RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS OCHRONNY WZORU UŻYTKOWEGO**

(19) **PL**

(11) **68196**

(13) **Y1**

(21) Numer zgłoszenia: **123233**

(22) Data zgłoszenia: **24.11.2011**

(51) Int.Cl.
G01N 33/24 (2006.01)
G01N 25/20 (2006.01)
G01K 17/00 (2006.01)

(54) **Układ do pomiaru ciepła zwilżania sorbentów węglowych**

(62) Numer zgłoszenia macierzystego:
397112

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
27.05.2013 BUP 11/13

(45) O udzieleniu prawa ochronnego ogłoszono:
29.01.2016 WUP 01/16

(73) Uprawniony z prawa ochronnego:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wzoru użytkowego:
BRONISŁAW BUCZEK, Kraków, PL
ELIZA WOLAK, Kraków, PL

PL 68196 Y1

Opis wzoru

Przedmiotem wzoru użytkowego jest układ do pomiaru ciepła zwilżania sorbentów węglowych takich jak monolity, węgle aktywne, węgle kopalne.

Sorbenty węglowe zanurzone w ciekłym adsorbacie gromadzą cząsteczki cieczy zwilżającej, dzięki energii dyspersyjnego oddziaływania z powierzchnią i objętością ich porów. Zjawisku temu towarzyszy wydzielanie się ciepła, które nazywane jest ciepłem zwilżania. Ponadto na efekt dyspersyjny nakłada się elektrostatyczne oddziaływanie funkcyjnych grup np. tlenowych z polarnymi molekułami zwilżającej cieczy. Wielkość ciepła zwilżania dostarcza informacji o energii powierzchniowej ciał zanurzonych w cieczy oraz ich strukturze porowatej. Znajomość efektów cieplnych zwilżania materiałów węglowych jest wykorzystywana w badaniach właściwości sorpcyjnych, do charakteryzowania struktury adsorbentów oraz wyznaczania powierzchni węgli kopalnych.

Znane jest wykorzystywanie badania kalorymetrycznego pomiaru ciepła zwilżania, polegające na zastosowaniu cieczy zwilżających o różnych średnicach cząsteczek oraz polarności umożliwia wyznaczenie rozkładu rozmiarów porów adsorbentu i powierzchni właściwej [F. Stoeckli, T.A. Centeno, On the determination of surface areas in activated carbons, Carbon 43, 1184–1190 (2005)] oraz określenia chemicznej budowy powierzchni adsorbentów [J. Silvestre-Albero, C. Gómez de Salazar, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodriguez-Reinoso, Characterization of microporous solids by immersion calorimetry, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 187–188, 151–165 (2001); P. Ulbig, T. Friese, S. Schulz, J. Seippel, Experimental study at the solid/liquid interface: Enthalpies of wetting of several liquids onto active carbon, Thermochimica Acta 310, 217–222 (1998)]. Entalpia zwilżania zależy od oddziaływań pomiędzy grupami funkcyjnymi cieczy zwilżającej i powierzchni adsorbentu. Znając entalpię zwilżania można określić energetyczną i geometryczną heterogeniczność adsorbentu [M.V. López-Ramón, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, Specific and non-specificinteractions of watermolecules with carbonsurfaces from immersion-calorimetry, Carbon 38, 825–829 (2000)]. Pomiary kalorymetryczne cechuje złożoność pomiarów oraz wymagają kosztownych urządzeń do wyznaczania ciepła zwilżania.

Układ do pomiaru efektu cieplnego zwilżania według wzoru użytkowego, charakteryzuje się tym, że stanowi go umieszczona w przestrzeni izolowanej aparatura pomiarowa składająca się z naczynia kalorymetrycznego zawierającego adsorbent węglowy, zbiornika z cieczą zwilżającą oraz kranu wprowadzającego ciecz zwilżającą, przy czym do układu podłączona jest pompa próżniowa z filtrem i naczyniem kontrolnym, a także układ rejestrujący pomiar, przy czym w naczyniu kalorymetrycznym materiał węglowy w postaci pylistej zabezpiecza dodatkowo siateczka metalowa.

Do aparatu podłączony jest układ pomiarowy mierzący temperaturę w funkcji czasu, z dokładnością 0,1°C, przez cały czas pomiaru elektroniczny system rejestruje zmianę temperatury, w odstępach co 1 sek. Pomiar kończymy, gdy kolejne trzy odczyty temperatury wskazują na jej spadek.

Zastosowanie próżni pozwala na odgazowanie materiału badawczego. Elektroniczny system do pomiaru temperatury, jest dokładniejszy i bezpieczniejszy niż termometr rtęciowy.

Układ ten pozwala na wyznaczenie ciepła zwilżania różnego rodzaju materiałów węglowych.

Zaletą układu jest jego prosta konstrukcja i łatwa obsługa. Układ pomiarowy pozwala oszacować efekty cieplne adsorpcji metanolu dla monolitów węglowych.

Układ do pomiaru ciepła zwilżania według wzoru użytkowego został objaśniony na rysunku schematycznym.

Układ według wzoru użytkowego składa się z naczynia kalorymetrycznego 1, zbiornika z cieczą zwilżającą 2 oraz kranu K1 wprowadzającego ciecz zwilżającą do naczynia kalorymetrycznego zawierającego adsorbent węglowy. Do izolowanej przestrzeni pomiarowej podłączona jest pompa próżniowa typu PL 2/2 (max. podciśnienie – 0,095 MPa (50 mbar wartości bezwz.) 4 wraz z filtrem 6 i naczyniem kontrolnym 5 oraz elektroniczny system do pomiaru temperatury 3. Zastosowanie w układzie pomiarowym próżni pozwala na odgazowanie materiału badawczego. Układ zawiera kran K3 zapowietrzający zbiornik 2 z cieczą zwilżającą oraz kran K4 zapowietrzający naczynie kalorymetryczne 1. Za pomocą kranu K5 można podłączyć do próżni naczynie 2.

Przed przystąpieniem do pomiarów, próbki materiałów węglowych suszy się w temperaturze 120°C przez okres 2 godz. Następnie w naczyniu kalorymetrycznym 1 umieszcza się ok. 2 g badanego materiału odważonego z dokładnością 10^{-4} g. Gdy materiał węglowy jest w postaci pylistej dodatkowo na nim umieszcza się siateczkę metalową. Naczynie kalorymetryczne 1 wraz z próbką podłącza się do aparatury na szlifie za pomocą smaru i zakłada się izolację. Całe naczynie kalorymetryczne wraz z adsorbentem

odgazowano przez otwarcie kranu K2. Podczas odgazowania węgla utrzymywano próżnię w naczyniu kalorymetrycznym 1. Po uzyskaniu równowagi w układzie i zamknięciu kranu do próżni K2, wprowadza się odmierzoną ilość cieczy zwilżającej w ilości 10 cm^3 ze zbiornika 2 poprzez otwarcie kranu K1. Do aparatu podłącza się układ pomiarowy mierzący temperaturę w funkcji czasu, z dokładnością 0,1°C. Przez cały czas pomiaru elektroniczny system 3 rejestruje zmianę temperatury, w odstępach co 1 sek. Pomiar zostaje zakończony gdy kolejne trzy odczyty temperatury wskazują na jej spadek.

Układ według wzoru użytkowego umożliwia wyliczenie ciepła zwilżania jn.

Ciepło zwilżania metanolem (Q) obliczono z zależności:

$$Q = (C_{wA}V_Ad_A + C_{wC}m_C)\Delta T$$

gdzie:

ciepło właściwe metanolu $C_{wA} = 2{,}334 \frac{J}{g°C}$

objętość metanolu $V_A = 10\ cm^3$

ciężar właściwy metanolu $d_A = 0{,}792 \frac{g}{cm^3}$

ciepło właściwe węgla $C_{wC} = 1{,}257 \frac{J}{g°C}$

m_C – ilość adsorbentu użyta w pomiarze, *g*

ΔT – przyrost temperatury od stanu równowagi do maksymalnie osiąganej temperatury w układzie.

P r z y k ł a d 1

Ocena efektów cieplnych zwilżania metanolem.

Przedmiotem oceny były cztery monolity, otrzymane z surowców pochodzenia węglowego, udostępnione przez Zakład Węgla i Materiałów Węglowych, Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.

Charakterystyka technologiczna (surowiec, polimer) oraz oznaczenia monolitów są następujące:

PS25MA – półkoks z paku węglowego z koksowni Makoszowy z 10% alkoholem poliwinylowym (PVA) jato lepiszcze

PS25MF – półkoks z paku węglowego z koksowni Makoszowy z 10% fluorkiem poliwinylidenu (PVDF)

CS25MA – półkoks z węgla z kopalni Szczygłowice z 7,5% PVA

CS25MF – półkoks z węgla z kopalni Szczygłowice z 8,5% PVDF.

Charakterystykę strukturalną monolitów przedstawiono w tabeli 1.

T a b e l a 1

Parametry strukturalne monolitów węglowych

Monolit	Objętość mikroporów W_0 cm^3/g	Energia adsorpcji E_0 kJ/mol	Powierzchnia właściwa S_{BET} m^2/g	Objętość porów V_p cm^3/g
PS25MA	0,714	18,3	1910	0,925
PS25MF	0,672	18,1	1830	0,887
CS25MA	0,709	18,4	1880	0,876
CS25MF	0,689	18,4	1805	0,854

Przed przystąpieniem do pomiarów monolity węglowe suszono przez 3 godziny w temperaturze 120°C. Próbki w ilości ok. 2 g umieszczano w naczyniu pomiarowym i odgazowywano, aż do osiągnięcia stanu równowagi. Następnie wprowadzano 10 cm^3 alkoholu metylowego.

W oparciu o wyniki pomiarów obliczono zmianę temperatury w czasie (dT/dt). Obliczenia wykonano dla temperatury odniesienia po wprowadzeniu alkoholu metylowego do ostatniej zarejestrowanej maksymalnej temperatury pomiaru. Przedstawiono przyrost temperatury (ΔT) oraz obliczono efekty cieplne zwilżania metanolem (Q) dla materiałów monolitycznych, zaś wyniki zestawiono w tabeli 2.

T a b e l a 2
Efekt cieplny i ciepło zwilżania monolitów

Monolit	ΔT	Q, J/g	dT/dt
PS25MA	7,6	159,83	177,0
PS25MF	5,3	111,03	331,2
CS25MA	7,9	165,14	35,9
CS25MF	7,6	160,43	119,8

P r z y k ł a d 2

Wyznaczanie efektu cieplnego zwilżania węgla aktywnego WG12 firmy Gryfskand różnymi cieczami zwilżającymi (adsorbatami).

Jako ciecze zwilżające stosowano zgodnie z normą PN-90/C-97554 benzen oraz cykloheksan, metanol oraz toluen.

W tabeli 3 przedstawiono parametry strukturalne dla węgla aktywnego WG12.

T a b e l a 3
Parametry strukturalne węgla aktywnego WG12

Węgiel	Objętość mikroporów W_0 cm^3/g	Energia adsorpcji E_0 kJ/mol	Powierzchnia właściwa S_{BET} m^2/g	Objętość porów V_p cm^3/g
WG12	0,394	19,5	1020	0,493

Węgiel aktywny przed pomiarem wygrzewano przez 3 godziny w temperaturze 120°C (393 K). Próbki w ilości ok. 3 g umieszczano w naczyniu pomiarowym i odgazowywano. Następnie wprowadzano 20 cm^3 cieczy zwilżającej.

W tabeli 4 przedstawiono przyrost temperatury (ΔT) oraz obliczone efekty cieplne zwilżania (Q) dla różnych cieczy zwilżających.

T a b e l a 4
Efekt cieplny i ciepło zwilżania węgla aktywnego

Ciecz zwilżająca	ΔT	Q, J/g
Benzen	4,6	154,9
Cykloheksan	4,0	126,4
Metanol	4,3	175,2
Toluen	5,8	192,7

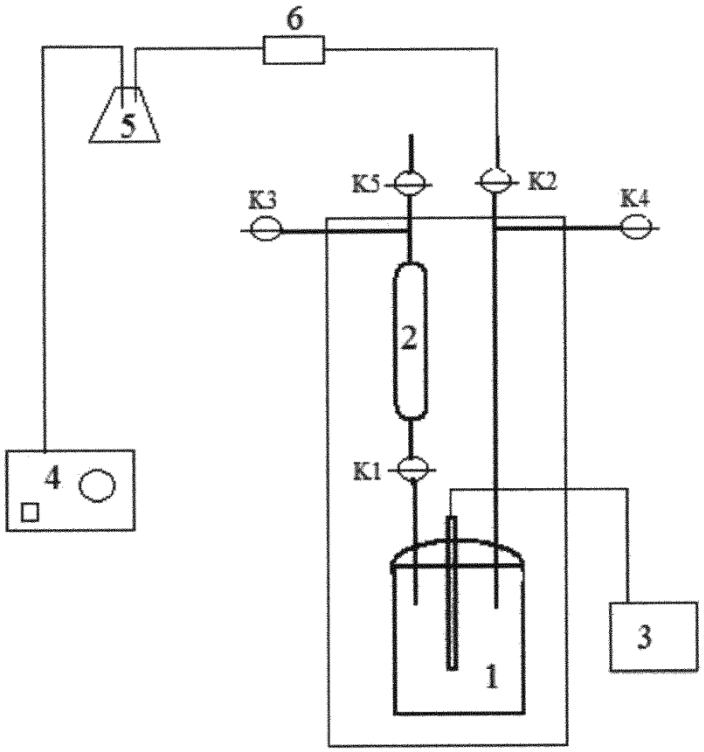
Określając ciepło zwilżania można dokonać oceny efekty cieplnego adsorpcji materiałów do magazynowania ciepła |B. Buczek, E. Wolak, Nanostructural active carbons from vegetable precursors for heat storage system, Chemical and Process Engineering, 2009, 30]. Ciepło zwilżania można również wykorzystać do określenia względnej powierzchni węgla, wyznaczania ciepła adsorpcji, badania hydrofilności węgla oraz określenia stopnia utlenienia powierzchni adsorbentu [H. Jankowska, A. Świątkowski, Choma, Węgiel aktywny, WNT Warszawa 1985].

Układ według wzoru użytkowego pozwala uniknąć długotrwałych i kilkukrotnych pomiarów izoterm adsorpcji wykorzystywanych do wyznaczania izosterycznego ciepła adsorpcji oraz stosować do pomiaru ciepła zwilżania bezpieczne sorbaty (ciecze zwilżające) w zamian za rakotwórczy benzen.

Zastrzeżenia ochronne

1. Układ do pomiaru ciepła zwilżania sorbentów węglowych wyposażony w aparaturę pomiarową, **znamienny tym**, że stanowi go aparatura pomiarowa umieszczona w przestrzeni izolowanej, składająca się z naczynia kalorymetrycznego (1) zawierającego adsorbent węglowy, zbiornika (2) z cieczą zwilżającą połączonego z kranem (K1) doprowadzającym ciecz zwilżającą do naczynia pomiarowego, kranu (K2 i K5) doprowadzającego do próżni, kranów zapowietrzających (K3, K4), przy czym do układu podłączona jest pompa próżniowa (4) z filtrem (6) i naczynie kontrolne (5) oraz układ (3) rejestrujący pomiar.

2. Układ według zastrz. 1, **znamienny tym**, że układ (3) rejestrujący pomiar stanowi elektroniczny system mierzący temperaturę w funkcji czasu.

3. Układ według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w naczyniu kalorymetrycznym (1) materiał węglowy w postaci pylistej zabezpiecza dodatkowo siateczka metalowa.

Rysunek