

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544

АДСОРБЦИЯ ЭТАНА (C_2H_6) НА МИКРОПОРИСТОЙ
МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЕ *La-BTC*
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

© 2025 г. А. А. Прибылов^{a,*}, А. Е. Гринченко^a, А. А. Фомкин^a, А. В. Школин^a,
И. Е. Меньщиков^a

^a ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., 31, стр. 4, Москва, 119071 Россия
*e-mail: pribylov_34@mail.ru

Поступила в редакцию 27.08.2024 г.

После доработки 29.12.2024 г.

Принята к публикации 18.03.2025 г.

Исследована абсолютная адсорбция этана на металлоорганической каркасной структуре (МОКС) *La-BTC*, полученной с использованием редкоземельного металла лантана, в интервале давлений 0.1–4 МПа при температурах 303.0, 313.0, 323.0, 333.0 К. В работе приведены экспериментальные данные по адсорбции C_2H_6 на МОКС *La-BTC*. Изотермы адсорбции этана на МОКС *La-BTC* обратимы, адсорбция растет с ростом давления и падает с ростом температуры. Изостеры адсорбции, кривые при постоянной адсорбции, хорошо аппроксимируются линейными функциями в координатах $\ln p = f(1/T)$ при всех заполнениях микропор. Рассчитаны зависимости дифференциальных мольных изостерических теплот адсорбции на МОКС *La-BTC* от адсорбции этана при исследованных температурах. Показано, что МОКС *La-BTC* является микропористым адсорбентом и может быть использован для выделения этана из природного газа.

Ключевые слова: адсорбция, этан, C_2H_6 , металлоорганическая каркасная структура (МОКС), *La-BTC*, теплоты адсорбции, микропористый адсорбент, высокие давления

DOI: 10.31857/S0044185625020015, EDN: KRVYSX

ВВЕДЕНИЕ

Легкие углеводородные газы — метан, этан, пропан, бутан, широко используются в газовой химии [1], основанной на процессах переработки природного, попутного и технологических газов. Около 90% добываемого природного газа используется в топливно-энергетическом комплексе России, остальные 10% — идут на химическую переработку. Доля газа, поступающего на химическую переработку, постепенно растет.

Главный компонент природного газа — метан, доля которого составляет 85–98%. Извлечение легких углеводородных газов из природного газа решает сразу две задачи — понижение

углеродного следа при использовании природного газа в энергетических установках и получении широко востребованных полимеров — полиэтилена, полипропилена и соединений на основе бутана, а также водорода [2].

Для выделения легких газов из природного газа, при относительно небольшом их содержании, наиболее эффективно использование адсорбционных процессов и адсорбентов высокой активности и селективности [3]. Адсорбция газов в таких системах сильно зависит от пористой структуры адсорбента и химического состояния его поверхности [4–7].

Металл-органические каркасные структуры (МОКС, Metal Organic Frameworks — MOF),

обладающие микропористой структурой и высокой энергией адсорбции, из-за наличия специфических центров адсорбции на ионах металлов, могут быть перспективны для адсорбционного выделения легких газов из природного газа [8–10].

Адсорбционные свойства металл-органической каркасной структуры МОКС *La-BTC*, включающей трехвалентные ионы La^{3+} , исследованы недостаточно. В связи с этим исследование адсорбции этана на металл-органической каркасной структуре *La-BTC* важно и актуально.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этан

В работе использовали этан марки ОСЧ с содержанием основного компонента этана (99.95%). Согласно [11], этан имеет молекулярную массу, $\mu = 30.068$ г/моль; нормальную температуру кипения, $T_0 = 184.52$ К; критическую температуру $T_{\text{кр}} = 305.5$ К, критическое давление $P_{\text{кр}} = 4.913$ МПа.

Адсорбент

Синтез металлорганической каркасной структуры *La-BTC* – микропористого адсорбента на основе лантана и бензолтрикарбоновой кислоты (*BTC*) описан в [12]. Для получения металлорганической каркасной структуры использовали растворы нитрата лантана в N,N-диметилформамиде и тримезиновой кислоты в N,N-диметилформамиде. Полученные растворы подогревали до температуры 80°C. Далее раствор тримезиновой кислоты приливают к раствору нитрата лантана, перемешивают при температуре 120°C до образования золя; полученный горячий раствор помещают в автоклав и выдерживают при постоянной температуре 130°C до образования металлорганической каркасной структуры *La-BTC*. Активацию пористой структуры *La-BTC* проводили с помощью последовательных стадий промывки подогретым до 50°C растворителем N,N-диметилформамидом с вакуумной фильтрацией и последующей сушкой при температуре 120°C. Термовакuumную регенерацию перед измерениями проводили при температуре 250°C. Полученная МОКС *La-BTC* имеет объем микропор $W_0 = 0.38$ см³/г, стандартную характеристическую энергию адсорбции по бензолу $E_0 = 29.1$ кДж/моль, эффективный радиус пор $x_0 = 0.41$ нм, удельную

поверхность $S_{\text{БЭТ}} = 810$ м²/г. Характеристики пористой структуры МОКС *La-BTC* определяли по изотерме адсорбции азота при 77 К, на которой отсутствует петля капиллярно-конденсационного гистерезиса. Использовали установку Autosorb-iQ фирмы Quantachrome. Расчеты проводили с использованием программного обеспечения установки Autosorb-iQ, по уравнению Дубинина–Радушкевича (Д–Р) теории объемного заполнения микропор [4], поверхность $S_{\text{БЭТ}}$ – по теории БЭТ [13].

Характеристическая энергия адсорбции МОКС *La-BTC* существенно выше энергий, часто применяемых для разделения углеводородных газов, углеродных адсорбентов [14].

В связи с этим применение *La-BTC* предпочтительно в процессах разделения при малых концентрациях этана в природном газе.

Методика измерения адсорбции

Адсорбцию этана на МОКС *La-BTC* измеряли как абсолютную величину объемно-весовым методом по изменению массы ампулы с адсорбентом при напуске измеряемого газа:

$$a = (m_a - m_g) / m_o, \quad (1)$$

где m_a – масса газа в измерительной системе; m_g – масса газа в газовой фазе вне адсорбента; m_o – масса регенерированного адсорбента. Адсорбент перед измерениями подвергали термовакuumной регенерации при температуре 523 К до остаточного давления 0.01 Па. Величину адсорбции определяли как полное содержание вещества в микропорах. При этом объем адсорбента определяли как сумму объемов адсорбента калибровкой по гелию и удельного объема микропор по ТОЗ М.

Измерения проводили на объемно-весовой установке высокого давления, подробно описанной в [15]. Измерения проводили в диапазоне давлений 0.1–3.7 МПа при температурах 303, 313, 323 и 333 К. Интервал измеряемых давлений этана – (0.01–3.7) МПа. Погрешности измерения адсорбции, давления и температуры составили соответственно $\pm 4 \cdot 10^{-4}$ г, ± 0.015 МПа, ± 0.3 К с доверительной вероятностью 0.95. Объем адсорбента определяли по (1) с использованием плотности адсорбента по гелию (~ 1.5 г/см³) и удельного объема микропор *La-BTC* ($W_0 = 0.38$ см³/г). Адсорбент активировали методом термовакuumной активации при температуре 250°C до остаточного давления 0.01 Па.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции этана на образце МОКС *La-BTC* при давлениях до 3.7 МПа и температурах 303.0, 313.0, 323.0, 333.0 К.

Адсорбция этана на МОКС *La-BTC* обратима, растет с ростом давления и падает с ростом температуры.

В области давлений до ~0.1 МПа подъем изотерм наиболее крутой. В этой области происходит наиболее интенсивное заполнение микропор, адсорбция пропана при температуре 303 К достигает значения ~2.7 ммоль/г, а при температуре 333 К — около ~1.8 ммоль/г. При дальнейшем заполнении рост адсорбции замедляется и проявляется тенденция к насыщению.

Численные значения адсорбции этана на МОКС *La-BTC* представлены в табл. 1.

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции метана [16] и этана на МОКС *La-BTC* при температуре 303.0 К и давлениях до 4.0 МПа.

Во всей области давлений адсорбция этана выше адсорбции метана. Как следует из рис. 2, адсорбция этана в начальной области давлений при ~0.5 МПа в ~2.7 раза превышает адсорбцию метана, что может способствовать эффективному выделению этана из природного газа. Для оценки коэффициента разделения K_p смеси метан/этан на МОКС *La-BTC* использовали подход [17]:

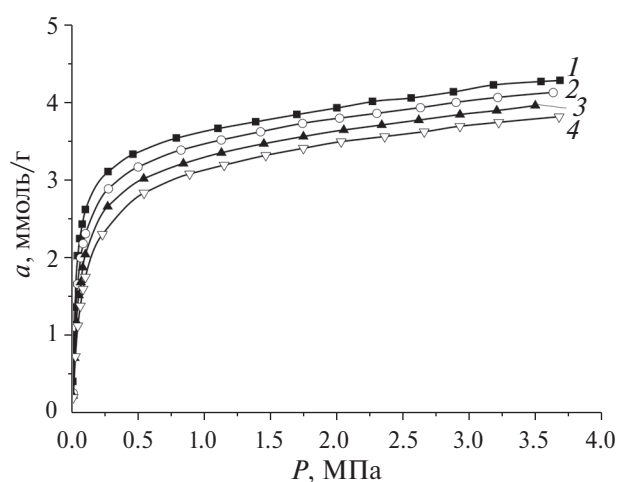


Рис. 1. Изотермы адсорбции этана (C₂H₆) на МОКС *La-BTC* при температурах, К: 1 — 303.0; 2 — 313.0; 3 — 323.0; 4 — 333.0. Символы — экспериментальные данные, сплошные линии — аппроксимация.

Таблица 1. Изотермы адсорбции этана на МОКС *La-BTC*

303 К		313 К	
<i>P</i> , МПа	<i>a</i> , ммоль/г	<i>P</i> , МПа	<i>a</i> , ммоль/г
0.0036	0.402	0.0036	0.257
0.0176	1.358	0.0186	1.105
0.04	2.023	0.0377	1.659
0.055	2.244	0.0613	1.996
0.074	2.429	0.0798	2.180
0.098	2.616	0.0976	2.309
0.272	3.106	0.271	2.885
0.458	3.330	0.496	3.167
0.788	3.539	0.821	3.386
1.103	3.662	1.125	3.515
1.388	3.749	1.423	3.621
1.701	3.842	1.741	3.728
2.003	3.927	2.021	3.796
2.273	4.010	2.303	3.859
2.566	4.056	2.633	3.932
2.885	4.134	2.903	3.999
3.188	4.223	3.218	4.062
3.548	4.267	3.638	4.126
3.692	4.286	—	—
323 К		333 К	
<i>P</i> , МПа	<i>a</i> , ммоль/г	<i>P</i> , МПа	<i>a</i> , ммоль/г
0.0034	0.22	0.005	0.197
0.0147	0.705	0.022	0.725
0.0298	1.171	0.04	1.119
0.0464	1.515	0.059	1.375
0.0621	1.681	0.08	1.599
0.0773	1.873	0.097	1.747
0.0968	2.041	0.226	2.298
0.266	2.657	0.541	2.832
0.538	3.018	0.886	3.078
0.839	3.211	1.148	3.191
1.127	3.350	1.463	3.317
1.448	3.466	1.748	3.407
1.748	3.560	2.033	3.492
2.053	3.643	2.363	3.559
2.341	3.708	2.663	3.622
2.621	3.771	2.933	3.692
2.933	3.842	3.226	3.742
3.211	3.893	3.683	3.814
3.503	3.959	—	—

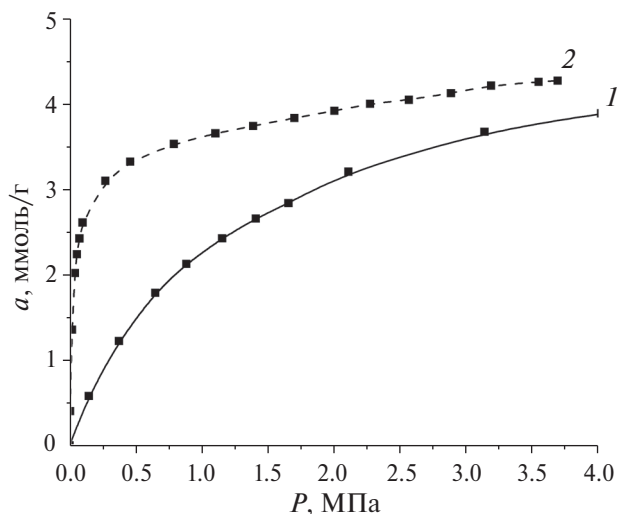


Рис. 2. Изотермы адсорбции метана (1) и этана (2) на адсорбенте *La-BTC* при температуре 303 К.

$$\ln K_p = -0.530 + 10.962 \left(1 - \beta_{\text{CH}_4} / \beta_{\text{C}_2\text{H}_6} \right). \quad (2)$$

Здесь β_{CH_4} — коэффициент аффинности метана; $\beta_{\text{C}_2\text{H}_6}$ — коэффициент аффинности этана [3]. В соответствии с (2) коэффициент разделения смеси метан/этан $K_p = 1.879$, что вполне соответствует характерным коэффициентам разделения легких газов [3].

По изотермам были построены изостеры адсорбции этана ($a = \text{const}$) на МОКС *La-BTC* в координатах $\ln p \div T^{-1}$ (рис. 3).

Как следует из рис. 3, изостеры адсорбции в координатах $\ln p \div 1/T$ хорошо аппроксимируются линейными функциями, что свидетельствует об отсутствии фазовых переходов I-го рода в адсорбате [18, 19]. Это свойство часто наблюдается при адсорбции газов также и на других микропористых адсорбентах [20].

Термодинамика адсорбции

Энергетика адсорбционного процесса отражает особенности взаимодействий “адсорбент–адсорбат” и межмолекулярных взаимодействий “адсорбат–адсорбат” в адсорбате. Дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции q_{st} по определению [21] является разностью мольной энтальпии газовой фазы h_g и дифференциальной мольной изостерической энтальпии адсорбционной системы “адсорбент–адсорбат” H_i :

$$q_{st} = h_g - H_i. \quad (3)$$

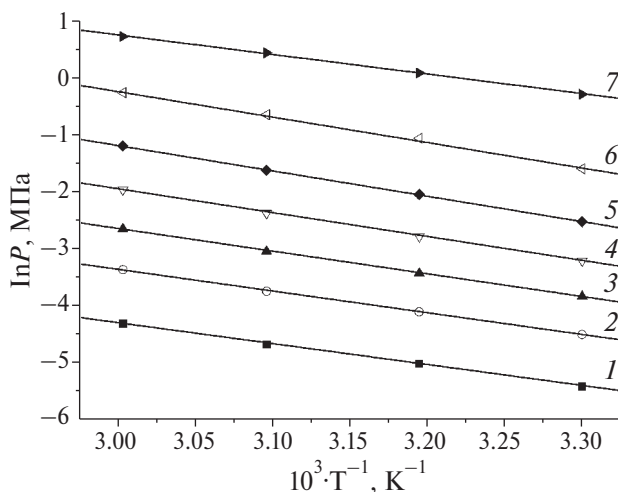


Рис. 3. Изостеры адсорбции полного содержания этана в МОКС *La-BTC* при величинах адсорбции, ммоль/г: 1 — 0.5; 2 — 1.0; 3 — 1.5; 4 — 2.0; 5 — 2.5; 6 — 3.0; 7 — 3.5.

Вследствие этого изостерическую теплоту адсорбции рассчитывали по уравнению [20, 22]

$$q_{st} = -RZ \left(\frac{\partial(\ln P)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_a \left[1 - \left(\frac{\partial V(a)}{\partial a} \right)_T / v_g \right] - \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)_T \left[V(a, T) - T \left(\frac{\partial V(a)}{\partial T} \right)_a \right], \quad (4)$$

где P — давление; T — температура; R — универсальная газовая постоянная; $Z = P v_g / RT$ — коэффициент сжимаемости равновесной газовой фазы; v_g — удельный объем газовой фазы; $V(a, T)$ — удельный объем адсорбента с микропорами при заданных адсорбции a и температуре T .

Из (4) следует, что дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции зависит от наклона изостер адсорбции $(\partial(\ln p)/\partial(1/T))_a$, интенсивности изотермической $(\partial V(a)/\partial a)_T$ и изостерической деформации системы $(\partial V(a)/\partial T)_a$, неидеальности газовой фазы (Z), удельного объема равновесной газовой фазы $v_g(p, T)$, а также от крутизны наклона изотермы адсорбции $(\partial P/\partial a)_T$.

По данным [23, 24], относительная адсорбционная деформация адсорбентов при адсорбции газов, как правило, не превосходит ~1–2%. Вклады интенсивностей адсорбционной и температурной деформации углеродных адсорбентов также малы. Поэтому расчет теплоты адсорбции этана на адсорбенте *La-BTC* проводили по уравнению

$$q_{st} = -RZ \left(\frac{\partial(\ln P)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_a - \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)_T \cdot V(a, T). \quad (5)$$

На рис. 4 представлены зависимости теплоты адсорбции этана на МОКС *La-BTC* от величины адсорбции при исследованных температурах.

Численные значения изостерических теплот адсорбции этана на МОКС *La-BTC* при разных величинах адсорбции представлены в табл. 2.

Как следует из рис. 4, теплота адсорбции этана на МОКС *La-BTC* в начальной области заполнения микропор до 0.5 ммоль/г постоянна, составляет около $q_{st}^0 \sim 30.0$ кДж/моль. Из сравнения начальных теплоты адсорбции этана и метана $q_{st}^0 \sim 15.4$ кДж/моль [16] на МОКС *La-BTC* следует, что начальные теплоты адсорбции различаются примерно в 2 раза и выделение этана, при его малых количествах в составе природного газа, может быть осуществлено с высокой эффективностью в периодических адсорбционных процессах.

Дальнейший рост адсорбции этана сопровождается ростом теплоты адсорбции, которая достигает ~ 36 кДж/моль при 2.8 ммоль/г, и заполнением микропор около $\sim 70\%$, далее проходит через максимум, а затем резко падает до 11–14 кДж/моль при ~ 3.5 – 4.0 ммоль/г вследствие нарастания сил отталкивания между адсорбированными молекулами этана на малых расстояниях.

Максимумы на зависимости дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции этана на МОКС *La-BTC* имеют вид, характерный для теплот адсорбции неполярных газов и паров на мономикропористых адсорбентах, в частности цеолитов [25], активных углей с узким распределением пор по размерам (угли из поливинилиденхлорида и карбидов металлов и неметаллов) [26, 27] и МОКС [28].

Постоянство теплоты адсорбции этана на *La-BTC* в начальной области адсорбции от 0 до 0.5–1.0 ммоль/г, очевидно, объясняется адсорбцией молекул этана на наиболее энергетически выгодных адсорбционных центрах — ионах La^{3+} — по механизму частично локализованной адсорбции. Далее, с ростом адсорбции этана, изостерическая теплота адсорбции растет, так как кроме дисперсионного взаимодействия “адсорбент–адсорбат” увеличивается вклад энергии притяжения “адсорбат–адсорбат”, приводящий к образованию адсорбционных ассоциатов [29]. Похожие явления наблюдались ранее, при адсорбции метана, инертных и неполярных газов [27, 30].

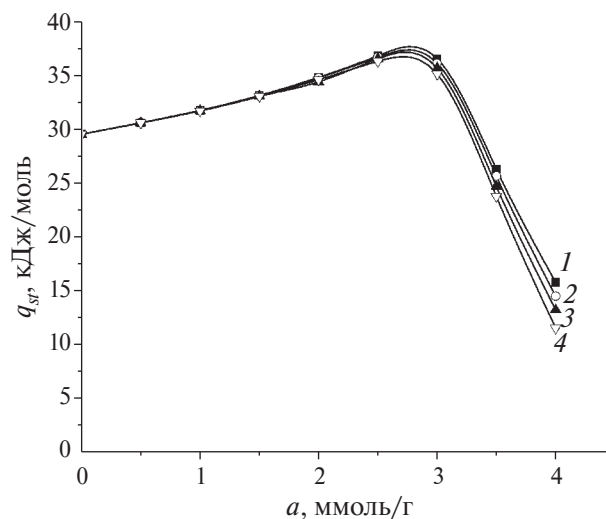


Рис. 4. Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции этана (C₂H₆) на МОКС *La-BTC* от величины адсорбции при температурах, К: 1 — 303.0; 2 — 313.0; 3 — 323.0; 4 — 333.0.

Таблица 2. Зависимость дифференциальных мольных изостерических теплот адсорбции этана на МОКС *La-BTC* от величины адсорбции

303 К		313 К	
<i>a</i> , ммоль/г	<i>q_{st}</i> , кДж/моль	<i>a</i> , ммоль/г	<i>q_{st}</i> , кДж/моль
0.0	29.51	0.0	29.51
0.5	30.58	0.5	30.57
1.0	31.73	1.0	31.72
1.5	33.11	1.5	33.08
2.0	34.80	2.0	34.75
2.5	36.82	2.5	36.67
3.0	36.53	3.0	36.11
3.5	26.26	3.5	25.60
4.0	15.72	4.0	14.42

323 К		333 К	
<i>a</i> , ммоль/г	<i>q_{st}</i> , кДж/моль	<i>a</i> , ммоль/г	<i>q_{st}</i> , кДж/моль
0.0	29.51	0.0	29.51
0.5	30.57	0.5	30.56
1.0	31.70	1.0	31.68
1.5	33.06	1.5	33.01
2.0	34.38	2.0	34.58
2.5	36.53	2.5	36.29
3.0	35.66	3.0	35.09
3.5	24.66	3.5	23.72
4.0	13.14	4.0	11.45

В области высоких давлений наблюдается температурная зависимость теплоты адсорбции вследствие вклада в (5) температурной зависимости неидеальности газовой фазы (Z), а также крутизны изотерм адсорбции ($\partial P/\partial T$).

В заключение важно отметить, что высокая стандартная характеристическая энергия адсорбции МОКС *La-BTC* приводит к резкому росту адсорбции этана при малых его концентрациях в составе природного газа, и это обстоятельство может обеспечить высокоэффективное выделение его из газовой смеси. Изостерическая теплота адсорбции этана растет с ростом адсорбции и падает при десорбции, что может способствовать хорошей кинетике десорбции в периодических процессах [3].

Структурно-энергетические характеристики МОКС *La-BTC* позволяют эффективно выделять этан из природного газа, особенно в случае преимущественного его содержания в составе примесей.

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. Белов П.С. Основы технологий нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1982. 280 с.
2. Коробцев С.В., Кротов М.Ф., Фатеев В.Н., и др. // Транспорт на альтернативном топливе. 2009. № 3(9). Т. 5. С. 10.
3. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976.
4. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: ВАНХЗ, 1972.
5. Fomkin A.A., Pribylov A.A., Men'shchikov I.E. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2022. V. 58. P. 441–447.
6. Pribylov A.A., Fomkin A.A., Shkolin A.V. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2023. V. 59. P. 14–18.
7. Grinchenko A.E., Men'shchikov I.E., Shkolin A.V. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2023. V. 59. P. 801–809.
8. Khyazeva M.K., Fomkin A.A., Shkolin A.V. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2022. V. 58. P. 6–12.
9. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г. и др. // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 9. С. 923.
10. Xiaolu L., Gaurav V., Zhongshan C., et al. // The Innovation. 2022. V. 9. № 3(5). P. 1–15.
11. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
12. Князева М.К., Школин А.В., Гринченко А.Е. и др. // Патент РФ № 2796682 // Б. И. 2023. Бюл. № 16.
13. Грег С., Синг К. Адсорбция, поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 407 с.
14. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 352 с.
15. Прибылов А.А., Калашиников С.М., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. Т. 6. С. 1233.
16. Прибылов А.А., Мурдмаа К.О., Соловцова О.В. // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2021. Т. 4. № 4. С. 665–671.
17. Кельцев Н.В., Шумяцкий Ю.И. // Журнал физической химии. 1970. Т. 44. № 5. С. 1327–1328.
18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. I. М.: Физматлит, 2001. 616 с.
19. Фомкин А.А. // Сб. Адсорбция и адсорбенты. 1987. С. 10–17.
20. Fomkin A.A. // Adsorption. 2005. V. 11. № 3/4. P. 425–436.
21. Бакаев В.А. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 167. С. 369.
22. Бакаев В.А. / Дис. ... д-ра. физ.-мат наук: 02.00.04. М.: ИФХЭ РАН. 1989. 348 с.
23. Школин А.В., Потапов С.В., Фомкин А.А. // Коллоидный журнал. 2015. Т. 77. № 6. С. 802.
24. Школин А.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А. Адсорбционная деформация микропористых углеродных адсорбентов при адсорбции газов и паров. М.: Граница. 2021. 250 с.
25. Gusev V.Y., Fomkin A.A. // Adsorption Science and Technology. 1991. V. 8. № 2. P. 75–85.
26. Потапов С.В., Фомкин А.А., Сеницын В.А., Школин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 6. С. 574–577.
27. Кузнецова Т.А., Толмачев А.М., Крючкова Н.Г., и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 4. С. 339–344.
28. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., и др. // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 9. С. 925–978.
29. Школин А.В., Гайдамавичюте В.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е. // Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов: всеросс. конф. с международ. участием, 18–22 октября, 2021, Москва, Россия. Сб. тезисов докл. М.: ИФХЭ РАН, 2021. С. 26–28.
30. Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е. // Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов: всеросс. конф. с международ. участием, 18–22 октября, 2021, Москва, Россия. Сб. тезисов докл. М.: ИФХЭ РАН, 2021. С. 51.