

УДК 544.015.4

DOI: 10.15372/KhUR20180110

Образование и диссоциация газового гидрата диоксида углерода в поровом пространстве Al_2O_3

В. Г. СМЕРНОВ¹, А. Ю. МАНАКОВ², Н. В. ШИКИНА³, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,3,4}¹Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачева, Кемерово, Россия

E-mail: smirnovvg@kuzstu.ru

²Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия³Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия⁴Институт углекислотной и химического материаловедения ФИЦ УУХ, Кемерово, Россия

(Поступила 24.12.17)

Аннотация

Экспериментально определены условия разложения и образования гидрата углекислого газа в пористой матрице. В качестве последней выбраны образцы оксида алюминия γ -, θ -, α -фаз, с различной пористой структурой, распределением пор по размерам и удельной поверхностью. Полученные значения отклонения температуры разложения от равновесной кривой сопоставлены с возможным диаметром частиц гидрата, рассчитанным на основании уравнения Гиббса–Томсона, и известными данными о поровой структуре использованных образцов. Сравнительный анализ результатов данной работы и более ранних исследований процессов гидратообразования в природных углях выявил качественные различия.

Ключевые слова: гидраты, диоксид углерода, оксид алюминия, поры, сорбция, фазовые равновесия

ВВЕДЕНИЕ

В ходе исследований образования и разложения газовых гидратов метана и углекислого газа в различных образцах природных углей [1–9] получены экспериментальные и теоретические результаты, демонстрирующие возможность образования гидратов в природных углях и некоторые особенности их физико-химического поведения. Вместе с тем остается ряд вопросов, требующих дальнейшего уточнения.

Так, наличие порогового значения влажности углей, с превышением которого возможно формирование газовых гидратов, а также способность природных углей сорбировать

воду определяют необходимость изучения возможных состояний, в которых находится вода [10] во внутреннем пространстве природного угля. Кроме того, исследование пористой структуры углей разными методами дает неоднозначные результаты [11, 12]. Каждая марка природного угля характеризуется различной энергией связи сорбированной воды с поверхностью угля [10], которая зависит как от структуры органической части, так и от состава минеральных компонентов природного угля. Сорбированная природным углем вода преимущественно находится в сильной связи с поверхностью и неспособна вовлекаться в образование гидрата. Однако с превышением

порога влажности вблизи равновесной кривой образуется гидрат, т. е. влияние поверхностных взаимодействий на этот процесс в этом случае очень слабое.

В связи с этим необходимо подробное исследование образования газовых гидратов в хорошо описанных неорганических материалах со стабильными свойствами поверхности и четко определенной пористой структурой и морфологией.

Газовые гидраты распространены в природе [14–17], образуются из воды и газа под действием значительных механических напряжений и высокого давления газа в пористом пространстве осадочных пород. Примером осадочных пород, в которых возможно формирование гидратов, может служить угольный пласт [5–9].

Газовая фаза гидратсодержащего пласта чаще всего представлена смесью метана, диоксида углерода, азота и других газов. Для их существования требуется высокое (выше нескольких МПа) давление и пониженная (относительно комнатной) температура. В зависимости от типа газа-гидратообразователя каждый гидрат характеризуется своей равновесной кривой. Диоксид углерода образует гидрат кубической структуры I (КС-I) [14]. Параметр элементарной ячейки гидрата такого типа равен 1.2 нм, ячейка сформирована 46 молекулами воды и содержит две малые и шесть больших полостей, которые заняты гостевыми молекулами [14–17]. При температуре 5 °С гидрат углекислого газа стабилен при давлении выше 2.3 МПа, а при температуре 8 °С для его стабильности давление должно превышать 3.4 МПа. Кривая фазового равновесия “гидрат – вода – диоксид углерода” в отсутствие посторонних примесей и влияния поверхностей хорошо изучена. Аппроксимируя накопленные экспериментальные данные, Слоун и Кох [14] приводят аналитическое выражение, описывающее равновесную кривую гидрата углекислого газа. В диапазоне температур 0–11 °С оно выглядит так

$$P = \exp\left(44.58 - \frac{10\,246.28}{T}\right) \quad (1)$$

где T – температура, К; P – давление, кПа.

Равновесные условия разложения газовых гидратов могут заметно смещаться в сторону низких температур (высоких давлений) из-за изменения поверхностной энергии при умень-

шении размеров частиц до 100 нм и менее [18–22]. Малые частицы гидрата характеризуются высоким отношением площади поверхности частицы к ее объему и, следовательно, значительным вкладом поверхностной энергии в общую энергию частицы. Чем меньше частица, тем значительнее отклонение термобарических условий разложения от равновесной кривой. В пористом материале размер газогидратной частицы определяется ограниченностью пространства. В зависимости от текстуры и степени заполнения пор во вмещающей среде образуются частицы определенного размера, характеризующиеся определенной величиной отклонения температуры кристаллизации от равновесной кривой. Отклонение температуры (T_{shift}) точек разложения гидрата от равновесной температуры T_{eq} можно оценить по уравнению Гиббса–Томсона:

$$\frac{T_{\text{shift}}}{T_{\text{eq}}} = - \frac{\gamma_h \cos \theta}{\rho_h \Delta H} \left(\frac{f}{d} \right) = - K \frac{f}{d} \quad (2)$$

где γ_h – поверхностная энергия на границе гидрат – вмещающая среда; θ – контактный угол раздела гидрат – вода – газ; ρ_h – плотность гидрата; ΔH – энтальпия разложения гидрата; K – коэффициент, объединяющий все вышеперечисленные параметры; f – коэффициент формы, $f = 4$ для сферических и $f = 2$ для цилиндрических частиц; d – диаметр гидратных частиц. Видно, что величина T_{shift} всегда отрицательна и определяется размером и отчасти формой гидратных частиц. В области положительных температур, согласно [18], для гидрата углекислого газа $K = 6.2 \cdot 10^{-11}$ м.

Оксид алюминия может формировать несколько кристаллических фаз [23–29]. Наибольшей пористостью обладает фаза γ - Al_2O_3 , получаемая в низкотемпературном (600 °С) процессе прокалывания гидроксида алюминия. При температуре от 1000 °С образуется фаза θ - Al_2O_3 , а выше 1250 °С – корунд (α - Al_2O_3). Благодаря воспроизводимости и хорошей изученности пористой структуры образцы оксида алюминия Al_2O_3 можно использовать в качестве эталонных пористых матриц с нейтральной внутренней поверхностью пор при изучении формирования и разложения газовых гидратов в поровом пространстве.

В настоящей работе экспериментально определено смещение от равновесной кривой

ТАБЛИЦА 1

Характеристики образцов оксида алюминия

Фазовый состав	Образец	Размер фракции исходного образца (600 °С), мм	$T_{\text{пр}}^*$, °С
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1 γ	0.2–0.4	600
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	2 θ	0.2–0.4	1000
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	3 α	0.2–0.4	1250
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	4 γ	0.4–0.8	600
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	5 θ	0.4–0.8	1000
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	6 α	0.4–0.8	1250

* $T_{\text{пр}}$ – температура прокаливания.

точек разложения и образования гидрата углекислого газа в пористых образцах. В соответствии с теоретическими представлениями, основанными на уравнении Гиббса–Томсона, рассчитаны размеры образующихся газогидратных частиц. Полученные результаты сопоставлены с характеристиками текстуры пор исследуемых образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ сорбции воды и низкотемпературная сорбция азота

Ранее нами разработана технология получения оксида алюминия различного фазового состава и пористой структуры в виде высокопрочных сферических гранул для приготавли-

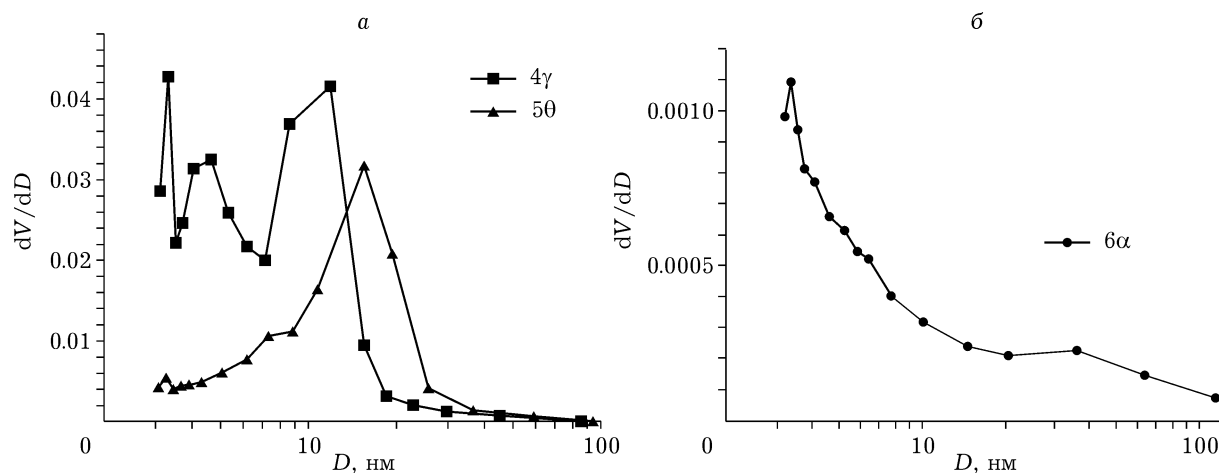
ТАБЛИЦА 2

Характеристики пористой структуры образцов

Параметры	4 γ	5 θ	6 α
$A_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	156	88	9
V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	0.48	0.41	0.028
$D_{\text{ср}}$, нм	12.2	18.6	12.2
$D_{\text{эф}}$, нм	3.3, 4.7, 11.9	15.5	3.4

ления катализаторов сжигания топлива в псевдооживленном слое [23–25]. В данной работе использовались три образца оксида алюминия: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, приготовленные методом жидкостного формования в виде сферических гранул с размерами 0.2–0.4 и 0.4–0.8 мм [26–29]. В табл. 1 приведены характеристики используемых образцов.

Образцы 1 γ и 4 γ , 2 θ и 5 θ , 3 α и 6 α попарно обладают идентичными характеристиками пористой структуры и отличаются только размером. Для образцов размером 0.4–0.8 мм каждой фазы (4 γ , 5 θ , 6 α) с помощью прибора ASAP-2020 измерены изотермы адсорбции и десорбции азота при 77.4 К (–195.75 °С). С целью удаления адсорбированных газов и воды образцы Al_2O_3 предварительно выдерживали в условиях вакуума при температуре 200 °С в течение 12 ч. Адсорбционные и десорбционные измерения проводились в диапазоне относительных давлений P/P_0 от 10^{-3} до 0.995.

Рис. 1. Распределение по размерам пор (БДХ, десорбция N_2) исследуемых образцов 4 γ , 5 θ (а), 6 α (б).

Данные были обработаны по методу Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) с расчетом удельной площади поверхности ($A_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) и среднего диаметра пор ($D_{\text{ср}}$, нм). Суммарный объем пор (V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$) рассчитывали по максимальному заполнению пор. Для данной серии образцов заполнение пор в диапазоне до 170 нм рассчитывали при точке $P/P_0 = 0.99$ (табл. 2). Для получения дифференциального распределения пор по размеру (рис. 1) и определения эффективного диаметра пор ($D_{\text{эф}}$, нм) были использованы данные метода Барретта – Джойнера – Халенды (метод ВЖН). Объем микропор для всех образцов имеет пренебрежимо малое значение ($<0.0001 \text{ см}^3/\text{г}$) и в табл. 2 не указан.

Для построения изотермы сорбции воды образец оксида алюминия предварительно высушивали в вакуумной печи при $160 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч, затем разделяли на восемь проб, каждую из которых выдерживали в течение 50–100 сут в отдельном эксикаторе до установления постоянной массы. Температура в эксикаторах была постоянной ($(27 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$), влажность воздуха в них задавалась насыщенным солевым раствором с относительной влажностью воздуха над раствором: Na_2CO_3 0.91, KCl 0.84, NaCl 0.75, KI 0.69, MnCl_2 0.56, NaI 0.38, CaBr_2 0.17; дистиллированная вода 1.00. Влажность образцов оксида алюминия рассчитывалась как процент изменения массы в процессе насыщения водой. Масса каждой пробы примерно равна 10 г, точность из-

мерения 1 мг, соответственно абсолютная погрешность определения влажности оксида алюминия составляла порядка 0.02 % от массы образца, а влажность варьировалась от 1 до 50 % от массы сухого образца. В табл. 3 для каждого из исследуемых образцов Al_2O_3 приведены значения установившейся влажности после выдержки в атмосфере с заданным относительным давлением паров воды (P/P_0).

На рис. 2 приведены изотермы сорбции воды образцами Al_2O_3 , выраженные в объеме сорбированной воды на грамм сорбента. Образцы сгруппированы по одинаковой фазе Al_2O_3 , что определяет схожий характер изотерм сорбции. Для каждой фазы образцов оксида алюминия здесь же приведены изотермы адсорбции и изотермы десорбции азота. Мы полагаем, что плотность азота в сорбированном состоянии близка к плотности жидкого азота $\rho_{\text{liq}} = 0.81 \text{ г}/\text{см}^3$, на основании чего количество сорбированного азота на единицу массы сорбента пересчитано в V_{liq} – объем, занимаемый данным количеством азота, находящегося в жидкой фазе, мл/г. (В этих же единицах измеряется количество сорбированной воды). Линии на рис. 2 соединяют точки одного типа и не являются аппроксимациями. Видно, что для каждой фазы Al_2O_3 изотермы низкотемпературной сорбции азота близки по форме и по масштабу величин к изотермам сорбции воды, снятым при комнатной температуре.

ТАБЛИЦА 3

Сорбция воды образцами оксида алюминия

P/P_0	$w, \%$					
	1γ	2θ	3α	4γ	5θ	6α
0.17	4.60	2.64	0.42	4.50	2.06	0.48
0.38	6.12	3.53	0.46	6.23	2.92	0.62
0.56	7.78	4.25	0.51	8.06	3.60	0.70
0.69	10.17	5.07	0.59	10.57	4.30	0.72
0.75	12.02	5.96	0.63	12.33	5.08	0.76
0.84	17.57	8.61	0.73	18.37	6.68	0.84
0.91	23.87	12.89	0.78	25.34	8.00	0.86
1.00	43.99	41.45	4.14	45.30	31.58	3.81

Примечание. P/P_0 – влажность воздуха в эксикаторе; w – установившаяся влажность образца, % от сухой массы.

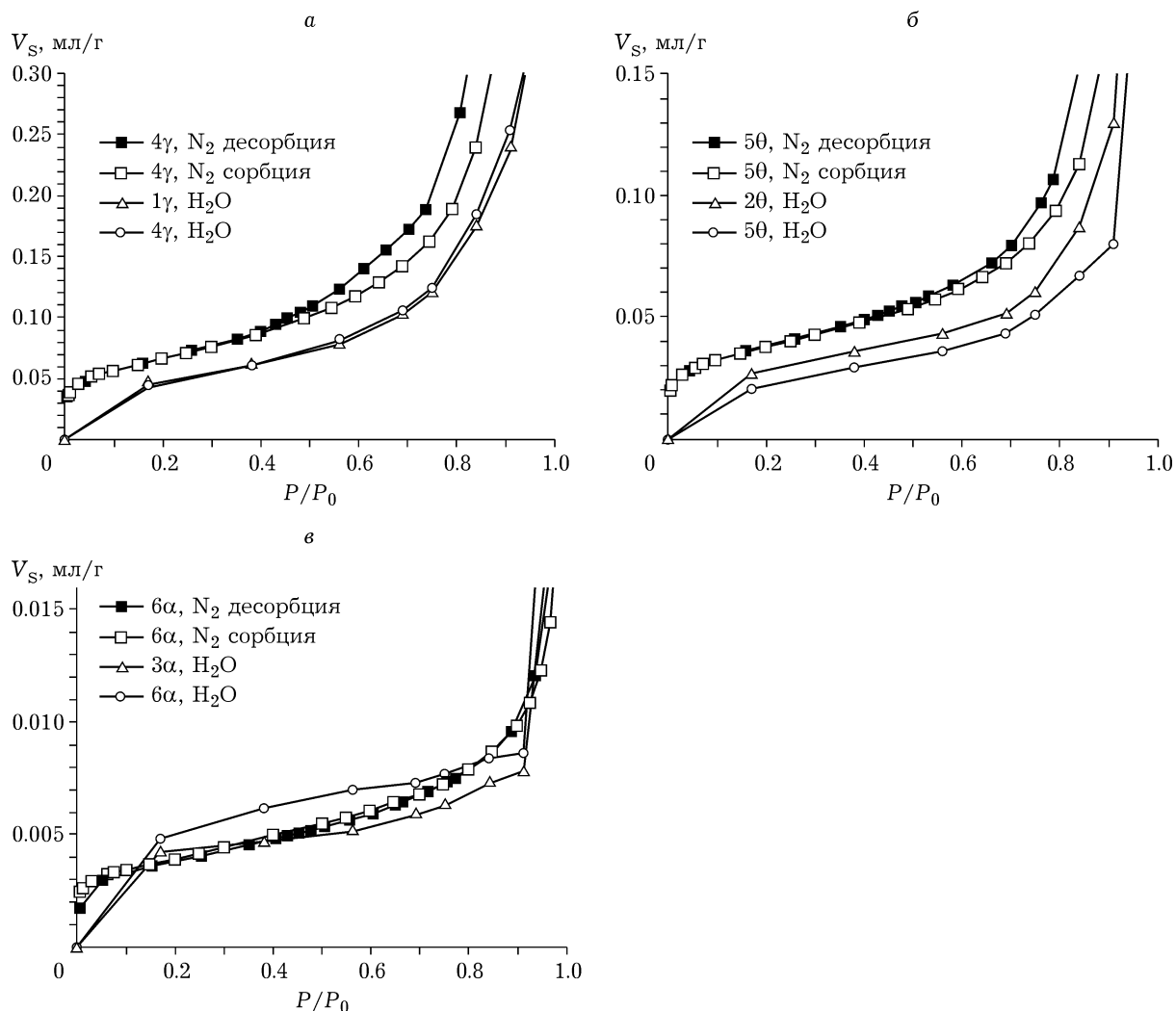


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной сорбции азота (N_2), и изотермы сорбции воды (H_2O) при комнатной температуре образцами Al_2O_3 : а - 4 γ , 1 γ ; б - 5 θ , 8 θ ; в - 6 α , 3 α .

В аналогичных условиях максимальное количество сорбированной воды содержат образцы фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в значительной мере – образцы фазы $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, а для фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ количество сорбированной воды не превышало 1 % от массы образца, что на порядок ниже влажности образцов остальных фаз. Стоит отметить, что в случае γ -фазы оксида алюминия требовалось продолжительное время для достижения установившейся влажности. В пробах, помещенных в автоклавы с относительной влажностью 0.17–0.84, постоянная влажность достигалась примерно через 2 мес., а в пробы в эксикаторах с влажностью 0.91 и 1.00 даже через 3 мес. выдержки в эксикаторе фиксировался небольшой рост массы.

Изучение гидратообразования в образцах оксида алюминия

В экспериментах по образованию и разложению гидрата углекислого газа необходима влажность образцов задавалась методом, описанным при построении изотерм сорбции воды. Требуемое для загрузки в автоклав количество оксида алюминия высушивалось в вакуумной печи при температуре 160 °С, затем помещалось в эксикатор с заданной относительной влажностью воздуха 0.91 или 0.84. Влажность образцов определялась по изменению массы. Необходимо отметить, что из-за сокращения времени экспозиции до 20–30 сут влажность образцов могла быть несколько

ниже данных табл. 3, которые соответствуют экспозиции 50–100 сут.

Поскольку исследовались фазовые превращения воды, находящейся именно во внутреннем пространстве пор, то мы избегали готовить образцы в эксикаторе с относительной влажностью, равной единице, чтобы предотвратить образование капель росы и заполнение водой линз контактов на внешней поверхности соседних частиц. При этом наличие порога влажности образцов, определяющего возможность формирования газовых гидратов из сорбированной воды, требует повышенной влажности образцов. По этой причине для подготовки экспериментальных образцов и были выбраны эксикаторы с относительной влажностью воздуха 0.84 и 0.91.

Для изучения формирования и разложения гидрата углекислого газа в образцах Al_2O_3 использовалась экспериментальная установка (рис. 3). Основным элементом установки является изготовленный из нержавеющей стали цилиндрический автоклав (2), снабженный отсечным краном (3), преобразователем давления (4) и термопарой (5), введенной в геометрический центр автоклава. Автоклав помещается в программируемый криостат (1).

Посредством преобразователей давления (4) и температуры (5, 6) измеряется газовое давление и температура внутри автоклава, а также (6) температура теплоносителя, омывающего внешние стенки автоклава. Данные от преобразователей подаются на измеритель МИТ8 (7) и раз в 20 с записываются в память компьютера (8). На подобной установке ранее проведены эксперименты по образованию и разложению гидратов метана, диоксида углерода и природного газа в каменном угле [1–3, 5, 6].

В автоклав помещают подготовленный образец Al_2O_3 , свободный объем автоклава несколько раз промывают углекислым газом для удаления воздуха и создают рабочее давление газа. Количество примесей в углекислом газе составляло менее 0.01 %. Закрытый автоклав в течение нескольких суток находится в морозильной камере холодильника ($-22\text{ }^{\circ}\text{C}$) при давлении газа внутри автоклава, равном 1–2 МПа. Такие термобарические условия соответствуют стабильному существованию газовых гидратов, при этом во внутреннем пространстве образца формируется гидрат углекислого газа. На основном этапе эксперимента закрытый автоклав при низкой температуре переносят в термостат и задают програм-

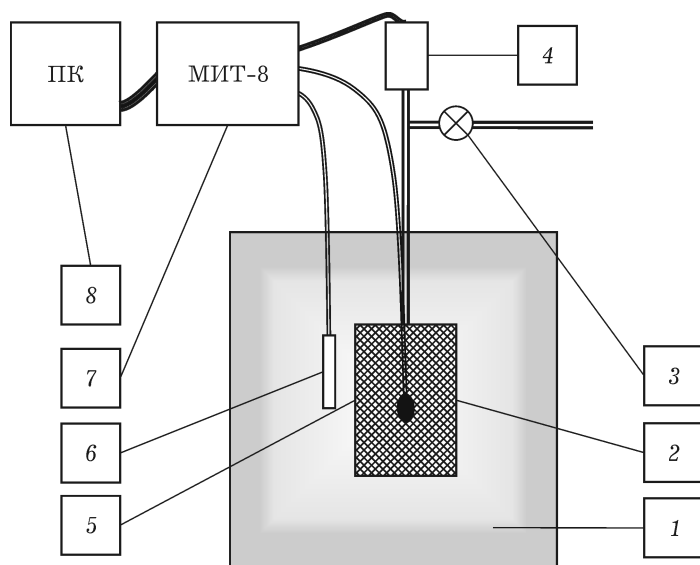


Рис. 3. Схема экспериментальной установки: 1 – термостат; 2 – автоклав с углем и газом; 3 – газовый кран; 4 – преобразователь давления; 5, 6 – преобразователи температуры, установленные внутри и снаружи автоклава; 7 – многоканальный измеритель МИТ-8; 8 – компьютер.

му линейного увеличения температуры со скоростью 3 К/ч от -21 до 12 °С. В отсутствие фазовых превращений происходит линейное повышение давления газа в автоклаве. Выделение газа при разложении гидрата фиксируется появлением ступеней на кривой изменения давления. Если известен объем газовой фазы автоклава, по величине ступени можно рассчитать количество углекислого газа и воды, вовлеченных в образование газовых гидратов, а положение ступеньки позволяет судить о термобарических условиях, при которых происходит разложение наработанного гидрата.

Расчет объема газовой фазы автоклава для каждой загрузки произведен на основе данных об истинной плотности фаз оксида алюминия: $\rho_\gamma = 3.68$, $\rho_\theta = 3.61$, $\rho_\alpha = 3.99$ г/см³, а также плотности воды $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1.00$ г/см³. Из геометрических размеров автоклава и подводящих трубок рассчитан объем пустого автоклава V_A . Для вычисления объема автоклава, доступного для газовой фазы (V_g), применялось следующее выражение:

$$V_g = V_A - m_i(1/\rho_i + w/\rho_{\text{H}_2\text{O}})$$

где индексом i обозначена одна из фаз Al_2O_3 ; m – масса загруженного оксида алюминия (в расчете на сухое состояние); w – влажность образца в этой загрузке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Разложение гидратов CO_2 в образцах оксида алюминия

Для каждого образца Al_2O_3 выполнены однотипные эксперименты по разложению наработанного гидрата CO_2 . В зависимости от устанавливаемых начальных условий разложение гидрата происходило в диапазоне давлений 1.5–2.8 МПа. На рис. 4 показаны типичные экспериментальные P – T диаграммы, отражающие зависимость давления газа от температуры в процессе линейного нагрева автоклава с образцом и соответствующие экспериментам, выполненным с образцом 1γ (см. табл. 1) с влажностью 17.71 %. В трех экспериментах (5–7) с давлением газа вблизи фазового перехода выше 2 МПа разложение газовых гидратов выражалось в виде двух ступеней повышения давления разной высоты. Обозначения этих перегибов (5^1 , 5^2 , 6^1 , 6^2 , 7^1 , 7^2) совпадают с соответствующими этапами, приведенными в табл. 4. В двух экспериментах на рис. 4 (кривые 3 и 4), проведенных с начальным давлением газа менее 1.2 МПа, разложение гидрата происходило за один этап, но в более растянутом диапазоне температур и давлений.

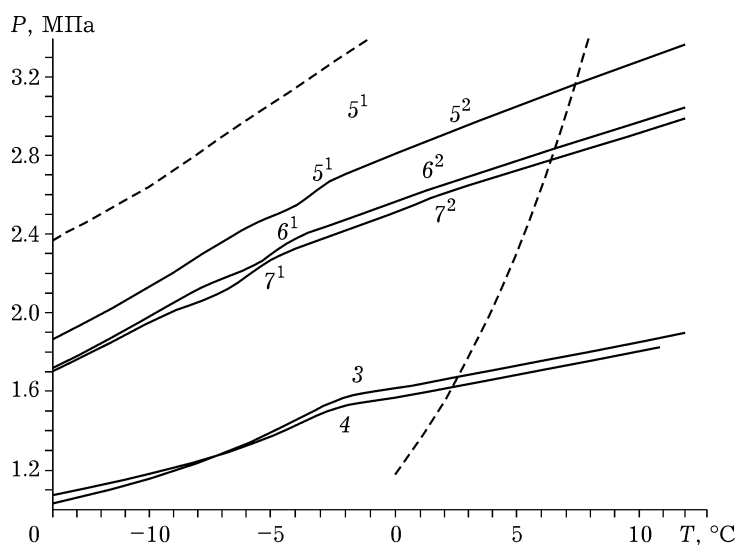


Рис. 4. P – T диаграммы экспериментов с образцом 1γ (влажность 17.71 %). Цифрами отмечены участки разложения газовых гидратов. Штриховые линии – кривые равновесия жидкого углекислого газа (выше) и гидрата CO_2 (правее).

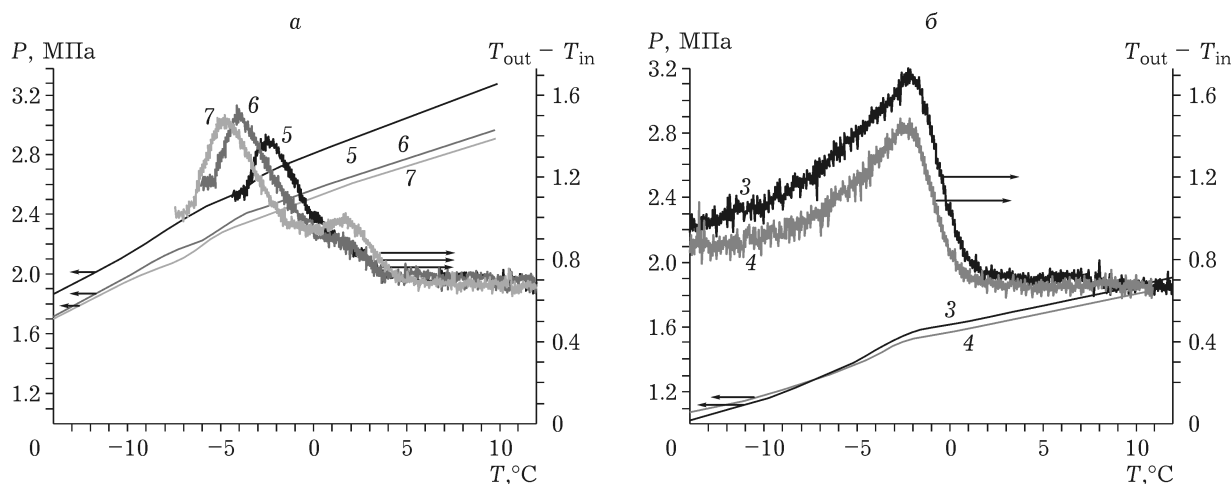


Рис. 5. Кривые разности температур теплоносителя (T_{out}) и центра автоклава (T_{in}) в экспериментах с образцом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (влажность 17.71 %). Для данной загрузки автоклава отмечаются два (а) или один (б) перегиб на P - T диаграмме (а – при температурах ниже -7°C происходило выкипание жидкого CO_2 , поэтому термические данные не приведены).

Эндотермический эффект разложения гидрата углекислого газа является причиной замедления роста температуры внутри автоклава и увеличения разности температур ($T_{out} - T_{in}$) между теплоносителем, омывающим внешние стенки автоклава, и геометрическим центром автоклава, где установлена термопара. На рис. 5 для каждой из приведенных на рис. 4 экспериментальных P - T диаграмм показана измеренная разность температур ($T_{out} - T_{in}$), в зависимости от текущей температуры автоклава. Пики на данной зависимости соответствуют участкам экспериментов, на которых происходит разложения гидрата. Схожими тепловыми эффектами сопровождается разложение гидрата в образцах оксида алюминия во всех экспериментах.

По каждому перегибу на экспериментальной P - T диаграмме (см. рис. 4) определяли точки начала и окончания разложения гидрата. В экспериментах с медленным линейным нагревом теплоносителя температура внешних стенок автоклава близка к температуре теплоносителя, а температура, измеряемая термопарой в центре автоклава, на 0.3 – 0.7°C ниже. Разложение гидрата начинается вблизи внешних стенок, а заканчивается в центре автоклава. В качестве начальной точки разложения гидратов принято давление в начале перегиба и температура теплоносителя, омывающего внешние стенки автоклава в данный момент. Конечной точкой диапазона

разложения газовых гидратов принято давление в конце перегиба и температура, измеряемая в геометрическом центре автоклава.

На рис. 6 стрелками, идущими от начальных к конечным точкам разложения, указаны диапазоны фазовых превращений гидрата для всех выполненных экспериментов, а также код образца и его влажность. Рис. 6, а (образец 1 γ) соответствует P - T диаграммам, изображенным на рис. 4, 5. Экспериментам с двумя участками разложения гидрата соответствует пара стрелок, расположенных вдоль кривой повышения давления. В двух экспериментах с давлением газа ниже 2 МПа разложение гидрата происходило за один этап, но более растянутый. На рис. 6, б (образец 4 γ) в экспериментах с давлением газа ниже 2.2 МПа, напротив, зарегистрированы два перегиба, характеризующие разложение гидрата, в то время как для того же образца в экспериментах с давлением выше 2.4 МПа фиксируется одним, но более растянутым перегибом. Двойной перегиб наблюдался в экспериментах с образцами 1 γ и 4 γ , а также 2 θ и 5 θ .

В табл. 4 приведено описание проведенных экспериментов. Точка с координатами (T_{cp} , P_{cp}) соответствует центру одной из стрелок, обозначающих на рис. 6 диапазон разложения газовых гидратов. Величина T_{shift} во всех случаях отрицательная, т. е. разложение гидрата происходит при температурах ниже равновесной кривой (в табл. 4 приведено абсолютное

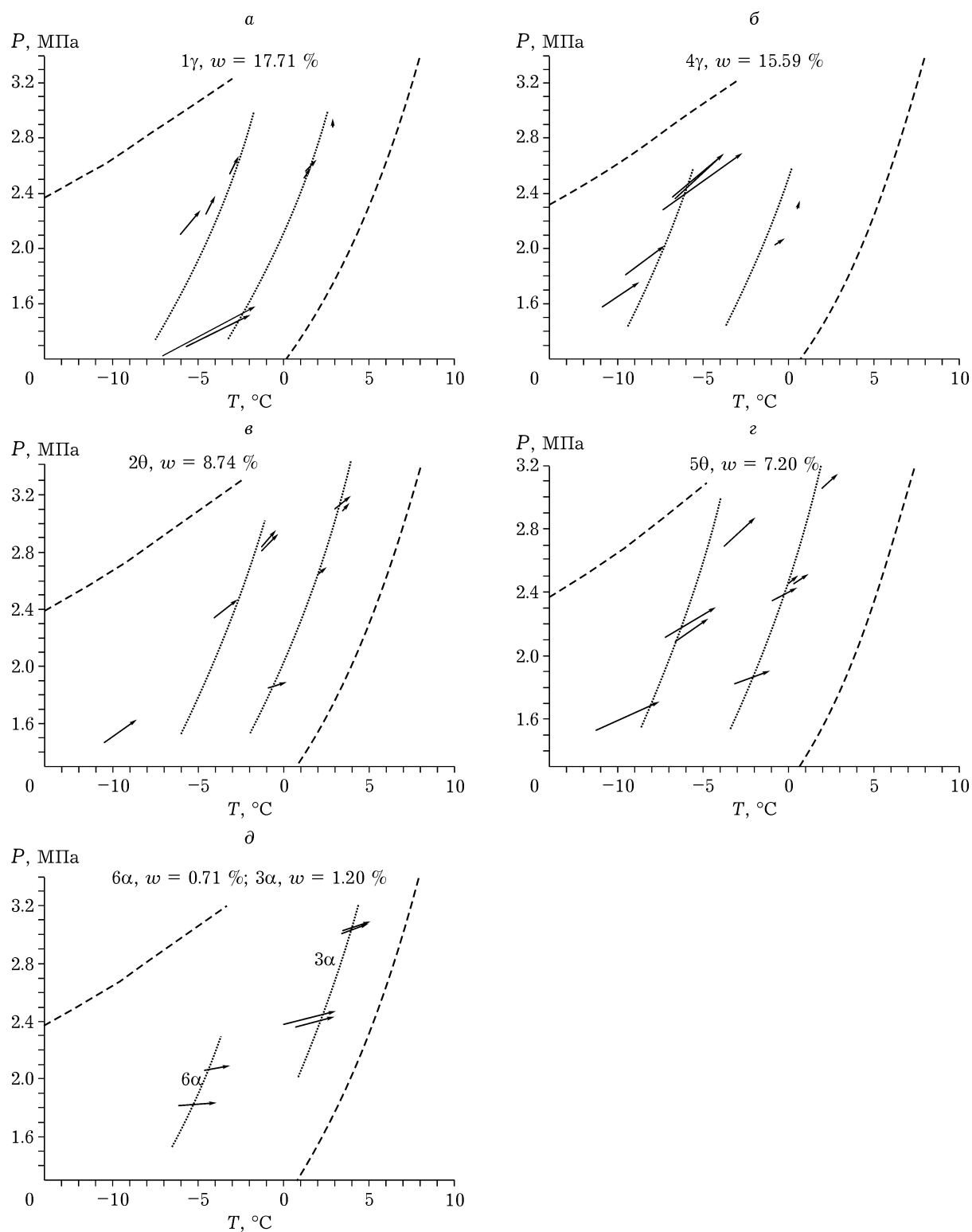


Рис. 6. Диапазоны разложения гидрата углекислого газа (стрелки) в образцах оксида алюминия (а-д). Коды образцов см. табл. 1. Штриховые линии – кривые равновесия жидкого и газообразного CO_2 (выше) и гидрата CO_2 , жидкой воды и газообразного CO_2 (правее). Точками обозначены линии разложения частиц гидрата ограниченных размеров.

ТАБЛИЦА 4

Данные о разложении гидратов CO_2 в порах исследуемых образцов Al_2O_3

Номер эксперимента	Образец	Тип перехода	w_h , %	T_{cp} , °C	P_{cp} , МПа	T_{shift} , °C	$T_{out} - T_{in}$, °C
1γ, $w = 17.71$ %, $P/P_0 = 0.84$							
3	1 γ	Единственный	1.45	-4.3	1.41	7.6	1.06
4	1 γ	То же	0.90	-3.9	1.41	6.4	0.81
5 ¹	1 γ	Первый	0.36	-2.9	2.60	8.9	0.74
5 ²	1 γ	Второй	0.04	2.9	2.93	3.9	0.25
6 ¹	1 γ	Первый	0.36	-4.3	2.32	9.3	0.88
6 ²	1 γ	Второй	0.07	1.8	2.62	4.6	0.25
7 ¹	1 γ	Первый	0.36	-5.5	2.20	10.3	0.84
7 ²	1 γ	Второй	0.09	1.4	2.56	4.5	0.36
2θ, $w = 8.13$ %, $P/P_0 = 0.82$							
8	2 θ	Единственный	0.06	-2.9	2.55	9.0	0.18
9	2 θ	То же	0.40	-3.5	2.74	10.7	0.42
2θ, $w = 8.74$ %, $P/P_0 = 0.84$							
12 ¹	2 θ	Первый	0.49	-0.9	2.89	8.0	0.44
12 ²	2 θ	Второй	0.03	3.5	3.15	4.5	0.11
13 ¹	2 θ	Первый	0.57	-0.9	2.87	7.9	0.43
13 ²	2 θ	Второй	0.03	3.6	3.12	4.0	0.09
14 ¹	2 θ	Первый	0.16	-3.4	2.41	9.3	0.46
14 ²	2 θ	Второй	0.05	2.2	2.67	4.0	0.11
15 ¹	2 θ	Первый	0.25	-9.6	1.55	12.4	0.43
15 ²	2 θ	Второй	0.05	-0.5	1.87	4.2	0.11
3α, $w = 1.21$ %, $P/P_0 = 0.91$							
16	3 α	Единственный	0.09	4.3	3.06	3.7	0.12
17	3 α	То же	0.06	4.1	3.04	3.7	0.12
18	3 α	То же	0.13	1.5	2.43	5.2	0.12
19	3 α	То же	0.13	1.9	2.40	4.5	0.12
4γ, $w = 15.59$ %, $P/P_0 = 0.80$							
21	4 γ	Единственный	1.01	-5.3	2.57	12.2	0.52
22	4 γ	То же	0.64	-5.3	2.56	12.1	0.63
23	4 γ	То же	0.92	-5.1	2.53	12.8	0.59
24 ¹	4 γ	Первый	0.55	-8.4	1.98	13.0	0.54
24 ²	4 γ	Второй	0.02	0.7	2.38	4.5	0.06
25 ¹	4 γ	Первый	0.64	-9.8	1.74	13.5	0.52
25 ²	4 γ	Второй	0.02	-0.5	2.11	5.0	0.07
5θ, $w = 7.20$ %, $P/P_0 = 0.87$							
26 ¹	5 θ	Первый	0.72	-2.8	2.78	9.9	0.45
26 ²	5 θ	Второй	0.09	2.5	3.10	5.0	0.14
27 ¹	5 θ	Первый	0.54	-5.6	2.22	11.3	0.46
27 ²	5 θ	Второй	0.13	0.4	2.48	5.4	0.11
28 ¹	5 θ	Первый	0.36	-5.7	2.21	11.6	0.38
28 ²	5 θ	Второй	0.13	0.8	2.49	5.7	0.08
29 ¹	5 θ	Первый	0.48	-5.6	2.16	10.9	0.41
29 ²	5 θ	Второй	0.05	-0.2	2.39	6.1	0.12
30 ¹	5 θ	Первый	0.45	-9.4	1.62	13.3	0.38
30 ²	5 θ	Второй	0.14	-2.2	1.86	6.5	0.13
6α, $w = 0.71$ %, $P/P_0 = 0.63$							
31	6 α	Единственный	0.13	-3.9	2.08	8.7	0.05
32	6 α	То же	0.13	-5.1	1.83	9.4	0.05

Примечание. w_h – количество воды, вовлекающееся в образование гидрата; T_{cp} , P_{cp} – температура и давление в середине фазового перехода соответственно, рассчитанные как среднее арифметическое в начале и в конце фазового перехода; T_{shift} – величина сдвига температуры разложения гидрата относительно равновесной, определенная как разность температур в начальной точке фазового перехода и равновесной температуры разложения гидрата при таком же давлении газа (знак отрицательный во всех случаях); $T_{out} - T_{in}$ – максимальная для данного эксперимента разность температур в ванне термостата и в геометрическом центре автоклава.

значение). Здесь же указано максимальное в диапазоне разложения гидрата значение разности между температурой теплоносителя, омывающего внешние стенки автоклава и температурой, измеряемой в центре автоклава ($T_{\text{out}} - T_{\text{in}}$).

В каждый момент времени на протяжении эксперимента, исходя из измеренных значений давления газа и температуры внутри автоклава, а также рассчитанного свободного объема автоклава, доступного для газовой фазы, вычисляется количество CO_2 в газовой фазе автоклава. Используется уравнение реального газа и диаграмма сжимаемости Нельсона–Оберта [30]. Увеличение количества газа в автоклаве на этапе разложения гидрата принимается за количество CO_2 , формирующего гидрат. Учитывая, что в гидрате углекислого газа на одну газовую молекулу приходится 6.5 молекул воды [31], для каждого эксперимента рассчитано количество воды, образующей гидрат. Для удобства сравнения результатов количество воды в гидрате (w_h , см. табл. 4) пересчитано в процентах от массы сухого образца оксида алюминия в каждой загрузке.

Влияние формы и размера частиц гидрата на смещение температуры его разложения

Ранее [18] было показано, что экспериментальные данные по температурам разложения газовых гидратов, полученных в ограничивающих порах силикагелей, могут быть интерпретированы с использованием уравнения (2). Установлено [18], что при близком к 100 % заполнении порового пространства водой для описания влияния размерного эффекта на температуру разложения находящегося в порах гидрата целесообразно использовать размер пор, равный величине D_m (см. табл. 2), т. е. максимуму на кривой распределения пор по размерам. В зависимости от условий получения образца экспериментальные точки [18] могут попадать в диапазон, ограниченный кривыми для $f = 2$ (“цилиндрические” частицы, соответствуют частицам гидрата, интенсивно проросшим в поровое пространство силикагеля, причем в одном из направлений размер таких частиц значительно больше) и $f = 4$ (“сферические” частицы, соответствуют близким к изоразмерным частицам гидрата). Возможно появление двойных

эффектов за счет присутствия в образце нескольких популяций частиц, различающихся по форме и/или размеру.

Однако формальный расчет величин T_{shift} по методике [18] для образцов γ -, θ - и α -модификаций Al_2O_3 (см. табл. 2) дает смещения 3.1–6.2, 2.4–4.7 и 14.2–28.4 °C соответственно (первая температура рассчитана при $f = 2$, вторая при $f = 4$). Видно (см. табл. 4), что экспериментально измеренные величины T_{shift} существенно отличаются от расчетных: т. е. средний размер пор для образцов γ - и θ -модификаций Al_2O_3 меньше, нежели соответствующий максимумам распределения пор по размерам (см. рис. 1, табл. 2). В случае образца α - Al_2O_3 ситуация прямо противоположная.

Из данных табл. 4 следует, что лишь небольшая (менее 10 %) часть воды, сорбированной образцами оксида алюминия, вовлекается в образование гидрата углекислого газа. Достаточное для образования гидрата количество воды может находиться в порах, диаметр которых не обязательно соответствует максимуму на кривой распределения пор по размерам.

Известно, что адсорбция воды в сорбентах, подобных выбранному оксиду алюминия, происходит в две стадии. Сначала гидрофильная поверхность сорбента покрывается пленкой воды толщиной примерно 0.5–1.0 нм и происходит заполнение микропор (условно такую воду можно назвать “прочной связанной”). Этому процессу соответствует быстрый рост начального участка изотермы сорбции (см. рис. 2). Далее, с повышением парциального давления паров воды, происходит заполнение мезопор все более и более крупного размера. Сравнение данных табл. 4 и рис. 2 показывает, что в гидрат превращается только часть воды, сорбированной на второй стадии. По-видимому, реакция гидратообразования в поровом пространстве осуществляется преимущественно на границах контакта “газ – вода”. При этом в гидрат превращается только часть содержащейся в образце воды, а остальная свободная вода “захоронена” под гидратной коркой либо находится в тонких порах и слоях, размер которых меньше минимально возможного размера гидратных частиц.

В ситуации частичного заполнения пор размеры гидратных частиц, скорее, близки к диаметру кривизны поверхности капиллярной

воды. Условие механического равновесия находящихся в поровом пространстве водных доменов требует, чтобы все контакты вода – газ были ограничены менисками одинаковой кривизны. Диаметр кривизны определяется парциальным давлением паров воды, равновесным влажностью образца и может быть рассчитан по уравнению Кельвина:

$$D_k = - \frac{4\gamma_l \cos \theta}{\rho_l R T \ln(P/P_0)} \quad (3)$$

где R , T – универсальная газовая постоянная и температура; ρ_l – плотность жидкой воды; γ_l – поверхностное натяжение на границе жидкая вода – пар; θ – контактный угол. Чтобы проводить расчеты по формуле (3), аналогично [18, 22] примем $\gamma_l = 0.03$ Дж/м², а $\cos \theta = 1$. Величина относительной влажности P/P_0 соответствует влажности воздуха (см. табл. 3, рис. 2), при которой достигается влажность используемого в экспериментах образца.

Массив полученных в настоящей работе данных (см. табл. 4) сопоставим с результатами работы [18]: во всех случаях разложение гидрата смещено в сторону низких температур на 4–14 °С. Для одной части экспериментов наблюдалась одна стадия разложения гидрата, для другой – две и (возможно) более. Для однотипных образцов величины T_{shift} для одиночных эффектов попадают в интервал, ограниченный величинами T_{shift} для двойных эффектов. Величины T_{shift} для двойных эф-

фектов в большинстве случаев отличаются примерно в два раза.

Предположим, что середины температурных интервалов двух этапов разложения гидрата соответствуют ситуациям с $f = 2$ и $f = 4$ (уравнение (2)), а середина единственного этапа разложения соответствует средней линии между кривыми с $f = 2$ и $f = 4$. В этом случае данные табл. 4 позволяют достаточно надежно оценить характерный размер частиц гидрата и размер ограничивающих пор, в которых образуются частицы гидрата в исследованных нами образцах. В табл. 5 приведены подобранные на основании уравнения (2) размеры гидратных частиц, наилучшим образом приближающие экспериментальные результаты табл. 4. На рис. 6 точками показаны рассчитанные линии равновесия цилиндрических $f = 2$ и сферических $f = 4$ частиц гидрата с диаметром D_h , указанным в табл. 5.

Учитывая наличие между гидратной частицей и стенкой поры пленки воды, не превращающейся в гидрат, размер пор, вмещающих гидратные частицы, должен быть несколько (~1 нм) больше размера гидратных частиц. Мы приняли косинус краевого угла равным единице, в этом случае диаметр D_k будет равен диаметру газогидратных частиц D_h , однако в реальности $\cos \theta < 1$, следовательно $D_h < D_k$. Это соотношение, за единственным исключением, наблюдается в табл. 5. Практически во всех случаях размер гидратных ча-

ТАБЛИЦА 5

Результаты оценки диаметра гидратных частиц (D_h), формирующихся в порах оксида алюминия

Образец	D_h , нм	D_k , нм	D_m , нм
1γ, $w = 17.71$ мас. %, $P/P_0 = 0.84$	8.0	14.0	12.0
2θ, $w = 8.13$ мас. %, $P/P_0 = 0.82$	7.5	12.0	16.0
2θ, $w = 8.74$ мас. %, $P/P_0 = 0.84$	8.5	14.0	16.0
3α, $w = 1.21$ мас. %, $P/P_0 = 0.91$	11.0	25.0	3.4
4γ, $w = 15.59$ мас. %, $P/P_0 = 0.80$	6.0	11.0	12.0
5θ, $w = 7.20$ мас. %, $P/P_0 = 0.87$	6.2	17.0	16.0
6α, $w = 0.71$ мас. %, $P/P_0 = 0.63$	8.0	5.1	3.4

Примечание. D_k – диаметр кривизны поверхности частиц воды на границе раздела газ – капиллярная влага; D_m – положение максимума на кривой распределения пор по размерам.

стиц увеличивается с увеличением равновесного значения влажности воздуха, при котором происходило насыщение образца водой.

Возникновение в порах образца оксида алюминия двух типов частиц (сферической и цилиндрической формы) вполне объяснимо. Даже если образец имеет цилиндрическую форму пор, их заполнение начинается с глухого торца, на котором образуется первая капля воды с формой, близкой к сферической. На первом этапе заполняются перетяжки, неоднородности формы и изгибы цилиндрических пор, а также места сочленения пор разных размеров и ориентации. Во всех этих случаях возникают области капиллярной конденсации с примерно равными размерами во всех направлениях, т. е. капли воды почти сферической формы ($f = 4$). На последующих этапах сорбции цилиндрические каналы полностью заполняются, и в порах тех же диаметров образуются газогидратные частицы цилиндрической формы ($f = 2$). Таким образом, при одной и той же кривизне поверхности капиллярной воды в пористом образце могут одновременно существовать частицы гидрата, разлагающиеся при разных температурах.

Образцы, исследованные в данной работе и в работе [18], имели два принципиальных отличия: 1) материал пористой матрицы; 2) водонасыщенность. В работе [18] использовался силикагель (SiO_2), в данной работе – пористый Al_2O_3 ; в [18] насыщение пор водой было близко к 100 %, тогда как в данной работе оно не превышало 50 % от максимального (см. рис. 2, табл. 3). Мы считаем, что наиболее вероятная причина несоответствия полученных нами результатов расчету по методу [18] – низкая водонасыщенность использованных в данной работе образцов. Действительно, поверхности силикагеля (SiO_2) и Al_2O_3 являются гидрофильными, следовательно, наличие прочно связанной пленки воды между располагающимися в ограничивающих порах гидратными частицами и стенками пор можно ожидать в обоих случаях [32]. Гидратная частица контактирует только со слоем прочно связанной воды, поэтому различие в типе поверхности будет слабо влиять на ее поведение.

Чтобы оценить влияние водонасыщенности, для каждого из использованных образцов по формуле (3) рассчитан диаметр D_k пор, в

которых происходит капиллярная конденсация влаги (см. табл. 5). Сравнение данных рис. 1 и табл. 2 с рассчитанными величинами D_k показывает, что основная часть воды в исследуемых образцах Al_2O_3 должна располагаться в доменах, ограниченных менисками с кривизной поверхности, соответствующей рассчитанному значению D_k . При этом внутри заполненного водой домена существует достаточно большое количество мелких пор, полностью заполненных водой. Поры крупнее размера D_k преимущественно остаются незаполненными, поэтому диаметр кривизны D_k соответствует наибольшим размерам частиц, существующих в пористой среде при данной влажности. Исходя из распределения пор по размерам, для наших образцов можно считать, что диаметр D_k соответствует диаметру заполненных пор, в которых находится наибольшее количество воды.

При образовании гидрата в образцах с практически 100 % водонасыщенностью наибольшее количество поровой влаги находится в порах с диаметром D_m , соответствующем максимуму на кривой распределения пор по размерам, что и проявляется в экспериментах с образованием и разложением гидрата [18]. В целом, можно считать, что свойства гидрата, образованного в пористой структуре силикагеля и оксида алюминия, схожи. Несколько другие закономерности наблюдаются при изучении формирования гидратов в природном угле.

Разложение гидратов метана и CO_2 в порах природных углей

Полученные знания о разложении гидратов в жестком каркасе модельной пористой матрицы могут быть полезны при изучении гидратов, формирующихся в природных средах сложного состава и нерегулярной структуры пор. Значительная часть угольных пластов залегает при высоком давлении, достаточном для формирования гидратов, а также содержит необходимое количество воды и газа.

Каждая марка угля характеризуется своей величиной равновесной влажности, устанавливающейся в атмосфере с заданным значением парциального давления паров воды. Исследования [1–6] формирования гидратов углекислого газа и гидрата метана во внут-

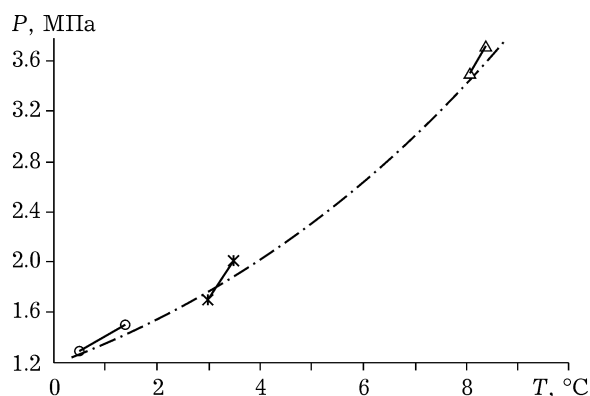


Рис. 7. Диапазоны разложения гидрата углекислого газа [4] в угле марки "Г", на фоне кривой равновесия объемного гидрата углекислого газа.

ренней структуре угольных пор показали, что в природном угле гидрат образуется только при превышении порогового значения влажности. Однако заметного смещения точек разложения от равновесной кривой в этих экспериментах не происходило [1–6]. На рис. 7 показаны экспериментальные диапазоны разложения гидрата углекислого газа, сформированного в природном угле марки "Г", отобранного на шахте им. 7 ноября. Влажность угля составляла 4,7%. Эксперименты [4] проводились с разложением гидрата при сбросе давления газа и при повышении температуры.

Методика экспериментов [1–3, 5, 6] с разложением гидрата углекислого газа и гидрата метана в природных углях аналогична описанной выше для разложения гидратов в пористой матрице оксида алюминия. На рис. 8 P – T приведены диаграммы разложения гидратов метана в природном угле [5], происходящего при линейном повышении температуры теплоносителя, окружающего автоклав. Нумерация кривых на рис. 8 соответствует нумерации экспериментов, проведенных с несколькими образцами угля разных марок, отобранных на разных шахтах Кузбасса (табл. 6 [5]). В табл. 6 указаны заданная влажность (w), скорость повышения температуры Ω и количество воды, вовлеченное в образование гидрата в каждом опыте (w_h) [5].

В проведенных экспериментах влажность образцов лишь немного превосходила пороговое значение, свойственное каждому образцу

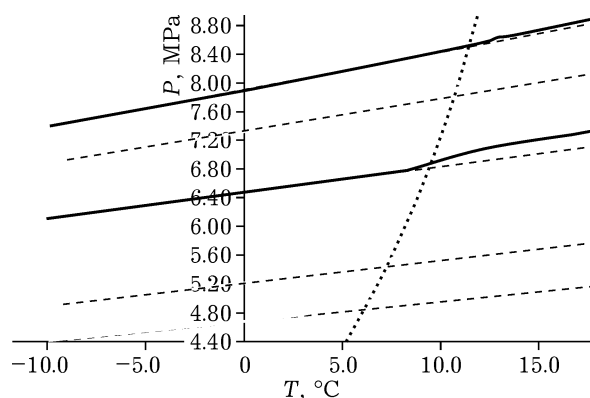


Рис. 8. P – T диаграммы экспериментов [5] с разложением гидрата метана в образцах природного угля. Точками показана кривая равновесия гидрата метана, штриховой линией – линейная аппроксимация экспериментальных P – T диаграмм.

природного угля. Во всех опытах наблюдался только один этап разложения гидрата метана в виде перегиба, находящегося вблизи равновесной кривой. В описанных ранее [1–6] экспериментах, проведенных с несколькими образцами угля разной степени метаморфизма, диапазон разложения гидрата метана и гидрата углекислого газа также практически не смещался от равновесной кривой. В то же время экспериментальное значение смещения точек разложения гидратов, сформированных в оксиде алюминия, составляет 4–13 °С (см. рис. 6). В этом и заключается существенное отличие поведения гидратов, формирующихся в природном угле и в оксиде алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные исследования показали возможность образования гидратов из сорбированной воды и углекислого газа в поровом пространстве образцов оксида алюминия трех различных кристаллических структур. В соответствии с существующими теоретическими моделями, температура разложения гидрата, сформированного в ограниченном пространстве пор, ниже, нежели у объемного гидрата. На основании уравнения Гиббса–Томсона рассчитаны характерные размеры образующихся частиц гидрата. При частичном (около 50%) заполнении водой сорбционного объема образцов размеры образующихся га-

ТАБЛИЦА 6

Параметры экспериментов разложения гидрата метана в образцах природного угля [5]

Номер образца	Шахта	Марка угля	w , %	Ω , °С/ч	w_h , %
1	им. Кирова	Г	7.56	6.0	0.20
2	Усковская	ГЖ	4.35	4.0	0.50
3	Первомайская	К	2.26	6.0	0.50
4	им. 7 ноября	Г	4.71	4.5	0.64
5	им. 7 ноября	Г	4.71	6.0	0.52

зогидратных частиц близки к диаметру пор, в которых проходит граница между капиллярной влагой и газовой фазой. Наличие двух диапазонов разложения частиц гидрата можно объяснить существованием капель воды в поровом пространстве оксида алюминия одновременно в двух формах – сферической и цилиндрической. При разложении гидрата в ограниченном жестком каркасе оксида алюминия точки разложения заметно (4–14 °С) отклоняются от равновесной кривой, в то время как разложение газовых гидратов в углях всегда происходит вблизи равновесной кривой. Данный факт отражает существенное отличие в свойствах гидрата, образованного в порах оксида алюминия и во внутреннем пространстве природного угля.

Работа выполнена при поддержке проекта №18 “Изучение физико-химических свойств гидратосодержащих пород для развития дистанционных методов обнаружения и характеристики природных скоплений газовых гидратов” Комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН за 2018 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Smirnov V. G., Manakov A. Yu., Ukraintseva E. A., Villevald G. V., Karpova T. D., Dyrdin V. V., Lyrshchikov S. Yu., Ismagilov Z. R., Terekhova I. S., Ogienko A. G. // *Fuel*. 2016. Vol. 166. P. 188–195.
- Смирнов В. Г., Манаков А. Ю., Дырдин В. В., Исмагилов З. Р. // *Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та*. 2014. № 2 (102). С. 27–30.
- Смирнов В. Г., Манаков А. Ю., Дырдин В. В. // *Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та*. 2014. № 3 (103). С. 24–28.
- Dyrdin V. V., Smirnov V. G., Kim T. L., Manakov A. Yu., Fofanov A. A., and Kartopolova I. S. // *Rus. Phys. J.* 2017. Vol. 60, No. 2. P. 206–214.
- Smirnov V. G., Dyrdin V. V., Manakov A. Yu., Ismagilov Z. R., Adamova T. P. // *Химия уст. разв.* 2016. Т. 24, № 4. С. 499–507.
- Смирнов В. Г., Дырдин В. В., Исмагилов З. Р., Ким Т. Л., Манаков А. Ю. // *Вестн. Науч. центра по безопасности работ в угольной пром-сти*. 2017. № 1. С. 34–41.
- Смирнов В. Г., Дырдин В. В., Исмагилов З. Р., Ким Т. Л. // *Известия вузов. Горн. журн.* 2016. № 3. С. 96–103.
- Макогон Ю. Ф., Морозов И. Ф. // *Безопасность труда в промышленности*. 1973. № 12. С. 36–37.
- Dyrdin V. V., Smirnov V. G., Shepeleva S. A. // *J. Min. Sci.* 2013. Vol. 49(6). P. 908–12.
- Смирнов В. Г., Манаков А. Ю., Дырдин В. В., Хицова - Л. М., Михайлова Е. С., Исмагилов З. Р. // *Кокс и химия*. 2017. № 10. С. 2–7.
- Исмагилов З. Р., Шикина Н. В., Журавлева Н. В., Потокина Р. Р., Теряева Т. Н., Керженцев М. А. // *Химия тв. топлива*. 2014. № 4. С. 3–11.
- Федорова Н. И., Хицова Л. М., Малышева В. Ю., Исмагилов З. Р., Журавлева Н. В., Потокина Р. Р. // *Химия уст. разв.* 2015. Т. 23, № 4. С. 433–438.
- Шикина Н. В., Хабибуллина Е. Р., Михайлова Е. С., Журавлева Н. В., Исмагилов З. Р. // *Кокс и химия*. 2017. № 9. С. 18–25.
- Sloan E. D., Koh C. A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. 3-d ed. Boca Rator–London–NY: CRC Press; 2008
- Кузнецов Ф. А., Истомин В. А., Родионова Т. В. // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. Общества им. Д. И. Менделеева)*. 2003. Т. XLVII, № 3. С. 5–18.
- Корякина В. В., Иванова И. К., Шиц Е. Ю. // *Химия уст. разв.* 2017. Т. 25. № 6. С. 633–638.
- Истомин В. А., Якушев В. С. *Газовые гидраты в природных условиях*. М.: Недра, 1992. 236 с.
- Aladko E. Ya., Dyadin Yu. A., Fenelonov V. B., Larionov E. G., Manakov A. Yu., Mel'gunov M. S., and Zhurko F. V. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. Vol. 110. P. 19717–19725.
- Christenson H. K. // *J. Phys. Condens. Matter*. 2001. Vol. 13. R95.
- Alba-Simionesco C., Coasne B., Dudziak G., Gubbins K. E. // *J. Phys. Condens. Matter*. 2006. Vol. 18. R15–R68.
- Turner D. J., Cherry R. S., Sloan E. D. // *Fluid Phase Equilibria*. 2005. Vol. 228–229. P. 505–510.
- Anderson R., Llamedo M., Tohidi B., and Burgass R. W. // *J. Phys. Chem. B*. 2003. Vol. 107. P. 3507–3514.
- Ismagilov Z. R. and Kerzhentsev M. A. // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1990. Vol. 32 (1–2). P. 51–103.
- Boreskov G. K., Levitskii E. A. and Ismagilov Z. R. // *J. All-Union Mendeleev Chem. Soc.* 1984. Vol. 29 (4). P. 379–385.
- Ismagilov Z. R., Shkrabina R. A., Koryabkina N. A. and Kapteijn F. // *Catal. Today*. 1995. Vol. 24 (3). P. 269–271.

- 26 Ismagilov Z. R., Shkrabina R. A., Kirchanov A. A., Koryabkina N. A., Pex P., Veringa H. // *Reaction Kinet. Catal. Lett.* 1997. Vol. 60. P. 225–231.
- 27 Ismagilov Z. R., Shepeleva M. N., Shkrabina R. A. and Fenelonov V. B. // *Appl. Catal.* 1991. Vol. 69. P. 65–73.
- 28 Shepeleva M. N., Shkrabina R. A., Fenelonov V. B. and Ismagilov Z. R. // *Appl. Catal.* 1991. Vol. 78. P. 175–184.
- 29 Ismagilov Z. R., Shkrabina R. A., Koryabkina N. A. // *Catal. Today.* 1999. Vol. 47. P. 51–71.
- 30 Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: справ. пособие. Л.: Химия, 1982. 592 с.
- 31 Circone S., Stern L. A., Kirby S. H., Durham W. B., Chakoumakos B. C., Rawn C. J., Rondinone A. J., Ishii Y. // *J. Phys. Chem. B.* 2003. Vol. 107. P. 5529–5539.
- 32 Фенелонов В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 442 с.