

## Sposób zwiększania pojemności adsorpcyjnej węgla aktywnych

Przedmiotem wynalazku jest sposób zwiększania pojemności adsorpcyjnej węgla aktywnych poprzez usuwanie popiołów nieorganicznych zawartych w handlowych węglach aktywnych. Węgle aktywne z uwagi na szereg charakterystycznych właściwości, do których należą: silnie rozwinięta powierzchnia właściwa, wysoka stabilność termiczna, niska cena należą do jednych z najczęściej stosowanych adsorbentów.

Z uwagi na pogłębiające się zmiany klimatu, związane z intensywną emisją antropogenicznego CO<sub>2</sub> do atmosfery, w Unii Europejskiej obserwowane są inicjatywy ograniczania spalania paliw kopalnych, a co za tym idzie emisji gazów spalinowych. Zalecane są energie odnawialne, a także składowanie CO<sub>2</sub>, wymagające separacji od innych produktów spalania, głównie azotu. W tym celu poszukuje się selektywnych adsorbentów o jak największych zdolnościach adsorpcyjnych przy zachowaniu niskiej energochłonności procesu.

Znany jest z artykułu pt. „Improving CO<sub>2</sub> adsorption on to activated carbon through functionalization by chitosan and triethylenetetramine” Mona Keramati, Ali Asghar Ghoreyshi, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* Volume 57, March 2014, Pages 161–168, sposób zwiększania pojemności CO<sub>2</sub> na węglu aktywnym poprzez funkcjonalizację chemiczną przy użyciu amin, obejmującą wcześniejsze utlenienie materiału węglowego przy użyciu mieszaniny kwasu siarkowego i azotowego. Z artykułu pt. „High Pressure CO<sub>2</sub> Uptake of Amine Modified Commercial Activated Carbon” Ogbuka P. Chidi and Farrow T. Salome opublikowanym w *Asian Journal of Engineering and Technology* (ISSN: 2321 – 2462) Volume 01– Issue 02, June 2013, znany jest sposób zwiększania pojemności adsorpcyjnej węgla aktywnych polegający na wytworzeniu na powierzchni węgla grup aminowych poprzez redukcję grup nitrowych powstałych na skutek działania kwasem azotowym. W artykule pt. „Functionalization of Palm Shell Based Activated Carbon with Amine Groups for Carbon Dioxide Capture” Amirhossein Houshmand, Wan Mohd Ashri Wan Daud; *Sustainable Technologies (WCST)*, 2011 World Congress on , Issue Date: 7-10 Nov. 2011, opisano sposób zwiększania pojemności adsorpcyjnej węgla aktywnych polegający na traktowaniu węgla aktywnych kwasem azotowym, a następnie modyfikowaniu ich aminami. W wymienionych pracach usuwanie popiołów było jedynie efektem ubocznym obróbki chemicznej, w której używano kwasów mineralnych. W pracach tych nie badano wpływu popiołów na pojemność adsorpcyjną węgla aktywnych względem CO<sub>2</sub>.

Sposób zwiększania pojemności adsorpcyjnej węgla aktywnych, według wynalazku, polegający na traktowaniu węgla aktywnych kwasami nieorganicznymi, charakteryzuje się tym, że usuwa się popioły wchodzące w skład węgla aktywnych traktując węgle aktywne kwasem solnym albo kwasem azotowym w temperaturze pokojowej, po czym przemywa wodą destylowaną i suszy w temperaturze 100 °C.

Sposobem według wynalazku usuwa się popioły wchodzące w skład węgla aktywnych, zwiększając pojemność adsorpcji CO<sub>2</sub>. Handlowe węgle aktywne firm: CARBON, NORIT, DESOTEC traktowano stężonym kwasem solnym oraz stężonym kwasem azotowym. Obserwowano spadek zawartości poszczególnych pierwiastków wchodzących w skład węgla aktywnych, któremu towarzyszył wzrost pojemności adsorpcji CO<sub>2</sub>.

Rozwiązanie według wynalazku przedstawione jest w przykładach wykonania i na rysunku, na którym wykres I przedstawia skład pierwiastkowy preparatu wyjściowego – węgla aktywnego BA11 i węgla aktywnego BA11 modyfikowanego HCl i HNO<sub>3</sub>, wykres II przedstawia skład pierwiastkowy preparatu wyjściowego – węgla aktywnego R2030 i węgla aktywnego R2030 modyfikowanego HCl i HNO<sub>3</sub>, wykres III przedstawia skład pierwiastkowy preparatu wyjściowego – węgla aktywnego ORGANOSORB 10-CO i węgla aktywnego ORGANOSORB 10-CO modyfikowanego HCl i HNO<sub>3</sub>.

#### Przykład I

2,00 g węgla aktywnego BA11 firmy Carbon, Polska, traktowano 50 ml 35-38% HCl (cz.d.a. Chempur) w temperaturze pokojowej. Proces prowadzono przy użyciu mieszadła magnetycznego przez 60 min. Po tym czasie, preparat przemywano wielokrotnie wodą destylowaną i suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 100°C przez 24 h. Pojemność adsorpcji dwutlenku węgla preparatu wyjściowego jak i modyfikowanych wyznaczano przy użyciu aparatu Quadrasorb SI Automated Surface Area&PoreSize Analyzer firmy Quantachrom Instruments. Pomiary prowadzone były w temperaturze 0 °C pod ciśnieniem atmosferycznym. Skład pierwiastkowy wyznaczano przy użyciu spektrometru fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (ED-XRF) Epsilon 3 firmy PanAnalytical. Na wykresie I przedstawiono skład pierwiastkowy preparatu wyjściowego – węgla aktywnego BA11 oraz preparatu modyfikowanego kwasem solnym. W tabeli I zestawiono pojemności adsorpcji CO<sub>2</sub> preparatu wyjściowego i po przeprowadzonych modyfikacjach

### Przykład II

Sposób jak w przykładzie pierwszym, z tym, że zastosowano 50 ml 65% HNO<sub>3</sub> (cz.d.a. Chempur).

Pojemność adsorpcji dwutlenku węgla preparatu wyjściowego jak i modyfikowanych wyznaczano na aparacie Quadrasorb SI Automated Surface Area&PoreSize Analyzer firmy Quantachrom Instruments. Pomiary prowadzone były w temperaturze 0°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Skład pierwiastkowy wyznaczano przy użyciu spektrometru fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (ED-XRF) Epsilon 3 firmy PanAnalytical.

Na wykresie I przedstawiono skład pierwiastkowy preparatu wyjściowego oraz preparatu modyfikowanego. W tabeli I zestawiono pojemności adsorpcji CO<sub>2</sub> preparatu wyjściowego i po przeprowadzonych modyfikacjach.

W celu wyznaczenia ilości popiołu zawartego w węglu BA11 poddano go spaleni w piecu rurowym w temperaturze 800 °C w mieszaninie tlenu i azotu. Zawartość popiołu wynosiła 11,31 % wag. wyjściowej masy węgla.

Tabela I

Nazwa próbki	Pojemność adsorpcji CO <sub>2</sub> [mmol/g]
BA11	2,01
BA11-HCl	2,50
BA11-HNO <sub>3</sub>	2,73

Z wykresu I wynika, iż modyfikowanie węgla aktywnego BA11 sposobem wynalazku powoduje spadek zawartości pierwiastków wchodzących w skład tego węgla, co korzystnie wpływa na pojemność adsorpcji CO<sub>2</sub> (Tabela I). Zakładając, że popiół zawarty w węglu BA11 stanowi tylko balast oczekiwany jest wzrost adsorpcji po usunięciu popiołu do 2,33 mmol/g.

Uzyskane wyższe wyniki świadczą o istnieniu dodatkowych efektów związanych z traktowaniem węgla aktywnego kwasami, w tym utlenieniem powierzchni węgla aktywnego w przypadku stosowania HNO<sub>3</sub>. Dodatkowo substancje wchodzące w skład popiołów blokują powierzchnię adsorpcyjną węgla.

Przykład III

Handlowy węgiel aktywny R2030 firmy Norit, Polska, modyfikowano analogicznie jak w przykładzie I i przykładzie II. Dla uzyskanych próbek wykonano również takie same badania jak dla preparatów opisanych w przykładzie I i II. Skład pierwiastkowy preparatu wyjściowego jak i preparatów modyfikowanych przedstawiono na wykresie II. W tabeli II porównano pojemność adsorpcji preparatu wyjściowego i preparatów zmodyfikowanych kwasem solnym i kwasem azotowym. Węgiel aktywny R2030 poddano również spaleni w warunkach opisanych w przykładzie I. Zawartość popiołu wynosiła 5,56 %wag.

Tabela II

Nazwa próbki	Pojemność adsorpcji CO <sub>2</sub> [mmol/g]
R2030	2,89
R2030-HCl	3,16
R2030-HNO <sub>3</sub>	3,34

Handlowy węgiel aktywny R2030 posiadał niższą zawartość zanieczyszczeń od węgla BA11 i wyższą pojemność adsorpcji CO<sub>2</sub>. Podobnie jak w przykładzie I traktowanie węgla kwasami powodowało spadek zawartości zanieczyszczeń (wykres II) i wzrost pojemności adsorpcji CO<sub>2</sub> (tabela II). Odnosząc się do danych ze spalania węgla R2030 usuwając całkowitą zawartość popiołu możliwy jest wzrost pojemności adsorpcji CO<sub>2</sub> do 3,05 mmol/g. Podobnie jak w przykładzie I uzyskano wyższe wartości adsorpcji CO<sub>2</sub>.

Przykład IV

Handlowy węgiel aktywny ORGANOSORB 10-CO firmy DESOTEC, Polska, poddano modyfikacjom analogicznie jak w przykładzie I i przykładzie II. Dla uzyskanych próbek wykonano takie same analizy jak dla preparatów opisanych w przykładzie I i II. Na wykresie III przedstawiono skład pierwiastkowy otrzymywanych preparatów w odniesieniu do preparatu wyjściowego. W tabeli III porównano pojemności CO<sub>2</sub> uzyskanych adsorbentów.

Węgiel poddano spaleni w warunkach opisanych w przykładzie I. Zawartość popiołu wynosiła 2,34 % wag.

Tabela III

Nazwa próbki	Pojemność adsorpcji CO <sub>2</sub> [mmol/g]
10-CO	4,18
10-CO-HCl	4,31
10-CO-HNO <sub>3</sub>	4,32

Handlowy węgiel aktywny ORGANOSORB 10-CO posiadał najniższą wartość zanieczyszczeń oraz najwyższą pojemność adsorpcji CO<sub>2</sub> spośród przebadanych węgli aktywnych. Modyfikowanie owego węgla aktywnego sposobem wynalazku powoduje niewielki wzrost pojemności adsorpcji CO<sub>2</sub> (Tabela III). Odnosząc się do danych uzyskanych ze spalania węgla, usuwając całkowitą zawartość popiołu węgla ORGANOSORB 10-CO, możliwy jest wzrost pojemności adsorpcji CO<sub>2</sub> do 4,20 mmol/g. Przykład ten pokazuje, że zaproponowana metoda nadaje się szczególnie do węgli aktywnych o dużej zawartości popiołów.