

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина
Российской академии наук

На правах рукописи

ГРИНЧЕНКО АЛЕКСАНДР ЕВГЕНЬЕВИЧ

**ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫЕ АДСОРБЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ ЛЕГКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ НА МИКРОМЕЗОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ**

1.4.4 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
Доктор физико-математических наук
А.А. Фомкин

Москва, 2026

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	13
1.1. Адсорбция легких углеводородов при докритических температурах в области предельных насыщений	13
1.2. Теоретические основы адсорбции легких углеводородов в микро-мезопористых адсорбентах при докритических условиях	21
1.2.1. Адсорбция в микропорах.....	22
1.2.2. Адсорбция на поверхности мезопор	24
1.2.3. Капиллярная конденсация.....	26
1.3. Термодинамика адсорбции углеводородов при докритических температурах	27
1.4. Адсорбенты для аккумуляирования легких углеводородов в докритических условиях	29
1.4.1. Характеристики, влияющие на эффективность адсорбента при аккумуляировании легких углеводородов при докритических температурах	29
1.4.2. Различные типы микро-мезопористых адсорбентов	36
1.4.3. Активные угли с развитой микро-мезопористой структурой и способы их получения	42
1.4.4. Компактирование активных углей	46
1.4.5. Применение адсорбции в докритических условиях	47
1.5. Выводы к Главе 1	49
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.	51
2.1. Объекты исследования.....	51
2.1.1. Методика получения микро-мезопористых активных углей	51

2.1.2.	Компактирование полученных адсорбентов	52
2.1.3.	Адсорбтив	53
2.2.	Методы исследования структуры синтезированных адсорбентов.....	53
2.2.1.	Исследование пористой структуры методом низкотемпературной адсорбции азота.....	53
2.2.2.	Порошковая рентгеновская дифракция	56
2.2.3.	Сканирующая электронная микроскопия.....	56
2.3.	Методы исследования адсорбции на синтезированных адсорбентах.	57
2.3.1.	Измерения адсорбции метана гравиметрическим методом.....	57
2.3.2.	Измерения адсорбции метана в масштабируемом аккумуляторе при докритических температурах	62
2.3.3.	Методика расчета адсорбции метана в микро-мезопористых адсорбентах.....	64
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ		69
3.1.	Исследования структуры и свойств полученных адсорбентов	69
3.1.1.	Исследование структуры и свойств порошкообразных адсорбентов	69
3.1.2.	Исследование структуры и свойств компактированных адсорбентов	74
3.1.3.	Выбор наиболее перспективных адсорбентов для дальнейших исследований	83
3.2.	Исследования адсорбции углеводородов на полученных адсорбентах	86
3.2.1.	Исследования адсорбции метана в интервале температур 143-293 К и давлений до 120 кПа	86

3.2.2. Исследование удельных объемных характеристик масштабированного аккумулятора метана в интервале температур 143- 243 К и давлений до 3,5 МПа.....	91
3.3. Термодинамика адсорбции легких углеводородов на полученных адсорбентах.....	95
3.4. Оценка эффективности полученных адсорбентов в системах адсорбционного аккумулирования паров СПГ	100
ВЫВОДЫ.....	106
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	108

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы:

В условиях мировой борьбы за энергетические ресурсы, потребность в природном газе в ближайшие десятилетия будет только расти. Сегодня этот ресурс находится в основе энергобаланса большинства европейских стран, Азии и Америки, что не вызывает сомнений в росте спроса на новые технологии, связанные с его применением.

Развитие альтернативных энергетических технологий является приоритетным направлением современной науки практически во всех ее отраслях. Одними из наиболее перспективных и близкими к реализации в обозримом будущем являются новые энергонасыщенные адсорбционные системы на основе нанопористых материалов нового поколения, предназначенные для аккумулирования газовых энергоносителей, таких как природный газ метан и водород, а также других энергетических газов.

Фундаментальная научная проблема в области создания таких систем заключается в слабой разработанности физико-химических подходов формирования адсорбционных систем нового поколения и синтеза нового класса адсорбционно активных материалов, обладающих специфическими свойствами, позволяющими аккумулировать энергетически важные газы с высокой объемной плотностью [1]. Энергонасыщенные адсорбционные системы являются нетипичными для классической адсорбционной техники, используемой для избирательного извлечения и разделения веществ, осушки и очистки субстанций в области малых концентраций и стандартных термодинамических условиях, что и ставит задачу разработки новых подходов для их создания и описания свойств [2–4].

Все указанное выше предъявляет особые требования к новым адсорбционным материалам и их свойствам, а также к научным подходам для описания процессов, возникающих в таких системах.

Сегодня широкое применение природного газа в автономных системах ограничено его низкой энергетической плотностью, вследствие чего получили распространение специальные технологии его хранения и транспортировки в сжиженном при криогенных температурах виде – сжиженный природный газ (СПГ).

При хранении СПГ в изотермических резервуарах-хранилищах образуется избыток газовой фазы за счет внешних теплопритоков. Суточные потери газа, в зависимости от типа криогенного хранилища могут достигать 4% и более (в зависимости от объема системы), что вызывает трудности при длительном хранении и транспортировке СПГ [5–7].

Для сохранения и последующего полезного использования избыточного объема паров, образующихся в процессе хранения СПГ, представляется эффективным решение по его аккумулированию в адсорбированном виде – АСПГ [8–10]. Для данных целей наиболее эффективными представляются адсорбенты с развитой микромезопористой структурой, так как подобные адсорбенты способны обеспечить значительный прирост емкости аккумулятора за счет эффекта капиллярной конденсации.

Анализ современной научно-технической литературы показал, что, несмотря на многочисленные работы в области адсорбционного аккумулирования метана (АПГ) в общепромышленных интервалах температур (223–323 К) [1,11–20], комплексные исследования закономерностей адсорбции метана в пористых структурах в докритических условиях (ниже 190,6 К), в том числе применительно к системам АСПГ, в достаточном объеме не проводились.

В связи с чем важной и актуальной задачей является разработка новых перспективных микромезопористых материалов для низкотемпературного аккумулирования метана (НАМ), разработка подходов к описанию полей адсорбционных равновесий и термодинамических функций адсорбции метана в докритической температурной области, а также исследование емкостных

характеристик систем АСПГ на основе микромезопористых адсорбентов с различной формой петли капиллярно-конденсационного гистерезиса.

Цель работы:

Цель работы заключается в разработке физико-химических подходов к созданию энергонасыщенных адсорбционных систем аккумуляирования легких углеводородов в докритических условиях (ЭНАС ДК), в частности метана, обеспечивающих высокую удельную объемную емкость аккумуляирования за счет использования капиллярно-конденсационных эффектов, возникающих в мезопорах.

Основные задачи исследования:

1. Теоретическое исследование закономерностей адсорбции в докритической области и разработка теоретического подхода для описания и расчета адсорбции углеводородов в до- и сверхкритических условиях в широком интервале давлений с учетом эффекта капиллярной конденсации.
2. Разработка функциональных адсорбентов с развитой микромезопористой структурой, для задачи низкотемпературного аккумуляирования метана и исследование их структуры и свойств.
3. Проведение комплексных экспериментальных исследований адсорбции метана на полученных образцах микромезопористых адсорбентов.
4. Проведение экспериментальных исследований удельных емкостных характеристик систем НАМ на основе полученных микромезопористых адсорбентов в составе опытного адсорбционного аккумулятора в докритических термодинамических условиях. Определение оптимальных параметров адсорбентов для НАМ.

Научная новизна:

1. Разработаны теоретические подходы для описания адсорбционных равновесий углеводородов на примере метана в микромезопористых адсорбентах в докритической области температур с

учетом адсорбции в микропорах, на поверхности мезопор и капиллярно-конденсационных эффектов.

2. Получены функциональные адсорбенты высокой плотности с развитой микромезопористой структурой и различной формой петли гистерезиса, которые обеспечивают высокую емкость ЭНАС ДК в различных термодинамических условиях.

3. Получены экспериментальные данные по адсорбции метана на разработанных микромезопористых сорбентах в до- и сверхкритических условиях.

4. Получены результаты экспериментальных исследований емкостных характеристик криогенной системы аккумулирования паров метана на основе компактированных микромезопористых адсорбентов в составе масштабированного образца адсорбционного аккумулятора при температурах от 143 до 243К и давлении до 3,5 МПа.

5. Получены закономерности адсорбционных характеристик ЭНАС-ДК на основе компактированных микромезопористых адсорбентов, проведен комплексный анализ ее термодинамических и удельных емкостных характеристик при температурах от 143 до 243К и давлении до 3,5 МПа.

Практическая значимость:

1. Полученные в рамках работы результаты исследований адсорбции, термодинамики и емкостных характеристик микромезопористых адсорбентов по метану могут быть использованы для разработки нового энергетического оборудования, обеспечивающего повышение энергоэффективности криогенных видов топлива (СПГ).

2. Разработанные в рамках работы подходы для описания и расчета адсорбционных равновесий в докритических условиях, а также оценки эффективности адсорбентов для ЭНАС ДК могут быть использованы для разработки функциональных адсорбентов с оптимальными параметрами для систем НАМ.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных в рамках работы результатов экспериментальных исследований подтверждается тем, что эксперименты проводились в соответствии с известными апробированными методиками; результаты исследований обладают высокой воспроизводимостью и сходимостью; в экспериментах использовались аттестованные измерительные средства.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Методика синтеза углеродных адсорбентов с развитой микромезопористой структурой с помощью двухэтапной химической активации.
- Методика получения функциональных адсорбентов с применением различных методов компактирования порошкообразных углеродных адсорбентов с использованием полимерных связующих веществ приводящая к минимальной деградации пористой структуры.
- Результаты экспериментальных исследований адсорбции метана на углеродных адсорбентах в интервале температур 143-293 К и давлений до 0,1 МПа.
- Результаты экспериментального исследования удельных объемных характеристик масштабированного адсорбционного аккумулятора метана на основе полученных компактированных микромезопористых адсорбентов при температурах 143-243 К и давлении до 3,5 МПа.

Личный вклад автора включает:

1. Разработку теоретических подходов для описания адсорбционных равновесий углеводородов на примере метана в микромезопористых адсорбентах в до- и сверхкритической области температур с учетом

возникновения капиллярно-конденсационных эффектов и гистерезиса сорбции-десорбции.

2. Участие в разработке подходов и методов синтеза и компактирования высокоэффективных микромезопористых сорбентов для ЭНАС-ДК.

3. Экспериментальные исследования и интерпретацию структурно-энергетических и физико-химических характеристик существующих, а также вновь разработанных микромезопористых сорбентов применительно к ЭНАС-ДК.

4. Проведение экспериментов по адсорбции метана на существующих, а также вновь разработанных микромезопористых сорбентах в до- и сверхкритических условиях.

5. Проведение экспериментальных исследований по определению удельных емкостных характеристик масштабированного аккумулятора ЭНАС-ДК на основе компактированных микромезопористых адсорбентов.

6. Разработку закономерностей адсорбционных характеристик ЭНАС-ДК на основе компактированных микромезопористых адсорбентов и комплексный анализ термодинамических и удельных ёмкостных характеристик.

Апробация результатов исследования:

Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях и симпозиумах: Всероссийский симпозиум с международным участием «Актуальные физикохимические проблемы адсорбции и синтеза нанопористых материалов», Москва, 2022 г; 15-ая Международная конференция "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология" CFP MST 2023, Москва, 2023 г; The 8th Asian Symposium on Advanced Material (ASAM-8), Новосибирск, 2023 г; Всероссийский симпозиум с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых

материалов», Москва, 2023 г; Международная конференция «Наноуглерод и алмаз», Санкт-Петербург, 2024 г; XVIII, XIX и XX Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «ФИЗИКОХИМИЯ», Москва, 2023, 2025, 2026 г; XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists “Mendeleev 2024”, Санкт-Петербург, 2024 г; 16-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», Москва, 2024 г.

Публикации:

По результатам диссертации опубликовано: 4 научных статьи в журналах, рекомендуемых ВАК, 9 тезисов докладов международных и Всероссийских конференций.

Структура и объем работы:

Диссертация состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), описания и обсуждения полученных результатов (гл. 3), выводов и списка цитируемых источников, включающего 128 наименований. Работа изложена на 123 страницах и включает 33 рисунка и 8 таблиц.

Основные публикации по теме диссертации:

1. Аккумуляция паров сжиженного природного газа в пористых углеродных структурах / А. В. Фомичев, И. Е. Меньщиков, Е. М. Стриженов, А.А. Фомкин, А.Е. Гринченко, А.В. Школин // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2022. Т. 58, № 6. С. 563–573.

2. Mesoporous carbon xerogel as a promising adsorbent for capture and storage of liquified natural gas vapors / I. E. Men'shchikov, A. V. Shkolin, E. V. Khozina, A.E. Grinchenko, A.A. Fomkin // *Adsorption*. 2023. Vol. 29. P. 255–273.

3. Адсорбция паров метана на микромезопористом углеродном адсорбенте в процессах длительного хранения сжиженного природного газа / А. Е. Гринченко, И. Е. Меньщиков, А. В. Школин, А. А. Фомкин // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2023. Т. 59, № 5. С. 463–471.

4. Micro-mesoporous monolithic carbons with ultra-high methane adsorption capacity for cyclic capture and delivery of liquefied natural gas vapors at cryogenic conditions // I. E. Men'shchikov, A. E. Grinchenko, O. V. Solovtsova A.A. Fomkin, et al. // *Journal of Chemical and Engineering Data*. 2025. Vol. 70, no. 1. P. 659–677.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Адсорбция легких углеводородов при докритических температурах в области предельных насыщений

Российская Федерация является крупнейшим производителем природного газа в мировом масштабе, что во многом предопределяет ориентацию отечественной энергетики на этот энергоресурс. Ярким примером этому являются развернутые крупномасштабные государственные программы по глобальной газификации страны и автомобильного транспорта с перспективой развития на ближайшие десятилетия.

Сегодня широкое применение природного газа ограничено его низкой энергетической плотностью, вследствие чего используются специальные технологии его хранения и транспортировки в сжатом при высоких давлениях (КПГ) и сжиженном при криогенных температурах виде (СПГ). На последнюю технологию сегодня делается особая ставка вследствие перспектив применения во всем интервале потребления - от малых систем для газомоторного автотранспорта до создания автономных комплексов газификации и локальных объектов промышленной СПГ инфраструктуры.

Так, в 2021 году Правительство России поддержало стратегическую инициативу «Прорыв на рынке СПГ», предусматривающую переход на российское оборудование в работах по сжижению природного газа (СПГ), целью которой является максимальное снижение зависимости отечественной сферы СПГ от иностранного оборудования и импортозамещение. По данным [21] в РФ потенциальный рынок поставки российского оборудования для средне- и крупнотоннажного производства СПГ-проектов может превысить 150 млрд руб. до 2035 года. В свою очередь один из крупнейших игроков рынка СПГ в России компания ПАО «НОВАТЭК» [22] планирует увеличить производство СПГ до 40 млн т/год к 2025 г. Таким образом, потребность промышленности в разработке новых технологий СПГ не вызывает сомнений и является важнейшей актуальной задачей, соответствующей приоритетному

направлению СНТР «Переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формирование новых источников, способов транспортировки и хранения энергии».

Работа направлена на решение актуальной научной проблемы - создание энергонасыщенных адсорбционных систем на основе нанопористых материалов нового поколения, предназначенных для аккумулирования газовых энергоносителей, в частности, природного газа метана, в условиях низких температур (в криогенных условиях).

Значительная часть РФ находится в зонах с суровыми климатическими условиями, в связи с чем потребность в высокопроизводительных топливах не вызывает вопросов. Так, главной особенностью адсорбционных систем метана является возможность их применения в широком диапазоне потребителей: от бортовых систем хранения газомоторных видов транспорта [до 50 м³(НТД)] до автономных систем газификации [до 1000 м³(НТД)], что обеспечивает решение наиболее значимых социально-экономических задач России. Особенно эффективным применение данной технологии может быть в условиях Арктики, развитию которой сейчас уделяется особое внимание.

В научном плане для решения задач хранения и аккумулирования природного газа метана необходимо провести поиск высокоактивных адсорбентов для систем хранения при криогенных температурах в изотермическом режиме 111–191 К или битермическом режиме до 273–333 К. Такие режимы требуют настройки параметров пористой структуры адсорбента во всем термодинамическом интервале от 111 до 293 К. Научный задел по созданию функциональных адсорбентов высокой плотности с преимущественным развитием мезопористой структуры, обладающих устойчивой работоспособностью в широком интервале температур (свыше 200К) отсутствует.

Результаты работы помимо научной и прикладной ценности станут отправной точкой для создания инновационного промышленного производства новых материалов.

В связи с этим важной и актуальной задачей работы является, разработка новых перспективных микро-мезопористых сорбирующих материалов для низкотемпературного аккумулирования метана (НАМ), позволяющей увеличивать энергоэффективность адсорбционных систем и сроки хранения метана при криогенных температурах. Необходимо разработать подходы к описанию полей адсорбционных равновесий и термодинамических функций адсорбции метана в до- и сверхкритической областях для микромезопористых адсорбентов, различающихся структурно-энергетическими характеристиками с преимущественным развитием мезопор и особенностей процессов адсорбции-десорбции в области капиллярно-конденсационного гистерезиса.

Важно отметить, что классическим ключевым фактором эффективности систем адсорбционного аккумулирования, является объемная плотность газа, выраженная в объемных единицах количества газа (НТД) при нормальной температуре (293 К) и давлении (0,1 МПа) в геометрической единице объема системы – $\text{м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$. Таким образом, помимо оптимизации параметров пористой структуры, требуется функционализация нано-пористого адсорбента для обеспечения максимальной плотности его упаковки в единице объема [23–25]. Кроме получения специальных адсорбентов для аккумулирования газов, не менее важным является определение оптимальных термодинамических условий функционирования подобных систем [23,26,27].

Одновременное выполнение вышеуказанных условий является сложной фундаментальной научной проблемой, а известные классические технологии синтеза нано-пористых материалов, а также теоретические подходы для описания адсорбционных равновесий, как правило, не способны обеспечить такой набор подходящих свойств, что является важной научной проблемой.

На сегодняшний день требования к таким системам сформированы Минэнерго США (US DOE): для метана – до $270 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$ при давлениях до

10 МПа и 298 К. Стоит отметить что речь идет о, так называемой, полной удельной объемной емкости системы хранения – V_F , которая включает в себя как адсорбированную, так и свободную газовую фазу (1).

$$V_F = a(P, T) \cdot M \cdot \frac{d}{\rho_g} + \varepsilon \cdot \frac{\rho_g(P, T)}{\rho_g} \quad (1.1)$$

где, $a(P, T)$ – величина адсорбции при заданных давлении P и температуре T , ммоль/г; M – молярная масса адсорбтива, г/моль; d – насыпная плотность адсорбента, г/см³; ε – порозность слоя адсорбента; ρ_g и $\rho_g(P, T)$ – плотность газовой фазы адсорбтива при НТД и при заданных T и P соответственно, г/см³.

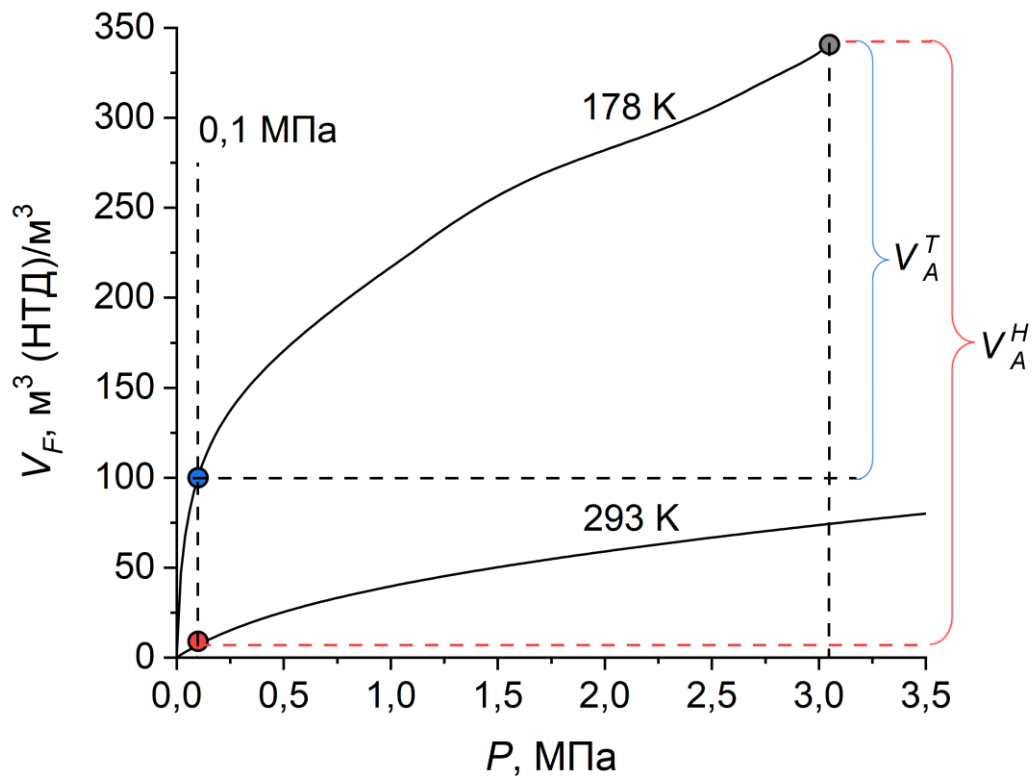


Рисунок 1.1. Схематичное изображение циклической работы систем адсорбционного аккумулирования метана.

Активная удельная объемная емкость V_a так же является крайне важной характеристикой адсорбционных систем аккумулирования газов. Она отражает количество газа, которое можно извлечь из системы. Оценку

активной емкости можно проводить при различных сценариях циклической работы системы аккумулирования (Рисунок 1.1):

- Сценарий 1. Изотермическая активная емкость V_a^T . В этом случае выдача газа проводится при той же температуре что и заправка, при этом давлению отбора газа соответствует атмосферное давление (0,1 МПа).

$$V_a^T = V_F(P, T) - V_F(P_{0,1}, T) \quad (1.2)$$

- Сценарий 2. Активная емкость системы аккумулирования в неизотермическом режиме ($T \neq \text{const}$, $P \neq \text{const}$), при этом условиями отбора газа, как правило, принимается атмосферное давление и температура 293 К.

$$V_a^H = V_F(P, T) - V_F(P_{0,1}, 293\text{K}) \quad (1.3)$$

Фундаментальная научная проблема в области создания таких систем заключается в слабой разработанности физико-химических подходов формирования адсорбционных систем нового поколения и синтеза нового класса адсорбционно активных материалов, обладающих специфическими свойствами, позволяющими аккумулировать энергетически важные газы с высокой объемной плотностью [4,19].

Стандартизованный подход к решению данной задачи в части создания новых адсорбентов состоит в том, что большинство исследователей пытаются адаптировать существующие методики и технологии синтеза нано-пористых материалов для решения этой проблемы. Однако, как было показано во многих работах, такой подход к получению адсорбентов не приводит к положительным результатам ввиду специфичности работы энергонасыщенных адсорбционных систем [3,24,28]. При этом отсутствует комплексный подход к решению проблемы синтеза и исследования новых материалов, результаты исследований появляются стихийно, при этом в зависимости от профиля исследовательской группы упор делается на область ее научных интересов.

На сегодняшний день можно выделить несколько основных направлений в науке, занимающихся разработкой фундаментальных и прикладных основ адсорбционных систем для аккумуляирования и селективного разделения газов, в частности метана:

1. Экспериментальное исследование общих закономерностей адсорбции газов в микропористых адсорбентах [4,29].

2. Разработка теоретических подходов к описанию адсорбционных равновесий газов в микропористых адсорбентах [3,18,30].

3. Численное моделирование адсорбции газов в пористых структурах методами Монте-Карло, Теории функционала плотности, молекулярной динамики [31–35].

4. Направление разработки новых видов пористых материалов. Среди них можно выделить классические адсорбенты: углеродные адсорбенты, цеолиты, силикагели и перспективные пористые структуры, такие как MOF, COF, PPN, MOP и др. [36–39].

5. Изучение газодинамических и тепловых характеристик масштабированных адсорбционных систем, а также непосредственной разработки самих систем аккумуляирования и их компонентов [26,40–43].

6. Исследование p, T -полей состояний систем активной емкости [12,44].

К настоящему времени опубликовано значительное количество работ по теме аккумуляированию метана с применением адсорбционных технологий [1,11–20,23,26,27,38,39,41,43–56]. Наибольшее количество работ касаются исследования углеродных адсорбентов и МОКС, ввиду их сравнительно высоких значений объема пор и удельной площади поверхности. Основные результаты некоторых работ представлены в таблице 1.

Таблица 1.1. Результаты исследований адсорбционных систем аккумулирования метана, представленные в литературе.

Класс адсорбента	Наименование адсорбента	Температура, К	V_F при 3,5 МПа, $\text{м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$	Ссылка
АУ	MAXSORB-III	300	60	[44]
АУ	Norit R1	298	57	[28]
АУ	CNS196	298	124	[57]
АУ	SMS-22	298	150	[58]
АУ	HSAC-23	300	146	[56]
АУ	C1050P	298	127	[15]
АУ	SMS-15	298	128	[58]
АУ	HSAC-19	299	145	[56]
МОКС	NU-111	298	138	[39]
МОКС	PCN-14	298	220	[47]
МОКС	HKUST-1	298	160	[52]
МОКС	UTSA-20	298	178	[53]
МОКС	Zn-MOF-74	298	171	[54]
МОКС	PCN-61	298	145	[47]

Большинство работ по данной тематике касаются адсорбционного хранения природного газа (метана) в сверхкритической температурной области ($>190,56$ К), так называемой технологии адсорбционного хранения природного газа (АПГ). Во многочисленных работах было показано что наиболее перспективными для этих задач являются микропористые адсорбенты. Применение данной технологии позволяет кратно повысить плотность газовой фазы за счет адсорбции в микропорах, и добиться показателей объемной емкости сопоставимых с технологией компримированного природного газа, но при кратно меньшем давлении.

При этом, исследований адсорбции легких углеводородов в докритической температурной области сравнительно мало, а имеющиеся работы направлены на изучение уже известных материалов (активных углей или MOF-структур) для адсорбции метана в докритических условиях. Отсутствует комплексный подход к получению специализированных адсорбентов с подходящей для данных задач пористой структурой.

Согласно ИЮПАК [59] пористые материалы делятся на различные типы, в зависимости от размера пор D и соответствующего им характера изотерм адсорбции (всего 6 подтипов). Однако с точки зрения построения адсорбционных процессов различного применения, как правило, выделяют три основных группы материалов - микропористые ($D < 2$ нм), микро-мезопористые сорбенты с переходными порами ($2 < D < 50$ нм), а также макро- и непористые ($D > 50$ нм).

Свойство газа конденсироваться в докритической температурной области приводит к тому, что наиболее перспективными материалами представляются микро-мезопористые адсорбенты. Эффект капиллярной конденсации в мезопорах подобных адсорбентов, как показано на рисунке 1.2, приведет к кратному увеличению емкостных характеристик систем аккумулирования. Однако, это рождает за собой дополнительные требования как к адсорбентам и их пористой структуре, так и к системам адсорбционного аккумулирования в целом.

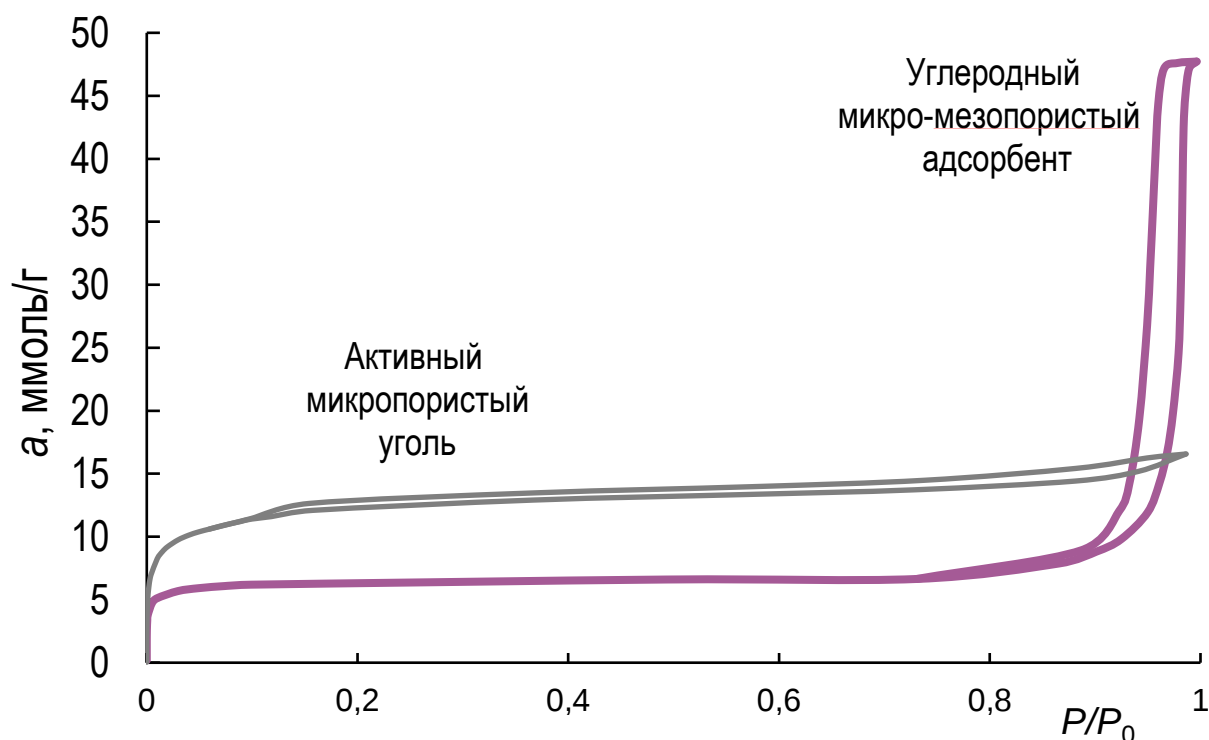


Рисунок 1.2. Расчетные значения адсорбции метана при температуре 111,7 К на микромезопористом углеродном ксерогеле [60] и микропористом активном угле ACWW [61].

1.2. Теоретические основы адсорбции легких углеводородов в микро-мезопористых адсорбентах при докритических условиях

Среди наиболее распространенных теоретических моделей для описания адсорбции веществ сегодня применяются следующие:

- Теория мономолекулярной адсорбции (ТМА), которая опирается на известное уравнение Лэнгмюра [62–65].
- Теория полимолекулярной адсорбции (ТПА), описываемая уравнением Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ) [65–68].
- Теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ) - уравнения Дубинина-Астахова и Дубинина-Радushkevича [30,69–71].
- Численные подходы DFT, NLDFT, подходы молекулярной динамики и т. д. для описания сорбционных систем [33,72–75].

В большинстве работ по исследованию адсорбции метана в микропористых адсорбентах, толкование явления адсорбции базируется на общеизвестных теориях адсорбции на поверхности – Лэнгмюра (ТМА) и БЭТ (ТПА). При этом принято полагать, что с увеличением удельной поверхности адсорбента по БЭТ неминуемо увеличивается его адсорбционная активность. Подходы ТМА и ТПА часто используются для аппроксимации изотерм адсорбции, однако они не определяют взаимосвязи сорбционной активности с реальными физико-химическими и структурными свойствами адсорбентов. DFT (Density Functional Theory) и производные от теории методы (NLDFТ, 2D-NLDFТ и др.) удовлетворительно работают для модельных пористых структур, например, щелевидных или цилиндрических пор.

Однако использование данных методов для построения новых адсорбционных систем с реальными адсорбентами все еще далеко от реальности.

В общем случае, при адсорбции газов в докритической области имеет место несколько механизмов адсорбции – адсорбция в микропорах, адсорбция на поверхности мезопор и капиллярная конденсация в мезопорах.

1.2.1. Адсорбция в микропорах

В силу малого размера микропор ($D < 2$ нм) адсорбционные поля стенок этих пор способны перекрываться, что приводит к значительному повышению энергии адсорбции. Кроме того, малый размер приводит к сравнительно малому объему отдельных пор, т.е. отдельно взятая пора может вместить всего несколько молекул адсорбата. Таким образом адсорбированные молекулы занимают весь объем пор, а плотность их упаковки может достигать плотности жидкой фазы. М.М. Дубининым была сформулирована Теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [76], позволяющая с удовлетворительной сходимостью с экспериментальными данными проводить описание и расчет адсорбции в микропористых адсорбентах.

Основным уравнением ТОЗМ является уравнение Дубинина-Радушкевича:

$$a = a_0 \exp \left(\frac{A}{E} \right)^2 \quad (1.4)$$

где, a_0 – предельная величина адсорбции в микропорах при данных P и T , ммоль/г; A – дифференциальная молярная работа адсорбции, Дж/моль; E – характеристическая энергия адсорбции, Дж/моль;

Дифференциальную молярную работу адсорбции можно рассчитать по уравнению:

$$A = RT \ln \left(\frac{f_s}{f} \right) \quad (1.5)$$

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

Уравнение 1.4, позволяет проводить описание адсорбционных равновесий в микропорах в любом интервале температур и давлений.

Стоит отметить, что коэффициент 2 в уравнении 1.4 не является постоянным, а зависит от типа адсорбента, что отражено в уравнении Дубинина-Астахова:

$$a = a_0 \exp \left(\frac{A}{E} \right)^n \quad (1.6)$$

В многочисленных работах, в том числе касающихся исследований адсорбционных систем аккумуляирования метана, сообщается что использование уравнения 1.4 для аппроксимации экспериментальных изотерм адсорбции газов на адсорбентах различной природы показывает удовлетворительную сходимость [14,16,69]. Тем не менее существуют системы адсорбент-адсорбат для которых уравнение ДА показывает ошибку вплоть до 20% [19,30]. Особенно заметны расхождения становятся при описании адсорбции в области низких заполнений ($a/a_0 < 0,3$).

С целью повышения сходимости может быть использован подход, основанный на подборе коэффициентов n и E уравнения ТОЗМ на основании данных об адсорбции при низком давлении и последующий расчет полной изотермы. Данный подход применительно к адсорбции метана и этана был изучен в [19,30,77]. Подбор коэффициентов ур-я ТОЗМ позволяет в значительной степени повысить сходимость экспериментальных и расчетных данных.

1.2.2. Адсорбция на поверхности мезопор

Перед началом капиллярной конденсации происходит адсорбция на поверхности мезопор по механизму образования адсорбционной пленки. Заполнение поверхности мезопор происходит адсорбатом на всем интервале давлений вплоть до начала капиллярной конденсации. Однако ввиду значительно большей энергии адсорбции в микропорах по сравнению с мезопорами ($P/P_s < 0,2-0,3$), вклад адсорбции на поверхности мезопор сравнительно мал. В связи с чем адсорбция по механизму образования адсорбционной пленки оказывает значительное влияние на термодинамические и емкостные характеристики системы после заполнения микропор адсорбента.

Основной характеристикой при данном механизме адсорбции является толщина адсорбционной пленки t . Учет данного параметра необходимо проводить при оценке распределения мезопор по размерам с применением уравнения Кельвина.

Образование адсорбционной пленки фактически представляет собой полимолекулярную адсорбцию. Однако применимость уравнения БЭТ ограничивается относительными давлениями около $0,3 P/P_s$, а зачастую и меньшими, в связи с чем оно не может быть использовано для корректной оценки t в необходимой области давлений.

Наиболее прямым методом оценки t является получение изотермы для непористого материала той же природы что и рассматриваемый пористый материал. В таком случае предполагается что при одной и той же величине

относительного давления толщина полимолекулярного слоя на поверхности непористого материала равна толщине адсорбционной пленки t на поверхности мезопор. В этом случае толщина адсорбционной пленки выражается следующим соотношением [78]:

$$t = \frac{aV_m}{S} \quad (1.7)$$

где, a – величина адсорбции, ммоль/г; V_m – молярный объем жидкого адсорбата, см³/моль; S – удельная площадь поверхности непористого материала, м²/г.

Экспериментальные исследования по определению толщины адсорбционной пленки t на адсорбентах различной природы проводились разными коллективами исследователей [79–81].

В [80] Уиллер предложил использовать уравнение Френкеля-Хелси-Хилла для оценки t :

$$t = 6,053 \left(\frac{-1}{\ln\left(\frac{P}{P_S}\right)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.8)$$

В работе [79] Гаркинсом и Юрой на основании экспериментальных данных адсорбции азота на различных непористых твердых телах было получено следующее уравнение:

$$t = \left(\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{P}{P_S}\right)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.9)$$

Наилучшую сходимость с экспериментальными данными позволяет получить эмпирическая зависимость, полученная Де-Буром [81], которая учитывает влияние адсорбционного потенциала стенок пор:

$$\log\left(\frac{P}{P_S}\right) = 0,1682^{-0,1137t} - \frac{16,11}{t^2} \quad (1.10)$$

Приведенные выше эмпирические зависимости позволяют рассчитать толщину адсорбционной пленки t в Å, при адсорбции азота при 77К.

1.2.3. Капиллярная конденсация

Процесс капиллярной конденсации представляет собой фазовый переход, происходящий в пористом пространстве мезопор, при давлениях меньших чем давление насыщенного пара адсорбата. Изотермы адсорбции-десорбции при протекании капиллярной конденсации характеризуются наличием петли гистерезиса.

Описание параметров мезопор и происходящей в них капиллярной конденсации сегодня зачастую строится на подходе Кельвина [82]. Уравнение Кельвина позволяет оценить величину относительного давления, при котором начнется капиллярная конденсация в порах радиуса r :

$$\ln \left(\frac{P}{P_S} \right) = \frac{2\sigma V_m}{rRT} \cos(\varphi) \quad (1.11)$$

где, σ – поверхностное натяжение, Дж/м²; V_m – молярный объем жидкого адсорбата, см³/моль; φ – краевой угол мениска жидкости со стенками капилляра.

Определение величины краевого угла φ является довольно трудной задачей в случае пористых твердых тел, в связи с чем при использовании уравнения 1.11 делают предположение о том, что жидкий адсорбат полностью смачивает стенки пор, т.е. $\varphi = 0$.

Стоит отметить, что Кельвиновский радиус r равен сумме радиусов поры (радиус той части поры, которая не заполнена адсорбционной пленкой перед началом капиллярной конденсации) и толщины адсорбционной пленки t .

Наибольший интерес представляет расчет распределения мезопор по размерам. С его помощью можно наиболее качественно оценить структуру адсорбента. Традиционные методы расчета характеристик мезопор основаны на предположении о модельной форме пор (цилиндрические, щелевидные и др.). Наиболее распространенным методом расчета распределения мезопор по размерам является методы Киселева [83] и Баррета-Джойнера-Халенда (ВЖН) [84]. В основе которого лежит ступенчатая процедура разбиения десорбционной ветви изотермы на участки и последующий ступенчатый

расчет опорожняемого объема пор от точки, соответствующей максимальному относительному давлению в интервале P/P_s от 1 до 0,3. Расчет объема пор проводят на основании полученных значений площади поверхности пор и выбранной модели формы пор.

1.3. Термодинамика адсорбции углеводородов при докритических температурах

Физическая адсорбция газов и паров в пористых твердых телах сопровождается выделением теплоты. В связи с чем, наиболее информативной термодинамической характеристикой, которая позволяет оценить энергетику процесса адсорбции, является дифференциальная теплота адсорбции q . Расчет q , как правило, проводят для определенных интервалов адсорбции. В таком случае проводят определение дифференциальной изостерической теплоты адсорбции q_{st} . Вид полученной зависимости $q_{st} - a$, позволяет провести оценку однородности/неоднородности поверхности адсорбента, наличии специфических адсорбционных центров на поверхности адсорбента, а также характере взаимодействий «адсорбента-адсорбат» и «адсорбат-адсорбат».

Фактически теплота процесса адсорбции представляет собой разность энтальпии газовой фазы h_g и дифференциальной энтальпии адсорбционной системы $(\partial h_1/\partial a)_T$:

$$q_{st} = h_g - (\partial h_1/\partial a)_T \quad (1.12)$$

Наиболее полное выражение для расчета дифференциальной изостерической теплоты адсорбции было получено В.А. Бакаевым на основе положений статистической термодинамики [85]:

$$q_{st} = -R \cdot Z \cdot \left[\frac{\partial(\ln P)}{\partial(1/T)} \right]_a \cdot \left[1 - \left(\frac{\partial V_a}{\partial a} \right)_T / v_g \right] - \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)_T \cdot \left[V_a - T \cdot \left(\frac{\partial V_a}{\partial T} \right)_a \right] \quad (1.13)$$

где Z – коэффициент сжимаемости равновесной газовой фазы при давлении P , Па и температуре T , К; v_g – удельный объем газовой фазы, м³/кг;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); $V_a = V_0/m_0$ – удельный приведенный объем адсорбционной системы «адсорбент-адсорбат», см³/г; V_0 и m_0 – соответственно объем и масса регенерированного адсорбента.

Приведенное уравнение наиболее полно учитывает факторы, влияющие на величину дифференциальной изостерической теплоты адсорбции, такие как: адсорбционно стимулированная деформация – $(\partial V_a/\partial a)_T$ (изотермическая деформация) и температурная деформация адсорбента $(\partial V_a/\partial T)_a$ (изостерическая деформация), крутизна наклона изотерм адсорбции $(\partial P/\partial a)_T$, и изостер $[\partial \ln P/\partial (1/T)]_a$, а также неидеальность газовой фазы – Z .

По различным оценкам [26,41,45], вклад составляющих, отвечающих за адсорбционно стимулированную и термическую деформацию адсорбента при температурах выше критической ограничивается 5-10%. В связи с чем, обычно, этими факторами пренебрегают и ведут расчет по следующему уравнению:

$$q_0 = -R \cdot \left[\frac{\partial (\ln P)}{\partial (1/T)} \right]_a - \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)_T V_a \quad (1.14)$$

Интегрирование зависимости $q_{st} - a$ позволяет вычислить величину интегральной теплоты адсорбции Q_{st} , свидетельствующей об интегральном тепловом эффекте равновесного процесса адсорбции до конкретного уровня заполнений. Интегральная теплота адсорбции применяется при расчете тепломассопереноса, температуры разогрева слоя адсорбента, а также других параметров систем аккумулирования.

Еще одной важной характеристикой адсорбционных систем аккумулирования является изменение изостерической энтропии адсорбционной системы, позволяющая конкретизировать процессы, происходящие в системе при адсорбции:

$$s_1 = s_g - q_{st}/T, \quad (1.15)$$

где s_g – энтропия газовой фазы адсорбтива в термодинамическом равновесии с адсорбатом, Дж/(моль·К).

С помощью данного параметра можно оценить характер межмолекулярного взаимодействия адсорбата. Однако, в литературе, расчётом дифференциальной энтропии системы обычно пренебрегают.

1.4. Адсорбенты для аккумуляирования легких углеводородов в докритических условиях

1.4.1. Характеристики, влияющие на эффективность адсорбента при аккумуляировании легких углеводородов при докритических температурах

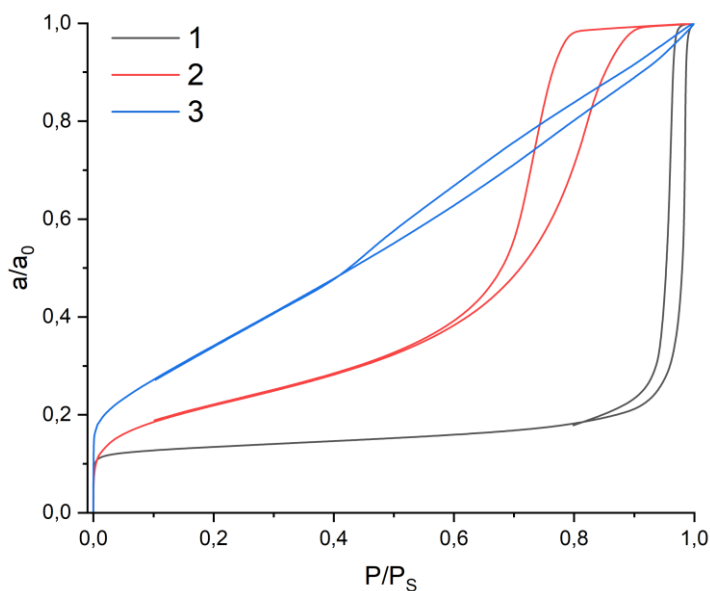
Влияние распределения мезопор по размерам на эффективность систем аккумуляирования

При выборе адсорбента с целью использования в адсорбционных системах аккумуляирования целевой задачей является достижение максимально возможных значений полной и активной объемной емкости системы. Как V_F , так и V_A зависят не только от параметров пористой структуры адсорбента, например, объема пор, но и от формы изотермы адсорбции, насыпной плотности адсорбента, а также условий их определения (температуры и давления заправки/выдачи). В следствие чего выбор адсорбента с наибольшим удельным объемом пор не всегда является целесообразным.

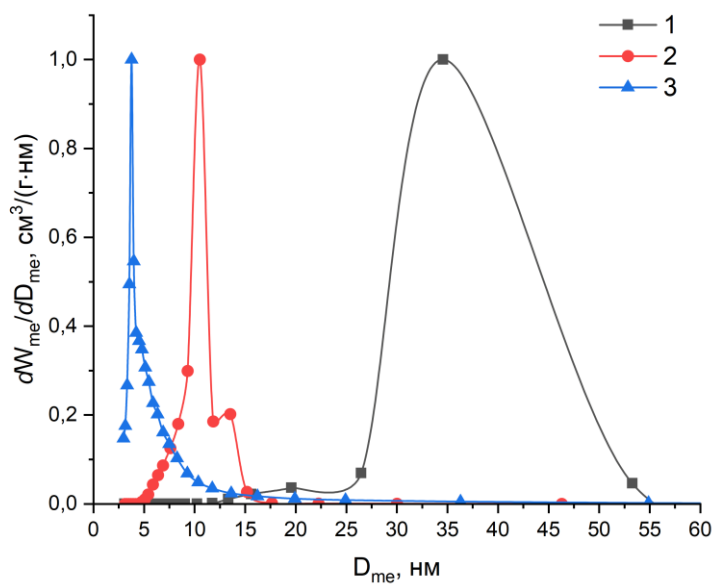
Наличие эффекта капиллярной конденсации, а также гистерезиса при адсорбции-десорбции газов в докритических условиях будет оказывать непосредственное влияние на объемные характеристики системы аккумуляирования. Повышение объема мезопор повлечет за собой увеличение количества запасаемого газа за счет эффекта КК. Тогда как, распределение мезопор по размерам, будет оказывать влияние на вид петли гистерезиса, и следовательно, на характер процесса заправки/выдачи. Ниже будет рассмотрено влияние распределения мезопор адсорбента по размерам, и как

следствие разной формы изотермы, на эффективность системы аккумулирования на примере нескольких случаев.

На рисунке 1.3 приведены примеры модельных изотерм адсорбции-десорбции для адсорбентов с различным распределением пор по размерам.



а



б

Рисунок 1.3. Модельные изотермы адсорбции-десорбции (а) на адсорбентах с различным распределением мезопор по размерам (б).

Кривая 1 соответствует адсорбенту с широкими мезопорами ($D > 20$ нм). Подобный вид петли гистерезиса приведет к относительно большим значениями как полной, так и активной удельной объемной емкости системы. Однако, начало капиллярной конденсации при величине давления около 0,8-0,9 P/P_s приведет к тому, что эффективная эксплуатация системы хранения на основе подобного адсорбента возможна только при давлении выше данной точки. Так же отсутствие узких мезопор ($D < 20$ нм) приводит к тому, что на довольно большом участке изотермы (0,1-0,8 P/P_s) повышение давления не ведет к существенному повышению адсорбции, и как следствие емкости системы. Кроме того, резкое снижение давления при выдаче газа из заполненной системы может привести к выбросу большого объема газа за кратковременный срок в следствие сравнительно «узкой» петли гистерезиса. Таким образом, адсорбенты, имеющие в своей структуре преимущественно широкие мезопоры ($D > 20$ нм) не являются предпочтительными.

Подобный вид изотермы характерен для некоторых широкопористых углеродных адсорбентов и ксерогелей (Рисунок 1.4) [86].

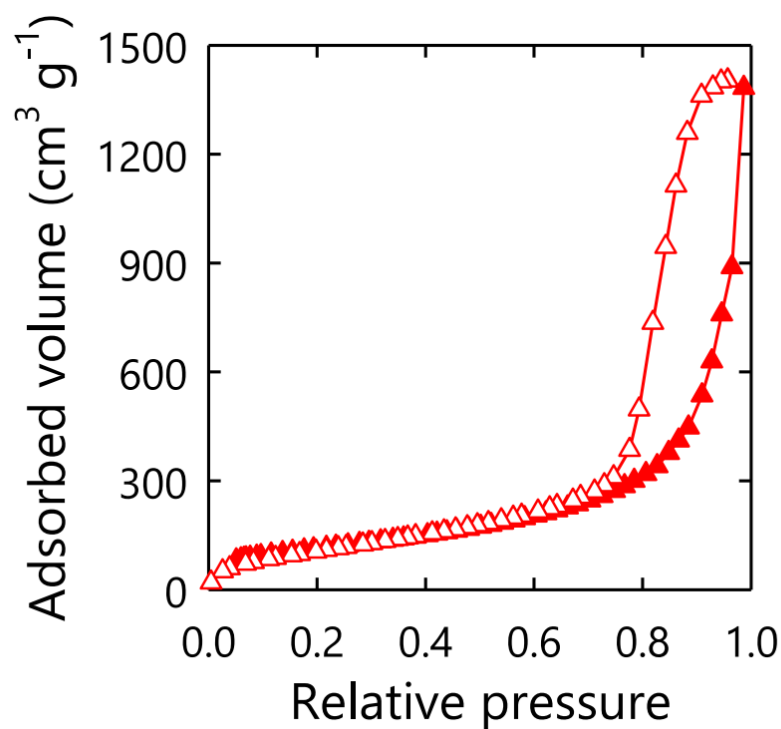
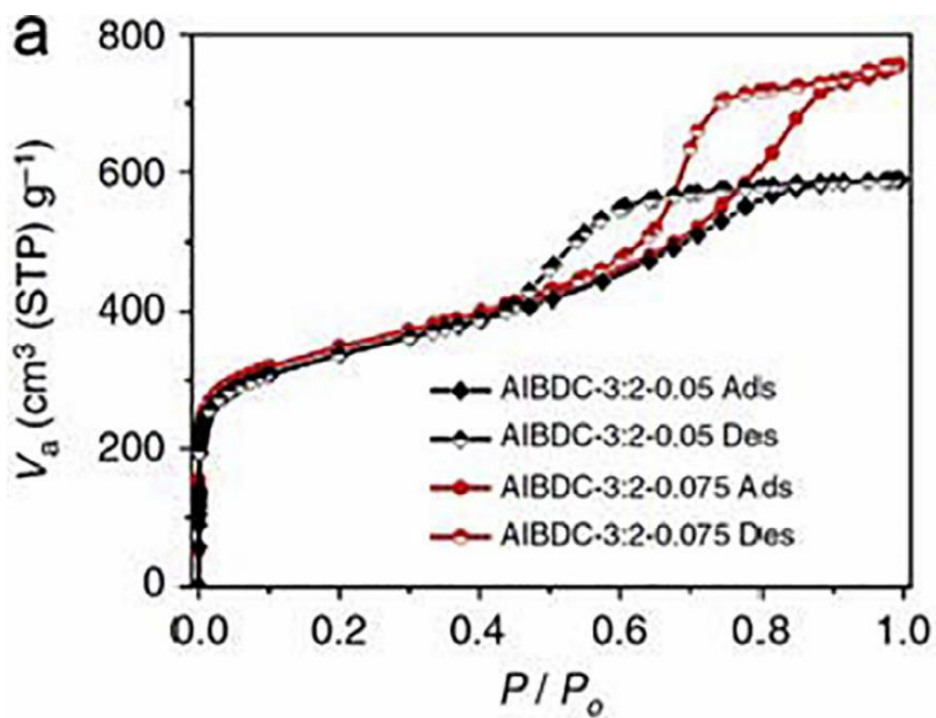


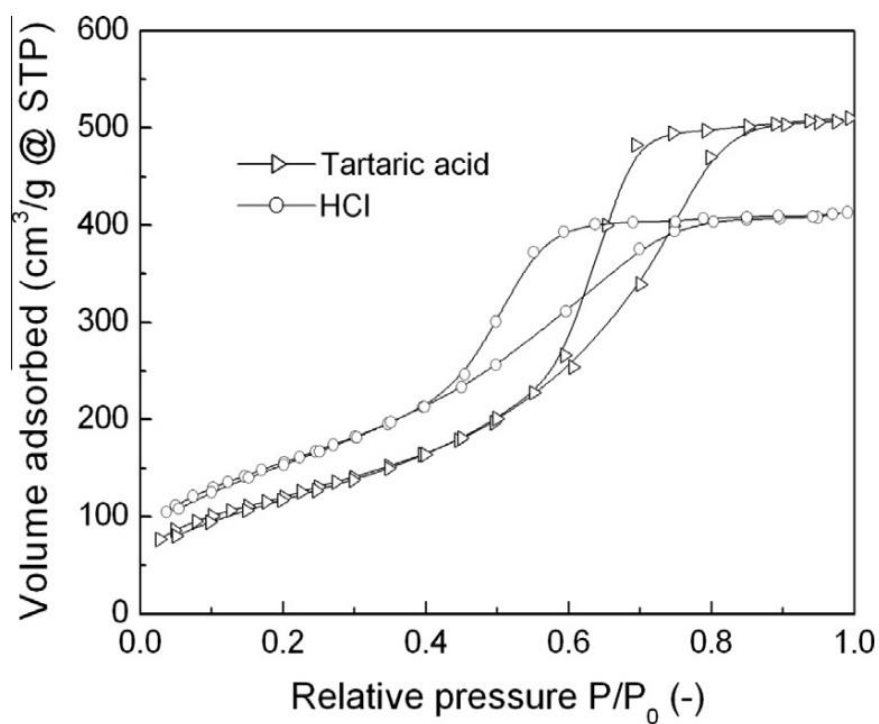
Рисунок 1.4. Изотерма адсорбции азота на углеродном ксерогеле полученном из целлюлозных нановолокон [86].

Кривая 2 соответствует адсорбенту с мезопорами диаметром от ~ 5 до ~ 20 нм. Капиллярная конденсация, в этом случае, начинается при значениях $P/P_s = 0,5-0,6$. Подобная форма изотермы может обеспечить сравнительно высокие значения активной емкости системы, однако значения полной объемной емкости на участке $\sim 0,1-0,6 P/P_s$ будут уступать адсорбенту с узкими мезопорами (кривая 3 на рисунке 1.3). Наличие участка на кривой десорбции с постоянным значением адсорбционной емкости, так же является не желательным, так как на начальном этапе процесса выдачи газа активная емкость системы с подобным адсорбентом может быть крайне низкой.

Подобный вид изотермы адсорбции характерен для большинства силикагелей, пористых стекол, а также для микромезопористых МОКС, как показано на рисунке 1.5 [87,88].



a



б

Рисунок 1.5. Изотермы адсорбции N_2 при 77 K на МОКС Al-BDC [88] и силикагеле, полученном при помощи различных прекурсоров [87].

Теоретически, наиболее предпочтительным является адсорбент, обладающий диаметром мезопор примерно от 3 до 10 нм. Модельная изотерма адсорбции-десорбции подобного адсорбента соответствует **кривой 3** на рисунке 1.3. Точка начала капиллярной конденсации соответствует $P/P_s \sim 0,3-0,4$. В таком случае обеспечивается плавное заполнение всего пористого пространства адсорбента без явных перегибов на изотерме адсорбции. Отсутствие сравнительно крупных мезопор приводит к почти полному схождению ветви адсорбции и десорбции петли гистерезиса, что нивелирует негативное влияние формы петли на активную емкость системы. Адсорбенты с подобной структурой могут обеспечить сравнительно высокие значения как полной, так и активной объемной емкости, на протяжении всего цикла работы системы аккумулирования.

Стоит отметить, что выше описаны общие подходы к оценке эффективности того или иного адсорбента исходя из вида изотермы адсорбции-десорбции. Адсорбционные системы аккумулирования могут эксплуатироваться в широких интервалах температур и давлений как при заправке, так и при выдаче. В связи с чем при разных термодинамических условиях работы могут быть эффективны адсорбенты с разным распределением пор по размерам и формой изотермы адсорбции.

Содержание микропор в структуре адсорбента

Полное заполнение объема микропор адсорбатом достигается при $P/P_s < 0,2-0,3$, что является положительным фактором при адсорбции в области сверхкритических температур, так как позволяет достичь плотности адсорбата близкой к плотности жидкой фазы при давлениях сильно меньше давления насыщенного пара.

При переходе в область докритических температур подобный ход изотермы (с резким подъемом в начальной области) безусловно способствует повышению полной объемной емкости системы V_F , однако в это же время ведет к снижению активной емкости V_a , за счет повышения значений

адсорбции в области низких относительных давлений. Данный фактор особенно заметен при эксплуатации системы в изотермических условиях при температурах близких к температуре кипения адсорбтива. Принятое значение давления выдачи газа (0,1 МПа) не всегда будет попадать на начальный участок изотермы. Например, при температуре 120 К, давление насыщенных паров метана составляет 0,191 МПа, т.е. $0,1 \text{ МПа} = 0,52 P/P_s$. При таком значении относительного давления объем микропор полностью заполнен адсорбатом. В подобных условиях адсорбент со значительной долей микропор может проявлять крайне низкие значения активной емкости.

Нивелировать недостаток микропор, в данном случае, можно путем увеличения их размеров, и как следствие уменьшения характеристической энергии адсорбции в них. Большой размер пор приведет к менее крутой изотерме адсорбции в микропорах, при этом практически не повлияет на максимальное значение адсорбции (если объем микропор остался неизменным). Таким образом предпочтительными являются адсорбенты с широкими микропорами, диаметром $\sim 1,2\text{-}2$ нм, при этом доля микропор от суммарного объема пор не должна превышать 50%, во избежание значительного влияния на активную объемную емкость системы.

Насыпная плотность адсорбентов

Промышленные активные угли, как правило, выпускаются в виде гранул либо порошков. Что обусловлено спецификой их применения в различных процессах очистки – необходимостью обеспечить проницаемость слоя сорбента для жидкости или газа. Однако, для задач аккумуляирования газов, порошкообразная или гранулированная форма сорбента не является предпочтительной, так как необходимо заполнить максимальное возможное количество объема аккумулятора адсорбентом. С этой точки зрения наиболее эффективной является форма монолитных блоков или таблеток.

Как уже отмечалось ранее при расчете полной объемной емкости системы учитывается как адсорбированная, так и свободная газовая фаза. Учет свободной газовой фазы проводится с помощью порозности адсорбента ε .

Расчет порозности для монолитной формы адсорбента ведут по следующему уравнению:

$$\varepsilon = 1 - W_S d \quad (1.16)$$

где, W_S – суммарный объем пор, см³/г; d – плотность монолитного адсорбента, г/см³.

Плотность газа в адсорбированном виде близка к плотности жидкой фазы. В связи с чем для достижения максимальной эффективности адсорбционной системы аккумуляирования необходимо стремиться к получению адсорбента с минимально возможным значением порозности.

1.4.2. Различные типы микро-мезопористых адсорбентов

Пористые твердые тела представлены обширным рядом материалов – цеолиты, силикагели, активные угли, металлоорганические каркасные структуры, пористые стекла и др [49,89–91].

В таблице 1 представлен аналитический скрининг адсорбентов различной природы с целью оценки их эффективности для аккумуляирования ЛУ в докритических условиях. Основным параметром для оценки эффективности принимали расчётное значение удельной объемной емкости системы аккумуляирования метана при 111,66 К и давлении насыщенного пара метана. Так как исследования, приведенные в литературе, проводились на адсорбентах разной формы (порошок, гранула и др.) в качестве насыпной плотности для расчета V_f была принята кажущаяся плотность:

$$d_{app} = d_{crist} + \frac{1}{W_S} \quad (1.17)$$

где, d_{crist} – кристаллическая плотность адсорбента, г/см³;

Величина кажущейся плотности представляет собой теоретически максимально возможную плотность монолитного адсорбента достижимую без ущерба для пористой структуры.

Таблица 1.2. Структурно-энергетические характеристики, а также расчетное значение полной объемной емкости системы аккумулирования метана при 111,7 К различных адсорбентов, представленных в литературе. ПС – пористое стекло; АУ – активный уголь; СГ – силикагель; МОКС – металлоорганическая каркасная структура.

Адсорбент	Тип	W ₀ , см ³ /г	E ₀ , кДж/ моль	X ₀ , нм	W _s , см ³ /г	W _{me} , см ³ /г	W ₀ / W _s , %	V _f , м ³ НТД/м ³ При 111,7 К и 0,1 МПа	Ссылка
Vycor porous glass	ПС	0,08	5,2	2,3	0,35	0,27	23	260	[91]
Maxsorb- III	АУ	1,8	11,9	1,01	2,01	0,21	90	506	[92]
Sorbonorit- 4	АУ	0,41	22,8	0,53	0,47	0,06	87,2	306	[45]
AU-1	АУ	0,27	20,3	0,59	0,4	0,13	67,5	281	[14]
FAS-300	АУ	0,94	16,5	0,72	2,02	1,11	46,5	507	[93]
Silica gel 60	СГ	0,04	16,9	0,71	0,82	0,78	4,8	393	[94]
MCM-41	СГ	0,36	13,6	0,88	0,74	0,38	48,6	377	[95]
SBA-15	СГ	0,2	17,1	0,7	1,05	0,85	59,4	428	[49]
DUT-49	МОКС	1,26	14,1	0,85	2,91	1,65	43,3	420	[55]
HKUST-1	МОКС	0,78	18,2	0,66	0,8	0,02	97,5	247	[52]
NU-111	МОКС	2,09	13,2	0,9	2,1	0,01	98	396	[39]
PCN-14	МОКС	0,87	22,6	0,53	0,9	0,03	96,6	265	[51]

Углеродные пористые материалы

Адсорбцию метана исследовали на различных материалах углеродной природы (МУП): активных углях [11,26,46] и нанодисперсных углеродных материалах, а именно углеродных нанотрубках (УНТ) [18,32,96,97], углеродных нановолокнах и графеновых структурах [37,98,99]. Наиболее перспективными среди углеродных пористых материалов представляются активные угли ввиду простоты и дешевизны их производства, и при этом сравнительно высоких значений объема пор.

Экспериментальные работы в области низкотемпературной адсорбции метана (докритическая область) в углеродных сорбентах проводились, к примеру, в [8,14,44,48,92,100]. Так, в [92,100] представлены результаты исследований адсорбции метана при температурах 120-220К на перспективном углеродном адсорбенте Maxsorb-III, обладающим значительным потенциалом для аккумуляции метана при докритических температурах. При этом была достигнута емкость 77% масс. при температуре 120К (Рисунок 1.6). Кроме того, в [101] исследованы термодинамические характеристики системы метан/Maxsorb-III в докритических условиях.

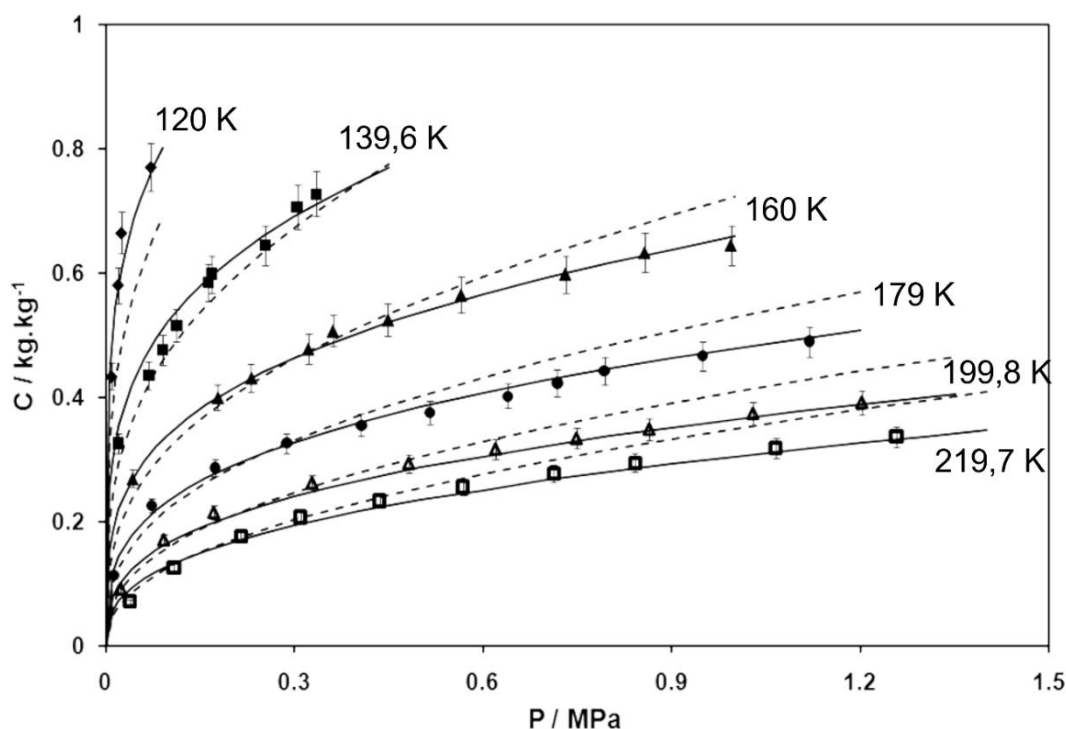


Рисунок 1.6. Изотермы адсорбции метана при температурах 120-220 К на адсорбенте MAXSORB-III [92].

В работах [14,16,93] было показано что промышленные активные угли могут быть эффективны для адсорбционного аккумулирования метана, проявляя значения адсорбции вплоть до 13 ммоль/г при температуре 178 К. Так же некоторые промышленные адсорбенты (FAS-300) обладают сравнительно большой долей мезопор $\sim 47\%$. Потенциально подобные адсорбенты способны проявлять довольно высокие значения полной объемной емкости вплоть до $500 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$. Однако, большая часть промышленных углеродных адсорбентов выпускается в гранулированном виде что не является предпочтительным для систем аккумулирования.

Обширное количество работ в области адсорбционного аккумулирования метана направленно на исследование применения микропористых активных углей [4,14,19,42], вследствие специфических требований к системам АПГ. В работе [4] отмечается что эффективность подобных материалов напрямую зависит от объема и размера микропор адсорбента, наиболее оптимальными параметрами при этом является диаметр микропор 1,1-1,2 нм и максимально возможный объем микропор. Как уже

отмечалось ранее такой подход не является наиболее предпочтительным с точки зрения аккумулирования метана в докритической температурной области.

Общий вывод для использования таких материалов заключается в том, что наиболее перспективны для реального применения углеродные адсорбенты с прецизионной пористой структурой (для метана – ширина пор от 1,1 до 1,2 нм), настройка которой является важной фундаментальной проблемой.

Металлорганические каркасные структуры (МОКС, MOF)

Теме адсорбционного аккумулирования метана в MOF посвящено большое количество работ, обзор которых широко представлен в [47,51,53,54,89,102]. Большинство работ рассматривают адсорбцию метана при сверхкритических температурах (как правило выше 273 К) и умеренных давлениях (до 3.5 МПа), а постановка задачи не направлена на применение в низкотемпературных системах.

Исследование перспектив применения металлорганических каркасных структур в системах низкотемпературного аккумулирования проводили в [50,89], где исследовали адсорбцию метана на MIL-101(Cr) и MIL-53(Al) при температурах от 125 до 298 К. Авторами данных работ был представлен вариант циклической работы системы – заправка при докритических (125-160 К), а выдача газа при сверхкритических температурах (на уровне 298 К). Было показано, что максимальная объемная емкость системы с MIL-101(Cr) достигает $360 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$. Активная емкость системы достигает значений $240 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$ при этом ограничивающим фактором для ее роста является объем микропор, а также высокая энергия адсорбции при низких давлениях, которая определяет неизвлекаемый объем газа.

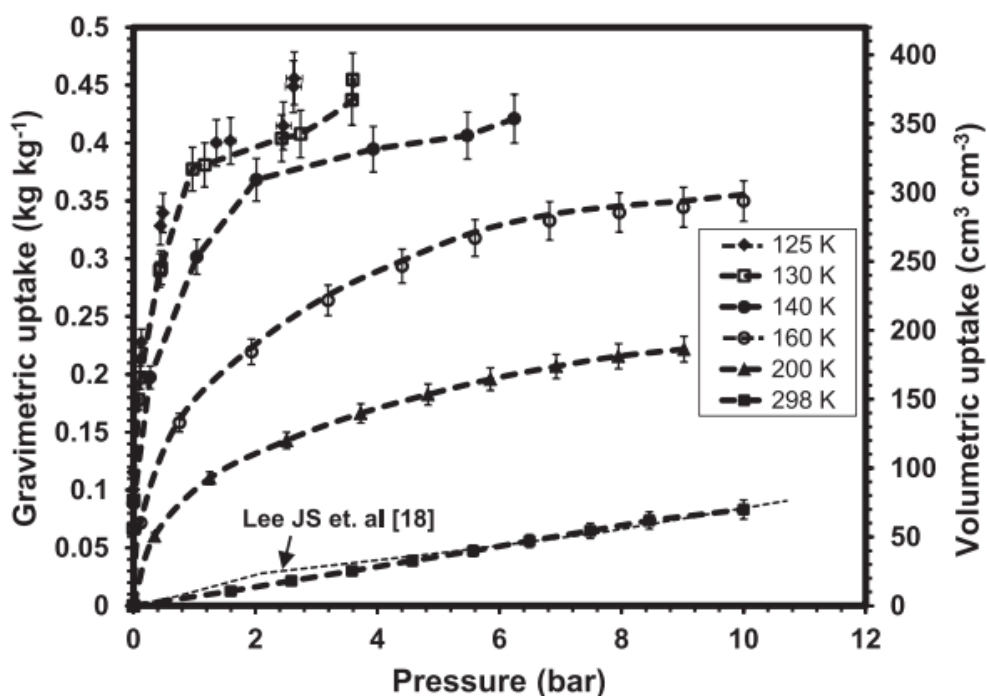


Рисунок 1.7. Гравиметрическая и объемная емкость системы аккумулирования метана на основе МОКС MIL-101(Cr) [89].

Мезопористые MOF имеют перспективы для низкотемпературного аккумулирования метана в связи с возможностью подбора параметров пор в широких интервалах, что важно для контроля свойств петли гистерезиса и контроля капиллярной конденсации [103,104].

Отличительной особенностью MOF и аналогичных материалов является их низкая стабильность, что особенно проявляется при их функционализации, например, при экструзии или формовании. Кроме того, MOF все еще остаются довольно дорогостоящим материалом, синтез которых сравнительно трудно масштабировать.

Силикагели, пористые стекла

Известны работы по исследованию адсорбции метана в силикагелях [49,90,95]. Силикагели показывают, в целом высокую емкость – образцы SBA-15 и MCM-41 способны аккумулировать около 370-430 м³ (НТД)/м³. Однако их недостатком является сравнительно низкий объем пор, как правило ограничивающийся ~1,1 см³/г. Работы о возможности их применения для

хранения метана известны, но применительно к формированию газовых гидратов в присутствии молекул воды и при сверхкритических температурах [49,90]. С точки зрения емкостных свойств по аккумулярованию метана (без гидратов) СГ зачастую уступают углям.

Стоит упомянуть пористые стекла, синтез которых, как правило, состоит в «вымывании» одного из компонентов стекла путем химической обработки кислотами, что приводит к образованию пористого пространства в кремнеземном скелете [91]. Однако они зачастую сильно уступают СГ и АУ по объему мезопор и емкостным характеристикам

Согласно литературе, наибольшие перспективы для систем аккумулярования метана сегодня связывают углеродными материалами, в основном с активными углями.

1.4.3. Активные угли с развитой микро-мезопористой структурой и способы их получения

Углеродные адсорбенты с развитой мезопористой структурой привлекают большое внимание во многих областях научных исследований – адсорбционное разделение и аккумулярование, опреснение и очистка воды, катализ, применение в качестве материалов для электродов, батарей. Однако, для большинства описанных применений, наибольший интерес представляют мезопористые активные угли, как правило, с небольшим объемом микропор. При этом работ направленных на получение углеродных материалов с развитой как микро, так и мезопористой структурой сравнительно мало.

Темплатный синтез

Темплатный синтез позволяет получить углеродные адсорбенты с необходимой для тех или иных задач структурой, т.е. распределением пор по размерам. При этом возможно использование как жестких (hard) так и мягких (soft) темплатов [105,106].

Синтез с использованием жестких темплатов, как правило, включает в себя следующие стадии [106]:

- Получение мезопористой кремнеземной матрицы с контролируемой архитектурой
- Введение подходящего углеродного прекурсора в мезопоры путем влажной пропитки или химического осаждения из паровой фазы
- Полимеризация полученного композита с последующей карбонизацией при высокой температуре
- Удаление кремнеземной формы путем травления

Полученная углеродная структура является копией исходной кремнеземной матрицы.

Синтез с использованием мягких темплатов включает в себя следующие стадии [105]:

- Формирование супрамолекулярного набора молекул
- Полимеризация композита с высокой степенью сшивки
- Удаление темплата
- Карбонизация

В последние годы темплатный метод синтеза набирает все большую популярность ввиду того, что позволяет строго контролировать мезопористую структуру и получать активные угли для конкретных задач. Так в работе [107] описан метод получения наноразмерных сферических частиц углеродного мезопористого материала с помощью применения жесткого темплата. Суммарный объем пор полученного материала составил $2,63 \text{ см}^3/\text{г}$, а удельная поверхность по БЭТ более $2400 \text{ м}^2/\text{г}$. Изотерма адсорбции-десорбции, а также распределение пор по размерам представлены на рисунке 1.8.

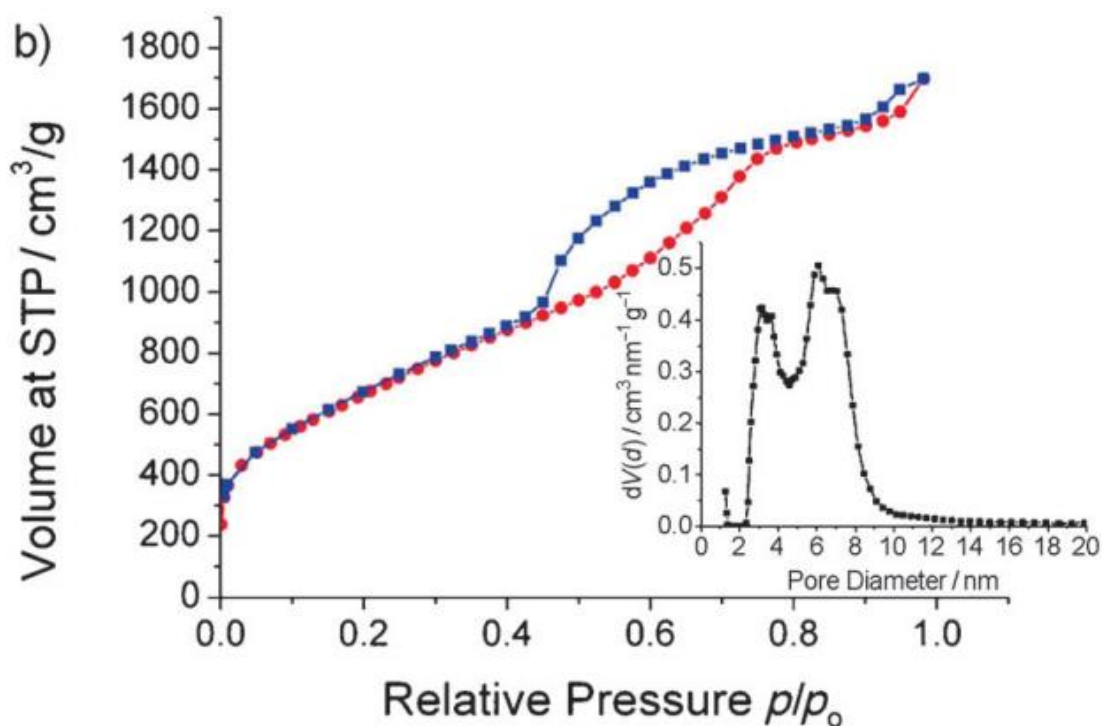


Рисунок 1.8. Изотерма адсорбции-десорбции азота при 77 К и распределение пор по размерам сферических частиц мезопористого углеродного материала [107].

В целом темплатный метод синтеза позволяет получать микромезопористые углеродные материалы со сравнительно высокими значениями объема пор и доли мезопор. Однако суммарный объем пор для известных в литературе материалов зачастую ограничивается 1,0-1,2 см³/г. Кроме того, темплатный метод синтеза, хоть и позволяют синтезировать углеродные материалы с контролируемой пористой структурой, а также со сравнительно высокими значениями объема пор, тяжело поддается масштабированию, являются трудозатратными и сравнительно дорогостоящими.

Активация отходов биомассы

Активные угли с развитой микро-мезопористой структурой могут быть получены путем химической/физической активации карбонизата полученного пиролизом отходов биомассы (скорлупа орехов, отходы деревообрабатывающей промышленности и др.) [108,109]. Как правило

активирующие агенты представляют собой обезвоживающие агенты, которые удаляют кислород и водород из лигноцеллюлозного материала и увеличивают пористость. Наиболее распространёнными активаторами являются хлорид цинка (ZnCl_2), ортофосфорная кислота (H_3PO_4) и гидроксид калия (KOH). В случае физической активации, наиболее часто применяют водяной пар, а также диоксид углерода [110–113].

В данном случае контроль пористой структуры можно осуществлять различными способами. Получаемый углеродный материал даже после нескольких стадий активации все еще может сохранять микроструктуру выбранного прекурсора. Подбор условий карбонизации, активирующего агента а также соотношения активатор : карбонизат позволяет в некоторой степени регулировать микро-мезопористую структуру, как было показано в [113–115].

Общий принцип активации состоит в разрушении структуры лигнина исходной биомассы и получение углеродного каркаса. Образование пор при этом происходит путем удаления части углерода с поверхности каркаса посредством различных химических реакций между активатором и карбонизатом [111,112].

Стоит отметить, что применение химической/физической активации карбонизатов приводит к развитию общей пористости углеродного материала. Например, в работе [113] было показано что для получения максимального объема микропор с применением гидроксида калия в качестве активатора оптимальной температурой является 800°C . Однако, повышение температуры активации до 900°C привело к повышению суммарного объема пор, но в то же время, к снижению объема микропор. Т.е. повышение температуры привело к увеличению размера части микропор. Подобное поведение характерно для большинства активирующих агентов и вносит некоторые ограничения на микропористую структуру получаемого материала. Теоретически выбранным прекурсор может быть активирован в большей степени, что приведет к росту общей пористости, но к снижению объема микропор. В связи с чем при

химической активации идентичного прекурсора суммарный объем пор может быть развит в гораздо большей степени чем объем микропор.

Так же в работах [116] было показано что применение как физической, так и химической активации позволяет получать углеродные адсорбенты с довольно высоким содержанием мезопор в структуре – более 80%.

Данный метод синтеза углеродных материалов является легко масштабируемым и используется при производстве промышленных углеродных адсорбентов. Химическая/физическая активация позволяет контролировать пористую структуру получаемого материала, хоть и не в той же степени что и темплатный метод синтеза, и является сравнительно дешевым методом синтеза.

1.4.4. Компактирование активных углей

После стадии синтеза (активации) углеродные адсорбенты, как правило, получают в порошкообразном виде. Для получения монолитных блоков проводят компактирование (формование) сорбента под давлением в пресс-формах, зачастую, с использованием связующих веществ, таких как латекс, поливиниловый спирт, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы и другие [23,25,46,117].

Процесс компактирования порошкообразного адсорбента, закономерно, сопровождается повышением его насыпной плотности. В тоже время, механическое воздействие под давлением, а также закупоривание пористого пространства молекулами связующего вещества неизбежно приведет к разрушению пористой структуры и снижению структурных характеристик сорбента (удельного объема пор и площади поверхности). В работе [23] исследовали влияние давления и массового содержания связующего на структурные характеристики и объемную емкость по метану получаемых монолитных адсорбентов. Было показано что повышение содержания связующего вещества (натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы) с 3 до 10 % влечет за собой повышение плотности монолитного блока на ~12%, тогда как

суммарный объем пор снизился более чем на 30%. В свою очередь повышение давления с 10 МПа до 65 МПа привело к снижению объема пор примерно на 8%.

Стоит отметить, что механическое воздействие может оказывать влияние не только на объем пор в целом, но и на распределение пор по размерам. Например, в [15] было показано что процесс компактирования углеродного адсорбента может приводить к снижению доли сравнительно широких микропор (диаметром 1,2-1,4 нм) при этом практически не влияя на долю узких микропор (диаметром <1,2 нм). Для процесса аккумуляции метана в докритических условиях распределение пор по размерам является одним из критериев эффективности адсорбента (см. п. 1.4.1), что вносит дополнительные требования к параметрам компактирования адсорбентов с развитой микро-мезопористой структурой.

Таким образом, процесс компактирования представляет собой задачу нахождения оптимума между параметрами компактирования и характеристиками получаемого монолитного адсорбента. Общий принцип лежит в подборе параметров, которые позволяют получить адсорбент с максимальной плотностью при этом с минимальной деградацией структурных характеристик относительно исходного порошкообразного адсорбента.

1.4.5. Применение адсорбции в докритических условиях

В настоящее время наиболее энергоэффективным способом хранения ПГ является технология сниженного природного газа (СПГ) [6,8]. Газ хранится в жидком состоянии при температуре близкой к температуре кипения (~111-120 К) и давлении близком к 1 атм. В этих условиях плотность жидкого ПГ (метана) достигает 600 м³НТД/м³. При хранении СПГ в изотермических резервуарах-хранилищах образуется избыток газовой фазы за счет внешних теплопритоков. Суточные потери газа, в зависимости от типа криогенного хранилища могут достигать 4% и более (в зависимости от объема системы),

что вызывает трудности при длительном хранении и транспортировке СПГ [5,8].

Другая проблема, связанная с потерями СПГ, которые образуются при погрузочных операциях, когда интенсивность генерации отпарного газа может кратковременно возрасти в 1.5–2 раза (а потери – свыше 10–15 %) [8].

В случае невозможности немедленного полезного использования избытков паров СПГ в энергоустановках или возврата в систему путем повторного сжижения, для защиты резервуаров СПГ от повышения давления предусмотрены две независимые автоматические разгрузочные системы [118]:

- сброс избытка газа в атмосферу через свечу рассеивания;
- сжигание отпарных газов на факеле;

Указанные методы обеспечения безопасности резервуаров СПГ приводят к возникновению невозвратных потерь ценного энергоресурса и снижению энергоэффективности систем хранения СПГ. Кроме того, сброс паров метана в окружающую среду приводит к резкому повышению пожарной и взрывной опасности объектов СПГ. При этом, необходимо помнить, что метан обладает более сильным парниковым эффектом, чем углекислый газ. Его потенциал глобального потепления равен 25 для 100-летней перспективы (IPCC, 2014, ООН, 2014).

Для сохранения и последующего полезного использования избыточного объема паров, образующихся в процессе хранения СПГ, представляется эффективным решение по его аккумулированию в адсорбированном виде [8–10]. В частности, в работе [10] аналитически показано, что сочетание процессов регазификации СПГ и адсорбционного аккумулирования паров природного газа является эффективным и перспективным методом утилизации эксергии СПГ.

Дополнительным преимуществом адсорбционных систем аккумулирования является их высокая емкость в условиях низких, докритических температур, которая в несколько раз может превосходить этот параметр для общепромышленных термодинамических условий (233–333 К).

В этом смысле перспективным представляется следующий цикл работы системы: режим аккумуляирования при низкой температуре (111–191 К), а выдача при нормальных условиях (273 К и выше), для максимизации отдачи (активного газа).

Что касается теоретических исследований, к примеру, в работах [29,60] исследована возможность применения теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) для расчета адсорбции паров метана в докритических условиях. В [8–10] представлены технологические схемы и освещены термодинамические аспекты применения аккумуляторов АПГ в качестве блоков для регазификации СПГ, взамен атмосферных испарителей, без привязки к конкретным процессам сорбции/десорбции и свойствам пористых материалов.

В работе [8] проведено исследование эффективности системы аккумуляирования паров СПГ на основе микропористого активного угля, полученного путем химической активации скорлупы кокосового ореха. Авторами утверждается что оптимальная температура эксплуатации подобных систем лежит в интервале 140-160 К, при этом оптимальной температурой извлечения газа из адсорбционного аккумулятора является 293 К. При таком режиме количество извлекаемого газа достигает ~90%, а потребление энергии для нагрева составило 0,56 кВт ч/кг, что сопоставимо с наименьшим потреблением при повторном ожижении газа. Авторами отмечается что дальнейшие перспективы для развития данной технологии лежат в разработке новых материалов, которые позволят повысить долю извлекаемого газа.

1.5. Выводы к Главе 1

Анализ современной научно-технической литературы показал, что, несмотря на многочисленные работы в области адсорбционного аккумуляирования метана (АПГ) в общепромышленных интервалах температур (223-323К), комплексные исследования закономерностей

адсорбции метана в пористых структурах в докритических условиях (ниже 190,6 K), в том числе применительно к системам АСПГ, в достаточном объеме не проводились. Отчасти это связано с высокой трудоемкостью организации экспериментальных исследований, а также с фундаментальной сложностью описания свойств адсорбата в капиллярно-конденсированном виде в мезопорах и гистерезиса сорбции-десорбции. Кроме того, отсутствуют характеристики перспективных адсорбентов для решения данной задачи, а также не разработаны методы их получения.

Важно отметить, что предметом упомянутых работ, являлись адсорбенты с развитой микропористой структурой, практически без мезопор, где адсорбция протекает по механизму объемного заполнения и характеризуется изотермой адсорбции I типа по IUPAC. В свою очередь, при использовании адсорбционной технологии аккумулирования паров СПГ необходимо обеспечить не только высокую удельную объемную емкость, но и высокие значения выдачи природного газа при разрядке системы. С этой точки зрения, более предпочтительными являются адсорбенты с развитой мезопористой структурой, адсорбция в которых протекает преимущественно по механизму капиллярной конденсации и характеризуется изотермами II-III (и IV-V с петлей гистерезиса) по IUPAC. Подобный ход кривых изотерм адсорбции позволит обеспечить повышенную емкость АСПГ при давлениях, выше 0,3 P/Ps, но при этом минимальными потерями в активной емкости при выдаче газа, в отличие от микропористых структур.

Из проведенного анализа, следует, что представленные в плане работы задачи обладают высокой новизной, фундаментальной и практической значимостью в данной области исследований.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

2.1. Объекты исследования

2.1.1. Методика получения микро-мезопористых активных углей

Образцы микро-мезопористых углеродных адсорбентов были получены с помощью методики двухэтапной химической активации. В качестве прекурсоров использовались отходы деревообрабатывающей промышленности (опилки, щепа). В качестве химических активаторов использовались ортофосфорная кислота (H_3PO_4) и гидроксид калия (KOH).

Образец ES-1М. Первым этапом является карбонизация древесных опилок в присутствии ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) при нагреве от 375 до 500°C, скорость нагрева составляла 15°C/мин, время выдержки при 500°C составляло 1 час. Вторым этапом является повторная активация в присутствии гидроксида калия (KOH), при температуре 900°C. Скорость нагрева составляла 15°C/мин, а время выдержки при 900°C – 1 час. Соотношение активатор : уголь составляло 6:1. После чего полученный образец был помещен в 1% раствор соляной кислоты (HCl) на 24 часа. Затем образец промывали дистиллированной водой до нейтрального pH и сушили. Полученный углеродный адсорбент представлял собой мелкодисперсный порошок.

Образец S-1М. Древесную щепу карбонизовали в безвоздушной среде при температуре 600°C в течение 1 часа. После чего полученный карбонизат механически измельчали до фракции 1-2 мм. Затем проводили двухэтапную химическую активацию в присутствии гидроксида калия (KOH) при температуре 900°C, скорость нагрева составляла 15°C/мин, время выдержки – 1 час. На первом этапе соотношение активатор : уголь составляло 3:1, на втором 6:1. После активации полученный образец выдерживался в 1% растворе соляной кислоты в течение 24 часов, затем подвергался промывке дистиллированной водой до нейтрального pH и сушке. Полученный адсорбент представлял собой мелкодисперсный порошок.

2.1.2. Компактирование полученных адсорбентов

Для получения компактированных образцов углеродных адсорбентов была выбрана методика одноосного прессования, при которой исходный порошкообразный адсорбент смешивался со связующим веществом и затем подвергался компактированию при различных условиях.

В качестве связующих веществ были выбраны:

1. 50% эмульсия латекса (Л)
2. 5% водный раствор поливинилового спирта (ПВС)
3. 1% водный раствор карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ)

При этом исходные порошкообразные образцы компактировали при 3 различных температурных режимах:

1. Холодное компактирование (ХК)
2. Горячее компактирование (ГК)
3. Ступенчатое горячее компактирование (СГК)

Холодное компактирование проводили при комнатной температуре и давлении 50 МПа. Давление выдерживали в течение 1 минуты, после чего образец извлекали из пресс-формы.

Горячее компактирование проводили в специальной пресс-форме, оснащенной внешним нагревателем (Рисунок 2.1) при температуре 120°C и давлении 50 МПа. Время выдержки составляло 120 минут.

Процесс ступенчатого горячего компактирования проводили при постепенно увеличивающихся температуре, давлении и времени выдержки:

1. 25 МПа, 80°C, 30 мин
2. 50 МПа, 110°C, 60 мин
3. 70 МПа, 120°C, 120 мин

При горячем и ступенчатом горячем компактировании образцы извлекались из пресс-формы после остывания.



Рисунок 2.1. Пресс-форма с внешним нагревателем.

2.1.3. Адсорбтив

В экспериментальных исследованиях адсорбции использовали метан и этан высокой чистоты по ТУ 51-841-87 (объемная доля CH_4 – не менее 99.9%), полученный методом низкотемпературной ректификации из природного газа. В таблице 2.2 приведены значения основных физико-химических свойств метана в соответствии с [119].

Таблица 2.2. Основные физико-химические свойства метана и этана [119].

Параметр	Размерность	CH_4
Молекулярная масса, M	г/моль	16,04
Нормальная температура кипения, T_0	К	111,66
Критическая температура, T_{cr}	К	190,77
Критическое давление, P_{cr}	МПа	4,63
Критическая плотность, ρ_{cr}	кг/м ³	163,50

2.2. Методы исследования структуры синтезированных адсорбентов

2.2.1. Исследование пористой структуры методом низкотемпературной адсорбции азота

Структурно-энергетические характеристики полученных адсорбентов рассчитывались на основе экспериментальных данных по адсорбции

стандартного пара Азота при 77 К на автоматическом адсорбционном анализаторе ASiQ (Quantachrome, США).

Характеристики микропор, такие как удельный объем микропор, полуширина (радиус) микропор и характеристическая энергия адсорбции рассчитывались на основе подходов Теории объемного заполнения микропор М.М. Дубинина (ТОЗМ).

Участок изотермы адсорбции при $P/P_s < 0,01$ строится в координатах линейной формы уравнения ТОЗМ – $\ln(a) - \left(\ln \frac{P_s}{P}\right)^2$, и аппроксимируется прямой линией.

$$\ln(a) = \ln(a_0) - \left(\frac{RT}{E}\right)^2 \left(\ln \frac{P_s}{P}\right)^2 \quad (2.1)$$

где, a_0 – предельная величина адсорбции в микропорах, ммоль/г; E – характеристическая энергия адсорбции азота, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль*К).

По наклону полученной прямой k , а также отрезку, отсекаемому прямой по оси ординат b определяют константы уравнения E и a_0 :

$$a_0 = \exp(b) \quad (2.2)$$

$$E = \sqrt[n]{-\frac{R^n T^n}{k}} \quad (2.3)$$

Характеристическую энергию адсорбции стандартного пара бензола определяют по формуле:

$$E_0 = \frac{E}{0,33} \quad (2.4)$$

Объем микропор W_0 рассчитывается по уравнению:

$$W_0 = a_0 \cdot \frac{M}{\rho_l} \quad (2.5)$$

где, ρ_l – плотность жидкого адсорбата (азота) при 77К, г/см³; M – молярная масса адсорбата, г/моль.

Полуширина микропор x_0 связана с характеристической энергией адсорбции стандартного пара следующим соотношением:

$$x_0 = \frac{12}{E_0} \quad (2.6)$$

Распределение микропор по размерам было получено с помощью теории функционала плотности (QSDFT) [120,121].

Определение удельной площади поверхности проводится исходя из теории полимолекулярной адсорбции Брунауэра-Эммета-Теллера [122], по уравнению:

$$\frac{P/P_s}{a(1-P/P_s)} = \frac{C-1}{a_m C} \left(\frac{P}{P_s} \right) + \frac{1}{a_m C} \quad (2.7)$$

где, a_m – емкость монослоя на поверхности адсорбента, ммоль/г; C – константа отражающая отношение времени жизни молекулы в первом слое к времени жизни молекулы в каждом последующем слое.

Участок изотермы адсорбции при $0,01 < p/p_s < 0,2$ строится в координатах линейной формы уравнения БЭТ $\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} - \frac{p}{p_s}$, и аппроксимируется прямой линией. По наклону полученной прямой k , а также отрезку, отсекаемому прямой по оси ординат b определяют константы уравнения C и a_m :

$$C = \frac{k}{b} + 1 \quad (2.8)$$

$$a_m = \frac{1}{bC} \quad (2.9)$$

Расчет удельной площади поверхности по БЭТ проводят по следующему уравнению:

$$S_{BET} = a_m S_0 N_a \quad (2.10)$$

где, S_0 – элементарная площадка, занимаемая одной молекулой адсорбата (азота), м²; N_a – число Авогадро, 1/моль.

Удельную площадь поверхности мезопор S_{me} определяли согласно подходу Барретта-Джойнера-Халенды (BJH) при котором истинным радиусом поры считается сумма радиуса Кельвина и толщины адсорбционной пленки,

образованной на поверхности мезопоры. Расчет толщины адсорбционной пленки азота при 77К проводили по уравнению Брукгофа-Де-Бура [81].

Суммарный объем пор рассчитывали исходя из предположения о том, что плотность адсорбата в порах равна плотности жидкой фазы:

$$W_S = a_{max}\rho_l M \quad (2.11)$$

где, a_{max} – максимальное значение адсорбции азота при 77К, ммоль/г.

Объем мезопор рассчитывали, как разницу суммарного объема пор и объема микропор:

$$W_{me} = W_S - W_0 \quad (2.12)$$

Распределение мезопор по размерам было получено по методу ВЈН.

2.2.2. Порошковая рентгеновская дифракция

Измерения проводили с использованием рентгеновского порошкового дифрактометра Empyrean Panalytical в области углов рассеяния 2θ от 10 до 120°. Перед измерением исследуемые образцы истирали в порошок и укладывали на безфоновый держатель, который затем устанавливали на столик дифрактометра. Съемку проводили с применением геометрии фокусировки Брэгг-Брентано и использованием фильтрованного Ni-Cu-K α излучения ($\lambda_{Cu} = 0.1542$ нм). Качественный анализ производили по характерным рефлексам графита – (002), (10), (100), (101) и (11).

2.2.3. Сканирующая электронная микроскопия

С целью получения данных о морфологии и элементном химическом составе образцов проводили исследования при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Перед съемкой исследуемые адсорбенты измельчали путем раздавливания исходных гранул и укладывали с уплотнением на пластинки. Исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе Quanta 650 FEG фирмы FEI (США) при ускоряющем напряжении на катоде 30 кВ.

2.3. Методы исследования адсорбции на синтезированных адсорбентах

2.3.1. Измерения адсорбции метана гравиметрическим методом

Испытания адсорбционной активности в равновесных условиях выполняли на специализированном стенде СТ-5.001-АГМ для измерения адсорбции газов и паров на пористых материалах гравиметрическим методом, разработанном и изготовленном в ИФХЭ РАН. Принципиальная схема стенда представлена на рисунке 1.

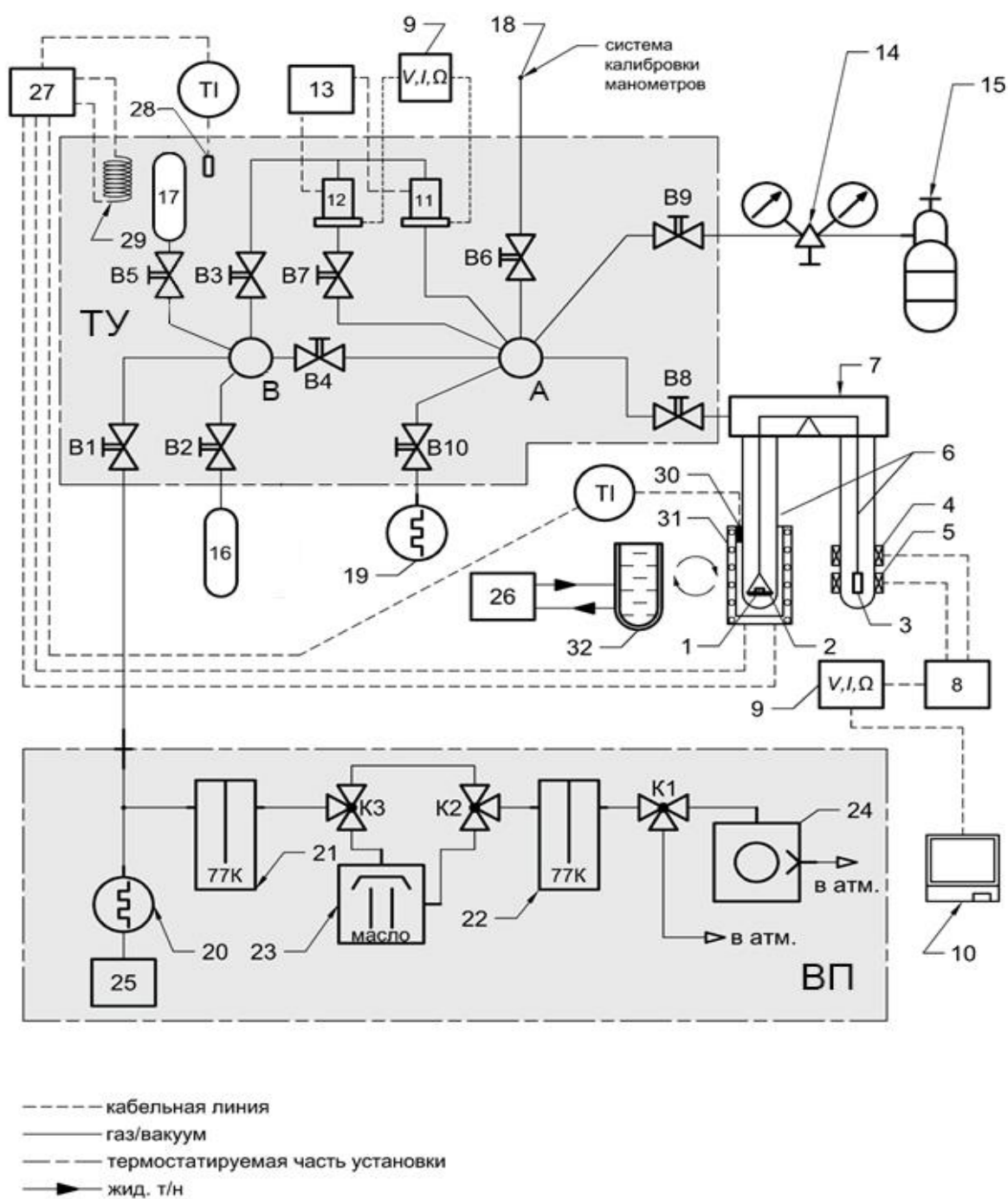


Рисунок 2.2. Принципиальная схема стенда СТ-5.001-АГМ

Обозначения, приведенные на рисунке 2.2:

- I – термостатируемый участок (поддерживаемая температура $30 \pm 0,1$ °C);
- II – вакуумный пост;
- 1 – газопроницаемый контейнер с навеской пробы адсорбента;

- 2 – чаша-подвес;
- 3 – стальной противовес-сердечник;
- 4 – система электромагнитов;
- 5 – датчик индуктивного типа;
- 6 – тяги коромысла;
- 7 – электронные весы-компараторы;
- 8 – блок компенсации веса;
- 9 – мультиметр цифровой Agilent 34461A;
- 10 – персональный компьютер;
- 11 – манометр абсолютного давления М1000;
- 12 – манометр абсолютного давления М10;
- 13 – генератор сигналов специальной формы АКИП-3407/3А;
- 14 – редуктор-регулятор БГО-50-4;
- 15 – баллон с исследуемым газом;
- 16 – ампула с исследуемым жидким веществом;
- 17 – калиброванная ёмкость известного объема;
- 18 – выход для подключения узла для калибровки манометров;
- 19, 20 – ПМТ-лампа для измерения глубины вакуума;
- 21, 22 – азотная ловушка;
- 23 – насос вакуумный диффузионный СДН-1;
- 24 – насос форвакуумный пластинчато-роторный 2НВР-5ДМ;
- 25 – вакуумметр ионизационно-термопарный ВИТ19ИТ2;
- 26 – жидкостный криотермостат (LOIP FT-311-80);
- 27 – измеритель-регулятор ТРМ212-Н2.РР;
- 28 – термопреобразователь сопротивления ДТС 104-50М.В3.200/2;
- 29 – электронагреватель (интервал температур от 298 до 308 К) с камерой;
- 30 – термопреобразователь сопротивления ДТС 094-Pt100.А3.200/4;
- 31 – электронагреватель (печь регенерации), термостат (интервал температур от 298 до 773 К);
- 32 – изотермический сосуд.

«В1» - «В10» – вентили запорные проходные;
«К1» - «К3» – краны трехходовые вакуумного поста.

Суть метода измерения состоит в следующем. В ампулу с предварительно регенерированной при повышенных температурах (до 573 К) навеской пробы адсорбента подают порцию вещества (газа или пара). При этом фиксируются давление и температура в системе, а также измеряется изменение массы навески адсорбента, что позволяет определить достижение термодинамического равновесия в системе. По изменению массы навески адсорбента определяют количество адсорбированного вещества при данных (измеренных) давлении и температуре. Последовательно напуская порции газа или пара, определяют величину адсорбции как функцию давления при заданной температуре эксперимента.

Оценку точности измерений адсорбции проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 34100.3-2017. Стандартную неопределенность измерения адсорбции оценивали по типу В. Предельные оценки неопределенности измерения для исследуемого адсорбента определяли в условиях крайних максимальных значений неопределенности. Стандартная неопределенность измерения адсорбции для исследуемой системы составила около $u_c(a)=1.5\%$, а расширенная неопределенность $U(a)$ при уровне доверия 95 %: $U(a) = 5\%$.

Для измерения давления использовали манометры абсолютного давления 11 (М1000) и 12 (М10), отградуированные по мембранно-ёмкостному датчику давления. Различие между манометрами заключается в диапазонах измеряемых давлений. При давлениях от 0,1 до 1330 Па для измерений использовали манометр 12 (М10, погрешность $\pm 0,066$ Па), а в интервале от 13 до $1,5 \times 10^5$ Па – манометр 11 (М1000, погрешность $\pm 4,0$ Па). Для повышения точности измерений манометры помещены в камеру – воздушный термостат при температуре $303,0 \pm 0,1$ К.

Для создания и поддержания требуемой температуры навески пробы адсорбента во время эксперимента, часть весов, в которых находится подвес с

чашей весов с навеской пробы адсорбента, помещали в изотермический сосуд 32, заданная температура в котором поддерживалась при использовании жидкостного термостата LOIP LT-411a. Контроль температуры в термостате осуществляли при помощи термопреобразователя сопротивления ДТС 094-Pt100.A3.200/4 с точностью 0,1 К.

Более подробное описание стенда приведено в патенте РФ №2 732 199 «Стенд для измерения адсорбции газов и паров гравиметрическим методом и способ его эксплуатации» [123] методика проведения эксперимента аналогична МИ-02699292-005-2019.

Методика проведения эксперимента:

Адсорбент, массой от 0,1 до 0,2 г, в заранее подготовленном контейнере 1 помещали на чашечку 2, которую затем подвешивали к тяге 6 коромысла весов-компараторов 7.

Производили вакуумирование магистралей установки при помощи форвакуумного насоса 19 (*B1*, *B2*, *K1* – открыты, насос 18 не задействован), заблаговременно поместив ловушку 17 в ванну с жидким азотом. После достижения в системе вакуума порядка 13 Па (контроль по 23), включали в работу насос 18.

Производили регенерацию образца термовакuumным способом. Для этого часть весов с адсорбентом помещали в электронагреватель 20, и производили нагрев образца до температуры 513-523 К, которую контролировали по 22.

При достижении вакуума в установке ниже 1.5 кПа, открывали вентиль *B3* и откачивали газовую камеру манометра 12. При необходимости производили вакуумирование камер противодействия манометров 11 и 12, открыв вентиль *B6*. После достижения в установке вакуума на уровне 0.5 Па перекрывали вентили *B1-B3* и *B6*.

Измерение адсорбции проводили путем подачи адсорбтива из емкостей 15 открывая вентили *B2*, *B4* или *B5*. Давления в интервале от 0.1 До 1.33 кПа измеряли по манометру 12. При переходе эксперимента в интервал давлений

свыше 1.33 кПа, манометр 12 отсекали вентилем *B3* и давление измеряли по 11.

Термостатирование образца при температурах равной и ниже 273,15 К осуществляли при помощи жидкостей в состоянии тройной точки: ацетона (178 К) и н-пентана (143 К). Точность термостатирования при помощи жидкостей варьировалась от ± 0.1 до 0.3 К. В интервале температур от 293 до 323 К использовали циркуляционный термостат LOIP LT-411.

При достижении равновесия в системе, обусловленным выходом кинетической кривой изменения массы образца на горизонтальный участок, регистрировали показания весов в заданных равновесных условиях $m(P, T)$, и переходили к измерению следующей точки.

2.3.2. Измерения адсорбции метана в масштабируемом аккумуляторе при докритических температурах

Измерения удельных объемных характеристик системы аккумулирования снаряженной компактированным углеродным адсорбентом проводили на специально разработанном испытательном стенде, принципиальная схема которого представлена на рисунке 2.3.

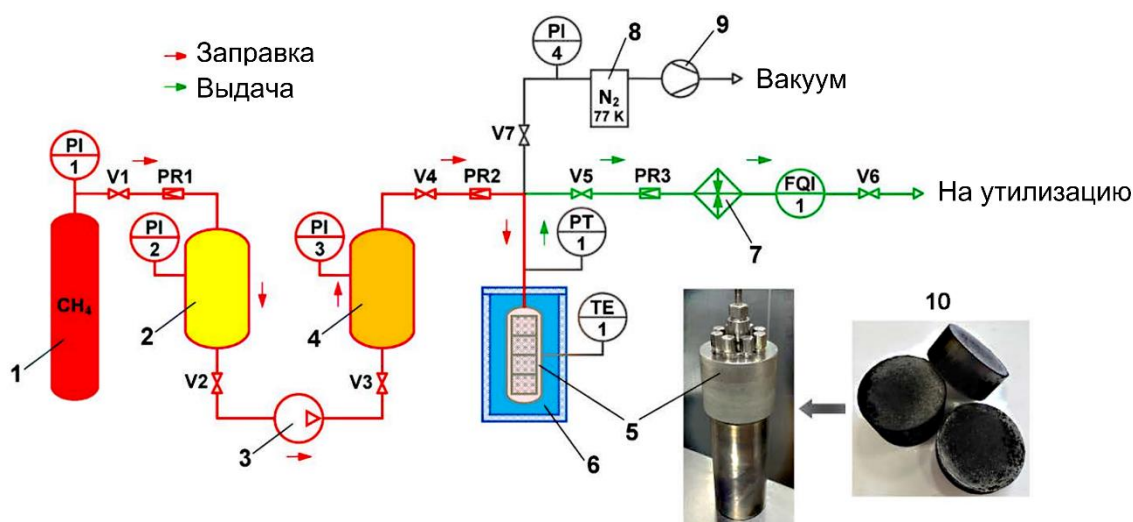


Рисунок 2.3. Принципиальная схема экспериментального стенда для измерения удельных объемных характеристик адсорбционного аккумулятора.

1 – баллон подачи природного газа (метана); 2 – ресивер низкого давления; 3 – компрессор природного газа (метана); 4 – ресивер высокого давления; 5 – адсорбционный аккумулятор; 6 – криостат/термостат; 7 – газовый нагреватель; 8 – азотная ловушка; 9 – вакуумный насос; 10 – адсорбент; PR1-3 – регуляторы давления; V1-7 – запорные клапаны; PI1-4 – индикаторы давления; PT1 – датчик давления; TE1 – датчик температуры; FQI1 – счетчик газа.

Перед экспериментами все внутренние газовые объемы испытательного стенда, включая адсорбционный аккумулятор 5 объемом 100 см^3 , заполненный монолитными таблетками углеродного адсорбента 10, подвергались термической вакуумной дегазации с помощью вакуумного насоса 9 через запорный клапан V7 до остаточного давления $\sim 1 \text{ Па}$. Для учета свободной газовой фазы внутренние объемы элементов испытательного стенда были определены путем калибровки объемным методом.

Измерения проводились в три этапа. На первом этапе метан подавался из ресивера высокого давления 4 в адсорбер 5 до достижения необходимого давления. Регулятор давления PR2 поддерживал достигнутое давление в адсорбере. Для этого был открыт запорный клапан V4, а клапаны V5 и V7 были закрыты. Давление и температура в адсорбере контролировались с помощью датчика давления PT1 с относительной погрешностью $\pm 0,25 \%$ и датчика температуры TE1 соответственно. Адсорбционный аккумулятор был погружен в технологическую жидкость криостата/термостата 6. Необходимые докритические температуры поддерживались с помощью технологических жидкостей: 143 К (тройная точка н-пентана) и 178 К (тройная точка ацетона), а также сверхкритических температур: 243 К и 293 К (этанол и вода). Стабильность температуры составляла $\pm 0,1 \text{ К}$. Максимальное давление в резервуаре для хранения сжиженного природного газа составляло $3,5 \text{ МПа}$. В каждом эксперименте обеспечивалось достижение равновесного давления и температуры.

На втором этапе метан выпускался из адсорбера с регулируемой температурой 5 через регулятор давления PR3 и газовый нагреватель 7, который повышал температуру газа до 293 К (клапаны V5 и V6 были открыты, а клапаны V4 и V7 — закрыты). Метан выпускался до тех пор, пока давление в адсорбционном аккумуляторе не упало до 0,1 МПа. Количество поданного газа измерялось с помощью газового счетчика FQI1 с относительной погрешностью $\pm 1\%$. После достижения равновесия в системе по температуре и давлению клапан V5 был закрыт.

На третьем этапе адсорбер нагревали до 293 К, одновременно выпуская из него газ. Для этого открывали клапан V5 при открытом клапане V6 и закрытых клапанах V4 и V7. Для измерения количества подаваемого газа также использовался газовый счетчик FQI1. Нагрев адсорбера привел к избыточному выделению метана по сравнению с объемом, поступающим из резервуара с контролируемой температурой. Эксперимент считался завершенным, когда в системе адсорбции достигалось равновесие по давлению и температуре.

2.3.3. Методика расчета адсорбции метана в микро-мезопористых адсорбентах

В общем случае адсорбцию газов в докритических условиях можно представить, как сумму адсорбции в микропорах по механизму объемного заполнения, адсорбцию на поверхности мезопор, и адсорбции по механизму капиллярной конденсации [76]:

$$a = a_{mi} + a_{sm} + a_{cc} \quad (2.13)$$

Расчет адсорбции в микропорах проводили с помощью основного уравнения Дубинина-Астахова с подбором коэффициентов n и E . Экспериментальные данные по адсорбции низкого давления описывались при помощи основного уравнения ДА, после чего проводили расчет адсорбции в микропорах во всем интервале давлений.

Определение давления насыщенного пара для температур выше критической проводится исходя из линейной зависимости $\ln P_s - 1/T$, по следующему принципу [76]:

1. Для интервала температур от температуры кипения до критической температуры строится несколько точек в координатах $\ln P_s - 1/T$. Где, P_s – давление насыщенного пара при соответствующей температуре: T – температура, К.
2. Полученные значения аппроксимируются прямой линией ($y = kx+b$), после чего экстраполируются в сверхкритическую область температур. По полученному уравнению определяют давление «насыщенного» пара в сверхкритической области.

Предельная величина адсорбции рассчитывается по следующему уравнению [76]:

$$a_0 = a_0^0 \exp[-\alpha(T - T_0)] \quad (2.14)$$

где, a_0^0 – предельная величина адсорбции при температуре кипения, ммоль/г; α – термический коэффициент предельной адсорбции, K^{-1} ; T – температура, К; T_0 – температура кипения, К.

Предельная величина адсорбции при температуре кипения вычисляется по формуле:

$$a_0^0 = \frac{W_0 \rho_{\text{кип}}}{M} \quad (2.15)$$

где, W_0 – удельный объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$; $\rho_{\text{кип}}$ – плотность жидкого адсорбата при температуре кипения, $\text{г}/\text{см}^3$; M – молярная масса, $\text{г}/\text{моль}$.

Термический коэффициент предельной адсорбции рассчитывается по формуле [76]:

$$\alpha = \frac{\lg(a_0^0/a_0^*)}{0,434(T_{\text{кр}} - T_0)} \quad (2.16)$$

где, a_0^* - предельная величина адсорбции при критической температуре, ммоль/г; $T_{кр}$ – критическая температура, К.

Расчет a_0^* ведется исходя из предположения о том, что плотность адсорбата соответствует плотности жидкой фазы [76]:

$$a_0^* = W_0 \rho_{кр}^* \quad (2.17)$$

$$\rho_{кр}^* = \frac{1}{8} \frac{RT_{кр}}{P_{кр}} \quad (2.18)$$

где, $\rho_{кр}^*$ - плотность адсорбата при критической температуре, г/см³; $P_{кр}$ – критическое давление, Па.

Расчет адсорбции на поверхности мезопор проводили исходя из предположения об образовании мономолекулярного слоя на поверхности мезопор. Плотность мономолекулярного слоя приравнивается к плотности жидкой фазы.

$$a_{sm} = \frac{S_{meso} w \rho_l}{M} \quad (2.19)$$

где, w – критический диаметр молекулы адсорбата, нм.

Описание адсорбции по механизму капиллярной конденсации проводится согласно подходам Кельвина [82]. Имея информацию о размере и объеме мезопор полученную по изотерме адсорбции азота можно рассчитать величину адсорбции и соответствующего относительного давления для любого адсорбата:

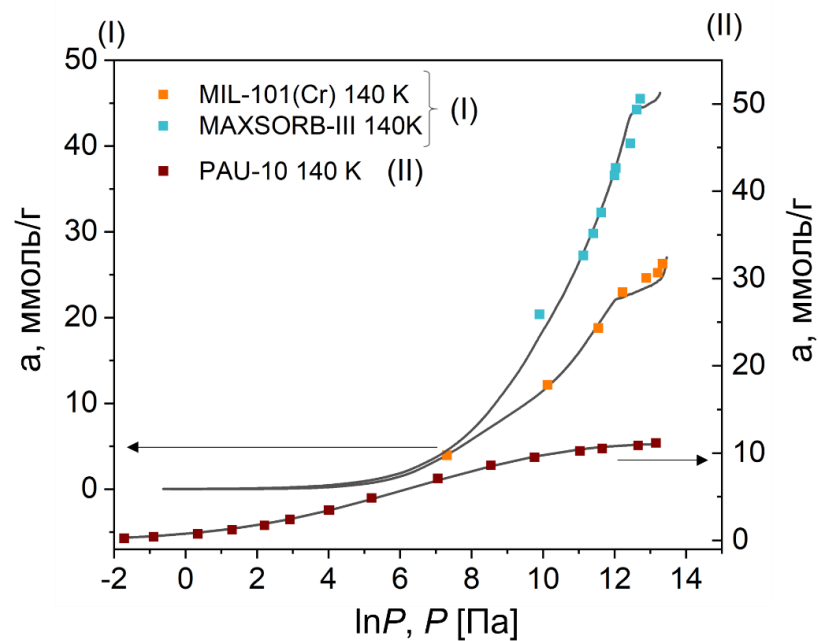
$$\frac{P}{P_s} = \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right) \quad (2.20)$$

где, σ – поверхностное натяжение жидкого адсорбата, мПа/с; V_m – молярный объем жидкого адсорбата, см³/моль; r – радиус пор, нм.

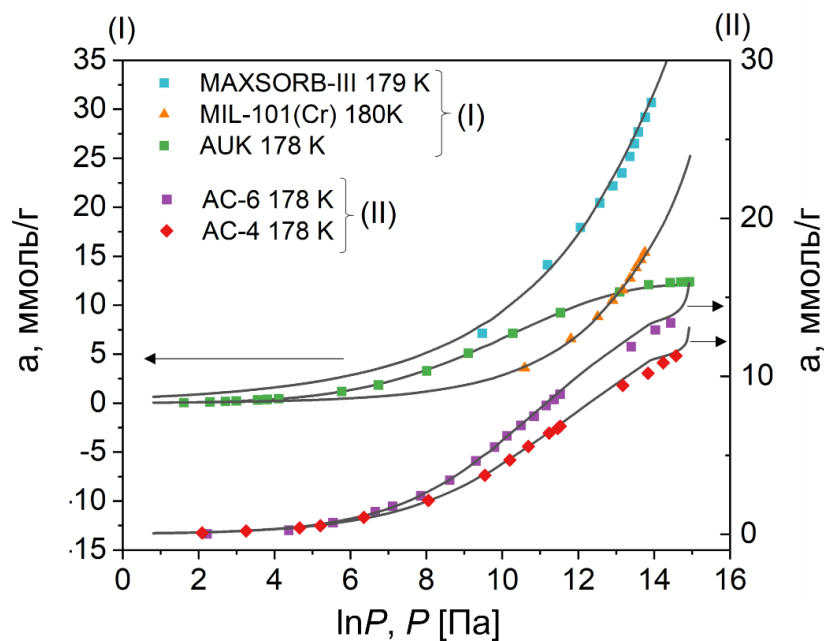
$$a_{cc} = \frac{W_{me}}{V_m} \quad (2.21)$$

где, W_{me} – объем мезопор, см³/г.

Для проверки описанной методики были проведены расчеты на адсорбентах, представленных в литературе, а также проведено сравнение с экспериментальными данными по адсорбции метана при температурах 140-180K: MAXSORB-III[92], PAU-10[124], AUK[124], AC-4 [26], AC-6[26], MIL-101(Cr) [100]. Результаты приведены на рисунке 2.4.



а



б

Рисунок 2.4. Сравнение расчетных и экспериментальных данных по адсорбции метана на адсорбентах, приведенных в литературе при температурах 140 К (а) и 178-180 К (б). Точки – экспериментальные данные; Линии – расчетный данные.

Как показано на рисунке 2.4, данный подход позволяет рассчитать адсорбцию метана в широком интервале температур и давлений с

удовлетворительной точностью. Максимальная погрешность между расчетными и экспериментальными данными не превышает 5%.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Исследования структуры и свойств полученных адсорбентов

3.1.1. Исследование структуры и свойств порошкообразных адсорбентов

Порошковая рентгеновская дифракция

На рисунке 3.1 приведены дифрактограммы порошкообразных образцов ES-1M и S-1M.

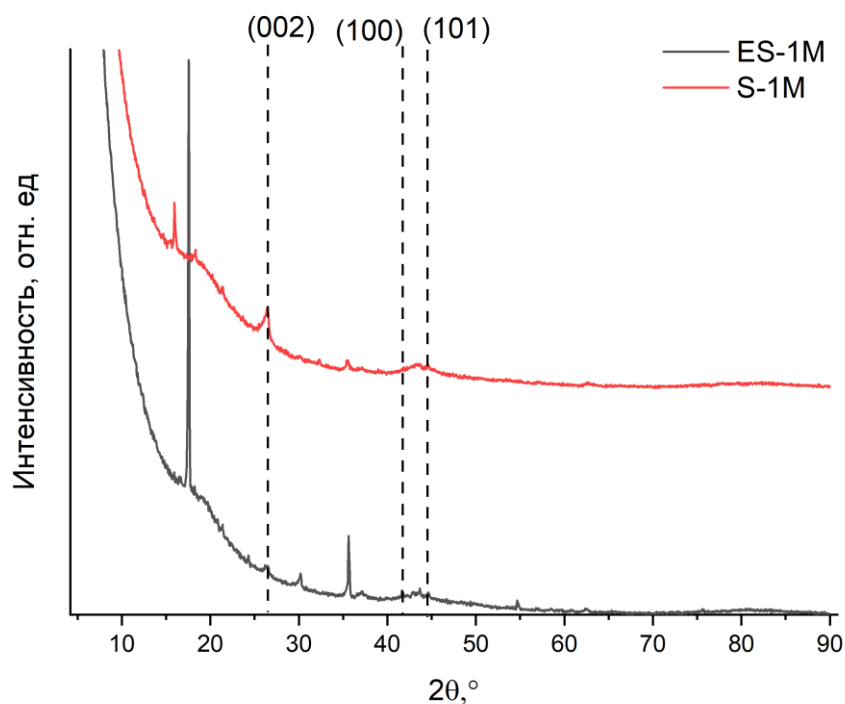


Рисунок 3.1. Дифрактограммы образцов ES-1M и S-1M

Как показано на рисунке 3.1, полученные образцы, в основном, представляют собой аморфный углерод с незначительным содержанием фазы графита, что подтверждается наличием пиков при рефлексах графита (002), (100) и (101).

На рисунке 3.2 представлены микрофотографии порошкообразных образцов ES-1М и S-1М.

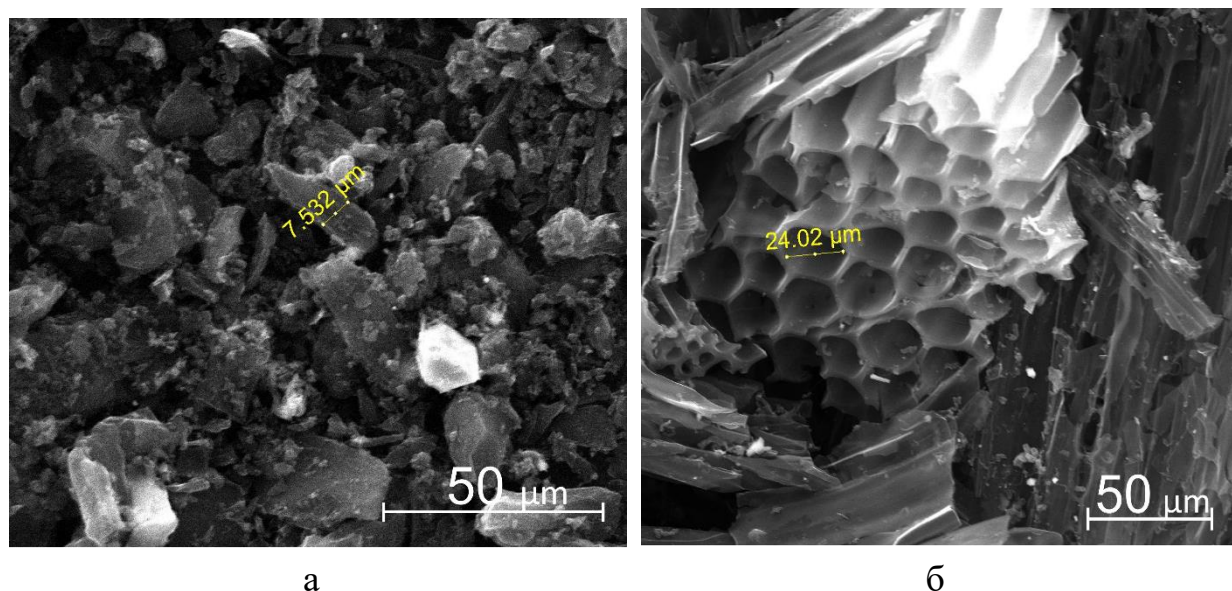


Рисунок 3.2. Микрофотографии образцов ES-1М (а) и S-1М (б).

Как показано на рисунке 3.2 (а), поверхность порошкообразного образца ES-1М состоит из частиц неправильной формы размером от 10 до 30 мкм. При этом нет заметных признаков преобладания волокнистой структуры древесного прекурсора.

Образец S-1М (рисунок 3.2 (б)) состоит из сравнительно крупных частиц, пронизанных открытыми цилиндрическими каналами диаметром около 24 мкм, которые унаследованы от волокнистой структуры древесины и сохраняются после термохимической активации.

По всей видимости, использование в качестве активирующего агента кислоты вместо щелочи приводит к разрушению исходной структуры прекурсора (древесины) в большей степени.

В таблице 3.1 представлены результаты элементного анализа поверхности порошкообразных образцов активных углей.

Таблица 3.1. Элементный состав поверхности порошкообразных адсорбентов

Адсорбент	Содержание элемента, масс. %				
	C	O	K	Cr	Fe
ES-1M	94,4	5,6	-	-	3,8
S-1M	91,5	6,0	0,7	0,9	0,9

Образцы в основном содержат в своем составе углерод, больше 90 масс%. Наличие кислорода в исследуемых образцах адсорбентов обусловлено присутствием целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина в исходном прекурсор. Использование в качестве активатора гидроксида калия обуславливает наличие примеси K в образце S-1M, а также способствует повышенному содержанию кислорода на поверхности АУ. Подобное влияние активации с применением КОН на химический состав АУ отмечалось в [125,126].

Структурно-энергетические характеристики

На рисунке 3.3 представлены изотермы адсорбции-десорбции стандартного пара азота при 77К образцов ES-1M и S-1M.

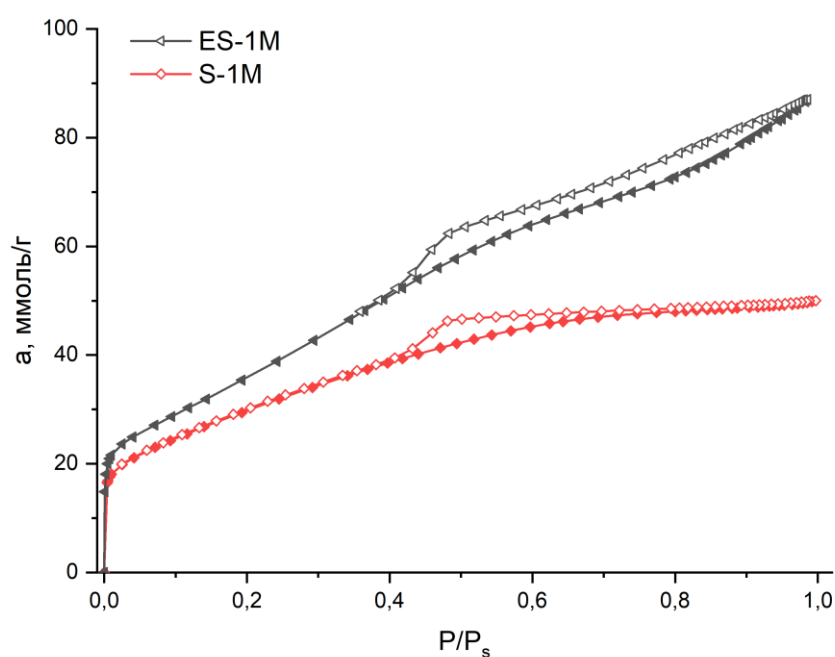


Рисунок 3.3. Изотермы адсорбции-десорбции стандартного пара азота при 77К на образцах ES-1М и S-1М.

Согласно классификации ИЮПАК полученные изотермы адсорбции соответствуют типу II-б. На изотермах наблюдается резкое возрастание адсорбции на начальном участке, что говорит о наличии микропор в структуре адсорбентов. Затем наблюдается практически линейный ход изотерм адсорбции, вплоть до значений относительного давления $\sim 0,4-0,6$. Такое поведение изотерм обуславливается наличием в структуре адсорбентов большого количества узких мезопор (диаметром 3-5 нм). На интервале относительных давлений 0,4-1,0 наблюдается петля капиллярно-конденсационного гистерезиса, что так же говорит о наличии мезопор.

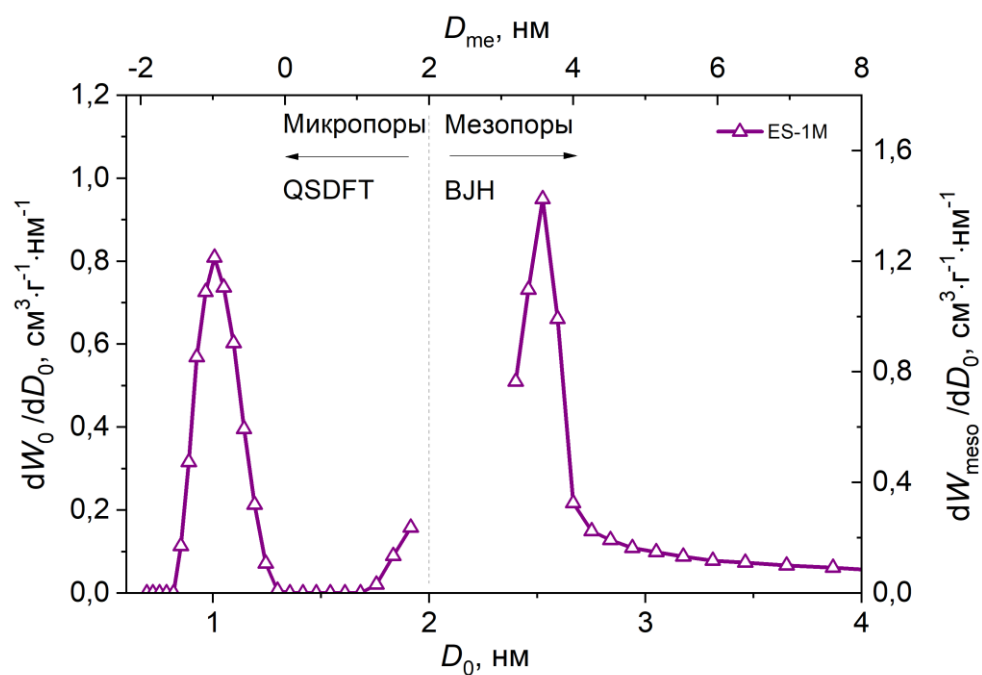
В таблице 3.2 представлены структурные характеристики адсорбентов, рассчитанные на основе полученных изотерм адсорбции-десорбции азота при 77К.

Таблица 3.2. Структурные характеристики адсорбентов ES-1М и S-1М.

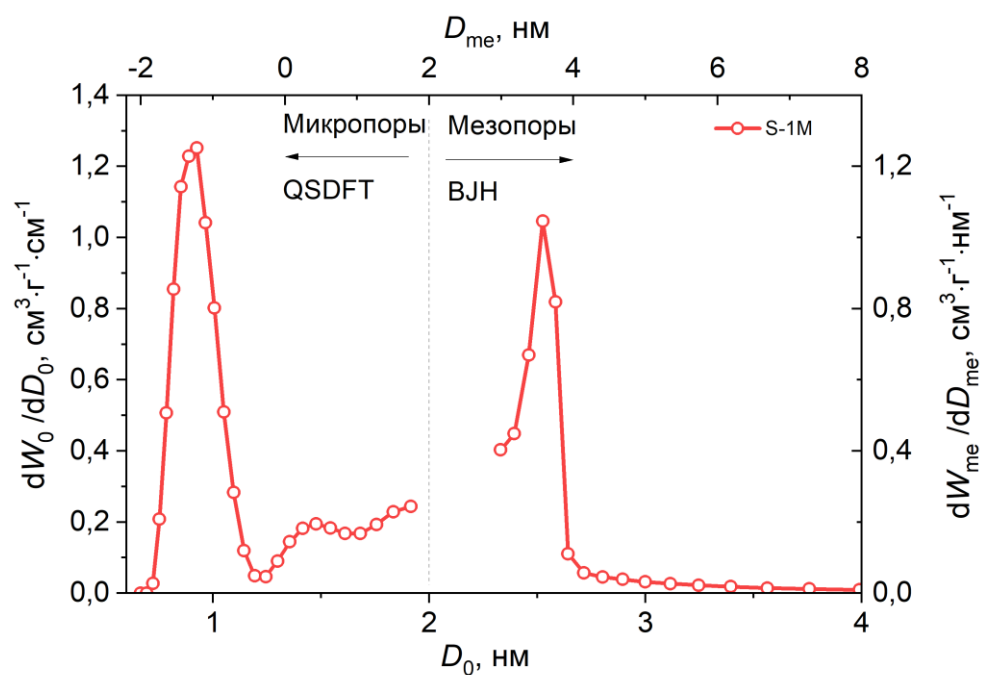
Адсорбент	Микропоры			Общая пористость		Мезопоры			Насыпная плотность
	W_0 , см ³ /г	D_0 , нм	D_{max}^{mi} , нм	$S_{вет}$, м ² /г	W_s , см ³ /г	$W_{ме}$, см ³ /г	$S_{ме}$, м ² /г	D_{max}^{me} , нм	
ES-1М	1,01	1,46	0,96	2860	3,02	2,01	1550	3,56	90
S-1М	0,82	1,36	0,93	2380	1,74	0,92	800	3,42	50

Адсорбент ES-1М обладает более развитой как микро так мезопористой структурой в сравнении с образцов S-1М – суммарный объем пор W_s образца ES-1М превосходит S-1М почти в 2 раза, а объем микропор примерно на 20%.

На рисунке 3.4 представлено распределение микро и мезопор по размерам для образцов ES-1М и S-1М полученное с помощью методов QSDFT и VJH.



а



б

Рисунок 3.4. Распределение пор по размерам образцов ES-1М (а) и S-1М (б).

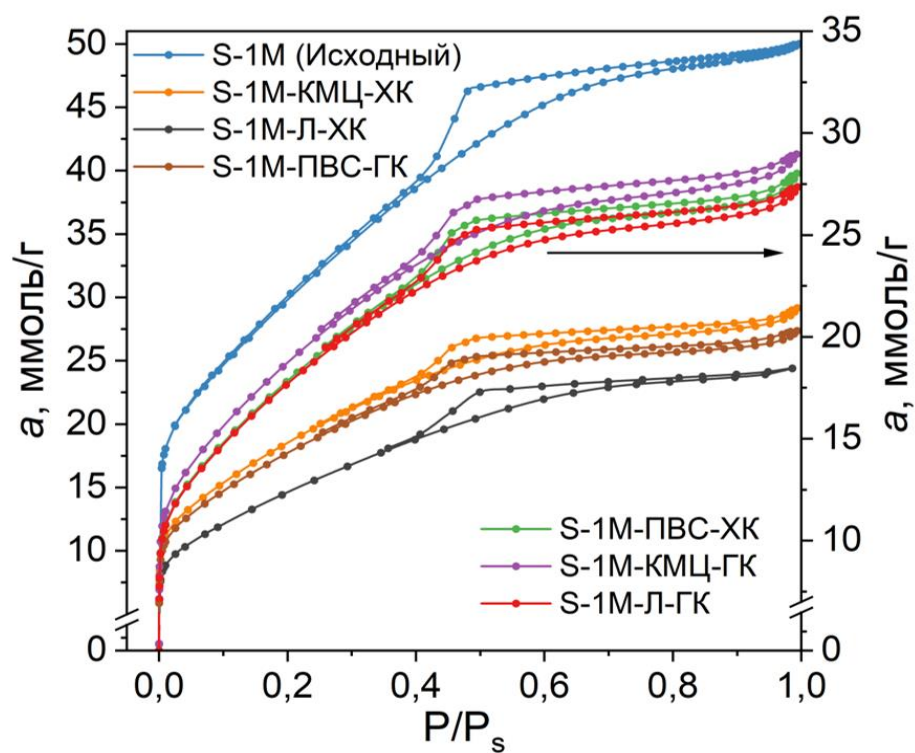
Как показано на рисунке 3.4 образцы ES-1М и S-1М обладают схожим распределением как микро, так и мезопор по размерам. Основная доля микропор в полученных АУ представлена порами диаметром от 0,4 до 1,2 нм.

Мезопоры в образцах представлены в основном узкими порами диаметром от 3 до 4 нм. Основные отличия между образцами представлены наличием микропор диаметром от 1,2 до 1,7 нм у образца S-1М и их отсутствием у ES-1М. А также наличием более широких мезопор в структуре образца ES-1М диаметром от 4 до 8 нм, чего не наблюдается у S-1М.

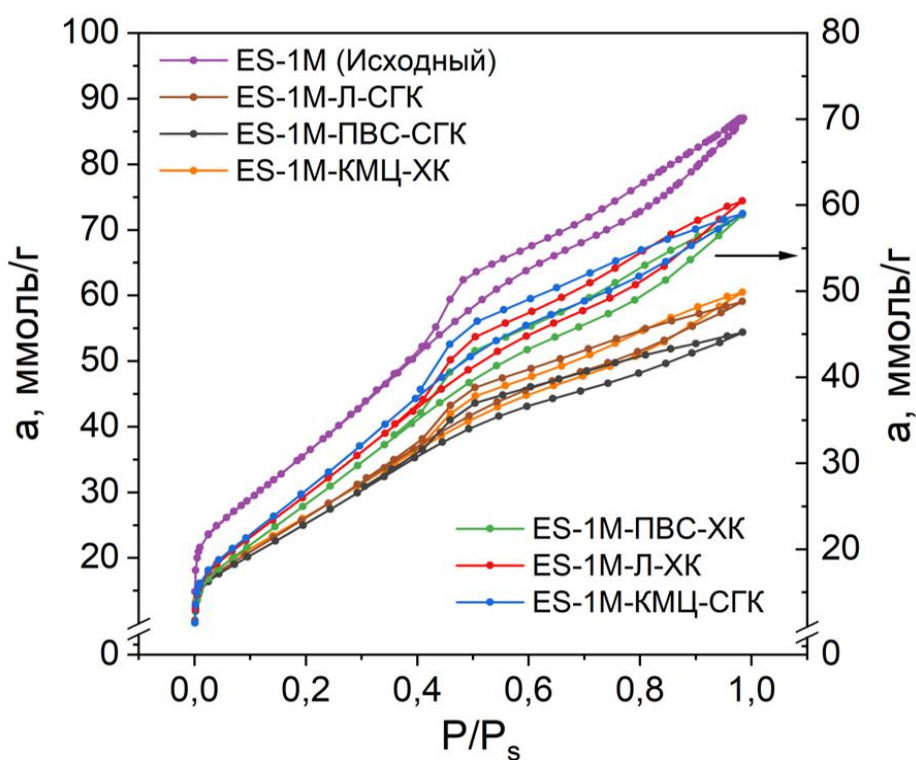
3.1.2. Исследование структуры и свойств компактированных адсорбентов

Структурно-энергетические характеристики

На рисунке 3.5 представлены изотермы адсорбции адсорбции-десорбции азота при 77 К на ряде компактированных образцов. Для сравнения так же приведены изотермы адсорбции-десорбции исходных образцов ES-1М и S-1М. В таблице 3.3 приведены структурные характеристики серии полученных компактированных образцов.



а



б

Рисунок 3.5. Изотермы адсорбции-десорбции стандартного пара азота при 77 К на образцах компактированных АУ. а – серия образцов S-1М; б – серия образцов ES-1М.

Как показано на рисунке 3.5 адсорбенты серии ES-1М обладают более высокой адсорбционной способностью по отношению к азоту (от 50 до 90 ммоль/г при P_5) по сравнению с образцами серии S-1М (от 27 до 50 ммоль/г при P_5). Это объясняется более развитой пористой структурой исходного порошкообразного адсорбента ES-1М.

Компактирование исходных порошкообразных образцов в таблетки не оказало существенного влияния на форму изотерм адсорбции, а петля гистерезиса наблюдается при тех же значениях относительного давления что и для исходных порошкообразных образцов. Это свидетельствует о том, что компактирование адсорбентов, в основном, приводит к уменьшению объема пор и не оказывает существенного влияния на распределение пор по размерам.

Общее снижение адсорбционной способности компактированных образцов по отношению к парам азота в следствие снижения пористости составило ~35% и ~45% для серии образцов ES-1М и S-1М соответственно.

Таблица 3.3. Структурные характеристики компактированных образцов АУ.

Адсорбент	Микропоры			Общая пористость		Мезопоры			Насыпная плотность
	W_0 , см ³ /г	D_0 , нм	D_{max}^{mi} , нм	$S_{вет}$, м ² /г	W_s , см ³ /г	$W_{ме}$, см ³ /г	$S_{ме}$, м ² /г	D_{max}^{me} , нм	d , кг/м ³
ES-1М	1,01	1,46	0,96	2860	3,02	2,01	1550	3,56	90
ES-1М-Л-ХК	0,76	1,40	0,92	2200	2,12	1,36	1020	3,52	Разрушен
ES-1М-ПВС-ХК	0,69	1,40	0,95	1990	2,03	1,34	1130	3,47	Разрушен
ES-1М-КМЦ-ХК	0,71	1,36	0,94	2100	2,12	1,41	1150	3,50	210
ES-1М-Л-СГК	0,69	1,40	0,93	2090	2,05	1,36	1200	3,48	Разрушен
ES-1М-ПВС-СГК	0,68	1,38	0,94	1990	1,89	1,21	1070	3,48	Разрушен
ES-1М-КМЦ-СГК	0,72	1,36	0,95	2110	2,05	1,33	1150	3,51	370

Продолжение таблицы 3.3.

S-1M	0,82	1,36	0,93	2380	1,74	0,92	800	3,42	50
S-1M-Л-ХК	0,39	1,28	0,95	1160	0,85	0,63	460	3,46	330
S-1M-ПВС-ХК	0,48	1,32	0,92	1420	0,97	0,49	360	3,56	300
S-1M-КМЦ-ХК	0,50	1,32	0,93	1470	1,01	0,51	380	3,55	370
S-1M-Л-ГК	0,48	1,30	0,95	1410	0,95	0,47	330	3,48	450
S-1M-ПВС-ГК	0,48	1,32	0,81	1410	0,95	0,47	340	3,53	460
S-1M-КСЦ-ГК	0,51	1,30	0,97	1490	1,01	0,50	380	3,40	510

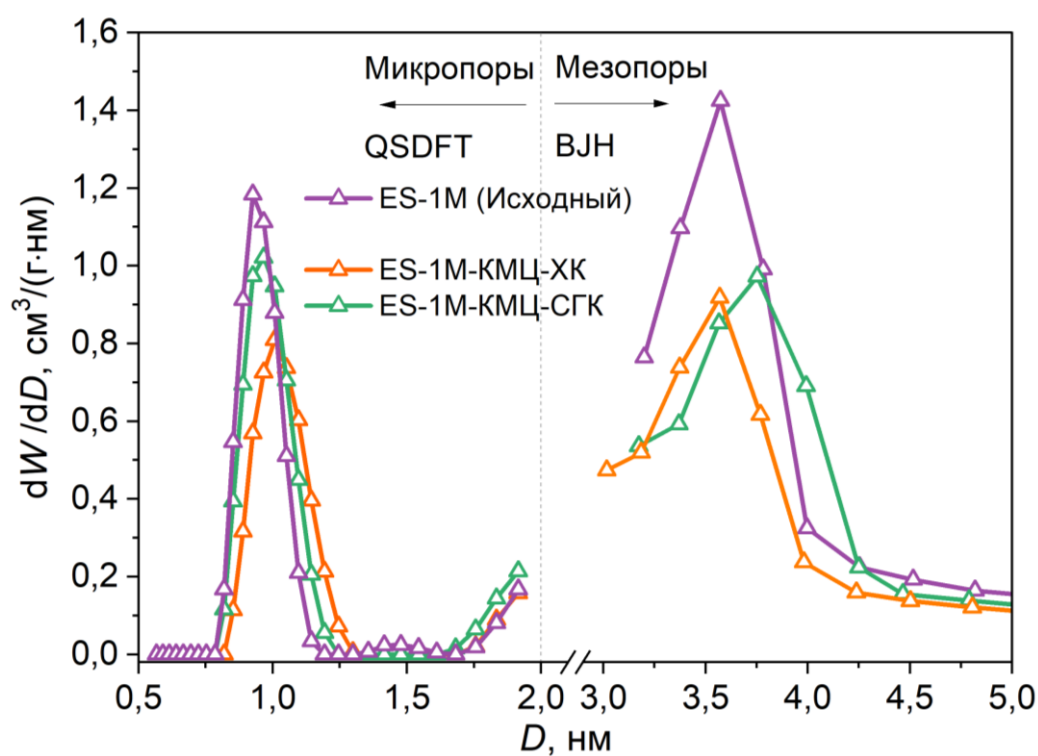
Как показано в таблице 3.3 на пористую структуру, а также плотность получаемых таблеток оказывает влияния как используемое связующее, так и метод компактирования.

При использовании в качестве связующего латекса и поливинилового спирта не удалось получить компактированные образцы ES-1M. Образец разрушался на куски после извлечения из пресс-формы не зависимо от методики компактирования. При этом образцы серии S-1M сохраняют форму таблетки не зависимо от используемого связующего и методики компактирования. Только использование натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в качестве связующего позволило обеспечить достаточную адгезию между частицами порошка ES-1M и получить таблетированные образцы.

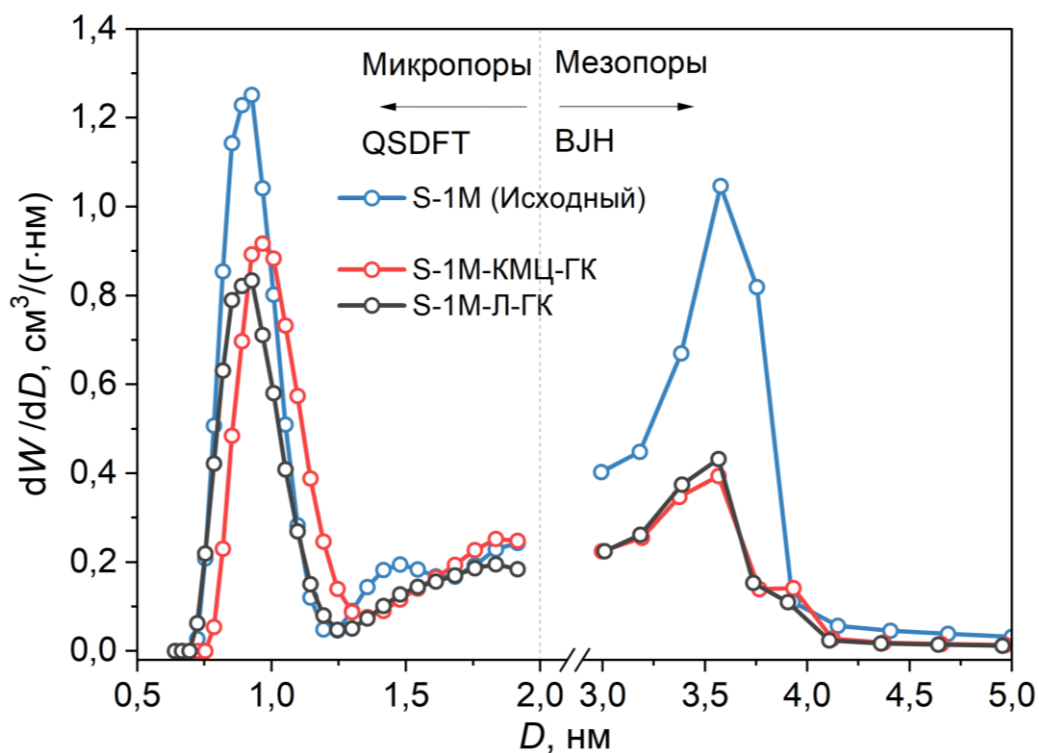
В результате холодного компактирования серии S-1M использование в качестве связующего КМЦ и ПВС позволило получить таблетированные образцы с наилучшими показателями пористости, но сравнительно низкими значениями плотности таблеток. Применение методики горячего формования позволило повысить плотность таблеток и при этом сохранить высокие значения удельного объема как микро, так и мезопор.

Среди полученных компактированных образцов наибольшей плотностью обладают образцы S-1М-КМЦ-ХК и ES-1М-КМЦ-СГК. Степень деградации пористой структуры для данных образцов лежит в интервале 30-40% (по объему микро и мезопор). При этом плотность компактированных адсорбентов ES-1М-КМЦ-СГК и S-1М-КМЦ-ХК в 4 и 10 раз соответственно превышает насыпную плотность порошкообразных образцов.

На рисунке 3.6 представлено распределение пор по размерам для исходных образцов ES-1М и S-1М, а также компактированных образцов ES-1М-КМЦ-СГК, ES-1М-КМЦ-ХК и S-1М-КМЦ-ГК, S-1М-Л-ГК.



а



б

Рисунок 3.6. Распределение пор по размерам компактированных образцов АУ. Серия ES-1М – а; Серия S-1М – б.

При рассмотрении распределения микропор по размерам для образцов обеих серий можно заметить незначительное снижение максимума распределения за счет незначительного повышения доли узких микропор.

Качественный характер распределения мезопор по размерам при компактировании образцов ES-1М и S-1М не изменяется, максимумы распределения, как и в случае с исходными образцами, находятся в интервале 3,0-4,0 нм.

Порошковая рентгеновская дифракция

На рисунке 3.7 представлены результаты порошковой рентгеновской дифракции образцов S-1М, S-1М-КМЦ-ГК, ES-1М и ES-1М-КМЦ-СГК.

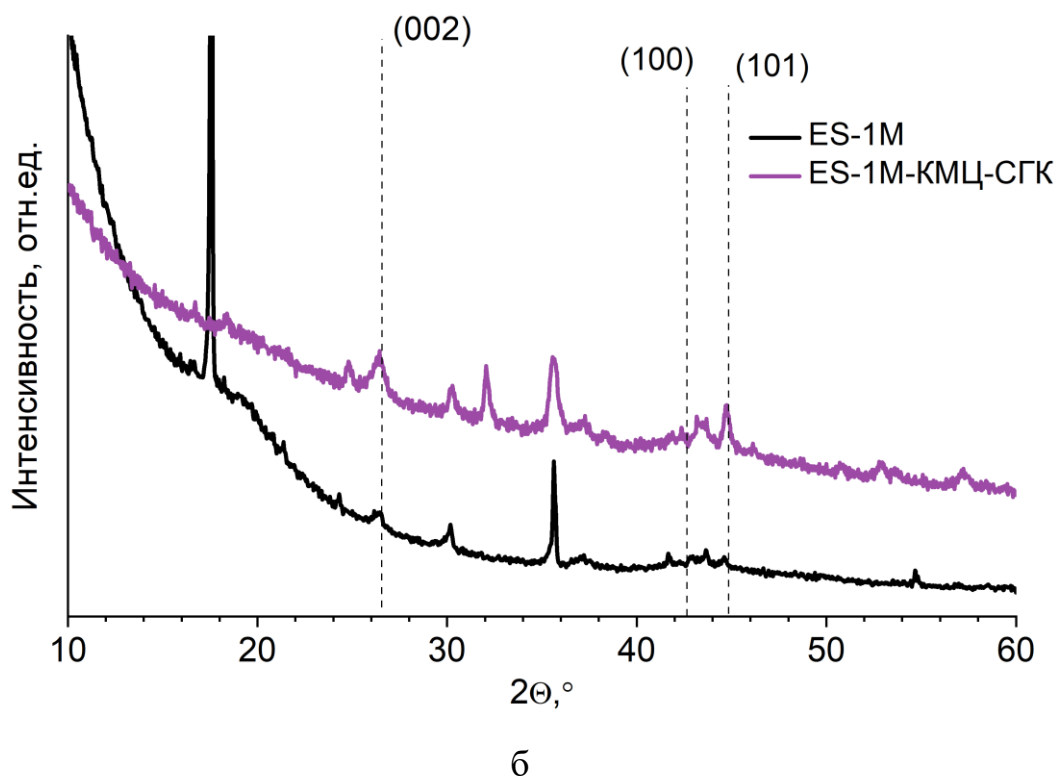
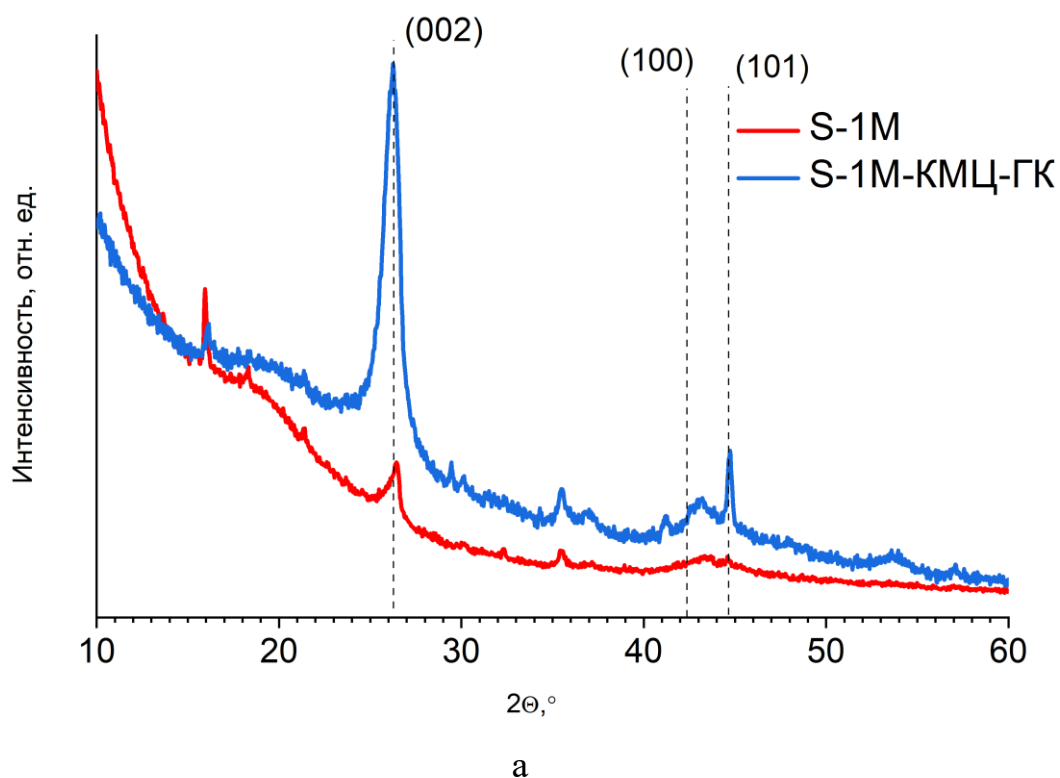


Рисунок 3.7. Дифрактограммы образцов компактированных АУ. Серия образцов S-1M – а; Серия образцов ES-1M – б.

Образцы как до, так и после компактирования характеризуются низкой кристалличностью. После компактирования наблюдается значительное усиление интенсивности рефлекса (002) и незначительное усиление рефлекса

(101) для образца S-1М. Оба изменения свидетельствуют о значительном текстурировании и повышении кристаллографического совершенства нанокристаллитов графита в образце S-1М-КМЦ-ГК. Формование образца ES-1М привело к удалению кристаллических примесей, представленных узкими отражениями при углах $2\theta = 18^\circ$ и 36° . При этом пики связанные с рефlekсами графита изменились незначительно.

Сканирующая электронная микроскопия

На рисунках 3.8 и 3.9 представлены микрофотографии порошкообразных образцов ES-1М и S-1М, а также компактированных образцов ES-1М-КМЦ-ГК и S-1М-КМЦ-ГК.

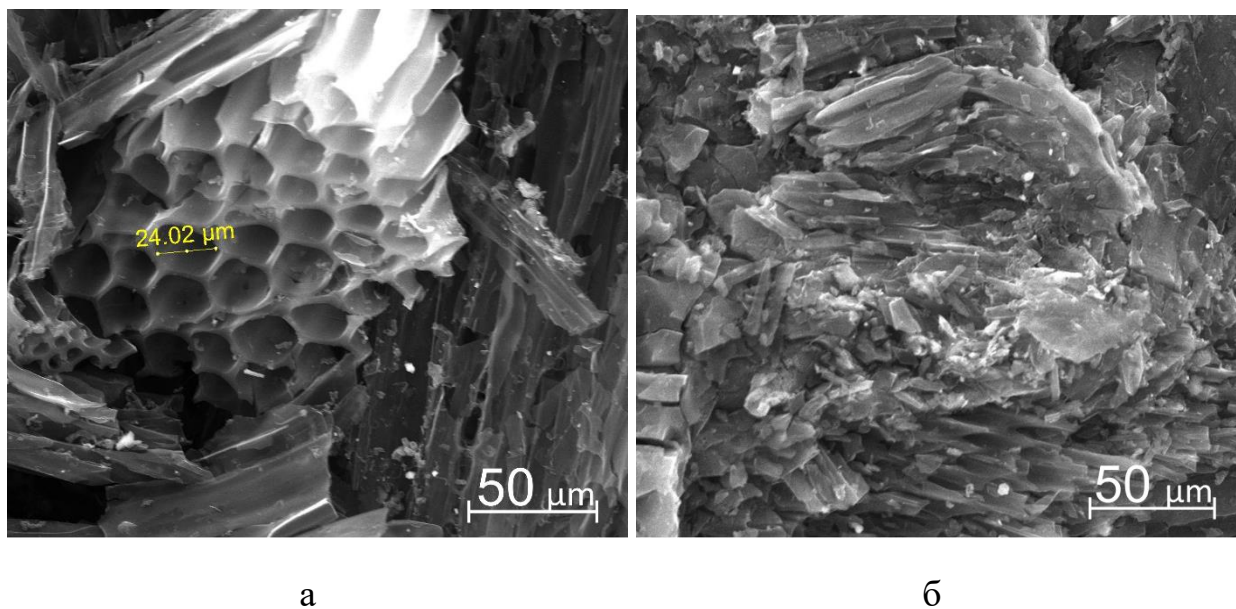


Рисунок 3.8. Микрофотографии образцов S-1М (а) и S-1М-КМЦ-ГК (б).

Компактирование образца S-1М привело к разрушению цилиндрических каналов.

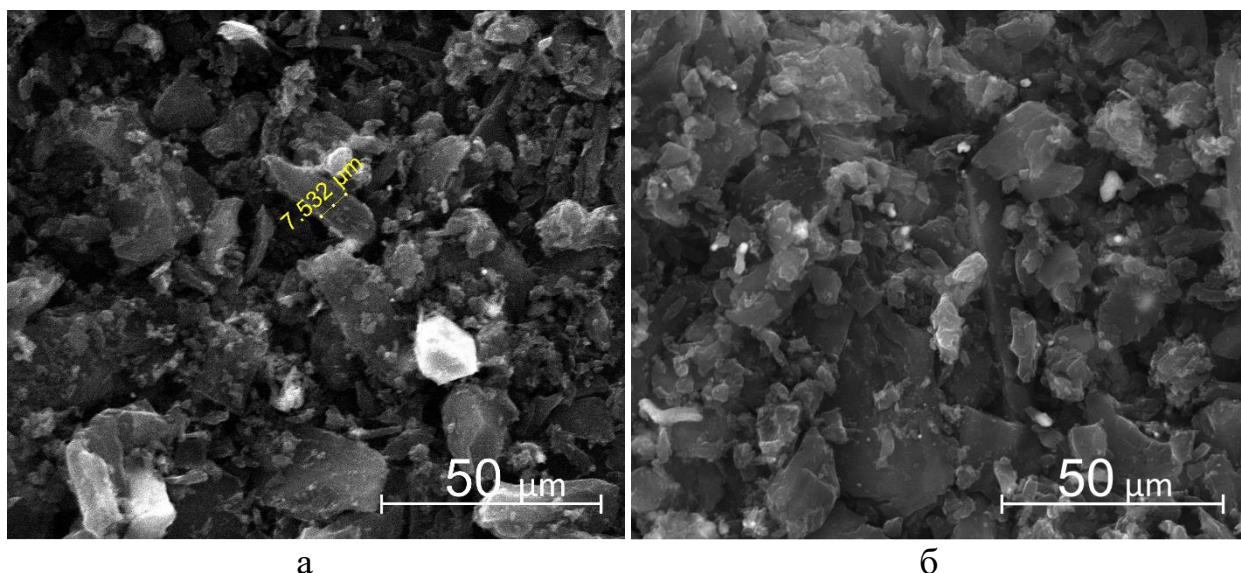


Рисунок 3.9. Микрофотографии образцов ES-1М (а) и ES-1М-КМЦ-СГК (б).

Как показано на рисунке 3.9 компактирование образца ES-1М с применением в качестве связующего карбоксиметилцеллюлозы и методики ступенчатого горячего коактирования не привело к заметным изменениям морфологии поверхности.

Таблица 3.4. Элементный состав поверхности порошкообразных адсорбентов

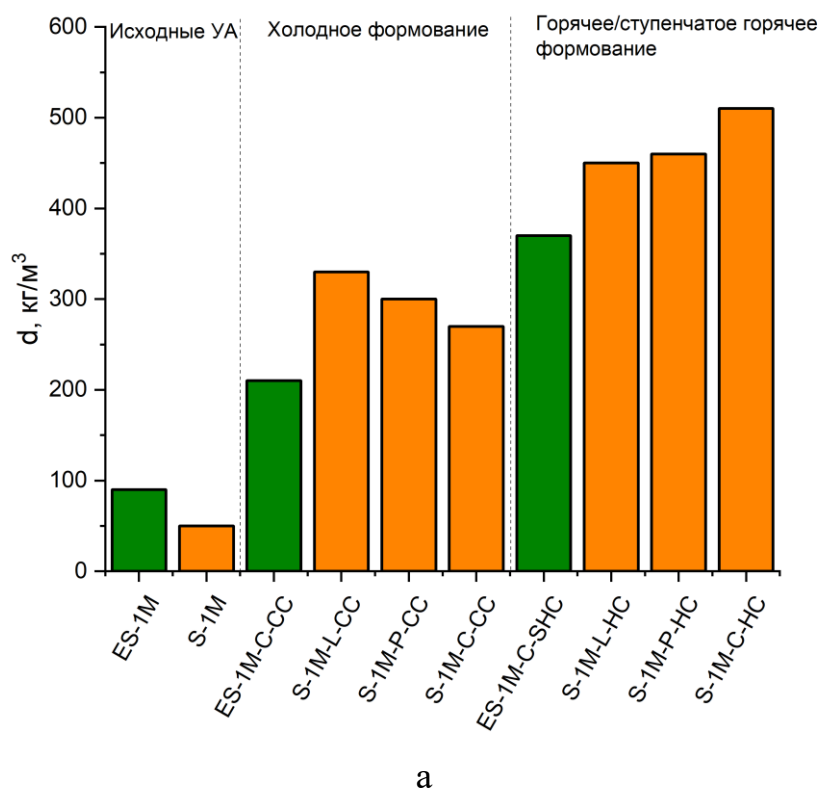
Адсорбент	Содержание элемента, масс. %				
	С	О	К	Cr	Fe
ES-1М	94,4	5,6	-	-	3,8
ES-1М-КМЦ-СГК	84,1	9,9	1,0	1,2	-
S-1М	91,5	6,0	0,7	0,9	0,9
S-1М-КМЦ-ГК	90,9	6,6	1,2	1,0	2,5

Процесс компактирования с использованием в качестве связующего карбоксиметилцеллюлозы закономерно приводит к повышению содержания кислорода, а также примесных элементов (К, Cr и Fe) в образцах. В случае образца S-1М-КМЦ-ГК повышение содержания вышеупомянутых элементов проявляется в меньшей степени чем при компактировании образца ES-1М.

3.1.3. Выбор наиболее перспективных адсорбентов для дальнейших исследований

Влияние параметров компактирования на характеристики полученных адсорбентов

Как уже отмечалось ранее для задач аккумуляции углеводородов в докритических условиях наибольшее влияние на емкостные характеристики системы оказывают параметры плотности адсорбента (d), а также суммарный объем пор (W_s). На рисунке 3.10 представлены зависимости данных параметров от используемого связующего, а также от используемой методики компактирования.



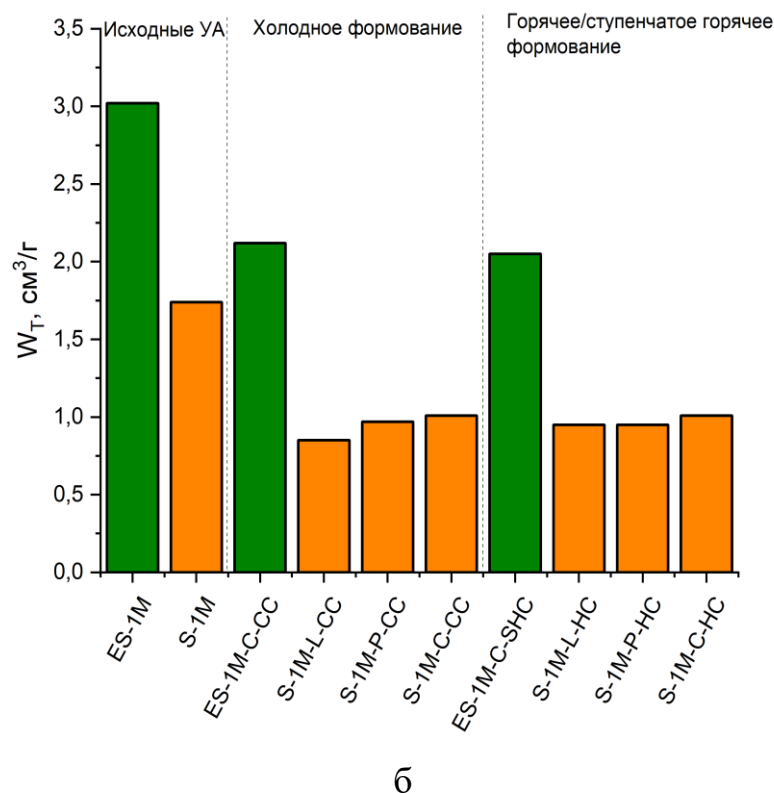


Рисунок 3.10. Зависимость плотности (а) и суммарного объема пор (б) полученных адсорбентов от параметров компактирования. Зеленый цвет – серия образцов ES-1M; Оранжевый цвет – серия образцов S-1M.

Как показано на рисунке 3.10 при использовании методики холодного компактирования применение в качестве связующего водного раствора латекса позволяет получить адсорбент с наибольшим значением плотности, но с наименьшим значением объема пор (серия S-1M). Использование в качестве связующего КМЦ, при этом, позволяет получить адсорбент с минимальной плотностью и в то же время с минимальной деградацией пористой структуры.

При использовании методики горячего компактирования (серия S-1M) адсорбент с наилучшими характеристиками (плотность и объем пор) был получен с применением в качестве связующего натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы. В то время как адсорбент с использованием латекса показал худшие характеристики.

Адсорбенты, полученные с применением поливинилового спирта, показали средние характеристики как при холодном, так и при горячем компактировании.

В качестве показательного параметра, который позволяет определить эффективность адсорбента с учетом основных факторов, влияющих на емкостные характеристики, использовали параметр $W_b = W_s \cdot d$ (где d – насыпная плотность адсорбента, г/см³), который характеризует пористость адсорбента по отношению к занимаемому объему.

На рисунке 3.11 приведены значения параметра W_b для серии компактированных образцов S-1М и ES-1М.

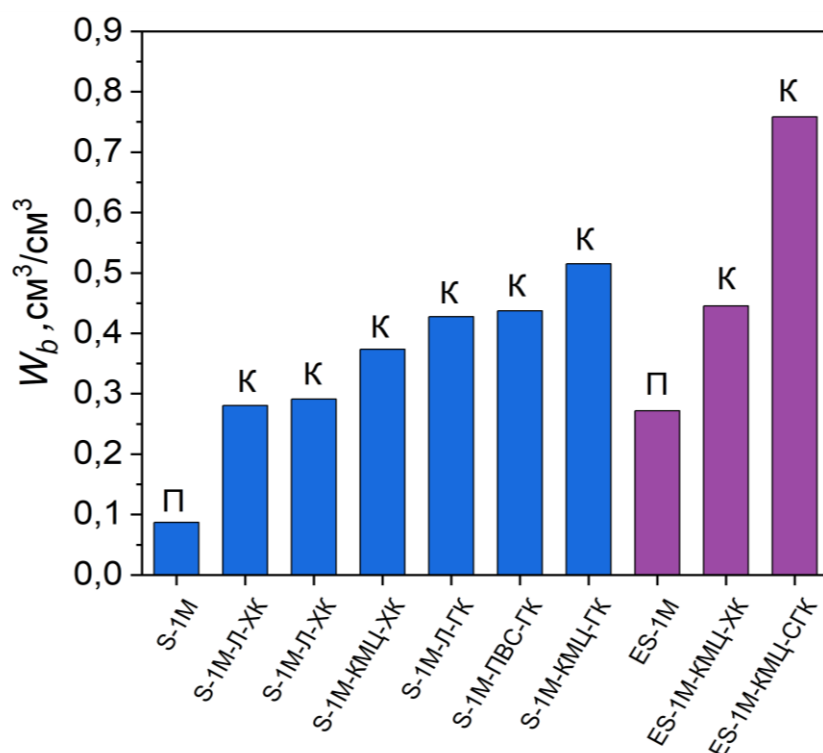


Рисунок 3.11. Значение параметра W_b для серии образцов ES-1М и S-1М. П – порошкообразный адсорбент; К – компактированный адсорбент;

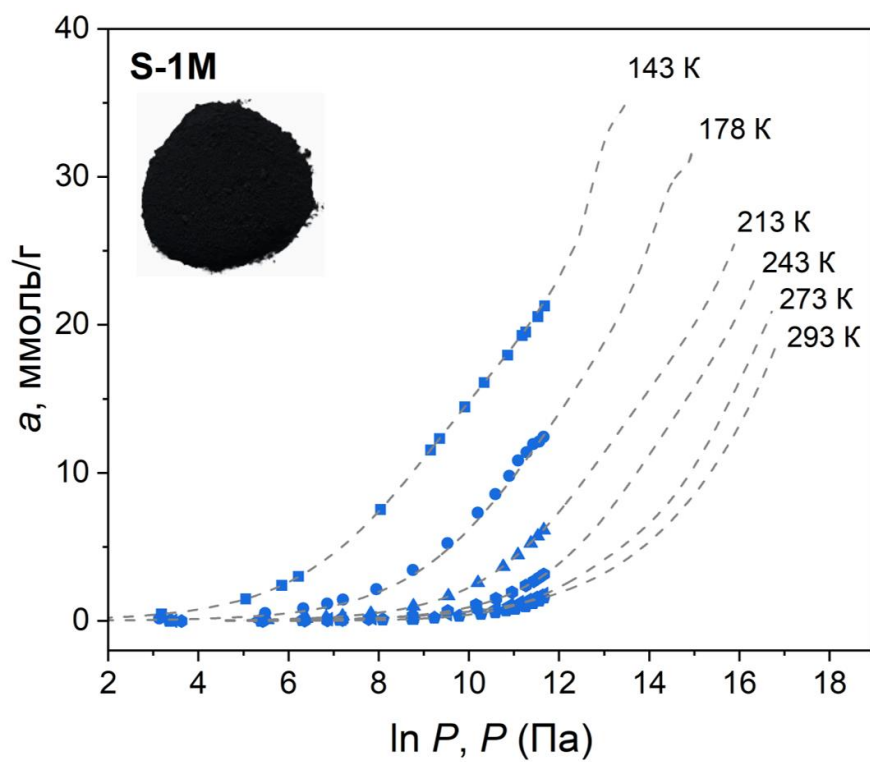
Как показано на рисунке 3.10 наилучшими показателями W_b среди полученных в рамках работы адсорбентов обладают образцы S-1М-КМЦ-ГК и ES-1М-КМЦ-СГК.

В итоге для дальнейших экспериментальных исследований были выбраны образцы ES-1М-КМЦ-СГК и S-1М-КМЦ-ГК.

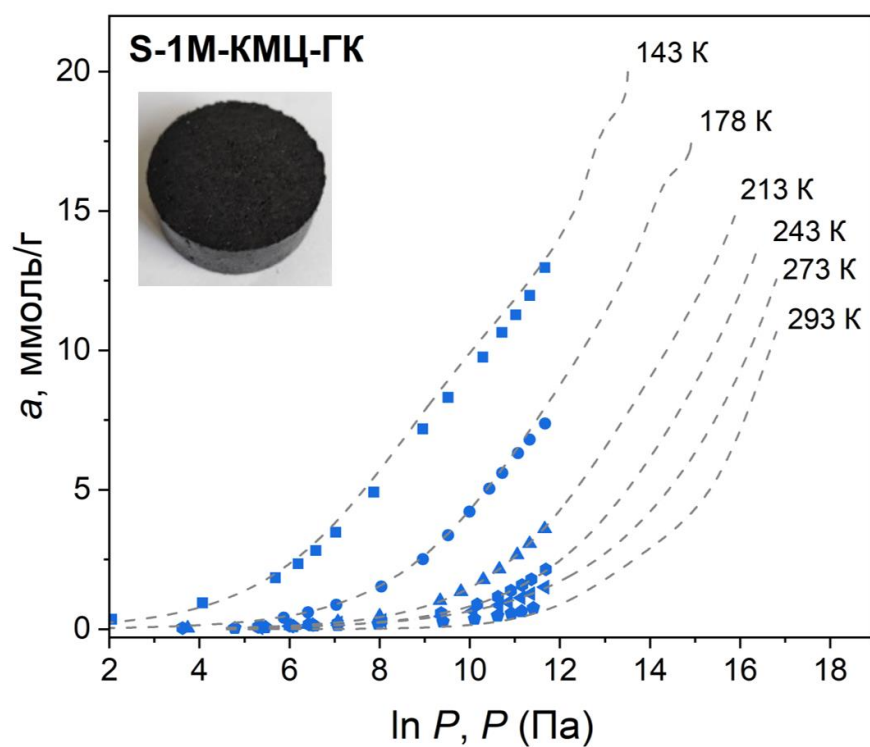
3.2. Исследования адсорбции углеводородов на полученных адсорбентах

3.2.1. Исследования адсорбции метана в интервале температур 143-293 К и давлений до 120 кПа

На рисунке 3.12 представлены изотермы адсорбции метана на порошкообразных адсорбентах ES-1М и S-1М и их компактированных формах ES-1М-КМЦ-СГК и S-1М-КМЦ-ГК, построенные в полулогарифмических координатах. Как показано на рисунке 3.12 рассчитанные согласно методике, описанной в п. 2.3.1 кривые практически совпадают с экспериментальными данными.

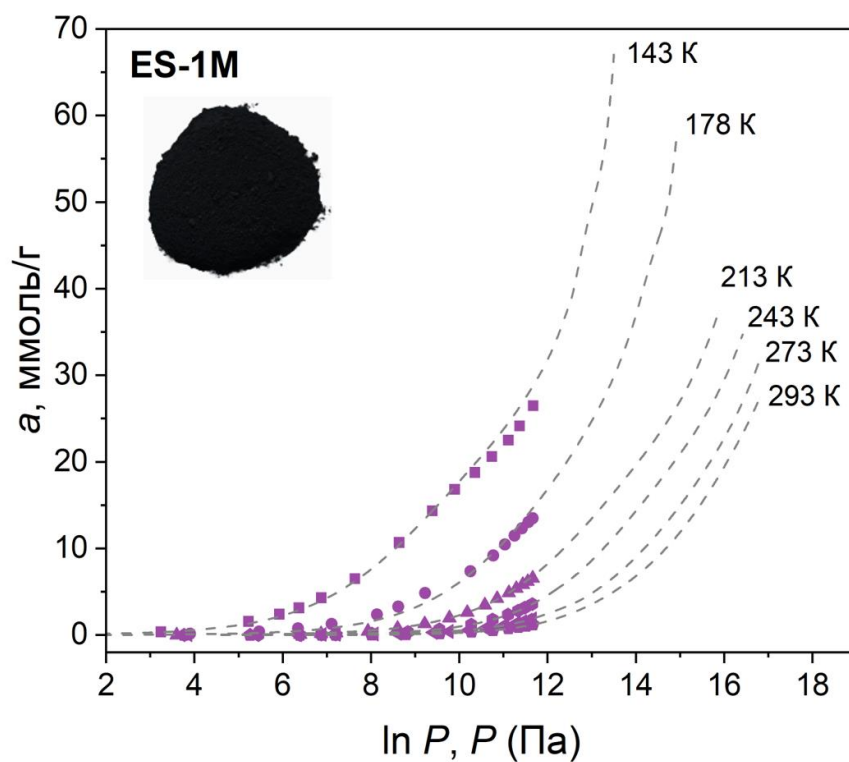


а

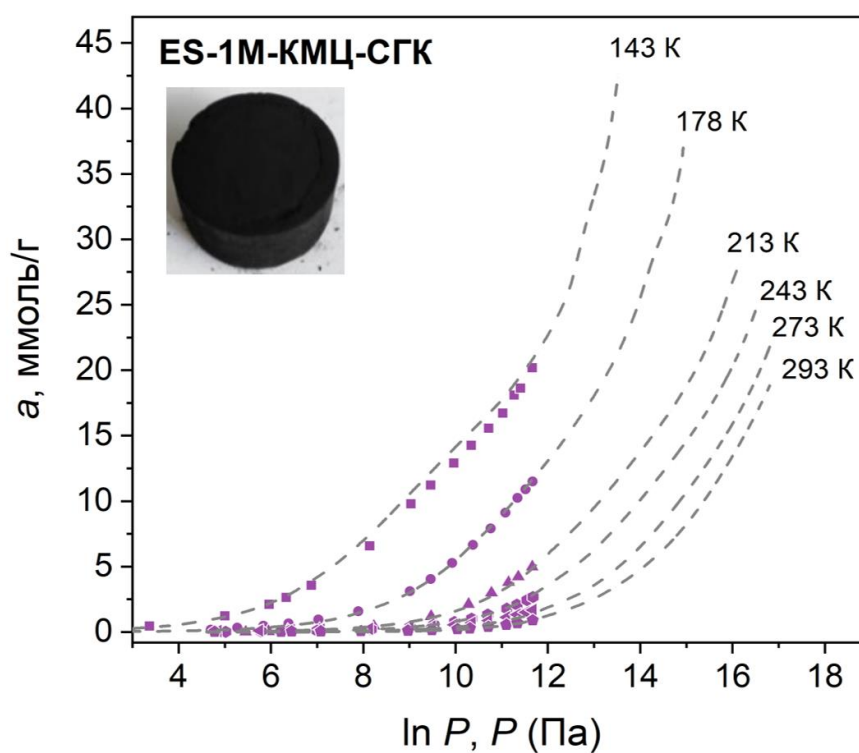


б

Рисунок 3.12. Изотермы адсорбции метана на образцах S-1M (а) и S-1M-КМЦ-ГК (б) при температурах 143-293 К. Точки – экспериментальные данные; пунктир – расчет согласно методике, описанной в п. 2.3.1.



а



б

Рисунок 3.13. Изотермы адсорбции метана на образцах ES-1M (а) и ES-1M-КМЦ-СГК (б) при температурах 143-293 К. Точки – экспериментальные данные; пунктир – расчет согласно методике, описанной в п. 2.3.1.

Как следует из рисунков, во всем диапазоне температур и давлений порошкообразный ES-1M демонстрирует превосходство над S-1M. После уплотнения содержание метана в ES-1M-КМЦ-СГК снизилось до ~45 ммоль/г. При температуре 143 К емкость порошкообразного S-1M и его монолитной формы S-1M-КМЦ-ГК достигают максимальных значений 37 и 19 ммоль/г соответственно. Однако эти значения примерно в два раза ниже по сравнению с таковыми для углей серии ES-1M.

На рисунке 3.14 представлено сравнение гравиметрической емкости адсорбентов S-1M и ES-1M, а также их компактированных форм с данными для различных адсорбентов, представленных в литературе при температуре 178 К и давлении насыщенного пара метана. Так же на рисунке приведены вклады адсорбции в микропорах (a_{mi}) и мезопорах (a_{me}) в итоговую гравиметрическую емкость. Так же были рассчитаны значения активной гравиметрической емкости (Δa). В качестве сравнения данные показатели так же приведены для адсорбентов АУК [124], AC-4 [26], AC-6 [26], AU-5 [16], Maxsorb-III [92], Carbon Xerogel [60] и MIL-101(Cr) [100]. Рисунок 3.14 так же позволяет оценить корреляции между пористой структурой (долей мезопор и суммарным объемом пор) и активной/полной гравиметрической емкостью по метану.

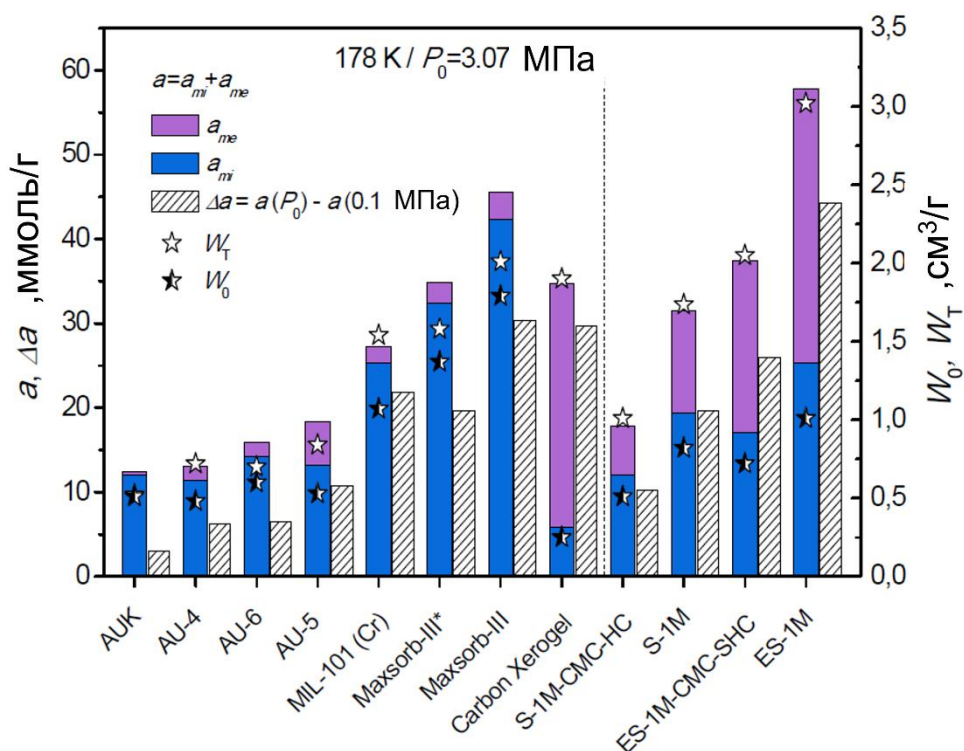


Рисунок 3.14. Сравнение гравиметрических емкостей метана на различных углеродных адсорбентах при температуре 178 К и давлении насыщенного пара метана.

Как следует из рисунка, суммарный объем пор адсорбента является ключевым параметром, определяющим гравиметрическую емкость адсорбента по метану. Так порошкообразный ES-1М обладающий наибольшим объемом пор ($W_S = 3,02 \text{ см}^3/\text{г}$) и значительной долей мезопор ($W_{me} = 2,01 \text{ см}^3/\text{г}$) проявляется наибольшую адсорбционную активность по метану – 55 ммоль/г, а также максимальное значение активной гравиметрической емкости Δa .

Таким образом высокие значения суммарного объема пор и доли мезопор в компактированном образце ES-1М-КМЦ-СГК обеспечивают высокие значения как полной, так и активной гравиметрической емкости.

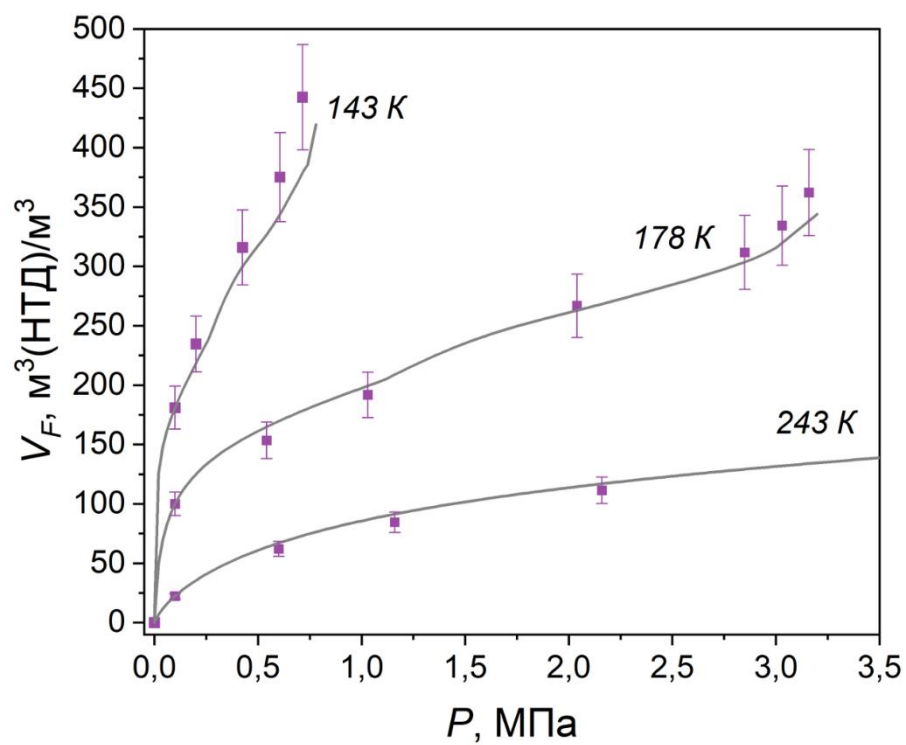
Стоит отметить, что высокое значение удельного объема микропор (или низкое значение доли мезопор) оказывает существенное влияние на значение активной гравиметрической емкости Δa в силу того, что микропоры могут аккумулировать сравнительно большое количество метана даже при давлении

0,1 МПа. Так удельный объем микропор образца Carbon Xerogel почти в 7 раз ниже, чем у образца MAXSORB-III, однако они проявляют схожие значения активной гравиметрической емкости.

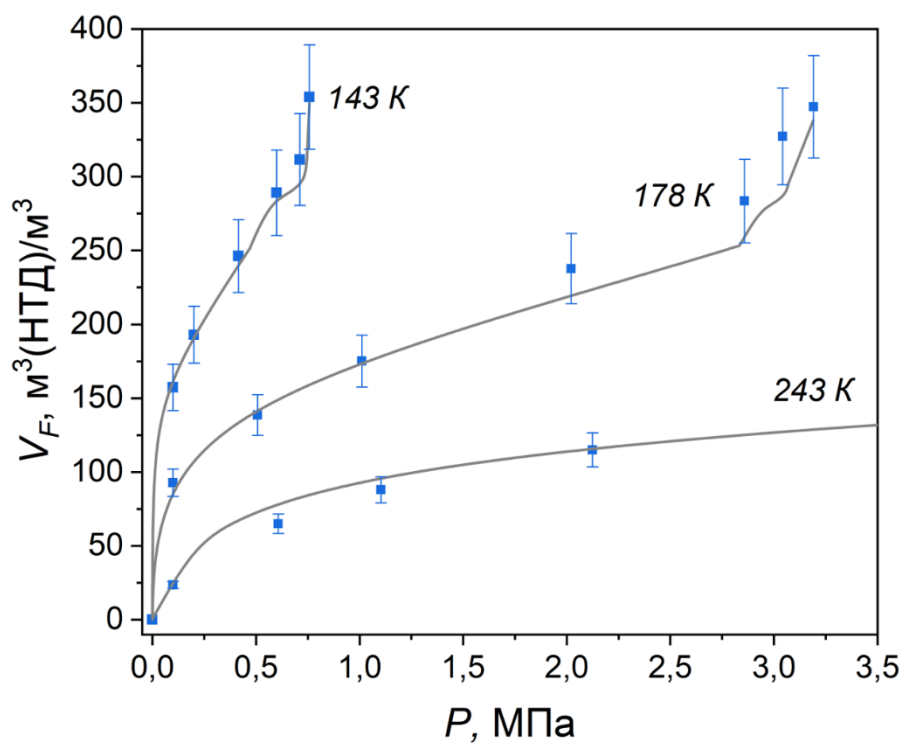
Компактирование адсорбента S-1M привело к значительной деградации пористой структуры адсорбента, и как следствие к значительному (почти в 2 раза) снижению полной и активной гравиметрической емкости.

3.2.2. Исследование удельных объемных характеристик масштабированного аккумулятора метана в интервале температур 143-243 К и давлений до 3,5 МПа

На рисунке 3.15 приведены результаты экспериментальных исследований полной объемной емкости системы аккумулирования на основе адсорбентов ES-1М-КМЦ-СГК и S-1М-КМЦ-ГК при температурах 143 К, 178 К и 243 К. Измерения проводились согласно методике, описанной в п. 2.3.3. В адсорбер было загружено $\sim 100 \text{ см}^3$ адсорбента, что соответствует 4 таблетированным образцам.



а



б

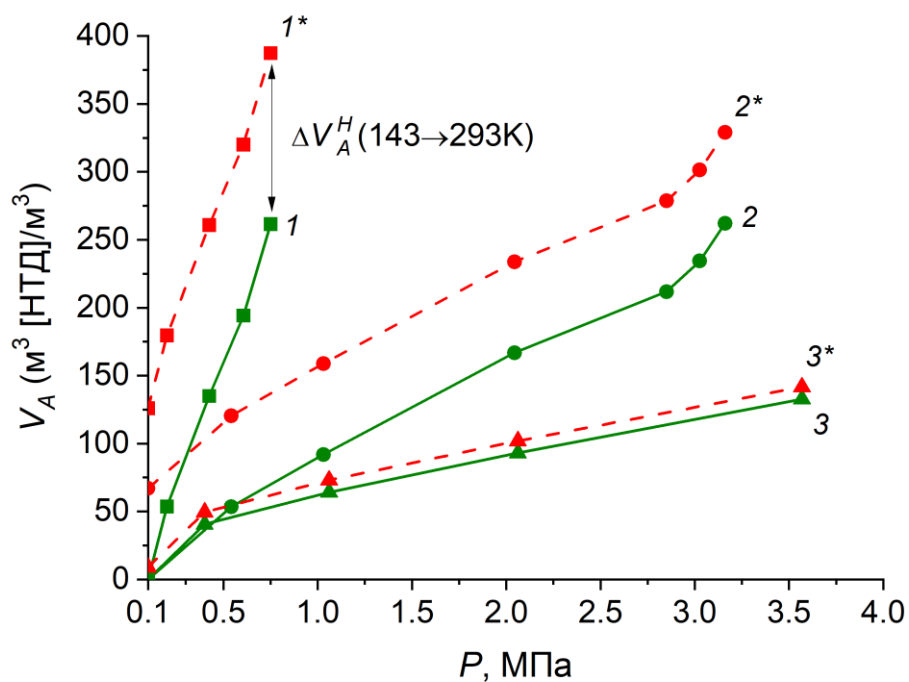
Рисунок 3.15. Полная объемная емкость системы аккумулирования метана на основе адсорбентов ES-1М-КМЦ-СГК (а) и S-1М-КМЦ-ГК (б) при температурах 143-243 К. Точки – экспериментальные данные; сплошные

линии – расчет согласно методике, описанной в п. 2.3.1. Планки погрешности соответствуют относительной погрешности 10%.

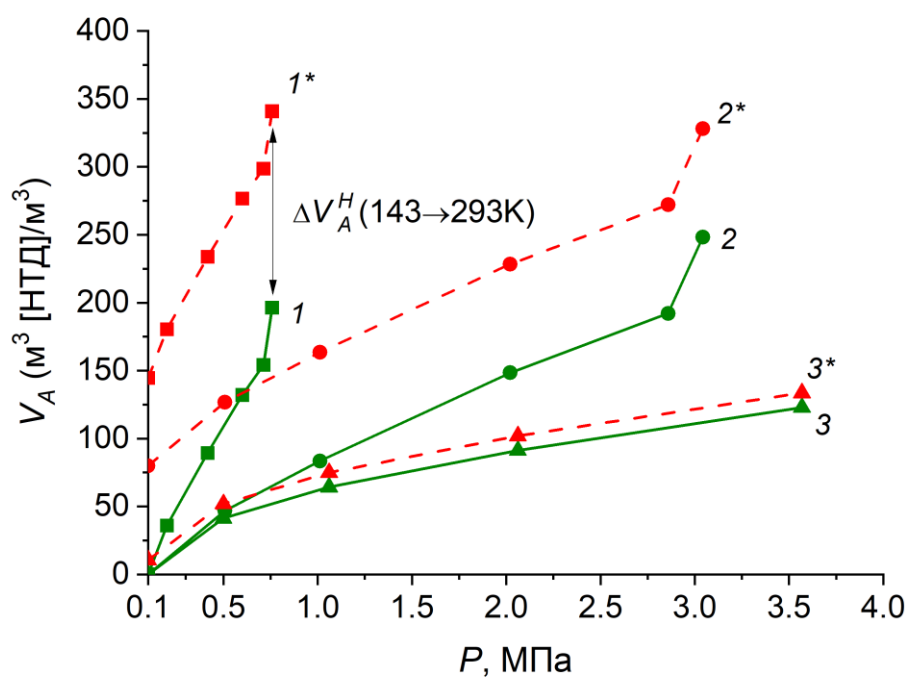
Как показано на рисунке 3.15 полная объемная емкость системы аккумулирования на основе микро-мезопористого адсорбента ES-1М-КМЦ-СГК достигает значений 440 и 360 м³(НТД)/м³ при температурах 143 и 178 К соответственно. Адсорбент S-1М-КМЦ-ГК проявляет меньшие значения полной объемной емкости в сравнении с ES-1М-КМЦ-СГК – 360 и 340 м³(НТД)/м³ при температурах 143 и 178 К соответственно.

На рисунке так же показано что расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными во всем диапазоне температур и давлений.

На рисунке 3.16 представлены результаты экспериментальных исследований активной объемной емкости, в изотермическом и неизотермическом режиме, системы аккумулирования метана на основе адсорбента ES-1М-КМЦ-ГК и S-1М-КМЦ-ГК.



а



б

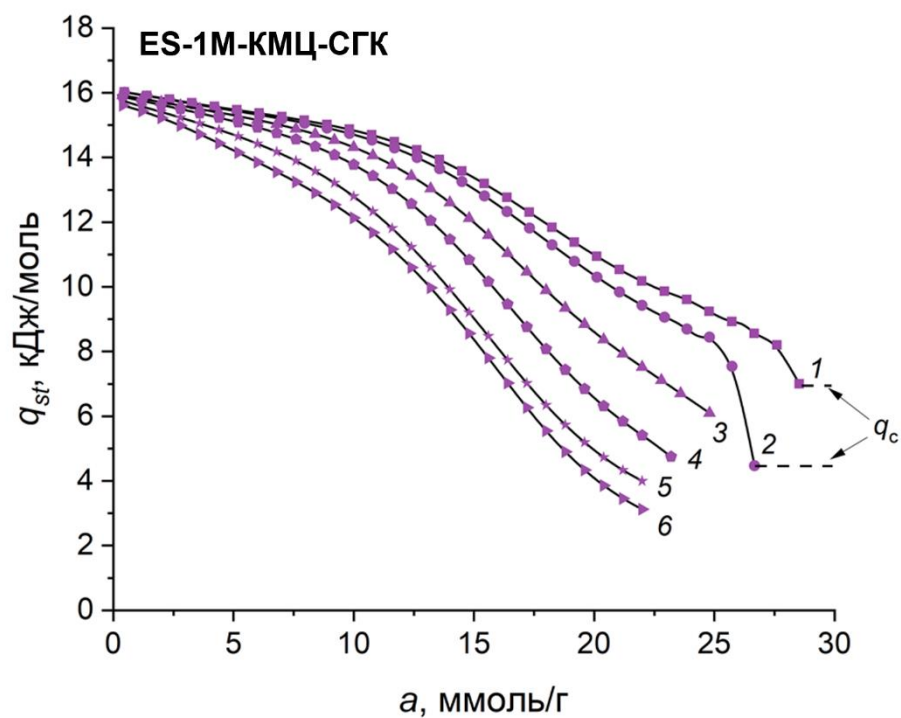
Рисунок 3.16. Активная объемная емкость системы аккумулирования метана на основе адсорбентов ES-1М-КМЦ-СТК (а) и S-1М-КМЦ-ГК (б) при температуре 1 – 143 К, 2 – 178 К, 3 – 243 К. Точки – экспериментальные данные; Линии – сплайн-аппроксимация.

Как показано на рисунке 3.16, активная емкость в изотермическом режиме достигает значений 260 и 195 м³(НТД)/м³ для адсорбентов ES-1М-КМЦ-СГК и S-1М-КМЦ-ГК соответственно. Для неизотермического режима (выдача при 293К и 0,1 МПа) значения активной емкости достигают 380 и 340 м³(НТД)/м³ для адсорбентов ES-1М-КМЦ-СГК и S-1М-КМЦ-ГК соответственно. Стоит отметить что значения активной емкости в изотермическом режиме при температурах 143 и 178 К довольно близки для адсорбента ES-1М-КМЦ-СГК (260 и 255 м³(НТД)/м³), а в случае S-1М-КМЦ-ГК активная емкость при 178К превосходит емкость при 143 К. Это связано с тем, что при температуре 143К и давлении 0,1 МПа ($\sim 0,12 P/P_S$) в микропорах адсорбента все еще запасено значительное количество газа. Повышение температуры до 178 К приводит к снижению относительного давления выдачи (0,1 МПа $\rightarrow \sim 0,03 P/P_S$) и, как следствие, повышению активной емкости. В случае неизотермического режима, подобного не наблюдается, так как выдача газа происходит при одинаковых условиях, не зависимо от условий заправки.

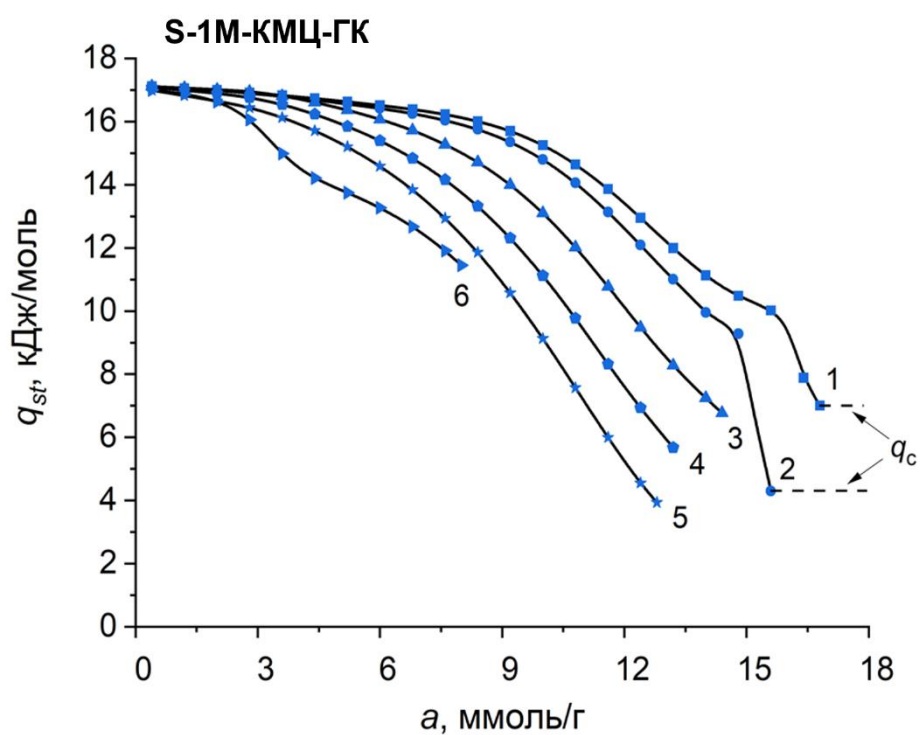
Адсорбент ES-1М-КМЦ-СГК превосходит S-1М-КМЦ-ГК по показателям полной и активной объемной емкости во всем исследуемом интервале температур и давлений.

3.3. Термодинамика адсорбции легких углеводородов на полученных адсорбентах

На рисунке 3.17 представлены результаты расчета дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции на компактированных адсорбентах ES-1М-КМЦ-СГК и S-1М-КМЦ-ГК.



а



б

Рисунок 3.17. Дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции метана на адсорбентах ES-1M-KMЦ-СГК (а) и S-1M-KMЦ-ГК (б) при температурах: 1 – 143 К, 2 – 178 К, 3 – 213 К, 4 – 243 К, 5 – 273 К, 6 – 293 К.

Как показано на рисунке 3.17, изостерическая теплота адсорбции постепенно снижается на начальном этапе заполнения пористого пространства (0-10 ммоль/г и 0-8 ммоль/г для ES-1М-КМЦ-СГК и S-1М-КМЦ-ГК соответственно). Затем наблюдается более резкое снижение теплоты адсорбции, что может быть связано с образованием ассоциатов молекул метана в микропорах [41,43]. При докритических температурах, когда достигается максимальное заполнение микропористого пространства, а также полное формирование адсорбционной пленки, значения теплоты адсорбции равны теплоте конденсации метана. Что говорит о начале процесса капиллярной конденсации метана в объеме мезопор.

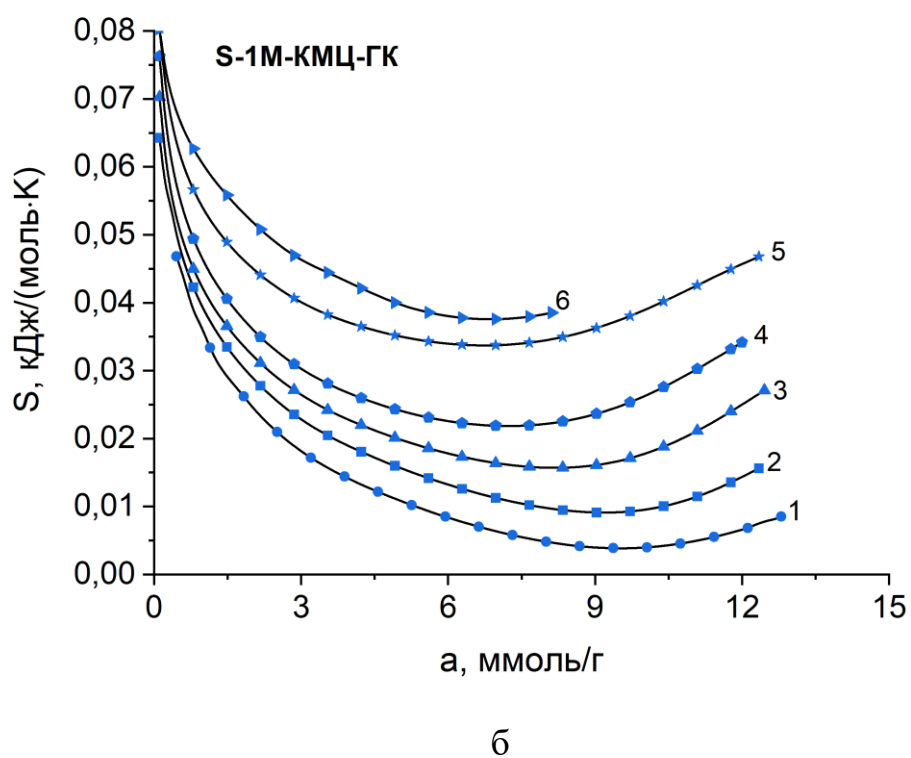
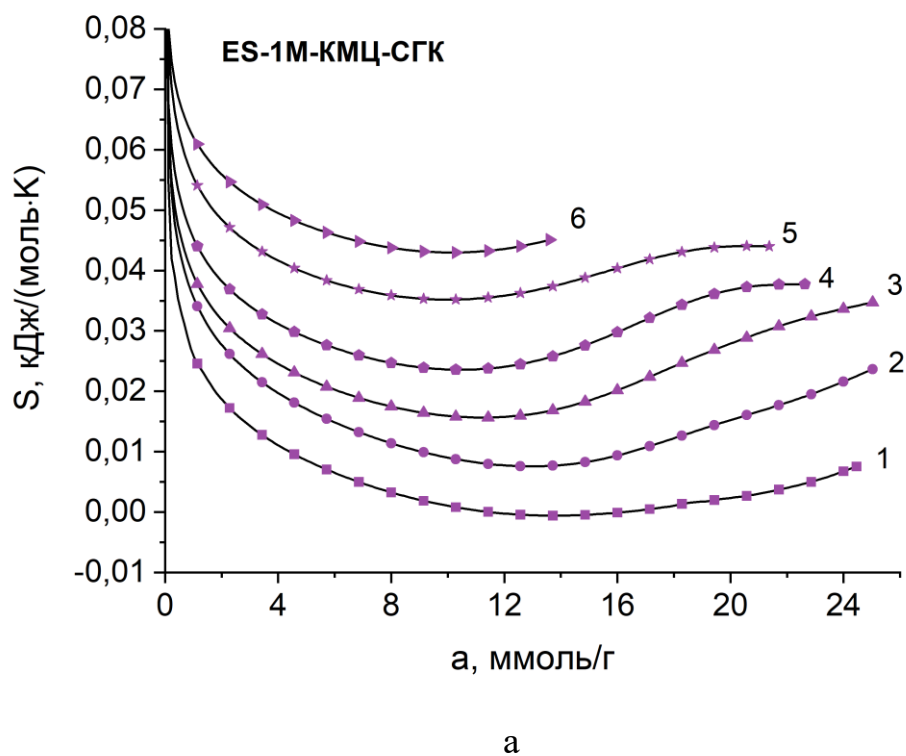


Рисунок 3.18. Дифференциальная мольная энтропия адсорбционной системы метана на адсорбентах ES-1М-КМЦ-СГК (а) и S-1М-КМЦ-ГК (б) при температурах: 1 – 143 К, 2 – 178 К, 3 – 213 К, 4 – 243 К, 5 – 273 К, 6 – 293 К.

На начальном этапе (0-2 ммоль/г) энтропия адсорбционной системы ожидаемо резко снижается за счет связывания молекул метана с высокоэнергетическими адсорбционными центрами. Когда наиболее сильные адсорбционные центры заняты снижение энтропии замедляется и даже является постоянным на некотором участке заполнения, что отражает увеличение латеральных взаимодействий между молекулами адсорбата приводящее к их перегруппировке. После чего энтропия медленно возрастает. Такое поведение свидетельствует о завершении процесса агрегирования молекул и возрастанию сил отталкивания между ними.

Для оценки влияния теплоты выделяемой в процессе адсорбции на работу системы аккумуляирования были рассчитаны значения интегральной теплоты адсорбции для системы метан – ES-1М-КМЦ-СГК:

$$Q(T) = \int_0^a q_{st}(a)_{T=const} da + Q_c \quad (3.1)$$

где, Q_c – количество теплоты, выделяемое в результате капиллярной конденсации метана в мезопорах, МДж/м³.

Таблица 3.5. Значения интегральной теплоты при различных механизмах адсорбции для системы аккумуляирования на основе ES-1М-КМЦ-СГК.

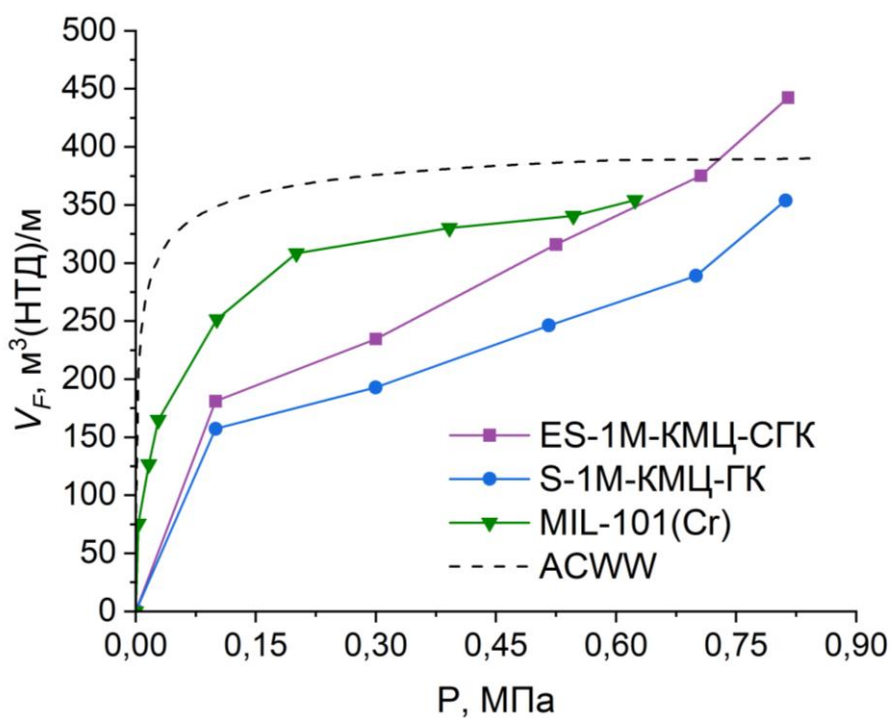
	Q при температуре, МДж/м ³	
	143 К	178 К
Адсорбция в микропорах и на поверхности мезопор	136	126
Капиллярная конденсация в объеме мезопор	44	32

Как показано в таблице 3.5, в процессе капиллярной конденсации выделяется примерно 25-30% от общего количества теплоты. Таким образом эксплуатация подобных систем в изотермических условиях (докритическая заправка – докритическая выдача) приведет к значительно меньшему

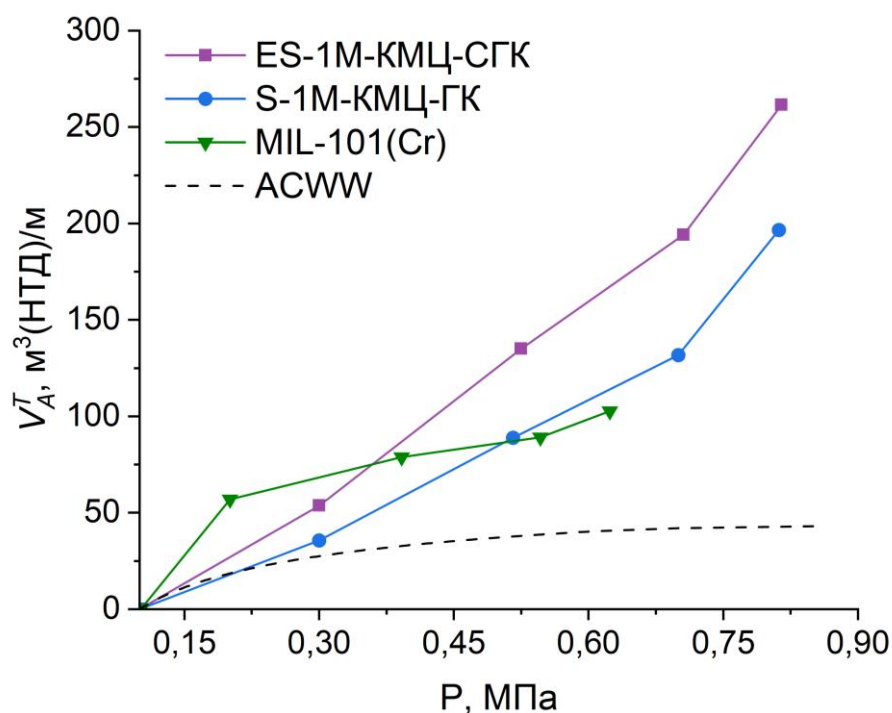
выделению теплоты ввиду отсутствия опорожнения пористого пространства микропор. Что приведет к меньшему разогреву адсорбционного аккумулятора. При этом система на основе ES-1М-КМЦ-СГК, в данных условиях, все еще показывает сравнительно высокие значения как полной, так и активной емкости.

3.4. Оценка эффективности полученных адсорбентов в системах адсорбционного аккумулирования паров СПГ

На рисунке 3.19 представлено сравнение полной (а) и активной (б) объемной емкости системы аккумулирования на основе адсорбентов ES-1М-КМЦ-СГК, S-1М-КМЦ-ГК, MIL-101(Cr) [100] и ACWW [61] при температурах 140-143 К.



а



б

Рисунок 3.19. Полная (а) и активная (б) (в изотермических условиях) объемная емкость системы аккумулирования метана на ES-1М-КМЦ-СГК, S-1М-КМЦ-ГК, MIL-101(Cr) [89] и ACWW [61] при температурах 140-143 К. Точки – экспериментальные данные; сплошные линии – сплайн-аппроксимация; пунктирные линии – расчет согласно методике, описанной в п. 2.3.1.

Как показано на рисунке 3.15 полученные в рамках работы адсорбенты ES-1М-КМЦ-СГК и S-1М-КМЦ-СГК превосходят представленные в литературе микропористые адсорбенты MIL-101(Cr) и ACWW по максимальной полной объемной емкости системы V_F . Стоит отметить, что система, загруженная микропористым металлоорганическим каркасом MIL-101(Cr) а также микропористым активным углем ACWW, проявляет более высокие значения емкости при пониженных давлениях, что объясняется высокой энергией адсорбции в микропорах и, следовательно, их быстрым заполнением и выходом на насыщение.

Активная емкость системы аккумулирования на основе полученных микромезопористых адсорбентов в значительной мере превосходит микропористые адсорбенты. Как отмечалось ранее, это связано со сравнительно высокими значениями адсорбции в микропорах при низких давлениях, что приводит к невозможности извлечения запасенного газа без дополнительного нагрева или вакуумирования.

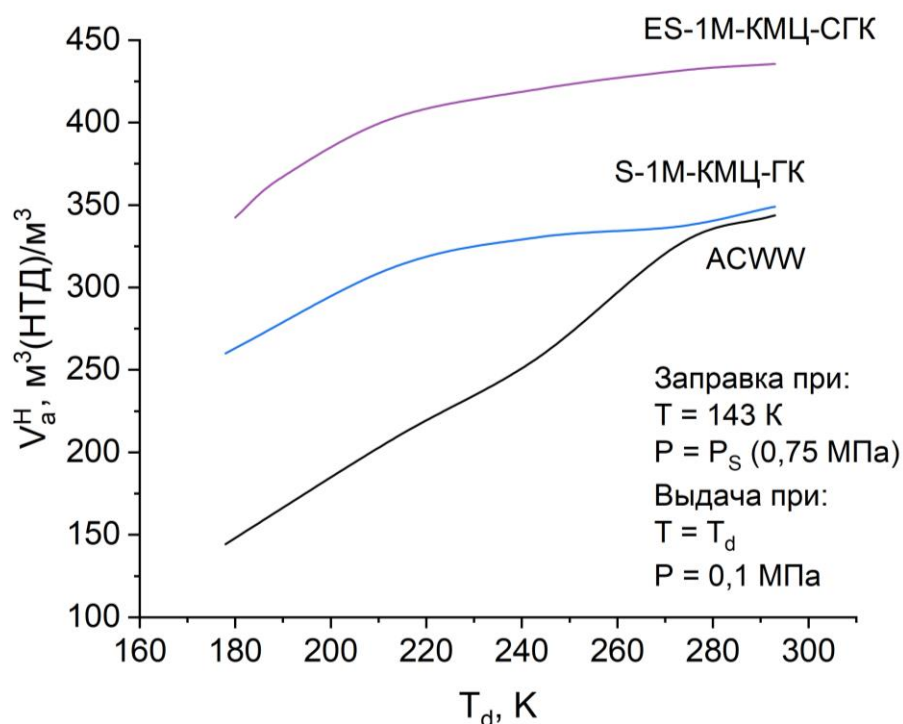


Рисунок 3.20. Зависимость удельной активной емкости системы при циклической работе в неизотермическом режиме ($T \neq \text{const}$, $P \neq \text{const}$) на основе микромезопористых адсорбентов ES-1М-КМЦ-СГК, S-1М-КМЦ-ГК и микропористого углеродного адсорбента ACWW от температуры выдачи газа.

Как показано на рисунке 3.16 микромезопористые адсорбенты проявляют кратно большие значения активной емкости системы в неизотермических условиях в сравнении с микропористым адсорбентом ACWW. Микропористый адсорбент ACWW проявляет схожие значения активной емкости с образцом S-1М-КМЦ-СГК лишь при достижении температуры выдачи газа $>270 \text{ К}$.

В таблице 3.6 представлено количество извлекаемого газа из системы аккумулирования при работе в изотермическом и неизотермическом режиме.

Таблица 3.6. Количество извлекаемого газа из системы аккумулирования на основе микромезопористых адсорбентов ES-1М-КМЦ-СГК и S-1М-КМЦ-СГК и микропористых адсорбентов MIL-101(Cr) [89] и ACWW [61].

Адсорбент	V_a/V_F , %	
	Изотермический режим ($T = 143K$, P выдачи = 0,1 МПа)	Неизотермический режим ($T = 293K$, $P = 0,1$ МПа)
ES-1М-КМЦ-СГК	59	98
S-1М-КМЦ-СГК	57	97
MIL-101(Cr)	30	-
ACWW	11	86

Как показано в таблице 3.6 применение микро-мезопористых адсорбентов позволить повысить количество извлекаемого газа из системы аккумулирования в 2-6 раз в изотермическом режиме работы. При этом в неизотермическом режиме применение микромезопористых адсорбентов позволяет добиться почти полного извлечения газа - >97%.

Как уже отмечалось ранее скорость образования отпарных газов при хранении СПГ возрастает при уменьшении объема хранилища. По разным оценкам [5,8,127,128], для хранилища СПГ объемом 0,5-2 м³ скорость образования отпарных газов может достигать 3-4 масс. %/сутки, тогда как для хранилищ объемом более 1000 м³ это значение лежит в интервале 0,2-0,5 масс. %/сутки. С этой точки зрения представляется интересным проведение оценки продления срока хранения СПГ при использовании технологии АСПГ, в особенности для малогабаритных хранилищ.

Расчет проводился для температуры кипения метана (111,7 К), при этом скорость образования отпарных газов была принята равно 3 масс. %/сутки:

$$t_{\text{АСПГ}} = \frac{V_F \rho_{\text{CH}_4}^{\text{н.у.}}}{V_{\text{СПГ}} \rho_{\text{CH}_4} R_{\text{ог}}} \quad (3.2)$$

где, V_F – полная объемная емкость системы адсорбционного аккумуляирования метана, м³НТД/м³; $\rho_{\text{CH}_4}^{\text{н.у.}}$ – плотность метана при нормальных условиях, кг/м³; ρ_{CH_4} – плотность метана при температуре кипения, кг/м³; $V_{\text{СПГ}}$ – объем хранилища СПГ, м³; $R_{\text{ог}}$ – скорость образования отпарных газов, масс. %/сутки.

Результаты расчета для системы адсорбционного аккумуляирования на основе адсорбента ES-1М-КМЦ-СГК приведены на рисунке 3.21.

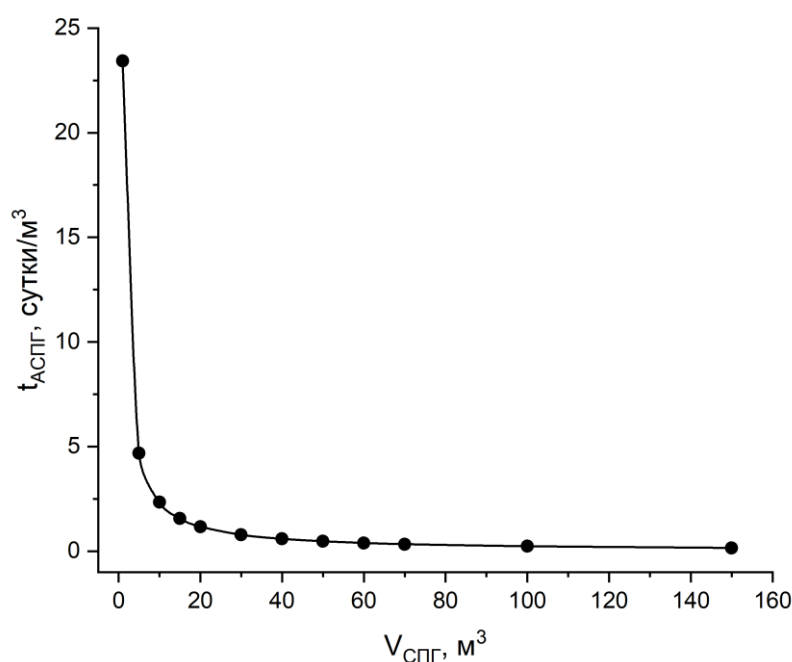


Рисунок 3.21. Продление срока хранения СПГ при использовании адсорбционной системы аккумуляирования паров СПГ на основе микромезопористого адсорбента ES-1М-КМЦ-СГК.

Как показано на рисунке 3.21 применение адсорбционного аккумуляирования паров СПГ потенциально может предотвратить потери СПГ на протяжении 1-20 дней/м³ для малогабаритных хранилищ СПГ.

Таким образом, микромезопористые адсорбенты являются более предпочтительными материалами для задач аккумуляции метана в докритических условиях. Полученные в рамках работы адсорбенты ES-1М-КМЦ-СГК и S-1М-КМЦ-ГК не уступают микропористым адсорбентам по показателю полной объемной емкости. А за счет эффекта капиллярной конденсации значительно превосходят микропористые адсорбенты по показателям активной емкости как в изотермических, так и в неизотермических условиях.

ВЫВОДЫ

1. Получены две серии компактированных образцов углеродных адсорбентов с развитой микромезопористой структурой. Наилучшими характеристиками для аккумуляирования метана при докритических условиях, среди полученных образцов, обладают образцы ES-1М-КМЦ-СГК и S-1М-КМЦ-ГК. Суммарный объем пор W_s данных образцов составляет 2,05 и 1,01 см³/г, при этом доля мезопор адсорбентов составляет 64% и 50% соответственно. Методики горячего и ступенчатого горячего компактирования с применением в качестве связующего КМЦ позволили повысить плотность порошкообразных адсорбентов в 4 и 10 раз для образцов ES-1М-КМЦ-СГК (370 кг/м³) и S-1М-КМЦ-ГК (510 кг/м³), деградация пористой структуры после компактирования не превышает 40% (по суммарному объему пор).

2. Разработанный подход для описания и расчета адсорбции в докритических условиях с учетом адсорбции в микропорах, на поверхности мезопор и капиллярной конденсации показал удовлетворительную сходимость с экспериментальными данными. Проведена валидация разработанного подхода на основе литературных и полученных в рамках работы экспериментальных данных по адсорбции метана в докритических условиях.

3. Проведены комплексные экспериментальные исследования адсорбции метана на полученных образцах микромезопористых адсорбентов в интервале температур от 143–293 К и давлении до 0,1 МПа. Компактированный образец ES-1М-КМЦ-СГК продемонстрировал высокие значения гравиметрической емкости по метану – 45 ммоль/г при температуре 143 К, что более чем в два раза превышает значения адсорбции для образца S-1М-КМЦ-ГК – 19 ммоль/г при температуре 143 К.

4. Проведены экспериментальные исследования емкостных характеристик систем низкотемпературного аккумуляирования метана на основе компактированных микромезопористых адсорбентов. Полученные в

рамках работы адсорбенты ES-1М-КМЦ-СГК и S-1М-КМЦ-ГК проявляют значения полной объемной емкости превышающие значения, представленные в литературе – 440 и 360 м³(НТД)/м³ при температуре 143 К. Адсорбенты с развитой микромезопористой структурой проявляют кратно большие значения активной объемной емкости как в изотермических, так и в неизотермических условиях в сравнении с микропористыми адсорбентами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Makal T. A. и др. Methane storage in advanced porous materials // Chem. Soc. Rev. 2012. Т. 41, № 23. С. 7761–7779.
2. Liu J., Zou R., Zhao Y. Recent developments in porous materials for H₂ and CH₄ storage // Tetrahedron Lett. 2016. Т. 57, № 44. С. 4873–4881.
3. Nie Z., Lin Y., Jin X. Research on the theory and application of adsorbed natural gas used in new energy vehicles: A review // Frontiers of Mechanical Engineering. 2016. Т. 11, № 3. С. 258–274.
4. Men'shchikov I. E. и др. Adsorption accumulation of natural gas based on microporous carbon adsorbents of different origin // Adsorption. 2017. Т. 23, № 2–3. С. 327–339.
5. Al Ghafri S. Z. S. и др. Advanced boil-off gas studies for liquefied natural gas // Appl. Therm. Eng. 2021. Т. 189. С. 116735.
6. Qu Y. и др. A thermal and thermodynamic code for the computation of Boil-Off Gas – Industrial applications of LNG carrier // Cryogenics (Guildf). 2019. Т. 99. С. 105–113.
7. Reutsky A., Tarovik O., Pavlovsky V. Evaluation of liquefied natural gas losses during bunkering and accompanying working operations // Transactions of the Krylov State Research Centre. 2020. Т. 1, № S-I. С. 122–130.
8. Wu J. K. и др. High-efficient boil-off gas storage using low-temperature activated carbon adsorption // Gas Science and Engineering. 2025. Т. 144. С. 205765.
9. Roszak E. A., Chorowski M. Exergy of LNG regasification – possible utilization method. Case study of LNG - ANG coupling. 2014. С. 1379–1386.

10. Roszak E. A., Chorowski M. Exergy analysis of combined simultaneous Liquid Natural Gas vaporization and Adsorbed Natural Gas cooling // *Fuel*. 2013. T. 111. С. 755–762.
11. Najibi H., Chapoy A., Tohidi B. Methane/natural gas storage and delivered capacity for activated carbons in dry and wet conditions // *Fuel*. 2008. T. 87, № 1. С. 7–13.
12. Anuchin K. M. и др. Adsorption concentration of methane. Dependence of adsorbate density on the width of slit-shaped micropores in activated carbons // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2014. T. 50, № 2. С. 173–177.
13. Choi P.-S. и др. A review: methane capture by nanoporous carbon materials for automobiles // *Carbon letters*. 2016. T. 17, № 1. С. 18–28.
14. Strizhenov E. M. и др. Adsorption of methane on AU-1 microporous carbon adsorbent // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2012. T. 48, № 6. С. 614–619.
15. Guan C. и др. Methane storage in carbon pellets prepared via a binderless method // *Energy Convers. Manag.* 2011. T. 52, № 2. С. 1258–1262.
16. Strizhenov E. M. и др. Adsorption of methane on AU-5 microporous carbon adsorbent // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2013. T. 49, № 5. С. 521–527.
17. Liu X. и др. Methane sorption on ordered mesoporous carbon in the presence of water // *Carbon N. Y.* 2006. T. 44, № 8. С. 1386–1392.
18. Ganji M. D., Mirnejad A., Najafi A. Theoretical investigation of methane adsorption onto boron nitride and carbon nanotubes // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2010. T. 11, № 4. С. 045001.

19. Men'shchikov I. E. и др. Methane adsorption on microporous carbon adsorbents in the region of supercritical temperatures // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2015. Т. 51, № 4. С. 493–498.
20. Fomkin A. A. и др. Measurement of Adsorption of Methane at High Pressures for Alternative Energy Systems // *Measurement Techniques*. 2016. Т. 58, № 12. С. 1387–1391.
21. <https://www.kommersant.ru/doc/4890809>. [Электронный ресурс].
22. <https://neftegaz.ru/news/Gazohimija/701740-novatek-planiruet-uvelichit-proizvodstvo-spg-do-40-mln-t-god-v-2025-g-i-zapustit-obskiy-gkhk-v-2027-/> [Электронный ресурс].
23. Byamba-Ochir N. и др. High density Mongolian anthracite based porous carbon monoliths for methane storage by adsorption // *Appl. Energy*. 2017. Т. 190. С. 257–265.
24. Kumar K. V. и др. Nanoporous Materials for the Onboard Storage of Natural Gas // *Chem. Rev.* 2017. Т. 117, № 3. С. 1796–1825.
25. Solovtsova O. V. и др. High-Density Carbon Adsorbents for Natural Gas Storage // *Colloid Journal*. 2020. Т. 82, № 6. С. 719–726.
26. Men'shchikov I. и др. Thermodynamics of Adsorbed Methane Storage Systems Based on Peat-Derived Activated Carbons // *Nanomaterials*. 2020. Т. 10, № 7. С. 1379.
27. Casco M. E. и др. High-Pressure Methane Storage in Porous Materials: Are Carbon Materials in the Pole Position? // *Chemistry of Materials*. 2015. Т. 27, № 3. С. 959–964.
28. Menon V. C., Komarneni S. Porous Adsorbents for Vehicular Natural Gas Storage: A Review // *Journal of Porous Materials*. 1998. Т. 5, № 1. С. 43–58.

29. Chugaev S. S. и др. Adsorption Accumulation of Liquefied Natural Gas Vapors // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2020. Т. 56, № 5. С. 897–903.
30. Grinchenko A. E. и др. Estimation of adsorption of ethane on the superactive microporous carbon adsorbent using the theory of volume filling of micropores // *Russian Chemical Bulletin*. 2020. Т. 69, № 11. С. 2091–2096.
31. Lam S. T., Ballinger R., Forsberg C. Modeling and predicting total hydrogen adsorption in nanoporous carbon materials for advanced nuclear systems // *Journal of Nuclear Materials*. 2018. Т. 511. С. 328–340.
32. Bahmanzadgan F. и др. Simulation of gas adsorption on single-walled carbon nanotubes // *Sci. Rep.* 2025. Т. 15, № 1. С. 15595.
33. Chen M. и др. Modeling Gas Adsorption–Desorption Hysteresis in Energetically Heterogeneous Coal and Shale // *Energy & Fuels*. 2023. Т. 37, № 3. С. 2149–2163.
34. Qu L., Wang Z., Liu L. Molecular Simulation Study Based on Adsorption of Gas (CO₂, O₂, CH₄) on Coal // *Fire*. 2023. Т. 6, № 9. С. 355.
35. Li J. и др. Simulation of Adsorption–Desorption Behavior in Coal Seam Gas Reservoirs at the Molecular Level: A Comprehensive Review // *Energy & Fuels*. 2020. Т. 34, № 3. С. 2619–2642.
36. Kockrick E. и др. Ordered mesoporous carbide derived carbons for high pressure gas storage // *Carbon N. Y.* 2010. Т. 48, № 6. С. 1707–1717.
37. Srinivas G., Burrell J., Yildirim T. Graphene oxide derived carbons (GODCs): synthesis and gas adsorption properties // *Energy Environ. Sci.* 2012. Т. 5, № 4. С. 6453.
38. Song C. и др. High methane storage and working capacities in a NbO-type metal–organic framework // *Dalton Trans. The Royal Society of Chemistry*, 2016. Т. 45, № 18. С. 7559–7562.

39. Peng Y. и др. Simultaneously high gravimetric and volumetric methane uptake characteristics of the metal–organic framework NU-111 // *Chemical Communications*. 2013. Т. 49, № 29. С. 2992.
40. Pupier O., Goetz V., Fiscal R. Effect of cycling operations on an adsorbed natural gas storage // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2005. Т. 44, № 1. С. 71–79.
41. Men'shchikov I. E. и др. Thermodynamics of methane adsorption on carbon adsorbent prepared from mineral coal // *Adsorption*. 2021. Т. 27, № 7. С. 1095–1107.
42. Romanos J. и др. Cycling and Regeneration of Adsorbed Natural Gas in Microporous Materials // *Energy & Fuels*. 2017. Т. 31, № 12. С. 14332–14337.
43. Rahman K. A. и др. On thermodynamics of methane + carbonaceous materials adsorption // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2012. Т. 55, № 4. С. 565–573.
44. Rahman K. A. и др. Experimental Adsorption Isotherm of Methane onto Activated Carbon at Sub- and Supercritical Temperatures // *J. Chem. Eng. Data*. 2010. Т. 55, № 11. С. 4961–4967.
45. Shkolin A. V. и др. Deformation of Microporous Carbon Adsorbent Sorbonorit-4 during Methane Adsorption // *J. Chem. Eng. Data*. 2022. Т. 67, № 7. С. 1699–1714.
46. Celzard A. и др. Methane storage capacities and pore textures of active carbons undergoing mechanical densification // *Carbon N. Y.* 2005. Т. 43, № 9. С. 1990–1999.
47. Liu D. и др. A high connectivity metal–organic framework with exceptional hydrogen and methane uptake capacities // *Chem. Sci.* 2012. Т. 3, № 10. С. 3032.

48. Strizhenov E. M. и др. Low-temperature adsorption of methane on microporous AU-1 carbon adsorbent // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2014. Т. 50, № 1. С. 15–21.
49. Zhou L. и др. Methane Sorption in Ordered Mesoporous Silica SBA-15 in the Presence of Water // *J. Phys. Chem. B*. 2005. Т. 109, № 48. С. 22710–22714.
50. Kim S.-Y. и др. Extraordinarily large and stable methane delivery of MIL-53(Al) under LNG-ANG conditions // *Chemical Engineering Journal*. 2019. Т. 365. С. 242–248.
51. Ma S. и др. Metal-Organic Framework from an Anthracene Derivative Containing Nanoscopic Cages Exhibiting High Methane Uptake // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Т. 130, № 3. С. 1012–1016.
52. Moellmer J. и др. High pressure adsorption of hydrogen, nitrogen, carbon dioxide and methane on the metal–organic framework HKUST-1 // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011. Т. 138, № 1–3. С. 140–148.
53. Guo Z. и др. A Metal–Organic Framework with Optimized Open Metal Sites and Pore Spaces for High Methane Storage at Room Temperature // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. Т. 50, № 14. С. 3178–3181.
54. Wu H., Zhou W., Yildirim T. High-Capacity Methane Storage in Metal–Organic Frameworks $M_2(\text{dhtp})$: The Important Role of Open Metal Sites // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Т. 131, № 13. С. 4995–5000.
55. Stoeck U. и др. A highly porous metal–organic framework, constructed from a cuboctahedral super-molecular building block, with exceptionally high methane uptake // *Chemical Communications*. 2012. Т. 48, № 88. С. 10841.
56. Policicchio A. и др. Higher methane storage at low pressure and room temperature in new easily scalable large-scale production activated carbon for static and vehicular applications // *Fuel*. 2013. Т. 104. С. 813–821.

57. Quinn D. F., MacDonald J. A., Sosin K. Microporous carbons as adsorbents for methane storage. American Chemical Society, Washington, DC (United States), 1994.
58. Burchell T., Rogers M. Low Pressure Storage of Natural Gas for Vehicular Applications. 2000.
59. Thommes M. и др. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. 2015. Т. 87, № 9–10. С. 1051–1069.
60. Men'shchikov I. E. и др. Mesoporous carbon xerogel as a promising adsorbent for capture and storage of liquified natural gas vapors // Adsorption. 2023. Т. 29, № 5–6. С. 255–273.
61. Strizhenov E. M. и др. Adsorbed natural gas storage facility based on activated carbon of wood waste origin // Adsorption. 2023. Т. 29, № 5–6. С. 291–307.
62. Kapoor A., Ritter J. A., Yang R. T. An extended Langmuir model for adsorption of gas mixtures on heterogeneous surfaces // Langmuir. 1990. Т. 6, № 3. С. 660–664.
63. Myers A. L., Monson P. A. Adsorption in Porous Materials at High Pressure: Theory and Experiment // Langmuir. 2002. Т. 18, № 26. С. 10261–10273.
64. Sircar S. Comments on practical use of Langmuir gas adsorption isotherm model // Adsorption. 2017. Т. 23, № 1. С. 121–130.
65. Yu W., Sepehrnoori K., Patzek T. W. Modeling Gas Adsorption in Marcellus Shale With Langmuir and BET Isotherms // SPE Journal. 2016. Т. 21, № 02. С. 589–600.

66. Saberi M., Rouhi P. Extension of the Brunauer-Emmett-Teller (BET) model for sorption of gas mixtures on the solid substances // *Fluid Phase Equilib.* 2021. T. 534. C. 112968.
67. Do D. D., Do H. D., Nicholson D. A computer appraisal of BET theory, BET surface area and the calculation of surface excess for gas adsorption on a graphite surface // *Chem. Eng. Sci.* 2010. T. 65, № 10. C. 3331–3340.
68. Zhou S. и др. A modified BET equation to investigate supercritical methane adsorption mechanisms in shale // *Mar. Pet. Geol.* 2019. T. 105. C. 284–292.
69. Zhang Z. и др. Further application of the D-A model to evaluate the isothermal CO₂ ad/desorption characteristics of coal // *Geoenergy Science and Engineering.* 2024. T. 233. C. 212538.
70. Gao J. и др. The adsorption model of the adsorption process of CH₄ on coal and its thermodynamic characteristics // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2022. T. 632. C. 127766.
71. Richard M.-A., Bénard P., Chahine R. Gas adsorption process in activated carbon over a wide temperature range above the critical point. Part 1: modified Dubinin-Astakhov model // *Adsorption.* 2009. T. 15, № 1. C. 43–51.
72. Moradi H. и др. Molecular dynamic simulation of carbon dioxide, methane, and nitrogen adsorption on Faujasite zeolite // *Chin. J. Chem. Eng.* 2022. T. 43. C. 70–76.
73. Rogge S. M. J. и др. Modeling Gas Adsorption in Flexible Metal–Organic Frameworks via Hybrid Monte Carlo/Molecular Dynamics Schemes // *Adv. Theory Simul.* 2019. T. 2, № 4.
74. Shen G., Lu X., Ji X. Modeling of molecular gas adsorption isotherms on porous materials with hybrid PC-SAFT–DFT // *Fluid Phase Equilib.* 2014. T. 382. C. 116–126.

75. Fu J., Tian Y., Wu J. Classical density functional theory for methane adsorption in metal-organic framework materials // *AIChE Journal*. 2015. T. 61, № 9. С. 3012–3021.
76. DUBININ M. M. *Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores*. Москва, 1975. С. 1–70.
77. Chugaev S. S. и др. Adsorption Accumulation of Liquefied Natural Gas Vapors // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2020. T. 56, № 5. С. 897–903.
78. Dubinin M. M. Surface and Porosity of Adsorbents // *Russian Chemical Reviews*. 1982. T. 51, № 7. С. 605–611.
79. Harkins W. D., Jura G. Surfaces of Solids. XIII. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid // *J. Am. Chem. Soc.* 1944. T. 66, № 8. С. 1366–1373.
80. Halsey G. D. The Role of Surface Heterogeneity in Adsorption. 1952. С. 259–269.
81. LIPPENS B. Studies on pore systems in catalysts I. The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation // *J. Catal.* 1964. T. 3, № 1. С. 32–37.
82. Thomson W. 4. On the Equilibrium of Vapour at a Curved Surface of Liquid // *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*. 1872. T. 7. С. 63–68.
83. Dollimore D., Heal G. R. Pore-size distribution in typical adsorbent systems // *J. Colloid Interface Sci.* 1970. T. 33, № 4. С. 508–519.
84. Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. T. 73, № 1. С. 373–380.

85. Bakaev V. A. One possible formulation of the thermodynamics of sorption equilibrium // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science. 1971. T. 20, № 12. С. 2516–2520.
86. Sakuma W. и др. Mechanically Strong, Scalable, Mesoporous Xerogels of Nanocellulose Featuring Light Permeability, Thermal Insulation, and Flame Self-Extinction // ACS Nano. 2021. T. 15, № 1. С. 1436–1444.
87. Muljani S. и др. A facile method for the production of high-surface-area mesoporous silica gels from geothermal sludge // Advanced Powder Technology. 2014. T. 25, № 5. С. 1593–1599.
88. Li L. и др. A synthetic route to ultralight hierarchically micro/mesoporous Al(III)-carboxylate metal-organic aerogels // Nat. Commun. 2013. T. 4, № 1. С. 1774.
89. Kayal S., Sun B., Chakraborty A. Study of metal-organic framework MIL-101(Cr) for natural gas (methane) storage and compare with other MOFs (metal-organic frameworks) // Energy. 2015. T. 91. С. 772–781.
90. Prasad P. S. R., Sowjanya Y., Dhanunjana Chari V. Enhancement in Methane Storage Capacity in Gas Hydrates Formed in Hollow Silica // The Journal of Physical Chemistry C. 2014. T. 118, № 15. С. 7759–7764.
91. Daiko Y., Yajima H., Kasuga T. Preparation of porous titanium phosphate glass-ceramics for NH₃ gas adsorption with self-cleaning ability // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. T. 28, № 1. С. 267–270.
92. Thu K. и др. Adsorption characteristics of methane on Maxsorb III by gravimetric method // Appl. Therm. Eng. 2014. T. 72, № 2. С. 200–205.
93. Pribylov A. A., Murdmaa K. O. Adsorption of n-alkanes by carbon adsorbents at sub- and supercritical temperatures // Russian Chemical Bulletin. 2022. T. 71, № 6. С. 1173–1178.

94. Gun'ko V. M. и др. Structure of Silica Gel Si-60 and Pyrocarbon/Silica Gel Adsorbents Thermally and Hydrothermally Treated // *Langmuir*. 2001. Т. 17, № 11. С. 3148–3161.
95. Belmabkhout Y., Sayari A. Adsorption of CO₂ from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure. 2: Adsorption of CO₂/N₂, CO₂/CH₄ and CO₂/H₂ binary mixtures // *Chem. Eng. Sci.* 2009. Т. 64, № 17. С. 3729–3735.
96. Muris M. и др. Methane and Krypton Adsorption on Single-Walled Carbon Nanotubes // *Langmuir*. 2000. Т. 16, № 17. С. 7019–7022.
97. Cao D. и др. Optimization of Single-Walled Carbon Nanotube Arrays for Methane Storage at Room Temperature // *J. Phys. Chem. B*. 2003. Т. 107, № 48. С. 13286–13292.
98. Thierfelder C. и др. Methane adsorption on graphene from first principles including dispersion interaction // *Surf. Sci.* 2011. Т. 605, № 7–8. С. 746–749.
99. Zhu Z. W., Zheng Q. R. Methane adsorption on the graphene sheets, activated carbon and carbon black // *Appl. Therm. Eng.* 2016. Т. 108. С. 605–613.
100. Kayal S., Chakraborty A. Activated carbon (type Maxsorb-III) and MIL-101(Cr) metal organic framework based composite adsorbent for higher CH₄ storage and CO₂ capture // *Chemical Engineering Journal*. 2018. Т. 334. С. 780–788.
101. Patil K. H., Sahoo S. Charge characteristics of adsorbed natural gas storage system based on MAXSORB III // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2018. Т. 52. С. 267–282.

102. Tsivadze A. Yu. и др. Metal-organic framework structures: adsorbents for natural gas storage // Russian Chemical Reviews. 2019. Т. 88, № 9. С. 925–978.
103. Xuan W. и др. Mesoporous metal–organic framework materials // Chem. Soc. Rev. 2012. Т. 41, № 5. С. 1677–1695.
104. Liu D. и др. Mesoporous Metal–Organic Frameworks: Synthetic Strategies and Emerging Applications // Small. 2018. Т. 14, № 37.
105. Lee J., Kim J., Hyeon T. Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials // Advanced Materials. 2006. Т. 18, № 16. С. 2073–2094.
106. Kyotani T., Ma Z., Tomita A. Template synthesis of novel porous carbons using various types of zeolites // Carbon N. Y. 2003. Т. 41, № 7. С. 1451–1459.
107. Schuster J. и др. Spherical Ordered Mesoporous Carbon Nanoparticles with High Porosity for Lithium–Sulfur Batteries // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. Т. 51, № 15. С. 3591–3595.
108. Kopac T. Current overview of the valorization of bio-wastes for adsorbed natural gas applications // Carbon Letters. 2023. Т. 33, № 6. С. 1519–1547.
109. Igalavithana A. D. и др. Gasification biochar from biowaste (food waste and wood waste) for effective CO₂ adsorption // J. Hazard. Mater. 2020. Т. 391. С. 121147.
110. Hayashi J. и др. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation // Carbon N. Y. 2000. Т. 38, № 13. С. 1873–1878.
111. Gao Y. и др. Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review // Science of The Total Environment. 2020. Т. 746. С. 141094.
112. Heidarinejad Z. и др. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review // Environ. Chem. Lett. 2020. Т. 18, № 2. С. 393–415.

113. Hayashi J. и др. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation // Carbon N. Y. 2000. Т. 38, № 13. С. 1873–1878.
114. Men'shchikov I. E. и др. One-Stage Synthesis of Microporous Carbon Adsorbents from Walnut Shells—Evolution of Porosity and Structure // C (Basel). 2024. Т. 10, № 3. С. 79.
115. Angin D., Altintig E., Köse T. E. Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation // Bioresour. Technol. 2013. Т. 148. С. 542–549.
116. Huang Y. и др. Fabrication and characterization of mesoporous activated carbon from Lemna minor using one-step H₃PO₄ activation for Pb(II) removal // Appl. Surf. Sci. 2014. Т. 317. С. 422–431.
117. Li D. и др. Effects of compacting activated carbons on their volumetric CO₂ adsorption performance // Fuel. 2020. Т. 262. С. 116540.
118. СП 240.1311500.2015. Хранилища сжиженного природного газа. Требования пожарной безопасности. М.: МЧС России. 2015. 29 с.
119. Сычев В.В. В. А. А. , З. В. А. Термодинамические свойства метана. М.: Изд-во стандартов, 1979. 348 с.
120. Ravikovitch P. I., Neimark A. V. Density Functional Theory Model of Adsorption on Amorphous and Microporous Silica Materials // Langmuir. 2006. Т. 22, № 26. С. 11171–11179.
121. Neimark A. V. и др. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons // Carbon N. Y. 2009. Т. 47, № 7. С. 1617–1628.
122. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers // J. Am. Chem. Soc. 1938. Т. 60, № 2. С. 309–319.
123. Школин А.В. Ф. А. А. , М. И. Е. , Х. В. М. , П. А. Л. лья Е. М. М. Х. Л. П. Патент РФ №2732199 «Стенд для измерения адсорбции газов и паров

гравиметрическим методом и способ его эксплуатации» авторов .
Россия.

124. Fomkin A. A. Adsorption of Gases, Vapors and Liquids by Microporous Adsorbents // *Adsorption*. 2005. Т. 11, № 3–4. С. 425–436.
125. Jedynak K., Charmas B. Adsorption properties of biochars obtained by KOH activation // *Adsorption*. 2024. Т. 30, № 2. С. 167–183.
126. Park S.-J., Jung W.-Y. Effect of KOH Activation on the Formation of Oxygen Structure in Activated Carbons Synthesized from Polymeric Precursor // *J. Colloid Interface Sci.* 2002. Т. 250, № 1. С. 93–98.
127. Seo D.-W. и др. Numerical investigation of subcooled two-phase flow and heat transfer characteristics in a liquefied natural gas cargo containment system // *Gas Science and Engineering*. 2024. Т. 121. С. 205179.
128. Ferrín J. L., Pérez-Pérez L. J. Numerical simulation of natural convection and boil-off in a small size pressurized LNG storage tank // *Comput. Chem. Eng.* 2020. Т. 138. С. 106840.