

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

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

Москва, 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН).

Научный руководитель:

Фомкин Анатолий Алексеевич

доктор физико-математических наук,
профессор, заведующий лабораторией
сорбционных процессов

Официальные оппоненты:

Кустов Леонид Модестович

доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией разработки
и исследования полифункциональных
катализаторов, Институт органической
химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Алехина Марина Борисовна

доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры технологии
неорганических веществ и
электрохимических процессов

РХТУ им. Д.И. Менделеева

Ведущая организация:

Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(технический университет)

Защита диссертации состоится 10 декабря 2026 г. на заседании диссертационного совета 24.1.141.03, действующего при ИФХЭ РАН

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы ИФХЭ РАН. Электронные варианты отзывов на автореферат просьба высылать по электронной почте: t.aslamazova@yandex.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2026 года

Ученый секретарь диссертационного
совета 24.1.141.03,
кандидат химических наук



Т.Р. Асламазова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

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 аккумуляирования 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 аккумуляировать энергетически важные газы с высокой объемной плотностью. 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.

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 (СПГ).

При хранении СПГ в изотермических резервуарах-хранилищах образуется избыток газовой фазы за счет внешних теплопритоков, что приводит к необходимости сброса избыточного давления и, как следствие, потери энергоресурса.

Для сохранения и последующего полезного использования избыточного объема паров, образующихся в процессе хранения СПГ, представляется эффективным решение по его аккумулированию в адсорбированном виде - АСПГ. 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.

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 аккумулирования легких углеводородов в докритических условиях (ЭНАС-ДК), в частности метана, обеспечивающих высокую удельную объемную емкость аккумулирования 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 докритических и сверхкритических условиях в широком интервале давлений с учетом эффекта капиллярной конденсации.

2. Разработка функциональных адсорбентов с развитой микромезопористой структурой, для задачи низкотемпературного аккумулирования 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 работы

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 при докритических 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 работы

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 при 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 докритической 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 при докритических и сверхкритических условиях.

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

6. Разработку закономерностей изменения 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" CFPMST 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. 3-5), выводов и списка цитируемых источников, включающего 135 наименований. Работа изложена на 121 странице и включает 33 рисунка и 8 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во Введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи работы, отражены научная новизна и практическая значимость.

Глава 1 посвящена **Литературному обзору** теоретических основ адсорбционного аккумуляирования газов в энергонасыщенных адсорбционных системах. Освещены преимущества выбора адсорбентов с развитой мезомезопористой структурой для задач аккумуляирования газов при докритических температурах.

Рассмотрены существующие теоретические подходы к описанию адсорбционных равновесий и термодинамических функций с учетом адсорбции в микропорах, на поверхности мезопор и капиллярной конденсации. Проведен аналитический скрининг адсорбентов различной природы (силикагели, МОКС, углеродные адсорбенты и др.) с целью оценки их эффективности для систем низкотемпературного аккумуляирования легких углеводородов. Проведен анализ характеристик адсорбентов, непосредственно влияющих на их эффективность при аккумуляировании газов в докритических условиях. Обоснован выбор углеродных адсорбентов как наиболее перспективных для низкотемпературных систем аккумуляирования. Рассмотрены методики получения углеродных

адсорбентов с развитой мезопористой структурой, а также методы их компактирования.

Глава 2. Экспериментальная часть

Описаны методики синтеза углеродных адсорбентов на основе древесного сырья с развитой мезопористой структурой с помощью двухэтапной химической активации. Первый этап заключается в химической активации карбонизата древесного сырья (опилки) с помощью гидроксида калия и ортофосфорной кислоты. Развитие мезопористой структуры проводили на втором этапе химической активации с применением гидроксида калия (серия образцов S-1М и ES-1М).

Описаны подходы к созданию перспективных функциональных мезопористых адсорбентов для АСПГ. 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 - 50% эмульсия латекса (Л), 5% водный раствор поливинилового спирта (ПВС), 1% водный раствор карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). При этом исходные порошкообразные образцы компактировали при 3 различных температурных режимах - холодное компактирование (ХК), горячее компактирование (ГК) и ступенчатое горячее компактирование (СГК). Процесс ступенчатого горячего компактирования проводили при постепенно увеличивающихся температуре, давлении и времени выдержки.

Всего было получено две серии компактированных адсорбентов S-1М и ES-1М в форме цилиндрических таблеток диаметром ~39 мм и высотой ~13 мм.

В главе также рассматриваются подходы к описанию полей адсорбционных равновесий на мезопористых адсорбентах с учетом эффекта капиллярной конденсации.

В общем случае адсорбцию газов в докритических условиях можно представить, как сумму адсорбции в микропорах по механизму объемного заполнения (a_{mi}), адсорбцию на поверхности мезопор (a_{sm}), и адсорбции по механизму капиллярной конденсации (a_{cc}):

$$a = a_{mi} + a_{sm} + a_{cc} \quad (1)$$

Расчет адсорбции в микропорах проводили с помощью уравнения Дубинина-Астахова Теории объемного заполнения микропор.

Расчет адсорбции на поверхности мезопор проводили исходя из предположения об образовании мономолекулярного слоя на поверхности мезопор.

Описание адсорбции по механизму капиллярной конденсации проводится согласно подходам Кельвина. Имея информацию о размере и объеме мезопор полученную по изотерме адсорбции азота при 77 К можно рассчитать величину адсорбции и соответствующего относительного давления для любого адсорбата.

Так же в данной главе приведено описание специализированных экспериментальных установок, использованных для измерения адсорбции метана гравиметрическим и объемным методом, описаны принципы их работы и методика измерений.

Испытания адсорбционной активности в равновесных условиях в интервале давлений до 0,1 МПа 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.

Измерения удельных объемных характеристик системы аккумулярования снаряженной компактированным углеродным адсорбентом проводили на специально испытательном стенде, разработанном и изготовленном в ИФХЭ РАН.

Глава 3. Структурно-энергетические и физико-химические параметры микромезопористых адсорбентов.

В таблице 1 представлены структурные характеристики полученных порошкообразных адсорбентов, рассчитанные исходя из данных по

низкотемпературной адсорбции азота при 77К. Изотермы адсорбции азота представлены на рисунке 1.

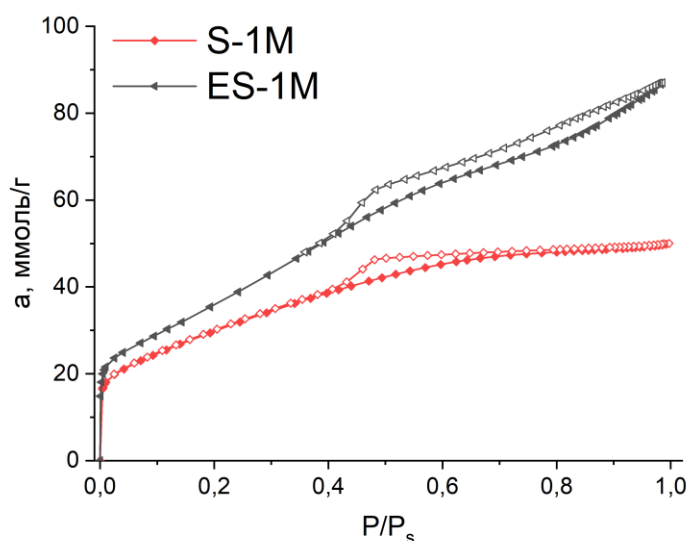


Рисунок 1. Изотермы адсорбции-десорбции стандартного пара азота при 77К на образцах ES-1M, S-1M.

Согласно классификации ИЮПАК изотермы адсорбции азота на образцах S-1M и ES-1M 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.

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

Адсорбент	Микропоры			Общая пористость		Мезопоры			Плотность
	W_0 , см ³ /г	D_0 , нм	D_{max}^{mi} , нм	$S_{БЭТ}$, м ² /г	W_S , см ³ /г	$W_{ме}$, см ³ /г	S_{meso} , 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

W_0 , см³/г – удельный объем микропор (по ТОЗМ); D_0 , нм – Диаметр микропор (по ТОЗМ); D_{max}^{mi} , нм – диаметр микропор соответствующий максимуму на распределении пор по размерам (по методу QSDFT); $S_{БЭТ}$, м²/г – удельная площадь поверхности по БЭТ; W_S , см³/г – суммарный объем пор; S_{meso} , м²/г – удельная площадь поверхности мезопор (по методу ВЈН); W_{ME} , см³/г – удельный объем мезопор ($W_{ME} = W_S - W_0$); D_{max}^{me} , нм – диаметр мезопор соответствующий максимуму на распределении мезопор по размерам (по методу ВЈН).

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

В таблице 2 представлены структурные характеристики полученных компактированных адсорбентов рассчитанные исходя из данных низкотемпературной адсорбции азота при 77К.

Таблица 2. Структурные характеристики компактированных образцов АУ.

Адсорбент	Микропоры			Общая пористость		Мезопоры			Насыпная плотность
	W_0 , см ³ /г	D_0 , нм	D_{max}^{mi} , нм	$S_{БЭТ}$, 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
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

Продолжение таблицы 2.

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

ω_b , % - массовая доля связующего по сухому веществу.

Как показано в таблице 2 на пористую структуру, а также плотность получаемых образцов компактированных микромезопористых адсорбентов оказывает влияние как используемое связующее, так и метод компактирования.

Применение методики горячего формования позволило повысить плотность таблеток и при этом сохранить высокие значения удельного объема как микро, так и мезопор. Среди полученных компактированных адсорбентов наибольшей плотностью обладают образцы S-1М-КМЦ-ГК 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-ГК в ~4 и ~10 раз соответственно превышает насыпную плотность порошкообразных образцов.

В качестве показательного параметра, который позволяет определить эффективность адсорбента для систем аккумуляции 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 2 приведены значения параметра W_b для серии компактированных образцов S-1М и ES-1М.

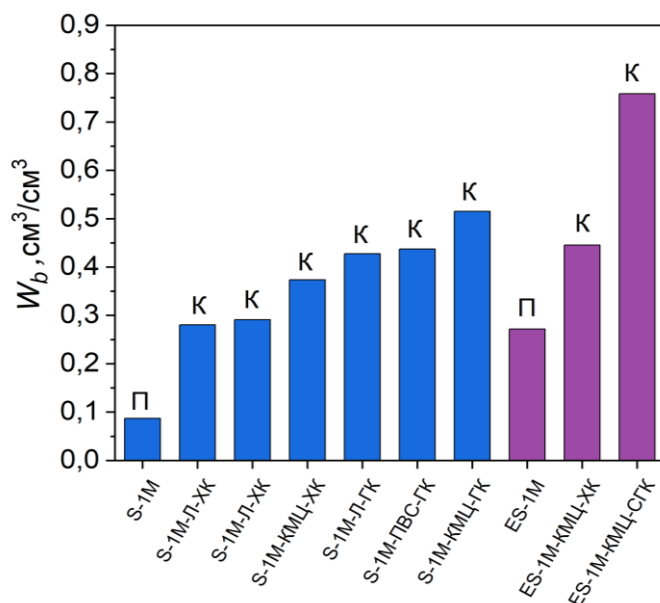


Рисунок 2. Значение параметра W_b для серии компактированных образцов ES-1М и S-1М и углеродного ксерогеля. П – порошкообразный адсорбент; К – компактированный адсорбент; С – адсорбент имеет форму монолитного стержня.

Наилучшими показателями W_b среди полученных в рамках работы компактированных адсорбентов обладают образцы S-1М-КМЦ-ГК, ES-1М-КМЦ-СГК, которые были выбраны для дальнейших экспериментальных исследований.

Глава 4. Адсорбционные и термодинамические характеристики ЭНАС-ДК.

На рисунке 3 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.

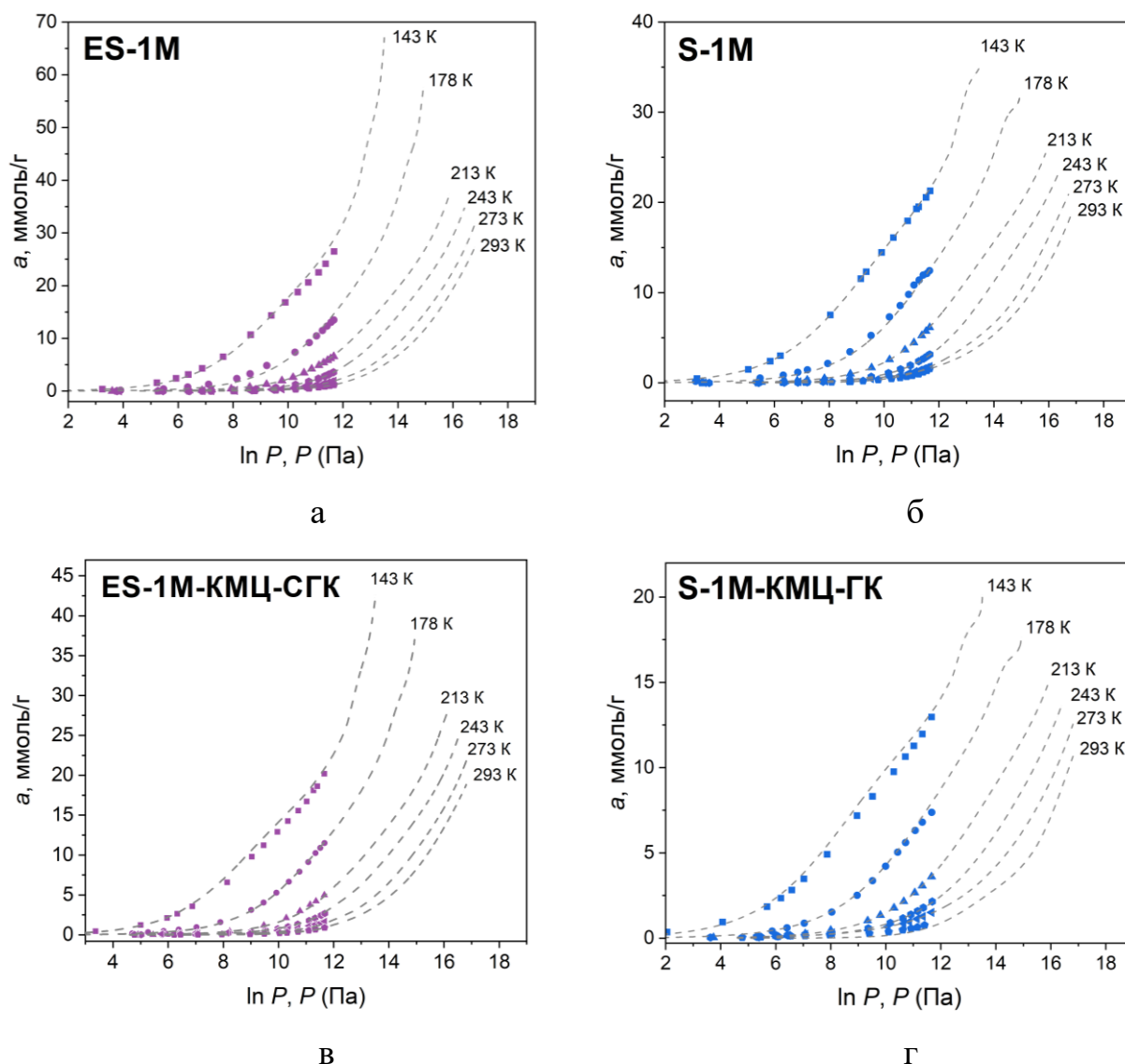


Рисунок 3. Изотермы адсорбции метана на образцах ES-1M (а), S-1M (б), ES-1M-KMЦ-СГК (в) и S-1M-KMЦ-ГК (г) при температурах 1 – 143K, 2 – 178 K, 3 – 213 K, 4 – 243 K, 5 – 273 K, 6 – 293 K. Точки – экспериментальные данные; пунктир – расчетные данные.

Во всем диапазоне температур и давлений порошкообразный ES-1M демонстрирует превосходство над S-1M. После уплотнения содержание метана в ES-1M-KMЦ-СГК снизилось до ~45 ммоль/г. При температуре 143 K емкость порошкообразного S-1M и его монолитной формы S-1M-KMЦ-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.

Расчет дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции проводили согласно уравнению Бакаева без учета адсорбционной и термической деформации адсорбента:

$$q_{st} = -ZR \cdot \left[\frac{\partial(\ln P)}{\partial(1/T)} \right]_a - \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)_T V_a \quad (6)$$

где Z – коэффициент сжимаемости равновесной газовой фазы при давлении P , Па и температуре T , К; 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. На рисунке 4 представлены результаты расчета дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции.

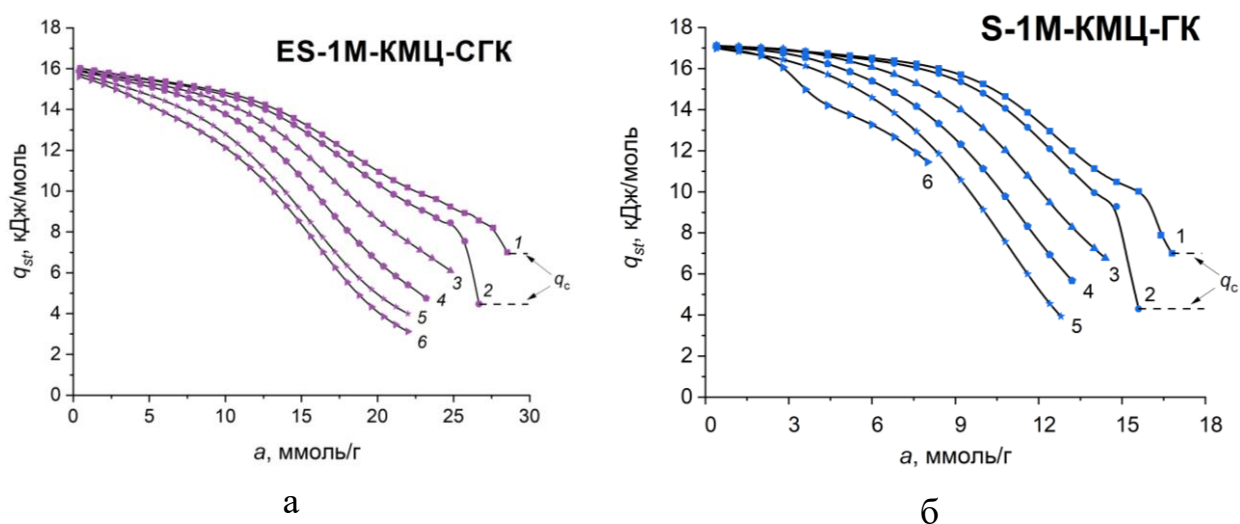


Рисунок 4. Дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции метана на адсорбентах ES-1М-КМЦ-СГК (а) и S-1М-КМЦ-ГК (б) при температурах: 1 – 143 К, 2 – 178 К, 3 – 213 К, 4 – 243 К, 5 – 273 К, 6 – 293 К.

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 теплота адсорбции, что может быть связано с образованием кластеров молекул адсорбата в микропорах. При докритических температурах, когда достигается максимальное заполнение микропористого пространства, а также полное формирование адсорбционной пленки, значения теплоты

адсорбции равны теплоте конденсации метана (q_c). Что говорит о начале процесса капиллярной конденсации метана в объеме мезопор.

Глава 5. Емкостные характеристики ЭНАС-ДК.

Оценку эффективности полученных компактированных адсорбентов проводили по показателю полной V_F и активной объемной емкости V_a (количество газа, которое можно извлечь из системы аккумулирования) системы аккумулирования. Расчет полной объемной емкости системы проводили по уравнению:

$$V_F = a(P, T) \cdot M \cdot \frac{d}{\rho_g} + \varepsilon \cdot \frac{\rho_g(P, T)}{\rho_g} \quad (7)$$

Расчет активной емкости проводили при условиях различных сценариев циклической работы системы аккумулирования:

- Сценарий 1. Изотермическая активная емкость V_a^T ($T = \text{const}$, $P \neq \text{const}$). В этом случае выдача газа проводится при той же температуре что и заправка, при этом давлению отбора газа соответствует атмосферное давление (0,1 МПа).

$$V_a^P = V_F(P, T) - V_F(P, 293K) \quad (8)$$

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

$$V_a^h = V_F(P, T) - V_F(P_{0,1}, 293K) \quad (9)$$

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.

Результаты экспериментальных исследований, а так же расчетные данные полной объемной емкости приведены на рисунке 5.

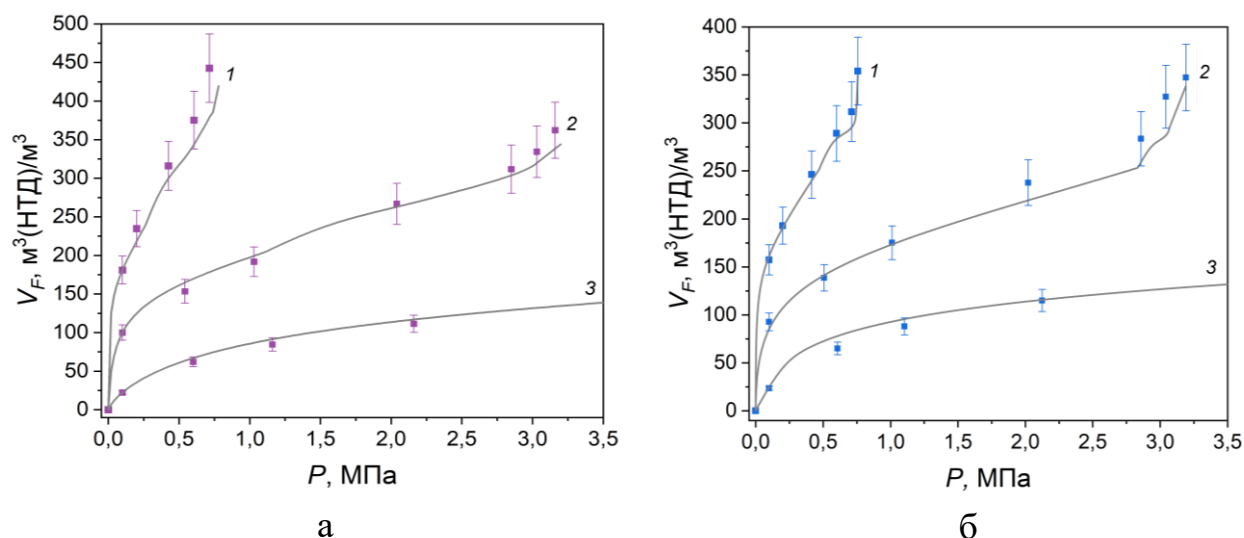


Рисунок 5. Полная объемная емкость системы аккумулирования метана на основе адсорбентов ES-1М-КМЦ-СГК (а) и S-1М-КМЦ-ГК (б) при температуре 1 – 143 К, 2 – 178 К, 3 – 243 К. Точки – экспериментальные данные; сплошные линии – расчет. Планки погрешности соответствуют относительной погрешности 10%.

Полная объемная емкость системы аккумулирования на основе микромезопористого 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 6 представлена зависимость удельной активной емкости системы аккумулирования при работе в неизотермическом режиме от температуры выдачи газа для образцов ES-1М-КМЦ-СГК и S-1М-КМЦ-ГК.

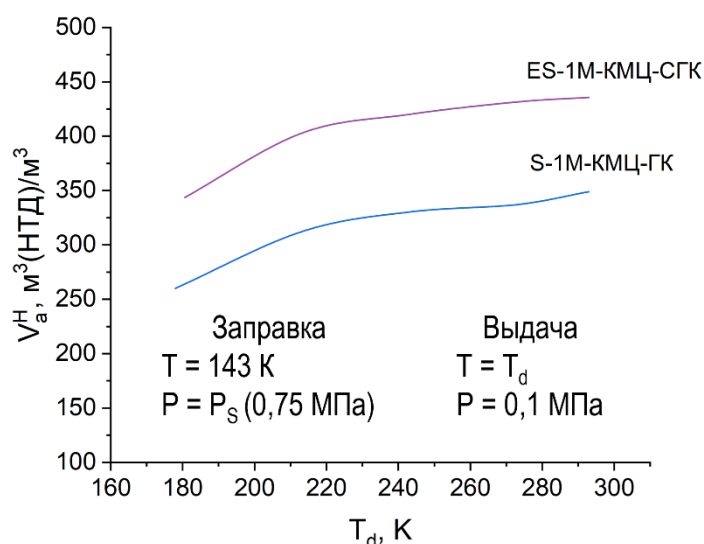


Рисунок 6. Зависимость удельной активной емкости системы при циклической работе по сценарию 3 ($T \neq \text{const}$, $P \neq \text{const}$) на основе микромезопористых адсорбентов ES-1М-КМЦ-СГК, S-1М-КМЦ-ГК.

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 неізотермических условиях.

ВЫВОДЫ

1. Разработан подход для расчета адсорбции в докритических и сверхкритических условиях на микромезопористых адсорбентах с учетом адсорбции в микропорах, на поверхности мезопор и капиллярной конденсации.

2. Получены две серии компактированных образцов углеродных адсорбентов с развитой микромезопористой структурой. Наилучшими характеристиками для аккумуляции 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).

3. Разработанный подход для описания и расчета адсорбции при 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.

4. 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.

5. Проведены экспериментальные исследования емкостных характеристик систем низкотемпературного аккумулирования 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 неізотермических условиях в сравнении с микропористыми адсорбентами.

6. Разработаны физико-химические основы циклов аккумулирования природного газа метана на ММА в широком интервале температур.

Публикации по теме диссертации

1. Аккумулирование 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.

Тезисы докладов

1. Thermodynamics of long-term adsorption storage system of liquefied natural gas vapors based on advanced mesoporous carbon xerogel / I. E. Menshchikov, A. V. Shkolin, E. V. Khozina, A.A. Fomkin et al. // The 8th Asian Symposium on Advanced Material (ASAM-8), 3-7 July 2023, Book of abstracts. BIC Novosibirsk: 2023. P. 202–203.

2. Адсорбция паров сжиженного природного газа в нанопористых углеродных структурах / И. Е. Меньщиков, А. В. Фомичев, А. В. Школин, А.А. Фомкин и др. // Сборник трудов симпозиума «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов». ИФХЭ РАН Москва: 2023. С. 22–24.

3. Адсорбция паров метана на мезопористом углеродном ксерогеле в докритических условиях / А. Е. Гринченко, И. Е. Меньщиков, А. В. Школин, А. А. Фомкин // Пятнадцатая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение», Технология, Сб. тезисов докладов. Москва, 2023. С. 79–80.

4. Углеродный микромезопористый материал для аккумуляирования паров сжиженного метана на основе эффекта капиллярно-конденсированного состояния сорбата / И. Е. Меньщиков, А. А. Фомкин, А. Е. Гринченко, А. В. Школин // Пятнадцатая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение», Технология. Сб. тезисов докладов. Москва: 2023. С. 146–147.

5. Разработка основ синтеза мезопористых углеродных сорбентов для высокостойких систем аккумуляирования газов в докритических условиях / О. В. Соловцова, А. Е. Гринченко, И. Е. Меньщиков, А.А. Фомкин и др. // Пятнадцатая Международная конференция «Углерод: фундаментальные

проблемы науки, материаловедение, технология сборник тезисов докладов». Москва: 2023. С. 212–213.

6. Системы хранения паров сжиженного природного газа на основе микромезопористых углеродных адсорбентов / А. Е. Гринченко, И. Е. Меньщиков, А. В. Школин, А. А. Фомкин // XVIII конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН, Физикохимия – 2023 сборник тезисов докладов. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук: 2023.

7. Long-term adsorption storage of liquefied natural gas vapors based on the capillary condensation effect in novel micro-mesoporous carbon composites / I. E. Menshchikov, A. E. Grinchenko, I. D. Shelyakin, A.A. Fomkin et al. // XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists “MENDELEEV 2024”. St Petersburg. September 2–6, 2024. Book of abstracts. VVM Publishing LLC St Petersburg: 2024. P. 97–97.

8. Адсорбционная система аккумулирования паров сжиженного природного газа на основе микромезопористых углеродных монолитов / С. С. Чугаев, И. Е. Меньщиков, А. Е. Гринченко, А.А. Фомкин и др. // 16-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Москва: Москва, 2024. С. 320–321.

9. Влияние параметров компактирования на структурные характеристики монолитных микромезопористых углеродных адсорбентов / А. Е. Гринченко, И. Е. Меньщиков, О. В. Соловцова, А.А. Фомкин и др. // 16-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Москва: Москва, 2024. С. 81–82.