

KAPACITY SORBENTŮ ZÍSKANÝCH IMPREGNACÍ ANORGANICKÝCH NOSIČŮ PEI DLE POSTUPŮ V LITERAUŘE

Marek Staf, Veronika Kyselová, Adam Loos

Ústav udržitelných paliv a zelené chemie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice
e-mail: marek.staf@vscht.cz

Zde prezentovaná studie se zaměřila na výzkum adsorbentů pro odlučování oxidu uhličitého ze spalín a jiných odpadních plynů. Konkrétně se věnovala možnosti eliminace trvalého problému s nedostatečnou odolností anorganických adsorbentů vůči nežádoucí – parazitní – adsorpci vlhkosti ze zpracovávaného plynu. Na základě optimistických údajů publikovaných ohledně mokré impregnace adsorbentů rozvětveným polyethyleniminem (PEI) byly otestovány čtyři metody přípravy zeolitu impregnovaného PEI vycházející z literatury. Penetrace činidla do porézní struktury zeolitu bylo dosaženo: působením ultrazvuku, působením vakua, kombinací vakua a přetlaku a odvařením rozpouštědla bez další operace. Surový zeolit byl charakterizován pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie a rentgenové difraktometrie podrobil se rovněž texturní analýze. Charakterizace impregnovaných produktů zahrnovala především termogravimetrickou analýzu, texturní analýzu a organickou elementární analýzu. Adsorpční kapacity surového zeolitu i impregnovaných produktů byly kromě gravimetrického screeningu stanoveny především pomocí tlakové průtočné aparatury s pevným ložem vzorku. Poznatky z analýz a zejména měření kapacit nepotvrdily téměř žádný z výsledků publikovaných v literatuře. Např. při použití vlhkého plynu s obsahem 15 % CO₂ za tlaku 600 kPa a teploty 40 °C klesla kapacita (hmotnostně) vlivem impregnace z 2,4 % u surového zeolitu na 0,8 % u vzorku s hmotnostním zlomkem PEI 19 %. Testy s použitím suchého plynu vedly k ještě markantnějšímu zhoršení. Postup impregnace založený na odvaření rozpouštědla se navíc ukázal jako zcela nepoužitelný a přes opakované důsledné pokusy o reprodukování nevedl k získání produktu s měřitelnou kapacitou. Problémem není, že experimenty nevedly k pozitivnímu výsledku, ale především zásadní diskrepance mezi publikovanými údaji a pokusy o jejich reprodukování.

Klíčová slova: zeolit, polyethylenimin, impregnace, adsorpční kapacita, oxid uhličitý

Došlo 15. 8. 2024, přijato 23. 9. 2024

1. Úvod

Při řešení projektu zabývajících se mimo jiné adsorpčním odlučováním oxidu uhličitého vznikajících při spalování biomasy se pokouší autorský kolektiv eliminovat problém paralelní sorpce vlhkosti. Protože anorganické adsorbenty vynikají kromě dobré adsorpční kapacity pro CO₂ též vysokou mechanickou pevností, byly upřednostněny před uhlíkatými, jimž se tato práce nevěnuje. Zásadním nedostatkem anorganických sorbentů je ale zmíněná paralelní sorpce vodní páry ze zpracovávaného plynu (např. spalín), která navíc probíhá obvykle přednostně, jak je ukázáno mj. v předchozí práci [1]. Byla proto ověřována možnost zvýšit kapacitu ve vlhkém prostředí pomocí impregnace materiálu vhodným činidlem. V současné literatuře jsou často uváděny slibné výsledky dosahované s organickými dusíkatými sloučeninami a nejčastěji rozvětveným polyethyleniminem (PEI). Mezi impregnačními technikami převládá mokrá metoda, kdy je velmi viskózní PEI naředěn tekavým rozpouštědlem (nejčastěji methanolem) a vzniklý roztok je různými způsoby zaváděn do struktury řady substrátů.

Nejčastěji citovaným substrátem bývá porézní silika nebo silikagel. Autoři uváděli, že metodou mokré impregnace získali produkty s hmotnostními zlomky dusíkaté složky v rozmezí 20–70 %. V případě, že byl jako impregnační činidlo užíván PEI, uvádí se jeho hmotnostní podíl na substrátu zjednodušeně jako „PEI loading“ (PL). Adsorpční kapacity uváděné literaturou pro

různé experimentální podmínky shrnuje tabulka 1. řadící výsledky podle rostoucího parametru PL. Ačkoli to není v tabulce rozlišováno, minoritně byly některé siliky používány v sofistikované formě mající přesně definovanou mezoporézní formu, jako např. SBA-15 [2].

Kromě siliky nebo silikagelu byly v posledních letech publikovány výzkumy zaměřené na impregnaci různě porézních oxidů, jako je γ -Al₂O₃, MgO, nebo TiO₂.

Byly rovněž testovány složitější minerální struktury, jako je: hydratovaná forma křemičitanu sodného zvaná magadiit mající sumární vzorec Na₂Si₁₄O₂₈(OH)₂·8H₂O, halloysit, neboli hydratovaný jílový minerál ze skupiny kaolinitu se sumárním vzorcem Al₂Si₂O₅(OH)₄, mezoporézní syntetický silikát MCM-41 s jednodimenzionálním porézním systémem, hydratovaný křemičitan hlinito-horečnatý (Mg,Al)₂Si₄O₁₀(OH)·4H₂O zvaný palygorskite, hydratovaný hlinitokřemičitan Mg, Fe a Al zvaný vermiculit, Zn/Co zeolitické imidazolátové mřížky (ZIFs), aluminosilikátový zeolit ZSM-5 aj. Přehled adsorpčních kapacit sorbentů získaných mokrou impregnací uvedených substrátů uvádí tabulka 2.

Až na výjimky byly všechny reportované kapacity měřeny za atmosférického tlaku. Proto tabulka 2 neobsahuje údaj o této veličině. Výjimky představují dvě studie. Vieira a kol. [22] uvedli, že kapacita impregnovaného magadiitu měřená se suchým čistým CO₂ při 75 °C vzrostla z 21,6 na 46,7 mg·g⁻¹, pokud se tlak zvýšil z atmosférického na 2 MPa.

Tab. 1 Adsorpční kapacity pro CO₂ publikované pro silika nebo silikagel impregnovaný PEI**Tab. 1** Adsorption capacities for CO₂ published for silica or silica gel impregnated with PEI

PL (%)	φ(CO ₂) (%)	r. v. (%)	t (°C)	P (kPa)	Kapacita (mg·g ⁻¹)	ref.
20,0	15,00	0	30	100	84,5	[3]
33,0	95,00	0	25	100	86,7	[4]
35,6	10,00	0	50	100	97,7	[5]
35,6	10,00	50	50	100	122,4	[5]
40,0	44,40	0	40	100	61,6	[6]
50,0	0,04	0	25	100	50,2	[7]
50,0	0,04	60	30	100	95,1	[7]
50,0	0,04	0	25	100	74,7	[8]
50,0	0,04	0	35	100	84,1	[8]
50,0	100,00	0	75	100	350,0	[9]
53,2	18,70	0	40	100	36,9	[10]
53,2	18,70	0	65	100	61,7	[10]
67,0	95,00	0	85	100	159,3	[11]
70,0	0,04	0	35	100	84,5	[2]
70,0	0,04	78	35	100	153,2	[2]

*r. v. – relativní vlhkost plynu

Tab. 2 Adsorpční kapacity jiných anorganických substrátů impregnovaných PEI, než silika nebo silikagel**Tab. 2** Adsorption capacities of other PEI-impregnated inorganic substrates than silica or silica gel

PL (%)	Nosič	φ(CO ₂) (%)	r. v. (%)	T (°C)	Kapacita (mg·g ⁻¹)	ref.
30	TiO ₂	15	0	40	66,45	[12]
30	ZSM-5	100	0	120	86,26	[13]
37	palygorskite	15	53	45	67,10	[14]
37	palygorskite	15	53	45	85,20	[14]
40	Al ₂ O ₃	40	0	90	116,00	[15]
40	ZIFs	100	0	25	80,10	[16]
40	MCM-41	10	0	65	118,83	[17]
41	MgO	100	0	30	52,00	[18]
50	vermikulit	60	0	75	80,98	[19]
50	MCM-41	100	0	90	98,58	[20]
50	MCM-41	100	0	105	104,74	[20]
60	MCM-41	10	0	75	158,43	[17]
60	Al ₂ O ₃	40	0	90	133,80	[21]
30	TiO ₂	15	0	40	66,45	[12]
60	Al ₂ O ₃	100	0	90	199,40	[21]

*r. v. – relativní vlhkost plynu

Studie však neuvádí klíčový parametr PL [22]. Khoshraftar, Ghaemi a Taheri publikovali velmi vysokou kapacitu 352,1 mg·g⁻¹ pro halloysit formovaný do nanotrubic a impregnovaný na PL 29,5 %. Kapacita platila pro čistý suchý CO₂ při 20 °C a 900 kPa [23].

Z údajů v obou tabulkách je patrné, že publikované kapacity se pro podobně vysoké hodnoty PL pohybovaly

v podobných intervalech, přestože substráty měly různé chemické složení a často i texturní vlastnosti. Zejména povzbudivé výsledky dosažené v citovaných pracích s aluminosilikáty směřovaly pozornost k levným a lokálně dostupným přírodním surovinám, které autoři již v minulosti studovali [24].

2. Experimentální část

2.1. Materiál a chemikálie

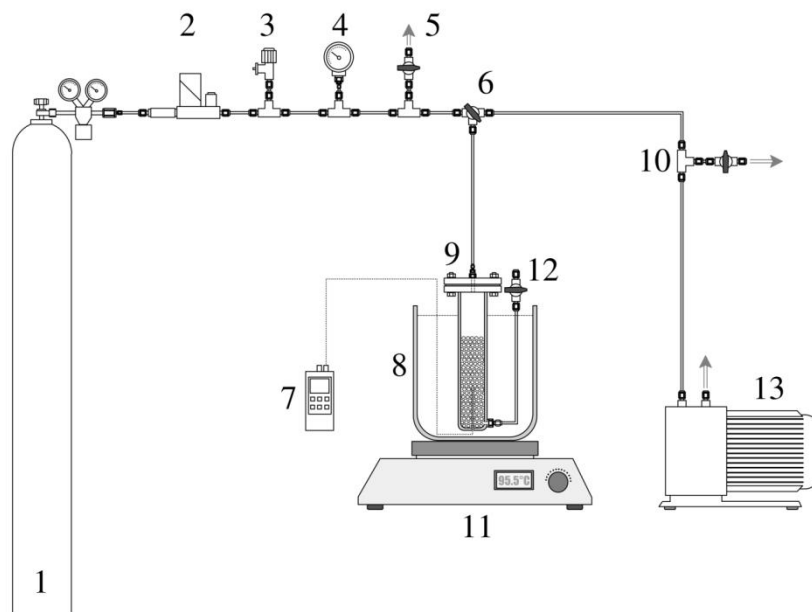
Vzorek přírodního zeolitu klinoptilolitu byl z široké skupiny dříve testovaných anorganických sorbentů vybrán z důvodu příznivého poměru cena/adsorpční kapacita a též v návaznosti na pozitivní výsledky uvedené v publikovaných studiích pro aluminosilikáty [13, 14, 16, 19, 23, 24]. Konkrétně byl používán klinoptilolit těženy v lokalitě Nižný Hrabovec na Slovensku a zpracovaný na frakci 2 – 4 mm. K impregnaci byl zvolen rozvětvený polyethylenimin (Sigma Aldrich) o deklarované M_r ~ 800, jehož strukturální vzorec monomeru je zřejmý z obr. 1, a methanol p.a. (Penta).

Kombinací postupů publikovaných v recentní literatuře [3, 4, 7, 8, 11 – 15, 19] a vlastních rovněž publikovaných zkušeností [25, 26] vznikly tři, resp. čtyři metody mokré impregnace, jimiž byl vzorek klinoptilolitu dopován PEI. Čtvrtá metoda se navzdory jinde publikovaným výsledkům ukázala jako naprosto nepoužitelná a příčiny jsou diskutovány ve výsledkové části.

Při první metodě (M1) byl 99% methanol smísen za laboratorní teploty v Erlenmeyerově baňce s PEI tak, aby byl získán 44% roztok PEI. Dokonalého rozpuštění se docílilo půlhodinovým mícháním směsi při otáčkách magnetického míchadla 440 min⁻¹. Surový zeolit byl mezitím vysušen při 150 °C a vychlazen na laboratorní teplotu v exsíkátoru. Do čerstvě připraveného impregnačního činidla bylo přidáno takové množství surového zeolitu, aby byl zcela ponořený, a směs byla ponechána v klidu po dobu 12 h. Následoval ohřev na 50 °C v ultrazvukové lázni. Popsaná procedura měla zajistit penetraci roztoku do porézní struktury materiálu. Nakonec byl produkt vakuově zfiltrován a vysušen (zbaven methanolu) při 70 °C.

Druhá metoda (M2) měla s metodou M1 společně vše až na použití ultrazvuku. Penetrace roztoku do pórů tuhého materiálu byla intenzifikována tím, že směs impregnačního činidla a surového zeolitu byla vystavena periodickému působení vakua střídaného zavzdušněním baňky na atmosférický tlak. Vzorek absolvoval vždy tři cykly sestávající z desetiminutové evakuace a pětiminutového zavzdušnění. Finální filtrace a sušení pak probíhaly shodně jako v případě metody M1.

Třetí metoda (M3) představovala pouze modifikaci M2 v tom smyslu, že evakuace se periodicky střídala s tlakováním na 600 kPa. V takovém případě nebylo možné použít skleněnou baňku, ale proces probíhal v ocelové aparatuře k tomuto účelu sestavené, jejíž schéma je na obr. 2. Hlavní kroky impregnace se v podstatě nelišily od postupu M2. Surový vysušený zeolit byl převrstven impregnačním roztokem a uzavřen v reaktoru.

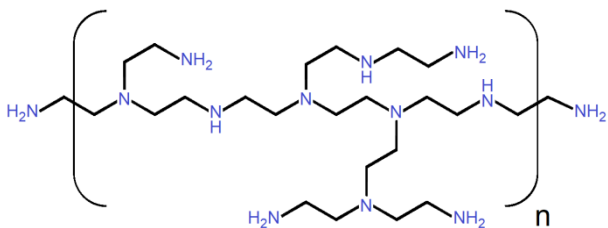


Obr. 2 Schéma přetlakové impregnační aparatury: 1 – tlaková láhev s He, 2 – pojistný ventil, 3 – kontrolní manometr, 4 – kulový kohout pro odtlakování, 5 – regulační ventil pro napouštění He, 6 – trojcestný kohout, 7 – teploměr, 8 – vodní lázeň, 9 – impregnační reaktor, 10 – kulový kohout k odvzdušnění/zavzdušnění, 11 – laboratorní vařič, 12 – odtah kapalných fází, 13 – vývěva

Fig. 2 Scheme of the overpressure impregnation apparatus: 1 – pressure cylinder with He, 2 – safety valve, 3 – control manometer, 4 – ball valve for depressurization, 5 – control valve for He filling in, 6 – three-way valve, 7 – thermometer, 8 – water bath, 9 – impregnation reactor, 10 – ball valve for deaeration/aeration, 11 – lab heater, 12 – liquid phase outlet, 13 – vacuum pump

Za laboratorní teploty následovala evakuace po dobu deseti minut vystřídaná napuštěním aparatury inertním plynem (He) do výše uvedeného tlaku. He bylo zvoleno záměrně, aby se vyloučila adsorpce použitého plynu v pórech surového zeolitu. Po uplynutí pěti minut byl přetlak zrušen a následovala opětovná evakuace. Cyklické střídání tlakování a evakuace se opakovalo třikrát, přičemž po posledním napuštění He se reaktor temperoval na 60 °C po dobu dvou hodin. Filtrace a sušení produktu pak proběhly shodně jako u postupů M1 a M2.

Čtvrtá metoda (M4) byla pro svou jednoduchost kompletně převzata ze studie, kterou publikovali Hosseini a Lashaki [8]. Směs použitá ve všech metodách M1 – M3 byla míchána magnetickým míchadlem 6 h při 50 °C až do úplného odpaření methanolu. Následně nebyl produkt filtrován, ale ve shodě s citovanou publikací byl vyjmut a ihned sušen.



Obr. 1 Strukturální vzorec monomerní jednotky rozvětveného PEI [27]

Fig. 1 Structural formula of the branched PEI monomer unit [27]

2.2. Analytické metody

Charakterizace surového zeolitu a získaných impregnovaných produktů se zakládala na použití následujících analytických metod. K analýze prvkového složení surového zeolitu sloužila metoda rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRF) s použitím spektrometru ARL 9400 XP⁺ (výrobce: Thermo Fisher Scientific, USA). Analýza byla doplněna o mineralogické složení určené rentgenovou difraktometrií (XRD), realizovanou přístrojem X'Pert PRO (výrobce: PANalytical, Nizozemsko). Krystalické fáze ve vzorcích byly identifikovány porovnáním difraktogramů s databází PDF-4+ (Powder Diffraction File). Ke kvantifikaci byla použita metoda Rietveldova.

Surový zeolit i impregnované produkty se podrobily měření specifického povrchu, celkového objemu pórů a distribuce velikosti pórů. Jejich stanovení zajistil automatický analyzátor Coulter SA 3100 (výrobce: Beckman Coulter, Inc., USA) pracující na principu reverzibilní adsorpce par N₂ za teploty varu kapalného dusíku za atmosférického tlaku (−196 °C). Specifický povrch byl po vytvoření molekulární monovrstvy vypočítán pomocí rovnice BET (Brunauer, Emmett a Teller) a distribuce velikosti pórů byla kalkulována po následném vzniku multivrstev metodou BJH (Barrett, Joyner a Halenda).

Analýza impregnovaných produktů se kromě výše popsaných texturních vlastností zaměřila ještě na určení obsahu impregnantu, které se podařilo na vnější povrch a do porézního systému zeolitu importovat (tj. parametru

PL). K tomuto účelu byly navrženy tři nezávislé metody, a to termogravimetrická analýza (TGA), organická elementární analýza (OEA) a heliová pyknometrie.

TGA byla realizována přístrojem TGA-2000 (výrobce Navas Instruments, USA). Karuselový analyzátor s paralelním měřením více vzorků ověřil opakovatelnost analýzy v rámci jednoho měření. TGA umožnila nejen určit množství organického impregnanu (díky jeho spalitelnosti v porovnání se surovým zeolitem), ale i bezpečnou mez, kdy při termické desorpci nehrozí degradace sorbentu. Měření probíhalo s navázkou 1,5 g a ohřevem do teploty 700 °C rychlostí 5 °C.min⁻¹ v atmosféře vzduchu.

OEA umožnila určit PL na vzorcích porovnáním analyticky stanoveného obsahu dusíku a jeho známého zastoupení v molekule polymeru (viz obr. 1). Byl použit automatický CHNS-O analyzátor Flash EA 1112 (výrobce Thermo Electron Corporation, Nizozemsko) pracující s modifikovanou Dumasovou metodou beskového spálení vzorku ve spalovací komoře předeřtávané na 900–1000 °C s následnou injektáží O₂. Plyné produkty spálení jsou analyzovány chromatograficky s použitím TCD. Kvantifikace je docílena spálením 5 mg standardu reprezentovaného 4-aminobenzensulfo-novou kyselinou.

Třetí nezávislou metodou stanovení PL ve vzorku byla heliová pyknometrie měřící skutečnou (strukturální) hustotu materiálu. Jednalo se o nepřímou metodu využívající k výpočtu velký rozdíl mezi hustotami čistého PEI a surového zeolitu. Skutečná hustota vztažená v případě zeolitu na objem pevného skeletu částic vzorku (bez započtení pórů) byla stanovena heliovým pyknometrem Ultracyc 5000 (výrobce Anton Paar QuantaTec Inc., Spojené státy).

2.3. Postup stanovení adsorpčních kapacit

Adsorpční kapacita je bezpochyby zásadním parametrem pro posuzování vlastností navrženého sorbentu. Kapacity surových a impregnovaných vzorků byly stanoveny nezávisle na sobě dvěma různými dynamickými metodami. První z nich používala gravimetrickou detekci sorbovaného množství adsorptivu, zatímco druhá byla založena na online měření obsahu CO₂ v proudu plynu procházejícího vzorkem. Gravimetrické stanovení kapacit bylo pouze screeningové. Spočívalo v periodickém vážení kyvety se vzorkem promývané proudem plynu s definovaným obsahem CO₂ za atmosférického tlaku a konstantní teploty až do dosažení konstantní hmotnosti. Naopak testování pomocí druhé metody představovalo hlavní zde použitou experimentální metodu. Vzájemné porovnatelnosti výsledků získaných různými statickými a dynamickými metodami se autoři Staf a Kyselová věnovali ve své publikaci v r. 2023 [28]. V jejím rámci byla mimo jiné detailně popsána i konstrukce výše zmíněné aparatury vyhodnocující kapacitu z bilance CO₂ v proudu plynu. Proto je zde popis zařízení, jakož i postup měření a vyhodnocení zredukován na nezbytné minimum.

Zařízení lze definovat jako laboratorní průtočnou (V)PSA/TSA aparaturu s pevným ložem vzorku.

Primárním výstupem měření jsou průnikové křivky, jejichž matematickým vyhodnocením jsou stanoveny adsorpční kapacity. Principem měření je porovnání obsahu CO₂ v plynu vstupujícím do adsorbéru za definovaných podmínek a v plynu adsorbér opouštějícím.

Adsorpce může probíhat od atmosférického tlaku až do 600 kPa a s použitím plyných směsí suchých nebo zvlhčených až na relativní vlhkost 90 %. Zdrojem plyných směsí simulujících odprášené spaliny jsou tlakové láhve. Jádrem aparatury je vertikální ocelový adsorbér délky 260 mm a vnitřním průměrem 40 mm, pracující s pevným ložem testovaného vzorku. Plyn je přiváděn na hlavu adsorbéru a opouští jej patou, čímž se brání nežádoucímu úletu částic práškových vzorků.

Adsorbér je umístěn v klimatické komoře MKT 240 E3.1 (výrobce Binder GmbH, Německo) a osazen online měřením tlaku, teploty a průtoku. Průtok plynu je měřen a regulován pomocí termického hmotnostního průtokoměru EL-FLOW Prestige FG-111BP s elektromagnetickým regulátorem (výrobce Bronkhorst High-Tech B.V., Nizozemsko) a nezávisle ověřován bubnovým plynoměrem. Vlhkost plynu je měřena vysokotlakou sondou HUMICAP HMP8 s vyhodnocovací jednotkou Indigo 520 (výrobce Vaisala Oyj, Finsko). Obsah CO₂ ve vstupním a výstupním proudu plynu je měřen infračerveným analyzátozem Ultramat 23 (výrobce Siemens AG, Německo).

V rámci této studie probíhalo měření kapacit na této aparatuře za podmínek shrnutých v tabulce 3.

Tab. 3 Podmínky měření kapacit v průtočné (V)PSA/TSA aparatuře

Tab. 3 Conditions of capacity measurements in the flow-through (V)PSA/TSA apparatus

Parametr	Hodnota	Jednotka
Tlak při adsorpci	600	kPa
Teplota při adsorpci	20, 40	°C
Plynná směs	CO ₂ v syntetickém vzduchu	
Mol. zlomek CO ₂	15,0	%
Rel. vlhkost plynu	0 nebo 80	%
Průtok plynu (t, p norm.)	2,0	dm ³ .min ⁻¹
Navážka vzorku	145	g
Médium při atmosférické desorpci	N ₂	
Tlak při vakuové desorpci	0,8	kPa
Teplota při desorpci	80	°C

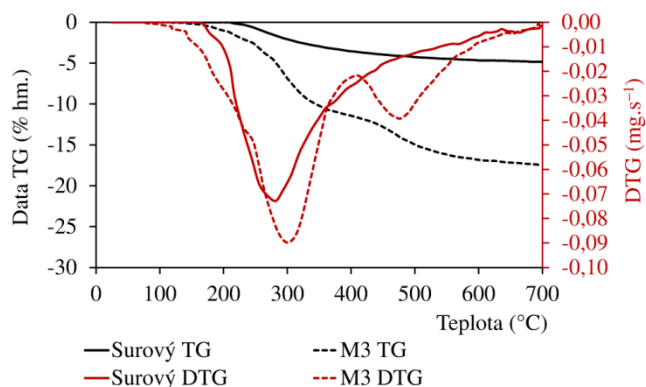
K testovacím podmínkám je třeba doplnit, že obdržené hodnoty kapacit odpovídaly rovnovážnému stavu, kdy se obsahy CO₂ na vstupu a výstupu aparatury vyrovnaly. Kapacity byly poté korigovány pomocí slepého pokusu prováděného za stejných podmínek, ale s náplní tvořenou skleněnými kuličkami. Dále je vhodné uvést, že omezení teploty desorpcce na pouhých 80 °C nebylo

samoúčelné, ale reflektovalo nepříliš vysokou termickou stabilitu impregnačního činidla. Desorpce probíhala vždy dvoufázově. V první fázi byl adsorbér odtlakován na atmosférickou úroveň, při níž následoval ohřev za průtoku N_2 čistoty 4.0 do dosažení konečné teploty. Ve druhé fázi následovala desorpce za vakua při konstantní teplotě. Z technických příčin nebylo možné při vakuové fázi vyhodnocovat desorbované množství CO_2 , nicméně toto se dle níže diskutovaných výsledků jeví jako velmi minoritní. Z důvodu opakovatelnosti a ověření stability bylo měření se stejným vzorkem opakováno cyklicky pětkrát za stejných podmínek.

3. Výsledky a diskuse

3.1. Výsledky charakterizace suroviny a produktů

Protože výsledky rozboru surového zeolitu s použitím metod XRF a XRD již byly zahrnuty v předcházejících studiích [24, 28], jsou na tomto místě uvedeny pouze velmi stručně formou přehledové tabulky 4 ukazující hmotnostní zlomky majoritních prvků (>1 %) dle XRF a hlavní krystalické fáze dle XRD (též hmotnostně). Z údajů je patrné, že se nejednalo o čistý klinoptilolit, nicméně tato skutečnost nebyla pro daný účel překážkou. Dle některých pramenů [29, 30] může hrát negativní roli i obsah Fe a Cu, neboť katalyzují degradaci a oxidaci PEI. Tato skutečnost hrála roli při volbě vhodného substrátu. Vybraný zeolit ze všech dříve testovaných lokálně dostupných materiálů [24] vykazoval dle XRF nejnižší obsahy obou prvků (0,7 % Fe a <0,1 % Cu).



Obr. 3 Výsledky TGA: vlevo – příklad průběhu TG a DTG křivek, vpravo – vyhodnocení obsahu impregnantu (PL) a teploty počátku degradace produktů

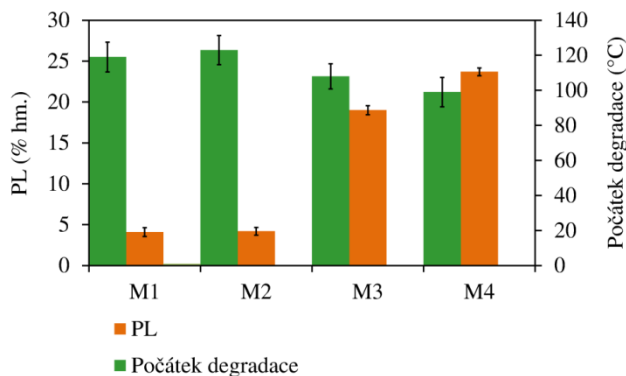
Fig. 3 TGA results: left – example of TG and DTG curves, right – evaluation of impregnant content (PL) and the temperature of the beginning of products degradation

Obr. 3 vpravo zobrazuje sloupcový graf, shrnující hodnoty obou parametrů stanovených pomocí TGA u vzorků připravených všemi čtyřmi metodami. Týž graf je doplněn o chybové úsečky v rozsahu $+\sigma/-\sigma$ získané souběžným měřením čtyř navážek vzorků v karuselovém přístroji. OEA poskytla údaje o obsahu C, H a N, přičemž hmotnostní zlomek dusíku byl rozhodující pro výpočet parametru PL. Ze vzorce PEI (viz obr. 1) plyne, že hmotnostní poměr mezi atomy C, H a N v jeho molekule je: 55,78 : 11,70 : 32,52 %. Porovnání hmotnostního zlomku

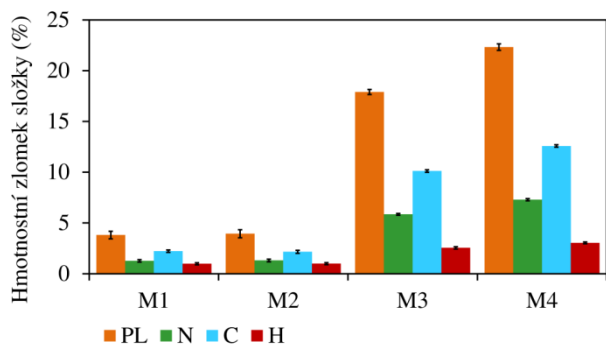
Tab. 4 Výsledky analýz XRF a XRD surového zeolitu
Tab. 4 Results of XRF and XRD analyzes of pristine zeolite

Metoda	Parametr	Hodnota
XRF	Si (%)	31,0
	Na (%)	1,4
	Al (%)	6,0
	K (%)	2,9
	Ca (%)	1,3
XRD	Klinoptilolit (%)	77,3
	Cristobalit (%)	8,0
	Albit (%)	6,8
	Křemen (%)	4,8
	muskovit-Mg (%)	3,1

Výsledky TGA pomohly určit bezpečnou teplotu, při které je možné provádět termickou desorpci, aniž by nastalo odpařování PEI nebo rozklad spojený s úbytkem jeho hmoty. Obr. 3 vlevo ukazuje na příkladu produktu získaného metodou M3, že zejména derivovaná křivka DTG svědčí o tom, že signifikantní změna hmotnosti nastává o několik desítek °C níže, než u surového zeolitu. Je tedy zjevné, že tato změna indikuje počátek odchodu PEI. Parametr PL byl určen jako prostý rozdíl mezi celkovou hmotnostní změnou impregnovaného vzorku a hmotnostní změnou zaznamenanou u surového zeolitu.



N ve vzorcích s jeho známým obsahem v polymeru vedlo k určení parametru PL. Prvkové složení je pro přehlednost prezentováno opět pomocí sloupcového grafu na obr. 4. Graf je doplněn o chybové úsečky v rozsahu $+\sigma/-\sigma$ získané nezávislou analýzou čtyř navážek každého vzorku. Hmotnostní zlomky byly v rámci téhož grafu doplněny o odvozený parametr PL. Krátký komentář zasluhují obsahy vodíku, které jsou dle OEA vždy o něco vyšší, než by odpovídalo výše zmíněnému teoretickému poměru v molekule impregnantu.



Obr. 4 Shrnutí výsledků OEA
Fig. 4 Summary of OEA results

Příčinou je, že v některých krystalických fázích tvořících surový zeolit se vyskytovaly vázané molekuly H₂O. Ty se následně díky principu použité metody promítly do zvýšeného obsahu vodíku v každém z produktů M1 – M4. Přítomnost krystalicky vázané vody a případně též hydroxylových skupin lze doložit i křivkou TGA surového zeolitu, která vykazovala hmotnostní změnu 4,9 %. Tento údaj v podstatě koresponduje se zvýšeným obsahem vodíku v impregnovaných vzorcích.

Poslední metodou nasazenou na stanovení parametru PL byla heliová pyknometrie. Automatickým pyknometrem byla při referenční teplotě 25 °C naměřena skutečná hustota surového zeolitu 2,3383 g·cm⁻³ a čistého PEI 1,0212 g·cm⁻³. Vzhledem k tomu, že údaj pro použitý PEI velmi přesně korespondoval s hustotou deklarovanou výrobcem, lze považovat dosažené výsledky za korektní. U impregnovaných vzorků byly zjištěny skutečné hustoty od 2,2267 do 1,8013 g·cm⁻³, čemuž odpovídají hodnoty PL v rozsahu 3,89 - 23,11 %. Pro přehlednost byly výsledky stanovení tohoto parametru všemi použitými metodami shrnuty do tabulky 5. Údaje jsou vždy doplněné o směrodatné odchylky spočítané pokaždé ze čtyř nezávislých analýz vždy nových navážek vzorků.

Tab. 5 Shrnutí výsledků stanovení obsahu PEI různými metodami včetně směrodatných odchylek

Tab. 5 Summary of the results of determining the PEI loading by various methods, incl. standard deviations

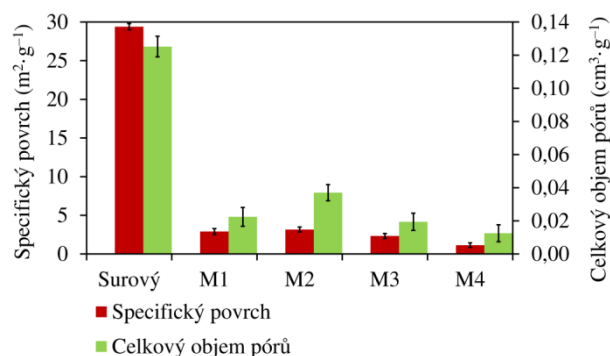
Vzorek	Hmotnostní zlomek impregnantu (%)					
	TGA		OEA		He-pykno.	
	PL	σ	PL	σ	PL	σ
M1	4,1	0,53	3,8	0,37	3,9	0,13
M2	4,2	0,47	3,9	0,40	3,9	0,07
M3	19,0	0,55	17,9	0,25	18,7	0,15
M4	23,7	0,47	22,3	0,32	23,1	0,10

Hodnoty v tabulce 5 ukazují dobrou shodu mezi parametry PL stanovenými různými metodami. Za vzájemnými odchylkami je s největší pravděpodobností přírodní původ surového zeolitu, kde úplnou homogenitu při přípravě analytických navážek nelze zaručit.

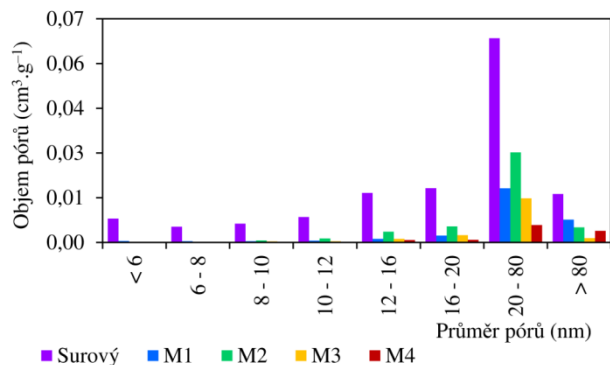
Problém lze ovšem spatřovat jinde. Hmotnost polyethyleniminu, kterou se podařilo s použitím různých impregnačních technik na zeolit nanést (resp. vnést do jeho

porézni struktury) byla až na metodu M4 podstatně menší, než slibovaly literární prameny shrnuté v tabulce 1. Tyto prameny navíc ukazují celočíselné hodnoty PL aniž by zmiňovaly zaokrouhlení. V jedné ze studií se kupříkladu deklaruje celkový objem pórů substrátu před impregnací 0,9 cm³·g⁻¹ a hodnota PL 40 % [15]. Ze známých hustot obou složek je zřejmé, že PEI nemohl být přítomen majoritně v pórech, ale musel obalovat celý vnější povrch částic substrátu pravděpodobně v silné vrstvě. Otázkou proto je, jak mohl proces mokré impregnace vést k uvedeným údajům.

Mokrou impregnací došlo pokaždé k velmi výraznému zmenšení specifického povrchu i celkového objemu pórů zeolitu. V zásadě platilo, že čím vyšší byl dosažený parametr PL, tím výraznější pokles obou zmíněných charakteristik nastal. Nejvýrazněji se tento efekt projevil u produktu připraveného metodou M4, jehož částice byly i subjektivně zcela pokryté vrstvou PEI a BET povrch se tak snížil z 29,4 m²·g⁻¹ zjištěných u surového zeolitu až na 1,14 m²·g⁻¹. Nejlépe lze tuto skutečnost znázornit opět formou sloupcového grafu na obr. 5, který současně ukazuje BET povrchy i celkové objemy pórů. Pokud jde o distribuci velikosti pórů, způsobila impregnace téměř úplné vymizení mikropórů a malých mezopórů, což je dobře patrné z grafu na obr. 6.



Obr. 5 Specifické povrchy (BET) a celkové objemy pórů surového zeolitu a impregnovaných produktů
Fig. 5 Specific surfaces (BET) and total pore volumes of pristine zeolite and impregnated products



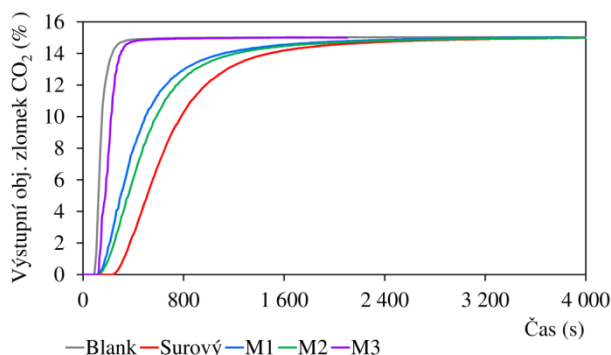
Obr. 6 Distribuce velikosti pórů surového zeolitu a impregnovaných produktů
Fig. 6 Pore size distribution of pristine zeolite and impregnated products

V této souvislosti je nutné zdůraznit, že popsané změny texturních vlastností nebyly překvapivé. Silný pokles těchto parametrů uvádějí všechny prameny v tabulkách 1 a 2. Všechny bez výjimky nicméně uvádějí, že toto zmenšení specifického povrchu a objemu pórů nemá žádný negativní vliv na adsorpční vlastnosti. Vyhodnocení adsorpčních kapacit je proto předmětem následující kapitoly.

3.2. Výsledky měření adsorpčních kapacit

Pro případné využití impregnovaných adsorbentů k průmyslovému zachycování oxidu uhličitého např. ze spalin je adsorpční kapacita naprosto zásadním parametrem. V příslušné kapitole popsaná (V)PSA/TSA poskytla následující výsledky, které byly nezávisle ověřeny ještě metodou gravimetrickou. Z důvodu vynikající shody jsou dále diskutovány pouze výsledky z (V)PSA/TSA aparatury, která je konstrukčně podstatně bližší průmyslovým zařízením.

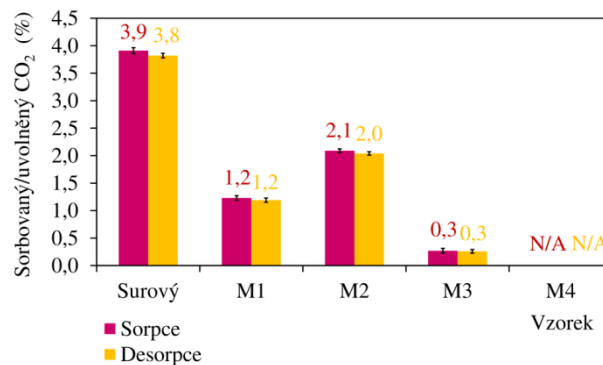
Jak bylo již zmíněno v kapitole 2.3, primárním výstupem měření byl online záznam průnikových křivek, jehož příklad pro suchý plyn a teplotu 20 °C je ukázán na obr. 7. Již z těchto nezpracovaných dat jsou patrné některé závažné skutečnosti. V grafu není zakreslen produkt M4 z toho důvodu, že daný impregnační postup vytvořil víceméně souvislou vrstvu PEI na povrchu všech jeho částic. PEI je vysoce viskózní kapalina, která ihned po umístění vzorku do adsorbéru slepila materiál v podstatě do nepropustného bloku. V žádném testovacím režimu (teplota, průtok, tlak, aparatura) se toto nepodařilo eliminovat. Postup přípravy M4 byl navzdory literatuře [8] shledán zcela nepoužitelným. Nicméně i u ostatních impregnovaných vzorků naznačil průběh křivek, že přítomnost PEI nevedla ke zlepšení sorpčních vlastností, ale naopak. Impregnace zkrátila dobu dosažení prvního průrazu. Kromě toho způsobila u produktu M3, který měl (po vyřazení M4) nejvyšší parametr PL, zvětšení strmosti křivky. To naznačuje, že impregnační látka zcela zaplnila póry menších průměrů. Do nich pak neprobíhal difúzní transport molekul CO₂, který by jinak způsoboval pozvolnější průběh křivky patrný u surového zeolitu.



Obr. 7 Porovnání průnikových křivek (20 °C, suchý plyn)

Fig. 7 Comparison of breakthrough curves (20 °C, dry gas)

Předpoklad o nízké kapacitě se plně potvrdil po kvantifikaci průnikových křivek. Příklad, do jaké míry se způsob přípravy vzorku a hodnota parametru PL promítla do adsorpčních kapacit, je ukázán na obr. 8. pro měření se suchým plynem za teploty 20 °C.



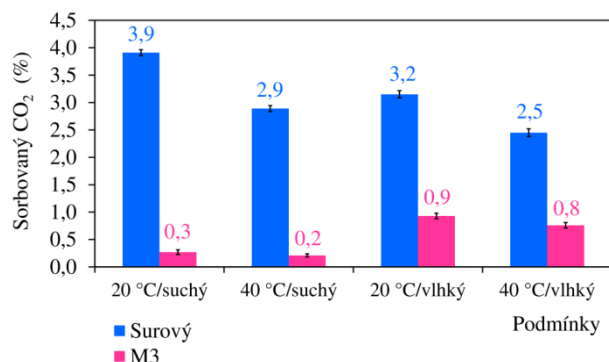
Obr. 8 Příklad adsorpčních kapacit stanovených pro suchý plyn a teplotu 20 °C

Fig. 8 Example of adsorption capacities determined for dry gas and a temperature of 20 °C

Pokud by platilo tvrzení z literatury, měla by se v daném rozpětí parametru PL kapacita s jeho hodnotou zvyšovat [15, 17, 31], což se však nepotvrdilo. V zásadě lze konstatovat, že rostoucí podíl impregnační látky ve vzorcích způsoboval pokles kapacity a působil tak v podstatě jako balast. Vliv na kapacitu měl i způsob, jakým byla impregnace provedena. Přestože měly vzorky připravené metodami M1 a M2 téměř totožné obsahy PEI, vzorky připravené metodou M2 vykazovaly při všech testech vyšší kapacity. Rozdíl patrně souvisí s tím, do jakých aktivních míst v pórech molekuly PEI pronikly. Nebyla však k dispozici analytická metoda, která by toto zmapovala.

Literatura dále uvádí, že impregnace PEI zvyšuje díky chemisorpčnímu mechanismu kapacitu s rostoucí teplotou [8, 10, 20 a jiní] a PEI modifikovaný povrch také zvyšuje svoji afinitu k CO₂ s rostoucím obsahem vlhkosti v plynu [2, 5, 7 a jiní]. První z těchto tvrzení se pro testované teploty nepotvrdilo. U všech vzorků dosažená kapacita s vyšší teplotou klesla. Jinak tomu bylo s vlivem vlhkosti. Zatímco u neimpregnovaného zeolitu docházelo k paralelní sorpci H₂O, což kapacitu pro CO₂ snižovalo, impregnované vzorky dosahovaly ve vlhkém prostředí lepší výsledky než v suchém. Nejmarkantnější se efekt vlhkosti projevil u vzorku M3 s nejvyšším parametrem PL (po vyřazení M4 viz výše). Byl proto vybrán pro konstrukci srovnávacího grafu na obr. 9. Otázka zní, jak mohla na straně jedné vlhkost podporovat chemisorpční mechanismus a na straně druhé zvýšení teploty vést k horší kapacitě. Pravděpodobná odpověď je tato. Za daných podmínek PEI chemisorpčním mechanismem vázal část CO₂, avšak toto množství bylo menší než to, o které se zároveň snížila fyzikální adsorpce na zeolitu samém.

Protože se v případě kapacity jedná o zásadní parametr, byly grafy na obr. 8 a 9 doplněny o konkrétní číselné údaje.



Obr. 9 Změna kapacit s teplotou adsorpce a vlhkostí plynu

Fig. 9 Variation of capacities with adsorption temperature and gas humidity

Hodnoty vynesené v těchto grafech reprezentují aritmetické průměry pěti adsorpčně-desorpčních cyklů. Z dílčích údajů byly dále vypočteny směrodatné odchylky, které jsou rovněž v grafech zaznamenané v podobě chybových úseček. Svědčí o tom, že opakováním pěti cyklů nedocházelo k degradaci sorbentu a zároveň byla desorpce za daných podmínek schopná veškerý zachycený CO_2 ze vzorku odstranit. Téměř vždy bylo desorbované množství mírně nižší, než adsorbované (viz obr. 8). Nejednalo se o chybu měření, ale o dvoufázovou desorpci. Po atmosférické fázi zaznamenané v grafu následovala vždy fáze vakuová, která z principiálních důvodů nemohla být kvantifikována.

Pokud se porovnájí údaje shrnuté v tabulce 2 s výsledky zde prezentovaných laboratorních testů, je patrné, že prakticky ověřené kapacity byly (bez ohledu na různé t , p) až řádově nižší. Protože byly srovnatelné výsledky reprodukovatelně dosahovány při použití více nezávislých impregnačních postupů, nepřipouštějí autoři systematickou chybu. Stejně tak je vysoce nepravděpodobná chyba měření kapacit, neboť použitá tlaková aparatura i metodologie byly v nedávné minulosti úspěšně porovnány s komerčními adsorpčními analyzátoři [28]. Použitá aparatura na rozdíl od citovaných studií více odpovídala podmínkám v reálném provozu jednotky PSA.

4. Závěr

Zjištění učiněná testováním sorbentů impregnovaných rozvětveným PEI pomocí postupů převzatých z literatury lze shrnout následovně. Tři ze čtyř různých metod mokré impregnace užívající ultrazvuk, vakuum a kombinaci vakua a přetlaku vedly k produktům s hmotnostními zlomky PEI v rozmezí 4,1 – 23,7 %. To jsou výrazně nižší hodnoty, než uvádějí literární zdroje pro stejné postupy přípravy. Čtvrtým postupem uvedeným v literatuře, jímž bylo odvaření rozpouštědla bez další operace, se použitelný adsorbent vůbec nepodařilo připravit.

Impregnace v závislosti na obsahu PEI v materiálu vždy vedla k postupnému zmenšování specifického povrchu, celkového objemu pórů a mizení mikropórů

a malých mezopórů. Již při nejnižším dosaženém obsahu PEI 4,1 % se povrch oproti původnímu zeolitu snížil z 29,4 na 2,9 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a současně se snížil celkový objem pórů z 0,13 na 0,02 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Měření kapacit provedená na průtočné aparatuře s pevným ložem za podmínek blízkých průmyslovému provozu (tlak 600 kPa, objemový zlomek CO_2 15 %) nepotvrdila vysoké hodnoty publikované v literatuře. Adsorpční kapacita se bez výjimky s rostoucím parametrem PL snižovala. Např. při teplotě 40 °C a 80% relativní vlhkosti plynu kapacita poklesla z 2,4 % u surového zeolitu na 0,8 % u vzorku s PL 19 %. Protože při testech se suchým plynem byla kapacita ještě výrazně horší, lze v souladu s literaturou uznat, že vlhkost mírně kompenzuje negativní vliv PEI na kapacitu. Nepotvrdilo se ani literaturou uváděné pravidlo, že kapacita roste s teplotou v důsledku nahrazení fyzikální adsorpce CO_2 jeho chemisorpcí ve vrstvě PEI.

Při výběru vhodného anorganického substrátu pro impregnaci se zjevně nedá vycházet z toho, že jeho texturní vlastnosti a základní chemické i krystalografické složení je velmi podobné až téměř totožné s tím, pro které literatura uvádí pozitivní výsledky. Jedinou možností se tak jeví provedení vlastních a bohužel časově náročných testů.

V navazujících experimentech se plánuje provést impregnaci tak, aby PEI nepenetroval póry účastníci se fyzikální adsorpce, ale vytvářel tenký film v místech, kde k fyzikální adsorpci za normálních okolností nedochází, ale kde by mohla být zastoupena chemisorpcí.

Poděkování

Předložená práce vznikla díky projektu podporovanému Technickou agenturou České republiky (TAČR) TK03030167 „Nízkoemisní technologie energetického využití biomasy a alternativních paliv“.

Seznam zkratk

BET	Brunauer-Emmett-Tellerova izoterma
BJH	Barrett-Joyner-Halendova metoda
DTG	diferenční termogravimetrie
OEA	organická elementární analýza
PDF	Powder Diffraction File
PEI	polyethylenimin
PL	obsah polyethyleniminu na substrátu (polyethylenimine loading)
PSA	tlaková cyklická adsorpce (pressure swing adsorption)
r. v.	relativní vlhkost plynu
TCD	tepelně-vodivostní detektor (thermal conductivity detector)
TGA	termogravimetrická analýza
TSA	teplotní cyklická adsorpce (temperature swing adsorption)
VSA	vakuová cyklická adsorpce (vacuum swing adsorption)

XRD	rentgenová difraktometrie (X-ray diffraction)
XRF	rentgenové fluorescenční spektrometrie (X-ray fluorescence spectroscopy)
ZIFs	zeolitické imidazolátové mřížky (zeolitic imidazolate frameworks)

Literatura

1. Staf, M. Vliv oxidu siřičitého na adsorpční kapacitu zeolitických sorbentů pro oxid uhličitý. *Paliva* 2022, 14 (4), 159–169. doi: 10.35933/paliva.2022.04.01.
2. Jia, X. a kol. Direct air CO₂ capture using coal fly ash derived SBA-15 supported polyethylenimine. *Carbon Capture Science & Technology* 2024, 10, 100167, doi: 10.1016/j.ccst.2023.100167.
3. Keller, L.; Ohs, B.; Abduly, L.; Wessling, M. Carbon nanotube silica composite hollow fibers impregnated with polyethylenimine for CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal* 2019, 359, 476–484, doi:10.1016/j.cej.2018.11.100.
4. Zhang, H.; Goeppert, A.; Kar, S.; Prakash, G., K., S. Structural parameters to consider in selecting silica supports for polyethylenimine based CO₂ solid adsorbents. Importance of pore size. *Journal of CO₂ Utilization* 2018, 26, 246–253, doi:10.1016/j.jcou.2018.05.004.
5. Shi, H. a kol. Co-grafting of polyethylenimine on mesocellular silica foam for highly efficient CO₂ capture. *Separation and Purification Technology* 2023, 325, 124608, doi: 10.1016/j.seppur.2023.124608.
6. Henao, W. a kol. Insights into the CO₂ capture over amine-functionalized mesoporous silica adsorbents derived from rice husk ash. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2020, 8 (5), 104362, doi: 10.1016/j.jece.2020.104362.
7. Kumar, R.; Bandyopadhyay, M.; Pandey, M.; Tsunoji, N. Amine-impregnated nanoarchitectonics of mesoporous silica for capturing dry and humid 400 ppm carbon dioxide: A comparative study. *Microporous and Mesoporous Materials* 2022, 338, 111956, doi: 10.1016/j.micromeso.2022.111956.
8. Hosseini, A., A.; Lashaki, M., J. A comprehensive evaluation of amine-impregnated silica materials for direct air capture of carbon dioxide. *Separation and Purification Technology* 2023, 325, 124580, doi:10.1016/j.seppur.2023.124580.
9. Chen, C.; Xu, H.; Jiang, Q.; Lin, Z. Rational design of silicas with meso-macroporosity as supports for high-performance solid amine CO₂ adsorbents. *Energy* 2021, 214, 119093, doi: 10.1016/j.energy.2020.119093.
10. Sanchez Quiñones, C., A., A. a kol. Imines supported on silica as CO₂ capture selective adsorbents. *Chemical Engineering Research and Design* 2023, 194, 573–581, doi: 10.1016/j.cherd.2023.04.061.
11. Zhang, H.; Goeppert, A.; Kar, S.; Prakash, G., K., S. Structural parameters to consider in selecting silica supports for polyethylenimine based CO₂ solid adsorbents. Importance of pore size. *Journal of CO₂ Utilization* 2018, 26, 246–253, doi: 10.1016/j.jcou.2018.05.004.
12. Heo, Y.; Seong, D., B.; Park, S. Synthesis of polyethylenimine-impregnated titanate nanotubes for CO₂ capture: Influence of porosity and nitrogen content on amine-modified adsorbents. *Journal of CO₂ Utilization* 2019, 34, 472–478, doi: 10.1016/j.jcou.2019.07.022.
13. Wang, Y. a kol. CO₂ adsorption on polyethylenimine-modified ZSM-5 zeolite synthesized from rice husk ash. *Materials Chemistry and Physics* 2018, 207, 105–113, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.12.040.
14. G. Gómez-Pozuelo, G. a kol. CO₂ adsorption on amine-functionalized clays. *Microporous and Mesoporous Materials* 2019, 282, 38–47, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.03.012.
15. Li, C. a kol. Highly efficient and stable PEI@Al₂O₃ adsorbents derived from coal fly ash for biogas upgrading. *Chemical Engineering Journal* 2021, 409, 128117, doi: 10.1016/j.cej.2020.128117.
16. Cheng, J. a kol. Polyethylenimine entwined thermally-treated Zn/Co zeolitic imidazolate frameworks to enhance CO₂ adsorption. *Chemical Engineering Journal* 2019, 364, 530–540, doi: 10.1016/j.cej.2019.02.026.
17. Jia, X.; Yang, P.; Fan, Y.; Wang, C. Spent fluid catalytic cracking catalyst derived MCM-41 supported polyethylenimine for post-combustion CO₂ capture. *Separation and Purification Technology* 2024, 328, 124992, doi: 10.1016/j.seppur.2023.124992.
18. Alkadhem, A., M.; Elgzoly, M., A., A.; Alshami, A.; Onaizi, S., A. Kinetics of CO₂ capture by novel amine-functionalized magnesium oxide adsorbents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2021, 616, 126258, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.126258.
19. Li, X. a kol. Amine-impregnated porous carbon–silica sheets derived from vermiculite with superior adsorption capability and cyclic stability for CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal* 2023, 464, 142662, doi: 10.1016/j.cej.2023.142662.
20. Samyuktha, R.; Valapa, R., B.; Loganathan, S. Tailoring of 3D printed polyethylenimine functionalized MCM-41 based monoliths and scrutiny on CO₂ adsorption characteristics. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2023, 11 (5), 110523, doi: 10.1016/j.jece.2023.110523.
21. Shen, X. a kol. Amine-functionalized nano-Al₂O₃ adsorbent for CO₂ separation from biogas: Efficient CO₂ uptake and high anti-urea stability. *Journal of Cleaner Production* 2022, 332, 130078, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.130078.
22. Vieira, R., B. a kol. Polyamine-Grafted Magadiite: High CO₂ Selectivity at Capture from CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ Mixtures. *Journal of CO₂ Utilization* 2018, 23, 29–41, doi: 10.1016/j.jcou.2017.11.004.

23. Khoshraftar, Z.; Ghaemi, A.; Taheri, F., S. Polyethylenimine-functionalized halloysite nanotube as an adsorbent for CO₂ capture: RSM and ANN methodology. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* 2023, 7, 100389, doi: 10.1016/j.crgsc.2023.100389.
24. Staf M., Votavová B. Nízkonákladové přírodní sorbenty oxidu uhličitého dostupné v ČR. *Paliva* 2021, 13 (3), 87–96, doi: 10.35933/paliva.2021.03.02.
25. Kyselová, V.; Vysloužil, J.; Ciahotný, K. Příprava impregnovaných materiálů pro záchyt CO₂. *Paliva* 2018, 10 (4), 100–104, doi: 10.35933/paliva.2018.04.01.
26. Kyselová, V.; Havlín, J.; Ciahotný, K. Preparation and Testing of Polyethylenimine-Impregnated Silica Gel for CO₂ Capture. *Gels* 2024, 10 (6), 360, doi: 10.3390/gels10060360.
27. Merck. Polyethyleneimine, branched. <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/aldrich/408719?icid=sharepdp-clipboard-copy-productdetailpage> (accessed Aug 05, 2024).
28. Staf, M.; Kyselová, V. Searching for a cost-effective method of determining sorption properties for the industrial use of CO₂ capture. *Chemical Papers* 2023, 77 (10), 6217–6233, doi: 10.1007/s11696-023-02933-x.
29. Kaur, C.; Sayari, A. Enhancing oxidation stability of amine-containing CO₂ adsorbents using hydroxyethyl starch. *Chemical Engineering Journal* 2024, 496, 153756, doi: 10.1016/j.cej.2024.153756.
30. Yan, C.; Sayari, A. Spectroscopic investigation into the oxidation of polyethylenimine for CO₂ capture: Mitigation strategies and mechanism. *Chemical Engineering Journal* 2024, 479, 147498, doi: 10.1016/j.cej.2023.147498.
31. Li, K. a kol. Polyethyleneimine–Nano Silica Composites: A Low-Cost and Promising Adsorbent for CO₂ Capture. *Journal of Materials Chemistry A* 2014, 3, 2166–2175, doi: 10.1039/C4TA04275A.

Summary

Capacities of sorbents prepared by impregnation of inorganic carriers with PEI using different methods

Marek Staf, Veronika Kyselová, Adam Loos

The study presented here focused on the research of adsorbents for the separation of carbon dioxide from flue gas or other waste gases. Specifically, it focused on the possibility of eliminating the permanent problem with the insufficient resistance of inorganic adsorbents to unwanted – parasitic – adsorption of moisture from the processed gas. Based on the promising data published in recent papers regarding the wet impregnation of adsorbents with branched polyethyleneimine (PEI), four methods for the preparation of PEI-impregnated zeolite were tested. Penetration of the agent into the porous structure of the zeolite was achieved by: applying ultrasound, applying

vacuum, combining vacuum and overpressure and boiling off the solvent without further operation.

The raw zeolite was characterized by X-ray fluorescence spectrometry and X-ray diffractometry and also subjected to textural analysis. The characterization of the impregnated products mainly included thermogravimetric analysis, textural analysis and organic elemental analysis. In addition to gravimetric screening, the adsorption capacities of raw zeolite and impregnated products were primarily determined using a pressure flow-through apparatus with a fixed bed adsorber. The experimental conditions were determined to be close to real industrial installations: temperature during adsorption 20 and 40 °C, pressure during adsorption 600 kPa and 15% volume fraction of CO₂ in the gas. Desorption was carried out by a combination of thermal desorption at 80 °C and vacuum.

By reproducing the impregnation procedures from the literature, a PEI loading in the range of 4.1–23.7% was achieved, which is significantly lower than the literature sources state for the same preparation procedures. The measurement of textural properties verified that, depending on the value of PEI loading, there is a gradual reduction of the specific surface area, the total pore volume and the virtual disappearance of micropores and small mesopores. Specifically, at a PEI loading of 4%, the BET surface area decreased compared to the pristine zeolite from 29.4 to 2.9 m² g⁻¹ and at the same time the total pore volume decreased from 0.13 to 0.02 cm³ g⁻¹, etc.

The measurement of capacities did not confirm almost any of the results published in the literature. Without exception, the adsorption capacity decreased with the amount of PEI introduced into the zeolite particles. E.g. if a gas with 80% relative humidity and a content of 15% CO₂ was used at a pressure of 600 kPa and a temperature of 40 °C, the capacity (by mass) decreased due to impregnation from 2.4% (for raw zeolite) to 0.8% for the sample with PEI mass fraction of 19%. Tests using dry gas resulted in even more marked deterioration. Thus, one can only partially agree with the literature data in the sense that humidity slightly compensates the negative effect of PEI on capacity.

The effect, where the capacity increases with increasing temperature due to the replacement of physical CO₂ adsorption by its chemisorption in the PEI layer, was also not confirmed. For example, for the above sample, humidity and pressure, the capacity was 0.9% at 20 °C.

The impregnation procedure based on boiling off the solvent turned out to be completely unusable and, despite repeated rigorous attempts to reproduce it, did not lead to a product with a measurable capacity. The results of the study can be summarized in the following sentence. The problem is not that the experiments did not lead to a positive result, but above all the fundamental discrepancy between the published data and the attempts to reproduce them.