



УДК 661.183

© 2007

С. В. Бойченко, О. В. Швець, Ж. В. Черненко, Л. М. Черняк

Дослідження властивостей кремнієрганічного адсорбенту “КРЕОСОРБ”

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Г. О. Ковтуном)

We describe the results of researches of synthesized organosilicon sorbents. The sorption properties of a perspective sorbent with the completely hydrophobic surface (symbolic title “KREOSORB”) considerably exceed those of the available silica gels. This allows us to predict its successful use in solving the actual ecological and power-supply problems.

Підвищення ефективності використання моторних палив на сьогодні — це один із перспективних напрямів розв'язання енергетичних і екологічних проблем водночас. Існуючий стан ефективності використання паливно-енергетичних ресурсів України можна визначити як такий, що не відповідає сучасним вимогам. Пояснити такий стан можна кризою теорії та методів енергоощадності [1]. Однією з причин такого стану є втрати нафтопродуктів від випаровування [1–7].

Існує багато організаційно-технічних методів щодо зменшення втрат від випаровування [2–7]. Але більшість з них вимагають нових способів підвищення ефективності їх використання. Одним із перспективних способів підвищення ефективності роботи сорбційних систем уловлювання легких фракцій є синтез та використання нових типів адсорбентів, зокрема кремнієрганічних [8–10].

Проаналізувавши літературні джерела [8–10], перед нами постало завдання синтезу і випробування нових кремнієрганічних сорбентів. Насамперед були сформульовані вимоги до нового сорбенту:

а) низька вартість; б) високі сорбційні характеристики; в) висока селективна та розподільна здатність; г) ефективність регенерації з точки зору мінімального гістерезису та енерговитрат; д) високі надійність і довговічність; е) екологічна безпека процесів синтезу, експлуатації та переробки використаних сорбентів; є) багаточиклічний “життєвий цикл”.

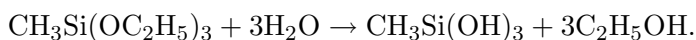
Гелі кремнієрганічних сполук, відповідно до теорії конденсаційного структуроутворення полімерів [11–13], можна віднести до конденсаційних структур. Вони є необоротними системами тривимірної структури, подібно до неорганічного типу силікагелів. Механізм

застигання гелів поліорганосилоксанів, без сумніву, пов'язаний з виникненням силоксанових зв'язків через поліконденсацію силанольних груп органосилантриолів [11]. Промивання і висушування таких ліогелів призводить до утворення високопористих ксерогелів поліорганосилоксанів.

Кремнієорганічні адсорбенти — пористі поліорганосилоксани, що утворюються у результаті гідролізу і поліконденсації трифункціональних кремнійорганічних сполук, коли умови реакції сприяють утворенню перенасичених розчинів поліорганосилоксанів з виникненням дисперсної фази [11, 12].

Кремнієорганічний адсорбент, з наявними метильними групами (CH_3) — ксерогель поліметилсилоксана (ПМС), був отриманий спільно з Інститутом фізичної хімії НАН України ім. Л. В. Писаржевського і має умовну назву “КРЕОСОРБ”.

Під час синтезу ксерогелю поліметилсилоксану як мономер використовувався метилтриетоксисилан ($\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$). Його гідроліз виконували 0,5 н водним розчином соляної кислоти при об'ємному співвідношенні силано-органічний розчинник 1 : 1. Як органічний розчинник використовували етанол. Кількість води для гідролізу брали у двократному надлишку відносно кількості необхідної для омилення трьох етоксигруп у силані за схемою:



Порівняльну характеристику синтезованого гідрофобного ксерогелю (умовна назва “КРЕОСОРБ”) білого кольору із заданими адсорбційно-структурними характеристиками наведено в табл. 1.

Скелет кремнієорганічного адсорбенту складається з тривимірної цикло-просторової структури ПМС. Хімічний склад ксерогелю ПМС приблизно відповідає формулі $(\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2})_n$:

Знайдено, %: С 20,0; Si 40,5; Н 5,0.

Вираховано, %: С 18,0; Si 41,8; Н 4,5.

Під час дослідження ксерогелю ПМС на електронному мікроскопі кристалічна фаза не виявлена, а отже, він має аморфну будову. Вивчення пористої структури та адсорбційних властивостей ПМС ваговим методом показало, що у нього досить розвинена пориста структура. З табл. 1 видно, що для цього адсорбенту характерні досить високий сорбційний об'єм пор за вуглеводнями та велика питома поверхня.

Наявність метильних груп на поверхні кремнієорганічного адсорбенту визначає його гідрофобність. Зразок показав практично повну гідрофобність (тобто адсорбував дуже незначні кількості води), що не дало можливості визначити характеристики пористої системи за ізотермою адсорбції води (рис. 1).

На противагу воді зразок дуже добре адсорбував гексан та метанол. Ізотерми адсорбції гексану та метанолу наведені на рис. 2. Як видно з рис. 2, ізотерми адсорбції S-подібні, тобто відносяться до IV типу і характерні для мезопористих матеріалів, у яких відсутні мікропори [13].

Таблиця 1. Порівняльні характеристики сорбентів

Тип	Марка	V_s , см ³ /Г	S , м ² /Г	r , нм
Поліметилсилоксан	“КРЕОСОРБ”	1,45	148	3,3
Середньозернистий силікагель	КСС-3	0,93	522	3,51
Середньозернистий силікагель	КСС-4	0,76	650	2,34
Крупнозернистий силікагель	КСК	0,93–0,76	250–270	6,1–7,5

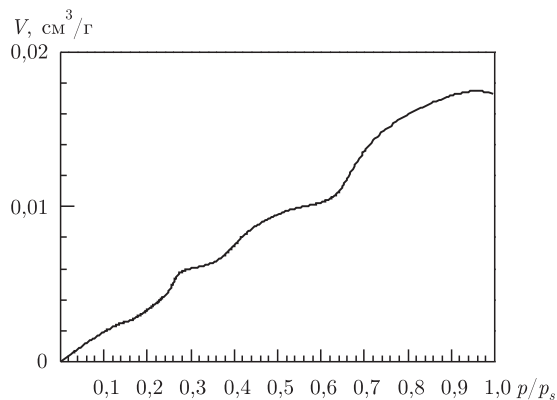


Рис. 1. Ізотерма адсорбції води на зразку поліметилсилоксану

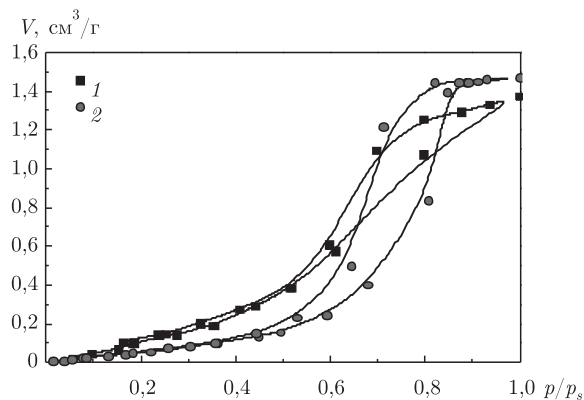


Рис. 2. Ізотерми адсорбції гексану та метанолу на базовому зразку поліметилсилоксану: 1 — гексан; 2 — метанол

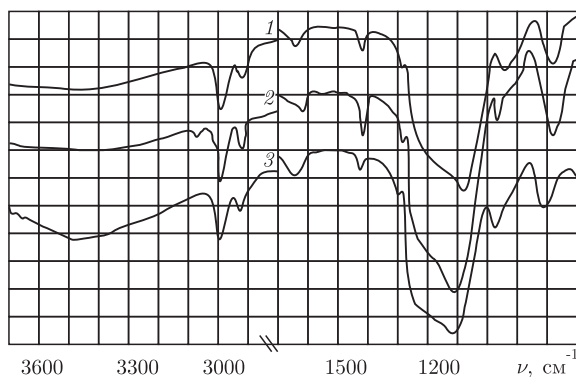


Рис. 3. ІЧ-спектри ксерогелів поліметилсилоксану (1), поліметилсилоксану, що містить 10% полівінілсилоксану (2) та 10% силікагелю (3)

Розрахунок розподілу пор за розмірами, згідно з рівнянням Кельвіна [13], показав величину середнього радіуса пор 20 Å за метанолом та 33 Å за гексаном (див. рис. 2). Модель Кельвіна описує конденсацію в мезопорах діаметром 20–500 Å і базується на ефекті утворення меніску рідини при досягненні відповідного тиску адсорбату. У першому наближенні товщину адсорбційного шару можна вважати 6 Å для гексану та 5 Å для метанолу, тобто шар є мономолекулярним.

Для успішного практичного використання було досліджено термостійкість ПМС методом диференційно-термічного аналізу (ДТА). Для виконання ІЧ спектрального аналізу досліджувані зразки сушили (3 год за 120 °С), ретельно розтирали в агатовій ступці з КВг (у співвідношенні зразок: КВг = 1 : 50) і спресовували у спеціальній прес-формі тонкі напівпрозорі пігулки ($m \sim (0,025 \pm 0,030)$ г). Спресовані пігулки переносили до кюветного відсіку спектрометра у спеціальному тримачі. На рис. 3. наведено спектри синтезованих зразків. Насамперед, слід відмітити наявність у всіх трьох спектрах досить інтенсивних смуг за 2990–2920 та 1410 cm^{-1} , що вказують на присутність у складі досліджуваних зразків метильних груп. При цьому наявність чіткої смуги при 1275 cm^{-1} у всіх трьох спектрах дозволяє стверджувати, що цей метильний радикал зв'язаний безпосередньо з атомом кремнію. Таким чином, на відміну від силікагелю, у котрому кожен атом кремнію на поверхні

зв'язаний з ОН-групою, у складі поліметилсилоксану кожен атом кремнію сполучений з метильною групою, чим і забезпечується практично повна гідрофобізація поверхні адсорбенту. Цей факт, у свою чергу, підтверджується практично повною відсутністю смуг поглинання в області $3700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, що характеризують як наявність силанольних груп, так і зв'язаних на поверхні з ними молекул води (див. рис. 3).

Таким чином, результати виконаних нами експериментів дозволяють стверджувати, що адсорбційні властивості ксерогелів ПМС, що визначаються пористою структурою і хімічною природою метильних груп, які знаходяться на поверхні, дозволяють віднести пористі кремнійорганічні адсорбенти у самостійний клас адсорбентів, що займають середнє положення між силікагелем та активованим вугіллям. Особливою ознакою “КРЕОСОРБ” є повна гідрофобність поверхні.

Сорбційні властивості дослідженого перспективного сорбенту з умовною назвою “КРЕОСОРБ” значно перевищують властивості досліджених раніше силікагелів, що дозволяє передбачити їх успішне використання у сфері вирішення актуальних еколого-енергетичних проблем системи нафтопродуктозабезпечення.

1. *Бойченко С. В.* Технологічні основи енергоощадності у процесах транспортування та зберігання моторних палив: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.07. – Киев: Нац. авиац. ун-т, 2004. – 32 с.
2. *Бойченко С. В.* Раціональне використання вуглеводневих палив. – Киев: Нац. авиац. ун-т, 2001. – 216 с.
3. *Коршак А. А.* Современные средства сокращения потерь бензинов от испарения. – Уфа: ООО “ДизайнПолиграфСервис”, 2001. – 144 с.
4. *Полевая Т. И.* Подготовка новых норм выбросов летучих органических веществ в странах Западной Европы: Экспресс-информация / НИИТЭнефтехим. – Москва, 1993. – № 2. – 18 с. (Сер.: Транспорт и хранение нефти и нефтепродуктов. Зарубежный опыт).
5. *Гиззатов М. А.* Сокращение потерь бензинов от испарения на авогаправочных станциях нефтебаз: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 25.00.19. – Уфа: Уфим. нефтян. гос. техн. ун-т, 2002. – 22 с.
6. *Кулагин А. В.* Прогнозирование и сокращение потерь бензинов от испарения из горизонтальных подземных резервуаров АЗС: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 25.00.19. – Уфа: Уфим. нефтян. гос. техн. ун-т, 2003. – 26 с.
7. *Коршак С. А.* Совершенствование методов расчета потерь бензинов от испарения из резервуаров типов РВС и РВСП: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 25.00.19. – Уфа: Уфим. нефтян. гос. техн. ун-т, 2003. – 22 с.
8. *Бойченко С. В., Швець О. В.* Адсорбція вуглеводневих сорбатів силікагелями марок КСМГ, КСС-3, КСС-4 та КСК // Нафтова і газова пром-сть. – 2003. – № 1. – С. 55–58.
9. *Елисеєва И. С.* Становление и развитие производства синтетических цеолитов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 02.00.13. – Уфа: Уфим. нефтян. гос. техн. ун-т, 2003. – 23 с.
10. *Слинякова И. Б.* Физико-химические основы синтеза и формирования пористой структуры кремнийорганических адсорбентов: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Киев, 1972. – 44 с.
11. *Кремнийорганические сорбенты: Получение, свойства, применение / Слинякова И. Б., Денисова Т. И.* – Киев: Наук. думка, 1988. – 192 с.
12. *Грег С., Сиг. К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – Москва: Мир, 1970. – 408 с.
13. *Кельцев Н. В.* Основы адсорбционной техники. – Москва: Химия, 1984. – 592 с.

*Український науково-дослідний та навчальний центр
хіммотології і сертифікації паливно-мастильних
матеріалів і технічних рідин Національного
авіаційного університету, Київ
Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського
НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 13.12.2006