

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ МЕТАНА МОКС Zr-BDC  
В ЗАКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ**

**Прибылов А.А., Мурдмаа К.О., Соловцова О.В.**

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,*

*Россия, 119071, Москва, Ленинский просп., 31, стр. 4*

*e-mail: [pribylov\\_34@mail.ru](mailto:pribylov_34@mail.ru)*

Целью настоящей работы являлось изучение адсорбции метана в адсорбенте, представляющем собой металл-органическую каркасную структуру (МОКС) с ионами циркония, в широком интервале изменения параметров адсорбционного равновесия в области сверхкритических температур и давлений.

Измерения проводили на объемно-весовой установке высокого давления [1], в диапазоне давлений 0.1÷40 МПа при температурах 303, 313, 323 и 333 К.

Исследуемый адсорбент Zr-BDC, структура которого состоит из  $Zr_6O_4(OH)_4$  кластеров и терефталатных (1,4-бензолдикарбоксилатных) линкеров, синтезирован в Лаборатории сорбционных процессов ИФХЭ РАН.

Определены избыточные изотермы адсорбции  $\Gamma(P,T)$ , адсорбционный объем  $W$  и рассчитаны изотермы адсорбции полного содержания  $a(P,T)$  в ммоль·г<sup>-1</sup> по уравнению:

$$a(P,T)=[m - \rho_g (V_{amp} - m_{ads}/\rho_{ads} - W \cdot m_{ads})] \cdot 1000 \cdot M/m_{ads} \quad (1)$$

где  $m(P,T)$  – масса адсорбтива, находящегося в ампуле с адсорбентом при данных  $P$  и  $T$ ,  $\rho_g(P,T)$  – плотность адсорбтива, рассчитываемая по  $PVT$ -данным адсорбтива,  $V_{amp}$  – объем ампулы, в которую помещен адсорбент массы  $m_{ads}$ ,  $\rho_{ads}$  – плотность каркаса адсорбента, определенная по гелиевой пикнометрии. Для образца Zr-BDC  $\rho_{ads}=2.097 \pm 0.053$  г·см<sup>-3</sup>,  $M$  – значение массы моля адсорбтива (для метана  $M=16.0426$  г.).

Адсорбционный объем  $W$  для системы Zr-BDC–CH<sub>4</sub>  $W$  определяли по избыточным изотермам адсорбции для температур 303, 313, 323 и 333 К методом [2], в основе которого лежит универсальная связь (2), т.е. различие изотерм  $\Gamma(P,T)$  и  $a(P,T)$ .

$$\Gamma(P,T) = a(P,T) - \rho_g(P,T) \cdot W = \rho_a(P,T) \cdot W - \rho_g(P,T) \cdot W \quad (2),$$

где  $\rho_a(P, T)$  – плотность адсорбата

Среднее значение адсорбционного объема, определенное при четырех температурах, составило  $W = 0.47 \pm 0.05 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ .

Изотермы адсорбции полного содержания  $a(P, T)$  при температурах 303, 313, 323 и 333 К приведены на рисунке 1.

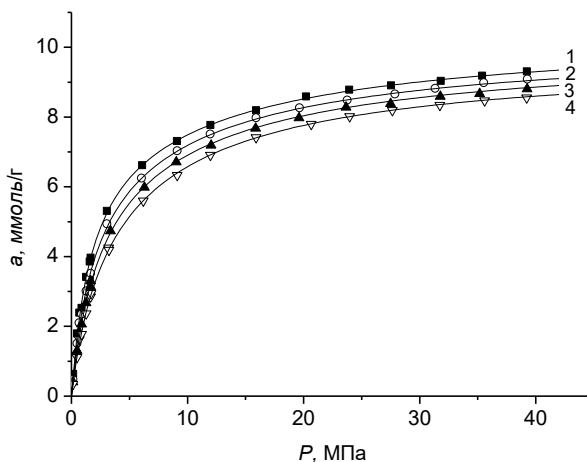


Рис. 1. Изотермы адсорбции полного содержания метана в образце Zr-BDC при  $T$ , К:  
1 – 303, 2 – 313, 3 – 323, 4 – 333.

При адсорбции паров поглощение адсорбтива происходит в интервале давлений от нуля до давления насыщенного пара адсорбтива  $P=P_s$ , при котором адсорбция завершается из-за ограничения изменения давления. Однако при адсорбции газов отсутствует понятие давления насыщенного пара и поэтому трудно определить, при каком именно давлении процесс адсорбции завершается. В работе [3] было предложено считать таковым давление в точке, где плотности адсорбата и адсорбтива выравниваются, т.е.  $\rho_a(P, T) = \rho_g(P, T)$ . В силу этого условия, это давление предложено считать аналогом давления насыщенного пара  $P_s = \langle P_s \rangle$ , при котором завершается адсорбция вещества в закритической области.

Чтобы убедиться, верно ли предположение, что теплота адсорбции газов стремится к нулю при  $a(P, T) \rightarrow a_0(\langle P_s \rangle, T)$ , рассмотрим зависимость изостерической теплоты адсорбции от величины адсорбции для данной системы. Наклон изостер определяет изостерическую теплоту адсорбции, которую рассчитывали по уравнению [4]:

$$q_{st}(a, T) = -RZ[\partial \ln P / \partial (1/T)]_a - (\partial P / \partial a)_T \cdot W \quad (3).$$

Здесь  $Z$  – сжимаемость газовой фазы,  $R$  – универсальная газовая постоянная. Результаты расчета показаны на рисунке 2, на котором приведены также рассчитанные начальные теплоты адсорбции  $q(0, T)$  через константы Генри  $K_H(T)$  по уравнению:  $q(0, T) = R[\partial \ln K_H(T) / \partial (1/T)] - [1/K_H(T)] \cdot W$  (4).

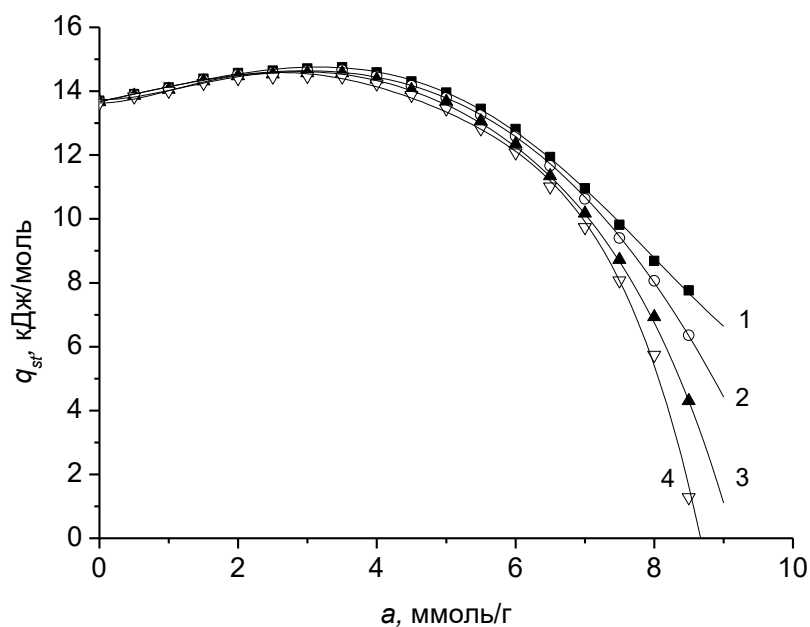


Рис. 2. Начальные и изостерические теплоты адсорбции метана в образце Zr-BDC при  $T, K$ : 1 – 303, 2 – 313, 3 – 323, 4 – 333.

Температурные зависимости  $q_{st}(a, T)$  и  $q(0, T)$  стандартные для адсорбционных систем микропористый адсорбент – адсорбированный газ, т.е. как изостерические так и начальные теплоты адсорбции уменьшаются с ростом температуры при изменении адсорбции от нуля до максимального значения при всех температурах. Повышение изостерической теплоты адсорбции по мере увеличения адсорбции в начальной области (до  $\sim 4$  ммоль·г<sup>-1</sup>) указывает на то, что кроме дисперсионного взаимодействия адсорбент–адсорбат имеет место и взаимодействие адсорбат–адсорбат. Как видно на рисунке 2, изостерические теплоты адсорбции после прохождения через максимум начинают резко уменьшаться и стремятся к нулевым значениям при  $a(P, T) \rightarrow a_0(\langle P_s \rangle, T)$ . Особенно это заметно для высоких температур, так например: для 303К  $a_0=9.96$ , 313 – 9.41, 323 – 9.12 и 333 – 9.12 ммоль/г. Более точные значения невозможно определить

поскольку мы не знаем аналитической зависимости  $q_{st}$  от величины адсорбции. Значения  $a_0(\langle P_s \rangle)$  определяли путем аппроксимации и экстраполяции изотерм адсорбции полного содержания уравнением Бакаева [5] при  $n=3$  до  $\langle P_s \rangle$ .

$$a(P, T) = K_0 \frac{PK_1 + 2P^2K_2 + \dots + nP^nK_n}{1 + PK_1 + P^2K_2 + \dots + P^nK_n} \quad (4),$$

$K_i$  – неопределенные коэффициенты.

Из рассмотрения зависимостей изостерических теплот адсорбции  $q_{st}(a, T)$  можно утверждать, что наше предположение о том, что процесс адсорбции газов при достижении  $a_0(\langle P_s \rangle, T)$  заканчивается и при этом теплота адсорбции стремится к нулевым значениям, подтверждается.

Для практических целей необходимо знать, насколько может измениться температура адсорбционной системы за счет теплоты адсорбции. Это изменение можно рассчитать через интегральную теплоту адсорбции, которую определяют аппроксимацией зависимости  $q_{st}(a, T)$ , например полиномом, и интегрированием от нуля до необходимой величины адсорбции.

Изотермы адсорбции полного содержания были также аппроксимированы уравнением Дубинина-Астахова (Д-А) с показателем степени  $n = 2.35$ , что соответствует изотермам адсорбции на микропористых адсорбентах [6].

Так как средний адсорбционный объем Zr-BDC составляет  $0.47 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , что почти в два раза больше адсорбционного объема известных синтетических и природных цеолитов, для которых  $W \approx 0.10 \div 0.30 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , то можно рекомендовать этот МОКС в качестве адсорбента для аккумулирования и хранения метана.

*Работа выполнена при поддержке проекта №1201353185.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Прибылов А.А., Калашников С.М., Серпинский В.В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1990. С. 1233-1238.
2. Якубов Т.С., Шеховцова Л.Г., Прибылов А.А., Изв. АН СССР. Сер. хим. 1995. № 12. 2381-2385.
3. Прибылов А.А., Мурдмаа К.О. Изв. АН. Сер. хим. 2017. С. 849-856.
4. Прибылов А.А., Мурдмаа К.О. Изв. АН. Сер. хим. 2019. С. 2002-2008.

5. Бакаев В.А. Докл. АН СССР. 1966. Т. 167. С. 369- 372.

6. Дубинин М.М. Успехи химии. 1982. 51. 1065-1074.