



## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ НА ПРОЦЕСС ОЧИСТКИ СПИРТСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКОСТЕЙ

*Т.А. Ермакова, И.В. Запороцкова, Е.В. Первалова, А.Ю. Степанова,  
С.В. Борознин, А.В. Марутич, Н.П. Запороцкова*

### Введение

В пищевых спиртосодержащих жидкостях (водно-этанольных смесях), используемых для производства ликеро-водочной продукции, в фармацевтике, в парфюмерно-косметических и химических производствах, практически всегда присутствуют различные примеси. Многие из этих примесей присутствуют в количествах, не оказывающих влияние на органолептические показатели и токсический потенциал производимого продукта. Содержание некоторых из них, наиболее токсичных или сообщающих неприятный вкус и запах, строго регламентируется. К числу таких нормируемых примесей относятся альдегиды, сивушные масла, эфиры и метиловый спирт. В настоящее время для очистки от этих вредных примесей используют различные сорбционные методы и вещества, однако поиск более эффективных способов очистки спиртосодержащих жидкостей продолжается. Нами предложена технология очистки пищевых спиртосодержащих жидкостей, в том числе продукции ликеро-водочной промышленности, с использованием углеродных наноматериалов, к которым относятся фуллерены и нанотрубки, обладающие уникальными сорбционными характеристиками.

Во второй половине 80-х гг. была открыта новая форма существования углерода – фуллерены и нанотрубки, обнаружилось новые свойства таких углеродных систем [2; 4]. В этих структурах в еще большей степени проявилась склонность углерода к образованию поверхностных структур. Эти замкнутые поверхностные структуры углерода проявляют ряд специфических свойств, позволяющих использовать их в качестве своеобразных материалов и рассматривать в качестве интересных физических объектов и химических систем. В настоящее время

особые надежды в развитии многих областей науки и техники связывают с углеродными нанотрубками. Нанотрубки – это вытянутые структуры, представляющие собой длинные (до нескольких микрометров) трубки диаметром в несколько нанометров, поверхность которых выполнена правильными шестичленными углеродными циклами (гексагонами). За прошедший со времени их открытия период нанотрубки из экзотических объектов уникальных экспериментов и теоретических расчетов превратились в предмет крупномасштабных физико-химических исследований. Их необычные свойства стали основой многих смелых технологических решений. Нанотрубки являются сегодня материалом широкого практического применения, коммерческим продуктом и предметом маркетинговых исследований.

Замечательная особенность углеродных нанотрубок связана с их уникальными сорбционными характеристиками [1]. Так как нанотрубка является поверхностной структурой, то вся ее масса заключена в поверхности ее слоев. Это определяет аномально высокую удельную поверхность тубуленов, что, в свою очередь, задает особенности их электрохимических и сорбционных характеристик.

Высокая сорбционная способность графеновой поверхности и возможность заполнения углеродных нанотрубок различными веществами позволяют, с одной стороны, влиять на их физико-химические свойства, а с другой – создавать устройства для хранения газообразных и конденсированных материалов. Кроме того, с помощью нанотрубок, обладающих эффективностью, намного превосходящей эффективность современных сорбентов, можно очищать различные газообразные и жидкие вещества от вредных, в том числе и токсичных, примесей. Интерес

к сорбционным свойствам углеродных нанотрубок обусловлен тремя важными обстоятельствами. Во-первых, углеродная нанотрубка выполнена из графеновой поверхности, высокие сорбционные характеристики которой были известны еще задолго до открытия тубуленов. Во-вторых, материал, составленный из углеродных нанотрубок, благодаря своей структуре, обладает высокой удельной поверхностью, что делает его привлекательным объектом для проведения гетерогенных электрохимических процессов. Наконец, третьей, и наиболее важной, особенностью, отличающей углеродные тубулены от других известных материалов, является наличие в нанотрубке внутренней полости, поперечный размер которой обычно превышает размер молекулы. Вещество проникает внутрь нанотрубки под действием внешнего давления либо в результате капиллярного эффекта и удерживается внутри нее благодаря сорбционным силам. При этом графеновая оболочка обеспечивает достаточно хорошую защиту содержащегося в ней материала от внешнего химического либо механического воздействия. Кроме того, сильно искривленная поверхность нанотрубки (по сравнению с плоским графитовым слоем) позволяет адсорбировать на ее поверхности достаточно большие и сложные молекулы, вплоть до молекул органической природы. При этом эффективность (то есть процентное количественное соотношение адсорбированных соединений) нанотрубок по отношению к органическим молекулам в десятки раз превосходит активность графитовых адсорбентов, являющихся на сегодняшний день самыми распространенными средствами очистки.

В связи с вышесказанным предлагается использовать углеродные нанотрубки для очистки пищевых спиртосодержащих жидкостей, в том числе продукции ликеро-водочной промышленности, от побочных (возможно, токсичных) продуктов, к которым могут быть отнесены, в частности, сивушные масла. Это обеспечит высокотехнологичные процессы очистки жидкого спиртосодержащего материала на заключительном этапе производства от последних, наиболее трудноизвлекаемых побочных продуктов. Следует отметить, что до настоящего времени подоб-

ная технология очистки спиртосодержащих жидкостей практически не разработана, что и определяет новизну работы. В качестве преимуществ данного способа очистки можно указать следующие:

1. Высокая эффективность процесса.
2. В десять раз меньшее количество адсорбирующего вещества.
3. Отсутствие побочных эффектов от использования адсорбентов графитовой природы (запах, взвесь) с сохранением и многократным увеличением активности процесса. Следует заметить, что именно эти побочные эффекты пытаются преодолеть промышленность, вводя всевозможные способы очистки, например, с помощью молока, единственный результат применения которого – избавление от запахов.
4. Применение высоких современных технологий HIGH TECH.

#### 1. Квантово-химические исследования адсорбционного взаимодействия углеродных нанотрубок с органическими молекулами тяжелых спиртов

Нами были выполнены квантово-химические исследования возможности адсорбционного взаимодействия углеродных нанотрубок с органическими молекулами тяжелых спиртов, благодаря которому и будет осуществляться очистка спиртосодержащих жидкостей (водно-этанольных смесей) от нежелательных примесей. Структурные формулы этанола и примесей приведены ниже:

1. Этанол  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$
2. Метанол  $\text{CH}_3\text{-OH}$
3. Сивушные масла:
  - Пропанол-1  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
  - Пропанол-2  $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$
  - Бутанол-1  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
  - Бутанол-2  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$
  - 2-метилпропанол-1  $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{-OH}$
  - 1,1-диметилэтанол  $\text{CH}_3\text{-C(CH}_3)_2\text{-OH}$
  - Пентанол-1  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
  - 3-метилбутанол-1  $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
4. Альдегиды и кетоны:
  - Ацетальдегид  $\text{CH}_3\text{CH=O}$

Бензальдегид  $C_6H_5CH=O$

Диметилкетон  $CH_3COCH_3$

5. Эфиры:

Этилацетат  $CH_3COOCH_2CH_3$

Метилацетат  $CH_3COOCH_3$ .

Теоретические расчеты некоторых наиболее распространенных молекул тяжелых спиртов выполнены полуэмпирическим квантово-химическим методом MNDO, хорошо зарекомендовавшим себя для расчетов молекул и твердых тел. В результате выполненных исследований были выявлены особенности пространственной конфигурации молекул

и их основные геометрические характеристики. В качестве примера на рисунке 1 представлена молекула бутанола-1 оптимальной конфигурации, а в таблице 1 – основные геометрические параметры, характерные для всех выбранных молекул.

Далее были исследованы процессы присоединения выбранных молекул тяжелых спиртов к поверхности однослойных углеродных нанотрубок малого диаметра. Выбор подобных нанотрубок определен результатами исследования взаимодействий нанотрубок с органической молекулой циклогексимида [3]. Эти иссле-

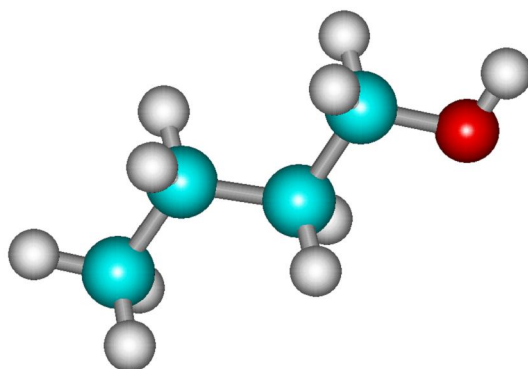


Рис. 1. Молекула бутанола-1

Таблица 1

Характерные геометрические параметры органических молекул тяжелых спиртов

Параметр	Значение величины
Межатомное расстояние, Å:	
C-C	1.51
C-O	1.33
C-H	1.09
O-H	0.93
Углы между атомами:	
C-C-C	181.67
H-O-C	113.51
C-C-H	111.04
Торсионные углы:	
C-C-C-C	72.14
H-C-C-H	-35.43
C-C-O-H	-33.81
H-C-C-C	178.94
C-C-C-O	-179.42
Заряды на атомах:	
O	-0.32
H, присоединенный к O	0.17
C, связанный с O	0.15
Все остальные заряды	0.00

дования доказали, что большой радиус кривизны данных наноструктур обеспечивает возможность более активного адсорбционного взаимодействия с большими органическими молекулами за счет одноцентрового перпендикулярного взаимодействия, позволяющего реализовать множественную адсорбцию.

В качестве адсорбента была выбрана углеродная нанотрубка типа (6, 6). Молекулярный кластер содержал 96 атомов углерода, а оборванные связи на границе замыкались псевдоатомами водорода. Для всех спиртов рассмотрен вариант присоединения через атом кислорода, освободившего связь в результате дегидратации спирта в жидкости (отрыв и переход в сво-

бодное состояние атома Н). В качестве примера на рисунке 2 представлена модель взаимодействующих нанотрубки (6, 6) и молекулы тяжелого спирта бутанола-1. Процесс адсорбции моделировался пошаговым приближением молекулы бутанола к поверхности тубулена вдоль перпендикуляра, проведенного к выбранному атому углерода поверхности (с шагом 1 Å), что позволило построить профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия и установить (либо не установить) факт реализации адсорбционного взаимодействия. Потенциалы взаимодействия, рассчитанные без оптимизации поверхности кластера, приведены на рисунках 3–5.

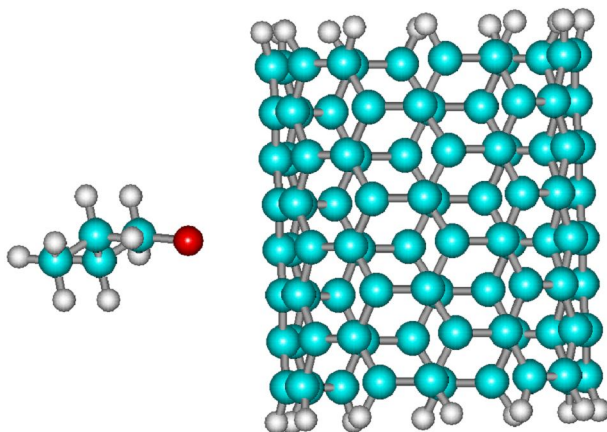


Рис. 2. Модель адсорбционного взаимодействия нанотрубки (6, 6) и молекулы тяжелого спирта бутанола-1

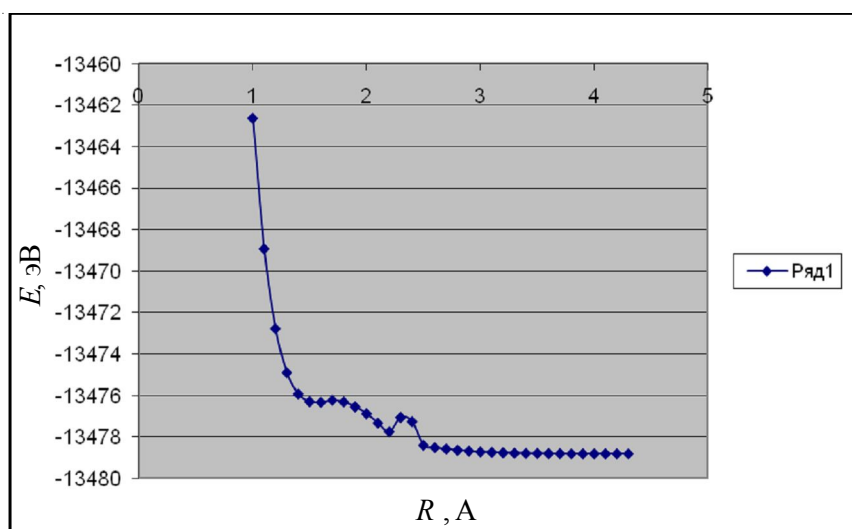


Рис. 3. Профиль поверхности потенциальной энергии взаимодействия молекулы бутанола-1 с поверхностью углеродной нанотрубки (6, 6)

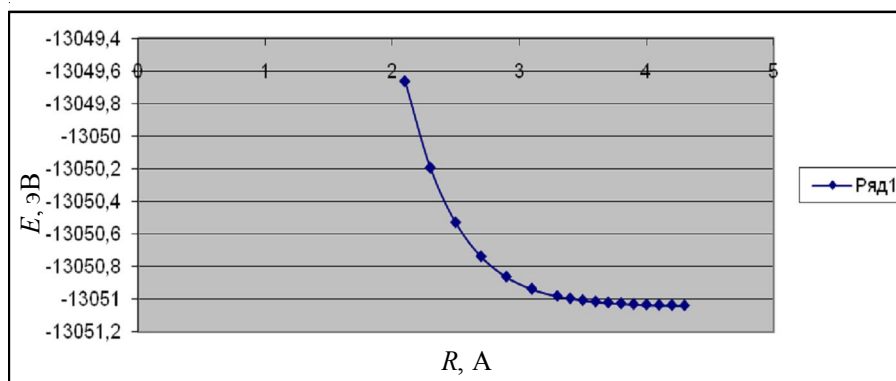


Рис. 4. Профиль поверхности потенциальной энергии взаимодействия молекулы пропанола-2 с поверхностью углеродной нанотрубки (6, 6)

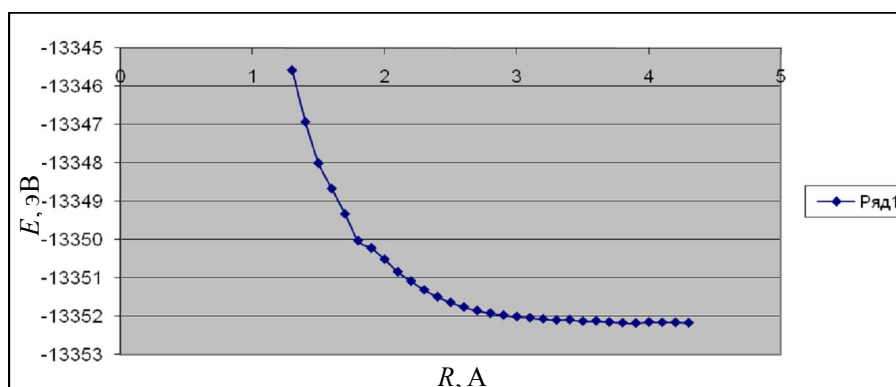


Рис. 5. Профиль поверхности потенциальной энергии взаимодействия молекулы пропанола-1 с поверхностью углеродной нанотрубки (6, 6)

Анализ результатов показал, что адсорбция реализуется только для случая взаимодействия нанотрубки с молекулой бутанола-1 (рис. 3), причем обеспечивается за счет физической адсорбции (расстояние адсорбции  $R_{ад} = 2.4 \text{ \AA}$ ). Энергия адсорбции в этом случае составляет 6.2 эВ. Анализ зарядового перераспределения установил факт переноса электронной плотности с атома О на атом углерода поверхности трубки. Для всех остальных молекул адсорбция не реализуется в рамках данной задачи (без оптимизации поверхности кластера нанотрубки). Следует отметить, что данные результаты не являются окончательными. Для получения более корректных результатов и механизмов адсорбционного взаимодействия следует выполнить расчеты с полной оптимизацией поверхности нанотрубки и геометрии молекул тяжелых спиртов в процессе адсорбции.

## 2. Экспериментальные исследования влияния углеродного наноматериала на процессы очистки спиртосодержащих жидкостей

Для выполнения экспериментальных исследований положительного влияния углеродного наноматериала на процессы очистки спиртосодержащих жидкостей была освоена технология получения углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза на установке синтеза углеродных нанотрубок «CVDomna». Представленный объект – водно-спиртовой раствор (водка «Пшеничная») – был обработан смесью нанотрубок, полученных по стандартной методике. Выполнена очистка спиртосодержащей жидкости сверхмалым количеством углеродного наноматериала путем ее фильтрации. Для доказательства реализованного факта очистки водно-спиртового раство-

ра от сивушных масел использованы методы ИК-спектроскопии, газовой и жидкостной хроматографии.

*Молекулярно-спектроскопические исследования*

На рисунке 6 приведены ИК-спектры водки «Пшеничная» до и после обработки нанотрубками. Анализ результатов обнаружил отсутствие в ИК-спектре водки после очистки характеристических полос поглощения в области 1273, 1328, 1455, 2981 см<sup>-1</sup>, что говорит об исчезновении, соответственно, деформационных колебаний СН<sub>3</sub> разветвленных спиртов (пропанол-2, бутанол-2), ассиметричных валентных колебаний сложноэфирной группы С-О-С, принадлежащей эфирам (этилцетат, метилацетат, изобутилацетат), деформационных колебаний группы СН<sub>2</sub>, валентных колебаний группы С-Н, которые присутствуют в структуре таких спиртов, как пропанол-1, пропанол-2, бутанол-2, 2-метилпропанол-1, 3-метилбутанол-1, пентанол-1. Уменьшение интенсивности частот поглощения в области 1045, 1084 см<sup>-1</sup> свидетельствует об уменьшении количества третичных и вторичных спиртов в анализируемом водно-спиртовом растворе, а в области 2900–2980 см<sup>-1</sup> – примесных первичных (метанол, пропанол-1, бутанол-1, пентанол-1) и вторичных (пропанол-2, бутанол-2) спиртов.

Характеристическая полоса поглощения в области 3600–3200 см<sup>-1</sup> обусловлена вален-

тными колебаниями группы -ОН. При этом широкая полоса поглощения говорит о связанной межмолекулярной водородной связи и о наличии в растворе полимерных структур – полиассоциатов. В ИК-спектре водно-спиртового раствора после очистки нанотрубками эта полоса поглощения увеличивается. Это, очевидно, связано с тем, что радикалы высших спиртов (пропанол-1, пропанол-2, бутанол-1, бутанол-2, 2-метилпропанол-1, 1,1-диметилэтанол-1, пентанол-1) препятствуют образованию межмолекулярной связи. А с уменьшением количества сивушных масел в водно-спиртовой смеси становится больше полиассоциатов. Сводная таблица ИК-спектров водно-этанольных смесей представлена в таблице 2.

Для доказательства факта уменьшения высших спиртов в водно-этанольной смеси была создана искусственная смесь водно-этанольного раствора крепостью 40 % (об.) с добавлением высших спиртов и сложных эфиров в соответствии с ГОСТ Р 51355-99. Результаты ИК-спектроскопии оказались аналогичны вышепредставленным (рис. 7).

*Хроматографические исследования*

Выполнены исследования влияния углеродных нанотрубок на процессы очистки искусственной водно-этанольной смеси от изопропилового спирта методами газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Таблица 2

**Данные анализа ИК-спектров водно-этанольных смесей до и после очистки углеродными нанотрубками**

№ п/п	Частоты поглощений, см <sup>-1</sup>		Отнесение колебания
	Водка до очистки	Водка после очистки	
1	1 045,7	1 046,2	Валентное -С-ОН
2	1 086,5	1 084,0	Валентное -С-ОН
3	1 273,0	–	Ассиметричное валентное С-О-С
4	1 386,4	1 383,0	Деформационное -ОН; симметричное деформационное -СН <sub>3</sub>
5	1 454,5	1 452,0	Ассиметричное деформационное -СН <sub>3</sub>
6	1 455,9	–	Ножничное -СН <sub>2</sub>
7	1 653,2	1 646,4	Валентное С-О
8	2 903,0	2 888,0	Симметричное валентное -СН <sub>2</sub>
9	2 939,0	2 926,0	Ассиметричное валентное -СН <sub>2</sub>
10	2 981,5	2 973,0	Валентное СН; симметричное валентное -СН <sub>3</sub>
11	3 300,0–3 780,0	3 300,0–3 820,0	Валентное связанное -ОН

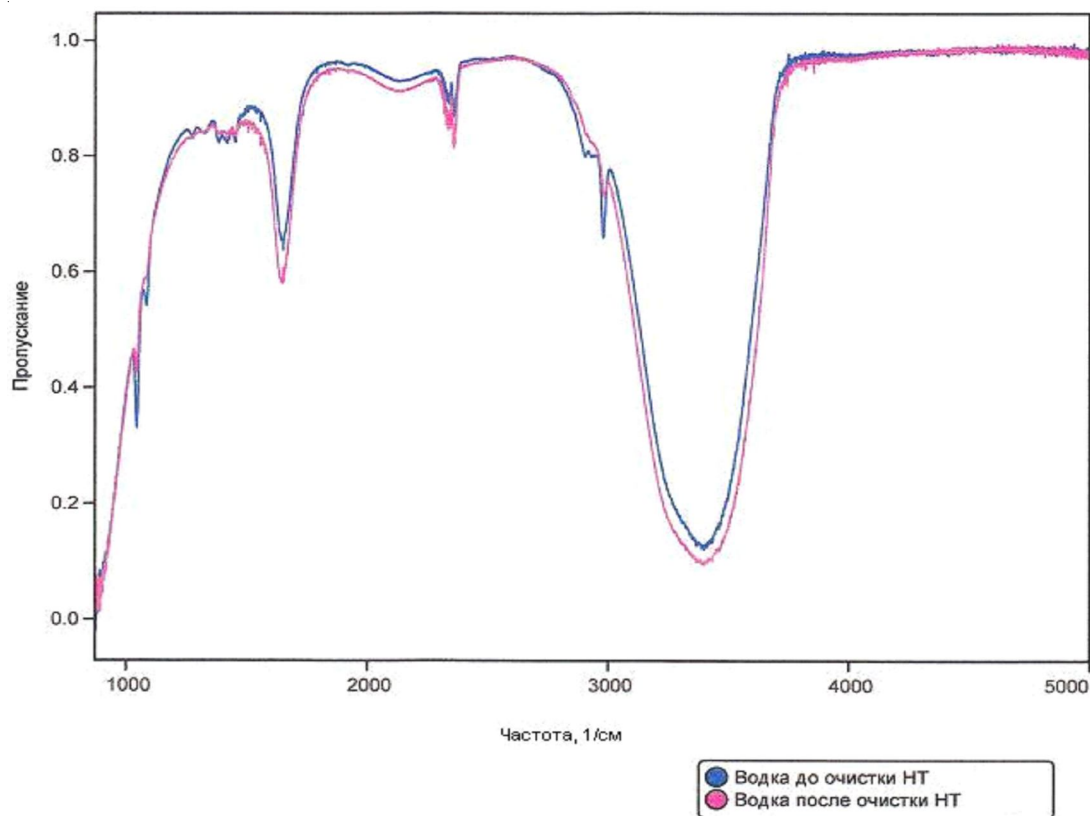


Рис. 6. ИК-спектры водки «Пшеничная» до и после очистки углеродными нанотрубками

На рисунке 8 представлены участки хроматограмм разделения водно-этанольной смеси до очистки нанотрубками и после. Исследования выполнены с использованием газового хроматографа «Chrom-5» при следующих условиях:

- температура 70–100 °С;
- газ-носитель – аргон;
- скорость потока газа-носителя – 20–25 мл/мин;
- сорбент – β-этилгексил себацинат;
- детектирование производилось пламенно-ионизационным детектором.

Как видно из представленных хроматограмм, после очистки нанотрубками доля этилового спирта в смеси практически не изменилась, а количество изопропилового спирта (i-ИПС) уменьшилось значительно.

На рисунке 9 представлены результаты разделения водно-этанольной смеси до и после очистки ее нанотрубками, выполненные на жидкостном хроматографе ВЭЖХ системы «Стайер». Хроматографи-

рование проводилось при следующих условиях:

- изократический режим – 100 % H<sub>2</sub>O;
- температура – комнатная (25 °С);
- скорость потока – 0,3 мл/мин;
- детектирование спектрофотометрическим детектором «UVV-104» с длиной волны 210 нм;
- разделение осуществлялось на колонке «Luna-C18».

Анализ результатов показал, что использование для очистки углеродных нанотрубок не только уменьшает долю изопропилового спирта, но и устраняет другие примеси, тем самым повышая чистоту водно-этанольной смеси.

Таким образом, выполненные экспериментальные исследования доказали, что обработка водно-этанольной смеси нанотрубками способствует уменьшению в ней содержания органических молекул тяжелых спиртов (сивушных масел) и других примесных веществ.

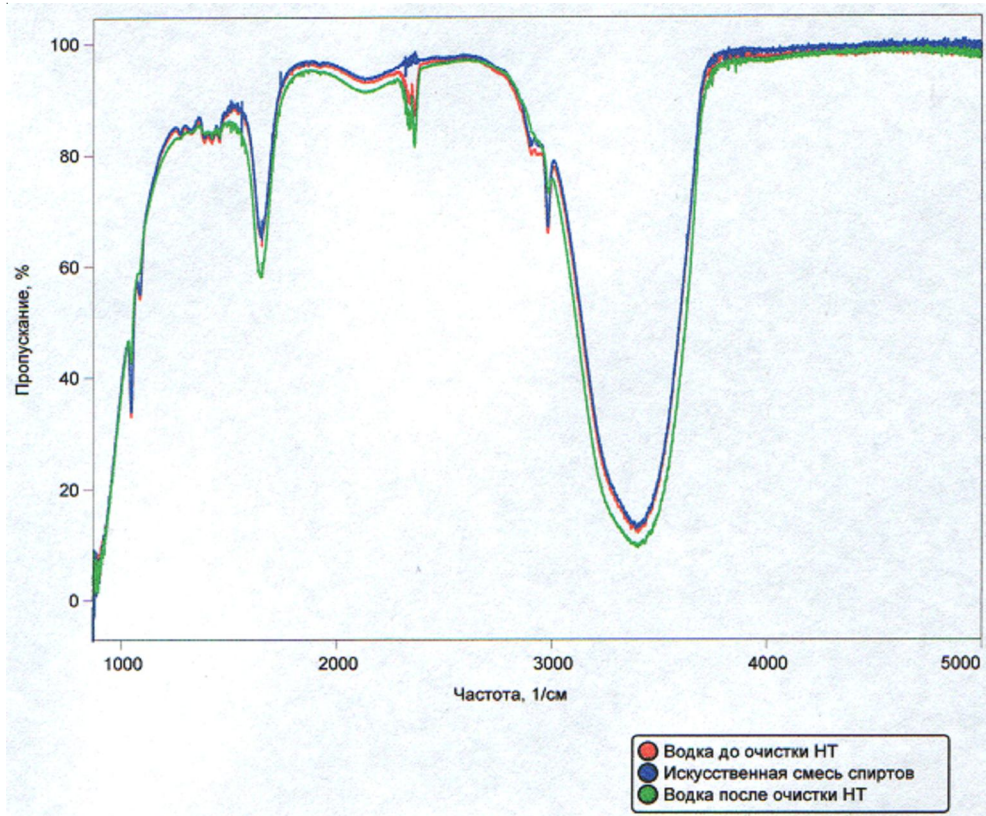


Рис. 7. ИК-спектры водки до очистки нанотрубками, после очистки и спектр искусственной смеси спиртов



Рис. 8. Хроматограммы водно-этанольной смеси:  
а – до очистки углеродными нанотрубками; б – после очистки



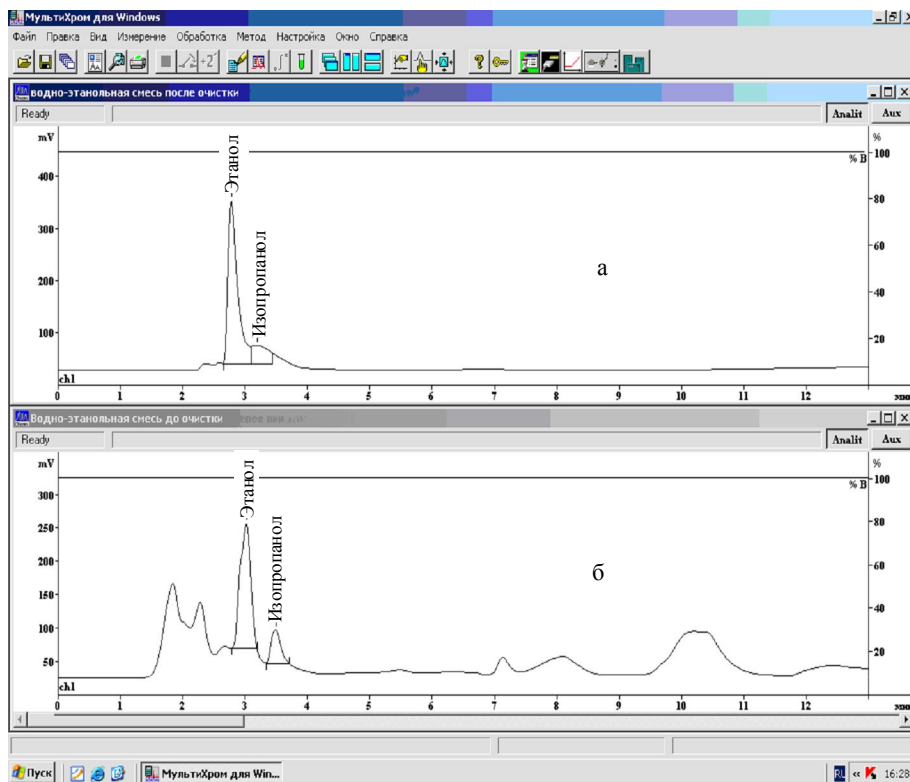


Рис. 9. Водно-этанольная смесь:

*а* – до очистки углеродными нанотрубками; *б* – после очистки

### 3. Рекомендации по внедрению технологии очистки спиртосодержащих жидкостей с применением углеродного наноматериала

На основе выполненных теоретических и экспериментальных исследований, доказавших положительное влияние углеродных наноструктур на процесс очистки отдельной продукции ликеро-водочной промышленности, можно приступить к разработке технологии очистки пищевых спиртосодержащих жидкостей с использованием фуллеренов и нанотрубок. Можно предложить проектирование оптимальной технологической линии, которая может быть легко внедрена в установившийся цикл производства ликеро-водочной продукции на предприятиях соответствующего профиля.

Основной сложностью проекта является создание фильтрационного кожуха, в который будут помещаться углеродные наноматериалы. К данному кожуху должны

предъявляться следующие требования: с одной стороны, он должен обеспечивать хорошую проницаемость для потока спиртосодержащей жидкости, а с другой – предотвратить попадание нанотрубок в прошедший через фильтр продукт. Мы предлагаем использовать для создания фильтрационного кожуха керамический материал, который может удовлетворить предъявленным технологическим требованиям. Более того, можно разработать и создать фильтрационный комплекс, в который войдет керамический материал – подложка с выращенными на ней углеродными нанотрубками. Это позволит полностью исключить попадание наноматериала в очищенный продукт.

Еще одним положительным моментом создания наночистот на основе углеродных нанотрубок является возможность неоднократного использования подобного фильтра, что обеспечивается и определяется выполненными теоретическими исследованиями. Ввиду того, что адсорбционное взаимодействие осуществляется за счет физической адсорбции и,

соответственно, слабого вандерваальсова взаимодействия, возможна достаточно легкая очистка созданного фильтра от адсорбированных тяжелых спиртов путем ультразвукового встряхивания этого фильтра, что позволит восстановить активность углеродного нанотубулярного материала в отношении токсичных или нежелательных примесей спиртосодержащих жидкостей.

В результате реализации предлагаемого проекта будет создана технология, позволяющая модифицировать современный способ очистки спиртосодержащей продукции ликеро-водочных предприятий без принципиального изменения технологического процесса получения этой продукции.

Практические результаты работы могут быть использованы на предприятиях ликеро-водочной, фармацевтической, парфюмерно-косметической и химической промышленности, предприятиях по переработке спиртов. Теоретические обоснования данного проекта рекомендуются к использованию при проведении научно-исследовательских и проектных работ в научных организациях и высших учебных заведениях, связанных с изучением тех-

нологий переработки и производства спиртосодержащих жидкостей.

Все риски имеют техническую подоплеку и могут привести к трудностям включения предлагаемой технологии в стандартный технологический процесс производства ликеро-водочной продукции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елецкий, А. В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А. В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174, № 11. – С. 1191–1231.
2. Запороцкова, И. В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства : [монография] / И. В. Запороцкова. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2009. – 490 с.
3. Запороцкова, И. В. Исследование механизма положительного влияния фуллерена на процессы восстановления пространственной памяти / И. В. Запороцкова, Л. А. Чернотатонский // Вестник новых медицинских технологий. – 2005. – Т. 12, № 2. – С. 117–118.
4. Dresselhaus, M. S. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes / M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund. – Academic Press Inc., 1996. – 965 p.