DOI: 10.18668/NG.2017.06,01

Lidia Dudek

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Porównanie adsorpcji azotu, argonu i metanu na wybranym materiale skalnym

W artykule przedstawiono teoretyczne podstawy adsorpcji, porównano izotermy adsorpcji azotu, argonu i metanu otrzymane dla materiału łupkowego złoża niekonwencjonalnego. Badania zostały wykonane za pomocą urządzenia TriStar II 3020 firmy Micromeritics w INiG – PIB (azot i argon) oraz 3Flex tej samej firmy w USA (metan). Przedstawiono wartości powierzchni właściwej obliczonej metodą BET dla azotu, argonu i metanu.

Słowa kluczowe: adsorpcja, desorpcja, azot, argon, metan, skała łupkowa.

Comparison of nitrogen, argon and methane adsorption on a selected shale rock sample

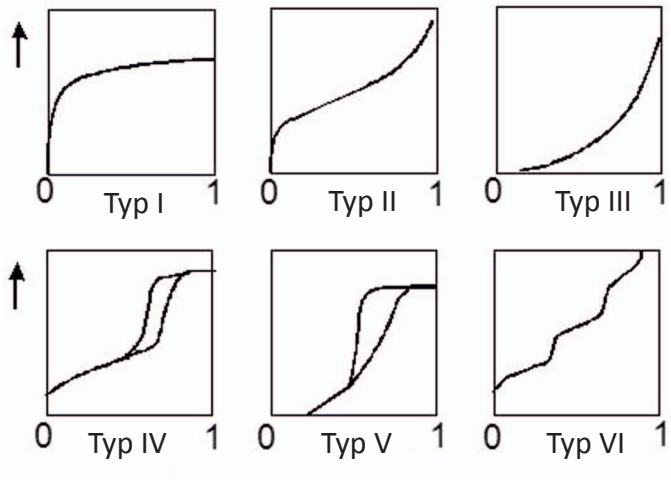
Presented are the theoretical basis of adsorption, compared are adsorption isotherms of nitrogen, argon and methane obtained for a shale sample derived from a non-conventional deposit. The tests were carried out using the Micromeritics Tristar II 3020 in the Oil and Gas Institute – National Research Institute (nitrogen and argon) and the Micromeritics 3Flex apparatus in USA (methane). Values of BET surface area obtained from sorption of nitrogen, argon and methane are given.

Key words: adsorption, desorption, nitrogen, argon, methane, shale rock.

Charakterystyka adsorpcji i desorpcji

Adsorpcja jest procesem powierzchniowym polegającym na wiązaniu atomów lub jonów na granicy faz. Zachodzi w wyniku występowania wiązań typu kowalencyjnego, jonowego lub van der Waalsa w adsorbencie. Proces ten może przebiegać na dwa sposoby: jako fizysorpcja oraz chemisorpcja. Do procesów sorpcyjnych oprócz wymienionych wcześniej adsorpcji: fizysorpcji i chemisorpcji zaliczamy jeszcze procesy wymiany jonowej oraz absorpcję, która opisywana jest jako zjawisko pochłaniania substancji gazowej w całą objętość substancji ciekłej lub stałej – lub też substancji ciekłej w całą objętość substancji stałej. W łupkach gazonośnych sorpcja fizyczna jest dominującą przyczyną adsorpcji. Określenie zdolności adsorpcji gazu w łupkach ma duże znaczenie w ocenie gazonośności łupków oraz stanowi również duże wyzwanie. Ilość adsorbatu adsorbowanego na adsorbencie lub koncentracja jako funkcja ciśnienia przy danej temperaturze są określane izotermą adsorpcji. Opracowano wiele procedur eksperymentalnych wyznaczania izoterm sorpcji, w których przeważają metody objętościowe. Opierają się one odpowiednio na pomiarze zmian objętości adsorbatu gazowego usuwanego z fazy gazowej bądź pomiarze wzrostu masy adsorbentu [9, 11]. Izotermy adsorpcji przedstawia się jako zależność ilości zaadsorbowanej substancji od stężenia lub ciśnienia adsorbatu przy ustalonej temperaturze. Według klasyfikacji IUPAC dla sorpcji fizycznej [11] izotermy adsorpcji dla mediów porowatych mogą sprowadzać się do jednego z sześciu typów, jak na rysunku 1. Typ I izotermy jest charakterystyczny dla mikroporowatych adsorbentów, często nazywa się go izotermą Langmuira. Typ II (najczęściej spotykany), o silnych oddziaływaniach adsorbat–adsorbent, jest charakterystyczny dla adsorbentów mikroporowatych. Typ III (rzadko występujący) opisuje adsorpcję na mikroporowatych adsorbentach o słabych oddziaływaniach adsorbat–adsorbent. Typy IV (rozpowszechniony) i V (rzadko występujący) reprezentują izotermy adsorpcji z histerezą, są charakterystyczne dla mezoporowatych adsorbentów. Typ VI ma stopnie i reprezentuje stopniowo wielowarstwową adsorpcję na jednorodnej powierzchni.

Należy zauważyć, że nawet klasyfikacja IUPAC nie pokrywa całego zakresu izoterm, a tylko ich podzakres w tem-



Rys. 1. Typy izoterm adsorpcji [11]

peraturach poniżej punktów krytycznych. Należy dodać, że izotermy adsorpcji nie zawsze muszą być monotonicznymi funkcjami ciśnienia, lecz również takimi, jakie zostały przedstawione przez autorów [4, 10], którzy również zaprezentowali nową klasyfikację.

Langmuir [7] zaproponował jeden z pierwszych modeli izoterm – poprzez potraktowanie adsorpcji i desorpcji jako procesów kinetycznych. Przyjął, że:

- jest ustalona liczba pustych miejsc tego samego kształtu i rozmiaru dostępnych na otwartej, płaskiej powierzchni adsorbentu,
- każda pusta przestrzeń przyciąga jedną cząsteczkę gazu poprzez uwalnianie stałej ilości energii cieplnej podczas procesu,
- równowaga dynamiczna jest osiągana pomiędzy adsorbowaną cząsteczką gazu a wolną cząsteczką gazu.

Model Langmuira ma jednak kilka ograniczeń. Jest mniej praktyczny do określenia powierzchni właściwej, ponieważ monowarstwowe pokrycie powierzchni porowatej adsorbentu może ulec zniszczeniu przy nadkrytycznych warunkach [11]. Kiedy eksperymentalne dane adsorpcji są dopasowane do równania Langmuira, może to powodować przeszacowanie powierzchni właściwej, szczególnie dla tych eksperymentalnych izoterm, które wykazują niezerowe nachylenie w kierunku wysokiego ciśnienia. Punkt przegięcia wykazuje, że adsorpcja występuje w więcej niż jednej odrębnej fazie: homogeniczna adsorpcja na powierzchni adsorbentu i adsorpcja dalszych wielowarstw adsorbatu nad powierzchnią adsorbentu. To wskazuje, że adsorpcja jest wielowarstwowa, a adsorbowany gaz nie zachowuje się jak gaz doskonały, lecz molekuły gazu przyciągają się wzajemnie. Brunauer, Emmett i Teller w 1938 r. [2] wynaleźli wielowarstwowy model określany jako BET, uwzględniając następujące założenia:

- wszystkie warstwy, za wyjątkiem pierwszej, mają tę samą energię adsorpcji i skraplania,
- liczba warstw wzrasta w nieskończoność, w miarę gdy ciśnienie zbliża się do ciśnienia saturacji, a faza adsorbowana staje się płynna.

Modele Langmuira i BET są szeroko używane do określenia powierzchni właściwej porów łupków, przy założeniu, że pory mają idealnie płaskie powierzchnie. W strukturze rzeczywistych adsorbentów powierzchnia porów nie jest płaska, co szczególnie dotyczy łupków. W związku z tym istnieje konieczność wykorzystania bardziej odpowiednich modeli celem uwzględnienia przestrzennej konfiguracji struktury porowatej. Takim rozwiązaniem jest model wynikający z teorii Dubinina–Raduszkiewicza, która zakłada objętościowe zapełnianie porów adsorbatem. Uwzględnia ona ograniczenia teorii jedno- i wielowarstwowej oraz wyjaśnia mechanizm sorpcji w sorbentach silnie mikroporowych. Czynnikami determinującymi kształt izoterm sorpcji są: natura chemiczna adsorbentu, kształt porów i rodzaj porowatości, rozkład wielkości powierzchni właściwej i objętości porów w funkcji średnicy porów, temperatura i ciśnienie. Podczas sorpcji fizycznej mikropory zostają objętościowo wypełnione monowarstwą (ultramikropory) oraz skondensowaną fazą sorbatu na drodze kondensacji kapilarnej. Natomiast w mezo- i makroporach następuje odpowiednio wielowarstwowe i monowarstwowe pokrycie powierzchni sorbentu przez cząsteczki sorbatu [8].

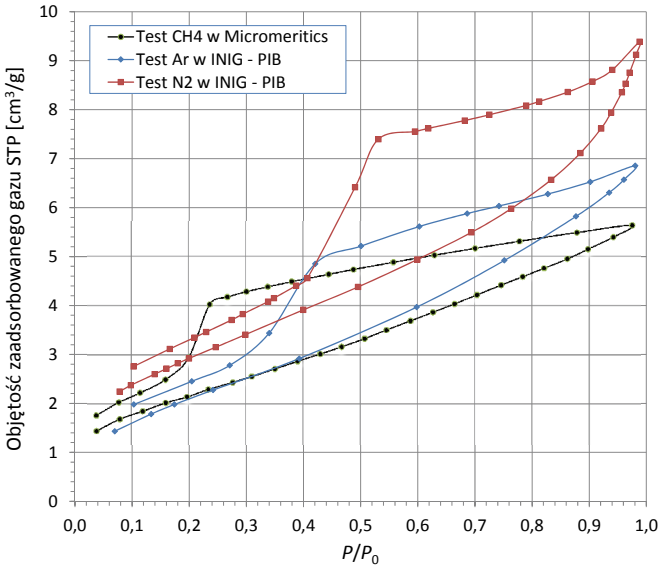
Wyniki badań i dyskusja

Przedstawione w pracy izotermy adsorpcji i desorpcji azotu i argonu wyznaczone w temperaturze ciekłego azotu (−195,8°C) zostały wykonane za pomocą urządzenia TriStar II 3020 w INiG – PIB, natomiast izotermy adsorpcji i desorpcji metanu w temperaturze ciekłego argonu (−185,8°C) – przy użyciu sorpcjometru na urządzeniu 3Flex firmy Micromeritics w USA. Przed pomiarami próbkę skały łupkowej rozdrobniono do frakcji poniżej 250 μm, a następnie suszono w temperaturze 105°C przez około 24 godziny i odgazowano w przepływie suchego azotu w temperaturze 105°C przez około 15 godzin. Izotermy azotu, argonu i metanu zilustrowano w formie liniowej ilości zaadsorbowanej w odniesieniu do ciśnienia względnego p/p_0. Powierzchnię właściwą porów wyznaczono na podstawie niskociśnieniowej liniowej formy izotermy adsorpcji metodą BET. Analiza przebiegu izoterm sorpcji badanych sorbatów (rysunek 2) pozwala na przedstawienie następujących danych:

- Stwierdzona doświadczalnie całkowita ilość adsorbatu adsorbowanego przez łupek (próbka 4320), jak pokazuje

rysunek 2, jest największa dla azotu, mniejsza dla argonu i najmniejsza dla metanu i nie odpowiada kolejności wzrostu wielkości przekroju powierzchni siadania cząsteczki lub atomu sorbatu. Przekroje powierzchni siadania cząsteczek wynoszą odpowiednio: dla metanu – 0,173 nm^2, azotu – 0,162 nm^2 i argonu 0,142 nm^2 (rysunek 2).

- Określona doświadczalnie zależność ilości zaadsorbowanej powyższych sorbatów wskazuje, że w strukturze porowatej badanego łupka są przewężenia ograniczające jej penetrowalność przez cząsteczki/atomy sorbatu o różnej wielkości. Im większa powierzchnia przekroju cząsteczki/atomu sorbatu, tym mniejsza zdolność penetracji struktury porowatej – efekt sitowo-molekularny.
- Większa ilość adsorbowanych cząsteczek azotu od atomów argonu jest uzasadniana tym, że cząsteczki azotu penetrują większą część struktury porowatej łupka wzdłuż liniowej osi cząsteczki o mniejszej powierzchni siadania 0,135 nm^2, która jest również mniejsza od powierzchni siadania atomu argonu (0,142) [1, 3].
- Powyższa zależność ilości zaadsorbowanej jako funkcja powierzchni przekroju penetracji struktury porowatej cząsteczki azotu oraz powierzchni przekroju siadania atomu argonu i cząsteczki metanu ma potwierdzenie w widocznym przebiegu desorpcji (rysunek 2) – gwałtowna desorpcja z porów, w których występują przewężenia, rozpoczyna się przy p/p_0 równym 0,52 dla azotu, 0,42 dla argonu oraz 0,24 dla metanu.



Rys. 2. Porównanie izoterm 3 różnych adsorbatów dla próbki 4320 [5, 6]

- Przy wprowadzeniu wartości pola przekroju cząsteczki wyznaczonego w oparciu o siły van der Waalsa dla metanu, argonu i azotu odpowiednio: 0,173 nm^2, 0,142 nm^2, 0,162 nm^2 wielkość powierzchni właściwej obliczona według formalizmu BET wynosi odpowiednio: 8,5 m^2/g, 7,5 m^2/g oraz 10,9 m^2/g. Znacząco podwyższona wartość powierzchni właściwej wyznaczona z sorpcji azotu wynika z największej zdolności penetracji struktury porowatej łupku przez cząsteczki tego gazu.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2017, nr 6, s. 375–377, DOI: 10.18668/NG.2017.06.01

Artykuł nadesłano do Redakcji 1.12.2016 r. Zatwierdzono do druku 5.04.2017 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Adsorpcja metanu na wybranym materiale skalnym TRISTAR II 3020* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 11/SG/16, nr archiwalny: SG-4101-11/16.

Literatura

[1] Boyer C. et al.: *Producing gas from its source*. Oilfield Review 2006, vol. 18, no. 3, s. 36–49.
[2] Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.: *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American Chemical Society 1938, vol. 60, no. 2, s. 309–319.
[3] Cascarini de Torre L.E., Llanos J.L., Bottani E.J.: *Nitrogen cross-sectional area on standard graphite*. Collect. Czech. Chem. Commun. 1988, vol. 53, s. 251–257.
[4] Donohue M.D., Aranovich G.L.: *A new classification of isotherms for Gibbs adsorption of gases on solids*. Fluid Phase Equilibria 1999, vol. 158–160, s. 557–563.
[5] Dudek L.: *Pore size distribution in shale gas deposits based on adsorption isotherm analyses*. Nafta-Gaz 2016, nr 8, s. 603–609, DOI: 10.18668/NG.2016.08.03.
[6] Dudek L., Kowalska-Włodarczyk M.: *Pragmatyczne podejście do adsorpcji w skałach łupkowych złóż typu shale gas*. Nafta-Gaz 2014, nr 7, s. 416–424.
[7] Langmuir I.: *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. Journal of the American Chemical Society 1918, vol. 40, no. 9, s. 1361–1403.
[8] Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M.: *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*. Particle Technology Series, vol. 16, Springer Science & Business Media, 2012.
[9] Ma J.: *Pore scale characterization of gas flow properties in shale by digital core analysis*. [W:] Y. Zee Ma, Stephen A. Holditch (eds.): *Unconventional Oil and Gas Resources Handbook*. Elsevier, 2016.
[10] Nguyen C., Do D.D.: *The Dubinin-Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description*. Carbon 2001, vol. 39, no. 9, s. 1327–1336.
[11] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquérol J., Siemieniewska T.: *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. Pure and Applied Chemistry 1985, vol. 57, no. 4, s. 603–619.

Mgr inż. Lidia DUDEK
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Geologii i Geochemii.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: *lidia.dudek@inig.pl*