

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 544.723.2

**АДСОРБЦИЯ МЕТАНА НА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ
СТРУКТУРЕ Fe-BDC ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ**

© 2020 г. М. К. Князева¹, *, А. Ю. Цивадзе¹, А. А. Фомкин¹, А. В. Школин¹, О. В. Соловцова¹,
А. А. Прибылов¹, А. Л. Пулин¹, В. Ю. Яковлев¹, И. Е. Меньщиков¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Лаборатория сорбционных процессов
им. М.М. Дубинина, Ленинский проспект, 31-4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: knyazeva.mk@phycr.ac.ru

Поступила в редакцию 21.02.2020 г.

После доработки 01.03.2020 г.

Принята к публикации 06.03.2020 г.

Измерены изотермы абсолютной адсорбции метана на образце металл-органической пористой структуры Fe-BDC после длительного хранения при температурах 303, 313, 323 и 333 К и давлениях до 40 МПа. Рассчитаны зависимости дифференциальных мольных изостерических теплот и энтропий адсорбции метана от величины адсорбции. Показано, что учет неидеальности газовой фазы и крутизны изотермы адсорбции приводит к появлению температурной зависимости термодинамических функций адсорбции. Резкое падение теплоты адсорбции и локальный максимум на энтропии адсорбционной системы в области максимальных величин адсорбции, свидетельствуют о перестройке структуры адсорбата в микропорах и, вероятно, образовании молекулярных ассоциатов метана в микропорах исследуемого адсорбента.

Ключевые слова: адсорбция, метан, высокие давления, MOF, пористость, микропоры, теория объемного заполнения микропор

DOI: 10.31857/S0044185620040154

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбционное аккумулирование энергетических газов, таких как метан, водород, кислород, синтез газ, привлекает значительное внимание в связи с созданием систем альтернативной энергетики. Адсорбция газов в таких системах сильно зависит от пористой структуры адсорбента и химического состояния его поверхности [1]. Металл-органические каркасные структуры (МОКС, MOF – Metal Organic Frameworks) и их некристаллические аналоги – металл-органические пористые структуры (МОПС), считаются перспективными адсорбентами для аккумулирования газов, в частности метана [2]. Пористая структура таких адсорбентов образована полиорганическими лигандами, соединенными ионами металлов или металлсодержащими кластерами. Большое разнообразие лигандов и ионов (кластеров) металлов позволяет синтезировать широкий спектр разнообразных пористых структур, обладающих специфичной химией поверхности и позволяющих создавать высокоэффективные адсорбенты для энергонасыщенных адсорбционных систем (ЭНАС) [3].

Основными недостатками таких адсорбентов являются недостаточная термическая, механическая стабильность и малый насыпной вес [2, 4].

Важна также гидротермальная стабильность, поскольку влага обычно присутствует, по крайней мере, в небольших количествах в воздухе, а также в газовых смесях. Лабильная природа многих связей металл-кислород может привести к гидролизу MOF, тем самым необратимо разрушая структуру. Нестабильность МОПС при адсорбции воды является актуальной проблемой для практически всех полученных MOF [5]. Прочность связи металл-кислород в MOF, уменьшается в следующем порядке: Fe–O (468 кДж моль⁻¹) > Cr–O (374 кДж моль⁻¹) > Cu–O (372 кДж моль⁻¹) > Zn–O (365 кДж моль⁻¹) [8]. Следовательно, наиболее стабильная структура МОПС образуется за счет координирования кластера железа и органического карбоксилатного лиганда. Общий механизм гидратации происходит в два последовательных этапа: 1) связывание воды с металлеским кластером; 2) смещение линкера, когда одна молекула воды фактически заменяет одно из звеньев линкера [6]. Считается, что эти два этапа происходят быстро, при условии, что в пористой структуре присутствует достаточное количество воды.

При длительном хранении и эксплуатации MOF, количество влаги адсорбированной из воздуха и технологических газовых смесей, посте-

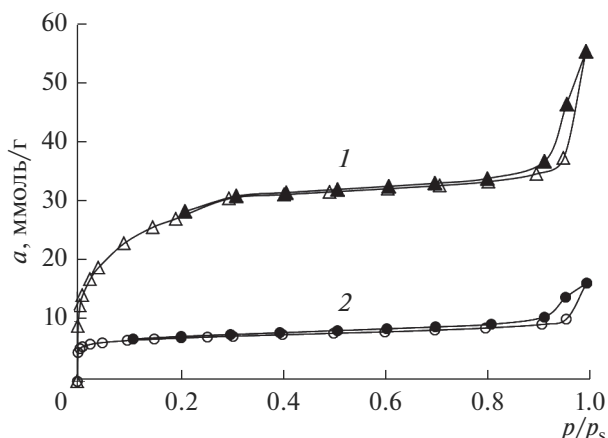


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота на МОПС *Fe-BDC* при 77К. 1 – свежеприготовленный образец; 2 – образец после шести месяцев выдержки при комнатной температуре на воздухе. Светлые символы – адсорбция; затемненные – десорбция. Сплошные линии – аппроксимация.

пенно увеличиваться и в конечном итоге вода может разрушить структуру MOF. В связи с этим представлялось важным исследование в течение времени стабильности адсорбционных свойств МОПС *Fe-BDC* [7], при длительном хранении в незащищенном состоянии.

Целью данной работы является исследование особенностей адсорбции метана на металл-органической пористой структуре *Fe-BDC* [7], которая хранилась длительное время на воздухе в незащищенном состоянии.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Адсорбент

Изотерма адсорбции азота при 77 К на свежеприготовленном МОПС *Fe-BDC* представлена на рис. 1, кривая 1. Перед измерениями проводили регенерацию адсорбента при температуре 403 К на установке Quantachrome *iQ*.

Второй образец адсорбента, на рис. 1, кривая 2, выдерживали в течение шести месяцев после синтеза и также регенерировали в аналогичных условиях.

Как следует из рис. 1, адсорбция азота при 77 К на свежеприготовленном адсорбенте (кривая 1) резко растет в начальной области давлений до

$p/p_s = 0.3$. В области высоких относительных давлений на изотерме адсорбции азота имеется петля адсорбционного гистерезиса, свидетельствующая о капиллярно-конденсационных эффектах в мезопорах. Однако после 6 месяцев хранения адсорбента, адсорбция азота при 77 К резко падает, в 4 раза, а петля адсорбционного гистерезиса становится менее выраженной.

Анализ пористой структуры адсорбентов проводили с использованием Теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) М.М. Дубинина. В расчетах, для перехода от азота к стандартному пару бензола использовали коэффициент подобия $\beta = 0.33$. Результаты представлены в табл. 1.

Как следует из табл. 1 “свежеприготовленный” образец МОПС *Fe-BDC* после синтеза обладает хорошо развитой пористой структурой с удельным объемом микропор $W_0 = 0.83 \text{ см}^3/\text{г}$; стандартной характеристической энергией адсорбции по бензолу $E_0 = 13.4 \text{ кДж/моль}$, эффективной полушириной микропор 0.90 нм, высокой удельной поверхностью БЭТ по азоту $S_{\text{БЭТ}} = 2240 \text{ м}^2/\text{г}$ и удельным объемом мезопор $W_{\text{ме}} = 0.47 \text{ см}^3/\text{г}$. Шестимесячная выдержка образца на воздухе привела к значительной деградации пористой структуры. Удельный объем микропор W_0 уменьшился в 4 раза и стал равным $0.21 \text{ см}^3/\text{г}$; стандартная характеристическая энергия адсорбции E_0 увеличилась на 12% до 15.4 кДж/моль , эффективная полуширина микропор x_0 уменьшилась до 0.73 нм, удельная поверхность по БЭТ $S_{\text{БЭТ}}$ уменьшилась в 3.5 раза до $570 \text{ м}^2/\text{г}$. Удельный объем мезопор $W_{\text{ме}}$ уменьшился почти в 10 раз до $0.05 \text{ см}^3/\text{г}$.

Распределение микропор по размерам определяли методом теории функционала плотности QSDFT, для цилиндрической модели пор, по изотерме адсорбции азота при 77 К. Распределение микропор по размерам d свежего МОПС *Fe-BDC* представлено на рис. 2а.

Как следует из рис. 2а, в микропористой структуре свежеприготовленного образца МОПС *Fe-BDC* имеются две моды при 1.7 и 2.5 нм, а на зависимости объема микропор от диаметра имеется соответствующая точка перегиба. В процессе шестимесячного хранения распределение пор по размерам изменяется. Максимум распределения микропор первой моды сместился в сторону уменьшения среднего диаметра. Вторая мода рас-

Таблица 1. Параметры пористых структур образцов *Fe-BDC*

Образец <i>Fe-BDC</i>	$W_0, \text{ см}^3/\text{г}$	$E_0, \text{ кДж/моль}$	$x_0, \text{ нм}$	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$W_s, \text{ см}^3/\text{г}$	$W_{\text{ме}}, \text{ см}^3/\text{г}$
Свежеприготовленный	0.83	13.4	0.90	2240	1.30	0.47
После хранения (6 месяцев)	0.21	15.4	0.73	570	0.26	0.05

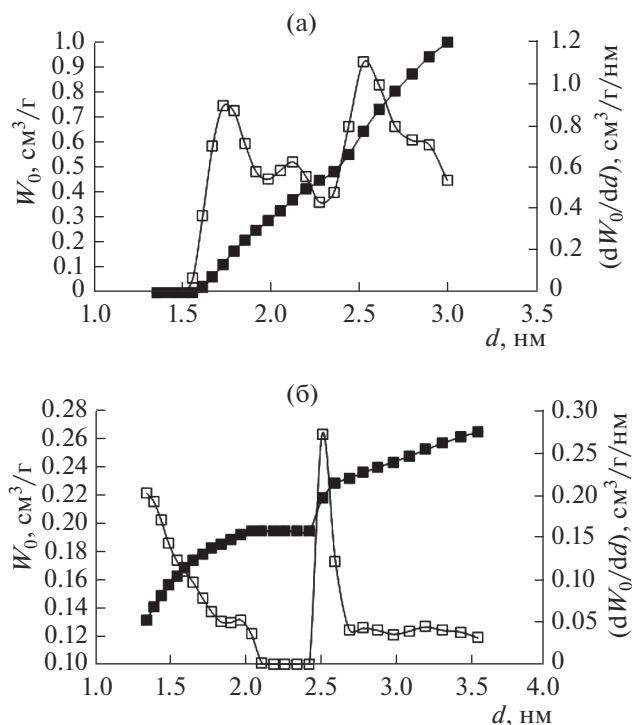


Рис. 2. Распределение пор МОПС Fe-BDC по размерам, свежего, после синтеза, (а) и после 6 месяцев хранения (б), определенное методом QSDFT для цилиндрической модели пор, по изотерме стандартного пара азота при 77 К.

пределения микропор в процессе хранения образца в течение 6 месяцев приобрела более узкое распределение. На зависимости объема микропор от диаметра — два четко выраженных участка разной крутизны.

Адсорбат

В работе использовали метан (CH_4) марки О. С. Ч., чистотой 99.999% со следующими физико-химическими свойствами [8]: молекулярная масса: $\mu = 16.0426$ г/моль; нормальная температура кипения $T_b = 111.66$ К; критическая температура $T_c = 190.77$ К; критическое давление $P_c = 4.626$ МПа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение адсорбции метана на МОПС Fe-BDC проводили при температурах 303, 313, 323, 333 К и давлениях до 40 МПа на адсорбционной установке объемно-весового типа, разработанной в ИФХЭ РАН [9]. В опытах измеряли равновесные величины абсолютной адсорбции метана:

$$a = (m - m_g) / m_0, \quad (1)$$

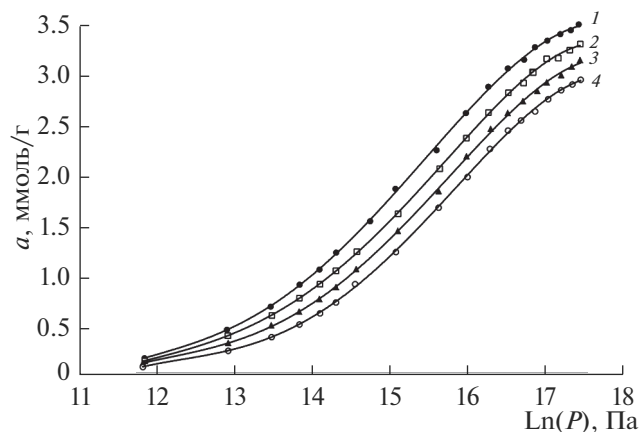


Рис. 3. Изотермы адсорбции метана на структуре МОПС Fe-BDC после хранения на воздухе в течение 6 месяцев при температурах: 1 — 303, 2 — 313, 3 — 323, 4 — 333 К. Символы — экспериментальные значения. Сплошные линии — аппроксимация.

где m — масса газа, введенного в измерительный объем установки с адсорбентом; m_g — масса газа, находящегося в газовой фазе; m_0 — масса регенерированного адсорбента.

Объем адсорбента с микропорами определяли, как сумму объемов адсорбента по данным калибровки по гелию и удельного объема микропор W_0 адсорбента по ТОЗМ (табл. 1). Максимальная абсолютная погрешность измерения адсорбции составляла ± 0.1 ммоль/г с доверительной вероятностью 95%. Для термостатирования образцов адсорбента использовали электрический термостат, позволявший поддерживать заданную температуру с погрешностью ± 0.1 К.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбцию метана на МОПС Fe-BDC после хранения на воздухе в течение 6 месяцев измеряли при температурах 303, 313, 323, 333 К и давлениях до 40 МПа. Результаты измерений представлены на рис. 3 в полулогарифмических координатах $a = f(\ln p)$. Равновесные величины адсорбции — десорбции метана обратимы и не зависят от последовательности измерений.

Как следует из рис. 3, адсорбция метана во всем интервале измеренных давлений растет вплоть до давлений 40 МПа и достигает 3.5 ммоль/г при температуре 303 К. При всех исследованных давлениях адсорбция растет с понижением температуры. Изотермы адсорбции в координатах $a = f(\ln p)$ имеют s-образный вид.

По изотермам (рис. 3) в координатах $\ln p = f(1/T)$ построили изостеры адсорбции, кривые при $a = \text{const}$ (рис. 4)

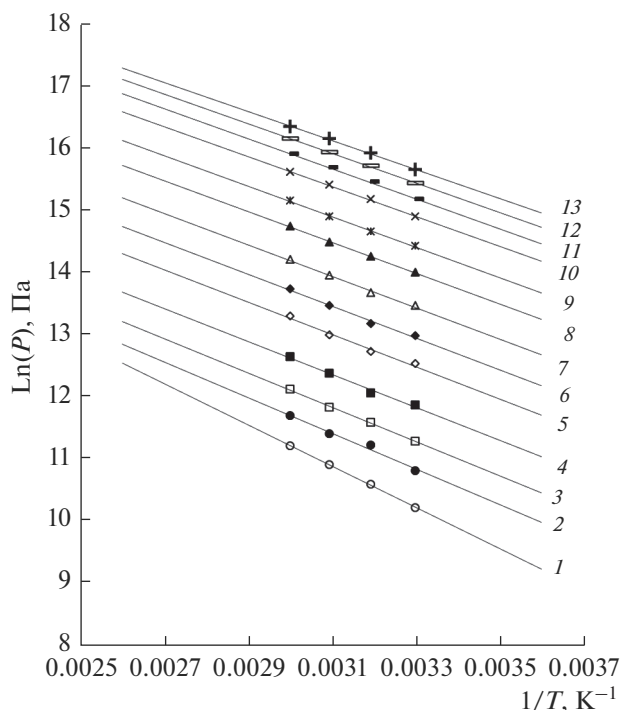


Рис. 4. Изостеры адсорбции метана на МОПС Fe-BDC после хранения при адсорбции, a , ммоль/г: 1 – 0.035; 2 – 0.07; 3 – 0.105; 4 – 0.175; 5 – 0.315; 6 – 0.455; 7 – 0.665; 8 – 0.98; 9 – 1.26; 10 – 1.645; 11 – 1.89; 12 – 2.1; 13 – 2.275. Символы – экспериментальные значения. Сплошные линии – аппроксимация.

Как следует из рис. 4, во всем интервале давлений и температур, они хорошо аппроксимируются прямыми линиями. Этот факт также отмечался ранее в работах [10–13].

Полученные изостеры использовали для расчета дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана на адсорбенте МОПС Fe-BDC, которые определяли по общему уравнению, приведенному, например в [14], учитывая идеальность газовой фазы при высоких давлениях z и инертность адсорбента при адсорбции, т.е. зависимость $V_1 = V_1(a, T)$

$$q_{st} = -RZ \left(\frac{\partial(\ln p)}{\partial(1/T)} \right)_a \left(1 - \left(\frac{\partial v(a)}{\partial a} \right)_T / v_g \right) - \left(\frac{\partial p}{\partial a} \right)_T \left(v(a) - T \left(\frac{\partial v(a)}{\partial T} \right)_a \right), \quad (1)$$

где Z – коэффициент сжимаемости равновесной газовой фазы при давлении p , температуре T , удельном объеме газовой фазы v_g ; R – универсальная газовая постоянная; $v(a) = V_0/m_0$ – удельный приведенный объем адсорбционной системы “адсорбент–адсорбат”; a – величина адсорбции при данных давлении и температуре.

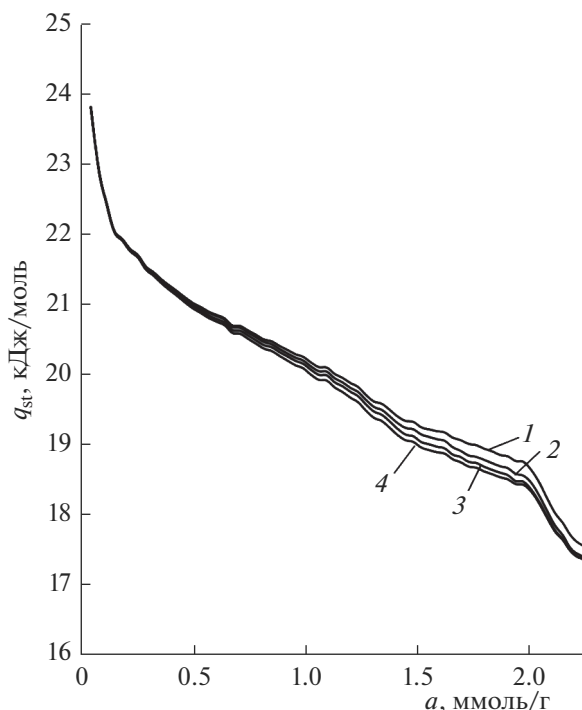


Рис. 5. Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции от величины адсорбции метана на МОПС Fe-BDC после хранения при температурах, К: 1 – 303, 2 – 313, 3 – 323, 4 – 333.

Оценки показали, что при адсорбции метана в области температур, значительно превышающих критическую $T_c = 190.77$ К, относительная адсорбционная деформация микропористых материалов не превосходит 1% [11, 15]. При этом вклад интенсивностей адсорбционной $(dV_1/da)_T$ и температурной $(dV_1/dT)_a$ деформации углеродных адсорбентов считали пренебрежимо малым. Поэтому расчет теплоты адсорбции метана на МОПС Fe-BDC проводили по уравнению:

$$q_{st} = -RZ \left(\frac{\partial(\ln p)}{\partial(1/T)} \right)_a - \left(\frac{\partial p}{\partial a} \right)_T v(a). \quad (2)$$

На рис. 5 представлены результаты расчетов по (2) зависимостей дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана от величины адсорбции на адсорбенте Fe-BDC с учетом неидеальности газовой фазы $Z \neq 1$ и для инертного адсорбента, а также с учетом параметров при температурах 303, 313, 323, 333 К.

Как следует из рис. 5 дифференциальная мольная теплота адсорбции с ростом адсорбции метана имеет температурную зависимость, связанную с неидеальностью газовой фазы Z , а также с учетом крутизны изотермы адсорбции (dp/da) . В начальной области адсорбции от 0 до 0.5 ммоль/г теплота адсорбции резко падает от ~25 до ~21 кДж/моль, что, вероятно, определяется адсорбцией молекул

метана на наиболее энергетически выгодных адсорбционных центрах по механизму частично локализованной адсорбции. Затем, с ростом адсорбции до 2 ммоль/г наблюдается плавное падение теплоты до ~19 кДж/моль, связанное с заполнением объема микропор адсорбента. При более высоких величинах адсорбции наблюдается резкое падение теплоты адсорбции, вероятно связанное с нарастанием сил отталкивания между адсорбированными молекулами метана на малых расстояниях. Похожие явления наблюдались ранее при адсорбции метана [14] и криптона на активных углях [16].

Для более детального понимания механизмов адсорбции, процессов происходящих в порах, анализировали дифференциальную мольную изостерическую энтропию адсорбции по (3):

$$S_{ad} = S_g - q_{st}/T. \quad (3)$$

На рис. 6 представлены зависимости дифференциальной мольной изостерической энтропии адсорбционной системы “метан–*Fe-BDC*” от величины адсорбции при различных температурах, отсчитанной от уровня энтропии газовой фазы. Данные по энтропии газовой фазы метана при соответствующих температурах и давлениях были использованы из [17].

Учет неидеальности газовой фазы и apT -параметров равновесия адсорбционной системы, приводит к температурной зависимости энтропии адсорбции, рис. 6. Как следует из рис. 6, в области величин адсорбции до ~1 ммоль/г, энтропия адсорбции интенсивно падает во всем исследованном температурном интервале, что вероятно связано с заполнением молекулами адсорбата наиболее активных адсорбционных центров, т.е. с механизмом частично локализованной адсорбции. В области адсорбции от 1 до 1.5 ммоль/г, в первом приближении наблюдается постоянство энтропии адсорбции, с дальнейшим падением в области адсорбции от 1.5 до 2 ммоль/г. Подобный ход зависимости, вероятно, связан с заполнением адсорбционных центров и переходу к механизму делокализованной адсорбции на поверхности микропор. В области относительно высоких величин адсорбции от 2 ммоль/г и выше во всем исследованном температурном интервале наблюдается максимум на энтропии адсорбции, что свидетельствует о изменении упорядоченности адсорбированных молекул и перестройке структуры, вероятно, с образованием молекулярных ассоциатов. Подобный ход кривых наблюдался также для других систем, например “ CH_4 – микропористый углеродный адсорбент ПАУ-10”, “ Xe – цеолит NaX” [18, 19], исследованных в более широкой области a , p , T -параметров. Для указанных систем в области высоких заполнений микропор наблюдался локальный максимум на энтропии

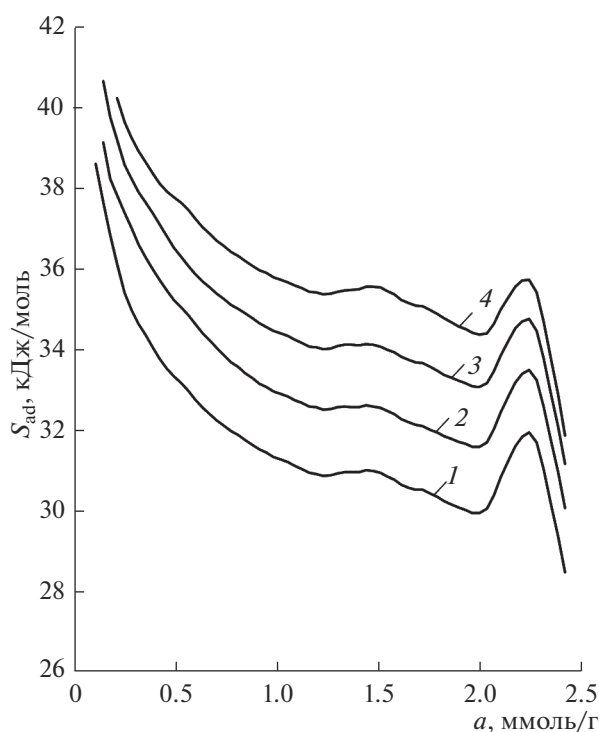


Рис. 6. Зависимость дифференциальной мольной изостерической энтропии адсорбции метана от величины адсорбции на МОПС *Fe-BDC* после хранения при T , К: 1 – 303; 2 – 313; 3 – 323; 4 – 333.

адсорбции, как и для анализируемой системы, рис. 6.

ВЫВОДЫ

Адсорбент МОПС *Fe-BDC* показал значительную деградацию пористой структуры в процессе длительного хранения. За 6 месяцев объем микропор МОПС сократился в 4 раза с 0.83 до 0.21 см³/г, при этом произошло изменение пористого пространства, связанное с уменьшением среднего диаметра пор для первой моды и сужение максимума распределения микропор для второй моды. Максимальная величина адсорбции метана на адсорбенте МОПС *Fe-BDC*, выдержанном на воздухе при комнатных температурах в течение шести месяцев после синтеза, составила около 3.5 ммоль/г при давлениях до 40 МПа и температуре 303 К. Рассчитанные дифференциальные мольные изостерические теплоты адсорбции метана на МОПС *Fe-BDC* и изменения энтропии адсорбции системы имеют температурную зависимость, обусловленную неидеальностью газовой фазы и a , p , T -параметрами адсорбции. Резкое падение теплоты адсорбции и локальные максимумы на кривых энтропии для системы “метан–МОПС *Fe-BDC*” в области максимальных величин адсорбции свидетельствуют о перестройке структуры адсорбата

в микропорах и, вероятном образовании молекулярных ассоциатов метана в микропорах МОПС Fe-BDC после хранения в течение 6 месяцев на воздухе.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием. Проект № 01201353185 и планом Научного совета РАН по физической химии (тема № 20-03-460—01).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: Из-во ВАХЗ. 1972. 127 с.
2. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Князева М.К., Соловцова О.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А. // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 9. С. 925. (Tsivadze A. Yu., Aksyutin O. E., Ishkov A. G., Knyazeva M. K., Solovtsova O. V., Menshchikov I. E., Fomkin A. A., Shkolin A. V., Khozina E. V., Grachev V. A. // Russian Chemical Reviews. 2019. V. 88. № 9. P. 925.)
3. Князева М.К., Цивадзе А.Ю., Соловцов О.В., Фомкин А.А., Прибылов А.А., Школин А.В., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е. // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2019. Т. 55. № 1. С. 11. (Knyazeva M. K., Tsivadze A. Yu., Solovtsova O. V., Fomkin A. A., Pribylov A. A., Shkolin A. V., Pulin A. L., Men'shchikov I. E. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2019. V. 55. № 1. P. 9.)
4. Батракова М.К., Соловцова О.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Школин А.В., Ширяев А.А., Высоцкий В.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 6. С. 563. (Batrakova M. K., Solovtsova O. V., Fomkin A. A., Tsivadze A. Yu., Shkolin A. V., Shiryayev A. A., Vysotskii V. V. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2017. V. 53. № 6. P. 691.)
5. Sychosz K.A., Matzger A.J. // Langmuir. 2010. V. 26. P. 17198.
6. Qadir N.u., Said S.A.M., Bahaidarah H.M. // Microporous and Mesoporous Materials. 2015. V. 201. № 1. P. 61.
7. Князева М.К., Школин А.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Соловцова О.В., Платонова Н.П., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е., Ширяев А.А., Цивадзе, Высоцкий В.В., Киселев М.Р. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 6. С. 537. (Knyazeva M. K., Shkolin A. V., Fomkin A. A., Tsivadze A. Yu., Solovtsova O. V., Platonova N. P., Pulin A. L., Men'shchikov I. E., Shiryayev A. A., Vysotskii V. V., Kiselev M. R. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. № 6. P. 1004.)
8. Сычев В.В., Вассерман А.А., Загорученко В.А., Козлов А.Д., Спиридонов Г.А., Цымарный В.А. М.: Издательство стандартов, 1979. 348 с.
9. Прибылов А.А., Калашиников С.М., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 6. С. 1233.
10. Shen D., Bulow M. // Microporous and Mesoporous Materials. 1998. V. 22. P. 237.
11. Школин А.В., Фомкин А.А., Синицын В.А. // Коллоидный журн. 2008. Т. 70 № 6. С. 849. (Shkolin A. V., Fomkin A. A., Sinitsyn V. A. // Colloid J. 2008. V. 70. № 6. P. 796.)
12. Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Прибылов А.А., Гурьянов В.В., Школин А.В., Зайцев Д.С., Твардовский А.В. // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. № 1. С. 96. (Fomkin A. A., Men'shchikov I. E., Pribylov A. A., Gur'yanov V. V., Shkolin A. V., Zaitsev D. S., Tvardovskii A. V. // Colloid Journal, 2017. V. 79. № 1. P. 144.)
13. Shkolin A. V., Fomkin A. A., Men'shchikov I. E., Strizhenov E. M., Pulin A. L., Khozina E. V. // Adsorption. 2019. V. 25. № 8. P. 1559.
14. Школин А.В., Фомкин А.А. // Известия АН СССР, Серия Химическая. 2008. Т. 58. № 9. С. 1765. (Fomkin A. A., Shkolin A. V. // Doklady Physical Chemistry. 2008. V. 423. № 1. P. 292.)
15. Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А. // Измерительная техника. 2017. № 10. С. 58.
16. Школин А.В., Фомкин А.А., Потанов С.В. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2017. № 4. С. 607. (Shkolin A. V., Fomkin A. A., Potanov S. V. // Russian Chemical Bulletin. 2017. V. 66. № 4. P. 607.)
17. <https://trc.nist.gov/refprop/MINIREF/MINIREF.HTM>
18. Fomkin A. A. Adsorption, 2005. V. 11. №3/4. P. 425.
19. Фомкин А.А., Регент Н.И., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 9. С. 2137.