

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723.212

АДСОРБЦИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА (CO₂) В МОДЕЛЬНЫХ
УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУРАХ С ЩЕЛЕВИДНЫМИ МИКРОПОРАМИ

© 2021 г. В. Ю. Яковлев^{1, 2, **}, А. В. Школин^{1, *}, А. А. Фомкин¹,
В. Н. Гореликов^{3, ***}, И. Е. Меньщиков¹

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

²Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН,
Большая Тульская ул., 52, Москва, 115191 Россия

³Государственный научный центр Российской Федерации Федеральное государственное унитарное предприятие
Исследовательский центр имени М.В. Келдыша, Онежская ул., 5, Москва, 125438 Россия

*e-mail: shkolin@bk.ru

**e-mail: y_vladislav@mail.ru

***e-mail: mn264@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.04.2021 г.

После доработки 11.05.2021 г.

Принята к публикации 18.05.2021 г.

На основе теории объемного заполнения микропор Дубинина с использованием свойства линейности изостер рассчитана адсорбция диоксида углерода на модельных супрамолекулярных структурах с щелевидными микропорами. В расчетах использованы модели углеродных адсорбентов с щелевидными микропорами шириной от 0.5 до 2.5 нм, полученными путем исключения последовательно одного, двух и т.д. до семи слоев гексагонального углерода в кристаллической решетке графита. Рассчитана интегральная энергия адсорбции для модельных структур и промышленных углеродных адсорбентов. Показана зависимость гравиметрической плотности диоксида углерода от температуры и давления.

Ключевые слова: адсорбция, диоксид углерода, модельные адсорбенты, пористая структура, биотопливо, биодизель, теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ), микропоры, выращивание водорослей

DOI: 10.31857/S0044185621060206

ВВЕДЕНИЕ

Использование угля, нефти, природного газа для выработки энергии приводит к увеличению выбросов парниковых газов и, в частности двуокиси углерода, CO₂, в атмосферу [1, 2]. Истощение источников ископаемого топлива и увеличение выбросов CO₂ вызвало увеличение активности исследований в области альтернативных и возобновляемых источников энергии. Все более востребованными становятся такие виды энергии как солнечная, ядерная, ветряная и биоэнергия. Среди возобновляемых источников энергии в качестве альтернативного топлива стало уделяться большее внимание производству биотоплива и разработке технологии устойчивой биоэнергетики [3–5]. Водоросли являются одними из самых быстрорастущих растений в мире, и, соответственно, одним из наиболее перспективных источников биотоплива. Около 50% их веса — это липидное масло, которое может быть использо-

вано для изготовления дизельного топлива — биодизеля для легковых автомобилей, грузовиков и самолетов [6, 7].

Как правило, водоросли растут при температурах в диапазоне от 10 до 40°C [8]. Ниже этого диапазона замедляется кинетика роста, а выше — клетки водорослей погибают. Поэтому для эффективного роста водорослей поддержание температуры внутри этих пределов имеет первостепенное значение. Кроме того, для роста и фотосинтеза водоросли нуждаются в углекислом газе (CO₂). Оптимальная концентрация CO₂ в воздухе для максимальной скорости роста, находится в диапазоне от 22–35% [9].

Для создания газовой смеси на основе воздуха, обогащенного CO₂, могут быть использованы адсорбционные технологические комплексы, включающие: адсорбционную и каталитическую очистку входящих воздушных потоков, адсорбционные PSA или TSA установки, селективно адсорбирую-

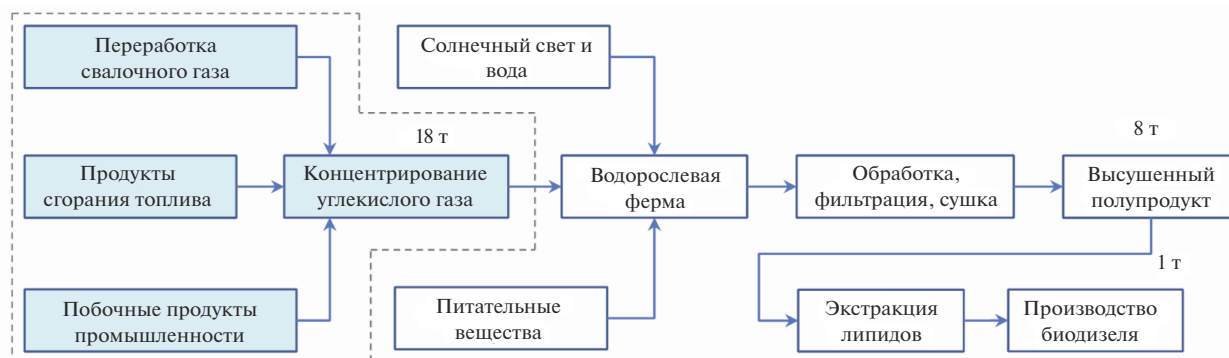


Рис. 1. Упрощенная схема технологического процесса производства биодизеля.

щие CO_2 из воздуха, технологических сдувок или свалочных газов, систему компримирования с последующим адсорбционным аккумулярованием при повышенных давлениях. Упрощенная схема технологического процесса производства биодизеля составленная на основании данных [10] представлена на рис. 1.

В упрощенном виде (рис. 1) процесс производства биодизеля начинается со стадии газоподготовки, на которой собираются газообразные продукты сгорания топлива, свалочные газы, побочные газовые продукты промышленных процессов, разделяются и полученный углекислый газ (CO_2) очищается и концентрируется. Далее, полученный CO_2 подается на водорослевую ферму, где в процессе фотосинтеза в жидкой среде питательных веществ происходит рост водорослей. Выращенные водоросли подвергаются фильтрации, сушке, экстракции липидов. На заключительном этапе получают биодизель.

В [10] показано, что для производства 1 т биодизеля необходимо около 18 т диоксида углерода. Для хранения и использования диоксида углерода в количестве, необходимом для обеспечения технологического процесса требуются энергоэффективные системы концентрирования и аккумулярования. Одним из перспективных направлений решения задачи может быть использование адсорбционных аккумуляторов CO_2 в таких системах, заполненных адсорбентом. При этом количество запасаемого газа может быть в 3–4 раза больше, по сравнению с объемом без адсорбента. Поиск оптимальных адсорбентов для энергоэффективных систем хранения двуокиси углерода CO_2 в технологии получения биодизеля на основе водорослей, является важной и актуальной задачей.

Целью данной работы является теоретический анализ адсорбционной активности пористых структур адсорбентов и оценка оптимальных термодинамических условий адсорбционного аккумулярования диоксида углерода.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Адсорбционная активность твердых тел в основном определяется химическим состоянием поверхности и степенью ее развития. Высокие величины адсорбции, характерные для систем аккумулярования газов и паров, достигаются при адсорбции на микропористых адсорбентах [11]. Адсорбированный CO_2 в таких микропористых адсорбентах находится в адсорбционном поле, создаваемом перекрывающимися полями противоположных стенок микропор твердого тела, адсорбция происходит по механизму объемного заполнения микропор [11]. В таких системах энергия адсорбции определяется взаимодействием молекул двуокиси углерода с поверхностью адсорбента и энергией ассоциации молекул адсорбата в микропорах [12]. По классификации М.М. Дубинина поры с радиусами $r < 0.6\text{--}0.7$ нм относятся к микропорам, в интервале $0.6\text{--}0.7 < r < 1.5\text{--}1.6$ нм – к супермикропорам, в интервале $1.5\text{--}1.6 < r < 100\text{--}200$ нм – к мезопорам и при $r > 100\text{--}200$ нм – к макропорам [13].

Исследования адсорбции CO_2 на адсорбентах разного происхождения: активных углях [14], цеолитах [15, 16], силикагелях [17], алюмогелях [16], фуллеренах [16], углеродных нанотрубках [18], металлоорганических пористых структурах [19], графенах [20], показали, что адсорбционная емкость в процессах сорбции-десорбции существенно зависит от удельного объема микропор адсорбента и их ширины (радиуса). При построении реальных адсорбционных процессов имеет значение гидрофобность поверхности адсорбента. Для решения задач адсорбционного аккумулярования двуокиси углерода к адсорбенту предъявляется комплекс требований: возможность получения адсорбентов с большим объемом микропор, гидрофобность поверхности, высокая энергия адсорбции, гибкость технологии получения адсорбентов. С этой точки зрения, для решения задачи высокоэффективного аккумуля-

рования CO₂, оптимальными являются углеродные микропористые адсорбенты [21].

Модели щелевидных микропористых углеродных структур

Пористая структура микропористых углеродных адсорбентов часто представляется в виде щелевидных пор [23]. Микропоры образуются в графитоподобных нанокристаллитах карбонизата путем селективного выгорания слоев гексагонального углерода в процессе активации.

При этом ширина микропор определяется числом выгоревших слоев. В модельных адсорбентах микропоры разделены слоями гексагонального углерода, не подвергшегося выгоранию.

В работе исследовали микропористые структуры, поры которых, разделены однослойными, двухслойными и трехслойными углеродными графеновыми стенками (рис. 2). Элементы этого подхода использовались нами ранее для описания адсорбции квантовых газов водорода [24], неона [25], метана [26].

Последовательное выгорание слоев гексагонального углерода при активации углеродного адсорбента приводит к образованию щелевидных микропор разной ширины [27]. Моделирование структур с последовательно удаленными гексагональными слоями из графитоподобной структуры может дать прогноз наиболее эффективных микропористых структур – адсорбентов диоксида углерода [28, 29]. В качестве модельной структуры использовали нанокристаллит графита (рис. 2) в котором: расстояние между гексагональными слоями углерода в графите, отсчитанное по центрам атомов $c = 0.335$ нм [30]; плотность графита $\rho_{gr} = 2.267$ г см⁻³ [31]; поверхностная плотность атомов углерода в гексагональном слое графита $\rho_{ac} = 0.3818$ атом Å⁻² [31], ионный радиус атома углерода $R_{ac} = 0.7$ Å [32].

В модели адсорбента с микропорами, разделенными однослойными углеродными графеновыми стенками для анализа выбраны структуры с выгоранием последовательно одного из трех АУ 1 : 3 (рис. 2а), двух из четырех АУ 2 : 4 и так далее до семи АУ 7 : 9 слоев углерода¹. В элементарном графитовом кристалле ограничение количества выгоревших слоев связано с предельным размером пор 3.0–3.2 нм по классификации М.М. Дубинина [11], в которых процесс адсорбции осуществляется по механизму объемного заполнения.

¹ Здесь и далее АУ $N : M$, где N – количество выгоревших слоев углерода в поре, M – общее количество слоев углерода, из которых была образована ячейка моделирования поры – элементарный графитовый кристаллит.

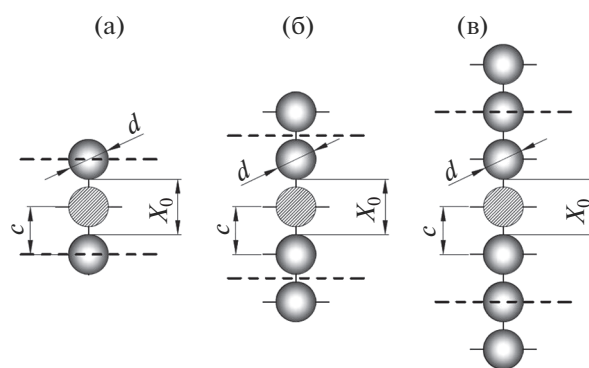


Рис. 2. Ячейка модельной микропористой структуры со степенью активации, соответствующей: а – одному выгоревшему гексагональному слою углерода (белые кружки) из трех слоев (АУ 1 : 3) и однослойными графеновыми стенками между порами (темные кружки), б – одному выгоревшему гексагональному слою углерода (светлые кружки) из пяти слоев (АУ 1 : 5) и двухслойными стенками между порами (темные кружки), в – одному выгоревшему гексагональному слою углерода (белые кружки) из семи слоев (АУ 1 : 7) и трехслойными стенками между порами (темные кружки), X_0 – эффективная ширина микропоры, c – расстояние между атомами (слоями), $d = 2R_{ac}$ – диаметр атома.

Микропористые углеродные адсорбенты с порами, разделенными однослойной углеродной графеновой стенкой, является приближением, которое можно использовать в качестве ориентира – теоретически возможного предела микропористой структуры углеродных адсорбентов. Практически указанная задача трудно реализуема при производстве адсорбентов из-за высокой химической активности углерода [30]. В связи с этим, для исследования также выбрали модельные адсорбенты с микропорами, разделяющимися двухслойной и трехслойной углеродными стенками, как наиболее реалистичные при синтезе углеродных адсорбентов. В данном случае подразумевается выгорание от одного АУ 1 : 5 (рис. 2б) и АУ 1 : 7 (рис. 2в), до семи АУ 7 : 11 и АУ 7 : 13 слоев углерода соответственно. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Для оценки параметров пористой структуры адсорбентов использовали результаты расчетов основанных на геометрических моделях пор. Удельный объем микропор определяли по (1):

$$W_0 = \frac{(N_1 + 1)c - 2R_{ac}}{N_2 m_c \rho_{ac}}, \tag{1}$$

где $m_c = 1.99 \times 10^{-26}$ кг масса атома углерода; N_1 – число выгоревших слоев углерода; N_2 – число оставшихся слоев

Эффективную ширину микропор определяли на основе представлений о кристаллической ре-

Таблица 1. Характеристики пористой структуры модельных адсорбентов с щелевидными микропорами, разделенными однослойными/двуслойными/трехслойными углеродными стенками

Структура	АУ 1:3/1:5/1:7	АУ 2:4/2:6/2:8	АУ 3:5/3:7/3:9	АУ 4:6/4:8/4:10	АУ 5:7/5:9/5:11	АУ 6:8/6:10/6:12	АУ 7:9/7:11/7:13
Эффективная ширина микропор X_0 , Å	5.3	8.7	12.0	15.4	18.7	22.1	25.4
Удельный объем микропор, W_0 , см ³ г ⁻¹	0.70/0.35/0.23	1.14/0.57/0.38	1.58/0.79/0.53	2.02/1.01/0.67	2.46/1.23/0.82	2.90/1.45/0.97	3.34/1.67/1.11
Характеристическая энергия адсорбции бензола E_0 , кДж моль ⁻¹	45.3	27.7	20.0	15.6	12.8	10.9	9.4
Характеристическая энергия адсорбции диоксида углерода E_{CO_2} , кДж моль ⁻¹	9.8	6.0	4.3	3.4	2.8	2.4	2.0
Плотность адсорбента с микропорами d_{ad} , г см ⁻³	1.137/1.515/1.705	0.758/1.137/1.364	0.568/0.909/1.137	0.455/0.758/0.974	0.379/0.649/0.852	0.325/0.568/0.758	0.284/0.505/0.682

шетке графита и модели выгорания слоев углерода при термохимическом синтезе (2).

$$X_0 = c(N_1 + 1) - 2R_{ac}, \quad (2)$$

При $N_1 = 0$ получаем значения $X_0 = 0.195$ нм, это расстояние между гексагональными слоями углерода в графите. Оно настолько мало, что не позволяет молекулам газа проникать в него и, несмотря на наличие удельного объема $W_0 = 0.256$ см³/г, он не может учитываться при расчете адсорбционных процессов.

Структурно-энергетические характеристики модельных структур

Величины адсорбции диоксида углерода определяли на основе математического аппарата Теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) по уравнению Дубинина–Радушкевича (3) [11].

$$a = a_0(T) \exp\left[-\left(\frac{A}{\beta E_0}\right)^2\right], \quad (3)$$

где a – адсорбция, определяемая как полное содержание адсорбата в микропорах; a_0 – предельная величина адсорбции при давлении p равном давлению насыщенного пара p_s ; A – дифференциальная мольная работа адсорбции; E_0 – характеристическая энергия адсорбции в пересчете на стандартный пар бензол; W_0 – удельный объем микропор, β – коэффициент аффинности.

Использование бензола как стандартного пара при расчете адсорбционных равновесий на таких моделях адсорбентов правомерно, так как максимальный размер молекул бензола – 0.527 нм [31] (по результатам измерения вязкости), а минимальный 0.34 нм, не препятствуют его адсорбции даже в структуре АУ 1:3 – модели с самыми узкими порами.

В (3) $a_0(T) = W_0 \rho_{ad}$ – предельная величина адсорбции диоксида углерода на линии давления насыщенного пара при T_{tt} и давлении $p_s(T_{tt})$.

Дифференциальную мольную работу адсорбции определяли по (4).

$$A = RT \ln(f_s/f), \quad (4)$$

где R – универсальная газовая постоянная; f_s – летучесть насыщенного пара диоксида углерода; f – летучесть равновесной фазы.

На линии насыщения считали, что плотность адсорбата ρ_{ad} при температуре тройной точки близка к плотности жидкого диоксида углерода $\rho_l^{CO_2}$. Величину предельной адсорбции (a_0^b) при T_{tt} определяли по (5):

$$a_0^b(T) = W_0 \rho_l^{CO_2}, \quad (5)$$

где W_0 , (см³/г) – удельный объем микропор адсорбента.

Обычно, в интервале температур от температуры тройной точки T_{tt} до критической T_{cr} температурную зависимость предельной адсорбции рассчитывали по методу Дубинина–Николаева (6) [11].

$$a_0 = a_0^b \exp[-\alpha(T - T_{кпп})], \quad (6)$$

где a_0^b – предельная величина адсорбции при T_{tt} ; $\alpha = -(d \ln a_0 / dT)_{p_s} = \text{const}$ – термический коэффициент предельной адсорбции (ТКПА), имеющий положительный знак – адсорбция падает с ростом температуры. Здесь индекс p_s означает процесс на линии давления насыщенного пара.

Определение термического коэффициента предельной адсорбции α для адсорбированного диоксида углерода в интервале $T_{tt} \leq T \leq T_{кр}$ по методу [11] дает значение $\alpha_{CO_2}^* = 1.34 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Стандартную характеристическую энергию адсорбции в пересчете на бензол определяли по (7) [27, 33].

$$E_0 \text{ (кДж/моль)} = 12/x_0, \quad (7)$$

где $x_0 = X_0/2$ (нм) – полуширина (радиус) микропор без учета радиусов атомов углерода.

Характеристическую энергию адсорбции диоксида углерода определяли по

$$E_{\text{CO}_2} = \beta_{\text{CO}_2} E_0, \quad (8)$$

где β_{CO_2} – коэффициент аффинности, определяемый как отношение парадоров диоксида углерода и бензола $\beta_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2}/P_{\text{C}_6\text{H}_6}$ [11].

Парадор диоксида углерода и бензола определяли по уравнению [34]:

$$P = \frac{M\sigma^{\frac{1}{4}}}{\rho^{\text{жид}} - \rho^{\text{пар}}}, \quad (9)$$

где M – молярная масса; σ – поверхностное натяжение; $\rho^{\text{жид}}$ – плотность жидкости, г/см³; $\rho^{\text{пар}}$ – плотность пара, г/см³. Все расчетные параметры брались для температуры кипения.

Значение Парадора бензола $P_{\text{C}_6\text{H}_6} = 207.1 \text{ Дж}^{1/4} \text{ см}^{5/2}/\text{моль}$, диоксида углерода $P_{\text{CO}_2} = 76.9 \text{ Дж}^{1/4} \text{ см}^{5/2}/\text{моль}$. Таким образом, $\beta_{\text{CO}_2} = 0.371$.

В табл. 1 представлены результаты расчета эффективной ширины микропор X_0 , удельного объема микропор W_0 , стандартной характеристической энергии адсорбции бензола E_0 и плотности адсорбентов с микропорами $d_{\text{ад}}$.

Как следует из табл. 1, с увеличением числа выгоревших гексагональных слоев графита, происходит увеличение эффективной ширины микропор, и соответственно увеличение объема микропор, что, приводит к уменьшению характеристической энергии адсорбции и плотности адсорбента. Наибольшая характеристическая энергия адсорбции диоксида углерода $E_{\text{CO}_2} = 0.371 E_0$ кДж/моль для модели с шелевидными микропорами, разделенными однослойными стенками. При выгорании трех слоев углерода, структура АУ 3 : 5, объем микропор увеличивается более чем в два раза, по сравнению со структурой с одним выгоревшим слоем АУ 1 : 3. А при выгорании 7 слоев объем увеличивается в 5 раз. При этом характеристическая энергия адсорбции CO_2 падает примерно в 5 раз, что может привести к существенному снижению его адсорбции в соответствии с (3), т.к. адсорбция линейно зависит от объема микропор и экспоненциально от энергии адсорбции.

Также в табл. 1 представлены результаты расчета структурно-энергетических характеристик шелевидных адсорбентов с микропорами, разделенными двухслойными углеродными стенками. Структура АУ 1 : 5 соответствует микропорам, образованным в результате выгорания одного слоя

углерода; АУ 2 : 6 – двух слоев и т.д. В структуре АУ 7 : 11 единичные микропоры образованы семью выгоревшими углеродными слоями.

Для структур с микропорами, разделенными двумя углеродными слоями, сохраняются значения эффективной ширины микропор и характеристической энергии адсорбции, как и для микропор разделенных одинарным слоем. При этом более чем в два раза увеличивается плотность адсорбентов, и, как следствие, уменьшается удельный объем микропор. Также как и в случае с адсорбентами, микропоры которых разделены однослойными углеродными стенками, с увеличением числа выгоревших слоев происходит увеличение эффективной ширины микропоры, увеличение удельного объема микропор, уменьшение характеристической энергии адсорбции примерно в 5 раз, при этом плотность адсорбента уменьшается \sim в 3 раза.

Для модельных адсорбентов с шелевидными порами, разделенными трехслойными углеродными стенками с увеличением числа выгоревших слоев от 1 до 7, объем микропор увеличивается примерно в 5 раз, а плотность пористой структуры уменьшается примерно в 2.5 раза (см. табл. 1). Характеристическая энергия и ширина микропор остались неизменными.

Адсорбат

Для расчета адсорбции диоксида углерода на модельных структурах использовали следующие физико-химические параметры. Для тройной точки: температура $T_{\text{т.т}} = 216.59 \text{ К}$; давление $p_{\text{S}}^{T_{\text{т.т}}} = 5.18 \text{ бар}$; плотность жидкого диоксида углерода при $T_{\text{т.т}} \rho_l^{T_{\text{т.т}}} = 1.19 \text{ г/см}^3$; молекулярная масса $M = 44.011 \text{ г/моль}$. Для критической точки: $T_{\text{кр}} = 304.19 \text{ К}$; $P_{\text{кр}} = 73.82 \text{ бар}$ [35].

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

На модельных структурах микропористых углеродных адсорбентов рассчитали предельные величины адсорбции диоксида углерода при температуре плавления. Результаты расчетов адсорбции диоксида углерода на структурах разделенных однослойной углеродной стенкой представлены в табл. 2.

Гравиметрическую плотность диоксида углерода в адсорбенте при соответствующей температуре определяли по (10):

$$G = a_0 M, \quad (10)$$

где a_0 – адсорбция CO_2 при соответствующих условиях; M – молярная масса CO_2 .

Таблица 2. Предельные адсорбционные характеристики модельных адсорбентов с щелевидными микропорами, разделенными однослойными углеродными стенками при 216 К, 0.518 МПа

Структура	АУ 1 : 3	АУ 2 : 4	АУ 3 : 5	АУ 4 : 6	АУ 5 : 7	АУ 6 : 8	АУ 7 : 9
Предельная адсорбция диоксида углерода, a_0 , ммоль г ⁻¹	18.8	30.7	42.6	54.5	66.4	78.3	90.2
Гравиметрическая плотность диоксида углерода, G , гСО ₂ /г	0.828	1.352	1.875	2.399	2.922	3.446	3.969
Объемная плотность диоксида углерода V_a , м ³ (СО ₂ нтд)/м ³	511	556	579	592	602	608	613

Здесь: м³ (СО₂ нтд) – объем диоксида углерода, выраженный в единицах объема газа находящегося при нормальной температуре 293 К и давлении 1 бар.

Объемную плотность диоксида углерода в единице объема адсорбента определяли, как:

$$V_a = G \frac{d_{ad}}{\rho_{CO_2}^{(нтд)}}, \quad (11)$$

где $\rho_{CO_2}^{(нтд)}$ – плотность диоксида углерода при $T=293$ К и давлении $P=1$ бар.

Из табл. 2 следует, что с увеличением числа выгоревших слоев гексагонального углерода от 1 до 7 величина адсорбции и гравиметрическая плотность увеличивается ~ в 5 раз, а объемная плотность меняется всего на 20%.

Для целей насыщения воздуха диоксидом углерода необходимо определить какая модельная система наиболее эффективно может аккумулировать СО₂, а затем по потребности выдавать его в систему выращивания водорослей.

Для этого были проведены расчеты гравиметрической плотности диоксида углерода для всех модельных адсорбентов при давлении 10 и 1 атм.

Затем по (12) была определена разница, т.е. то количество СО₂, которое может быть использовано для обогащения воздуха, находящегося при атмосферном давлении.

$$\Delta G = G^{10} - G^1, \quad (12)$$

где G^{10} – гравиметрическая плотность диоксида углерода в адсорбенте при давлении 10 атм; G^1 – то же при давлении 1 атм.

На рис. 3 представлена зависимость гравиметрической плотности СО₂ при изменении давления от 10 до 1 атм от удельного объема микропор при температуре $T=313$ К для модельных углеродных адсорбентов, микропоры которых образованы однослойными, двухслойными и трехслойными углеродными стенками. На кривых присутствует ярко выраженный максимум. Максимальное значение ΔG соответствует модельным адсорбентам микропоры которых образованы однослойными углеродными стенками.

С увеличением толщины стенок микропор максимальное значение, заметно снижается и смещается в область меньших значений удельного объема микропор. С учетом присутствия у реальных адсорбентов распределения пор по размерам ориентировались на максимальное значение соответствующее модельным адсорбентам, микропоры которых образованы двухслойными углеродными стенками. Выбор модели двухслойных стенок так же более предпочтителен из-за все еще высокой адсорбции СО₂ по сравнению с моделью трехслойных стенок. В соответствии с рис. 3 удельный объем микропор оптимальной пористой структуры $W_0 = 0.65$ см³/г.

На рис. 4 представлена зависимость ΔG от удельного объема микропор модельных углеродных адсорбентов, микропоры которых образованы двухслойными углеродными стенками, при температурах 273, 293, 313 К.

На кривых присутствует ярко выраженный максимум, что позволяет определить оптимальную пористую структуру. Так же наблюдается смещение максимума с увеличением температуры в сторону уменьшения удельного объема микропор. Для задач обеспечения жизнедеятельности водорослей необходимо задаться температурным диапазоном 293–313 К. С заданными условиями получим, что наиболее эффективные модельные адсорбенты обладают удельным объемом микропор в диапазоне $W_0 = 0.6–0.8$ см³/г.

Для систем хранения газов, в том числе и диоксида углерода, зачастую важно знать как гравиметрическую, так и объемную плотность аккумуляирования для оптимизации свойств систем хранения. На рис. 5 и 6 представлены зависимости предельной объемной плотности V_a , м³(нтд)/м³ от предельной гравиметрической плотности G , г/г аккумуляированного при 10 бар (рис. 5) и выдаваемого из системы хранения при давлениях от 10 до 1 бар (рис. 6) на моделируемых структурах при температурах 293 К (а) и 313 К (б). Стрелками на рисунках 5 и 6 показаны направления повышения

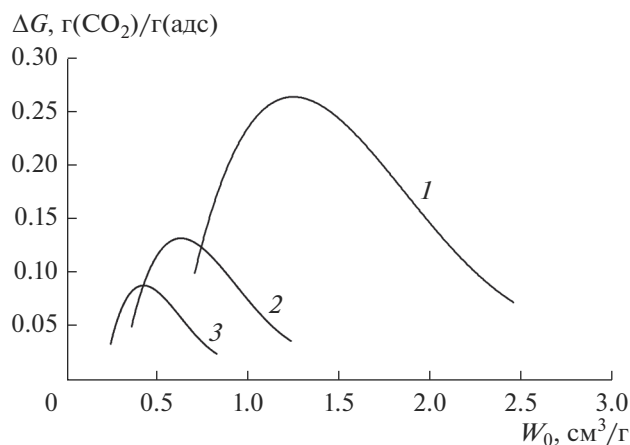


Рис. 3. Зависимость выдаваемого количества CO₂ от удельного объема микропор при его десорбции в интервале давлений от 10 до 1 атм, $T = 313$ К для модельных углеродных адсорбентов: микропоры 1 — с однослойными; 2 — двухслойными; 3 — трехслойными.

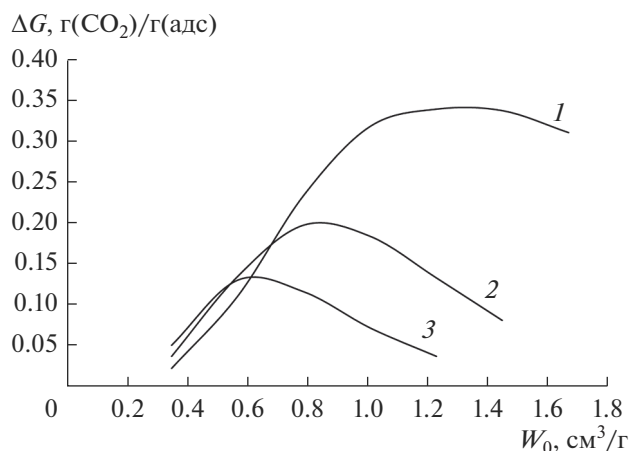


Рис. 4. Зависимость выдаваемого количества CO₂ при десорбции от 10 до 1 атм для модельных углеродных адсорбентов, микропоры которых образованы двухслойными углеродными стенками, от удельного объема микропор при температурах, К: 1 — 273; 2 — 293; 3 — 313.

эффективности аккумуляции CO₂. Также на рисунке выделены области более темным цветом наиболее эффективных модельных адсорбентов.

Несмотря на то, что при давлениях близких к p_s наиболее эффективными являются модельные адсорбенты с широкими порами (например АУ 7 : 9, АУ 7 : 11), при малых давлениях до 10 бар, эффективными структурами, в тех или иных условиях становятся АУ 1 : 3, АУ 2 : 4, АУ 4 : 6, АУ 3 : 5 (см. рис. 5 и 6). По совокупности свойств, как следует из рис. 5 и 6 наиболее эффективными для систем хранения диоксида углерода являются углеродные адсорбенты близкие по параметрам пористой структуры к модельному адсорбенту АУ 2 : 4.

Для выбора наиболее эффективного адсорбента воспользуемся подходом, предложенном в работе [25], рис. 7. Сплошные линии на рис. 7 — характеристики модельных адсорбентов. Кривая А — адсорбенты, микропоры которых разделены однослойными углеродными стенками. Кривая В — адсорбенты, микропоры которых разделены двухслойными углеродными стенками. Кривая С — адсорбенты, микропоры которых разделены трехслойными углеродными стенками. С увеличением объема микропор плотность характеристической энергии уменьшается, причем с увеличением числа углеродных слоев в стенке микропоры кривые смещаются в область малых значений объема микропор.

Символами на рис. 7 указаны плотности стандартной характеристической энергии адсорбции от удельного объема микропор для промышленных адсорбентов, синтезированных преимущественно из растительного сырья (скорлупа кокосового ореха, торф, каменный уголь). По данным рентгенофазового анализа эти микропористые

углеродные адсорбенты включают в себя углеродные графитоподобные нанокристаллиты, в которых микропоры появляются в результате парогазовой активации [23].

Как следует из рис. 3, 5, 6 и с учетом рис. 7 для поставленных целей аккумуляции диоксида углерода наиболее перспективны адсорбенты с высокой интегральной характеристической энергией адсорбции и имеющие высокий объем микропор до 0.6–0.8 см³/г. Модельные структуры АУ 2 : 6, АУ 2 : 4, АУ 1 : 3 соответствуют данному условию. В этот диапазон попадают также промышленные адсорбенты N-15 (поз. 25), N-115 (поз. 26), P-3 (поз. 29), рис. 7.

ВЫВОДЫ

Проведена оценка адсорбционной активности модельных микропористых углеродных структур в которых микропоры разделены одно-, двух- и трехслойными графеновыми стенками. Придельная величина адсорбции при температуре тройной точки для данных систем была достигнет 90 ммоль/г, гравиметрическая плотность 4 гCO₂/г, объемная плотность 613 м³ (CO₂ нтд)/м³.

При реализации технологии обогащения воздуха углекислым газом, для наиболее эффективного выращивания водорослей, в технологии производства биодизеля, наиболее эффективной структурой является структура АУ 2 : 4, с шириной микропор, соответствующей удалению 2-х углеродных слоев и разделенных двухслойными графеновыми стенками. Такая микропористая углеродная структура позволяет аккумуляции в пределе до 423 м³ (CO₂ нтд)/м³ при $T = 293$ К и

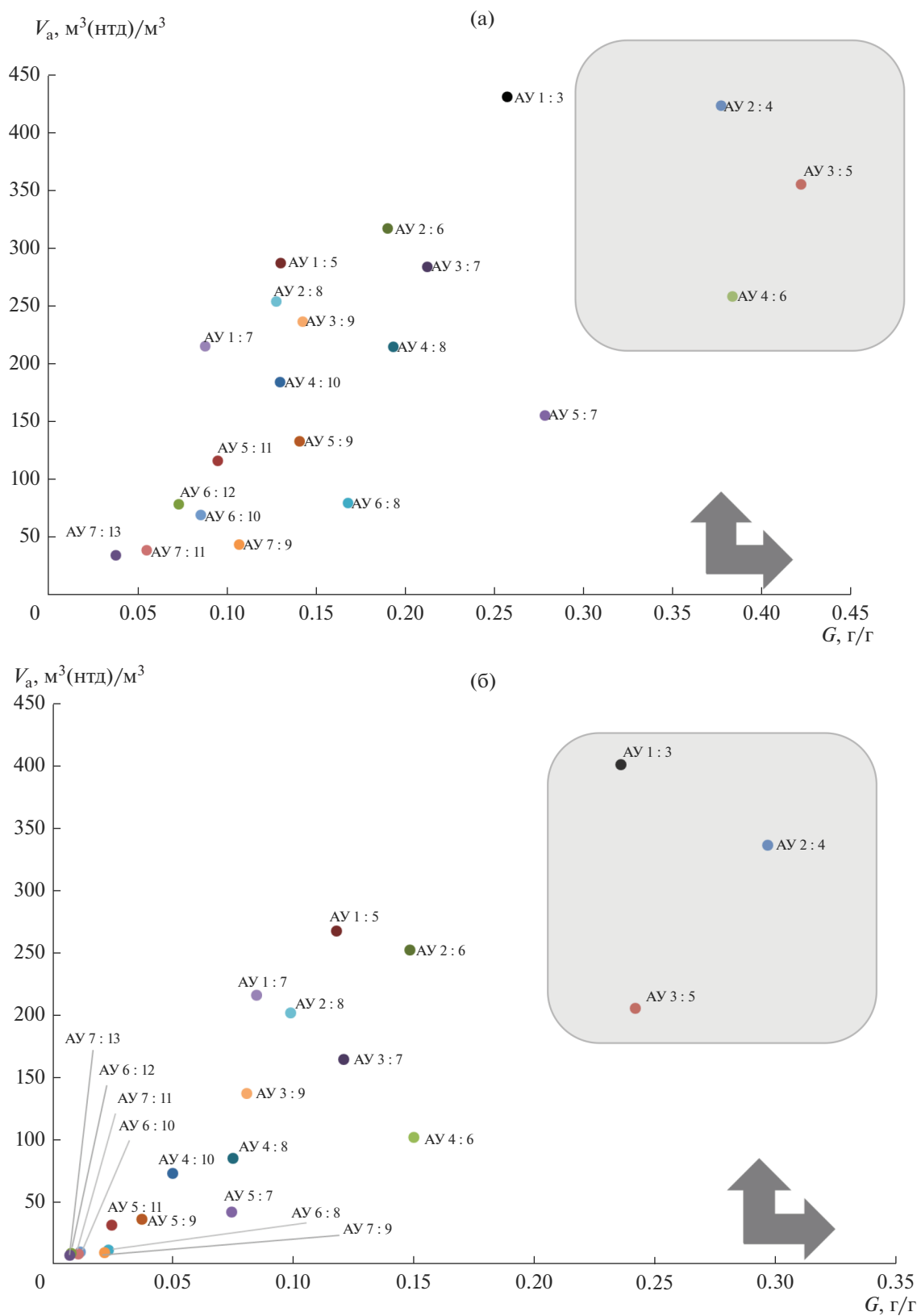


Рис. 5. Зависимость предельной объемной плотности V_a , $\text{м}^3(\text{нТД})/\text{м}^3$ от предельной гравиметрической плотности G , $\text{г}/\text{г}$ аккумулированного диоксида углерода на моделируемых структурах при давлении 10 бар и температурах T , К: 293 (а), 313 (б). Стрелками указаны направления повышения эффективности аккумулирования CO_2 по осям.

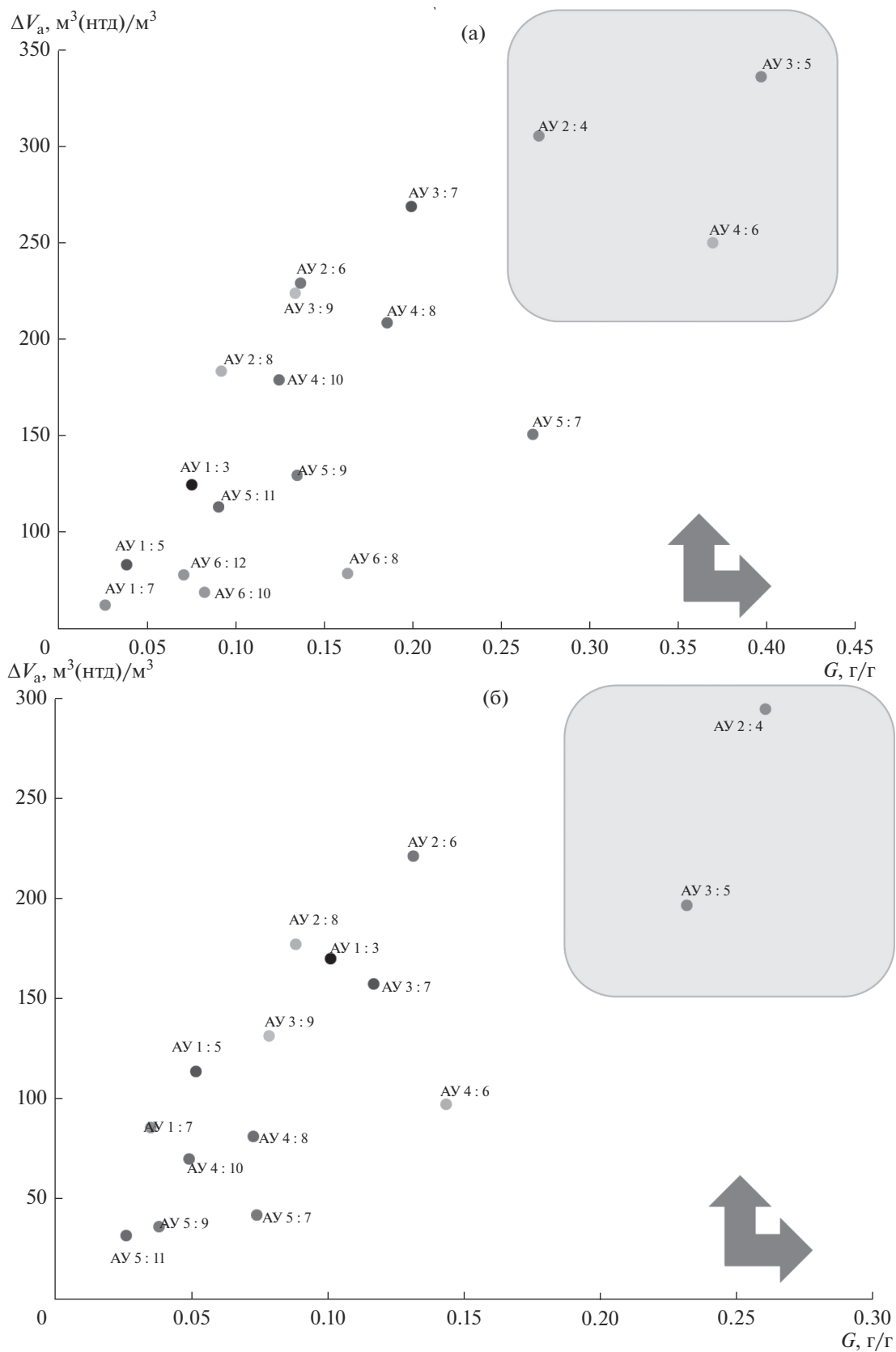


Рис. 6. Зависимость объемной плотности V_a , м³(нТД)/м³ от гравиметрической плотности G , г/г диоксида углерода на моделируемых структурах при выдаче газа от 10 до 1 бар и температурах T , К: 293 (а), 313 (б). Стрелками указаны направления повышения эффективности аккумулирования CO₂ по осям.

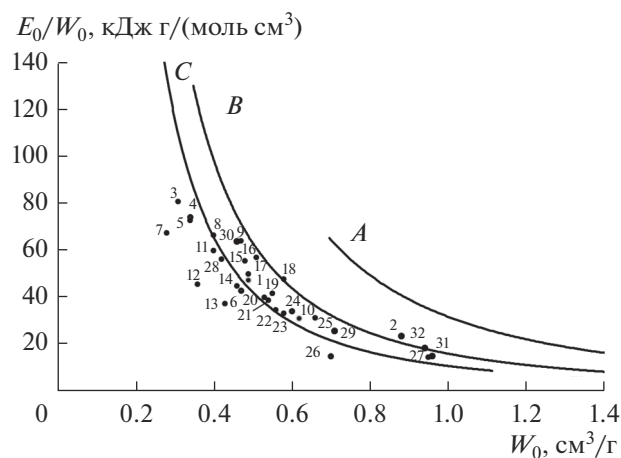


Рис. 7. Зависимости плотности характеристической энергии адсорбции от удельного объема микропор. Сплошные линии – зависимости для модельных углеродных адсорбентов, микропоры которых образованы: *A* – однослойными, *B* – двухслойными, *C* – трехслойными углеродными стенками. Точками отмечены характеристики для промышленных углеродных адсорбентов: 1 – P-464; 2 – S-1; 3 – L-9; 4 – L-10; 5 – L-5; 6 – L-3; 7 – L-7; 8 – N-4B; 9 – P-10; 10 – C-1; 11 – C-7; 12 – L-6; 13 – N-4KB; 14 – T-4; 15 – N-4; 16 – L-1; 17 – N-3RX; 18 – C-6; 19 – N-R3E; 20 – P-5; 21 – P-D; 22 – N-1R; 23 – C-2; 24 – T-6; 25 – N-15; 26 – N-115; 27 – P-300; 28 – T-3; 29 – P-3; 30 – P-700; 31 – P-08; 32 – PBM.

$P = 10$ бар и выдавать в систему обогащения воздуха углекислым газом до $305 \text{ м}^3(\text{CO}_2 \text{ нтд})/\text{м}^3$ при $T = 293 \text{ К}$ и изменении давления от 10 до 1 бар.

На основе полученных данных можно сделать вывод, что применение такого перспективного углеродного адсорбента с оптимальными характеристиками пористой структуры близкими $AU 2 : 4$ позволяет сократить объем системы хранения в 3 раза и увеличить гравиметрическую плотность диоксида углерода в системе хранения на 40 мас. %.

Из полученных данных по адсорбции CO_2 на модельных адсорбентах следует, что для реализации технологии получения биодизеля из водорослей наиболее перспективны адсорбенты N-15 (поз. 25), N-115 (поз. 26), P-3 (поз. 29), рис. 7.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № АААА-А19-119120590117-5 “Фундаментальные физико-химические закономерности адсорбции, адсорбционного разделения, адсорбционно-электрохимических ионообменных процессов в нанопористых материалах и основы целенаправленного синтеза новых адсорбентов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mathimani T., Kumar T.S., Chandrasekar M., Uma L., Prabakaran D.* // *Renew. Energy.* 2017. V. 105. P. 637–646.
2. *Handbook of Air Pollution Technology / Edited by Calvert S., Englund H.M.* // A Wiley-Interscience Publication. New York. 1984.
3. *Anto S., Pugazhendhi A., Mathimani T.* // *Biocatal. Agric. Biotechnol.* 2019. V. 20. P. 101–179.
4. *Koley S., Khadase M.S., Mathimani T., Raheman H., Mallick N.* // *Energy Convers. Manag.* 2018. V. 163. P. 111–121.
5. *Escorsim A.M., Cordeiro C.S., Ramos L.P., Ndiaye P.M., Kanda L.R.S., Corazz M.L.* // *The J. Supercritical Fluids.* 2015. V. 96. P. 68–76.
6. *Hulst C. Van Der.* *Microalgae Cultivation Systems // Analysis of microalgae cultivation systems and LCA for biodiesel production.* 2012. 67 p.
7. *Чернова Н.И., Киселева С.В., Коробкова Т.П., Зайцев С.И.* // *Альтернативная энергетика и экология. ISJAE.* 2008. № 9. С. 68–74.
8. *Huang Q., Jiang F., Wang L., Yang C.* // *Engineering.* 2017. V. 3. P. 318–329.
9. *Kasiri S., Abdulsalam S., Ulrich A., Prasad V.* // *Chem. Eng. Sci.* 2015. V. 127. P. 31–39.
10. *Yuan J., Kendall A., Zhang Y.* // *GCB Bioenergy.* 2015. V. 7. P. 1245–1259.
11. *Дубинин М.М.* *Адсорбция и пористость.* М.: ВАХЗ, 1972.
12. *Школин А.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Анучин К.М., Меньшиков И.Е., Пулин А.Л.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2016. Т. 52. № 6. С. 563–571. (*Shkolin A.V., Fomkin A.A., Tsvadze A.Y., Anuchin K.M., Men'shchikov I.E., Pulin A.L.* // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 2016. V. 52. P. 955–963.)
13. *Дубинин М.М.* *Адсорбенты, их получение, свойства и применение.* Ленинград: Наука, 1978. С. 4–9.
14. *Sevilla M., Fuertes A.B.* // *J. Colloid and Interface Science.* 2012. V. 366. № 1. P. 147–154.
15. *Ranjani V., Siriwardane, Ming-Shing Shen, Edward P., Fisher, James Losch* // *Energy Fuels.* 2005. V. 19. I. 3. P. 1153–1159.
16. *Choi S., Drese J.H., Jones C.W.* // *ChemSusChem.* 2009. V. 2. P. 796–854.
17. *Anyanwu J.-T., Wang Y., Yang R.T.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. № 15. P. 7072–7079.
18. *Cinke M., Li I., Bauschlicher C.W., Ricca Jr.A., Meyyappan M.* // *Chemical Physics Letters.* 2003. V. 376. I. 5–6. P. 761–766.
19. *Saha D., Bao Z., Jia F., Deng S.* // *Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 44. № 5. P. 1820–1826.
20. *Takeuchi K., Yamamoto S., Hamamoto Y. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. I. 5. P. 2807–2814.
21. *Кельцев Н.В.* *Основы адсорбционной технологии.* М.: Химия, 1987.
22. *Фенелонов В.Б.* *Пористый углерод.* Новосибирск, ИК СО РАН. 1991.
23. *Дубинин М.М.* *Микропористые системы углеродных адсорбентов // Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности.* М.: Наука, 1983. С. 100.
24. *Яковлев В.Ю., Школин А.В., Фомкин А.А., Меньшиков И.Е.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2018. Т. 54. № 5. С. 420–428. (*Yakovlev V.Y.,*

- Shkolin A.V., Fomkin A.A., Men'shchikov I.E.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. № 5. P. 754–762.)
25. Яковлев В.Ю., Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е. // Журн. физической химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 444–450. (*Yakovlev V.Y., Shkolin A.V., Fomkin A.A., Men'shchikov I.E.* // Russian J. Physical Chemistry A. 2018. V. 92. no. 3. P. 550–556.)
26. Школин А.В., Фомкин А.А., Яковлев В.Ю., Меньщиков И.Е. // Коллоидный журн. 2018. № 4. Т. 80. С. S3–S16. (*Shkolin A.V., Fomkin A.A., Yakovlev V.Yu., Men'shchikov I.E.* // Colloid J. 2018. V. 80. № 6. P. 739–750.)
27. Дубинин М.М. Адсорбция в микропорах / Под ред. Дубинина М.М., Серпинского В.В. М.: Наука, 1983. С. 186–192.
28. Фомкин А.А., Синицын В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 2. С. 163–169.
29. Cracknell R., Gordon P., Keith E. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 494.
30. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: СО РАН, 1995. С. 513.
31. Паулинг Л. Природа химической связи. М.: Хим. лит., 1947. С. 440.
32. Vainshtein B., Fridkin V., Indenbom V. Structure of Crystals, 2nd edition. Modern Crystallography. В.: Springer-Verlag. 1995. P. 82.
33. Men'shchikov I.E., Shiryayev A.A., Shkolin A.V., Visotskii V.V., Khozina E.V., Fomkin A.A. // Korean J. Chem. Eng. 2021. V. 38. № 2. P. 276–291.
34. Бретшнайдер С. Свойство газов и жидкостей. М.: Химия, 1966. С. 536.
35. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. Москва: Наука, 1972. 720 с.