

УДК 66.074.332

DOI: 10.15372/ChUR20170209

Сорбция диоксида углерода ионно-жидкостным мономером – 2-метакрилоксиэтилдиэтиламмоний хлоридом – и полимерами на его основе

М. Д. ИБРАГИМОВА, А. Г. АЗИЗОВ, Ф. М. АБДУЛЛАЕВА, З. Н. ПАШАЕВА, Т. А. ИБРАГИМОВА, Б. Ф. БАГИРОВА

Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева Национальной Академии наук Азербайджана, Баку, Азербайджан

E-mail: minaver-ibrahimova@rambler.ru

(Поступила 17.02.16; после доработки 18.05.16)

Аннотация

Исследован процесс сорбции углекислого газа ионно-жидкостным мономером (ИЖМ) – 2-метакрилоксиэтилдиэтиламмоний хлоридом, гомополимером на его основе, а также сополимерами, полученными сополимеризацией указанного мономера со стиролом и метакриловой кислотой при молярных соотношениях ИЖМ/сомономер, равных 1 : 2 и 1 : 1. Установлена относительно высокая поглощающая способность ИЖМ по сравнению с гомополимером и сополимерами на его основе. Наблюдаемая относительно высокая поглощающая способность CO_2 исследуемого ИЖМ объясняется взаимодействием противоположно заряженных фрагментов молекулы мономера. Выявлено снижение сорбционной способности образцов при переходе от мономера к гомополимеру на его основе и далее к сополимерам, которые отличаются количеством звеньев ИЖМ в составе макроцепи и, следовательно, фрагментов с противоположными зарядами. Показано, что процесс сорбции углекислого газа исследуемых образцов носит обратимый характер и при комнатной температуре или при небольшом нагреве можно достичь полной десорбции углекислого газа с восстановлением адсорбирующего эффекта. Указанный ИЖМ, его гомополимер и сополимеры на его основе рекомендованы для использования в качестве сорбента для поглощения углекислого газа.

Ключевые слова: сорбция, ионно-жидкостной мономер, регенерация, сорбент, захват диоксида углерода

ВВЕДЕНИЕ

Одна из актуальных проблем человечества связана с загрязнением окружающей среды промышленными газами. Современный подход к ее решению включает применение ионных жидкостей (ИЖ) в разрабатываемых технологиях химической промышленности.

Ионные жидкости – это расплавленные соли с температурами плавления ниже 100–150 °С, находящиеся в жидком состоянии в широком интервале температур (вплоть до 400 °С) и обладающие уникальным комплексом свойств. Интерес к ИЖ в последние 20 лет активно растет, о чем свидетельствует

количество публикаций, обзоров, монографий и патентов, посвященных их синтезу, исследованию свойств и применению [1–5].

Благодаря комплексу уникальных свойств, присущих ИЖ, они находят широкое применение не только в качестве альтернативы традиционным растворителям, катализаторам реакционной среды, мономерам в процессах синтеза гомо- и сополимеров с новым комплексом эксплуатационных свойств, но и как сорбенты в процессах очистки газов [3, 6, 7]. С помощью ИЖ можно создавать технологии, отвечающие основным критериям “зеленой” химии, т. е. минимизировать количество отходов, повысить экологичность процессов.

Помимо того, возможность регенерации ИЖ и незначительные потери по сравнению с летучими растворителями, а также предотвращение коррозии оборудования, приводящей, в свою очередь, к загрязнению окружающей среды, обеспечивает снижение стоимости процессов в промышленном масштабе.

Получение новых сорбентов для поглощения углекислого газа – главного загрязнителя атмосферы – имеет большое практическое значение. С этой целью используются различные технологии, основанные на явлениях абсорбции, адсорбции, применении мембран и т. д.

В промышленности для поглощения углекислого газа широко применяются водные растворы аминов, которые, несмотря на высокую эффективность, обладают рядом недостатков. В частности, ввиду летучести этих реагентов процесс менее экологичен и рентабелен. С экологической и экономической точек зрения среди многообещающих реагентов, применяемых для удаления CO_2 , представляют интерес ИЖ, их смеси с аминами и полимеры на основе ИЖ.

Ввиду высокой растворимости углекислого газа в ИЖ, использование их для улавливания CO_2 (при минимальной сорбции других сопутствующих газов) в последние годы вызывает все больший интерес у исследователей. Реагенты, применяемые в качестве сорбента для CO_2 , должны обладать высокой скоростью сорбции и десорбции, стабильностью, поэтому ИЖ могут стать перспективной альтернативой растворителям, используемым в промышленных методах удаления CO_2 .

Растворимость CO_2 в ИЖ и неограниченная возможность регулирования степени растворимости путем замены аниона и катиона в составе ИЖ определяет перспективность их применения в качестве сорбента для улавливания CO_2 .

О возможности применения ИЖ, в частности $(\text{CH}_3)_4\text{NF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, для отделения CO_2 сообщалось в патентах США [8, 9] и в работе [10]. Для эффективного улавливания CO_2 путем превращения в карбонатную соль необходимо участие воды и слабоосновного бифторид-иона.

Ионные жидкости на основе бутилимидазола и гидробромида-2-бром-пропиламина после замены аниона на BF_4^- проявляют высокие сорбционные свойства: степень захвата CO_2 близка к максимальной и составляет 1 моль на 1 моль сорбента [11].

Для удаления CO_2 особенно привлекательны ИЖ с карбоксилатным фрагментом [12]. Показано, что ацетат 1-бутилметилимидазолия проявляет более высокую поглощающую способность CO_2 по сравнению с тетрафторборатом 1-бутил-3-метилимидазолия.

Полимеры, синтезированные на основе ИЖМ, также обладают способностью поглощать CO_2 и часто проявляют повышенную по сравнению с обычными ИЖ сорбционную способность [13]. В частности, установлено, что показатели сорбции тетрафторборат поли(*n*-винилбензилтриметиламмония ($\text{P}[\text{VBТМА}][\text{BF}_4]$), тетрафторборат поли(2-(метакрилоилокси)этилтриметиламмония ($\text{P}[\text{МАТМА}][\text{BF}_4]$), тетрафторборат поли[1-(*n*-винилбензил-3-бутил-имидазолия) ($\text{P}[\text{VВВI}][\text{BF}_4]$), тетрафторборат поли[1-(2-метакрилоилокси)этил-3-бутилимидазолий и ряда других ИЖ] намного выше, чем соответствующих мономеров и низкотемпературной ИЖ [bmim] $[\text{BF}_4]$.

В настоящей работе исследовано применение в качестве сорбента CO_2 ИЖМ – 2-метакрилоксиэтилдидиэтиламмоний хлорида, его гомополимера и сополимеров со стиролом и метакриловой кислотой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез указанного ИЖМ осуществлен в две стадии. На первой стадии взаимодействием метакриловой кислоты с бензилхлоридом синтезирован хлорангидрид метакриловой кислоты. В ходе последующей реакции с диэтилэтаноломином получен целевой продукт – 2-метакрилоксиэтилдидиэтиламмоний хлорид (схема 1).

Структура полученного ИЖМ подтверждена методами ИК- и ЯМР-спектроскопии (рис. 1, 2).

ИК-спектр образца регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре ALPNA (фирма Bruker Optik GmbH, Германия) в диапазоне $600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. ЯМР-спектры образца снимались на Фурье-спектрометре фирмы Bruker-300 (AFR) при частоте 300 МГц (растворитель EtOD).

На ИК-спектре указанного ИЖМ имеются полосы поглощения, относящиеся к спе-

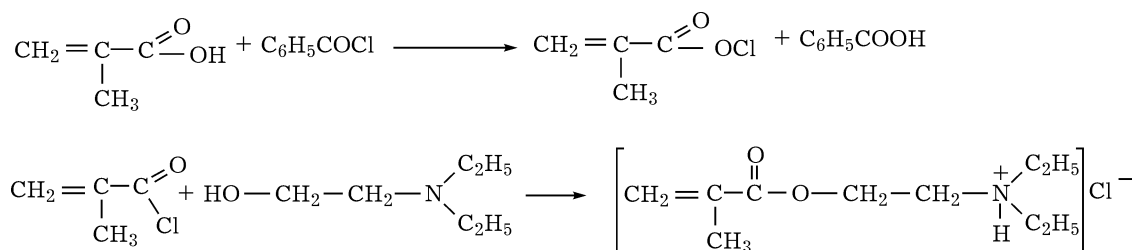


Схема 1.

цифическим фрагментам метакриловой кислоты в областях: 733, 1318, 1457, 2884, 2971 cm^{-1} (C–H); 864, 938, 1015 cm^{-1} (=CH); 1717 cm^{-1} (C=O); 1072, 1163 cm^{-1} (–C–O–C–), а также полосы поглощения (2475, 2572 и 2659 cm^{-1}), относящиеся к аммонийному фрагменту.

На ^1H ЯМР-спектре образца сигналы, относящиеся к протонам метиловой группы при кратной связи акрильного фрагмента, проявляются в виде дублета в области $\delta = 6.214$ и 5.715 м. д., сигналы протонов метильной группы при кратной связи акрильного фрагмента проявляются в виде синглета в области $\delta = 1.984$ м. д. Протоны метиленовой группы фрагмента $-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_2-$ в виде триплета наблюдаются при $\delta = 4.612$ м. д., а протоны метиленовой группы фрагмента $-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_2-$

в области $\delta = 3.609$ м. д. Протоны метиленовых групп при аминном фрагменте $-\text{N}-(\text{CH}_2)_2$ проявляются в виде квартета в области $\delta = 3.361$ м. д., а протоны метильных групп $\text{C}-(\text{CH}_3)_2$ при указанном фрагменте мономера в виде триплета проявляются при $\delta = 1.386$ м. д.

^{13}C ЯМР-спектр синтезированного мономера характеризуется наличием сигнала углеродного атома группы $\text{CH}_2=$ в области $\delta_c = 126.19$ м. д., углеродного атома группы $-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array} -$ при $\delta_c = 166.33$ м. д., углерода метильной группы $=\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array} - \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \end{array}$ в фрагменте в области $\delta_c = 135.65$ м. д.

Сигналы, характеризующие углеродные атомы метиленовых групп фрагмента $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$, проявляются в области $\delta_c = 59.06$ и 55.83 м. д. Сигналы атома углерода метилено-

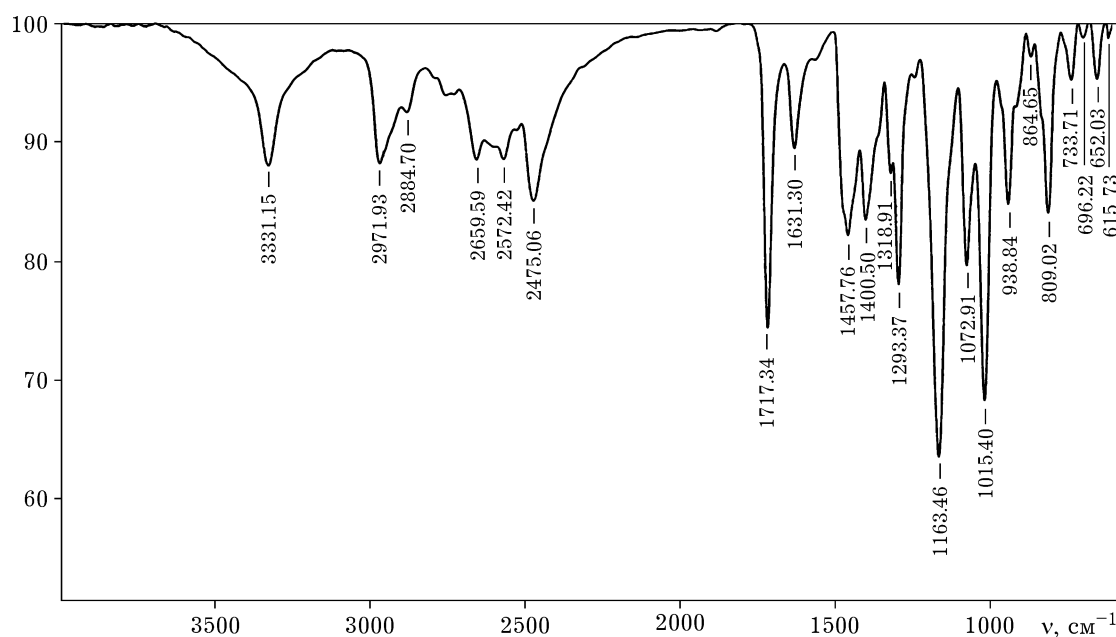


Рис. 1. ИК-спектр ИЖМ – 2-метакрилоксиэтилдидиэтиламмоний хлорида.

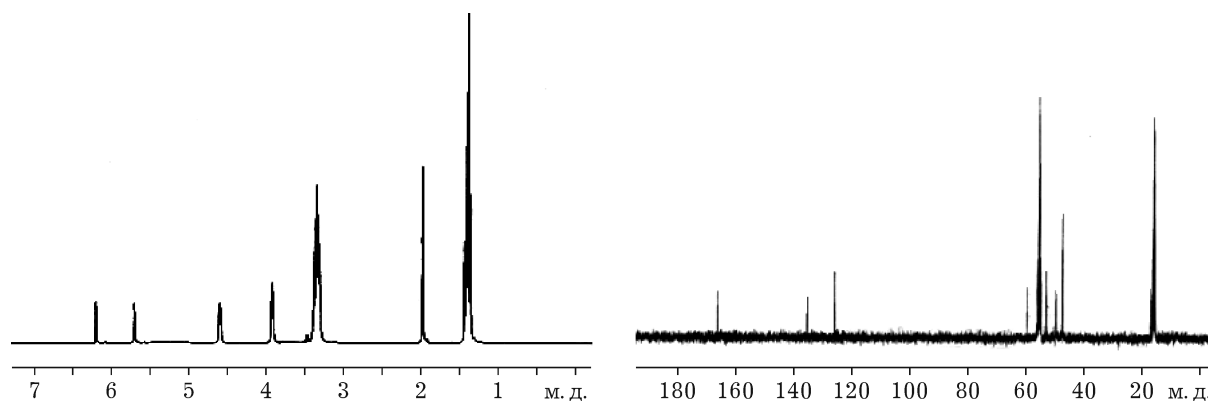


Рис. 2. ЯМР-спектр ИЖМ – 2-метакрилоксиэтилдиэтиламмоний хлорида.

вых групп фрагмента $-N-CH_2-$ при $\delta_c = 47.75$ и 50.18 м. д., а сигналы атома углерода метильных групп фрагмента $-N-C-CH_3$ проявляются в области $\delta_c = 17.52$ и 16.38 м. д.

Полученный ИЖМ представляет собой гелеобразное вещество слабо-желтоватого оттенка, хорошо растворяется в воде, этиловом спирте и диэтилформамиде. Удельная электропроводность 1 % водного раствора составляет $1.3 \cdot 10^{-5}$ См/см.

Сополимеризация синтезированного ИЖМ со стиролом и метакриловой кислотой осуществлена в водной среде при температуре 80°C с использованием радикального инициатора аммонийперсульфата.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение сорбции чистого углекислого газа ИЖМ при температуре 20°C показало, что поглощающая способность ИЖМ по отношению к CO_2 достаточно высокая и процесс протекает быстро. В течение 5 мин масса мономера увеличилась на 3.5 %, а в последующие 10, 20 и 30 мин – на 5.5, 8.1 и 9.3 % соответственно. Далее практически наблюдается равновесие.

Поглощение CO_2 указанной ИЖ – обратимый процесс, и сорбированный газ может быть удален нагреванием образца при 50°C в течение 5–10 мин. Удаление CO_2 протекает и при комнатной температуре, однако занимает больше времени. В течение 5 ч десорбируется 85 % адсорбируемой части CO_2 . Восстановленный таким методом ИЖМ повторно

использовали в пяти циклах и получали одинаковые результаты.

Динамика процесса адсорбции углекислого газа указанным ИЖМ при температуре 20°C приведена на рис. 3, кривая 1.

Аналогичная картина наблюдалась и при исследовании адсорбции CO_2 гомополимером, синтезированным радикальной полимеризацией указанного ИЖМ (см. рис. 3, кривая 2). Как видно, гомополимер проявляет относительно меньшую поглощающую способность по сравнению с исследуемым ИЖМ. В течение 30 мин привес гомополимера составляет 7.2 мас. %, и максимальное поглощение CO_2 наблюдается в течение 35 мин, при этом масса сорбента увеличилась на 8.0 мас. %. Регенерацию полимерного сорбента по окончании процесса поглощения можно осуществить методом десорбции CO_2 при температуре 40°C .

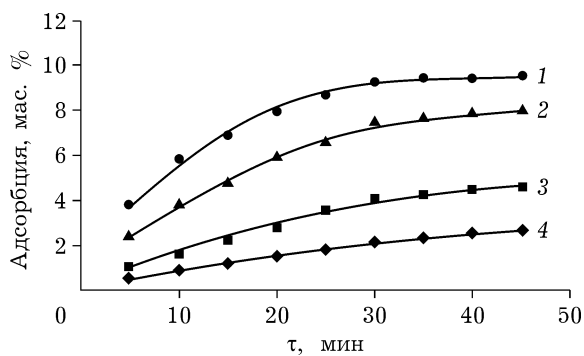


Рис. 3. Динамика процесса адсорбции ИЖМ (1), его гомополимера (2) и сополимера со стиролом (3) и метакриловой кислотой (4).

Регенерированный полимер можно использовать повторно.

Наблюдаемое уменьшение степени поглощения CO_2 при переходе от ИЖМ к полимеру на его основе, по-видимому, обусловлено уменьшением свободного объема, доступного для молекул CO_2 в результате ослабления катион-анионных взаимодействий между фрагментами с отрицательным и положительным зарядами, расположенных вдоль макроцепи.

Снижение поглощающей CO_2 способности наблюдалось и при переходе от гомополимера к сополимерам ИЖМ 2-метакрилоксиэтилдиэтиламмоний хлорида со стиролом или метакриловой кислотой, синтезированных при молярном соотношении компонентов ИЖМ и сомономер, равных 2 : 1 и 1 : 1, в случае стирола и метакриловой кислоты соответственно. Полученные результаты также приведены на рис. 3. Видно, что поглощающая способность сополимера, содержащего в качестве сомономера стирол или метакриловую кислоту, значительно ниже, чем у ИЖМ и гомополимера на его основе. Так, увеличение массы образца сополимера ИЖМ со стиролом в течение 20 и 30 мин составляет 2.6 и 4.0 мас. %. Соответственно, в отличие от ИЖМ и его гомополимера, поглощение CO_2 сополимером занимает большее время, и лишь после 40 мин наблюдается стабилизация с приростом массы образца, равным 4.5 мас. %. В аналогичных условиях максимальный прирест для образца сополимера ИЖМ с метакриловой кислотой составил всего 2.2 мас. %.

По результатам проведенных исследований, сополимер ИЖМ со стиролом проявляет относительно низкую степень поглощения CO_2 , и прирест за 30 мин равен 2.2 мас. %. Можно говорить о снижении степени поглощения CO_2 полимерным образцом с уменьшением в нем доли ИЖМ, т. е. фрагментов ионного характера.

Исследуемые образцы мономера и полимерные продукты на его основе представляют гелеобразные вещества, однако их жесткость при переходе от мономера к гомополимеру и далее к сополимеру возрастает. В частности, при небольшой нагрузке на полимер наблюдается обратная деформация, а пластичность сополимеров намного ниже. По-видимому, это связано со снижением взаимодействия между катион-анионными фрагмен-

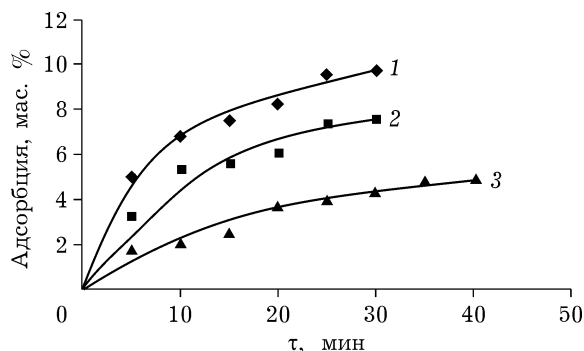


Рис. 4. Динамика процесса адсорбции ИЖМ (1), его гомополимера (2) и сополимера со стиролом (3) при температуре 30 °C.

тами в составе образца при переходе от мономера к полимеру и сополимерам. С уменьшением концентрации ИЖМ в составе полимерного продукта наблюдалось снижение степени удерживания CO_2 , так как сополимер, синтезированный при молярном соотношении ИЖМ к стиролу, равным 1 : 10, в исследуемых условиях практически не поглощает углекислый газ.

Необходимо отметить, что все исследуемые образцы на основе указанного ИЖМ после поглощения CO_2 можно регенерировать нагреванием до 50 °C или вакуумированием системы при комнатной температуре. С учетом ускорения процесса десорбции CO_2 путем повышения температуры нами изучено влияние температурного режима на скорость поглощения CO_2 (рис. 4).

Показано, что с повышением температуры на 10 °C (с 20 до 30 °C) скорость поглощения CO_2 несколько увеличивается и при температуре 30 °C максимальный прирест фиксируется в случае ИЖМ (9.5 мас. %) за 25 мин, гомополимера (7.3 мас. %) – за 20 мин, а сополимера ИЖМ со стиролом – в течение 35 мин. Со снижением температуры в системе до 15 °C скорость и объем поглощения CO_2 практически не изменяются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что ИЖМ 2-метакрилоксиэтилдиэтиламмоний хлорид, синтезированный взаимодействием хлорангидрида метакриловой кислоты с диэтилэтанолламином, гомополимер на основе указанного

мономера, а также его сополимеры со стиролом и метакриловой кислотой обладают высокой поглощающей способностью CO_2 . Указанный ИЖМ и его гомополимер представляют интерес в качестве экологичного сорбента для поглощения углекислого газа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Brindaban C. Ranu and Ranjan Jana // *Eur. J. Org. Chem.* 2006. Vol. 2006, Issue 16. P. 3767–3770.
- 2 Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D. // *Appl. Catal.* 2010. Vol. 373. P. 1–56.
- 3 Кустов Л. М., Васина Т. В., Ксенофонтов В. А. // *Рос. хим. журн.* 2004. Т. XLVIII, № 6. С. 13–35.
- 4 Wasserscheid P., Welton T. *Ionic Liquids in Synthesis*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2003. 364 p.
- 5 *Handbook of Green Chemistry* / P. T. Anastas (Series Editor). Vol. 6. Green Solvents, Ionic Liquids. Weinheim: Wiley-VCH, 2013. 365 p.
- 6 Кустов Л. М. // *Химия и жизнь*. 2007. № 11. С. 36–41.
- 7 Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D. // *Appl. Catal.* 2010. Vol. 373. P. 1–56.
- 8 Pat. No. 4973456 USA, 1990.
- 9 Pat. No. 4751154 USA, 1988.
- 10 Quinn R., Appleby J. B., Pez G. P. // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. Vol. 7. P. 329.
- 11 Bates E. D., Mayton R. D., Ntai Y., Davis Y. H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124. P. 926–927.
- 12 Blanchard L. A., Gu Z., Brennecke J. F. // *J. Phys. Chem. B.* 2011. Vol. 105. P. 2437.
- 13 Tang J., Tang H., Sun W., Plancher H., Radosz M., Shem Y. // *Chem. Commun.* 2005. Vol. 26. P. 3325.