

**Studium koncepcyjne wybranych technologii,  
perspektywicznych procesów i produktów  
konwersji węgla -  
osiągnięcia i kierunki badawczo-rozwojowe**

**Tom 3 – Materiały węglowe z węgla  
i produktów jego konwersji**

pod redakcją:  
**Jacka Machnikowskiego  
i Marka Ściążko,**

**Zabrze - 2009**

*Recenzenci:*

prof. dr hab. inż. Włodzimierz Kotowski  
prof. dr hab. inż. Marian Taniewski  
prof. dr hab. inż. Andrzej Mianowski

*Autorzy:*

Wojciech K. Juźwiak  
Andrzej Lewicki

*Redakcja techniczna:*

Kornelia Marszałek  
Grzegorz Simla

ISBN

© Copyright by Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla



Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007÷2010,  
jako projekt badawczy zamawiany PBZ-MEiN-2/2/2006

Zabrze - 2009

All rights reserved

Printed in Poland

**O recenzentach**

Leszek Czepirski, Mieczysław Bałys

### 4.3. Charakterystyki densymetryczne i właściwości adsorpcyjno/desorpcyjne formowanych adsorbentów w procesach magazynowania metanu i magazynowania wodoru

#### 4.3.1. Cel badań

Procesy magazynowania paliw gazowych (gaz ziemny, wodór) w porowatych adsorbentach węglowych stanowią atrakcyjny kierunek badawczy w technologii adsorpcyjnej. Adsorpcyjne magazynowanie paliw gazowych jest uzasadnione w przypadkach, gdy gęstość zaadsorbowanego gazu jest na tyle większa od gęstości fazy gazowej, by skompensować zmniejszenie przestrzeni dostępnej dla gazu wskutek obecności adsorbentu. Najbardziej efektywnymi adsorbentami w procesach adsorpcyjnego magazynowania są różnego rodzaju materiały węglowe o silnie rozwiniętej strukturze mikroporowatej [1–6].

Optymalizacja układów adsorpcyjnego magazynowania gazu ziemnego i wodoru przy zastosowaniu porowatych materiałów węglowych jest ściśle związana z poszukiwaniem adsorbentu o właściwościach stanowiących kompromis pomiędzy optymalną strukturą porowatą a najbardziej efektywnym sposobem upakowania materiału w zbiorniku. W przypadku adsorpcyjnego magazynowania istotny jest bowiem jak największy udział objętości mikroporów na jednostkę objętości złoża sorbentu przy możliwie maksymalnym wyeliminowaniu wolnych objętości.

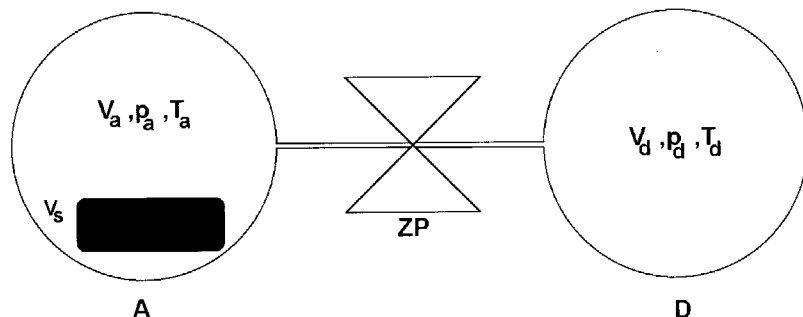
Celem badań była ocena przydatności w układach adsorpcyjnego magazynowania porowatych materiałów węglowych różniących się rodzajem surowca, z którego zostały wytworzone i sposobem otrzymywania.

#### 4.3.2. Metodologia badań

Proces adsorpcyjnego magazynowania paliw gazowych realizowany jest pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego w temperaturze wyższej od temperatury krytycznej adsorbowanego gazu (metan – 190,65 K, wodór – 33,15 K). Wymaga to zarówno opracowania metodyki wyznaczania danych równowagowych i kinetycznych adsorpcji, jak i wyboru koncepcji analizy danych doświadczalnych.

##### Opis aparatury do badań wysokociśnieniowej adsorpcji gazów

Dla potrzeb badań opracowano nową konstrukcję aparatury typu objętościowego, pozwalającą na pomiar izoterm i kinetyki adsorpcji w zakresie ciśnienia do 10 MPa. Zasada pomiaru sprowadza się do rozprężenia gazu z części dozującej (D) do ampułki z adsorbentem (A) przez zawór łączący obie części (ZP) (rys. 4.27):



Rys. 4.27. Zasada pomiaru w metodzie objętościowej

Pomiar polega na wprowadzeniu porcji gazu do ampułki pomiarowej i pomiarze wartości ciśnienia w części dozującej i ampułce. Ilość zaadsorbowanego gazu przy danym ciśnieniu równowagowym można wyliczyć biorąc pod uwagę ilościowe zależności bilansowe w układzie. W obliczeniach konieczne jest, oczywiście, uwzględnienie objętości „martwej” aparatu.

W aparaturze wykorzystano wykonany ze stali nierdzewnej, pięciobiegowy blok zaworowy. Urządzenie ma możliwość termostatowania każdej z części oddzielnie lub całościowo, co zapewnia możliwość rozszerzenia zakresu temperaturowego pomiarów.

Aparatura jest dodatkowo wyposażona w czujnik temperatury, zestaw przetworników ciśnienia o dokładności  $\pm 0,3\%$ , których zakres pomiarowy wynosi odpowiednio 0 – 10 MPa, 0 – 1,0 MPa oraz 0 – 0,16 MPa). Manometry mogą być używane w zależności od wymaganego w pomiarze zakresu ciśnienia. Wartości ciśnienia i temperatury w trakcie pomiaru są rejestrowane za pomocą wielokanałowego skanera sygnału.

Aparatura pomiarowa umożliwia:

- wyznaczanie izoterm adsorpcji i desorpcji gazów w szerokim zakresie temperatury,
- pomiar kinetyki adsorpcji metodą stopniową lub na uprzednio odgazowanej próbce,
- pomiar kinetyki desorpcji od zadanego ciśnienia równowagowego do ciśnienia atmosferycznego lub próżni,
- pomiar kinetyki adsorpcji/desorpcji w warunkach nieizotermicznych,
- wyznaczanie krzywych pojemności magazynowej paliw gazowych w procesie ich adsorpcyjnego magazynowania (tzw. metoda desorpcyjna).

Przy znanej wartości błędu poszczególnych wielkości mierzonych, oszacowany maksymalny błąd ilości zaadsorbowanej nie przekracza 4%, co stawia opisany aparat w klasie urządzeń objętościowych o wysokiej dokładności.

#### *Koncepcje opisu danych równowagowych adsorpcji gazów powyżej temperatury krytycznej*

Do opisu adsorpcji gazów w temperaturze powyżej krytycznej najczęściej wykorzystuje się modele opisujące izotermę I i II typu według klasyfikacji IUPAC [7]. Można wśród nich wyróżnić:

- modele posiadające podstawy termodynamiczne,
- modele półempiryczne o podstawach termodynamicznych, ale zawierające człony powodujące ich niespójność termodynamiczną,
- modele empiryczne o takiej postaci matematycznej, która ma na celu najlepsze dopasowanie danych doświadczalnych.

Należy tu zaznaczyć, że za ściśle termodynamiczne uważa się niezależnie od sposobu wyprowadzenia te modele, które spełniają prawo Henry’ego w obszarze niskich ciśnień. Drugim, chociaż rzadziej uwzględnianym kryterium spójności termodynamicznej jest założenie, że wielkość adsorpcji osiąga wartość graniczną (maksymalną) tylko przy nieskończonej wartości ciśnienia. Większość modeli wynika z różnych sposobów podejścia do opisu izoterm adsorpcji: według Langmuira lub teorii potencjałowej.

Model Langmuira został wyprowadzony w postaci typowo kinetycznego równania opisującego układ adsorpcyjny w stanie równowagi dynamicznej, gdy szybkość adsorpcji („kondensacji”) jest równa szybkości desorpcji („parowania”). Model zakłada zlokalizowaną adsorpcję na homogenicznej powierzchni w monomolekularnej warstwie adsorpcyjnej oraz brak oddziaływań pomiędzy cząsteczkami adsorbowanymi na sąsiednich centrach adsorpcyjnych. Prowadzi to do następującej postaci równania izoterm adsorpcji:

$$a = \frac{V_m \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (1)$$

gdzie:

- $V_m$  – pojemność monowarstwy,
- $b$  – stała Langmuira:  $b = b_0 \cdot \exp(q / RT)$ ,
- $b_0$  – graniczna wartość stałej  $b$  dla  $T \rightarrow \infty$ ,
- $q$  – izosteryczne ciepło adsorpcji,
- $R$  – stała gazowa.

Zaletą modelu jest fakt, że zawiera tylko dwa parametry ( $V_m$ ,  $b$ ) bezpośrednio powiązane ze stałą Henry'ego:  $K_H = V_m \cdot b$ , a równanie w celu wyznaczenia wartości parametrów łatwo przeprowadzić w postać liniową. Nie wnikając w teoretyczne podstawy modelu, których wyczerpującą interpretację można znaleźć np. w monografiach Do [8] lub Kellera i Staudta [9], można stwierdzić, że mimo formalnych ograniczeń, równanie izotermy Langmuira i jego pochodne wciąż są niezwykle użyteczne w opisie danych równowagowych pod wysokimi ciśnieniami i w temperaturach wyższych od temperatury krytycznej adsorbentu.

Rozwinięcia koncepcji Langmuira pozwalające wyeliminować wiele nasuwających się z teoretycznego punktu widzenia wątpliwości można znaleźć w monografiach Valenzueli i Myersa [10] w postaci np. równania Totha [11]:

$$a = \frac{m \cdot p}{(k + p^t)^{1/t}} \quad (2)$$

gdzie:  $m$ ,  $k$ ,  $t$  – parametry.

Dobra przydatność tego równania do opisu danych równowagowych adsorpcji gazów pod wysokimi ciśnieniami, pozwala na podjęcie próby wyznaczenia rozkładu porów adsorbentów węglowych z wysokociśnieniowych izoterm adsorpcji metanu. Posłużono się w tym celu metodyką Sosina i wsp. [12–13] sprowadzającą się najogólniej do wyznaczenia funkcji rozkładu porów z zależności:

$$a(p) = \int_0^{\infty} \mathcal{G}(p, x) \cdot f(x) dx \quad (3)$$

gdzie:

$a(p)$  – mierzona izoterma adsorpcji aproksymowana równaniem Totha,

$\mathcal{G}(p, x)$  – lokalna izoterma adsorpcji,

$f(x)$  – funkcja rozkładu porów o następującym sensie fizycznym: różniczka  $f(x)dx$  oznacza całkowitą ilość porów o wymiarze liniowym nie mniejszym niż  $x$  i nie większym niż  $x+dx$  w jednostce masy adsorbentu.

Całkowaną objętość porów określa zależność:

$$V = \int_0^{\infty} f(x) dx \quad (4)$$

W oryginalnej procedurze Sosina, gęstość metanu adsorbowanego w porach o różnych rozmiarach przyjmowano według obliczeń symulacyjnych metodami probabilistycznymi, znanymi jako wielki zespół kanoniczny Monte Carlo (GCMC). Ta metoda symulacji stosowana jest do generowania informacji o zachowaniu się cząsteczki zamkniętej w modelowym układzie o określonej geometrii, na przykład w porach, który to układ pozostaje w równowadze z fazą

objętościową zawierającą te same cząsteczki o znanym potencjale chemicznym i temperaturze. Jeżeli znane jest ciśnienie fazy objętościowej – na przykład z równań stanu czy współczynnika wirialnego – symulacja może być prowadzona w podobny sposób jak eksperyment adsorpcyjny. Znane ciśnienie fazy objętościowej, przeliczone na potencjał chemiczny, jest parametrem wejściowym do obliczeń symulacyjnych, w których przewiduje się masę gazu adsorbowanego w założonym układzie porów. Seria takich symulacji dla różnych wartości ciśnienia pozwala na obliczenie izoterm adsorpcji. Wyniki są oczywiście adekwatne dla danego układu, niemniej jednak możliwa jest analiza układu przy zmiennych parametrach: temperatury, składu fazy objętościowej, geometrii porów, struktury lub składu powierzchni.

Z przeglądu literatury wynika, że szerokie rozpowszechnienie w opisie równowag adsorpcji par i gazów w szerokim zakresie ciśnienia i temperatury zyskała teoria potencjałowa Polanyi'ego [9]. Przyczyną popularności teorii należy upatrywać w jej ściśle termodynamicznym charakterze oraz fakcie, że nie narzuca ona *a priori* żadnego fizycznego obrazu adsorpcji.

Głównym założeniem Polanyi'ego było, że siły adsorpcyjne działają na odległościach znacznie przewyższających wymiary pojedynczej cząsteczki i nie są ekranowane przez pierwszą warstwę adsorbentu. Warstwa adsorbentowa ma zatem charakter dyfuzyjny i jej gęstość zmienia się w zależności od odległości od powierzchni. Substancję zaadsorbowaną rozpatruje się jako skondensowaną fazę ciekłą, której właściwości przyjmuje się za identyczne z właściwościami objętościowej fazy ciekłej adsorbentu.

Podstawowymi pojęciami teorii potencjałowej są: potencjał adsorpcyjny  $A$  i objętość warstwy adsorpcyjnej  $W$ .

$$A = RT \cdot \ln \frac{p_s}{p} = RT \cdot \ln \frac{f_s}{f} \quad (5)$$

$$W = a \cdot v_a \quad (6)$$

gdzie:

- $p, f$  – ciśnienie lub odpowiadająca mu aktywność ciśnieniowa (lotność),
- $p_s, f_s$  – prężność (lotność) pary nasyconej adsorbentu w temperaturze  $T$ ,
- $a$  – równowagowa pod ciśnieniem  $p$  i w temperaturze  $T$  molowa wielkość adsorpcji,
- $v_a$  – średnia molowa gęstość fazy zaadsorbowanej.

Pod pojęciem potencjału adsorpcyjnego należy rozumieć pracę wykonywaną podczas sprężania 1 mola adsorbentu od równowagowej wartości ciśnienia  $p$  do ciśnienia odpowiadającego ciśnieniu pary nasyconej  $p_s$  w danej temperaturze. Prężność pary nasyconej  $p_s$  wchodzi do równania, w związku z tym, że poniżej temperatury krytycznej jako stan standardowy adsorbentu przyjmuje się objętościową fazę ciekłą w równowadze z jej parą nasyconą.

Objętość warstwy adsorpcyjnej i potencjał adsorpcyjny powiązane są zależnością zwaną charakterystyczną funkcją adsorpcji i stanowiącą formalnie funkcję rozkładu:

$$A = f(W) \quad (7)$$

Ponieważ potencjał adsorpcyjny jest z założenia niezależny od temperatury, funkcja (7) powinna dla danego adsorbentu mieć stały przebieg również niezależny od temperatury. Dla konkretnego układu adsorbent–adsorbent funkcję taką określa się jako krzywą charakterystyczną. Fakt niezależności temperaturowej był uzasadniony doświadczalnie przez wyznaczenie krzywych charakterystycznych na podstawie izoterm adsorpcji licznych par na węglach aktywnych, wyznaczonych dla różnych temperatur.

Równocześnie wykazano, że dla danej objętości zaadsorbowanej pary, wartości potencjału adsorpcyjnego różnych substancji można skorelować za pomocą tzw. współczynnika zbieżności (podobieństwa) krzywych charakterystycznych  $\beta$ :

$$\frac{A_1}{\beta_1} = \frac{A_2}{\beta_2} = \dots = \frac{A_{wz}}{\beta_{wz}} \quad (8)$$

Współczynnik zbieżności  $\beta$  jest w przybliżeniu równy stosunkowi objętości molowych, polaryzowalności lub parachor badanego i wzorcowego adsorbentu [14, 15].

Teoria potencjałowa nie wprowadza formalnego równania izotermy adsorpcji, jakkolwiek dysponując krzywą charakterystyczną można dla danej temperatury i danego adsorbentu określić punkty izotermy adsorpcji.

Teoria potencjałowa umożliwia obliczenie wielkości izosterycznego ciepła adsorpcji  $\Delta H_s$  stanowiącego jedną z najważniejszych charakterystyk termodynamicznych układu adsorpcyjnego [16]. Po podstawieniu potencjału adsorpcyjnego do równania Clausiusa–Clapeyrona i uwzględnieniu zależności na cząstkową pochodną potencjału adsorpcyjnego względem temperatury otrzymuje się:

$$\Delta H_s = \frac{RT^2}{p_s} \frac{dp_s}{dT} + A - \alpha T \left( \frac{\partial A}{\partial \ln W} \right)_T \quad (9)$$

$$\alpha = \frac{1}{T_c - T_{nbp}} \ln \left( \frac{\rho_{nbp}}{\rho_c} \right) \quad (10)$$

gdzie:

$\alpha$  – współczynnik rozszerzalności termicznej adsorbowanej substancji,

$\rho_{nbp}$  i  $\rho_c$  – gęstości adsorbentu odpowiednio w temperaturze wrzenia pod normalnym ciśnieniem  $T_{nbp}$  i temperaturze krytycznej  $T_c$ .

Koncepcje bazujące na teorii potencjałowej doprowadziły do opracowania teorii objętościowego zapełniania mikroporów [17] w postaci zależności znanej jako równanie Dubinina–Raduszkiewicza:

$$W = W_o \cdot \exp \left[ - \left( \frac{RT}{E} \cdot \ln \frac{p_s}{p} \right)^2 \right] \quad (11)$$

gdzie:

$W$  – równowagowa objętość adsorbowanej substancji pod ciśnieniem  $p$  i w temperaturze  $T$ ,

$W_o$  – graniczna objętość przestrzeni adsorpcyjnej (objętość mikroporów),

$E$  – charakterystyczna energia adsorpcji.

W temperaturze powyżej krytycznej, fizyczny obraz zjawiska adsorpcji nie jest tak klarowny jak w klasycznym ujęciu Polany'ego lub Dubinina i wiele trudności teoretycznych nie zostało pokonanych w opisie izoterm adsorpcji [18, 19].

Po pierwsze, nie jest znana średnia molowa gęstość fazy zaadsorbowanej, a po drugie, równanie zawiera parametr (prężność pary nasyconej nad cieczą), który w obszarze nadkrytycznym traci sens fizyczny. Dlatego też niezbędne są takie modyfikacje, które pozwalając na zachowanie pierwotnej postaci równania pozostaną w zgodzie z fizyczną naturą adsorbentu powyżej temperatury krytycznej.

W analizie danych doświadczalnych spośród wielu zależności dla obliczania objętości molo-  
wej adsorbentu w szerokim zakresie temperatury wybrano sposób proponowany przez Ozawę:

$$v_a = v_{nbp} \cdot \exp\left[0,0025 \cdot (T - T_{nbp})\right] \quad (12)$$

oraz dla obliczania analogu ciśnienia pary nasyconej w temperaturze powyżej krytycznej  
ekstrapolację równania Kirchhoffa:

$$p_s = P_c \cdot \exp\left[h \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)\right]; \quad h = \frac{T_{nbp}}{T_c} \cdot \frac{\ln P_c}{1 - \frac{T_{nbp}}{T_c}} \quad (13)$$

gdzie:  $P_c$  – ciśnienie krytyczne.

### Pojemność magazynowa adsorbentów węglowych

Tradycyjnie wielkość adsorpcji przyjęto wyrażać w przeliczeniu na jednostkę masy  
adsorbentu. W zastosowaniach, takich jak adsorpcyjne magazynowanie, gdy objętość zbiornika  
jest ograniczona, istotne znaczenie ma wielkość adsorpcji w przeliczeniu na jednostkę objętości  
zbiornika. Na wielkość pojemności magazynowej, definiowanej jako całkowita ilość gazu  
zawartego w układzie, składają się: gaz zaadsorbowany, gaz sprężony w porach adsorbentu  
oraz w wolnych przestrzeniach. Naturalnie dla adsorpcyjnego układu magazynowania należy  
również uwzględnić zmniejszenie objętości wynikające z obecności adsorbentu.

Pojemność objętościowa ( $V_{mag}$ ) wyrażana jest jako objętość gazu (w warunkach standar-  
dowych) na jednostkę objętości adsorbentu węglowego z uwzględnieniem objętości przestrzeni  
międzyziarnowych [20]:

$$V_{mag} = V_{ads} + V_g \quad (14)$$

gdzie:  $V_{ads}$  – objętość gazu adsorbowanego w mikroporach:

$$V_{ads} = 24,747 \cdot n \cdot d_{ads} \quad (15)$$

$n$  – wagowa wielkość adsorpcji, mol/kg,

$d_{ads}$  – gęstość nasypowa (dla adsorbentów granulowanych i ziarnistych) lub blokowa (dla adsor-  
bentów monolitycznych), kg/m<sup>3</sup>,

$V_g$  – objętość gazu sprężonego w mikro-, mezo- i makroporach oraz przestrzeniach między-  
ziarnowych.

Pojemność magazynową odnosi się zwykle do ciśnienia 3,5 MPa, kierując się względami  
użytkarnymi. W adsorpcyjnym układzie magazynowania metanu można bowiem wyeliminować  
kosztowne systemy wysokociśnieniowego sprężania i zastąpić je napełnianiem zbiorników  
za pomocą niewielkich dwustopniowych kompresorów lub nawet bezpośrednio z sieci gazo-  
wych (np. gazociągów magistralnych). Dla tej wartości ciśnienia:

$$V_g = 37,1 \cdot V_{po} \cdot d_{ads} \quad (16)$$

$$V_{po} = \frac{1}{d_{ads}} - \frac{1}{d_{He}} \quad (17)$$

gdzie:

$V_{po}$  – łączna objętość porów i przestrzeni międzyziarnowych,

$d_{He}$  – gęstość helowa (rzeczywista) adsorbentu.



Dyskusyjną kwestią powyższych definicji jest to, czy objętość mikroporów należy uwzględniać w łącznej objętości porów. Jeżeli przyjąć, że mikropory są całkowicie wypełnione zaadsorbowanym gazem, należy ich objętość wyłączyć z obliczeń. W praktyce jest prawdopodobne, że część mikroporów o małych rozmiarach jest całkowicie wypełniona gazem, a większe mikropory są wypełnione częściowo. Dlatego też można przyjąć, że wartość pojemności magazynowej zawiera się pomiędzy dwoma skrajnymi wartościami:

$$V_{mag1} = V_{ads} + 37,1 \cdot V_{po} \cdot d_{ads} \quad \text{oraz} \quad V_{mag2} = V_{ads} + 37,1 \cdot (V_{po} - V_{mi}) \cdot d_{ads} \quad (18)$$

gdzie:  $V_{mi}$  – objętość mikroporów.

Jako praktyczny wskaźnik wprowadza się również pojęcie użytkowej pojemności magazynowej ( $V_d$ ), określanej jako różnica pomiędzy pojemnością magazynową pod ciśnieniem 3,5 i 0,1 MPa:

$$V_d = V_{mag}(3,5\text{MPa}) - V_{mag}(0,1\text{MPa}) \quad (19)$$

### 4.3.3. Charakterystyka materiału badawczego

Jako materiał do badań wybrano próbki adsorbentów węglowych różniące się rodzajem surowca, z którego zostały wytworzone oraz sposobem i warunkami otrzymywania:

1–13 – monolity węglowe uzyskane przez prasowanie z lepiszczem polimerowym i wypalanie mikroporowatego pyłowego węgla aktywnego otrzymanego na drodze aktywacji półkoks pakuwego wodorotlenkiem potasu (Zakład Materiałów Polimerowych i Węglowych Politechniki Wrocławskiej),

14–18 – formowane adsorbenty węglowe otrzymane z węgla kamiennego z dodatkiem różnych rodzajów lepiszczy w różnych warunkach karbonizacji i aktywacji (Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze) [21],

19–20 – ziarniste adsorbenty węglowe otrzymane przez karbonizację i aktywację mieszaniny paku węglowego i tworzyw sztucznych (Politechnika Warszawska, Szkoła Nauk Technicznych i Społecznych, Wydział Mechaniki, Budownictwa i Petrochemii, Płock).

### 4.3.4. Wyniki i interpretacja badań adsorpcji gazów powyżej temperatury krytycznej

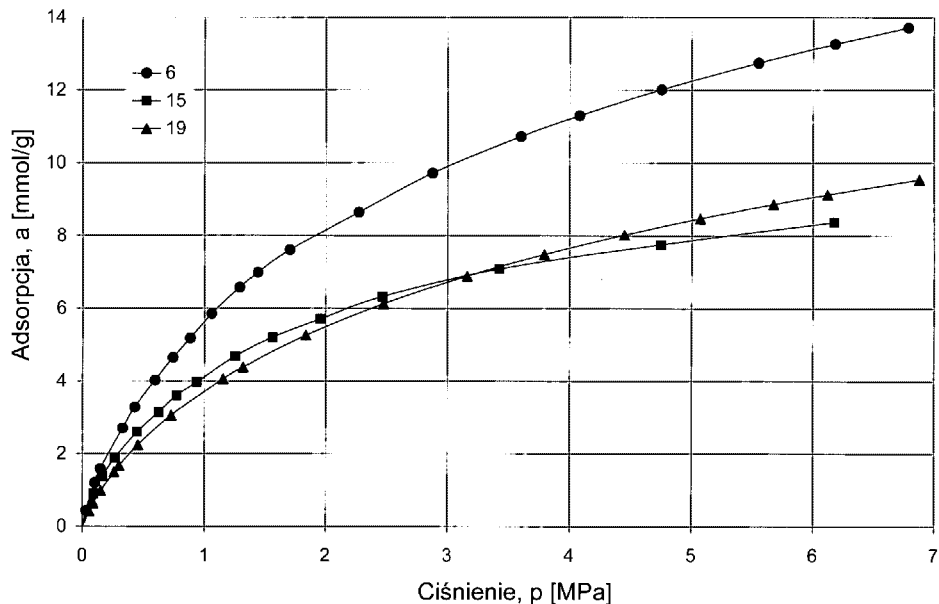
Izotermy adsorpcji metanu dla wybranych próbek każdej grupy adsorbentów węglowych przedstawiono na rys. 4.28.

Przebieg izoterm wskazuje, że proces ma charakter nieaktywowanej fizycznej adsorpcji, a najistotniejszą rolę można przypisać układowi mikroporów. Dla wyjątkowo trwałej cząsteczki metanu o małej polarności wiązań, podczas adsorpcji w temperaturze znacznie wyższej od temperatury krytycznej, ilość metanu adsorbowanego w mezoporach wydaje się nie mieć większego znaczenia. Podobnie i makropory należy uznać za pory „nieadsorpcyjne”, zawierające jedynie sprężony gaz.

W tabeli 4.21 zestawiono wartości parametrów równania Totha oraz stałej Henry'ego dla badanych układów.

Ponieważ parametr  $m$  równania Totha jest miarą granicznej chłonności sorpcyjnej pod wysokim ciśnieniem, a z kolei wartość stałej Henry'ego jest miarą zdolności sorpcyjnej w zakresie niskiego ciśnienia (w obszarze mikroporów), z danych w tabeli 4.21. wynika, że próbki adsorbentów w formie monolitów wykazują znacznie wyższą zdolność sorpcyjną metanu w porównaniu z adsorbentami granulowanymi i ziarnistymi.

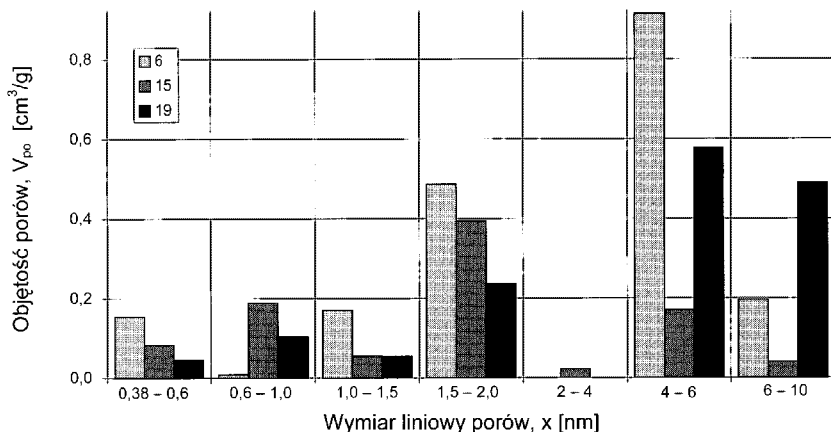
Rozkład objętości porów obliczonych z wysokociśnieniowych izoterm adsorpcji metanu dla wybranych próbek przedstawiono na rys. 4.29.



Rys. 4.28. Izotermy adsorpcji metanu na próbkach adsorbentów węglowych

Tabela 4.21. Wartości parametrów równania Totha i stałej Henry'ego

Próbka	$m$ [mmol/g]	$k$ [MPa <sup>4</sup> ]	$t$	$K_H$ [mmol/(g MPa)]
1	22,103	1,168	0,502	16,22
2	33,022	1,401	0,483	16,43
3	27,938	1,317	0,515	16,37
4	18,399	1,081	0,496	15,72
5	25,071	1,222	0,502	16,81
6	33,792	1,370	0,482	17,58
7	34,592	1,738	0,465	10,54
8	39,228	1,762	0,474	11,87
9	24,917	1,256	0,501	15,81
10	41,609	1,786	0,452	11,54
11	25,937	1,448	0,448	11,35
12	19,374	1,555	0,627	9,58
13	24,869	1,375	0,495	13,05
14	22,273	0,888	0,349	13,31
15	14,359	1,044	0,579	13,33
16	9,564	0,880	0,584	11,90
17	12,626	0,922	0,553	14,62
18	12,342	0,992	0,561	12,52
19	25,189	1,507	0,481	10,75
20	13,523	0,974	0,513	14,24



Rys. 4.29. Rozkład objętości porów dla próbek adsorbentów węglowych

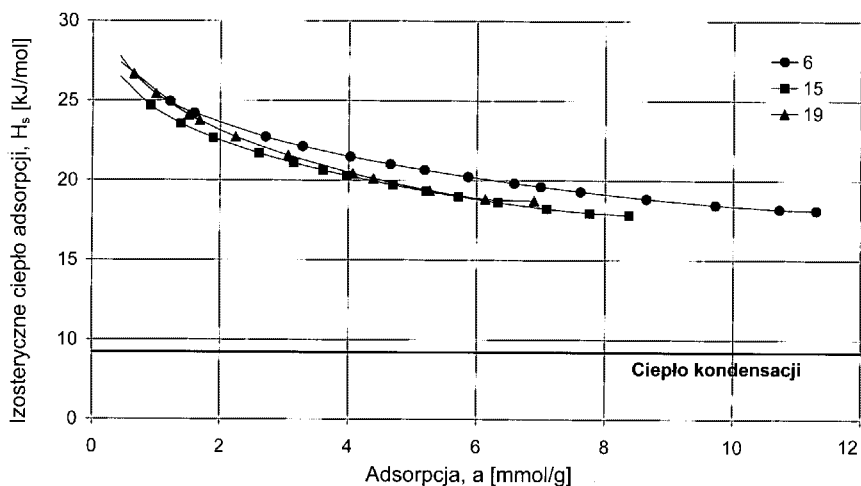
W tabeli 4.22 zestawiono wartości parametrów struktury mikroporowatej badanych adsorbentów obliczone z wysokociśnieniowych izoterm adsorpcji metanu. Dane wskazują, że wysoką chłonnością sorpcyjną względem metanu charakteryzują się próbki o dużej zawartości mikroporów. Niewątpliwy wpływ na chłonność sorpcyjną metanu ma rodzaj surowca, sposób oraz warunki preparatyki i modyfikacji adsorbentów węglowych. Parametry te znacząco wpływają na kształtowanie się struktury mikroporowatej (udział objętości mikroporów w całkowitej zawartości porów oraz ich wymiar liniowy) i docelowo należy dążyć do otrzymania adsorbentu o dominującej zawartości mikroporów o rozmiarach 0,6–1,0 nm.

Tabela 4.22. Wartości parametrów struktury mikroporowatej wyznaczone z wysokociśnieniowych izoterm adsorpcji metanu

Próbka	Objętość porów [cm³/g]			$W_0$ [cm³/g]	$E$ [kJ/mol]	$x$ [nm]
	< 2,0 nm	2–10 nm	10–1000 nm			
1	0,730	0,680	0,000	0,744	21,7	1,14
2	0,820	0,995	0,000	0,806	22,3	1,10
3	0,833	0,946	0,000	0,822	22,3	1,10
4	0,654	0,498	0,000	0,647	21,9	1,13
5	0,764	0,880	0,000	0,781	22,1	1,12
6	0,846	1,068	0,000	0,845	22,4	1,09
7	0,510	0,781	0,693	0,499	24,6	0,97
8	0,532	0,913	1,183	0,519	27,0	0,85
9	0,766	0,731	0,000	0,779	21,6	1,14
10	0,557	0,816	0,861	0,545	25,5	0,92
11	0,531	0,645	0,000	0,524	22,6	1,09
12	0,766	0,365	0,037	0,772	20,3	1,23
13	0,646	0,840	0,000	0,647	22,5	1,09
14	0,496	0,576	0,071	0,516	22,9	1,06
15	0,644	0,501	0,000	0,622	22,2	1,11
16	0,498	0,165	0,035	0,517	21,1	1,17
17	0,590	0,445	0,000	0,617	21,3	1,17
18	0,560	0,376	0,000	0,564	21,6	1,15
19	0,472	0,955	0,051	0,489	24,5	0,97
20	0,629	0,178	0,000	0,624	20,0	1,25

Obliczone wartości objętości mikroporów i charakterystycznej energii adsorpcji wykorzystano do obliczenia izosterycznego ciepła adsorpcji według równania (9). Na rys. 4.30 przedstawiono zależność izosterycznego ciepła adsorpcji metanu w funkcji ilości adsorbowanego gazu.

W tabeli 4.23 podano wielkości izosterycznego ciepła adsorpcji metanu oraz efektu ciepła adsorpcji na jednostkę masy adsorbentu dla wartości adsorpcji pod ciśnieniem 0,1 i 3,5 MPa.



Rys. 4.30. Izosteryczne ciepło adsorpcji metanu na adsorbentach węglowych

Tabela 4.23. Ciepło adsorpcji metanu na adsorbentach węglowych

Próbka	$\Delta H_s$ [kJ/mol CH <sub>4</sub> ]		$\Delta H$ [kJ/kg adsorbentu]	
	$a_{(3,5 \text{ MPa})}$	$a_{(0,1 \text{ MPa})}$	$a_{(3,5 \text{ MPa})}$	$a_{(0,1 \text{ MPa})}$
1	18,1	24,5	153,1	24,9
2	18,2	25,1	184,2	26,4
3	18,2	25,0	184,3	27,5
4	18,1	24,4	132,3	22,8
5	18,1	24,7	169,1	26,9
6	18,2	25,1	193,4	28,4
7	18,7	26,4	151,1	19,3
8	17,6	27,9	166,3	23,0
9	18,1	24,6	161,3	24,8
10	18,5	27,3	163,8	21,1
11	18,0	25,2	120,0	17,0
12	17,8	24,4	143,5	17,6
13	18,1	25,2	147,2	21,7
14	18,3	24,5	112,5	24,3
15	18,2	24,6	130,8	23,1
16	18,1	23,9	94,5	18,1
17	18,1	23,9	118,1	22,4
18	18,1	24,2	110,6	19,9
19	18,7	26,3	135,1	18,8
20	17,8	23,3	107,4	19,4

Izosteryczne ciepło adsorpcji jest wyższe od ciepła kondensacji, co jest dodatkowym potwierdzeniem wniosku o fizycznym charakterze procesu adsorpcji, a małe zmiany wartości ciepła z ilością adsorbowanego gazu świadczą o stosunkowo małej niejednorodności energetycznej badanych adsorbentów węglowych.

W tabeli 4.24 zestawiono wartości objętości metanu adsorbowanego w mikroporach pod ciśnieniem 3,5 i 0,1 MPa, pojemności magazynowej pod ciśnieniem 3,5 MPa oraz użytkowej pojemności magazynowej.

Tabela 4.24. Pojemność magazynowa adsorbentów węglowych względem metanu

Próbka	$V_{ads}$		$V_{mag}$	$V_d$
	3,5 MPa	0,1 MPa	3,5 MPa	
1	149	18	160 – 173	142 – 155
2	153	16	166 – 180	150 – 164
3	148	16	161 – 174	145 – 158
4	139	18	150 – 162	132 – 145
5	155	18	166 – 180	148 – 162
6	150	16	163 – 177	147 – 161
7	140	13	117 – 125	104 – 112
8	164	14	129 – 139	115 – 125
9	155	17	155 – 167	137 – 150
10	153	13	121 – 130	107 – 117
11	115	12	118 – 127	106 – 115
12	140	13	134 – 144	121 – 132
13	141	15	140 – 151	125 – 136
14	99	16	134 – 144	118 – 128
15	89	12	109 – 117	98 – 106
16	65	9	87 – 93	78 – 83
17	81	12	102 – 109	90 – 98
18	76	10	97 – 104	87 – 94
19	90	9	110 – 118	101 – 109
20	74	10	96 – 103	86 – 92

Biorąc pod uwagę, że w układzie adsorpcyjnego magazynowania przestrzeń zbiornika wypełnionego adsorbentem można podzielić na cztery części:

1. swobodne przestrzenie pomiędzy ziarnami adsorbentu,
2. objętość makro- i mezoporów, które praktycznie można traktować tak samo jak wolne objętości, gdyż w temperaturze magazynowania znacznie przekraczającej temperaturę krytyczną gazu kondensacja kapilarna nie zachodzi,
3. objętość zajmowana przez szkielet adsorbentu,
4. objętość mikroporów, których objętościowe zapelnianie powoduje znaczące podwyższenie gęstości adsorbowanego gazu,

czynnikiem warunkującym dużą efektywność magazynowania jest dobór adsorbentu spełniającego warunki określone przez Departament Energii USA i określającego wartość pojemności magazynowej metanu na poziomie 180 jednostek objętości gazu na jednostkę objętości zbiornika pod ciśnieniem 3,5–4,0 MPa.

Granulowane i ziarniste adsorbenty węglowe nie spełniają tego warunku, z uwagi na znaczny udział mezo- i makroporów oraz małą gęstość nasypową. Adsorbenty węglowe w formie monolitów wskutek dużej zawartości mikroporów i optymalnego sposobu upakowania, są bliskie spełnienia powyższego warunku.

### 4.3.5. Adsorpcja wodoru na adsorbentach węglowych

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.

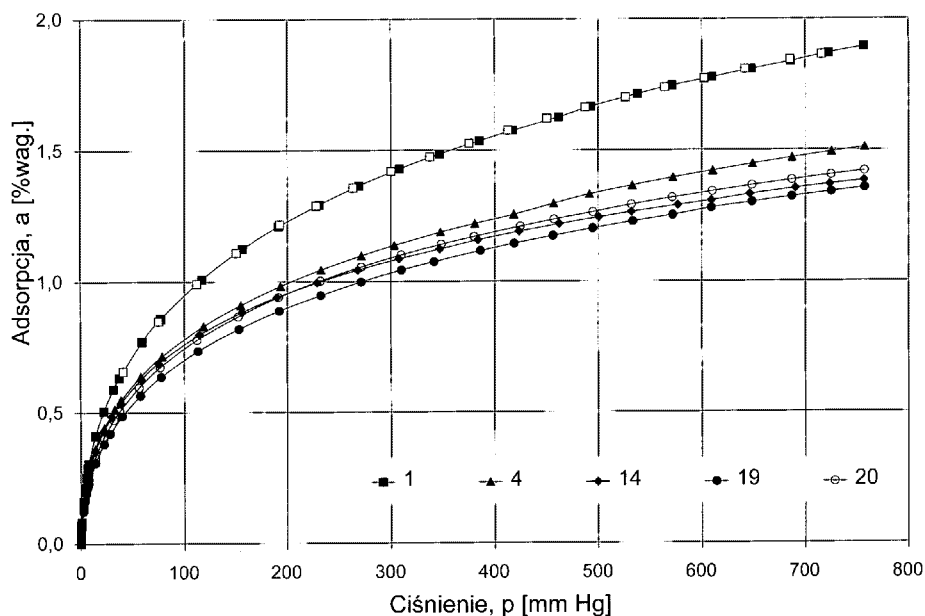
Każde z zastosowań wodoru jako paliwa wymaga doboru racjonalnego technicznie i ekonomicznie sposobu jego magazynowania. Obok konwencjonalnych metod magazynowania i przenoszenia wodoru (w stanie gazowym pod ciśnieniem, w stanie ciekłym w zbiornikach kriogenicznych) coraz większe znaczenie zyskują odwracalne reakcje chemiczne lub procesy fizykochemiczne (adsorpcja w wodorkach metali), dzięki coraz bardziej sprawdzającym się pod względem technicznym i ekonomicznym możliwościom ich realizacji [22].

Istotną rolę może odegrać również zastosowanie technologii adsorpcyjnej. Docelowo, zgodnie z zaleceniami Departamentu Energii USA konieczne jest w tym celu uzyskanie materiałów o chłonności sorpcyjnej 6,5% wag. ( $62 \text{ kg H}_2/\text{m}^3$ ).

Dla oceny możliwości wykorzystania adsorbentów węglowych jako czynnika zwiększającego gęstość magazynową wodoru, wyznaczono izotermy adsorpcji wodoru w temperaturze 77 K (Autosorb 1C, Quantachrome Corp.). Wybór temperatury uwarunkowany był wynikami wcześniejszych badań, na podstawie których stwierdzono silną temperaturową zależność chłonności sorpcyjnej wodoru na adsorbentach węglowych [23].

Izotermy adsorpcji wodoru dla wybranych próbek adsorbentów węglowych przedstawiono na rys. 4.31.

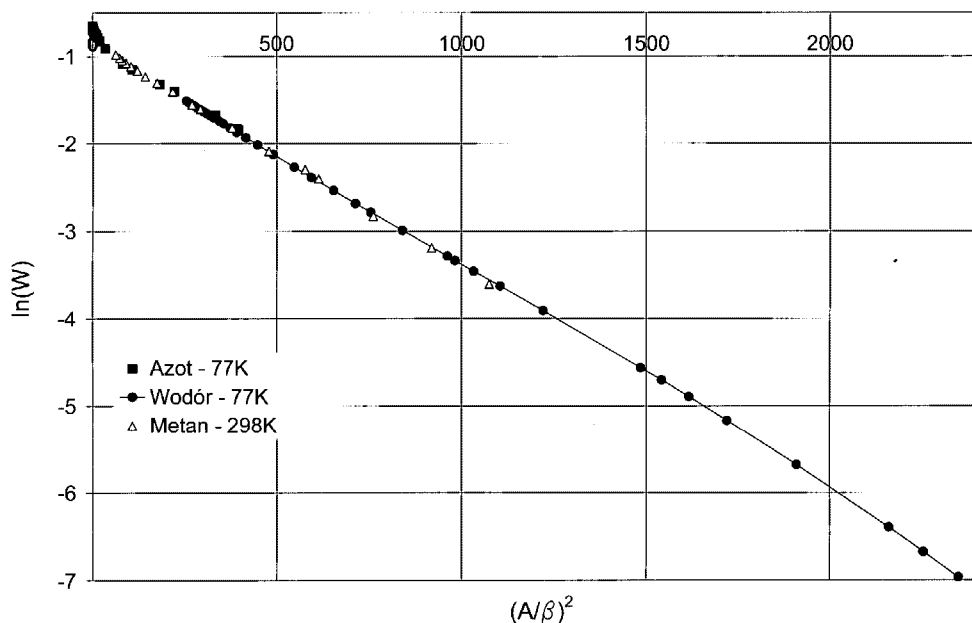
Izotermy adsorpcji/desorpcji (próbka 1 – rys. 4.31) są w pełni odwracalne, co świadczy, że proces ma charakter adsorpcji fizycznej. Wartości maksymalnej chłonności sorpcyjnej pod ciśnieniem 760 mmHg są zgodne z prezentowanymi w literaturze dla różnego typu adsorbentów węglowych [24–25].



Rys. 4.31. Izotermy adsorpcji wodoru (77K) na adsorbentach węglowych

Szczególnie dużą chłonność sorpcyjną wykazują monolityczne adsorbenty węglowe otrzymane przez aktywację wodorotlenkiem potasu, co stanowi dodatkową przesłankę do stwierdzenia, że dobór odpowiedniej metody preparatyki umożliwia otrzymanie adsorbentów o optymalnej dla potrzeb adsorpcyjnego magazynowania strukturze porowatej.

Dla zilustrowania możliwości wykorzystania potencjałowej teorii adsorpcji, na rys. 4.32 dla próbki 19 przedstawiono krzywe charakterystyczne azotu (77 K), metanu (298 K) oraz wodoru (77 K). Punkty doświadczalne dla wszystkich adsorbatów w zadowalający sposób układają się na jednej krzywej, co stwarza przesłanki do wykorzystania krzywych charakterystycznych jako szczególnej postaci termicznego równania adsorpcji umożliwiającego obliczanie danych równowagowych gazów w szerokim przedziale temperatury i ciśnienia.

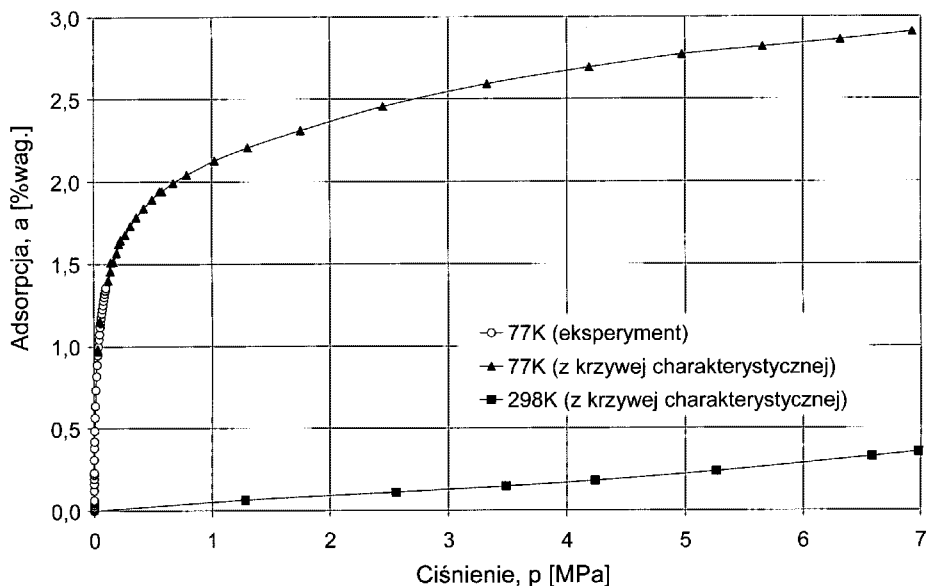


Rys. 4.32. Krzywe charakterystyczne adsorpcji azotu, metanu i wodoru dla adsorbentu węglowego

Z uogólnionej krzywej charakterystycznej wygenerowano izotermy adsorpcji wodoru na badanym węglu aktywnym w temperaturze 77 oraz 298 K (rys. 4.33). Ponieważ funkcji (3) nie da się przedstawić w jawnej postaci, w generowaniu danych równowagowych wykorzystawano je w postaci stabilizowanej. Wartości liczbowe punktów krzywej charakterystycznej wyznaczano numerycznie.

Proponowany sposób analizy danych pozwala na uniezależnienie się od wyboru *a priori* określonego modelu adsorpcji i oszacowanie (ze znacznie większą niż konieczna dla obliczeń inżynierskich dokładnością) w szerokim zakresie ciśnienia i temperatury, wielkości adsorpcji nieznaną substancji nawet z jednej tylko izotermy adsorpcji innej substancji, bez konieczności prowadzenia żmudnych i czasochłonnych doświadczeń.

Z uzyskanych 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 do około 20 MPa, jak i z przechowywaniem gazu w zbiornikach z wodorkami metali.



Rys. 4.33. Izotermi adsorpcji wodoru dla adsorbentu węglowego generowane z krzywej charakterystycznej

Rozwój adsorpcyjnej metody może nastąpić dzięki modyfikacji adsorbentów węglowych, na przykład przez dyspergowanie na jego powierzchni metali przejściowych. Można oczekiwać, że ten znany z procesów katalitycznych efekt użycia węgla aktywnego jako nośnika metali umożliwi zwiększenie gęstości magazynowej nawet o 25% 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.

#### 4.3.6. Wnioski

Z przedstawionych danych wynika, że układy adsorbent węglowy – metan/wodór spełniają podstawowe wymaganie stawiane systemom adsorpcyjnego magazynowania: duża pojemność magazynowa w przeliczeniu na jednostkę objętości zbiornika pod umiarkowanym ciśnieniem magazynowania.

O efektywności magazynowania decydują parametry densymetryczne w powiązaniu z rozwiązaniem układu mikroporów. Efektywny adsorbent węglowy powinien posiadać właściwości stanowiące kompromis pomiędzy optymalną strukturą mikroporową a najbardziej efektywnym sposobem jego upakowania.

Zastosowanie w układach adsorpcyjnego magazynowania adsorbentów węglowych w formie monolitów pozwala na uzyskanie materiału o zminimalizowanej (w porównaniu z materiałami granulowanymi lub ziarnistymi) objętości przestrzeni międzyziarnowych przy równoczesnym zmaksymalizowaniu gęstości nasypowej. Monolity takie wykazują równocześnie podwyższoną wytrzymałość mechaniczną i odporność na ścieranie.



Zaproponowane sposoby opisu danych równowagowych adsorpcji metanu i wodoru dają oparte na termodynamicznych podstawach narzędzie przydatne w analizie zespołu zjawisk towarzyszących procesowi adsorpcyjnego magazynowania paliw gazowych, jak również modelowaniu i projektowaniu zbiorników magazynowych.

*Literatura:*

1. Yan Sun, Congmin Liu, Wei Su, Yaping Zhou, Li Zhou: Principles of methane adsorption and natural gas storage. *Adsorption*, Vol. 15, 2009, p. 133.
2. Alcañiz-Monge J., Lozano-Castello D., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A.: Fundamentals of methane adsorption in microporous carbons. *Microporous and Meso-porous Materials*, Vol. 124, 2009, p. 110.
3. Namvar-Asl M., Soltanieh M, Rashidi A.: Modeling and preparation of activated carbon for methane storage. *Energy Conversion and Management*, Vol. 49, 2008, p. 2471.
4. Czepirski L.: Porowate materiały węglowe w układach magazynowania energii. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, Vol. 23 (Zeszyt specjalny 3), 2007, p. 75.
5. Czepirski L.: Zaawansowane materiały węglowe w układach magazynowania paliw gazowych i energii cieplnej. *Przemiany Środowiska naturalnego a rozwój zrównoważony* (red. M. Kotarba), Wyd. TBPS Geosfera, Kraków 2008, rozdz. 25, p. 297.
6. Czepirski L.: Techniczno - ekonomiczne aspekty metody adsorpcyjnego magazynowania gazu ziemnego. *Ochrona i inżynieria środowiska – zrównoważony rozwój* (Monografie Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Robotyki AGH), Vol. 37, 2008, p.15.
7. Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C.W., Everett D.H., Haynes J.H., Pernicone N., Ramsay J.D.F., Sing K.S.W., Unger K.K.: Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure & Applied Chemistry*, Vol. 66, No. 8, 1994, p. 1739.
8. Do D.D.: *Adsorption Analysis: Equilibria & Kinetics*, Imperial College Press, London 1998.
9. Keller J., Staudt R.: *Gas Adsorption Equilibria*. Springer Science Inc., Boston 2005.
10. Toth J.: *Adsorption – Theory, Modeling, and Analysis*. Marcel Dekker Inc., New York 2001.
11. Valenzuela D.P., Myers A.L.: *Adsorption equilibrium data handbook*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1989.
12. Sosin K.A., Quinn D.F.: Using the high pressure methane isotherm for determination of pore size distribution of carbon adsorbents. *Journal of Porous Materials*, Vol. 1, 1995, p.111.
13. Sosin K.A., Quinn D.F., MacDonald J.A.F.: Changes in PSD of progressively activated carbons obtained from their supercritical methane isotherms. *Carbon*, Vol. 34, No 11, 1996, p. 1335.
14. Wood G.O.: Affinity coefficients of the Polanyi/Dubinin adsorption isotherm equations. A review with compilations and correlations. *Carbon*, Vol. 39, 2001, p.343.
15. Wu J., Stroemqvist M.E., Claeson O., Faengmark I.E., Hammarstroem L-G: A systematic approach for modelling the affinity coefficient in the Dubinin – Radushkevich equation. *Carbon*, Vol. 40, 2002, p. 2587.
16. Yang X., Lin W., Zheng Q., Gu A., Lu X., Song Y: Thermodynamic study of high - pressure adsorption of methane and heats of methane adsorption on microporous carbons. *Journal of Shanghai Jiatong University*, Vol. E-7, No. 2, p. 152.
17. Dubinin M.M.: *Adsorpcja i porowatość*. Wydawnictwo WAT Warszawa 1975.
18. Li M., Gu A.Z.: Determination of the quasi-saturated vapor pressure of supercritical gases in the adsorption potetial theory. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 273, 2004, p. 356.

19. Bałys M.R., Czepirski L., Furmaniak S., Terzyk A.P., Gauden P.A.: Supercritical methane adsorption - a tool for characterization of carbonaceous adsorbents. *Characterization of Porous Solids VIII*, (S. Kaskel, P. Llewellyn, F. Rodriguez-Reinoso, N.A. Seaton – eds), RSC Publishing, Cambridge 2009, p. 240.
20. Alain E., McEnaney B.: Storage of methane in resin carbons beads and discs. *Adsorption Science and technology*, Vol. 23, No. 7, p. 573.
21. Łabojko G.: Otrzymywanie i charakterystyka formowanych węgla aktywnych. *Karbo*, Vol. 54, No. 1, p. 65.
22. Linares-Solano A., Jorda-Beneyto M., Kunovsky M., Lozano-Castello D., Suarez-Garcia F., Cazorla-Amoros D.: Hydrogen storage in carbon materials. *Carbon Materials: Theory and Practice 2008*, (A.P. Terzyk, P.A. Gauden, P. Kowalczyk –eds.), Research Signpost, Triwandrums, India 2008, p. 245.
23. Czepirski L.: Niskotemperaturowa adsorpcja wodoru jako niekonwencjonalny sposób jego magazynowania. *Przemysł Chemiczny*, Vol. 70, 1991, p. 129.
24. Nijkamp N.G., Raaymakers J.E.M.J., van Dille A.J., de Jong K.P.: Hydrogen storage using physisorption - material demands. *Applied Physics A, Materials Science & Technology*, Vol. 72, 2001, p. 619.
25. Vasiliev L.L., Kanonchik L.E., Kulakov A.G., Mishkinis D.A.: Activated carbon and hydrogen adsorption storage. *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials* (T.L. Veziroglu et al. - eds.), Springer 2007, p. 633.