



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.183

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10603

### Адсорбция метана на нанопористом углеродном материале

Анастасия Евгеньевна Меметова<sup>1</sup>✉, Андрей Дмитриевич Зеленин<sup>1</sup>,  
Нариман Рустемович Меметов<sup>1</sup>, Алена Владимировна Герасимова<sup>1</sup>,  
Виктор Сахибович Ягубов<sup>1</sup>, Роман Александрович Столяров<sup>1</sup>,  
Николай Андреевич Чапаксов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия, anastasia.90k@mail.ru✉

**Аннотация.** В процессе глобального перехода к устойчивой низкоуглеродной экономике две основные низкоуглеродные энергетические технологии, а именно хранение метана и улавливание метана, сталкиваются с одной и той же проблемой, а именно с отсутствием эффективных адсорбентов. Углеродные материалы имеют потенциальную ценность в области хранения адсорбированных газов из-за их высокой удельной поверхности, хорошей пористости и регулируемой структуры пор.

В этом исследовании нанопористый углеродный материал (НУМ12) был синтезирован с использованием химической активации (КОН) полимерного прекурсора для получения эффективного адсорбента метана. Синтезированный НУМ обладал высокими значениями удельной поверхности по БЭТ (2722 м<sup>2</sup>/г), общим объемом пор (1.08 см<sup>3</sup>/г) и объемом микропор (0.89 см<sup>3</sup>/г). На синтезированном НУМ исследована адсорбция метана при температурах 298.15, 313.15, 323.15 К и давлении до 100 бар. Максимальная величина адсорбции метана на НУМ достигает 14.32 ммоль/г при 298.15 К и 100 бар.

Изотермы адсорбции метана на НУМ были проанализированы с использованием моделей Ленгмюра и Фрейндлиха на основе экспериментов по адсорбции в интервале температур 298.15-323.15 К. Результаты показывают, что адсорбция метана на НУМ в диапазоне температур и давлений, рассматриваемых в этом исследовании, соответствует адсорбции Ленгмюра, что подтверждается хорошей корреляцией (значения R<sup>2</sup>=0.99). Установлено, что средние относительные отклонения между экспериментальными результатами и результатами, полученными с помощью модели Ленгмюра составляют менее 10%

Адсорбционная способность НУМ по метану уменьшается с повышением температуры. При 298.15 К изостерическая теплота адсорбции составляет ~15 кДж/моль, что соответствует физической адсорбции метана. Значение изостерической теплоты адсорбции уменьшается с увеличением степени заполнения адсорбентом (метан) поверхности НУМ, что, по-видимому, связано с энергетической неоднородной поверхностью адсорбента по отношению к метану. Молекулы метана первоначально занимают центры с наиболее высокой энергией адсорбции (микропоры). Дальнейший рост адсорбции и уменьшение теплоты связаны с заполнением пор с менее выраженной энергией, а также с нарастанием энергии отталкивания.

Данные изотерм адсорбции и термодинамические параметры, оцененные в настоящем исследовании, полезны для проектирования систем хранения газа на основе адсорбции.

**Ключевые слова:** адсорбция, нанопористый углеродный материал, метан, теплота адсорбции, пористая структура, микропоры.

**Благодарности:** исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00026, <https://rscf.ru/project/21-73-00026/>

**Для цитирования:** Меметова А.Е., Зеленин А.Д., Меметов Н.Р., Герасимова А.В., Ягубов В.С., Столяров Р.А., Чапаксов Н.А. Адсорбция метана на нанопористом углеродном материале // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 4. С. 485-493. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10603>



Original article

## Adsorption of methane on a nanoporous carbon-based material

Anastasia E. Memetova<sup>1</sup>✉, Andrey D. Zelenin<sup>1</sup>, Nariman R. Memetov<sup>1</sup>,  
Alena V. Gerasimova<sup>1</sup>, Viktor S. Yagubov<sup>1</sup>,  
Roman A. Stolyarov<sup>1</sup>, Nikolay A. Chapaksov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, anastasia.90k@mail.ru✉

**Abstract.** Along with the global transition to sustainable low-carbon economy, two basic low-carbon technologies, namely the storage and capture of methane, face the same problem - a lack of effective adsorbents. Carbon-based materials can be effective for the storage of adsorbed gases due to their high values of specific surface, porosity, and adjustable structure of pores.

In our study, a nanoporous carbon-based material (NCBM12) was synthesised by means of chemical activation (KOH) of a polymer precursor in order to obtain an effective adsorbent for methane. The synthesised NCBM had high values of specific surface according to BET (2722 m<sup>2</sup>/g), the total volume of pores (1.08 cm<sup>3</sup>/g) and the volume of micropores (0.89 cm<sup>3</sup>/g). The synthesised NCBM was used to study the adsorption of methane at temperatures of 298.15, 313.15, 323.15 K and the pressure of 100 bar. The maximum adsorption of methane on the NCBM was 14.32 mmol/g at 298.15 K and 100 bar.

The adsorption isotherms of methane on the NCBM were analysed using the Langmuir and Freundlich models based on the adsorption experiments conducted within the temperature range of 298.15-323.15 K. The results demonstrated that the adsorption of methane on the NCBM within the temperature and pressure range considered in the study corresponded to the Langmuir adsorption isotherm, which is confirmed by good correlation (R<sup>2</sup>=0.99). The mean relative deviation of the experimental results and the results obtained using the Langmuir was below 10%.

The adsorption capacity of the NCBM for methane decreases with an increase in the temperature. At 298.15 K, the isosteric heat of adsorption is ~15 kJ/mol, which corresponds to the physical adsorption of methane. The isosteric heat of adsorption decreases with an increase in the degree of filling of the NCBM surface with the adsorbate (methane). Apparently, this is accounted for by the energy inhomogeneity of the surface of the adsorbent towards methane. Methane molecules initially occupy centres with highest absorption energies (micropores). Further increase in adsorption and decrease in heat are explained by the fact that pores with lower energies are filled, as well as by the growth in repulsion energy.

Adsorption isotherms and thermodynamic parameters described in the article can be used to design adsorption-based systems for gas storage.

**Keywords:** adsorption, nanoporous carbon-based material, methane, heat of adsorption, porous structure, micropores.

**Acknowledgments:** the research was carried out at the expense of the grant of the Russian Science Foundation No. 21-73-00026, <https://rscf.ru/project/21-73-00026/>

**For citation:** Memetova A.E., Zelenin A.D., Memetov N.R., Gerasimova A.V., Yagubov V.S., Stolyarov R.A., Chapaksov N.A. Adsorption of methane on a nanoporous carbon-based material. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(4): 485-493. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10603>

### Введение

В настоящее время мир сталкивается с огромными проблемами из-за увеличения выбросов парниковых газов, что вызывает серьезную проблему глобального потепления. Принимая во внимание смягчение последствий загрязнения окружающей среды, желательно сократить выбросы парниковых газов, таких как метан. Метан является взрывоопасным и легко воспламеняющимся газом, который

вызывает множество экологических проблем и вреден для здоровья человека [1]. Когда концентрация метана в воздухе составляет примерно 5-15%, он чрезвычайно взрывоопасен. При концентрации метана в воздухе до 30% может наблюдаться головная боль, головокружение, утомляемость, затрудненное дыхание, учащенное сердцебиение и даже смерть от удушья [2].

Поэтому исследования адсорбции метана имеют большое значение для контроля выбросов метана и снижения выбросов парниковых газов.

Одним из наиболее острых вопросов, связанных с адсорбцией метана, требующим углубленного исследования, является выбор адсорбента с соответствующей пористой структурой, гарантирующей наибольшую адсорбционную способность.

Углеродные материалы представляют собой пористые материалы и обычно используются в качестве адсорбентов для различных областей применений [3]. Они считаются особенно перспективными для адсорбции метана благодаря низкой себестоимости, хорошо развитой пористости, большой площади поверхности, легко контролируемой структуре и значительной эффективности [4].

Известно, что метан и другие низкомолекулярные газы адсорбируются в больших количествах на микропористой поверхности активированного углеродного материала, а увеличение количества микропор будет приводить к увеличению адсорбционной способности [5].

Целью работы явилось изучение адсорбции метана на нанопористом углеродном материале.

### Теоретическая часть

Адсорбированная величина, измеренная экспериментально, известна как избыточная адсорбционная величина Гиббса. Абсолютное количество адсорбции не может быть измерено напрямую и обычно рассчитывается.

$$n_{ads} = n_{exc} + p_{gas}V_{ads}, \quad (1)$$

где  $n_{ads}$  – абсолютное адсорбционное количество;  $n_{exc}$  – количество избыточной адсорбции на поверхности пор, которое может быть непосредственно измерено экспериментально;  $p_{gas}$  – плотность газовой фазы при температуре анализа (функция давления);  $V_{ads}$  – объем адсорбированной фазы при температуре анализа (функция давления).

Абсолютную величину адсорбции рассчитывали по двум моделям. Первый метод известен как уравнение Ленгмюра. Он широко применяется, особенно для моделирования адсорбции в докритических условиях [7]. Базовое уравнение Ленгмюра можно представить следующим образом:

$$a = \frac{Abp}{1+bp}, \quad (2)$$

где  $a$  – теоретическая величина равновесной адсорбции газа по модели Ленгмюра;  $p$  – равновесное давление газовой фазы,  $A$  – предельная величина адсорбции газа (в данном исследовании метана),  $b$  – константа адсорбции Ленгмюра. Обычно в расчетах используют линейную форму уравнений:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{Ab} + \frac{1}{A}p. \quad (3)$$

Численные значения  $b$  и  $A$  находят по экспериментальным данным адсорбции газа по пересечению и наклону линеаризованной изотермы в координатах  $p/A \div p$ .

Второй метод – уравнение Фрейндлиха. Данная модель является одной из старейших в адсорбционной науке, описывающее неидеальный и обратимый процесс адсорбции [8]. Уравнение изотермы Фрейндлиха может быть выражено следующим уравнением:

$$a = kp^{1/n}, \quad (4)$$

где  $a$  – теоретическая величина равновесной адсорбции газа по модели Фрейндлиха;  $k$  – константа равновесия модели Фрейндлиха;  $n$  – эмпирический параметр, который характеризует энергию взаимодействия в системе адсорбент-адсорбат. Обычно в расчетах используют линейную форму уравнений:

$$\lg a = \lg k + n \lg p. \quad (5)$$

Численные значения  $k$  и  $n$  находят по экспериментальным данным адсорбции газа по пересечению и наклону линеаризованной изотермы в координатах  $\lg a \div \lg p$ .

Достоверность данных моделей оценивалась по коэффициенту регрессии  $R^2$ ,

который варьируется от 0 до 1, и по нормированному стандартному отклонению  $\Delta a$  (%), определяемому как:

$$\Delta a = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(a_{\text{exp}} - a_{\text{mod}}) / a_{\text{exp}}]^2}{N-1}} \quad (6)$$

где  $a_{\text{exp}}$  и  $a_{\text{mod}}$  – величины адсорбции газа, полученные из экспериментов и теоретических моделей соответственно, а  $N$  – количество точек данных изотермы адсорбции.

Дифференциальная молярная изостерическая теплота адсорбции  $q_{st}$  является важным термодинамическим параметром, который описывает тепловые эффекты адсорбционных процессов. Изотерический метод расчета теплот адсорбции основан на уравнении Клапейрона – Клаузиуса:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial(1/T)}\right)_{a=\text{const}} = -\frac{q_{st}}{R} \quad (7)$$

Отсюда изостерическая дифференциальная теплота адсорбции определяется согласно уравнению:

$$q_{st} = -R \left(\frac{\partial \ln p}{\partial(1/T)}\right)_{a=\text{const}}, \quad (8)$$

где  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура;  $p$  – равновесное давление.

В частности, значение  $q_{st}$  может быть определено по наклону прямых линий после построения графика зависимости  $\ln p_{\text{CH}_4}$  от  $1/T$  при фиксированном заданном адсорбированном количестве метана.

### Экспериментальная часть

Нанопористый углеродный материал был синтезирован путем щелочной активации гидроксидом калия карбонизата смеси соединений фурфурол (60% масс.), гидрохинон (35% масс.) и уротропин (5% масс.). Массовое соотношение карбонизат смеси (фурфурол, гидрохинон и уротропин): КОН при активации составляло 1:2 [6]. Активацию проводили в опытном реакторе в потоке аргона при 750°C в течение 3 часов. После активации избыток КОН удаляли 0.1 М раствором

соляной кислоты, а затем продукт промыли дистиллированной водой до достижения нейтрального значения рН.

Удельную поверхность и пористую структуру полученного нанопористого углеродного материала (НУМ12) исследовали с помощью изотерм сорбции-десорбции азота при 77 К на автоматическом приборе Autosorb-iQ (Quantachrome, США). Удельную поверхность рассчитывали методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЕТ). Распределение пор по размерам рассчитывалось с помощью теории функционала плотности (DFT).

Данные по адсорбции метана на нанопористом углеродном материале (НУМ12) получены для температур в интервале от 298.15 до 323.15 К и давлений до 100 бар. Перед любым экспериментом по адсорбции образцы дегазировали при 350°C в течение 2 ч. Измерения сорбции метана под высоким давлением производили анализатором адсорбции газа высокого давления и температуры iSorbHP производства Anton Paar GmbH с использованием метана высокой чистоты (99.999%).

### Обсуждение результатов

Характеристики поверхности и пористости нанопористого углеродного материала. Структурные параметры синтезированного нанопористого углеродного материала (НУМ12), измеренные по адсорбции азота при 77К с использованием коммерческого автоматического прибора Autosorb-iQ, приведены в таблице 1.

Разработанный в данном исследовании материал обладает высокой площадью поверхности (~2722 м<sup>2</sup>/г) и объемом пор (1.08 см<sup>3</sup>/г), более 80% которых составляют узкие микropоры, необходимые для адсорбции газов, в частности метана.

Анализ распределения пор по размерам, рассчитанный с помощью теории

Таблица 1. Текстуальные свойства нанопористого углеродного материала (НУМ12)  
 Table 1. The textural properties of the nanoporous carbon-based material (NCBM12)

$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{DFT}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{DFT}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_0 = V_{01} +$ $V_{02}$ , см <sup>3</sup> /г	$(V_{03})$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{01}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{02}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{01}$ , нм	$D_{02}$ , нм	$D_{03}$ , нм
2722	2340	1.082	0.887	1.195	0.610	0.277	0.818	1.299	2.351

где  $S_{БЭТ}$  – удельная поверхность по азоту, рассчитанная по методу Брунауэра-Эммета-Теллера;  $S_{DFT}$  – удельная поверхность по азоту, рассчитанная с помощью теории функционала плотности;  $V_{01}$  – удельный объем пор первой моды;  $V_{02}$  – удельный объем пор второй моды,  $V_0$  – удельный объем микропор;  $V_{03}$  – удельный объем пор мезопор;  $D_{01}$  – диаметр (ширина) пор первой моды,  $D_{02}$  – диаметр (ширина) пор второй моды;  $D_{03}$  – диаметр (ширина) пор третьей моды;  $d$  – насыпная плотность.

функционала плотности, показал, что материал, имеет мультимодальное распределение пор по размеру, в частности распределение микропор с максимумами около 0.8 и 1.3 нм, а также узкое распределение мезопор с максимумом около 2.4 нм (табл. 1).

Изотермы адсорбции при разной температуре. Адсорбционная емкость адсорбента (НУМ12) является наиболее важным показателем, определяющим возможность его использования в практических целях.

На рис. 1-2 представлены зависимость сорбции метана на нанопористом углеродном материале (НУМ12) в координатах моделей Лэнгмюра и Фрейндлиха.

Сравнивая обработанные с помощью моделей данные, можно сделать вывод, что они в хорошем приближении описываются линейными функциями. Так, мо-

дель Лэнгмюра ( $R^2=0.99$ ) наилучшим образом описывает значения адсорбции метана на нанопористом углеродном материале (НУМ12) в диапазоне температур и давлений, рассматриваемых в этом исследовании.

На рис. 3-4 показано изменение адсорбционной способности в зависимости от равновесного давления. Было замечено, что все изотермы адсорбции метана при разных температурах показывают тип I [9], и степень адсорбции увеличивается с увеличением равновесного давления. Напротив, как и ожидалось, повышение температуры приводит к уменьшению количества адсорбированного метана, что соответствует экзотермическому процессу адсорбции. Маркерные точки на рис. 3-4 показывают экспериментальные данные, в то время как линии используются для отображения результа-

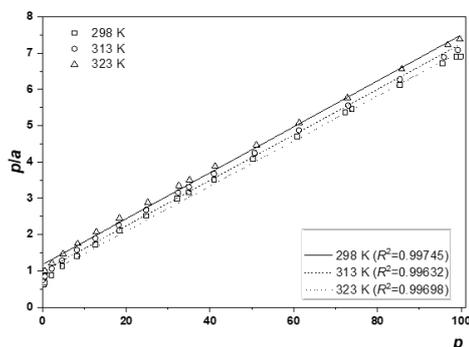


Рис. 1. Зависимость сорбции метана на НУМ12 в координатах модели Лэнгмюра

Fig. 1. Dependence of methane sorption on NCBM12 in the coordinates of the Langmuir model

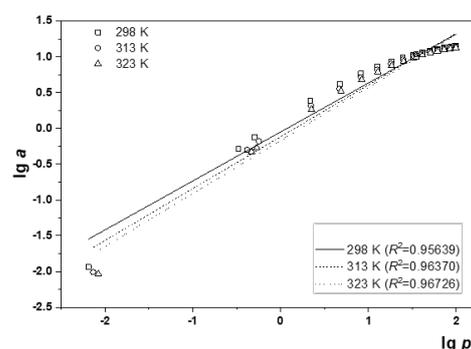


Рис. 2. Зависимость сорбции метана на НУМ12 в координатах модели Фрейндлиха

Fig. 2. Dependence of methane sorption on NCBM12 in the coordinates of the Freundlich model

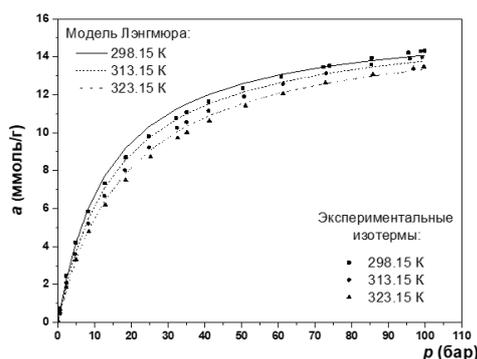


Рис. 3. Изотермы адсорбции метана на НУМ12 при различных температурах, адаптированные по модели Ленгмюра.  
 Fig. 3. Isotherms of methane adsorption on NCBM12 at different temperatures adapted according to the Langmuir model

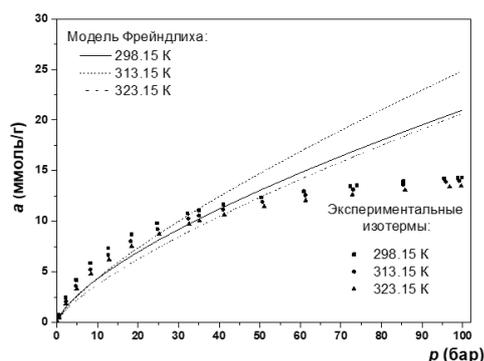


Рис. 4. Изотермы адсорбции метана на НУМ12 при различных температурах, адаптированные по модели Фрейндлиха  
 Fig. 4. Isotherms of methane adsorption on NCBM12 at different temperatures adapted according to the Freundlich model

тов моделей изотермы, используемых в настоящем исследовании.

Как видно из рис. 3-4, что с увеличением давления (до 100 бар) и понижением температуры адсорбция метана на исследуемом материале растет. Максимальное значение адсорбционной емкости по метану на синтезированном нанопористом углеродном материале было получено при температуре 298 К и давлении 100 бар и составило 14.32 ммоль/г. Результаты обработки экспериментальных данных с помощью моделей Ленгмюра (рис. 3) и Фрейндлиха (рис. 4) приведены в табл. 2-3.

Таблица 2 показывает, что как адсорбционная емкость, так и константа адсорбции метана на НУМ12 уменьшаются с повышением температуры, что связано с теплотой адсорбции. Параметр  $b$  характеризует силу взаимодействия молекулы адсорбата (метана) с поверхностью адсорбента (НУМ12). Чем больше  $b$ , тем сильнее сродство молекулы адсорбата к поверхности. Результаты показывают, что адсорбция метана на нанопористом углеродном материале соответствует однослойной адсорбции Ленгмюра, что подтверждается хорошей корреляцией (значения  $R^2$  в таблице 2).

Таблица 2. Коэффициенты изотермы адсорбции для модели Ленгмюра  
 Table 2. Adsorption isotherm coefficients for the Langmuir model

Температура, К	Константы Ленгмюра					
	$a_{\text{экп}}$ , ммоль/г	$a_{\text{мод}}$ , ммоль/г	$A$ , ммоль/г	$b$	$R^2$	$\Delta a(\%)$
298.15	14.32	14.07	16.00	0.007	0.99	9.67
313.15	13.98	13.75	15.94	0.063	0.99	7.37
323.15	13.48	13.32	15.79	0.053	0.99	6.97

Таблица 3. Коэффициенты изотермы адсорбции для модели Фрейндлиха  
 Table 3. Adsorption isotherm coefficients for the Freundlich model

Температура, К	Константы Фрейндлиха					
	$a_{\text{экп}}$ , ммоль/г	$a_{\text{мод}}$ , ммоль/г	$k$	$n$	$R^2$	$\Delta a(\%)$
298.15	14.32	20.96	0.89	1.46	0.95	36.36
313.15	13.98	24.70	0.76	1.32	0.96	39.37
323.15	13.48	20.60	0.67	1.34	0.96	35.64

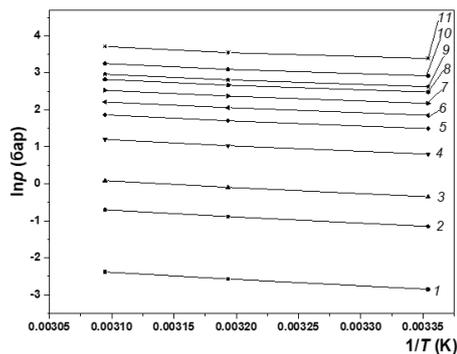


Рис. 5. Изотермы адсорбции метана на НУМ12 при адсорбции, ммоль/г: 0.1 (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 2.5 (4), 4.0 (5), 5.0 (6), 6.0 (7), 7.0 (8), 7.5 (9), 8.5 (10) и 10.0 ммоль/г (11).

Fig. 5. Isotherms of methane adsorption on NCBM12, mmol/g 0.1 (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 2.5 (4), 4.0 (5), 5.0 (6), 6.0 (7), 7.0 (8), 7.5 (9), 8.5 (10), and 10.0 mmol/g (11).

Однако метод 2 не соответствовал расчетным данным абсолютной адсорбции ( $R^2 \sim 0.96$ ). Константа изотермы Фрейндлиха  $1/n$  может быть использована для расчета адсорбционной емкости и для того, чтобы определить благоприятность процесса адсорбции. Для необратимых процессов  $1/n$  равно 0, для благоприятных процессов значение  $1/n$  находится в диапазоне 0-1, а для неблагоприятных процессов  $1/n$  выше 1 [10]. Для исследуемого нанопористого углеродного материала значения  $1/n$  были получены в диапазоне 0.68-0.75, демонстрируя, что процесс благоприятен. Установлено, что  $k$  в первую очередь связан с емкостью адсорбента. Чем выше значение  $k$ , тем больше емкость сорбции [11]. Самое высокое значение  $k$  было получено при температуре 298.15 и соответствует самому высокому значению сорбционной емкости (14.32 ммоль/г). Данные результаты подтверждают, что процесс адсорбции метана соответствует модели Фрейндлиха (табл. 3).

Изостерическая теплота адсорбции ( $q_{st}$ ) была оценена из данных изотерм с использованием уравнения Клапейрона-Клаузиуса. Значение  $q_{st}$  получали из

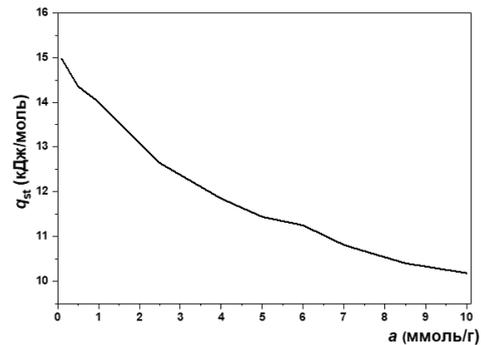


Рис. 6. Изостерическая теплота адсорбции метана на НУМ12

Fig. 6. The isosteric heat of adsorption of methane on NCBM12

наклона ( $q_{st}/R$ ) графика  $\ln(p)$  в зависимости от  $(1/T)$  при заданной концентрации (постоянном адсорбированном количестве) метана. На рис. 5 показаны изостеры адсорбции метана на НУМ12 при значениях адсорбции, равных 0.1 (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 2.5 (4), 4.0 (5), 5.0 (6), 6.0 (7), 7.0 (8), 7.5 (9), 8.5 (10) и 10.0 ммоль/г (11). Как следует из рис. 5, они в хорошем приближении описываются линейными функциями.

На рис. 6 представлены результаты расчета зависимости дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана от величины адсорбции на НУМ12. Как показано на рисунке 6, рассчитанное по уравнению Клаузиуса-Клапейрона  $q_{st}$ , уменьшается с увеличением количества адсорбции.

Адсорбционная способность НУМ12 по метану уменьшается с повышением температуры. При 298.15 К изостерическая теплота адсорбции составляет  $\sim 15$  кДж/моль. Значение изостерической теплоты адсорбции уменьшается с увеличением степени заполнения адсорбатом (метан) поверхности НУМ, что, по-видимому, связано с энергетически неоднородностью поверхности.

родной поверхностью адсорбента по отношению к метану. Молекулы метана первоначально занимают центры с наиболее высокой энергией адсорбции (микропоры). Дальнейший рост адсорбции и уменьшение теплоты связаны с заполнением пор с менее выраженной энергией, а также с нарастанием энергии отталкивания.

### Заключение

Нанопористый углеродный адсорбент был синтезирован с использованием фурурола, гидрохинона и уротропина в качестве материалов-предшественников. Преобразование данной смеси соединений в нанопористый углеродный материал осуществлялось путем щелочной активации их карбонизата. На полученном адсорбенте с мультимодальным распределением пор по размерам исследована адсорбция метана при давлениях до 100 бар и температурах 298.15, 313.15, 323.15 К. Максимальная величина адсорбции метана достигает 14.32 ммоль/г при 298.15 К и 100 бар.

Экспериментальные данные адсорбции метана на нанопористом углеродном материале (НУМ12) были проанализированы с использованием двух моделей адсорбции: Лэнгмюра и Фрейндлиха в интервале температур 298.15-323.13 К. Сравнивая обработанные с помощью моделей данные, можно сделать вывод, что

они в хорошем приближении описываются линейными функциями. Так, модель Лэнгмюра ( $R^2=0.99$ ) наилучшим образом описывает значения адсорбции метана на НУМ12 в диапазоне температур и давлений, рассматриваемых в этом исследовании. Также рассчитана дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции метана на полученном материале. Адсорбционная способность НУМ12 по метану уменьшаются с повышением температуры.

Значение изостерической теплоты адсорбции уменьшается с увеличением степени заполнения адсорбатом (метан) поверхности НУМ12, что, по-видимому, связано с энергетической гетерогенностью данного адсорбента по отношению к метану. Изостерическая теплота изменяется от ~15 кДж/моль до ~10 кДж/моль. Молекулы метана первоначально занимают центры с наиболее высокой энергией адсорбции (микропоры). Дальнейший рост адсорбции и уменьшение значения изостерической теплоты связаны с заполнением пор с менее выраженной энергией, а также с нарастанием энергии отталкивания.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы/References

1. Shemshad J., Aminossadati S.M., Kizil M.S. A review of developments in near infrared methane detection based on tunable diode laser. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012; 171: 77-92. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.06.018>
2. Massie C., Stewart G., McGregor G., Gilchrist J.R. Design of a portable optical sensor for methane gas detection. *Sens. Actuators B-Chem*. 2006; 113: 830-836. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.03.105>
3. Ceyhan A.A., Sahin O., Baytar O., Saka C. Surface and porous characterization of activated

carbon prepared from pyrolysis of biomass by two-stage procedure at low activation temperature and it's the adsorption of iodine. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2013; 104: 378-383. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.06.009>

4. Hadoun H., Sadaoui Z., Souami N., Sahel D., Toumert I. Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by  $H_3PO_4$  chemical activation. *Appl Surf Sci*. 2013; 280: 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.054>

5. Toprak A., Kopac T. Surface and hydrogen sorption characteristics of various activated carbons developed from rat coal mine (Zonguldak) and anthracite. *Chin. J. Chem. Eng*. 2011; 19:



931-937. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60074-8](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60074-8)

6. Memetova A., Tyagi I., Suhas R. R. K., Memetov N., Zelenin A., Stolyarov R., Babkin A., Yagubov V., Burmistrov I., Tkachev A., Bogoslovskiy V., Shigabaeva G., Galunin E., High-Density Nanoporous Carbon Materials as Storage Material for Methane: A value added solution. *Chemical Engineering Journal*. 2022; 134608.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134608>

7. Langmuir I.J., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J Am Chem Soc.* 1918, Vol.40 (9), pp. 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>

8. Freundlich M.F. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 1906; 57: 355-471.

9. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl Chem.* 1985; 57: 603-619.

<https://doi.org/10.1351/pac198557040603>

10. Erdogan F.O., Kopac T. Adsorption behavior of alcohol vapors on Zonguldak-Karadon coal derived porous carbons. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects.* 2019; 1-22.

<https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1666191>

11. Oguz E.F. A comparative study on methane adsorption onto various adsorbents including activated carbons, zeolites, MWCNT, and MCM-41. *International Journal of Coal Preparation and Utilization.* 2020; 1-21. <https://doi.org/10.1080/19392699.2020.1798941>

### Информация об авторах / Information about the authors

**А.Е. Меметова** – к.т.н., доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов», Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

**А.Д. Зеленин** – ведущий инженер, Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

**Н.Р. Меметов** – к.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Инжиниринг нанотехнологий», Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

**А.В. Герасимова** – к.т.н., старший преподаватель кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов», Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

**В.С. Ягубов** – к.т.н., инженер инжинирингового центра «Новые материалы и технологии гражданского и двойного назначения», Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

**Р.А. Столяров** – к.т.н., доцент кафедры «Инжиниринг нанотехнологий», Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

**Н.А. Чапаксов** – старший лаборант кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов», Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

**A.E. Memetova** – Ph.D., Associate Professor of the Department "Technique and technology of production of nanoproducts", Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, E-mail: anastasia.90k@mail.ru

**A.D. Zelenin** – leading engineer, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Tambov State Technical University", Tambov, Russian Federation, E-mail: zeleandrey@yandex.ru

**N.R. Memetov** – Ph.D., Associate Professor, Head of the Department of Nanotechnology Engineering, Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, E-mail: memetov.nr92@mail.tstu.ru

**A.V. Gerasimova** – Ph.D., Senior Lecturer of the Department "Technique and technology for the production of nanoproducts", Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, E-mail: alyona\_gerasimova\_92@mail.ru

**V.S. Yagubov** – Ph.D., engineer of the engineering center "New materials and technologies for civil and dual use", Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, E-mail: vitya-y@mail.ru

**R.A. Stolyarov** – Ph.D., Associate Professor of the Department "Engineering of Nanotechnologies", Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, E-mail: stolyarovra@mail.ru

**N.A. Chapaksov** – senior laboratory assistant of the Department "Technique and technology for the production of nanoproducts", Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, E-mail: tchapaxov.nikolaj@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 13.05.2022; одобрена после рецензирования 17.08.2022; принята к публикации 31.08.2022.

The article was submitted 13.05.2022; approved after reviewing 17.08.2022; accepted for publication 31.08.2022.