Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

УДК 541.183

Оригинальная статья

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ФАС-3 ПРИ АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА

А.В. Твардовский¹, Д.С. Зайцев¹, А.А. Фомкин²

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»
170026, Россия, Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22

²ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН»
119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корпус 4
tvardovskiy@tstu.tver.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.190

Аннотация: Впервые проведены комплексные исследования адсорбционной деформации – сорбострикции микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции паров бензола из потока газа-носителя – азота в неравновесных условиях. Изучены изотермы адсорбции паров бензола микропористым углеродным адсорбентом ФАС-3 в равновесных условиях. Были представлены формулы и проведены расчеты изменений энтропии и внутренней энергии адсорбента в адсорбционном процессе.

Ключевые слова: адсорбция, адсорбент, адсорбционная деформация адсорбентов, дилатометрический метод измерения адсорбционной деформации адсорбентов, термодинамика адсорбционной деформации адсорбентов.

1. Введение и постановка задачи

Выявление неинертности адсорбентов в адсорбционных процессах, выраженное в изменениях термодинамических функций, является одной из наиболее актуальных задач в адсорбционной науке. Несмотря на это, ее решение до настоящего времени, по существу, не проводилось, хотя очевидно: инертных адсорбентов (также и абсорбентов) в природе не существует. Об этом свидетельствует цикл работ [1-20], посвященных данному явлению.

Представляется, что для решения подобной задачи, прежде всего, требуются экспериментальные данные по деформациям адсорбентов. Кроме того, описание изменений термодинамических функций адсорбентов намного упрощается, если последние являются ограниченно набухающими или, точнее, которые испытывают в адсорбционном процессе упругие деформации. Далее, 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 при расчетах изменений термодинамических функций адсорбентов при адсорбционных взаимодействиях.

Целью настоящей работы являлось выявление неинертности адсорбента ФАС-3 при адсорбции паров бензола в неравновесных условиях, выраженное в изменениях таких термодинамических функций как внутренняя энергия и энтропия.

2. Результаты и их обсуждение

Для решения поставленной задачи (выявление неинертности адсорбента в адсорбционном процессе) 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 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, β – коэффициент объемного температурного расширения тела.

При дальнейшем рассмотрении будем считать K и β постоянными (как отмечалось ранее, в большинстве реальных случаев эти параметры характеризуют не столько адсорбент, сколько всю адсорбционную

систему), а также учтем, что произведение βT является малым по сравнению с единицей вплоть до температур, близких к температуре плавления, и в связи с этим пренебрежем величинами второго порядка малости по βT . 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

$$(\partial S / \partial V)_T = [\partial(S, T) / \partial(V, P)] [\partial(V, P) / \partial(V, T)] = -(\partial P / \partial T)_V. \quad (9)$$

Определим теперь энтропию набухающего тела. Имеем

$$dS = (\partial S / \partial T)_V dT + (\partial S / \partial V)_T dV = (\partial S / \partial T)_V dT - (\partial P / \partial T)_V dV. \quad (10)$$

Используя (5), найдем

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

откуда

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

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/(моль·К) (закон Дюлонга – Пти) [21], 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

$$dU = TdS + PdV = C_V dT + (\beta K T V / V_0 + P) dV = C_V dT + K((V - V_0) / V_0) dV \quad (13)$$

или, интегрируя, получаем выражение для внутренней энергии [22]

$$U - U^* = C_V (T - T^*) + K[(V - V_0)^2 - (V^* - V_0)^2] / (2V_0). \quad (14)$$

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, знать β и K). Кроме того, должна быть экспериментально выявлена, например dilatометрическим методом, зависимость деформации указанных выше типов адсорбентов от величины адсорбции.

На рис. 1 и 2 соответственно представлены изотерма адсорбции паров бензола на адсорбенте ФАС-3 и зависимости относительной линейной деформации этого адсорбента ($\Delta l/l$) при адсорбции бензола из потока газа-носителя азота от времени t для различных количеств введенного адсорбтива в неравновесных условиях. В работе использовали установку для исследования адсорбционной деформации твердых адсорбентов, изготовленную в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. Для измерений применялся проточный dilatометр, позволяющий измерять адсорбционную деформацию адсорбента при пропускании через него порции исследуемого вещества или смеси в потоке газа – носителя [17]. Применялся адсорбент ФАС-3, синтезированный на основе сверхсшитого фурфурола. Структурно-энергетические характеристики пористой структуры угля ФАС-3 определяли стандартным способом Дубинина по изотерме адсорбции паров бензола при 293 К. На изотерме адсорбции бензола в области давлений $p/p_s \geq 0,65$ обнаружена петля адсорбционного гистерезиса «адсорбции-десорбции». В этой области структурные характеристики определяли с использованием уравнения Кельвина. Результаты расчетов представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики пористой структуры микропористого углеродного адсорбента ФАС-3

Удельный объем микропор (W_0 , см ³ /г)	0,51
Стандартная характеристическая энергия адсорбции (E_0 , кДж/моль)	23,9
Эффективная ширина микропор (X_0 , нм)	1,0
Удельная поверхность по БЭТ (S_{red} , м ² /г)	1088
Поверхность мезопор (S_m , м ² /г)	32,2
Диаметр мезопор (d_{max} , нм)	12,8
Суммарный объем пор (W_s , см ³ /г)	0,73

На рис. 3 и 4, в качестве примера, приведены рассчитанные по формулам (12) и (14) и данным, представленным на рис. 2, зависимости изменения удельных энтропии и внутренней энергии адсорбента ФАС-3 при адсорбции паров бензола. В расчетах были использованы следующие характеристики: $K = 10^{11}$ Па, $\beta = 1,28 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹, $V_0 = 1,13 \cdot 10^{-3}$ м³/кг.

Как показывает рис. 2, при всех вводимых количествах адсорбтива кривые сорбострикции имеют схожую форму: они проходят через максимум и возвращаются к нулевой исходной деформации по мере десорбции адсорбтива в проходящий газ-носитель. Заполнение основного объема микропор ответственно за формирование максимума волновой сорбострикции, величина которого определяется количеством вводимого в газ-носитель вещества. После достижения максимума сорбострикции за счет увеличения парциальной концентрации газа-носителя анализируемый компонент начинает постепенно вымываться, что приводит к плавному снижению степени деформации адсорбента и возвращению ее к исходной величине. Изменения же основных термодинамических характеристик адсорбента ФАС-3, представленных на рис. 3 и 4, повторяют ход кривых, изображенных на рис. 2.

Рис. 1. Изотерма адсорбции (красные маркеры) и десорбции (серые маркеры) паров бензола на микропористом углеродном адсорбенте ФАС-3 при 293 К.

Рис. 2. Кривые сорбострикции микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции бензола при $T = 573$ К. Количество введенного адсорбтива в мл: 1 – 0,075; 2 – 0,125; 3 – 0,25; 4 – 0,5. Газ-носитель – азот. Скорость потока газа-носителя 2 мл/с.

Рис. 3. Изменение удельной энтропии ΔS адсорбента ФАС-3 при адсорбции паров бензола при $T = 573$ К. Количество введенного адсорбтива в мл: 1 – 0,05; 2 – 0,125; 3 – 0,25; 4 – 0,5.

Рис. 4. Изменение удельной внутренней энергии ΔU адсорбента ФАС-3 при адсорбции паров бензола при $T = 573$ К. Количество введенного адсорбтива в мл: 1 – 0,05; 2 – 0,125; 3 – 0,25; 4 – 0,5.

3. Выводы

В работе представлен термодинамический анализ адсорбционной деформации упругодеформируемых изотропных адсорбентов и проведен расчет изменений удельных энтропии и внутренней энергии адсорбента ФАС-3 при адсорбции паров бензола в неравновесных условиях, что является количественным фактом неинертности (изменчивости) микропористого адсорбента в адсорбционном процессе.

Рассмотрение неинертности адсорбентов в адсорбционных процессах крайне важно при построении строгой теории равновесной адсорбции и в практических случаях использования адсорбентов. В связи с этим результаты работы будут востребованы, например, при учете

адсорбционной деформации в качестве фактора влияния на скорость старения адсорбентов, что особенно важно при короткоцикловых режимах адсорбции и десорбции.

Библиографический список:

1. **Yang, K.** Deformation of coal induced by methane adsorption at geological conditions / K. Yang, X. Lu, Y. Lin, A.V. Neimark // *Energy and Fuels*. – 2010. – V. 24. – I. 11. – P. 5955-5964. DOI: 10.1021/ef100769x.
2. **Yang, K.** Effects of CO_2 adsorption on coal deformation during geological sequestration / K. Yang, X. Lu, Y. Lin, A.V. Neimark // *Journal of Geophysical Research - Solid Earth*. – 2011. – V. 116. – I. 8. – Art. no. B08212. – 11 p. DOI: 10.1029/2010JB008002.
3. **Gor, G.Yu.** Adsorption of n-pentane on mesoporous silica and adsorbent deformation / G.Yu. Gor, O. Paris, J. Prass, et al. // *Langmuir*. – 2013. – V. 29. – I. 27. – P. 8601-8608. DOI: 10.1021/la401513n.
4. **Coudert, F.-X.** Adsorption deformation and structural transitions in metal-organic frameworks: from the unit cell to the crystal / F.-X. Coudert, A.H. Fuchs, A. Boutin, A.V. Neimark // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2013. – V. 4. – I. 19. – P. 3198-3205. DOI: 10.1021/jz4013849.
5. **Balzer, C.** Deformation of microporous carbon during adsorption of nitrogen, argon, carbon dioxide and water studied by in-situ dilatometry / C. Balzer, S. Braxmeier, A.V. Neimark, G. Reichenauer // *Langmuir*. – 2015. – V. 31. – I. 45. – P. 12512-12519. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b03184.
6. **Coudert, F.-X.** Adsorption deformation of microporous composites / F.-X. Coudert, A.H. Fuchs, A.V. Neimark // *Dalton Transactions*. – 2016. – V. 45. – I. 10. – P. 4136-4140. DOI: 10.1039/C5DT03978A.
7. **Kowalczyk, P.** Using in-situ adsorption dilatometry for assessment of micropore size distribution in monolithic carbons / P. Kowalczyk, C. Balzer, G. Reichenauer, et al. // *Carbon*. – 2016. – V. 103. – P. 263-272. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.02.080.
8. **Balzer, C.** Deformation of microporous carbons during N_2 , Ar , and CO_2 adsorption: Insight from the density functional theory / C. Balzer, R. Cimino, G.Y. Gor, A.V. Neimark, G. Reichenauer // *Langmuir*. – 2016. – V. 32. – I. 32. – P. 8265-8274. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b02036.
9. **Balzer, C.** Adsorption-induced deformation of hierarchically structured mesoporous silica - effect of pore-level anisotropy / C. Balzer, A.M. Waag, S. Gehret, et al. // *Langmuir*. – 2017. – V. 33. – I. 22. – P. 5592-5602. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00468.
10. **Balzer, C.** Mechanical characterization of hierarchical structured porous silica by in-situ dilatometry measurements during gas adsorption / C. Balzer, A. Waag, F. Putz, et al. // *Langmuir*. – 2019. – V. 35. – I. 8. – P. 2948-2956. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b03242.
11. **Kuchta, B.** Phonons in deformable microporous crystalline solids / B. Kuchta, F. Formalik, J. Rogacka, A.V. Neimark, L. Firlej // *Zeitschrift fuer Kristallographie*. – 2019. – V. 234. – I. 8. – P. 513-527. DOI: 10.1515/zkri-2018-2152.
12. **Ludescher, L.** In-situ small-angle neutron scattering investigation of adsorption-induced deformation in silica with hierarchical porosity / L. Ludescher, R. Morak, C. Balzer, et al. // *Langmuir*. – 2019. – V. 35. – I. 35. – P. 11590-11600. DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b01375.
13. **Neimark, A.V.** Adsorption-induced deformation of microporous solids: a new insight from a century old theory / A.V. Neimark, I. Grenev // *Journal of Physical Chemistry C*.

– 2020. – V. 124. – I. 1. – P. 749-755. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b10053.

14. **Твардовский, А.В.** Изменение термодинамических характеристик углеродного адсорбента АР-В при адсорбции н-гексана / А.В. Твардовский, В.В. Набиулин, А.А. Фомкин, Д.С. Зайцев // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2016. – Т. 59. – № 10. – С. 30-35. DOI: 10.6060/tcct.20165910.5358.

15. **Men'shchikov, I.E.** Measurements of adsorption and thermal deformations of microporous carbon adsorbents / I.E. Men'shchikov, A.V. Shkolin, A.A. Fomkin. Measurement Techniques. – 2018. – V. 60. – № 10. – P. 1051-1057. DOI: 10.1007/s11018-018-1317-5.

16. **Tvardovskiy, A.V.** Sorbostriction of AR-V carbon adsorbent in organic vapor adsorption / A.V. Tvardovskiy, V.V. Nabiulin, D.S. Zaytsev, A.A. Fomkin, A.V. Shkolin // Chemical Engineering Transactions. – 2017. – V. 57. – P. 1483-1488. ISBN 978-88-95608-48-8. ISSN 2283-9216.

17. **Зайцев, Д.С.** Сорбострикция микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции паров органических веществ из потока газа-носителя азота / Д.С. Зайцев, А.В. Твардовский, А.В. Школин, А.А. Фомкин // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2017. – Т. 60. – № 4. – С. 54-59. DOI: 10.6060/tcct.2017604.5472.

18. **Фомкин, А.А.** Адсорбционная деформация адсорбентов / А.А. Фомкин, А.В.Школин, А.Л. Пулин, И.Е. Меньшиков, Е.В. Хозина // Коллоидный журнал. – 2018. – Т. 80. – № 5. – С. 610-619. DOI: 10.1134/S0023291218050087.

19. **Зайцев, Д.С.** Адсорбционная деформация микропористого углеродного адсорбента ФАС при прохождении через него паров воды и ацетона / Д.С. Зайцев, А.В. Твардовский, А.В. Школин, А.А. Фомкин // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2019. – Т. 62. – № 2. – С. 43-47. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5807.

20. **Tvardovskiy, A.** Sorptive deformation of porous sorbents / A. Tvardovskiy, A. Fomkin // Chemical Engineering Transactions. – 2019. – V. 73. – P. 211-216. DOI: 10.3303/CET1973036.

21. **Кикоин, А.К.** Молекулярная физика / А.К. Кикоин, И.К. Кикоин. – 2-изд. перераб. – М.: Наука, 1976. – 478 с.

22. **Tvardovskiy, A.V.** Sorbent deformation / A.V. Tvardovskiy // In: Interface science and technology. – V. 13; ed. by A. Hubbard. – Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, etc.: Elsevier (Holland), Academic Press (USA), 2006. – 286 p. ISBN: 978-0-444-52151-4. ISSN: 1573-4285.

References:

1. **Yang, K.** Deformation of coal induced by methane adsorption at geological conditions / K. Yang, X. Lu, Y. Lin, A.V. Neimark // Energy and Fuels. – 2010. – V. 24. – I. 11. – P. 5955-5964. DOI: 10.1021/ef100769x.

2. **Yang, K.** Effects of CO_2 adsorption on coal deformation during geological sequestration / K. Yang, X. Lu, Y. Lin, A.V. Neimark // Journal of Geophysical Research - Solid Earth. – 2011. – V. 116. – I. 8. – Art. no. B08212. – 11 p. DOI: 10.1029/2010JB008002.

3. **Gor, G.Yu.** Adsorption of n-pentane on mesoporous silica and adsorbent deformation / G.Yu. Gor, O. Paris, J. Prass, et al. // Langmuir. – 2013. – V. 29. – I. 27. – P. 8601-8608. DOI: 10.1021/la401513n.

4. **Coudert, F.-X.** Adsorption deformation and structural transitions in metal-organic

- frameworks: from the unit cell to the crystal / F.-X. Coudert, A.H. Fuchs, A. Boutin, A.V. Neimark // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2013. – V. 4. – I. 19. – P. 3198-3205. DOI: 10.1021/jz4013849.
5. **Balzer, C.** Deformation of microporous carbon during adsorption of nitrogen, argon, carbon dioxide and water studied by in-situ dilatometry / C. Balzer, S. Braxmeier, A.V. Neimark, G. Reichenauer // *Langmuir*. – 2015. – V. 31. – I. 45. – P. 12512-12519. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b03184.
6. **Coudert, F.-X.** Adsorption deformation of microporous composites / F.-X. Coudert, A.H. Fuchs, A.V. Neimark // *Dalton Transactions*. – 2016. – V. 45. – I. 10. – P. 4136-4140. DOI: 10.1039/C5DT03978A.
7. **Kowalczyk, P.** Using in-situ adsorption dilatometry for assessment of micropore size distribution in monolithic carbons / P. Kowalczyk, C. Balzer, G. Reichenauer, et al. // *Carbon*. – 2016. – V. 103. – P. 263-272. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.02.080.
8. **Balzer, C.** Deformation of microporous carbons during N_2 , Ar , and CO_2 adsorption: Insight from the density functional theory / C. Balzer, R. Cimino, G.Y. Gor, A.V. Neimark, G. Reichenauer // *Langmuir*. – 2016. – V. 32. – I. 32. – P. 8265-8274. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b02036.
9. **Balzer, C.** Adsorption-induced deformation of hierarchically structured mesoporous silica - effect of pore-level anisotropy / C. Balzer, A.M. Waag, S. Gehret, et al. // *Langmuir*. – 2017. – V. 33. – I. 22. – P. 5592-5602. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00468.
10. **Balzer, C.** Mechanical characterization of hierarchical structured porous silica by in-situ dilatometry measurements during gas adsorption / C. Balzer, A. Waag, F. Putz, et al. // *Langmuir*. – 2019. – V. 35. – I. 8. – P. 2948-2956. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b03242.
11. **Kuchta, B.** Phonons in deformable microporous crystalline solids / B. Kuchta, F. Formalik, J. Rogacka, A.V. Neimark, L. Firlej // *Zeitschrift fuer Kristallographie*. – 2019. – V. 234. – I. 8. – P. 513-527. DOI: 10.1515/zkri-2018-2152.
12. **Ludescher, L.** In-situ small-angle neutron scattering investigation of adsorption-induced deformation in silica with hierarchical porosity / L. Ludescher, R. Morak, C. Balzer, et al. // *Langmuir*. – 2019. – V. 35. – I. 35. – P. 11590-11600. DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b01375.
13. **Neimark, A.V.** Adsorption-induced deformation of microporous solids: a new insight from a century old theory / A.V. Neimark, I. Grenev // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – V. 124. – I. 1. – P. 749-755. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b10053.
14. **Tvardovskiy, A.V.** Изменение термодинамических характеристик углеродного адсорбента AR-V при адсорбции n-гексана [Change in thermodynamic properties of carbon adsorbent AR-V at adsorption of n-hexane] / A.V. Tvardovskiy, V.V. Nabiulin, A.A. Fomkin, D.S. Zaitsev // *Izvestiya Vysshykh Uchebnykh Zavedeniy. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*. – 2016. – V. 59. – № 10. – P. 30-35. DOI: 10.6060/tcct.20165910.5358. (In Russian).
15. **Men'shchikov, I.E.** Measurements of adsorption and thermal deformations of microporous carbon adsorbents / I.E. Men'shchikov, A.V. Shkolin, A.A. Fomkin. *Measurement Techniques*. – 2018. – V. 60. – № 10. – P. 1051-1057. DOI: 10.1007/s11018-018-1317-5.
16. **Tvardovskiy, A.V.** Sorbostriction of AR-V carbon adsorbent in organic vapor adsorption / A.V. Tvardovskiy, V.V. Nabiulin, D.S. Zaitsev, A.A. Fomkin, A.V. Shkolin // *Chemical Engineering Transactions*. – 2017. – V. 57. – P. 1483-1488. ISBN 978-88-95608-48-8. ISSN 2283-9216.
17. **Zaitsev, D.S.** Sorbostriksiya mikroporistogo uglerodnogo adsorbenta FAS-3 pri adsorbtsii parov organicheskikh veshchestv iz potoka gaza-nositelya azota [Sorbostriction of

- microporous carbon adsorbent FAS-3 at adsorption of organic substances vapors from nitrogen flow] / D.S. Zaytsev, A.V. Tvardovskiy, A.V. Shkolin, A.A. Fomkin // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*. – 2017. – V. 60. – № 4. – P. 54-59. DOI: 10.6060/tcct.2017604.5472. (In Russian).
18. **Fomkin, A.A.** Adsorption-induced deformation of adsorbents / A.A. Fomkin, A.V. Shkolin, A.L. Pulin, I.E. Men'shchikov, E.V. Khozina // *Colloid Journal*. – 2018. – V. 80. – I. 5. – P. 578-586. DOI: 10.1134/S1061933X18050083.
19. **Zaytsev, D.S.** Adsorbtsionnaya deformatsiya mikroporistogo uglerodnogo adsorbenta FAS pri prokhozhenii cherez nego parov vody i atsetona [Adsorption deformation of microporous carbon adsorbent FAS at adsorption of water and acetone vapors] // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*. – 2019. – V. 62. – № 2. – P. 43-47. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5807.
20. **Tvardovskiy, A.** Sorptive deformation of porous sorbents / A. Tvardovskiy, A. Fomkin // *Chemical Engineering Transactions*. – 2019. – V. 73. – P. 211-216. DOI: 10.3303/CET1973036.
21. **Kikoin, A.K.** Molekulyarnaya fizika [Molecular physics] / A.K. Kikoin, I.K. Kikoin. – 2-izd. pererab. – M.: Nauka, 1976. – 478 p. (in Russian).
22. **Tvardovskiy, A.V.** Sorbent deformation / A.V. Tvardovskiy // In: *Interface science and technology*. – V. 13; ed. by A. Hubbard. – Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, etc.: Elsevier (Holland), Academic Press (USA), 2006. – 286 p. ISBN: 978-0-444-52151-4. ISSN: 1573-4285.

Original paper

CHANGE OF THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF THE CARBON ADSORBENT FAS-3 AT ADSORPTION OF BENZENE

A.V. Tvardovskiy¹, D.S. Zaytsev¹, A.A. Fomkin²

¹*Tver State Technical University, Tver, Russia*

²*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.190

Abstract: For the first time, complex studies were carried out on adsorption deformation – sorbostriktion of the microporous carbon adsorbent FAS-3 at adsorption of benzene vapors from the flow of carrier gas – nitrogen in non-equilibrium conditions. Adsorption isotherms of benzene vapors by the microporous carbon adsorbent FAS-3 under equilibrium conditions has been studied. Calculations of changes in the entropy and internal energy of the adsorbent in the adsorption process were performed.

Keywords: *adsorption, adsorbent, adsorption deformation of the adsorbent, the dilatometric method of measuring the adsorption deformation of adsorbents, thermodynamics of adsorption deformation of the adsorbent.*

Твардовский Андрей Викторович – д.ф.-м.н., профессор, ректор ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Зайцев Дмитрий Сергеевич – инженер-исследователь ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Фомкин Анатолий Алексеевич – д.х.н., профессор, ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН»

Andrey V. Tvardovskiy – Dr. Sc., Professor, Rector of Tver State Technical University

Dmitry S. Zaytsev – Research Engineer, Tver State Technical University

Anatoly A. Fomkin – Dr. Sc., Professor, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences

Поступила в редакцию/received: 7.02.2020; после рецензирования/revised: 19.02.2020; принята/accepted 20.03.2020.