

Jerzy Choma, Kamila Stachurska, Łukasz Osuchowski, Aleksandra Dziura, Mietek Jaroniec

## Adsorpcja dwutlenku węgla na węglach aktywnych otrzymanych z prekursorów polimerowych

Wśród tak zwanych gazów cieplarnianych, do których zaliczane są przede wszystkim para wodna, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> i N<sub>2</sub>O, dwutlenek węgla – którego zawartość w atmosferze w ostatnich dziesięcioleciach istotnie wzrosła – jest prawdopodobnie głównym gazem wpływającym na ocieplenie klimatu [1]. Zwiększanie ilości CO<sub>2</sub> w atmosferze jest spowodowane spalaniem paliw związanych z transportem oraz wytwarzaniem energii w elektrociepłowniach. Ponadto negatywny wpływ na zawartość CO<sub>2</sub> mają procesy wylesiania, a także rozwijane na olbrzymią skalę procesy przemysłowe. Z tych względów poszukuje się rozmaitych metod, za pomocą których możliwe byłoby wychwytywanie i magazynowanie dwutlenku węgla. W ostatniej dekadzie prowadzone są intensywne badania takich adsorbentów, jak zeolity [2], modyfikowane porowate krzemionki [3], metaloorganiczne (MOF) i zeolitopodobne materiały [4], a przede wszystkim porowate materiały węglowe [5].

Węgłe aktywne są najczęściej otrzymywane z naturalnych prekursorów, takich jak węgiel kamienny, węgiel brunatny, torf, drewno czy pestki owoców [6]. Ponadto w tym celu można wykorzystywać odpadowe polimery, które ze względu na ich powszechne użycie są łatwo dostępne i tanie. Takie polimery, jak polietylen (PE), polipropylen (PP), polistyren (PS), poli(chlorek winylu) (PVC), poli(tereftalan etylenu) (PET), poli(metakrylan metylu) (PMMA) i poliakrylonitryl (PAN) są wartościowymi prekursorami węglowymi [7]. Jakkolwiek nie każdy polimer jest dobrym prekursorem węglowym, to jednak z większości odpadowych polimerów można otrzymać węgle aktywne.

Na przykład autorzy pracy [8] otrzymali węgle aktywne z odpadowych polimerów – PAN i PET – w wyniku ich karbonizacji w temperaturze 700°C w atmosferze azotu, które poddano następnie aktywacji za pomocą pary wodnej w temperaturze 900°C. Powierzchnia właściwa węgla otrzymanego z PAN wynosiła 544 m<sup>2</sup>/g, a z PET – 1254 m<sup>2</sup>/g. W pracy [9] opisano otrzymywanie porowatych węgli z butelek wykonanych z PET – najpierw rozdrobnionych, a następnie aktywowanych kwasem siarkowym i ogrzewanych w temperaturze w przedziale 500÷800°C. Uzyskane

w ten sposób węgle charakteryzowały się powierzchnią właściwą w przedziale 600÷1000 m<sup>2</sup>/g i całkowitą objętością porów w przedziale 0,3÷0,8 cm<sup>3</sup>/g. Autorzy pracy [10] otrzymali węgiel aktywny z odpadowego PET najpierw w procesie karbonizacji, a następnie aktywacji za pomocą CO<sub>2</sub>. Uzyskany węgiel charakteryzował się powierzchnią właściwą około 800 m<sup>2</sup>/g i liczbą jądową około 630 mgI<sub>2</sub>/g. Podobnie w pracy [11] otrzymano węgle aktywne z odpadowego PET w wyniku karbonizacji w atmosferze azotu, a następnie aktywacji za pomocą CO<sub>2</sub>. W wypadku najlepszego materiału otrzymano powierzchnię właściwą równą 1830 m<sup>2</sup>/g i całkowitą objętość porów równą 0,7 cm<sup>3</sup>/g. Autorzy zaproponowali wykorzystanie otrzymanych materiałów jako elektrod w superkondensatorach i ogniach paliwowych. Także w pracy [12] badano strukturę porowatą węgli aktywnych otrzymanych z różnych odpadowych polimerów – PET, PMMA i żywicy fenolowo-formaldehydowych. Prekursory polimerowe najpierw karbonizowano, a następnie aktywowano za pomocą H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> i KOH. Najlepiej rozwiniętą strukturę miał węgiel aktywny otrzymany z żywicy fenolowo-formaldehydowej aktywowanej za pomocą KOH. Powierzchnia właściwa tego węgla wynosiła 3300 m<sup>2</sup>/g, a całkowita objętość porów 1,75 cm<sup>3</sup>/g. Autorzy pracy [13] otrzymali węgle aktywne z handlowej żywicy jonowymiennej Amberjet 1200H. Żywicę tę najpierw karbonizowano w temperaturze 600°C, a następnie aktywowano za pomocą CO<sub>2</sub> w temperaturze 850°C. Otrzymany węgiel aktywny miał powierzchnię właściwą równą 500 m<sup>2</sup>/g. Węgłe aktywne z tej samej żywicy, lecz aktywowanej za pomocą KOH zamiast CO<sub>2</sub> otrzymali autorzy niniejszej pracy [14]. Uzyskane węgle aktywne miały bardzo duże wartości parametrów struktury porowatej – powierzchnia właściwa sięgała 3870 m<sup>2</sup>/g, a całkowita objętość porów była bliska 2,1 cm<sup>3</sup>/g. Dzięki bardzo dobre rozwiniętej strukturze porowatej węgle te mogą być wykorzystywane do adsorpcji CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>. Więcej przykładów otrzymywania węgli aktywnych z różnych prekursorów, w tym z odpadowych prekursorów polimerowych, zawarto w pracy przeglądowej [15], natomiast w pracy [16] opisano szczegóły reakcji chemicznych przebiegających podczas procesu karbonizacji materiałów węglowych.

W niniejszej pracy przygotowano serię pięciu węgli aktywnych otrzymanych z różnych prekursorów polimerowych, które następnie aktywowano za pomocą KOH. Otrzymane węgle aktywne, charakteryzujące się bardzo dobrze rozwiniętą strukturą porowatą, badano w kierunku ich wykorzystania do adsorpcyjnego pochłaniania i magazynowania dwutlenku węgla.

Prof. dr hab. inż. J. Choma, mgr inż. K. Stachurska, dr inż. A. Dziura: Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Zakład Chemii, ul. generała Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa [jerzy.choma@wat.edu.pl](mailto:jerzy.choma@wat.edu.pl), [aleksandra.dziura@wat.edu.pl](mailto:aleksandra.dziura@wat.edu.pl)

Mgr inż. Ł. Osuchowski: Wojskowy Instytut Chemii i Radiometrii, al. gen. Antoniego Chruściela „Montera” 105, 00-910 Warszawa [l.osuchowski@wichir.waw.pl](mailto:l.osuchowski@wichir.waw.pl)

Prof. dr hab. M. Jaroniec: Kent State University, Department of Chemistry and Biochemistry, Kent, Ohio 44242, USA [jaroniec@kent.edu](mailto:jaroniec@kent.edu)

## Część doświadczalna

### Węgle aktywne

Badania prezentowane w tej pracy zostały wykonane z wykorzystaniem następujących próbek węgla specjalnie zsyntezowanych w celu realizacji tych badań:

– węgiel aktywny oznaczony symbolem C-PP otrzymano z polipirolu syntezowanego z pirołu (Sigma-Aldrich, Niemcy) w obecności  $\text{FeCl}_3$  (Lachema, Czechy); polipirol zmieszano z rozdrobnionym KOH (POCh, Polska) w stosunku 1:4 i ogrzewano w piecu w temperaturze  $700^\circ\text{C}$  przez 2 h; po jednoetapowej karbonizacji i aktywacji węgiel przemywano kwasem solnym (POCh, Polska) i wodą destylowaną, a następnie suszono w temperaturze  $110^\circ\text{C}$  przez 12 h,

– węgiel aktywny oznaczony symbolem C-SDVB otrzymano z sulfonowanej żywicy styrenowo-diwinylbenzenowej Amberjet 1200H (Rohm and Haas, Filadelfia, Stany Zjednoczone) [17]; kule żywicy najpierw impregnowano 50% (wag.) kwasem  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (POCh, Polska), a następnie karbonizowano w temperaturze  $350^\circ\text{C}$  przez 90 min w atmosferze gazów wydostających się z żywicy; następnie materiał węglowy wymieszano z rozdrobnionym KOH w stosunku 1:4 i aktywowano w temperaturze  $700^\circ\text{C}$  przez 1 h; po procesie aktywacji węgiel przemywano 35% (wag.) HCl i wodą destylowaną oraz suszono w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  przez 24 h,

– węgiel aktywny oznaczony symbolem C-CD otrzymano z odpadowych nośników CD i DVD, produkowanych najczęściej z poliwęglanów [14]; rozdrobnione płyty poddano działaniu 10% (wag.) HCl, a następnie wody destylowanej; kolejno kawałki płyt karbonizowano w temperaturze  $500^\circ\text{C}$  przez 1 h w atmosferze przepływającego azotu; następnie materiał węglowy mieszano z rozdrobnionym KOH w stosunku 1:4 i ogrzewano w temperaturze  $700^\circ\text{C}$  przez 1 h w atmosferze przepływającego azotu; po procesie aktywacji węgiel przemywano 10% (wag.) HCl i wodą destylowaną oraz ostatecznie suszono w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  przez 8 h,

– węgiel aktywny oznaczony symbolem C-KEV otrzymano z włókien Kevlar<sup>®</sup> firmy Du-Pont, które były wykonane z poli(tereftalano-1,4-fenyloamidu) [18]; w pierwszym etapie włókna te karbonizowano w piecu elektrycznym w temperaturze  $500^\circ\text{C}$  przez 30 min w atmosferze przepływającego azotu; dalej karbonizowane włókna węglowe mieszano z rozdrobnionym KOH w stosunku 1:4 i aktywowano w temperaturze  $700^\circ\text{C}$  przez 30 min również w atmosferze przepływającego azotu; ochłodzony pylisty węgiel aktywny przemywano 35% (wag.) HCl i wodą destylowaną, a w końcowym etapie suszono w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  przez 24 h,

– węgiel aktywny oznaczony symbolem C-PVDF otrzymano z poli(fluorku winylidenu) (Arkema, Francja); owalne granulki karbonizowano w temperaturze  $450^\circ\text{C}$  przez 30 min w atmosferze przepływającego azotu; w drugim etapie karbonizat pokruszony na ziarna o wymiarach  $1\div 5$  mm mieszano z rozdrobnionym KOH w stosunku 1:5 i aktywowano w temperaturze  $700^\circ\text{C}$  przez 1 h w atmosferze przepływającego azotu; po ochłodzeniu węgiel przemywano 35% (wag.) HCl i wodą destylowaną; na zakończenie węgiel suszono w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  przez 24 h.

W celach porównawczych posłużono się także komercyjnym granulowanym węglem aktywnym Filtrasorb 400 (Chemviron Carbon, Wielka Brytania), który oznaczono symbolem F-400.

### Pomiary

Izotermi adsorpcji azotu ( $\text{N}_2$ ) w temperaturze  $-196^\circ\text{C}$  oraz dwutlenku węgla ( $\text{CO}_2$ ) w temperaturze  $0^\circ\text{C}$  wyznaczono za pomocą objętościowego analizatora powierzchni i porowatości ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corp., Norcross, Georgia, Stany Zjednoczone). Wszystkie badane próbki materiałów węglowych przed pomiarami adsorpcyjnymi odgazowano w temperaturze  $200^\circ\text{C}$  w ciągu 2 h pod zmniejszonym ciśnieniem. Na rysunku 1 przedstawiono niskotemperaturowe izotermi adsorpcji–desorpcji  $\text{N}_2$  (w  $\text{cm}^3\text{STP/g}$ ) na węglach aktywnych otrzymanych z prekursorów polimerowych, natomiast na rysunku 2 pokazano izotermi adsorpcji  $\text{CO}_2$  (w  $\text{mmol/g}$ ) wyznaczone w temperaturze  $0^\circ\text{C}$  na wszystkich sześciu węglach aktywnych.

### Obliczenia

Na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji  $\text{N}_2$  określono powierzchnię właściwą ( $S_{\text{BET}}$ ) badanych węgli aktywnych metodą Brunauera-Emmetta-Tellera [19]. Powierzchnię tę wyznaczono w przedziale ciśnień względnych od 0,05 do 0,20 z zastosowaniem powierzchni zajmowanej przez pojedynczą cząsteczkę azotu w monowarstwie równej  $0,162\text{ nm}^2$ . Całkowitą objętość porów ( $V_t$ ) węgli aktywnych wyznaczono przekształcając objętość zaadsorbowanego azotu (w  $\text{cm}^3\text{STP/g}$ ) przy ciśnieniu względnym  $p/p_0=0,99$  w objętość ciekłego azotu (w  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) równą objętości porów wypełnionych tą cieczą [20].

Funkcje rozkładu objętości porów badanych węgli aktywnych wyznaczono na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji  $\text{N}_2$  stosując nieliniową metodę z teorii funkcjonału gęstości (density functional theory – DFT) dotyczącą niejednorodnych powierzchni, zaproponowaną przez autorów prac [21,22]. Do obliczeń funkcji rozkładu objętości porów wykorzystano program numeryczny SAIEUS (autor J. Jagiełło).

W prezentowanej pracy dane adsorpcji  $\text{CO}_2$  w temperaturze  $0^\circ\text{C}$  na węglach aktywnych otrzymanych z prekursorów polimerowych aproksymowano za pomocą standardowego równania izotermi adsorpcji Dubinina-Raduszkiewicza (DR) opisanego wzorem [23]:

$$\ln a = \ln a_0 - B[\ln(p_0/p)]^2 \quad (1)$$

w którym:

a – adsorpcja  $\text{CO}_2$  w przedziale ciśnień równowagowych

od około 2 mmHg do około 900 mmHg, mmol/g

$a_0$  – graniczna wartość adsorpcji  $\text{CO}_2$ , mmol/g

B – stała równania DR

$p_0$  – ciśnienie pary nasyconej  $\text{CO}_2$  w temperaturze  $0^\circ\text{C}$  (27 105 mmHg) [24]

### Dyskusja wyników badań

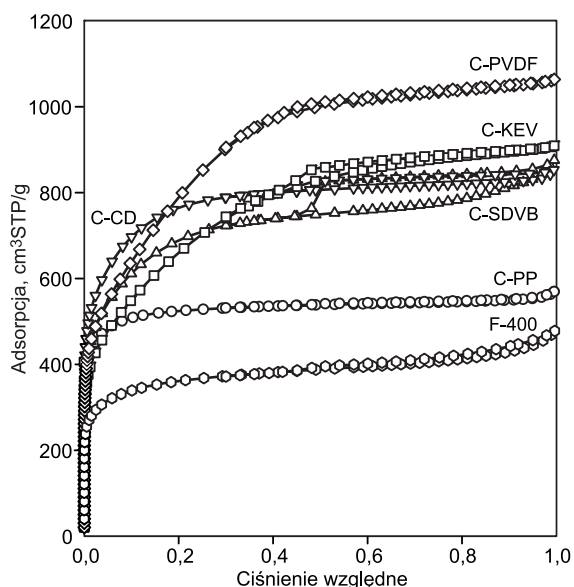
Najważniejszym celem pracy było otrzymanie z prekursorów polimerowych – w tym także odpadowych – węgli aktywnych o bardzo dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej i dużej objętości porów, z możliwie najlepiej rozwiniętą mikroporowością. Na rysunku 1 przedstawiono niskotemperaturowe izotermi adsorpcji–desorpcji azotu na badanych węglach aktywnych. Według klasyfikacji IUPAC [25] większość prezentowanych izoterm można zaliczyć do typu I z pętlami histerezy typu H4. Jedynie izoterma adsorpcji azotu na węglu C-PVDF miała kształt nieco odbiegający od kształtu innych izoterm, jednak też można ją zaliczyć do izoterm typu I.

Tabela 1. Parametry struktury porowatej węgla aktywnych otrzymanych z prekursorów polimerowych wyznaczone na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji azotu

Table 1. Porous structure parameters of active carbons obtained from polymeric precursors, calculated on the basis of low temperature nitrogen adsorption isotherms

Węgiel	$S_{BET}$ m <sup>2</sup> /g	$V_t$ cm <sup>3</sup> /g	$V_1$ cm <sup>3</sup> /g	$V_2$ cm <sup>3</sup> /g	$w_1$ nm	$w_2$ nm	$w_{r1}$ nm	$w_{r2}$ nm	$S_{DFT}$ m <sup>2</sup> /g	Mikroporowość %
C-PP	1810	0,87	0,62	–	0,61	–	1,20	–	1990	–
C-SDVB	2480	1,33	0,64	1,07	0,76	1,55	1,45	4,00	1960	80
C-CD	2720	1,30	0,72	1,17	0,78	1,62	1,36	3,00	2280	90
C-KEV	2420	1,40	0,44	1,24	0,87	2,07	1,39	5,00	1760	89
C-PVDF	2920	1,64	0,46	1,47			1,36	4,00	1980	90
F-400	1260	0,73	0,38	0,54	0,64	1,42	1,24	3,00	1310	74

$S_{BET}$  – powierzchnia właściwa obliczona metodą Brunauera-Emmetta-Tellera z wykorzystaniem niskotemperaturowej adsorpcji azotu w przedziale ciśnień względnych 0,05–0,2 i powierzchni zajmowanej przez cząsteczkę azotu w monowarstwie równej 0,162 nm<sup>2</sup>,  $V_t$  – objętość porów wyznaczona na podstawie pojedynczego punktu na izotermie adsorpcji azotu w wyniku konwersji ilości zaadsorbowanego gazowego azotu w ciekły azot przy ciśnieniu względnym około 0,99 i w temperaturze –196°C,  $V_1$  – objętość ultramikroporów obliczona w wyniku całkowania funkcji rozkładu objętości porów w przedziale od 0 nm do  $w_{r1}$  ( $w_{r1}$  – minimum za pierwszym pikiem),  $V_2$  – objętość mikroporów i małych mezoporów obliczona w wyniku całkowania funkcji rozkładu objętości porów w przedziale od 0 nm do  $w_{r2}$  ( $w_{r2}$  – koniec drugiego pik),  $w_1$  – wymiar ultramikroporów odpowiadający maksimum pierwszego pik funkcji rozkładu objętości porów,  $w_2$  – wymiar mikroporów i małych mezoporów odpowiadający maksimum drugiego pik funkcji rozkładu objętości porów,  $S_{DFT}$  – powierzchnia właściwa obliczona za pomocą metody DFT i programu numerycznego SAIEUS w przypadku węgla ze szczelinowymi porami oraz energetycznie niejednorodną i pofalowaną powierzchnią, mikroporowość – stosunek  $V_2/V_t$

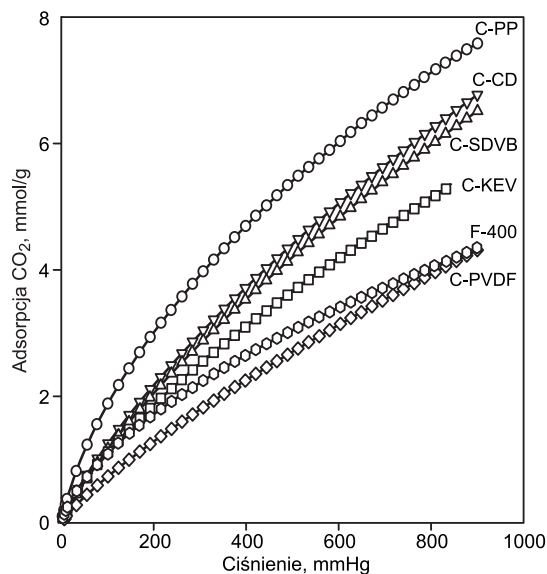


Rys. 1. Izoterm adsorpcji-desorpcji N<sub>2</sub> w temperaturze –196°C na węglach aktywnych otrzymanych z prekursorów polimerowych  
Fig. 1. N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms at –196°C for polymer-derived active carbons

Ze względu na maksymalną ilość zaadsorbowanego azotu przy ciśnieniu  $p/p_0=0,99$ , badane próbki węgla aktywnych można uszeregować w następującej kolejności: C-PVDF>C-KEV>C-SDVB>C-CD>C-PP>F-400.

W tabeli 1 przedstawiono wartości parametrów struktury porowatej badanych węgla aktywnych uzyskane na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu. Węgle te charakteryzowały się dużą wartością powierzchni właściwej ( $S_{BET}$ ) – od 1260 m<sup>2</sup>/g (węgiel F-400) do 2920 m<sup>2</sup>/g (węgiel C-PVDF) oraz dużą wartością całkowitej objętości porów ( $V_t$ ) – od 0,73 cm<sup>3</sup>/g (węgiel F-400) do 1,64 cm<sup>3</sup>/g (węgiel C-PVDF).

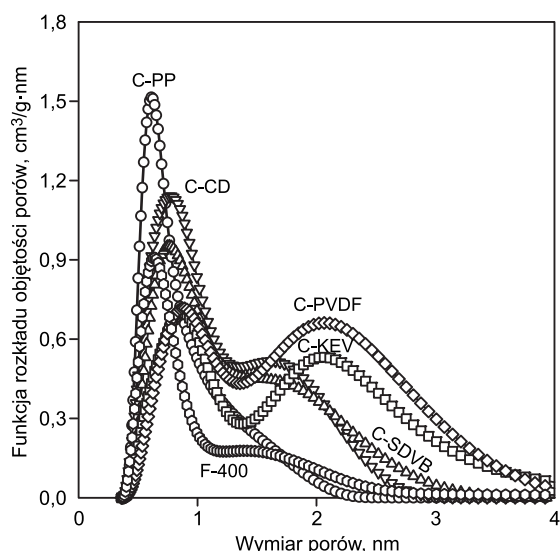
Na rysunku 3 pokazano funkcje rozkładu objętości porów badanych węgla aktywnych wyznaczone na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu metodą DFT. Funkcje te w przypadku większości badanych węgla aktywnych składały się z dwóch dobrze wykształconych



Rys. 2. Izoterm adsorpcji CO<sub>2</sub> w temperaturze 0°C na węglach aktywnych otrzymanych z prekursorów polimerowych  
Fig. 2. CO<sub>2</sub> adsorption isotherms at 0°C for polymer-derived active carbons

pików – pierwszy odpowiadał rozkładowi objętości ultramikroporów, natomiast drugi rozkładowi mikroporów i małych mezoporów. Funkcje różniczkowego rozkładu objętości porów dobrze ilustrowały rozwój mikroporowości w przypadku porów o wymiarach do około 4 nm.

W tabeli 1 przedstawiono także wartości odpowiadające położeniu maksimum pierwszego ( $w_1$ ) i drugiego ( $w_2$ ) pik. Maksima ultramikroporów znajdowały się w przedziale od 0,61 nm (węgiel C-PP) do 0,87 nm (węgle C-KEV i C-PVDF), natomiast maksima większych mikroporów i małych mezoporów były w przedziale od 1,42 nm (węgiel F-400) do 2,07 nm (węgle C-KEV i C-PVDF). Na podstawie funkcji rozkładu objętości porów wyznaczonych metodą DFT określono objętość ultramikroporów ( $V_1$ ) w wypadku wymiaru porów zmieniającego się od 0 nm do  $w_{r1}$ , odpowiadającego wymiarowi minimum za pierwszym pikiem oraz objętość mikroporów i małych mezoporów



Rys. 3. Funkcje rozkładu objętości porów węgla aktywnych otrzymanych z prekursorów polimerowych (obliczone metodą DFT)  
Fig. 3. Pore size distribution functions for polymer-derived active carbons (calculated as per DFT method)

( $V_2$ ) w przypadku wymiaru mikroporów od 0 nm do  $w_{r2}$ , odpowiadającego wymiarowi porów za drugim pikiem. Ponadto wykorzystując metodę DFT wyznaczono również całkowitą powierzchnię właściwą ( $S_{DFT}$ ) badanych węgla aktywnych odpowiadającą wymiarowi zarówno mikroporów, jak i mezoporów. Wymiar ultramikroporów ( $w_{r1}$ ), odpowiadający minimum za pierwszym pikiem, zmienił się w przedziale od 1,20 nm (węgiel C-PP) do 1,45 nm (węgiel C-SDVB), natomiast wymiar mikroporów i małych mezoporów za drugim pikiem ( $w_{r2}$ ) zmienił się od 3,00 nm (węgiel F-400 i C-CD) do 5,00 nm (węgiel C-KEV).

Wartości objętości ultramikroporów ( $V_1$ ) zmieniły się w przedziale od 0,38 cm<sup>3</sup>/g (węgiel F-400) do 0,72 cm<sup>3</sup>/g (węgiel C-CD) i można je ocenić – w porównaniu z innymi węglami aktywnymi otrzymanymi z polimerów – jako duże. Objętość mikroporów i małych mezoporów ( $V_2$ ) przyjmowała natomiast wartości w przedziale od 0,54 cm<sup>3</sup>/g (węgiel F-400) do 1,47 cm<sup>3</sup>/g (węgiel C-PVDF), przy czym wartości te również można ocenić jako duże. Na podstawie udziału objętości mikroporów i małych mezoporów ( $V_2$ ) w całkowitej objętości porów ( $V_t$ ) obliczono wartość mikroporowatości, która zmieniła się w przedziale od 74% (węgiel F-400) do 90% (węgiel C-CD i C-PVDF). Wartości powierzchni właściwej ( $S_{DFT}$ ) badanych węgla aktywnych wyznaczone metodą DFT zmieniły się w przedziale od 1310 m<sup>2</sup>/g (węgiel F-400) do 2280 m<sup>2</sup>/g (węgiel C-CD). Były to wartości duże, choć nieco mniejsze od wartości wyznaczonych metodą BET.

Ważnym celem pracy było otrzymanie węgla aktywnych z prekursorów polimerowych, które wykazywałyby dobre właściwości adsorpcyjne względem dwutlenku węgla. Adsorpcję CO<sub>2</sub> mierzono w temperaturze 0°C przy ciśnieniu osiagającym maksymalną wartość około 900 mmHg. Na rysunku 2 pokazano izotermy adsorpcji CO<sub>2</sub> (w mmol/g) wyznaczone na wszystkich badanych węglach aktywnych. Najlepszymi właściwościami adsorpcyjnymi względem CO<sub>2</sub> charakteryzował się węgiel C-PP, a najgorszymi właściwościami, porównywalnymi ze sobą, węgiel C-PVDF i F-400. W tabeli 2 porównano maksymalną ilość zaadsorbowanego CO<sub>2</sub> na poszczególnych węglach aktywnych, przy czym do wyznaczenia granicznej wartości adsorpcji CO<sub>2</sub> w mikroporach ( $a_0$ ) oraz stałej B wykorzystano

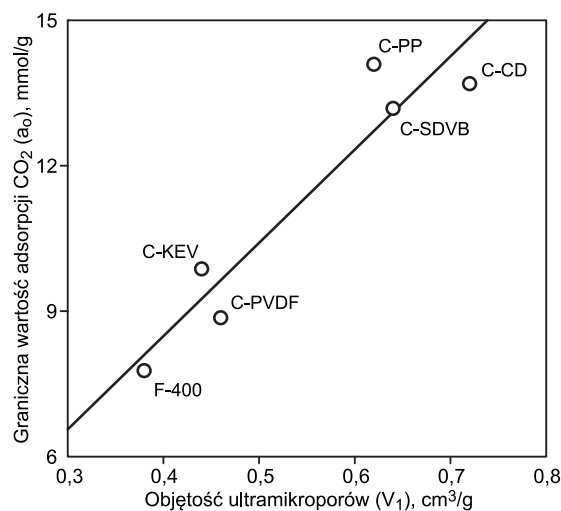
Tabela 2. Maksymalna ilość zaadsorbowanego CO<sub>2</sub> oraz parametry równania Dubinina-Raduszkiewicza (DR), za pomocą którego opisano izotermy adsorpcji CO<sub>2</sub>  
Table 2. Maximum volume of the adsorbed CO<sub>2</sub> and parameters of the DR equation describing CO<sub>2</sub> adsorption isotherms

Węgiel	CO <sub>2</sub> mmol/g	$a_0$ mmol/g	B	R
C-PP	7,58	14,09	0,061	0,9976
C-SDVB	6,51	13,18	0,072	0,9952
C-CD	6,77	13,69		0,9958
C-KEV	5,28	9,87	0,064	0,9941
C-PVDF	4,31	8,86	0,075	0,9932
F-400	4,35	7,77	0,059	0,9971

CO<sub>2</sub> – maksymalna ilość zaadsorbowanego CO<sub>2</sub> przy ciśnieniu  $p=900$  mmHg (0°C),  $a_0$  – graniczna wartość adsorpcji w mikroporach, B – stała równania DR, R – współczynnik regresji

równanie Dubinina-Raduszkiewicza (DR). W tej tabeli przedstawiono także wartości współczynnika regresji (R) charakteryzującego dokładność aproksymacji doświadczalnych danych adsorpcji CO<sub>2</sub> za pomocą równania DR w przedziale ciśnień równowagowych od około 2 mmHg do około 900 mmHg. Graniczna wartość adsorpcji CO<sub>2</sub> w mikroporach badanych węgla aktywnych zmieniła się w dość szerokim przedziale – od 7,77 mmol/g (węgiel F-400) do 14,09 mmol/g (węgiel C-PP). Wartość współczynnika korelacji była duża (w każdym przypadku znacząco większa od 0,99) mimo to, że adsorpcję CO<sub>2</sub> opisywano za pomocą równania DR w szerokim przedziale ciśnień równowagowych.

Na rysunku 4 pokazano zależność granicznej wartości adsorpcji CO<sub>2</sub> w mikroporach ( $a_0$ ) wyznaczonej za pomocą równania DR w funkcji objętości ultramikroporów ( $V_1$ ) wyznaczonej metodą DFT na podstawie adsorpcji azotu. Zależność ta wskazuje, że istnieje liniowa korelacja pomiędzy tymi wielkościami, co oznacza, że największy udział w adsorpcji CO<sub>2</sub> na mikroporowatych węglach aktywnych mają najmniejsze mikropory, czyli ultramikropory. Im większa była ich objętość tym większa wartość adsorpcji CO<sub>2</sub>. Wynik ten potwierdza identyczny wniosek jaki przedstawiono w pracy własnej [14].



Rys. 4. Graniczna adsorpcja CO<sub>2</sub> w mikroporach węgla otrzymanych z prekursorów polimerowych, wyznaczona za pomocą równania DR ( $a_0$ ), w funkcji objętości ultramikroporów ( $V_1$ )

Fig. 4. Maximum CO<sub>2</sub> uptake from DR equation ( $a_0$ ) as a function of ultramicropore volume ( $V_1$ ) for polymer-derived active carbons

## Podsumowanie

Serię pięciu węgli aktywnych otrzymano z różnych prekursorów polimerowych (w tym z polimerów odpadowych) w procesie karbonizacji, a następnie aktywacji za pomocą KOH. Węgłe aktywne charakteryzowały się dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą BET ( $1810 \pm 2920 \text{ m}^2/\text{g}$ ), dużą całkowitą objętością porów ( $0,87 \pm 1,64 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), dużą objętością mikroporów i małych mezoporów ( $1,07 \pm 1,47 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) oraz bardzo dużą objętością ultramikroporów ( $0,44 \pm 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). W celach porównawczych wykorzystano też handlowy węgiel aktywny firmy Chemviron Carbon Filtrasorb 400 (F-400). Porównując węgle aktywne otrzymane z polimerów z handlowym węglem aktywnym F-400 uzyskano od 1,4- do 2,3-krotnie większą powierzchnię właściwą ( $S_{\text{BET}}$ ), od 1,2- do 2,3-krotnie większą całkowitą objętość porów ( $V_{\text{t}}$ ), od 2,0- do 2,3-krotnie większą objętość mikroporów i małych mezoporów ( $V_2$ ) oraz od 1,2- do 1,9-krotnie większą objętość ultramikroporów ( $V_1$ ). Ostatecznie tak znaczące wartości parametrów struktury porowatej istotnie przełożyły się na adsorpcję dwutlenku węgla w temperaturze  $0^\circ\text{C}$  pod ciśnieniem od około 2 mmHg do około 900 mmHg. Najlepiej dwutlenek węgla adsorbował węgiel aktywny otrzymany w wyniku karbonizacji polipirołu i jego aktywacji za pomocą KOH. Maksymalna wartość adsorpcji  $\text{CO}_2$  na tym węglu wynosiła  $7,58 \text{ mmol/g}$  w temperaturze  $0^\circ\text{C}$  pod ciśnieniem około 900 mmHg. Węgiel ten nie dość, że miał bardzo dużą objętość ultramikroporów, to jeszcze w swojej strukturze zawierał azot, który sprzyja adsorpcji  $\text{CO}_2$ . Wyniki badań wykazały, że niektóre węgle aktywne otrzymane z polimerów charakteryzują się wyjątkowo dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi i w związku z tym mogą być stosowane do zatrzymywania i przechowywania dwutlenku węgla.

Prof. dr hab. inż. J. Choma, mgr inż. K. Stachurska, mgr inż. Ł. Osuchowski, dr inż. A. Dziura – praca została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji nr DEC-2013/09/B/ST5/00076.

## LITERATURA

1. R. D. PIACENTINI, A. S. MUJUMDAR: Climate change and drying of agricultural products. *Drying Technology* 2009, Vol. 27, pp. 629–635.
2. S. E. JEE, D. S. SHOLL: Carbon dioxide and methane transport in DDR zeolite: Insights from molecular simulations into carbon dioxide separation in small pore zeolites. *Journal of the American Chemical Society* 2009, Vol. 131, pp. 7896–7904.
3. J. C. HICKS, J. H. DRESE, D. J. FAUTH, M. L. GRAY, G. QI, C. W. JONES: Designing adsorbents for  $\text{CO}_2$  capture from flue gas-hyperbranched aminosilicas capable of capturing  $\text{CO}_2$  reversibly. *Journal of the American Chemical Society* 2008, Vol. 130, pp. 2902–2903.
4. J. R. LI, Y. MA, C. MCCARTHY, J. SCULLEY, J. YU, H. K. JEONG, P. B. BALBUENA, H. C. ZHOU: Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews* 2011, Vol. 255, pp. 1791–1823.
5. N. P. WICKRAMARATNE, M. JARONIEC: Importance of small micropores in  $\text{CO}_2$  capture by phenolic resin-based activated carbon spheres. *Journal of Materials Chemistry A* 2013, Vol. 1, pp. 112–116.
6. H. MARSH, F. RODRIGUEZ-REINOSO: Activated Carbon. Elsevier, Amsterdam 2006.
7. J. CHOMA, Ł. OSUCHOWSKI, M. JARONIEC: Właściwości i zastosowanie węgli aktywnych otrzymanych z materiałów polimerowych (Properties and applications of activated carbons obtained from polymeric materials). *Ochrona Środowiska* 2014, vol. 36, nr 2, ss. 3–16.
8. K. LASZŁO, A. BOTA, L. NOGY, I. CABASSO: Porous carbon from polymer waste materials. *Colloids and Surfaces A* 1999, Vol. 151, pp. 311–320.
9. M. T. KARTEL, N. V. SYCH, M. M. TSYBA, V. V. STRELKO: Preparation of porous carbons by chemical activation of polyethylene-terephthalate. *Carbon* 2006, Vol. 44, pp. 1019–1022.
10. A. ESFANDIARI, T. KAGHAZCHI, M. SOLEIMANI: Preparation and evaluation of activated carbons obtained by physical activation of polyethyleneterephthalate (PET) wastes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2012, Vol. 43, pp. 631–637.
11. W. BRATEK, A. SWIATKOWSKI, M. PAKULA, A. BINIAK, M. BYSTRZEJEWSKI, R. SZMIGIELSKI: Characteristic of activated carbon prepared from waste PET by carbon dioxide activation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2013, Vol. 100, pp. 192–198.
12. L. CZEPIRSKI, J. SZCZUROWSKI, M. BAŁYS, W. CIEŚIŃSKA, G. MAKOMASKI, J. ZIELIŃSKI: Pore structure of activated carbons from waste polymers. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2013, vol. 16, ss. 353–359.
13. K. BRATEK, W. BRATEK, M. KALUZYŃSKI: Carbon adsorbents from waste ion-exchange resin. *Carbon* 2002, Vol. 40, pp. 2213–2220.
14. J. CHOMA, M. MARSZEWSKI, L. OSUCHOWSKI, J. JAGIELLO, A. DZIURA, M. JARONIEC: Adsorption properties of activated carbons prepared from waste CDs and DVDs. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2015, Vol. 3, pp. 733–742.
15. J. M. DIAS, M. C. M. ALVIM-FERRAZ, M. F. ALMEIDA, J. RIVERA-UTRILLA, M. SANCHEZ-POLO: Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal Environ Manage* 2007, Vol. 85, pp. 833–846.
16. J. A. LIBRA, K. S. RO, C. KAMMANN, A. FUNKE, N. D. BERGE, Y. NEUBAUER, M. M. TITRICI, O. BENS, J. KERN, K. H. EMMERICH: Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels* 2011, Vol. 2, pp. 89–124.
17. J. CHOMA, Ł. OSUCHOWSKI, M. MARSZEWSKI, M. JARONIEC: Highly microporous polymer-based carbons for  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2$  adsorption. *RSC Advances* 2014, Vol. 4, pp. 14795–14802.
18. J. CHOMA, Ł. OSUCHOWSKI, A. DZIURA, W. KWIATKOWSKA-WÓJCIK, M. JARONIEC: Właściwości adsorpcyjne węgli aktywnych otrzymanych z włókien Kevlar® (Adsorption properties of active carbons obtained from Kevlar® fibers). *Ochrona Środowiska* 2014, vol. 36, nr 4, ss. 3–8.
19. S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, E. TELLER: Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 1938, Vol. 60, pp. 309–319.
20. S. J. GREGG, K. S. W. SING: Adsorption, Surface Area and Porosity. 2<sup>nd</sup> Ed. Academic Press, New York 1982.
21. J. JAGIELLO, J. P. OLIVIER: 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. *Carbon* 2013, Vol. 55, pp. 70–80.
22. J. JAGIELLO, J. P. OLIVIER: Carbon slit pore model incorporating surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. *Adsorption* 2013, Vol. 19, pp. 777–783.
23. M. M. DUBININ: Physical adsorption of gases and vapors in micropores. *Progress in Surface and Membrane Science* 1975, Vol. 9, pp. 1–70.
24. Pure Component Properties (Queriable database). Chemical Engineering Research Information Center, Seoul 2007.
25. K. S. W. SING, D. H. EVERETT, R. A. W. HAUL, L. MOSCOU, R. A. PIEROTT, J. ROQUEROL, T. SIEMIENIEWSKA: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface and porosity. *Pure and Applied Chemistry* 1985, Vol. 57, pp. 603–619.

**Choma, J., Stachurska, K., Osuchowski, L., Dziura, A., Jaroniec, M. Carbon Dioxide Adsorption on Activated Carbons Obtained from Polymeric Precursors. *Ochrona Środowiska* 2015, Vol. 37, No. 4, pp. 3–8.**

**Abstract:** A series of activated carbons obtained from different polymers such as polypyrrole, sulfonated styrene divinylbenzene resin, polycarbonate, Kevlar® fibers, and poly(vinylidene fluoride) were included in the study. The polymeric precursors were carbonized in flowing nitrogen at a temperature from 350 to 700°C and activated with KOH at the carbon:KOH ratio of 1:4 and 1:5 at 700°C. Specific surface area of carbons obtained ranged from 1810 to 2920 m<sup>2</sup>/g, their total pore volume – from 0.87 to 1.64 cm<sup>3</sup>/g, volume of micropores and small mesopores – from 1.07 to 1.47 cm<sup>3</sup>/g, and finally the ultramicropore volume varied between 0.44 and 0.72 cm<sup>3</sup>/g. Additionally, the commercial activated carbon Filtrasorb 400 was studied for the comparison purposes. The porous structure parameters for the carbons studied were on

average about twice as large as those of the commercial carbon Filtrasorb 400. The polymer-derived carbons showed high adsorption capacities toward carbon dioxide at 0°C and under the pressure from about 2 to 900 mmHg. The maximum capacity for carbon dioxide adsorption under the aforementioned conditions varied from 4.31 to 7.58 mmol/g. The CO<sub>2</sub> adsorption isotherms were fitted by the Dubinin-Radushkevich (DR) equation to evaluate the maximum CO<sub>2</sub> uptake ( $a_0$ ) by the micropores as well as the B constant. It was demonstrated that the maximum CO<sub>2</sub> uptake calculated by the DR equation correlated well with the volume of ultramicropores determined on the basis of pore size distribution by the DFT (density functional theory) analysis. Very good adsorption properties of the carbons obtained from polymeric precursors, including polymeric wastes, render them potentially useful materials for capture and storage of carbon dioxide.

**Keywords:** Polymers carbonization, KOH activation, pore volume distribution, ultramicroporous carbon.