

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

**ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ МЕТАНА В МИКРОПОРИСТОМ
УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ НА ОСНОВЕ
ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ**

© 2021 г. И. Е. Меньщиков¹ *, А. А. Фомкин¹, А. В. Школин¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: i.menshchikov@gmail.com

Поступила в редакцию 25.01.2021 г.

После доработки 23.04.2021 г.

Принята к публикации 29.04.2021 г.

Углеродные микропористые адсорбенты, полученные на основе полимеров, являются перспективными адсорбентами для задач адсорбционного хранения природного газа ввиду возможности создания прецизионной пористой структуры, а также оптимальных механических характеристик. Проведено исследование адсорбции метана в углеродном адсорбенте на основе композитного полимера из фурфурола и эпоксидной смолы в интервале температур от 178 до 360 К и давлениях до 25 МПа. Рассчитаны термодинамические функции адсорбционной системы – дифференциальная мольная изостерическая и интегральная теплоты адсорбции, а также изостерические энтропия, энтальпия и теплоемкость системы. Полученные термодинамические функции обладают фундаментальной значимостью при анализе свойств нано-диспергированного адсорбата в микропорах адсорбента, а также могут быть использованы в качестве исходных данных при моделировании термодинамических состояний опытных систем хранения и транспортировки метана.

DOI: 10.31857/S0044185621050193

1. ВВЕДЕНИЕ

Технология адсорбированного природного газа (АПГ) представляет собой эффективную альтернативу известным технологиям сжиженного и компримированного природного газа по ряду технических причин, таких как высокая удельная емкость, безопасность и энергоэффективность [1–3]. Среди наиболее перспективных адсорбентов для использования в технологии АПГ выделяют активные угли [4, 5], металлоорганические каркасные структуры (МОКС) [6–8], а также композиты [9, 10], обладающие высокой адсорбционной емкостью к метану – основному компоненту природного газа. В случае применения МОКС в настоящее время требуется решение вопросов, связанных с эксплуатацией адсорбционных систем хранения газа – повышения механической и циклической стабильности, применения формования МОКС для увеличения насыпной плотности [11, 12], поэтому речь о возможности массового использования этих материалов пока не идет. Таким образом, наиболее близкими для применения в системах АПГ в обозримом будущем, остаются активные угли со специальной пористой структурой. В свою очередь активные угли на полимерной основе вызывают особый интерес как

класс перспективных адсорбентов для адсорбции метана благодаря возможности варьирования их структурных и адсорбционных свойств в широких интервалах [1, 13, 14]. Кроме того, активные угли, полученные на основе полимеров фурфурола и эпоксидной смолы [15–17], обладают повышенными характеристиками механической прочности, истираемости и устойчивости к вибрационным нагрузкам, что является важным для применения в транспортных системах хранения метана.

При выборе углеродного адсорбента для системы АПГ ключевым его показателем, который рассматривают в качестве основного в большинстве работ, является адсорбционная активность к метану [18–20]. Однако, как известно, процессы адсорбции и десорбции газов сопровождаются, соответственно выделением и поглощением теплоты, что оказывает существенное влияние на характеристики адсорбционной системы хранения [21–24]. Таким образом, исследование термодинамических характеристик адсорбционных систем “углеродный адсорбент–метан” является важной и актуальной научной задачей.

Целью настоящей работы является исследование адсорбционных и термодинамических харак-

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики углеродного адсорбента

E_0 , кДж/моль	W_0 , см ³ /г	x_0 , нм	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	W_S , см ³ /г	$S_{\text{ме}}$, м ² /г	$W_{\text{ме}}$, см ³ /г	d , кг/м ³
21.2	0.53	0.57	1090	0.88	390	0.35	500

теристик систем адсорбционного аккумулирования метана на основе углеродного адсорбента, полученного из терморезактивного сополимера фурфурола и эпоксидной смолы.

2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Адсорбент

В работе исследован адсорбент АСFE (Active Carbon from Furfural and Epoxy resin) из полимерного сырья, полученный при помощи жидкостного формования терморезактивного сополимера фурфурола ГФС 98 и эпоксидной смолы, в присутствии серной кислоты как катализатора [15–17]. Образующиеся гранулы имеют сферическую форму с гладкой внешней поверхностью. После получения гранул, полимерный материал подвергается двухступенчатой карбонизации в печах в интервалах температур плюс 450–500°C и плюс 800–850°C, который далее направляют на участок активации. Активацию производят физическим методом в средах водяного пара и углекислого газа при температуре около плюс 850°C в течение 5–6 ч [15–17].

2.2. Адсорбтив

В экспериментальных исследованиях по адсорбции метана использовали метан марки ВЧ с содержанием основного компонента 99.999 об. % Физико-химические свойства метана: молекулярная масса $\mu = 16.0426$ г/моль; температура кипения $T_0 = 111.66$ К; критическая температура $T_{\text{кр}} = 190.77$ К; критическое давление $P_{\text{кр}} = 4.641$ МПа [25].

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Структурно-энергетические характеристики адсорбента

Структурно-энергетические характеристики адсорбента АСFE, такие как удельный объем микропор W_0 , стандартную характеристическую энергию адсорбции E_0 и эффективную полуширину микропор x_0 рассчитывали по уравнению Дубинина-Радушкевича ТОЗМ на основе экспериментальных данных по адсорбции стандартного пара бензола при температуре 293 К [26]. Величину удельной поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$ рассчитывали по известному уравнению БЭТ, используя адсорб-

ционные данные по пару азота при 77 К [27]. Насыпную плотность адсорбента определяли в соответствии с [28].

В табл. 1 представлены структурно-энергетические характеристики микропористого углеродного адсорбента, откуда следует, что адсорбент имеет микро- мезопористую структуру.

3.2. Измерение адсорбции метана

Для экспериментального измерения адсорбции метана в интервале давлений от 5 Па до 25 МПа и температурах от 178 до 360 К использовали оригинальные адсорбционно-вакуумную, объемную и объемно-весовую установки, описание которых подробно представлено в работах [29–31].

Адсорбцию метана a определяли как полное содержание адсорбированного вещества в микропорах адсорбента

$$a = [N - (V - V_a)\rho_g]/(m_0\mu). \quad (1)$$

Здесь N – общее количество газа в системе, г; V – общий объем системы, см³; V_a – объем адсорбента с микропорами, см³; ρ_g – плотность газовой фазы при заданном давлении P и температуре T , г/см³; m_0 – масса регенерированного адсорбента, г; молекулярная масса метана – μ , г/ммоль.

В рамках настоящей работы для аппроксимации экспериментальных изотерм адсорбции использовали трансцендентное уравнение адсорбции Бакаева, полученное методом статистической термодинамики [32]:

$$a(P) = \frac{k_0(k_1P + 2k_2P^2 + 3k_3P^3)}{1 + k_1P + k_2P^2 + k_3P^3}, \quad (2)$$

где k_0, k_1, k_2, k_3 – численно подбираемые коэффициенты уравнения; P – равновесное давление, Па.

По итогам аппроксимации максимальная ошибка регрессии составила не более 3%, что позволило с высокой точностью рассчитывать комплекс адсорбционных и термодинамических характеристик систем.

4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ АДСОРБЦИОННОЙ СИСТЕМЫ

4.1. Дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции

Дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции q_{st} является важным термодинамическим параметром, характеризующим тепловые эффекты адсорбционных процессов [33–35]. По определению [33], изостерическая теплота адсорбции q_{st} является разностью между энтальпией равновесной газовой фазы h_g и дифференциаль-

ной мольной энтальпией адсорбционной системы H_1 (3):

$$q_{st} = h_g - H_1. \quad (3)$$

В работах [34–36], при рассмотрении вопросов, связанных с определением термодинамических функций адсорбционных процессов, было показано, что наиболее полным уравнением для расчета дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции с точки зрения учета свойств неидеализированных систем является уравнение:

$$q_{st} = -RZ \left[\frac{\partial(\ln P)}{\partial(1/T)} \right]_a \left[1 - \left(\frac{\partial V_a}{\partial a} \right)_T / v_g \right] - \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)_T \left[V_a - T \left(\frac{\partial V_a}{\partial T} \right)_a \right], \quad (4)$$

где Z – коэффициент сжимаемости равновесной газовой фазы при давлении P , Па и температуре T , К;

v_g – удельный объем газовой фазы, м³/кг;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К);

$V_a = V_0/m_0$ – удельный приведенный объем адсорбционной системы “адсорбент–адсорбат”, см³/г;

$V_0(P, T)$ – объем адсорбента и

m_0 – масса регенерированного адсорбента.

Уравнение (4) наиболее полно учитывает физические факторы, влияющие на величину дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции: адсорбционная изотермическая деформация $(\partial V_a/\partial a)_T$, температурная изостерическая деформация $(\partial V_a/\partial T)_a$, крутизна наклона изотерм адсорбции $(\partial P/\partial a)_T$ и изостер $[\partial \ln P/\partial(1/T)]_a$, неидеальность газовой фазы Z .

Тем не менее, в [35] показано, что вклад от поправок на деформацию для углеродных адсорбентов в рассматриваемых условиях минимален и их можно не учитывать при расчете q_{st} . Поэтому в рамках настоящего исследования для расчета q_{st} использовали уравнение, которое не учитывает поправки на адсорбционно-стимулированную и термическую деформацию, но учитывает неидеальность газовой фазы и крутизну наклона изотерм адсорбции:

$$q_{st} = -RZ \left[\frac{\partial(\ln P)}{\partial(1/T)} \right]_a - \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)_T V_a. \quad (5)$$

При расчете дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции важным является определение ее начального значения q_{st}^0 . Величину начальной дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции q_{st}^0 , рассчитывают по формуле:

$$q_{st}^0 = R \frac{d(\ln K_\Gamma)}{d(1/T)}. \quad (6)$$

Уравнение Бакаева для аппроксимации изотерм адсорбции (1) также позволяет произвести оценку величин начальной теплоты адсорбции q_{st}^0 . При стремлении давления в (1) к нулю, из него можно рассчитать константу Генри K_Γ , представив уравнение в виде:

$$a(P) \stackrel{P \rightarrow 0}{=} k_0 k_1 P = K_\Gamma P. \quad (7)$$

Процессы сорбции и десорбции метана сопровождается выделением и поглощением большого количества теплоты, а для оценки теплового эффекта рассчитывают величины интегральной теплоты адсорбции:

$$Q(T) = \int_0^a q_{st}(a)_{T=\text{const}} da. \quad (8)$$

4.2. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ МОЛЬНАЯ ИЗОСТЕРИЧЕСКАЯ ЭНТРОПИЯ СИСТЕМЫ

Энтропия адсорбционной системы “адсорбент–адсорбат”, является важнейшей термодинамической функцией состояния, позволяющая получить сведения о состоянии адсорбата в порах адсорбента и характере их взаимодействия. Уравнение для расчета дифференциальной мольной энтропии системы имеет следующий вид [34, 35]:

$$s_1 = s_g - \frac{q_{st}}{T}. \quad (9)$$

4.3. Дифференциальная мольная изостерическая энтальпия системы

Энтальпия является термодинамической функцией состояния адсорбционной системы, которая определяет количество энергии системы, которое потенциально можно перевести в теплоту, иными словами, ее теплосодержание:

$$H_1 = h_g - q_{st}. \quad (10)$$

4.4. Дифференциальная мольная изостерическая теплоемкость адсорбционной системы

С точки зрения термодинамического описания процесса адсорбции молекул в микропорах, показательной является величина дифференциальной мольной изостерической теплоемкости системы. Для расчета дифференциальной мольной изостерической теплоемкости используют уравнение Кирхгоффа, которое после дифференцирования уравнения (9) по температуре имеет следующий вид [34, 35]:

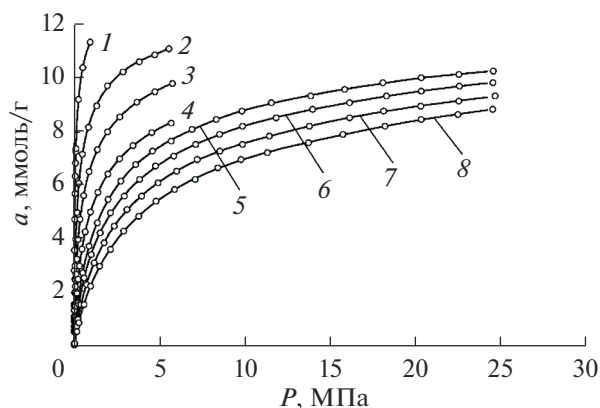


Рис. 1. Зависимости адсорбции метана в АСФЕ от давления при температурах, К: 1 – 178; 2 – 216; 3 – 243; 4 – 273.15; 5 – 300; 6 – 320; 7 – 340; 8 – 360. Точки – эксперимент; линии – аппроксимации по уравнению адсорбции Бакаева.

$$C_a = \left(\frac{\partial H_1}{\partial T} \right)_a = \left(\frac{\partial h_g}{\partial T} \right)_a - \left(\frac{\partial q_{st}}{\partial T} \right)_a. \quad (11)$$

5. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Адсорбция метана в широких интервалах температур и давлений

Экспериментальные изотермы адсорбции метана на адсорбенте АСФЕ при давлениях до 25 МПа и температурах от 178 до 360 К представлены на рис. 1.

В табл. 2 представлены числовые значения констант уравнения адсорбции Бакаева (2) для аппроксимации изотерм адсорбции.

Вид изотерм адсорбции на рис. 1 является характерным для физической адсорбции на микропористых адсорбентах. Изотермы обратимы, с ростом температуры величина адсорбции снижается, а максимальная адсорбция достигает при 178 К величины порядка 11.5 ммоль/г.

Изостеры адсорбции метана на АСФЕ, представленные на рис. 2, удовлетворительно аппроксимируются прямыми линиями и не претерпева-

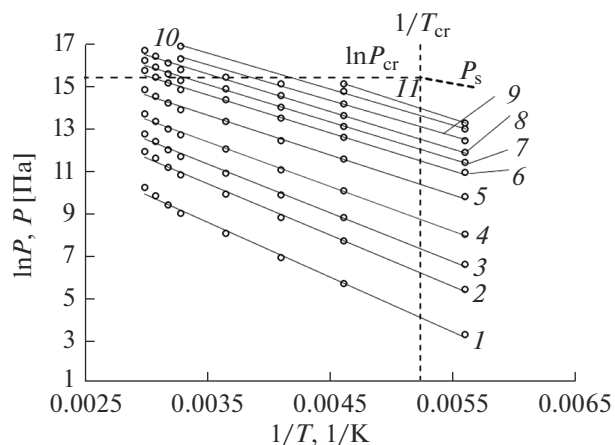


Рис. 2. Изостеры адсорбции метана на АСФЕ при величинах адсорбции, ммоль/г: 1 – 0.1; 2 – 0.5; 3 – 1; 4 – 2; 5 – 4; 6 – 6; 7 – 7; 8 – 8; 9 – 9; 10 – 10; 11 – 10.5. Точки – эксперимент; линии – линейная аппроксимация.

ют качественного изменения при переходе через P_s и границу критической температуры P_{cr} , что соответствует аналогичным выводам работ [37, 38]. С увеличением степени адсорбционного заполнения наклон изостер становится более пологим, угол наклона к оси абсцисс снижается ввиду выхода изотерм адсорбции на пологий участок заполнения.

В табл. 3 представлены расчетные данные по удельной объемной емкости адсорбционной системы аккумуляции $V_{АПГ}$ на основе исследуемого активного угля с учетом насыпной плотности $d = 500 \text{ кг/м}^3$ (табл. 1) и системы сжатого газа без адсорбента $V_{КПГ}$, рассчитанные по формулам из [1] для давлений 5 (216–273 К) и 7 МПа (300–360 К).

Из табл. 3 следует, что во всем рассматриваемом интервале температур $V_{АПГ}$ практически двукратно превышает показатель $V_{КПГ}$, что может свидетельствовать о перспективности использования данного материала в системах аккумуляции природного газа.

5.2. Дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции

Как следует из рис. 3, оценка начальной теплоты адсорбции метана системе в АУ дала значение порядка 22 кДж/моль, что свидетельствует о высокой гетерогенности поверхности адсорбента с наличием высокоэнергетических адсорбционных центров. С ростом заполнения от 0 до 2 ммоль/г наблюдается падение теплоты вследствие отработки адсорбционных центров, после чего падение замедляется в интервале от 2 до 6 ммоль/г, где происходит объемное заполнение микропор адсорбента молекулами метана. При приближении к об-

Таблица 2. Числовые значения констант уравнения адсорбции Бакаева (2) для аппроксимации изотерм адсорбции

T, K	178	216	243	273	300	320	340	360
k_0	4.01	3.99	3.75	3.27	3.98	3.93	3.93	4.31
k_1	364.07	41.50	16.04	7.61	2.58	1.97	1.30	0.81
k_2	4587.40	120.84	23.33	6.02	0.96	0.55	0.28	0.11
k_3	21342.94	78.31	8.19	2.03	0.07	0.03	0.01	0.002

ласти предельных заполнений, свыше 8 ммоль/г, кривые дифференциальной теплоты адсорбции CH_4 претерпевают резкое падение вплоть до нулевых значений из-за предельного насыщения пор адсорбатом.

Как следует из рис. 3, в начальной области адсорбционных равновесий ход зависимостей $q_{st}(a)$ практически одинаковый, однако с ростом заполнений кривые расходятся. Этот факт обусловлен неидеальностью газовой фазы адсорбтива, который учитывается в уравнении (5).

В табл. 4 приводятся рассчитанные величины интегральной теплоты адсорбции метана в углеродном адсорбенте при различных температурах в пределах границ интегрирования от 0 до a_{max} .

Из данных таблицы следует, что с ростом температуры, в исследованных интервалах давления и температур, происходит снижение величины интегральной теплоты адсорбции в пределах от 154 кДж/кг при 178 К до 107 кДж/кг при 360 К. Полученные данные Q могут быть использованы при расчете тепловых характеристик адсорбционных систем аккумуляирования метана на адсорбенте АСФЕ.

5.3. Дифференциальная мольная изостерическая энтропия адсорбции метана

На рис. 4 представлены зависимости дифференциальной мольной энтропии адсорбционной системы от величины адсорбции.

Качественно все зависимости можно охарактеризовать следующим образом. В области минимальных заполнений (менее 0.5 ммоль/г) происходит резкое падение энтропии вследствие адсорбции молекул на вакантных центрах адсорбции высокой энергии. В области средних

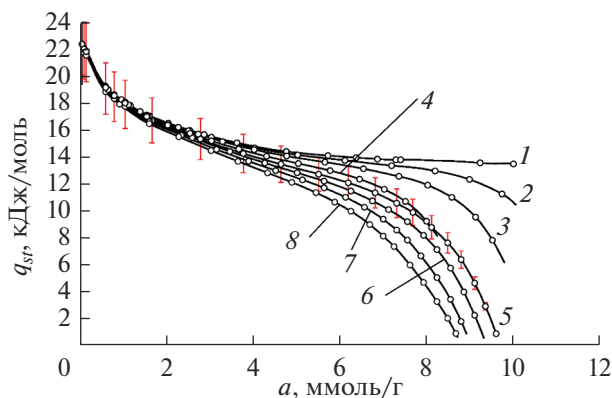


Рис. 3. Дифференциальные мольные изостерические теплоты адсорбции метана при температурах, К: 1 – 178; 2 – 216; 3 – 243; 4 – 273.15; 5 – 300; 6 – 320; 7 – 340; 8 – 360. Точки – эксперимент; линии – аппроксимация. Планки относительной погрешности (предельное отклонение) ±10%.

Таблица 3. Удельные емкостные характеристики адсорбционной системы аккумуляирования $V_{АПГ}$ и системы сжатого газа без адсорбента $V_{КПГ}$ для давлений 5 (216–273 К) и 7 МПа (300–360 К). НТД – нормальная температура 293 К и давление 101.325 кПа

T, K	216	243	273	300	320	340	360
$V_{АПГ}, л(НТД)/л$	175	148	125	132	123	112	102
$V_{КПГ}, л(НТД)/л$	95	72	60	76	69	63	59

Таблица 4. Величины интегральной теплоты адсорбции метана на углеродном адсорбенте при температурах от 178 до 360 К

T, K	178	216	243	273	300	320	340	360
$Q, кДж/кг$	154	149	139	120	124	119	112	107
$a_{max}, ммоль/г$	10.2	10.1	9.8	8.3	9.7	9.4	9.1	8.8

заполнений 1–7 ммоль/г падение энтропии замедляется из-за дальнейшего заполнения микропор молекулами метана и образования ассоциатов [39, 40]. В области высоких заполнений наблюдается резкий подъем кривых $s_1(a)$, что, вероятно связано с изменением свойств ассоциатов и образованием более плотной структуры адсорбата в порах [41]. Дальнейший рост адсорбции, как показано в [38, 42] приводит к небольшому локальному максимуму и резкому падению энтропии в области высоких заполнений микропор [38].

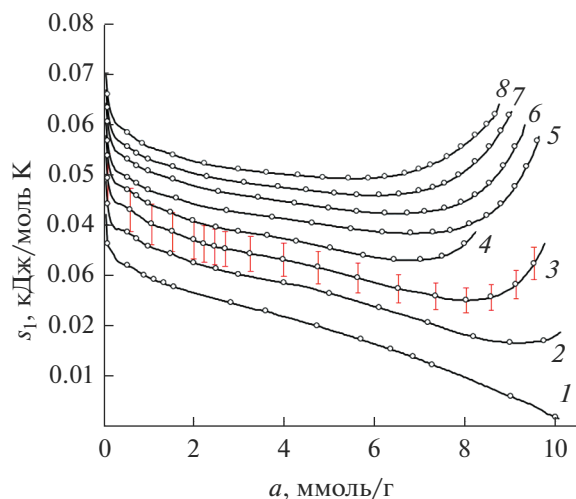


Рис. 4. Зависимость дифференциальной мольной энтропии адсорбционной системы АСФЕ- CH_4 при температурах, К: 1 – 178; 2 – 216; 3 – 243; 4 – 273.15; 5 – 300; 6 – 320; 7 – 340; 8 – 360. Точки – эксперимент; линии – аппроксимация. Планки относительной погрешности (предельное отклонение) ±10%.

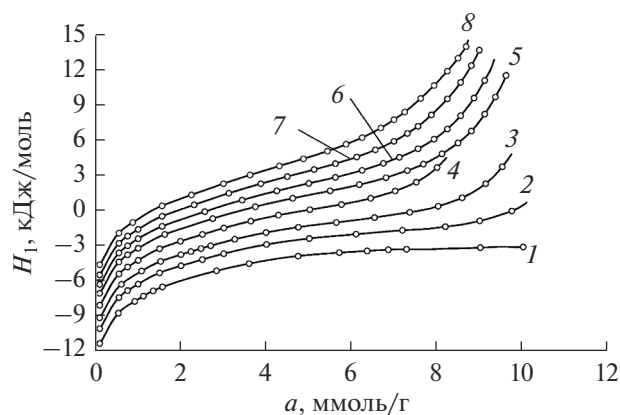


Рис. 5. Дифференциальная мольная энтальпия адсорбционной системы АСФЕ-метан при температурах, К: 1 – 178; 2 – 216; 3 – 243; 4 – 273.15; 5 – 300; 6 – 320; 7 – 340; 8 – 360. Точки – эксперимент; линии – аппроксимация.

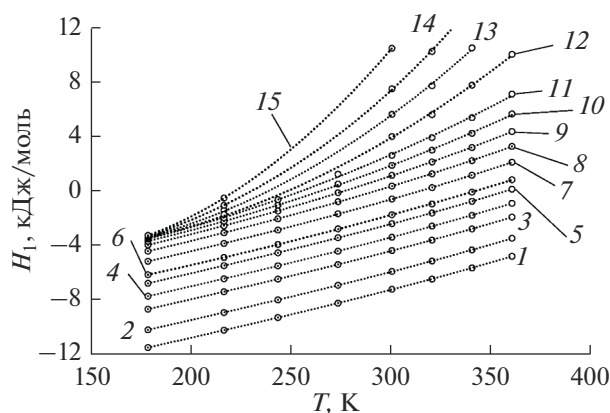


Рис. 6. Температурные зависимости дифференциальной мольной энтальпии системы АСФЕ-метан при величинах адсорбции, ммоль/г: 1 – 0.1; 2 – 0.3; 3 – 0.6; 4 – 1; 5 – 1.5; 6 – 2; 7 – 3; 8 – 4; 9 – 5; 10 – 6; 11 – 6.8; 12 – 7.8; 13 – 8.5; 14 – 9; 15 – 9.5. Точки – эксперимент; линии – аппроксимация.

Также из рисунка следует, что $s_1(a)$ зависят от температуры, с ее ростом энтропия повышается и кривые смещаются вверх. Наибольшая сходимость изотерм энтропии характерна для области малых величин адсорбции, а расходимость – для высоких.

5.4. Дифференциальная мольная изостерическая энтальпия адсорбционной системы

Результаты расчета дифференциальной мольной изостерической энтальпии адсорбционной системы представлено на рис. 5. Как следует из рис. 5, энтальпия адсорбционной системы имеет сильную температурную зависимость, которая минимальна в области начальных заполнений и

максимальна в области высоких, что связано с температурной зависимостью свободной газовой фазы метана.

Наиболее интенсивный рост величины энтальпии наблюдается при заполнениях от 0 до 1 ммоль/г для всех температур от 7 до 10 ммоль/г при температурах выше критической. При температуре 178 К энтальпия системы демонстрирует выход на пологий участок по причине отсутствия данных эксперимента при более высоких заполнениях. Отрицательные величины энтальпии по оси ординат обусловлены выбором стандартного состояния энтальпии газовой фазы для вычисления H_1 по формуле (10).

5.5. Дифференциальная мольная изостерическая теплоемкость

Из рис. 6 следует, что при малых заполнениях энтальпия системы увеличивается практически линейно, что связано с температурной инвариантностью теплоты адсорбции, $q_{st} \neq f(T)$, а h_g линейно зависит от температуры. Однако с ростом заполнений, зависимости $H_1(T)$ становятся нелинейными: с ростом температуры угол наклона производной $H_1'(T)$ увеличивается.

Дифференцирование H_1 по температуре при постоянной адсорбции позволяет получить расчетные зависимости теплоемкости системы от температуры $C_a(T)$. На рис. 7 представлены зависимости дифференциальной изостерической теплоемкости системы, а также изобарной теплоемкости газовой фазы метана от температуры $C_p(T)$, выбранной для качественного сравнения.

Из рис. 7 следует, что в области низких температур и интервале начальных заполнений, теплоемкость системы по величине идентична изобарной теплоемкости газовой фазы, кривые 1, 3, 4 и 1', 2', 4'. Однако, с ростом температуры свыше 220 К, различия становятся более существенными, и теплоемкость адсорбционной системы начинает превосходить величины C_p . Далее, с увеличением адсорбции и с ростом температуры теплоемкость также увеличивается, причем чем выше температура, тем сильнее расходятся зависимости $C_a(T)$.

По данным [38], где были систематизированы термодинамические функции большого количества адсорбционных систем, в большинстве случаев зависимость $C_a(T)$ имеет локальный максимум, который с ростом адсорбционного заполнения смещается в сторону понижения температуры. Аналогичная ситуация, очевидно, будет наблюдаться и в нашем случае для системы АСФЕ-метан в случае расширения температурного диапазона.

Важно отметить, что такое поведение кривых $C_a(T)$ не может быть связано с влиянием газовой фа-

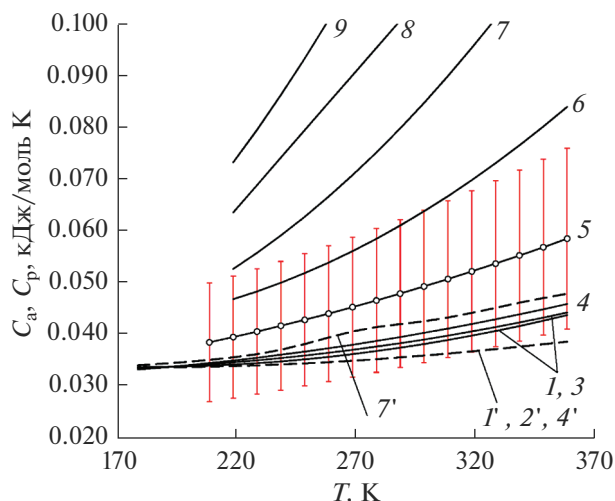


Рис. 7. Зависимости дифференциальных мольных изостерических теплоемкостей адсорбционной системы АСFE-метан системы C_a (нумерация без штриха) и газовой фазы метана C_p (нумерация со штрихом) в начальной области заполнения от температуры при величинах адсорбции, ммоль/г: 1 – 0.1; 2 – 0.3; 3 – 1; 4 – 2; 5 – 5; 6 – 6.8; 7 – 7.8; 8 – 8.5; 9 – 9. Планки относительной погрешности (предельное отклонение) $\pm 30\%$.

зы, так как зависимости существенно расходятся – см. кривые под номерами 7 и 7' на рис. 7. Также маловероятным является наложение свойств самого адсорбента АСFE, как составной части всей адсорбционной системы, так как практически не происходит изменения его структуры.

В таком случае единственным логичным объяснением этого эффекта является изменение состояния вещества в микропорах адсорбента – образованием адсорбционных ассоциатов в микропорах адсорбента.

6. ВЫВОДЫ

В работе исследованы адсорбционные характеристики углеродного микропористого адсорбента, полученного из фурфурола, а также термодинамические функции адсорбционной системы АСFE АУ-метан в интервале температур от 178 до 360 К и давлений до 25 МПа. Максимальные величины адсорбции метана при температурах 178–360 К достигают значений от 9 до 11.5 ммоль/г, что может свидетельствовать о перспективности использования данного материала в системах аккумуляции газа, при этом целесообразно проведение дополнительных мероприятий при подготовке адсорбента для повышения его адсорбционной активности. Резкое падение величины дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана с 22 до 16 кДж/моль в области заполнения от 0 до 1 ммоль/г свидетельствует

о высокой гетерогенности поверхности адсорбента. Данное свойство подтверждается термодинамической характеристикой энтропии адсорбционной системы, где происходит ее резкое падение в области начальных заполнений. При этом в области высоких заполнений наблюдается резкое увеличение энтропии адсорбционной системы, что можно связать с перестройкой структуры адсорбата внутри пор адсорбента – образованием адсорбционных ассоциатов в микропорах адсорбента. Расчет теплоемкости адсорбционной системы показал, что в области низких температур и интервале начальных заполнений, теплоемкость системы по величине идентична изобарной теплоемкости газовой фазы. Однако, с ростом температуры свыше 220 К, различия становятся более существенными, и теплоемкость адсорбционной системы начинает превосходить величины C_p . Полученные данные могут быть использованы при расчете тепловых характеристик систем аккумуляции метана и решении задач по оптимизации адсорбционных процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г. и др. // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 10. С. 950–983.
2. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г. и др. // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 9. С. 925–978.
3. Kumar K.V., Preuss K., Titirici M.M., Rodríguez-Reinoso F. // Chem. Rev. 2017. V. 117. I. 3. P. 1796–1825. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00505>
4. Men'shchikov, I., Shiryayev, A., Shkolin, A. et al. Carbon adsorbents for methane storage: genesis, synthesis, porosity, adsorption. Korean J. Chem. Eng. 38, 276–291 (2021).
5. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В. и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2018. Т. 67. № 10. С. 1814–1822.
6. Князева М.К., Соловцова О.В., Цивадзе А.Ю. и др. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1271–1277.
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., Высоцкий В.В., Киселев М.Р. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 6. С. 537–543.
8. Makal T.A., Li J.-R., Lu W., Zhou H.-C. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 7761–7779.
9. Liu D., Purewal J.J., Yang J., Sudik A., Maurer S., Mueller U., Ni J., Siegel D.J. // J. Hydrogen energy. 2012. V. 37. P. 109–117.
10. Соловцова О.В., Школин А.В., Меньщиков И.Е. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 5. С. 471–478.
11. Rubio-Martinez M., Avci-Camur C., Thornton A.W., Imaz I., Maspoch D., Hill M.R. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 3453–3480.
12. Valizadeh B., Nguyen Tu N., Stylianou K.C. // Polyhedron. 2018. V. 145. P. 1–15.

13. *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.
14. *Men'shchikov I.E., Fomkin A.A., Tsivadze A.Y. et al.* // Adsorption. 2017. V. 23. № 2–3. P. 327–339.
15. *Гурьянов В.В., Мухин В.М., Курилкин А.А.* // Катализ в промышленности. 2012. № 2. С. 41–48.
16. *Мухин В.М., Тарасов А.В., Клаушин В.Н.* Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 352 с.
17. *Мухин В.М. и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 2. С. 191–195.
18. *Elizabeth Casco M., Martínez-Escandell M., Gadea-Ramos E.* // Chem. Mater. 2015. V. 27. I. 3. P. 959–964.
19. *Wang Y., Ercan C., Khawajah A., Othman R.* // AIChE J. 2012. V. 58(3). P. 782–788.
20. *Kockrick E., Schrage C., Borchardt L., Klein N., Rose M., Senkowska I., Kaskel S.* // Carbon. 2010. V. 48. I. 6. P. 1707–1717.
21. *Men'shchikov I.E., Shkolin A.V., Strizhenov E.M. et al.* // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 11. P. 2243.
22. *Men'shchikov I., Shkolin A., Khozina E., Fomkin A.* // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 7. P. 1379.
23. *Ridha F.N., Yunus R.M., Rashid M., Ismail A.F.* // Exper. Therm. Fluid Sci. 2007. V. 32. P. 14–22.
24. *Feroldi M., Neves A.C., Borba C.E., Alves H.J.* // J. Clean. Prod. 2018. V. 172. P. 921–926.
25. *Сычев В.В., Вассерман А.А., Загорученко В.А. и др.* Термодинамические свойства метана. М.: Изд-во стандартов, 1979. 348 с.
26. *Dubinín M.M.* // Progress Surface Membrane Sci. 1975. V. 9. P. 1–70.
27. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60(2). P. 309–319.
28. ГОСТ Р 55959-2014 Уголь активированный. Стандартный метод определения насыпной плотности.
29. *Школин А.В., Фомкин А.А.* // Известия АН СССР, Серия Химическая. 2008. Т. 58. № 9. С. 1765–1771.
30. *Pribylov A.A., Serpinskiy V.V., Kalashnikov S.M.* // Zeolites. 1991. V. 11. P. 846–849.
31. *Фомкин А.А., Школин А.В., Меньщиков И.Е. и др.* // Измерительная техника. 2015. № 12. С. 55–58.
32. *Vakaev V.A.* // Dokl. Acad. Nauk SSSR, 1966. V. 167. P. 369–372.
33. *Hill T.L.* // Theory of Physical Adsorption // Advances in catalysis and related subjects / Eds. Frankenburg Y.I. [et al.]. N.Y.: Acad. Press. 1952. V. 4. P. 211–258.
34. *Fomkin A.A.* // Adsorption. 2005. V. 11(3). P. 425–436.
35. *Школин А.В., Фомкин А.А., Потапов С.В.* // Известия Академии наук. Серия химическая. 2017. № 4. С. 607–613.
36. *Vakaev V.A.* // Molecular theory of physical adsorption: Doctoral (Phys.-Math.) Dissertation: Moscow, Moscow State University, 1989. 348 p.
37. *Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Прибылов А.А. и др.* // Коллоидный журн. 2017. Т. 79. № 1. С. 96–103.
38. *Фомкин А.А.* Физическая адсорбция газов, паров и жидкостей при высоких давлениях на микропористых адсорбентах: дис. ... докт. физ.-мат. наук: 02.00.04. М., 1993. 398 с.
39. *Анучин К.М., Фомкин А.А., Коротыч А.П., Толмачев А.М.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 2. С. 156–160.
40. *Школин А.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 6. С. 563–571.
41. *Товбин Ю.К.* // Теория адсорбции в пористых материалах и “Теория объемного заполнения” в коллективн. монографии. Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах. М.: Издательская группа “Граница”, 2011. 496 с., ил.
42. *Фомкин А.А., Серпинский В.В., Фидлер К.* // Изв. АН СССР Сер. хим. // 1982. № 6. С. 1207.