

# 01, март 2018

УДК 66.021.2.081.3

## Адсорбционные системы аккумулирования природного газа: обзор адсорбционных материалов, технических решений и подходов к математическому моделированию

*Атаманов Г.Б., студент*

*Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,  
кафедра «Холодильная, криогенная техника и системы жизнеобеспечения»  
[gb.atamanov@gmail.com](mailto:gb.atamanov@gmail.com)*

*Козицын Е.А., студент*

*Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,  
кафедра «Холодильная, криогенная техника и системы жизнеобеспечения»  
[kozitsyn.egor@gmail.com](mailto:kozitsyn.egor@gmail.com)*

*Кравченко И.Н., студент*

*Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,  
кафедра «Холодильная, криогенная техника и системы жизнеобеспечения»  
[ilya626227625@gmail.com](mailto:ilya626227625@gmail.com)*

*Научный руководитель: Стриженов Е.М., к.т.н., доцент*

*Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,  
кафедра «Холодильная, криогенная техника и системы жизнеобеспечения»  
[Strizhenov@list.ru](mailto:Strizhenov@list.ru)*

*Аннотация: Проанализированы проблемы реализации технологии адсорбированного природного газа. Приведен обзор адсорбционных материалов с классификацией по происхождению и аккумулирующим свойствам. Выделены оптимальные и наиболее перспективные материалы. В обзоре аппаратной части рассмотрены внутренние процессы и способы снижения их негативного влияния, а также эргономичные способы хранения. В обзоре математического моделирования процессов проанализированы текущие подходы и принимаемые допущения. Сформулированы тенденции данных исследований.*

*Ключевые слова: адсорбированный природный газ (adsorbed natural gas), аккумулирование природного газа (natural gas storage), адсорбция (adsorption), адсорбент (adsorbent), математическое моделирование (mathematical modeling).*

### Введение

В настоящее время ограниченность нефтяных запасов способствует развитию альтернативных энергетических систем, одним из основных потребителей которых является автотранспорт. Использование природного газа в качестве топлива для транспорта

позволяет уменьшить вредное воздействие на окружающую среду и стоимость топлива для конечного потребителя. Технология адсорбционного аккумулирования природного газа (АПГ) выступает хорошей альтернативой уже существующим технологиям как сжиженного природного газа (СПГ), так и компримированного природного газа (КПГ). Среди основных её преимуществ — низкое давление хранения газа, находящегося в «связанном» состоянии, и теоретическая возможность аккумулирования большего объема газа в сравнении с технологией КПГ. Кроме того, «связанное» состояние газа при разгерметизации ёмкости препятствует его детонации, что обеспечивает дополнительную пожаро- и взрывобезопасность.

Коммерческому внедрению технологии АПГ препятствует ряд проблем, требующих комплексного подхода к их решению, а именно: 1) подбор или синтез адсорбционных материалов для задач аккумулирования; 2) техническая реализация системы с учетом внутренних процессов с обеспечением наиболее эффективного использования адсорбционных материалов; 3) эргономичность решений для транспорта. Для решения последних двух проблем необходима разработка более совершенных подходов к математическому моделированию процессов заправки и выдачи газа. Целью обзора является анализ существующих исследований в области адсорбционного аккумулирования природного газа по указанным выше направлениям.

## **1. Обзор исследований адсорбционных материалов**

Для эффективного аккумулирования природного газа целесообразно применение микропористых адсорбционных материалов с оптимально развитой поверхностью. К таким относится большая группа адсорбентов на основе углерода (активные угли, углеродные наноматериалы), синтезированные MOF — metal-organic frameworks (металлоорганические каркасные структуры) и ряд других материалов. В 2012 году Министерством энергетики США (DOE) были повышены требования к адсорбционным системам хранения метана — объёмная вместимость не менее  $263 \text{ м}^3/\text{м}^3$  (предыдущее значение —  $180 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ), гравиметрическая вместимость не менее  $0,5 \text{ кг}/\text{кг}$  при  $3,5 \text{ МПа}$ ,  $298\text{K}$ . Коммерческие адсорбенты в настоящее время не соответствуют обновленным требованиям, что подталкивает научные исследования к разработке новых сорбционных материалов. В обзорной работе [1] отмечается стабильный рост количества ежегодно выпускаемых статей по этой тематике. Наиболее публикуемыми являются исследования адсорбционных свойств материалов из графена и углеродных нанотрубок. При хороших показателях адсорбции данные адсорбенты, безусловно, являются наиболее перспективными, но коммерчески нереализуемыми в ближайшем будущем из-за сложности и дороговизны производства. Практически применимыми выступают активные угли, имеющие оптимальное соотношение между характеристиками адсорбции, эксплуатационными качествами и трудоемкостью получения (стоимостью), а также ряд дополнительных качеств, таких как гидрофобность, стабильность в условиях влажности и простота регенерации [1]. Остановимся подробнее на каждой категории адсорбентов.

## 2. Активные угли

Коммерческие активные угли, среди которых Maxsorb [2–4], Maxsorb III [3, 4], WV1050 [4–6], MSC-30 [7], CNS-201 [7], California GMS-70 [4], Darco AC [4], Filtercarb GCC8x30 [4, 8], в целом имеют средние показатели адсорбции. Наилучшими можно считать угли Maxsorb [2–4], экспериментальная адсорбция метана на котором при 3,5 МПа, 298 К равна  $127 \text{ м}^3/\text{м}^3$  при насыпной плотности  $0,27 \text{ г}/\text{см}^3$  и площади поверхности  $2671 \text{ м}^2/\text{г}$ , и Filtercarb GCC8x30 [4, 8], характеристика адсорбции которого —  $118 \text{ м}^3/\text{м}^3$  или  $0,114 \text{ кг}/\text{кг}$  при насыпной плотности адсорбента  $0,475 \text{ г}/\text{см}^3$  и площади поверхности  $1125 \text{ м}^2/\text{г}$  при 3,5 МПа, 301 К. К наихудшим можно отнести адсорбенты Maxsorb III [3, 4] и WV1050 [4–6] с адсорбцией на метане  $60 \text{ м}^3/\text{м}^3$  и  $59 \text{ м}^3/\text{м}^3$  при 3,5 МПа, 298 К соответственно.

Специально синтезированные угли можно разделить на группы: по происхождению (из органических веществ, из полезных ископаемых, из полимерных материалов), по способу активации (физическая (газотермическая), химическая, физико-химическая), по физическому состоянию (порошки, гранулы, монолиты).

Основная масса углеродных адсорбентов синтезируется из органических материалов, в состав которых входит лигноцеллюлоза, например, из оливковых косточек, скорлупы кокосового или земляного ореха, коры пальмового дерева, риса. В работе [1] собраны данные по удельной площади поверхности нескольких десятков органических адсорбентов, активированных физическим или химическим способом. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что угли, химически активированные щелочью, имеют большую площадь поверхности ( $3708 \text{ м}^2/\text{г}$  у угля из стержня кукурузного початка, активированного KOH, или  $3167 \text{ м}^2/\text{г}$  у угля из опилок эвкалиптового дерева, активированного NaOH), чем термически активированные угли ( $2169 \text{ м}^2/\text{г}$  у угля из бамбука). Площадь поверхности у углей, химически активированных с помощью кислот и их солей, занимает промежуточное положение между двумя вышеуказанными способами. В работе [9] изучена адсорбция на физически и химически активированном угле в гранулированном, порошкообразном и прессованном состоянии из скорлупы кокосового ореха при 3,5 МПа, 298 К. Наилучший результат ( $148 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ) достигается при химической активации образца с помощью  $\text{ZnCl}_2$  с последующей физической активацией в среде  $\text{CO}_2$ , адсорбент при этом находится в уплотненном порошкообразном состоянии. Следом располагаются образцы с аналогичной схемой физико-химической активации при помощи  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{CO}_2$ . Объемная адсорбция на монолитном адсорбенте составляет  $145 \text{ м}^3/\text{м}^3$ , а на уплотненном порошкообразном —  $138 \text{ м}^3/\text{м}^3$ . Адсорбенты в гранулированном состоянии после только физической или только химической активации имеют сопоставимые между собой, но довольно низкие результаты объемной адсорбции — не более  $75 \text{ м}^3/\text{м}^3$ .

Адсорбенты, синтезированные из природных ископаемых представлены в работах [10, 11]. В [10] в качестве исходных материалов рассматривался суббитуминозный уголь, высоколетучий битуминозный уголь и антрацит в гранулированном состоянии (размер гранул от 0,5 до 1 мм) с различной степенью увлажнения. В [11] так же рассматривался антрацит, только в виде монолита с различными связующими и давлениями прессования.

Наилучшие показатели возможно получить на адсорбенте РМАС1/2-3-65 [11], формирование которого осуществляется при 65 МПа, а именно, объемную адсорбцию  $162 \text{ м}^3/\text{м}^3$ , гравиметрическую адсорбцию  $11 \text{ ммоль/г}$  (около  $0,176 \text{ кг/кг}$ ), при параметрах 3,5 МПа, 293 К. Из-за гранулированного состояния образцов в [10] адсорбция на них крайне низкая, однако «сухой» адсорбент из антрацита обеспечивает адсорбцию ( $1,3 \text{ ммоль/г}$  при 3,5 МПа, 318 К) почти в два раза большую, чем «сухой» адсорбент из суббитуминозного угля ( $0,7 \text{ ммоль/г}$  при 3,5 МПа, 318 К). Адсорбция на «влажных» углях в целом низкоэффективна [10].

Полимерные адсорбенты [4, 12, 13]: полупромышленный гиперсшитый полимер от Merck, Saran A различных конфигураций, Saran 415 обеспечивают адсорбцию немного на более низком уровне, чем активные угли из органических веществ. При 3,5 МПа, 298 К адсорбент из [12], имеющий удельную площадь поверхности  $1200 \text{ м}^2/\text{г}$  и насыпную плотность  $0,39 \text{ г/см}^3$ , способен адсорбировать метана около  $0,15 \text{ кг/кг}$ , а Saran A 36X [4, 13], имеющий удельную площадь поверхности  $1650 \text{ м}^2/\text{г}$  и насыпную плотность  $0,86 \text{ г/см}^3$ , — около  $0,13 \text{ кг/кг}$ .

### 3. Углеродные наноматериалы

К данному типу адсорбентов можно отнести углеродные нанопористые материалы, углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, материалы на основе графена и т.д. В связи с ограниченным количеством синтезируемых образцов при описании адсорбции и ее показателей для метана в большинстве случаев используется математическое моделирование. В [14] представлены результаты адсорбции для «сухого» наносетчатого графена с площадью поверхности  $2038 \text{ м}^2/\text{г}$  и насыпной плотностью  $0,4 \text{ г/см}^3$ , которые составляют от 100 до  $200 \text{ м}^3/\text{м}^3$ , при температуре 274 К и изменении давления от 3,5 до 9 МПа. Рассматриваемые в [14] «увлажненные» адсорбенты имеют гораздо более низкие показатели. Активированный нанопористый графен с трехмерной структурой (3D-HPG) [15] имеет площадь поверхности  $2720 \text{ м}^2/\text{г}$  и средний размер микропор около 2 нм, а показатели адсорбции —  $0,2 \text{ кг/кг}$  при 3,5 МПа, 298 К. Прессованный при 4 МПа нанопористый графен [16] позволяет достичь значения объемной вместимости  $236 \text{ м}^3/\text{м}^3$ , однако только при высоком давлении 9 МПа и температуре 293 К. Кроме того, в [17] смоделирована адсорбция на одностенных углеродных нанотрубках диаметром 4,077 нм, которые составляет примерно  $17 \text{ моль/кг}$  или  $0,273 \text{ кг/кг}$  при 3,5 МПа и 300 К. На основании анализа работ и представленных результатов адсорбции на наноматериалах можно сделать вывод о том, что только в случае значительного упрощения процесса производства в будущем, а также уменьшении конечной стоимости таких адсорбентов, они смогут получить широкое распространение.

### 4. Металлоорганические каркасные структуры

Структурно данные адсорбенты состоят из неорганических кластеров, соединенных с различными органическими элементами. Преимуществом MOF является однородное распределение пор по размеру, регулируемые в процессе синтеза размер и объем пор,

высокая удельная площадь поверхности [18]. Наиболее упоминаемым в литературе является коммерческий адсорбент HKUST-1 [4, 19–21]. В [20] определена удельная площадь его поверхности —  $1502 \text{ м}^2/\text{г}$ , а также представлены результаты адсорбции метана —  $160 \text{ м}^3/\text{м}^3$  при  $3,5 \text{ МПа}$ ,  $298 \text{ К}$ . Другой коммерческий адсорбент MOF-177 [4] имеет более скромные результаты — объемная вместимость  $116 \text{ м}^3/\text{м}^3$  на  $3,5 \text{ МПа}$ ,  $298 \text{ К}$ , при площади поверхности  $4700 \text{ м}^2/\text{г}$ . Вместе с тем в [4, 20, 21] приведен ряд MOF адсорбентов с объемной вместимостью более  $200 \text{ м}^3/\text{м}^3$  при давлении  $3,5 \text{ МПа}$  и температуре  $298 \text{ К}$ : IRMOF-8 ( $265 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ), Ni-MOF-74 ( $230 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ), PCN-14 ( $220 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ), MOF-519 ( $200 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ). Однако к приведенным результатам стоит относиться скептически, поскольку при их определении применялись упрощающие допущения. В работе [22] исследовался композитный адсорбционный материал MWCNT@MIL-53-Cu, состоящий из MOF структуры MIL-53-Cu с включениями углеродных нанотрубок и обеспечивающий адсорбцию метана на уровне  $14 \text{ ммоль/г}$  (около  $0,225 \text{ кг/кг}$ ) при  $3,5 \text{ МПа}$ ,  $298 \text{ К}$ , что примерно в  $1,8$  раза больше по сравнению с обычным MIL-53-Cu. К недостаткам металлоорганических каркасных структур можно отнести низкую плотности упаковки, при этом обработка давлением может привести к значительному разрушению структуры адсорбента.

На основании рассмотренных адсорбционных характеристик каждой из категорий адсорбентов, в настоящее время активные угли из органических производных в монолитном или уплотненном состоянии можно рассматривать как наиболее сбалансированное решение для адсорбции метана в транспортных целях. Кроме того, органическое происхождение активных углей делают их производство и утилизацию более экологичными. Основной же задачей дальнейших исследований является уменьшение конечной стоимости адсорбентов с увеличением аккумулирующих свойств и повышением стабильности.

## 5. Обзор исследований аппаратной части и внутренних процессов

На практике системы заправки и выдачи АПГ имеют ряд технических проблем, значительно ограничивающих их широкое использование. Первой и наиболее фундаментальной из них является выделение и поглощение теплоты в процессах адсорбции и десорбции, что связано с теплофизическими свойствами адсорбентов и организацией теплообмена газа с адсорбентом внутри ёмкости и самой ёмкости с окружающей средой [23].

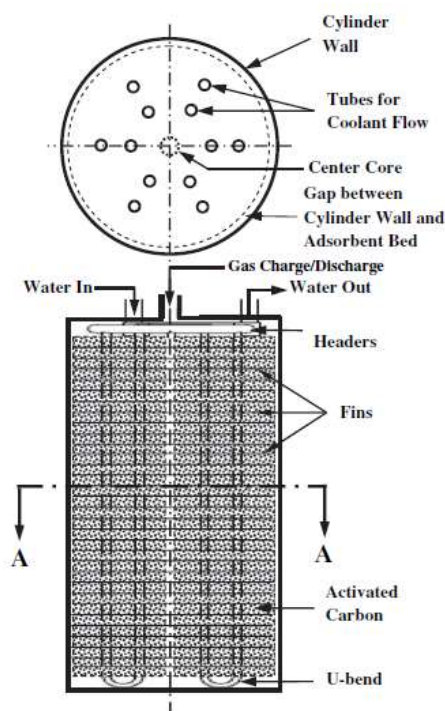
В идеальном случае можно избежать негативного воздействия теплоты адсорбции при заправке системы на малых расходах, обеспечивающих рассеивание этой теплоты в окружающую среду. Такая «медленная» заправка может использоваться в ситуациях, когда средний запас хода на конкретный промежуток времени известен и остается примерно постоянным, например, в случае общественного транспорта [24]. Медленная выдача газа, в свою очередь, предотвращает значительное снижение температуры в ёмкости [25], однако при этом мы ограничены минимальным расходом, необходимым для работы двигателя.

Соответственно возникает необходимость обеспечения установки заправки и выдачи АПГ системой регулирования температуры. Наиболее распространённым

вариантом решения этой проблемы является введение дополнительных теплообменных аппаратов. Здесь важно учитывать, что теплота должна подводиться или отводиться максимально равномерно в объеме адсорбента [23], так как зачастую центральная часть ёмкости подвержена наибольшим флуктуациям температуры [24].

Первый способ — оснащение ёмкости хранения внешним теплообменным аппаратом, например, контуром с циркулирующей водой [26, 27] или газом. В данном случае логично предположить вариант подогрева ёмкости при выдаче выхлопными газами [24], однако эта идея не столь однозначна: увеличение гидравлического сопротивления в выхлопном тракте может снизить эффективность работы двигателя, а сами выхлопные газы являются коррозионно-агрессивной средой для материалов теплообменного аппарата.

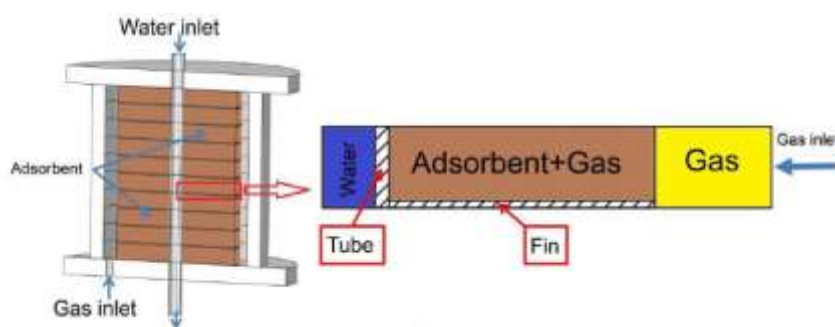
Также в литературе встречаются примеры применения внутренних теплообменных аппаратов. Несмотря на очевидный недостаток такого решения — уменьшение количества адсорбента в ёмкости, исследования показали, что он практически нивелируется положительным эффектом выравнивания температурного профиля. Например, в работе [25] (рис. 1) были организованы 2 контура оребрѐнных труб с циркулирующей водой, которые заняли всего 3 % от общего объема сосуда хранения, а также было установлено, что для обеспечения эффективного подвода теплоты в процессе выдачи необходимая температура воды составляет около 80 °С, то есть в этих целях может быть использована охлаждающая жидкость из двигателя.



**Рис. 1.** Схема размещения оребрѐнных труб с циркулирующей водой в ёмкости с адсорбентом [25]

В исследовании [28] был рассмотрен трубчато-ребристый теплообменник (рис. 2), в процессе оптимизации размеров которого занимаемое им пространство было снижено с 13,5 % до 4,3 %, а также отношение полной массы к внешнему объему сосуда с 796 кг/м<sup>3</sup> до 518 кг/м<sup>3</sup>. Помимо этого, достаточно интересным, на наш взгляд, является вариант

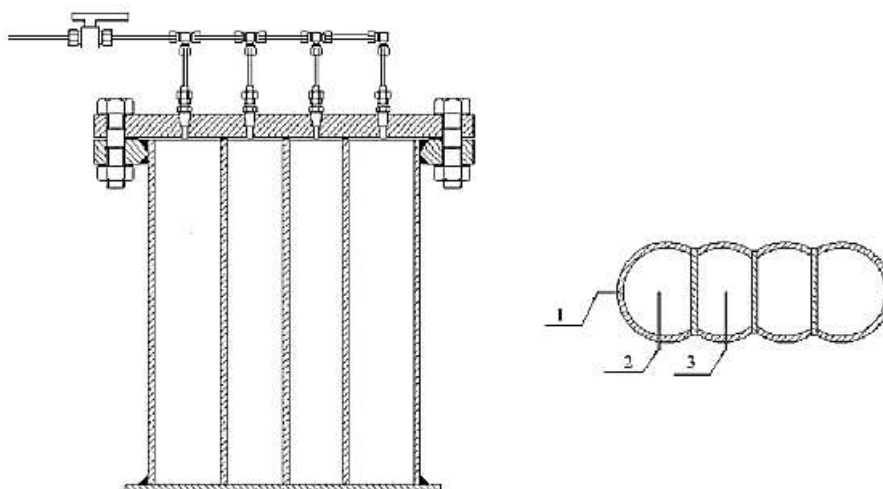
использования тепловых трубок, так как они обеспечивают эффективный теплообмен и могут быть легко вмонтированы в адсорбент, благодаря своей гибкости [23].



**Рис. 2.** Схема трубчато-ребристого теплообменного аппарата при протекании газа с внешней поверхности адсорбента [28]

Как отдельный подход к регулированию температуры ёмкости АПГ в процессах заправки и выдачи следует вынести использование влажных активированных углей [29–31]. С одной стороны, образующиеся газогидраты практически не подвержены негативным тепловым эффектам [18], однако, с другой стороны, этот процесс занимает больше времени, требует более высоких давлений и в целом мало изучен.

Помимо тепловых эффектов на распространение систем АПГ в значительной мере влияют низкая эргономичность и физические ограничения по вместимости ёмкостей хранения. Одной из причин первой проблемы является использование традиционных для газовой промышленности цилиндрических сосудов. Основным недостатком такой формы является низкий фактор конформности — отношение внешнего объема сосуда к объему описываемого вокруг него прямоугольного параллелепипеда — около 50–60 % [12]. Это вызвано необходимостью выдерживать высокие давления, однако низкое давление в системах АПГ позволяет использовать «конформные» сосуды, для которых упомянутая выше величина может превышать 90 % [32]. В литературе также встречается сотовое расположение ёмкостей (рис. 3) и применение композитных материалов, что может снизить вес установки на величину до 40 % [24]. Однако серьезным недостатком подобных решений является сложность в изготовлении сосудов столь нетрадиционных форм.



**Рис. 3.** «Конформный» сосуд для хранения АПГ [24]

Главной причиной уменьшения эффективного физического объема системы является накопление примесей. В основном это тяжелые углеводороды, процесс адсорбции которых становится необратимым. В результате после 700 циклов заправки-выдачи АПГ, что составляет около 250 тыс. км пробега для транспортного средства с необходимостью заправки раз в 400 км, эффективность системы хранения снижается на 50 % от изначальной [27]. Предлагаемое решение этой проблемы заключается в частичной регенерации адсорбента после каждого цикла выдачи при температуре 423 К и давлении 0,1 МПа, что обеспечит увеличение эффективности до 65 %, однако это несет дополнительные затраты ресурсов и времени обслуживания. Более рациональная альтернатива такому решению — дополнительная система очистки газа, в качестве материала для которой можно также использовать активированный уголь с размером пор больше, чем у угля в основной ёмкости, чтобы эффективно задерживать тяжелые углеводороды [24].

## **6. Анализ математических моделей, используемых для описания процесса адсорбции природного газа**

За последние годы было разработано и протестировано множество адсорбентов на различных основах, что позволяет получить обширную базу данных для построения и проверки математических моделей процессов адсорбции и десорбции.

На данный момент можно выделить несколько направлений, а точнее, подходов к решению задач математического моделирования процессов адсорбции и десорбции. Условно, модели можно разделить на «газодинамические» и «адсорбционные», так как в одних широко представлены методы расчета газодинамики протекающих процессов с упрощением моделей адсорбции, а в других — адсорбционных процессов с упрощением моделей газодинамики.

В качестве примера модели с преобладанием газодинамических расчетов можно выделить статью, моделью в которой является цилиндр, заполненный пористым телом (адсорбентом) [33]. В ней используется уравнение Навье-Стокса в дифференциальной форме в качестве уравнения неразрывности и уравнения моментов. С целью представления адсорбента как пористого тела используется теория Дарси с уточнением в виде системы уравнений Бринкмана-Буссинеска, позволяющая описывать процессы с эквивалентным числом Рейнольдса выше 10, что примерно соответствует скорости 2 м/с и более [34]. В виде допущения структура адсорбента принимается недеформируемой. Природный газ принят как чистый метан. Модель адсорбции строится на основе допущений о равновесности процесса адсорбции, а теплота адсорбции рассчитывается как теплота испарения, и ее изменение определяется на основе уравнения Клайперона-Клазиуса. Теплофизические параметры баллона и стальной арматуры принимаются независимыми от температуры. Теплообмен на внешней поверхности цилиндра рассчитывается с учетом изменения параметров окружающей среды вследствие отвода или подвода теплоты. В процессе адсорбции характеристики газа для закритической области закладывались с помощью эмпирического уравнения Дубинина. Данные для изотерм адсорбции основаны на эмпирических исследованиях Ван дер Ваарта [35], процесс адсорбции принят

мгновенным. В результате были получены теоретические распределения температуры и количества адсорбированного газа. Была получена модель, коррелирующая с экспериментальными результатами из статьи [36] для медленной заправки и выдачи газа, но, стоит отметить, что собственных экспериментов для подтверждения не проводили.

Так в статье [37] описывается математическое моделирование процессов обтекания газом адсорбента, но с упрощением в виде введения безразмерного коэффициента  $k$ , описывающего гидротери. Теплообмен рассчитывается с использованием зависимостей, приведенных в работе Рутена [38]. Процесс адсорбции заложен на основе теории Ленгмюра, что является спорным решением, так как данная теория применяется в области мономолекулярной адсорбции. В графической части представленных результатов явно видна линейная аппроксимация процессов адсорбции, что вызывает сомнения в достоверности результатов. Продолжение данной работы представлено в статьях [39, 40], математическая модель не претерпела сколь-либо серьезных изменений, но приведены распределения давлений, температур и плотности в сосуде.

В работе [28] представлена крайне интересная и оригинальная оптимизация расчетов модели из статьи [37] на основе метода конечных элементов, где применяется метод Нелдера-Мида, который позволяет рассчитывать функцию с разрывами. Данный подход позволил уточнить коэффициент теплообмена внутри сосуда и оптимизировать общую конструкцию баллона, рассмотренного в данной статье ранее. Далее представлены результаты расчета (рис. 4) гравиметрической вместимости сосуда на основе оптимизированной методики расчета.

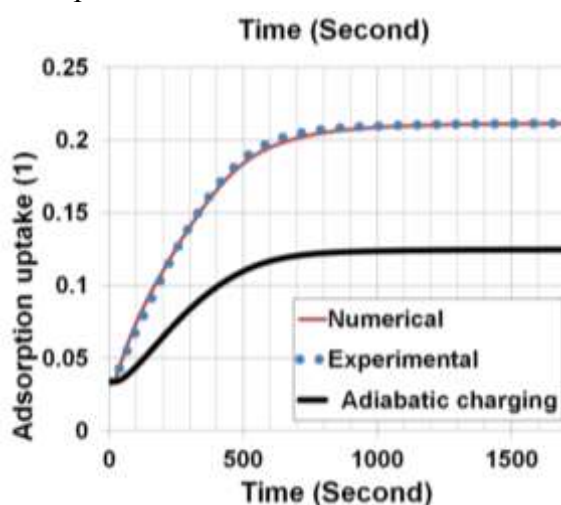


Рис. 4. Зависимость гравиметрической вместимости от времени для расчетной, экспериментальной и адиабатической заправки [28]

Рассматривая статьи с преобладанием расчетов процессов адсорбции, можно выделить статью [25], в которой модель сосуда упрощена до одномерного вида. Как и ранее, для описания процесса заполнения сосуда газом используется уравнение Дарси, для учета течения газа в порах применяется уравнение Эргуна, а также одномерное уравнение неразрывности и сохранения моментов. В работе уделяется большое внимание расчету незаполненных адсорбентом объемов сосуда, в которых остается свободный газ. Параметры для построения изотерм основаны на данных эксперимента и

аппроксимированы с помощью уравнения Дубинина-Астахова. Судя по приведенным графическим данным, результаты расчета сходятся с экспериментами с погрешностью около 5 % для медленной заправки и выдачи газа, что кажется очень оптимистичной оценкой результатов.

Подобные результаты получают авторы в статье [41], по результатам которой предлагается применять эволюционные алгоритмы расчета для процессов быстрой заправки и выдачи газа, которые позволили бы коррелировать расхождения экспериментальных данных и теоретических. Но, к сожалению, в данных статьях не представлены примеры применения эволюционных алгоритмов в математических моделях адсорбции.

Отдельным пунктом хотелось бы выделить работу [42] в силу своей практической пользы для инженерных расчетов. Модель построена для адсорбента МХ-18. Распределение пор в адсорбенте было найдено с помощью спектрограммы и задано в расчете, что позволило с высокой точностью описать процесс их заполнения. Теплоперенос сведен к распространению теплоты лишь в радиальном направлении, уравнения газодинамики используются в упрощенном виде для одномерного случая. Процессы адсорбции рассчитываются на основе уравнения Дубинина. Для получения упрощенных уравнений параметров системы, математическая модель была сведена к зависимости только от температуры и давления. На основе чего были получены простые полиномиальные зависимости распределения температуры в баллоне, концентрации и суммарной выделенной теплоты. Отклонение расчетных значений концентрации и температур лежит в пределах 25 % от экспериментальных, а расчетные значения суммарной теплоты — в 5 %, т.е. обеспечивается хорошая сходимость. Так с использованием приведенной методики оценки адсорбента и упрощения уравнений авторы предлагают получать полиномиальные зависимости для других адсорбентов. Такой подход к решению задач математического моделирования может положительно сказаться на решении инженерных задач.

Кроме того, хотелось бы отметить постепенное совмещение подходов для расчета процессов адсорбции и десорбции, что ведет к появлению комплексных методов расчета как газодинамических параметров системы, так и параметров теплопереноса.

## **Заключение**

На основе аналитического обзора литературных источников можно сделать вывод, что на данный момент широкое использование этой технологии ограничено рядом факторов: промышленные адсорбционные материалы обеспечивают показатели адсорбции, далекие от теоретических пределов, а синтезированные отличаются дороговизной и нестабильностью; существующие математические модели оперируют большим количеством грубых допущений, в связи с чем не позволяют максимально точно описать протекающие процессы, а также наблюдается дефицит эмпирических и упрощенных моделей для инженерных задач; кроме того вопрос конкретной технической реализации до сих пор остается открытым. Соответственно основными направлениями для дальнейших исследований и оптимизации технологии систем адсорбционного хранения природного

газа являются совершенствование адсорбционных материалов, разработка более точных и более удобных математических моделей различного уровня, а также инженерных решений, уменьшающих влияние негативных адсорбционных эффектов. Такой комплексный подход необходим для наиболее полного раскрытия потенциала и обеспечения возможности широкого применения рассмотренной технологии.

### Список литературы

- [1]. González-García P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. V. 82. P. 1393–1414.
- [2]. Biloé, S., Goetz V., Guillot A. Optimal Design of an Activated Carbon for an Adsorbed Natural Gas Storage System // *Carbon*. 2002. V. 40 (8). P. 1295–1308.
- [3]. Thu K., Kim Y.D., Ismail A.B., Saha B.B., Ng K.C. Adsorption Characteristics of Methane on Maxsorb III by Gravimetric Method // *Applied Thermal Engineering*. 2014. V. 72. P. 200–205.
- [4]. Policicchio A., Filosa R., Abate S., Desiderio G., Colavita E. Activated carbon and metal organic framework as adsorbent for low-pressure methane storage applications: an overview // *Journal of Porous Materials*. 2017. V. 24 (4). P. 905–922.
- [5]. Vilella P.C., Lira J.A., Azevedo D.C.S., Bastos-Neto M., Stefanutti R. Preparation of biomass-based activated carbons and their evaluation for biogas upgrading purposes // *Industrial Crops and Products*. 2017. V. 109. P. 134–140.
- [6]. Rios R.B., Bastos-Neto M., Amora Jr M.R., Torres A.E.B., Cavalcante Jr C.L., Azevedo D.C.S. Experimental analysis of the efficiency on charge/discharge cycles in natural gas storage by adsorption // *Fuel (Guildford)*. 2011. V. 90. P.113–119.
- [7]. Stadie N. Synthesis and Thermodynamic Studies of Physisorptive. Energy Storage Materials. Thesis by. Nicholas Stadie. In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of. Doctor of Philosophy. Pasadena: California Institute of Technology, 2013. 179 p.
- [8]. Policicchio A., Maccallinia E., Agostino R.G., Ciuchi F., Aloise A., Giordano G. Higher methane storage at low pressure and room temperature in new easily scalable large-scale production activated carbon for static and vehicular applications // *Fuel*. 2013. V. 104. P. 813–821.
- [9]. Prauchner M.J., Sapag K., Rodríguez-Reinoso F. Tailoring biomass-based activated carbon for CH<sub>4</sub> storage by combining chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> or ZnCl<sub>2</sub> and physical activation with CO<sub>2</sub> // *Carbon*. 2016. V. 110. P. 138–147.
- [10]. Merkel A., Gensterblum Y., Krooss B.M., Amann A. Competitive sorption of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on natural coals of different rank // *International Journal of Coal Geology*. 2015. V. 150–151. P. 181–192.
- [11]. Byamba-Ochir N., Shim W.G., Balathanigaimani M.S., Moon H. High density Mongolian anthracite based porous carbon monoliths for methane storage by adsorption // *Applied Energy*. 2017. V. 190. P. 257–265.

- [12]. Beckner M., & Dailly A. Adsorbed methane storage for vehicular applications // *Applied Energy*. 2015. V. 149. P. 69–74.
- [13]. Menon V.C., Komarneni S. Porous Adsorbents for Vehicular Natural Gas Storage: A Review // *Journal of Porous Materials*. 1998. V. 5. P. 43–58.
- [14]. Ning G., Xu C., Mu L., Chen G., Wang G., Gao J., Fan Z., Qian W., Wei F. High capacity gas storage in corrugated porous graphene with a specific surface area-lossless tightly stacking manner // *Chemical Communications*. 2012. V. 48. P. 6815–6817.
- [15]. Mahmoudian L., Rashidi A., Dehghani H., Rahighi R. Single-step scalable synthesis of three-dimensional highly porous graphene with favorable methane adsorption // *Chemical Engineering Journal*. 2016. V. 304. P. 784–792.
- [16]. Ning G., Wang H., Zhang X., Xu C., Chen G., Gao J. Synthesis and methane storage of binder-free porous graphene monoliths // *Particuology*. 2013. V. 11. P. 415–420.
- [17]. Zhang X., Wang W. Methane adsorption in single-walled carbon nanotubes arrays by molecular simulation and density functional theory // *Fluid Phase Equilibria*. 2002. V. 194–197. P. 289–295.
- [18]. Стриженов Е.М. Разработка и исследование энергоэффективных процессов адсорбционного аккумулирования метана: дис. ... канд. техн. наук. М., 2016. 224 с.
- [19]. Szczeńśniak B., Choma J., Jaroniec M. Gas adsorption properties of graphene-based materials // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017. V. 243. P. 46–59.
- [20]. Konstas K., Osl T., Yang Y., Batten M., Burke N., Hill A.J., Hill M.R. Methane storage in metal organic frameworks // *Journal of Materials Chemistry*. 2012. V. 22 (33). P. 16698–16708.
- [21]. Jiang J., Furukawa H., Zhang Y-B., Yaghi O.M. High Methane Storage Working Capacity in Metal-Organic Frameworks with Acrylate Links // *Journal of the American Chemical Society*. 2016. V. 138. P. 10244–10251.
- [22]. Anbia M., Sheykhi S. Preparation of multi-walled carbon nanotube incorporated MIL-53-Cu composite metal-organic framework with enhanced methane sorption // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013. V. 19. P. 1583–1586.
- [23]. Vasiliev L.L., Kanonchik L.E., Tsitovich A.P. Adsorption system with heat pipe thermal control for mobile storage of gaseous fuel // *International Journal of Thermal Sciences*. 2017. V. 120. P. 252–262.
- [24]. Mota J.P.B. Adsorbed natural gas technology // *Recent Advances in Adsorption Processes for Environmental Protection and Security*. 2008. P. 177–192.
- [25]. Rahman K.A., Loh W.S., Chakraborty A., Saha B.B., Chun W.G., Ng K.C. Thermal enhancement of charge and discharge cycles for adsorbed natural gas storage // *Applied Thermal Engineering*. 2011. V. 31. P. 1630–1639.
- [26]. Goetz V. and Biloe S. Efficient Dynamic Charge and Discharge of an Adsorbed Natural Gas Storage System // *Chemical Engineering Communications*. 2005. V. 192:7. P. 876–896.
- [27]. Pupier O., Goetz V., Fiscal R.. Effect of cycling operations on an adsorbed natural gas storage // *Chemical Engineering and Processing*. 2005. V. 44. P. 71–79.

- [28]. Ybyraiymkul D., Ng K.C., Kaltayev A. Experimental and Numerical Study of Effect of Thermal Management on Storage Capacity of the Adsorbed Natural Gas Vessel // *Applied Thermal Engineering*. 2017. V. 125. P. 523–531.
- [29]. Mahboub M., Ahmadpour A., Rashidi H. Improving methane storage on wet activated carbons at various amounts of water // *Journal of fuel chemistry and technology*. 2012. V. 40 (4). P. 385–389.
- [30]. Najibi H., Chapoy A., Tohidi B. Methane/natural gas storage and delivered capacity for activated carbons in dry and wet conditions // *Fuel*. 2012. V. 87. P. 7–13.
- [31]. Feroldi M, Neves A.C, Borba C.E, Alves H.J. Methane storage in activated carbon at low pressure under different temperatures and flow rates of charge // *Journal of Cleaner Production*. 2018. V. 172. P. 921–926.
- [32]. Zheng Q.R., Zhu Z.W., Feng Y.L., Wang X.H. Development of composite adsorbents and storage vessels for domestically used adsorbed natural gas // *Applied Thermal Engineering*. 2016. V. 98. P. 778–785.
- [33]. Basumatary R. Thermal modeling of activated carbon based adsorptive natural gas storage system // *Carbon*. 2004. V. 43. P. 541–549.
- [34]. Трифонова Т.А. Сравнительный анализ моделей Дарси и Бринкмана при исследовании нестационарных режимов сопряженной естественной конвекции в пористой цилиндрической области // *Компьютерные исследования и моделирование*. 2013. №4. С. 623–634.
- [35]. Van Der Vaart R., Huiskes C., Bosch H., Reith T. Single and Mixed Gas Adsorption Equilibria of Carbon Dioxide/Methane on Activated Carbon // *Adsorption*. 2000. V. 6 (4). P. 311–323.
- [36]. Mota J.P.B. A Simulation Model of a High-Capacity Methane Adsorptive Storage System // *Adsorption*. 1995. P. 17–27.
- [37]. Santos J.C. Performance analysis of a new tank configuration applied to the natural gas storage systems by adsorption // *Applied Thermal Engineering*. 2009. V. 29. P. 2365–2372.
- [38]. Ruthven D.M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, New York: J. Wiley & Sons, 1984.
- [39]. Santos J.C. Analysis of a new methodology applied to the desorption of natural gas in activated carbon vessels // *Applied Thermal Engineering*. 2014. V. 73. P. 931–939.
- [40]. Hirata S.C. Modeling and hybrid simulation of slow discharge process of adsorbed methane tanks // *International Journal of Thermal Sciences*. 2009. V. 48. P. 1176–1183.
- [41]. Sahoo S. Regression equations for predicting discharge performance of adsorbed natural gas storage systems // *Applied Thermal Engineering*. 2015. V. 86. P. 127–134.
- [42]. Sahoo S. A simple regression equation for predicting charge characteristics of adsorbed natural gas storage systems // *Applied Thermal Engineering*. 2014. V. 73. P. 1093–1100.