

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

### АККУМУЛИРОВАНИЕ ПАРОВ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА В ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУРАХ

© 2022 г. А. В. Фомичев<sup>1, 2</sup>, И. Е. Меньшиков<sup>1, \*</sup>, Е. М. Стриженов<sup>1, 2</sup>,  
А. А. Фомкин<sup>1</sup>, А. Е. Гринченко<sup>1</sup>, А. В. Школин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,  
Ленинский пр-т, 31, к. 4, Москва, 119071 Россия

<sup>2</sup>Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,  
2-я Бауманская ул., 5, стр. 1, Москва, 105005 Россия

\*e-mail: i.menshchikov@phycbe.ac.ru

Поступила в редакцию 22.08.2022 г.

После доработки 08.09.2022 г.

Принята к публикации 22.09.2022 г.

Исследована возможность эффективного адсорбционного аккумулирования паров сжиженного природного газа метана (СПГ) с применением углеродных пористых структур. Для оценки эффективности аккумулирования основного компонента природного газа метана на основе Теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) Дубинина проведен расчет структурно-энергетических и адсорбционных характеристик модельных углеродных адсорбентов со щелевидными порами разной ширины по метану в докритической области температур 120, 150, 178 и 293 К и давлениях до 6.0 бар. Полученные результаты сопоставлены с показателями адсорбционной активности реальных микропористых углеродных адсорбентов. На основе результатов моделирования выбрана оптимальная структура модельного адсорбента для аккумулирования паров СПГ и для нее выполнен расчет удельных объемных характеристик и дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции.

*Ключевые слова:* микропористые адсорбенты, аккумулирование газов, сжиженный природный газ, метан, докритические температуры

DOI: 10.31857/S0044185622060067

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Крупные месторождения нефти постепенно приходят к истощению, что влечет за собой необходимость поиска новых месторождений на труднодоступных территориях и применения все более сложных и капиталоемких технологий ее добычи [1]. При этом использование традиционных видов топлива на основе нефтепродуктов, ископаемого угля, древесины имеет негативные экологические последствия — они приводят к выбросу парникового углекислого газа, углеводородов, формальдегидов, оксидов азота, серы и ее диоксида, отходов, содержащих тяжелые металлы [2]. В связи с этим возникает актуальная проблема поиска перехода на новые источники энергии.

К наиболее перспективным видам топлива относят газовые энергоносители, такие как водород и природный газ (метан), так как их использование в энергоустановках и двигателях внутреннего сгорания технически реализовано с высоким КПД. При этом запасы природного газа значительно превышают запасы нефти [3, 4]. Анализ различных источников указывает на уменьшение

доли вредных примесей в выхлопах автомобилей и отходящих газах тепловых электростанций при использовании метана [5, 6].

Главным недостатком природного газа при нормальных условиях<sup>1</sup>, является его низкая энергоемкость из-за малой плотности [7]. При транспортировке природного газа широко используется трубопроводная технология, которая, как известно, оправдана только для крупных потребителей. Кроме того, широко используется сжатый природный газ (КПГ) в баллонных системах [8]. Последняя технология приводит к необходимости создания специальных заправок и использования металлоемких, либо комбинированных сосудов высокого давления (25–30 МПа).

В настоящее время больше внимание уделяется развитию систем сжиженного природного газа (СПГ), в связи более высокой энергоемкостью и меньшими габаритами по сравнению с системами КПГ [9]. Системы СПГ характеризуются от-

<sup>1</sup> Нормальные условия — температура 293.15 К и давление 101325 Па.

носителем малой массой и занимаемым объемом, а также значительным количеством заправляемого газа, однако предусматривают его хранение при криогенных температурах (минус 162°C), а также создание специальных систем регазификации. По сравнению с системами под давлением такая система позволяет уменьшить ее массу в 3–4 раза, а объем хранилища в 1.5–3 раза. Тем не менее, при хранении СПГ в изотермических резервуарах из-за действия внешних теплопритоков образуется избыток газовой фазы, что влечет за собой повышение давления в резервуаре и может привести к аварии. Для предотвращения этого предусматривают две независимые автоматические системы: закрытую систему сброса газа через регулировочные клапаны для сжигания на факеле и систему сброса газа через предохранительные клапаны на свечу рассеивания непосредственно в атмосферу [10].

Указанные методы обеспечения безопасности резервуаров СПГ приводят к такой проблеме, как возникновение невозвратных потерь ценного энергоресурса и снижению энергоэффективности систем хранения. К тому же сброс метана приводит к увеличению парникового эффекта в атмосфере.

Решением данной проблемы может служить технология адсорбционного аккумулирования паров СПГ (АСПГ), заключающаяся в поглощении избытка газовой фазы из криогенного резервуара в адсорбер для промежуточного хранения и дальнейшего полезного использования.

Исследования в этом направлении уже проводились в последние годы, в частности в [11–14] описаны подходы с использованием активных углей и металлоорганических каркасных структур (metalorganic frameworks). В результате этих исследований выяснилось, что для достижения энергоэффективного решения проблемы требуется применять адсорбенты со специальной прецизионной пористой структурой и химическим состоянием поверхности, которые обеспечивают максимальное заполнение пористого пространства молекулами метана в требуемых условиях.

В настоящее время предпочтение отдается углеродным сорбентам, которые гидрофобны, обладают долговременной стабильностью, высокой активностью к метану [15–17]. Стоит отметить, что экспериментальная оценка адсорбционных характеристик пористых структур по метану в докритических условиях представляет сложный и трудоемкий процесс, особенно при первичном скрининге подходящих адсорбентов. В связи с этим развитие подходов моделирования высокоактивных пористых структур адсорбентов и поиска их оптимальных характеристик для аккумулирования метана, в том числе паров СПГ, является актуальной научной проблемой. Для решения

этой задачи широко применяются методы численного моделирования Монте-Карло, Теории функционала плотности, молекулярной динамики [18–21], которые, с одной стороны требуют значительных вычислительных мощностей, а с другой – не позволяют в полной мере использовать полученные результаты в реальных системах.

Настоящая работа посвящена оценке сорбционных характеристик углеродных пористых структур со щелевидными порами по метану в докритических условиях, моделирующих сорбционное аккумулирование паров СПГ. В качестве теоретической базы исследования использовали Теорию объемного заполнения микропор, разработанную М.М. Дубининым, которая обеспечивает высокую сходимость теоретических результатов с экспериментальными [22–24], благодаря использованию универсальных параметров пористой структуры адсорбентов, таких как удельный объем микропор  $W_0$ , ширина микропор  $X_0$  и стандартная характеристическая энергия адсорбции  $E_0$  (по бензолу).

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Адсорбенты

По данным результатов рентгенофазового анализа большого числа углеродных микропористых адсорбентов разного происхождения [25–28] было показано, что в процессе высокотемпературной обработки (карбонизация и активация) углеродосодержащего сырья образуется пористый материал с ярко-выраженными структурами упорядоченного углерода в виде графитоподобных нанокристаллитов и углеродных радикалов (аморфная фаза). Особенно данный факт характерен для активных углей из сырья растительного происхождения.

Процесс синтеза активных углей заключается в следующем: карбонизируются углеродсодержащие материалы при температурах 850–950°C, что приводит к образованию разупорядоченной структуры углерода с включениями графитоподобных кристаллитов и первичной пористости. Далее в процессе физической термоактивации, активирующие газы ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ) взаимодействуют с углеродом стенок образовавшихся первичных пор, что приводит к их активному развитию в результате последовательного выгорания углеродных слоев. При этом сначала выгорает наименее плотная аморфная фаза и появляются мелкие микропоры нерегулярного строения, а затем – в микропоры с более регулярной структурой при частичном выгорании слоев углерода в нанокристаллитах [29].

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов углеродных адсорбентов различного происхождения [25–27].

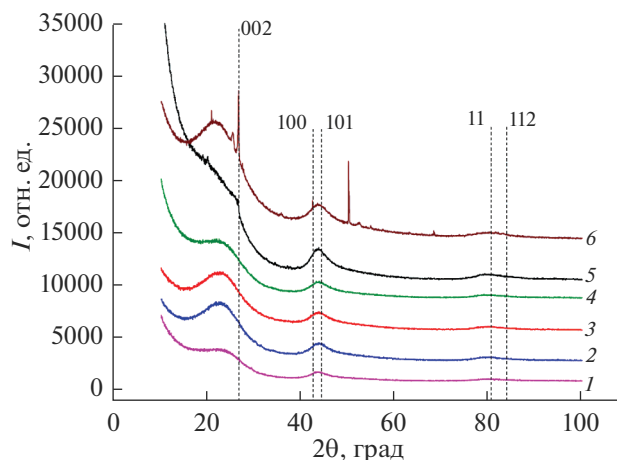
Из рис. 1 следует, что для всех сорбентов, вне зависимости от их происхождения, характерны пики с широким основанием, которые соответствуют рефлексам графита на углах  $2\theta \sim 27^\circ, 45^\circ, 80^\circ$  и  $84^\circ$ . Таким образом, это может свидетельствовать о наличии в них фазы из графитоподобных кристаллитов с образованными внутри них микропорами с геометрией, близкой к щелевидной [28], стенки которых представляют собой “пачки” листов гексагонального графита (графена). В первом приближении данный факт может быть положен в основу моделирования характеристик углеродных пористых структур.

Эта концепция была принята для моделирования пористых структур в рамках данной работы, где рассмотрены модельные углеродные адсорбенты (МАУ) с щелевидными порами. При этом поры МАУ разделены стенками толщиной в два (МАУ-2) и три (МАУ-3) гексагональных слоя графена. Такие параметры стенок пор были приняты исходя из ранее проведенного анализа МАУ для сорбции водорода, метана,  $\text{CO}_2$  и других газов в работах [28–31]. В данной работе были приняты следующие условные обозначения: структура АУ 1 : 5 означает, что ширина поры соответствует одному выгоревшему слою гексагонального углеродного листа из пяти (двуслойная стенка), в свою очередь для пор АУ 2 : 8 характерна трехслойная стенка при ширине в 2 выгоревших слоя.

Для расчета структурно–энергетических характеристик (СЭХ), в частности удельного объема микропор  $W_0$  и ширины микропор  $X_0$ , использовали геометрические параметры элементарных ячеек моделирования углеродных структур, а также основные уравнения ТОЗМ. Согласно теории, стандартная характеристическая энергия адсорбции  $E_0$  (по бензолу) связана с эффективной шириной микропор  $X_0$  соотношением  $E_0$  (кДж/моль) =  $= 24/X_0$  (нм). Подробное описание метода расчета представлено в [28–32]. В табл. 1 представлены СЭХ модельных адсорбентов.

**Таблица 1.** Структурно-энергетические характеристики модельных адсорбентов со щелевидными порами, разделенными двуслойными (АУ 1 : 5, 2 : 6, 3 : 7, 4 : 8, 5 : 9) / трехслойными (АУ 1 : 7, 2 : 8, 3 : 9, 4 : 10, 5 : 11) углеродными стенками

Структура	АУ 1 : 5 / 1 : 7	АУ 2 : 6 / 2 : 8	АУ 3 : 7 / 3 : 9	АУ 4 : 8 / 4 : 10	АУ 5 : 9 / 5 : 11
Эффективная ширина микропоры, $X_0$ , нм	0.53	0.86	1.20	1.53	1.87
Удельный объем микропор, $W_0$ , см <sup>3</sup> /г	0.35/0.23	0.57/0.38	0.79/0.53	1.01/0.67	1.23/0.82
Стандартная характеристическая энергия адсорбции $E_0$ , кДж/моль	45.45	27.81	20.03	15.66	12.85
Плотность $d$ , г/см <sup>3</sup>	1.51/1.71	1.13/1.36	0.91/1.14	0.76/0.97	0.65/0.85



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов углеродных микропористых адсорбентов различного происхождения на основе полимера (1), сырья растительного происхождения (2–4), из карбида кремния (5) и торфа (6) [25–27]. Вертикальными пунктирными линиями обозначены характерные рефлексы графита (002), (100), (101), (11), (112).

Как следует из табл. 1, с увеличением степени активации (числа выгоревших слоев) эффективная ширина  $X_0$  объем пор  $W_0$  закономерно возрастают, при этом характеристическая энергия адсорбции  $E_0$  снижается. Различие числа слоев углерода, разделяющих поры в модельных адсорбентах, приводит лишь к изменению удельных структурных параметров — объема пор, удельной поверхности и плотности.

### 2.2. Адсорбция

В соответствии с [33] метан обладает следующими физико-химическими характеристиками: молекулярная масса  $M = 16.04$  г/моль; критическая температур  $T_{кр} = 190.55$  К; критическое давление  $p_{кр} = 4.64$  МПа; критическая плотность  $\rho_{кр} = 162.3$  кг/м<sup>3</sup>; нормальная температура кипения

ния  $T_{\text{кип}} = 111.42$  К; температура тройной точки  $T_{\text{т.т.}} = 90.66$  К.

### 2.3. Расчет адсорбции метана

Расчет адсорбции метана проводился в соответствии с теорией объемного заполнения микропор Дубинина [34]. При этом использовали термическое уравнение адсорбции Дубинина–Радужкевича:

$$a = a_0 \exp\left[-\left(\frac{A}{E}\right)^2\right], \quad (1)$$

где  $a_0$  – предельная величина адсорбции исследуемого газа, ммоль/г; дифференциальная мольная работа адсорбции, кДж/моль;  $E$  – характеристическая энергия адсорбции исследуемого газа, кДж/моль. Подробно, методика расчета адсорбции метана приведена в [35].

Дифференциальную мольную работу адсорбции рассчитывали по уравнению:

$$A = RT \ln\left(\frac{f_s}{f}\right), \quad (2)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К);  $T$  – температура, К;  $f$  и  $f_s$  – летучести соответственно равновесной фазы и насыщенного пара адсорбтива, Па.

Величину характеристической энергии адсорбции метана  $E$  рассчитывали с помощью коэффициента аффинности исследуемого газа и стандартного пара (бензола) –  $E = \beta E_0$ . В свою очередь коэффициент аффинности определялся из отношения парадоров адсорбтива  $\Pi$  и стандартного пара  $\Pi_0$  –  $\beta = \Pi/\Pi_0$  ( $\beta = 0.34$ ).

Предельную величину адсорбции при различных температурах рассчитывают по уравнению Дубинина–Николаева:

$$a_0 = a_0^0 \exp[-\alpha(T - T_0)], \quad (3)$$

где  $T_0$  – температура кипения, К;  $a_0^0$  – предельная адсорбция при температуре кипения, ммоль/г;  $\alpha$  – термический коэффициент предельной адсорбции, 1/К [36].

Рабочие интервалы, характерные для криогенных условий хранения СПГ [37, 38] соответствуют температурам 120–180 К и давлениям до 6 бар. В свою очередь выдачу газа выгодно осуществлять при повышенных температурах, например, при 293 К. Эти параметры были выбраны для расчета режима адсорбционного аккумулирования метана и проведения теоретических расчетов.

### 2.4. Расчет параметров адсорбционного аккумулирования

При оценке удельной эффективности адсорбционной системы, представленной в виде аккумулятора, заполненного адсорбентом, необходимо учитывать не только адсорбированную фазу целевого газа, но и свободную фазу, которая присутствует в объеме, не занятом адсорбентом. В этом случае в качестве критерия выбирают полную удельную емкость системы аккумулирования, учитывающую как адсорбированную, так и свободную фазу.

Полная удельная объемная емкость системы аккумулирования ( $V_{\Sigma}$ ) – это суммарное количество свободной и адсорбированной фаз целевого газа, отнесенное к единице объема замкнутой системы с адсорбентом при заданных давлении и температуре в пересчете на стандартные или нормальные термодинамические условия. Величину  $V_{\Sigma}$  рассчитывают по формуле:

$$V_{\Sigma} = V_A(P, T) + V_{\Gamma}(P, T), \quad (4)$$

где  $V_A(P, T)$  и  $V_{\Gamma}(P, T)$  – полные удельные объемы газа внутри замкнутой системы единичного объема с адсорбентом, соответственно в адсорбированном и газообразном состояниях при термодинамических условиях  $P$  и  $T$ . Раскрыв слагаемые, получим:

$$V_{\Sigma} = a(P, T)\mu \frac{d}{\rho} + \varepsilon \frac{\rho_{\Gamma}(P, T)}{\rho}, \quad (5)$$

где  $\mu$  – молярная масса метана, г/моль;  $d$  – насыпная плотность адсорбента, г/см<sup>3</sup>;  $\rho$  – плотность свободной газовой фазы метана при НТД<sup>2</sup>, кг/м<sup>3</sup>;  $\varepsilon$  – пористость (порозность) слоя адсорбента (доля объема системы, не занятой адсорбентом), которая рассчитывается по формуле:

$$\varepsilon = 1 - \left(W_0 d + \frac{d}{d_{\text{кр}}}\right), \quad (6)$$

где  $d_{\text{кр}}$  – кристаллическая плотность адсорбента (скелета) г/см<sup>3</sup>.

Стоит заметить, что так как в данной работе рассматриваются модельные структуры, насыпная плотность которых не может быть определена, для расчета удельной емкости было принята кажущаяся плотность (плотность одной условной гранулы вместе с микропорами) адсорбента, которая может быть рассчитана как:

$$d = \frac{1}{W_0 + W_{\text{кр}}}, \quad (7)$$

<sup>2</sup> Нормальные температура и давление – 273.15 К и 101325 Па соответственно.

где  $W_{кр} = 1/d_{кр}$  – удельный объем скелета адсорбента. Для такого случая порозность слоя адсорбента в системе аккумуляирования будет равна нулю. Таким образом, из формулы (3) получим:

$$V_{\Sigma} = a(P, T) \mu \frac{d}{\rho}. \quad (8)$$

При этом, отметим, что с точки зрения эксплуатации системы АПГ важен не показатель суммарной удельной емкости, а такая характеристика, как активная удельная объемная емкость системы ( $V_d$ ) или отдача. Эта величина определяется отношением количества газа (в пересчете на НТД), которое можно извлечь из емкости с адсорбентом при изотермическом отборе газа от текущего уровня давления  $P$  до заданного значения  $P_x$  к геометрическому объему емкости:

$$V_d = V_{\Sigma}(P, T) - V_{\Sigma}(P_x, T). \quad (9)$$

Значения  $P_x$  выбирают исходя из условий эксплуатации системы. Оставшийся после отбора из системы объем газа при давлении  $P_x$  назовем пассивным.

### 2.5. Расчет термодинамических параметров системы

Изостеры адсорбции ( $a = \text{const}$ ), обладающие свойством линейности в координатах  $\ln P - 1/T$  позволяют прогнозировать адсорбцию газов в микропористых адсорбентах в широких интервалах давлений и температур [22, 23]. Кроме того, угол наклоны изостер в данных координатах характеризует энергию адсорбции и необходим для расчета термодинамических свойств адсорбционной системы.

Теплоты адсорбции отражают энергетику всего адсорбционного процесса, а также энергию межмолекулярных взаимодействий адсорбированных молекул с поверхностью адсорбента и между собой.

Дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции определяется как разность между мольной энтальпией равновесного газа  $h_g$  и дифференциальной мольной изостерической энтальпией системы “адсорбент–адсорбат”  $\left(\frac{\partial h_1}{\partial a}\right)_T$  [38]:

$$q_{st} = h_g - \left(\frac{\partial h_1}{\partial a}\right)_T. \quad (10)$$

В общем случае, для широкой области температур и давлений, когда необходим учет неидеальности газовой фазы и неинертности адсорбента, дифференциальную мольную изостерическую теплоту адсорбции рассчитывают по уравнению Бакаева [39]:

$$q_{st} = -RZ \left[ \frac{\partial(\ln P)}{\partial(1/T)} \right]_a \left[ 1 - \left( \frac{\partial V_a}{\partial a} \right)_T / v_g \right] - \left( \frac{\partial P}{\partial a} \right)_T \left[ V_a - T \left( \frac{\partial V_a}{\partial T} \right)_a \right], \quad (11)$$

где  $Z = P v_g / RT$  – коэффициент сжимаемости равновесной газовой фазы при давлении  $P$ , Па и температуре  $T$ , К;  $v_g$  – удельный объем газовой фазы, м<sup>3</sup>/кг;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К);  $V_a = V_0/m_0$  – удельный приведенный объем адсорбционной системы “адсорбент–адсорбат”, см<sup>3</sup>/г;  $V_0$  и  $m_0$  – соответственно объем “скелета” адсорбента с микропорами и масса регенерированного адсорбента.

Уравнение (11) наиболее полно учитывает физические факторы, влияющие на величину дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции, такие как: 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  $Z$ .

Учитывая, что объекты исследования – модельные адсорбенты, а также тот факт, что влияние поправок деформации углеродных микропористых адсорбентов на теплоту адсорбции в целом невелико [40, 41], уравнение (11) сводится к следующему виду:

$$q_{st} = -RZ \left[ \frac{\partial(\ln P)}{\partial(1/T)} \right]_a - \left( \frac{\partial P}{\partial a} \right)_T V_a. \quad (12)$$

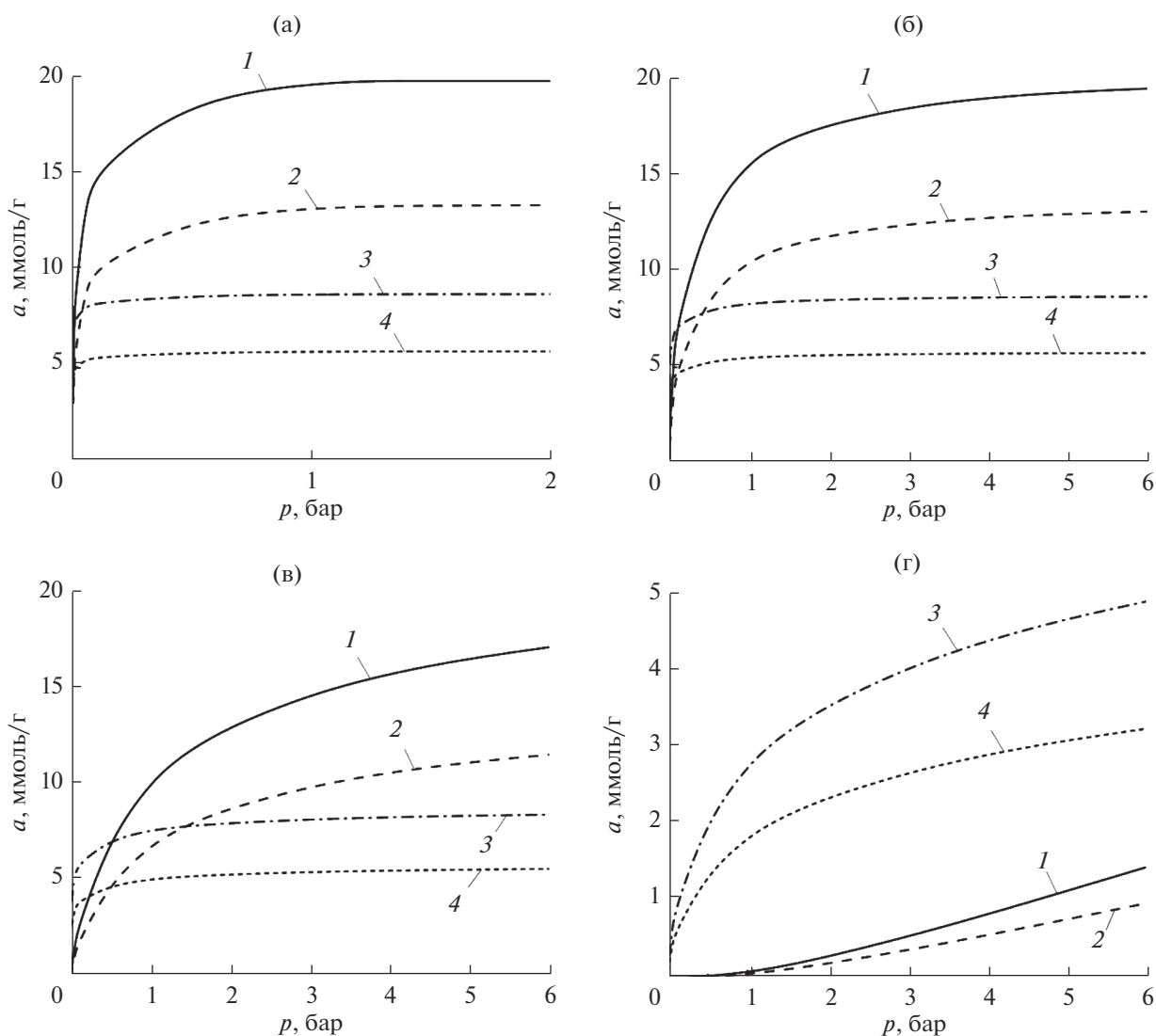
Уравнение (12) использовали для расчета дифференциальных мольных изостерических теплот адсорбции метана на модельных углеродных структурах.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Адсорбция метана

Расчетные изотермы адсорбции метана на исследуемых модельных углеродных адсорбентах представлены на рис. 2 при температурах 120, 150, 178 и 293 К.

Из рис. 2 следует, что ход изотерм адсорбции метана зависит от типа модельного адсорбента. Так, максимальные значения адсорбции во всем диапазоне рассматриваемых температур принадлежат структурам с большим количеством выгравированных гексагональных слоев углерода, то есть с большим объемом микропор – структуры АУ 3 : 7 и АУ 3 : 9. Данные адсорбенты обладают значением характеристической энергии  $E_0$  на уровне 20 кДж/моль, что характеризуется менее крутым подъемом изотерм в области начальных заполнения при давлениях до 1 бар по сравнению с другими



**Рис. 2.** Изотермы адсорбции метана в модельных структурах типов АУ 3 : 7 (1), АУ 3 : 9 (2), АУ 1 : 5 (3) и АУ 1 : 7 (4) при температурах, К: (а) 120 ( $p_s = 1.9$  бар); (б) 150 ( $p_s = 10.4$  бар); (в) 178 ( $p_s = 30.7$  бар), (г) 293 ( $p_s = 333.6$  бар).

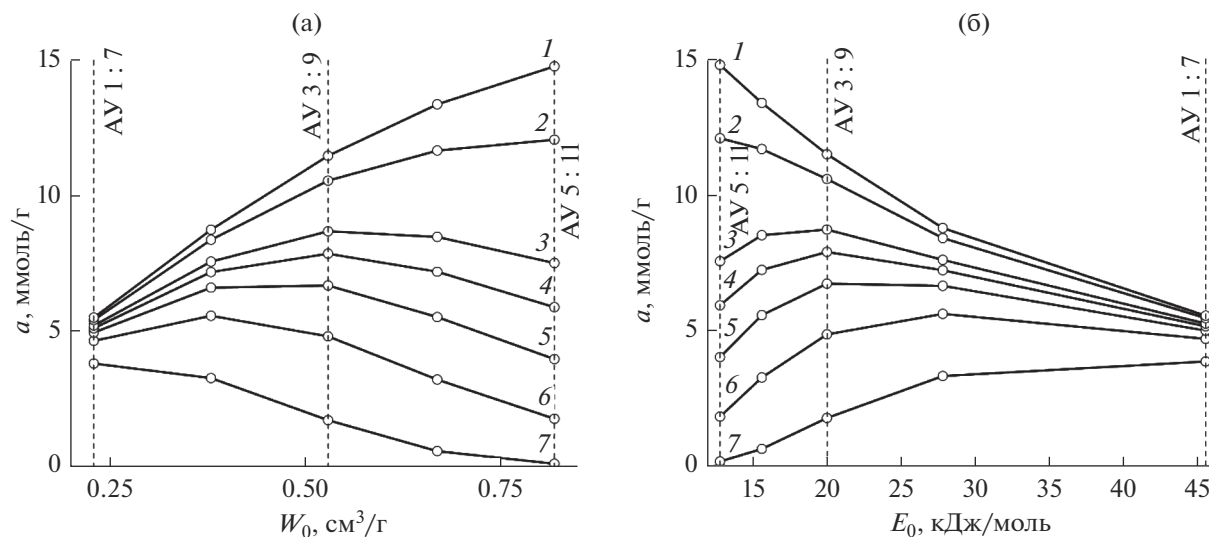
системами (АУ 1 : 5 и АУ 1 : 7), для которых характерна величина энергии на уровне 45 кДж/моль.

Адсорбция метана в структурах с одним выгоревшим слоем, например АУ 1 : 5, обладающих самым высоким значением характеристической энергии  $E_0$  и наименьшим значением удельного объема микропор  $W_0$ , наиболее интенсивна в начальной области заполнения при относительно малых давлениях по сравнению с другими модельными адсорбентами. Однако, такие структуры ограничиваются малым значением максимальной адсорбции вследствие малого объема пор.

Исходя из анализа полученных адсорбционных характеристик модельных образцов, по величине адсорбции можно определить наиболее оптимальное сочетание параметров адсорбентов при различных давлениях и заданной температу-

ре. С этой целью полученные зависимости могут быть преобразованы в семейство изобар адсорбции. Для примера, изобарные зависимости адсорбции метана от удельного объема микропор  $W_0$  и характеристической энергии адсорбции  $E_0$  в структурах МАУ-3 при температуре 178 К представлены на рис. 3.

Как следует из рис. 3, кривые изобарной адсорбционной емкости имеют максимум, который с ростом давления смещается в сторону систем с большим значением  $W_0$  и меньшим значением  $E_0$ , и, как следствие, с большей величиной  $X_0$  (см. табл. 1). Из этого следует, что для адсорбционных систем, работающих при высоких давлениях, ключевым параметром пористой структуры, определяющим эффективность системы, является предельный адсорбционный объем  $W_0$ , тогда как при малых



**Рис. 3.** Изобарные зависимости адсорбции метана от удельного объема микропор  $W_0$  (а) и характеристической энергии адсорбции  $E_0$  (б) в модельных структурах типа МАУ-3 при температуре 178 К и давлениях, бар: 6.0 (1); 4.0 (2); 2.0 (3); 1.5 (4); 1.0 (5); 0.5 (6); 0.1 (7).

давлениях этим параметром является характеристическая энергия адсорбции  $E_0$ .

Стоит отметить, что оптимальной адсорбционной активностью при работе в условиях давлений до 2 бар и 178 К обладает структура АУ 3 : 9, вследствие эффективного сочетания объема микропор и характеристической энергии адсорбции. В случае увеличения давления работы системы до 6 бар, максимум эффективности смещается в сторону структуры АУ 5 : 11 с более широкими порами. Кроме того, очевидно, что в докритических условиях перспективной представляется работа адсорбентов с мезопорами, что позволяет увеличить адсорбцию за счет капиллярной конденсации, однако для их наиболее эффективной работы начало петли гистерезиса (заполнения мезопор) для таких адсорбентов должно приходиться на интервал давлений от 0.1 до 0.3  $p/p_s$ .

### 3.2. Сравнение с реальными адсорбентами

Сравнение модельных структур с реальными углеродными сорбентами, обладающими схожими структурно-энергетическими характеристиками, приведено на рис. 4 и в табл. 2. Были выбраны три модельных адсорбента, изотермы адсорбции которых лучше всего совпадают с экспериментальными изотермами адсорбции метана на реальных сорбентах. Среди них АУ 2 : 6, АУ 2 : 8, АУ 3 : 9 и АУ 4 : 10. Реальные сорбенты, в свою очередь, представлены марками: Р-10; Р-5; Т-6; АУК; С-1 и С-2 [15, 21–23, 25, 42, 43].

Как следует из рис. 4 и табл. 2, модельные адсорбенты, обладающие схожими СЭХ с реальными, имеют близкие по значениям изотермы ад-

сорбции, однако полного совпадения не наблюдается. Это возникает из-за того, что у реальных образцов имеется неоднородная структура, которая влияет на механизм заполнения микропор из-за распределения пор по размерам.

Так же стоит отметить, что не учитываются специфические адсорбционные центры, которые также сильно влияют на характер заполнения микропор в начальной области процесса.

Тем не менее, данный пример демонстрирует, что модельные структуры можно применять с достаточно высокой точностью для расчетов адсорбции в системах АСПГ с реальными сорбционными материалами, учитывая их структурно-энергетические характеристики.

**Таблица 2.** Параметры модельных структур и реальных сорбентов [25]

Адсорбент	$W_0$ , см <sup>3</sup> /г	$E_0$ , кДж/моль	$X_0$ , нм
АУ 2 : 8	0.38	27.81	0.86
Р-10	0.41	27.40	0.88
АУ 3 : 9	0.53	20.03	1.20
Р-5	0.53	21.15	1.14
С-2	0.58	19.28	1.24
АУ 2 : 6	0.57	27.81	0.86
АУК	0.51	29.00	0.82
АУ 4 : 10	0.67	15.66	1.53
Т-6	0.60	19.07	1.26
С-1	0.62	17.58	1.37

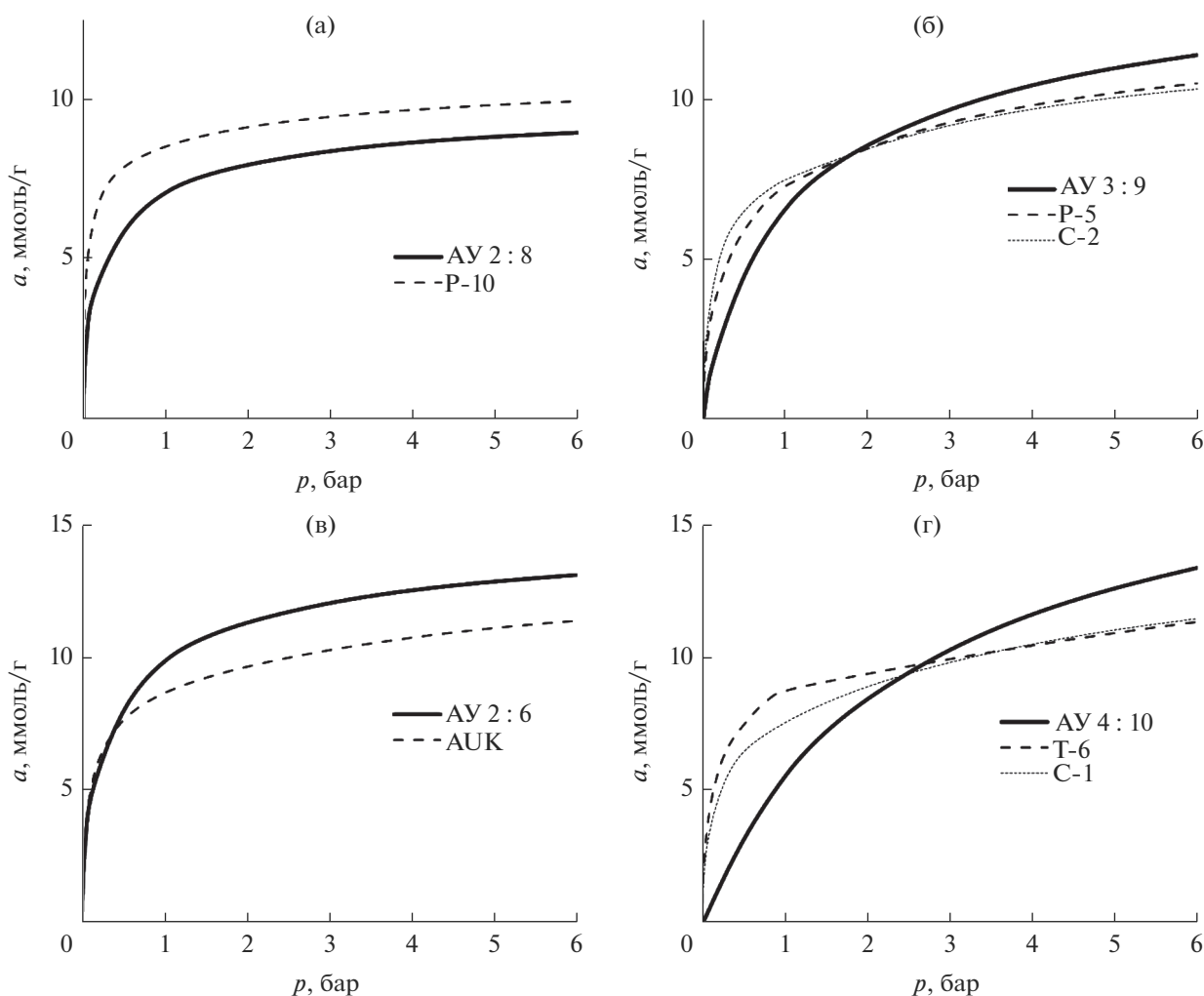


Рис. 4. Сравнение изотерм адсорбции модельных структур с реальными сорбентами при температурах: (а) 170 и (б–г) 178 К.

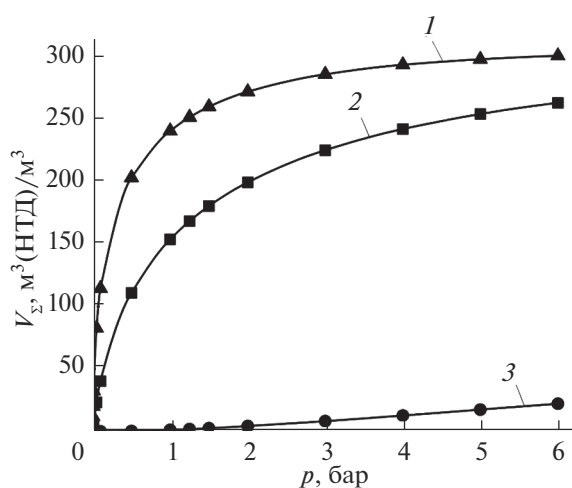


Рис. 5. Зависимость полной удельной емкости адсорбционной системы аккумуляции метана с АУ 3 : 9 от давления при температурах, К: 150 (1), 178 (2) и 293 (3).

Установлено, что структура АУ 3 : 9 обладает наиболее близкими значениями СЭХ к реальным сорбентам типа Р-5 и С-2, а также схожей расчетной адсорбционной активностью по метану. Таким образом, она была выбрана для расчета удельных, объемных характеристик АСПГ и термодинамических свойств модельной системы.

### 3.3. Удельные характеристики систем аккумуляции СПГ

Зависимость полной удельной емкости адсорбционной системы аккумуляции метана с АУ 3 : 9 от давления при температурах 150, 178 и 293 К представлена на рис. 5.

Как следует из рис. 5, максимальное значение полной удельной емкости адсорбционной системы для модельного адсорбента уменьшается с увеличением температуры. Однако, как было сказано выше (см. раздел 2.4), для анализа эксплуа-



**Таблица 3.** Активная емкость системы [м<sup>3</sup>(НТД)/м<sup>3</sup>] со структурой АУ 3 : 9 при температурах заправки 120, 150, 178 К и температурах отбора газа из системы 150, 178 и 293 К и давлении 1 бар

Давление заправки, бар	Активная емкость, м <sup>3</sup> (НТД)/м <sup>3</sup>					
	Температура заправки/отбора газа, К					
	120/150	120/178	120/293.0	150/178	150/293.0	178/293.0
1.0	65	152	305	87	240	153
1.5	68	155	308	106	259	179
2.0				118	271	198
4.0	69	156	308	140	293	241
6.0				147	300	262

тации системы важна другая характеристика, так называемая активная удельная объемная емкость системы (отдача). Расчетные показатели активной объемной емкости на примере структуры АУ 3 : 9 при температурах отбора газа из системы 150, 178 и 293 К и давлении 1 бар и температурах заправки 120, 150 и 178 К приведены в табл. 3.

Основываясь на данных табл. 3, можно сделать вывод о том, что при отборе газа из системы при комнатных температурах (293 К), активная емкость будет максимальной (308 м<sup>3</sup>(НТД)/м<sup>3</sup>), что должно быть учтено при разработке термодинамического цикла работы системы. Важно, что чем ниже температура заправки газа в адсорбер, тем более эффективно будет работать система при откачке паров, за счет большей разницы температур. В перспективе это позволяет избавиться от дополнительных холодильных машин в системе, которые могли бы использоваться для охлаждения газа в адсорбере.

### 3.4. Термодинамические параметры систем аккумулярования

На основе полученных расчетных изотерм адсорбции метана, представленных в разделе 3.1, рассчитали изостеры адсорбции на модельном адсорбенте АУ 3 : 9 в интервале температур от 150 до 178 К. Изостеры представлены на рис. 6.

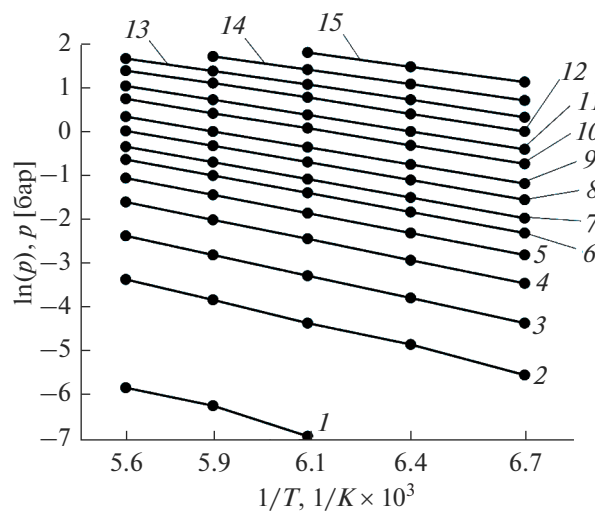
Наклон изостер различен для разных величины адсорбции. Так в начальной области заполнения (при малой адсорбции) угол наклона больше, чем в средней области. Угол наклона изостер вначале максимален, а затем уменьшается по мере заполнения.

На основе изостер адсорбции метана были рассчитаны и построены зависимости мольной изостерической теплоты адсорбции при различ-

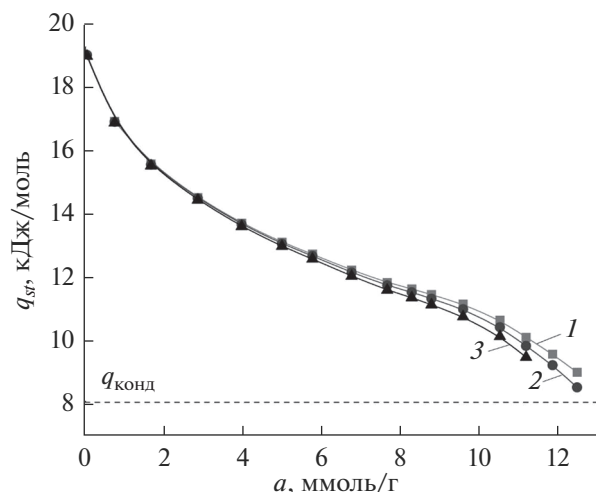
ных температурах в области адсорбции от 0.05 до 12.5 ммоль/г – рис. 7.

Из рис. 7 следует, что изостерическая теплота адсорбции максимальна в начальной области заполнения микропор, так как адсорбируемые молекулы занимают самые выгодные с энергетической точки зрения активные центры адсорбции. С ростом адсорбционного заполнения микропор теплота снижается и при 12 ммоль/г достигает минимального значения из-за приближения к предельному заполнению. Также видна зависимость теплоты от температуры.

Полученные значения теплот адсорбции имеют принципиальное значение для технических расчетов, поскольку определяют все тепловые эффекты



**Рис. 6.** Изостеры адсорбции метана на модельном адсорбенте АУ 3 : 9; величина адсорбции, ммоль/г: 0.05 (1); 0.8 (2); 1.7 (3); 2.9 (4); 4.0 (5); 5.0 (6); 5.8 (7); 6.7 (8); 7.6 (9); 8.8 (10); 9.6 (11); 10.5 (12); 11.2 (13); 11.8 (14); 12.5 (15).



**Рис. 7.** Зависимость изостерической теплоты модельного адсорбента АУ 3 : 9 от адсорбции метана при температурах, К: 150 (1), 164 (2), 178 (3). Пунктир — теплота конденсации паров метана при нормальной температуре кипения и атмосферном давлении.

адсорбционных процессов. Теплоты адсорбции в совокупности с изотермами адсорбции и построенными из них изостерами адсорбции, позволяют теоретически рассчитать термодинамические параметры процессов, происходящих в адсорбционной системе аккумулирования.

Полученные зависимости и значения теплот адсорбции позволяют подготовить математический аппарат для дальнейших исследований и дают возможность проанализировать различные способы заправки и эксплуатации адсорбционных систем.

#### 4. ВЫВОДЫ

Исследована возможность эффективного адсорбционного аккумулирования паров сжиженного природного газа метана (АСПГ) с применением углеродных пористых структур. Для оценки эффективности аккумулирования основного компонента природного газа метана на основе Теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) Дубинина проведен расчет структурно-энергетических характеристик и объемных характеристик модельных углеродных адсорбентов (МАУ) со щелевидными порами разной ширины по метану в докритической области температур.

Проведен анализ удельной эффективности системы аккумулирования паров СПГ по показателям абсолютной и активной объемной емкости в условиях накопления паров СПГ при температурах 120.0–180.0 К и выдачи при 293.0 К. Показано, что структура АУ 3 : 9 обладает активной емкостью в интервале от 153 до 308 м<sup>3</sup>(НТД)/м<sup>3</sup> в указанном температурном интервале. Получен-

ные результаты сопоставлены с показателями расчетной эффективности аккумулирования паров метана на реальных микропористых углеродных адсорбентах, что дает возможность сделать вывод о том, что ТОЗМ позволяет с высокой точностью предсказывать поведение систем АСПГ.

На основе данных по адсорбции метана на МАУ рассчитаны дифференциальные молярные изостерические теплоты адсорбции, которые имеют принципиальное значение для теоретических расчетов, поскольку определяют тепловые эффекты адсорбции.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00184, <https://rscf.ru/project/22-73-00184/>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bentley R.W. // Energy Policy. 2002. V. 30. P. 189–205.
2. Защита атмосферы от промышленных загрязнений. Справочник. Под ред. Калверта А. С., Инглунда Г. М. М.: Металлургия. 1988.
3. BP Statistical Review of World Energy: BP, 2021.
4. Кузниченков Ю.Н. Мировой рынок газа // ГАЗинформ. 2011. № 1/32 2011. С. 3–6.
5. Solar C. // Natural Gas. 2010. P. 205–224.
6. Turrio-Baldassarri L., Battistelli C.L., Conti L. // Science of the Total Environment. 2006. V. 355. P. 64–77.
7. Лавренченко Г.К. // Технические газы. 2006. № 5. С. 2.
8. Васильев Ю.Н., Гриценко А.И., Чуриков К.Ю. Газо-заправка транспорта. М.: “Недра”, 1995.
9. Майорец М., Симонов К. Сжиженный газ — будущее мировой энергетики. М.: Альпина Паблишер, 2013.
10. СП 240.1311500.2015. Хранилища сжиженного природного газа. Требования пожарной безопасности. М.: МЧС России. 2015. 29 с.
11. Чугаев С.С., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Стриженов Е.М., Школин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. № 5. С. 471–478.
12. Roszak E.A., Chorowski M. // Advances in Cryogenic Engineering. 2012. P. 1771–1778.
13. Roszak E.A., Chorowski M. // Advances in Cryogenic Engineering. 2014. P. 1379–1386.
14. Dziejewicki M. // Web of Conferences 44, 00038. 2018. 8 p.
15. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 5. С. 459–464.
16. Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 5. С. 469–476.
17. Передерий М.А., Носкова Ю.А., Карасева М.С., Коновалов П.Н. // Химия твердого вещества. 2009. № 6. С. 36–46.
18. Lithoxoos G.P. // The J. Supercritical Fluids. 2010. V. 55. I. 2. P. 510–523.
19. Hashemi F.S., Zolfaghari A., Pourhossein P., Jooya H.Z. // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2008. V. 16. P. 186–195.

20. *Anuchin K.M. et al.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2014. V. 50. № 2. P. 173–177.
21. *Школин А.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 6. С. 563–571.
22. *Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 12. С. 345–345.
23. *Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Арабей А.Б. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 4. С. 339–344.
24. *Гринченко А.Е., Меньщикова Е.Е., Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А.* // Известия Академии наук. Серия химическая. 2020. № 11. С. 2091–2096.
25. *Men'shchikov I., Shiryayev A., Shkolin A. et al.* // Korean J. Chemical Engineering. 2021. V. 38. № 2. P. 276–291.
26. *Men'shchikov I., Shkolin A., Khozina E., Fomkin A.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 971.
27. *Men'shchikov I., Shkolin A., Khozina E., Fomkin A.* // Nanomaterials 2020. V. 10. P. 1379.
28. *Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Яковлев В.Ю., Хозина Е.В.* // Известия Академии наук. Серия химическая. 2018. Т. 67. № 10. С. 1814–1822.
29. *Дубинин М.М.* Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. М.: Наука, 1983. С. 100.
30. *Фомкин А.А., Синицын В.А.* // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 2. С. 163–169.
31. *Яковлев В.Ю., Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 5. С. 420–428.
32. *Яковлев В.Ю., Школин А.В., Фомкин А.А., Гореликов В.Н., Меньщиков И.Е.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 6. С. 563–573.
33. *Загорученко В.А., Журавлев А.М.* Теплофизические свойства газообразного и жидкого метана. М.: Изд-во комитета стандартов, мер и измерительных приборов, 1969. 236 с.
34. *Dubin M.M.* Progress in Surface and Membrane Science. 1975. V. 9. P. 1–70.
35. *Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Романов Ю.А. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 6. С. 579–590.
36. *Дубинин М.М.* Адсорбция и пористость, изд. ВАХЗ, 1972.
37. *Seo-Yul Kim, Jo Hong Kang, Seung-Ik Kim, Youn-Sang Bae* // Chemical Engineering J. 2019. V. 365. P. 242–248.
38. *Стриженов Е.М.* Разработка и исследование энергоэффективных процессов адсорбционного аккумулярования метана: дис. к. т. н. Москва, 2016. 226 с.
39. *Vakaev V.A.* // Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. 1971. V. 20. P. 2516–2520.
40. *Fomkin A.A.* // Adsorption. 2005. V. 11. P. 425–436.
41. *Школин А.В., Фомкин А.А.* // Известия АН СССР, Серия Химическая. 2008. Т. 57. № 9. С. 1765–1771.
42. *Стриженов Е.М., Школин А.В., Фомкин А.А. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 1. С. 19–25.
43. *Chkhaidze E.V., Fomkin A.A., Serpinski V.V. et al.* // Russ Chem Bull. 1986. V. 35. P. 847–849.