

Sylwester FURMANIAK^{1*}, Artur P. TERZYK¹, Piotr A. GAUDEN¹, Piotr KOWALCZYK²
Peter J.F. HARRIS³

¹ Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Zespół Fizykochemii
Materiałów Węglowych, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

² Uniwersytet Technologiczny w Curtin, Wydział Chemii, Instytut Nanotechnologii
P.O. Box U1987, Perth, WA 6845, Australia

³ Uniwersytet w Reading, Centrum Zaawansowanej Mikroskopii, Whiteknights
Reading RG6 6AF, Wielka Brytania

*e-mail: sf@chem.umk.pl

Synergiczny wpływ wymiaru nanoporów węgla aktywnego oraz utlenienia jego powierzchni na adsorpcję CO₂ z mieszanin CH₄/CO₂

W związku z rosnącym znaczeniem metanu jako paliwa rozdział mieszaniny CH₄ i CO₂ jest procesem ważnym z praktycznego punktu widzenia, ponieważ CO₂ stanowi częstą domieszkę zarówno naturalnego gazu ziemnego, jak i biogazu. Jedną ze stosowanych w tym celu metod jest technika *pressure swing adsorption*, bazująca na różnicach w adsorpcji składników mieszaniny. Wśród stosowanych adsorbentów ważne miejsce zajmują węgle aktywne. Ponieważ pomiary doświadczalne adsorpcji mieszanin gazów są czasochłonne i wymagają zaawansowanej aparatury, symulacje komputerowe mogą stanowić prostszą i szybszą alternatywę. W pracy przedstawiono wyniki zastosowania symulacji Monte Carlo w wielkim zespole kanonicznym do modelowania adsorpcji i rozdziału mieszaniny CH₄/CO₂ na węglach aktywnych. Wykorzystano model węgla zaproponowany przez Harrisa i innych. Analizowano wpływ zarówno systematycznie zmieniającej się porowatości węgla, jak i obecności na jego powierzchni różnych ilości grup tlenowych. Wykazano, że oba czynniki wpływają na rozdział mieszaniny CH₄/CO₂. Spośród nich to utlenienie powierzchni węgla jest czynnikiem bardziej istotnym. Podczas gdy zwiększenie odsetka małych mikroporów (o średnicy poniżej 1 nm) pozwala na zwiększenie skuteczności rozdziału o kilkadziesiąt procent, to wprowadzenie grup karbonylowych prowadzi nawet do 2-3-krotnego wzrostu wartości równowagowego współczynnika rozdziału. Węgiel optymalny do rozdziału mieszaniny CH₄/CO₂ powinien nie tylko posiadać odpowiednio małe pory, ale również zawierać możliwie dużo powierzchniowych.

Słowa kluczowe: wychwyt CO₂, separacja adsorpcyjna, utlenione materiały węglowe, symulacje Monte Carlo

Wstęp

W związku z rosnącą rolą metanu jako paliwa rozdział mieszaniny CH₄/CO₂ jest procesem ważnym z praktycznego punktu widzenia. CO₂ jest częstą domieszką naturalnego gazu ziemnego, wpływającą na obniżenie jego kaloryczności. Problem ten jest jeszcze bardziej istotny w przypadku biogazu. W procesie jego wytwarzania rozkładowi biomasy towarzyszy powstawanie znacznych ilości CO₂, skutkujące znaczną zawartością tego związku w biogazie. Jedną z metod rozdziału mieszanin gazów powszechnie stosowanych w praktyce jest technika *pressure swing*

adsorption (PSA) [1]. Metoda PSA bazuje na różnicach w adsorpcji składników mieszaniny na adsorbentach stałych. Wśród stosowanych adsorbentów ważne miejsce zajmują węgle aktywne [2-5].

O właściwościach adsorpcyjnych węgla aktywnych decydują dwa główne czynniki: ich porowatość oraz obecność grup powierzchniowych, np. tlenowych [6, 7]. O ile porowatość jest czynnikiem szeroko dyskutowanym w literaturze, to doniesienia związane z wpływem chemicznej natury powierzchni węgla na adsorpcję i/lub separację niepolarnych związków chemicznych są dość rzadkie [8]. Jak wcześniej wykazano, również w przypadku związków niepolarnych, takich jak N_2 , CO_2 czy CH_4 , obecność grup tlenowych na powierzchni węgla istotnie wpływa na ich adsorpcję [9-11]. Można zatem oczekiwać, iż czynnik ten będzie miał również wpływ na rozdział mieszanin tych gazów. Należy pamiętać, że zwiększenie adsorpcji CO_2 można uzyskać również poprzez wzbogacenie powierzchni węgla o heteroatomy inne niż tlen, jak na przykład azot [12-14].

Badania doświadczalne adsorpcji mieszanin gazów są czasochłonne i wymagają zaawansowanej aparatury. W związku z tym w przypadku systematycznych badań (dotyczących różnych adsorbentów przy różnym ciśnieniu całkowitym mieszaniny i jej składzie) symulacje komputerowe mogą stanowić szybszą i prostszą alternatywę. Obliczenia z zastosowaniem technik Monte Carlo (MC) (zwłaszcza w wielkim zespole kanonicznym) są jedną z najbardziej wiarygodnych i bliskich rzeczywistości metod badania zjawisk adsorpcyjnych [15, 16]. Symulacje MC pozwalają na bezpośredni wgląd w mechanizm procesu na poziomie molekularnym. Ważnym narzędziem podczas symulacji właściwości adsorpcyjnych materiałów węglowych są tzw. wirtualne węgle porowate (WWP) [17-19], czyli modele atomistyczne odzwierciedlające cechy rzeczywistych adsorbentów. Jeden z ważnych modeli WWP został zaproponowany przez Harrisa i innych [20-22] w oparciu o badania z zastosowaniem wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej. Struktury modelowe tego typu zawierają fullerenopodobne fragmenty węglowe, w których pierścieniom sześcioczołowym towarzyszą również pierścienie pięcio- i siedmioczołowe, dzięki czemu fragmenty są pozakrzywiane (co pozostaje w zgodności z obserwacjami mikroskopowymi).

W prezentowanej pracy przedstawione zostaną wyniki systematycznych badań symulacyjnych (z zastosowaniem modelu WWP zaproponowanego przez Harrisa i innych) dotyczących wpływu zmian porowatości oraz obecności grup powierzchniowych na adsorpcję i rozdział mieszanin CH_4/CO_2 , które były przedmiotem jednej z naszych publikacji [8].

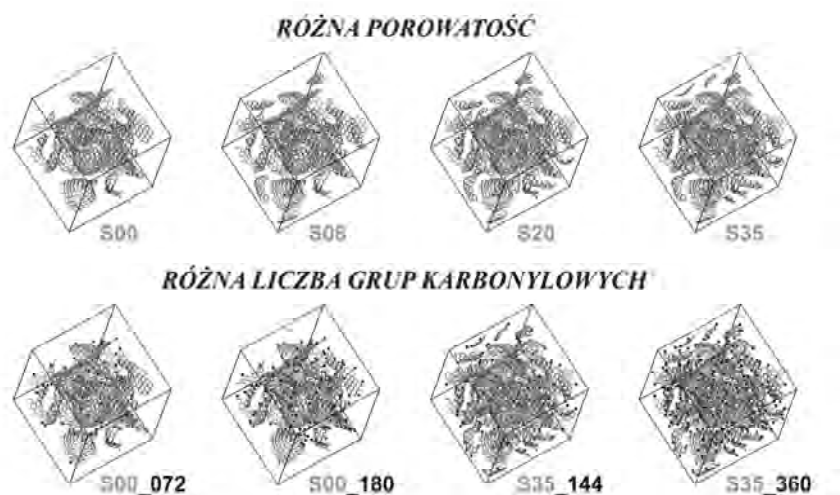
1. Metodyka symulacji

1.1. Komórki symulacyjne

Rozważana seria WWP o systematycznie zmieniającej się porowatości (bazująca na wcześniej wspomnianym modelu Harrisa i innych) została szczegółowo opisana poprzednio [23]. Kolejne węgle modelowe wygenerowano poprzez sukce-

sywne losowe wprowadzanie niewielkich fragmentów węglowych do wyjściowej struktury S00. W ten sposób uzyskano serię 10 WWP (oznaczonych kolejno jako S00, S04, S08, S12, S16, S20, S24, S28, S32 i S35). Dodatkowo dla skrajnych węgli w serii (tj. S00 i S35) zastosowano procedurę wirtualnego utleniania [9, 10] w celu stopniowego wprowadzania grup karbonylowych na ich powierzchnię. Wygenerowano dwie serie węgli utlenionych: (i) S00_036, S00_072, S00_108, S00_144 i S00_180 [9] oraz (ii) S35_072, S35_144, S35_216, S35_288 i S35_360 [10], gdzie druga liczba oznacza ilość wprowadzonych grup karbonylowych. Wszystkie WWP znajdowały się w sześciennych komórkach symulacyjnych o rozmiarze $4,6 \times 4,6 \times 4,6$ nm z periodycznymi warunkami brzegowymi w trzech kierunkach. Wybrane WWP przedstawia rysunek 1.

W celu charakteryzacji porowatości rozważanych struktur wykorzystano metodę geometryczną, którą zaproponowali Bhattacharya i Gubbins (BG) [24]. W metodzie BG w celu wyznaczenia histogramu średnic porów znajduje się iteracyjnie największe sfery możliwe do umieszczenia w porach. Średnice sfer korespondują z rozmiarami porów [25].



Rys. 1. Struktura wybranych węgli wirtualnych o różnej porowatości (górne rysunki) oraz z wprowadzoną różną liczbą grup funkcyjnych (dolne rysunki). Atomy tlenu zaznaczono jako czarne kule; ramki odzwierciedlają rozmiar komórki symulacyjnej

Fig. 1. Structures of selected virtual porous carbons having different porosity (upper panel) and different number of introduced functionalities (bottom panel). Oxygen atoms are presented as black balls; the frames reflect the size of the simulation box

1.2. Modelowanie adsorpcji mieszanin CH_4/CO_2

Adsorpcja/separacja mieszaniny CH_4/CO_2 w porach WWP dla $T = 298$ K była modelowana z wykorzystaniem symulacji Monte Carlo w wielkim zespole kanonicznym (GCMC) [15, 16]. Obliczenia wykonano dla czterech wartości całkowite-

go ciśnienia mieszaniny, tj. atmosferycznego (0,10 MPa) oraz trzech arbitralnie wybranych wyższych wartości (0,25; 0,50 oraz 1,00 MPa). Dla każdej wartości ciśnienia rozważano następujące ułamki molowe CO₂ w fazie gazowej (y_{CO_2}): 0,0; 0,01; 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 0,95; 0,975; 0,99 oraz 1,0. Szczegółowy opis metodyki symulacji można znaleźć w [8].

W oparciu o wyniki symulacji wyznaczono średnią liczbę cząsteczek CH₄ oraz CO₂ w komórce symulacyjnej ($\langle \text{CH}_4 \rangle$ i $\langle \text{CO}_2 \rangle$). Wielkości te posłużyły do obliczenia ułamków molowych składników mieszaniny w fazie zaadsorbowanej:

$$x_{\text{CH}_4} = \frac{\langle \text{CH}_4 \rangle}{\langle \text{CH}_4 \rangle + \langle \text{CO}_2 \rangle} \quad (1)$$

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{\langle \text{CO}_2 \rangle}{\langle \text{CH}_4 \rangle + \langle \text{CO}_2 \rangle} \quad (2)$$

Efektywność rozdziału mieszaniny określano z wykorzystaniem równowagowego współczynnika rozdziału względem CO₂:

$$S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = \frac{x_{\text{CO}_2}/x_{\text{CH}_4}}{y_{\text{CO}_2}/y_{\text{CH}_4}} \quad (3)$$

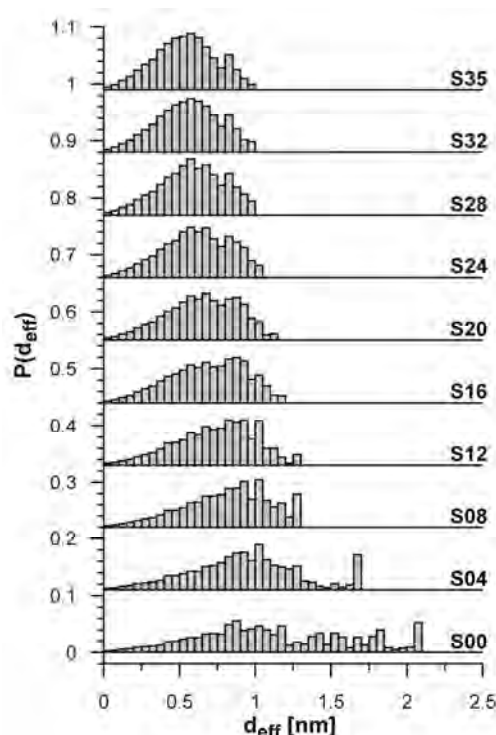
gdzie x oraz y oznaczają ułamki molowe składników odpowiednio w fazie zaadsorbowanej oraz gazowej. Wartość $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} > 1$ oznacza wzbogacenie fazy zaadsorbowanej w CO₂ w stosunku do fazy gazowej.

2. Wyniki i dyskusja

Rysunek 2 przedstawia histogramy rozmiarów porów dla rozważanej serii węgla nieutlenionych. Wszystkie WWP są mikroporowate, tj. średnice ich porów nie przekraczają 2 nm, przy czym przechodząc od struktury S00 do S35, można zauważyć stopniowe zanikanie szerszych mikroporów o rozmiarze powyżej 1 nm. W przypadku serii węgla utlenionych, jak wcześniej pokazano [9, 10], wirtualne utlenianie praktycznie nie wpływa na ich strukturę porowatą.

Rysunek 3 porównuje ułamki molowe CO₂ w fazie zaadsorbowanej w porach wszystkich rozważanych WWP (x_{CO_2}) w funkcji ułamka molowego w fazie gazowej (y_{CO_2}) dla skrajnych wartości całkowitego ciśnienia mieszaniny, tj. 0,10 i 1,00 MPa (dla pozostałych wartości ciśnienia obserwuje się analogiczne prawidłowości). Można zauważyć, że x_{CO_2} jest istotnie wyższy niż y_{CO_2} niezależnie od rodzaju WWP. Sugeruje to, że cząsteczki CO₂ w porównaniu z cząsteczkami CH₄ są preferencyjnie adsorbowane w porach węglowych. W przypadku serii węgla nieutlenionych (rys. 3a) można zauważyć, że przy przejściu od struktury S00 do S35 stopniowemu zanikowi szerszych mikroporów ($d_{\text{eff}} > 1$ nm) towarzyszy umiarkowany wzrost ułamka molowego CO₂ w fazie zaadsorbowanej. Stopniowe

wprowadzanie grup karbonylowych powoduje podobny efekt (rys. 3b i 3c), przy czym jest on o wiele bardziej zaznaczony.

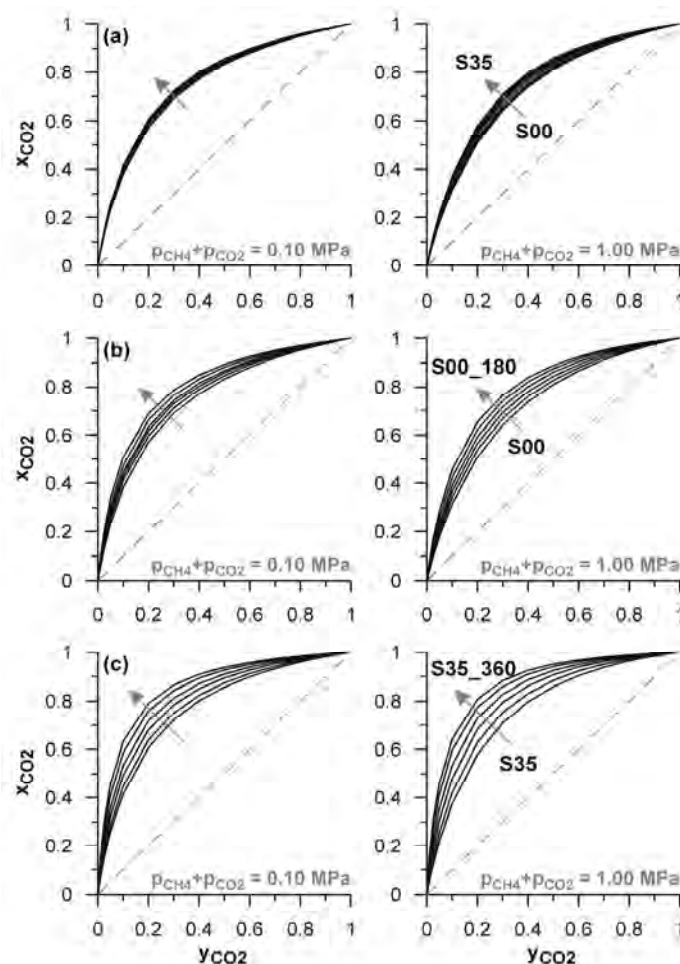


Rys. 2. Porównanie histogramów rozmiarów porów dla rozważanych węgla nieutlenionych (d_{eff} - efektywna szerokość porów, $P(d_{\text{eff}})$ - prawdopodobieństwo znalezienia porów o danym rozmiarze; kolejne histogramy są przesunięte o 0,11)

Fig. 2. Comparison of the histograms of pore diameters for the considered unoxidised carbons. Subsequent histograms were shifted from the previous ones by 0.11

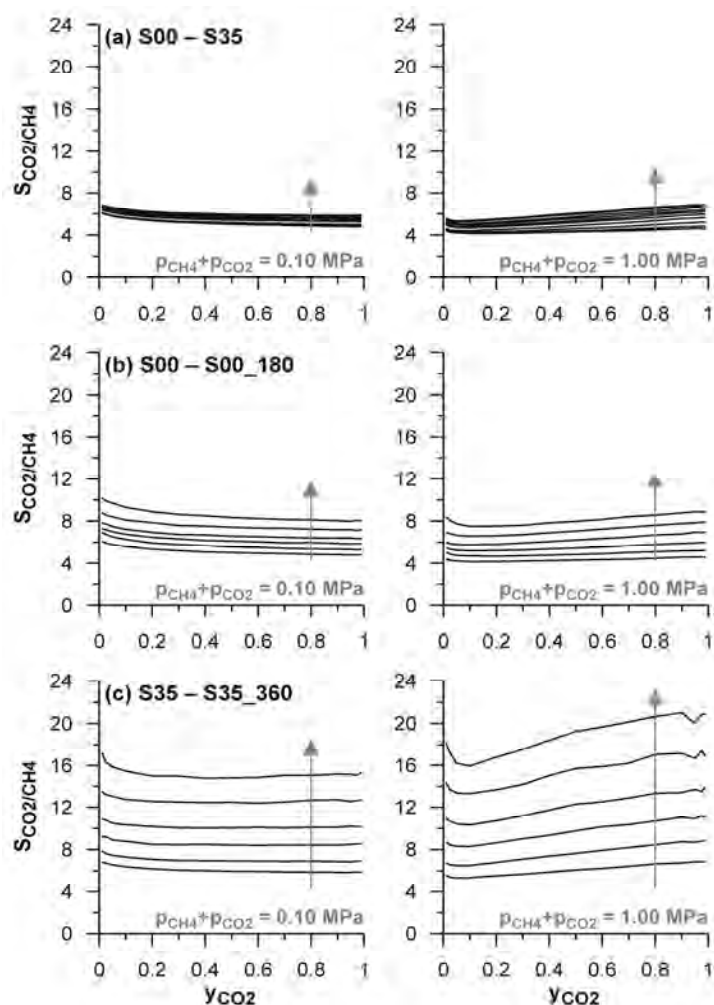
Różnice w ułamkach molowych przekładają się na systematyczne zmiany równowagowego współczynnika rozdziału (rys. 4). W przypadku serii węgla nieutlenionych (rys. 4a), przy przejściu od struktury S00 do S35 $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$, wzrasta on do kilkudziesięciu procent. Wpływ porowatości jest szczególnie widoczny dla ciśnienia całkowitego wynoszącego 1,00 MPa, co wiąże się z możliwością objętościowego zapełniania mikroporów przez cząsteczki CO_2 w tych warunkach, podczas gdy cząsteczki CH_4 są adsorbowane jedynie na powierzchni fragmentów węglowych. Jak wcześniej wspomniano, o wiele większy wpływ wywiera wprowadzenie grup powierzchniowych. W tym przypadku maksymalne wysycenie powierzchni grupami wiąże się z dwukrotnym wzrostem efektywności rozdziału w przypadku układów bazujących na węglu S00, posiadającym pory zdyspergowane w zakresie do 2 nm (rys. 4b), a nawet trzykrotnym dla węgla uzyskanych w wyniku utlenienia struktury S35 (rys. 4c), dla której średnice porów nie przekraczają 1 nm. Można więc sformułować wniosek, iż zmniejszenie rozmiarów porów węgla aktywnego

oraz utlenienie jego powierzchni wykazują synergistyczny wpływ na rozdział mieszaniny CH_4/CO_2 . Zatem węgiel optymalny do tego typu zastosowań powinien nie tylko zawierać odpowiednio małe mikropory ($d_{\text{eff}} < 1 \text{ nm}$), ale również jego powierzchnia powinna być bogata w grupy funkcyjne. Wykonane obliczenia wskazują, iż odpowiednio zsyntezowany węgiel aktywny (spełniający powyższe warunki) może umożliwić nawet 20-krotne wzbogacenie fazy zaadsorbowanej w CO_2 .



Rys. 3. Porównanie zmian ułamka molowego CO_2 w fazie zaadsorbowanej (x_{CO_2}) w funkcji ułamka molowego CO_2 w fazie gazowej (y_{CO_2}) dla: a) węgla nieutlenionych, b) serii utlenionej bazującej na strukturze S00 oraz c) serii utlenionej bazującej na strukturze S35. Linia przerywana odpowiada $x_{\text{CO}_2} = y_{\text{CO}_2}$; strzałki wskazują kierunek zmian ze zmniejszeniem się rozmiarów porów (a) lub wzrostem zawartości tlenu (b i c)

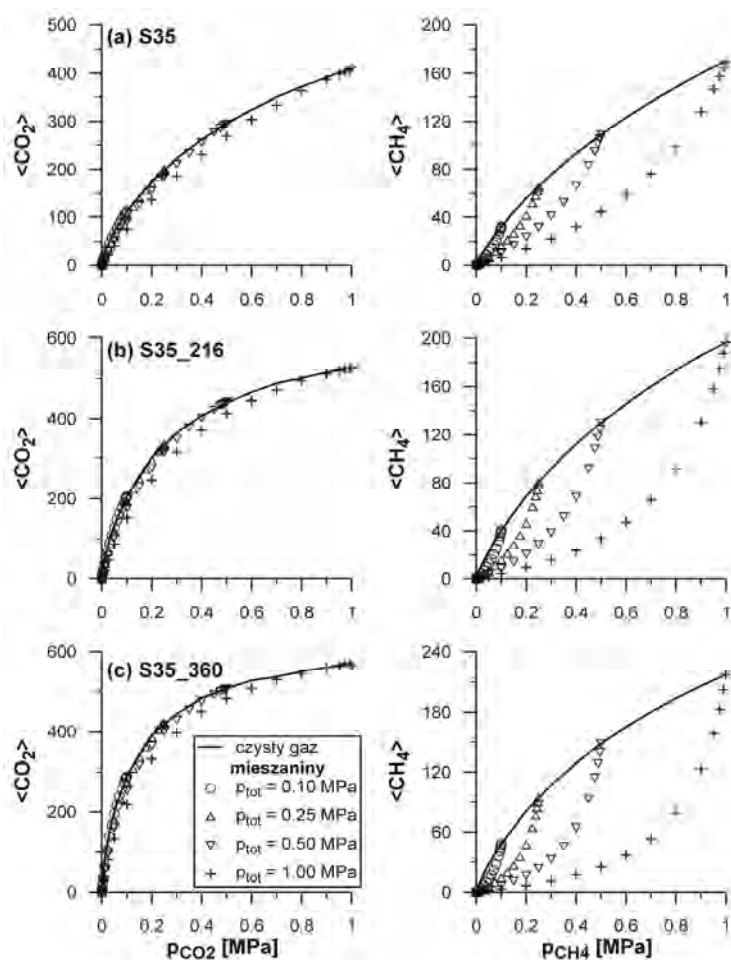
Fig. 3. Comparison of the variation of CO_2 mole fraction in adsorbed phase (x_{CO_2}) as the function of CO_2 mole fraction in gaseous phase (y_{CO_2}) for: a) unoxidised carbons, b) oxidised series based on the S00 structure and c) oxidised series based on the S35 structure. The dashed line corresponds to $x_{\text{CO}_2} = y_{\text{CO}_2}$; the arrows show the direction of changes connected with the decrease in pore diameters (a) or with the increase in the oxygen contents (b and c)



Rys. 4. Porównanie zmian równowagowego współczynnika rozdziału (S_{CO_2/CH_4}) w funkcji ułamka molowego CO_2 w fazie gazowej dla rozważanych węgli (dane związane z rys. 3). Strzałki wskazują kierunek zmian analogicznie jak na rysunku 3

Fig. 4. Comparison of the equilibrium separation factor (S_{CO_2/CH_4}) as the function of CO_2 mole fraction in gaseous phase for the considered carbons (the data related to Fig. 3). The arrows show the direction of changes analogically as in Figure 3

Na rysunku 5 dla wybranych układów porównano adsorpcję CO_2 i CH_4 z mieszanin o różnym ciśnieniu całkowitym oraz adsorpcję czystych składników. Rysunek ten pomaga w zrozumieniu mechanizmu rozdziału mieszaniny CO_2/CH_4 w porach materiałów węglowych. Jak można zauważyć, dodatek CH_4 prawie nie wpływa na adsorpcję CO_2 , podczas gdy już niewielka domieszka CO_2 istotnie obniża adsorpcję CH_4 . Wskazuje to, iż cząsteczki CO_2 są preferencyjnie adsorbowane na centrach o najwyższej energii i tym samym utrudniają adsorpcję cząsteczek CH_4 .



Rys. 5. Porównanie adsorpcji CO_2 i CH_4 (przedstawiano średnią liczbę cząsteczek w komórce symulacyjnej: $\langle \text{CO}_2 \rangle$ lub $\langle \text{CH}_4 \rangle$) z ich mieszanin o różnym ciśnieniu całkowitym (p_{tot}) w funkcji ich ciśnienia cząstkowego na przykładzie nieutlenionego węgla S35 oraz wybranych węgli utlenionych bazujących na strukturze S35. Dla porównania jako linię przedstawiono także adsorpcję czystych składników

Fig. 5. Comparison of CO_2 and CH_4 adsorption (the average number of molecules, i.e. $\langle \text{CO}_2 \rangle$ or $\langle \text{CH}_4 \rangle$, is shown) from their mixtures having different total pressure (p_{tot}) as the function of their partial pressure on example of unoxidised S35 carbon and selected oxidised carbons based on it. For comparison, solid lines display the absolute value of adsorption corresponding to single-component adsorption

Podsumowanie

Przedstawiono wyniki zastosowania symulacji Monte Carlo w wielkim zespole kanonicznym do modelowania adsorpcji oraz separacji mieszaniny CH_4/CO_2 na węglach aktywnych. W systematyczny sposób analizowano wpływ zmian porowatości węgla oraz obecności na jego powierzchni różnych ilości grup karbonylo-

wych. Wykazano, że obydwa czynniki wpływają na skuteczność rozdziału mieszaniny, przy czym utlenienie powierzchni jest czynnikiem bardziej istotnym. Zwiększenie odsetka małych mikroporów (o średnicy poniżej 1 nm) pozwala, co najwyżej, na kilkudziesięcioprocentową poprawę efektywności rozdziału, podczas gdy wprowadzenie grup tlenowych skutkuje nawet 2-3-krotnym wzrostem równowagowego współczynnika rozdziału. Węgiel optymalny do rozdziału mieszaniny CH_4/CO_2 powinien zatem nie tylko posiadać odpowiednio małe pory, ale również zawierać możliwie dużo grup powierzchniowych.

Podziękowanie

Praca finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2013-2015, projekt nr IP2012 034872 (S.F.).

Literatura

- [1] Ruthven D.M., Farooq S., Knaebel K.S., Pressure Swing Adsorption, VCH Publishers, New York 1994.
- [2] Bałys M., Buczek B., Ziętkiewicz J., Dobór węglowych sit molekularnych do rozdziału wybranych mieszanin gazowych, Inż. Ochr. Środ. 2004, 7, 305-316.
- [3] Buczek B., Czepirski L., Adsorbenty węglowe - surowce, otrzymywanie, zastosowanie, Gospod. Surowc. Mineral. 2001, 17, 29-61.
- [4] Tańczyk M., Jaschik M., Warmuziński K., Janusz-Cygan A., Jaschik J., Wyznaczanie właściwości separacyjnych adsorbentów do procesów wydzielania ditlenku węgla ze strumieni spalin, Inż. Ap. Chem. 2010, 49, 82-83.
- [5] Biernat K., Gis W., Samson-Bręk I., Review of technology for cleaning biogas to natural gas quality, Combust. Engines 2012, 148, 33-39.
- [6] Marsh H., Rodriguez-Reinoso F., Activated Carbon, Elsevier, Amsterdam 2006.
- [7] Bansal R.C., Goyal M., Activated Carbon Adsorption, CRC, Boca Raton 2005.
- [8] Furmaniak S., Kowalczyk P., Terzyk A.P., Gauden P.A., Harris P.J.F., Synergetic effect of carbon nanopore size and surface oxidation on CO_2 capture from CO_2/CH_4 mixtures, J. Colloid Interface Sci. 2013, 397, 144-153.
- [9] Furmaniak S., Terzyk A.P., Gauden P.A., Harris P.J.F., Kowalczyk P., Can carbon surface oxidation shift the pore size distribution curve calculated from Ar, N_2 and CO_2 adsorption isotherms? Simulation results for a realistic carbon model, J. Phys.: Condens. Matt. 2009, 21, 315005-1-10.
- [10] Furmaniak S., Terzyk A.P., Gauden P.A., Harris P.J.F., Kowalczyk P., The influence of carbon surface oxygen groups on Dubinin-Astakhov equation parameters calculated from CO_2 adsorption isotherm, J. Phys.: Condens. Matt. 2010, 22, 085003-1-10.
- [11] Terzyk A.P., Furmaniak S., Wesołowski R.P., Gauden P.A., Harris P.J.F., Methane storage in microporous carbons - effect of porosity and surface chemical composition tested on realistic carbon model, [in:] Advances in Adsorption Technology, eds. B.B. Saha, K.C. Ng, Nova Science Publishers, New York 2010, rozdz. 14.
- [12] Drage T.C., Arenillas A., Smith K.M., Pevida C., Piippo S., Snape C.E., Preparation of carbon dioxide adsorbents from the chemical activation of urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde resins, Fuel 2007, 86, 22-31.
- [13] Plaza M.G., Pevida C., Arenillas A., Rubiera F., Pis J.J., CO_2 capture by adsorption with nitrogen enriched carbons, Fuel 2007, 86, 2204-2212.

- [14] Shafceeyan M.S., Daud W.M.A.W., Houshmand A., Arami-Niya A., Ammonia modification of activated carbon to enhance carbon dioxide adsorption: effect of pre-oxidation, *Appl. Surf. Sci.* 2011, 257, 3936-3942.
- [15] Patrykiewicz A., *Wprowadzenie do metody Monte Carlo*, Wyd. UMCS, Lublin 1998.
- [16] Frenkel D., Smit B., *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, San Diego 1999.
- [17] Biggs M.J., Buts A., Virtual porous carbons: what they are and what they can be used for, *Mol. Simul.* 2006, 32, 579-593.
- [18] Gauden P.A., Terzyk A.P., Furmaniak S., Modele budowy węgla aktywnego wczoraj - dzisiaj - jutro, *Wiad. Chem.* 2008, 62, 403-447.
- [19] Terzyk A.P., Furmaniak S., Gauden P.A., Harris P.J.F., Kowalczyk P., Virtual porous carbons, [in:] ed. J.M.D. Tascón, *Novel Carbon Adsorbents*, Elsevier, Amsterdam 2012, 61-104.
- [20] Harris P.J.F., Tsang S.C., High-resolution electron microscopy studies of non-graphitizing carbons, *Philos. Mag. A* 1997, 76, 667-677.
- [21] Harris P.J.F., Structure of non-graphitizing carbons, *Int. Mater. Rev.* 1997, 42, 206-218.
- [22] Harris P.J.F., Fullerene-related structure of non-graphitizing carbons, [in:] *Carbon Materials - Theory and Practice*, eds. A.P. Terzyk, P.A. Gauden, P. Kowalczyk, Research Signpost, Kerala 2008, 1-14.
- [23] Terzyk A.P., Furmaniak S., Gauden P.A., Harris P.J.F., Włoch J., Kowalczyk P., Hyper-parallel tempering Monte Carlo simulations of Ar adsorption in new models of microporous non-graphitizing activated carbon: effect of microporosity, *J. Phys.: Condens. Matt.* 2007, 19, 406208-1-17.
- [24] Bhattacharya S., Gubbins K.E., Fast method for computing pore size distributions of model materials, *Langmuir* 2006, 22, 7726-7731.
- [25] Furmaniak S., New virtual porous carbons based on carbon EDIP potential and Monte Carlo simulations, *Comput. Methods Sci. Technol.* 2013, 19, 47-57.

Synergetic Influence of Carbon Nanopore Size and Surface Oxidation on CO₂ Adsorption from CO₂/CH₄ Mixtures

The growing importance of methane as a fuel makes the separation of CH₄ and CO₂ mixtures an important process from a practical point of view. CO₂ is a frequent impurity of natural gas and biogas. The pressure swing adsorption (PSA) technique is one of the methods used in practice to separate gas mixtures. This method is based on the differences in adsorption of mixture components. Activated carbons are important adsorbents used in the PSA process. Since experimental measurements of gas mixtures adsorption are time-consuming and require sophisticated equipment, computer simulations may be a simpler and faster alternative. The current work presents the results of the use of Monte Carlo simulations in grand canonical ensemble for modelling the adsorption and separation of CH₄/CO₂ mixture on activated carbons. The model of carbons proposed by Harris et al. is used. The influence of both the carbon porosity (systematically changing) and the presence of surface oxygen groups is analysed. The results show that the both factors affect the separation of CH₄/CO₂ mixture. Among them, the oxidation of carbon surface is a far more important factor. While the increase in percentage of the smallest micropores (having a diameter below 1 nm) makes it possible to increase separation efficiency by a few tens of percent, the introduction of carbonyl groups results even in 2-3 times greater value of the equilibrium separation factor. The optimal carbon for separation of CH₄/CO₂ mixtures should not only contain the appropriate small pores, but it should also have the high concentration of surface functionalities.

Keywords: CO₂ capture, adsorptive separation, oxidized carbonaceous materials; Monte Carlo simulations