

Comparison of carbon dioxide and nitrogen separation on liquid membranes prepared by impregnation of the ceramic support with an ionic liquid

Porównanie rozdzielania dwutlenku węgla i azotu na membranach ciekłych otrzymanych poprzez impregnację ceramicznego podłoża cieczą jonową



DOI: 10.15199/62.2025.9.4

The molar flows rates and ideal selectivities of CO_2 and N_2 sepn. were compared using supported ionic liq. membranes (SILMs) obtained by impregnating ceramic materials from various manufacturers with ionic liq. [Emim][Ac] (1-ethyl-3-methylimidazole acetate) and [Emim][BF₄] (1-ethyl-3-methylimidazole tetrafluoroborate). With increasing pressure, the measured molar flows increased and the selectivities decreased. The best sepn. properties were obtained for the SILMs prepd. by impregnating Pervatech BV ceramic material with the [Emim][Ac], ideal selectivity of approx. 152. For the other SILMs, significantly lower selectivities in the range of 2–55 were obtained. The results obtained indicate the possibility of obtaining cheap, stable, and highly selective SILMs by impregnating available ceramic materials with ionic liq.

Keywords: membrane separation, SILMs, carbon dioxide

Porównano strumienie molowe i idealne selektywności rozdzielania dwutlenku węgla i azotu za pomocą membran SILMs (*supported ionic liquid membranes*) otrzymanych poprzez impregnację materiałów ceramicznych różnych producentów cieczami jonowymi [Emim][Ac] (octan 1-etylo-3-metyloimidazolowy) oraz [Emim][BF₄] (tetrafluoroboran 1-etylo-3-metyloimidazolowy). Stwierdzono, że ze wzrostem ciśnienia mierzone strumienie molowe rosły, a selektywności malały. Najlepsze właściwości separacyjne otrzymano dla membrany SILM przygotowanej poprzez impregnację materiału ceramicznego Pervatech BV cieczą jonową [Emim][Ac], dla której zmierzono wysoką idealną selektywność, ok. 152. Dla pozostałych membran SILMs otrzymano znacznie niższe selektywności w zakresie 2–55. Otrzymane wyniki wskazują na możliwość uzyskania tanich, stabilnych i wysoce selektywnych membran SILM poprzez impregnację cieczą jonową dostępnych materiałów ceramicznych.

Słowa kluczowe: separacja membranowa, SILMs, dwutlenek węgla

Rosnące potrzeby energetyczne, zwiększone zużycie paliw kopalnych oraz zwiększenie emisji dwutlenku węgla prowadzą do poszukiwania efektywnych i opłacalnych technologii usuwania i magazynowania dwutlenku węgla¹⁾. W przemyśle usuwanie dwutlenku węgla z gazów spalinowych (*post combustion*) jest najczęściej prowadzone poprzez zastosowanie kolumn zraszanych aminami^{1, 2)}.



Dr hab. inż. Zenon ZIOBROWSKI (ORCID: 0000-0002-5100-6686) w roku 1985 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. W 1996 r. uzyskał stopień doktora, a w 2014 r. stopień doktora habilitowanego na tym samym wydziale. Jest profesorem w Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach. Specjalność – inżynieria chemiczna i procesowa.

*** Adres do korespondencji:**

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice, tel.: (32) 231-08-11, fax: (32) 231-03-18, e-mail: zenz@iich.gliwice.pl

Jednym z alternatywnych rozwiązań mogą być ciekłe membrany na podłożu porowatym impregnowane cieczami jonowymi SILMs (*supported ionic liquid membranes*)^{3, 4)}.

W membranach SILMs dwutlenek węgla rozpuszcza się w cieczy jonowej (IL) osadzonej w porach podłoża (*support*), dyfunduje przez membranę i ulega desorpcji po stronie permeatu⁵⁾. Takie rozwiązanie pozwala na zmniejszenie ilości stosowanej IL oraz obniżenie zużycia energii^{6, 7)}.

Ciecze jonowe charakteryzują się dużą stabilnością termiczną, znikomą prężnością par, znaczną zdolnością pochłaniania dwutlenku węgla, w szczególności ciecze jonowe zawierające kation imidazolowy⁸⁾, oraz sporą elastycznością projektowania oczekiwanych właściwości fizykochemicznych. Odpowiednio dobrane ciecze jonowe mogą służyć jako efektywne rozpuszczalniki dwutlenku węgla, eliminując wady stosowanych obecnie metod pochłaniania dwutlenku węgla przez aminy⁸⁾. Niestety, wadą cieczy jonowych jest ich wysoka cena i znaczna lepkość.

Ze względu na dużą wytrzymałość termiczną i mechaniczną w warunkach przemysłowych jako podłoże dla membran stosuje się materiały ceramiczne, takie jak Al_2O_3 , SiO_2 oraz TiO_2 .

Close i współpr.⁹⁾ badali permeację CO₂ w SILMs na podłożu ceramicznym Al₂O₃ impregnowanym [Emim][Tf₂N] i [C6mim][Tf₂N] i stwierdzili, że wydajność badanych SILMs zależy od wielkości porów i oddziaływań między cieczą jonową i materiałem podłoża membrany.

Hojniak i współpr.¹⁰⁾ badali membrany ceramiczne TiO₂ i SiO₂-ZrO₂ o kontrolowanej wielkości porów (1–20 nm), impregnowanych cieczą jonową [Emim][Ac]. Ciecz jonową наносzono ręcznie lub rozpylano, co prowadziło do otrzymania dużych wartości przepuszczalności membrany $P_{\text{CO}_2} = 4,31 \pm 0,13 \cdot 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ oraz idealnej selektywności $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 31,18$. Idealna selektywność $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ jest definiowana jako iloraz przepuszczalności (*permeability*) czystych składników CO₂ i N₂ mierzonych oddzielnie w tych samych warunkach. Dla porów 20 nm otrzymano zdecydowanie lepsze wyniki niż dla porów 1 nm. Różnice wynikają głównie ze zmian właściwości cieczy jonowej w porach materiału ceramicznego.

Albo i współpr.¹¹⁾ badali SILM na podłożu Al₂O₃/TiO₂ impregnowanym [Emim][Ac]. Otrzymali duże przepuszczalności i selektywności, odpowiednio $P_{\text{CO}_2} = 2,78 \cdot 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ oraz $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 30,72$.

Sánchez Fuentes i współpr.¹²⁾ zmodyfikowali membrany ceramiczne SILMs, wprowadzając funkcyjną grupę aminową NH₂ i otrzymując w rezultacie duże wartości przepuszczalności oraz idealną selektywność wynoszącą 70.

Shiflett i Yokozeki^{13, 14)} wykazali, że ciecze jonowe zawierające kation imidazolowy i anion octanowy mogą znacznie zwiększyć rozpuszczalność i rozdział ditlenku węgla od azotu.

Trwałość i stabilność SILMs można znacząco poprawić poprzez impregnację mezoporów, co może pozwolić na zmniejszenie możliwości przemieszczania się cieczy jonowej w porach o mniejszych rozmiarach^{15, 16)}.

Celem pracy było opracowanie stabilnych i selektywnych membran ciekłych do rozdziału CO₂ i N₂ w ograniczonym zakresie ciśnień i temperatur, poprzez impregnację cieczami jonowymi dostępnych materiałów ceramicznych.

Część doświadczalna

Materiały

Do przygotowania membran SILM wykorzystano dostępne w sprzedaży materiały ceramiczne wykonane z Al₂O₃ w postaci rurek o średnicy zewnętrznej 10 mm, grubości 2–3 mm i długości 250 mm następujących producentów: Instytut Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych, Pervatech BV oraz Inopor.

Badane materiały ceramiczne impregnowano cieczami jonowymi: [Emim][Ac] (octan 1-etylo-3-metyloimidazolowy) oraz [Emim][BF₄] (tetrafluoroboran 1-etylo-3-metyloimidazolowy), o czystości 96–98%, produkcji BASF (Sigma Aldrich).

Przebadano następujące membrany SILMs otrzymane w procesie impregnacji podłoża ceramicznego cieczą jonową: (A) Inopor – membrana z naniesioną aktywną warstwą TiO₂, o rozmiarze porów 100 nm, impregnowana [Emim][Ac]; (B) Inopor – membrany z naniesioną aktywną warstwą α-Al₂O₃,

o rozmiarze porów 5/10 nm, impregnowane [Emim][Ac]; (C) Pervatech BV – membrana z naniesioną aktywną warstwą PDMS (polidimetylosiloksan), impregnowana [Emim][Ac], podłoże membrany zostało wykonane z α-Al₂O₃ o średnim rozmiarze porów 100 nm; (D) Inopor – membrana z naniesioną aktywną warstwą α-Al₂O₃, o rozmiarze porów 10 nm, impregnowana [Emim][BF₄]; (E) Instytut Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych, oznaczenie producenta Al60, średni rozmiar porów 1,54 μm, impregnacja cieczą jonową [Emim][Ac].

W badaniach stosowano sprężone gazy, ditlenek węgla i azot o czystości 99,99%, dostarczone przez Air Product.

Metodyka badań

Badania prowadzono na stanowisku badawczym przedstawionym na rys. 1. Głównym elementem stanowiska badawczego był moduł membranowy (5) o średnicy 50 mm i długości 300 mm wykonany ze stali kwasoodpornej wraz z badaną membraną SILM (4). Moduł wyposażony jest w płaszcz grzewczy (3) pozwalający na utrzymywanie zadanej temperatury w komorze badawczej (5). Gaz z butli (1) podawany był do modułu membranowego (5) poprzez zawór redukcyjny (2). W module utrzymywane było stałe nadciśnienie w zakresie 1–7 atm. Gaz przenikał przez membranę i poprzez przepływomierz (6) odprowadzany był do otoczenia. Przed badaniami aparaturę opróżniano z gazów pompą próżniową (7), a następnie wypełniano czystym gazem z butli (1).

Badano wpływ ciśnienia, temperatury, wielkości porów, rodzaju cieczy jonowej oraz sposobu jej nanoszenia na właściwości separacyjne otrzymanych membran SILMs.

Po umieszczeniu badanej membrany SILM w module membranowym przepuszczano przez membranę oddzielnie czysty ditlenek węgla lub azot. Po osiągnięciu w module membranowym zadanej temperatury oraz ciśnienia mierzono ilość gazu przechodzącego przez membranę. Pomiar powtarzano dla kolejnych, rosnących wartości ciśnienia (1–7 bar) i temp. 20–60°C. Na podstawie zmierzonych war-

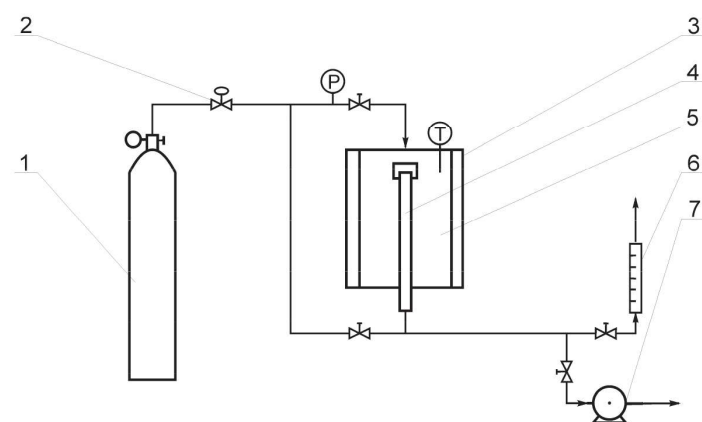


Fig. 1. Experimental setup: 1 – gas bottle, 2 – pressure valve, 3 – heater, 4 – SILM membrane, 5 – membrane module, 6 – flowmeter, 7 – vacuum pump

Rys. 1. Stanowiska badawcze: 1 – butla z gazem, 2 – reduktor ciśnienia, 3 – grzejnik, 4 – membrana SILM, 5 – moduł membranowy, 6 – przepływomierz, 7 – pompa próżniowa

tości natężeń przepływu czystych gazów obliczano strumień molowy danego gazu przechodzącego przez membranę SILM oraz obliczano selektywność idealną $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$, którą dla tej samej membrany oraz dla tych samych ciśnień transmembranowych można wyznaczyć jako iloraz strumieni molowych czystych gazów: CO_2 i N_2 .

Ciśnienie w module membranowym mierzono manometrem z dokładnością 0,05 bar, temperaturę termoparą NiCr-Ni z dokładnością 0,2°C, a przepływ gazu przez membranę mierzono przepływomierzem pęcherzykowym (*bubble flowmeter*).

Przed impregnacją membran ceramicznych ciecz jonową oczyszczano przez ogrzewanie w temp. 95°C, pod próżnią, przez 24 h.

Sposób przygotowania SILM

Proces impregnacji materiału ceramicznego cieczą jonową prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym metodą powlekania i zanurzania. Metoda powlekania (*coating*) polegała na nanoszeniu na powierzchnię ceramiczną cieczy jonowej za pomocą pędzla. Nadmiar cieczy jonowej usuwano bibułą, a następnie rurkę ceramiczną zostawiano do wyschnięcia (30–120 min). Proces nanoszenia powtarzano 1–3 razy.

Metoda zanurzania (*soaking*) polegała na zanurzeniu czystej i odfuszczonej rurki ceramicznej w cieczy jonowej na czas 8–24 h. Po tym czasie rurkę wyciągano z cieczy jonowej, a nadmiar cieczy usuwano bibułą. Ilość naniesionej cieczy jonowej w obu przypadkach kontrolowano poprzez ważenie przed i po nałożeniu IL.

Wyniki badań

Wyniki badań wskazują, że membrany otrzymane metodą powlekania charakteryzowały się lepszymi właściwościami separacyjnymi oraz mniejszymi oporami przepływu niż otrzymane metodą zanurzenia. Grubsze warstwy cieczy jonowych ograniczają przepuszczalność membrany, z kolei zbyt cienkie mogą przyczynić się do niestabilności i krótkiego okresu poprawnego działania membrany^{16, 17}.

Najlepsze wyniki otrzymano dla cieczy jonowej [Emim][Ac], która jest często używana w badaniach doświadczalnych oraz w zastosowaniach przemysłowych do pochłaniania ditlenku węgla ze względu na dużą pojemność absorpcji ditlenku węgla, 0,086 kg/kg (rozpuszczalność CO_2 w warunkach standardowych wynosi 26,7% mol.¹³⁾) oraz dobrze znane właściwości i metody otrzymywania. Wadą jest jej cena i duża lepkość. Zastosowanie nowych, funkcjonalizowanych cieczy jonowych wymaga dodatkowych badań i może wiązać się z dużymi kosztami ich otrzymywania.

Na rys. 2 i 3 przedstawiono wyniki uzyskane dla badanych membran SILMs: A–E. Porównano wyznaczone w temp. 20°C strumienie molowe CO_2 i selektywności idealne badanych membran SILMs, przygotowanych poprzez impregnację cieczą jonową [Emim][Ac] lub [Emim][BF₄] metodą powlekania.

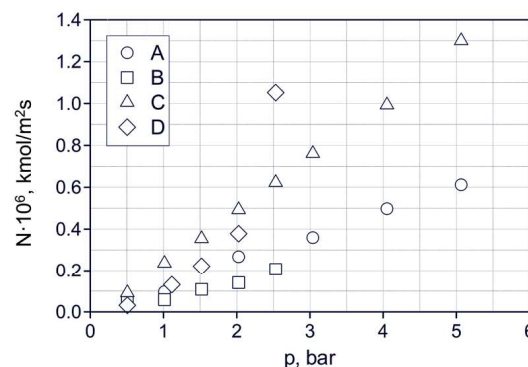


Fig. 2. Comparison of CO_2 molar fluxes for studied SILMs: A, B, C, D in the pressure range 1–7 bar and temp. 20°C

Rys. 2. Porównanie strumieni molowych CO_2 dla badanych membran SILMs: A, B, C, D dla ciśnień 1–7 bar, w temp. 20°C

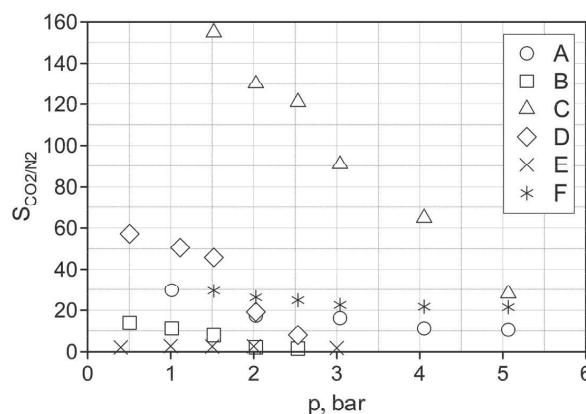


Fig. 3. Ideal selectivity $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ for studied SILMs: A, B, C, D, E, F in the pressure range 1–7 bar and temp. 20°C

Rys. 3. Porównanie idealnych selektywności rozdzielu CO_2 i N_2 dla badanych membran SILMs: A, B, C, D, E, F dla ciśnień 1–7 bar, w temp. 20°C

Z porównania przedstawionego na rys. 2 wynika, że największe wartości strumieni molowych CO_2 w badanym zakresie ciśnień (1–7 bar) zmierzono dla membrany C otrzymanej poprzez impregnację materiału ceramicznego Pervatech z warstwą aktywną PDMS cieczą jonową [Emim][Ac]. Są one wyraźnie większe w tych samych warunkach eksperymentalnych niż strumienie molowe CO_2 dla membran A i B impregnowanych cieczą jonową [Emim][Ac] lub też dla membrany D impregnowanej cieczą jonową [Emim][BF₄].

Wraz ze wzrostem ciśnienia rosła siła napędowa, a tym samym wzrastały również strumienie molowe CO_2 . Strumienie molowe azotu były małe i dla większej czytelności wykresu nie zostały przedstawione na rys. 2. Różnice między wielkościami strumieni molowych CO_2 i N_2 można wyjaśnić mechanizmem transportu masy, który w przypadku azotu jest kontrolowany przez dyfuzyjność, a w przypadku ditlenku węgla przez jego rozpuszczalność w cieczy jonowej.

Zmierzone dla membrany E (Al 60) w temp. 20°C strumienie molowe CO_2 były w zakresie $7 \cdot 10^{-4}$ – $8 \cdot 10^{-3}$ kmol/(m²·s) i były kilka rzędów większe niż dla pozostałych materiałów ceramicznych, dlatego nie umieszczono ich na jednym wykresie. Duże wartości zmierzonych strumieni molowych CO_2 oraz N_2 dla membrany E wynikały z tego, że badany materiał

ceramiczny charakteryzował się dużymi porami i słabymi właściwościami separacyjnymi, co pokazano na rys 3.

Na rys. 3 przedstawiono porównanie idealnej selektywności rozdziału dla ditlenku węgla i azotu w temp. 20°C dla wybranych membran SILMs. Wraz ze wzrostem ciśnienia selektywność idealna S_{CO_2/N_2} malała.

W przypadku membrany C przygotowanej poprzez impregnację cieczą jonową [Emim][Ac] uzyskano największe wartości selektywności w badanym zakresie ciśnień, ok. 152. Dla membran A, B i E otrzymanych przez impregnację cieczą jonową [Emim][Ac] oraz dla membrany D impregnowanej cieczą jonową [Emim][BF₄], w tych samych warunkach doświadczalnych, największe zmierzone idealne selektywności S_{CO_2/N_2} wynosiły odpowiednio: 30, 15, 2 oraz 55. Wartości te były znacznie mniejsze niż wartości selektywności uzyskane dla membrany C. Najmniejsze wartości selektywności otrzymano dla membrany E. Można to tłumaczyć wielkością porów i słabszym oddziaływaniem pomiędzy cieczą jonową i badanym materiałem (Al60), co prowadziło do nieefektywnej impregnacji w dużych porach badanego materiału ceramicznego.

Na rys. 3 naniesiono także wyniki selektywności dla materiału ceramicznego F, czyli dla materiału ceramicznego Pervatech BV z aktywną warstwą PDMS przed impregnacją cieczą jonową. Zmierzone wartości selektywności rozdziału S_{CO_2/N_2} dla membrany C po impregnacji cieczą jonową [Emim][Ac] są znacznie większe niż przed impregnacją cieczą jonową. Większe wartości selektywności po impregnacji cieczą jonową można wyjaśnić wpływem dodatkowej warstwy utworzonej poprzez impregnację ceramicznego podłoża badanej membrany. Wysoka selektywność uzyskana w tym przypadku wskazuje, że impregnacja cieczą jonową może być efektywnym i ekonomicznie uzasadnionym sposobem przygotowania wysoce selektywnych SILMs. Dodatkowo ciecz jonowa [Emim][Ac] nie rozpuszcza się w PDMS, w ten sposób warstwa ta staje się nieprzenikalna i utrzymuje ciecz jonową w porach podłoża, pomagając zachować długoterminową stabilność, zwiększając wydajność tak przygotowanej membrany SILM.

Na podstawie pomiarów masy membrany przed i po procesie impregnacji oszacowano grubość dodatkowej warstwy IL, która wynosiła ok. 210 µm. Według danych producenta grubość naniesionej warstwy PDMS to 30 µm.

Tak przygotowane SILMs, ze względu na niski koszt i stabilność są interesującą alternatywą dla SILMs opartych na drogich materiałach i zaawansowanych, funkcjonalizowanych cieczach jonowych.

Podsumowanie

Porównano wielkości strumieni molowych oraz możliwości poprawy selektywności rozdziału ditlenku węgla i azotu na membranach SILMs przygotowanych na podłożu ceramicznym impregnowanym wybranymi cieczami jonowymi.

Wykonano membrany SILMs poprzez impregnację cieczą jonową dostępnych w sprzedaży materiałów ceramicz-

nych i membran ceramicznych pochodzących od różnych producentów.

Sposób nanoszenia (impregnacja) cieczy jonowej na podłoże ceramiczne ma duże znaczenie dla trwałości i efektywności membrany SILM. Odpowiednia immobilizacja cieczy jonowej w porach ceramicznego podłoża badanych membran może poprawić ich selektywność i przepuszczalność.

Badane materiały ceramiczne po impregnacji cieczami jonowymi wykazywały właściwości separacji gazów CO₂ i N₂. W badanych membranach SILMs wraz ze wzrostem ciśnienia rosną strumienie molowe CO₂, a idealna selektywność S_{CO_2/N_2} maleje.

Dla membrany C (Pervatech BV z naniesioną aktywną warstwą PDMS, po impregnacji cieczą jonową [Emim][Ac]) uzyskano w badanym zakresie ciśnień (1–7 bar) największą selektywność, ok. 152, przy strumieniu molowym $1,32 \cdot 10^{-6}$ kmol/(m²·s).

Dobre wyniki selektywności otrzymano także dla membrany A (Inopor z naniesioną warstwą aktywną TiO₂, o wielkości porów rzędu 100 nm, po impregnacji cieczą [Emim][Ac]) i dla membrany D (Inopor z naniesioną warstwą aktywną Al₂O₃, o wielkości porów rzędu 10 nm, po impregnacji cieczą [Emim][BF₄]), odpowiednio 30 i 55. Najniższe wartości selektywności, ok. 2, otrzymano dla membrany E (materiał ceramiczny z Instytutu Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych, oznaczony symbolem Al60, impregnowany cieczą [Emim][Ac]).

Niski koszt membran PDMS oraz niewielka ilość cieczy jonowej wymaganej do impregnacji, w połączeniu z prostą metodą immobilizacji cieczy jonowej w ceramicznym podłożu, umożliwia uzyskanie stabilnych i wysoce selektywnych membran SILM.

Otrzymano: 08-08-2025

Zrecenzowano: 23-08-2025

Zaakceptowano: 05-09-2025

Opublikowano: 18-09-2025

LITERATURA

- [1] S.F. Chang, H.H. Chiu, H.S. Jao, J. Shang, Y.J. Lin, B.Y. Yu, *Carbon Capture Sci. Technol.* 2025, **14**, 100342.
- [2] A.A. Atlaskin, S.S. Kryuchkov, N.R. Yanbikov, K.A. Smorodin, A.N. Petukhov, M.M. Trubyanov, V.M. Vorotyntsev, I.V. Vorotyntsev, *Sep. Purif. Technol.* 2020, **239**, 116578.
- [3] P. Luis, L.A. Neves, C.A.M. Afonso, I.M. Coelho, J.G. Crespo, A. Garea, A. Irabien, *Desalination* 2009, **245**, 485.
- [4] J. Albo, T. Tsuru, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, **53**, 8045.
- [5] E. Santos, J. Albo, A. Irabien, *J. Membr. Sci.* 2014, **452**, 277.
- [6] B. Sasikumar, G. Arthanareeswaran, A.F. Ismail, *J. Mol. Liq.* 2018, **266**, 330.
- [7] T.C. Merkel, H. Lin, X. Wei, R. Baker, *J. Membr. Sci.* 2010, **359**, nr 1–2, 126.
- [8] Y. Zhang, X. Ji, Y. Xie, X. Lu, *Appl. Energy* 2016, **162**, 1160.
- [9] J.J. Close, K. Farmer, S.S. Moganty, R.E. Baltus, *J. Membr. Sci.* 2012, **390–391**, 201.
- [10] S.D. Hojnia, I.P. Silverwood, A.L. Khan, I.F.J. Vankelecom, W. Dehaen, S.G. Kazarian, K. Binnemans, *J. Phys. Chem. B* 2014, **118**, 7440.
- [11] J. Albo, T. Yoshioka, T. Tsuru, *Sep. Purif. Technol.* 2014, **122**, 440.
- [12] C.E. Sánchez Fuentes, D. Guzmán-Lucero, M. Torres-Rodríguez, N.V. Likhanova, J. Navarrete Bolanos, O. Olivares-Xometl, I.V. Lijanova, *Sep. Purif. Technol.* 2017, **182**, 59.
- [13] M.B. Shiflett, A. Yokozeki, *J. Chem. Eng. Data* 2009, **54**, 108.
- [14] M.B. Shiflett, D.W. Drew, R.A. Cantini, A. Yokozeki, *Energy Fuels* 2010, **24**, 578.
- [15] S. Park i in., *J. Membr. Sci.* 2024, **710**, 123138.
- [16] S.S. Fatima, A. Borhan, M. Ayoub, N. Abd Ghani, *J. Mol. Liq.* 2021, **338**, 116913.
- [17] Z. Ziobrowski, A. Rotkegel, *Greenhouse Gas Sci. Technol.* 2021, **11**, nr 2, 297.