

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ МЕТАНА В МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ
СТРУКТУРЕ MOF *Al-VTC*

© 2019 г. М. К. Князева¹, *, А. Ю. Цивадзе¹, О. В. Соловцова¹, А. А. Фомкин¹,
А. А. Прибылов¹, А. В. Школин¹, А. Л. Пулин¹, И. Е. Меньщиков¹

¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Россия 119071 Москва, Ленинский проспект, 31, стр. 4

*e-mail: batrakovamk@mail.ru

Поступила в редакцию 20.06.2018 г.

После доработки 09.07.2018 г.

Принята к публикации 25.07.2018 г.

На синтезированном металлорганическом каркасе MOF *Al-VTC* с удельной площадью поверхности $S_{БЭГ} = 1422 \text{ м}^2/\text{г}$, исследована адсорбция природного газа метана при давлениях до 40 МПа и температурах 303, 313, 323, 333 К. Максимальная адсорбция метана при температуре 303 К и давлении 40 МПа на *Al-VTC* достигает 10.36 ммоль/г; начальная теплота адсорбции $\sim 14 \text{ кДж/моль}$. В наиболее востребованной области давлений аккумуляирования метана 3.5–10.0 МПа, количество аккумуляированного метана в системе с *Al-VTC* достигает 120–130 м³(н. т. д.)/м³. Количество метана, запасаемого в системе с адсорбентом *Al-VTC* и без адсорбента при 3.5 МПа различается примерно в 2 раза; при 7.0 и 20.0 МПа различие практически отсутствует; при 40 МПа емкость без адсорбента содержит газа больше чем с адсорбентом: для *Al-VTC* на 25%. Для адсорбционного аккумуляирования метана на MOF-структуре *Al-VTC* наиболее эффективен интервал давлений 3.5–6 МПа. Абсолютная эффективность адсорбционного аккумуляирования метана растет с понижением температуры.

Ключевые слова: металлорганическая каркасная структура, MOF, алюминий, VTC, адсорбция, микроразрывы, мезопоры, высокие давления

DOI: 10.1134/S0044185619010066

ВВЕДЕНИЕ

Общемировое уменьшение природных запасов нефти и нарастание отрицательного воздействия на природу применения тяжелых углеводородных топлив в энергетических установках обуславливает тенденции разработки и применения новых видов энергоносителей. Природный газ метан по энергоемкости, экологичности продуктов сгорания, а также широкой распространенности, является конкурентным видом топлива, способным занять ведущую позицию среди источников энергии в ближайшем будущем [1].

Основной проблемой при использовании природного газа в различных энергетических установках является разработка систем его хранения в концентрированном состоянии. Традиционные способы хранения и транспортировки природного газа в компримированном виде (КПГ) или сжиженном виде (СПГ) отличаются высокой пожаро-, взрывоопасностью, необходимостью использования специализированного энергозатратного оборудования [2]. Как альтернативные способы хранения природного газа разрабатываются газогидратный [3, 4] и метод растворения в раз-

личных углеводородных средах [5]. Газогидратный способ существенно ограничен по температурному интервалу (0–40°C) и не приемлем для общепромышленного применения. При его использовании возникают трудности создания специальных термобарических условий образования и использования газогидратов. Метод растворения метана – технически трудно реализуемый и высокочрезвычайно затратный метод, требующий дополнительной очистки метана от паров растворителя.

Наиболее перспективным среди альтернативных способов хранения и транспортировки природного газа может быть адсорбционный (АПГ). Метод АПГ позволяет, при использовании специальных микропористых адсорбентов, существенно увеличить плотность метана, вплоть до плотности близкой к плотности жидкости. Такое состояние адсорбированного газа в микропорах является следствием наложения потенциальных полей противоположных стенок микропор твердого тела при их размерах до 3.0–3.2 нм, соизмеримых с размерами сорбируемых молекул [6]. В микропорах адсорбированный метан находится в особом, нанодиспергированном состоянии (НДС). Высокие энергии взаимодействия “ад-

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики адсорбента *Al-VTC*

Характеристика, размерность	Значение
Удельная площадь поверхности, $S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	1422
Удельный объем микропор, W_0 , см ³ /г	0.59
Эффективный радиус микропор по Дубинину, x_0 , нм	0.82
Предельная величина адсорбции в микропорах, a_0 , ммоль/г	17.00
Характеристическая энергия адсорбции азота, E , кДж/моль	4.83
Характеристическая энергия адсорбции бензола, E_0 , кДж/моль	14.6
Суммарный объем пор, W_s , см ³ /г	1.17
Объем мезопор, $W_{\text{ме}}$, см ³ /г	0.58
Поверхность мезопор, $S_{\text{ме}}$, м ² /г	436

сорбент–метан” и “метан–метан” в микропорах приводят, в результате к уменьшению давлений заправки при хранения метана, также улучшаются показатели энергоэффективности, пожаро- и взрывобезопасности систем хранения АПГ. Свойства адсорбента, таким образом, определяют эффективность АПГ-технологии. Отсутствие у молекул метана – основного компонента природного газа, дипольного и квадрупольного моментов, уменьшает энергию адсорбционного взаимодействия. Поэтому важную роль играют структурно-энергетические свойства адсорбента. Наряду с микропористыми углеродными адсорбентами для аккумулирования природного газа метана в последнее десятилетие перспективными рассматриваются пористые металлоорганические каркасные структуры (MOF-структуры; MOF – Metal Organic Frameworks) [7]. MOF-структуры часто включает в себя катионы металлов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mo^{3+} , Cr^{3+} , а также лантаноиды [8, 9] или металлсодержащие кластеры, связанные полиорганическими лигандами (линкерами). Образуются пространственные 3d-сети с порами разных размеров и форм. Органические линкеры, как правило, ди-, три- или тетраденатные лиганды, представляют собой органические карбоновые кислоты или гетероциклы. Измеренная поверхность по методу БЭТ может достигать нескольких тысяч м²/г. MOF-структуры характеризуются набором уникальных физических и химических свойств, которые не наблюдаются у других пористых неорганических материалов, таких как, активированные угли и цеолиты. К этим свойствам относятся высокая пористость и удельная поверхность, регулярная кристаллическая структура, узкое распределение

пор по размерам и форме, наличие катионов на поверхности пор, высокая энергетическая гетерогенность [10]. Эти свойства и определили широкий интерес к MOF-структурам, как к перспективным аккумуляторам метана. В [11] описаны структурно-энергетические свойства синтезированной новой MOF-структуры *Al-VTC* с высокой удельной поверхностью 1422 м²/г, которая по оценкам [12] может быть перспективной для аккумулирования природного газа метана. В связи с этим представлялось важным и актуальным исследовать адсорбцию метана на таком адсорбенте.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Адсорбент

Металл-органическая каркасная пористая структура MOF *Al-VTC* синтезирована на основе тримезиновой кислоты (1,3,5 – бензолтрикарбоновая кислота (H_3BTC)), кристаллогидрата нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и растворителя N,N-диметилформаида [11]. Структурно-энергетические характеристики синтезированной высокоактивной металлоорганической каркасной структуры *Al-VTC* представлены в табл. 1.

Наличие значительного объема микропор $W_0 = 0.59$ см³/г, при величине удельной поверхности $S_{\text{БЭТ}} = 1422$ м²/г и высокой стандартной характеристической энергии адсорбции $E_0 = 14.6$ кДж/моль, создает хорошие перспективы использования *Al-VTC* для адсорбционного аккумулирования метана. Благоприятным фактором для увеличения скорости адсорбции-десорбции в таких системах является большой объем мезопор с диаметрами ~5.0 нм.

Адсорбат

Метан (CH_4) по данным [13] обладает следующими физико-химическими свойствами: молекулярная масса: $\mu = 16.0426$ г/моль; нормальная температура кипения $T_b = 111.66$ К; критическая температура $T_c = 190.77$ К; критическое давление $P_c = 4.626$ МПа.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы адсорбции

Адсорбцию метана на MOF-структуре *Al-VTC* измеряли объемно-весовым методом на оригинальной установке ИФХЭ РАН [14] при температурах 303, 313, 323, 333 К и давлениях от 0.1 до 40 МПа. Погрешности измерений по давлению и температуре составили ± 0.015 МПа и ± 0.3 К соответственно, по адсорбции $\pm 4 \times 10^{-4}$ г. В экспериментах определяли избыточную адсорбцию

$$\Gamma = \frac{(V - V_a)\rho(p, T)}{m_0}, \quad (1)$$

где V – объем адсорбера; V_a – объем адсорбента по гелиевой калибровке; $\rho(p, T)$ – плотность равновесной газовой фазы при давлении p и температуре T ; m_0 – масса регенерированного адсорбента.

Абсолютную адсорбцию, как полное содержание вещества в микропорах определяли по (2):

$$a = \Gamma + W_0\rho_g, \quad (2)$$

где a – адсорбция полного содержания при заданных давлении и температуре, [ммоль/г]; Γ – избыточная адсорбция, [ммоль/г]; W_0 – удельный объем микропор адсорбента, [см³/г]; $\rho(p, T)$ – плотность газовой фазы при заданных давлении и температуре, [ммоль/см³]. Зависимости адсорбции полного содержания метана на MOF-структуре *Al-BTC* от давления при температурах 303, 313, 323 и 333 К представлены на рис. 1 в координатах $a = f(\ln P)$.

Из рис. 1 следует, что адсорбция метана во всем интервале измеренных давлений растет вплоть до давлений 40 МПа. Максимальная адсорбция метана 10.36 ммоль/г достигается при температуре 303 К. В табл. 2 представлены величины адсорбции метана при 303 К и характерных давлениях, используемых для сравнения в литературе, для оценки эффективности адсорбционного аккумулирования метана [12, 15]. Здесь же, для сравнения, представлены данные по адсорбции метана на MOF-структуре A520 фирмы BASF, близкой по составу к MOF-структуре *Al-BTC* [16].

Из табл. 2 следует, что величины адсорбции на обеих MOF-структурах близки вплоть до 20 МПа. Заметные различия наблюдаются лишь при 40 МПа вероятно из-за более высокого объема микропор у *Al-BTC*.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ МОЛЬНАЯ ИЗОСТЕРИЧЕСКАЯ ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ

Энергетика адсорбции отражает межмолекулярные взаимодействия между молекулами адсорбата и поверхностью твердого тела, а также взаимодействия между адсорбированными молекулами. По определению [17, 18] дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции (q_{st}) является разностью между мольной энтальпией равновесного газа h_g и дифференциальной мольной изостерической энтальпией системы “адсорбент–адсорбат” $(\partial H_1/\partial a)_T$

$$q_{st} = h_g - (\partial H_1/\partial a)_T. \quad (3)$$

С учетом неидеальности газовой фазы и инертности адсорбента, теплота адсорбции q_{st} , вычисляется по (4):

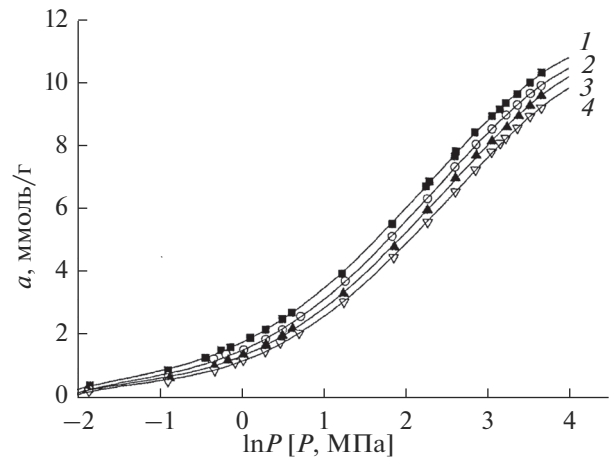


Рис. 1. Изотермы полного содержания адсорбции CH₄ на MOF-структуре *Al-BTC* при температурах, К: 1 – 303, 2 – 313, 3 – 323, 4 – 333.

$$q_{st} = -RZ \left(\frac{\partial(\ln p)}{\partial(1/T)} \right)_a \left(1 - \left(\frac{\partial v(a)}{\partial a} \right)_T / v_g \right) - \left(\frac{\partial p}{\partial a} \right)_T \left(v_0 - T \left(\frac{\partial v(a)}{\partial T} \right)_a \right), \quad (4)$$

где $z = pv_g/RT$ – коэффициент сжимаемости газовой фазы; v_g – удельный объем газовой фазы; R – универсальная газовая постоянная; $(d \ln p/d(1/T))_a$ – наклон изостер адсорбции; $v(a, T) = V_1(a, T)/m_0$ – удельный приведенный объем адсорбционной системы “адсорбент–адсорбат” (m_0 – масса регенерированного адсорбента).

Из (3) следует, что теплота адсорбции зависит не только от наклона изостеры адсорбции $(\partial \ln p/d(1/T))_a$, но и от неидеальности газовой фазы z , деформации системы – адсорбционной $(\partial v(a)/\partial a)_T$ и термической $(\partial v(a)/\partial T)_a$, крутизны наклона изотермы $(\partial p/\partial a)_T$. Считая адсорбционную деформацию адсорбентов пренебрежимо малой, получаем окончательное уравнение для расчета дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции:

Таблица 2. Зависимость адсорбции метана (ммоль/г) от давления при 303 К на MOF-структуре *Al-BTC* и A520 (BASF)

Адсорбент	Адсорбция метана, ммоль/г				$S_{БЭТ}$, м ² /г	W_0 , см ³ /г
	давление, МПа	3.5	7.0	20		
<i>Al-BTC</i>	4.3	6.5	8.7	10.4	1422	0.59
A520	4.5	6.1	7.2	7.6	1033	0.49

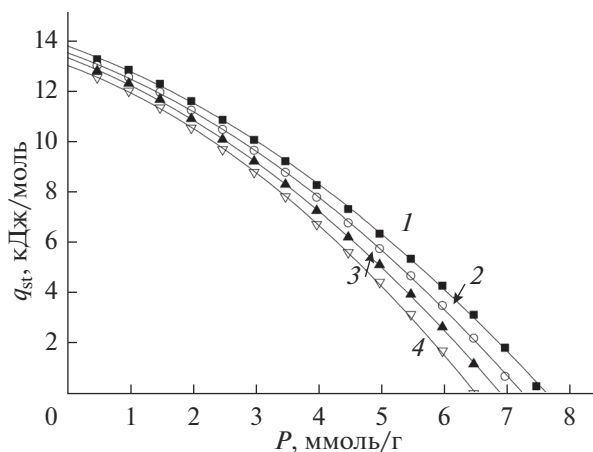


Рис. 2. Дифференциальные теплоты адсорбции CH_4 на MOF-структуре *Al-BTC* при температурах, К: 1 – 303, 2 – 313, 3 – 323, 4 – 333.

$$q_{st} = -RZ \left(\frac{\partial(\ln p)}{\partial(1/T)} \right)_a - \left(\frac{\partial p}{\partial a} \right)_T v_0 \quad (5)$$

Для расчета теплоты адсорбции по экспериментальным данным построили изостеры адсорбции в координатах $\ln P - 1/T$ при $a = \text{const}$. Они в хорошем приближении оказались линейными. На основании (4) рассчитали дифференциальные мольные изостерические теплоты адсорбции метана на MOF – структуре *Al-BTC* при температурах 303, 313, 323, 333 К. Полученные зависимости в координатах $q_{st} = f(a)_T$ представлены на рис. 2.

Как следует из рис. 2, изостерические теплоты адсорбции метана на MOF-структуре *Al-BTC* в зависимости от величины адсорбции падают с ростом адсорбции. Аналогично ведут себя и теплоты адсорбции метана на MOF-структуре A520 (БАСФ) [16]. Падение изостерической теплоты адсорбции метана на MOF-структуре *Al-BTC* обусловлено энергетической гетерогенностью этого адсорбента. Начальная теплота адсорбции метана на *Al-BTC* – 14 кДж/моль заметно ниже по сравнению с A520 (22 кДж/моль), что и определяет более высокую адсорбцию метана на A520 при 3.5 МПа (табл. 2). С ростом давления и температуры на теплоту адсорбции сильное влияние начинают оказывать сжимаемость неидеальной газовой фазы $z(P, T)$ и производная $(\partial p / \partial a)_T$, растущая с ростом давления и уменьшения крутизны изотермы адсорбции. Верев кривых дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции от величины адсорбции метана отражает действие всех этих факторов.

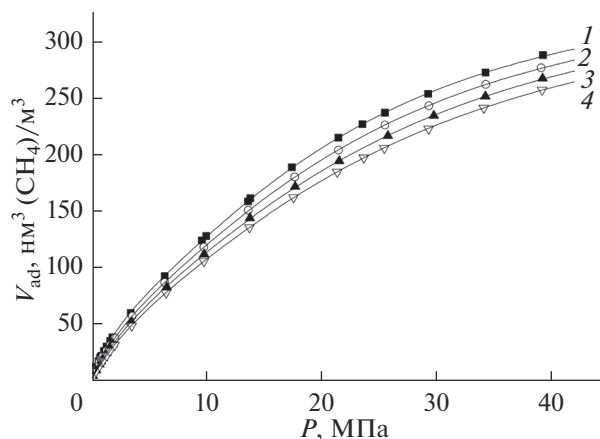


Рис. 3. Удельная объемная емкость аккумуляции метана в системе хранения от давления при температурах, К: 1 – 303, 2 – 313, 3 – 323, 4 – 333.

УДЕЛЬНАЯ ОБЪЕМНАЯ ЕМКОСТЬ АККУМУЛИРОВАНИЯ МЕТАНА

Удельная объемная емкость адсорбционной системы хранения складывается из объема газа находящегося в микропорах адсорбента и газовом состоянии в мезопорах и в межзерновом пространстве адсорбента.

Эффективность адсорбционного аккумуляции газа определяется количеством аккумулярованного газа в системе с адсорбентом $V_{уд}$ при определенных P и T в кубическом метре системы хранения $[\text{м}^3(\text{н. т. д.})/\text{м}^3]^1$. На рис. 3 представлены зависимости удельных объемных емкостей аккумуляции метана на MOF-структуре *Al-BTC* от давления при температурах 303, 313, 323, 333 К.

Как следует из рис. 3 удельная объемная емкость аккумуляции метана на MOF-структуре *Al-BTC* при температурах 303, 313, 323, 333 К и давлении 40 МПа составляет 250–270 $\text{м}^3(\text{н. т. д.})/\text{м}^3$. В табл. 3 представлены величины удельных объемных емкостей адсорбционного аккумуляции метана на MOF-структуре *Al-BTC* и A520 (БАСФ) при 303 К и характерных давлениях, используемых для сравнения в литературе [15, 16].

Из табл. 3 следует, что удельная объемная емкость аккумуляции метана у MOF-структуры *Al-BTC* и A520 примерно одинакова при давлениях до 20 МПа. Количество метана, запасаемого в системе с адсорбентом *Al-BTC* и без адсорбента при 3.5 МПа различается примерно в 2 раза; при 7.0 и 20.0 МПа различие практически отсутствует; при 40 МПа емкость без адсорбента содержит газа больше чем с адсорбентом: для *Al-BTC* ~25%, для A520 – 7%. Увеличение насыпные плотности ад-

¹ $[\text{м}^3(\text{н. т. д.})/\text{м}^3]$ – объем метана при нормальном давлении (101325 Па) и температуре 273.15 К, (н. т. д.), в 1 м^3 системы хранения.

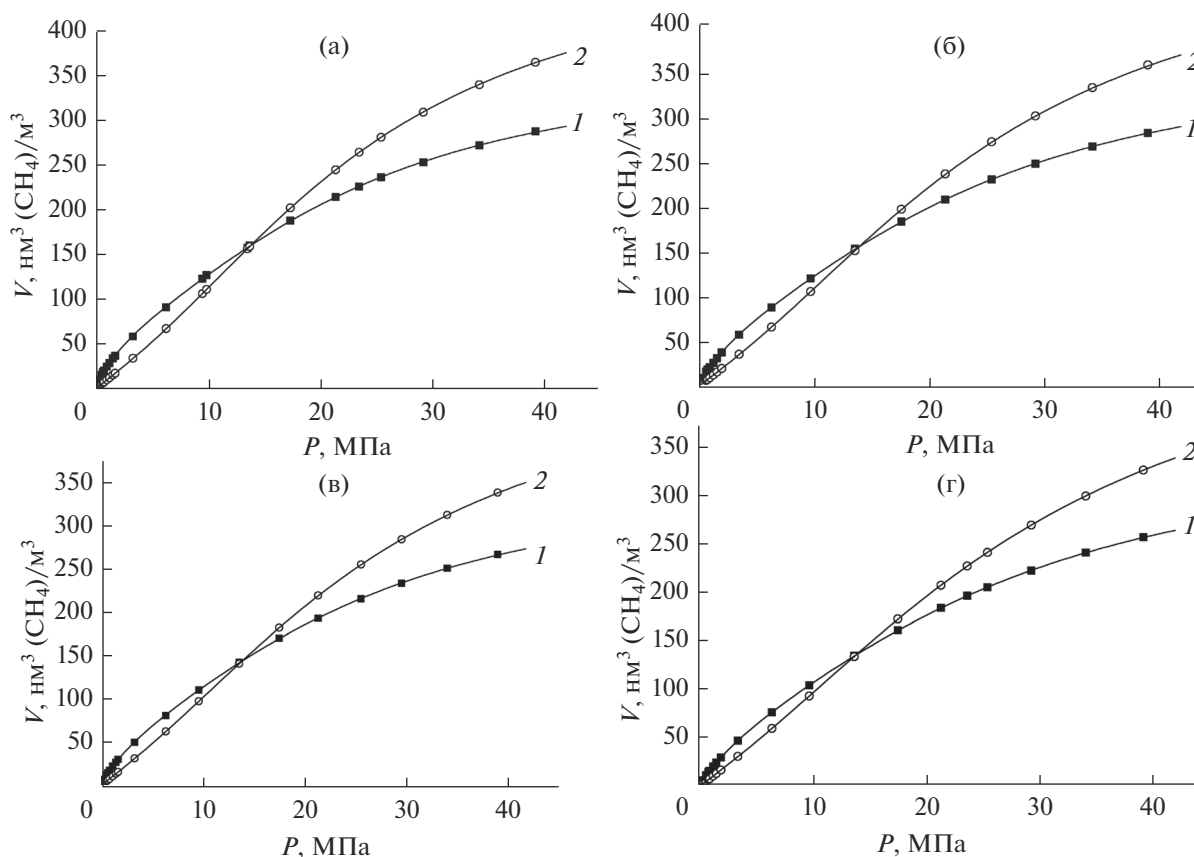


Рис. 4. (а) Удельная объемная емкость аккумуляции метана в системе хранения от давления при температуре 303 К: 1 – с MOF-структурой Al-BTC; 2 – без адсорбента, (б) удельная объемная емкость аккумуляции метана в системе хранения от давления при температуре 313 К: 1 – с MOF-структурой Al-BTC; 2 – без адсорбента, (в) удельная объемная емкость аккумуляции метана в системе хранения от давления при температуре 323 К: 1 – с MOF-структурой Al-BTC; 2 – без адсорбента, (г) удельная объемная емкость аккумуляции метана в системе хранения от давления при температуре 333 К: 1 – с MOF-структурой Al-BTC; 2 – без адсорбента.

сорбентов d за счет технологических приемов, может существенно увеличить удельную объемную емкость аккумуляции метана. На рис. 4а,б,в,г представлены зависимости удельных объемных емкостей аккумуляции метана на

MOF-структуре Al-BTC и в емкости без адсорбента при давлениях до 40 МПа и температурах 303, 313, 323, 333 К.

Как следует из рис. 4а, б, в, г заполнение адсорбентом MOF-структурой Al-BTC приводит к

Таблица 3. Зависимость удельной объемной емкости аккумуляции метана ($\text{m}^3(\text{нТД})/\text{m}^3$) от давления при 303 К на MOF-структурах Al-BTC и A520(БАСФ)

Адсорбент	Удельная объемная емкость аккумуляции метана, $\text{m}^3(\text{нТД})/\text{m}^3$				Насыпная плотность, d , $\text{г}/\text{см}^3$	
	Давление, P , МПа	3.5	7.0	20		40
Al-BTC		65	80	205	270	0.436
A520		55	72	210	325	0.201
Без адсорбента		36	74	210	350	

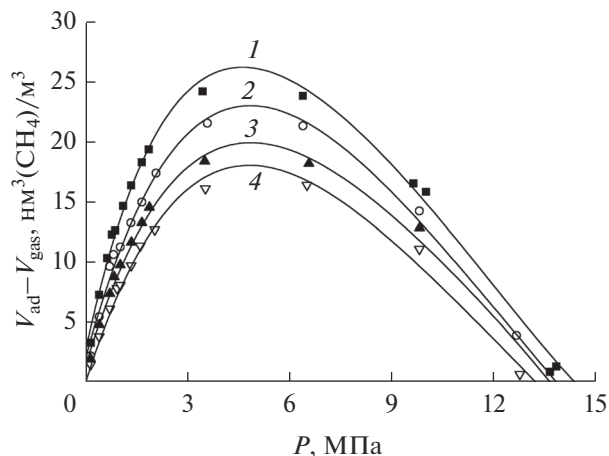


Рис. 5. Абсолютная адсорбционная эффективность адсорбционного аккумуляирования метана на MOF-структуре *Al-BTC* при температурах, К: 1 – 303, 2 – 313, 3 – 323, 4 – 333.

увеличению количества аккумуляируемого метана в системе хранения при давлениях до ~13–15 МПа. При более высоких давлениях изотермы адсорбции стремятся к насыщению и адсорбционная активность адсорбента не компенсирует эффект вытеснения газа из-за его присутствия.

Из рис. 4 следует, что в наиболее востребованной области давлений аккумуляирования метана 3.5–10 МПа, количество аккумуляированного метана в системе с *Al-BTC* может достигать 120–130 м³(н.т.д.)/м³, что создает возможности достижения значений 150 м³(н.т.д.)/м³, установленных требованиями [19].

АБСОЛЮТНАЯ АДСОРБЦИОННАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ АДСОРБЦИОННОГО АККУМУЛИРОВАНИЯ ГАЗА

Абсолютная эффективность адсорбционного аккумуляирования газа определяется как разность между удельной объемной емкостью в системе хранения с адсорбентом V_{ad} (*Al-BTC*) и без адсорбента V_{gas} . На рис. 5 эта разность представлена в зависимости от давления.

Как следует из рис. 5 абсолютная адсорбционная эффективность адсорбционного аккумуляирования метана в зависимости от давления проходит через максимум ~5 МПа. Для адсорбционного аккумуляирования метана на MOF-структуре *Al-BTC* наиболее эффективен интервал давлений 3.5–6 МПа. Абсолютная эффективность адсорбционного аккумуляирования метана растет с понижением температуры. Аналогичные выводы были сделаны также в результате исследования

адсорбции метана на углеродных микропористых адсорбентах [20].

В заключение следует отметить, что максимальная адсорбция метана при температуре 303 К и давлении 40 МПа на синтезированной MOF-структуре *Al-BTC* достигает 10.36 ммоль/г. Начальная теплота адсорбции метана на *Al-BTC* ~14 кДж/моль. В наиболее востребованной области давлений аккумуляирования метана в системе с *Al-BTC* может достигать 120–130 м³(н.т.д.)/м³. Количество метана, запасаемого в системе с адсорбентом *Al-BTC* и без адсорбента при 3.5 МПа различается примерно в 2 раза; при 7.0 и 20.0 МПа различие практически отсутствует; при 40 МПа емкость без адсорбента содержит газа больше чем с адсорбентом: при использовании *Al-BTC* ~25%; при использовании A520 (БАСФ) – 7%. Для адсорбционного аккумуляирования метана на MOF-структуре *Al-BTC* наиболее эффективен интервал давлений 3.5–6 МПа. Абсолютная эффективность адсорбционного аккумуляирования метана растет с понижением температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Solar C., Blanco A.G., Vallone A., Sapag K. // Natural Gas. 2010. P. 205–244. ISBN 978-953-307-112-1.
2. Васильев Ю.Н., Гриценко А.И., Чириков К.Ю. Газо-заправка транспорта. М.: “Недра”, 1995. 435 с.
3. Yevi G.Y., Rogers R.E. // J. Energy Resour. Technol. 1996. V. 118. P. 209–213.
4. Koh C.A. Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates // The Royal Society of Chemistry, 2002.
5. Wang L., Gardeler H., Gmehling J. // Sep. Purif. Technol. 1997. V. 12. P. 35–41.
6. Dubinin M.M. // Progress Surface Membrane Sci., 1975. V. 9. P. 1–70
7. Furukawa H., Cordova K.E., O’Keeffe M., Yaghi O.M. // Science. 2013. V. 341. P. 974.
8. Macgillivray L.R. Metal-organic frameworks: design and application. – John Wiley & Sons, 2010.
9. Zhang Y., Fang D., Liu R., Zhao S., Xiao X., Wang C., Cao Y., Xu W. // Dyes and Pigments. 2016. V. 130. P. 129.
10. Corma A., García H., Llabres i Xamena F.X. // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 4606–4655.
11. Батракова М.К., Соловцова О.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Школин А.В., Ширяев А.А., Высоцкий В.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 6. С. 563–568.
12. Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Романов К.В., Тетеревлев Р.В., Фомкин А.А., Школин А.В., Прибылов А.А., Меньшиков И.Е., Мюллер У., Арнольд Л., Пионткек М. // Наука и техника в газовой промышленности. 2016. Т. 68. № 4. С. 67.
13. Сычев В.В., Вассерман А.А., Загорученко В.А., Козлов А.Д., Спиридонов Г.А., Цымарный В.А. Термодинамиче-

- ские свойства метана. М.: Издательство стандартов, 1979. 348 с.
14. Прибылов А.А., Калашиников С.М., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 6. С. 1233–1238.
 15. Duren T., Sarkisov L., Yaghi O.M., Snurr R.Q. // *Langmuir*. 2004. V. 20. P. 2683.
 16. Fomkin A.A., Tsivadze A.Yu., Aksyutin O.E., Ishkov A.G., Pribylov A.A., Shkolin A.V., Men'shchikov I.E., Romanov K.V., Teterlev R.V., Müller U., Arnold L., Piontek M. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2018. V. 54. № 6. P. 347–353.
 17. Бакаев В.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 12. С. 2648.
 18. Fomkin A.A. // *Adsorption*, 2005. V. 11. № 3/4. P. 425–436.
 19. Atlanta Gas Light Adsorbent Research Group (AGLARG). GRI Report: Adsorbed Natural Gas. Report to US Dept. of Energy, Contract 466590, 1997.
 20. Men'shchikov I.E., Fomkin A.A., Tsivadze A.Yu., Shkolin A.V., Strizhenov E.M., Khozina E.V. Adsorption accumulation of natural gas based on microporous carbon adsorbents of different origin// *Adsorption*. 2017. doi 10.1007/s10450-016-9854-1