

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА МЕТАНА НА МИКРОПОРИСТОМ
АКТИВНОМ УГЛЕ В СИСТЕМЕ ОБЪЕМНОГО ХРАНЕНИЯ

© 2023 г. А. А. Прибылов^{а, *}, А. А. Фомкин^а, А. В. Школин^а, И. Е. Меньщиков^а

^аФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, стр. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: pribylov_34@mail.ru

Поступила в редакцию 11.05.2022 г.

После доработки 18.05.2022 г.

Принята к публикации 23.05.2022 г.

Методом термохимической активации отходов обработки древесины в H_3PO_4 при 1173 К получен микропористый углеродный адсорбент ЕС-103(1) с удельным объемом микропор $W_0 = 0.80 \text{ см}^3/\text{г}$ и шириной микропор $X_0 = 1.32 \text{ нм}$. Удельная поверхность адсорбента по БЭТ составляет $S_{\text{БЭТ}} = 2115 \text{ м}^2/\text{г}$. При 303 К и 20 МПа адсорбционная активность адсорбента достигает ~22 мас. % по метану. Дифференциальные молярные изостерические теплоты адсорбции метана в основной области заполнения микропор плавно падают с ~16 до 12 кДж/моль. Для увеличения адсорбции метана необходимо использовать структуры, позволяющие дополнительно увеличить энергию адсорбции за счет энергии ассоциирования адсорбата в микропорах. Объемная плотность адсорбированного метана на компактированном адсорбенте ЕС-103(1) со связующим при давлении 10 МПа достигает $200 \text{ нм}^3/\text{м}^3$.

Ключевые слова: адсорбция, углеродный микропористый адсорбент, метан, адсорбция природного газа, высокие давления, термодинамика адсорбции, ТОЗМ

DOI: 10.31857/S0044185622700073, **EDN:** PSYTGS

ВВЕДЕНИЕ

Системы объемного хранения природного газа в адсорбированном состоянии могут быть перспективными в разных отраслях промышленности, использующих природный газ. В частности такие системы перспективны для создания газовых автомобильных аккумуляторов, мобильных систем транспортировки газа к удаленным потребителям, локальных хранилищ природного газа у потребителей с неравномерным (сезонным) потреблением природного газа и т.д. Главным недостатком газообразного природного газа при нормальном давлении, является его малая плотность [1]. Поэтому при транспортировке природного газа широко используется метод трубной транспортировки в сжиженном виде [2] и транспортировки в сжиженном состоянии (СПГ) [3]. Кроме того, в существующих технологиях используется сжиженный природный газ (КПГ) в баллонных системах [2].

Однако эти технологии имеют свои недостатки. Хранение газа в сжиженном состоянии (СПГ) при криогенных температурах и давлении близко к атмосферному, реализуется только с применением специальных технологий. Этот способ наиболее эффективен и широко применяется при

хранении и транспортировке газа в сверхбольших объемах, но в сфере малых потребителей газа он недостаточно эффективен из-за технологических сложностей и высоких требований по безопасности [1].

Технология КПГ сопряжена с высокими энергозатратами при сжатии газа. Газ находится в тяжелых, металлоемких или дорогих сосудах из композитных материалов, высоки риски пожара и взрывоопасности. Трубная транспортировка сопряжена с ограничениями в логистике и высокими затратами на подключение к газовой системе.

Использование природного газа метана имеет существенные экологические преимущества по сравнению с традиционными видами топлива на основе нефтепродуктов. В частности природный газ метан, в качестве моторного топлива не требует присадок на основе свинца или иных тяжелых металлов для увеличения октанового числа, что приводит к отсутствию их выброса в атмосферу. Кроме того в выхлопных газах отсутствуют твердые частицы от присадок и сажи, приводящих к развитию респираторных и сердечнососудистых заболеваний у населения. К тому же в выхлопных газах и отходящих газах тепловых электростанций отсутствуют соединения серы и как след-

Таблица 1. Элементный химический состав поверхности пробы углеродного адсорбента ЕС-103(1)

Элемент	wt %	at %
С	88.99	91.69
О	10.47	8.10
Р	0.54	0.22

ствие, отсутствует эмиссия двуокиси серы, типичного компонента выхлопных газов [4].

Широкое применение газового топлива для удаленных потребителей сдерживается отсутствием эффективных, пожаро- и взрывобезопасных систем хранения и транспортировки природного газа, с увеличенной плотностью. В связи с этим в настоящее время во всем мире интенсивно ведутся работы по созданию конкурентоспособных адсорбционных систем хранения природного газа [5–9].

К адсорбентам, перспективным для систем объемного хранения метана, помимо адсорбционных требований, предъявляются также требования объемной плотности аккумулированного газа при 298 К и 35 бар – не менее 263 нм³/м³ [10]¹.

Важно, при этом, чтобы адсорбент имел высокую адсорбционную активность по метану, обладал высоким объемом микропор, характеристической энергией адсорбции, был гидрофобен. Анализ литературных данных по адсорбции метана на углеродных адсорбентах показал, что перспективными адсорбентами могут быть адсорбенты с удельной поверхностью по БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$), около 1500–2000 м²/г [11].

Наиболее подходящими адсорбентами для решения этой задачи могут быть микропористые углеродные адсорбенты. В связи с этим, важными и актуальными являются проблема синтеза адсорбентов с оптимальной пористой структурой и исследование термодинамических свойств систем, обеспечивающих высокую адсорбционную активность по метану.

ОБЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Адсорбент

Углеродный микропористый адсорбент ЕС-103(1) синтезировали путем карбонизации отходов деревопереработки при 673–1073 К и последующей химической активации при 1273°С в присутствии Н₃Р₄. Структурно-энергетические характеристики адсорбента исследовали на установке *Autosorb iQ* (фирма Quantachrome) по изотерме адсорбции азота при 77 К с использованием Теории

объемного заполнения микропор (ТОЗМ) М.М. Дубинина [12], уравнений БЭТ и Кельвина [13].

Изотерма адсорбции-десорбции азота на адсорбенте ЕС-103(1) в области заполнения микропор, обратима, но при высоких заполнениях имеет петлю гистерезиса, что свидетельствует о наличии в структуре адсорбента микро- и мезопор. Структурно-энергетические характеристики полученного адсорбента таковы: Удельный объем микропор $W_0 = 0.80$ см³/г; характеристическая энергия адсорбции по азоту, $E = 5.5$ кДж/моль; характеристическая энергия адсорбции по стандартному пару бензолу, $E_0 = 16.67$ кДж/моль; ширина микропор $X_0 = 1.32$ нм; удельная поверхность адсорбента по БЭТ, $S_{\text{БЭТ}} = 2115$ м²/г; удельная поверхность мезопор, $S_{\text{me}} = 353.0$ м²/г; объем сорбирующих пор, $W_{0s} = 1.055$ см³/г [14], общий объем пор, $W_s = 1.50$ см³/г; насыпная плотность адсорбента $d = 350$ г/дм³. По [12] связь между характеристическими энергиями азота и бензола вводится путем использования коэффициента подобия $\beta_{\text{N}_2} = E_{\text{N}_2}/E_0 = 0.33$. Эффективную ширину (диаметр) микропор рассчитывали по формуле $X_0 = 24/E_0$ (нм). Коэффициент подобия для метана рассчитали по отношению параксенов метана и бензола через инкременты Сагдена $\beta_{\text{CH}_4} = 0.35$. Удельную поверхность $S_{\text{БЭТ}}$ определяли по начальной части изотермы адсорбции азота при относительных давлениях до $p/p_s = 0.3$.

Оценки адсорбции метана на модельных шелевидных углеродных адсорбентах методом численного моделирования Молекулярной Динамики в [15] показано, что на зависимости плотности от ширины микропор имеются три характерных максимума, соответствующих ширине пор I ~ (0.7–0.9) нм, II ~ (1.0–1.1) и III ~ (1.4–1.5) нм при которых образуются адсорбционные ассоциаты метана в микропорах. При таких параметрах пористой структуры, энергия взаимодействия “адсорбент–адсорбат” достигает максимума, вследствие образования адсорбционных ассоциатов в порах и к дополнительному увеличению адсорбции метана. Из этого следует, что синтезированный микропористый адсорбент ЕС-103(1) обладает микропористой структурой близкой структуре типа III.

Как следует из табл. 1 активный уголь ЕС-103(1) состоит в основном из углерода С ~ 91.69 ат. % и небольших примесей: О ~ 8.10 ат. %; Р ~ 0.22 ат. % и др. Таким образом адсорбция метана в основном определяется взаимодействием в поле, создаваемом поверхностью углерода.

Адсорбат

В работе использовали метан (СН₄) марки О.СЧ., обладавшем чистой 99.999%. Его физико-

¹ * нм³/м³ – количество метана в м³ при нормальной температуре 293 К и давлении 101 кПа, отнесенное к кубическому метру объема системы хранения.

химические характеристики по [16]: молекулярная масса: $\mu = 16.0426$ г/моль; нормальная температура кипения $T_0 = 111.66$ К; критическая температура $T_c = 190.77$ К; критическое давление $p_c = 4.626$ МПа.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы адсорбции

В работе измерение адсорбции метана при температурах 303, 313, 323, 333 К и давлениях до 40 МПа проводили объемно-весовым методом [17].

Адсорбцию метана определяли, как полное содержание вещества в адсорбционном поле адсорбента.

$$a = (N - (V - W)\rho_g) / m_0. \quad (1)$$

Здесь N – общее количество газа, введенного в измерительный объем; V – общий объем системы; $W = W_{He} + W_{os}$ – объем адсорбента, включающий объем адсорбента, определенный калибровкой по гелию W_{He} и объемом сорбирующих пор W_{os} ; ρ_g – плотность газовой фазы при заданном давлении p и температуре T ; m_0 – масса регенерированного адсорбента. Погрешности измерений составили: давления ± 0.015 МПа, температуры ± 0.3 К, адсорбции $\pm 4 \times 10^{-4}$ г.

На рис. 1 представлены зависимости адсорбции метана на углеродном микропористом адсорбенте от давления при температурах 303, 313, 323 и 333 К.

Из данных, представленных на рис. 1, следует, что адсорбция метана на адсорбенте ЕС-103(1) обратима, быстро растет при давлениях до ~ 10 МПа, и далее проявляется тенденция к насыщению. При температуре 303 К и давлении 20 МПа адсорбция составляет ~ 13.9 ммоль/г (~ 22.0 мас. %). С ростом температуры адсорбция падает.

Объемная плотность адсорбционной системы

Емкость адсорбционной системы хранения складывается из объемов газа в адсорбированном и газообразном состояниях при заданных давлениях и температурах. Для характеристики эффективности адсорбционного аккумулирования газа используют показатель удельной объемной емкости аккумулирования газа $w_{уд}$ [м³(н.т.д.)/м³], как количество газа в кубическом метре системы, заполненной адсорбентом

$$w_{уд} = w_{алс}(P, T) + w_g(P, T). \quad (2)$$

В (2) $w_{алс}$ и w_g – удельные объемы газа в адсорбированном и газообразном состояниях. Удельный объем газа в адсорбированном состоянии $w_{алс}$ зависит от насыпной плотности адсорбента d ,

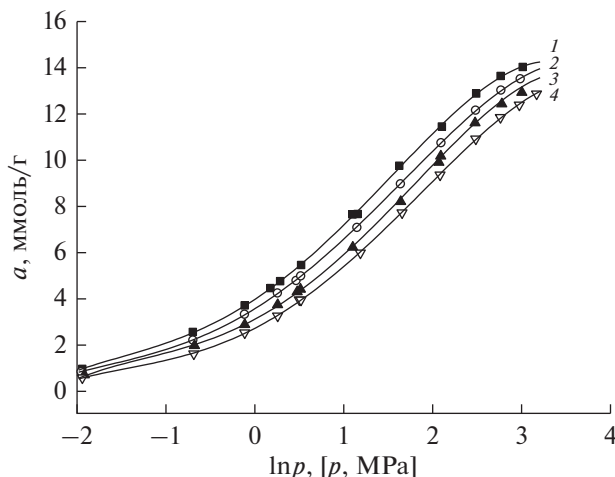


Рис. 1. Изотермы адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте ЕС-103(1) при температурах, К: 1 – 303, 2 – 313, 3 – 323, 4 – 333 К. Символы – экспериментальные данные; линии – аппроксимация.

его удельного объема с учетом объема сорбирующих пор W_{os} , массы адсорбента m_0 , адсорбции, давления и температуры. Удельный объем газа в газообразном состоянии w_g зависит от порозности, т.е. объема между зернами адсорбента, p и T . Из (2) следует, что удельная объемная емкость аккумулирования метана существенно зависит от насыпной плотности адсорбента d . На рис. 2 представлены зависимости удельных объемных плотностей аккумулирования метана на адсорбенте ЕС-103(1) от давления при температурах 303, 313, 323, 333 К для компактированного активного угля со связующим с плотностью $d = 600$ г/дм³ [5].

Как следует из рис. 2 удельная объемная плотность метана в системе с адсорбентом достигает ~ 200 нм³/м³.

Изостеры адсорбции

По экспериментальным изотермам построили изостеры адсорбции метана (рис. 3).

Из рис. 3 следует, что изостеры адсорбции метана в микропористом углеродном адсорбенте ЕС-103(1) во всем диапазоне исследованных температур и давлений хорошо аппроксимируются прямыми линиями, что свидетельствует об отсутствии энергетических переходов в адсорбционной системе “адсорбент–адсорбат” [18].

Изостерическая теплота адсорбции

На основе полученных данных рассчитали зависимости дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции q_{st} метана от величины адсорбции. По определению теплота адсорбции есть разность между мольной

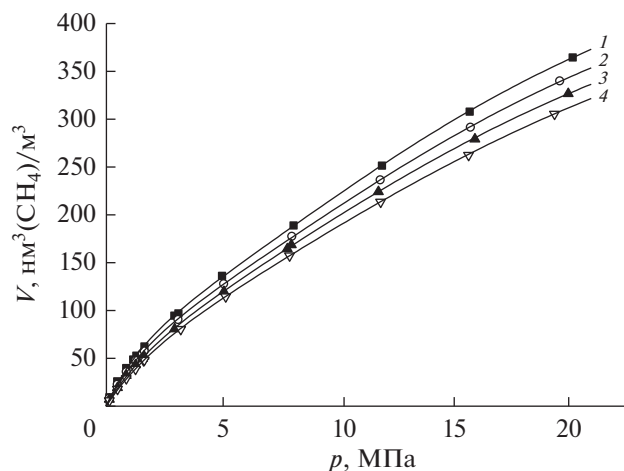


Рис. 2. Зависимость удельной объемной плотности аккумулирования метана на адсорбенте EC-103(1) от давления при температурах, K : 303, 313, 323, 333 К. Значки – экспериментальные данные, сплошные линии – аппроксимация.

энтальпией газовой фазы h_g и дифференциальной мольной энтальпией адсорбционной системы “адсорбент–адсорбат” h_a

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

Энтальпию газообразного метана h_g рассчитывали по [16]. Для расчета теплоты адсорбции использовали общее уравнение [18, 19] учитывающее неидеальность газовой фазы при высоких давлениях $Z(p, v_g, T) \neq 1$ и неинертность адсорбента при адсорбции, т.е. зависимость $V = V(a, T)$.

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

В [20] было показано, что вклад деформации адсорбента в теплоту адсорбции метана в области температур 303–333 К не превышает 1%. Поэтому расчет теплоты адсорбции метана на адсорбенте EC-103(1) проводили по уравнению

$$q_{st} = -RZ \left(\frac{\partial(\ln P)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} \right)_a - \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)_a V, \quad (5)$$

где $Z = pv_g/RT$ – коэффициент сжимаемости равновесной газовой фазы при давлении p , температуре T ; v_g – удельный объем газовой фазы; R – универсальная газовая постоянная; W – объем адсорбента, включающий объем сорбирующих пор W_{0s} . Теплота адсорбции метана в начальной

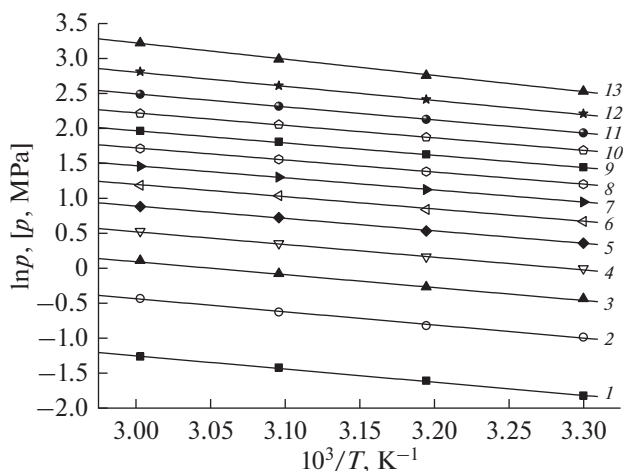


Рис. 3. Изостеры адсорбции метана в микропористом углеродном адсорбенте EC-103(1) при адсорбции, a , ммоль/г: 1–1.0; 2–2.0; 3–3.0; 4–4.0; 5–5.0; 6–6.0; 7–7.0; 8–8.0; 9–9.0; 10–10.0; 11–11.0; 12–12.0; 13–13.0. Символы – экспериментальные данные; сплошные линии – аппроксимация.

области заполнения микропор (до ~ 0.5 ммоль/г) составила $q_{st}^0 = 15.7$ кДж/моль.

На рис. 4 представлена зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана от величины адсорбции на адсорбенте EC-103(1).

Изостерическая теплота адсорбции, как следует из (5), определяется наклоном изостер адсорбции, неидеальностью газовой фазы (Z) и кривизной изотерм адсорбции $(dp/da)_T$. Из рис. 4 следует, что изостерическая теплота адсорбции слабо падает от 15.7 до ~ 12 кДж/моль по мере роста адсорбции до 10 ммоль/г. При больших величинах адсорбции, начинает сказываться неидеальность газовой фазы $Z \neq 1$ и фактор интенсивности адсорбции $(dp/da)_T$, что приводит к появлению вее-ра температурных кривых теплоты адсорбции. При температуре 303 К и адсорбции метана до ~ 10 –12 ммоль/г, замедление падения теплоты адсорбции, вероятно связано с заполнением объема микропор, сопровождающимся межмолекулярным притяжением между адсорбированными молекулами метана и образованием ассоциатов метана в микропорах. Последующее резкое падение теплоты адсорбции при ~ 12.0 –14.5 ммоль/г, обусловлено нарастанием энергии отталкивания между адсорбированными молекулами и стенками микропор на малых расстояниях [18] и уменьшением коэффициента сжимаемости Z с ростом давления [16].

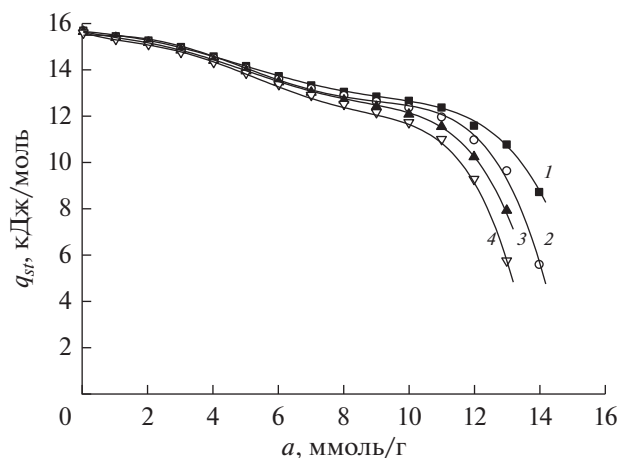


Рис. 4. Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте ЕС-103(1) при температурах, T , К: 1 – 303; 2 – 313; 3 – 323; 4 – 333. Символы – экспериментальные данные; линии – аппроксимация.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом термохимической активации отходов обработки древесины в H_3PO_4 при 1173 К получен микропористый углеродный адсорбент ЕС-103(1) с удельным объемом микропор $W_0 = 0.80 \text{ см}^3/\text{г}$ и шириной микропор $X_0 = 1.32 \text{ нм}$, определенными по Теории объемного заполнения микропор Дубинина. Удельная поверхность адсорбента по БЭТ составляет $S_{\text{БЭТ}} = 2115 \text{ м}^2/\text{г}$. Удельная поверхность мезопор $S_{\text{ме}} = 353.0 \text{ м}^2/\text{г}$; при 303 К и 20 МПа адсорбционная активность адсорбента достигает $\sim 22 \text{ мас. \%}$ по метану. Дифференциальные мольные изостерические теплоты адсорбции метана в основной области заполнения микропор плавно падают с ~ 15.7 до $\sim 12 \text{ кДж/моль}$. Сделан вывод, что для увеличения адсорбции метана необходимо использовать структуры, позволяющие дополнительно увеличить энергию адсорбции за счет энергии ассоциирования адсорбата в микропорах. Объемная плотность адсорбированного метана на компактированном адсорбенте ЕС-103(1) со связующим при давлении 10 МПа достигает $200 \text{ нм}^3/\text{м}^3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лавренченко Г.К. // Технические газы. 2006. № 5. С. 2.
2. Васильев Ю.Н., Гриценко А.И., Чуриков К.Ю. Газо-заправка транспорта. М.: "Недра", 1995.
3. Майорец М., Симонов К. Сжиженный газ – будущее мировой энергетики. М.: Альпина Паблишер, 2013.
4. Защита атмосферы от промышленных загрязнений. Справочник / Под ред. Калверта А.С., Инглунда Г.М. М.: Металлургия, 1988.
5. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А. // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 10. С. 950.
6. Shkolin A.V., Fomkin A.A., Tsivadze A.Yu., Anuchin K.M., Men'shchikov I.E., Pulin A.L. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2016. V. 52. № 6. P. 955.
7. Goetz V., Pupier O., Guillot A. // Adsorption. 2006. № 12. P. 55.
8. Стриженов Е.М., Фомкин А.А., Жердев А.А., Прибылов А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 6. С. 521.
9. Rios R.B., Silva F.W.M., Torres A.E.B., Azevedo D.C.S. et al. // Adsorption. 2009. V.15. № 3. P. 271.
10. MOVE: Methane Opportunities for Vehicular Energy. Advanced Research Projects Agency – Energy, U.S. Department of Energy: Washington, DC, 2012.
11. 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.
12. Dubinin M.M. // Progress Surface Membrane Sci. 1975. V. 9. P. 1–70.
13. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
14. Якубов Т.С., Шеховцова Л.Г., Прибылов А.А. // Изв. АН Сер. хим. 1995. № 12. С. 2381.
15. Толмачев А.М., Анучин К.М., Крюченкова Н.Г., Фомкин А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 2. С. 124.
16. Сычев В.В., Вассерман А.А., Загорученко В.А., Козлов А.Д., Спиридонов Г.А., Цымарный В.А. Термодинамические свойства метана М.: Издательство стандартов, 1979.
17. Прибылов А.А., Калашников С.М., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР Сер. хим. 1990. № 6. С. 1233.
18. Fomkin A.A. // Adsorption. 2005. V. 11. № 3–4. P. 425.
19. Бакаев В.А. // Изв. АН СССР Сер. хим. 1971. № 2. С. 2648.
20. Школин А.В., Фомкин А.А. // Коллоидный журн. 2009. Т. 71. № 1. С. 116.