

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.183

СУПЕРАКТИВНОСТЬ УГЛЕРОДНОГО АДсорбЕНТА ACS ПРИ АДсорбЦИИ *n*-БУТАНА

© 2022 г. А. А. Фомкин¹, *, А. А. Прибылов¹, И. Е. Меньшиков¹, А. В. Школин¹

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

*e-mail: fomkinaa@mail.ru

Поступила в редакцию 26.02.2021 г.

После доработки 12.03.2021 г.

Принята к публикации 26.03.2021 г.

Адсорбция *n*-бутана исследована на микропористом углеродном адсорбенте ACS с широким распределением пор по размерам при давлениях до 0.25 МПа и температурах 303, 313, 323 и 333 МПа. Удельный объем микропор адсорбента составляет 2.000 см³/г. Адсорбент ACS имеет бимодальное распределение объема пор по размерам при эффективных размерах пор 1.42 и 3.8 нм. Максимальная величина адсорбции *n*-бутана при температуре 303 К и давлении 0.231 МПа достигает 18.62 ммоль/г. Удельная поверхность по БЭТ составляет $S_{\text{БЭТ}} = 2560$ м²/г. Начальная дифференциальная молярная теплота адсорбции *n*-бутана на адсорбенте ACS составляет 29.1 кДж/моль. Дифференциальные молярные теплоты адсорбции *n*-бутана на адсорбенте ACS слабо зависят от температуры и проходят через максимум ~30 кДж/моль при адсорбции ~12 ммоль/г. Дальнейший рост адсорбции *n*-бутана до 16 ммоль/г приводит к падению теплоты адсорбции до ~25 кДж/моль. Адсорбция *n*-бутана описана с использованием двухчленного уравнения теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Отмечено, что бимодальное уравнение ТОЗМ хорошо описывает адсорбцию *n*-бутана по структурно-энергетическим параметрам адсорбента, определенным по парам бензола и азота во всей изученной области давлений и температур.

Ключевые слова: адсорбция, микропористый углеродный адсорбент, *n*-бутан, бипористая структура, теория объемного заполнения микропор, теплота адсорбции

DOI: 10.31857/S0044185622030081

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных и востребованных компонентов природного газа, газового конденсата, попутных нефтяных газов, является *n*-бутан [1]. Широко известно его применение как компонента энергетической пропан-бутановой смеси с разным процентным содержанием обоих газов в зависимости от климатических условий в бытовых условиях и в качестве топлива автомобилей [2, 3]. Содержание *n*-бутана в природном газе, как правило, колеблется в интервале 0.1–4 мас. %. В попутных газах нефтедобычи и нефтепереработки 16–20 мас. % [4]. В газовой отрасли задачи выделения легких углеводородов, в том числе *n*-бутана, из природного газа являются важными и актуальными, поскольку эти процессы позволяют дополнительно получать углеводороды для химической промышленности без существенной потери энергоемкости природного газа. Для решения этих задач в основном используются криогенные технологии (низкотемпературная сепарация, конден-

сация, ректификация) [5]; реже – мембранные [6] и адсорбционные [7] технологии. При малых содержаниях *n*-бутана в природном газе открываются перспективы создания энергоэффективной сорбционной технологии его выделения из-за высокой селективности адсорбции *n*-бутана на активных углях [7].

Микропористые углеродные адсорбенты обладают высокой адсорбционной емкостью по парам легких углеводородов (этан, пропан, бутан) поскольку их энергии адсорбции на углеродных поверхностях значительно превышают энергии адсорбции основного компонента природного газа – метана [8]. Эффективность адсорбционного разделения существенно зависит от структурно-энергетических характеристик адсорбентов и прежде всего от развитости объема микропор адсорбента [9].

В связи с этим, важной и актуальной задачей является исследование процесса адсорбции *n*-бутана на адсорбенте, обладающем высоким удель-

ным объемом пор и позволяющем увеличить эффективность разделения компонентов природного газа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбент

В работе использовали микропористый углеродный адсорбент ACS, синтезированный методом термохимической активации смеси фенол-формальдегидной смолы, кукурузного декстрина, этиленгликоля и гидроксида калия при 750°C [10]. Структурно-энергетические характеристики адсорбента ACS определяли по изотерме 77 К адсорбции–десорбции паров азота на установке Autosorb-iQ (Quantachrom) (рис. 1).

Как следует из рис. 1, в a, p -координатах изотерма адсорбции имеет три области, существенно различающиеся темпом роста адсорбции: I-я – область начального заполнения микропор. С ростом давления от 0 до 2 кПа происходит резкий рост адсорбции (0–20 ммоль/г); адсорбция в области II характеризуется более пологим ходом адсорбции (20–48 ммоль/г) при давлениях от 2 до 40 кПа; в области III, при давлениях около ~40–50 кПа в области заполнения (40–55 ммоль/г), наблюдается резкое замедление адсорбции и происходит уполаживание изотермы. Резкое изменение хода изотермы адсорбции в области заполнения микропор при $a \approx 20$ ммоль/г указывает на хорошо выраженную бимодальность структуры активно-го угля ACS.

На рис. 2 представлены результаты *DFT*-расчетов распределения пор по размерам адсорбента ACS.

Из рис. 2 следует, что адсорбент ACS имеет два характерных максимума при ~1.5 и ~3–3.8 нм, что указывает на бимодальный характер распределения микропор пор по размерам. По классификации М.М. Дубинина микропоры с размерами до 1.6 нм относятся к собственно микропорам, а в интервале 1.6–3–3.2 нм относятся к супермикропорам [11].

Обработка изотермы адсорбции азота с использованием Теории объемного заполнения микропор Дубинина (ТОЗМ) для бимодального распределения микропор по размерам, приводит к общему объему микропор адсорбента ACS равному $W_0 = 2.000$ см³/г. Структурно-энергетические характеристики адсорбента ACS по ТОЗМ представлены в табл. 1.

Полученные результаты оценки ширины пор по ТОЗМ и методу *DFT* в хорошем приближении согласуются друг с другом.

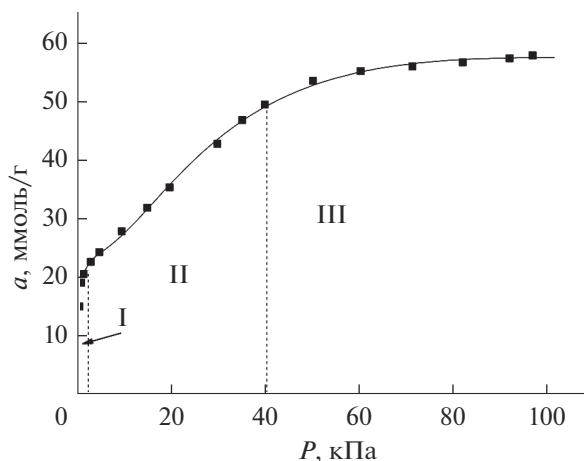


Рис. 1. Изотерма адсорбции азота при 77 К на адсорбенте ACS. Значки – эксперимент, сплошные линии – аппроксимация.

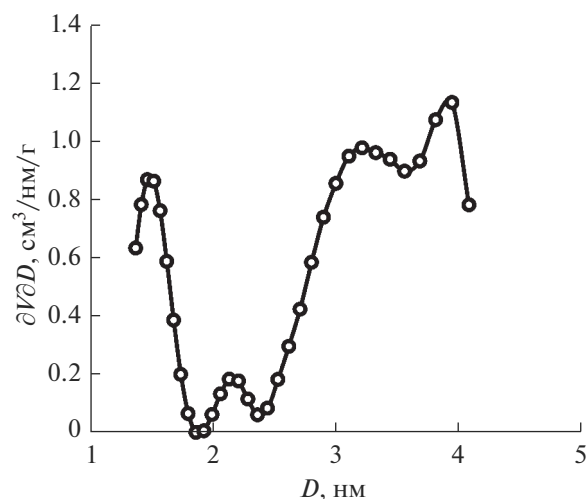


Рис. 2. Распределение объема пор по размерам адсорбента ACS $dV/dD = f(D)$, (см³ г⁻¹ нм⁻¹), полученное методом *DFT* для цилиндрических пор (*QSDFT*-модель). V – объем пор, (см³/г); D – диаметр пор (нм).

Удельная поверхность адсорбента ACS, определенная по методу БЭТ составила $S_{БЭТ} = 2560$ м²/г; удельный объем микропор составляет $W_0 = 2.000$ см³/г; объем мезопор не велик, составляет $\sim V_{ME} = 0.008$ см³/г; общий удельный объем пор $W_s = (W_0 + V_{ME}) = 2.008$ см³/г. При пересчете характеристических энергий с азота на стандартный пар бензол использовали коэффициент подобия $\beta = E_{N_2}/E_{C_6H_6} = 0.33$.

Адсорбат

В работе использовали газообразный *n*-бутан (*n*-C₄H₁₀) высокой чистоты 99.999%. По данным

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики адсорбента ACS

Удельный объем микропор, ($W_0 = W_{01} + W_{02}$), см ³ /г	2.000
Удельный объем микропор первой моды, W_{01} , см ³ /г	0.930
Удельный объем микропор второй моды, W_{02} , см ³ /г	1.070
Характеристическая энергия адсорбции по бензолу первой моды, $E_{01(C_6H_6)}$, кДж/моль	16.94
Характеристическая энергия адсорбции по бензолу второй моды, $E_{02(C_6H_6)}$, кДж/моль	3.95
Ширина микропор первой моды, x_{01} , нм	1.42
Ширина микропор второй моды, x_{02} , нм	3.8
Удельная поверхность по азоту $S_{БЭТ}$, м ² /г	2560
Удельный объем мезопор, V_{ME} , см ³ /г	0.008
Общий удельный объем пор, ($W_s = W_0 + V_{ME}$), см ³ /г	2.008

[12] он обладает следующими физико-химическими характеристиками: молекулярная масса: $\mu = 58.120$ г/моль; температура плавления $T_{тр} = 134.8^\circ\text{C}$; нормальная температура кипения $T_b = 272.6$ К; критическая температура $T_c = 425.1$ К; критическое давление $p_c = 3.796$ МПа.

Плотность жидкого *n*-бутана при температуре кипения $\rho_c = 0.6015$ г/см³.

Методика измерения адсорбции

Для измерения адсорбции *n*-бутана на активном угле ACS использовали методику объемно-весовых измерений [13]. Адсорбцию определяли как полное содержание адсорбата в микропорах. Объем адсорбента с микропорами рассчитали с учетом объема углеродного скелета, определенного по гелию, и объема микропор, определенно по ТОЗМ.

$$a = (N - (V - V_a)\rho_g) / m_0. \quad (1)$$

Здесь N – количество газа в измерительной ячейке; V – общий объем измерительной ячейки; V_a – объем адсорбента с микропорами; ρ_g – плотность газовой фазы при заданном давлении P и температуре T ; m_0 – масса регенерированного адсорбента. Погрешность измерений давления составляла ± 0.015 МПа; температуры ± 0.3 К; адсорбции $\pm 4 \times 10^{-4}$ г, с доверительной вероятностью 0.95.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы адсорбции *n*-бутана

Экспериментальные изотермы адсорбции *n*-бутана на адсорбенте ACS при температурах 303, 313, 323 и 333 К представлены на рис. 3. Как

следует из рис. 3, изотермы адсорбции во всей области исследованных температур характеризуются плавным подъемом с ростом давления. С ростом температуры адсорбция *n*-бутана падает, что отвечает процессу физической адсорбции. Изотермы адсорбции обратимы и на них отсутствуют скачкообразные изменения, характерные для конденсационных процессов.

В области давлений до 0.05 МПа подъем изотерм наиболее крутой и происходит наиболее интенсивное заполнение микропор, что благоприятно скажется на селективной сорбции *n*-бутана из природного газа. При давлении ~ 0.2 МПа и температуре 303 К адсорбция *n*-бутана достигает значения 18.4 ммоль/г (104.4 мас. %), стремясь к насыщению.

Численные значения абсолютной адсорбции *n*-бутана на микропористом активном угле ACS

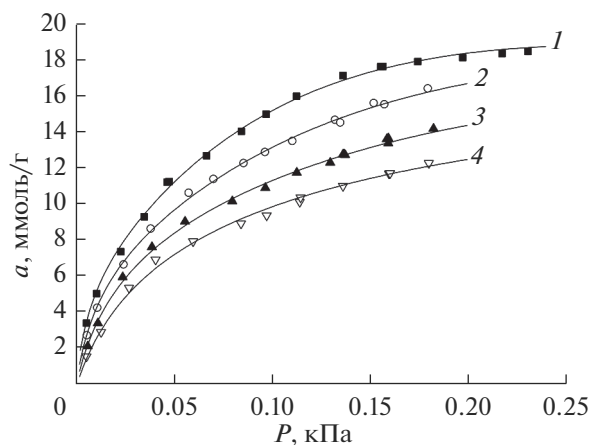


Рис. 3. Изотермы адсорбции *n*-бутана на микропористом углеродном адсорбенте ACS при температурах, К: 1 – 303.0; 2 – 313.0; 3 – 323.0; 4 – 333.0. Символы – эксперимент; сплошные линии – аппроксимация.

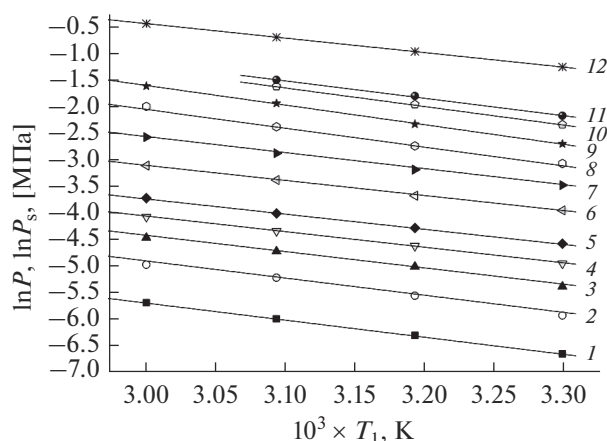


Рис. 4. Изостеры адсорбции полного содержания *n*-бутана на микропористом активном угле ACS при величинах адсорбции *a*, ммоль/г: 1 – 1.0; 2 – 2.0; 3 – 3.0; 4 – 4.0; 5 – 5.0; 6 – 7.0; 7 – 9.0; 8 – 11.0; 9 – 13.0; 10 – 15.0; 11 – 16.0; 12 – линия давления насыщенного пара *n*-бутана. Символы – эксперимент, сплошные линии – аппроксимация.

при температурах 303, 313, 323, 333 К представлены в табл. 2.

Изостеры адсорбции

По экспериментальным данным изотерм адсорбции *n*-бутана на адсорбенте ACS построены

изостеры адсорбции (рис. 4) в координатах $\ln P - f(1/T)_a$.

Изостеры адсорбции хорошо аппроксимируются прямыми линиями во всем интервале исследованных температур и давлений. Данный факт отмечался ранее для адсорбции газов и паров на микропористых адсорбентах и в других работах [14–19]. Свойство линейности изостер адсорбции свидетельствует о том, что адсорбированный газ в микропорах находится в особом, ассоциированном состоянии, отличном от состояния жидкости. Микропористая структура адсорбента препятствует образованию зародышей жидкой фазы и возникновению фазовых переходов первого рода. С практической точки зрения свойство линейности изостер адсорбции позволяет проводить расчеты адсорбции в широком интервале температур и давлений по минимальной информации, не прибегая к трудоемким экспериментальным измерениям.

Дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции

Теплота адсорбции отражают энергетику всего адсорбционного процесса, включающего энергетику межмолекулярных взаимодействий адсорбированных молекул с поверхностью адсорбента и между собой. Дифференциальная мольная теп-

Таблица 2. Изотермы адсорбции полного содержания *n*-бутана на микропористом углеродном адсорбенте ACS

303 К		313 К		323 К		333 К	
<i>P</i> , МПа	<i>a</i> , ммоль/г	<i>P</i> , МПа	<i>a</i> , ммоль/г	<i>P</i> , МПа	<i>a</i> , ммоль/г	<i>P</i> , МПа	<i>a</i> , ммоль/г
0.006	3.315	0.006	2.8436	0.006	2.225	0.006	1.660
0.011	5.148	0.011	4.378	0.011	3.512	0.013	3.018
0.023	7.483	0.025	6.772	0.024	6.066	0.027	5.482
0.035	9.483	0.038	8.766	0.039	7.745	0.041	7.043
0.047	11.35	0.058	10.76	0.056	9.159	0.060	8.056
0.048	11.37	0.070	11.53	0.080	10.29	0.084	9.053
0.067	12.81	0.086	12.41	0.097	11.03	0.098	9.502
0.085	14.16	0.097	13.03	0.113	11.88	0.114	10.26
0.097	15.12	0.111	13.64	0.118	12.12	0.115	10.50
0.113	16.12	0.135	14.66	0.138	12.86	0.137	11.14
0.136	17.27	0.158	15.68	0.159	13.74	0.160	11.85
0.156	17.76	0.180	16.56	0.160	13.79	0.180	12.41
0.157	17.77			0.183	14.32		
0.175	18.04						
0.198	18.27						
0.218	18.50						
0.231	18.62						

лота адсорбции q_{st} является одним из важных энергетических параметров адсорбционных систем адсорбции, поскольку позволяет учесть неизотермичность процесса.

Дифференциальная мольная теплота адсорбции определяется как разность мольной энтальпии газовой фазы h_g и дифференциальной мольной энергии адсорбционной системы $\varepsilon_a = \left(\frac{\partial E_1}{\partial a}\right)_T$ [20]:

$$q_d = h_g - \varepsilon_a, \quad (2)$$

где E_1 – энергия системы “адсорбент–адсорбат”.

Теплоту адсорбции рассчитывали по общему уравнению, учитывающему неидеальность газовой фазы при высоких давлениях z и адсорбционно стимулированную деформацию адсорбента при адсорбции [21]:

$$q_d = -zR \left(\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)}\right)_a \left(1 - \frac{v_a}{v_g}\right) + T \left(\frac{\partial P}{\partial a}\right)_T \left(\frac{\partial V_1}{\partial T}\right)_a + P \left(\frac{\partial V_1}{\partial a}\right)_T, \quad (3)$$

где $z = PV_g/RT$ – коэффициент сжимаемости равновесной газовой фазы при давлении P , температуре T ; R – универсальная газовая постоянная; $V_1 = V_1(a, T)$ – объем адсорбента с микропорами; $v_a = (\partial V_1/\partial a)_T$ – дифференциальный мольный объем адсорбционной системы; v_g – удельный объем газовой фазы.

В (2) $v_a \ll v_g$.

Оценки показывают, что при адсорбции паров при температуре ниже критической относительная адсорбционная деформация углеродных адсорбентов не превосходит ~1% [22–26]. При этом вклад интенсивностей адсорбционной $(dV_1/da)_T$ и температурной деформации $(dV_1/dT)_a$ углеродных адсорбентов не превосходит 3–5%.

Результаты расчетов дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции n -бутана на микропористом углеродном адсорбенте ACS по экспериментальным данным, представлены на рис. 5.

Численные значения дифференциальной теплоты адсорбции n -бутана на адсорбенте ACS представлены в табл. 3.

Как следует из рис. 5, рассчитанные дифференциальные мольные теплоты адсорбции n -бутана на адсорбенте ACS слабо зависят от температуры и проходят через максимум при высоких заполнениях микропор адсорбента.

Теплота адсорбции n -бутана на микропористом адсорбенте ACS в начале падает с ~29 до ~23 кДж/моль при росте адсорбции n -бутана до

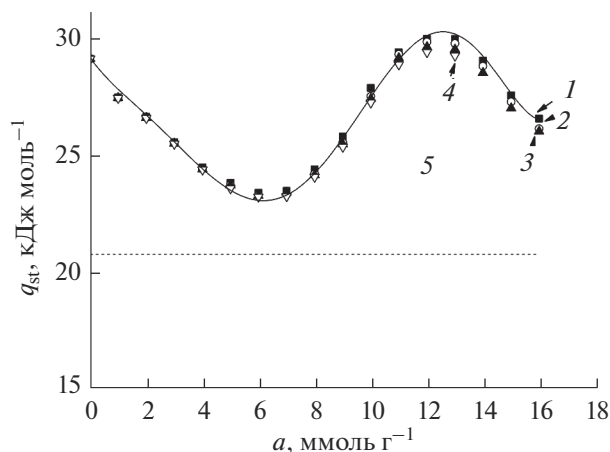


Рис. 5. Зависимость дифференциальной мольной теплоты абсолютной адсорбции n -бутана на микропористом активном угле ACS от величины адсорбции при температурах, К: 1 – 303.0; 2 – 313.0; 3 – 323.0; 4 – 333.0; 5 – теплота конденсации бутана при 303 К. Символы – экспериментальные данные; линии – аппроксимация. Пунктирная линия $q_l = 20.72$ кДж/моль теплота конденсации n -бутана при 303 К.

~6 ммоль/г, а затем возрастает до ~30 кДж/моль при увеличении адсорбции до 12 ммоль/г. Дальнейший рост адсорбции n -бутана до 16–18 ммоль/г приводит к падению теплоты адсорбции до ~25 кДж/моль.

Полученный результат роста дифференциальной теплоты адсорбции углеводорода на микропористом активном угле при высоких заполнениях микропор является редким случаем в термодинамике адсорбции на микропористых углеродных адсорбентах. Аналогичное явление, но в меньшей степени выраженное, наблюдалось в работе [27]. В общем случае дифференциальная теплота адсорбции на микропористых адсорбентах падает с ростом заполнения микропор вследствие постепенного заполнения наиболее энергетически выгодных центров адсорбции [28]. Рост теплоты адсорбции при высоких заполнениях обычно связан с дополнительным вкладом энергии взаимодействий “адсорбат–адсорбат”, приводящем к образованию адсорбционных ассоциатов [29–33].

Поведение кривых дифференциальной теплоты адсорбции n -бутана на адсорбенте ACS очевидно является следствием широкого, бимодального распределения пор по размерам, а также процессов ассоциирования молекул n -бутана в микропорах при высоких заполнениях микропор, приводящими к увеличению вклада межмолекулярных отталкиваний на малых расстояниях. Дифференциальная теплота адсорбции во всей обла-

Таблица 3. Дифференциальные молярные теплоты адсорбции *n*-бутана ($n\text{-C}_4\text{H}_{10}$) на микропористом углеродном адсорбенте ACS

303 К		323 К		313 К		333 К	
<i>a</i> , ммоль/г	<i>q_d</i> , кДж/моль	<i>a</i> , ммоль/г	<i>q_d</i> , кДж/моль	<i>a</i> , ммоль/г	<i>q_d</i> , кДж/моль	<i>a</i> , ммоль/г	<i>q_d</i> , кДж/моль
0	29.099	0	29.098	0	29.099	0	29.097
1	27.936	1	27.42	1	27.424	1	27.417
2	26.604	2	26.569	2	26.576	2	26.563
3	25.523	3	25.47	3	25.481	3	25.46
4	24.441	4	24.367	4	24.381	4	24.353
5	23.774	5	23.676	5	23.692	5	23.556
6	23.358	6	23.228	6	23.249	6	23.196
7	23.439	7	23.377	7	23.297	7	23.211
8	24.352	8	24.116	8	24.16	8	24.044
9	25.765	9	25.437	9	25.503	9	25.328
10	27.843	10	27.381	10	27.483	10	27.221
11	29.372	11	29.122	11	29.286	11	28.846
12	29.947	12	29.594	12	29.813	12	29.379
13	29.932	13	29.487	13	29.748	13	29.224
14	29.007	14	28.496	14	28.776	—	—
15	27.519	15	26.971	15	27.25	—	—
16	26.534	16	25.986	16	26.095	—	—

сти заполнения микропор превышает теплоту конденсации *n*-бутана $q_l = 20.72$ кДж/моль при температуре 303 К, что свидетельствует о преимущественной адсорбции в микропорах.

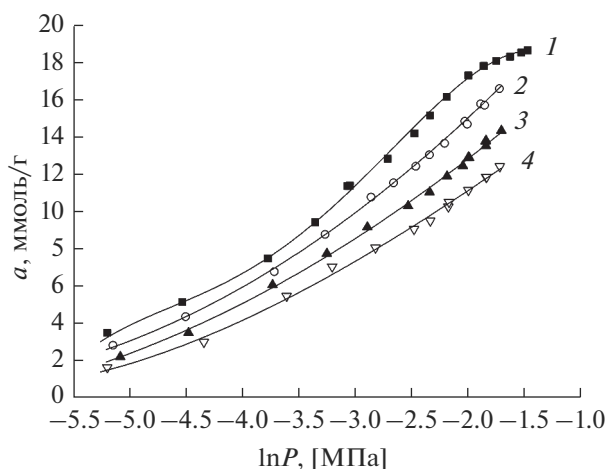


Рис. 6. Расчет изотерм адсорбции *n*-бутана на микропористом углеродном адсорбенте ACS при температурах 303, 313, 323 и 333 К. Сплошные линии — расчет по (4) ТОЗМ; символы — эксперимент.

Расчет адсорбции *n*-бутана на адсорбенте ACS по ТОЗМ

Адсорбцию *n*-бутана рассчитывали на основе структурно-энергетических характеристик адсорбента с использованием бимодального уравнения ТОЗМ (4) и уравнения Дубинина–Николаева (5):

$$a = a_{01} \exp \left[- \left(\frac{A}{E_1} \right)^2 \right] + a_{02} \exp \left[- \left(\frac{A}{E_2} \right)^2 \right], \quad (4)$$

$$a_0 = a_0^0 \exp[-\alpha(T - T_0)], \quad (5)$$

где a_{01} , a_{02} — предельные величины адсорбции *n*-бутана в микро- и супермикропорах; $E_1 = 5.590$ кДж/моль и $E_2 = 1.003$ кДж/моль — характеристические энергии адсорбции *n*-бутана для первой и второй мод микропористой структуры адсорбента; $A = RT \ln(f_s/f)$ — дифференциальная молярная работа адсорбции, кДж/моль; f — летучесть, Па; f_s — летучесть насыщенного пара, Па; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К); термический коэффициент предельной адсорбции *n*-бутана $\alpha = 1.222 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [27].

На рис. 6 приведены изотермы адсорбции *n*-бутана на микропористом углеродном адсорбенте

ACS при температурах 303, 313, 323, 333 К, рассчитанных на основе ТОЗМ (сплошные линии) и экспериментальные данные (символы).

Как следует из рис. 6 бимодальное уравнение ТОЗМ (4) хорошо описывает адсорбцию *n*-бутана по структурно-энергетическим параметрам микропористого углеродного адсорбента ACS, определенным по парам бензола и азота во всей изученной области давлений и температур.

ВЫВОДЫ

На микропористом углеродном адсорбенте ACS с бимодальным распределением пор по размерам исследована адсорбция *n*-бутана при давлениях до 0.25 МПа и температурах 303, 313, 323, 333 К. Максимальная величина адсорбции пропана на ACS при температуре 303 К и давлении 2.5 МПа составляет 18.4 ммоль/г (104.4 мас. %). На основе полученных данных построены изостеры адсорбции, которые хорошо аппроксимируются линейными зависимостями в координатах $\ln P - 1/T$. Рассчитанные дифференциальные молярные теплоты адсорбции *n*-бутана на адсорбенте ACS слабо зависят от температуры и проходят через максимум при высоких заполнениях микропор адсорбента.

При адсорбции до ~6 ммоль/г дифференциальная теплота адсорбции *n*-бутана падает с ~29 до ~23 кДж/моль, затем возрастает до ~30 кДж/моль при увеличении адсорбции до 12 ммоль/г. Дальнейший рост адсорбции *n*-бутана до 16 ммоль/г приводит к падению теплоты адсорбции до ~25 кДж/моль. Такой ход кривых теплоты адсорбции обусловлен наличием широкого бимодального распределения пор по размерам в адсорбенте, смещенном в область супермикропор и образованием ассоциатов в адсорбированном *n*-бутане.

Проведена оценка возможности описания адсорбционных равновесий с использованием двухчленного уравнения теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Отмечено, что бимодальное уравнение ТОЗМ хорошо описывает адсорбцию *n*-бутана по структурно-энергетическим параметрам адсорбента определенным по парам бензола и азота во всей изученной области давлений и температур.

Работа выполнена по государственному заданию, тема № 01201353185. Тема в плане Научного совета РАН по физической химии № 20-03-460-01.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карцев А.А. Основы геохимии нефти и газа. Москва: Недра, 1978. С. 278.

2. Азингер Ф. Химия и технология парафиновых углеводородов, пер. с нем., М., 1959.
3. Старосельский В.И. Этан, пропан, бутан в природных газах нефтегазоносных бассейнов, Москва: Недра, 1990. С. 184.
4. Соколова В.А., Бестужев М.А., Тихомолова Т.В. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. М.: Недра, 1972.
5. Архаров А.М., Марфенина И.В., Микулин Е.И. Криогенные системы. М.: Машиностроение. 1996.
6. Хванг С.Т., Каммермайер К. Мембранные процессы разделения М.: Химия. 1981. С. 464.
7. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники, М.: Химия, 1976.
8. Авгуль Н.П., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях, М.: Химия, 1975.
9. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Яковлев В.Ю., Хозина Е.В. // Известия АН. Серия химическая, 2018. № 10. С. 1814–1822.
10. Фомкин А.А., Прибылов А.А., Ткачев А.Г., Меметов Н.Р., Мележик А.В., Кучерова А.Е., Шубин И.Н., Пулин А.Л., Школин А.В., Меньщиков И.Е., Жедулов С.А., Мурдмаа К.О., Артамонова С.Д. // Коллоидный журн. 2019. Т. 81. № 5. С. 660.
11. Dubinin M.M. // Progress in Surface and Membrane Science, New York, London, Academic Press Inc. 1975. V. 9. P. 1.
12. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. 1972. М.: Наука. 1972.
13. Прибылов А.А., Калашиников С.М., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 6. С. 1233.
14. Breck D.W. Zeolite molecular sieves. Nev-York. A Wiley – Interscience Publication. 1974.
15. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975.
16. Bulov M., Shen D., Jale S. // Applied Surface Science 2002. 196. P. 157–172.
17. Barrer R.M., Papadopoulos R. // Proc. R. Soc. London. 1972. A326. P. 315.
18. Fomkin A.A. // Adsorption. 2005. V. 11. № 3/4. P. 425.
19. Школин А.В., Фомкин А.А., Яковлев В.Ю. // Изв. АН. Сер. хим. 2007. № 3. С. 382–385.
20. Бакаев В.А. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1971. № 2. С. 2648.
21. Шеховцова Л.Г., Фомкин А.А. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1992. № 1. С. 19.
22. Yakovlev V.Yu., Fomkin A.A. // Colloid J. 2009. 71. № 6. P. 877.
23. Харитонов А.Б., Фомкин А.А., Синицын В.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 6. С. 1018–1022.
24. Школин А.В., Фомкин А.А. // Коллоидный журн. 2009. Т. 71. № 1. С. 116.
25. Shkolin A.V., Potapov S.V., Fomkin A.A. // Colloid J. 2015. V. 77. № 6. P. 812.
26. Potapov S.V., Shkolin A.V., Fomkin A.A. // Colloid J. 2014. V. 76. № 3. P. 351.

27. Школин А.В., Фомкин А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 4. С. 345–351.
28. Чхаидзе Э.В., Фомкин А.А., Серпинский В.В., Цицишвили Г.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 5. С. 974–978.
29. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: ВАХЗ. 1972.
30. Толмачев А.М. Адсорбция газов, паров и растворов. Москва. Изд-во “Граница”. 2012.
31. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М. Физматлит. 2018. 403 с.
32. Школин А.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Анучин К.М., Меньщиков И.Е., Пулин А.Л. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 6. С. 563–571.
33. Анучин К.М., Фомкин А.А., Коротыч А.П., Толмачев А.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 2. С. 156–162.
34. Фомкин А.А., Серпинский В.В., Фидлер К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 6. С. 1207.