

AGNIESZKA CIEMIĘGA, KATARZYNA MARESZ, JANUSZ J. MALINOWSKI, JULITA MROWIEC-BIAŁOŃ

MONOLITYCZNE HYBRYDOWE SORBENTY DITLENKU WĘGLA

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Opracowano nowe strukturalne sorbenty ditlenku węgla oparte na poliaminach osadzonych w krzemionkowych monolitycznych materiałach o bimodalnej strukturze porów. Zbadano zależność pojemności sorpcyjnej od rodzaju i ilości wprowadzonych prekursorów amin. Otrzymane wyniki porównano z danymi literaturowymi sorpcji CO₂ na podobnie zmodyfikowanych proszkowych, porowatych materiałach. Zaproponowane nośniki, poza zdecydowanie lepszą użytkową formą, wykazywały lepsze właściwości sorpcyjne.

Słowa kluczowe: adsorpcja CO₂, hierarchiczne monolity krzemionkowe

New structural carbon dioxide sorbents based on supported polyamines onto silica monoliths with hierarchical pore structure were elaborated. Sorption capacity/type/amount of amine precursor relationships were studied. The results obtained were compared with the literature data relating to the sorption of CO₂ on similarly modified powdered porous materials. The proposed carriers, in addition to a more usable form, showed improved sorption properties.

Keywords: CO₂ adsorption, hierarchical silica monoliths

1. WPROWADZENIE

Świadomość lawinowego wzrostu ilości gazów cieplarnianych trafiających do atmosfery, w tym ditlenku węgla, obserwowana w ostatnich dziesięcioleciach, zmusza inżynierów i naukowców do poszukiwania rozwiązań zmierzających do ograniczenia ich emisji. Dane statystyczne [1] wskazują, że ok. 87% całkowitej ilości CO₂, powstającego w wyniku działalności człowieka, pochodzi ze spalania paliw kopalnych, zatem zasadnym jest opracowanie i wdrożenie metod, umożliwiających efektywne wyłapywanie powstającego gazu u jego źródła. Prowadzone są liczne prace poświęcone sorpcji ditlenku węgla w roztworach amin, jednak koszt odzysku

i regeneracji tych roztworów jest wysoki, stąd ukierunkowanie badań na opracowanie stałych sorbentów CO₂, m.in. poprzez wykorzystanie nośników krzemionkowych, zmodyfikowanych poliaminami. Szereg prac poświęcono zastosowaniu do tego celu mikro- oraz mezoporowatych materiałów, takich jak MCM-41, MCF czy SBA-15 [2-4]. Materiały te modyfikowano poliaminami na drodze adsorpcji (impregnacja) oraz chemicznego wiązania z krzemionkową powierzchnią (graftowanie). Pomimo obiecujących wyników, uzyskiwanych w laboratoriach, wykorzystanie takich sorbentów w skali przemysłowej jest trudne ze względu na ich proszkową postać (ziarna 5 – 50 μm). Alternatywą dla materiałów sypkich są porowate monolity, których kształt, wielkość i parametry struktury (wielkość powierzchni, objętość całkowita, kształt i rozmiar porów) mogą być „zaprojektowane” z uwzględnieniem ich przeznaczenia. W pracy przedstawiono wyniki badań nad nowymi monolitycznymi sorbentami, otrzymanymi na bazie krzemionkowych monolitów o hierarchicznej strukturze porów, modyfikowanych poliaminami metodą adsorpcji oraz graftowania. Zbadano właściwości fizyko-chemiczne i sorpcyjne otrzymanych materiałów.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Monolity krzemionkowe, w postaci cylindrów o wymiarach 5x5 mm (rys. 1), otrzymano zgodnie z procedurą opisaną w publikacji [5]. Materiał proszkowy typu SBA-15 syntetyzowano według przepisu przedstawionego w pracy [6]. Oba nośniki sfunkcjonalizowano następującymi prekursorami grup aminowych: polietylenoiminą (PEI) oraz polietylenoiminą zmodyfikowaną grupami trimetoksylilopropylowymi (AM). Przed funkcjonalizacją krzemionki suszono w temperaturze 110°C.

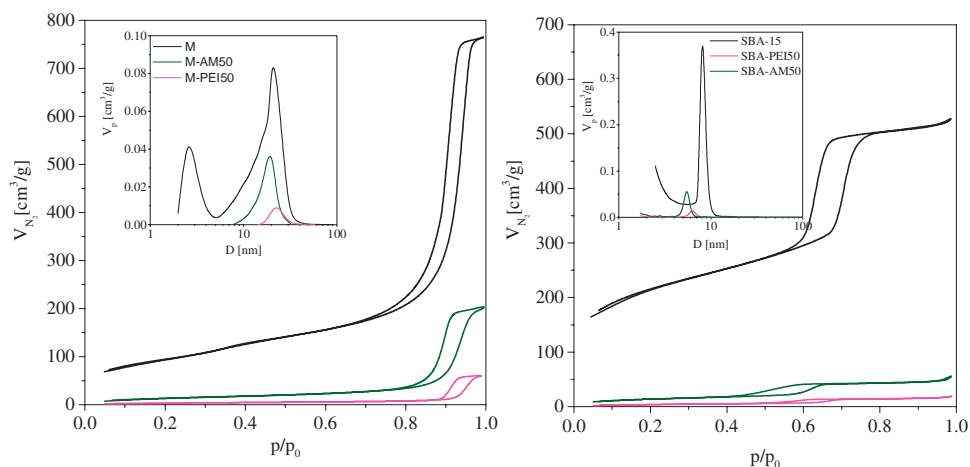
Materiały impregnowano roztworami prekursorów w etanolu, tak aby końcowe stężenie poliamin w próbkach wynosiło 30–75% masy sorbentu. Do roztworu zawierającego prekursor AM dodatkowo dodawano wodę w ilości 0,4 ml na 1 g nośnika, niezbędną do hydrolizy grup metoksyloowych. Ilość wprowadzanego roztworu odpowiadała całkowitej objętości porów w materiale. W obu przypadkach, proces modyfikacji prowadzono w zamkniętych naczyniach przez 24 godziny w temperaturze 60°C. Następnie próbki suszono w tej samej temperaturze celem usunięcia rozpuszczalnika.

Właściwości strukturalne próbek materiałów krzemionkowych przed i po modyfikacji zbadano za pomocą niskotemperaturowej adsorpcji azotu oraz skaningowej mikroskopii elektronowej. Metodą spektroskopii w podczerwieni potwierdzono wprowadzenie grup funkcyjnych, a metodą termogravimetryczną określono rzeczywistą ilość amin.

Proces sorpcji CO₂ prowadzono w przepływie, w kolumnie wypełnionej sorbentem. Materiały, bezpośrednio przed procesem, suszono w temperaturze 110°C przez 2 godziny w przepływie azotu. Sorpcję CO₂ prowadzono przez 1 godzinę w temperaturze 75°C pod ciśnieniem atmosferycznym, natężenie przepływu gazu wynosiło 90 ml·min⁻¹. Pojemność sorpcyjną materiałów określano metodą

termogravimetryczną: mierzono ubytek masy próbki związany z desorpcją ditlenku węgla. Desorpcję prowadzono w temperaturze 130°C w przepływie azotu, przez 1 godzinę.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW



Rys. 1. Izotermy niskotemperaturowej adsorpcji i desorpcji azotu oraz rozkłady wielkości porów dla monolitu oraz materiału SBA-15 przed funkcjonalizacją (linia czarna) oraz po modyfikacji poliaminami AM (linia zielona) i PEI (linia różowa)

Fig. 1. Low-temperature nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore sizes distribution for pristine monolith and SBA-15 material (black line) and after modification with polyamines AM (green line) and PEI (pink line)

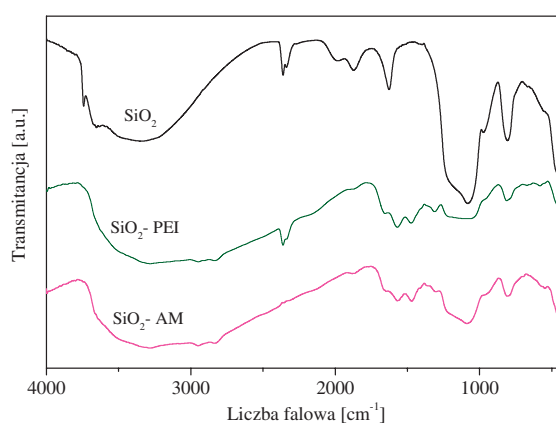
Izotermy niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu dla wybranych próbek przed oraz po funkcjonalizacji poliaminami PEI i AM zamieszczono na rys. 1. Nośnik monolityczny (M) charakteryzował się dużą powierzchnią właściwą oraz bimodalnym rozkładem mezoporów. Po modyfikacji powierzchnia monolitów oraz objętość mezoporów uległy znacznemu zmniejszeniu (Tabela 1). Jednocześnie zaobserwowano zanik mniejszych mezoporów ($d=2,5$ nm). Dane te potwierdzają, że w przypadku sorbentu M-PEI50 poliaminy całkowicie zapełniły mezopory, a w sorbencie M-AM50 mezopory zostały w 75% zabudowane przez poliaminę. W przypadku próbki M-AM50 część prekursora uległa kondensacji na ścianach szkieletu krzemionkowego tworzonego przez makropory. Procesowi temu sprzyjało dodanie wody na etapie funkcjonalizacji. Sposób związania z powierzchnią był różny dla obu amin: polietylenoimina AM ze względu na obecność grup silylopropylowych została

związana z powierzchnią poprzez utworzenie wiązań chemicznych (grafting), natomiast PEI fizycznie wypełniała strukturę monolitu (impregnacja).

Tabela 1. Właściwości materiałów
Table 1. Properties of the materials

Próbka	S_{BET} [m ² /g]	V_{mezo} [cm ³ /g]	d_{mezo} [nm]
M	331	1,18	2,5/20
M-PEI50	12	0,095	23
M-AM50	51	0,3	20
SBA	700	0,8	8
SBA-PEI50	15	0,03	6
SBA-AM50	50	0,08	5

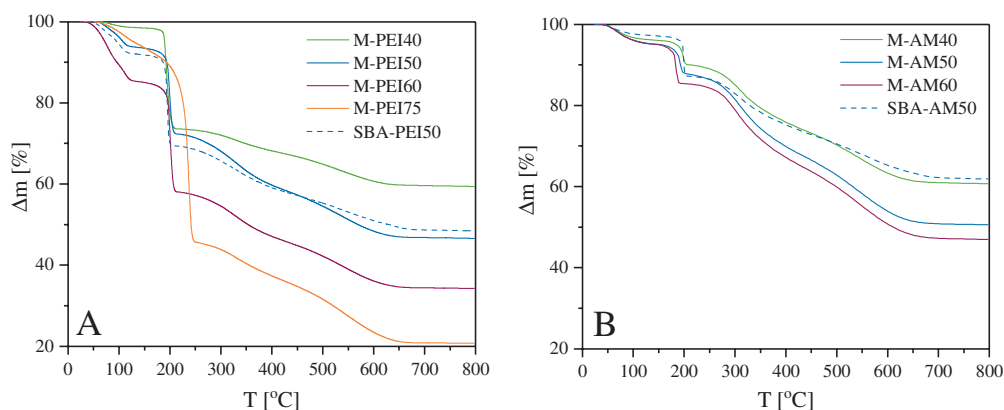
Referencyjny materiał krzemionkowy SBA-15 w postaci proszku, charakteryzował się obecnością heksagonalnie uporządkowanych mezoporów o średnicach 8 nm. Powierzchnia S_{BET} tego materiału przed funkcjonalizacją wynosiła 700 m²·g⁻¹, objętość całkowita porów 0,8 cm³·g⁻¹.



Rys. 3. Widmo w podczerwieni próbek M, M-PEI50, M-AM50
Fig. 3. Infrared spectra of M, M-PEI50, M-AM50 samples

Wprowadzenie grup funkcyjnych zostało potwierdzone metodą spektroskopii w podczerwieni. Widma próbek przed i po modyfikacji zaprezentowano na rys. 3. Na widmie otrzymanym dla próbki niesfunkcjonalizowanej obserwowano piki charakterystyczne dla materiałów krzemionkowych przy liczbach falowych: 960,

1000-1250 oraz 3745 cm^{-1} odpowiadające kolejno drganiom wiązań Si-OH, Si-O-Si, izolowanych Si-OH. Wprowadzenie poliamin skutkowało zanikaniem pików charakterystycznych dla hydroksyli ($960, 3745\text{ cm}^{-1}$) oraz zmniejszeniem piku odpowiadającego drganiom wiązań Si-O-Si. Ponadto zarejestrowano piki dla liczb falowych: i) 1650 cm^{-1} , odpowiadające drganiom zginającym wiązania N-H w aminach pierwszorzędowych, ii) 1300 cm^{-1} charakterystyczne dla drgań rozciągających grupy C-N oraz iii) pasma drgań wiązań C-H w grupie metylenowej: rozciągających dla 2858 cm^{-1} i asymetrycznych dla 2950 cm^{-1} [7].



Rys. 4. Krzywe TG materiałów sfunkcjonalizowanych poliaminami

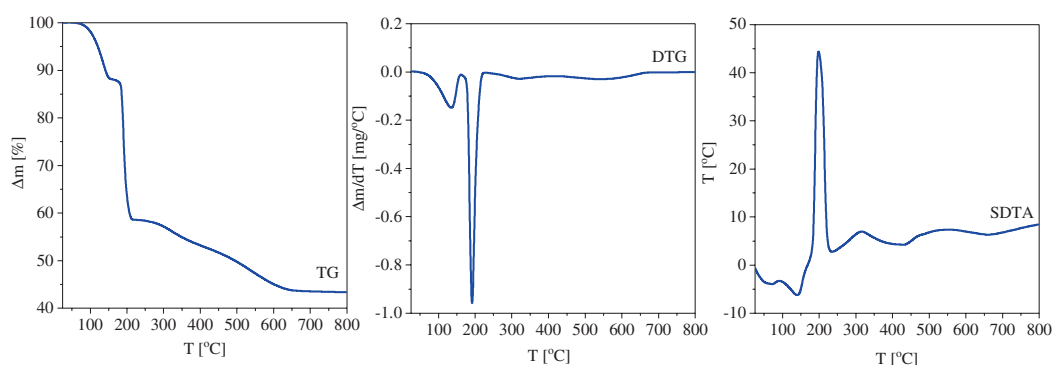
Fig. 4. TG curves of polyamine functionalized materials

Rzeczywista ilość amin w próbkach została wyznaczona metodą termogravimetryczną. Krzywe TG, przedstawiające ubytek masy próbek modyfikowanych PEI zaprezentowano na rys. 4A, a próbek modyfikowanych AM na rys. 4B. Widoczny na obu rysunkach ubytek masy obserwowany w temperaturze poniżej 110°C był związany z odparowaniem resztek rozpuszczalnika i zaadsorbowanej wody. Obserwowano różnice w rozkładach próbek w zależności od zastosowanej poliaminy. W przypadku próbek impregnowanych rozkład poliamin przebiegał dwustopniowo. Pierwszy etap – intensywnego rozkładu, zachodził w temperaturze ok. 200°C i był związany z usuwaniem poliamin z makroporów. Jedynie w próbce zawierającej 75% poliaminy proces ten zachodził w temperaturze 250°C . Wydzielanie prekursora z mezoporów następowało w temperaturze $250\text{--}650^{\circ}\text{C}$. W próbkach modyfikowanych AM obserwowano usuwanie niezwiązanej chemicznie poliaminy w temperaturze ok. 200°C (ubytek masy ok. 15%), a następnie powyżej 275°C rozkład chemicznie związanej poliaminy, najpierw z makroporów, a następnie mezoporów. Rozkład grup aminowych, prowadzony w atmosferze

powietrza, jest procesem egzotermicznym, co dobrze odzwierciedla krzywa SDTA zamieszczona dla przykładowej próbki M-PEI50 na rys. 5. Nominalną oraz rzeczywistą ilość grup aminowych w próbkach przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Nominalna i rzeczywista ilość poliamin w próbkach
Table 2. Nominal and measured amount of polyamines in the samples

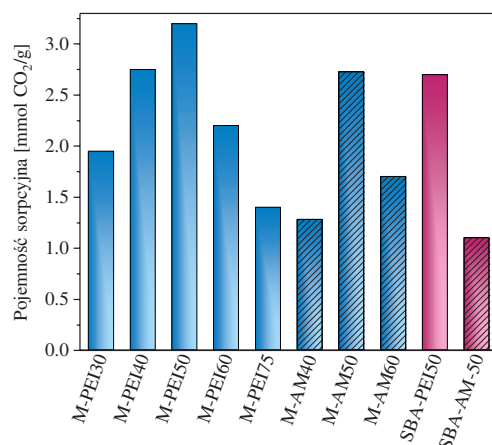
Poliamina	Próbka	Nominalna ilość poliamin [%]	Rzeczywista ilość poliamin [%]
PEI	M-PEI30	30	26,9
	M-PEI40	40	38,2
	M-PEI50	50	44,9
	M-PEI60	60	49,1
	M-PEI70	75	69,3
	SBA-PEI50	50	42,0
AM	M-AM40	40	33,9
	M-AM50	50	43,0
	M-AM60	60	46,2
	SBA-AM50	50	34,4



Rys. 5. Krzywe TG/DTA/SDTA próbki M-PEI50 po adsorpcji CO₂
Fig. 5. TG/DTA/SDTA curves of M-PEI50 sample after CO₂ adsorption

Zgodnie z danymi literaturowymi [8], optymalną temperaturą do prowadzenia sorpcji CO₂ jest 75°C i w takiej temperaturze prowadzono proces z użyciem badanych materiałów. Z kolei wyniki badań metodą termogravimetryczną zamieszczone na rys. 5 pozwalają stwierdzić, że największa szybkość desorpcji CO₂ zachodzi w temperaturze 130°C (dobrze widoczny ubytek masy na krzywej TG, któremu

odpowiada minimum na krzywej DTG dla tej temperatury). Zastosowanie takiej temperatury umożliwiało z jednej strony przeprowadzenie całkowitej desorpcji ditlenku węgla, z drugiej zaś uniknięcie rozkładu poliamin. Proces rozkładu poliamin zachodzi w zakresie temperatury 170-230°C z maksimum szybkości w 190°C, o czym świadczy minimum na krzywej DTG. Jest on silnie egzotermiczny, co potwierdza obecność intensywnego pików na krzywej SDTA. Wyniki badań sorpcyjnych uzyskane dla wszystkich próbek zestawiono na rys. 6. Badania dla każdej próbki wykonano 3-krotnie. Słupki na wykresie odpowiadają średniej wartości pojemności sorpcyjnej. Błąd względny, we wszystkich przypadkach, nie przekraczał 5%.



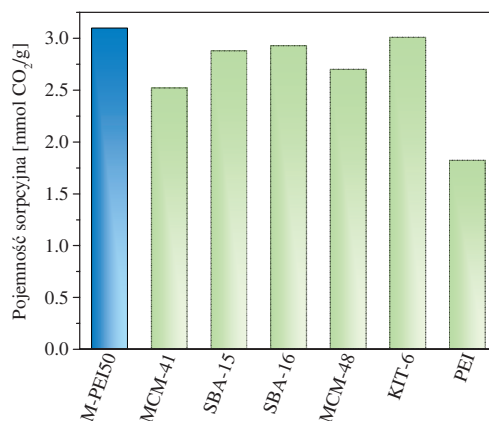
Rys. 6. Pojemność sorpcyjna dla materiałów modyfikowanych PEI oraz AM

Fig. 6. Sorption capacities of PEI and AM modified materials

Pojemność sorpcyjna monolitów z poliaminą PEI rosła wraz z ilością wprowadzanego prekursora, osiągając maksimum (3,2 mmolCO₂·g⁻¹) dla próbki M-PEI50 zawierające 50% poliaminy. Dalszy wzrost stężenia poliaminy w próbce powodował obniżenie jej możliwości sorpcyjnych. Podobną tendencję zaobserwowano dla monolitów zmodyfikowanych poliaminą (AM): największą pojemność odnotowano dla próbki M-AM50 (2,75 mmolCO₂·g⁻¹). Różnice w efektywności wychwytywania ditlenku węgla przez próbki otrzymane metodą graftowania i impregnacji mogą być związane z ograniczoną dostępnością CO₂ w stosunku do części grup aminowych w próbkach AM. W celach porównawczych przeprowadzono analogiczne badania z wykorzystaniem proszkowego materiału porowatego typu SBA-15. Pojemności sorpcyjne uzyskane dla tego nośnika, zarówno impregnowanego PEI, jak i AM, były niższe o odpowiednio 13% i 60% od analogicznych próbek, w których zastosowano nośnik monolityczny.

Na rys. 7 zaprezentowano porównanie wyników uzyskanych w badaniach własnych z wynikami innych autorów [9]. Adsorpcja CO₂ w tych próbkach była badana w zbliżonych warunkach (50% PEI, 75°C, stężenie CO₂ – 99,99%)

z wykorzystaniem różnych nośników proszkowych. Właściwości sorpcyjne mezoporowatych, krzemionkowych materiałów modyfikowanych PEI były porównywalne z właściwościami monolitycznych sorbentów sfunkcjonalizowanych tą samą poliaminą. Zasadniczą zaletą proponowanych sorbentów jest ich makroskopowy kształt. Mogą one być zastosowane jako wypełnienie kolumny sorpcyjnej, co w przypadku proszkowych sorbentów jest trudne.



Rys. 7. Pojemność sorpcyjna dla różnych mezoporowatych materiałów modyfikowanych 50% PEI oraz czystego roztworu PEI

Fig. 7. CO₂ adsorption capacities of various mesoporous silica materials after 50% PEI loading and pure PEI

4. WNIOSKI

- Nośniki sfunkcjonalizowane poliaminą PEI wykazywały większą pojemność sorpcyjną niż te zmodyfikowane poliaminą AM
- Najlepsze właściwości sorpcyjne odnotowano dla nośników monolitycznych zmodyfikowanych poliaminami PEI oraz AM w ilości 50%.
- Możliwości sorpcyjne wszystkich nośników zmodyfikowanych PEI 50% były porównywalne. Znacząco niższa była pojemność sorpcyjna samego prekursora.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Le Quéré, C. et al., 2013, The global carbon budget 1959-2011. *Earth Syst. Sci. Data*, 165-185. DOI: 10.5194/essd-5-165-2013.
- [2] Sanz R., Calleja G., Arencibia A., Sanz-Perez E.S., 2015, CO₂ capture with pore-expanded MCM-41 silica modified with amino groups by double functionalization. *Microporous Mesoporous Mater.*, 209-171, 165. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.10.045.

- [3] Ma J., Liu Q., Chen D., Zhou Y., Wen S., 2014, Carbon dioxide adsorption using amine-functionalized mesocellular siliceous foams. *J. Mater. Sci.*, 49, 7585-7596. DOI: 10.1007/s10853-014-8467-x.
- [4] Cheng D., Liu Y., Wang H., Weng X., Wu Z., 2015, Enhanced CO₂ adsorptive performance of PEI/SBA-15 adsorbent using phosphate ester based surfactants as additives. *J. Environ. Sci.*, 38, 1-7, DOI: 10.1016/j.jes.2015.04.025.
- [5] Koreniuk A., Maresz K., Odrozek K., Jarzębski A.B., Mrowiec-Białoń J., 2015, Highly effective continuous-flow monolithic silica microreactors for acid catalyzed processes. *Appl. Catal. A-Gen.*, 489, 203-208, DOI: 10.1016/j.apcata.2014.10.047.
- [6] Odrozek K., Maresz K., Koreniuk A., Prusik K., Mrowiec-Białoń J., 2014, Amine-stabilized small gold nanoparticles supported on SBA-15 as effective catalysts for aerobic glucose oxidation. *Appl. Catal. A-Gen.*, 475, 203-210. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.01.024.
- [7] Qi G., Wang Y., Estevez L., Duan X., Anako., Park A-H. A., Li W., Jones C.W., Giannelis E.P., 2011, High efficiency nanocomposite sorbents for CO₂ capture based on amine-functionalized mesoporous capsules. *Energy. Environ. Sci.*, 4, 444-4452. DOI: 10.1039/C0EE00213E.
- [8] Heydari-Gorji A., Yang Y., Sayari A., 2011, Effect of the Pore Length on CO₂ Adsorption over Amine-Modified Mesoporous Silicas, *Energy & Fuels*, 25, 4206-4210. DOI: 10.1021/ef200765f.
- [9] Son W-J., Choi J-S., Ahn W-S., 2008, Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine-loaded mesoporous silica materials, *Microporous Mesoporous Mater.*, 113, 31-40. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.10.049.

AGNIESZKA CIEMIĘGA, KATARZYNA MARESZ, JANUSZ J. MALINOWSKI, JULITA MROWIEC-BIAŁOŃ

MONOLITHIC CARBON DIOXIDE HYBRID ADSORBENTS

Dramatic increase in the amount of greenhouse gases, including carbon dioxide, going into the atmosphere, observed in recent decades, forcing engineers and scientists to search solutions for reduce their emissions. The vast majority of the carbon dioxide released into the environment comes from large stationary sources like power plant, cement and steel factories due to the extensive utilization of fossil fuels. Thus, it is reasonable to develop and implement methods to enable effective capturing the emerging gas at its source. Currently, absorption processes based on amine-containing solvents have been applied for post combustion CO₂ capture. The main drawbacks of this technology are high capital and operation costs, as well as high energy demand for regeneration of this liquid sorbents. The CO₂ sequestration using solid adsorbents is more promising technique due to lower operational costs and greater chemical flexibility. More recently, mesoporous silicas, MCM-41, MCF and SBA-15 functionalized with molecules containing amino groups have been studied as solid CO₂ adsorbents. Despite the promising results obtained in the laboratory, powder form (5-50 μm) of such adsorbents limits their use on industrial scale.

In the present work, new structural carbon dioxide sorbents based on polyamines modified silica monoliths with bimodal pore structure were proposed. Monoliths in the form of cylinders (5 x 5 mm) were synthesized following the procedure described in paper [5]. SBA-15 mesostructured silica used as reference material was prepared according to Ref. [6]. Both carriers were impregnated with polyethyleneimine (PEI) or grafted using trimethoxysilylpropyl modified polyethyleneimine (AM). The nominal content of amine was in the range of 30-75 wt.%. The low temperature nitrogen adsorption was applied to determine textural properties of synthesized materials. Incorporation of functional groups was confirmed by FT-IR spectroscopy. The amount of amine groups anchored to the silica surface was determined by thermogravimetric method. CO₂ adsorption tests were carried out in a column at 75°C under atmospheric pressure, and CO₂ flow rate was 90 ml·min⁻¹. The sorption capacity of the materials were determined by thermogravimetry. The mass loss associated with the desorption of carbon dioxide was measured. Desorption was carried out at 130°C under nitrogen flow for 1 h.

Monolithic support featured bimodal mesopore structure (small mesopores with diameters of 2.5 nm and larger ones with diameters of 20 nm) with high surface area of 331 m²·g⁻¹ and mesopore volume of

1.18 cm³·g⁻¹. The surface area and mesopore volume of sorbents significantly decreased after functionalization. Additionally, a disappearance of small mesopores was observed. The structural analysis confirmed that mesopores in PEI-loaded sorbent (M-PEI50) were completely filled with polyethyleneimine, while in M-AM50, only 75% of mesopore volume was occupied by polyamines.

Adsorption capacity increased with PEI loading to reach a maximum of 3.2 mmolCO₂·g⁻¹ for sample M-PEI50. A similar trend was observed for monoliths functionalized with AM. In this case, the highest CO₂ uptake (2.75 mmolCO₂·g⁻¹) was reported for M-AM50. Further increase in polyamine loading, resulted in a reduction of CO₂ sorption capacity. This can be attributed to the packing effect of polyamines on the silica surface of the monoliths.

Similar adsorption tests were carried out using SBA-15 as a polyamines carrier. However, the sorption capacity, was lower of 13% and 60% than those found in M-PEI50 and M-AM50, respectively.

To conclude, silica monoliths functionalized with polyamine PEI showed a higher sorption capacity than samples modified with polyamine AM. The highest sorption capacity was achieved for sorbents containing 50 wt.% of polyamines. Moreover, the proposed monolithic sorbents can be used as a packing of adsorption columns contrary to powdered materials based on SBA-15.

Received: 16.09.2016 r.

Accepted: 26.10.2016 r.