

Научная статья

УДК 544.6.018.47-036.5

doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.014

РАЗРАБОТКА МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИОННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ И КОНВЕРСИИ CO₂

**Захар Алексеевич Маркин¹, Анна Андреевна Головачева²,
Ольга Викторовна Казарина³, Андрей Владимирович Воротынцев⁴**

^{1–4}Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
имени Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

^{2, 3}Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

¹zakharmara@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0542-0824>

²a.golovachiova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0620-0743>

³olga_kazarina@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4841-2739>

⁴an.vorotyntsev@ichem.unn.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5447-5296>

Аннотация

Получены новые ионные системы на основе холиноподобных соединений и глицерина. Исследованные системы показали свою эффективность при улавливании аммиака и диоксида углерода, а также конверсии последнего в циклические карбонаты по реакции циклоприсоединения к оксидам олефинов. Полученные закономерности могут быть использованы при разработке абсорбционно-каталитических систем.

Ключевые слова:

диоксид углерода, ионные растворители, каталитическая конверсия CO₂, абсорбция

Финансирование:

работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет–2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Для цитирования:

Маркин З. А., Головачева А. А., Казарина О. В., Воротынцев А. В. Разработка многофункциональных ионных систем для улавливания и конверсии CO₂ // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 81–84. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.014.

Original article

DEVELOPMENT OF MULTIFUNCTIONAL IONIC SYSTEMS FOR CO₂ CAPTURE AND CONVERSION

Zakhar A. Markin¹, Anna A. Golovacheva², Olga V. Kazarina³, Andrey V. Vorotyntsev⁴

^{1–4}National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Russia

^{2, 3}Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

¹zakharmara@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0542-0824>

²a.golovachiova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0620-0743>

³olga_kazarina@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4841-2739>

⁴an.vorotyntsev@ichem.unn.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5447-5296>

Abstract

New ionic systems based on choline-like compounds and glycerol have been obtained. The investigated systems demonstrated their effectiveness in capturing ammonia and carbon dioxide, as well as in converting the latter into cyclic carbonates via cycloaddition reactions with olefin oxides. The obtained regularities can be utilized in the development of absorption-catalytic systems.

Keywords:

carbon dioxide, ionic solvents, catalytic conversion of CO₂, absorption

Funding:

By the support of the federal academic leadership program "Priority 2030" of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

For citation:

Markin Z. A., Golovacheva A. A., Kazarina O. V., Vorotyntsev A. V. Development of multifunctional ionic systems for CO₂ capture and conversion // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 81–84. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.014.

Введение

Снижение концентрации парниковых газов, в частности CO_2 , в атмосфере является краеугольным камнем в борьбе с изменением климата. В условиях роста и развития промышленности поиск эффективных и дешевых методов улавливания и переработки диоксида углерода становится все более актуальным [1]. В данной ситуации высоким потенциалом обладают абсорбционно-каталитические системы, способные не только улавливать CO_2 , но и преобразовывать его в ценные химические продукты. Ионные растворители, привлекают все более широкое внимание благодаря своим уникальным свойствам таким, как незначительное давление насыщенного пара, термическая и химическая стабильность, настраиваемые и проектируемые структуры и хорошая растворимость в них CO_2 .

Целью настоящей работы является разработка многофункциональных систем на основе холиноподобных соединений для использования их в качестве абсорбентов и катализаторов для поглощения и преобразования CO_2 в ценные химические продукты.

Результаты исследований

Получены новые ионные растворители на основе хлоридов аммония, использующихся в качестве акцептора водородных связей (hydrogen bond acceptor, HBA) — хлорид холина $[\text{Me}_3\text{C}^{\text{OH}}\text{N}]\text{Cl}$, диметил-ди(2-гидроксиэтил)-аммоний хлорида $[\text{Me}_2\text{C}^{\text{OH}_2}\text{N}]\text{Cl}$, метил-три(2-гидроксиэтил)-аммоний хлорида $[\text{MeC}^{\text{OH}_3}\text{N}]\text{Cl}$ в смеси с глицерином (Gly) — донором водородных связей (hydrogen bond donor, HBD) в мольном соотношении 1:2: ИР-1, ИР-2, ИР-3. Для них были найдены и вычислены такие характеристики, как плотность и вязкость, абсорбция аммиака и диоксида углерода, термодинамические параметры процессов абсорбции при различных температурах. Также была изучена каталитическая активность ионных растворителей в реакциях циклоприсоединения диоксида углерода к оксидам олефинов.

Растворимость аммиака в ИР-2 и ИР-3, а также диоксида углерода в глицерине, ИР-1, ИР-2, ИР-3 исследовалась в диапазоне температур 303,2–333,2 К и давлениях 100–801 кПа (рис. 1а). Сравнение сорбции полученных абсорбентов представлены на рис. 1. Поглощение CO_2 увеличивается в ряду $\text{Gly} < \text{ИР-1} < \text{ИР-2} < \text{ИР-3}$. Поглощение ионными смесями многократно превышает поглощение чистым глицерином. Это можно объяснить тем, что физическое поглощение, протекающее в случае углекислого газа, зависит от свободного объема жидкости, что коррелирует с разветвленностью компонента HBA в ряду ИР-1 ($[\text{Me}_3\text{C}^{\text{OH}}\text{N}]\text{Cl}$) < ИР-2 ($[\text{Me}_2\text{C}^{\text{OH}_2}\text{N}]\text{Cl}$) < ИР-3 ($[\text{MeC}^{\text{OH}_3}\text{N}]\text{Cl}$). Замена метильной группы в $[\text{Me}_3\text{C}^{\text{OH}}\text{N}]\text{Cl}$ на 2-этокси- в $[\text{Me}_2\text{C}^{\text{OH}_2}\text{N}]\text{Cl}$ приводит примерно к 6 %-му увеличению величины поглощательной способности, тогда как дальнейшая замена в $[\text{MeC}^{\text{OH}_3}\text{N}]\text{Cl}$ увеличивает сорбционную способность смеси почти на 10 %.

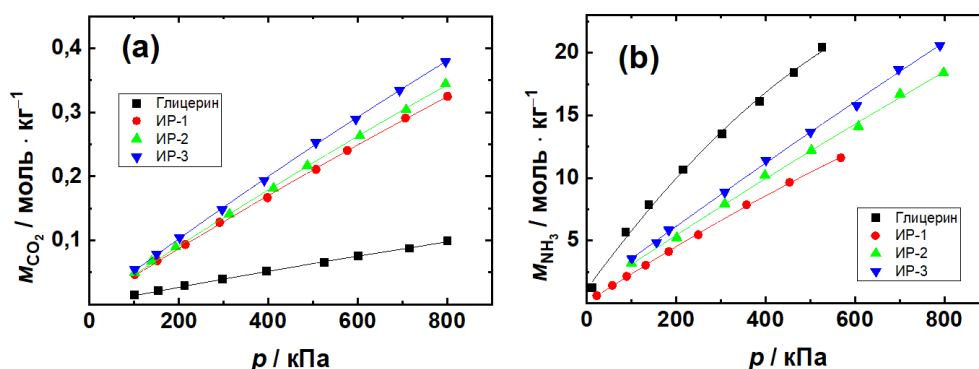


Рис. 1. Растворимости CO_2 (а) и NH_3 (б) в глицерине и полученных ионных растворителях

В случае NH_3 наблюдалась та же закономерность для сложных растворителей: растворимость аммиака возрастает в ряду ИР-1 < ИР-2 < ИР-3 (рис. 1б). Опять же, более разветвленные HBA способствуют увеличению растворимости газа [2]. Однако в случае аммиака существенный вклад

в растворимость газа вносят взаимодействия посредством водородных связей. При увеличении числа гидроксильных групп, способствующих образованию водородных связей, растет сорбция аммиака. Данным явлением можно объяснить высокую сорбцию в глицерине, благодаря наличию трех гидроксильных групп в этой молекуле.

Изучалась каталитическая активность полученных систем в реакции циклоприсоединения CO₂ к эпихлоргидрину (ECH) с получением хлорпропиленкарбоната (PC-Cl) (рис. 2).

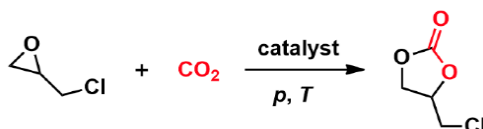


Рис. 2. Схема реакции циклоприсоединения CO₂ к эпихлоргидрину

В табл. представлены результаты каталитических тестов. Без катализатора образование PC-Cl не происходило. Ионные соединения [Me₂C^{OH}₂N]Cl, [Me₃C^{OH}N]Cl по отдельности давали низкие проценты PC-Cl, в то время как при использовании глицерина не было обнаружено образования продукта при проведении реакции при 100 °С и 650 кПа CO₂ в течение 6 ч. Использование полученных ионных растворителей, на основе синтезированных HBD и глицерина позволило получить высокие выходы продукта PC-Cl с селективностью более 90 %.

Таблица

Оценка катализаторов реакции присоединения CO₂ к эпихлоргидрину

Катализатор	Результаты реакции	
	Выход PC-Cl, %	Селективность, %
–	0	–
[Me ₂ C ^{OH} ₂ N]Cl	8	96
[MeC ^{OH} ₃ N]Cl	9	95
Глицерин	0	≥ 99
ИС-2	95	93
ИС-3	94	92

Примечание. Условия реакции: pCO₂ = 650 кПа; t = 6 ч; T = 100 °С.

Изучено влияние параметров реакции на синтез хлорпропиленкарбоната. При повышении концентрации катализатора свыше 2 мол. % выход основного продукта практически не изменялся при значительном падении селективности. При температуре до 80 °С образование PC-Cl происходит с относительно низкими выходами: 14 и 9 % для ИР-2 и ИР-3 соответственно. Однако при повышении температуры до 90 °С конверсия ECH значительно увеличилась — до 70 и 51 %. Наибольшая конверсия достигалась при температуре 100 °С — 95 и 93 % для ИР-2 и ИР-3 соответственно при селективности 93 %. Повышение температуры свыше 100 °С не оказало значительного влияния на рост конверсии.

Выводы

Получены новые ионные растворители на основе соединений холиновой семьи и глицерина, обладающие высокой способностью к сорбции CO₂ и NH₃, особенно в случае более разветвленных НВА-компонентов. Полученные системы проявили высокую каталитическую активность в реакции циклоприсоединения CO₂ к эпихлоргидрину: был достигнут выход целевого продукта 95 % при селективности выше 90 %.

Список источников

- Deng L. et al. Tunable imidazolium ionic liquids as efficient catalysts for conversion of urea into cyclic carbonates // Molecular Catalysis. 2022. Т. 519. С. 112153.
- Kazarina O. V. et al. The role of HBA structure of deep eutectic solvents consisted of ethylene glycol and chlorides of a choline family for improving the ammonia capture performance // Journal of Molecular Liquids. 2023. Т. 373. С. 121216.

References

1. Deng L. et al. Tunable imidazolium ionic liquids as efficient catalysts for conversion of urea into cyclic carbonates // *Molecular Catalysis*. 2022. Т. 519. С. 112153.
2. Kazarina O. V. et al. The role of HBA structure of deep eutectic solvents consisted of ethylene glycol and chlorides of a choline family for improving the ammonia capture performance // *Journal of Molecular Liquids*. 2023. Т. 373. С. 121216.

Информация об авторах

З. А. Маркин — магистр, младший научный сотрудник;

А. А. Головачева — младший научный сотрудник;

О. В. Казарина — кандидат химических наук, научный сотрудник;

А. В. Воротынцев — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

Z. A. Markin — Master, Research Assistant;

A. A. Golovacheva — Research Assistant;

O. V. Kazarina — PhD (Chemistry), Researcher;

A. V. Vorotyntsev — PhD (Chemistry), Researcher.

Статья поступила в редакцию 13.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 13.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.