDEA — метилдиэтаноламиновый фрагмент) и PAF-30-Im-TPPTS-Rh (Im — имидазольный фрагмент). Катализатор PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh до и после применения в гидроформилировании охарактеризован методами элементного C,N,H,S-анализа, атомно-абсорбционной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Изучено влияние температуры, давления, а также природы растворителя на протекание гидроформилирования в присутствии PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh. Катализатор активен в гидроформилировании ряда непредельных соединений, включая функционализированные субстраты и олефины с внутренней двойной связью.

Ключевые слова: пористые ароматические каркасы; фосфиновые лиганды; гидроформилирование; гетерогенные катализаторы; соединения родия

DOI: 10.31857/S0044461823030106; EDN: PHOVBE

Гидроформилирование — взаимодействие непредельных соединений с синтез-газом — ключевая стадия промышленных процессов оксосинтеза, направленных на получение альдегидов. Альдегиды в свою очередь используют для получения первичных спиртов, карбоновых кислот, аминов, ацеталей и полиолов. Соединения этих классов находят применение в производстве мономеров и пластификаторов полимеров, поверхностно-активных веществ, парфюмерных и фармацевтических препаратов, а также используются в основном органическом синтезе в качестве реагентов [1]. Крупнотоннажное промышленное гидроформилирование проводят на данный момент исключительно с использованием гомогенных каталитических систем. К недостаткам процессов, основанных на гомогенном катализе, относят сложность отделения продуктов реакции и реализа-

ции непрерывной рециркуляции катализатора, что накладывает ограничения на создание процессов гидроформилирования субстратов с длиной цепи $>C_6$ [2]. Одним из наиболее перспективных подходов к решению указанной проблемы является создание гетерогенных катализаторов. К настоящему моменту известны гетерогенные катализаторы гидроформилирования на основе родия, обладающие активностью, превосходящей классические родий-фосфиновые системы, и характеризующиеся высокой стабильностью, в частности, катализаторы на основе пористых органических полимеров, цеолитов и оксидных носителей [3–6]. Более того, имеются сведения об успешной эксплуатации опытно-промышленной установки гидроформилирования этилена по технологии с использованием гетерогенного катализатора Rh_1/POP (пористый органический

полимер), полученного на основе полимеризованного три-4-винилтрифенилфосфина, мощностью 50 000 т в год [7].

Известно, что значительное влияние на активность и стабильность катализаторов оказывает структура и состав используемого носителя, а также способ закрепления активного металла. Актуальна разработка способов получения новых гетерогенных катализаторов гидроформилирования на основе пористых органических каркасов (PAF, Porous Aromatic Frameworks). Эти материалы относят к классу органических полимеров с высокой удельной площадью поверхности, и их структура может быть подвергнута химической модификации с получением широкого ряда функционализированных производных, что открывает возможность введения в структуру активного металла большим числом способов [8]. По нашим сведениям, имеется лишь одна работа, описывающая применение PAF для создания катализаторов гидроформилирования: в ней авторы закрепляли наночастицы родия на немодифицированном материале PAF-30 и на материале PAF-30-NH₂ [9].

Цель работы — получение гетерогенных фосфинсодержащих родиевых катализаторов гидроформилирования на основе модифицированных PAF-30, содержащих объемные функциональные фрагменты, и определение влияния структуры исходного материала, способа фиксации лиганда и металла на активность и стабильность получаемых катализаторов.

Экспериментальная часть

Для использованных в работе реагентов, полимерных материалов и их структурных фрагментов введены следующие обозначения: PAF-30 — пористый ароматический каркас с предполагаемым числом структурных звеньев в одной грани, равным 4; MDEA — метилдиэтаноламиновый фрагмент; Im — имидазольный фрагмент; TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль; PPh₃ — трифенилфосфин; 4-ДФБК — 4-дифенилфосфинбензойная кислота; асас — ацетилацетонат-анион.

В работе использованы гексен-1 (98%, Sigma-Aldrich, кат. номер 240761), октен-1 (98%, Aldrich, кат. номер O4806) аллиловый спирт (≥99%, Sigma-Aldrich, кат. номер 240532), стирол (стабилизированный, для синтеза, Sigma-Aldrich, кат. номер 8.07679), циклогексен (стабилизированный, для синтеза, Sigma-Aldrich, кат. номер 8.02824), толуол (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»), н-декан (≥95%, Sigma-Aldrich, кат. номер 30570), н-додекан (≥99%,

Sigma-Aldrich, кат. номер D221104), дихлорметан (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»), дихлорэтан (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»), метанол (х.ч., ООО ТД «Химмед»), тетрагидрофуран (ч.д.а., ООО «Компонент-Реактив»), диметилформамид (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»), триэтиламин (≥99%, Sigma-Aldrich, кат. номер T0886), 4-диметиламинопиридин (98%, Sigma-Aldrich, кат. номер 39405), 1-(3-диметиламинопропил)-N'-этилкарбодиимид гидрохлорид (для синтеза, Sigma-Aldrich, кат. номер 8.00907), анилин (99%, Sigma-Aldrich, кат. номер 132934), 4-дифенфосфинбензойная кислота (4-ДФБК) (97%, Sigma-Aldrich, кат. номер 401595), трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль (TPPTS) (97%, Sigma-Aldrich, кат. номер 744034), трифенилфосфин (PPh₃) (≥95%, Sigma-Aldrich, кат. номер 93092) и синтез-газ CO:H₂ 1:1, об./об. (ООО «ПГС-Сервис»). Подготовка растворятелей выполнена по стандартным методикам. Синтез ацетилацетонатодикарбонила родия Rh(асас)(CO)₂ выполнен по методике [10] из RhCl₃·4H₂O (ОАО «Аурат»). Дистиллированную воду получали путем очистки водопроводной воды с использованием аквадистиллятора ДЭ-25М (АО «ЛЮИП»).

Анализ жидких продуктов методом газожидкостной хроматографии проводили на хроматографе «Хромос ГХ-1000» (ООО «Хромос-Инжиниринг») с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой 50 м, заполненной фазой DB-5, при программировании температуры от 60 до 230°C; газ-носитель — гелий. Спектры ядерного магнитного резонанса на ядрах ¹H, ¹³C и ³¹P регистрировали на приборе Varian XL-400 (Bruker) с рабочей частотой 400 МГц при комнатной температуре с использованием стандартных импульсных программ Bruker. Регистрацию спектров проводили на частотах 400, 100 и 162 МГц для ¹H, ¹³C и ³¹P соответственно. Образец растворяли в дейтерированном хлороформе. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре SMART APEX II (Bruker) при температуре 100 К с использованием MoK_α-излучения (λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор) в режиме ω-сканирования. Определение количества C, N, H, S в образцах проводили с помощью универсального элементного CHNOS-анализатора vario MICRO cube (Abacus Analytical Systems). Для анализа брали навеску образца 0.8–1.0 мг, которую сжигали при температуре 950°C в потоке гелия (сжатый, марка А, АО «Московский газоперерабатывающий завод») как транспортного газа. В момент вспышки в кислороде пробы, находящейся в оловянной лодочке, достигается температура 1800°C. Газообразные продукты

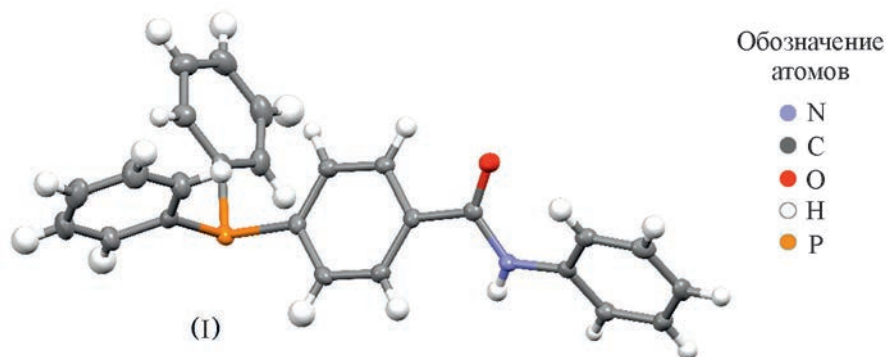
деструкции (азот, углекислый газ, вода) разделяли на термодесорбционной колонке прибора в потоке гелия и детектировали с помощью катарометра. Расчет содержания С, Н и N производили автоматически программным обеспечением прибора с учетом предварительно установленных по стандартным образцам калибровочных коэффициентов. Площадь поверхности была определена на приборе Gemini VII 2390 (V1.02t) (Micromeritics) по стандартной методике. Перед анализом образец дегазировали в вакууме в течение 12 ч при температуре 120°C и давлении $3 \cdot 10^{-4}$ МПа. Изотермы адсорбции и десорбции регистрировали при температуре 77 К. Удельную площадь поверхности рассчитывали по модели Брунауэра–Эммета–Теллера при относительном парциальном давлении $p/p_0 = 0.2$. Анализ носителей методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием был выполнен на приборе Nicolet IR2000 (Thermo Scientific) с использованием метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения при помощи приставки Multireflection HATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 см^{-1} . Количественное определение фосфора и родия выполнено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с помощью прибора ICPE-9000 (Shimadzu). Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили с помощью прибора LAS-3000 (ISA-Riber), оснащенного фотоэлектронным анализатором с задерживающим потенциалом OPX-150. Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода ($Al_{K\alpha} = 1486.6 \text{ эВ}$) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода C1s с энергией связи 284.5 эВ. Анализ материалов методом просвечивающей электронной микроскопии был выполнен на приборе Leo 912 AB Omega (Zeiss)

(увеличение от $80\times$ до $500\,000\times$, разрешение изображения: 0.2–0.34 нм). Потенциал электронного пучка 100 эВ.

Синтез амидного лиганда 4-(дифенилфосфино)-N-фенилбензамида (I). 4-Дифенилфосфинбензойную кислоту (200 мг, 1.0 экв.), анилин (75 мкл, 1.2 экв.), триэтиламин (100 мкл, 1.1 экв.) и 4-диметиламинопиридин (16 мкг, 0.2 экв.) помещали в стеклянную колбу и растворяли в 20 мл дихлорметана. Затем добавляли активатор 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид (178.7 мкг, 1.2 экв.). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 12 ч. После завершения добавляли 2 М раствор HCl, смесь перемешивали в течение 10 мин и перемещали в делительную воронку. Продукт экстрагировали дихлорметаном 3 раза, затем органическую фазу собирали и промывали дистиллированной водой. После этого органическую фазу отфильтровали в круглодонную колбу и растворитель выпарили на роторном испарителе. Полученный продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент — смесь дихлорметан/этиловый спирт в соотношении 20:1 об./об.). В итоге получили 195 мг белого кристаллического продукта (выход 78% от теории). Продукт анализировали с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса и рентгеноструктурного анализа. Спектр ^1H ЯМР (400 Гц, CDCl_3), δ (м. д.): 7.97 s (1H), 7.79 d (2H), 7.63 d (2H), 7.31–7.39 m (14H), 7.15 t (1H); ^{13}C ЯМР (100 Гц, CDCl_3), δ (м. д.): 165.1, 142.3 d (1JPC = 13.8 Гц), 137.4, 134.5, 133.6 d (2JPC = 19.9 Гц), 133.3 d (2JPC = 18.9 Гц), 128.7 d (2JPC = 7.19 Гц), 128.3 d (2JPC = 7.37 Гц), 126.5, 126.4, 124.2, 119.8; ^{31}P ЯМР (162 Гц, CDCl_3), δ (м. д.): –5.37.

Синтез катализатора PAF-30-NH₂-(I)-Rh. В колбу объемом 100 мл из баллона подавали аргон для вытеснения воздуха и создания инертной атмосферы, после чего помещали в нее 612 мг 4-дифенилфосфин-

Кристаллическая структура лиганда (I) (по данным рентгеноструктурного анализа)



бензойной кислоты и 40 мл дихлорметана. После растворения кислоты в дихлорметане в колбу добавляли 550 мг материала PAF-30-NH₂, 0.3 мл триэтиламина, 49 мг 4-диметиламинопиридина и 0.38 мл активатора 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимида. Смесь перемешивали при комнатной температуре 24 ч, затем твердый остаток центрифугировали и промывали дихлорметаном дважды. Материал сушили на роторном испарителе и в результате получили 706 мг носителя PAF-30-NH₂-(I). Для закрепления родия на носителе в колбу объемом 50 мл добавляли 500 мг носителя PAF-30-NH₂-(I), 26 мг ацетилацетонатодикарбонила родия и 20 мл дихлорметана, содержимое перемешивали при комнатной температуре 24 ч. Затем полученную смесь центрифугировали, дважды промывали дихлорметаном. Катализатор PAF-30-NH₂-(I)-Rh сушили на роторном испарителе, в результате получили 443 мг катализатора в виде светло-желтого порошка.

Методика синтеза катализатора PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh. В круглодонную колбу объемом 25 мл поместили 322 мг носителя PAF-30-MDEA и 290 мг TPPTS, затем добавили 15 мл метилового спирта. В колбу подавали аргон для вытеснения воздуха и создания инертной атмосферы, далее полученную суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. После завершения процедуры содержимое колбы переносили на стеклянный фильтр и промывали метанолом, затем осадок сушили при слабом нагревании в роторном испарителе. Получено 414 мг материала в виде светло-желтого порошка. Часть материала (70 мг) отбирали для проведения необходимых физико-химических анализов, остальную часть снова помещали в круглодонную колбу, добавляли 25 мг ацетилацетонатодикарбонила родия и 10 мл метанола. Содержимое перемешивали 24 ч при комнатной температуре. После промывки конечного продукта метанолом и хлористым метиленом на стеклянном фильтре материал сушили в роторном испарителе. Получено 292 мг катализатора PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh.

Методика синтеза катализатора PAF-30-Im-TPPTS-Rh. В круглодонную колбу объемом 25 мл поместили 122 мг носителя PAF-30-Im и 150 мг лиганда TPPTS, затем добавили 10 мл метилового спирта. В колбу подавали аргон для вытеснения воздуха и создания инертной атмосферы, далее полученную суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. После завершения процедуры содержимое колбы переносили на стеклянный фильтр и промывали метанолом, затем осадок сушили при слабом нагревании в роторном испарителе. Получено 270 мг

материала в виде светло-желтого порошка. Часть материала (70 мг) отбирали для проведения необходимых физико-химических анализов, остальную часть материала снова помещали в круглодонную колбу, добавляли 20 мг ацетилацетонатодикарбонила родия и 10 мл метанола. Содержимое перемешивали 24 ч при комнатной температуре. После промывки конечного продукта метанолом и хлористым метиленом на стеклянном фильтре его сушили в роторном испарителе. Получено 143 мг катализатора PAF-30-Im-TPPTS-Rh.

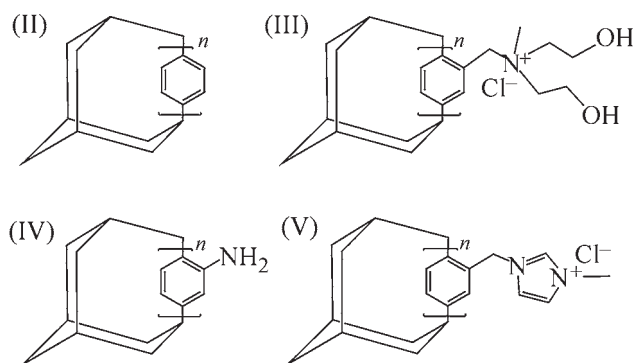
Методика синтеза катализаторов PAF-30-Rh и PAF-30-Rh/PPh₃. В круглодонную колбу объемом 25 мл поместили 100 мг носителя PAF-30, 10 мг ацетилацетонатодикарбонила родия и 10 мл метилового спирта. В колбу подавали аргон для вытеснения воздуха и создания инертной атмосферы, далее полученную суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. После промывки конечного продукта метанолом и хлористым метиленом на стеклянном фильтре его сушили в роторном испарителе. Получено 95 мг катализатора PAF-30-Rh. Часть катализатора PAF-30-Rh (45 мг) помещали в круглодонную колбу, добавляли 15 мг трифенилфосфина, 5 мл дихлорметана, продували колбу аргоном и содержимое перемешивали 6 ч при комнатной температуре. После двукратного центрифугирования полученного продукта с промывкой дихлорметаном получен катализатор PAF-30-Rh/PPh₃ в количестве 39 мг.

Эксперименты по гидроформилированию проводили в автоклаве из нержавеющей стали при нагревании под повышенным давлением. В стеклянный вкладыш загружали требуемое количество катализатора, растворителя и субстрата. Далее вкладыш помещали в автоклав, герметизировали его, подавали аргон для вытеснения воздуха и создания инертной атмосферы, затем закачивали в автоклав синтез-газ до требуемого давления. Автоклав подключали к термостату. Перемешивание осуществляли при помощи якоря магнитной мешалки со скоростью 700 об·мин⁻¹. Реакцию проводили при заданной температуре в течение установленного времени. После этого автоклав охлаждали, отсоединяли от термостата, сбрасывали давление и открывали. Полученную смесь анализировали после центрифугирования методом газожидкостной хроматографии с внутренним стандартом (н-додекан). Для проведения опытов по многократному использованию катализатора жидкую фазу после центрифугирования отделяли, промывали катализатор толуолом при перемешивании и центрифугировали повторно. После отделения толуола добавляли свежие порции субстрата и растворителя и проводили следующую реакцию.

Обсуждение результатов

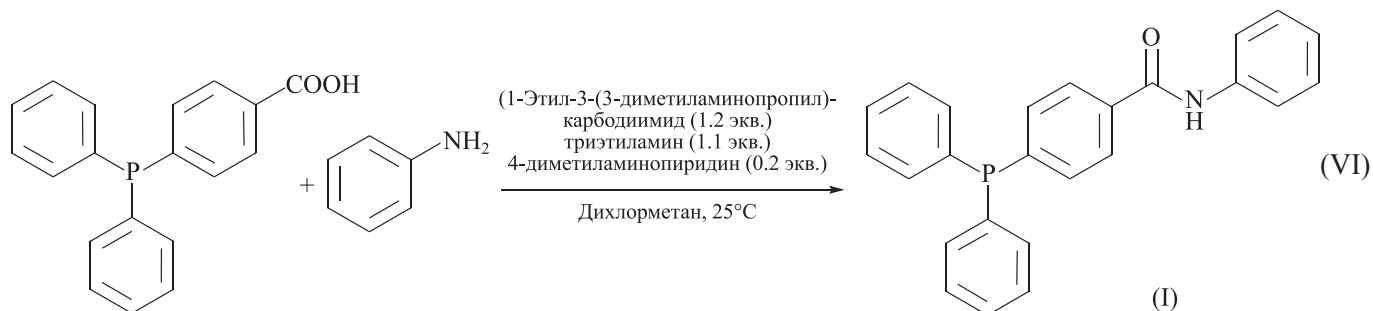
В качестве исходных материалов для синтеза катализаторов гидроформилирования использованы модифицированные полимерные каркасы — PAF-30 (II) и его производные PAF-30-MDEA (III), где MDEA —

метилдиэтаноламиновый фрагмент, PAF-30-NH₂ (IV), PAF-30-Im (V), где Im — имидазольный фрагмент. Материалы получены по известным методикам [11], предполагаемое число ароматических колец в одной грани элементарного фрагмента $n = 4$.



Известно, что в материалы, имеющие положительно заряженные функциональные группы (в нашем случае это группы $-\text{CH}_2\text{N}^+\text{X}$, X — метилдиэтаноламиновый фрагмент и имидазольный), могут быть введены анионные комплексы Rh/TPPTS [12, 13]. Каркас PAF-30-NH₂ может быть использован для получения материала с ковалентно закрепленным фосфиновым лигандом — 4-дифенилфосфинбензойной кислотой. Ранее в нашей лаборатории был получен и использован в качестве носителя для создания катализатора гидроформилирования материал, в котором 4-ДФБК была закреплена за счет амидной связи на гибридном материале BP-1 (мезопористый силикагель с привитым полиаллиламином) [14]. Однако при использовании PAF-30 в качестве исходного материала амидная

связь между 4-ДФБК и носителем приведет к получению гетерогенизированного фосфинсодержащего материала с электроноакцепторным заместителем в одном из ароматических колец при атоме фосфора. Такое строение лиганда может оказывать значительное влияние на характеристики катализатора, в связи с чем сперва был синтезирован и испытан в гидроформилировании амидный лиганд (I) на основе анилина и 4-ДФБК — гомогенный структурный аналог функциональной части носителя PAF-30-NH₂ с ковалентно закрепленной 4-ДФБК, обозначенного далее как PAF-30-NH₂-(I). Амид такого строения не был ранее описан в литературе, а метод синтеза выбрали на основе известного метода синтеза его структурных аналогов, представленного в работе [15]:



В результате одностадийного синтеза и проведения стадий выделения и очистки получили вещество светло-желтого цвета, строение которого устанавливали методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах ¹H, ¹³C и ³¹P, а также рентгеноструктурного анализа. Установлено, что полученное вещество полностью соответствовало строению предполагаемого амида (I). Амидный лиганд (I) был

испытан в модельной реакции гидроформилирования гексена-1. Результат этого опыта сопоставлен с результатами, полученными в гидроформилировании гексена-1, катализируемом безлигандной системой (прекурсор — ацетилацетонатодикарбонил родия) и системой Rh/PPh₃ (табл. 1).

Каталитическая система Rh/(I) обладала более высокой активностью в гидроформилировании гек-

Таблица 1

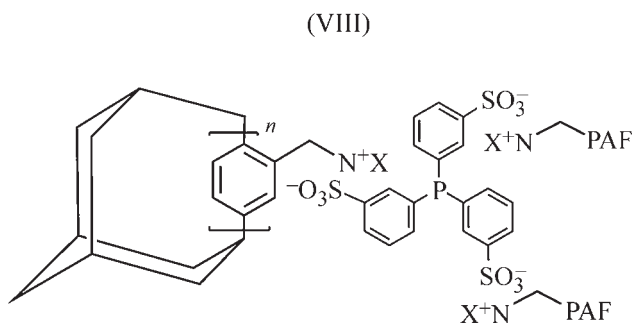
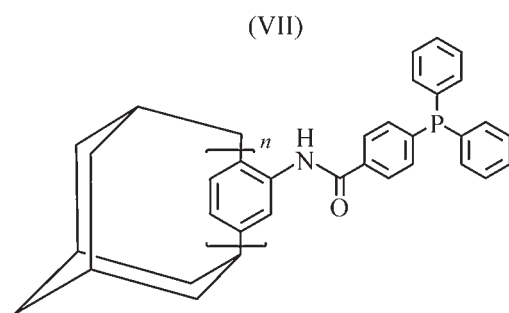
Сравнение безлигандной системы (прекурсор — ацетилацетонатодикарбонил родия) и систем Rh/PPh₃ и Rh/(I) в гомогенном гидроформилировании гексена-1

Лиганд	Выход альдегидов, %	Соотношение н/изо
—	73	0.9
PPh ₃	99	2.8
(I)	99	1.1

Примечание. Условия: 1 мг ацетилацетонатодикарбонила родия, лиганд (I) — амидный лиганд 4-(дифенилфосфино)-N-фенилбензамид, толуол (3.0 мл), лиганд (P:Rh = 10, мольн.), гексен-1 (0.5 мл), CO:H₂ (1:1 об./об.) 3 МПа, 80°C, 3 ч.

сена-1, чем безлигандная система, однако селективность реакции (н/изо — соотношение количеств альдегидов линейного и разветвленного строения) была ниже, чем в случае использования системы Rh/PPh₃.

Так, на основе материалов PAF-30-NH₂, PAF-30-MDEA и PAF-30-Im были получены фосфинсодержащие носители PAF-30-NH₂-(I) (VII), PAF-30-MDEA-TPPTS и PAF-30-Im-TPPTS (VIII).



X — диэтаноламиновый или имидазольный фрагмент

Катализаторы PAF-30-NH₂-(I)-Rh, PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh и PAF-30-Im-TPPTS-Rh были получены нанесением родия на носители из метанольного раствора ацетилацетонатодикарбонила родия. Наряду с этим также способом пропитки получены катализаторы сравнения PAF-30-Rh и PAF-30-Rh/PPh₃ на основе немодифицированного PAF-30. Стабильность катализаторов оценивали в модельной реакции гидроформилирования гексена-1 (рис. 1).

Катализаторы PAF-30-Rh и PAF-30-Rh/PPh₃ теряли активность уже при втором использовании, что может быть связано с непрочным закреплением родия в структуре и его смыванием в жидкую фазу в ходе первого эксперимента. В процессе с использованием катализатора PAF-30-NH₂-(I)-Rh падение активности при втором использовании было не столь существенным, однако в ходе 5 повторных реакций наблюдалась явная тенденция к постепенной потере активности. В свою очередь достаточно высокой стабильностью характеризовались катализаторы на основе носителей, модифицированных лигандом TPPTS, — PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh и PAF-30-Im-TPPTS-Rh.

Для более подробных исследований был выбран катализатор PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh. Основные различия между спектрами PAF-30 и PAF-30-MDEA наблюдаются в области 1100–1000 см⁻¹, что обусловлено появлением спиртовых групп (колебания C—O) в материале после модификации (рис. 2). С этим также согласуется появление широкой полосы 3500–3100 см⁻¹, соответствующей колебаниям в OH-группе. Сигналы около 1200 и 1030 (S=O), 670–670 (ароматические кольца) и 1650 см⁻¹ (P=C=C), появившиеся в спектре PAF-30-MDEA-TPPTS, свидетельствуют об успешном нанесении TPPTS [16].

Соотношение N:S (мольн.) в материале составило 1:1.5. Это свидетельствует о том, что часть молекул TPPTS может связана с одной или двумя катионными группами материала (табл. 2).

Содержание родия, согласно данным атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, составило 1.03 мас%, мольное соотношение P:Rh = 3:1. После 5 циклов работы содержание родия в катализаторе PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh снижается с 1.05 до 0.3 мас%, а содержание фосфора

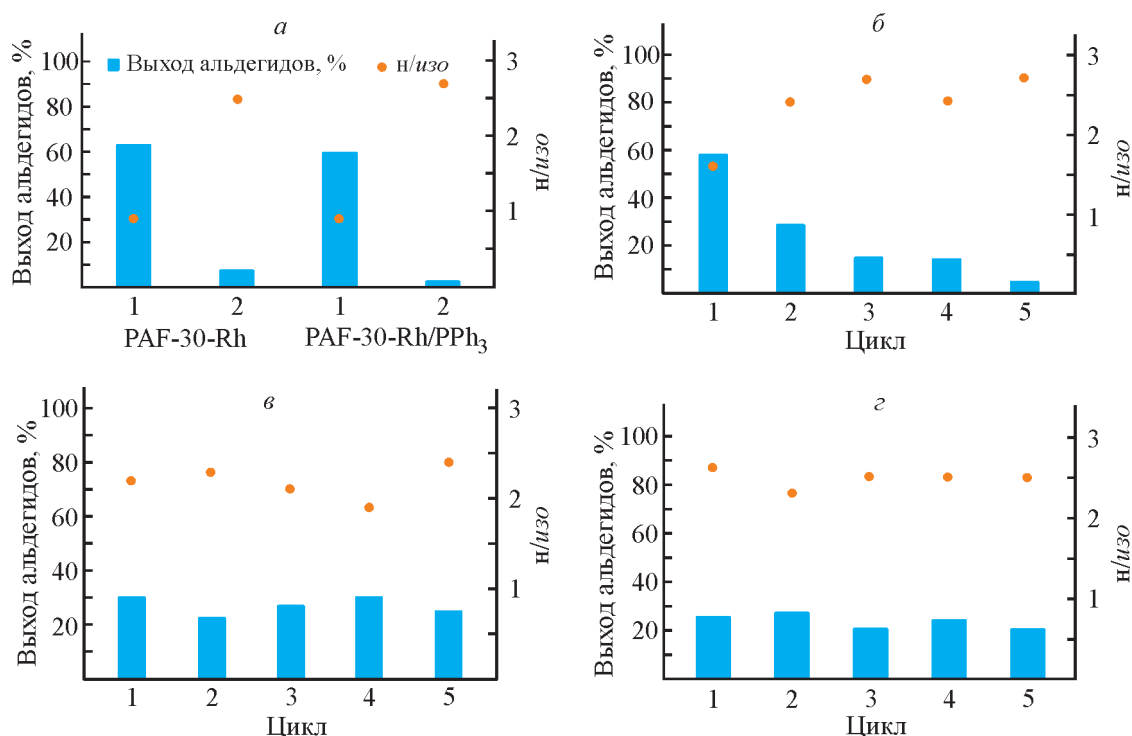


Рис. 1. Результаты экспериментов по многократному использованию катализаторов в гидроформилировании гексена-1.

а — катализаторы на основе немодифицированного PAF-30, *б* — PAF-30-NH₂-(I)-Rh (I — фрагмент закрепленной 4-дифенилфосфинбензойной кислоты), *в* — PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh (MDEA — метилдиэтаноламиновый фрагмент, TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль), *г* — PAF-30-Im-TPPTS-Rh (Im — имидазольный фрагмент, TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль).

Условия: катализатор 30 мг, толуол 2.5 мл, гексен-1 0.3 мл, 90°C, CO:H₂ (1:1 об./об.), 3 МПа, 3 ч.

при этом остается неизменным, и это соответствует соотношению Rh:P = 1:9 (моль/моль). В первом цикле удельная активность катализатора, выраженная значением числа оборотов реакции (TOF) (1) и рассчитанная при выходе альдегидов ~30%, что отвечало 3 ч проведения реакции, составила около 80 ч⁻¹, а в пятом цикле — 230 ч⁻¹. Это может свидетельствовать о том, что в первой реакции меньшее количество активных центров вовлечено в процесс гидроформилирования.

$$\text{TOF} = \frac{n(\text{альд.})}{n(\text{Rh})t}. \quad (1)$$

Данное значение TOF согласуется со значениями, характерными для большого количества аналогичных гетерогенных катализаторов, приводимыми в научной литературе, однако оно оказалось ниже, чем TOF_{init} (величина, рассчитанная для начальных моментов реакции) наилучших описанных на данный момент катализаторов, где показатель может достигать 3000 ч⁻¹ и более [4,17–19].

Отсутствие значительных изменений в ИК-спектрах свидетельствует об относительно стабильной структуре носителя (рис. 3). После каталитических реакций появляется новая полоса при 1718 см⁻¹, лежащая в области, характерной для колебания C=O в

Таблица 2

Характеристики материалов PAF-30-MDEA и PAF-30-MDEA-TPPTS (MDEA — метилдиэтаноламиновый фрагмент, TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль)

Образец	Площадь поверхности по Брунауэру–Эммету–Теллеру, м ² ·г ⁻¹	Массовая доля азота, %	Массовая доля серы, %
PAF-30-MDEA	80	1.1	Не обнаружено
PAF-30-MDEA-TPPTS	68	1.5	5.0

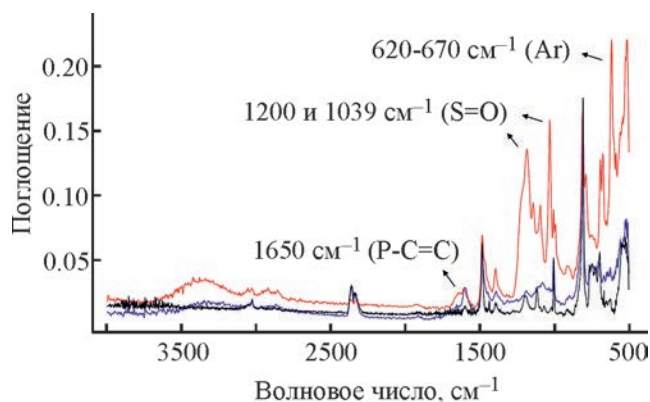


Рис. 2. ИК-спектры материалов PAF-30 (черная линия), PAF-30-MDEA (синяя линия) и PAF-30-MDEA-TPPTS (красная линия) (MDEA — метилдиэтаноламиновый фрагмент, TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль).

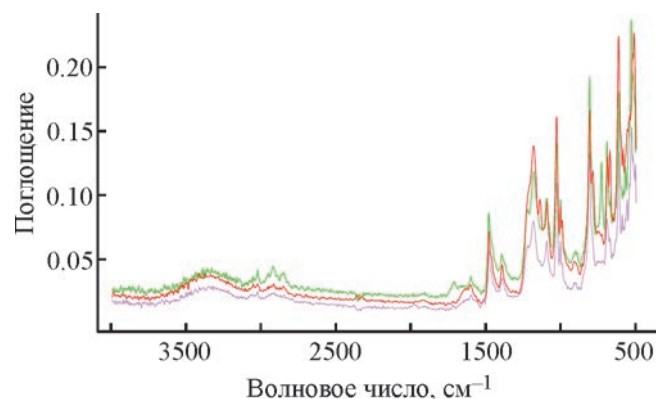


Рис. 3. ИК-спектры носителя PAF-30-MDEA-TPPTS (красная линия) и катализатора PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh до (фиолетовая линия) и после (зеленая линия) использования (MDEA — метилдиэтаноламиновый фрагмент, TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль).

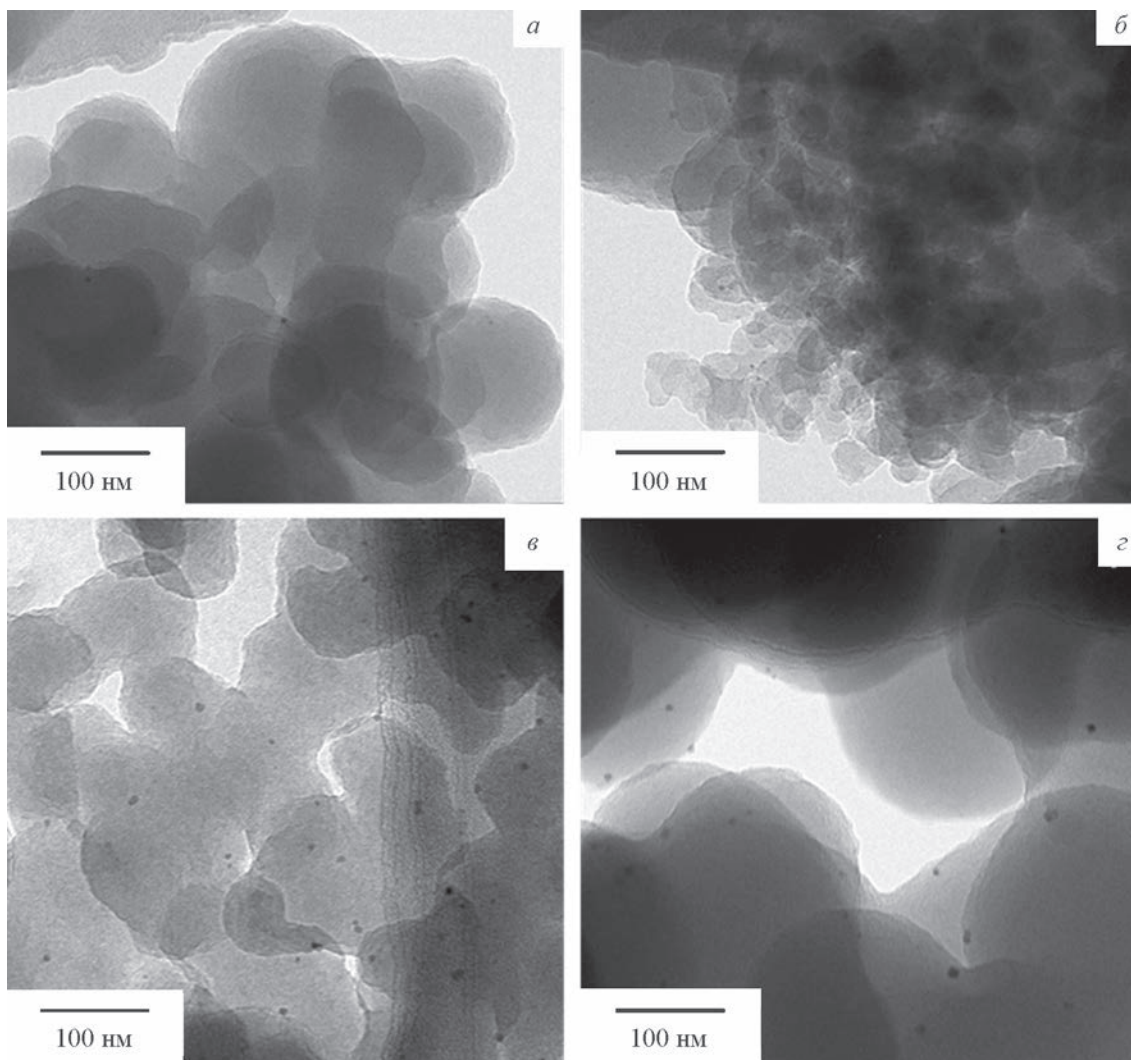


Рис. 4. Снимки просвечивающей электронной микроскопии PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh (MDEA — метилдиэтаноламиновый фрагмент, TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль).

а, б — до реакции гидроформилирования; в, г — после 5 повторных использований в реакции гидроформилирования.

альдегидах. Вероятно, на поверхности катализатора сорбируется некоторое количество альдегидов-продуктов. Также можно наблюдать новую полосу при 730 см^{-1} , соответствующую толуолу, который был использован в качестве растворителя в каталитических реакциях.

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследована морфология катализатора PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh. На снимках видна неупорядоченная структура материала и отсутствие родиевых наночастиц (рис. 4). После проведения 5 последовательных реакций гидроформилирования наблюдается некоторая агрегация родия с образованием наночастиц размером от 5 до 10 нм. Элементное картирование показало равномерное распределение атомов азота, фосфора и родия в материале (рис. 5), что, вероятнее всего, свидетельствует о локализации лиганда TPPTS вблизи катионных групп носителя $[-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$ и закреплении атомов родия в виде комплексов, связанных с атомами фосфора.

Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволяют установить (рис. 6), что в исходном образце катализатора атомы родия находятся в степени окисления +1, а после пяти использований в спектре наблюдаются сигналы, характерные как для атомов родия в степени окисления как +1, так и 0, с преобладанием +1. Это согласуется с регистрацией наночастиц на микрофотографиях.

С увеличением давления синтез-газа выход альдегидов последовательно возрастает, при этом региоселективность изменяется незначительно (рис. 7). С ростом температуры выход также увеличивается, однако региоселективность заметно снижается, что свидетельствует об увеличении интенсивности изо-

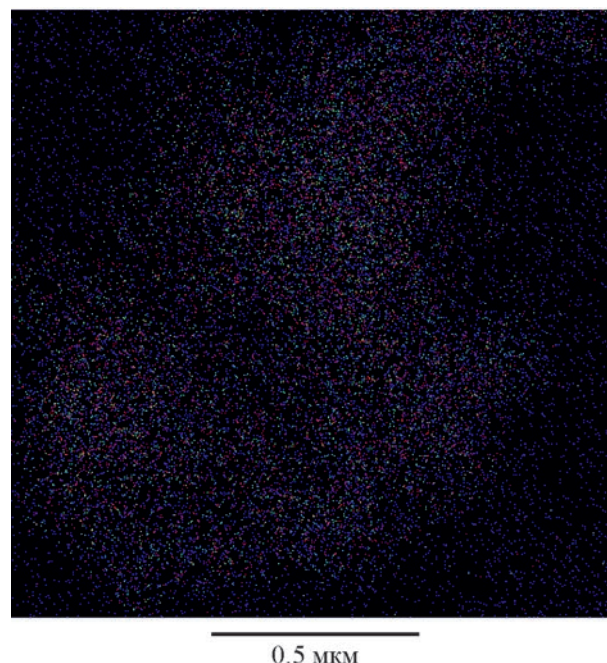


Рис. 5. Элементное картирование образца катализатора PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh (MDEA — метилдиэтаноламиновый фрагмент, TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль) (N — синий, P — красный, Rh — зеленый).

меризации положения двойной связи в субстрате (гексене-1) и гидроформилировании образующихся интернальных гексенов при повышенных температурах.

Также катализатор PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh был испытан в гидроформилировании в среде различных растворителей (рис. 8). В *n*-декане, который, так же как толуол, является неполярным углеводородным растворителем, наблюдался стабильный и сравнительно высокий выход альдегидов в двух по-

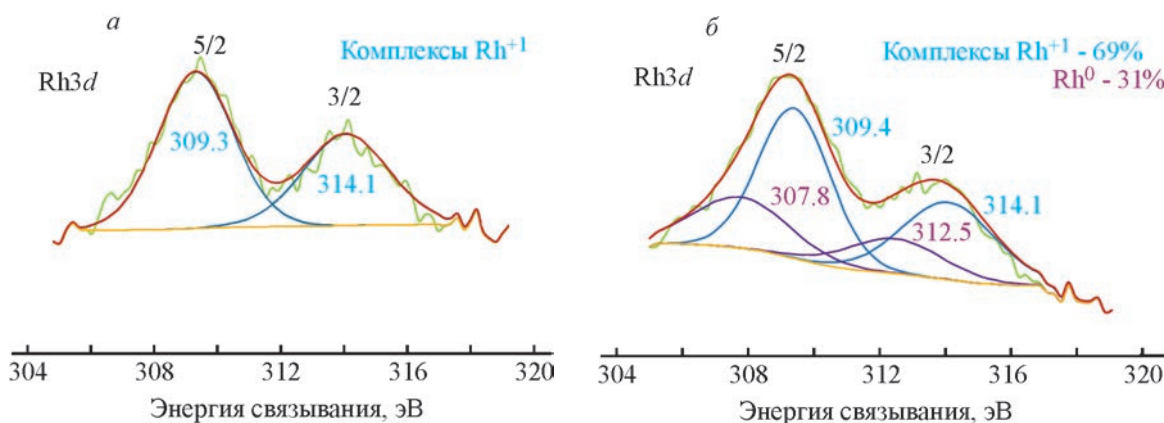


Рис. 6. Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии катализатора PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh (MDEA — метилдиэтаноламиновый фрагмент, TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль) до (а) и после (б) 5 использований в гидроформилировании гексена-1.

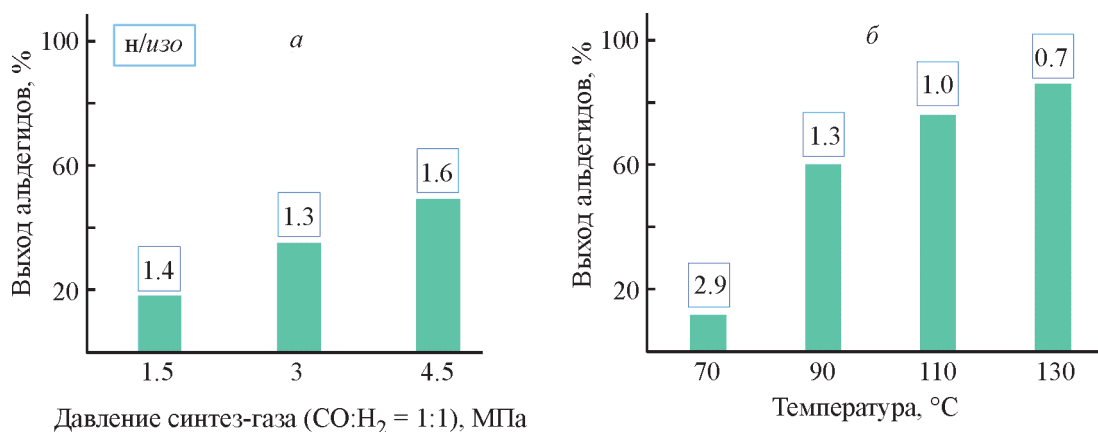


Рис. 7. Зависимость выхода альдегидов от давления синтез-газа (а) и температуры (б) на катализаторе PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh (MDEA — метилдиэтаноламиновый фрагмент, TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль).

Условия: катализатор 10 мг, гексен-1 0.3 мл, толуол 2.5 мл, 3 ч (а), 90 °С; (б) CO:H₂ (1:1 об./об.), 3 МПа.

следовательных циклах, региоселективность также практически не изменялась. В тетрагидрофуране выход несколько снижался от первого ко второму использованию катализатора, однако оставался на достаточно высоком уровне. Самый высокий выход альдегида был зафиксирован при проведении реакции в 1,2-дихлорэтане, но при повторном использовании катализатор оказался неактивен — по-видимому, произошло вымывание родиевого комплекса в раствор. Реакция в метаноле привела к формированию небольшого количества ацеталей при взаимодействии

метанола с альдегидами-продуктами, однако при повторном использовании активность катализатора в гидроформилировании также значительно упала. В диметилформамиде же активность катализатора в гидроформилировании оказалась изначально очень низкой и не увеличилась при втором использовании. В целом можно сделать вывод, что растворители с высокой полярностью не подходят для проведения реакции в присутствии изучаемого катализатора, тогда как в растворителях со средней (тетрагидрофуран) или низкой (н-декан, толуол) полярностями можно

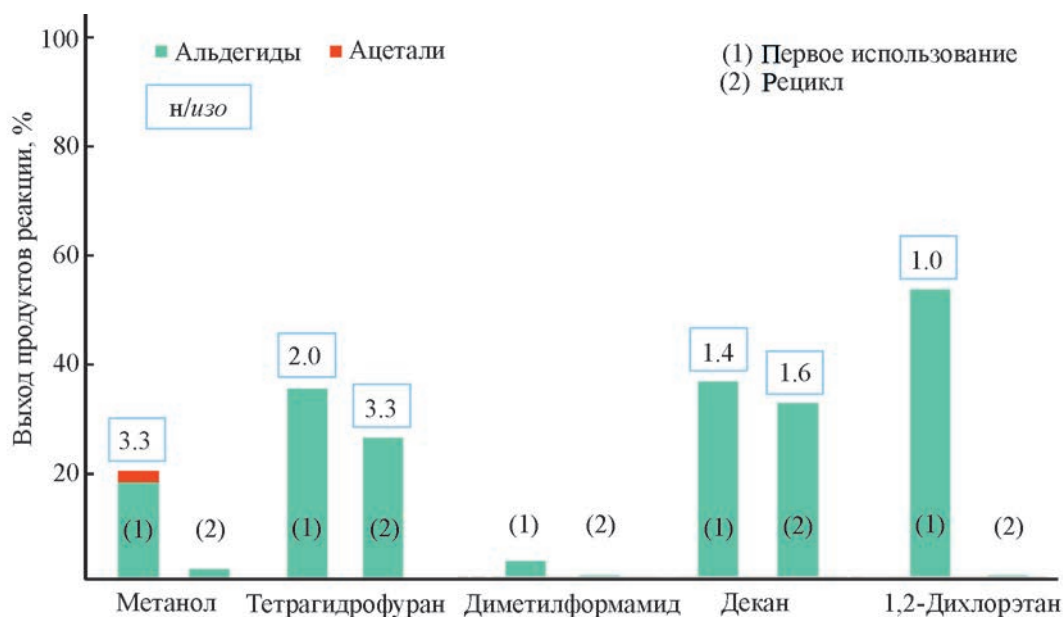


Рис. 8. Гидроформилирование гексена-1 с использованием катализатора PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh (MDEA — метилдиэтаноламиновый фрагмент, TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль). Условия: катализатор PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh 10 мг, гексен-1 0.3 мл, растворитель 2.5 мл, 90 °С, CO:H₂ (1:1 об./об.), 3 МПа, 3 ч.

Таблица 3

Гидроформилирование различных субстратов на катализаторе PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh (MDEA — метилдиэтаноламиновый фрагмент, TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3"-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль)

Субстрат	Выход альдегидов, %	н/изо
Гексен-1	54	1.3
Октен-1	60	1.7
Аллиловый спирт	63	Не определяли
Стирол	88	0.9
Циклогексен	42	—

Примечание. Условия: катализатор 10 мг, субстрат 2.4 ммоль, растворитель 2.5 мл, 90°C, CO:H₂ (1:1 об./об.), 3 МПа, 3 ч.

«—» — единственный региоизомер, получаемый в реакции.

ожидать сравнительно устойчивой работы катализатора. Это может быть связано с достаточно высокой полярностью лиганда TPPTS, который в неполярных средах менее склонен к вымыванию.

Катализатор PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh оказался активен в гидроформилировании ряда ненасыщенных субстратов (табл. 3). Показана активность катализатора в гидроформилировании интернальных двойных связей (циклогексен), а также функционализированных субстратов (стирол и аллиловый спирт). Известно, что при гидроформилировании стирола, как правило, образуется больше разветвленного продукта, что объясняется электронными эффектами. Для катализатора PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh эта закономерность также соблюдается, хотя небольшая разница между количествами образующихся *н*- и *изо*-альдегида, возможно, предполагает воздействие объемного фосфинового лиганда на родиевый центр. В случае аллилового спирта интересно, что в реакционной смеси не осталось субстрата, а помимо гидроформилирования наблюдалась изомеризация аллилового спирта в пропаналь (выход около 30%).

Выводы

Гетерогенные катализаторы гидроформилирования, полученные путем иммобилизации родиевых анионных комплексов на полимерные ароматические каркасы, содержащие положительно заряженные функциональные фрагменты, оказались стабильными при многократном использовании в жидкофазном гидроформилировании гексена-1. Анализ свежеприготовленного и использованного катализатора PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh (MDEA — метилдиэтаноламиновый фрагмент, TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3"-трисульфоновой кислоты трина-

триевая соль) набором физико-химических методов анализа показал, что структура катализатора не претерпевает значительных изменений, однако наблюдается уменьшение содержания родия в образце после нескольких использований, а также частичная агрегация родия и его восстановление до наночастиц. Удельная активность катализатора составила 230 ч⁻¹, что характеризует его как достаточно активный, однако это значение меньше, чем у лучших известных в литературе аналогов. Показано, что с использованием катализатора PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh могут быть успешно подвергнуты гидроформилированию функционализированные субстраты, такие как аллиловый спирт и стирол.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10044, <https://rscf.ru/project/22-79-10044/>

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Ван Ханлинь — выполнение синтеза катализаторов и проведение каталитических экспериментов по гидроформилированию; М. В. Ненашева — раз-

работка методик качественного и количественного анализа методом газожидкостной хроматографии; Л. А. Куликов — синтез носителя PAF-30 и модифицированных функциональными группами носителей; А. В. Акопян — интерпретация полученных экспериментальных данных; Д. Н. Горбунов — выполнение синтеза катализаторов, интерпретация данных физико-химического анализа катализаторов, интерпретация экспериментальных результатов.

Информация об авторах

Ван Ханлинь

ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-3275-7896>

Ненашева Мария Владимировна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0770-8277>

Куликов Леонид Андреевич, к.х.н.

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

Акопян Аргам Виликович, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6386-0006>

Горбунов Дмитрий Николаевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1603-8957>

Список литературы

- [1] Franke R., Selent D., Börner A. Applied hydroformylation // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. N 11. P. 5675–5732. <https://doi.org/10.1021/cr3001803>
- [2] Горбунов Д. Н., Волков А. В., Кардашева Ю. С., Максимов А. Л., Караханов Э. А. Гидроформилирование в нефтехимии и органическом синтезе: реализация процесса и решение проблемы рециркуляции гомогенных катализаторов (обзор) // *Нефтехимия*. 2015. Т. 55. № 6. С. 443–459. <https://doi.org/10.7868/S0028242115060040> [Gorbunov D. N., Volkov A. V., Kardasheva Yu. S., Maksimov A. L., Karakhanov E. A. Hydroformylation in petroleum chemistry and organic synthesis: Implementation of the process and solving the problem of recycling homogeneous catalysts (Review) // *Petrol. Chem.* 2015. V. 55. N 8. P. 587–603. <https://doi.org/10.1134/S0965544115080046>].
- [3] Жучков Д. П., Ненашева М. В., Теренина М. В., Кардашева Ю. С., Горбунов Д. Н., Караханов Э. А. Полимерные гетерогенные катализаторы в гидроформилировании непредельных соединений (обзор) // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 1. С. 5–20. <https://doi.org/10.31857/S0028242121010019> [Zhuchkov D. P., Nenasheva M. V., Terenina M. V., Kardasheva Y. S., Gorbunov D. N., Karakhanov E. A. Polymeric heterogeneous catalysts in the hydroformylation of unsaturated compounds // *Petrol. Chem.* 2021. V. 61. N 1. P. 1–14. <https://doi.org/10.1134/S0965544121010011>].
- [4] Liu B., Wang Y., Huang N., Lan X., Xie Z., Chen J. G., Wang T. Heterogeneous hydroformylation of alkenes by Rh-based catalysts // *Chem.* 2022. V. 8. N 10. P. 2630–2658. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.07.020>
- [5] Amsler J., Sarma B. B., Agostini G., Prieto G., Plessow P. N., Studt F. Prospects of heterogeneous hydroformylation with supported single atom catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. N 11. P. 5087–5096. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b12171>
- [6] Hanf S., Alvarado Rupflin L., Gläser R., Schunk S. Current state of the art of the solid Rh-based catalyzed hydroformylation of short-chain olefins // *Catalysts*. 2020. V. 10. N 5. ID 510. <https://doi.org/10.3390/catal10050510>
- [7] Feng S., Jiang M., Song X., Qiao P., Yan L., Cai Y., Li B., Li C., Ning L., Liu S., Zhang W., Wu G., Yang J., Dong W., Yang X., Jiang Z., Ding Y. Sulfur poisoning and self-recovery of single-site Rh 1/porous organic polymer catalysts for olefin hydroformylation // *Angew. Chemie*. 2023. V. 135. N 30. ID e202304282. <https://doi.org/10.1002/ange.202304282>
- [8] Tian Y., Zhu G. Porous aromatic frameworks (PAFs) // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. N 16. P. 8934–8986. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00687>
- [9] Terenina M. V., Kardasheva Y. S., Kulikov L. A., Sinikova N. A., Karakhanov E. A. Rhodium-containing mesoporous aromatic frameworks as catalysts for hydroformylation of unsaturated compounds // *Petrol. Chem.* 2022. V. 62. N 11. P. 1321–1327. <https://doi.org/10.1134/S0965544122040089>
- [10] Варшавский Ю. С., Черкасова Т. Г. Простой способ получения ацетилацетонатокарбонила родия // *ЖНХ*. 1967. Т. 12. С. 1709–1711 [Varshavsky Y. S., Cherkasova T. G. A Simple method for preparing acetylacetonatodicarbonylrhodium (I) // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1967. V. 12. P. 1709–1711].
- [11] Акопян А. В., Есева Е. А., Лукашов М. А., Куликов Л. А. Молибденсодержащие катализаторы на основе пористых ароматических каркасов в качестве катализаторов окисления серосодержащих соединений // *Нефтехимия*. 2023. Т. 63. № 1. С. 20–31. <https://www.elibrary.ru/twrvsq> [Akopyan A. V., Eseva E. A., Lukashov M. O., Kulikov L. A. Molybdenum-containing catalysts based on porous aromatic frameworks as catalysts of oxidation of sulfur-containing compounds // *Petrol. Chem.* 2023. V. 63. N 3. P. 257–267. <https://doi.org/10.1134/S0965544123010103>].
- [12] Yoneda N., Nakagawa Y., Mimami T. Hydroformylation catalyzed by immobilized rhodium complex to polymer support // *Catal. Today*. 1997. V. 36. N 3. P. 357–364. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00223-4](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00223-4)
- [13] Sharma S. K., Parikh P. A., Jasra R. V. Hydroformylation of alkenes using heterogeneous

- catalyst prepared by intercalation of $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ complex in hydrotalcite // *J. Mol. Catal. A. Chem.* 2010. V. 316. N 1–2. P. 153–162.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.10.014>
- [14] Gorbunov D., Safronova D., Kardasheva Y., Maximov A., Rosenberg E., Karakhanov E. New heterogeneous Rh-containing catalysts immobilized on a hybrid organic–inorganic surface for hydroformylation of unsaturated compounds // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. N 31. P. 26566–26575. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b02797>
- [15] Zhang J., Song X., Chen Z.-C., Du W., Chen Y.-C. Phosphine-catalysed intermolecular cyclopropanation reaction between benzyl bromides and activated alkenes // *New J. Chem.* 2022. V. 46. N 34. P. 16382–16386. <https://doi.org/10.1039/D2NJ03417D>
- [16] Nguyen V. C., Do V. H., Truong D. D., Pham T. T., Dinh P. K., Vu T. L., Garcia-Suarez E. J., Riisager A., Fehrmann R., Le M. T. The influence of triphenylphosphine trisulfonate (TPPTS) ligands on the catalytic activity of the supported ionic liquid-phase catalysts for the hydroformylation of ethylene // *Res. Chem. Intermed.* 2023. V. 49. N 6. P. 2383–2398. <https://doi.org/10.1007/s11164-023-05007-5>
- [17] Liu Y., Liu Z., Hui Y., Wang L., Zhang J., Yi X., Chen W., Wang C., Wang H., Qin Y., Song L., Zheng A., Xiao F.-S. Rhodium nanoparticles supported on silanol-rich zeolites beyond the homogeneous Wilkinson's catalyst for hydroformylation of olefins // *Nat. Commun.* 2023. V. 14. N 1. ID 2531. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-38181-6>
- [18] Ji G., Li C., Lin X., Wu X.-F., Yan L., Ding Y. Fabrication of the microenvironment and active structure of single-Rh-site catalysts for efficient hydroformylation of olefins // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2022. V. 10. N 47. P. 15467–15479. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c04674>
- [19] Qi L., Das S., Zhang Y., Nozik D., Gates B. C., Bell A. T. Ethene hydroformylation catalyzed by rhodium dispersed with zinc or cobalt in silanol nests of dealuminated zeolite beta // *J. Am. Chem. Soc.* 2023. V. 145. N 5. P. 2911–2929. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c11075>
-