

# ĐÁNH GIÁ TÍNH ỔN ĐỊNH CỦA MỘT SỐ VẬT LIỆU AMINE-SILICA DÙNG TRONG BẮT GIỮ KHÍ CO<sub>2</sub>

Đặng Viết Quang<sup>1\*</sup>, Đào Văn Dương<sup>1</sup>, Vũ Thị Hồng Hà<sup>1</sup>, Phạm Thị Lan Hương<sup>1</sup>, Trần Thị Ngọc Dung<sup>2</sup>

<sup>a</sup>*Khoa Công nghệ Sinh học, Hóa học và Kỹ Thuật Môi trường, Đại học Phenikaa, Tố Hữu, Hà Đông, Hà Nội, Việt Nam*

<sup>b</sup>*Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam*

\*Email: [quang.dangviet@phenikaa-uni.edu.vn](mailto:quang.dangviet@phenikaa-uni.edu.vn)

## TÓM TẮT

Amine-silica xốp là một vật liệu tiên năng giúp giảm năng lượng tiêu hao và giá thành bắt giữ khí CO<sub>2</sub>, tuy nhiên, chúng thường có độ ổn định rất khác nhau tùy thuộc vào phương pháp tổng hợp. Trong nghiên cứu này, vật liệu hấp phụ đã được chuẩn bị bằng cách tẩm các amine bao gồm polyethylenimine (PEI) và 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) lên silica xốp để đánh giá tính ổn định trong bắt giữ khí CO<sub>2</sub>. Kết quả cho thấy APTES tẩm lên silica xốp (APTES-PS) có độ ổn định cao, phân hủy nhiệt ở nhiệt độ  $\approx 280^{\circ}\text{C}$  so với PEI tẩm lên silica xốp (PEI-PS) phân hủy nhiệt ở nhiệt độ khá thấp  $\approx 180^{\circ}\text{C}$ . PEI-PS kém bền trong điều kiện khô, dung lượng hấp phụ giảm 22.1% sau 10 chu kỳ hấp phụ/giải hấp phụ. Tuy nhiên, độ ổn định của nó tăng lên đáng kể nếu trong khí hấp phụ có chứa hơi nước. APTES-PS cho độ ổn định cao sau 10 chu kỳ hấp phụ/giải hấp phụ trong điều kiện khô. Nhìn chung, APTES-PS cho độ bền cao hơn PEI-PS nhờ liên kết hóa học được tạo thành giữa các nhóm chức amine và silica.

*Từ khóa:* Silica; bắt giữ CO<sub>2</sub>; hấp phụ; APTES.

## 1. GIỚI THIỆU

Phát thải khí CO<sub>2</sub> do các hoạt động của con người là một nguyên nhân cơ bản dẫn đến sự tăng nồng độ khí CO<sub>2</sub> trong không khí mà hậu quả là sự ấm lên của trái đất và sự biến đổi khí hậu. Một phần lớn lượng khí CO<sub>2</sub> phát thải từ việc đốt nhiên liệu hóa thạch để sản xuất điện, sản xuất công nghiệp, và hoạt động giao thông vận tải. Để giảm bớt những hậu quả môi trường có thể xảy ra do sự biến đổi khí hậu, cắt giảm phát thải khí CO<sub>2</sub> cần phải được thực hiện. Trong khi việc đốt nhiên liệu hóa thạch không thể dừng lại do nhu cầu cao về năng lượng thì việc bắt giữ và lưu giữ khí CO<sub>2</sub> là một lựa chọn hoàn hảo cho phép con người tiếp tục sử dụng nhiên liệu hóa thạch một cách hiệu quả. Một số công nghệ đã được đề xuất để bắt giữ khí CO<sub>2</sub> bao gồm bắt giữ trước đốt, bắt giữ sau đốt, và công nghệ đốt nhiên liệu bằng oxy, trong đó, công nghệ bắt giữ CO<sub>2</sub> sau đốt là phù hợp nhất trong bối cảnh hiện tại có nhiều nhà máy điện đang hoạt động. Công nghệ này cho phép ghép nối với các nhà máy điện đang hoạt động mà không cần thay đổi về công nghệ hoặc cải tạo đáng kể hiện trạng nhà máy.

Công nghệ bắt giữ khí CO<sub>2</sub> sử dụng dung dịch amine đã được biết đến và ứng dụng từ rất lâu để loại bỏ khí CO<sub>2</sub> khỏi hỗn hợp khí đốt tự nhiên. Tuy nhiên, công nghệ này là không thực tế trong việc bắt giữ CO<sub>2</sub> từ khí thải vì dung dịch amine có tính ăn mòn cao, thoái hóa nhanh, và đặc biệt tiêu thụ năng lượng rất lớn. Hậu quả là giá thành điện tăng lên khi công nghệ bắt giữ và lưu giữ khí CO<sub>2</sub> được áp dụng. Rất nhiều nghiên cứu đã được thực hiện để tìm ra một phương pháp hợp lý nhằm bắt giữ khí CO<sub>2</sub> từ khí thải. Một trong những phương án mang tính hứa hẹn

cao là thay thế dung dịch amine bằng vật liệu hấp phụ ở thể rắn. Theo đó, chất hoạt tính bắt giữ CO<sub>2</sub> là amine được đưa lên chất mang xốp thay vì hòa tan trong nước. Ưu điểm của vật liệu hấp phụ thể rắn là có nhiệt dung thấp do không sử dụng dung môi và dung lượng hấp phụ CO<sub>2</sub> trên đơn vị chất hấp phụ cao. Loại vật liệu này trở thành một ứng cử viên lý tưởng cho bắt giữ khí CO<sub>2</sub> sau đốt nhờ khả năng giảm mức độ tiêu thụ năng lượng. Theo một nghiên cứu gần đây, công nghệ bắt giữ CO<sub>2</sub> sử dụng vật liệu hấp phụ trên cơ sở silica xốp mang polyethylenimine (PEI-silica) có thể giảm 44.7% năng lượng tiêu thụ so với công nghệ truyền thống sử dụng dung dịch ethanolamine (30%) [1, 2].

Vật liệu PEI-silica sở hữu khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> cao nhưng có nhược điểm là không bền do dễ bị rửa trôi và bay hơi trong quá trình vận hành, đặc biệt là khi sử dụng trong thiết bị phản ứng tầng sôi (FBR, fluidized bed reactor) [3-5]. Rất nhiều vật liệu đã được tổng hợp và thử nghiệm nhằm tìm ra vật liệu ổn định hơn cho hấp phụ CO<sub>2</sub> [6-10]. Tuy nhiên, hầu hết các vật liệu này đều gặp phải những trở ngại nhất định, hoặc là dung lượng hấp phụ thấp hoặc là rất khó để triển khai sản xuất công nghiệp. Do đó, một thông số quan trọng liên quan đến công nghệ bắt giữ khí CO<sub>2</sub>, đặc biệt là tính ổn định tốt, dung lượng hấp phụ cao, và hiệu suất tái sinh cao cần phải được xem xét khi phát triển vật liệu mới. Vật liệu này yêu cầu hàm lượng nhóm chức amine phải cao, để sản xuất công nghiệp và giá thành rẻ. Nhiều loại vật liệu đã được tổng hợp, chúng thường có độ ổn định rất khác nhau tùy thuộc vào phương pháp chuẩn bị, tuy nhiên, rất ít nghiên cứu được thực hiện để đánh giá sự ảnh hưởng của các phương pháp sản xuất vật liệu đến độ ổn định của chúng. Mục đích của nghiên cứu này là đánh giá sự ảnh hưởng của các phương pháp tổng hợp vật liệu đến tính ổn định và độ bền của vật liệu hấp phụ CO<sub>2</sub>.

## 2. PHƯƠNG PHÁP

### 2.1. Vật liệu và hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm polyethylenimine (PEI, Mw ≈ 600), 3-aminopropyltriethoxysilane (97%, APTES), còn tuyệt đối và silica xốp (PS) với được mua từ công ty Sigma Aldrich. Silica xốp có đặc trưng tính chất như sau: kích thước hạt khoảng 75 đến 150 μm, thể tích lỗ rỗng 1.15 cm<sup>3</sup>/g, kích thước lỗ rỗng 11.5 nm và bề mặt riêng 300 m<sup>2</sup>/g.

### 2.2. Tẩm ướt amine trên silica xốp

Amine được cân và pha với nước trong một bình cầu thủy tinh dung tích 1 L trước khi silica xốp được thêm vào. Khối lượng PEI, APTES và silica xốp được sử dụng sao cho sản phẩm PEI-PS chứa 55% PEI và APTES-PS chứa 70% APTES. Sau khi trộn đều trên máy khuấy từ, bình cầu được lắp vào thiết bị bay hơi quay (IKA RV 10 Rotovapor, USA) để làm bay hơi nước khỏi vật liệu. Silica tẩm PEI và APTES thu được được sấy ở 105°C trong vòng 3 tiếng để loại bỏ tối đa độ ẩm trước khi sử dụng cho các thử nghiệm tiếp theo.

### 2.3. Phân tích tính chất vật liệu

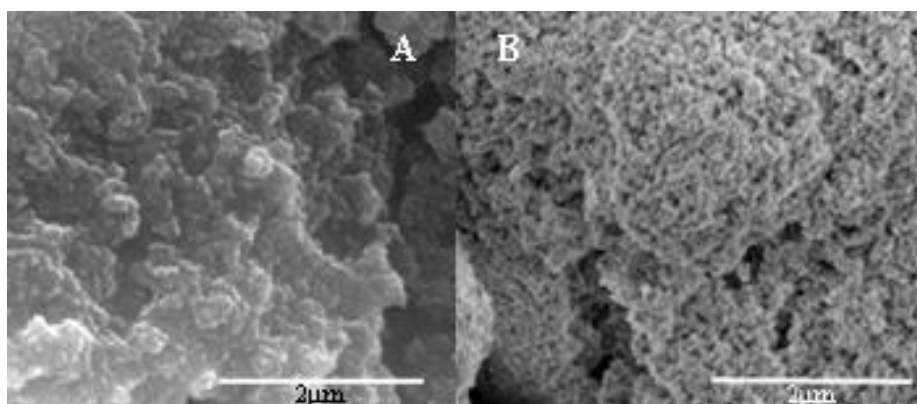
Hình thái của vật liệu được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM, Quanta 250). Phân tích nhiệt (TGA) được thực hiện trên máy phân tích nhiệt (Netzsch STA 449 F3) từ nhiệt độ phòng đến 800°C trong khí quyển với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút.

Dung lượng hấp phụ của vật liệu qua các chu kỳ (hấp phụ/giải hấp phụ) được phân tích bằng thiết bị phản ứng tầng xúc tác cố định. Khí hấp phụ là hỗn hợp khí CO<sub>2</sub> (15%) và N<sub>2</sub>. Phản ứng hấp phụ được thực hiện ở 75°C đối với PEI-silica và 100°C đối với APTES-PS. Trong khi đó, các vật liệu được tái sinh và CO<sub>2</sub> được giải hấp bằng phương pháp tăng nhiệt độ đến 110°C đối với PEI-PS và 120°C đối với APTES-PS. Dung lượng hấp phụ được tính từ số liệu giải hấp bằng

cách chia tổng lượng CO<sub>2</sub> giải hấp ở nhiệt độ nghiên cứu cho khối lượng vật liệu hấp phụ sử dụng.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Ảnh kính hiển vi điện tử quét (**Hình 1**) được sử dụng để nghiên cứu hình thái cũng như cấu trúc của vật liệu được tổng hợp. Mẫu silica có cấu trúc xốp được hình thành từ sự kết hợp của các hạt nano silica. Lỗ rỗng được tạo thành từ các khe hở giữa các hạt cơ bản và chính các lỗ rỗng này sẽ là những khoảng trống cho phép thấm ướt các chất amine nhằm tăng khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> của silica xốp. Trong hình 1, silica xốp đã được thấm các PEI (A) và APTES (B), tuy nhiên, cấu trúc xốp của vật liệu vẫn được duy trì mặc dù một phần thể tích lỗ rỗng đã có thể bị chiếm bởi các phân tử amines. Với cấu trúc có độ xốp cao, các vật liệu được tổng hợp bằng phương pháp thấm ướt hứa hẹn là những vật liệu có khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> cao.

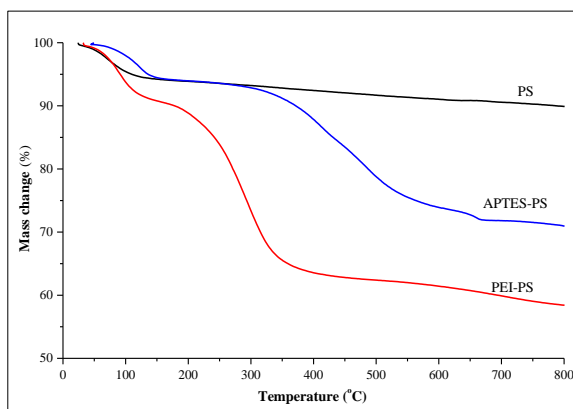


**Hình 1.** Vật liệu hấp phụ được tổng hợp bằng các phương pháp thấm ướt PEI (A) và APTES (B) lên silica xốp

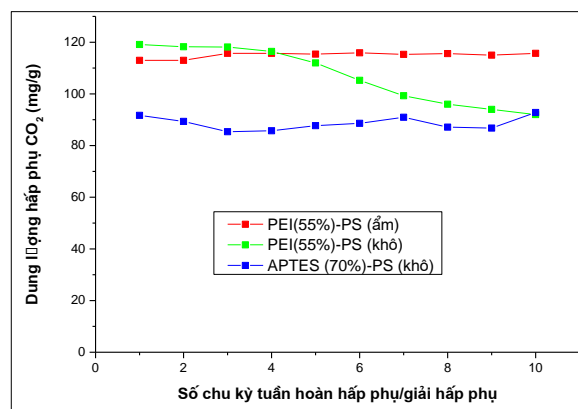
Giản đồ phân tích nhiệt của vật liệu được trình bày trên **Hình 2**. Tất cả các loại vật liệu bao gồm cả silica có sự giảm khối lượng ở khoảng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến khoảng 150°C. Nguyên nhân gây ra sự giảm khối của tất cả các vật liệu hấp phụ ở nhiệt độ này là do sự mất nước và các chất khí hấp phụ lên bề mặt vật liệu. Nước hấp phụ lên bề mặt vật liệu silica thường tồn tại dưới dạng hấp phụ vật lý (độ ẩm) và hấp phụ hóa học. Nước hấp phụ vật lý dễ dàng bị tách khỏi bề mặt vật liệu ở nhiệt độ thấp hoặc đơn giản bằng việc thay đổi cân bằng độ ẩm và động học môi trường. Do đó, sự giảm khối có thể được quan sát thấy ngay khi thổi khí N<sub>2</sub> để bắt đầu phân tích nhiệt từ nhiệt độ phòng. Ngược lại, hấp phụ hóa học thường tồn tại dưới dạng có liên kết hóa học tạo thành các nhóm chức SiOH trên bề mặt silica. Nước tồn tại ở dạng này chỉ có thể bị loại bỏ ở nhiệt độ cao. Chất mang silica xốp có ít sự thay đổi khối lượng ở khoảng nhiệt độ này hơn các vật liệu chứa các nhóm amines có thể do sự khác nhau về độ ẩm và lượng khí CO<sub>2</sub> hấp phụ. Các vật liệu chứa nhóm amines có khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> khác nhau ở các nhiệt độ khác nhau, APTES-PS có nhiệt độ hấp phụ tối ưu ở 100°C và PEI-PS hấp phụ tốt ở 75°C. Nhiệt độ hấp phụ CO<sub>2</sub> thấp cho phép PEI-PS hấp phụ nhiều hơn CO<sub>2</sub> ở nhiệt độ phòng và kết quả như quan sát trên giản đồ phân tích nhiệt, sự giảm khối xảy ra nhiều hơn so với các vật liệu còn lại. Trong khoảng nhiệt độ 150–800°C, khối lượng của silica xốp giảm rất chậm do sự mất nước liên kết, ngược lại, trên các vật liệu chứa nhóm amine xuất hiện khoảng giảm khối mạnh mẽ ở nhiệt độ trên 150°C. PEI-PS giảm mạnh từ 150 đến 400°C do sự bay hơi và phân hủy nhiệt của các phân tử PEI được thấm lên silica xốp. APTES-PS có độ bền nhiệt cao hơn, bắt đầu bị phân hủy ở 280°C và kết thúc ở

khoảng 600°C. Nguyên nhân là APTES đã tạo liên kết hóa học với chất mang silica bền hơn so với PEI tẩm bằng phương pháp vật lý [7].

Kết quả phân tích nhiệt đã chỉ ra rằng, silica tẩm bằng APTES có độ ổn định cao hơn PEI do tạo liên kết hóa học, tránh được sự bay hơi và rò rỉ chất hoạt tính. Để đánh giá sự ảnh hưởng của tính ổn định vật liệu đến khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> qua các chu kỳ hấp phụ/giải hấp phụ, cả PEI-PS và APTES-PS được thử nghiệm và đánh giá sau 10 chu kỳ. Như thể hiện trên hình 3, hấp phụ/giải hấp phụ trong điều kiện khô cho thấy sự khác biệt rất rõ ràng giữa hai loại vật liệu. APTES-PS cho khả năng hấp phụ ổn định, ngược lại, PEI-PS giảm dần từ chu kỳ thứ 3 và giảm đến 22.1% ở chu kỳ thứ 10. Nhiều nghiên cứu đã cho thấy PEI-PS khi thử nghiệm trên hệ phản ứng tầng xúc tác cố định có độ ổn định cao hơn. Do đó, một thử nghiệm khác đã được tiến hành bằng cách thêm hơi nước để tạo độ ẩm cho khí làm việc và kết quả là độ ổn định của vật liệu PEI-PS đã được ổn định như trong hình 3. Từ kết quả này cho thấy, ở điều kiện khô liên kết giữa PEI và silica là rất yếu, nguyên nhân có thể do lượng nước trong cấu trúc thấp dẫn đến số lượng liên kết hydro trong giữa PEI và silica giảm. Hậu quả là PEI bị bay hơi trong quá trình giải hấp để tái sinh vật liệu ở nhiệt độ 110°C. Như vậy có thể khẳng định rằng, ngoài bản chất vật liệu thì độ ẩm trong khí hấp phụ đóng một vai trò rất quan trọng trong việc ổn định và độ bền vật liệu hấp phụ CO<sub>2</sub>.



**Hình 2.** TGA profiles of different adsorbents



**Hình 3.** Sự ổn định của vật liệu hấp phụ qua các chu kỳ hấp phụ/giải hấp phụ trong các điều kiện độ ẩm khác nhau

#### 4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, hai loại vật liệu đã được tổng hợp bằng cách tẩm APTES và PEI lên silica xốp và đánh giá tính ổn định trong quá trình bắt giữ khí CO<sub>2</sub>. Cả hai loại vật liệu đều duy trì được độ xốp để bắt giữ khí CO<sub>2</sub>, tuy nhiên, APTES-PS cho độ bền cao hơn do tạo được liên kết hóa học giữa các nhóm amine và chất mang silica xốp. PEI-PS bắt đầu bị phân hủy ở nhiệt độ tương đối thấp và rõ rệt ở khoảng 180–380°C, trong khi APTES-PS bắt đầu phân hủy ở nhiệt độ 280°C cho đến 600°C. APTES-PS bền trong điều kiện khí hấp phụ khô trong khi PEI-PS chỉ bền ở điều kiện ẩm và bị phân hủy mạnh trong điều kiện khô; giảm 22.2% dung lượng hấp phụ sau 10 chu kỳ. Kết quả nghiên cứu cho thấy APTES-PS bền hơn phù hợp với các điều kiện hấp phụ ở nhiệt độ cao hơn và độ ẩm thấp hơn so với PEI-PS.

## LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ trường Đại học Phenikaa.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D.V. Quang, A.V. Rabindran, N. El Hadri, M.R. Abu-Zahra, Reduction in the regeneration energy of CO<sub>2</sub> capture process by impregnating amine solvent onto precipitated silica, *European Scientific Journal*, 9 (2013).
- [2] D.V. Quang, M. Soukri, J. Tanthana, P. Sharma, T.O. Nelson, M. Lail, L.J. Coleman, M.R. Abu-Zahra, Investigation of CO<sub>2</sub> adsorption performance and fluidization behavior of mesoporous silica supported polyethyleneimine, *Powder Technology*, 301 (2016) 449-462.
- [3] C. Chen, S.-T. Yang, W.-S. Ahn, R. Ryoo, Amine-impregnated silica monolith with a hierarchical pore structure: enhancement of CO<sub>2</sub> capture capacity, *Chemical Communications*, (2009) 3627-3629.
- [4] A. Zhao, A. Samanta, P. Sarkar, R. Gupta, Carbon Dioxide Adsorption on Amine-Impregnated Mesoporous SBA-15 Sorbents: Experimental and Kinetics Study, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 6480-6491.
- [5] T.O. Nelson, L.J.I. Coleman, A. Kataria, M. Lail, M. Soukri, D.V. Quang, M.R.M.A. Zahra, Advanced Solid Sorbent-Based CO<sub>2</sub> Capture Process, *Energy Procedia*, 63 (2014) 2216-2229.
- [6] M. Czaun, A. Goeppert, R.B. May, D. Peltier, H. Zhang, G.K.S. Prakash, G.A. Olah, Organoamines-grafted on nano-sized silica for carbon dioxide capture, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 1 (2013) 1-7.
- [7] D.V. Quang, T.A. Hatton, M.R.M. Abu-Zahra, Thermally Stable Amine-Grafted Adsorbent Prepared by Impregnating 3-Aminopropyltriethoxysilane on Mesoporous Silica for CO<sub>2</sub> Capture, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (2016) 7842-7852.
- [8] R.B. Vieira, P.A.S. Moura, E. Vilarrasa-García, D.C.S. Azevedo, H.O. Pastore, Polyamine-Grafted Magadiite: High CO<sub>2</sub> Selectivity at Capture from CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Mixtures, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 23 (2018) 29-41.
- [9] Y. Kong, G. Jiang, Y. Wu, S. Cui, X. Shen, Amine hybrid aerogel for high-efficiency CO<sub>2</sub> capture: Effect of amine loading and CO<sub>2</sub> concentration, *Chemical Engineering Journal*, 306 (2016) 362-368.
- [10] K. Min, W. Choi, C. Kim, M. Choi, Oxidation-stable amine-containing adsorbents for carbon dioxide capture, *Nature Communications*, 9 (2018) 726.