

Jerzy Choma, Kamila Stachurska, Aleksandra Dziura, Mietek Jaroniec

## Opis adsorpcji dwutlenku węgla w różnych temperaturach na mikroporowatych węglach aktywnych

Konieczność pochłaniania i konwersji gazów ciepłarnianych, w tym zwłaszcza dwutlenku węgla, wymaga intensyfikacji badań nad otrzymywaniem tanich porowatych adsorbentów i katalizatorów – w szczególności mikroporowatych węgla aktywnych. Spośród różnych technologii proponowanych do ograniczenia ilości CO<sub>2</sub> bardzo obiecujące jest adsorpcyjne pochłanianie tego gazu [1–5]. Wydajność tego procesu w znacznym stopniu zależy od rodzaju adsorbentu i stopnia rozwinięcia jego struktury porowatej, w tym przede wszystkim od stopnia rozwinięcia mikroporowatości. Do adsorpcji CO<sub>2</sub> stosowane są różne materiały porowate, takie jak zeolity [6], związki metaloorganiczne [7], modyfikowane materiały mezoporowate [8], mezoporowate kompozyty krzemionkowo-węglowe [9] oraz przede wszystkim węgle aktywne [10]. Te ostatnie są szczególnie ważne dlatego, że mają bardzo dużą powierzchnię właściwą, dobrze rozwiniętą mikroporowatość, często określoną morfologią porów oraz niezwykłą odporność chemiczną i termiczną. Zastosowanie węgla aktywnych do adsorpcji CO<sub>2</sub> przedstawiono między innymi w pracy [1], w której do pochłaniania CO<sub>2</sub> wykorzystano mikroporowate węgle otrzymane z kory afrykańskich palm w procesach karbonizacji i aktywacji. Węgłe te charakteryzowały się dużą objętością mikroporów zawartą w przedziale od 0,16 cm<sup>3</sup>/g do 0,82 cm<sup>3</sup>/g i powierzchnią właściwą S<sub>BET</sub> zmieniającą się od 365 m<sup>2</sup>/g do 1890 m<sup>2</sup>/g. Tak dobrze rozwinięta struktura porowata miała istotny wpływ na adsorpcję CO<sub>2</sub>, która w przypadku najlepszego z tych węgla aktywnych pod ciśnieniem 1 bara wynosiła 4,4 mmol/g w temperaturze 25°C i 6,3 mmol/g w temperaturze 0°C. W pracy [11] krytycznie przeanalizowano adsorpcję dwutlenku węgla na różnych adsorbentach, w tym na adsorbentach węglowych, w wysokich temperaturach. Autorzy stwierdzili, że aby móc wykorzystać te adsorbenty do pochłaniania CO<sub>2</sub> trzeba przede wszystkim:

- poznać i zrozumieć mechanizm adsorpcji dwutlenku węgla na różnych materiałach,
- znaleźć odpowiednią substancję modyfikującą powierzchnię adsorbentu w celu znacznej poprawy właściwości adsorpcyjnych względem CO<sub>2</sub>,
- zbadać kinetykę procesu adsorpcji CO<sub>2</sub>, która może mieć istotne znaczenie w przemysłowych zastosowaniach tych adsorbentów,
- poznać optymalne warunki technologicznego pochłaniania CO<sub>2</sub>.

Autorzy pracy [12] przedstawili wyniki badania adsorpcji CO<sub>2</sub> na handlowych i modyfikowanych węglach aktywnych w przedziale temperatury od 303 K do 333 K. Wyznaczyli zmiany izosterycznego ciepła adsorpcji oraz entropii adsorpcji. Do opisu danych doświadczalnych adsorpcji na węglach aktywnych wykorzystali równanie Dubinina-Raduszkiewicza (DR) i Freundlicha (F). Adsorpcja CO<sub>2</sub> na węglach aktywnych, najczęściej w temperaturze 0°C, jest wykorzystywana do charakterystyki struktury porowatej węgla aktywnych i molekularnych sit węglowych. Szczególnie dwutlenek węgla jest przydatny do badania adsorpcji w najmniejszych mikroporach zarówno przy ciśnieniu mniejszym, jak i znacznie większym od atmosferycznego. Szczegółowo zagadnienia te zostały opisane w pracach [13–15].

Jak się wydaje, bardzo przydatne do otrzymywania odpowiednich węgla aktywnych do adsorpcji CO<sub>2</sub> są prekursorzy polimerowe. Na przykład w pracy [16] otrzymano węgle aktywne z poliakrylonitrylu (PAN) oraz politereftalanu etylenu (PET). Powierzchnia właściwa tych węgla aktywnych wynosiła 544 m<sup>2</sup>/g (prekursor PAN) i 1254 m<sup>2</sup>/g (prekursor PET). Autorzy pracy [17] otrzymali węgle aktywne z jonowymiennej żywicy Amberjet 1200H, wykorzystywanej do oczyszczania wody. Węgłe otrzymane z tego prekursora miały powierzchnię właściwą wynoszącą około 500 m<sup>2</sup>/g. Autorzy w innych badaniach własnych [18, 19] otrzymali węgle aktywne z tej samej żywicy oraz z płyt CD i DVD. Węgłe te charakteryzowały się bardzo dużymi wartościami parametrów struktury porowatej. Najlepszy z węgla otrzymanych z żywicy Amberjet 1200H miał powierzchnię właściwą równą 3870 m<sup>2</sup>/g i całkowitą objętość porów równą 2,07 cm<sup>3</sup>/g, natomiast węgiel otrzymany z odpadowych płyt CD i DVD odpowiednio 2240 m<sup>2</sup>/g i 1,36 cm<sup>3</sup>/g. Węgłe te charakteryzowały się bardzo dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi względem CO<sub>2</sub>. Maksymalna ilość zaadsorbowanego CO<sub>2</sub> w temperaturze 0°C i pod ciśnieniem około 1 atm wynosiła odpowiednio 7,8 mmol/g oraz 5,8 mmol/g.

Dość często otrzymywano węgle aktywne z prekursora polimerowego, jakim jest politereftalan etylenu (PET). Autorzy pracy [20] otrzymali węgle aktywne z rozdrobnionych butelek PET impregnując materiał polimerowy kwasem siarkowym(VI) i następnie wygrzewając w atmosferze beztlenowej w temperaturze 500–800°C. Otrzymane węgle aktywne 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. W pracy [21] aktywowano PET za pomocą CO<sub>2</sub> i otrzymano węgle aktywne o powierzchni około 800 m<sup>2</sup>/g. Podobnie w pracy [22], w wyniku karbonizacji PET w atmosferze azotowej i aktywacji za pomocą CO<sub>2</sub>, otrzymano węgle aktywne o powierzchni właściwej

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)

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

1830 m<sup>2</sup>/g i całkowitej objętości porów 0,7 cm<sup>3</sup>/g. Także autorzy pracy [23] otrzymali węgle aktywne z PET, poli(metakrylanu metylu) (PMMA) oraz żywicy fenolowo-formaldehydowej przez karbonizację i aktywację za pomocą H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> lub KOH. Węgle otrzymane w wyniku aktywacji za pomocą KOH miały najbardziej rozwiniętą powierzchnię właściwą – w najlepszym wypadku wynosiła ona 3300 m<sup>2</sup>/g, a całkowita objętość porów 1,75 cm<sup>3</sup>/g.

Ciekawy mikroporowaty materiał węglowy o kulistej morfologii otrzymali, zmodyfikowaną metodą Stöbera z formaldehydu i rezorcynolu, autorzy pracy [24]. Sferyczne cząstki polimerowe, zawierające szczawian potasu, poddano równoczesnej karbonizacji i aktywacji w temperaturze 800 °C w atmosferze azotu. Mikroporowate sfery węglowe o średnicy 0,5÷1,0 μm charakteryzowały się powierzchnią właściwą 2130 m<sup>2</sup>/g, całkowitą objętością porów 1,10 cm<sup>3</sup>/g i objętością mikroporów 0,78 cm<sup>3</sup>/g oraz dużą adsorpcją CO<sub>2</sub> równą 6,6 mmol/g w temperaturze 0 °C pod ciśnieniem 1 atm.

W niniejszej pracy scharakteryzowano właściwości adsorpcyjne węgli aktywnych otrzymanych z różnych polimerów na podstawie doświadczalnie wyznaczonych izoterm adsorpcji CO<sub>2</sub> w przedziale wartości temperatury od 0 °C do 60 °C pod ciśnieniem zmieniającym się od około 2 mmHg do około 900 mmHg. Do opisu doświadczalnych izoterm adsorpcji wykorzystano równania z teorii objętościowego zapełniania mikroporów – Dubinina-Raduszkiewicza (DR) [25] oraz Jarońca-Chomy (JC) [26].

### Część doświadczalna

Badaniom poddano pięć węgli aktywnych, w tym cztery otrzymane (w laboratorium Instytutu Chemii WAT) z prekursorów polimerowych, natomiast piąty był węglem handlowym. Węgle z polimerów otrzymano według następujących procedur:

– węgiel aktywny oznaczony symbolem AC-PPy otrzymano z polipirolu; najpierw zsyntezowano polipirol w wyniku polimeryzacji pirolu (Sigma-Aldrich, Niemcy) w następujący sposób: do 200 cm<sup>3</sup> 0,5 M wodnego roztworu FeCl<sub>3</sub> (POCh, Polska) dodano 3,8 g pirolu 98%; roztwór mieszano następnie przez 2 h w temperaturze około 20 °C, a otrzymany polipirol odsączono na sączku Büchnera i przemyto 1 dm<sup>3</sup> wody destylowanej i suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 80 °C przez 12 h; następnie polipirol wymieszano z rozdrobnionym jednowodnym cytrynianem potasu K<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O (POCh, Polska) w stosunku wagowym 1:8 i ogrzewano z szybkością 3 °C/min do temperatury 700 °C oraz dalej w tej temperaturze jeszcze przez 2 h w atmosferze przepływającego przez piec azotu (40 dm<sup>3</sup>/h); otrzymany w ten sposób węgiel aktywny przemyto 1 M roztworem kwasu solnego (POCh, Polska), a następnie wodą destylowaną oraz suszono w temperaturze 110 °C przez 12 h,

– węgiel aktywny oznaczony symbolem AC-CD otrzymano z rozdrobnionych płyt CD i DVD (płyty CD i DVD są najczęściej produkowane z poliwęglanów, które są amorficznymi termoplastycznymi polimerami o dużej wytrzymałości mechanicznej otrzymywanymi z bisfenolu A); najpierw około 5 g płyt CD i DVD rozdrobnionych na kawałki o wymiarach 3÷5 mm poddano działaniu 10% (wag.) roztworu kwasu solnego w łaźni ultradźwiękowej przez 45 min, a następnie kawałki te po przemyciu wodą destylowaną umieszczono w łódeczkach kwarcowych i ogrzewano z szybkością 5 °C/min do temperatury 500 °C i dalej w tej

samej temperaturze jeszcze przez 1 h w atmosferze przepływającego przez piec azotu (ok. 100 dm<sup>3</sup>/h); w następnym etapie materiał węglowy wymieszano z rozdrobnionym KOH w stosunku 1:4 i ogrzewano z szybkością 5 °C/min do temperatury 700 °C i dalej w tej samej temperaturze jeszcze przez 1 h w atmosferze przepływającego przez piec azotu (ok. 100 dm<sup>3</sup>/h); węgiel aktywny przemywano 10% (wag.) roztworem kwasu solnego, a następnie wodą destylowaną oraz ostatecznie suszono w temperaturze 100 °C przez 8 h; szczegółowy opis otrzymywania tego węgla przedstawiono wcześniej w pracach [19, 27],

– węgiel aktywny oznaczony symbolem AC-SDVB otrzymano z sulfonowanej żywicy styrenowo-diwinylbenzenowej Amberjet 1200H (Rohm and Haas, Filadelfia, USA); sferyczne cząstki żywicy najpierw impregnowano 50% (wag.) roztworem kwasu ortofosforowego H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (POCh, Polska), a następnie karbonizowano z szybkością ogrzewania 20 °C/min do temperatury 350 °C i dalej w tej samej temperaturze jeszcze przez 90 min w atmosferze gazów wydzielających się z żywicy; po ochłodzeniu materiał węglowy wymieszano z rozdrobnionym KOH w stosunku wagowym 1:4 i aktywowano ogrzewając z szybkością 20 °C/min do temperatury 700 °C i dalej w tej samej temperaturze jeszcze przez 1 h w atmosferze przepływającego przez piec azotu (ok. 100 dm<sup>3</sup>/h); po procesie aktywacji węgiel przemywano 35% (wag.) roztworem kwasu solnego, a następnie wodą destylowaną oraz suszono w temperaturze 100 °C przez 24 h; szczegółowy opis otrzymywania tego węgla przedstawiono we wcześniejszych pracach własnych [18, 27],

– węgiel aktywny oznaczony symbolem AC-PVDF otrzymano z poli(fluorku winylidenu) (Arkema, Francja); owalne granulki karbonizowano ogrzewając z szybkością 5 °C/min do temperatury 450 °C i dalej w tej temperaturze jeszcze przez 30 min w atmosferze przepływającego przez piec azotu (ok. 100 dm<sup>3</sup>/h); w drugim etapie karbonizat pokruszony na ziarna o wymiarach 1÷5 mm wymieszano z rozdrobnionym KOH w stosunku wagowym 1:5 i aktywowano ogrzewając z szybkością 5 °C/min do temperatury 700 °C i dalej w tej temperaturze jeszcze przez 1 h w atmosferze przepływającego przez piec azotu (ok. 100 dm<sup>3</sup>/h); po ochłodzeniu węgiel przemywano 35% (wag.) roztworem kwasu solnego, a następnie wodą destylowaną oraz suszono w temperaturze 100 °C przez 24 h,

– w celach porównawczych do badań wykorzystano także granulowany węgiel aktywny Filtrasorb 400 (Chemviron Carbon, Wielka Brytania), który oznaczono symbolem AC-F400.

W tabeli 1 przedstawiono wartości parametrów charakteryzujących strukturę porowatą węgli aktywnych, które zostały wyznaczone na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu i zaczerpnięte z pracy [27].

### Pomiary

Izoterm adsorpcji CO<sub>2</sub> w temperaturze wynoszącej 0 °C, 10 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C i 60 °C wyznaczono za pomocą objętościowego analizatora powierzchni i porowatości ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA, USA). Wszystkie badane próbki materiałów węglowych przed pomiarami adsorpcyjnymi odgazowano w temperaturze 200 °C w ciągu 2 h pod zmniejszonym ciśnieniem. Na rysunku 1 pokazano przykładowe izoterm adsorpcji CO<sub>2</sub> na węglu aktywnym AC-CD w temperaturze od 0 °C do 60 °C.

Tabela 1. Parametry struktury porowatej węgla aktywnych obliczone na podstawie niskotemperaturowej ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) adsorpcji azotu [27]  
 Table 1. Porous structure parameters of active carbons calculated on the basis of low-temperature ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) nitrogen adsorption [27]

Węgiel aktywny	$S_{\text{BET}}$ m <sup>2</sup> /g	$V_t$ cm <sup>3</sup> /g	$V_{\text{mi}}$ cm <sup>3</sup> /g	Mikropor. %
AC-PPy	1810	0,87	0,78	90
AC-SDVB	2480	1,33	1,07	80
AC-CD	2720	1,30	1,17	90
AC-PVDF	2920	1,64	1,47	
AC-F400	1260	0,73	0,54	74

$S_{\text{BET}}$  – powierzchnia właściwa obliczona metodą Brunauera-Emmetta-Tellera z wykorzystaniem niskotemperaturowej adsorpcji azotu w przedziale ciśnień względnych  $0,05 \div 0,2$  i powierzchni zajmowanej przez cząsteczkę azotu w monowarstwie  $0,162 \text{ nm}^2$ ,  $V_t$  – objętość porów wyznaczona na podstawie pojedynczego punktu na izotermie adsorpcji azotu w wyniku konwersji objętości zaadsorbowanego gazowego azotu do objętości ciekłego azotu przy ciśnieniu względnym około  $0,99$  i temperaturze  $-196^{\circ}\text{C}$ ,  $V_{\text{mi}}$  – objętość mikroporów obliczona w wyniku całkowania funkcji rozkładu objętości porów metodą DFT, Mikroporowatość – stosunek  $V_{\text{mi}}/V_t$ ; dane dotyczące węgla AC-SDVB, AC-CD i AC-PVDF zaczerpnięto z pracy [27]

## Obliczenia

Najważniejszym celem prezentowanej pracy była charakteryzacja właściwości adsorpcyjnych badanych węgla aktywnych względem dwutlenku węgla w ośmiu różnych wartościach temperatury wzrastających w miarę regularnie od  $0^{\circ}\text{C}$  do  $60^{\circ}\text{C}$ . Do opisu doświadczalnych izoterm adsorpcji  $\text{CO}_2$ , zmierzonych przy ciśnieniu równowagowym zmieniającym się od około  $2 \text{ mmHg}$  do około  $900 \text{ mmHg}$ , wykorzystano dwa równania z teorii objętościowego zapełniania mikroporów:

– równanie Dubinina-Raduszkiewicza (DR) [25]:

$$a_{\text{mi}} = a_{\text{mi}}^0 \exp\left[-\left(\frac{A}{\beta E_0}\right)^2\right] \quad (1)$$

w którym  $a_{\text{mi}}$  jest adsorpcją  $\text{CO}_2$  na mikroporowatym węglu aktywnym,  $a_{\text{mi}}^0$  jest graniczną wartością adsorpcji  $\text{CO}_2$  na mikroporowatym węglu aktywnym związaną z objętością mikroporów ( $V_{\text{mi}}$ ),  $\beta$  jest współczynnikiem podobieństwa (w przypadku  $\text{CO}_2$  równym  $0,35$ ),  $E_0$  jest charakterystyczną energią adsorpcji, zaś  $A$  jest potencjałem adsorpcyjnym opisanym zależnością:

$$A = RT \ln(p_0/p) \quad (2)$$

w której  $R$  jest stałą gazową,  $T$  jest temperaturą wyznaczonej izotermi,  $p$  jest ciśnieniem  $\text{CO}_2$ , zaś  $p_0$  jest ciśnieniem pary nasyconej  $\text{CO}_2$  w danej temperaturze,

– równanie Jarońca-Chomy (JC) [26]:

$$a_{\text{mi}} = a_{\text{mi}}^0 \left[ \frac{q}{q + (A/\beta)^2} \right]^{n+1} \quad (3)$$

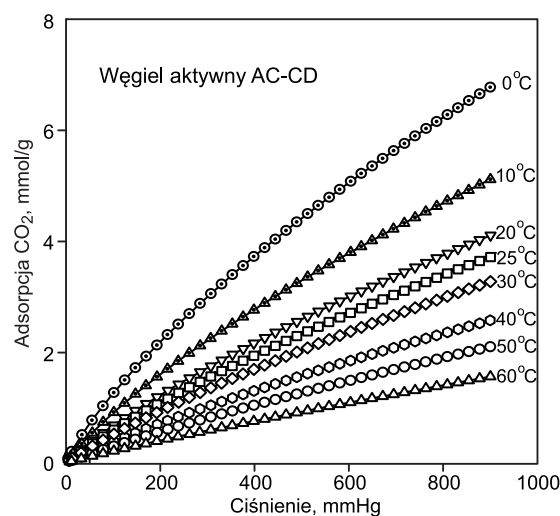
w którym  $q$  oraz  $n$  są parametrami struktury mikroporowatej węgla aktywnego (są to również parametry funkcji  $\Gamma$  rozkładu objętości mikroporów).

## Wyniki badań i dyskusja

Węgle aktywne, które wykorzystano do badania adsorpcji  $\text{CO}_2$  w różnych temperaturach otrzymano z prekursorów polimerowych, natomiast węgiel handlowy AC-F400 użyto w celach porównawczych. Jak wynika

z danych przedstawionych w tabeli 1, węgle te charakteryzowały się bardzo dobrze rozwiniętą strukturą porowatą, w tym w szczególności bardzo dobrze rozwiniętą mikroporowatością, co było wynikiem zastosowania w procesie ich aktywacji w trzech wypadkach wodorotlenku potasu oraz w jednym wypadku cytrynianu potasu. Cztery węgle aktywne otrzymane z polimerów, tj. AC-PPy, AC-SVDB, AC-CD i AC-PVDF, odznaczały się zdecydowanie większymi wartościami parametrów struktury porowatej, w porównaniu z odpowiednimi parametrami handlowego węgla AC-F400. Powierzchnia właściwa ( $S_{\text{BET}}$ ) węgli otrzymanych z polimerów była bardzo duża i zawierała się w przedziale od około  $1800 \text{ m}^2/\text{g}$  do około  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ , natomiast całkowita objętość porów zmieniała się w przedziale od  $0,87 \text{ cm}^3/\text{g}$  do  $1,64 \text{ cm}^3/\text{g}$ , a objętość mikroporów od  $0,78 \text{ cm}^3/\text{g}$  do  $1,47 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Badane węgle były węglami mikroporowatymi, a mikroporowatość w przypadku większości z nich wynosiła około  $90\%$  całkowitej porowatości.

Przykładowe izotermi adsorpcji  $\text{CO}_2$  na jednym z badanych węgla aktywnych – AC-CD – we wszystkich badanych temperaturach pokazano na rysunku 1. Ponieważ adsorpcja  $\text{CO}_2$  na węglach aktywnych ma charakter adsorpcji fizycznej, oznacza to, że wraz ze wzrostem temperatury ilość zaadsorbowanego  $\text{CO}_2$  maleje. Zatem ilość zaadsorbowanego  $\text{CO}_2$  przy danym ciśnieniu była największa w temperaturze  $0^{\circ}\text{C}$ , a najmniejsza w temperaturze  $60^{\circ}\text{C}$  (w zakresie badanych wartości temperatury). Wyznaczone w ten sposób izotermi adsorpcji opisano w całym zakresie ciśnień równowagowych, tj. od około  $2 \text{ mmHg}$  do około  $900 \text{ mmHg}$ , za pomocą dwu równań z teorii objętościowego zapełniania mikroporów – DR i JC.



Rys. 1. Izotermi adsorpcji  $\text{CO}_2$  na węglu aktywnym AC-CD wyznaczone w temperaturze od  $0^{\circ}\text{C}$  do  $60^{\circ}\text{C}$

Fig. 1.  $\text{CO}_2$  adsorption isotherms for AC-CD active carbon measured at temperatures from  $0^{\circ}\text{C}$  to  $60^{\circ}\text{C}$

Izotermi adsorpcji  $\text{CO}_2$  na badanych węglach w temperaturze  $0^{\circ}\text{C}$  przedstawiono na rysunku 2. Punkty na wykresach wyznaczają zmierzone doświadczalnie izotermi adsorpcji, natomiast przebieg linii ciągłych obliczono odpowiednio za pomocą równania DR oraz JC. Należy podkreślić, że oba równania bardzo dobrze opisywały dane doświadczalne, przy czym nieco lepiej dane te opisywało trójparametrowe równanie JC.

Doświadczalne izotermi adsorpcji  $\text{CO}_2$  otrzymane w temperaturze  $0 \div 60^{\circ}\text{C}$  stanowiły podstawę do wyznaczenia parametrów równań DR (1) i JC (3). Przykładowe wartości tych parametrów w przypadku węgla AC-CD

Tabela 2. Adsorpcja CO<sub>2</sub> na węglu AC-CD w temperaturze od 0°C do 60°C pod ciśnieniem około 900 mmHg oraz wartości parametrów równań Dubinina-Raduszkiewicza (DR) i Jarońca-Chomy (JC)

Table 2. CO<sub>2</sub> uptake for AC-CD carbon at temperatures 0–60°C and under pressure ≈900 mmHg as well as parameters of the Dubinin-Radushkevich (DR) and Jaroniec-Choma (JC) equations

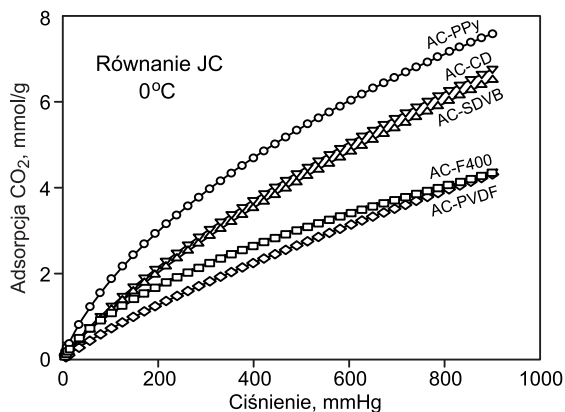
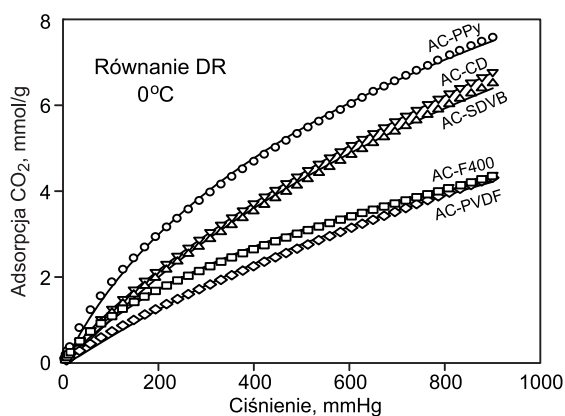
Temperatura °C	CO <sub>2</sub> mmol/g	Równanie Dubinina-Raduszkiewicza (DR)			Równanie Jarońca-Chomy (JC)			
		a <sup>o</sup> <sub>mi</sub> mmol/g	E <sub>o</sub> kJ/mol	r	a <sup>o</sup> <sub>mi</sub> mmol/g	q kJ <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup>	n	r
0	6,77	19,01	21,54	0,9992	26,25	1542	3,94	0,9999
10	5,11	16,21	22,61	0,9994	22,50	1988	4,64	
20	4,10	14,89	23,45		21,48	2240	4,96	
25	3,71	14,37	23,88		20,90	2447	5,25	
30	3,26	13,41	24,33	0,9995	20,09	2490	5,22	
40	2,56	11,84	25,19		18,26	2825	5,59	
50	2,08	10,81	26,01		17,37	3065	5,79	
60	1,55	8,98	26,79		15,79	3400	5,94	

CO<sub>2</sub> – maksymalna ilość zaadsorbowanego CO<sub>2</sub>, a<sup>o</sup><sub>mi</sub> – graniczna wartość adsorpcji w mikroporach, E<sub>o</sub> – charakterystyczna energia adsorpcji r – współczynnik regresji, q oraz n – parametry struktury mikroporowatej węgla aktywnego

przedstawiono w tabeli 2, w której, obok parametrów zastosowanych równań, zamieszczono też wartości maksymalnej ilości CO<sub>2</sub> zaadsorbowanego na węglu w danej temperaturze. Ponadto w tabeli tej przytoczono wartości współczynnika korelacji (r) wynikające z dokładności opisu danych doświadczalnych za pomocą zastosowanych równań. Wartości te w przypadku obu równań były bliskie jedności, przy czym większe w przypadku równania JC. Wyznaczone wartości parametrów równania DR (a<sup>o</sup><sub>mi</sub> i E<sub>o</sub>) oraz równania JC (a<sup>o</sup><sub>mi</sub>, q oraz n) stanowiły podstawę do interpretacji temperaturowej zależności tych parametrów.

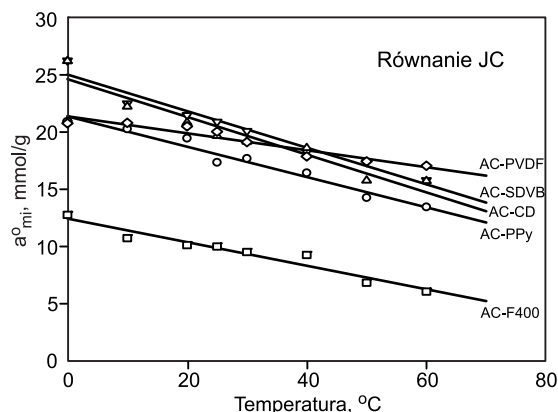
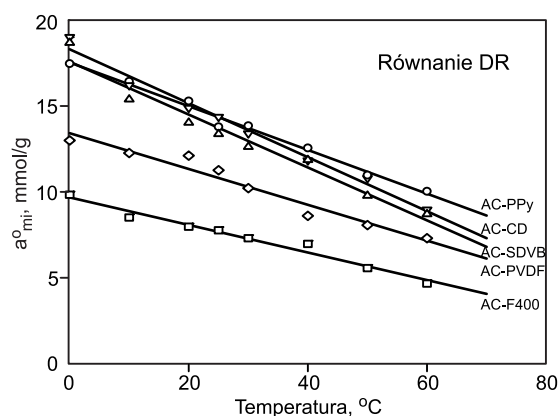
Na rysunku 3 pokazano zależność granicznej wartości adsorpcji w mikroporach (a<sup>o</sup><sub>mi</sub>) w funkcji temperatury, odpowiednio w przypadku równań DR i JC. Jak wynika z przedstawionych rysunków, graniczna wartość adsorpcji CO<sub>2</sub> w mikroporach malała liniowo, a współczynnik korelacji był zawarty w przedziale od około 0,92 do około 0,99.

Na rysunku 4 pokazano zależność charakterystycznej energii adsorpcji E<sub>o</sub> (parametr równania DR) oraz zależności parametru q (równanie JC) w funkcji temperatury. Te zależności były także prostoliniowe, ze współczynnikami korelacji zawartymi w przedziale od 0,92 do 0,99.



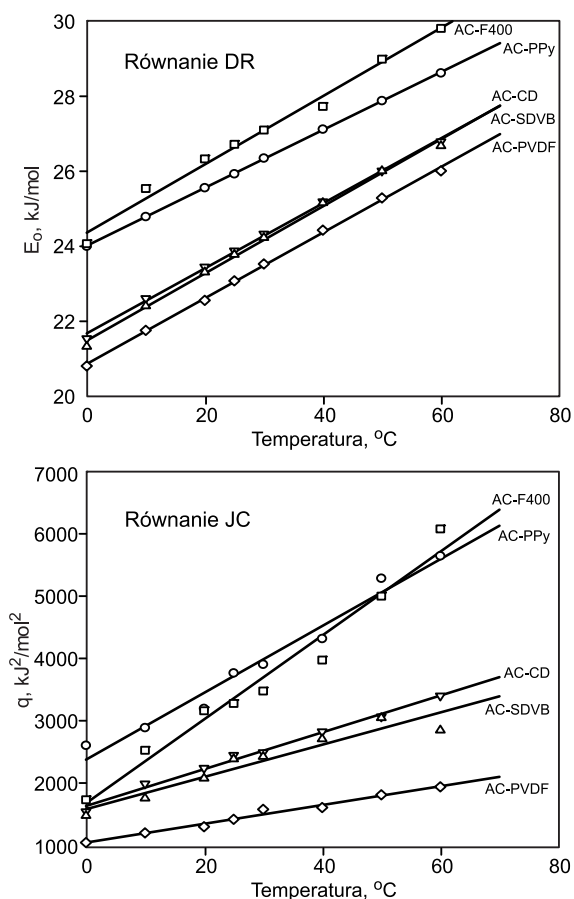
Rys. 2. Izotermy adsorpcji CO<sub>2</sub> na węglach aktywnych wyznaczone w temperaturze 0°C, opisywane za pomocą równań DR (1) i JC (3)

Fig. 2. CO<sub>2</sub> adsorption isotherms for active carbons measured at 0°C and described by using DR (1) and JC (3) equations



Rys. 3. Zależność granicznej wartości adsorpcji w mikroporach (a<sup>o</sup><sub>mi</sub>) węgla aktywnego wyznaczonej za pomocą równań DR (1) i JC (3) od temperatury

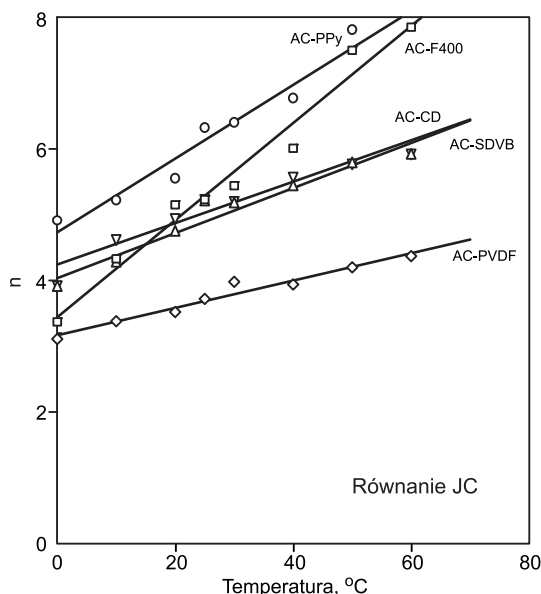
Fig. 3. Adsorption limit value in active carbon micropores (a<sup>o</sup><sub>mi</sub>) determined by the DR (1) and JC (3) equations as a function of temperature



Rys. 4. Zależność charakterystycznej energii adsorpcji ( $E_0$ ) (równanie DR) oraz parametru  $q$  (równanie JC) od temperatury

Fig. 4. Characteristic adsorption energy ( $E_0$ ) (DR equation) and  $q$  parameter (JC equation) as a function of temperature

Na rysunku 5 pokazano zależność temperaturową parametru  $n$  równania JC, który także zmienił się liniowo wraz ze wzrostem temperatury, a współczynnik korelacji ( $r$ ) zawarty był w przedziale od 0,93 do 0,97.



Rys. 5. Zależność parametru  $n$  równania JC od temperatury

Fig. 5.  $n$  parameter (JC equation) as a function of temperature

## Podsumowanie

Zaprezentowane wyniki badań pokazały, że węgle aktywne otrzymane z prekursorów polimerowych w wyniku karbonizacji i aktywacji za pomocą wodorotlenku potasu lub cytrynianu potasu mają bardzo dobrze rozwiniętą strukturę mikroporowatą i dużą wartość adsorpcji  $\text{CO}_2$  pod ciśnieniem zbliżonym do atmosferycznego. Najlepsze właściwości adsorpcyjne względem  $\text{CO}_2$  otrzymano w przypadku węgla aktywnego z polipirolu. Ilość zaadsorbowanego  $\text{CO}_2$  w temperaturze  $0^\circ\text{C}$  pod ciśnieniem około 900 mmHg wynosiła 7,58 mmol/g, natomiast w temperaturze  $60^\circ\text{C}$  – 2,14 mmol/g. W przypadku handlowego węgla aktywnego AC-F400 wartości te wynosiły odpowiednio 4,35 mmol/g ( $0^\circ\text{C}$ ) oraz 1,12 mmol/g ( $60^\circ\text{C}$ ). Węgiel aktywny AC-CD, najczęściej omawiany w tej pracy, adsorbował  $\text{CO}_2$  w ilości odpowiednio 6,77 mmol/g ( $0^\circ\text{C}$ ) i 1,55 mmol/g ( $60^\circ\text{C}$ ). Ponadto wykazano, że dwa dobrze znane równania z teorii objętościowego zapełniania mikroporów – Dubinina-Raduszkiewicza (DR) i Jarońca-Chomy (JC) – bardzo dobrze nadają się do opisu doświadczalnych izoterm adsorpcji  $\text{CO}_2$  na mikroporowatych węglach aktywnych pod ciśnieniem zmieniającym się od około 2 mmHg do około 900 mmHg i w przedziale temperatury od  $0^\circ\text{C}$  do  $60^\circ\text{C}$ . Zaprezentowane prostoliniowe korelacje parametrów tych równań w funkcji temperatury pozwalają obliczyć izotermy adsorpcji  $\text{CO}_2$  na danym węglu aktywnym w dowolnej temperaturze zawartej w przedziale od  $0^\circ\text{C}$  do  $60^\circ\text{C}$ , a nawet w bliskiej odległości poza tym przedziałem, z wykorzystaniem przytoczonych w pracy postaci równań DR (1) i JC (3).

Prof. dr hab. inż. J. Choma, 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. A. S. ELLO, L. K. C. de SOUZA, A. TROKOUREY, M. JARONIEC: Development of microporous carbons for  $\text{CO}_2$  capture by KOH activation of African palm shells. *Journal of  $\text{CO}_2$  Utilization* 2013, Vol. 2, pp. 35–38.
2. S. CHOI, J. H. DRESE, C. H. JONES: Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *ChemSusChem* 2009, Vol. 2, pp. 796–854.
3. Z. H. LEE, K. T. LEE, S. BHATIA, A. R. MOHAMED: Post-combustion carbon dioxide capture: Evolution towards utilization of nanomaterials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012, Vol. 16, pp. 2599–2609.
4. J. LIU, P. K. THALLAPALLY, B. P. MCGRIL, D. R. BROWN, J. LIU: Progress in adsorption-based  $\text{CO}_2$  capture by metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* 2012, Vol. 41, pp. 2308–2322.
5. Y. ZHAO, M. SEREDYCH, Q. ZHONG, T. J. BANDOSZ: Superior performance of copper based MOF and aminated graphite oxide composites of  $\text{CO}_2$  adsorbents at room temperature. *ACS Applied Materials and Interfaces* 2013, Vol. 5, pp. 4951–4959.
6. Q. LIU, T. PHAM, M. D. POROSOFF, R. F. LOBO: ZK-5: A  $\text{CO}_2$ -selective zeolite with high working capacity at ambient temperature and pressure. *ChemSusChem* 2012, Vol. 5, pp. 2237–2242.
7. J. QIAN, F. JIANG, D. YUAN, M. WU, S. ZHANG, L. ZHANG, M. HONG: Highly selective carbon dioxide adsorption in a water-stable indium-organic framework material. *Chemical Communications* 2012, Vol. 48, pp. 9696–9698.
8. A. L. KHAN, C. KLAYSON, A. GAHLAUT, X. LI, I. F. J. VANKLECOM: SPEEK and functionalized mesoporous MCM-41 mixed matrix membranes for  $\text{CO}_2$  separation. *Journal of Materials Chemistry* 2012, Vol. 22, pp. 20057–20064.

9. L. LI, T. WANG, Q. LIU, Y. CAO, J. QIU: A high CO<sub>2</sub> permselective mesoporous silica/carbon composite membrane for CO<sub>2</sub> separation. *Carbon* 2012, Vol. 50, pp. 5186–5195.
10. J. CHOMA, Ł. OSUCHOWSKI, M. JARONIEC: Właściwości i zastosowanie węgla aktywnych otrzymywanych z materiałów polimerowych (Properties and applications of activated carbons obtained from polymeric materials). *Ochrona Środowiska* 2014, vol. 36, nr 2, ss. 3–16.
11. Z. YONG, V. MATA, A. E. RODRIGUES: Adsorption of carbon dioxide at high temperature – a review. *Separation and Purification Technology* 2002, Vol. 26, pp. 195–205.
12. B. GUO, L. CHANG, K. XIE: Adsorption of carbon dioxide on activated carbon. *Journal of Natural Gas Chemistry* 2006, Vol. 15, pp. 223–229.
13. D. CAZORLA-AMOROS, J. ALCANIZ-MONGE, M. A. de la CASA-LILLO, A. LINARES-SOLANO: CO<sub>2</sub> as an adsorptive to characterize carbon molecular sieves and activated carbons. *Langmuir* 1998, Vol. 14, pp. 4589–4596.
14. A. LINARES-SOLANO, C. SALINAS-MARTINEZ de LECIA, J. ALCANIZ-MONGE, D. CAZORLA-AMOROS: Further advances in the characterization of microporous carbons by physical adsorption of gases. *Tanso* 1998, Vol. 185, pp. 316–325.
15. D. LOZANO-CASTELLO, D. CAZORLA-AMOROS, A. LINARES-SOLANO: Usefulness of CO<sub>2</sub> adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons. *Carbon* 2004, Vol. 42, pp. 1231–1236.
16. K. LASZLO, A. BOTA, L. NAGY, I. CABASSO: Porous carbon from polymer waste materials. *Colloids and Surfaces A* 1999, Vol. 151, pp. 311–320.
17. K. BRATEK, W. BRATEK, M. KALUZYSKI: Carbon adsorbents from waste ion-exchange resin. *Carbon* 2002, Vol. 40, pp. 2213–2220.
18. J. CHOMA, Ł. OSUCHOWSKI, M. MARSZEWSKI, M. JARONIEC: Highly microporous polymer-based carbons for CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> adsorption. *RSC Advances* 2014, Vol. 4, pp. 14795–14802.
19. J. CHOMA, M. MARSZEWSKI, Ł. 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.
20. 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.
21. 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.
22. W. BRATEK, A. SWIATKOWSKI, M. PAKULA, A. BINIAK, M. BYSTRZEJEWSKI, R. SZMIGIELSKI: Characteristics of activated carbon prepared from waste PET by carbon dioxide activation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2013, Vol. 100, pp. 192–198.
23. Ł. CZEPIRSKI, J. SZCZUROWSKI, M. BAŁYS, W. CIEŚNKA, G. MAKOMASKI, J. ZIELIŃSKI: Pore structure of activated carbons from waste polymers. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2013, vol. 16, ss. 353–359.
24. J. LUDWINOWICZ, M. JARONIEC: Potassium salt-assisted synthesis of highly microporous carbon spheres for CO<sub>2</sub> adsorption. *Carbon* 2015, Vol. 82, pp. 297–303.
25. M. M. DUBININ: Physical adsorption of gases and vapors in micropores. *Progress in Surface and Membrane Science* 1975, Vol. 9, pp. 1–70.
26. M. JARONIEC, J. CHOMA: Characterization of heterogeneity of activated carbons by utilizing the benzene adsorption data. *Materials Chemistry and Physics* 1986, Vol. 15, pp. 521–536.
27. J. CHOMA, K. STACHURSKA, Ł. OSUCHOWSKI, A. DZIURA, M. JARONIEC: Adsorpcja dwutlenku węgla na węglach aktywnych otrzymanych z prekursorów polimerowych (Carbon dioxide adsorption on activated carbons obtained from polymeric precursors). *Ochrona Środowiska* 2015, vol. 37, nr 4, ss. 3–8.

**Choma, J., Stachurska, K., Dziura, A., Jaroniec, M. Description of Carbon Dioxide Adsorption on Microporous Active Carbons at Different Temperatures. *Ochrona Środowiska* 2016, Vol. 38, No. 1, pp. 3–8.**

**Abstract:** Active carbons obtained by carbonization and activation of selected polymers with potassium hydroxide and potassium oxalate were demonstrated to possess very well developed porous, in particular microporous, structures. Specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ) of the resulting carbons ranged from 1800 m<sup>2</sup>/g to about 3000 m<sup>2</sup>/g, total pore volume – from 0.87 cm<sup>3</sup>/g to 1.64 cm<sup>3</sup>/g and micropore volume – from 0.78 cm<sup>3</sup>/g to 1.47 cm<sup>3</sup>/g. CO<sub>2</sub> adsorption isotherms were measured for polymer-derived active carbons and for comparison purposes for the commercial carbon Filtrasorb 400 at different temperatures: 0 °C, 10 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C, 40 °C,

50 °C and 60 °C in the pressure range from about 2 mmHg to about 900 mmHg. These experimental isotherms were very well described by using the two well-known equations in the theory of volume filling of micropores, namely Dubinin-Radushkevich (DR) and Jaroniec-Choma (JC) equations. The temperature-dependent linear relationships of the equation parameters can be used to calculate the CO<sub>2</sub> adsorption for a given carbon at an arbitrary temperature between 0 °C and 60 °C, and even slightly beyond this range. The best adsorption properties with respect to CO<sub>2</sub> were reported for the polypyrrole-derived active carbon. The amount of CO<sub>2</sub> it adsorbed at 0 °C and under 900 mmHg was 7.58 mmol/g, and 2.14 mmol/g at 60 °C.

**Keywords:** Polymer carbonization, activation, adsorption temperature, pore volume, microporous carbon.