

## VẬT LIỆU HẤP PHỤ KHÍ CO<sub>2</sub> TRÊN CƠ SỞ NHỰA POLYSTYREN TẮM PHỦ BỞI POLYETYLENIMIN

Ngô Văn Hoàn\*, Nguyễn Minh Trí, Lê Hồng Minh,

Đoàn Tuấn Anh, Trần Văn Khanh

**Tóm tắt:** Vật liệu hấp phụ khí CO<sub>2</sub> được chế tạo bằng cách tẩm phủ hạt nhựa xốp polystyren (PS) bởi polyetylenimin (PEI) theo phương pháp rung siêu âm. Vật liệu thu được có cấu trúc lỗ xốp trung bình và độ bền nhiệt cao. Vật liệu có tốc độ hấp phụ nhanh, dung lượng hấp phụ đạt cực đại sau 36 phút ở nhiệt độ 30°C. Vật liệu với lượng PEI tẩm phủ 50% trên nền nhựa PS cho dung lượng hấp phụ khí CO<sub>2</sub> cao nhất đạt 115 mg/g.

**Từ khóa:** Hấp phụ CO<sub>2</sub>, Nhựa polystyren, Polyetylenimin, Tẩm phủ, Rung siêu âm.

### 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong môi trường kín và bán kín trên tàu vũ trụ, tàu ngầm, tàu chiến, khí CO<sub>2</sub> không ngừng được sinh ra từ các quá trình: hô hấp của con người, oxi hóa của vật liệu và sự vận hành của máy móc cơ khí. Nồng độ khí CO<sub>2</sub> tăng cao trong không khí ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe, khả năng tác chiến của thủy thủ [1-2].

Những năm gần đây, vật liệu amin dạng rắn đang được nghiên cứu rộng rãi nhằm thay thế vật liệu hấp thụ truyền thống dạng lỏng như monoethanolamin (MEA), etylendiamin (EDA)... để xử lý khí CO<sub>2</sub> trong các không gian kín và bán kín [3-5]. Các nghiên cứu chỉ ra rằng vật liệu amin dạng rắn cho dung lượng hấp phụ CO<sub>2</sub> cao, năng lượng giải hấp thấp, độ chọn lọc cao, chịu nước tốt [6-8].

Các nhựa hấp phụ có cấu trúc lỗ xốp như polystyren (PS) và polymethylmetacrylat (PMMA) có diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp lớn, đường kính lỗ xốp đồng đều tạo điều kiện tốt cho các phân tử polyetylenimin (PEI) phân tán vào trong và lên trên bề mặt hạt nhựa [9-10].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp rung siêu âm để tẩm phủ polyetylenimin có phân tử lượng trung bình  $M_n=600$  lên nhựa PS (Diaion, Mitsubishi) có diện tích bề mặt riêng 717 m<sup>2</sup>/g, thể tích lỗ xốp 1,6 cm<sup>3</sup>/g. Các đặc trưng cấu trúc, đặc tính hấp phụ khí CO<sub>2</sub> của vật liệu được tập trung nghiên cứu từ đó lựa chọn điều kiện chế tạo phù hợp để tối ưu hóa quá trình chế tạo và điều kiện hấp phụ khí CO<sub>2</sub> của vật liệu.

### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Hóa chất, thiết bị

##### 2.1.1. Hóa chất và thiết bị thí nghiệm- Nhựa PS (Diaion, Mitsubishi)

- Polyetylenimin ( $M_w=600$ , PA, TQ)
- Metanol (PA, TQ)
- Cân điện tử OHAUS (Pioneer, Mỹ)
- Máy khuấy từ gia nhiệt RH Basic 1
- Máy rung siêu âm UC-4360L
- Bộ cát quay chân không RVO 400SD
- Tủ sấy Model 101-2 (HuYue, TQ)
- Tủ sấy chân không Yamato DPA-30

**2.1.2. Thiết bị phân tích**

- Thiết bị phổ hồng ngoại model Bruker Tensor II.
- Thiết bị phân tích hấp phụ và giải hấp phụ khí N<sub>2</sub> Micromeritics Tristar 3000 V6.07A.
- Thiết bị phân tích nhiệt model NETZSCH STA 409PC.

**2.2. Chế tạo vật liệu**

Vật liệu amin dạng rắn được chế tạo bằng phương pháp rung siêu âm theo các bước:

- Xử lý sơ bộ nhựa nền: Sấy nhựa trong tủ sấy chân không ở nhiệt độ 80°C trong 5 giờ để loại bỏ nước, hợp chất hữu cơ (dung môi, chất tạo xốp, chất ổn định) còn sót lại trong quá trình chế tạo.

- Cho một lượng nhựa nền nhất định vào dung dịch metanol, rung siêu âm trong vòng 30 phút.

- Cho một lượng polyetylenimin vào dung dịch trên, khuấy đều ở nhiệt độ 40°C trong vòng 1 giờ, rung siêu âm trong vòng 30 phút. Loại bỏ dung môi bằng bộ cất quay chân không ở nhiệt độ 60°C, áp suất 200 bar. Sấy mẫu chất thu được trong tủ sấy chân không ở 80°C trong 2 giờ. Mẫu chất được đặt tên PEI/PS-X, trong đó, X là tỉ lệ phần trăm khối lượng PEI so với nhựa nền được sử dụng trong quá trình chế tạo.

**2.3. Xác định đặc trưng và đặc tính hấp phụ**

- Phổ IR mẫu vật liệu được ghi trên thiết bị Bruker Tensor II.

- Diện tích bề mặt riêng và cấu trúc lỗ xốp của vật liệu được xác định bằng thiết bị phân tích hấp phụ và giải hấp phụ khí N<sub>2</sub> Micromeritics Tristar 3000 V6.07.

- Đặc tính hấp phụ khí CO<sub>2</sub> của vật liệu được xác định trên thiết bị phân tích nhiệt vi sai NETZSCH STA 409PC theo quy trình như sau:

Khí CO<sub>2</sub> (độ tinh khiết 99,99%) được dùng cho quá trình hấp phụ, khí N<sub>2</sub> (độ tinh khiết 99,995%) được dùng để giải hấp.

Cho một lượng mẫu vật liệu hấp phụ vào cốc đựng mẫu, thổi khí N<sub>2</sub> qua (lưu lượng 100ml/phút), gia nhiệt mẫu lên 110°C và duy trì nhiệt độ này trong vòng 70 phút để loại bỏ nước và CO<sub>2</sub> không khí hấp phụ trên bề mặt vật liệu cho đến khi khối lượng vật liệu không đổi. Hạ nhiệt xuống 30°C, cho dòng CO<sub>2</sub> (100ml/phút) đi qua cốc mẫu trong 60 phút. Dung lượng hấp phụ được tính bằng khối lượng mẫu tăng lên sau quá trình hấp phụ.

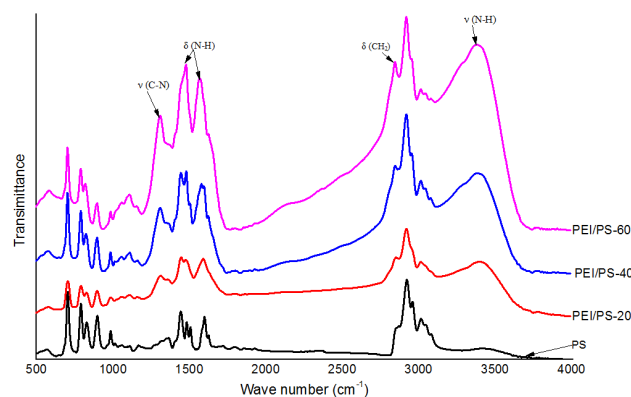
Mẫu vật liệu sau hấp phụ được gia nhiệt lên 110°C và thông khí N<sub>2</sub> trong 70 phút để khảo sát khả năng giải hấp khí CO<sub>2</sub> của vật liệu.

**3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

**3.1. Kết quả khảo sát đặc trưng vật liệu**

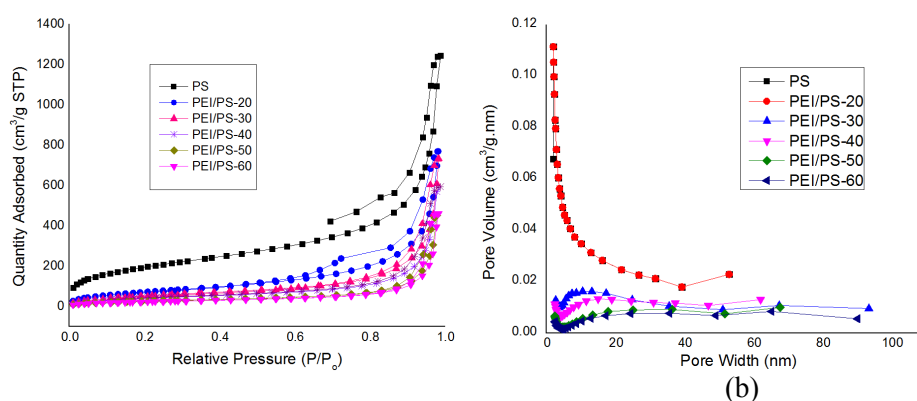
Kết quả phân tích hồng ngoại các mẫu nhựa PS, vật liệu PEI/PS-20; PEI/PS-40; PEI/PS-60 như hình 1 cho thấy: các tần số đặc trưng cho các liên kết trong phân tử polyetylenimin đều xuất hiện trong các mẫu vật liệu chế tạo. Đó là các tần số tại 3300 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho động hóa trị liên kết N-H; Tại 1560 cm<sup>-1</sup> và 1490 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động biến dạng bất đối xứng và đối xứng của nhóm -NH<sub>2</sub>; Tại 1290 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động hóa trị C-N; Phổ IR của nhựa PS không cho các tần số đặc trưng này. Pic tại 2850 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động hóa trị -CH<sub>2</sub>- có cường độ mạnh dần khi lượng PEI tẩm phủ tăng.

Như vậy, phân tử polyetylenimin đã được mang thành công lên nhựa PS. Đồng thời, cường độ các đỉnh đặc trưng cho phân tử PEI có xu hướng mạnh lên khi lượng PEI tăng dần chứng tỏ phân tử PEI có khả năng phân tán tốt vào các lỗ xốp bên trong và trên bề mặt hạt nhựa PS.



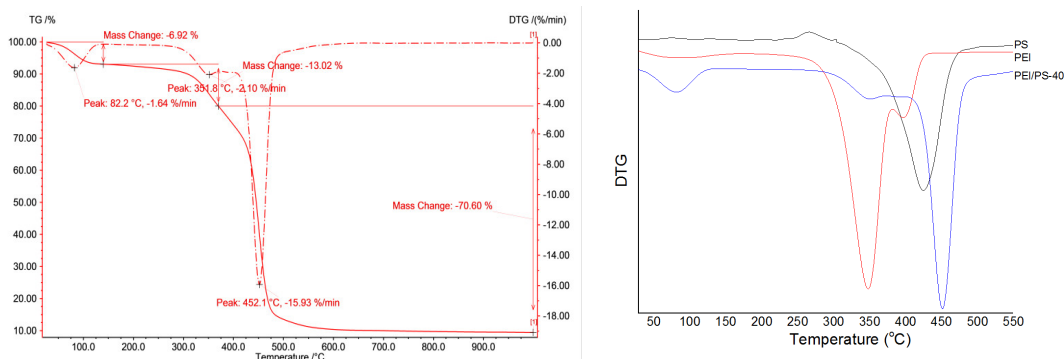
**Hình 1.** Phổ hồng ngoại các mẫu vật liệu với lượng PEI khác nhau.

Đường hấp phụ - giải hấp phụ đẳng nhiệt của nhựa PS và vật liệu chế tạo cho thấy nhựa PS và vật liệu chế tạo có đường hấp phụ khí  $N_2$  dạng IV. Diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp có xu hướng giảm khi lượng PEI tẩm phủ tăng. Vật liệu thu được cho dung lượng hấp phụ  $N_2$  giảm rõ rệt so với nhựa nền, nhưng vẫn có đường hấp phụ đẳng nhiệt khí  $N_2$  của vật liệu có lỗ xốp trung bình. Điều này chứng tỏ các phân tử PEI đã khuếch tán vào các lỗ xốp bên trong hạt nhựa, bịt kín các lỗ xốp kích thước nhỏ, chỉ còn lại các lỗ xốp có kích thước lớn hơn. Các lỗ xốp còn lại này trở thành đường khuếch tán khí  $CO_2$  vào bên trong vật liệu khi tiến hành hấp phụ.



**Hình 2.** Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ (a) và phân bố lỗ xốp BJH (b) của các mẫu vật liệu.

Kết quả phân tích nhiệt hình 3 cho thấy, hiệu ứng giảm khối lượng của vật liệu chế tạo được chia thành 3 giai đoạn rõ rệt. Ở nhiệt độ dưới  $100^\circ C$ , sự bay hơi của nước và các chất khí hấp phụ trên bề mặt vật liệu gây ra hiệu ứng sụt giảm khối lượng hình thành pic tại  $82,2^\circ C$ . Sự phân hủy của các liên kết trong phân tử polyetylenimin dẫn đến hiệu ứng sụt giảm khối lượng tại  $351,8^\circ C$ . Từ  $400^\circ C$ , mẫu vật liệu bắt đầu phân hủy mạnh, sự phân hủy của phân tử nhựa PS gây ra hiệu ứng sụt giảm khối lượng tại  $452,1^\circ C$ . Đến  $600^\circ C$ , vật liệu hầu như phân hủy hoàn toàn và không còn tiếp tục sụt giảm khối lượng, lượng cốc hóa chiếm khoảng 10% khối lượng mẫu. Tiến hành so sánh giản đồ phân tích nhiệt của vật liệu PEI/PS-40 với nguyên liệu là polyetylenimin và nhựa PS cho thấy, giản đồ DTG của vật liệu chế tạo xuất hiện đầy đủ các pic của nguyên liệu, khả năng chịu nhiệt được tăng cường.



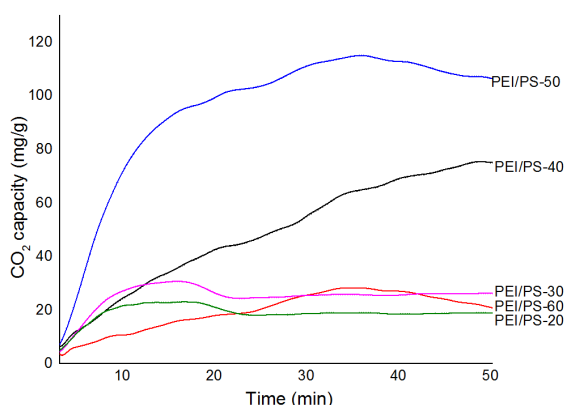
Hình 3. Giải đồ phân tích nhiệt mẫu vật liệu PEI/PS-40.

Như vậy, khi phủ PEI lên nhựa nền PS thu được vật liệu khá bền nhiệt, có thể sử dụng lâu dài ở điều kiện nhiệt độ cao.

### 3.2. Khảo sát đặc tính hấp phụ

Để đánh giá ảnh hưởng lượng PEI phủ đến dung lượng hấp phụ của vật liệu chế tạo, chúng tôi chế tạo và khảo sát dung lượng hấp phụ của các mẫu vật liệu PEI/PS-20, PEI/PS-30, PEI/PS-40, PEI/PS-50 và PEI/PS-60 ở nhiệt độ hấp phụ 30°C. Kết quả cho thấy dung lượng hấp phụ khí CO<sub>2</sub> tăng dần khi lượng PEI phủ tăng dần từ 20% đến 50% và đạt giá trị cao nhất là 115 mg/g với mẫu PEI/PS-50.

Tuy nhiên, khi lượng PEI tăng lên 60% thì dung lượng hấp phụ sụt giảm khá mạnh.



Hình 4. Ảnh hưởng của tỷ lệ phủ PEI đến dung lượng hấp phụ.

Dung lượng hấp phụ phụ thuộc rất lớn vào diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp của chất hấp phụ. Khi lượng PEI phủ tăng, hàm lượng nhóm amin của vật liệu tăng khiến dung lượng hấp phụ tăng. Nhưng khi lượng PEI phủ tăng cao, lấp đầy vào các lỗ xốp của nhựa nền, cản trở sự khuếch tán của CO<sub>2</sub> khiến không thể tiếp xúc với các nhóm amin trong lòng vật liệu để xảy ra phản ứng hấp phụ khiến dung lượng hấp phụ giảm. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả đo diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp của các mẫu vật liệu chế tạo trong bảng 1.

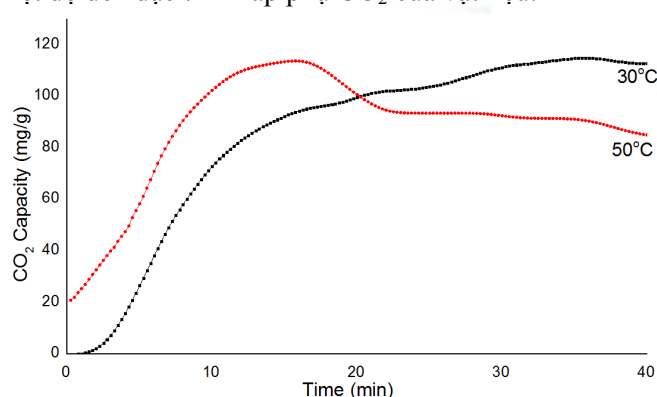
Bảng 1. Độ xốp của các mẫu vật liệu chế tạo.

Mẫu vật liệu	Diện tích bề mặt riêng (S <sub>BET</sub> ) (m <sup>2</sup> /g)	Thể tích lỗ xốp (V <sub>p</sub> ) (cm <sup>3</sup> /g)
Nhựa nền PS	717	1,60
Mẫu PEI/PS-20	276	1,18

Mẫu PEI/PS-30	189	1,14
Mẫu PEI/PS-40	154	0,88
Mẫu PEI/PS-50	99	0,72
Mẫu PEI/PS-60	88	0,70

Từ đặc tính hấp phụ của các vật liệu chế tạo, chúng tôi quyết định lựa chọn vật liệu có lượng PEI tẩm phủ là 50% trên nền nhựa PS để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo.

Hấp phụ hóa học thường tỏa nhiệt do quá trình tạo liên kết giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Tiến hành hấp phụ ở nhiệt độ cao thường cho tốc độ hấp phụ khá nhanh, nhưng dung lượng hấp phụ thường thấp hơn khi hấp phụ ở nhiệt độ thấp. Sử dụng hai mức nhiệt độ là 30°C và 50°C để khảo sát đặc tính hấp phụ của mẫu PEI/PS-50 với CO<sub>2</sub>, từ đó, làm rõ ảnh hưởng của nhiệt độ đến đặc tính hấp phụ CO<sub>2</sub> của vật liệu.



**Hình 5.** Ảnh hưởng của nhiệt độ đến dung lượng hấp phụ.

Kết quả khảo sát trong hình 5 cho thấy, tốc độ hấp phụ ở nhiệt độ 50°C cao hơn nhiều so với ở 30°C. Ở nhiệt độ 50°C, hấp phụ đạt bão hòa sau khi tiến hành hấp phụ 16 phút, trong khi ở 30°C, hấp phụ bão hòa đạt được sau 36 phút. Sau khi đạt hấp phụ bão hòa, nếu tiếp tục tiến hành hấp phụ, ở nhiệt độ 50°C sẽ diễn ra quá trình sụt giảm khối lượng. Điều đó chứng tỏ đã diễn ra quá trình giải hấp yếu ở dải nhiệt độ này.

Thời gian hấp phụ là một yếu tố để đánh giá khả năng ứng dụng của vật liệu hấp phụ. Kết quả hình 5 cho thấy, tùy vào nhiệt độ hấp phụ mà thời gian đạt dung lượng hấp phụ cực đại cũng khác nhau. Tiến hành hấp phụ ở nhiệt độ cao khiến vật liệu đạt dung lượng hấp phụ cực đại nhanh hơn nhưng tiếp tục kéo dài thời gian hấp phụ không làm tăng thêm dung lượng hấp phụ mà khiến dung lượng sụt giảm. Kết hợp các yếu tố nhiệt độ, thời gian hấp phụ, dung lượng hấp phụ, chúng tôi lựa chọn điều kiện để tiến hành hấp phụ của vật liệu là ở nhiệt độ hấp phụ là 30°C với thời gian hấp phụ là 36 phút.

#### 4. KẾT LUẬN

Vật liệu hấp phụ khí CO<sub>2</sub> được chế tạo thành công bằng việc tẩm phủ polyetylenimin (PEI) lên nhựa polystyren có cấu trúc lỗ xốp. Vật liệu chế tạo có cấu trúc lỗ xốp trung bình ( $V_p=0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) và diện tích bề mặt khá cao ( $S_{\text{BET}}=99 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Nhựa nền PS làm tăng độ bền nhiệt cho polyetylenimin, vật liệu thu được có khả năng làm việc ổn định ở nhiệt độ dưới 300°C. Vật liệu có khả năng hấp phụ khí tốt khí CO<sub>2</sub>, mẫu PEI/PS-50 với tỷ lệ tẩm phủ 50% cho dung lượng hấp phụ khí CO<sub>2</sub> lớn nhất đạt 115 mg/g sau 36 phút ở nhiệt độ 30°C.

**Lời cảm ơn:** Nhóm tác giả cảm ơn sự tài trợ về kinh phí của đề tài cấp Viện Hóa học - Vật liệu cho nghiên cứu này.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Martin B. Hocking, “Air Quality in Airplane Cabins and Similar Enclosed Spaces”, The Handbook of Environmental Chemistry (2005).
- [2]. Susan A. Rice *et al*, “Health effects of acute and prolonged CO<sub>2</sub> exposure in normal and sensitive population”, Second annual conference on carbon sequestration, Alexandria, Virginia, USA, (2003), pp. 2-7.
- [3]. Satyapal. S., Filburn. T. P, Trela. J, Strange. J, “Novel solid amine sorbents and applications for carbon dioxide removal”, Abstracts of Papers of the American Chemical Society, **Vol 220**, No. 43, (2000), pp. 655 - 659.
- [4]. Sunita Satyapal, Tom Filburn, H. Havey Michels, John Graf, “A unique solid amine sorbent useful for capturing low concentrations of carbon dioxide”, Greenhouse Gas Control Technologies, (1999), pp. 113 - 119.
- [5]. V. Zelenak, D. Halamova, L. Gaberova, E. Bloch, P. Llewellyn, “Amine-modified SBA-12 mesoporous silica for carbon dioxide capture: Effect of amine basicity on sorption properties”, Microporous and Mesoporous Materials, **Vol 116** (2008), pp. 358 - 364.
- [6]. Lin Jie, Jiang Wei, “Development of amine-based solid sorbent for separation of low-concentration CO<sub>2</sub> from confined space”, Environment Engineering, **Vol 32** (2004), pp. 376 - 380.
- [7]. D.W.F. Brilman, R. Veneman, “Capturing atmospheric CO<sub>2</sub> using supported amine sorbents”, Energy Procedia, **Vol 37** (2013), pp. 6070 - 6078.
- [8]. Xiaoxing Wang, Chunshan Song, “Temperature-programmed desorption of CO<sub>2</sub> from polyethylenimine-loaded SBA-15 as molecular basket sorbents”, Catalysis Today, **Vol 194** (2012), pp. 44 - 52.
- [9]. Zhenhe Chen, et al, “Polyethylenimine-Impregnated Resin for High CO<sub>2</sub> Adsorption: An Efficient Adsorbent for CO<sub>2</sub> Capture from Simulated Flue Gas and Ambient Air”, Applied Materials & Interfaces, **Vol 6**, No 16 (2014), pp.13617 - 13626.
- [10]. Hyunchul Jung, et al, “Carbon Dioxide Capture Using Poly(ethylenimine)-Impregnated Poly(methyl methacrylate)-Supported Sorbents”, Energy Fuels, **Vol 28** (2014), pp. 3994 - 4000.

### ABSTRACT

#### POLYETHYLENIMINE IMPREGNATED POLYSTYRENE RESIN AS CARBON DIOXIDE SORBENT

*Polystyrene resin supports were functionalized via wet ultrasound-impregnation with polyethylenimine (PEI) for use as CO<sub>2</sub> adsorbents. Adsorbents were porosity and high temperature stability. The adsorption of CO<sub>2</sub> on the adsorbent was very fast and sorption equilibrium was achieved within 36 min at 30°C. The maximum CO<sub>2</sub> adsorption volume was 115 mg/g when the adsorbent contained 50 wt % PEI.*

**Keywords:** CO<sub>2</sub> adsorption, Polystyrene resin, Polyethylenimin, Ultrasound-impregnation.

*Nhận bài ngày 28 tháng 12 năm 2016  
Hoàn thiện ngày 14 tháng 3 năm 2017  
Chấp nhận đăng ngày 20 tháng 12 năm 2017*

Địa chỉ: Viện Hóa học - Vật liệu.  
\*Email: nvhchem@gmail.com.