

**WĘGIEL AKTYWNY  
W OCHRONIE ŚRODOWISKA  
I PRZEMYSŁE**

POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA

CZĘSTOCHOWA 2004

Politechnika Częstochowska  
Konferencje  
53

Konferencja Naukowo-Techniczna

# WĘGIEL AKTYWNY W OCHRONIE ŚRODOWISKA I PRZEMYSŁE

pod redakcją  
ZYGMUNTA DĘBOWSKIEGO

Częstochowa-Ustroń  
2-4 czerwca 2004 r.



WYDAWNICTWA POLITECHNIKI CZĘSTOCHOWSKIEJ  
CZĘSTOCHOWA 2004

LESZEK CZEPIRSKI, BRONISŁAW BUCZEK

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Paliw i Energii, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

## ADSORPCJA WODORU NA MATERIAŁACH WĘGLOWYCH

Przeanalizowano koncepcję wykorzystania adsorbentów węglowych jako czynnika zwiększającego gęstość magazynową wodoru. Dane literaturowe i doświadczalne wskazują na możliwość osiągnięcia gęstości magazynowej porównywalnej z gęstościami uzyskiwanymi w innych metodach magazynowania. Metodę adsorpcyjną porównano z innymi sposobami magazynowania wodoru. Oceniono przydatność nowych typów adsorbentów węglowych (nanorurki, fullereny) do magazynowania wodoru.

**SŁOWA KLUCZOWE:** węgiel aktywny, adsorpcja, magazynowanie wodoru

### WPROWADZENIE

Wodór w obecnym stuleciu ma realną szansę, by stać się dominującym źródłem energii i w dalszej perspektywie zastąpić ropę naftową i produkty ropopochodne. Jest on paliwem niemalże idealnym, co wynika zarówno z jego praktycznie nieograniczonej dostępności, jak i ze względów ekologicznych; produkt spalania wodoru - para wodna - nie jest zanieczyszczeniem gazowym ani też nie stanowi składnika gazów cieplarnianych [1]. Aktualnie wodór wykorzystuje się przede wszystkim w procesach przemysłowych (np. procesy wodorowe w przemyśle rafineryjnym), ale może być również stosowany jako źródło energii do oświetlania i ogrzewania domów, wytwarzania elektryczności (generatory magneto-hydrodynamiczne, turbiny wodorowo-powietrzne i wodorowo-tlenowe) oraz w transporcie jako paliwo do silników samochodowych i samolotowych [2]. Ogniwa paliwowe, wykorzystujące reakcję wodoru z tlenem do wytwarzania energii elektrycznej, są już od dawna stosowane w technice kosmicznej. Zastosowanie wodoru jako paliwa powinno zapewnić możliwość magazynowania lub przenoszenia wysokojakościowej energii, tj. energii o dużym stosunku egzoenergetycznym [3]. Wśród konwencjonalnych metod magazynowania i przenoszenia wodoru (w stanie gazowym pod ciśnieniem, w stanie ciekłym w zbiornikach kriogenicznych) coraz większe znaczenie zyskują procesy chemiczne lub fizykochemiczne, dzięki coraz bardziej sprawdzającym się pod względem technicznym i ekonomicznym możliwościom ich realizacji.

## CHEMICZNE I FIZYKOCHEMICZNE SPOSOBY MAGAZYNOWANIA WODORU

### Absorpcja w wodorkach metali

Wodór posiada zdolność do odwracalnego wchodzenia w połączenia z metalami lub stopami metali i następnie dysocjacji, co stwarza możliwości magazynowania go w zbiornikach tak stałych, jak i ruchomych [4, 5].

Zalety wodorków polegają na dużej gęstości magazynowania wodoru, dużej trwałości i wielokrotnej możliwości akumulacji i dysocjacji wodoru. W etapie dysocjacji (desorpcji) konieczne jest dostarczenie ciepła, którego ta sama ilość wydzielana jest w etapie adsorpcji. Odwracalność reakcji umożliwia odzyskanie energii cieplnej i czyni wodorki przydatnymi również do magazynowania ciepła lub wykorzystania w układzie chemicznej pompy cieplnej.

Wodorki magnezu i jego stopów wyróżniają się małą masą i dużą zawartością wodoru w jednostce masy. Duże ciepło tworzenia powoduje, że ich sprawność jest stosunkowo mała i nie przekracza 70%, a ponadto wskutek wysokiej temperatury równowagi dla ich uruchomienia konieczne jest intensywne podgrzewanie. Wodorki stopów metali ziem rzadkich mają tę zaletę, że wodór wydzielają się przy małych ciśnieniach i w temperaturze otoczenia, ale są one ciężkie i drogie.

Największą sprawnością, dobrymi własnościami termodynamicznymi i niskim kosztem charakteryzują się wodorki ze stopu żelaza z tytanem, ale ich wadą jest stosunkowo duża gęstość i nieduża zawartość wodoru.

Z uwagi na duży stosunek masowy  $H_2$ /wodorek i duży stosunek objętościowy magazynowania wodoru w wodorkach metoda ta jest korzystniejsza od magazynowania sprężonego gazu w butlach stalowych.

### Odwracalne reakcje chemiczne

Z formalnego punktu widzenia do sposobów magazynowania wodoru można zaliczyć reakcje chemiczne w układzie zamkniętym, co najlepiej ilustruje katalityczna reakcja uwodornienia ciekłego związku B do ciekłego związku A:  $B + H_2 \rightarrow A$ . Ciekły produkt tego etapu może być magazynowany lub transportowany i w dowolnym czasie poddany odwodornieniu:  $A \rightarrow B + H_2$ .

Na Uniwersytecie Hokkaido (Sapporo, Japonia) opracowano [6] system magazynowania i transportu niedużych ilości wodoru, oparty na wykorzystaniu ciekłych wodorków organicznych (dekalina, cykloheksan). W układzie tym naftalen poddaje się uwodornieniu do dekaliny (lub benzenu do cykloheksanu) na katalizatorze niklowym w temperaturze 373+423 K i pod ciśnieniem 1+3 bar. Uzyskany w ten sposób ciekły wodorek przenosi się w miejsce stosowania, gdzie poddany zostaje odwodornieniu: przez rozpylanie na ogrzewanym katalizatorze platynowym, osadzonym na tkaninie z węgla aktywnego (523+648 K pod ciśnieniem 1 bar). Z 1 kg dekaliny lub cykloheksanu można uzyskać ponad 7% wag. wodoru (wobec ok. 2,6% wag. w przypadku wodorków metalicznych).

Również w Japonii opracowano proces otrzymywania wodoru z wody za pomocą utleniania sproszkowanego żelaza. Ocenia się, że uzysk wodoru w tym procesie wynosi 4,8% masy wsadowego proszku żelazowego.

### Adsorpcyjne magazynowanie wodoru

Z badań nad adsorpcją gazów pod zwiększonym ciśnieniem wynika, że w określonych warunkach objętość gazu, który mieści się w zbiorniku wypełnionym adsorbentem, może nawet kilkakrotnie przewyższać objętość gazu wprowadzanego do takiego samego zbiornika bez adsorbentu dla jednakowego ciśnienia w obu zbiornikach. Zastosowanie adsorbentów w układach magazynowania może zatem prowadzić do zmniejszenia masy i wymiarów zbiorników sprężonego gazu oraz do ograniczenia strat energii dzięki możliwości mniejszego sprężania gazu. Stwierdzono, że najbardziej efektywnymi adsorbentami są różne rodzaje węgla aktywnego o silnie rozwiniętej strukturze mikroporowatej [7-10].

W badaniach własnych [11, 12] wykazano, że w temperaturze 77 K pod ciśnieniem 1,5 MPa gęstość magazynowa w zbiorniku z węglem aktywnym jest blisko 4-krotnie większa niż w zbiorniku bez sorbentu. Z otrzymanych danych wynika, że dla temperatury poniżej 100 K i dla ciśnienia magazynowania poniżej 4 MPa możliwe jest osiągnięcie gęstości zbliżonych do uzyskiwanych w przypadku wodorków metali.

W ostatnich latach zainteresowanie magazynowaniem wodoru w porowatych materiałach węglowych zwiększyło się w związku z odkryciem i dostępnością nowych materiałów, takich jak fullereny, nanorurki i nanowłókna węglowe [13-21]. Szczególnie rurkowe struktury węgla stanowią potencjalnie wysokosorbujący materiał ze względu na możliwość zarówno adsorpcji powierzchniowej (na zewnętrznej oraz wewnętrznej powierzchni nanorurek), jak i występującego efektu kondensacji kapilarnej. Z danych zamieszczonych w tabeli 1 wynika, że ilość adsorbowanego wodoru dla takich materiałów zależy od sposobu modyfikacji i rodzaju prekursora węglowego.

TABELA 1. Porównanie efektywności adsorpcyjnego magazynowania wodoru za pomocą różnych materiałów węglowych [22]

Rodzaj materiału węglowego	$T_{ads}$ K	$P_{ads}$ MPa	Gęstość magazynowanego $H_2$ , $kg/dm^3$	Masa materiału wiążącego 1 kg $H_2$ , kg
Nanorurki	298÷773	0,1	0,0032	250
Nanorurki domieszkowane Li	473÷673	0,1	0,180	5
Nanorurki domieszkowane K	< 313	0,1	0,013	7,15
Grafit domieszkowany Li	473÷673	0,1	0,280	7,15
Grafit domieszkowany K	< 313	0,1	0,060	20
Krioadsorpcja	77	2,04	0,020	20

## Porównanie metod magazynowania wodoru

W wyborze określonego systemu magazynowania wodoru należy rozważyć następujące czynniki: wydajność, koszty, bezpieczeństwo pracy. Ustalenie jednoznacznej zależności pomiędzy wspomnianymi czynnikami jest trudne. W tabeli 2 zestawiono parametry techniczne różnych sposobów magazynowania wodoru w odniesieniu do układu umożliwiającego zmagazynowanie 5 kg wodoru.

TABELA 2. Porównanie sposobów magazynowania wodoru

Układ	Parametry techniczne	Objętość i masa z uwzględnieniem zbiornika		Zalety	Wady
		dm <sup>3</sup>	kg		
Wodór skroplony	208 K	150	36	Duża gęstość magazynowanego gazu	Konieczność termicznej izolacji układu (20 K); straty parowania
Wodór sprężony	30 MPa	310	38	Prosty, ekonomiczny	Niebezpieczny, zajmujący dużo miejsca
	50 MPa	220	47		
	70 MPa	180	55		
Wodorki metali	2% wag.	128	284	Zwarta budowa zbiorników; względne bezpieczeństwo	Duża masa układu; wysoki koszt; niestabilność; łatwość „zatrucia”
	3% wag.	85	189		
Adsorpcja (77 K; 6 MPa)	5% wag.	100+300	115	Duża pojemność magazynowa, umiarkowany koszt	Konieczność termicznej izolacji układu (77 K)
	10% wag.	50+150	60		
	20% wag.	25+75	33		

Największą gęstość magazynową uzyskuje się oczywiście dla skroplonego wodoru. Wykorzystanie metody skraplania wymaga jednak utrzymywania temperatury równej około 20 K oraz rozwiązania problemów materiałowych związanych z koniecznością zapewnienia izolacji termicznej. Sposób ten jest opłacalny głównie dla magazynowania wodoru w małej skali i krótkim czasie.

Aby uzyskać gęstości magazynowe sprężonego wodoru porównywalne z gęstościami osiąganymi innymi sposobami magazynowania tego gazu, konieczne jest co najmniej dwukrotne zwiększenie objętości zbiornika albo zwiększenie ciśnienia do 50+60 MPa.

Najatrakcyjniejsze spośród różnych sposobów magazynowania wodoru wydaje się zastosowanie wodorków metali. Umożliwiają one magazynowanie wodoru w umiarkowanych warunkach (średnie wartości ciśnienia i temperatury). Prostota obsługi zbiorników zawierających wodorki metali jest jednak w pewnym stopniu pozorna, gdyż problemy związane z wydzielaniem i odprowadzaniem dużych ilości ciepła czynią ten sposób mało praktycznym.

Analizując względne koszty magazynowania wodoru [23], jako jednostkowy przyjęto koszt magazynowania wodoru sprężonego do 20 MPa. Uwzględniając

czynniki, takie jak koszty zasilania zbiornika i zużycia energii, wykazano, że adsorpcyjny układ magazynowania jest tylko o około 20% droższy, co dowodzi jego potencjalnej atrakcyjności.

## PODSUMOWANIE

Z przedstawionych danych wynika, że niskotemperaturowa adsorpcja wodoru na węglu aktywnym pod ciśnieniem kilku MPa jest obiecującą metodą magazynowania tego gazu. Sposób ten jest porównywalny zarówno z magazynowaniem w zbiornikach gazu sprężonego co najmniej do 20 MPa, jak i z przechowywaniem gazu w zbiornikach z wodorkami metali. Rozwój adsorpcyjnej metody może nastąpić dzięki modyfikacji węgla aktywnego, np. przez dyspergowanie na jego powierzchni metali przejściowych. Przewiduje się, że ten znany z katalitycznych procesów efekt użycia węgla aktywnego jako nośnika metali umożliwi zwiększenie gęstości magazynowej o 20% w porównaniu z gęstością uzyskiwaną na węglu niemodyfikowanym. W metodzie adsorpcyjnej łączą się zalety omówionych sposobów magazynowania wodoru. Występowanie wodoru w niskiej temperaturze w postaci skondensowanej fazy adsorpcyjnej zbliżonej pod względem właściwości do ciekłego wodoru, dostępność ponad 50% objętości zbiornika dla gazu sprężonego i oddziaływanie wodoru z powierzchnią metalu (dla węgla metalizowanego takie, jak dla wodorków metali) sprawiają, że niskotemperaturowa adsorpcja wodoru może być kolejną atrakcyjną metodą jego magazynowania.

*Pracę wykonano w ramach badań statutowych AGH.*

## LITERATURA

- [1] Nowacki J.P., Wodór jako nowy nośnik energii, Ossolineum, Wrocław 1983.
- [2] Schlapbach L., Züttel A., Hydrogen storage-materials for mobile applications, Nature 2001, 414, 23-31.
- [3] Berry G.D., Pasternak A.D., Rambach G.D., Smith J.R., Schock R.N., Hydrogen as a future transportation fuel, Energy 1996, 21, 289-303.
- [4] Staliński B., Terpiłowski J., Wodór i wodorki, WNT, Warszawa 1987.
- [5] Cartera T.J., Cornish L.A., Hydrogen in metals, Engineering Failure Analysis 2001, 8, 113-121.
- [6] Nowe systemy magazynowania wodoru, Przem. Chem. 2003, 82, 7, 488.
- [7] Czepirski L., Niskotemperaturowa adsorpcja wodoru jako niekonwencjonalny sposób jego magazynowania, Przem. Chem. 1991, 70, 129-131.
- [8] Chachine R., Bose T.K., Low-pressure adsorption storage of hydrogen, Int. J. Hydrogen Energy 1994, 19, 161-164.
- [9] Noh J.S., Agarwal R.K., Schwarz J.A., Hydrogen storage system using activated carbon, Int. J. Hydrogen Energy 1987, 11, 693-700.
- [10] Dillon A.C., Heben M.J., Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future, Appl. Phys. A 2001, 72, 133-142.
- [11] Buczek B., Czepirski L., Storage of hydrogen in commercial activated carbon, Inż. Chem. Proc. 2003, 24, 545-550.

- [12] Buczek B., Czepirski L., Hydrogen storage by adsorption on active carbon, Energy and Environment, Shanghai Scientific and Technical Publishers 2003, vol. 2, 1042-1046.
- [13] Huczko A., Magazynowanie wodoru w fullerenach i nanorurkach węglowych, Przem. Chem. 2002, 81, 19-24.
- [14] Johansson E., Hjorvarsson B., Ekstrom T., Jacob T., Hydrogen in carbon nanostructures, Journal of Alloys and Compounds 2002, 330-332, 670-675.
- [15] Yaping Zhou, Kui Feng, Yan Sun, Li Zhou, Adsorption of hydrogen on multiwalled carbon nanotubes at 77 K, Chemical Physics Letters 2003, 380, 526-529.
- [16] Peng-Xiang Hou, Shi-Tao Xu, Zhe Ying, Quan-Hong Yang, C. Liu, Hui-Ming Cheng, Hydrogen adsorption/desorption behavior of multi-walled carbon nanotubes with different diameters, Carbon 2003, 41, 2471-2476.
- [17] Hirscher M., Becher M., Haluska M., von Zeppelin F., Xiahong Chen, Dettlaff-Weglikowska U., Rot S., Are carbon nanostructures an efficient hydrogen storage medium? Journal of Alloys and Compounds 2003, 356-357, 433-437.
- [18] Zuttel A., Nutzenadel Ch., Sudan P., Mauron Ph., Emmenegger Ch., Rentsch S., Schlapbach L., Weidenkaff A., Kiyobayashi T., Hydrogen sorption by carbon nanotubes and other carbon nanostructures, Journal of Alloys and Compounds 2002, 330-332, 676-682.
- [19] Schur D.V., Tarasov B.P., Shul'ga Y.M., Zaginaichenko S.Y., Matysina Z.A., Pomytkin A.P., Hydrogen in fullerites, Carbon 2003, 41, 1331-1342.
- [20] Hui-Ming Cheng, Quan-Hong Yang, Chang Liu, Hydrogen storage in carbon nanotubes, Carbon 2001, 39, 1447-1454.
- [21] Seung Mi Lee, Novel Mechanism of Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes, Journal of the Korean Physical Society 2001, 38, 6, 686-691.
- [22] Simonyan V.V., Johnson J.K., Hydrogen storage in carbon nanotubes and graphitic nanofibers, Journal of Alloys and Compounds 2002, 330-332, 659-665.
- [23] Buczek B., Czepirski L., Techniczno-ekonomiczne aspekty magazynowania wodoru, (w:) Rola towaroznawstwa w zarządzaniu jakością w warunkach gospodarki opartej na wiedzy, red. naukowa J. Żukowski, Wyd. Politechniki Radomskiej, Radom 2002, 664-668.

## HYDROGEN ADSORPTION ON CARBONACEOUS MATERIALS

The concept of adsorption storage of hydrogen was analyzed. The discussion is based on measurements of hydrogen adsorption on commercial active carbon. The measurements were carried out in the temperature range 77+298 K at pressures up to 9 MPa. The amount of gas that can be stored in an adsorption system depends on the adsorbent characteristics and the operating conditions. Adsorption method was compared with another one taking into account both technical and economical aspects. The results show that the adsorption technique could provide a viable method for hydrogen storage.

**KEY WORDS:** active carbon, adsorption, hydrogen storage