

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ ПРОПАНА (C₃H₈) НА МИКРОПОРИСТОМ АКТИВНОМ УГЛЕ, ПОЛУЧЕННОМ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОГО ПРЕКУРСОРА

© 2024 г. А. А. Прибылов^а, А. Е. Гринченко^{а,*}, А. А. Фомкин^а,
А. В. Школин^а, И. Е. Меньщиков^а

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

*e-mail: s-grinchenko@mail.ru

Поступила в редакцию 21.05.2024 г.

После доработки 16.06.2024 г.

Принята к публикации 26.08.2024 г.

Исследована адсорбция пропана на высокоактивном микропористом углеродном адсорбенте ФАС-097 с объемом микропор 0.97 см³/г при температурах 303.0, 313.0, 323.0, 333.0 К и давлениях до ~1 МПа. Максимальные величины адсорбции пропана достигает ~12 ммоль/г. По экспериментальным данным рассчитаны изостеры и дифференциальные молярные изостерические теплоты адсорбции пропана, их зависимость от величины адсорбции и температуры. В широкой области начальных заполнений микропор адсорбента, до ~5 ммоль/г, теплота адсорбции практически постоянна и составляет ~30 кДж/моль. При величинах адсорбции пропана, около 12 ммоль/г, теплота падает до ~20–22 кДж/моль.

Ключевые слова: адсорбция, пропан, углеродный адсорбент, сверхкритические температуры, высокие давления, C₃H₈

DOI: 10.31857/S0044185624040067, EDN: LZJGLV

ВВЕДЕНИЕ

Использование природного газа привлекательно в энергетике из-за высоких энергетических и экологических показателей, а также пониженного углеродного следа.

Поэтому он стал одним из наиболее востребованных и распространенных топливных ресурсов современной энергетической отрасли. В то же время, низкая объемная энергетическая производительность природного газа по сравнению с жидкими углеводородами, получаемыми из нефти, или с природным углем, приводит к необходимости разработки специальных методов, обеспечивающих высокую плотность в единице объема, например в сжиженном (СПГ) [1],

компримированном (КПГ) или адсорбированном (АПГ) состояниях [2].

В технологии СПГ хранение газа осуществляется при криогенных температурах (-196°C) и атмосферном давлении. При этом используются технически сложные криогенные резервуары и специальные системы регазификации. Этот способ наиболее эффективен при хранении и транспортировке газа в сверхбольших объемах и не выгоден в сферах малого потребления газа. Сама технология СПГ является энергозатратной, но обеспечивает логистическую выгоду.

В технологии КПГ газ хранится в сжатом состоянии (до 25 МПа) и общепромышленных температурах. Несмотря на техническую про-

стоту, этот способ является в значительной мере энергозатратным, требует тяжелых металлоемких сосудов высокого давления и сопряжен с высокой пожаро- и взрывоопасностью.

Технология адсорбированного природного газа (АПГ) является альтернативным решением проблем хранения и транспортировки газа, получившем развитие в последнее десятилетие [3, 4].

Физическая адсорбция газов в высокопористых материалах, позволяет существенно повысить удельный объем газа в системе хранения. При этом в зависимости от свойства системы “адсорбент-адсорбат” давление в системе может быть значительно снижено, по сравнению с технологией КПГ, что позволяет понизить энергозатраты. Кроме этого, дополнительным преимуществом АПГ является повышенная пожаро- взрывобезопасность системы хранения, так как газ находится в порах в высоко диспергированном связанном состоянии.

В состав природного газа может входить до 5–7% об. органических примесей C_{2+} , в том числе этан, пропан, бутан и др. [5]. Сгорание природного газа с таким составом приводит к понижению теплотворной способности газа по сравнению с теплотой сгорания метана. Сгорание же чистого метана улучшает энергетику процесса, и уменьшает углеродный след, что особенно важно для крупных потребителей. Поэтому извлечение из природного газа углеводородов C_{2+} важно и актуально, поскольку кроме выше перечисленных причин, получаемые легкие углеводороды могут быть использованы для получения широко востребованных полимерных материалов - полиэтилена, полипропилена и продуктов переработки бутана.

В результате многочисленных исследований адсорбции и селективного разделения компонентов природного газа показано, что наиболее активными к адсорбции углеводородов являются углеродные микропористые адсорбенты с высоким объемом микропор [6, 7], обладающие достаточно высокой механической прочностью, а также циклической, временной и температурной стабильностью. В соответствии с Теорией объемного заполнения микропор Дубинина [8] адсорбционная активность адсорбента зависит от удельного объема микропор W_0 и характеристической энергии адсорбции сорбируемого газа E . Поэтому в работе исследована адсорбция пропана (C_3H_8) на новом микропористом углеродном адсорбенте с высоким объемом микропор.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Адсорбент

В работе использовали микропористый углеродный адсорбент ФАС-097, полученный из полимерного прекурсора фурфурола [9]. Сферических гранулы сорбента получались в результате жидкостного формирования сополимера фурфурола с эпоксидной смолой. Активация гранулята осуществляется смесью водяного пара и углекислого газа при температурах до 900°C. Гранулы адсорбента имеют сферическую форму (0.5–2 мм) и обладают высокой прочностью (>90%). Насыпная плотностью адсорбента составляла $d_{adc} = 0.300 \text{ г/см}^3$.

Структурно-энергетические характеристики (СЭХ) адсорбента ФАС-097 определяли по изотерме адсорбции азота (рис. 1) при температуре 77 К, измеренной на установке *Autosorb iQ* фирмы Quantachrome Instruments (США).

Перед измерениями адсорбент регенерировали в вакууме при температуре 250°C и давлении 0.001 Па. Как следует из рис.1 изотерма адсорбции-десорбции азота при 77К в начальной области заполнения микропор обратима, но при высоких заполнениях имеет петлю гистерезиса, свидетельствующую о наличии в структуре адсорбента мезопор. Результаты определения СЭХ адсорбента по Теории объемного заполнения микропор Дубинина (ТОЗМ) [8] и БЭТ [10] представлены в табл. 1.

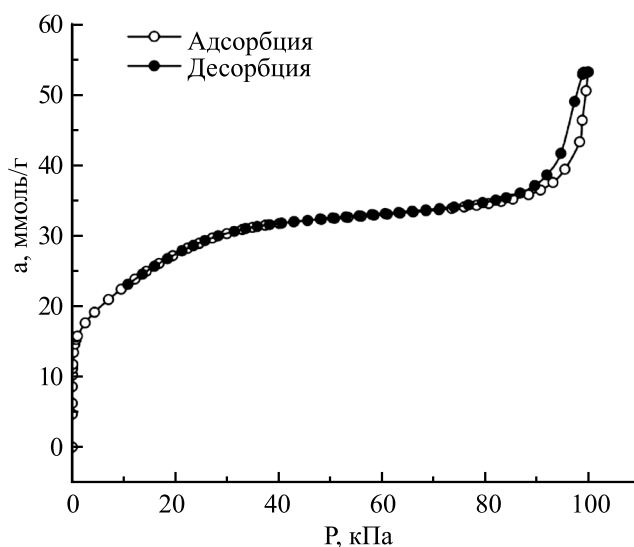


Рис. 1. Изотерма адсорбции азота (N_2) на адсорбенте ФАС-097 при температуре 77 К. Светлые значки — адсорбция; зачерненные — десорбция.

Пересчет на бензол осуществляли с использованием коэффициента подобия $\beta_{N_2} = E/E_0 = 0.33$; эффективную полуширину (радиус) микропор определяли по ТОЗМ, $x_0 = 12/E_0$ (нм) [11].

Результаты более тонкого анализа микропористой структуры с использованием теории функционала плотности (метод *QSDFT*, равновесная модель для смешанных щелевидных и цилиндрических пор), представлены на рис 2. Для расчета использовалось программное обеспечение фирмы Quantachrome Instruments (США).

Как следует из рис. 2, в структуре адсорбента ФАС-097 имеются несколько максимумов: узкий максимум при 0.8 нм и широкий (1.3–1.8) нм, попадающих в интервал оптимальных структур по ТОЗМ при $X_0 = 1.64$ нм. Такого рода структура адсорбента создает возможность для эффективной сорбции пропана в системах разделения и аккумулирования. Распределение мезопор по размерам определяли методом *BJH*. Результаты представлены на рис. 3.

Как следует из рис. 3 в пористой структуре адсорбента имеется выраженный максимум распределения мезопор по размерам при ~30–40 нм. Наличие мезопор в структуре адсорбента позволяет обеспечить хорошую кинетику адсорбции – десорбции пропана. Как следует из табл. 1, ФАС-097 обладает высоким значением объема микропор, $W_0 = 0.97$ см³/г, отвечающих за адсорбцию, превышающим данный показатель для большинства применяемых в промышленности углеродных адсорбентов различного происхождения [12].

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики микропористого углеродного адсорбента ФАС-097 по ТОЗМ

Удельный объем микропор, W_0 , см ³ /г	0.97
Характеристическая энергия адсорбции по азоту, E , кДж/моль	4.8
Характеристическая энергия адсорбции по стандартному пару бензолу, E_0 , кДж/моль	14.6
Эффективная ширина микропор, X_0 , нм	1.64
Удельная поверхность адсорбента по БЭТ, $S_{БЭТ}$, м ² /г	2190
Удельная поверхность мезопор, $S_{ме}$, м ² /г	84
Удельный объем мезопор, $W_{ме}$, см ³ /г	0.87
Предельный адсорбционный объем, W_s , см ³ /г	1.84
Плотность адсорбента по гелию, V_{He} , г/см ³	2.0

Адсорбат

В работе использовали пропан (C₃H₈) чистотой 99.999%. По [13] пропан имеет следующие характеристики: нормальная температура кипения $T_0 = 231.08$ К; критическая температура $T_c = 369.99$ К; критическое давление $p_c = 42.64$ бар; критическая плотность 225 кг/м³; молекулярная масса $\mu = 44.094$;

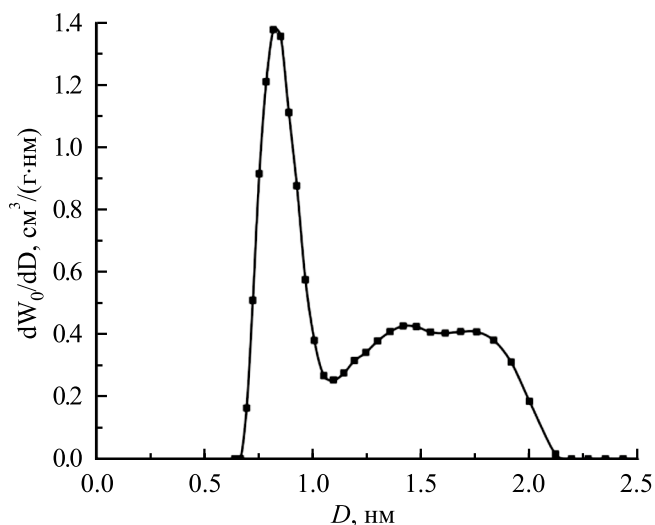


Рис. 2. Распределение объема микропор W по размерам адсорбента ФАС-097. Символы – расчет по методу *QSDFT*. Сплошные линии – аппроксимация.

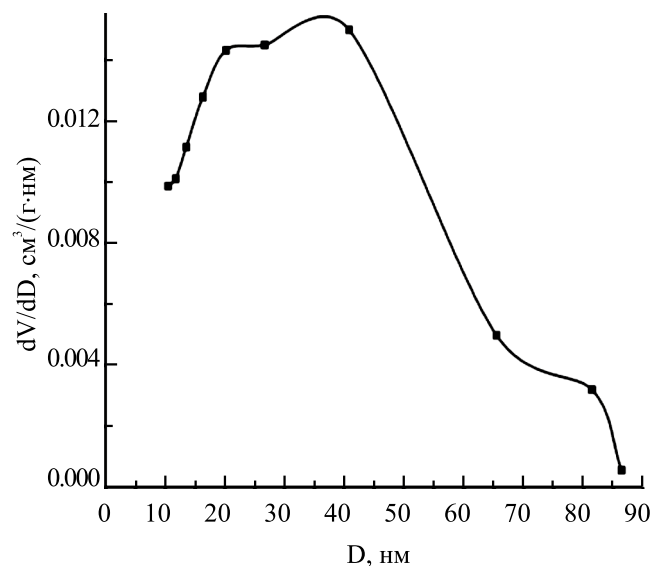


Рис. 3. Распределение объема мезопор V по размерам D , адсорбента ФАС-097. Символы – расчет по методу *BJH*. Сплошные линии – аппроксимация.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ АДСОРБЦИИ

Адсорбцию пропана измеряли объемно-весовым методом [14] при давлениях 0.01–1 МПа и температурах 303, 313, 323, 333 К как абсолютную величину, по изменению массы ампулы с адсорбентом при заполнении пропаном.

$$a = (m_a - m_g)/m_o, \tag{3}$$

где m_a – масса газа в измерительной системе; m_g – масса газа в газовой фазе, вне адсорбента; m_o – масса регенерированного адсорбента. Погрешности измерений адсорбции составляла $\pm 4 \cdot 10^{-4}$ г с доверительной вероятностью 0.95. Абсолютную адсорбцию пропана определяли как полное содержание адсорбата в порах; объем адсорбента с микропорами рассчитали с учетом объема, определенного по гелию и объема микропор, определенного по ТОЗМ (табл. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы адсорбции пропана

На рис. 4. представлены изотермы адсорбции пропана на углеродном адсорбенте ФАС-097 при температурах 303, 313, 323 и 333 К.

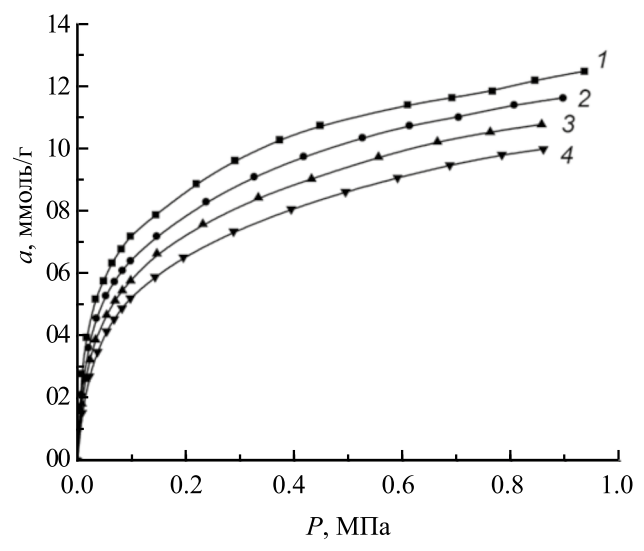


Рис. 4. Изотермы адсорбции пропана (C₃H₈) на микропористом углеродном адсорбенте ФАС-097 при температурах T, К: 1 – 303.0, 2 – 313.0, 3 – 323.0, 4 – 333.0. Сплошные линии - аппроксимация с помощью уравнения (1), символы – экспериментальные данные.

Как следует из рис. 4, адсорбция пропана на адсорбенте ФАС-097 растет с ростом давления и падает с ростом температуры, отсутствуют скачкообразные изменения, характерные для фазовых переходов. В области давлений до 0.1 МПа подъем изотерм наиболее крутой. В этой области происходит наиболее интенсивное заполнение микропор, и адсорбция пропана при температуре 303 К достигает значения ~12 ммоль/г (53 мас.%), а при температуре 333 К, около ~9 ммоль/г (~44 мас.%). При дальнейшем заполнении рост адсорбции замедляется, и проявляется тенденция к насыщению.

Для аппроксимации экспериментальных данных использовали уравнение Бакаева [15], полученное методом статистической термодинамики, для ячеечной модели:

$$a(P,T) = K_0 \frac{PK_1 + 2P^2K_2 + ...nP^nK_n}{1 + PK_1 + P^2K_2 + ...P^nK_n} \tag{1}$$

$K_0, K_1, K_2 ... K_n$ – константы связанные с межмолекулярными взаимодействиями адсорбат-адсорбент и адсорбат-адсорбат. При $P \rightarrow 0$ уравнение переходит в уравнение Генри $a = K_0K_1$, $P = K_1P$. Константы уравнения (1) представлены в табл. 2.

Термодинамика адсорбции

Энергетика адсорбционного процесса отражает особенности взаимодействий “адсорбент-адсорбат” и межмолекулярных взаимодействий в адсорбате. По определению [16], дифферен-

Таблица 2. Константы уравнения (1) в $a - P$ координатах. Адсорбция, a , ммоль/г; давление, P , МПа

Константы (1)	303 К	313 К	323 К	333 К
K_0	5,65	5,21	4,94	4,9
K_1	99	80,9	62,5	47,8
K_2	490	350	233	131
K_3	310	250	190	83
K_T	559.35	421.49	306.88	234.22

циальная молярная изостерическая теплота адсорбции q_{st} является разностью молярной энтальпии газовой фазы h_g и дифференциальной молярной изостерической энтальпии адсорбционной системы H_i

$$q_{st} = h_g - H_i. \quad (2)$$

Дифференциальную молярную изостерическую теплоту адсорбции рассчитывали по уравнению [16, 17]:

$$q_{st} = -RZ \left(\frac{d(\ln P)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right)_a \left\{ 1 - \left(\frac{dV(a)}{da} \right)_T / V_g \right\} - \left(\frac{dP}{da} \right)_T \left[V(a, T) - T \left(\frac{dV(a)}{dT} \right)_a \right], \quad (3)$$

где P — давление; T — температура; R — универсальная газовая постоянная; $Z = pv_g/RT$ — коэффициент сжимаемости равновесной газовой фазы при давлении p , температуре T , удельном объеме газовой фазы v_g ; R — универсальная газовая постоянная; $V(a)$ — объем адсорбента с микропорами.

Из (3) следует, что дифференциальная молярная изостерическая теплота адсорбции зависит от наклона изостер адсорбции $(d(\ln p)/d(1/T))_a$, интенсивности изотермической $(dV(a)/da)_T$ и изостерической деформации системы $(dV(a)/dT)_a$, неидеальности газовой фазы ($Z \neq 1$), удельного объема равновесной газовой фазы $v_g(p, T)$, а также от крутизны наклона изотермы адсорбции $(dP/da)_T$.

По оценкам [18] относительная адсорбционная деформация адсорбентов при адсорбции не превосходит 1%. Вклады интенсивностей адсорбционной и температурной деформации углеродных адсорбентов также малы. Поэтому расчет теплоты адсорбции пропана на адсорбенте проводили по уравнению:

$$q_{st} = -RZ \left(\frac{d(\ln P)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right)_a - \left(\frac{dP}{da} \right)_a \cdot V. \quad (4)$$

Для расчета теплоты адсорбции важно рассчитать температурную зависимость адсорбции по изостерам адсорбции.

Изостеры адсорбции

По экспериментальным данным изотерм адсорбции пропана на адсорбенте ФАС-097 построены изостеры адсорбции (рис. 5) в координатах $\ln P \div f(1/T)_a$.

Как следует из рис. 5 изостеры адсорбции хорошо аппроксимируются линейными функциями во всем интервале температур. Линейность изостер часто встречающееся свойство при адсорбции газов и паров на микропористых адсорбентах [19–21]. Свойство линейности изостер адсорбции характеризует особое, нанодиспергированное состояние (НДС) адсорбата в микропорах. При этом на энергетику межмолекулярного взаимодействия адсорбированных молекул с адсорбентом накладывается энергетика взаимодействия адсорбированных молекул, существенно изменяющая свойства адсорбированного вещества.

Дифференциальная молярная изостерическая теплота адсорбции

Рассчитанные по (4) зависимости дифференциальной молярной изостерической теплоты адсорбции пропана на адсорбенте ФАС-097

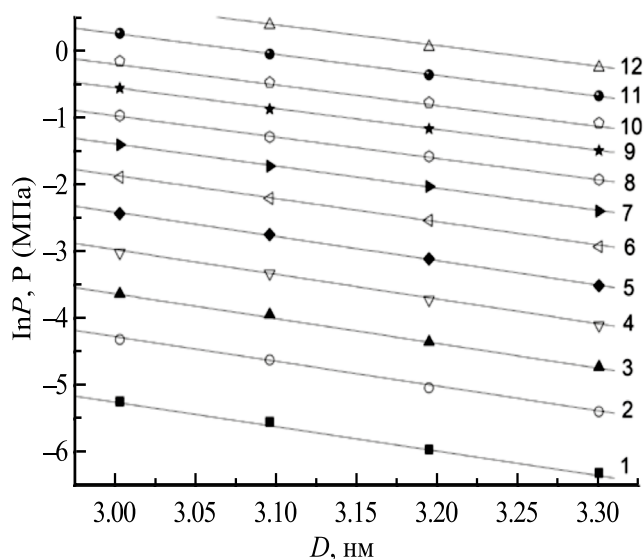


Рис. 5. Изостеры адсорбции полного содержания пропана в ФАС1 при четырех температурах в зависимости от величины адсорбции a , ммоль/г: 1 — 1.0; 2 — 2.0; 3 — 3.0; 4 — 4.0; 5 — 5.0; 6 — 6.0; 7 — 7.0; 8 — 8.0; 9 — 9.0; 10 — 10.0; 11 — 11.0; 12 — 12.0. Сплошные линии — линейная аппроксимация, символы — экспериментальные данные.

от величины адсорбции и температуры представлены на рис. 6.

Как следует из рис. 6, в широкой начальной области заполнения микропор, до ~5 ммоль/г теплота адсорбции пропана на ФАС-097 близка к постоянству ~30 кДж/моль, и не зависит от температуры. При больших величинах адсорбции (~12 ммоль/г), в зависимости от температуры, теплота адсорбции падает до ~22 при 303 К и до ~17 кДж/моль при 333 К. Такой ход кривых теплоты адсорбции вероятно является следствием особенностей пористой структуры адсорбента — ее бимодальностью. В этом смысле в области адсорбции до ~5 ммоль/г теплота адсорбции пропана относится к первой моде пористой структуры адсорбента ФАС-097, а дальнейшая адсорбция обусловлена адсорбцией во второй моде, в более широких порах. Здесь наблюдается изменение темпа падения теплоты адсорбции, которое может свидетельствовать об образовании адсорбционных ассоциатов пропана в микропорах. Наконец, при самых высоких величинах адсорбции, больше ~11 ммоль/г, происходит резкое падение теплоты адсорбции пропана. С молекулярной точки зрения само падение теплоты адсорбции при высоких заполнениях, обычно связывают с нарастанием энергии отталкивания между молекулами в адсорбате на малых расстояниях [22].

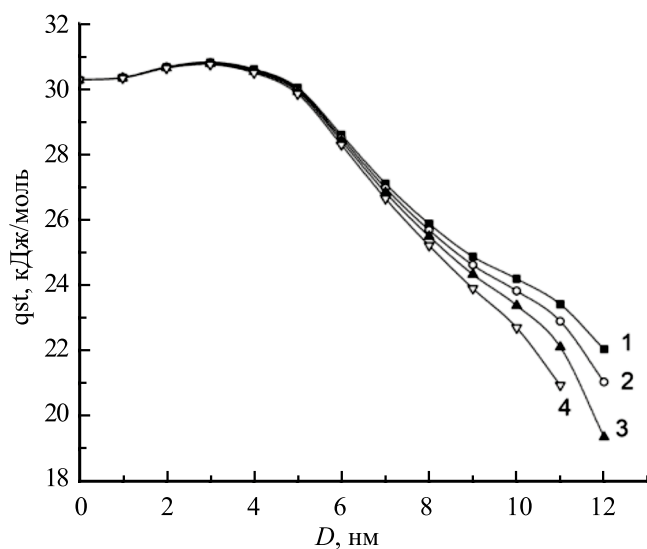


Рис. 6. Изостерические теплоты адсорбции пропана в угле ФАС-097 при температурах T , К: 1 — 303.0, 2 — 313.0; 3 — 323.0; 4 — 333.0. Сплошные линии — аппроксимация, символы — эксперимент.

Дифференциальная молярная энтропия адсорбции пропана

Дифференциальную молярную изостерическую энтропию адсорбции системы рассчитывали относительно энтропии равновесной газовой фазы, используя (5).

$$S_{ad} = S_g - \frac{q_{st}}{T}. \quad (5)$$

Результаты расчета энтропии адсорбции пропана на активном угле ФАС-097 представлены на рис. 7.

Как следует из рисунка 7, в области заполнения объема микропор до ~5 ммоль/г происходит резкое уменьшение энтропии системы за счет адсорбции молекул на высокоэнергетических центрах адсорбции преимущественно в микропорах 1-й моды. В области заполнения микропор больше 5 ммоль/г, после “полной отработки” высокоэнергетических адсорбционных центров, в микропорах 1-й моды, снижение замедляется и наблюдается уплачивание зависимости S_{ad} от a в интервале 5–10 ммоль/г, что может быть связано с образованием адсорбционных ассоциатов пропана в микропорах. В области самых высоких заполнений микропор, при $a > 10$ –11 ммоль/г энтропия адсорбционной системы резко возрастает. Это явление в [23, 24]

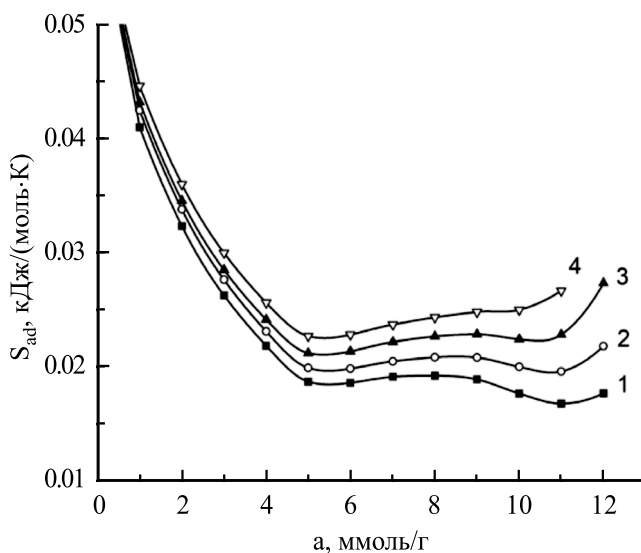


Рис. 7. Зависимость дифференциальной молярной изостерической энтропии адсорбции пропана на активном угле ФАС-097 при температурах, К: 1 — 303.0; 2 — 313.0; 3 — 323.0; 4 — 333.0.

объясняется изменением структуры ассоциатов в микропорах, обусловленного проявлением комплекса энергетических взаимодействий “адсорбат-адсорбент” и “адсорбат-адсорбат” на малых расстояниях при высоких заполнениях микропор.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Минобрнауки РФ, тема № 122011300053–8 и планом Научного совета РАН по физической химии, тема № 24–03–460 – 01.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бармин И.В., Кунис И.Д. Сжиженный природный газ. Вчера, сегодня, завтра. / М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009.
2. Фомкин А. А., Прибылов А. А., Ткачев А. Г. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2020, том 56, № 1. С. 3–7.
3. Kumar K.V., Preuss K., Titirici M.M., Rodríguez-Reinoso F. // Chem. Rev. 2017. V. 117. I. 3. P. 1796–1825.
4. “Использование природного газа на транспорте”, Международный газовый союз: заседание исследовательской группы 1–4.02.2010 г., Осака (Япония) // Транспорт на альтернативном топливе. 2010. Т. 14. № 2. С. 4–8.
5. Григорьева Н.Г., Жагфаров В.Г., Овсянников Е.М. // NeftegazRU 2023. № 10. С.16–21.
6. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. / М.: Изд. Химия. 1976.
7. Фомкин А.А., Прибылов А.А., Школин А.В. И др. // Известия АН. Серия химическая 2019. Т. 68. № 10. 1838–1842.
8. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость / М.: ВАНХ. 1972.
9. ВТР 6–16–28–1473–92. Производство гемосорбента углеродного ФАС. Электросталь. ЭХМЗ.1992.28.
10. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / М.: Изд. Мир, 1970. 408 с.
11. Дубинин М.М. Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности / 1983. М.: Изд. Наука. 1983. С. 100–115.
12. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России / М.: Изд. Metallurgy, 2000.
13. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / М.: Изд. Наука. 1972.
14. Прибылов А. А., Калашников С. М., Серпинский В. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 6. С. 1233–1238.
15. Бакаев В.А. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 167. С. 369–372.
16. Бакаев В.А. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1971. № 2. С. 2648–2453.
17. Fomkin A.A. // Adsorption. 2005. V. 11. T. 4. № 3. 425–436.
18. Школин А.В. / Дисс. канд. хим. наук. ИФХЭ РАН. 2008.
19. Яковлев В.Ю., Фомкин А.А., Твардовский А.В., Синецкин В.А. // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2005. № 6. С. 1331–1335.
20. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 4. С. 345–345.
21. Школин А.В., Фомкин А.А., Яковлев В.Ю. // Изв. Академии наук. Сер.хим., 2007, № 3, С. 380–385.
22. Бакаев В.А. Молекулярная теория физической адсорбции. / Дисс. ... докт. физ. мат. наук. М.: ИФХ АН СССР. 1989. С.351.
23. Фомкин А.А., Серпинский В.В., Фидлер К. // Изв. АН СССР. Сер.хим. 1982. № 6. С.1207–1214.
24. Анучин К.М., Фомкин А.А., Коротыч А.П., Толмачев А.М. //Физикохимия поверхности и защита материалов, 2014. Т. 50. № 2. С. 156–160.