

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбОСТРИКЦИИ В МИКРОПОРИСТЫХ АДсорбЕНТАХ**

А.В. Твардовский

*ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»*

*170026, Россия, Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22*

*tvardovskiy@tstu.tver.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.282

**Аннотация:** В настоящей работе предложены модели упругой адсорбционной деформации микропористых адсорбентов с разной геометрией микропор, позволяющие связать изменения относительных линейных размеров макрообъектов (адсорбентов) и микропор. Модель 1 – это модель упругой адсорбционной деформации микропористых адсорбентов при взаимодействии с газами. Модель 2 отвечает модели, в которой микропорами являются плоскопараллельные щели ограниченных размеров. Очевидно, что предложенные уравнения можно будет использовать при построении общей термодинамики адсорбционных процессов и теории адсорбции, а также при расчете термодинамических функций адсорбентов. В частности, могут быть рассчитаны изменения внутренней энергии, энтальпии и энтропии адсорбента в процессе его деформации. Тем самым появится возможность выявить вклад неинертного адсорбента в измеряемые теплоты адсорбции. Развиваемый подход вносит вклад в развитие термодинамики адсорбционных процессов и построению общей теории адсорбции с учетом вклада адсорбента.

*Ключевые слова:* адсорбция, абсорбция, адсорбострикция, деформация адсорбентов, микропористые адсорбенты, дилатометрические исследования, термодинамика адсорбции.

### **1. Введение**

Особенностью всех адсорбционных и абсорбционных процессов является изменение размеров (деформация) адсорбентов и абсорбентов в процессе их взаимодействия с газами и парами, что вносит существенные коррективы в измеряемые теплоты ад- и абсорбции. Об этом свидетельствуют все современные прецизионные дилатометрические исследования [1-6]. Тем не менее, классические теории адсорбции, такие как Генри [7], Лэнгмюра [8], Брунауэра – Эмметта – Теллера (БЭТ) [9], рассматривают адсорбенты в процессе адсорбции абсолютно инертными, являющимися лишь источниками силовых адсорбционных полей.

Несмотря на интенсивное развитие адсорбционной науки, тем не менее остается достаточно много задач, требующих своего решения. Одной из таких проблем, с которой столкнулись еще в начале прошлого века, является неинертность адсорбента, и ее необходимо учитывать при рассмотрении адсорбционных явлений. В настоящее время широко используется метод описания адсорбционного равновесия, приводимый, например, в [9], в котором роль поверхности адсорбента сводится лишь к созданию адсорбционного поля. Таким образом, адсорбент предполагается абсолютно инертным, что позволяет перейти от описания

двухкомпонентной системы к системе, содержащей только один компонент – адсорбат.

Рассмотрение адсорбента абсолютно инертным с физической точки зрения не является адекватным. Ведь даже в простейшем случае – адсорбции на плоской однородной поверхности – поверхностное натяжение адсорбента неизбежно изменяется в результате взаимодействия молекул адсорбата с поверхностными атомами. Силы, приложенные к поверхностным атомам адсорбента, уменьшаются, что приводит к деформации последнего. Величина такой деформации зависит от конкретных свойств адсорбционной системы. Но даже небольшие деформации могут оказывать существенное влияние на определяемые посредством адсорбционных и калориметрических экспериментов термодинамические характеристики адсорбционных систем.

Уравнений, адекватно описывающих деформационные эффекты и адсорбционное равновесие с учетом неинертности адсорбента в широком интервале давлений и температур, в настоящее время фактически не существует. Сделаны лишь первые шаги в направлении установления математической (полуэмпирической) зависимости между структурно-энергетическими и деформационными характеристиками адсорбентов [10, 11]. Также можно отметить некоторые модели [12, 13], предложенные для описания адсорбционной деформации полимеров. Однако, указанные подходы носят преимущественно полуэмпирический характер.

Таким образом, описание адсорбционного равновесия с учетом неинертности адсорбента является актуальной задачей. В представленной статье предложены модели упругой адсорбционной деформации микропористых адсорбентов с различной геометрией пор в широком интервале давлений и температур.

## **2. Результаты и их обсуждение**

### *Модель № 1*

В данном разделе описана модель упругой адсорбционной деформации микропористых адсорбентов при взаимодействии с газами.

Итак, предполагая, что микропористые адсорбенты имеют однородно-микропористую структуру, адсорбент в первом приближении рассматривается в виде параллелепипеда с равномерно распределенными цилиндрическими микропорами равного диаметра. Схематичное изображение адсорбента представлено на рис. 1.

Начальный объем моделируемого образца  $V_0 = xyz$ . Объем в условиях свободного расширения (сжатия):

$$V = x(1 + \Delta x / x) y(1 + \Delta y / y) z(1 + \Delta z / z).$$

Считая, что деформация адсорбента является изотропной и

$$V = V_0 (1 + \Delta l / l)^3,$$

где  $\Delta l / l = \Delta x / x = \Delta y / y = \Delta z / z$ , получаем выражение, связывающее изменение его объема с относительной линейной деформацией:

$$\Delta V = V_0 [(1 + \Delta l / l)^3 - 1]. \quad (1)$$

Начальный объем микропор

$$V_{n,0} = (\pi d^2 / 4) k_u (N_x N_y z + N_x N_z y + N_y N_z x),$$

или, учитывая, что  $N_x = x / h$ ,  $N_y = y / h$  и  $N_z = z / h$ ,

$$V_{n,0} = k_{n,0} V_0,$$

где  $k_{n,0} = (3\pi d^2 k_u) / (4h^2)$  – начальная пористость адсорбента,  $d$  – начальный диаметр микропор;  $k_u$  – коэффициент, учитывающий извилистость микропор;  $N_x$ ,  $N_y$ ,  $N_z$  – количество микропор моделируемого образца;  $h$  – начальное расстояние между центрами микропор.

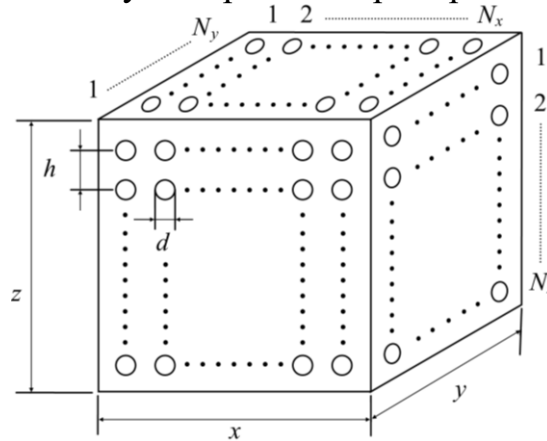


Рис. 1. Структурная модель образца адсорбента.

Текущий объем микропор при изотропной деформации

$$V_n = (\pi d^2 (1 + \Delta d / d)^2 / 4) k_u (N_x N_y z (1 + \Delta l / l) + N_x N_z y (1 + \Delta l / l) + N_y N_z x (1 + \Delta l / l)) \text{ или}$$

$$V_n = V_0 k_{n,0} (1 + \Delta d / d)^2 (1 + \Delta l / l),$$

где  $\Delta d / d$  – относительная деформация микропоры.

Соответственно изменение объема микропор:

$$\Delta V_n = V_0 k_{n,0} [(1 + \Delta l / l) (1 + \Delta d / d)^2 - 1] \quad (2)$$

Если плотность твердой фазы адсорбента является неизменной, то справедливо равенство правых частей выражений (1) и (2):

$$(1 + \Delta l / l)^3 - 1 = k_{n,0} [(1 + \Delta l / l) (1 + \Delta d / d)^2 - 1].$$

При малых относительных деформациях адсорбента

$$3\Delta l / l \approx k_{n,0} [(1 + \Delta l / l) (1 + 2\Delta d / d) - 1] \text{ или}$$

$$\Delta l / l \approx 2k_{n,0} (\Delta d / d) / [3 - k_{n,0} (1 + 2(\Delta d / d))]. \quad (3)$$

Таким образом, можно утверждать, что относительная линейная деформация моделируемого образца квазилинейно связана с

относительным изменением диаметра его микропор.

*Модель № 2*

Для наиболее обширного класса пористых материалов – активированных углей – характерно существование углеродных кристаллитов в виде приблизительно параллельно ориентированных псевдографитовых слоев, промежутки между которыми и представляют собой микропоры. Поэтому наиболее часто используемой моделью микропор являются плоскопараллельные щели ограниченных размеров [14].

Предполагая, что микропористый углеродный адсорбент имеет однородно-микропористую структуру, в первом приближении рассмотрим его в виде параллелепипеда с равномерно распределенными непересекающимися щелевидными микропорами равного размера. Схематичное изображение моделируемого адсорбента представлено на рис. 2. На основании подхода, изложенного при описании модели № 1, достаточно просто прийти к выражению

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{k_{n,0}(\Delta a/a + \Delta b/b)}{3 - k_{n,0}(1 + \Delta a/a + \Delta b/b)} \quad (4)$$

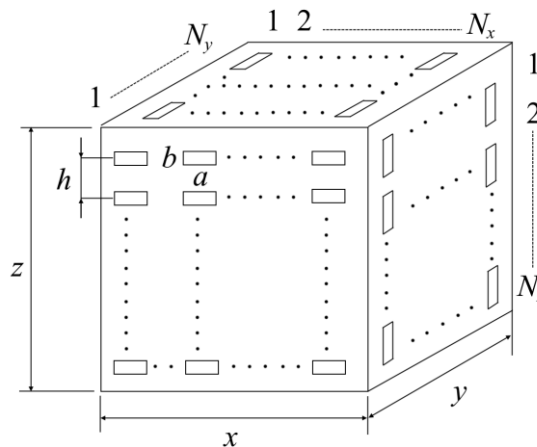


Рис. 2. Микропористый адсорбент.

Предполагая изотропность деформации сорбента, получим

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{2k_{n,0} \Delta b/b}{3 - k_{n,0}(1 + 2 \Delta b/b)} \quad (5)$$

Выражение (5) позволяет при моделировании ограничиться детальным рассмотрением только одной микропоры, рассчитав деформацию в которой, можно определить величину деформации всего адсорбента.

### 3. Заключение

В работе представлены модели и уравнения, описывающие упругую изотропную деформацию адсорбентов с разной геометрией микропор при взаимодействии с газами. Предложенные уравнения позволяют

рассчитывать адсорбционную деформацию адсорбентов, рассмотрев лишь деформацию в одной микропоре. Данный подход будет способствовать развитию термодинамики адсорбционных процессов и построению общей теории адсорбции с учетом вклада адсорбента [15].

**Библиографический список:**

1. Tvardovskiy, A.V. Deformation of porous adsorbents at adsorption / A.V. Tvardovskiy, A.A. Fomkin // *Chemical Engineering Transactions*. – 2021. – V. 86. – P. 1285-1290. DOI: 10.3303/CET2186215.
2. 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.
3. Школин, А.В. Деформация адсорбента АУК и структура адсорбата при адсорбции н-октана / А.В. Школин, А.А. Фомкин, И.Е. Меньщиков, А.Л. Пулин, В.Ю. Яковлев // *Коллоидный журнал*. – 2019. – Т. 81. – № 5. – С. 667-675. DOI: 10.1134/S0023291219050112.
4. Школин, А.В. Адсорбционная и термическая деформация микропористого углеродного адсорбента при адсорбции н-октана / А.В. Школин, А.А. Фомкин, И.Е. Меньщиков, А.Л. Пулин, В.Ю. Яковлев // *Коллоидный журнал*. – 2019. – Т. 81. – № 6. – С. 795-802. DOI: 10.1134/S0023291219060181.
5. Tvardovskiy, A.V. Sorptive deformation of porous sorbents / A.V. Tvardovskiy, A.A. Fomkin // *Chemical Engineering Transactions*. – 2019. – V. 73. – P. 211-216. DOI: 10.3303/CET1973036.
6. Фомкин, А.А. Адсорбционная деформация адсорбентов / А.А. Фомкин, А.В. Школин, А.Л. Пулин и др. // *Коллоидный журнал*. – 2018. – Т. 80. – № 5. – С. 610-619. DOI: 10.1134/S0023291218050087.
7. Henry, D.C. LX. A kinetic theory of adsorption / D.C. Henry // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. Series 6*. – 1922. – V. 44. – I. 262. – P. 689-705. DOI: 10.1080/14786441108634035.
8. Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum // I. Langmuir // *Journal of the American Chemical Society*. – 1918. – V. 40. – I. 9. – P. 1361-1403. DOI: 10.1021/ja02242a004.
9. Brunauer, S. Adsorption of gases in multimolecular layers / S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller // *Journal of the American Chemical Society*. – 1938. – V. 60. – I. 2. – P. 309-319. DOI: 10.1021/ja01269a023.
10. Фомкин, А.А. Адсорбционная деформация системы «микропористый углеродный адсорбент–бензол» и пористая структура адсорбентов / А.А. Фомкин, Н.И. Регент, В.А. Сеницын // *Известия РАН. Серия химическая*. – 2000. – № 6. – С. 1018-1022.
11. Фомкин, А.А. Описание деформации цеолита NaX при адсорбции ксенона / А.А. Фомкин, А.Л. Пулин // *Известия РАН. Серия химическая*. – 1999. – № 10. – С. 1887-1889.
12. Vrentas, J.S. Volumetric behavior of glassy polymer-penetrant systems / J.S. Vrentas // *Macromolecules*. – 1989. – V. 22. – I. 5. – P. 2264-2266. DOI: 10.1021/ma00195a046.
13. Wissinger, R.G. Molecular thermodynamic model for sorption and swelling in glassy polymer-CO<sub>2</sub> systems at elevated pressures / R.G. Wissinger, M.E. Paulaitis // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 1991. – V. 30. – I. 5. – P. 842-851. DOI: 10.1021/ie00053a006.
14. Карнаухова, А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карнаухова. – Новосибирск: Наука, 1999. – 470 с.
15. Твардовский, А.В. Общий феноменологический подход для описания адсорбционных и абсорбционных равновесий / А.В. Твардовский // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2022. – Вып. 14. – С. 321-330. DOI: 10.26456/pcasenn/2022.14.321.

**References:**

1. Tvardovskiy A.V., Fomkin A.A. Deformation of porous adsorbents at adsorption, *Chemical Engineering Transactions*, 2021, vol. 86, pp. 1285-1290. DOI: 10.3303/CET2186215.
2. Zaytsev D.S., Tvardovskiy A.V., Shkolin A.V., Fomkin A.A. Adsorbtsionnaya deformatsiya mikroporistogo uglerodnogo adsorbenta FAS pri prokhozhdanii cherez nego parov vody i atsetona [Adsorption deformation of microporous carbon adsorbent FAS at adsorption of water and acetone vapors], *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii, seriya khimiya i khimicheskaya tekhnologiya [The Journal ChemChemTech]*, 2019, vol. 62, no. 2, pp. 43-47. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5807.
3. Shkolin A.V., Fomkin A.A., Men'shchikov I.E., Pulin A.L., Yakovlev V.Y. Deformation of AUK adsorbent

- and adsorbate structure upon n-octane adsorption, *Colloid Journal*, 2019, vol. 81, issue 5, pp. 613-620. DOI: 10.1134/S1061933X19050119.
4. Shkolin A.V., Fomkin A.A., Men'shchikov I.E., Pulin A.L., Yakovlev V.Y. Adsorption-induced and thermal deformation of microporous carbon adsorbent upon n-octane adsorption, *Colloid Journal*, 2019, vol. 81, issue 6, pp. 797-803. DOI: DOI: 10.1134/S1061933X190601880181.
5. Tvardovskiy A.V., Fomkin A.A. Sorptive deformation of porous sorbents, *Chemical Engineering Transactions*, 2019, vol. 73, pp. 211-216. DOI: 10.3303/CET1973036.
6. Fomkin A.A., Shkolin A.V., Pulin A.L. et al. Adsorption-induced deformation of adsorbents, *Colloid Journal*, 2018, vol. 80, issue 5, pp. 578-586. DOI: DOI: 10.1134/S1061933X18050083.
7. Henry D.C. LX. A kinetic theory of adsorption, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. Series 6, 1922, vol. 44, issue 262, pp. 689-705. DOI: 10.1080/14786441108634035.
8. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 1918, vol. 40, issue 9, pp. 1361-1403. DOI: 10.1021/ja02242a004.
9. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 1938, vol. 60, issue 2, pp. 309-319. DOI: 10.1021/ja01269a023.
10. Fomkin A.A., Regent N.I., Sinitsyn V.A. Adsorption deformation in the microporous carbon adsorbent-benzene system and porous structure of adsorbents, *Russian Chemical Bulletin*, 2000, vol. 49, issue 6, pp. 1012-1016. DOI: 10.1007/BF02494885.
11. Fomkin A.A., Pulin A.L. Description of NaX zeolite deformation during adsorption of xenon, *Russian Chemical Bulletin*, 1999, vol. 48, issue 10, pp. 1864-1866. DOI: 10.1007/BF02494738.
12. Vrentas J.S. Volumetric behavior of glassy polymer-penetrant systems, *Macromolecules*, 1989, vol. 22, issue 5, pp. 2264-2266. DOI: 10.1021/ma00195a046.
13. Wissinger R.G., Paulaitis M.E. Molecular thermodynamic model for sorption and swelling in glassy polymer-CO<sub>2</sub> systems at elevated pressures, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1991, vol. 30, issue 5, pp. 842-851. DOI: 10.1021/ie00053a006.
14. Karnaukhov A.P. Adsorbtsiya. Tekstura dispersnykh i poristykh materialov [Adsorption. Texture of dispersed and porous materials]. Novosibirsk: Nauka Publ., 1999. – 470 p. (In Russian).
15. Tvardovskiy, A.V. Obshchij fenomenologicheskij podkhod dlya opisaniya adsorbtsionnykh i absorbtionnykh ravnovesij [General phenomenological approach for the description of adsorption and absorption equilibria], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 321-330. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.321. (In Russian).

*Original paper*

## SIMULATION OF ADSORBOSTRICTION IN MICROPOROUS ADSORBENTS

A.V. Tvardovskiy

*Tver State Technical University, Tver, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.282

**Abstract:** In this work, models of elastic adsorption deformation of microporous adsorbents with different micropore geometries are proposed, which make it possible to relate changes in the relative linear dimensions of macroobjects (adsorbents) and micropores. Model No. 1 is a model of elastic adsorption deformation of microporous adsorbents upon interaction with gases. Model No. 2 corresponds to the model when the micropores are plane-parallel slots of limited size. Obviously, the proposed equations can be used in constructing the general thermodynamics of adsorption processes and adsorption theory, as well as in calculating the thermodynamic functions of adsorbents. In particular, changes in the internal energy, enthalpy, and entropy of the adsorbent during its deformation can be calculated. Thus, it will be possible to reveal the contribution of the non-inert adsorbent to the measured heats of adsorption. The developed approach contributes to the development of the thermodynamics of adsorption processes and the construction of a general theory of adsorption, taking into account the contribution of the adsorbent.

**Keywords:** *adsorption, absorption, adsorbostriiction, deformation of adsorbents, microporous adsorbents, dilatometric studies, adsorption thermodynamics.*

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

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

Поступила в редакцию/received: 01.06.2023; после рецензирования/reviced: 23.06.2023; принята/accepted: 27.06.2023.