

Адсорбционные свойства по отношению к метану функционального пористого материала на основе отходов кофе

А. Е. Меметова, А. Д. Зеленин, Н. Р. Меметов, В. С. Ягубов,
Н. А. Чапаксов, Р. А. Столяров, А. В. Герасимова, Э. С. Мкртчян

Получен новый микропористый углеродный материал (МУМ-51) из отработанной кофейной гущи, путем карбонизации и активации КОН. МУМ-51 охарактеризован методами: адсорбции-десорбции N_2 при 77 К, рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Исследована адсорбция метана на полученном адсорбенте при давлениях до 10 МПа и температурах 298,15, 303,15, 308,15, 313,15, 318,15, 323,15 К. Удельный объем пор адсорбента, определенный по теории функционала электронной плотности (*Density Functional Theory* — *DFT*), составляет $V_{DFT} = 1,604 \text{ см}^3/\text{г}$, удельная поверхность по методу Брунауэра – Эммета – Тейлора (БЭТ) — $S_{БЭТ} = 3456 \text{ м}^2/\text{г}$. Максимальная величина адсорбции метана при температуре 298,15 К и давлении 10 МПа достигает $\sim 19 \text{ ммоль}/\text{г}$. Экспериментальные данные адсорбции метана на МУМ-51 были проанализированы с использованием модели адсорбции Дубинина – Радушкевича в интервале температур 298,15 – 323,15 К и давлении до 10 МПа. Установлено, что средние относительные отклонения между экспериментальными результатами и результатами, полученными с помощью модели Дубинина – Радушкевича, составляют менее 3 %. Начальная дифференциальная мольная теплота адсорбции метана на адсорбенте МУМ-51 равна 28,7 кДж/моль. Показано, что углеродный материал, полученный из отработанной кофейной гущи, обладающий высокими значениями площади удельной поверхности и пористости может быть эффективно использован в качестве адсорбента парниковых газов, в частности метана.

Ключевые слова: адсорбция, микропористый углеродный адсорбент, метан, пористая структура, изотермы адсорбции, теплота адсорбции

DOI: 10.30791/1028-978X-2023-6-42-51

Введение

За последние пять десятилетий резко увеличилось количество парниковых газов (CO_2 и CH_4), выделяемых в атмосферу из-за преобладания ископаемых видов топлива (например, угля, нефти и природного газа) при отоплении, производстве электроэнергии и транспортировке газа [1].

Из-за кризиса глобального потепления и изменения климата в обществе возрастает потребность в эффективной, возобновляемой и устойчивой зеленой энергии. В последние годы отходы, образующиеся после варки кофе, в частности отработанная кофейная гуща (ОКГ), привлекли внимание как новый источник зеленой энергии.

Кофе производят около 23 миллионов производителей в более чем 14 странах мира [2].

При экстракции напитка из кофейного порошка горячей водой образуется большое количество остатка (ОКГ), и, учитывая мировое потребление кофе, можно сделать вывод, что тонны кофейных отходов образуются в кафетериях и домашнем производстве [3].

Несмотря на значительные денежные потери при утилизации отходов кофе, остатки ОКГ обычно считаются экономически незначимыми отходами [4]. Поскольку приоритет должен отдаваться устойчивому развитию, следует стремиться к разработке методов обеспечения дополнительной ценности и повторного использования этого типа отходов.

Цель работы — использование отходов кофе (в частности ОКГ) для создания адсорбентов парниковых газов (метана).

Материалы и методика эксперимента

Адсорбент

Углеродный адсорбент МУМ-51 был синтезирован путем щелочной активации гидроксидом калия карбонизата, полученного из отходов кофе. В качестве прекурсора использовали отработанную кофейную гущу (сорта арабика, Хельсинки, Финляндия) из домашних хозяйств. После промывки бидистиллированной водой и сушки при 110 °С в течение 24 ч материал фракционировали, в исследованиях использовали фракцию < 0,5 мм. Процесс карбонизации проводили в две ступени в атмосфере аргона с выдержкой по 3 ч на каждой, при этом температура на первой ступени составляла 400 °С, а на второй — 550 °С. Затем карбонизат, полученный из ОКГ, активировали КОН при массовом соотношении активатор/карбонизат 5:1 в течение 1 ч при 750 °С в атмосфере аргона во избежание возгорания материала. После процесса активации полученный углеродный материал промывали HCl, а затем дистиллированной водой до нейтрального pH. Наконец, материал сушили при 110 °С до постоянной массы.

Методы исследования

Пористую структуру адсорбента МУМ-51 охарактеризовали по изотермам адсорбции-десорбции N₂ с помощью автоматического анализатора поверхности и пористости Autosorb-iQ (Quantachrome, США).

Оценку структуры МУМ-51 осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра (ARL EQUINOX 1000 X-Ray Diffractometer). Из рефлексов (002) и (100) с помощью уравнений [5] определяли некоторые структурные параметры адсорбента МУМ-51, такие как среднее расстояние между графитободобными слоями в доменах (для d_{002})

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{002}}, \quad (1)$$

средний диаметр домена (L_a)

$$L_a = \frac{1,8\lambda}{B_{100} \cos \theta_{100}}, \quad (2)$$

среднюю высоту домена (L_c)

$$L_c = \frac{0,89\lambda}{B_{002} \cos \theta_{002}}, \quad (3)$$

количество слоев в доменах (N):

$$N = \frac{L_c}{d_{002}}, \quad (4)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения ($\lambda = 0,15405$ нм), а θ_{002} и θ_{100} — углы дифракции, соответствующие положениям пиков 002 и 100 соответственно, B_{002} и B_{100} — полная ширина на половине максимума, соответствующая пику 002 и пику 100 соответственно.

Также анализ структуры образца осуществляли методом спектроскопии когерентного рассеяния с помощью DXR™ Raman Microscope (Thermo Scientific Instruments Group, Waltham, MA USA), при длине волны возбуждающего лазера $\lambda = 532$ нм.

Химические свойства поверхности МУМ-51 исследовали методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (JascoFT/IR 6700). ИК-Фурье спектры образца были получены при комнатной температуре с использованием образца МУМ-51 совместно спрессованного с прозрачным для ИК-излучения бромидом калия в соотношении образец/бромид калия — 1/300. Образцы сканировали в диапазоне волновых чисел 4000 – 500 см⁻¹ со спектральным разрешением 4 см⁻¹.

Оценку адсорбционных характеристик МУМ-51 осуществляли в интервале температур 298,15 – 323,15 К и до конечного давления 10 МПа с помощью анализатора сорбции газа под давлением iSorbpHP производства Anton Paar с использованием CH₄ чистотой 99,999 %.

Теоретическая часть

Для теоретического анализа общих закономерностей адсорбции метана на углеродных материалах в широких интервалах давлений и температур наиболее предпочтительно использование уравнения Дубинина – Радускевича [6]:

$$a = \frac{W_0}{v^*} \exp \left[-B \frac{T^2}{\beta^2} \left(\lg \frac{P_s}{P} \right)^2 \right], \quad (5)$$

где a — величина адсорбции газа, W_0 — удельный объем микропор; v^* — мольный объем адсорбата; β — коэффициент аффинности; T — температура; B — параметр, связанный с характеристической энергией адсорбции E .

Для определения параметров B и W_0 по экспериментальной изотерме адсорбции, применяется линейная форма уравнения:

$$\lg a = C - D \left(\lg \frac{P_s}{P} \right)^2, \quad (6)$$

C и D коэффициенты, рассчитанные по формулам:

$$C = \lg \frac{W_0}{v}, \quad (7)$$

$$D = 0,434B \frac{T^2}{\beta^2}. \quad (8)$$

Определив по пересечению и наклону линейной формы графика численные значения C и D , вычисляем B и W_0 .

Дифференциальную мольную теплоту адсорбции q рассчитывали на основе данных изотерм с использованием следующего уравнения [6]:

$$q = \lambda^* + E \left[\left(\ln \frac{a_0}{a} \right)^{1/n} + \left(\frac{\alpha T}{n} \right) \left(\ln \frac{a_0}{a} \right)^{\left(\frac{1}{n} \right) - 1} \right], \quad (9)$$

где a_0 — предельная величина адсорбции при температуре T ; α — термический коэффициент предельной адсорбции; E — характеристическая энергия адсорбции метана; λ^* — теплота конденсации метана; n — целочисленная константа для адсорбционной системы; a — количество адсорбированного метана; T — температура.

Достоверность используемой модели адсорбции Дубинина – Радужкевича оценивали по коэффициенту регрессии R^2 и по нормированному стандартному отклонению Δa (%), определяемому как:

$$\Delta a = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{a_{\text{exp}} - a_{\text{mod}}}{a_{\text{exp}}} \right)^2 \right]}{N - 1}}, \quad (10)$$

где a_{exp} и a_{mod} — величины адсорбции газа, полученные из экспериментов и теоретических моделей соответственно, а N — количество точек данных на изотерме адсорбции.

Результаты и обсуждение

Структурные параметры углеродного адсорбента

Изотерма адсорбции-десорбции N_2 и распределение пор по размерам для МУМ-51 показаны на рис. 1. Изотерма адсорбции-десорбции N_2 (рис. 1) представляет собой гибрид типа I и типа II по классификации Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC).

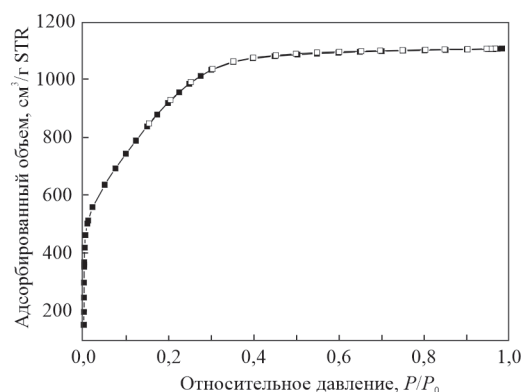


Рис. 1. Изотермы адсорбции N_2 (закрытый символ)-десорбции (открытый символ) для МУМ-51.

Fig. 1. N_2 adsorption (closed symbol)-desorption (open symbol) isotherms for MCM-51.

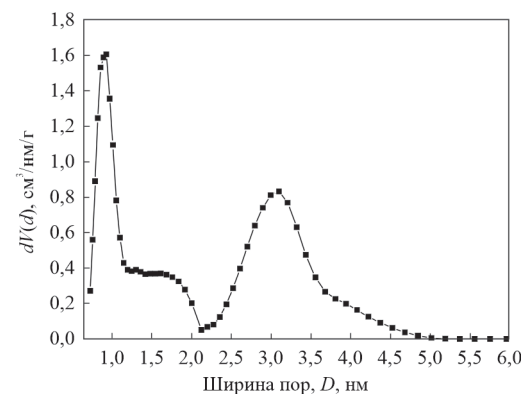


Рис. 2. Распределение пор по размерам образца, рассчитанное методом DFT в предположении щелевидных/цилиндрических/сферических пор (Модель QSDFT).

Fig. 2. Sample pore size distribution calculated by DFT assuming slit/cylindrical/spherical pores (QSDFT model).

На рис. 2 показана кривая распределения пор по размерам МУМ-51, полученная из изотермы десорбции азота с использованием метода DFT. МУМ-51 имеет узкое распределение пор по размерам до 5 нм со средним диаметром 0,92, 1,61 и 3,09 нм, что подтверждает образование развитых микропор и узких мезопор в структуре полученного углеродного материала. Кроме того, объемы микропор и мезопор составили 0,7389 и 0,8654 $\text{см}^3/\text{г}$ соответственно, что соответствует 46,0 % и 54,0 % от общего объема пор (1,604 $\text{см}^3/\text{г}$) (табл. 1).

На рис. 3 показана дифрактограмма МУМ-51, из которой видно преобладание пиков при $2\theta \sim 24^\circ$ и $\sim 43^\circ$, которые могут быть отнесены к (002) и

Таблица 1

Структурные свойства МУМ-51

Table 1

Structural properties of MCM-51

| Параметры | Значение |
|---|----------|
| Удельная поверхность по азоту, рассчитанная по методу Брунауэра – Эммета – Теллера, $S_{БЭТ}$, м ² /г | 3456 |
| Удельная поверхность по азоту, рассчитанная с помощью теории функционала плотности, $S_{ДФТ}$, м ² /г | 2469 |
| Удельный объем пор, рассчитанный с помощью теории функционала плотности, $V_{ДФТ}$, см ³ /г | 1,604 |
| Удельный объем микропор, рассчитанный с помощью ТОЗМ*, W_0 , см ³ /г | 0,787 |
| Удельный объем микропор, $V_{микро}$, см ³ /г | 0,7389 |
| Удельный объем пор мезопор, $V_{мезо}$, см ³ /г | 0,8654 |

*ТОЗМ — теория объемного заполнения микропор, развитая академиком М.М. Дубининым и его учениками.

(100), соответственно. С левой стороны от пика 002 находится полоса γ , которая обусловлена разветвленной цепью алифатических углеводородов, различными функциональными группами и алициклическими углеводородами, связанными с конденсированными ароматическими кольцами [7].

Подробные рентгеноструктурные параметры МУМ-51 рассчитаны и представлены в табл. 2.

Спектры комбинационного рассеяния в диапазоне между 900 и 2000 см⁻¹ были построены в программе Origin 2018 с использованием 5 гауссовых полос.

Описание происхождения полос *D* и *G* является важным для понимания и интерпретации углеродных структур [8]. Из-за перекрытия полос *D* и *G* использование только полос *D* и *G* из спектров комбинационного рассеяния приводит к потере или игнорированию информации о характеристиках сильно разупорядоченных углеродистых материалов [9]. В связи с этим, при обработке спектров углеродных систем необходимо использовать не-

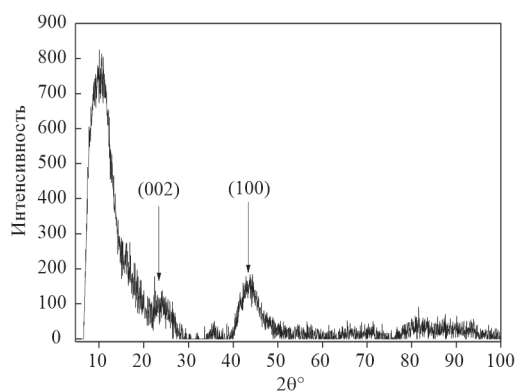


Рис. 3. Дифрактограмма МУМ-51.

Fig. 3. Diffractogram of MCM-51.

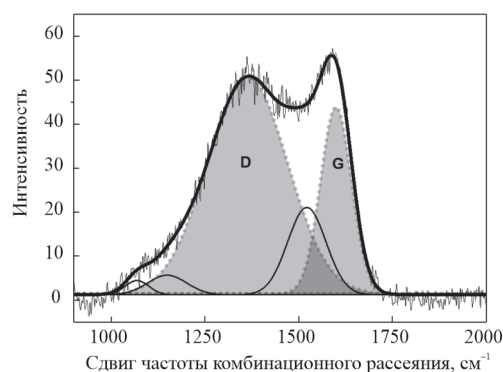


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния спектр МУМ-51.

Fig. 4. Raman spectrum MCM-51.

сколько дополнительных пиков для улучшения соответствия плеч, которые обычно исследователи не показывают в спектрах. На рис. 4. показан КР спектр, аппроксимированный функцией Гаусса, состоящий из комбинации пяти пиков.

Из рис. 4 видно, что четко наблюдаются две полосы *D* и *G* с экстремумами при 1360 и 1600 см⁻¹, соответственно. Отношение интенсивностей полос *D* и *G* (I_D/I_G), используют для оценки степени дефектности углеродных материалах [9, 10]. На ос-

Таблица 2

Рентгеноструктурные параметры МУМ-51

Table 2

X-ray diffraction parameters of MCM-51

| Рефлекс (002), 2θ° | d_{002} , нм | Рефлекс (100), 2θ° | d_{100} , нм | L_c , нм | L_a , нм | N , шт |
|--------------------|----------------|--------------------|----------------|------------|------------|----------|
| 23,86 | 0,37 | 43,34 | 0,21 | 1,23 | 3,26 | 3 – 4 |

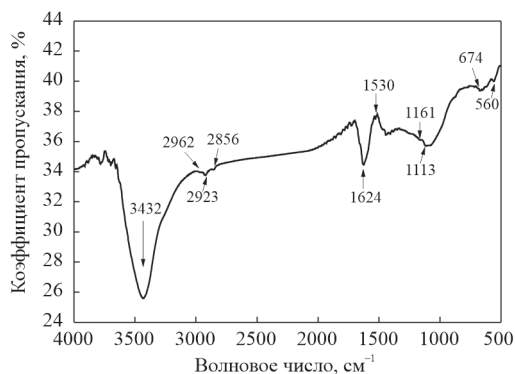


Рис. 5. ИК спектр МУМ-51.

Fig. 5. IR spectrum MCM-51

новании данных, представленных на рис. 4, было обнаружено, что полоса D более интенсивна, чем полоса G, а отношение их интенсивностей составило 1,16, что подтверждает слабую степень упорядоченности структуры углерода. Это связано с наличием большого количества дефектов структуры МУМ-51.

На рис. 5 показан ИК-Фурье-спектр МУМ-51. В данном спектре пик поглощения, наблюдаемый при 3432 см^{-1} относится к валентным колебаниям O – H. Пики около 2962 , 2923 и 2856 см^{-1} представляют собой валентные колебания связей C – H. Полоса, появляющаяся при 1624 см^{-1} , показывает наличие полосы C = O в карбонильных группах. Полоса, идентифицированная при 1530 см^{-1} , может быть связана, в основном, с деформационными колебаниями C – H связей [11]. Пики, расположенные в диапазоне $1000 - 1250\text{ см}^{-1}$, относятся к колебанию одинарной связи C – O. В области $500 - 900\text{ см}^{-1}$ зарегистрирован ряд пиков средней интенсивности, соответствующих ароматическим

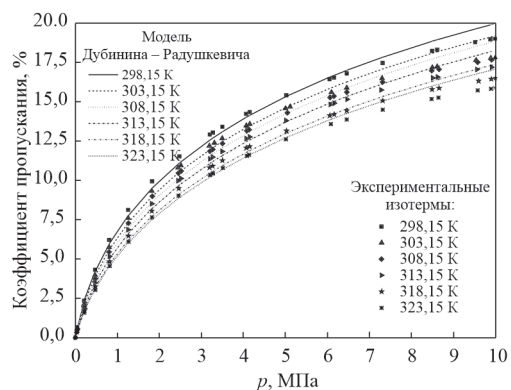


Рис. 6. Изотермы адсорбции метана на МУМ-51 при различных температурах, адаптированные по модели Дубинина – Радушкевича.

Fig. 6. Methane adsorption isotherms on MCM-51 at different temperatures, adapted according to the Dubinin – Radushkevich model.

углеводородам с различным количеством не замещенных атомов водорода в бензольном кольце.

Изотермы адсорбции при разной температуре

Изотермы адсорбции метана, измеренные в широком диапазоне температур и давлений представлены на рис. 6. Как следует из рис. 6, адсорбция метана адсорбентом МУМ-51, возрастающая с ростом давления и уменьшающаяся с ростом температуры, хорошо аппроксимируется моделью Дубинина – Радушкевича. Изотермы адсорбции метана на МУМ-51 можно отнести к типу I, что указывает на то, что преобладающим процессом адсорбции метана на исследуемом образце является физическая адсорбция.

Отклонение предельного сорбционного значения емкости по метану для данной модели (a_{D-R})

Таблица 3

Коэффициенты изотермы адсорбции для модели Дубинина – Радушкевича

Table 3

Adsorption isotherm coefficients for the Dubinin – Radushkevich model

| Температура, К | Константы Дубинина – Радушкевича | | | | | |
|----------------|----------------------------------|---------------------|-----------------|----------------|--------|----------------|
| | a_{exp} , ммоль/г | a_{D-R} , ммоль/г | a_0 , ммоль/г | E , кДж/моль | R^2 | Δa , % |
| 298,15 | 19,01 | 19,96 | 19,05 | 7,08 | 0,9991 | 3,19 |
| 303,15 | 17,81 | 19,18 | 18,19 | 6,99 | 0,9987 | 3,98 |
| 308,15 | 17,67 | 18,78 | 17,98 | 6,87 | 0,9993 | 3,21 |
| 313,15 | 17,20 | 18,19 | 17,37 | 6,74 | 0,9992 | 3,00 |
| 318,15 | 16,48 | 17,37 | 16,78 | 6,63 | 0,9991 | 3,21 |
| 323,15 | 15,88 | 17,06 | 16,03 | 6,53 | 0,9991 | 4,33 |

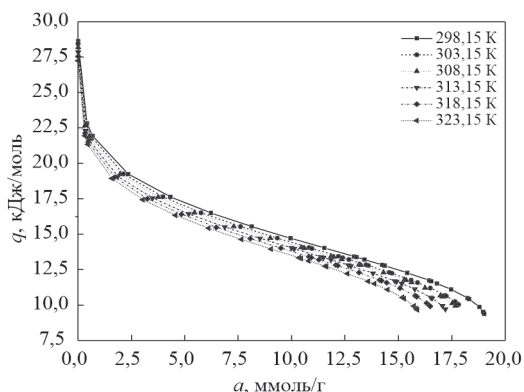


Рис. 7. Зависимость дифференциальной мольной теплоты адсорбции метана на МУМ-51 при температурах 298,15, 303,15, 308,15, 313,15, 318,15, 323,15 К.

Fig. 7. Dependence of the differential molar heat of methane adsorption on MUM-51 at temperatures of 298.15, 303.15, 308.15, 313.15, 318.15, 323.15 K.

от экспериментально полученного значения (a_{exp}) не превышало 7 %. Предельные значения адсорбционной способности в микропорах (a_0), рассчитанные с помощью ТОЗМ, отклоняются от a_{exp} не более чем на 3 %, что указывает на то, что молекулы метана адсорбируются в высокоэнергетических микропорах (до 2 нм) с размерами, сравнимыми с размерами молекул адсорбата. Максимальное значение адсорбции метана на МУМ-51 составляет ~ 19 ммоль/г при 298,15 К и 100 МПа.

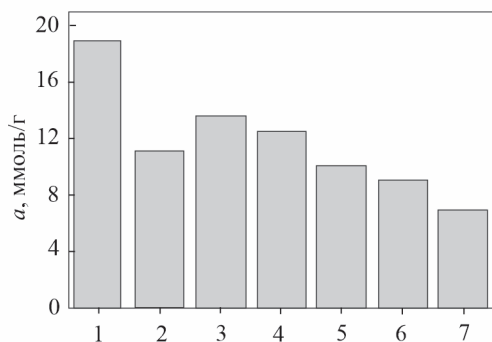


Рис. 8. Сравнение адсорбционной способности по CH_4 синтезированного образца с указанными в литературе: 1 — МУМ-51; 2 — АС-6; 3 — DUT-38-Н; 4 — НКУСТ-1, 5 — АС-90S; 6 — АС-90L; 7 — АС-60S.

Fig. 8. Comparison of the CH_4 adsorption capacity of the synthesized sample with those indicated in the literature: 1 — MUM-51; 2 — AS-6; 3 — DUT-38-H; 4 — HKUST-1, 5 — AC-90S; 6 — AC-90L; 7 — AC-60S.

Если же использовать уравнение Дубинина – Радушкевича для определения природы сорбционного процесса по величине характеристической энергии адсорбции, то рассчитанное значение характеристической энергии адсорбции метана E находится в диапазоне от 6,53 до 7,08 кДж/моль (табл. 3), что указывает на то, что механизм, по которому адсорбируются молекулы метана на МУМ-51, носит физический характер. Поскольку для химической адсорбции значение E находится в диапазоне от 8 до 16 кДж/моль [12].

Термодинамические свойства адсорбции

Зависимость дифференциальной мольной теплоты адсорбции метана от величины адсорбции на МУМ-51 при температурах 298,15, 303,15, 308,15, 313,15, 318,15, 323,15 К представлена на рис. 7.

Как следует из рис. 7, начальные теплоты адсорбции весьма велики (~ 28 кДж/моль). При заполнении поверхности около 0,7 ммоль/г дифференциальная теплота начинает резко падать и при адсорбции в ~ 10 ммоль/г ее величина уменьшается почти вдвое. Дальнейшее падение теплоты происходит более плавно. Следует отметить, что все значения дифференциальной мольной теплоты адсорбции метана на МУМ-51 при всех исследуемых температурах не превышают 40 кДж/моль, что указывает на физический характер взаимодействия между адсорбентом МУМ-51 и молекулами метана.

На рис. 8 приведены данные по сравнению адсорбционной емкости по метану для различных материалов, описанных в литературе, и синтезированным МУМ-51. Образец МУМ-51 имеет самую высокую адсорбционную способность ~ 19 ммоль/г по сравнению с другими углеродными адсорбентами, описанными в [13 – 25]. Это можно объяснить соответствующими характеристиками поверхности приготовленного адсорбента, такими как большая площадь поверхности, большой объем пор и узкое распределение пор по размерам в диапазоне 0,7 – 5 нм.

Выводы

Синтезирован микропористый углеродный адсорбент на основе отработанной кофейной гущи, обладающий высокой адсорбционной способностью (~ 19 ммоль/г) к метану при 298,15 К и 10 МПа.

Проведены исследования текстурных и структурных характеристик адсорбента МУМ-51 ме-

тодами низкотемпературной адсорбции азота, рентгеноструктурного анализа, КР-спектроскопии и ИК-Фурье спектроскопии. Рассчитаны его структурные характеристики и дифференциальная мольная теплота адсорбции метана в широком интервале температур. Полученный адсорбент обладает высокими значениями удельной поверхности по БЭТ и удельным объемом пор по DFT ($S_{\text{БЭТ}} = 3456 \text{ м}^2/\text{г}$; $V_{\text{DFT}} = 1,604 \text{ см}^3/\text{г}$).

Экспериментальные данные адсорбции метана на МУМ-51 были проанализированы с использованием модели адсорбции Дубинина – Радускевича в интервале температур 298,15 – 323,13 К и давлении до 100 МПа. Показано, что результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными (R^2 более 0,999; Δa менее 5 %). Определена физическая природа сорбционного процесса по величинам характеристической энергии адсорбции E и дифференциальной мольной теплоты адсорбции q .

Работа выполнена в рамках стипендии Президента Российской Федерации (СП-1260.2021.1).

Литература/References

1. Práválie R., Bandoc G. Nuclear energy: Between global electricity demand, worldwide decarbonisation imperativeness, and planetary environmental implications. *Journal of Environmental Management*, 2018, v. 209, pp. 81 – 92.
2. Gaitán-Cremaschi D., Van Evert F.K., Jansen D.M., Meuwissen M.P.M., Oude Lansink A.G.J.M. Assessing the sustainability performance of coffee farms in Vietnam: a social profit inefficiency approach. *Sustainability*, 2018, v. 10 (11), pp. 4227 – 4250.
3. Tokimoto T., Kawasaki N., Nakamura T., Akutagawa J., Tanada S. Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, v. 281, pp. 56 – 61.
4. Afolabi O.O.D., Sohail M., Cheng Y.-L. Optimisation and characterisation of hydrochar production from spent coffee grounds by hydrothermal carbonisation. *Renewable Energy*, 2020, v. 147, pp. 1380 – 1391.
5. Sakintuna B., Yürüm Y., Çetinkaya S. Evolution of carbon microstructures during the pyrolysis of Turkish Elbistan lignite in the temperature range 700 – 1000 °C. *Energy Fuel*, 2004, v. 18, pp. 883 – 888.
6. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: Изд-во ВАНХЗ, 1972, 126 с.
 - Dubinin M.M. Adsorbents and porosity [Adsorption and porosity]. Moscow, VАНZ Publ., 1972, 126 p., (in Russ.).
7. Brown J.K., Hirsch P.B. Recent infra-red and X-ray studies of coal. *Nature*, 1955, v. 175, pp. 229 – 233.
8. Reich S., Thomsen C. Raman spectroscopy of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2004, v. 362, pp. 2271 – 2288.
9. Smith M.W., Dallmeyer I., Johnson T.J., Brauer C.S., McEwen J.S., Espinal J.F., Garcia-Perez M. Structural analysis of char by Raman spectroscopy: Improving band assignments through computational calculations from first principles. *Carbon*, 2016, v. 100, pp. 678 – 692.
10. Schwan J., Ulrich S., Batori V., Ehrhardt H., Silva S.R.P. Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics*, 1996, v. 80 (1), pp. 440 – 447.
11. Niazi L., Lashanizadegan A., Shariffard H. Chestnut oak shells activated carbon: preparation, characterization and application for Cr (VI) removal from dilute aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production*, 2018, v. 185, pp. 554 – 561.
12. Chen S., Qin C., Wang T., Chen F., Li X., Hou H., Zhou M. Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, v. 285, pp. 62 – 74.
13. Liu X., Li Q., Zhang G., Zheng Y., Zhao Y. Preparation of activated carbon from Guhanshan coal and its effect on methane adsorption thermodynamics at different temperatures. *Powder Technology*, 2022, v. 395, pp. 424 – 442.
14. Conte G., Stelitano S., Policicchio A., Minuto F.D., Lazzaroli V., Galiano F., Agostin R.G. Assessment of activated carbon fibers from commercial Kevlar as nanostructured material for gas storage: Effect of activation procedure and adsorption of CO₂ and CH₄. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, v. 152, pp. 104974 – 104997.
15. Men'shchikov I., Shkolin A., Khozina E., Fomkin A. Thermodynamics of adsorbed methane storage systems based on peat-derived activated carbons. *Nanomaterials*, 2020, v. 10 (7), pp. 1379 – 1398.
16. Fomkin A.A., Dubovik B.A., Limonov N.V., Pribylov A.A., Pulin A.L., Men'shchikov I.E., Shkolin A.V. Methane adsorption on microporous carbon adsorbent prepared from thermochemically activated wood. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2021, v. 57(1), pp. 17 – 21.
17. Oschatz M., Borchardt L., Senkovska I., Klein N., Leistner M., Kaskel S. Carbon dioxide activated carbide-derived carbon monoliths as high performance adsorbents. *Carbon*, 2013, v. 56, pp. 139 – 145.
18. Mohammadreza T.S., Hamid B.A., Rashidi M.T. Starch-based activated carbon micro-spheres for adsorption of methane with superior performance in ANG technology. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, v. 8 (4), pp. 103910 – 103917.
19. Byamba-Ochir N., Shim W.G., Balathanigaimani M.S., Moon H. High density Mongolian anthracite based

- porous carbon monoliths for methane storage by adsorption. *Energy*, 2017, v. 190, pp. 257 – 265.
20. Kielbasa K., Sreńscek-Nazzal J., Michalkiewicz B. Impact of tailored textural properties of activated carbons on methane storage. *Powder Technology*, 2021, v. 394, pp. 336 – 352.
21. Zheng Y., Li Q., Yuan C., Tao Q., Zhao Y., Zhang G., Liu J. Influence of temperature on adsorption selectivity: Coal-based activated carbon for CH₄ enrichment from coal mine methane. *Powder Technology*, 2019, v. 347, pp. 42 – 49.
22. Möllmer J., Möller A., Dreisbach F., Gläser R., Staudt R. High pressure adsorption of hydrogen, nitrogen, carbon dioxide and methane on the metal–organic framework HKUST-1. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, v. 138 (1 – 3), pp. 140 – 148.
23. Charoensuppanimit P., Mohammad S.A., Robinson Jr R.L., Gasem K.A. Modeling the temperature dependence of supercritical gas adsorption on activated carbons, coals and shales. *International Journal of Coal Geology*, 2015, v. 138, pp. 113 – 126.
24. Ning G., Wang H., Zhang X., Xu Ch., Chen G., Gao J. Synthesis and methane storage of binder-free porous graphene monoliths. *Particuology*, 2013, v. 11 (4), pp. 415 – 420.
25. Men'shchikov I.E., Shkolin A.V., Strizhenov E.M., Khozina E.V., Chugaev S.S., Shiryaev A.A., Zherdev A.A. Thermodynamic behaviors of adsorbed methane storage systems based on nanoporous carbon adsorbents prepared from coconut shells. *Nanomaterials*, 2020, v. 10 (11), pp. 2243 – 2269.

*Статья поступила в редакцию — 25.10.2022 г.
после доработки — 11.11.2022 г.
принята к публикации — 14.11.2022 г.*

Меметова Анастасия Евгеньевна — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тамбовский государственный технический университет” (ФГБОУ ВО “ТГТУ”) (392000, Тамбов, ул. Советская, 106), кандидат технических наук, доцент, специалист в области процессов сорбции. E-mail: anastasia.90k@mail.ru.

Зеленин Андрей Дмитриевич — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тамбовский государственный технический университет” (392000, Тамбов, ул. Советская, 106), ведущий инженер, специалист в области нанотехнологий. E-mail: zeleandrey@yandex.ru.

Меметов Нариман Рустемович — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тамбовский государственный технический университет” (ФГБОУ ВО “ТГТУ”) (392000, Тамбов, ул. Советская, 106), кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой, специалист в области нанотехнологий. E-mail: temetov.nr92@mail.tstu.ru.

Ягубов Виктор Сахибович — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тамбовский государственный технический университет” (ФГБОУ ВО “ТГТУ”) (392000, Тамбов, ул. Советская, 106), кандидат технических наук, инженер, специалист в области нанотехнологий. E-mail: vitya-y@mail.ru.

Чапаксов Николай Андреевич — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тамбовский государственный технический университет” (ФГБОУ ВО “ТГТУ”) (392000, Тамбов, ул. Советская, 106), старший лаборант, специалист в области нанотехнологий. E-mail: tchарakov.nikolaj@yandex.ru.

Столяров Роман Александрович — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тамбовский государственный технический университет” (ФГБОУ ВО “ТГТУ”) (392000, Тамбов, ул. Советская, 106), кандидат технических наук, доцент, специалист в области нанотехнологий. E-mail: stolyarovra@mail.ru

Герасимова Алена Владимировна — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тамбовский государственный технический университет” (ФГБОУ ВО “ТГТУ”) (392000, Тамбов, ул. Советская, 106), кандидат технических наук, ассистент кафедры, специалист в области нанотехнологий. E-mail: alyona_gerasimova_92@mail.ru.

Мкртчян Элина Сааковна — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тамбовский государственный технический университет” (ФГБОУ ВО “ТГТУ”) (392000, Тамбов, ул. Советская, 106), инженер, специалист в области процессов сорбции. E-mail: elina.mkrтчyan@yandex.ru.

Adsorption properties with respect to methane of a functional porous material based on coffee waste

**A. E. Memetova, A. D. Zelenin, N. R. Memetov, V. S. Yagubov, N. A. Chapaksov,
R. A. Stolyarov, A. V. Gerasimova, E. S. Mkrтчyan**

A new microporous carbon material (MUM-51) was obtained from waste coffee grounds by carbonization and activation of KOH. MUM-51 has been characterized by various methods, including N₂ adsorption-desorption at 77 K, X-ray diffraction analysis, Fourier transform IR spectroscopy, and Raman spectroscopy. Methane adsorption was studied on the resulting adsorbent at pressures up to 10 MPa and temperatures of 298.15, 303.15, 308.15, 313.15, 318.15, and 323.15 K. The specific pore volume of the adsorbent according to DFT is VDFT = 1.604 cm³/g. The BET specific surface is SBET = 3456 m²/g. The maximum value of methane adsorption at a temperature of 298,15 K and a pressure of 10 MPa reaches ~ 19 mmol/g. Experimental data on methane adsorption on MUM-51 were analyzed using the Dubinin–Radushkevich adsorption model in the temperature range 298.15 – 323.15 K and pressures up to 10 MPa. It has been established that the average relative deviations between the experimental results and the results obtained using the Dubinin–Radushkevich model are less than 3%. The initial differential molar heat of methane adsorption on the MUM-51 adsorbent is 28.7 kJ/mol. The results of the work showed that the carbon material obtained from waste coffee grounds, which has a high specific surface area and porosity, can be effectively used as an adsorbent for greenhouse gases, in particular methane.

Keywords: adsorption, microporous carbon adsorbent, methane, porous structure, adsorption isotherms, heat of adsorption.

Memetova Anastasia — Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Tambov State Technical University” (392000, Tambov, Sovetskaya St., 106), PhD (Eng), Associate Professor, sorption specialist. E-mail: anastasia.90k@mail.ru.

Zelenin Andrey — Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Tambov State Technical University” (392000, Tambov, Sovetskaya str., 106), leading engineer, specialist in nanotechnology. E-mail: zeleandrey@yandex.ru.

Memetov Nariman — Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Tambov State Technical University” (392000, Tambov, Sovetskaya St., 106), PhD, Associate Professor, Head of the Department, nanotechnology specialist. E-mail: memetov.nr92@mail.tstu.ru.

Yagubov Viktor — Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Tambov State Technical University” (392000, Tambov, Sovetskaya St., 106), PhD, engineer, nanotechnology specialist. E-mail: vitya-y@mail.ru.

Chapakov Nikolay — Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Tambov State Technical University” (392000, Tambov, Sovetskaya St., 106), senior laboratory assistant, nanotechnology specialist. E-mail: vitya-y@mail.ru.

Stolyarov Roman — Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Tambov State Technical University” (392000, Tambov, Sovetskaya st., 106), PhD, Associate Professor, nanotechnology specialist. E-mail: stolyarovra@mail.ru

Gerasimova Alena — Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Tambov State Technical University” (392000, Tambov, Sovetskaya st., 106), PhD, assistant of the Department, nanotechnology specialist. E-mail: alyona_gerasimova_92@mail.ru.

Mkrtychyan Elina — Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Tambov State Technical University” (392000, Tambov, Sovetskaya st., 106), engineer, sorption specialist. E-mail: elina.mkrtychyan@yandex.ru.