

## Zastosowanie porowatych materiałów węglowych

### ❖ Kataliza heterogeniczna

- Nośniki katalizatorów, konwersja CO parą wodną, reakcje uwodornienia w tym synteza Fischera-Tropscha; szczególnie interesujące dla metali szlachetnych Pt i Pd
- Procesy katalizowane przez porowate materiały węglowe (przemysłowe otrzymywanie fosgenu  $\text{COCl}_2$ ; otrzymywanie innych chloropochodnych  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ ; odwodornienie alkoholi; utlenianie  $\text{SO}_2$  do  $\text{SO}_3$  i  $\text{NO}$  do  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  do  $\text{S}_2$ )

Faza aktywna: pallad, platyna, żelazo, kobalt, nikiel, miedź, chrom, molibden, ich tlenki i siarczki

**Zalety:** możliwość pracy w środowisku kwaśnym i zasadowym, stabilna struktura, dobrze rozwinięta i dająca się regulować porowatość, przewodnictwo elektronowe, kontrolowana hydrofobowość, łatwość odzyskania katalizatora

**Wady:** zanieczyszczenia nieorganiczne, niska wytrzymałość mechaniczna, mikroporowata tekstura.

Zastosowanie węgla aktywnych:

- Adsorpcja z fazy gazowej
    - usuwanie zanieczyszczeń występujących w niewielkich stężeniach lub jako końcowy etap wielostopniowego oczyszczania gazów:
    - usuwanie węglowodorów ( $\text{C}_2 - \text{C}_4$ ) z gazu ziemnego
- reszta jak poniżej

## Oczyszczanie gazów

- Usuwanie zanieczyszczeń występujących w niewielkich stężeniach lub jako końcowy etap wielostopniowego oczyszczania gazów:
  - Usuwanie  $H_2S$  z gazu ziemnego
  - Usuwanie zanieczyszczeń śladowych i  $CO_2$  z biogazu
  - Usuwanie  $SO_2$  i  $NO_x$  z gazów spalinowych
- Rozdział mieszanin gazowych w celu wydzielenia cennych składników z gazów przemysłowych, odzyskiwanie rozpuszczalników, rozdział azotu od tlenu,  $CO_2$  i  $CH_4$  od azotu
- Adsorpcja par benzyny w instalacjach magazynowania i dystrybucji paliw płynnych
- Systemy klimatyzacji
- Usuwanie par rtęci z powietrza
- Filtry w papierosach
- Maski gazowe (impregnowane węgle aktywne)
- Adsorpcja radioaktywnych składników (jod, jodek metylu, krypton, ksenon) z systemu wentylacyjnego reaktorów nuklearnych

- odzyskiwanie rozpuszczalników w przemyśle farb i lakierów
- usuwanie par rtęci z powietrza
- maski gazowe (impregnowane węgle aktywne)
- adsorpcja radioaktywnych składników (jod, krypton, ksenon, jodek metylu) z wentylacji reaktorów jądrowych
- magazynowanie gazu ziemnego, wodoru,  $CO_2$

- Podział ze względu na zastosowanie
  - sита molekularne - szerokość porów 0.2-0.4 [nm], objętość porów  $< 0.3 \frac{cm^3}{g}$
  - do adsorpcji w fazie gazowej - szerokość  $> 0.6$  [nm], objętość  $< 1 \frac{cm^3}{g}$
  - do adsorpcji w fazie ciekłej - szerokość  $> 1$  [nm], objętość  $< 3 \frac{cm^3}{g}$

Węgla aktywne o szerszych porach niż dla adsorpcji z gazów. Często produkowane w procesach aktywacji chemicznej drewna, łupin, torfu i węgla brunatnego.

`magiczny wykres, na którym to co wyżej. Nie ma go w materiałach, może ktoś zrobić zdjęcie

Dwie główne grupy zastosowań:

- usuwanie substancji powodujących nieprzyjemny zapach, kolor, smak płynów, w tym uzdatnianie wody
- koncentracja lub odzyskiwanie substancji rozpuszczonych z roztworów

Granulowane węgle aktywne - procesy ciągłe, możliwa regeneracja

Pyłowe węgle aktywne - procesy okresowe

## Zastosowanie porowatych materiałów węglowych

### Adsorpcja z fazy ciekłej, głównie z wody

- ❖ Uzdatanianie wody pitnej (smak, barwa, zapach) i gruntowej
  - naturalne substancje organiczne (*NOM*) oraz mineralne (*As*, *Cd*)
  - syntetyczne związki organiczne (*oleje*, *związki aromatyczne*, *fenole* i *chlorofenole*,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ , *detergenty*, *pestycydy*, *barwniki*, *surfaktanty* oraz *produkty ich rozkładu*)
  - uboczne produkty uzdatniania wody (*chloro- i bromometany*)
- ❖ Oczyszczanie ścieków przemysłowych i komunalnych –  
przemysł koksowniczy, rafineryjny, chemiczny, papierniczy, chemiczny (*m.in. WWA, fenole*), galwanizernie (*Pt, Cr, Ni.*), rozpuszczalniki z pralni chemicznych,
- ❖ Przemysł spożywczy – cukier, słodziki, miód, soki, syropy, napoje alkoholowe i bezalkoholowe, oleje roślinne, drożdże, itp.
- ❖ Przemysł farmaceutyczny – oczyszczanie stosowanej wody  
separacja antybiotyków, witamin, sterydów, procesy fermentacji, filtry do dializy, opatrunki na rany

## Metody badania porowatości i powierzchni właściwej

### Struktura mikro- i mezoporowata

- Fizyczna adsorpcja gazów
- Kalorymetria immersyjna
- Kalorymetria przepływowa
- Małokątowe rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego (SAXS)
- Transmisyjna mikroskopia elektronowa o wysokiej zdolności rozdzielczej (HRTEM)

### Struktura mezo- i makroporowate

- Porozymetria rtęciowa
- Transport płynu w porach (przepuszczalność i dyfuzja)
- Analiza mikroskopowa (mikroskopia optyczna i skaningowa mikroskopia elektronowa)

$$a = f(p)$$

$$T = \text{const.}$$

Izotermy adsorpcji przedstawiają zależność ilości zaadsorbowanej substancji (mmol/g) lub objętości zaadsorbowanego gazu ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) od równowagowego ciśnienia parcjalego  $p/p_0$  w stałej temperaturze).

$N_2$

w 77K tylko dla porów  $>0.7\text{nm}$

slajd na podstawie p.19 s.5-6



**Fizyczna adsorpcja gazów** - podstawowa i powszechnie stosowana metoda badania porowatości w zakresie mikro- i mezoporów.

N<sub>2</sub> w 77K

CO<sub>2</sub> w 273K (298K)

Benzen w 298K

Krypton w 77K

Do ilościowego opisu procesu adsorpcji wykorzystywane są **izotermy adsorpcji**.

Z analizy izoterm adsorpcji można uzyskać następujące informacje:

- Oszacować powierzchnię właściwą,
- Oszacować objętości porów w różnych zakresach wymiarów porów,
- Ocenic chemizm powierzchni adsorbentu,
- Poznać podstawy procesu adsorpcji, tj. naturę fazy zaadsorbowanej,
- Ocenic skuteczność węgla w procesach oczyszczania/separacji.

### **Izotermy adsorpcji**

Dla procesów adsorpcji prowadzonych w stałej temperaturze, równowagę adsorpcyjną można opisać równaniem izotermy adsorpcji:

$$a = f(p)T = \text{const}$$

**a** - ilość zaadsorbowanej substancji przypadająca na jednostkę masy adsorbentu

**p** – ciśnienie adsorbatu w stanie równowagi

Izotermy adsorpcji służą do ilościowego opisu procesu adsorpcji i stanowią podstawę do wyznaczania parametrów struktury porowatej.

Przedstawiają zależność ilości zaadsorbowanej substancji (mmol/g,) lub objętości zaadsorbowanego gazu (cm<sup>3</sup>/g, cm<sup>3</sup>N<sub>2</sub>STP/g) od równowagowego ciśnienia parcjalego  $p/p_0$  w stałej temperaturze.

Interpretacja izoterm adsorpcji jest skomplikowana, zwłaszcza w zakresie adsorpcji w mikroporach. Łatwiej jest w przypadku mezoporów. Makropory zachowują się podobnie jak powierzchnia zewnętrzna i w mikroporowatych materiałach są odpowiedzialne za poniżej 1% adsorpcji.

Wyróżnia się 6 typów izoterm adsorpcji różniących się kształtem.

### Klasyfikacja typów izoterm adsorpcji zalecana przez IUPAC:

**Typ I** – (izoterma Langmuira) – adsorbenty mikroporowatych

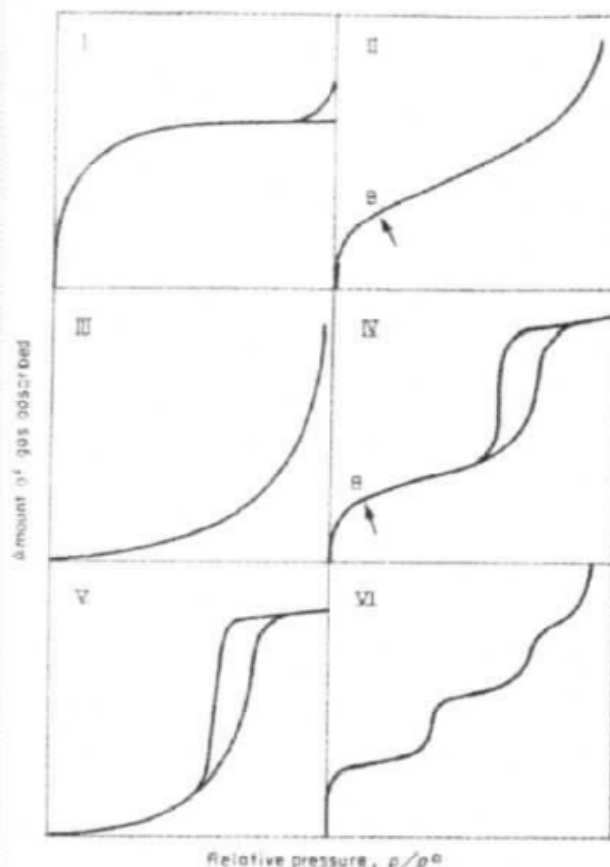
**Typ II** – adsorbenty makroporowate, przy małym  $p/p_0$  tworzy się warstwa monomolekularna, a po zapelnieniu powierzchni – kolejne warstwy,

**Typ III** – adsorbenty makroporowate, słabe oddziaływania między adsorbentem a adsorbentem, szybsza adsorpcja po zapelnieniu pierwszej warstwą

**Typ IV** – makro- i mezopory, występuje pętla histerezy związana z kondensacją kapilarną w mezoporach

**Typ V** – podobna do typu III, ale zawiera mezopory. Występuje sporadycznie.

**Typ VI** – etapowa adsorpcja wielowarstwowa na jednorodnej powierzchni nieporowatej.



Oś Y: ilość zaadsorbowanego gazu (mmol/g)

Oś X: ciśnienie względne adsorbentu ( $p/p_0$ )

w punkcie B na wykresach powstaje monowarstwa