____ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ____ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ _____

УДК 541.183

АДСОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПАРОВ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА МЕТАНА

© 2020 г. С. С. Чугаев^{1, 2, *}, А. А. Фомкин¹, И. Е. Меньщиков¹, Е. М. Стриженов^{1, 2}, А. В. Школин¹

¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект, 31, Москва, 119071 Россия ²ФГБОУ ВПО Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, 2-я Бауманская ул., 5, Москва, 105005 Россия *e-mail: chugaev@bmstu.ru Поступила в редакцию 26.12.2019 г.

После доработки 16.03.2020 г. Принята к публикации 23.03.2020 г.

На основе теории объемного заполнения микропор М.М. Дубинина рассчитаны изотермы адсорбции метана на активных углях АУК, АУ-1 и Р-300 с существенно разными структурно-энергетическими характеристиками, при температурах 120, 160, 180 К и давлениях до 6 бар, а также зависимости удельного количества аккумулируемого метана на данных адсорбентах от давления. На основании полученных результатов выбран оптимальный углеродный адсорбент для аккумулирования паров сжиженного природного газа. Для данных адсорбционных материалов рассчитаны и построены зависимости дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана от величины адсорбции при различных температурах. Предложен способ сохранения избыточного объема паров, образующихся в процессе хранения сжиженного природного газа, с помощью адсорбционного аккумулирования.

Ключевые слова: адсорбция, сжиженный природный газ метан, адсорбенты, хранение природного газа, термодинамика адсорбции метана

DOI: 10.31857/S0044185620050083

введение

В связи с истощением запасов жидкого углеводородного топлива и растущей угрозы глобального потепления из-за вредных выбросов парниковых газов в настоящее время активно проводятся исследования в области "чистой" энергетики. Использование природного газа в качестве топлива приводит к более низкому выделению таких компонентов как CO, NO_x и CO₂ при его сгорании, основной компонент природного газа метан не содержит следов свинца и других тяжелых металлов, характерно отсутствие серы и, как следствие, отсутствие эмиссии двуокиси серы, типичного компонента выхлопных газов [1]. Все это выделяет природный газ в качестве наиболее экологически чистого углеводородного топлива по сравнению с нефтепродуктами.

Однако широкое применение природного газа ограничено его низкой энергетической плотностью, вследствие чего различают следующие способы его хранения: компримированный природный газ (КПГ) – требует применения дорогостоящих многоступенчатых компрессоров, сжимающих природный газ до высоких давлений (до 250 бар), а также баллонов, способных выдерживать подобные нагрузки; сжиженный природный газ (СПГ) – требует применения дорогостоящей инфраструктуры по сжижению и хранению природного газа, включая специальные теплоизолированные резервуары для поддержания криогенных условий хранения; адсорбированный природный газ (АПГ), позволяющий осуществлять хранение при значительно более низких давлениях по сравнению с КПГ и более высоких температурах по сравнению с СПГ, что для определенных задач конкурентно выделяет данную технологии по сравнению с традиционными технологиями КПГ и СПГ.

При хранении СПГ в изотермических резервуарах-хранилищах образуется избыток газовой фазы. В настоящее время для защиты данных систем хранения от повышения давления предусматривают две независимые автоматические разгрузочные системы: закрытую систему газосброса через регулировочные клапаны для сжигания на факеле и систему газосброса через предохранительные

N⁰	Адсорбент	E_0 , кДж/моль	W_0 , cm ³ /r	<i>х</i> ₀ , нм	<i>d</i> ₀ , г/см ³	$S_{\rm BET}$, м ² /г
1	АУК	29.00	0.51	0.41	0.953	1431.0
2	АУ-1	19.70	0.62	0.61	0.380	1111.0
3	P-300	13.50	0.95	0.89	0.285	2014.8

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики активных углей АУК, АУ-1 и Р-300

клапаны на свечу рассеивания непосредственно в атмосферу [2].

Указанные методы обеспечения безопасности резервуаров СПГ приводят к возникновению невозвратных потерь ценного энергоресурса и снижению энергоэффективности систем хранения СПГ. Для сохранения и последующего полезного использования избыточного объема паров, образующихся в процессе хранения СПГ, представляется эффективным решение по его аккумулированию в адсорбированном виде [3]. В частности, в работе [4] аналитически показано, что сочетание процессов регазификации СПГ и адсорбционного аккумулирования паров природного газа является эффективным и перспективным методом утилизации эксергии СПГ.

Важно отметить, что ключевым звеном в технологии АПГ является специальный нанопористый адсорбент, активный к основному компоненту природного газа — метану. В работе [5] в качестве потенциального адсорбента для системы АПГ в условиях совместного использования с системой СПГ исследовали металл-органическую каркасную структуру (МОКС) MIL-101(Сг). Показано, что активная емкость систем аккумулирования на основе указанного адсорбента достигает 240 и 125 $M^{3}(HTД^{1})/M^{3}$ для условий аккумулирования паров СПГ при температуре 160 К и давлениях 6 и 1.2 бар соответственно и условий выдачи газа из аккумулятора при 298 К и 5 бар.

В работе [6] проведено исследование МОКС MIL-53(Al) также с позиции совместного использования выше обозначенных систем. Данный адсорбент продемонстрировал высокую активную емкость, около 262 м³(НТД)/м³, которую определяли, как разность между удельной емкостью системы АПГ при заправке аккумулятора (159 К и 6 бар) и при выдаче газа из него (298 К и 5 бар).

Однако на данный момент использование МОКС для аккумулирования газов, и, в частности, природного, сопряжено с рядом проблем, присущих этому классу адсорбентов, таких как нестабильность пористой структуры и ограниченная доступность [7]. В свою очередь углеродные адсорбенты различного происхождения, как показано в [8], в ряде случаев превосходят металл-органические каркасные структуры по показателям адсорбционной емкости и обладают большей устойчивостью к различного рода на-грузкам.

В связи с этим, настоящая работа посвящена теоретическому исследованию адсорбционных систем аккумулирования природного газа (метана) на основе различных нанопористых углеродных адсорбентов применительно к аккумулированию избыточного объема паров СПГ, образующихся при его хранении.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе в качестве адсорбентов рассматриваются заметно отличающиеся по структурно-энергетическим характеристикам активные угли АУК, полученный на основе SiC, АУ-1 растительного происхождения и Р-300, синтезированный из сополимера фурфурола.

Структурно-энергетические характеристики данных адсорбентов [9, 10], а именно удельный объем микропор W_0 , характеристическая энергия адсорбции стандартного пара бензола E_0 , средняя эффективная полуширина микропор x_0 , были определены по адсорбции бензола при температуре 25°С согласно теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [11]. Насыпная плотность адсорбента в исходном состоянии d_0 измерена в соответствии с [12], а удельная площадь поверхности S_{BET} была определена по стандартному методу БЭТ. Структурно-энергетические характеристики рассматриваемых активных углей АУК, АУ-1 и Р-300 представлены в табл. 1.

Важно отметить, что согласно [5] и [6] удельные площади поверхности по БЭТ и полные объемы пор MOKC MIL-101(Cr) и MIL-53(Al) были определены по изотермам адсорбции/десорбции азота при 77 К. Удельные площади поверхности по БЭТ составили 3302 м²/г для MIL-101(Cr) и 1223.4 м²/г для MIL-53(Al), а полные объемы пор – 1.54 см³/г для MIL-101(Cr) и 0.571 см³/г для MIL-53(Al).

АУК – активный уголь с узкими порами, обладающий высокой характеристической энергией адсорбции и исходной высокой насыпной плотностью. По результатам экспериментальных исследований, проведенных авторами статьи, адсорбент АУ-1 обладает оптимальной шириной микропор [13, 14] для адсорбции метана. Активный уголь P-300 характеризуется широкими порами и высоким объемом микропор.

Адсорбенты АУ-1 и Р-300 изначально обладают невысокой насыпной плотностью. Для повышения удельной объемной емкости адсорбшионной системы аккумулирования, включающей адсорбированную и свободную газовую фазу в пространстве между зернами адсорбента, требуется увеличивать плотность упаковки адсорбционного материала [15]. Одним из подходов к повышению насыпной плотности является механическое уплотнение исходного адсорбента. В этом случае заранее приготовленный адсорбционный материал определенной фракции смешивается со связующим и подвергается формованию под давлением. В данной работе активный уголь АУ-1 рассматривается в уплотненном состоянии с насыпной плотностью $d_1 = 0.650$ г/см³ (без учета связующего). Стоит отметить, что гранулы активного угля Р-300 имеют сферическую форму, обладают высокой прочностью, что затрудняет его уплотнение путем технологического формования, поэтому в данной работе этот адсорбент рассматривается в исходной форме.

В качестве адсорбата рассматривается метан, который в соответствии с [16] обладает следующими физико-химическими характеристиками: молярная масса M = 16.043 г/моль; критическая температура $T_{cr} = 190.56$ К; критическое давление $P_{cr} = 4.599$ МПа; критическая плотность $\rho_{cr} = 162.66$ кг/м³; нормальная температура кипения $T_0 = 111.67$ К; температура тройной точки $T_{tr,p} = 90.69$ К.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Как было показано в работе [17] для теоретического анализа общих закономерностей адсорбции метана на активных углях в широких интервалах давлений и температур наиболее предпочтительно использование ТОЗМ М.М. Дубинина [11] при помощи термического уравнения Дубинина—Радушкевича (1):

$$a = a_0 \exp\left[-\left(\frac{RT \ln\left(f_s/f\right)}{\beta E_0}\right)^2\right],\tag{1}$$

где a_0 — величина предельной адсорбции в ммоль/г при температуре *T*, K; *R* — универсальная газовая постоянная, Дж/моль; f_s и *f* — соответственно летучесть насыщенного пара и равновесная летучесть пара метана при данной температуре, Па; β — коэффициент подобия для метана относительно стандартного пара бензола равный 0.35.

Величину предельной адсорбции *a*₀ при температуре *T* рассчитывают по уравнению Дубинина— Николаева:

$$a_0 = a_0^0 \exp[-\alpha (T - T_0)],$$
 (2)

где a_0^0 – предельная адсорбция в ммоль/г при температуре кипения T_0 ; α – термический коэффициент предельной адсорбции, K⁻¹. В соответствии с [18], при адсорбции метана в микропористых активных углях в интервале от температуры кипения до критической температуры $\alpha = 1.52 \times 10^{-3}$ K⁻¹.

После определения величины адсорбции а по (1) осуществляли переход от летучестей к равновесным давлениям Р. В качестве термодинамических условий для определения адсорбционных равновесий были выбраны температуры и давления, характерные для криогенных условий хранения СПГ [4–6]: интервал температур 120–180 К, давлений 0-6 бар. Предполагается, что запасание метана в адсорбционном аккумуляторе будет происходить именно в этих условиях, при которых происходит максимальное насыщение метаном пор адсорбента. В свою очередь выдачу газа из адсорбера потребителю планируется осушествлять в процессе его постепенного отепления до температуры окружающей среды. Процесс отепления будет сопровождаться тем, что часть общего запасенного газа перейдет из адсорбированного состояния в газообразное, что приведет к повышению давления в адсорбере.

Полное удельное количество газа в единице объема адсорбционного аккумулятора при условиях *P* и *T*, выраженное в кг/м³, определяли, как сумму адсорбированной и газовой фаз по уравнению:

$$m_{acc}(P,T) = a(P,T)Md + \varepsilon \rho_g(P,T), \qquad (3)$$

где ρ_g — плотность свободной газовой фазы в адсорбционном аккумуляторе, кг/м³ при условиях *P* и *T*; *d* — насыпная плотность адсорбента (d_0 для АУК и Р-300 и d_1 — для АУ-1), кг/м³; ε — порозность слоя адсорбента (относительная доля свободного для газовой фазы пространства внутри аккумулятора), которую рассчитывали следующим образом:

$$\varepsilon = 1 - d\left(W_0 + \frac{1}{d_c}\right),\tag{4}$$

где $d_c \approx 2000 \text{ кг/м}^3 - \text{плотность "скелета" актив$ ного угля.

Полное удельное объемное количество аккумулированного газа в системе при условиях *P* и *T*, приведенное к нормальным температуре и давлению, находили по формуле:

$$V_{acc}(P,T) = \frac{m_{acc}(P,T)}{\rho_{NTP}},$$
(5)

где ρ_{NTP} — плотность газа при нормальных температуре и давлении, кг/м³.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 56 № 5 2020



Рис. 1. Изотермы адсорбции метана на адсорбентах АУК (1), АУ-1 (2) и Р-300 (3) при температурах, К: 120 (а), 160 (б), 180 (в); экспериментальная изотерма адсорбции метана на МОКС MIL-101(Сг) при 160 К [5]; 4 – экспериментальная изотерма адсорбции метана на МОКС мIL-101(Сг) при 160 К [5]; 4 – экспериментальная изотерма адсорбции метана на МОКС мIL-101(Сг) при 160 К [5]; 4 – экспериментальная изотерма адсорбции метана на МОКС мIL-101(Сг) при 160 К [5]; 4 – экспериментальная изотерма адсорбции метана на МОКС мIL-101(Сг) при 160 К [5]; 4 – экспериментальная изотерма адсорбции метана на МОКС мIL-101(Сг) при 160 К [5]; 4 – экспериментальная изотерма адсорбции метана на МОКС мIL-101(Сг) при 160 К [5]; 4 – экспериментальная изотерма адсорбции метана на МОКС мIL-101(Сг) при 160 К [5]; 4 – экспериментальная изотерма адсорбции метана на МОКС мIL-101(Сг) при 160 К [5]; 4 – экспериментальная изотерма адсорбции метана на МОКС мIL-101(Сг) при 160 К [5]; 4 – экспериментальная изотерма адсорбции метана на МОКС мIL-101(Сг) при 160 К [5]; 4 – экспериментальная изотерма адсорбции метана на МОКС мIL-101(Сг) при 160 К [5]; 4 – экспериментальная изотерма адсорбции метана на МОКС мIL-101(Сг) при 160 К [5]; 4 – экспериментальная изотерма адсорбции метана на МОКС мIL-101(Сг) при 160 К [5]; 4 – экспериментальная изотерма адсорбции метана на МОКС мIL-101(Сг) при 160 К [5]; 4 – экспериментальная изотерма адсорбции метана на МОКС мIL-101(Сг) при 160 К [5]; 4 – экспериментальная изотерма адсорбции метана на МОКС мIL-101(Сг) при 160 К [5]; 4 – экспериментальная изотерма адсорбции метана на МОКС мIL-101(Сг) при 160 К [5]; 4 – экспериментальная изотерма адсорбции метана на МОКС мIL-101(Сг) при 160 К [5]; 4 – экспериментальная изотерма адсорбции метана на МОКС мIL-101(Сг) при 160 К [5]; 4 – экспериментальная изотерма адсорбции метана на МОКС мIL-101(Сг) метана на МОКС мистери метана на МОКС мIL-101(Сг) метана на

Активную удельную объемную емкость определяли как разность полной удельной емкости аккумулятора при условиях заправки (P и T) и выдачи газа из него в процессе отепления (P_X и T_X):

$$\Delta V_{acc}(P,T) = V_{acc}(P,T) - V_{acc}(P_X,T_X), \tag{6}$$

В рамках настоящего исследования рассчитывали интегральное количество газа, которое может выдать адсорбционный аккумулятор потребителю при изотермическом понижении давления до $P_X = 1$ бар при температуре $T_X = 298$ K.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены расчетные изотермы адсорбции метана на адсорбентах АУК (кривая *1*), АУ-1 (кривая *2*) и Р-300 (кривая *3*) при температурах 120 К (а), 160 К (б) и 180 К (в), также для сравнения на рис. 16 приведена экспериментальная изотерма адсорбции метана на МОКС MIL-101(Cr) при 160 К [5].

Из рисунка видно, что максимальные значения адсорбции во всем диапазоне рассматриваемых температур показывает активный уголь Р-300, что можно объяснить высоким удельным объемом микропор данного адсорбента. Для этого материала адсорбшия меняется от 18.4 ммоль/г при 180 К до 22 ммоль/г при 160 К и давлении 6 бар. Для сравнения экспериментальное значение адсорбции на МОКС MIL-101(Cr) при 160 К и 6 бар составляет 20.5 ммоль/г. При 120 К максимальное значение адсорбции для активного угля Р-300 составляет 24.7 ммоль/г при давлении 1.91 бар. Величина адсорбции на адсорбенте АУ-1 ниже, чем на Р-300, но выше, чем на активном угле АУК. Адсорбент АУК с наибольшей характеристической энергией адсорбции среди рассматриваемых углей обладает высокой адсорбционной активностью к метану в области низких давлений. Тем не менее, он демонстрирует меньшие величины адсорбции по сравнению с АУ-1 и Р-300 в области средних и высоких заполнений из-за низкого объема микропор.

Также для оценки корректности применения уравнения (1) для расчета адсорбции метана на рассматриваемых активных углях представлена



Рис. 2. Зависимости удельного количества аккумулируемого метана на адсорбентах АУК (1), АУ-1 (2) и Р-300 (3) от давления при температурах, К: 120 (а), 160 (б) и 180 (в); экспериментальные данные по МОКС MIL-101(Сг) при 160 К [5] и MIL-53(Al) при 159 К [6]. Символы – экспериментальные значения, линии – аппроксимационные кривые.

экспериментальная изотерма адсорбции метана на адсорбенте АУ-1 при 178 К [19] (кривая 4). Расчетная изотерма адсорбции метана на данном активном угле при 180 К (кривая 2, в) с удовлетворительной, для оценочных расчетов, точностью соответствует экспериментальной, что подтверждает целесообразность применения уравнения Дубинина—Радушкевича для анализа общих закономерностей адсорбции метана на рассматриваемых активных углях.

На рис. 2 представлены зависимости удельного количества аккумулируемого метана на адсорбентах АУК (кривая *I*), АУ-1 (кривая *2*) и Р-300 (кривая *3*) от давления при температурах 120 К (а), 160 К (б) и 180 К (в), также для сравнения на рисунке 2 (б) показаны экспериментальные данные по MOKC MIL-101(Сг) при 160 К [5] (б) и MIL-53(Al) при 159 К [6].

Из всех рассматриваемых активных углей наибольшие значения по количеству газа показывает адсорбент АУК, несмотря на минимальные значения адсорбции. Это можно объяснить его высокой исходной насыпной плотностью. Несмотря

на оптимальную ширину микропор активного угля АУ-1 для задачи аккумулирования метана и его увеличенную насыпную плотность в результате формования, в данном случае, как мы видим, большая насыпная плотность адсорбционного материала играет определяющую роль в максимизации количества аккумулируемого газа. Активный уголь Р-300, несмотря на самую высокую адсорбцию, показал наименьшие значения по количеству газа из-за его низкой исходной насыпной плотности. Удельное количество аккумулируемого газа для АУК в зависимости от температуры меняется от 265 м³(НТД)/м³ при 180 К до 282 м³(НТД)/м³ при 160 К и давлении 6 бар. Для сравнения МОКС MIL-101(Cr) аккумулирует около 276 м³(НТД)/м³ газа при 160 К, что указывает на то, что углеродные адсорбенты не уступают по количеству газа некоторым металл-органическим структурам и даже превосходят их. При 120 К и давлении 1.91 бар, удельная емкость системы АПГ на основе АУК составляет 303 м³(НТД)/м³, что сравнимо с показателями одной из лучших МОКС для аккумулирования метана в криоген-



Рис. 3. Зависимость удельного количества аккумулируемого метана на адсорбентах АУК (*1*), АУ-1 (*2*), Р-300 (*3*) и системы без адсорбента (*4*) от давления при температуре 298 К.

ных условиях совместной работы систем СПГ и АПГ MIL-53(Al) при 159 К. Однако стоить отметить, что значения по удельному количеству аккумулируемого газа для указанных МОКС были определены с учетом кристаллической плотности равной 0.606 г/см³ для MIL-101(Cr) и 0.978 г/см³ для MIL-53(Al), которая может существенно превышать реальные насыпные плотности этих адсорбентов.

Представленные результаты указывают на высокую потенциальную эффективность применения систем АПГ на основе углеродного адсорбента АУК для задачи аккумулирования паров СПГ, образующихся при его хранении.

Для оценки остаточного количества газа в адсорбционном аккумуляторе на рис. 3 представлены зависимости количества аккумулируемого метана на адсорбентах АУК (кривая *I*), АУ-1 (кривая *2*) и Р-300 (кривая *3*) от давления при температуре 298 К. Для достижения наибольшей эффективности остаточное количество газа в системе должно быть минимальным. Однако в случае отсутствия охлаждения адсорбционного аккумулятора, пары СПГ могут адсорбироваться и при температуре 298 К, в этом случае значение удельного количества аккумулируемого газа должно быть максимальным. Максимальное удельное количество газа, которое может аккумулировать адсорбционный накопитель при данной температуре и давлении 6 бар составляет около 89 м³(НТД)/м³ для АУК, 57 м³(НТД)/м³ для АУ-1 и 29 м³(НТД)/м³ для Р-300. Для сравнения при тех же условиях система сжатого газа без адсорбента способна аккумулировать только около 6 м³(НТД)/м³ газа (кривая *4*).

Если рассматривать предельный случай, при котором выдача газа из адсорбционного аккумулятора будет происходить при $T_X = 298$ К до конечного давления $P_X = 1$ бар, то остаточное количество газа в системе составит 29 м³(НТД)/м³ для АУК, 18 м³(НТД)/м³ для АУ-1 и 7 м³(НТД)/м³ для Р-300. Для этого условия по формуле (6) была рассчитана активная удельная объемная емкость адсорбционной системы аккумулирования на адсорбентах АУК, АУ-1 и Р-300 для условий аккумулирования паров СПГ при температурах наполнения 120, 160 и 180 К и давлении 6 бар. Значения активной удельной объемной емкости системы представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что активная удельная объемная емкость адсорбционного аккумулятора паров СПГ максимальна для системы на основе активного угля АУК, снижается с повышением температуры и достигает значений порядка 235–273 м³(НТД)/м³.

Для определения термических характеристик адсорбционной системы аккумулирования паров СПГ при различных температурах и условий ее охлаждения перед заправкой, целесообразно произвести оценку тепловых эффектов адсорбции.

Дифференциальную мольную изостерическую теплоту абсолютной адсорбции рассчитывали по уравнению В.А. Бакаева [20], при этом по аналогии с данными работы [15] пренебрегали термической и адсорбционно-стимулированной деформацией адсорбента:

$$q_{st} = -RZ \left(\frac{\partial (\ln P)}{\partial (1/T)} \right)_a - \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)_T v_{ac}, (7)$$
(7)

где Z – коэффициент сжимаемости метана, v_{ac} – удельный объем адсорбента, включая объемы "скелета" и микропор, см³/г, *a* – равновесная аб-

Таблица 2. Значения активной удельной объемной емкости по метану адсорбционной системы аккумулирования на адсорбентах АУК, АУ-1 и Р-300 при различных температурах наполнения и давлении 6 бар и выдаче газа при температуре 298 К и давлении 1 бар

	Адсорбент	Температура наполнения <i>T</i> , К			
		120	160	180	
ΔV_{acc} , м ³ (НТД)/м ³	АУК	273	252	235	
	АУ-1	235	216	193	
	P-300	165	151	125	



Рис. 4. Зависимости дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана на адсорбентах АУК (1), AУ-1 (2) и Р-300 (3) от величины адсорбции при температурах, К: 120 (а), 160 (б) и 180 (в); 4 – экспериментальная теплота адсорбции метана на АУ-1 при 178 К [19]. Символы – экспериментальные значения, линии – аппроксимационные кривые.

солютная адсорбция при давлении *P* и температуре *T*, ммоль/г.

На рис. 4 представлены зависимости дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана на адсорбентах АУК (кривая *I*), АУ-1 (кривая *2*) и Р-300 (кривая *3*) от величины адсорбции при температурах 120 К (а), 160 К (б) и 180 К (в), а также экспериментальная теплота адсорбции метана на АУ-1 при 178 К (кривая *4*) [19].

Как следует из рис. 4, с ростом адсорбции метана дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции падает, а с уменьшением температуры — растет. При этом, чем выше адсорбция, тем более значительна зависимость теплоты от температуры. При этом можно отметить, что чем выше характеристическая энергия рассматриваемого адсорбента, тем выше теплота адсорбции.

Самые высокие значения дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции наблюдаются на адсорбенте АУК и меняются от 25 до 14 кДж/моль в всем диапазоне рассматриваемых температур, самые низкие значения — на активном угле Р-300. Для данного адсорбционного материала в указанном температурном диапазоне теплота адсорбции меняется от 16.9 до 10.3 кДж/моль.

При сравнении теоретических (кривая 2, в) и экспериментальных (кривая 4) данных по теплоте адсорбции для активного угля АУ-1 видно, что расхождение между значениями невелико и для предварительных расчетов теплот адсорбции целесообразно пользоваться уравнением (7). Полученные данные по теплотам адсорбции можно использовать для предварительной оценки термических характеристик адсорбционных систем аккумулирования паров СПГ и условий их охлаждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассчитаны и построены изотермы адсорбции метана на активных углях с заметно отличающимися структурно-энергетическими характеристиками АУК, АУ-1 и Р-300, а также зависимости удельного количества аккумулируемого метана на данных адсорбентах от давления при различных температурах, характерных для совместной работы систем СПГ и АПГ. На основании полученных результатов выявлено, что максимальной адсорбцией характеризуется адсорбционная система аккумулирования на основе активного угля P-300, а максимальным удельным количеством газа система на основе активного угля АУК. Таким образом, сделан вывод о превалирующем влиянии исходной насыпной плотности адсорбентов на максимизацию количества газа в адсорбционной системе при низких температурах. Для данных адсорбционных материалов рассчитаны и построены зависимости дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана от величины адсорбции при различных температурах, которые можно использовать для предварительной оценки термических характеристик адсорбционных систем аккумулирования паров СПГ и условий их охлаждения.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 01201353185.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Solar C., Blanco A.G., Vallone A., Sapag K. // Natural Gas. 2010. P. 205–244. ISBN 978-953-307-112-1.
- СП 240.1311500.2015. Хранилища сжиженного природного газа. Требования пожарной безопасности. М.: МЧС России. 2015. 29 с.
- Tsivadze A.Yu., Aksyutin O.E., Ishkov A.G., Men'shchikov I.E., Fomkin A.A., Shkolin A.V., Khozina E.V., Grachev V.A. // Russian Chemical Reviews. 2018. V. 87. P. 950–983.
- Roszak E.A., Chorowski M. // Fuel. 2013. V. 111. P. 755–762.
- Sibnath Kayal, Baichuan Sun, Anutosh Chakraborty // Energy. 2015. V. 91. P. 772–781.
- Seo-Yul Kim, Jo Hong Kang, Seung-Ik Kim, Youn-Sang Bae // Chemical Engineering J. 2019. V. 365. P. 242–248.
- Tsivadze A.Yu., Aksyutin O.E., Ishkov A.G., Knyazeva M.K., Solovtsova O.V., Men'shchikov I.E., Fomkin A.A., Shko-

lin A.V., Khozina E.V., Grachev V.A. // Russian Chemical Reviews. 2019. V. 88. P. 925–978.

- Kumar K.V., Preuss K., Titirici M.M., Rodriguez-Reinoso F. // Chemical Reviews. 2017. V. 117. P. 1796–1825.
- Men'shchikov I.E., Fomkin A.A., Tsivadze A.Yu., Shkolin A.V., Strizhenov E.M., Khozina E.V. // Adsorption. 2017. V. 23. P. 327–339.
- Strizhenov E.M., Fomkin A.A., Zherdev A.A., Pribylov A.A. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2012. V. 48. P. 614–619.
- 11. *Дубинин М.М.* Адсорбция и пористость. М.: Изд-во ВАХЗ, 1972. 127 с.
- 12. ISO 697:1981. Surface active agents. Washing powders. Determination of apparent density. Method by measuring the mass of a given volume.
- Shkolin A.V., Fomkin A.A., Tsivadze A.Yu., Anuchin K.M., Men'shchikov I.E., Pulin A.L. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2016. V. 52. P. 955–963.
- Anuchin K.M., Fomkin A.A., Korotych A.P., Tolmachev A.M. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2014. V. 50. P. 173–177.
- Strizhenov E.M., Zherdev A.A., Petrochenko R.V., Zhidkov D.A., Kuznetsov R.A., Chugaev S.S., Podchufarov A.A., Kurnasov D.V. // Chemical and Petroleum Engineering. 2017. V. 52. P. 838–845.
- Lemmon E.W., Huber M.L., McLinden M.O. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REF-PROP. Version 9.1. 2013.
- Men'shchikov I.E., Fomkin A.A., Tsivadze A.Yu., Shkolin A.V., Strizhenov E.M., Pulin A.L. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51. P. 493–498.
- Shkolin A.V., Fomkin A.A. // Russian Chemical Bulletin. 2009. V. 58. P. 717–721.
- Strizhenov E.M., Shkolin A.V., Fomkin A.A., Sinitsyn V.A., Zherdev A.A., Smirnov I.A., Pulin A.L. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2014. V. 50. P. 15–21.
- Bakaev V.A. // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. 1971. V. 20. P. 2516–2520.