

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.183

### АДСОРБЦИЯ МЕТАНА НА МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ С БИМОДАЛЬНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПОР ПО РАЗМЕРАМ

© 2020 г. А. А. Фомкин<sup>1, \*</sup>, А. А. Прибылов<sup>1</sup>, А. Г. Ткачев<sup>2, \*\*</sup>, Н. Р. Меметов<sup>2</sup>,  
А. В. Мележик<sup>2</sup>, А. Е. Кучерова<sup>2</sup>, И. Н. Шубин<sup>2</sup>, А. В. Школин<sup>1</sup>,  
И. Е. Меньшиков<sup>1</sup>, А. Л. Пулин<sup>1</sup>, С. А. Жедулов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,  
Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО Тамбовский государственный технический университет Министерства науки и высшего образования  
Российской Федерации, ул. Ленинградская, 1, Тамбов, 392000 Россия

\*e-mail: fomkinaa@mail.ru

\*\*e-mail: nanotam@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.07.2019 г.

После доработки 03.09.2019 г.

Принята к публикации 10.09.2019 г.

На микропористом углеродном адсорбенте МПУ-007 с широким распределением пор по размерам исследована адсорбция метана при давлениях до 40 МПа и температурах 303, 313, 323, 333 К. Максимальная величина адсорбции метана достигает 43.36 мас. % при 303 К и 40 МПа. На основе полученных данных построены изостеры адсорбции, которые хорошо аппроксимируются линейными зависимостями в координатах  $\ln P - 1/T$  при постоянной величине адсорбции. Рассчитаны зависимости дифференциальных мольных изостерических теплот адсорбции метана на углеродном микропористом адсорбенте МПУ-007 от величины адсорбции при температурах 303, 313, 323, 333 К. Теплота адсорбции метана 14 кДж/моль постоянна в начальной области заполнения микропор до  $\approx 5$  ммоль/г, а затем плавно снижается до 8 кДж/моль при 25 ммоль/г, 303 К и до 2 кДж/моль при 24 ммоль/г при 323 К. Такой ход кривых теплоты адсорбции может быть следствием широкого распределения пор по размерам и образования ассоциатов в адсорбате.

**Ключевые слова:** адсорбция, метан, микропористый углеродный адсорбент, пористая структура, теория объемного заполнения микропор, высокие давления, теплота адсорбции

**DOI:** 10.31857/S0044185620010076

#### ВВЕДЕНИЕ

Метан является основным компонентом природного газа, широко применяемого в современной энергетике. Из-за низкой плотности его применение требует использования технологий, позволяющих увеличить плотность, потому наибольшее распространение получили технологии компримированного природного газа (КПГ) и сжиженного при 111.4 К природного газа (СПГ). В технологии КПГ сжатие газа сопряжено с высокими энергозатратами. Для транспортировки газа используются трубопроводы и сосуды высокого давления, выполненные из специальных сталей. В технологии СПГ хранение природного газа в ожиженном состоянии осуществляется при криогенных температурах и атмосферном давлении, и реализуется с применением специального высоко-технологичного оборудования. Для систем СПГ характерна неизбежная потеря газа из-за его испа-

рения. Этот способ наиболее эффективен и широко используется при хранении и транспортировке газа в сверхбольших объемах [1]. Системы КПГ и СПГ имеют высокие риски пожаро- и взрывоопасности.

Адсорбированный природный газ (АПГ) может стать еще одним перспективным способом хранения и транспортировки газа [2, 3]. Увеличение плотности метана при физической адсорбции в микропористых адсорбентах позволяет существенно повысить удельный объем газа в системе хранения. При этом в зависимости от пористости адсорбента, при одном и том же количестве запасаемого газа в системе, давление может быть снижено в несколько раз, по сравнению с технологией КПГ и повышена пожаро- и взрывобезопасность.

В работах [2–11] показано, что для адсорбции метана наиболее адсорбционно-активными являются углеродные микропористые адсорбенты.

**Таблица 1.** Структурно-энергетические характеристики микропористого углеродного адсорбента МПУ-007

Удельный объем микропор ( $W_0 = W_{01} + W_{02}$ ), см <sup>3</sup> /г	1.44
Удельный объем микропор первой моды, $W_{01}$ , см <sup>3</sup> /г	0.94
Удельный объем микропор второй моды, $W_{02}$ , см <sup>3</sup> /г	0.50
Стандартная характеристическая энергия адсорбции по бензолу (первая мода), $E_{01(C_6H_6)}$ , кДж/моль	15.6
Стандартная характеристическая энергия адсорбции по бензолу (вторая мода), $E_{02(C_6H_6)}$ , кДж/моль	4.3
Диаметр (ширина) микропор первой моды, $X_{01}$ , нм	1.5
Диаметр (ширина) микропор второй моды, $X_{02}$ , нм	3.5
Удельная поверхность по азоту $S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	2520
Насыпная плотность, $d$ , г/дм <sup>3</sup>	120

Однако задача выбора оптимального адсорбента на сегодняшний день не решена в полном объеме. В [9] показано, что наиболее перспективными адсорбентами для аккумуляции метана являются так называемые “прецизионные” адсорбенты. Для них важно химическое состояние поверхности, задающее высокую энергию взаимодействия молекул метана с поверхностью адсорбента, оптимальное сочетание размеров пор и диаметров молекул метана, высокий удельный объем микропор. Хотя большинство существующих микропористых углеродных адсорбентов не соответствуют вышеупомянутым требованиям, тем не менее, важно исследовать адсорбцию метана на адсорбенте с высоким объемом микропор, определяющем интегральную адсорбционную активность адсорбента.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Адсорбент*

В работе использовали микропористый углеродный адсорбент МПУ-007 [10]. Адсорбент получали методом химической активации смеси кукурузного декстрина, этиленгликоля и фенолформальдегидной смолы, импрегнированной гидроксидом калия. Активацию проводили при 750°C. После активации реакционную смесь промывали для удаления щелочи, обрабатывали соляной кислотой для растворения примесей соединений металлов, промывали водой до нейтрального pH. Полученный адсорбент сушили при 110°C до постоянства массы.

Структурно-энергетические характеристики (СЭХ) адсорбента МПУ-007 определяли по изотерме адсорбции азота при температуре 77 К, измеренной на установке Autosorb iQ фирмы Quantachrome Instruments. Результаты определения СЭХ адсорбента по теории объемного заполнения микропор Дубинина (ТОЗМ) представлены в табл. 1.

Стандартные характеристические энергии по бензолу определяли с использованием коэффициента подобия  $\beta = 0.33$ . Эффективную ширину микропор определяли как  $X_0 = 24/E_{0(C_6H_6)}$  (нм) [11].

### *Метан*

В работе использовали газообразный метан (СН<sub>4</sub>) высокой чистоты 99.999%. По данным [12] метан обладает следующими физико-химическими характеристиками: молекулярная масса:  $\mu = 16.0426$  г/моль; нормальная температура кипения  $T_0 = 111.66$  К; критическая температура  $T_c = 190.77$  К; критическое давление  $p_c = 4.626$  МПа.

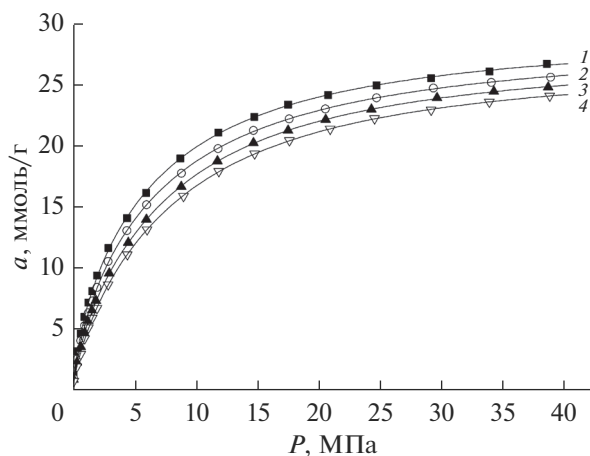
### *Методика измерения адсорбции*

Адсорбцию метана измеряли при давлениях в интервале 0.01–40 МПа при температурах 303, 313, 323, 333 К объемно-весовым методом [13] как абсолютную величину по изменению массы ампулы с адсорбентом, заполненной метаном.

$$a = (m_a - m_g)/m_o, \quad (1)$$

где  $m_a$  – масса газа в измерительной системе;  $m_g$  – масса газа в газовой фазе вне адсорбента;  $m_o$  – масса регенерированного адсорбента. Адсорбент перед измерениями регенерировали при температуре 573 К до остаточного давления 0.01 Па.

Погрешности измерений по давлению и температуре составили соответственно  $\pm 0.015$  МПа и  $\pm 0.3$  К, по адсорбции  $\pm 4 \times 10^{-4}$  г с доверительной вероятностью 0.95. Абсолютную адсорбцию метана определяли, как полное содержание вещества в микропорах; объем адсорбента – как сумму объемов углеродного скелета ( $\approx 2.0$  г/см<sup>3</sup>) адсорбента, определенного калибровкой по гелию и удельного объема микропор  $W_0 = 1.44$  см<sup>3</sup>/г.



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте МПУ-007 при температурах: 1 – 303, 2 – 313, 3 – 323, 4 – 333 К.

**ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ**

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте МПУ-007 при температурах 303, 313, 323, 333 К.

Из рис. 1 следует, что адсорбция метана обратима, резко возрастает в начальной области при давлениях до 12 МПа, затем рост адсорбции замедляется, проявляется тенденция к насыщению.

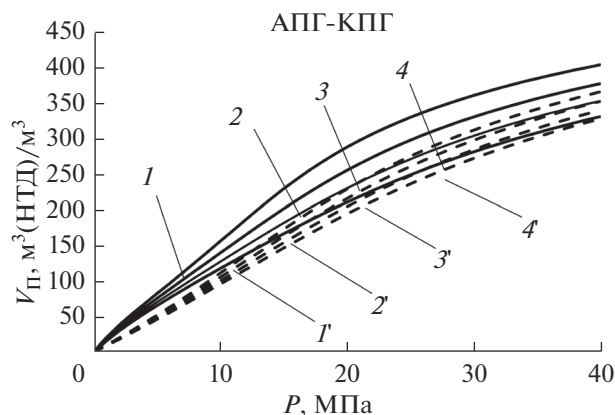
В табл. 2 представлены массовые характеристики адсорбции метана при давлениях, которые могут быть востребованы в реальных системах хранения газа.

Как следует из табл. 2, максимальная адсорбция метана достигает 43.36 мас. % при 303 К и 40 МПа.

С практической точки зрения важно знание количества запасаемого метана в единице объема системы хранения, заполненного адсорбентом  $V_a$ .

$$V_a = ad + v_g \rho(p, T). \tag{2}$$

Здесь  $v_g$  – объем газовой фазы вне адсорбента,  $\rho$  – плотность метана при заданных давлении и температуре ( $p, T$ ),  $a$  – адсорбция,  $d$  – насыпная плотность адсорбента. На рис. 2 представлены



**Рис. 2.** Зависимость удельной объемной емкости аккумуляции метана в системе хранения от давления при температурах, К: 1, 1' – 303; 2, 2' – 313; 3, 3' – 323; 4, 4' – 333. Обозначения кривых со штрихом – системы без адсорбента; кривые без штриха – система с адсорбентом МПУ-007.

изотермы зависимости объемной емкости аккумуляции метана от давления в системе с адсорбентом  $V_a$  и без адсорбента  $V_0$  при температурах 303, 313, 323, 333 К.

*Изотермы адсорбции*

По экспериментальным изотермам адсорбции метана построили изостеры адсорбции (рис. 3).

Из рис. 3 следует, что изостеры адсорбции метана на микропористом адсорбенте МПУ-007 во всем диапазоне исследованных температур и давлений в хорошем приближении аппроксимируются прямыми линиями.

Свойство линейности изостер адсорбции характерно для многих адсорбционных систем “микропористый адсорбент–газ” [14–16]. Оно может быть использовано для расчета адсорбционных равновесий в области параметров, существенно выходящих за пределы проведенного экспериментального исследования.

**Таблица 2.** Адсорбция метана на микропористом углеродном адсорбенте МПУ-007,  $a$ , мас. %

Давление, МПа	303 К	313 К	323 К	333 К
1.0	9.28	8.32	7.04	6.64
3.5	19.52	18.56	16.32	14.72
7	27.36	25.76	23.52	22.24
10	31.36	29.6	27.68	26.08
20	38.08	36.64	34.88	33.44
40	43.36	41.6	39.68	37.76

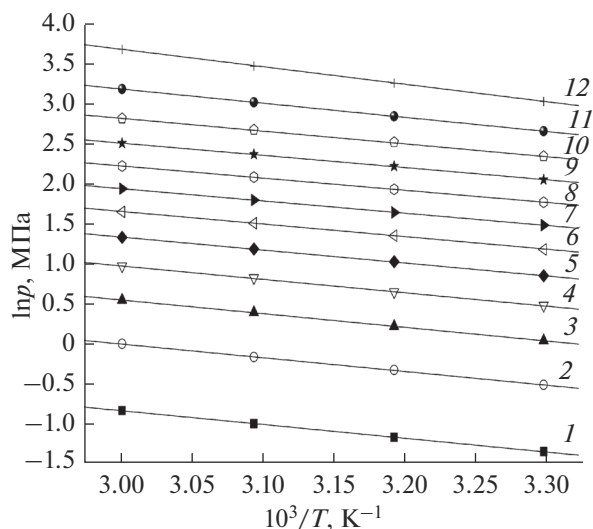


Рис. 3. Изостеры адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте МПУ-007 при адсорбции,  $a$ , ммоль/г: 1 – 2; 2 – 4; 3 – 6; 4 – 8; 5 – 10; 6 – 12; 7 – 14; 8 – 16; 9 – 18; 10 – 20; 11 – 22; 12 – 24.

#### Дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции

Дифференциальная мольная изостерическая теплота абсолютной адсорбции в общем случае, кроме зависимости от адсорбции и температуры, должна учитывать неидеальность газовой фазы при высоких давлениях, отражающуюся в отличии коэффициента сжимаемости  $Z(P, T)$  от 1 и изменение объема адсорбента при адсорбции – адсорбционную деформацию, т.е. зависимость  $V = V(a, T)$ . В расчетах использовали общее уравнение (5) [16, 17]

$$q_{st} = -RZ \left( \frac{\partial(\ln P)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} \right)_a \left\{ 1 - \left( \frac{\partial V(a)}{\partial a} \right)_T / V_g \right\} - \left( \frac{\partial P}{\partial a} \right)_T \left[ V(a, T) - T \left( \frac{\partial V(a)}{\partial T} \right)_a \right], \quad (3)$$

где  $P$  – давление,  $T$  – температура,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $Z$  – коэффициент сжимаемости газовой фазы,  $V(a)$  – объем адсорбента с микропорами,  $a$  – равновесная величина адсорбции при данных давлении и температуре.

В [18] было показано, что относительная адсорбционная деформация адсорбентов при адсорбции в области высоких давлений не превосходит 1%. Для адсорбции метана на адсорбенте МПУ-007 вклад члена  $V(a, T)(\partial P/\partial a)_T$  составляет менее 2%. Вклад термической деформации углеродных адсорбентов  $(\partial V(a)/\partial T)_a$  также мал. Основные поправки в  $q_{st}$  вносит коэффициент сжимаемости  $Z(P, T)$ , который может изменяться в

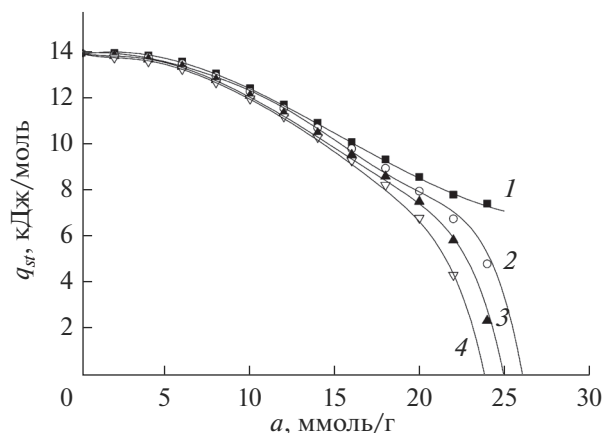


Рис. 4. Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте МПУ-007 при температурах: 1 – 303; 2 – 313; 3 – 323; 4 – 333 К.

критической области на  $\approx 70\%$ , а также член, связанный с учетом адсорбционной деформации  $(\partial V(a)/\partial a)_T$ , который сам по себе мал, но в критической области становится малым удельный объем равновесной газовой фазы  $V_g$ . Соотношение этих двух величин может также вносить значительный вклад в  $q_{st}$  в критической области. В первом приближении член  $(\partial V(a)/\partial T)_a$  близок к среднемольному объему адсорбата в микропорах  $(W_0/a)_T$  [19].

Результаты расчетов дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте МПУ-007 представлены на рис. 4.

Как следует из рис. 4, в начальной области заполнения микропор, до  $\approx 5$  ммоль/г, теплота адсорбции метана на МПУ-007 составляет 14 кДж/моль и при всех температурах практически постоянна. В зависимости от температуры теплота адсорбции затем падает до  $\approx 8$  кДж/моль при  $\approx 25$  ммоль/г, 303 К и до  $\approx 2$  кДж/моль при  $\approx 24$  ммоль/г. Такой ход кривых теплоты адсорбции вероятно является следствием особенностей пористой структуры адсорбента – бимодальностью структуры. С молекулярной точки зрения само падение теплоты адсорбции при высоких заполнениях, по-видимому, связано с нарастанием энергии отталкивания между молекулами в адсорбате на малых расстояниях.

## ВЫВОДЫ

1. На микропористом углеродном адсорбенте МПУ-007 с широким распределением пор по размерам исследована адсорбция метана при давлениях до 40 МПа и температурах 303, 313, 323, 333 К.

Максимальная величина адсорбции метана достигает 43.36 мас. % при 303 К и 40 МПа.

2. Рассчитана дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции метана на МПУ-007. В начальной области заполнения микропор, до 5 ммоль/г дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции метана на МПУ-007 составляет 14 кДж/моль и при всех температурах практически постоянна. В зависимости от температуры теплота адсорбции затем падает до  $\approx 8$  кДж/моль при  $\approx 25$  ммоль/г (303 К) и до  $\approx 2$  кДж/моль при адсорбции  $\approx 24$  ммоль/г (323 К). Падение теплоты адсорбции при высоких заполнениях, по-видимому, связано с нарастанием энергии отталкивания между молекулами в адсорбате на малых расстояниях.

Работа выполнена по государственному заданию, тема № 01201353185 с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИФХЭ РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бармин И.В., Кунис И.Д. Сжиженный природный газ. Вчера, сегодня, завтра. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009.
2. Shkolin A.V., Fomkin A.A., Tsivadze A.Yu., Anuchin K.M., Men'shchikov I.E., Pulin A.L. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2016. V. 52. P. 955. [Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. С. 563.]
3. Fomkin A.A., Tsivadze A.Y., Pribylov A.A., Shkolin A.V., Men'shchikov I.E., Aksyutin O.E., Ishkov A.G., Romanov K.V., Teterevlev R.V., Müller U., Arnold L., Piontek M. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2018. V. 54. № 3. P. 347.
4. Goetz V., Pupier O., Guillot A. // Adsorption. 2006. № 12. P. 55.
5. Стриженов Е.М., Фомкин А.А., Жердев А.А., Прибылов А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 6. С. 521.
6. Шевченко А.О., Прибылов А.А., Жедулов С.А., Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 2. С. 120.
7. Rios R.B., Silva F.W.M., Torres A.E.B., Azevedo D.C.S. et al. // Adsorption. 2009. V. 15. I. 3. P. 271.
8. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А. // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 10. С. 950–983.
9. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Яковлев В.Ю., Хозина Е.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 10. 1814.
10. Фомкин А.А., Прибылов А.А., Ткачев А.Г. и др. // Коллоидный журн. 2019. Т. 81. № 5. С. 660–666.
11. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: ВАХЗ, 1972.
12. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. 1972. М.: Наука, 1972.
13. Прибылов А.А., Калашиников С.М., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 6. С. 1233
14. Barrer R.M., Papadopoulos R. // Proc. R. Soc. London. 1972. A326. P. 315.
15. Yakovlev V.Yu., Fomkin A.A. // Colloid J. 2009. V. 71. № 6. P. 877.
16. Fomkin A.A. // Adsorption. 2005. V. 11. №3/4. P. 425.
17. Бакаев В.А. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 2. С. 2648.
18. Школин А.В., Фомкин А.А. // Коллоидный журн. 2009. Т. 71. № 1. С. 116.
19. Фомкин А.А., Серпинский В.В., Беринг Б.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 9. С. 1931.