

На правах рукописи

Школин Андрей Вячеславович

**АДСОРБЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ
МИКРОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА С УЗКИМ
РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПОР ПО РАЗМЕРАМ ПРИ АДСОРБЦИИ
УГЛЕВОДОРОДОВ В ШИРОКИХ ИНТЕРВАЛАХ ДАВЛЕНИЙ И
ТЕМПЕРАТУР**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2008 г.

Работа выполнена в «Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН» (ИФХЭ РАН).

Научный руководитель: доктор физ.-мат. наук,
Фомкин Анатолий Алексеевич

Официальные оппоненты: доктор хим. наук,
профессор
Толмачев Алексей Михайлович

доктор физ.-мат. наук,
профессор
Твардовский Андрей Викторович

Ведущая организация: Российский химико-технологический университет
(РХТУ) им. Д.И. Менделеева

Защита состоится «04» декабря 2008 г. в 16:30 часов на заседании
диссертационного совета Д 002.259.02 в ИФХЭ РАН по адресу:
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН
по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

Автореферат разослан « 31 » октября 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Платонова Н.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Адсорбционно-стимулированная деформация пористых твердых тел может оказывать существенное влияние, как на саму величину адсорбции, так и на обратимость адсорбционных процессов, а также на поведение термодинамических функций адсорбционных систем. В случаях адсорбции на слоистых, «не жестких» адсорбентах, например монтмориллонитах, адсорбционная деформация инициирует раскрытие их пористой структуры. При адсорбции же на «жестких» адсорбентах, таких как микропористые активные угли и цеолиты, несмотря на то, что их деформация, как правило, не велика, тем не менее, из-за высокого модуля всестороннего сжатия пористого твердого тела, энергия, затрачиваемая на деформацию, существенна и вносит изменение в поведение термодинамических функций адсорбции. Наиболее ярко данные эффекты проявляются на микропористых адсорбентах в области высоких давлений.

Несмотря на значительное количество исследований адсорбционной деформации для конкретных адсорбционных систем, опубликованных в последние годы, все еще остается ряд принципиальных трудностей препятствующих развитию феноменологической теории адсорбционно-стимулированной деформации пористых тел в широкой области давлений и температур.

подавляющее большинство работ, посвященных исследованию адсорбционной деформации, проводилось в узких интервалах температур и давлений не превышающих атмосферное. Это связано с большими экспериментально-методологическими трудностями исследования деформации в широких интервалах изменения параметров адсорбционного равновесия.

С другой стороны, построение строгой теории адсорбционной деформации в широких интервалах давлений и температур сдерживается чрезвычайной сложностью математического моделирования адсорбционной системы с переменным объемом, для которой характерны четыре вариативных

параметра: давление, температура, адсорбция, предельный объем адсорбционного пространства.

Все это свидетельствует в пользу того, что непосредственные измерения адсорбционной деформации пористых твердых тел в широких интервалах давлений и температур необходимы и актуальны. Исследование деформации микропористого адсорбента, имеющего узкое распределение пор по размерам, при физической адсорбции ряда веществ имеющих схожую природу может позволить установить закономерности изменения адсорбционной емкости, характерное непосредственно для микропор, в зависимости от параметров адсорбционного равновесия и энергии взаимодействия «адсорбент – адсорбат».

Проведение комплексных исследований адсорбции и адсорбционной деформации в широких интервалах давлений и температур также необходимо для учета влияния деформации адсорбента на термодинамические функции адсорбции. Проведение подобных исследований позволяет выбрать наиболее оптимальные параметры работы адсорбционных технологических установок, и тем самым снизить энергозатраты и повысить срок их службы.

Решение отмеченных задач, в связи с распространением адсорбционных технологий, становится все более актуальным для адсорбции на микропористых адсорбентах, и требует комплексного подхода, основывающегося на современных методах исследования адсорбционных систем и новых теоретических подходов для их описания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 06-03-96310).

Цель работы. Установить общие закономерности адсорбции, адсорбционно-стимулированной деформации и термодинамических свойств адсорбционных систем в широких интервалах изменения параметров адсорбционного равновесия при адсорбции нормальных углеводородов: метана, *n*-пентана, *n*-гептана и *n*-октана на микропористом углеродном адсорбенте АУК, имеющим узкое распределение пор по размерам.

Задачи исследования.

1. Комплексно исследовать адсорбцию и адсорбционно-стимулированную деформацию для адсорбционных систем «микропористый углеродный адсорбент АУК, с узким распределением пор по размерам – углеводороды нормального ряда: C_1 – метан, C_5 – *n*-пентан, C_7 – *n*-гептан и C_8 – *n*-октан».

2. Установить общие закономерности и предложить теоретическое описание поведения зависимостей адсорбционно-стимулированной деформации АУК при адсорбции углеводородов нормального ряда: C_1 , C_5 , C_7 и C_8 .

3. Рассчитать и провести теоретический анализ поведения зависимостей термодинамических функций исследуемых адсорбционных систем от *a-p-T* – параметров равновесия с учетом адсорбционной деформации и неидеальности газовой фазы.

4. Разработать метод анализа состава потока многокомпонентных газовых растворов, основанный на регистрации изменения адсорбционной деформации микропористого углеродного адсорбента во времени.

Научная новизна.

1. Впервые проведен комплекс исследований адсорбционно-стимулированной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК, с узким распределением пор по размерам, при адсорбции углеводородов нормального ряда C_1 , C_5 , C_7 и C_8 в широких интервалах давлений и температур.

2. Предложена методика описания адсорбционной деформации адсорбента АУК, на основе обобщенного потенциала межмолекулярного взаимодействия Букингема.

3. Впервые проведен комплекс исследований адсорбции углеводородов нормального ряда C_1 , C_5 , C_7 и C_8 на микропористом углеродном адсорбенте АУК в широких интервалах давлений и температур.

4. С позиции теории объемного заполнения микропор определены условия, при которых соблюдается условие линейности изостер адсорбции с учетом неидеальности газовой фазы.

5. Проведены исследования термодинамических функций адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте АУК в интервале температур от 177.65 до 393 К и давлений от 1 Па до 6 МПа, с учетом неинертности адсорбента и неидеальности газовой фазы.

6. Разработана новая методика определения газового состава на основе явления адсорбционной деформации пористых тел – сорбострикции.

7. Впервые исследована волновая сорбострикция микропористого углеродного адсорбента АР-В при адсорбции индивидуальных веществ *n*-пентана, *n*-гептана и *n*-октана и их двойных смесей в потоке газа носителя гелия, при температуре 473 К.

Практическая значимость работы.

Комплекс полученных данных по физической адсорбции газов и паров, адсорбционно-стимулированной деформации адсорбента АУК и температурной зависимости термодинамических функций анализируемых систем может быть использован для развития теории адсорбции на неинертных деформирующихся адсорбентах.

Предложен метод прогнозирования эффективности адсорбционного концентрирования метана в замкнутых объемах при высоких давлениях для энергетических установок.

Разработан новый метод определения состава смесей веществ на основе явления адсорбционно-стимулированной деформации – сорбострикции.

Представленный комплекс данных по изменению адсорбционно-стимулированной деформации микропористого углеродного адсорбента АР-В при адсорбции *n*-пентана, *n*-гептана и *n*-октана и их двойных и тройных смесей в потоке газа носителя гелия, может быть использован для прогнозирования циклических нагрузок на гранулы адсорбента и определения оптимальных

режимов работы адсорбционных установок в химической и нефтехимической отрасли.

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 3 научных статьи в журналах, рекомендуемых ВАК, 12 тезисов докладов, получен приоритет на 1 патент РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 276 страницах текста, содержит 84 рисунка, 11 таблиц и список литературы из 222 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **Главе I** проведен анализ работ, опубликованных в последние годы, по исследованию адсорбции и адсорбционной деформации в области высоких давлений. Большое количество исследований посвящено решению конкретных технических задач адсорбционными методами с использованием микропористых адсорбентов. Часть работ посвящена исследованию адсорбции в модельных микропорах с использованием численных методов. Тем не менее, проведенный анализ показал, что использование существующих методов для описания адсорбции на реальных адсорбентах в области высоких давлений зачастую имеет не достаточную точность, так как в расчетах не учитываются такие важные факторы как, например, деформация гранул адсорбентов. Исследования адсорбционной деформации находятся на начальном этапе накопления экспериментальных данных. За исключением немногих работ, все основные исследования проводились при отдельных температурах и давлениях не выше атмосферного. В ряде работ предприняты попытки создать феноменологическую теорию адсорбционной деформации, однако все они позволяют описывать лишь отдельные части деформационных кривых. Исследованию же влияния адсорбционной деформации пористых тел на теплоты адсорбции посвящены лишь единичные работы, несмотря на то, что поправка на деформацию может достигать 70 %. Проведенный анализ показал,

что наряду с исследованием общих закономерностей адсорбции, необходимы и актуальны исследования адсорбционной деформации адсорбентов.

Глава II посвящена исследованию структурно-энергетических характеристик анализируемого адсорбента, с узким распределением пор по размерам, применяемых адсорбтивов, а также описанию методической части исследования адсорбционной деформации и физической адсорбции в широких интервалах давлений и температур.

В работе использовали микропористый углеродный адсорбент АУК, получаемый высокотемпературным выщелачиванием кремния из карбида кремния в потоке хлора. Получающийся в таком процессе адсорбент, является практически мономикропористым. Исследование адсорбции в таких микропористых материалах позволяет разработать методы вычленения эффектов адсорбции в микропорах на фоне общих явлений адсорбции и адсорбционной деформации в структурах реальных адсорбентов, содержащих все разновидности пор. Для правильного понимания процессов происходящих с адсорбентом при физической адсорбции газов и паров, на основе представлений об образовании углеродных адсорбентов и кристаллохимических данных наиболее распространенных политипов карбида кремния была предложена модель описания пористой структуры адсорбентов, полученных из карбидов кремния, в зависимости от строения материнского образца. Независимая оценка параметров пористой структуры на основе изотермы стандартного пара бензола по ТОЗМ показала, что наилучшее соответствие модели и эксперимента наблюдается для модификации карбида кремния α -SiCIII. В качестве основы для дальнейших расчетов, были приняты параметры пористой структуры, определенные на основе именно этой модификации: $x_0 = 0.43$ нм, $W_0 = 0.54$ см³/г – объем микропор (по ТОЗМ: $x_0 = 0.41$ нм, $W_0 = 0.51$ см³/г).

В качестве адсорбтивов были выбраны нормальные углеводороды: метан, *n*-пентан, *n*-гептан и *n*-октан. Данный выбор обусловлен их относительно высокой энергией адсорбции на микропористых углеродных адсорбентах, что

позволило обеспечить ярко выраженные эффекты деформации. Они химически стабильны в выбранном для исследования интервале параметров адсорбционного равновесия, и они имеют известные структурные параметры и надежные p , V , T – данные в анализируемом интервале. Кроме того, результаты исследований адсорбционной деформации микропористых адсорбентов при адсорбции углеводородов имеют крайне важное значение при выборе режимов работы адсорбционных технологических установок в химической и нефтехимической отрасли.

Равновесные величины адсорбции углеводородов на АУК в области давлений ниже атмосферного измеряли гравиметрическим методом, в области высоких давлений – объемным. Для измерения использовали частицы адсорбента диаметром около 1 мм. В области высоких давлений погрешность измерения адсорбции не превосходила ± 0.13 ммоль/г.

Исследование адсорбционно-стимулированной деформации проводили на специально сконструированной универсальной адсорбционно-дилатометрической установке. Используемый в исследованиях образец адсорбента АУК имел цилиндрическую форму диаметром 11 мм и высотой 54 мм. Для оценки линейного расширения образца адсорбента АУК использовали дилатометр индукционного типа. Калибровку дилатометра в интервале исследованных давлений и температур проводили на «макете» из плавленого кварца, по форме и размерам аналогичном образцу адсорбента. Подобная методика позволяла измерять величины адсорбционной деформации с погрешностью, не превышающей $\pm 5.2 \times 10^{-7}$ м с вероятностью 95 %.

Глава III посвящена исследованию адсорбционно-стимулированной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК, имеющего узкое распределение пор по размерам, при адсорбции углеводородов.

Зависимости адсорбционной деформации АУК от давления адсорбтива, для всех анализируемых систем имели схожий характер. Для примера представлены зависимости адсорбционной деформации АУК от адсорбции n -

пентана в интервале температур от 243.3 до 393 К и давлений от 1 Па до 50 кПа, рис. 1.

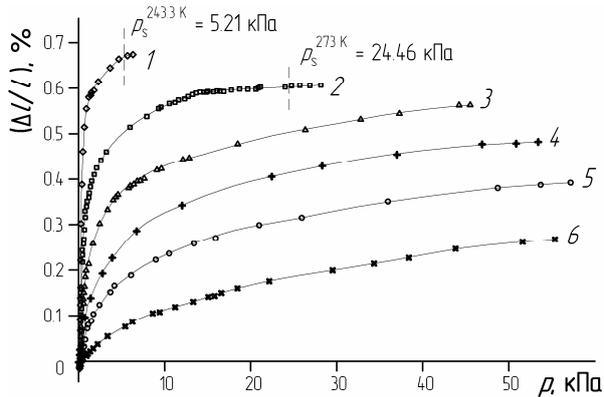


Рис. 1. Зависимости относительной линейной адсорбционно-стимулированной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК от давления *n*-пентана при температурах, К: 1 – 243.3; 2 – 273.15; 3 – 293; 4 – 313; 5 – 353; 6 – 393. Символы - экспериментальные данные. Линии - сглаживающие кривые. Пунктиром обозначено давление насыщенного пара p_s для соответствующей температуры.

За исключением небольшой начальной области, рис. 1, при $p < 2$ кПа, адсорбционно-стимулированная деформация АУК положительна и плавно растет с увеличением давления в исследуемом температурном интервале. При одном и том же давлении, адсорбционная деформация падает с ростом температуры. При переходе через линию давления насыщенного пара *n*-пентана при температурах 243.3 и 273 К деформационная зависимость не претерпевает заметных изменений.

В большинстве случаев, наиболее показательными являются изотермы деформации адсорбента в зависимости величины от адсорбции исследуемого вещества, рис. 2. – 5.

Как следует из рис. 2., в области малых и средних заполнений микропор изотермы зависимости деформации АУК от адсорбции метана имеют широкую область сжатия при низких температурах. Сжатие твердого тела является следствием проявления сил взаимодействия адсорбированных молекул с противоположными стенками микропор. С ростом температуры сжатие адсорбента уменьшается, и при $T = 353$ К деформация полностью переходит в область положительных величин. При 393 К наблюдается резкое первоначальное расширение адсорбента на 0.01 %. Вероятно, оно вызвано ослаблением связей между слоями углерода в щелевидных порах адсорбента при увеличении температуры. В результате, первые молекулы, попадая в пору, «стягивают» ближайшие слои, что приводит к нарушению баланса сил в

твердом теле. В макроскопическом плане это приводит к расширению твердого тела.

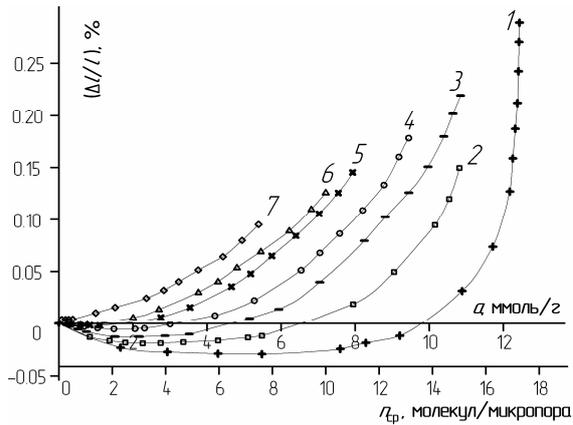


Рис. 2. Адсорбционно-стимулированная деформация микропористого углеродного адсорбента АУК в зависимости от адсорбции метана, и среднего количества молекул метана в единичной микропоре, при T, K : 1 – 177.65; 2 – 216.2; 3 – 243.3; 4 – 273; 5 – 313; 6 – 333; 7 – 393. Символы – экспериментальные данные. Линии – сглаживающие кривые.

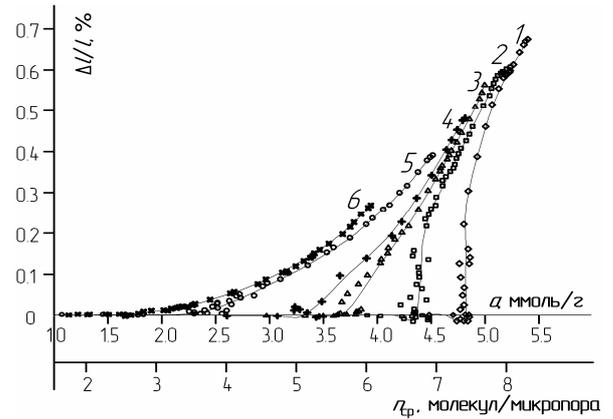


Рис. 3. Адсорбционно-стимулированная деформация микропористого углеродного адсорбента АУК в зависимости от адсорбции *n*-пентана и среднего количества молекул *n*-пентана в единичной микропоре, при T, K : 1 – 243.3; 2 – 273.15; 3 – 293; 4 – 313; 5 – 353; 6 – 393. Символы – экспериментальные данные. Линии – сглаживающие кривые.

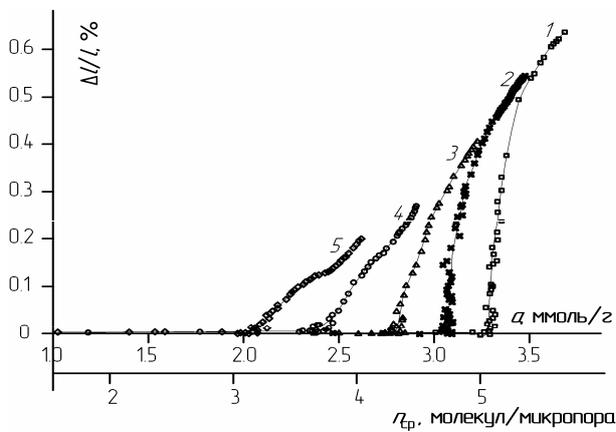


Рис. 4. Адсорбционно-стимулированная деформация микропористого углеродного адсорбента АУК в зависимости от адсорбции *n*-гептана и среднего количества молекул *n*-гептана в единичной микропоре, при T, K : 1 – 273.15; 2 – 293; 3 – 313; 4 – 353; 5 – 393. Символы – экспериментальные данные. Линии – сглаживающие кривые.

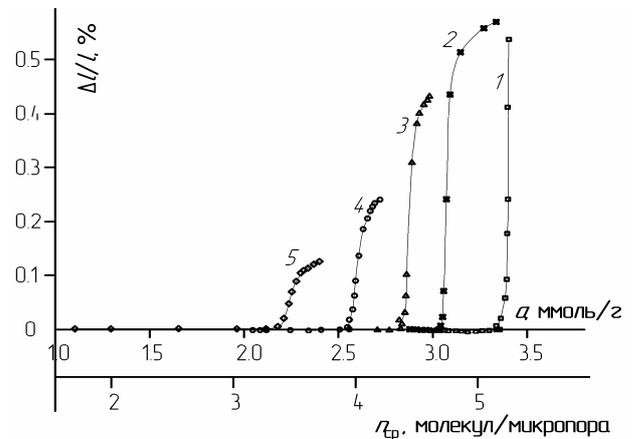


Рис. 5. Адсорбционно-стимулированная деформация микропористого углеродного адсорбента АУК в зависимости от адсорбции *n*-октана и среднего количества молекул *n*-октана в единичной микропоре, при T, K : 1 – 273.15; 2 – 293; 3 – 313; 4 – 353; 5 – 393. Символы – экспериментальные данные. Линии – сглаживающие кривые.

Расширение адсорбента с ростом адсорбции метана, во всем температурном интервале, в области средних и высоких заполнений, рис. 2.,

вероятно, связано с увеличением внутреннего давления в порах адсорбента, при увеличении среднего количества молекул адсорбата в микропорах.

Изотермы деформации АУК в зависимости от адсорбции *n*-пентана, *n*-гептана и *n*-октана, рис. 3. – 5., качественно имеют схожий вид. Однако в области малых и средних заполнений адсорбционная деформация практически отсутствует. В области высоких заполнений микропор наблюдается незначительное сжатие адсорбента при низких температурах, которое, как и для системы «метан – АУК», с ростом температуры переходит в область положительных деформаций. Отсутствие адсорбционной деформации адсорбента, вероятно, связано, с высокими энергиями адсорбции исследуемых углеводородов на АУК, ввиду чего, линейные молекулы нормальных углеводородов планарно адсорбируются на стенках микропор по механизму локализованной адсорбции, и взаимодействие с противоположной стенкой практически отсутствует. В области высоких заполнений, когда количество молекул увеличивается, и энергия межмолекулярного взаимодействия между ними увеличивается, растет внутреннее давление и адсорбент расширяется, во всем температурном интервале, на величину более чем на порядок превышающую первоначальные эффекты деформации. Для всех исследованных систем крутизна изотермы деформации в области высоких заполнений увеличивается с ростом порядкового номера углеводорода в ряду (C₁ – C₈).

Для описания адсорбционной деформации АУК в зависимости от адсорбции углеводородов использовали обобщенный потенциал межмолекулярного взаимодействия Букингема (1).

$$\Phi(R) = -\sum_i A''_{i-a} \sum_j \frac{1}{(|r_j^{(i)} - r|)^6} - \sum_i B''_{i-a} \sum_j \frac{1}{(|r_j^{(i)} - r|)^8} + C'' e^{-\left(\sum_i D''_{i-a} \sum_j |r_j^{(i)} - r|\right)} \quad (1)$$

где A''_{i-a} , B''_{i-a} , C'' и D''_{i-a} , представляют собой константы; $r_j^{(i)}$, r - радиус-векторы, определяющие положение взаимодействующих частиц.

После дифференцирования выражения (1) по среднему расстоянию между адсорбированными молекулами, а также молекулами и стенками микропор, получили выражение для средней силы $\langle F \rangle$, действующей на

единичную микропору. Выражая силу через деформацию, получили зависимость адсорбционной деформации пористого тела от среднего расстояния взаимодействия «адсорбент – адсорбат» и «адсорбат – адсорбат». Для перехода от среднего расстояния к адсорбции использовали подход, применяемый в теории жидкостей (2).

$$r = \sqrt[3]{\frac{W_z}{1.54a + 1}}, \quad (2)$$

Здесь 1.54 – коэффициент, учитывающий зависимость среднего количества молекул в единичной микропоре от адсорбции; 1 – введена для учета противоположной стенки в микропоре; W_z – объем единичной микропоры, определяемый по центрам атомов углерода, задающих объем микропоры.

Окончательно, получили выражение для относительной линейной адсорбционной деформации в зависимости от адсорбции (3).

$$\frac{\Delta l}{l} = -A \times (1.54a + 1)^{7/3} - B \times (1.54a + 1)^{9/3} + C \times e^{-D(1.54a + 1)} \quad (3)$$

Здесь A , B , C , D – константы, связанные с силами притяжения и отталкивания.

Ввиду сложности учета всех сил, вызывающих деформацию адсорбента, в работе, для описания изменения размеров микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции углеводородов нами использованы полученные экспериментальные данные. Константы A , B , C , D находили методом Ньютона как устойчивые решения (3) при аппроксимации экспериментальных данных.

На рис. 6., 7., представлены результаты расчета адсорбционно-стимулированной деформации для систем «метан – АУК» и «*n*-гептан – АУК».

Как следует из рис. 6., расчет адсорбционной деформации АУК при адсорбции метана показал хорошее соответствие с экспериментом во всем температурном интервале.

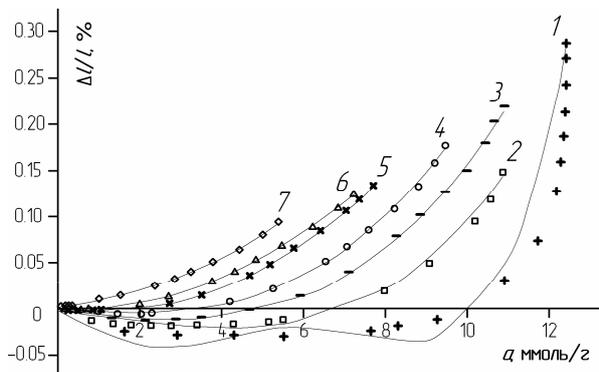


Рис. 6. Адсорбционно-стимулированная деформация микропористого углеродного адсорбента АУК в зависимости от адсорбции метана при T, K : 1 – 177.65; 2 – 216.2; 3 – 243.3; 4 – 273; 5 – 313; 6 – 333; 7 – 393. Символы – экспериментальные данные. Линии – описание на основе потенциала Букингема.

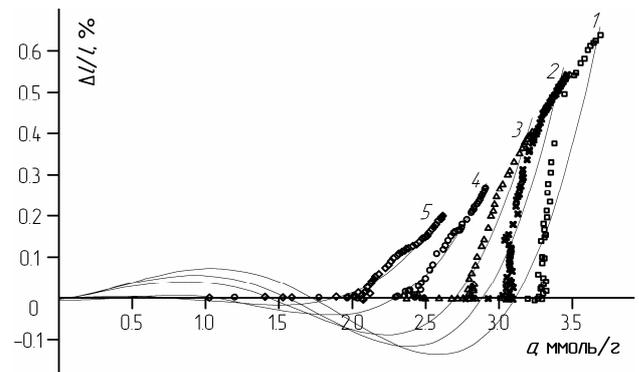


Рис. 7. Адсорбционно-стимулированная деформация микропористого углеродного адсорбента АУК в зависимости от адсорбции *n*-гептана при T, K : 1 – 273.15; 2 – 293; 3 – 313; 4 – 353; 5 – 393. Символы – экспериментальные данные. Линии – описание на основе потенциала Букингема.

Для систем «*n*-пентан – АУК», «*n*-гептан – АУК», рис. 7., и «*n*-октан – АУК» наблюдается лишь качественное соответствие экспериментальных и расчетных кривых. Различия между экспериментальными и расчетными данными, вероятно, вызваны относительно высоким вкладом потенциальной энергии по сравнению с кинетической, при чем с ростом температуры различия уменьшаются. В области малых и средних заполнений, для этих систем, адсорбция в микропорах происходит по механизму локализованной адсорбции, что приводит к нарушению условия усреднения положения адсорбированных молекул в порах, заложенного в модели. В области высоких заполнений, за счет усиления взаимодействия «адсорбат – адсорбат», усреднение начинает работать, и наблюдается улучшение соответствия расчетных и экспериментальных данных, рис. 7.

Глава IV посвящена исследованию адсорбции углеводородов на микропористом углеродном адсорбенте АУК. Адсорбцию метана исследовали в интервале давлений от 1 Па до 6 МПа и температур от 177.65 до 393 К (что включает в себя область ниже и выше критических температур ($T_{cr} = 190.77 K$), рис. 8.

В координатах $a = f(\ln p)$ изотермы адсорбции метана на АУК имеют *s*-образный вид и не изменяют своей формы при переходе через критическую

температуру, рис. 8. При температурах выше критической, кривые 2 – 5, изотермы адсорбции практически симбатно смещаются в область более высоких давлений. В области температур ниже T_{cr} , изотерма $T = 177.65$ К, кривая 1, уползает при приближении к давлению насыщенного пара ($p_s = 3.041$ МПа). В начальной области давлений для всех температур обнаружили область Генри.

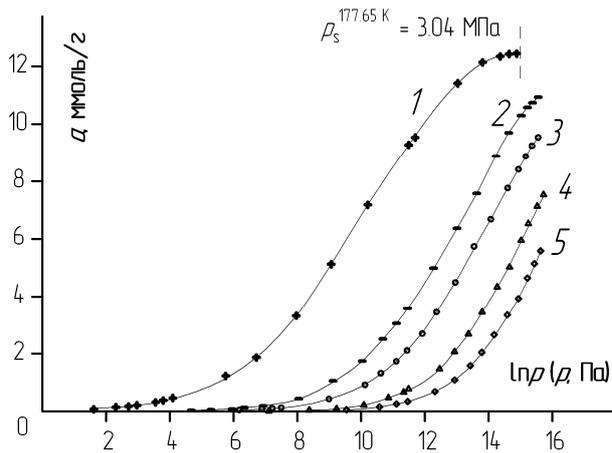


Рис. 8. Изотермы адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте АУК при температурах, T , К: 1 – 177.65; 2 – 243.3; 3 – 273.15; 4 – 333; 5 – 393. Символы – экспериментальные данные; линии – сглаживающие кривые. Пунктиром указана линия давления насыщенного пара, для соответствующей температуры.

Изотермы адсорбции *n*-пентана, *n*-гептана и *n*-октана были изучены в интервале температур от 273 до 393 К и давлений от 1 Па до 50, 5 и 1.5 кПа, соответственно. Все изотермы в координатах $a = f(\ln p)$ плавно растут с увеличением давления, и в изобарических условиях с ростом температуры адсорбция падает. В области малых заполнений микропор отмечалось резкое замедление диффузии молекул исследуемых углеводородов в порах, время адсорбционного равновесия достигало 20 часов.

Для анализа термодинамических функций адсорбции, большой интерес представляют изостеры адсорбции. Для всех исследованных систем изостеры адсорбции линейны в координатах $\ln p \div 1/T$, исключение составляют искривления в области малых давлений и температур для систем «*n*-гептан – АУК» и «*n*-октан – АУК». Это, вероятно, связано с неравновесностью экспериментальных данных в данной области параметров адсорбционного равновесия. В остальных случаях отклонения от линейности составляют не более 2 %. Для системы «метан – АУК», рис. 9., изостеры адсорбции сохраняют наклон при переходе в область резкой неидеальности газовой фазы. Это

указывает на то, что свойства вещества адсорбированного в микропорах существенно отличается от свойств равновесной фазы.

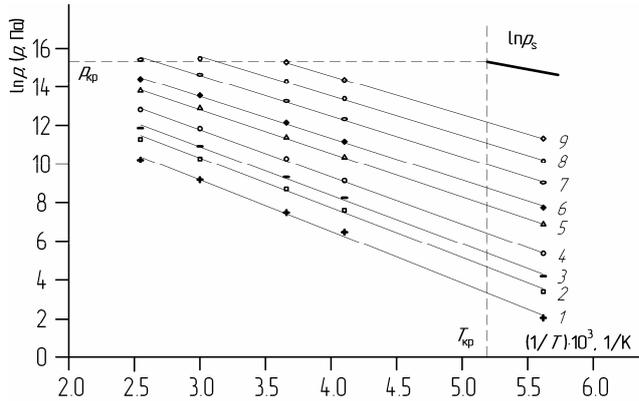


Рис. 9. Изостеры абсолютной адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте АУК при величинах адсорбции, a , ммоль/г: 1 – 0.1; 2 – 0.3; 3 – 0.5; 4 – 1.0; 5 – 5.0; 6 – 6.0; 7 – 7.0; 8 – 8.0; 9 – 9.0. Символы – экспериментальные данные; линии – аппроксимационные кривые. $\ln p_s$ – линия давления насыщенного пара.

Вопрос об условиях, при соблюдении которых выполняется линейность изостер адсорбции в широких интервалах давлений и температур, был проанализирован в работе с позиции ТОЗМ. Полученное выражение для наклона изостеры адсорбции имеет вид (4):

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial \frac{1}{T}} \right)_a \approx - \frac{E}{R} \frac{2 \left(\ln \left(\frac{a_0^0}{a} \right) - \alpha(T - T_0) \right) + \alpha T}{2 \sqrt{\ln \left(\frac{a_0^0}{a} \right) - \alpha(T - T_0)}} - N \quad (4)$$

где E – характеристическая энергия адсорбции; R – универсальная газовая постоянная; a_0^0 – предельная величина адсорбции при температуре кипения T_0 ; α – термический коэффициент предельной адсорбции; N – константа.

Анализ выражения (4) показал, что условие линейности изостер адсорбции соблюдается в широком интервале температур и давлений. Нелинейность изостер составляет порядка 10^{-3} 1/К.

Для описания полученных изотерм адсорбции была применена ТОЗМ. При расчете адсорбции использовали уравнение Дубинина – Астахова (5), температурную зависимость предельной адсорбции определяли по методу Дубинина – Николаева (6). Для расчета адсорбции в области вышескритических температур и давлений использовали свойство линейности изостер адсорбции.

$$a = a_0(T) \exp \left(- (A/E)^n \right), \quad (5)$$

где $a_0(T) = W_0/v^*$ – предельная адсорбция при температуре T ; W_0 – предельный объем адсорбционного пространства; v^* – мольный объем адсорбата; n –

показатель степени, связанный с особенностями взаимодействия «адсорбент – адсорбат»; A – дифференциальная мольная работа адсорбции.

$$a_0 = a_0^0 \exp[-\alpha(T - T_0)], \quad (6)$$

Результаты расчета адсорбции метана, при использовании показателя степени $n = 2$ в уравнении Дубинина – Астахова, показали удовлетворительное соответствие с экспериментом в всем интервале исследуемых параметров адсорбционного равновесия. Наибольшие отклонения наблюдаются в начальной области заполнения микропор, но и в данной области расхождения не превышают 20 %.

Описание изотерм адсорбции *n*-пентана, *n*-гептана (рис. 10.) и *n*-октана на АУК при использовании показателя степени $n = 2$ дало слабое соответствие с экспериментом. В области высоких и низких заполнений расхождения достигали 25 %. Ввиду чего, для более качественного описания, было предложено учесть температурную зависимость показателя степени n и характеристической энергии адсорбции E .

Изотермы адсорбции *n*-гептана на АУК, полученные с учетом температурной зависимости параметров E и n , представлены на рис. 11.

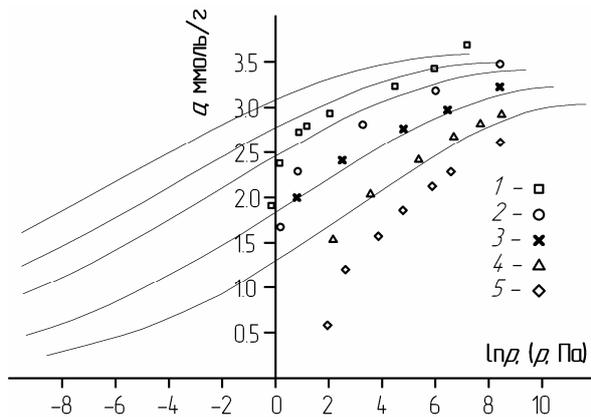


Рис. 10. Изотермы адсорбции *n*-гептана на микропористом углеродном адсорбенте АУК при температурах T , К: 1 – 273; 2 – 293; 3 – 313; 4 – 353; 5 – 393. Сплошные линии – расчет на основе ур. Дубинина - Радушкевича; символы – эксперимент.

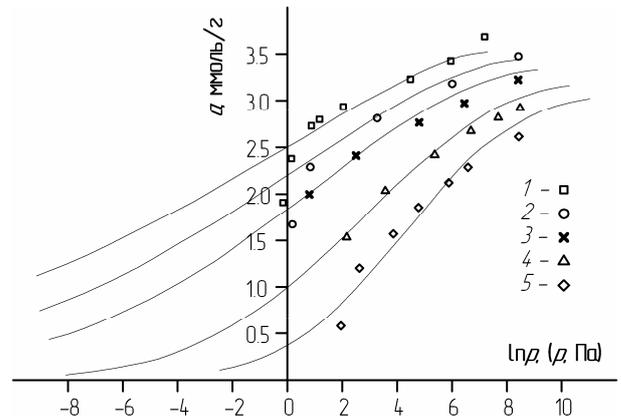


Рис. 11. Изотермы адсорбции *n*-гептана на микропористом углеродном адсорбенте АУК при температурах T , К: 1 – 273; 2 – 293; 3 – 313; 4 – 353; 5 – 393. Сплошные линии – расчет на основе ТОЗМ при $n = f(T)$ и $E = f(T)$; символы – эксперимент.

Как следует из рис. 10. и 11., учет температурной зависимости параметров E и n , позволяет существенным образом улучшить качество описания экспериментальных изотерм.

Проведенный анализ показал, что использование ТОЗМ для описания адсорбции тяжелых углеводородов на микропористом углеродном адсорбенте АУК приемлемо для оценочных технологических расчетов адсорбционных процессов. В связи с этим, нами было проведено исследование адсорбционного концентрирования метана в замкнутых объемах на основе ТОЗМ. После предварительных расчетов, в качестве наиболее перспективных адсорбентов были выбраны микропористые углеродные адсорбенты СКТ-3, СКТ-4 и СКТ-6А. Исследование проводилось при комнатной температуре в интервале давлений от 0.1 до 5 МПа. Для экспериментальной проверки проведенных расчетов была разработана методика исследования адсорбции метана в «макетах» аккумуляторов. Проведенное исследование показало, что наиболее адсорбционно-эффективным «наполнителем» аккумулятора является адсорбент СКТ-3. Наибольшая эффективность адсорбционного запаса метана наблюдается в интервале давлений от 3 до 5 МПа. В данной области давлений использование адсорбентов позволяет повысить объем запасенного метана в 2 раза.

Исследование, проведенное в **Главе V**, показало, что учет неидеальности газовой фазы, неинертности адсорбента и крутизны изотермы приводит к появлению температурной зависимости термодинамических функций адсорбции, наиболее ярко проявляющейся в области высоких давлений.

Зависимости дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции от адсорбции метана, рассчитанной по (7), представлены на рис. 12.

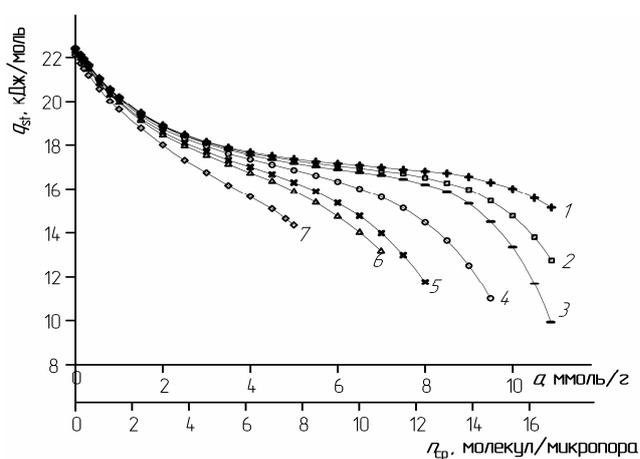


Рис. 12. Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана от величины адсорбции на микропористом углеродном адсорбенте АУК при температурах, К: 1 — 177.65; 2 — 216.2; 3 — 243.3; 4 — 273.15; 5 — 313; 6 — 333; 7 — 393. Символы — экспериментальные данные. Линии — аппроксимационные кривые.

$$q_{st}^a = -Rz \left(\frac{\partial \ln p}{\partial 1/T} \right)_a \left(1 - \left(\frac{\partial v(a)}{\partial a} \right)_T / v_g \right) - \left(\frac{\partial p}{\partial a} \right)_T \left(v(a) - T \left(\frac{\partial v(T)}{\partial T} \right)_a \right) \quad (7)$$

где z – коэффициент сжимаемости газовой фазы при давлении p , температуре T и объеме v_g ; $v(a)$ – удельный приведенный объем системы «адсорбент-адсорбат», рассчитанный относительно массы регенерированного адсорбента.

Как показал расчет, вклад каждого из факторов в температурную зависимость теплот адсорбции различен. Для данной системы наибольший вклад в температурную зависимость теплот адсорбции вносит неидеальность газовой фазы. Поправка на адсорбционную деформацию в исследуемом интервале изменения параметров составляет не более 2.5 %.

Для системы «метан – АУК» в широких интервалах давлений и температур были также рассчитаны дифференциальная мольная изостерическая энтальпия, энтропия, внутренняя энергия и теплоемкость адсорбции.

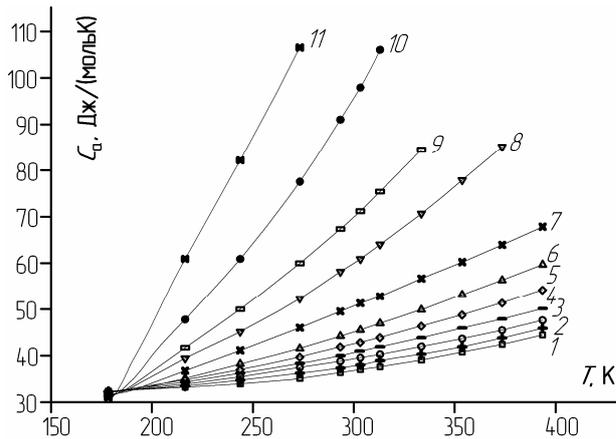


Рис. 13. Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоемкости адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте АУК при величинах адсорбции a , ммоль/г: 1 – 0.1; 2 – 0.5; 3 – 1; 4 – 2; 5 – 3; 6 – 4; 7 – 5; 8 – 6; 9 – 7; 10 – 8; 11 – 9. Символы – экспериментальные данные. Линии – аппроксимационные кривые.

Из рис. 13. следует, что учет неинертности адсорбента и неидеальности газовой фазы приводит к резкому росту теплоемкости адсорбции с увеличением температуры в области высоких и средних заполнений.

Комплексное исследование термодинамических функций, таких как дифференциальная теплота, энтропия адсорбции и изостерическая теплоемкость, адсорбционной системы «метан – АУК» в широком интервале давлений и температур, дает возможность сделать выводы о состоянии вещества в микропорах. При малых заполнениях микропор адсорбента, молекулы метана, попадая в поры, первоначально занимают адсорбционные центры с наибольшей энергией, однако с увеличением количества молекул в

порах, начинают образовывать молекулярные ассоциаты, за счет чего адсорбция в микропорах возрастает.

При исследовании теплот адсорбции *n*-пентана, *n*-гептана и *n*-октана вклад деформации и неидеальности газовой фазы был невелик, ввиду чего поведение теплот адсорбции зависело лишь от наклона изостер. Анализ теплот адсорбции показал, что для относительно не крупных молекул, например *n*-пентан, теплоты адсорбции падают во всем интервале заполнения микропор, как и для системы «метан – АУК», а для более крупных молекул *n*-гептана и *n*-октана – растут в области средних заполнений, с последующим падением в области высоких заполнений микропор. Этот факт свидетельствует о гетерогенности адсорбента, которую могут обнаружить лишь относительно мелкие молекулы. Рост теплот адсорбции для систем «*n*-гептан – АУК» и «*n*-октан – АУК» свидетельствует о преимущественном вкладе взаимодействий адсорбат – адсорбат.

В **Главе VI** предложен новый метод определения состава газовых смесей и концентрации компонентов потока, основывающийся на явлении сорбострикции, т.е. на изменении величины деформации адсорбента во времени при прохождении через него различных веществ, в потоке газа носителя. За счет различий в величинах энергий адсорбции анализируемых веществ и коэффициентов диффузии молекул в микропорах, наблюдаются волны адсорбционной деформации. При прохождении через адсорбент смеси каких-либо веществ, происходит деление смеси, которое регистрируется как последовательно следующие волны адсорбционной деформации, количество пиков которых равно количеству компонентов смеси, а высота пика зависит от концентрации компонента в газе носителе.

Установка, разработанная для реализации данной методики, представляет собой проточный дилатометр, рис.14.

Вначале, на основе предварительной информации о физико-химических свойствах компонентов смеси определяли характеристики адсорбента, и подбирали образец, наиболее подходящий для решения задачи. В работе, в

качестве селективного элемента использовали рекуперационный активный уголь AP-B, который имел следующие структурно-энергетические характеристики, определенные по ТОЗМ: удельный объем микропор – $W_0 = 0.24 \text{ см}^3/\text{г}$; характеристическая энергия адсорбции – $E_0 = 19.7 \text{ кДж/моль}$; эффективная полуширина микропор – $x_0 = 0.61 \text{ нм}$.

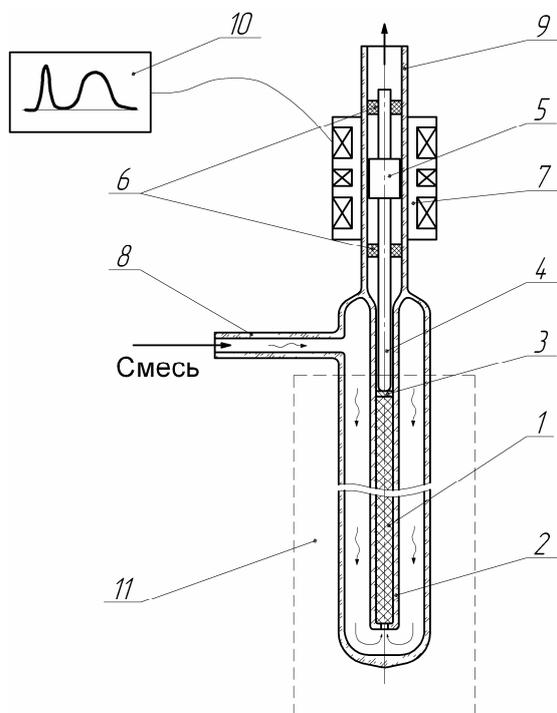


Рис. 14. Схема адсорбционного проточного дилатометра, предназначенного для измерения деформации микропористого адсорбента при прохождении анализируемой порции смеси газов в носителе: 1 – адсорбент; 2 – трубка с перфорированной нижней частью; 3 – перфорированная опорная площадка; 4 – тяга; 5 – сердечник дифференциального трансформатора; 6 – направляющие; 7 – дифференциальный трансформатор; 8 – трубопровод, подводящий газ – носитель с исследуемой пробой; 9 – отводящий трубопровод; 10 органы управления и контроля; 11 – термостат.

Цилиндрические гранулы адсорбента диаметром $\sim 3.2 \text{ мм}$ закладывали в измерительную проточную ячейку дилатометра в виде столбика длиной $\sim 190 \text{ мм}$. Измерение деформации адсорбента осуществляли с помощью индуктивного преобразователя малых деформаций 7 (рис. 14.), сердечник 5 которого находился в механическом контакте со столбиком адсорбента 1. Регенерацию адсорбента осуществляли в потоке гелия при температуре 600К . Измерения проводили при температуре 473 К . Для этого в поток газа носителя гелия через испаритель при температуре 513 К вводили углеводороды *n*-пентан, *n*-гептан и *n*-октан и их двойные и тройные смеси. На рис. 15. представлены кривые сорбострикции адсорбента AP-B при адсорбции двойной смеси (*n*-пентан/*n*-гептан).

Из рис. 15. следует, что кривые адсорбционной деформации адсорбента AP-B содержат два максимума, соответствующих *n*-пентану (левый) и *n*-гептану (правый). Концентрации этих компонентов можно определить по

величине площадей под соответствующими максимумами кривых и данным калибровки для смеси и для индивидуальных веществ.

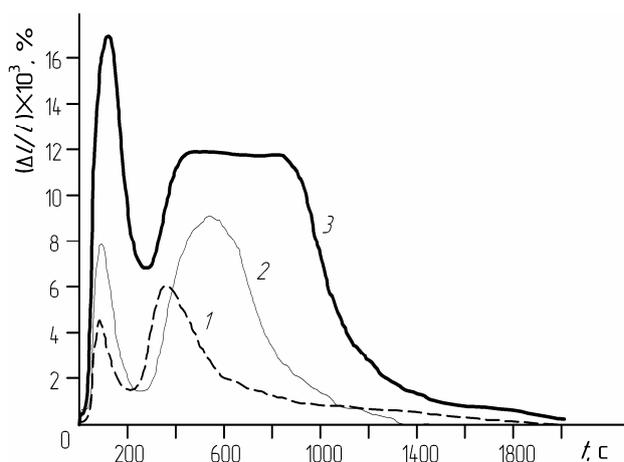


Рис. 15. Волновая сорбострикция микропористого углеродного адсорбента AP-B при адсорбции бинарной смеси *n*-пентан/*n*-гептан (50/50 – объемные) при температуре 473 К, расходе газа носителя He 2.3 мл/с для количеств вводимого вещества, мл: 1 – 0.25; 2 – 0.5, 3 – 1.

Как следует из кривой 1 на рис. 15 при введении смеси углеводородов адсорбент резко расширяется и достигает первого максимума через ~85 с., затем происходит сжатие адсорбента, достигающее минимума при ~ 210 с. Второй максимум сорбострикции появляется через ~ 360 с. после начала опыта. Величина сорбострикции по каждому компоненту смеси естественно зависит от концентрации этого компонента в смеси. Кроме того, времена проявления максимумов сорбострикции также зависят от концентрации компонентов, поскольку коэффициенты диффузии веществ по-разному зависят от величины адсорбции на данном адсорбенте. Наличие плато на кривой 3 при адсорбции второго компонента обусловлено превышением количества введенного вещества над адсорбционной емкостью AP-B по гептану.

Аналогичные волновые кривые сорбострикции микропористого углеродного адсорбента AP-B в тех же условиях получили для углеводородов *n*-пентана, *n*-гептана и *n*-октана и их двойных смесей (*n*-пентан/*n*-октан, 50/50 % объемных, по жидкости) и тройных смесей (*n*-пентана/ *n*-гептана/*n*-октан, 33.3/33.3/33.4 % объемных, по жидкости). Количество максимумов на кривых соответствует количеству введенных компонентов.

Полученные результаты открывают новые возможности для определения состава смесей веществ на основе метода волновой сорбострикции микропористых адсорбентов.

ВЫВОДЫ

1. Впервые приведен комплекс исследований адсорбционно-стимулированной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК, имеющего узкое распределение пор по размерам, при адсорбции углеводородов метана, *n*-пентана, *n*-гептана и *n*-октана в широком интервале температур и давлений. Показано, что для всех исследованных систем деформационные зависимости не претерпевают изменений при переходе в область конденсации адсорбтива.

2. Предложен метод описания адсорбционно-стимулированной деформации АУК при адсорбции углеводородов нормального ряда C_1 , C_5 , C_7 и C_8 , на основе обобщенного потенциала взаимодействия Букингема. Показано, что в случае адсорбции метана, наблюдается хорошее соответствие с экспериментом. При локализованной адсорбции линейных молекул углеводородов ряда $C_5 - C_8$ на стенках микропор, предложенный подход дает лишь качественное описание адсорбционной деформации микропористого адсорбента.

3. Впервые приведен комплекс исследований адсорбции углеводородов нормального ряда C_1 , C_5 , C_7 и C_8 на микропористом углеродном адсорбенте АУК, с узким распределением пор по размерам. Для системы «метан – АУК» показано, что изотермы физической адсорбции не меняют вида при переходе в область сверхкритических температур.

4. На основе Теории объемного заполнения микропор приведено описание изотерм физической адсорбции в координатах: $a \div \ln p$. Показано, что для нормальных углеводородов *n*-пентана, *n*-гептана и *n*-октана учет температурной зависимости параметров уравнения Дубинана – Астахова: характеристической энергии адсорбции E и показателя n , улучшает описание адсорбционных кривых.

5. Проведен анализ поведения изостер адсорбции в широком интервале давлений и температур с позиции Теории объемного заполнения микропор. Показано, что изостеры адсорбции в хорошем приближении линейны и не

меняют своего наклона при переходе в область резкой неидеальности газовой фазы. Отклонение от линейности составляет порядка 10^{-3} 1/К.

6. При расчетах термодинамических функций адсорбции метана на АУК показано, что учет неинертности адсорбента и неидеальности газовой фазы приводит к появлению температурной зависимости дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции, энтропии, энтальпии, внутренней энергии и теплоемкости, что особенно ярко проявляется в области высоких давлений и заполнений микропор.

7. Показано, что для крупных молекул *n*-гептан, *n*-октан теплота адсорбции растет в области малых и средних заполнений, а для более мелких молекул, например метан, *n*-пентан, – теплота падает, что свидетельствует о энергетической неоднородности в структуре адсорбента.

8. Предложен новый метод, сконструирована и изготовлена установка для определения состава газовых потоков, на основе явления адсорбционной деформации – сорбострикции.

9. Впервые проведен комплекс исследований волновой сорбострикции микропористого углеродного адсорбента AP-B при адсорбции *n*-пентана, *n*-гептана и *n*-октана и их двойных и тройных смесей в потоке газа носителя – гелия. Показано, что число максимумов на кривой сорбострикции соответствует числу компонентов смеси, а величины максимальных деформаций, коррелируют с концентрациями компонентов смеси.

Основные положения диссертационной работы изложены в публикациях:

1. Школин А.В., Фомкин А.А., Яковлев В.Ю. О линейности изостер адсорбции газов и паров на микропористых адсорбентах с позиции теории объемного заполнения микропор // X Всерос. симпозиум «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. Наноматериалы и нанотехнологии»: Сб. тр. – Клязьма. 2006. С.91-96.

2. Школин А.В., Фомкин А.А., Яковлев В.Ю. Анализ изостер адсорбции газов и паров на микропористых адсорбентах // Изв. АН, Сер.хим. 2007. №.3. С.382-385.

3. Школин А.В., Фомкин А.А., Сеницын В.А. Адсорбционно-стимулированная деформация микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции метана // XI Всерос. симпозиум «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. Наноматериалы и нанотехнологии»: Тез. докл. – Клязьма. 2007. С.50.

4. Школин А.В., Фомкин А.А., Сеницын В.А. Адсорбция метана на микропористых активных углях // XI Всерос. симпозиум «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. Наноматериалы и нанотехнологии»: Тез. докл. – Клязьма. 2007. С.51.

5. Школин А.В., Фомкин А.А., Сеницын В.А. Эффективность применения адсорбционных аккумуляторов для хранения метана // Всерос. семинар «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции»: Тез. докл. –Плес. 2007. С.25.

6. Школин А.В., Фомкин А.А., Сеницын В.А., Пулин А.Л. Влияние деформации адсорбента АУК при адсорбции метана на термодинамические функции процесса адсорбции // Всерос. семинар «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции»: Тез. докл. –Плес. 2007. С.25-26.

7. Фомкин А.А., Школин А.В., Пулин А.Л., Яковлев В.Ю. Адсорбционно-стимулированная деформация нанопористых материалов // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. –М. 2007. С.1093.

8. Школин А.В., Фомкин А.А., Пулин А.Л., Яковлев В.Ю. Методика измерения адсорбционно-стимулированной деформации // Приборы и техника эксперимента. 2008 г. №.1. С.163-168.

9. Фомкин А.А., Школин А.В. Способ определения состава газовых и жидких смесей. РОСПАТЕНТ. Заявка № 2008109969. Приоритет от 18.03.2008.

10. Школин А.В., Фомкин А.А. Применение теории объемного заполнения микропор для описания адсорбции метана на микропористых углеродных адсорбентах при температурах вышекритической // XII Всерос. симпозиум «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности»: Тез. докл. – Клязьма. 2008. С.30.

11. Школин А.В., Фомкин А.А. Новый метод определения состава газовых и жидких смесей, основанный на явлении волновой сорбострикции // XII Всерос. симпозиум «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности»: Тез. докл. – Клязьма. 2008. С.31.

12. Школин А.В., Фомкин А.А. Адсорбционно-стимулированная деформация микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции *n*-октана // XII Всерос. симпозиум «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности»: Тез. докл. – Клязьма. 2008. С.37.

13. Школин А.В., Фомкин А.А., Сеницын В.А. Теплоты адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте АУК // XII Всерос. симпозиум «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности»: Тез. докл. – Клязьма. 2008. С.38.

14. Школин А.В., Фомкин А.А. Адсорбционно-стимулированная деформация микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции *n*-пентана // Всерос. семинар «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции»: Тез. докл. – Плес. 2008. С.9.

15. Фомкин А.А., Школин А.В. Волновая сорбострикция при адсорбции газов и паров // ДАН. 2008. Т.423. №1. с. 80-84.

16. Школин А.В., Фомкин А.А. Способ определения состава газовых и жидких смесей // Междунар. конф. «НЕРПО»: Тез. докл. –М. 2008. С.85-87.