

УДК 541.183

## **ВОЛНОВАЯ СОРБОСТРИКЦИЯ РЕКУПЕРАЦИОННОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА AP-B ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ПАРАМИ УГЛЕВОДОРОДОВ**

В.В. Набиулин, А.В. Твардовский, А.А. Фомкин\*, А.В. Школин\*  
*Тверской государственный технический университет,  
170026, г.Тверь, наб. Аф.Никитина, 22  
nabiulinvv@mail.ru*

*\* Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН  
119991 Москва, Ленинский проспект, 31  
fomkinaa@mail.ru*

В данной работе представлены некоторые результаты экспериментальных исследований адсорбционной деформации углеродного микропористого адсорбента при контакте с парами углеводородов в равновесных и динамических условиях.

### **Введение**

Высокодисперсные системы и материалы на их основе находят все более широкое прикладное применение. К таким системам можно отнести: гетерогенные катализаторы, большинство адсорбентов, пигменты, компоненты красок и смазок, наполнители резин и пластмасс, основы для различных композиционных материалов и др. С целью обеспечения требуемого качества конечного продукта возникает необходимость в учете различных физических параметров высокодисперсных систем. Важнейшее физическое свойство материала - закономерность поведения линейного размера материала при изменении внешних факторов: температура, контакт с различными веществами и др.

В качестве объекта исследования выбран адсорбент AP-B – типичный представитель класса рекуперационных активных углей, широко применяемых в промышленности для улавливания паров органических растворителей с последующей их десорбцией и возвратом растворителей в технологический процесс. В работе получены данные по изменению линейных размеров адсорбента при физической адсорбции различных сорбатов. В литературе данное явление обозначают понятием адсорбционная деформация [1-3] или адсорбционно-стимулированная деформация [4]. Адсорбционная деформация пористых твердых тел может оказывать существенное влияние на термодинамические функции адсорбционной системы, на обратимость адсорбционных процессов, а также на механические свойства адсорбента.

## Экспериментальная часть

В опытах использовали гранулированный углеродный адсорбент AP-B, изготовленный из каменноугольной пыли и смолы методом парогазовой активации [5]. Структурно-энергетические характеристики адсорбента AP-B: удельный объем микропор  $W_o = 0.26 \text{ см}^3/\text{г}$ , характеристическую энергию адсорбции  $E_o = 15.8 \text{ кДж/моль}$ , эффективную полуширину микропор  $x_o = 0.76 \text{ нм}$  определяли по изотерме адсорбции паров бензола при температуре 293 К с помощью расчетного аппарата теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [6].

Перед началом измерений адсорбции и адсорбционной деформации адсорбент регенерировали в вакууме при температуре 453 К в течение 10 часов до достижения остаточного давления 0.8 Па. В качестве адсорбтивов использовали вещества (*n*-гексан, четыреххлористый углерод, *n*-нонан) марки ХЧ для хроматографии.

Равновесные величины адсорбционной деформации AP-B при адсорбции с парами адсорбтивов в интервале давлений от 1 Па до 20 кПа измеряли с помощью дилатометра индуктивного типа на дилатометрической установке, описанной ранее [7]. Дилатометрические измерения проводили с погрешностью  $\pm 3 \cdot 10^{-4} \text{ мм}$ . В качестве образца использовались гранулы углеродного адсорбента AP-B цилиндрической формы диаметром  $3,4 \pm 0,1 \text{ мм}$  и высотой  $3,2 \pm 0,05 \text{ мм}$ , уложенные в один слой, масса навески составляла 0,1316 г.

Исследование волновой сорбострикции (ВСС) [8] микропористого углеродного адсорбента AP-B при адсорбции нормальных углеводородов и их смесей из потока газа носителя азота проводилось на установке, разработанной в ИФХЭ РАН. Перед началом измерений адсорбент в виде столбика длиной 183 мм, составленного из шлифованных торцами цилиндрических гранул диаметром 3,4 мм, помещали в поток газаносителя с расходом  $2 \text{ см}^3/\text{с}$  при температуре 523 К. Далее адсорбент выдерживали при температуре опыта при постоянном расходе газа носителя  $2 \text{ см}^3/\text{с}$  до постоянной величины механического напряжения адсорбента. Вещество или смесь углеводородов вводили в испаритель, где при температуре испарителя 473 К вещество испарялось и уносилось потоком газа носителя в проточный дилатометр с адсорбентом. При попадании в адсорбент смеси газа носителя и анализируемого вещества адсорбент деформировался. Деформация сорбента с помощью индуктивного преобразователя регистрировалась на персональном компьютере с интервалом в одну секунду.

## Результаты и обсуждение

Исследование адсорбционной деформации углеродного адсорбента AP-B при адсорбции паров четыреххлористого углерода проводили в интервале температур 255-293 К и давлений от 1 Па до давления насыщенных паров, а при температурах 313-353 К - в интервале давлений 1 Па - 14 кПа. Полученные экспериментальные изотермы адсорбционной деформации представлены на рис. 1.

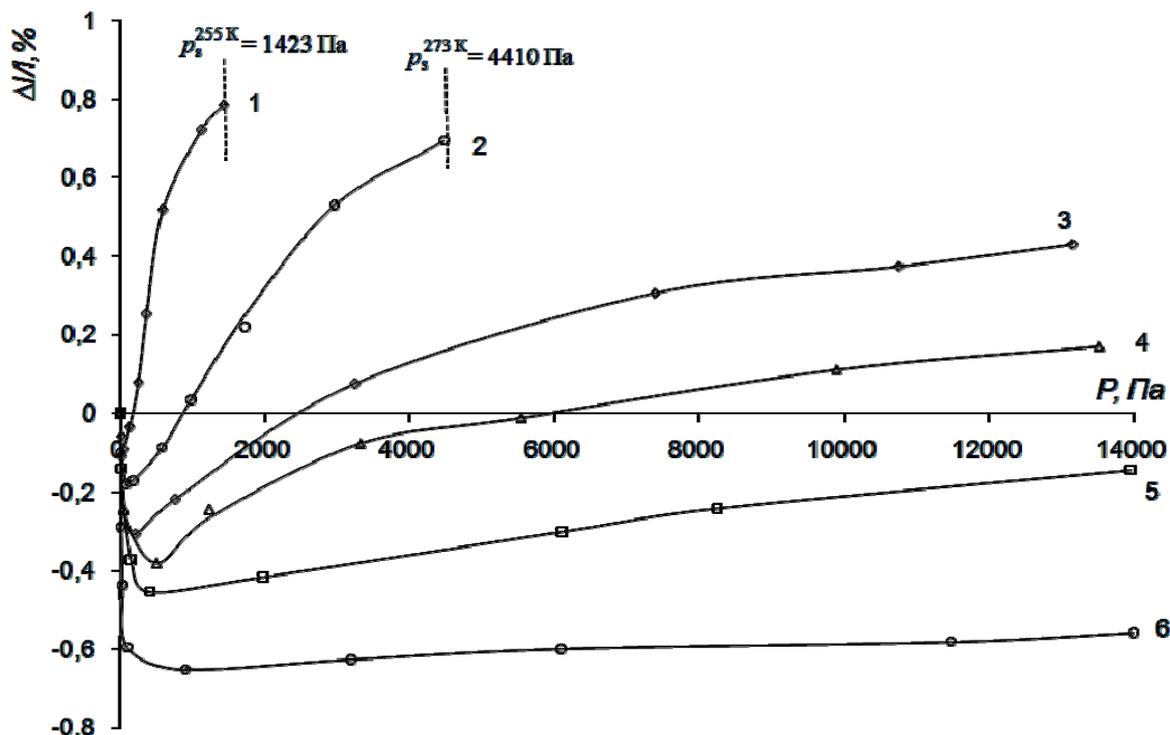


Рис. 1. Зависимость относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента AP-B от давления паров  $CCl_4$  при температурах  $T$ , К: 1 – 255; 2 – 273,2; 3 – 293; 4 – 313; 5 – 333; 6 – 353. ( $\Delta l/l$  - относительная линейная деформация гранул адсорбента;  $\Delta l$  - изменение линейного размера гранул;  $l$  - начальный размер гранул). Сплошные линии – аппроксимационные кривые экспериментальных точек.

Как следует из рис. 1, в изотермических условиях в начале процесса адсорбции имеет место контракция микропористого углеродного адсорбента AP-B, которая с ростом давления сменяется его расширением. Контракция адсорбента обусловлена изменением поверхностного натяжения стенок адсорбента при адсорбции паров четыреххлористого углерода. С ростом степени заполнения объема пор уменьшается среднее расстояние между молекулами адсорбата, нарастают силы межмолекулярного отталкивания «адсорбат-адсорбат» и «адсорбат-адсорбент». Это приводит к росту давления в порах и, как следствие, расширению адсорбента.

С понижением температуры область сжатия адсорбента по давлению постепенно сужается. Такое поведение адсорбционной деформации, вероятно, вызвано изменением механических свойств углеродного адсорбента и термодинамических функций адсорбата в зависимости от температуры [9]. Наибольшая величина контракции при высоких температурах может быть следствием более высокой кинетической энергии молекул адсорбата, что позволяет молекулам сорбироваться в поры адсорбента с меньшими эффективными радиусами.

При решении прикладных задач представляет интерес процесс поглощения газов и паров из потока малосорбирующегося газа-носителя неподвижным слоем адсорбента в динамическом режиме, который является типичным процессом, например, для рекуперации органических растворителей. При протекании через микропористый адсорбент смеси газов избирательность адсорбции компонентов и различие их коэффициентов внутренней диффузии (в порах адсорбента) приводит к возникновению волн адсорбционной деформации - волновой сорбострикции.

На рис. 2,3 представлены зависимости величин ВСС адсорбента от времени при адсорбции  $CCl_4$  из потока газа-носителя азота.

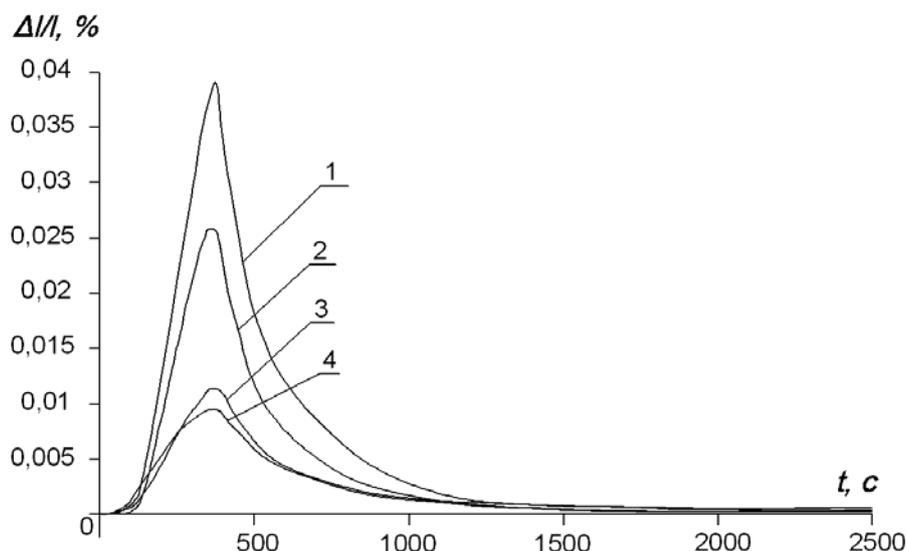


Рис. 2. Изотермы волновой сорбострикции углеродного адсорбента AP-B при адсорбции  $CCl_4$  при количестве вводимого вещества в испаритель 0.4 мл и расходе газа-носителя азота  $2 \text{ см}^3/\text{с}$  при температурах, К: 1-373; 2-398; 3-438; 4-473.

Из рис. 2,3 следует, что величина изменения линейного размера гранулы адсорбента при постоянном расходе газа-носителя зависит от концентрации компонента и температуры. Это согласуется с данными, полученными в равновесных условиях (рис.1). Отсутствие области контракции на изотермах ВСС, вероятно, обусловлено различными

начальными условиями эксперимента. В равновесных условиях адсорбент находится в вакууме и сорбция первых молекул адсорбата приводит к резкому изменению поверхностного натяжения и, соответственно, более резкой реакции адсорбента с  $\Delta l/l = -0,65\%$  при 255 К (рис.1).

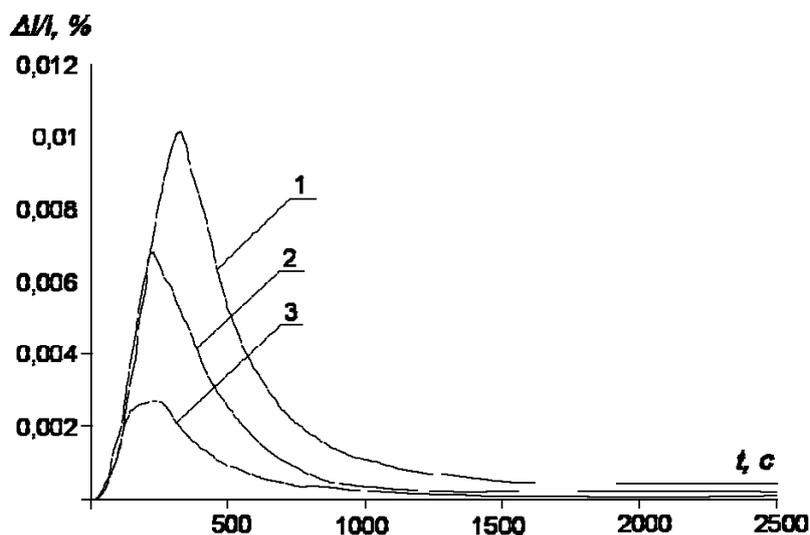


Рис. 3. Изотермы волновой сорбострикции углеродного адсорбента AP-B при адсорбции  $CCl_4$  при температуре 453 К и расходе газа-носителя азота  $2 \text{ см}^3/\text{с}$  для количества вводимого вещества в испаритель, мл: 1-0,4; 2 - 0,25; 3 - 0,125.

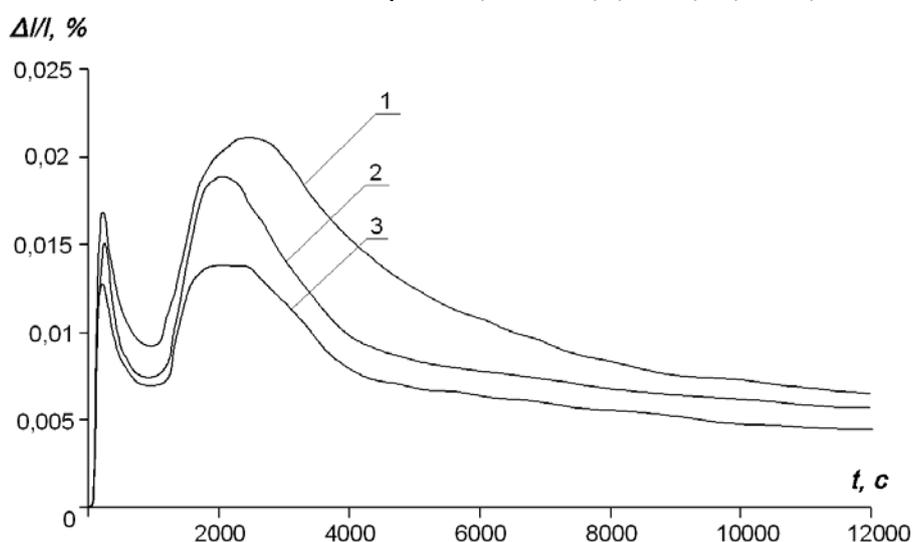


Рис. 4. Изотермы волновой сорбострикции углеродного адсорбента AP-B при адсорбции бинарной смеси *n*-гексана/*n*-нонана (50%/50% – объемные) из потока газа-носителя азота при расходе  $2 \text{ см}^3/\text{с}$ . Кривые соответствуют количеству вводимой жидкой смеси 0,25 мл при температурах опытов, К: 1-438; 2 - 453; 3 – 473.

В динамических условиях адсорбент находится в потоке газа-носителя, при этом часть свободной поверхностной энергии адсорбента скомпенсирована молекулами газа-носителя и система находится при избыточном давлении порядка 2 атм. Таким образом, конкурирующая

адсорбция молекул газа-носителя и адсорбата приводит к расширению адсорбента в динамических условиях.

Из совместного рассмотрения изотерм ВСС для различных адсорбатов следует, что время деформационного отклика (ВДО) для каждого вещества разное при одинаковом объеме вводимого вещества и температуре, что обусловлено разницей коэффициентов диффузии молекул адсорбата в пористой структуре адсорбента. При подборе веществ с различными ВДО можно наблюдать волны адсорбционной деформации (рис. 4).

Анализ показал, что ВДО, соответствующие максимуму деформации, при адсорбции смеси коррелируют с ВДО индивидуальных компонентов: левый соответствует *n*-гексану, правый - *n*-нонану. Величины максимумов деформации индивидуальных веществ выше на 10-20% чем в смеси при одинаковых объемах вводимых веществ.

## **Заключение**

Учет деформации сорбентов при адсорбции позволит построить строгую теорию, корректно описывающую процессы, протекающие на поверхности и в объеме сопредельных фаз, а также может служить фактором сокращения скорости старения адсорбентов, что особенно важно при короткоцикловых режимах адсорбции и десорбции.

## **Библиографический список**

1. *Фомкин, А.А.* Адсорбционная деформация цеолита NaX при высоких давлениях ксенона / А.А. Фомкин, А.Л. Пулин // Изв. РАН. Сер. хим. – 1996. – №2. – С. 336-338.
2. *Красильникова, О.К.* Температурная зависимость сорбционной деформации / О.К. Красильникова, М.Е. Сарылова, Л.А. Фалко // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1992. – № 1. – С. 23-28.
3. *Tvardovskiy, A.V.* Sorbent Deformation / A.V. Tvardovskiy. – Amsterdam, Boston, London, etc: Academic Press Elsevier, 2006. – 286 p.
4. *Школин, А.В.* Деформация микропористого углеродного адсорбента АУК, стимулированная адсорбцией метана / А.В. Школин, А.А. Фомкин // Коллоидный журнал. – 2009. – Т. 71. – № 1. – С. 116-121.
5. *Мухин, В.М.* Активные угли России / В.М. Мухин, А.В. Тарасов, В.Н. Клушин. – М.: Металлургия, 2000. – 352 с.
6. *Дубинин, М.М.* Адсорбция и пористость / М.М. Дубинин.- М.:ВАХЗ, 1972.-127с.
7. *Школин, А.В.* Методика измерения адсорбционно-стимулированной деформации / А.В. Школин, А.А. Фомкин, А.Л. Пулин, В.Ю. Яковлев // Приборы техника эксперимента. – 2008. – №1. – С.163.
8. *Фомкин, А.А.* Волновая сорбострикция при адсорбции газов и паров / А.А. Фомкин, А.В. Школин // ДАН. – 2008. – Т.4 23. – № 1. – С. 80-84.
9. *Серпинский, В.В.* Равновесная сорбция и деформация твердых сорбентов / В.В. Серпинский, Т.С. Якубов // Изв. АН СССР. Сер.хим. – 1981. – № 1. – С.71-75.