

Wgląd w termodynamikę procesu adsorpcji siarkowodoru poprzez wielotemperaturowy opis związanych z nim izoterm

Insight into the thermodynamics of hydrogen sulphide adsorption through multi-temperature fit of the related isotherms

Sylwester Furmaniak^{A-G} , Piotr A. Gauden^{1 D,F,G} 

¹ Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Zespół Modelowania i Charakterystyki Nanomateriałów, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, Polska

Artykuł oryginalny

Abstrakt

Adsorpcja siarkowodoru jest procesem o znaczeniu praktycznym, m.in. w kontekście odsiarczania biogazu. Jego pełne zrozumienie może wymagać poznania związanych z nim aspektów termodynamicznych. Niniejsza praca dotyczy sprawdzenia możliwości pośredniego uzyskania danych tego rodzaju w oparciu o modelowanie matematyczne zmienności temperaturowej izoterm adsorpcji H₂S. W tym celu jako równanie izoterm teoretycznej wybrano model kooperatywnej sorpcji wielocząsteczkowej i wykorzystano go do jednoczesnego opisu wielotemperaturowego kilku zestawów danych doświadczalnych. Takie podejście, pomimo pewnych ograniczeń, jest skutecznym narzędziem modelowania adsorpcji siarkowodoru na badanych węglach aktywnych i zeolitach. Umożliwia ponadto wygenerowanie w prosty sposób wielkości termodynamicznych charakteryzujących proces: izosterycznej entalpii adsorpcji oraz entropii fazy zaadsorbowanej. W pracy z powodzeniem wyznaczono i przeanalizowano krzywe obrazujące zmiany tych funkcji wraz z postępem adsorpcji, które uzupełniają charakterystyki ilościowe tego procesu.

Abstract

Adsorption of hydrogen sulphide is a process of practical importance, among others, in the context of biogas desulphurization. Its full understanding may require knowledge about the related thermodynamic aspects. In the current study, the possibility of

Słowa kluczowe

- siarkowodór
- adsorpcja
- termodynamika
- model kooperatywnej sorpcji wielocząsteczkowej
- opis wielotemperaturowy

Udziały autorów

- A – przygotowanie badań
- B – gromadzenie danych
- C – analiza statystyczna uzyskanych wyników
- D – interpretacja uzyskanych wyników
- E – przygotowanie pierwotnej wersji tekstu
- F – przegląd literatury
- G – korekta i rewizja tekstu

Korespondencja

Sylwester Furmaniak
e-mail: sylwesterfurmaniak9@gmail.com

Informacje o artykule

Historia artykułu (Article history)

- Otrzymano (Received): 2026-01-02
- Zaakceptowano (Accepted): 2026-04-30
- Opublikowano (Published): 2026-05-26

Wydawca (Publisher)

Akademia Tarnowska
University of Applied Sciences in Tarnow
ul. Mickiewicza 8, 33-100 Tarnow, Poland

Licencja (User license)

© by Authors. This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License CC-BY-SA.

Finansowanie (Financing)

Badania nie zostały sfinansowane z grantów pochodzących ze środków publicznych, organizacji komercyjnych lub non-profit.

Konflikt interesów (Conflict of interest)

Nie zadeklarowano konfliktu interesów.

indirectly obtaining such data based on mathematical modelling of the temperature dependence of H_2S adsorption isotherms is examined. For this purpose, a cooperative multimolecular sorption model was selected as the theoretical isotherm equation. It was used to simultaneously fit several sets of experimental data on a multi-temperature way. Such an approach, despite certain limitations, is an effective tool for modelling hydrogen sulphide adsorption on the studied activated carbons and zeolites. Furthermore, it allows for the straightforward calculation of thermodynamic quantities characterizing the process: the isosteric enthalpy of adsorption and the entropy of the adsorbed phase. In the study, curves reflecting the changes in these functions with adsorption progress were successfully determined and analyzed, supplementing the quantitative characterization of the process.

Wprowadzenie

Adsorpcja siarkowodoru (H_2S) z fazy gazowej jest zjawiskiem wciąż cieszącym się zainteresowaniem badaczy [1–5]. Badania tego procesu są uzasadnione jego znaczeniem praktycznym. Znajduje on zastosowanie między innymi jako jedna z metod desulfuryzacji biogazu [6–10]. Rosnąca produkcja oraz potencjalna rola tego źródła energii w procesie transformacji energetycznej [11–14] sprawiają, że adsorpcja H_2S jest badana nie tylko w kontekście aplikacyjnym, ale również pod kątem fundamentalnym. Pełne zrozumienie zachowania cząsteczek siarkowodoru na powierzchni i/lub w porach różnych adsorbentów oraz zależności pomiędzy ich naturą chemiczną i/lub budową (np. strukturą porowatą) a adsorpcją H_2S może wymagać zastosowania bardziej zaawansowanych metod, wykraczających poza proste pomiary ilościowe, na przykład sprowadzające się do wyznaczenia izoterm adsorpcji tego gazu [15–19]. Obok pomiarów adsorpcyjnych ważne są również badania termodynamiczne. Jedną z dróg uzyskiwania danych tego rodzaju są pomiary kalorymetryczne efektów energetycznych procesu adsorpcji. Ich wykonanie wymaga zastosowania specjalistycznej aparatury, ale w literaturze można spotkać doniesienia dotyczące ich wykorzystania w związku z pochłanianiem H_2S [20–24].

Informacje o energetyce procesu adsorpcji mogą zostać uzyskane również w sposób pośredni poprzez badania jego zależności temperaturowej. W tym celu wyznacza się zwykle tzw. izosteryczną entalpię (ciepło) adsorpcji [25–29]. Może to wymagać wygenerowania izoster, tj. zależności ciśnienia od temperatury dla różnych zawartości substancji zaadsorbowanej. Alternatywę dla takiej procedury może stanowić jednoczesny wielotemperaturowy opis izoterm adsorpcji [30]. Wykorzystanie w tym celu modelu teoretycznego posiadającego podstawy termodynamiczne pozwala nie tylko na wyznaczenie wartości parametrów najlepszego dopasowania odzwierciedlających zależność stopnia zapelnienia porów od ciśnienia i temperatury, ale umożliwia również wygenerowanie izosterycznej en-

talpii adsorpcji w oparciu o odpowiednie formuły matematyczne bez konieczności wyznaczania izoster ([30] i źródła tamże). Niniejsza praca dotyczy sprawdzenia możliwości wykorzystania takiego podejścia jako prostej metody wglądu w termodynamikę procesu adsorpcji siarkowodoru. W tym celu jako równanie izoterm teoretycznej wybrano model kooperatywnej sorpcji wielocząsteczkowej (ang. cooperative multimolecular sorption, CMMS) zaproponowany przez Malakhova i Wolkova [31]. Równanie to, mogące generować izotermę różnych typów [32], zostało pierwotnie opracowane do modelowania sorpcji alkoholi przez polimery [31], a później z powodzeniem wykorzystane do opisu adsorpcji wody [32, 33] i innych cząsteczek polarnych [34] przez materiały węglowe oraz innych zestawów danych [35]. Głównymi celami badań są: 1) ocena przydatności modelu CMMS do wielotemperaturowego opisu doświadczalnych izoterm adsorpcji H_2S na różnych adsorbentach; 2) wykorzystanie uzyskanych wartości parametrów najlepszego dopasowania do wyznaczenia izosterycznej entalpii procesu; 3) obliczenie entropii fazy zaadsorbowanej oraz 4) porównanie i analiza uzyskanych wyników.

Materiały i metody

Doświadczalne izoterm adsorpcji H_2S

W ramach badań wykorzystano sześć zestawów izoterm adsorpcji H_2S zaczerpniętych z literatury [36–39]. Każdy z zestawów obejmuje trzy izotermę wyznaczone doświadczalnie dla trzech różnych wartości temperatury. Trzy zestawy dotyczą adsorpcji na węglach aktywnych, a trzy pozostałe są związane z adsorpcją na zeolitach. Tabela 1 zestawia podstawowe informacje na temat wykorzystanych danych. Pełną charakterystykę adsorbentów oraz opis metodyki pomiarowej można znaleźć z w pracach źródłowych [36–39].

Tabela 1. Podstawowe informacje o zestawach doświadczalnych izoterm adsorpcji H₂S wykorzystanych w ramach przeprowadzonych badań

Lp.	Rodzaj adsorbentu	Oznaczenie	T [K]	Źródło
1.	węgiel aktywny (nr 2)	car-2	293; 303; 313	[36]
2.	węgiel aktywny (nr 3)	car-3	293; 303; 313	[36]
3.	węgiel aktywny (nr 4)	car-4	293; 303; 313	[36]
4.	zeolit NaY	NaY	293; 303; 313	[37]
5.	zeolit SSZ-13	SSZ-13	303; 323; 353	[38]
6.	zeolit USY	USY	283; 293; 303	[39]

Model teoretyczny izoterm adsorpcji

Równanie izotermi CMMS można przedstawić w postaci [34, 35]:

$$a = \frac{a_m k_0 h}{(1 - k_{as} h)(k_0 h + w^2 (1 - k_{as} h))} \quad (1)$$

gdzie

$$w = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{k_1 h}{1 - k_{as} h} + \sqrt{\left(1 - \frac{k_1 h}{1 - k_{as} h} \right)^2 + \frac{4k_0 h}{1 - k_{as} h}} \right) \quad (2)$$

a oznacza ilość zaadsorbowanej substancji, h jest ciśnieniem względnym (tj. stosunkiem równowagowego ciśnienia adsorptywu (p) do ciśnienia jego pary nasyconej w danej temperaturze; $h = p/p_s$), a_m określa stężenie powierzchniowe centrów adsorpcyjnych (determinujące maksymalną pojemność monowarstwy), zaś stałe k_0 , k_1 oraz k_{as} to stałe równowagi związane odpowiednio z przyłączeniem cząsteczki adsorbentu do centrum z nieokupowanymi sąsiednimi centrami, przyłączeniem cząsteczki do centrum sąsiadującym bezpośrednio z już zajęтым centrum oraz formacją asocjatu na cząsteczkach związanych z centrami powierzchniowymi. Wyróżnienie dwóch stałych odpowiadających centrom pierwotnych (k_0 oraz k_1) w formalizmie matematycznym jest sposobem odzwierciedlenia oddziaływań bocznych pomiędzy cząsteczkami zaadsorbowanymi na pierwotnych centrach powierzchniowych. Wzory (1) i (2), pozwalające na wyznaczenie zmian ilości zaadsorbowanego związku w funkcji ciśnienia względnego, można w prosty sposób przekształcić do postaci zależnej od ciśnienia bezwzględnego (tj. formy analogicznej

do tej, w jakiej wyrażone są dane doświadczalne, $a = f(p)$):

$$a = \frac{a_m K_0 p}{(1 - K_{as} p)(K_0 p + w^2 (1 - K_{as} p))} \quad (3)$$

$$w = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{K_1 p}{1 - K_{as} p} + \sqrt{\left(1 - \frac{K_1 p}{1 - K_{as} p} \right)^2 + \frac{4K_0 p}{1 - K_{as} p}} \right) \quad (4)$$

Przekształcenia są oparte na przeskalowaniu starych równowagi:

$$K_0 = \frac{k_0}{p_s} \quad (5)$$

$$K_1 = \frac{k_1}{p_s} \quad (6)$$

$$K_{as} = \frac{k_{as}}{p_s} \quad (7)$$

Wykorzystanie modelu CMMS do jednoczesnego wielotemperaturowego opisu zestawu izoterm wymaga zdefiniowania zależności temperaturowej parametrów występujących w równaniach (3) i (4). Z uwagi na ich sens fizyczny przyjmuje się, że stężenie centrów adsorpcyjnych nie zmienia się z temperaturą ($a_m \neq f(T)$), zaś stałe równowagi zależą od temperatury zgodnie ze wzorami [34, 35]:

$$K_0 = K_{0,0} \exp\left(\frac{Q_0}{RT}\right) \quad (8)$$

$$K_1 = K_{1,0} \exp\left(\frac{Q_1}{RT}\right) \quad (9)$$

$$K_{as} = K_{as,0} \exp\left(\frac{Q_{as}}{RT}\right) \quad (10)$$

gdzie $K_{0,0}$, $K_{1,0}$ i $K_{as,0}$ oraz Q_0 , Q_1 i Q_{as} oznaczają odpowiednio słabo zależne od temperatury człony entropowe oraz entalpie (efekty energetyczne) związane z poszczególnymi stałymi, R to uniwersalna stała gazowa, zaś T to temperatura absolutna.

Opis danych doświadczalnych za pomocą modelu

W celu jednoczesnego wielotemperaturowego opisu zestawów izoterm za pomocą modelu CMMS (wzory 3, 4 i 8–10) wykorzystano algorytmy genetyczne [40] oraz procedurę analogiczną do wcześniej opisanej [35]. Jakość dopasowania przewidywań teoretycznych do

danych doświadczalnych dla każdej wartości temperatury określa współczynnik determinacji:

$$DC(T) = 1 - \eta(T) \quad (11)$$

gdzie

$$\eta(T) = \frac{\sum_i (a_{e,i} - a_{t,i})^2}{\sum_i (a_{e,i} - \bar{a}_e)^2} \quad (12)$$

$a_{e,i}$ i $a_{t,i}$ oznaczają odpowiednio doświadczalną i teoretyczną zawartość zaadsorbowanego H_2S dla i -tego punktu izotermy w temperaturze T , zaś \bar{a}_e to średnia eksperymentalnych wartości $a_{e,i}$ dla wszystkich punktów izotermy. Podczas dopasowania wielotemperaturowego globalny optymalizowany parametr był obliczany w oparciu o średnią kwadratową znormalizowanych sum kwadratów odchyłeń dla izoterm w poszczególnych temperaturach (wzór (12)):

$$DC_{glob} = 1 - \sqrt{\frac{\sum_T \eta^2(T)}{3}} \quad (13)$$

w którym 3 w mianowniku odpowiada liczbie izoterm w ramach wszystkich analizowanych zestawów danych. Wśród parametrów najlepszego dopasowania znajdują się: a_m , $K_{0,0}$, $K_{1,0}$, $K_{as,0}$, Q_0 , Q_1 oraz Q_{as} . Ponieważ człony entropowe ($K_{0,0}$, $K_{1,0}$, $K_{as,0}$) mogą zmieniać się o wiele rzędów wielkości, formalnie, aby uniknąć potencjalnych problemów numerycznych, optymalizowane były wartości ich logarytmów [35].

Formalizm termodynamiczny

Jednoczesny wielotemperaturowy opis zestawu izoterm adsorpcji pozwala nie tylko na łatwą aproksymację zawartości adsorbowanej substancji dla dowolnej wartości ciśnienia i temperatury, ale umożliwia również wyznaczenie pewnych wielkości termodynamicznych charakteryzujących proces. Jedną z nich jest wcześniej wspomniana izosteryczna entalpia adsorpcji (q^{st}), określająca efekt energetyczny towarzyszący adsorpcji jednego mola adsorbentu przy założeniu stałego stopnia pokrycia powierzchni adsorbentu. Izosteryczną entalpię adsorpcji związaną z modelem CMMS można wyrazić następująco [34, 35]:

$$q^{st} = \left[Q_0 a_m K_0 + Q_{as} a K_{as} (K_0 p + w^2 (1 - K_{as} p)) + a (1 - K_{as} p) (-Q_0 K_0 + w B_2 (1 - K_{as} p) + Q_{as} w^2 K_{as}) \right] / \left[a_m K_0 + a K_{as} (K_0 p + w^2 (1 - K_{as} p)) + a (1 - K_{as} p) (-K_0 - w B_1 (1 - K_{as} p) + w^2 K_{as}) \right] \quad (14)$$

$$B_1 = -\frac{1}{(1 - K_{as} p)^2} \left(K_1 + \frac{K_1 \left(1 - \frac{K_1 p}{1 - K_{as} p} \right) - 2K_0}{\sqrt{\left(1 - \frac{K_1 p}{1 - K_{as} p} \right)^2 + \frac{4K_0 p}{1 - K_{as} p}}} \right) \quad (15)$$

$$B_2 = \frac{1}{(1 - K_{as} p)^2} \left(K_1 (Q_1 + (Q_{as} - Q_1) K_{as} p) + \frac{K_1 \left(1 - \frac{K_1 p}{1 - K_{as} p} \right) (Q_1 + (Q_{as} - Q_1) K_{as} p) - 2K_0 (Q_0 + (Q_{as} - Q_0) K_{as} p)}{\sqrt{\left(1 - \frac{K_1 p}{1 - K_{as} p} \right)^2 + \frac{4K_0 p}{1 - K_{as} p}}} \right) \quad (16)$$

Znajomość entalpii procesu adsorpcji umożliwia wyznaczenie związanych z nim zmian innych funkcji termodynamicznych, w tym entropii [41]. Dla potrzeb dalszych rozważań założono, że temperatura odpowiada standardowej, tj. $T = T^o = 298$ K. Różnica entalpii swobodnej pomiędzy zaadsorbowanym związkem a tą samą substancją w fazie gazowej w warunkach standardowych ($p^o = 1$ bar) w stanie równowagi wynosi:

$$\Delta G = RT \ln \frac{p}{p^o} \quad (17)$$

Z drugiej strony różnica ta może zostać wyrażona jako:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (18)$$

gdzie ΔH i ΔS odpowiadają analogicznym różnicom entalpii i entropii pomiędzy fazą zaadsorbowaną a fazą gazową. Różnica entalpii opowiada efektowi energetycznemu procesu adsorpcji, tj. izosterycznej entalpii adsorpcji:

$$\Delta H = -q^{st} \quad (19)$$

Znak ujemny wynika z konwencji termodynamicznej. Różnicę entropii można wyrazić:

$$\Delta S = S_a - S_g^o \quad (20)$$

gdzie S_a i S_g^o oznaczają entropię fazy zaadsorbowanej oraz standardową entropię adsorbentu w fazie gazowej. Kombinacja i przekształcenie równań (16–20) pozwala na określenie entropii zaadsorbowanej substancji [41]:

$$S_a = S_g^o - \frac{q^{st}}{T} - R \ln \frac{p}{p^o} \quad (21)$$

Wyniki i dyskusja

W tabeli 2 zestawiono wartości parametrów najlepszego dopasowania uzyskane w wyniku jednoczesnego opisu wielotemperaturowego wszystkich rozważanych zestawów izoterm adsorpcji siarkowodoru za pomocą modelu CMMS, a rysunek 1 prezentuje rezultaty wizualnie. Podejście teoretyczne (kombinacja wzorów (3, 4 i 8–10)) bardzo dobrze przybliża dane doświadczalne dla pięciu z sześciu badanych układów (car-2, car-3, car-4, SSZ-13 i USY), na co wskazują wysokie wartości współczynnika determinacji dla izoterm w poszczególnych temperaturach (przekraczające 0,99) oraz globalnego parametru dopasowania (DC_{glob}). Gorsza jakość dopasowania dotyczy natomiast adsorpcji na zeolicie NaY. W tym przypadku, jak można zauważyć na rysunku 1 i na co wskazują wartości $DC(T)$ w tabeli 2, krzywe teoretyczne odbiegają od niektórych punktów doświadczalnych, zwłaszcza dla skrajnych wartości temperatury (293 i 313 K). Ze względu na wykorzystanie danych zaczerpniętych z literatury autorzy nie są w stanie jednoznacznie wyjaśnić przyczyn niezadowolających efektów próby wielotemperaturowego opisu danych doświadczalnych dla tego układu. Najbardziej prawdopodobnym powodem wydaje się jednak dyskutowana w pracy źródłowej [37] częściowa nieodwracalna chemisorpcja cząsteczek siarkowodoru na powierzchni zeolitu. W takim przypadku termodynamika procesu adsorpcji staje się bardziej skomplikowana, wykraczając poza równowagi wiązania kolejnych cząsteczek H_2S , których rozważania leżą u podstaw modelu CMMS i metodyki zastosowanej przez autorów. Może to tłumaczyć problemy z teoretycznym odtworzeniem zmienności temperaturowej izoterm adsorpcji dla tego układu. Należy jednak zaznaczyć, że model CMMS (wzory (3 i 4), jak pokazali między innymi Rutherford i Coons [42], może z powodzeniem opisywać izotermy różnych typów i kształtów. W konsekwencji model może zostać z powodzeniem dopasowany osobno do każdej z trzech analizowanych izoterm adsorpcji H_2S na zeolicie NaY (wyników nie pokazano, ponieważ wykraczają poza zakres niniejszego badania). W związku z tym, autorzy uważają, że ograniczenia zastosowanej metodyki dla tego układu nie wynikają z pewnej odmienności kształtu izoterm, które w obszarze wysokociśnieniowym wykazują stabilizację ilości zaadsorbowanego siarkowodoru, która w odróżnieniu od danych dla pozostałych układów przyrastającą jedynie w niewielkim stopniu.

Dodatkowych komentarzy może wymagać specyfika matematyczna zestawów parametrów dla zeolitów NaY i USY (tabela 2). W tych przypadkach wartości parametru K_{as} (obliczone w oparciu o wzór (10)) są zaniebdywalnie małe dla wszystkich rozważanych wartości

temperatury, tj. nie występuje asocjacja kolejnych cząsteczek H_2S wokół cząsteczek związanych z centrami pierwotnymi, a tym samym model CMMS upraszcza się do równania Isinga [42]. Wiąże się to z pewnymi problemami numerycznymi i brakiem powtarzalności wartości parametrów $K_{as,0}$ i Q_{as} podczas różnych prób opisu tych samych zestawów danych, przy czym każdorazowo pary wartości prowadzą do bardzo bliskich zera wartości parametru K_{as} . W związku z tym, w tabeli 2 podano parę wartości uzyskaną podczas arbitralnie wybranej próby opisu. Ponadto, dla tych samych układów (NaY i USY) wielotemperaturowy opis izoterm jest związany z niskimi wartościami również parametru K_1 (wzór 9). W kontekście mechanizmu zakładanego przez model CMMS jest to równoważne utrudnionej adsorpcji na centrach powierzchniowych sąsiadujących z centrami, na których wcześniej zostały związane cząsteczki H_2S . Nawet przy wysokich wartościach ciśnienia część centrów pozostaje niezapełniona. W związku z tym, ilości zaadsorbowanego siarkowodoru przewidywane przez model są znacznie niższe niż maksymalna pojemność monowarstwy określona przez wartość parametru a_m . Taka interpretacja wydaje się być raczej artefaktem numerycznym wynikającym z ograniczeń zastosowanego modelu niż odzwierciedleniem rzeczywistego mechanizmu procesu adsorpcji na tych zeolitach.

Na rysunku 2 porównano wartości izosterycznej entalpii adsorpcji H_2S na wszystkich badanych materiałach przedstawione w funkcji ilości zaadsorbowanego związku. Wartości q^{st} odzwierciedlają efekty energetyczne procesu adsorpcji odpowiadające jego kolejnym etapom. Cztery krzywe (dla wszystkich węgli aktywnych (car-2, car-3 i car-4) oraz zeolitu SSZ-13) wykazują podobieństwo jakościowe. Mają one przebieg niemonotoniczny. Efekt energetyczny początkowo rośnie wraz ze wzrostem ilości zaadsorbowanego H_2S , przy czym jego startowa wartość (tzw. entalpia przy zerowym zapełnieniu, $q^{st}(0)$) zgodnie ze wzorem (14) odpowiada parametrowi Q_0 (Tabela 2). Wzrost ten wynika z coraz większego wkładu związanego z adsorpcją kolejnych cząsteczek na centrach sąsiadujących z wcześniej zajęętymi centrami, czemu towarzyszy wyższy efekt energetyczny ($Q_1 > Q_0$, tabela 2). Jak wcześniej sugerowano, odzwierciedla to efekty entalpowe oddziaływań bocznych pomiędzy cząsteczkami zaadsorbowanymi na sąsiadujących centrach powierzchniowych. W miarę postępu procesu adsorpcji istotną staje się również asocjacja kolejnych cząsteczek na tych wcześniej zaadsorbowanych na centrach powierzchniowych, odpowiadająca formacji drugiej i kolejnych warstw. Zgodnie z wartościami parametru Q_{as} dla czterech dyskutowanych układów (tabela 2) efekt energetyczny takiego sposobu wiązania cząsteczek H_2S jest już znacznie

Tabela 2. Wartości parametrów najlepszego dopasowania modelu CMMS (wzory 3, 4 i 8–10) uzyskane w wyniku jednoczesnego opisu wielotemperaturowego wszystkich rozważanych zestawów izoterm adsorpcji

Lp.	Adsorbent	a_m [mmol/g]	$K_{0,0}$ [1/bar]	$K_{1,0}$ [1/bar]	$K_{as,0}$ [1/bar]	$DC(T)^a$	DC_{glob}
			Q_0 [kJ/mol]	Q_1 [kJ/mol]	Q_{as} [kJ/mol]		
1.	car-2	5,743	$4,936 \cdot 10^{-3}$	$3,603 \cdot 10^{-7}$	0,3104	0,9970	0,9977
			18,91	40,40	0,5670	0,9979 0,9985	
2.	car-3	5,649	$9,696 \cdot 10^{-4}$	$4,952 \cdot 10^{-7}$	0,3267	0,9991	0,9980
			22,39	39,54	~0	0,9969 0,9985	
3.	car-4	5,284	$1,312 \cdot 10^{-6}$	$5,377 \cdot 10^{-9}$	0,3044	0,9986	0,9988
			38,71	50,91	~0	0,9986 0,9994	
4.	NaY	15,83	$5,148 \cdot 10^{-4}$	$3,006 \cdot 10^{-22}$	$4,089 \cdot 10^{-23}^b$	0,9855	0,9881
			22,74	114,7	1,474 ^b	0,9982 0,9915	
5.	SSZ-13	2,231	$2,876 \cdot 10^{-4}$	$1,932 \cdot 10^{-5}$	$7,926 \cdot 10^{-4}$	0,9954	0,9936
			39,56	44,43	22,62	0,9919 0,9942	
6.	USY	15,83	$2,155 \cdot 10^{-5}$	$6,484 \cdot 10^{-50}$	$3,333 \cdot 10^{-18}^b$	0,9945	0,9958
			19,93	250,0 ^c	4,202 ^b	0,9960 0,9972	

^a wartości podane w kolejności rosnącej temperatury;

^b brak powtarzalności wartości pary parametrów ($K_{as,0}$ oraz Q_{as}) związana z faktem, że podczas opisu kombinacja tych wartości prowadzi do zaniechywalnych wartości parametru K_{as} dla wszystkich wartości temperatury;

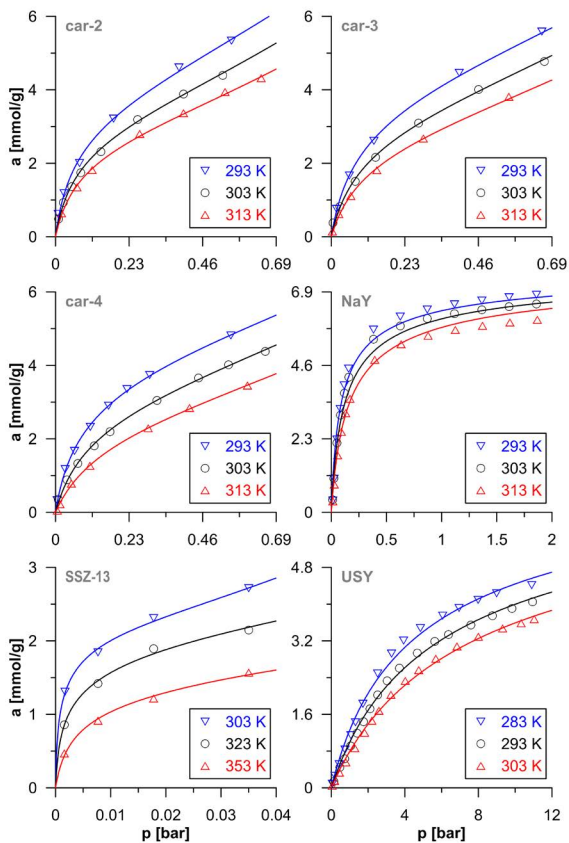
^c górna granica przyjętego zakresu dopuszczalnych wartości parametru.

niższy, co obniża wypadkowy efekt energetyczny. W związku z tym, wraz z postępowaniem procesu adsorpcji początkowo rosnąca izosteryczna entalpia adsorpcji osiąga maksimum, a następnie zaczyna maleć. Pomimo podobieństwa jakościowego entalpia adsorpcji dla trzech analizowanych węgli aktywnych i zeolitu SSZ-13 wykazuje zróżnicowanie ilościowe. Najwyższy efekt energetyczny dotyczy węgla nr 4 (car-4) oraz wspomnianego zeolitu. Obserwuje się dla nich odpowiednio 38,71 i 39,56 kJ/mol przy zerowym zapelnieniu oraz 42,45 i 44,81 kJ/mol w maksimum. Dla pozostałych dwóch węgli (car-2 i car-3) efekty energetyczne adsorpcji są istotnie niższe (ok. 20 kJ/mol przy niskich pokryciach oraz ok. 30 kJ/mol odpowiadające maksimum). Ponieważ w rozważanych warunkach adsorpcja siarkowodoru zachodzi głównie na powierzchni adsorbentów (maksymalne doświadczalne ilości zaadsorbowanego H_2S (rysunek 1) są poniżej lub przy najniższej temperaturze nieznacznie przekraczają pojemność monowarstwy (wartości parametru a_m w tabeli 2)) różnice w entalpii adsorpcji pomiędzy adsorbentami wynikają w dużej mierze z różnic energii oddziaływania cząsteczek H_2S z ich powierzchnią. Wpływ na nią mają ich natura chemiczna oraz rozmiar porów. Pierwszy czyn-

nik może wyjaśnić różnice pomiędzy zeolitem SSZ-13 a węglami aktywnymi nr 2 i 3. Z drugiej strony, jak pokazali Boki i Tanada [36] spośród trzech rozważanych węgli to car-4 ma największe pory, co może odpowiadać za wyższy efekt energetyczny adsorpcji w jego porach. Ze względu na brak charakterystyki próbek w kontekście zawartości grup powierzchniowych [36] niemożliwa jest ewentualna ocena wpływu tego czynnika na krzywe entalpowe.

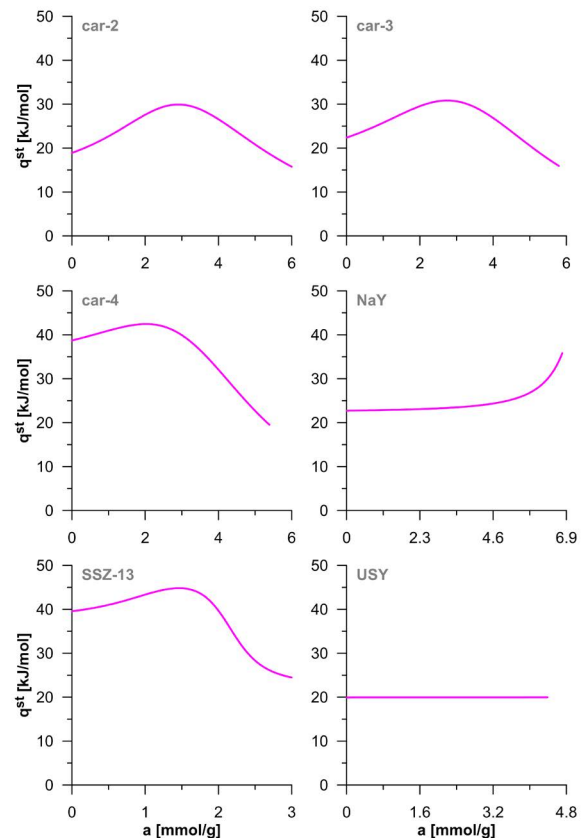
W przypadku dwóch pozostałych układów (NaY i USY) krzywe $q^{st} = f(a)$ na rysunku 2 mają odmienny charakter. Jak wcześniej wskazano, asocjacja w modelu CMMS dla tych zestawów danych jest zaniechywalna. W związku z tym, nie obserwuje się malejącego fragmentu krzywych przy wysokich ilościach zaadsorbowanego H_2S . Dla próbki NaY entalpia adsorpcji jest silnie rosnąca w tym zakresie. Matematycznie wynika to z wysokiej wartości parametru Q_1 (tabela 2). Jego wpływ ujawnia się jednak, gdy pomimo niskich wartości związanej z nim stałej K_1 pewien wkład do adsorpcji całkowitej wnoszą również przyczynki odpowiadające centrom sąsiadującym z tymi wcześniej zajętymi. Wkład ten jest niewielki, ale dzięki około pięciokrotnie wyższemu efektowi energetycznemu

($Q_1 \approx 5Q_0$) istotnie zwiększa entalpię wypadkową. Dokonując takiej interpretacji matematycznej dla zeolitu NaY, należy pamiętać o ograniczonej jakości opisu teoretycznego tych danych doświadczalnych. W konsekwencji uzyskane na jego podstawie wyniki termodynamiczne mogą być obarczone znaczną niepewnością. W przypadku zeolitu USY krzywa $q^{st} = f(a)$ ma charakter stały. Dla tego układu adsorpcja na centrach sąsiadujących z centrami już okupowanymi (determinowana przez parametr K_1) nie wnosi zauważalnego wkładu do adsorpcji całkowitej. W związku z tym, efekt energetyczny procesu adsorpcji niezależnie od jego etapu odpowiada energii wiązania cząsteczek H_2S na centrach izolowanych (parametr Q_0).



Rysunek 1. Wizualizacja wyników jednoczesnego wielotemperaturowego opisu dla wszystkich rozważanych doświadczalnych zestawów izoterm adsorpcji siarkowodoru za pomocą modelu CMMS (wzory 3, 4 i 8-10)

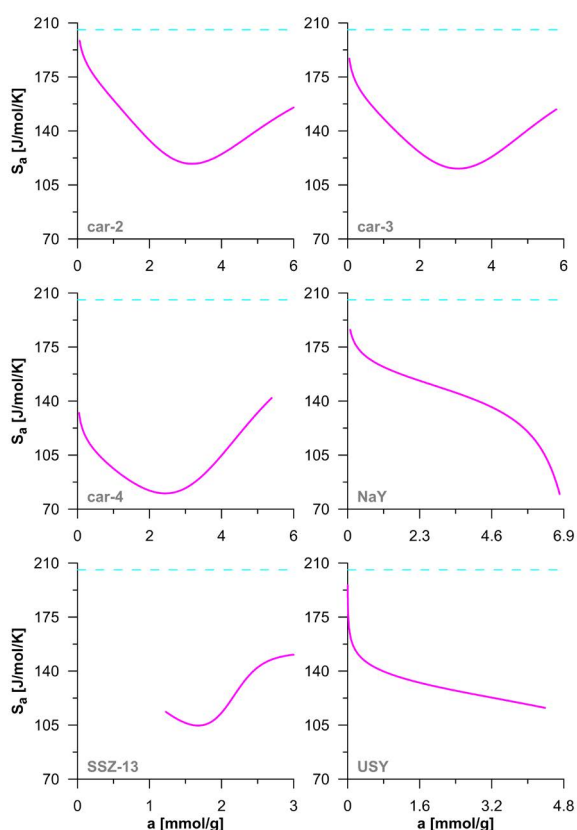
Uwaga: Punkty przedstawiają dane doświadczalne, zaś linie to przewidywania teoretyczne.



Rysunek 2. Porównanie przebiegów izosterycznej entalpii adsorpcji związanej z izotermami pokazanymi na rysunku 1 wygenerowanymi dla $T = 298$ K w oparciu o wyniki ich opisu wielotemperaturowego za pomocą modelu CMMS oraz wzory (14-16)

Rysunek 3 porównuje entropię zaadsorbowanego siarkowodoru dla wszystkich badanych układów przedstawioną w funkcji ilości zaadsorbowanego H_2S . Zgodnie z oczekiwaniami wartości analizowanej funkcji termodynamicznej w całym zakresie są niższe od entropii fazy gazowej (linie przerywane), co można wiązać między innymi z utratą części stopni swobody przez adsorbowane cząsteczki. Krzywe pokazane na rysunku 3 zgodnie ze wzorem (21) są komplementarne do danych przedstawionych na rysunku 2. W związku z tym, również tu występują podobieństwa jakościowe w ramach grup układów. Cztery zestawy danych (car-2, car-3, car-4 i SSZ-13) są związane z niemonotonicznymi zmianami entropii. Przy niskiej zawartości siarkowodoru S_a wykazuje wyższe wartości, które mogą wynikać z niskiego stopnia pokrycia powierzchni adsorbentów i możliwości mobilności cząsteczek. W miarę postępu procesu

adsorpcji entropia początkowo spada. Wzrost stopnia uporządkowania fazy zaadsorbowanej wynika ze wzrostu jej gęstości, który może również ograniczać mobilność cząsteczek adsorbentu. Finalnie, przy najwyższym stopniu pokrycia, gdy może zachodzić asocjacja, entropia po osiągnięciu minimum staje się rosnąca. Można to powiązać z adsorpcją w drugiej i kolejnych warstwach. Ze względu na zwiększoną odległość od powierzchni adsorbentu i znacznie niższą energią oddziaływań adsorbent-adsorbent stopień uporządkowania cząsteczek H₂S związanych na tym etapie jest niższy.



Rysunek 3. Porównanie entropii fazy zaadsorbowanej ($T = 298\text{ K}$) obliczonej zgodnie ze wzorem (21) z wykorzystaniem wartości q^{st} pokazanych na rysunku 2. Wartości S_a wygenerowano dla $p \geq 0,001\text{ bar}$

Uwaga: Poziome linie przerywane przedstawiają wartość entropii standardowej gazowego H₂S.

W przypadku dwóch pozostałych układów (NaY i USY), dla których model CMMS nie przewiduje istotnej asocjacji/adsorpcji powyżej monowarstwy, nie obserwuje się końcowego wzrostu entropii – ta funkcja termodynamiczna monotonicznie maleje wraz z postępem procesu adsorpcji. Analizując entropię fazy zaadsorbowanej dla zeolitu NaY, należy mieć na uwadze ograniczoną precyzję dopasowania modelu CMMS do

zestawu izoterm doświadczalnych dla tego układu, co analogicznie jak w przypadku izosterycznej entalpii adsorpcji przekłada się na znaczną niepewność tych danych. Entropia zaadsorbowanego H₂S dla jego najwyższej zawartości w porach osiąga w tym przypadku najniższą wartość spośród rozważanych sześciu adsorbentów (ok. 80 J/mol/K). Może to jednak być jedynie artefakt numeryczny, odpowiadający wysokim wartościom q^{st} przewidzianym przez model CMMS dla wysokich wartości a . W przypadku pozostałych pięciu układów, dla których dopasowanie modelu teoretycznego do doświadczalnych zestawów izoterm jest satysfakcjonujące, różnice ilościowe w entropii zaadsorbowanego H₂S korespondują z wartościami izosterycznej entalpii adsorpcji (rysunek 2). Najniższa entropia (najwyższy stopień uporządkowania fazy zaadsorbowanej) dotyczy układów o najwyższym efekcie energetycznym procesu adsorpcji, tj. węgla nr 4 i zeolitu SSZ-13.

Wnioski

Pomimo pewnych ograniczeń, model CMMS można uznać za skuteczne narzędzie opisu adsorpcji siarkowodoru na różnych adsorbentach (węglach aktywnych i zeolitach), w szczególności jednoczesnego wielotemperaturowego opisu zestawów izoterm. Takie podejście dodatkowo pozwala na prosty wgląd w termodynamikę procesu. Możliwości w tym zakresie zademonstrowano, wykorzystując wartości parametrów najlepszego dopasowania modelu CMMS uzyskane w wyniku opisu zestawów izoterm doświadczalnych do obliczenia izosterycznej entalpii adsorpcji oraz entropii fazy zaadsorbowanej. Pierwsza z wielkości odzwierciedla efekt energetyczny procesu adsorpcji na jego kolejnych etapach. Drugi jest standardową funkcją termodynamiczną, którą można powiązać ze stopniem uporządkowania siarkowodoru związanego na powierzchni/ w porach rozważanych adsorbentów. Zaprezentowana metodyka pozwala na pogłębioną analizę wyników pomiarów doświadczalnych, wykraczającą poza możliwość oszacowania ilości adsorbowanego H₂S przy dowolnej kombinacji wartości ciśnienia i temperatury.

Podziękowania

Praca naukowa powstała z wykorzystaniem infrastruktury Poznańskiego Centrum Superkomputerowo-Sieciowego. Wyniki stanowiące podstawę niniejszej publikacji zostały przedstawione w formie posteru podczas Kongresu Rozwoju Energetyki Odnawialnej, który odbył się w Toruniu w dniach 7–8 października 2025 r.

Bibliografia

- [1] Gao X, Xiao Z, Wu P, Liu Y, Xu H, Wang Y. Recent research advances in adsorption removal of gaseous hydrogen sulfide by biochar. *Fuel*. 2025;388:134390. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.134390>.
- [2] Liu X, Wang M, Zhang X, Liang T. A new insight: investigating calcium silicate hydrate as a potential adsorbent for hydrogen sulfide removal. *Surfaces and Interfaces*. 2025;56:105669. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.105669>.
- [3] Chanka N, Somchuea P, Chareonpanich M, Wattanakit C, Faungnawakij K, Ruppachter G, Seubsai A. High-efficiency hydrogen sulfide removal using copper (II) nitrate-impregnated ZSM-5 derived from sugarcane bagasse ash. *Colloids and Surfaces A*. 2025;716:136749. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2025.136749>.
- [4] Martin AD, Ravenni G, Thomsen TP. Low-cost hydrogen sulfide removal with biochar and activated biochar. *Next Research*. 2025;2:100286. <https://doi.org/10.1016/j.nexres.2025.100286>.
- [5] Wierzba M, Paluch D, Bazan-Woźniak A, Pietrzak R. Węglowe materiały adsorpcyjne z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej róży pomarszczonej do oczyszczania gazów i cieczy. *Wiadomości Chemiczne*. 2025;79:199–214. <https://doi.org/10.53584/wiadchem.2025.3.2>.
- [6] Hoang TLG, Doan DT, Nanda S, Lavoie R, Nguyen-Tri P. Development of metal-organic framework-based systems for H₂S removal: A comprehensive review. *Coordination Chemistry Reviews*. 2025;529:216466. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.216466>.
- [7] Melas GA, Habtu NG, Worku AK, Getahun E. Recent progresses and future perspective of biogas-upgrading techniques. *Bioenergy Research*. 2025;18:80. <https://doi.org/10.1007/s12155-025-10875-3>.
- [8] Meena PK, Pal A. A comprehensive review on methane enrichment in biogas through the purification process using biomass-based adsorbents. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2025;15:8287–8309. <https://doi.org/10.1007/s13399-024-05605-2>.
- [9] Perera WAHV, Hosan KS, Wijesekara RJMDDP, Priyadarshana HVV, Abeysinghe SS, Amarasinghe AMPC, Koswattage KR. Biogas Purification Technologies: A comparative review of methods and accessibility for sustainable energy applications. *Journal of Agriculture and Value Addition*. 2025;8:44–73. <https://doi.org/10.4038/java.v8i1.148>.
- [10] Jepleting A, Mecha AC, Sombei D, Moraa D, Chollom MN. Potential of low-cost materials for biogas purification, a review of recent developments. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2025;210:115152. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.115152>.
- [11] Uranga-Valencia LP, Pérez-Álvarez S, Gabriel-Parra R, Chávez-Medina JA, Magallanes-Tapia MA, Sánchez-Chávez E, Muñoz-Márquez E, García-García SA, Rascón-Solano J, Castruita-Esparza LU. Biogas production from organic waste in the forestry and agricultural context: Challenges and solutions for a sustainable future. *Energies*. 2025;18:3174. <https://doi.org/10.3390/en18123174>.
- [12] Pilarski K, Pilarska AA, Dach J. Biogas as renewable energy source: A brief overview. *Journal of Ecological Engineering*. 2025;26:408–416. <https://doi.org/10.12911/22998993/203376>.
- [13] Sharma R, Choudhary P, Thakur G, Pathak A, Singh S, Kumar A, Lo S-L, Kumar P. Sustainable management of biowaste to bioenergy: A critical review on biogas production and techno-economic challenges. *Biomass and Bioenergy*. 2025;196:107734. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2025.107734>.
- [14] Loboichenko V, Iranzo A, Casado-Manzano M, Navas SJ, Pino FJ, Rosa F. Study of the use of biogas as an energy vector for microgrids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2024;200:114574. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.114574>.
- [15] Keller JU, Staudt R. *Gas Adsorption Equilibria. Experimental Methods and Adsorptive Isotherms*. New York: Springer; 2005. <https://doi.org/10.1007/b102056>.
- [16] Cruz AJ, Pires J, Carvalho AP, De Carvalho MB. Physical adsorption of H₂S related to the conservation of works of art: The role of the pore structure at low relative pressure. *Adsorption*. 2005;11:569–576. <https://doi.org/10.1007/s10450-005-5614-3>.
- [17] Tagliabue M, Bellussi G, Broccia P, Carati A, Millini R, Pollesel P, Rizzo C. High pressure hydrogen sulphide adsorption on silica-aluminas. *Chemical Engineering Journal*. 2012;210:398–403. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.076>.
- [18] Gebreegziabher TB, Wang S, Nam H. Adsorption of H₂S, NH₃ and TMA from indoor air using porous corncob activated carbon: Isotherm and kinetics study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019;7:103234. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103234>.
- [19] Tokunaga N, Oshiyama H, Nitta T, Katayama T. Adsorption isotherms of methane, hydrogen sulfide, and mixed gas of methane and carbon dioxide on activated carbon fiber. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 1988;21:431–433. <https://doi.org/10.1252/jcej.21.431>.
- [20] Kokhkharov M, Sulstonov A, Jumaeva D, Kholmedov K, Ganiev A, Ochilova O. Isotherm and differential enthalpy of hydrogen sulfide adsorption on an activated sorbent derived from hybrid tomentosa wood. *Universum: Chemistry and Biology*. 2025;9:28–33. <https://doi.org/10.32743/UniChem.2025.135.9.20762>.
- [21] Meljac L, Perier-Camby L, Thomas G. Calorimetric study of reactions occurring between impregnated activated

- fibres and hydrogen sulphide. *Carbon*. 2005;43:1407–1415. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.01.011>.
- [22] Abdurakhmonov E, Dekhkanova N. Thermodynamics of hydrogen sulfide adsorption in zeolite LiX. *E3S Web of Conferences*. 2023;413:04004. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202341304004>.
- [23] Dekhkanova N, Abdurakhmonov E, Rakhmatkarieva F, Houlbert I, Jamoliddinova N. Thermodynamics of hydrogen sulfide adsorption in NaX zeolite. *E3S Web of Conferences* 2023;402:14037. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202340214037>.
- [24] Chavan S, Bonino F, Valenzano L, Civalleri B, Lamberti C, Acerbi N, Cavka JH, Leistner M, Bordiga S. Fundamental aspects of H₂S adsorption on CPO-27-Ni. *Journal of Physical Chemistry C*. 2013;117:15615–15622. <https://doi.org/10.1021/jp402440u>.
- [25] Nuhnen A, Janiak C. A practical guide to calculate the isosteric heat/enthalpy of adsorption via adsorption isotherms in metal-organic frameworks, MOFs. *Dalton Transactions*. 2020;49:10295–10307. <https://doi.org/10.1039/D0DT01784A>.
- [26] Shen D, Bülow M, Siperstein F, Engelhard M, Myers AL. Comparison of experimental techniques for measuring isosteric heat of adsorption. *Adsorption*. 2000;6:275–286. <https://doi.org/10.1023/A:1026551213604>.
- [27] Girish CR. Determination of thermodynamic parameters in adsorption studies: A review. *Chemical Papers*. 2025;79:5687–5706. <https://doi.org/10.1007/s11696-025-04218-x>.
- [28] Sircar S, Mohr R, Ristic C, Rao MB. Isosteric heat of adsorption: theory and experiment. *Journal of Physical Chemistry B*. 1999;103:6539–6546. <https://doi.org/10.1021/jp9903817>.
- [29] Tian Y, Wu J. Differential heat of adsorption and isosteres. *Langmuir*. 2017;33:996–1003. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00004>.
- [30] Furmaniak S. Multitemperature fitting of isotherms as a simple method of insight into the thermodynamics of water sorption on building materials. *Bulgarian Chemical Communications*. 2014;46:563–568.
- [31] Malakhov AO, Volkov VV. Cooperative multimolecular sorption equation: Application to an alcohol–poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) system. *Polymer Science Series A*. 2000;42:120–1126.
- [32] Rutherford SW. Application of cooperative multimolecular sorption theory for characterization of water adsorption equilibrium in carbon. *Carbon*. 2003;41:622–625. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00420-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00420-7).
- [33] Plaza MG, Durán I, Querejeta N, Rubiera F, Pevida C. Experimental and simulation study of adsorption in post-combustion conditions using a microporous biochar. 2: H₂O, CO₂, and N₂ adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2016;55:6854–6865. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01720>.
- [34] Furmaniak S, Terzyk AP, Szymański GS, Gauden PA, Motak M, Kowalczyk P, Rychlicki G. Thermodynamics of the CMMS approach and carbon surface chemistry in SO₂ adsorption. *Langmuir*. 2006;22:6887–6892. <https://doi.org/10.1021/la060374r>.
- [35] Furmaniak S, Terzyk AP, Czepirski L, Komorowska-Czepirska E, Szymońska J, Gauden PA. Water sorption on foodstuffs – alternative models. In: Pletney VN, editor. *Focus on Food Engineering Research and Developments*. New York: Nova Science Publishers; 2007. p. 497–515.
- [36] Boki K, Tanada S. Adsorption of hydrogen sulfide on activated carbon. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*. 1980;28:1270–1275. <https://doi.org/10.1248/cpb.28.1270>.
- [37] de Oliveira LH, Meneguín JG, Pereira MV, da Silva EA, Grava WM, do Nascimento JF, Arroyo PA. H₂S adsorption on NaY zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019;284:247–257. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.04.014>.
- [38] Thompson JA. Acid gas adsorption on zeolite SSZ-13: Equilibrium and dynamic behavior for natural gas applications. *AIChE Journal*. 2020;66:e16549. <https://doi.org/10.1002/aic.16549>.
- [39] Rahmani M, Mokhtarani B, Rahmanian N. High pressure adsorption of hydrogen sulfide and regeneration ability of ultra-stable Y zeolite for natural gas sweetening. *Fuel*. 2023;343:127937. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127937>.
- [40] Storn R, Price K. Differential evolution – a simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces. *Journal of Global Optimization*. 1997;11:341–359. <https://doi.org/10.1023/A:1008202821328>.
- [41] Gauden PA, Furmaniak S, Włoch J, Terzyk AP, Zieliński W, Kowalczyk P, Kurzawa J. The influence of geometric heterogeneity of closed carbon nanotube bundles on benzene adsorption from the gaseous phase – Monte Carlo simulations. *Adsorption*. 2016;22:639–651. <https://doi.org/10.1007/s10450-015-9746-9>.
- [42] Rutherford SW, Coons JE. Equilibrium and kinetics of water adsorption in carbon molecular sieve: Theory and experiment. *Langmuir*. 2004;20:8681–8687. <https://doi.org/10.1021/la049330d>.