

**Для цитирования:**

Твардовский А.В., Набиулин В.В., Фомкин А.А., Зайцев Д.С. Изменение термодинамических характеристик углеродного адсорбента AP-B при адсорбции n-гексана. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 10. С. 30–35.

**For citation:**

Tvardovskiy A.V., Nabiulin V.V., Fomkin A.A., Zaitsev D.S. Change in thermodynamic properties of carbon adsorbent AR-V at adsorption of n-hexane. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 10. P. 30–35.

УДК 541.183

**А.В. Твардовский, В.В. Набиулин, А.А. Фомкин, Д.С. Зайцев**

Андрей Викторович Твардовский (✉), Виталий Валерьевич Набиулин, Дмитрий Сергеевич Зайцев  
Кафедра общей физики, Тверской государственный технический университет, наб. Аф. Никитина, 22,  
Тверь, Российская Федерация, 170026  
E-mail: tvardovskiy@tstu.tver.ru (✉), nabiulinvv@mail.ru, zaytsev.d.s@mail.ru

Анатолий Алексеевич Фомкин

Лаборатория равновесной адсорбции, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
РАН, Ленинский проспект, 31, Москва, Российская Федерация, 119071  
E-mail: fomkinaa@mail.ru

**ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА  
AP-B ПРИ АДСОРБЦИИ n-ГЕКСАНА**

*Проведен термодинамический анализ адсорбционной деформации адсорбентов.  
Представлены расчеты изменений энтропии и внутренней энергии углеродного адсор-  
бента AP-B при адсорбции паров n-гексана.*

**Ключевые слова:** адсорбция, адсорбент, адсорбционная деформация адсорбентов, dilatометрический метод измерения адсорбционной деформации адсорбентов, термодинамика адсорбционной деформации адсорбентов

UDC 541.183

**A.V. Tvardovskiy, V.V. Nabiulin, A.A. Fomkin, D.S. Zaitsev**

Andrei V. Tvardovskiy (✉), Vitaliy V. Nabiulin, Dmitriy S. Zaitsev  
Department of General Physics, Tver State Technical University, Af. Nikitin nab., 22, Tver, 170026, Russia  
E-mail: tvardovskiy@tstu.tver.ru (✉), nabiulinvv@mail.ru, zaytsev.d.s@mail.ru

Anatoliy A. Fomkin

Laboratory of Equilibrium Adsorption, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS,  
Leninskiy ave., 31, Moscow, 119071, Russia  
E-mail: fomkinaa@mail.ru

## CHANGE IN THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CARBON ADSORBENT AR-V AT ADSORPTION OF n-HEXANE

*In isothermal equilibrium adsorption the deformation of micro porous carbon adsorbent at adsorption is characterized by the processes of compression and expansion of the adsorbent. Taking into account the deformation of adsorbents in the adsorption processes are extremely important at building a rigorous theory of the equilibrium adsorption and for the practical use of adsorbents. For example, the adsorption deformation can be a factor in reducing the rate of aging of adsorbents, which is especially important in swing modes, adsorption and desorption. The work presents a thermodynamic analysis of the adsorption deformation of the isotropic elastic adsorbent and the calculation of changes in entropy and internal energy of the adsorbent AR-V at adsorption of n - hexane that is a quantitative fact of variability of micro porous adsorbent in the adsorption process. This work will contribute to the development of the theory of equilibrium of adsorption and thermodynamics of adsorption.*

**Key words:** adsorption, adsorbent, adsorbents adsorptive deformation, dilatometric method for measuring of adsorptive deformation of adsorbents, thermodynamics of adsorptive deformation of adsorbents

### ВВЕДЕНИЕ

Выявление неинертности адсорбентов в адсорбционных процессах, выраженное в изменениях термодинамических функций, является одной из наиболее актуальных задач в исследованиях адсорбционных явлений. Несмотря на это, ее решение до настоящего времени, по существу, не проводилось, хотя очевидно: инертных адсорбентов (также и абсорбентов) в природе не существует. В этой связи, правда, следует отметить работу [1], где были сделаны оценки изменения внутренней энергии глинистых минералов при адсорбции водяного пара. Эти оценки выполнены на основании анализа дифференциальных теплот адсорбции и статистических расчетов энергии взаимодействия молекул воды с обменными катионами при малых степенях заполнения. Далее, в [2] определялось изменение химического потенциала цеолита NaCl при адсорбции газов. В [3] по данным изотерм и теплотам набухания были оценены интегральные изменения термодинамических функций набухания некоторых ионитов. В [4], используя метод Монте Карло, сделана попытка описания на молекулярном уровне гидратации катионзамещенного монтмориллонита и критически проанализированы подобные, более грубые, расчеты других авторов. Также в [5, 6] были рассмотрены некоторые теоретические аспекты решения проблемы неинертности адсорбентов.

Представляется, что для решения подобной задачи, прежде всего, требуются экспериментальные данные по деформациям адсорбентов. Кроме того, описание изменений термодинамиче-

ских функций адсорбентов намного упрощается, если последние являются ограниченно набухающими или, точнее, испытывают в адсорбционном процессе упругие деформации. При адсорбции индивидуальных веществ адсорбционная система является двухкомпонентной, и такие характеристики как модуль Юнга (или модуль всестороннего расширения) и температурный коэффициент расширения, строго говоря, относятся не к адсорбенту, а ко всей системе в целом. Как показывают экспериментальные исследования (определение температурных коэффициентов расширения, модулей упругости чистых адсорбентов и в адсорбционной системе), влияние адсорбата на свойства адсорбента во многих системах бывает незначительно, что позволяет рассматривать адсорбат как некую внешнюю силу, вынуждающую адсорбент деформироваться. Такое поведение систем было использовано в расчетах изменений термодинамических функций адсорбентов при адсорбционных взаимодействиях.

Целью настоящей работы являлось выявление неинертности адсорбента AP-V при адсорбции паров n-гексана, выраженное в изменениях таких термодинамических функций как внутренняя энергия и энтропия.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Работы [7–12] посвящены термодинамике адсорбционной деформации. В [11, 12] получены формулы, связывающие величины упругих деформаций изотропных твердых адсорбентов с величинами адсорбции. Однако, для выявления неинертности адсорбентов в адсорбционных про-

цессах необходимо использовать соотношения, устанавливающие зависимости изменений при адсорбции термодинамических функций изотропного твердого адсорбента от деформации последнего.

Для того, чтобы термодинамически описать степень изменения состояния адсорбента, необходимо знать уравнение состояния твердого тела. Уравнение состояния в неявном виде:

$$P = P(V, T), \quad (1)$$

причем величина  $P$  играет роль некоторого результирующего давления (зависящего в основном от внутреннего давления в структуре адсорбента), вынуждающего адсорбент деформироваться. Расчет  $P$  представляет собой самостоятельную и достаточно трудную задачу.

Совершенно очевидно, что явный вид соотношения (1) в области больших деформаций и в широких температурных интервалах сложен и может быть найден только эмпирически. Однако в довольно широком интервале температур, далеких от точки плавления, и в области упругих деформаций можно воспользоваться классическими формулами

$$P = K[V(T, P) - V(T, 0)]/V(T, 0) \quad (2)$$

и

$$V(T, 0) = V(0, 0)(1 + \beta T) \quad (3)$$

при  $P = 0$ .

Объединяя выражения (2) и (3), можно получить уравнение состояния:

$$P = K[V / (V_0(1 + \beta T)) - 1], \quad (4)$$

где  $V_0 = V(0, 0)$ . В (2), (4)  $K$  – модуль всестороннего растяжения изотропного твердого тела,  $\beta$  – коэффициент объемного температурного расширения тела.

При дальнейшем рассмотрении будем считать  $K$  и  $\beta$  постоянными (как отмечалось ранее, в большинстве реальных случаев эти параметры характеризуют не столько адсорбент, сколько всю адсорбционную систему), а также учтем, что произведение  $\beta T$  является малым по сравнению с единицей вплоть до температур, близких к температуре плавления, и в связи с этим пренебрежем величинами второго порядка малости по  $\beta T$ . Это позволяет записать формулу (4) следующим образом:

$$P = K[(V/V_0)(1 - \beta T) - 1] \quad (5)$$

Перед определением важнейших термодинамических функций деформирующегося тела сделаем несколько предварительных расчетов.

Работа, совершаемая при растяжении (набухании) тела, выражается формулой:

$$\delta A = -PdV. \quad (6)$$

Здесь роль деформирующей нагрузки играет давление  $P$ .

Основное термодинамическое тождество можно записать в виде

$$dU(S, V) = TdS + PdV \quad (7)$$

или с помощью якобиана

$$\partial(T, S) / \partial(P, V) = -1. \quad (8)$$

Таким образом, учитывая (8), можно записать

$$\begin{aligned} (\partial S / \partial V)_T &= [\partial(S, T) / \partial(V, P)][\partial(V, P) / \partial(V, T)] = \\ &= -(\partial P / \partial T)_V. \end{aligned} \quad (9)$$

Определим теперь энтропию набухающего тела. Имеем

$$\begin{aligned} dS &= (\partial S / \partial T)_V dT + (\partial S / \partial V)_T dV = \\ &= (\partial S / \partial T)_V dT - (\partial P / \partial T)_V dV. \end{aligned} \quad (10)$$

Используя (5), найдем

$$(\partial P / \partial T)_V = -\beta KV / V_0,$$

откуда

$$dS = C_V dT / T + \beta KV dV / V_0. \quad (11)$$

Далее, подразумевая независимость молярной теплоемкости  $C_V$  от объема, а также учитывая тот факт, что для целого ряда тел при не слишком низких температурах  $C_V$  постоянна (не зависит от температуры) и составляет  $\approx 25,1$  Дж/(К·моль) (закон Дюлонга – Пти) [13], формулу (11), интегрируя, можно представить следующим образом:

$$S - S^* = C_V \ln(T / T^*) + \beta K(V^2 - (V^*)^2) / (2V_0), \quad (12)$$

где  $V^*$ ,  $T^*$ ,  $S^*$  – параметры некоторого произвольного состояния.

Согласно (5) и (11) можно записать

$$\begin{aligned} dU &= TdS + PdV = C_V dT + (\beta KTV / V_0 + P)dV = \\ &= C_V dT + K((V - V_0) / V_0)dV \end{aligned} \quad (13)$$

или, интегрируя, получаем выражение для внутренней энергии [14]

$$\begin{aligned} U - U^* &= C_V(T - T^*) + \\ &+ K[(V - V_0)^2 - (V^* - V_0)^2] / (2V_0). \end{aligned} \quad (14)$$

Обобщая, отметим, что по формулам (12) и (14) можно рассчитывать изменения важнейших термодинамических характеристик адсорбента как функции величины адсорбции. Для этого необходимо обладать информацией о протяженности области упругих деформаций изотропных твердых

адсорбентов (и, конечно, зная  $\beta$  и  $K$ ). Кроме того, должна быть экспериментально выявлена, например dilatометрическим методом, зависимость деформации указанных выше типов адсорбентов от величины адсорбции.

На рис. 1, 2 соответственно, представлены изотермы адсорбции н-гексана на адсорбенте AP-V и зависимости относительной линейной деформации этого адсорбента от адсорбции н-гексана в области температур от 255 до 353 К [15]. В опытах использовался гранулированный углеродный адсорбент AP-V рекуперационного типа, изготовленный в виде гранул из каменноугольной пыли и смолы методом парогазовой активации. Структурно-энергетические характеристики адсорбента AP-V (удельный объем микропор  $W_0 = 0,26 \text{ см}^3/\text{г}$ , характеристическая энергия адсорбции  $E_0 = 15,8 \text{ кДж/моль}$ , эффективная полуширина микропор  $x_0 = 0,76 \text{ нм}$ ) определяли по изотерме адсорбции стандартного пара бензола при 293К с помощью расчетного аппарата теории объемного заполнения микропор (ТОМЗ). Компания-производитель адсорбента – ОАО «Сорбент», г. Пермь.

На рис. 3, в качестве примера, приведены рассчитанные по формулам (12) и (14) и данным, представленным на рис. 1 и 2, зависимости изменения энтропии и внутренней энергии адсорбента AP-V при адсорбции паров н-гексана при  $T = 313 \text{ К}$ .

В расчетах были использованы следующие характеристики:  $K = 1,00 \cdot 10^{11} \text{ Па}$ ;  $\beta = 1,28 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ ;  $V_0 = 2,20 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ .

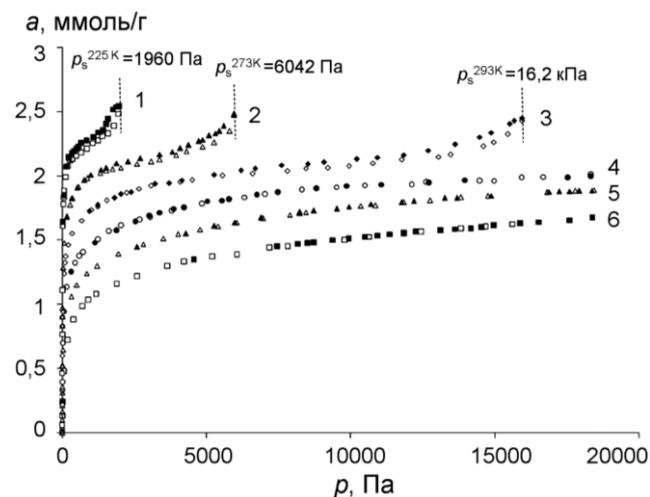


Рис. 1. Изотермы адсорбции н-гексана на микропористом углеродном адсорбенте AP-V при температурах  $T, \text{ К}$ : 1 – 255; 2 – 273, 3 – 293; 4 – 313; 5 – 333; 6 – 353. Адсорбционные данные обозначены светлыми символами, десорбционные – темными

Fig. 1. Adsorption isotherms of n-hexane on micro porous carbon adsorbent AP-V at temperatures  $T, \text{ К}$ : 1 – 255; 2 – 273; 3 – 293; 4 – 313; 5 – 333; 6 – 353. The adsorption data are indicated with light symbols, desorption – dark

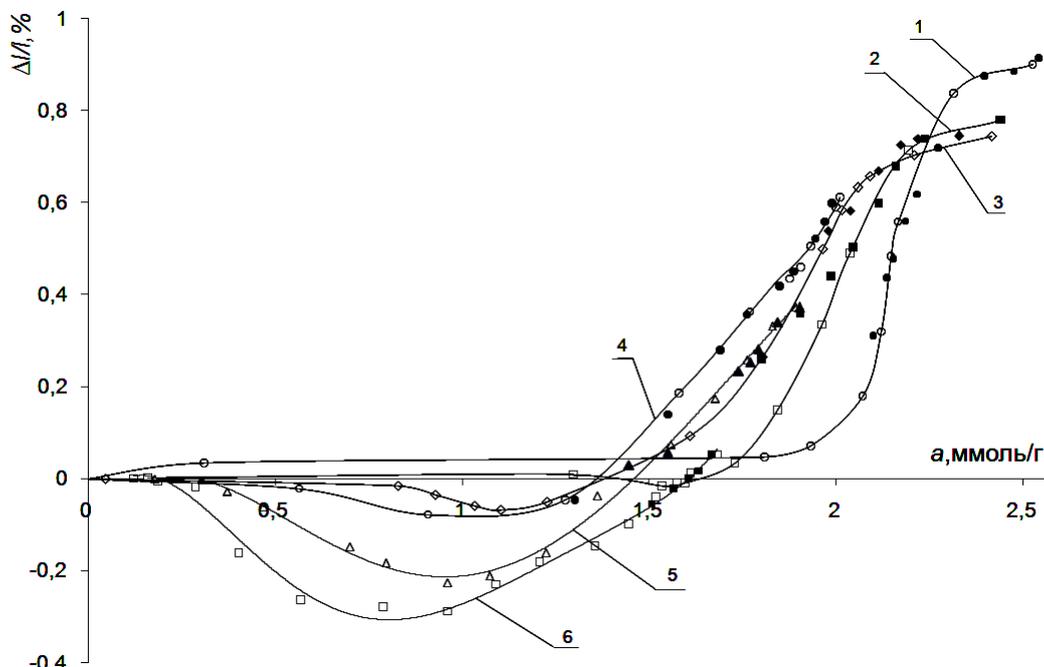


Рис. 2. Зависимость относительной линейной деформации микропористого углеродного адсорбента AP-V от величины адсорбции паров н-гексана при температурах  $T, \text{ К}$ : 1 – 255; 2 – 273, 3 – 293; 4 – 313; 5 – 333; 6 – 353. Адсорбционные данные обозначены светлыми символами, десорбционные – темными. Сплошные линии – аппроксимационные кривые адсорбционных точек

Fig. 2. The dependence of the relative linear deformation of micro porous carbon adsorbent AP-V on the magnitude of adsorption of vapors of n-hexane at temperatures  $T, \text{ К}$ : 1 – 255; 2 – 273, 3 – 293; 4 – 313; 5 – 333; 6 – 353. The adsorption points are indicated with light symbols, desorption - dark. Solid line – approximation curves of the adsorption points

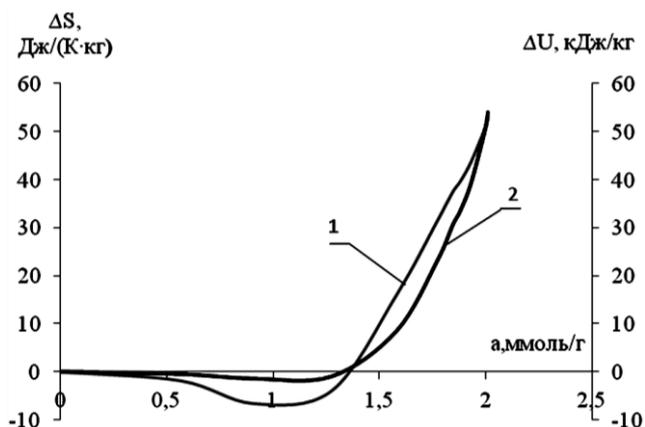


Рис. 3. Изменения удельных энтропии  $\Delta S$  (1) и внутренней энергии  $\Delta U$  (2) адсорбента AP-B при адсорбции n-гексана,  $T = 313\text{ K}$

Fig. 3. The changes in specific entropy  $\Delta S$  (1) and internal energy  $\Delta U$  (2) of adsorbent AR-V at adsorption of n-hexane,  $T = 313\text{ K}$

В изотермических условиях равновесная адсорбционная деформация микропористого углеродного адсорбента при адсорбции характеризуется процессами сжатия и расширения адсорбента. С ростом давления и адсорбции адсорбент сначала сжимается, кривая адсорбционной деформации проходит через минимум, знак деформации меняется, начинается расширение, которое в пределе превосходит сжатие в 5-10 раз. Начальное сжатие микропористого адсорбента обычно связано с взаимодействием адсорбированных молекул с противоположными стенками микропор на малых расстояниях. С ростом степени заполнения

объема пор уменьшается среднее расстояние между молекулами адсорбата, нарастают силы межмолекулярного отталкивания «адсорбат – адсорбат» и «адсорбат – адсорбент», что приводит к росту давления в порах и, как следствие, расширению адсорбента.

#### ВЫВОДЫ

В изотермических условиях равновесная адсорбционная деформация микропористого углеродного адсорбента при адсорбции характеризуется процессами сжатия и расширения адсорбента.

Учет неинертности адсорбентов в адсорбционных процессах крайне важен при построении строгой теории равновесной адсорбции и в практических случаях использования адсорбентов. Например, адсорбционная деформация может служить фактором сокращения скорости старения адсорбентов, что особенно важно при короткоцикловых режимах адсорбции и десорбции.

В работе представлен термодинамический анализ адсорбционной деформации упругодеформируемых изотропных адсорбентов и проведен расчет изменений энтропии и внутренней энергии адсорбента AP-B при адсорбции n-гексана, что является количественным фактом неинертности (изменчивости) микропористого адсорбента в адсорбционном процессе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шулепов Ю.В., Овчаренко Ф.Д., Тарасевич Ю.И. Адсорбция воды глинистыми минералами. Ст. в сб. Поверхностные силы в тонких пленках. М.: Институт физической химии АН СССР. 1974. С.188-192.
2. Вашенко Л.А., Катальников В.В., Серпинский В.В. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1987. № 11. С. 2620-2622.
3. Эфендиев А.А., Заргаров Т.А., Султанов Ю.М., Касперчик В.П., Солдатов В.С. *Журн. физ. химии.* 1990. Т. 64. № 8. С. 2100-2104.
4. Delville A. *Langmuir.* 1991. V. 7. N 3. P. 547-555. DOI: 10.1021/la00051a022
5. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия. 1978. 544 с.
6. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979. 568 с.
7. Bangham D.H., Fakhoury N. *Proc. Roy. Soc.* 1930. A130. P. 81-87. DOI:10.1098/rspa.1930.0189
8. Беринг Б.П., Красильникова О.К., Серпинский В.В. *Доклады АН СССР.* 1976. Т. 231. №2. С. 373-376.

#### REFERENCES

1. Shulepov Yu.V., Ovcharenko F.D., Tarasevich Yu.I. Water adsorption with clay minerals. Paper in collection Surface forces in thin films. M.: Institut fizicheskoi khimii AN SSSR. 1974. P. 188-192 (in Russian).
2. Vaschenko L.A., Katalnikova V.V., Serpinskiy V.V. *Izv. AN SSSR. Ser. Khim.* 1987. N 11. P. 2620-2622 (in Russian).
3. Efendiev A.A., Zargarov T.A., Sultanov Yu.M., Kasperchik V.P., Soldatov V.S. *Zhurn. Fiz. Khimii.* 1990. V. 64. N 8. P. 2100-2104 (in Russian).
4. Delville A. *Langmuir.* 1991. V. 7. N 3. P. 547-555. DOI:10.1021/la00051a022
5. Tager A.A. Physicochemistry of polymers. M.: Khimiya. 1978. 544 p. (in Russian).
6. Adamson A. Physical chemistry of surfaces. M.: Mir. 1979. 568 p. (in Russian).
7. Bangham D.H., Fakhoury N. *Proc. Roy. Soc.* 1930. A130. P. 81-87. DOI: 10.1098/rspa.1930.0189
8. Bering B.P., Krasilnikova O.K., Serpinskiy V.V. *Doklady AN SSSR.* 1976. V. 231. N 2. P. 373-376 (in Russian).

9. Красильникова О.К., Беринг Б.П., Серпинский В.В., Дубинин М.М. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1977. №5. С. 1194–1196.
10. Беринг Б.П., Красильникова О.К., Сарахов А.И., Серпинский В.В., Дубинин М.М. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1977. №11. С. 2435–2438.
11. Серпинский В.В., Якубов Т.С. *Изв. АН СССР. Сер.хим.* 1981. №1. С.71–76.
12. Якубов Т.С. Термодинамика адсорбционной деформации адсорбентов. Ст. в сб. Адсорбция и адсорбенты. Прага: Институт физической химии и электрохимии им. Я. Гейровского АН ЧССР. 1985. С.145–148.
13. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. М.: Наука. 1976. 478 с.
14. Tvardovskiy A.V. Sorbent Deformation. Amsterdam, Boston, London etc.: Academic Press. 2006. 286 p.
15. Набиулин В.В., Фомкин А.А., Твардовский А.В. *Журн. физ. химии.* 2011. Т. 85. №11. С. 2100–2104;
9. Krasilnikova O.K., Bering B.P., Serpinskiy V.V., Dubinin M.M. *Izv. AN SSSR. Ser. Khim.* 1977. N 5. P. 1194–1196 (in Russian).
10. Bering B.P., Krasilnikova O.K., Sarakhov A.I., Serpinskiy V.V., Dubinin M.M. *Izv. AN SSSR. Ser. Khim.* 1977. N 11. P. 2435–2438 (in Russian).
11. Serpinskiy V.V., Yakubov T.S. *Izv. AN SSSR. Ser. Khim.* 1981. N 1. P. 71–76 (in Russian).
12. Yakubov T.S. Thermodynamics of adsorption deformation of adsorbents. Prague: Institut fizicheskoi khimii i elektrokhemii im. Ya. Geirovskogo AN ChSSR. 1985. P. 145–148 (in Russian).
13. Kikoin A.K., Kikoin I.K. Molecular physics. M.: Nauka. 1976. 478 p.(in Russian).
14. Tvardovskiy A.V. Sorbent Deformation. Amsterdam, Boston, London etc.: Academic Press. 2006. 286 p.
15. Nabiulin V.V., Fomkin A.A., Tvardovskiy A.V. *Zhurn. Fiz. Khimii.* 2011. V. 85. N 11. P. 2100–2104 (in Russian).

*Поступила в редакцию 29.03.2016  
Принята к опубликованию 20.06.2016*

*Received 29.03.2016  
Accepted 20.06.2016*