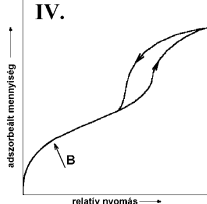
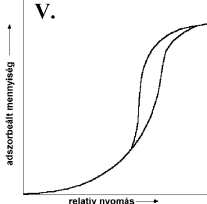


IV.



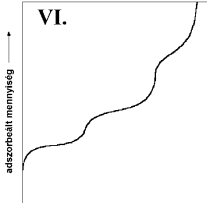
adszorbeált mennyiség ↑
relatív nyomás →

V.



adszorbeált mennyiség ↑
relatív nyomás →

VI.



adszorbeált mennyiség ↑
relatív nyomás →

Jellegzetessége a hiszterézishurok számos ipari mezopórusos szorbensre jellemző

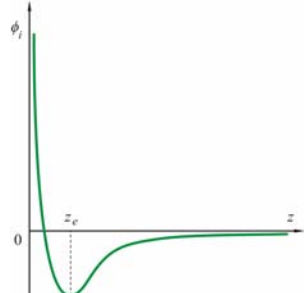
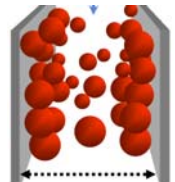
Ritka, rokon a III. típusú izotermával gyenge adszorbens-adszorbátum kölcsönhatás esetén

**Lépcsőzetes többmolekulás adszorpció
Grafitizált szénen argon vagy kripton adszorpciója (77 K)
MgO/CH₄ (87 K)**

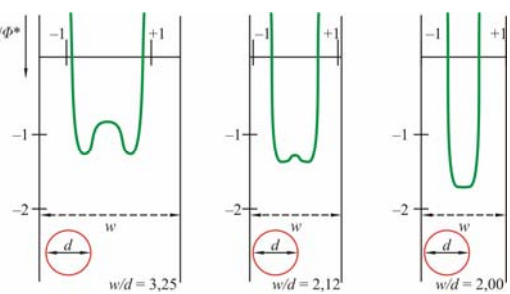
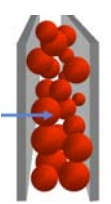
20

Az adszorpció mechanizmusa

sík

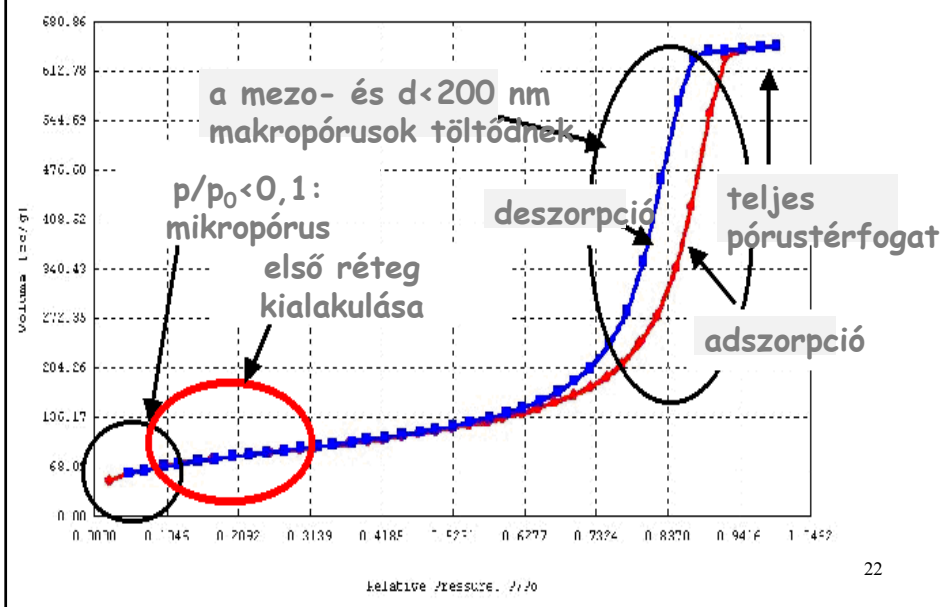



pórus

21

Mit tud az adszorpciós izoterma ?



Izoterma modellek

Modell nélküli információ: alak, ~teljes pórustérfogat

p/p_0	Mechanizmus	Modell
$10^{-7} - 0,02$	Mikropórus-kitöltődés	GCMC, HK, SF, DA, DR, MP
0,01 - 0,3	A monoréteg kialakulása	DR
0,05 - 0,3	Kialakult monoréteg	BET, LM
> 0,1	Többrétegű adszorpció	t-Plot (de-Boer, FHH), α -Plot
> 0,35	Kapillárkondenzáció	BJH, DH, DFT

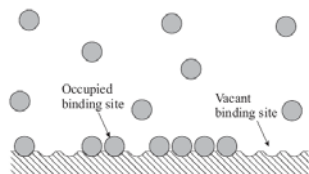
BET: Brunauer, Emmett & Teller, BJH: Barrett, Joyner & Halenda, DA: Dubinin-Astakhov, DFT: sűrűségfüggvény elmélet, DH: Dollimore-Heal, DR: Dubinin-Radushkevich, GCMC: Grand Canonical Monte Carlo, HK: Horváth-Kawazoe, LM: Langmuir, MP: mikropórus-módszer, SF: Saito-Foley

nincsen általános modell

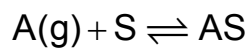
23

Langmuir modell

- * Sík felület
- * Azonos energiájú kötőhelyek
- * Egymolekulás borítottság



$$\Theta = \frac{N}{N_t}$$



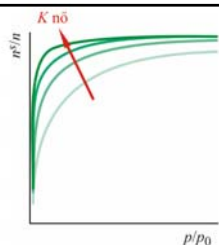
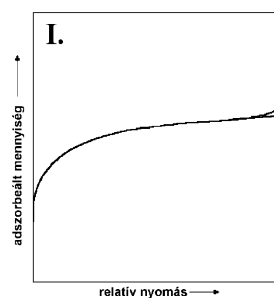
$$v_a = k_a N_t (1 - \Theta) p$$

$$v_d = k_d \Theta N_t$$

egyensúly: $v_a = v_d$

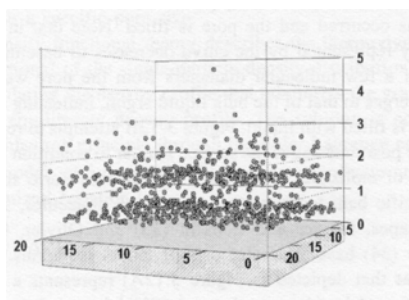
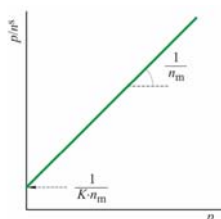
$$\Theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad n^s = \frac{n_m \cdot K \cdot p}{1 + K \cdot p}$$

$$n^s = \frac{n_m \cdot K \cdot p / p_0}{1 + K \cdot p / p_0}$$



$p \rightarrow 0 \quad n^s = K_H \cdot p \quad \text{Henry}$

$$\frac{p}{n^s} = \frac{1}{K n_m} + \frac{p}{n_m}$$

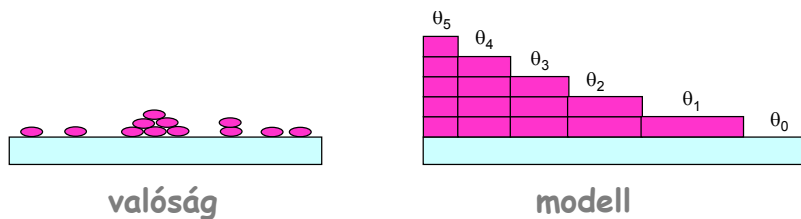


Fiziszorpció Montecarlo szimuláció

BET modell

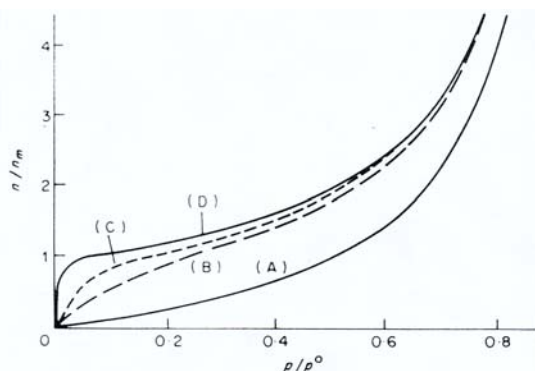
Brunauer, Emmett és Teller

- *Sík felület
- *Azonos energiájú felületi kötőhelyek
- *Többszörös borítottság



$$n^s = \frac{n_m \cdot C \cdot \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left(1 - \frac{p}{p_0} + C \cdot \frac{p}{p_0}\right)} \quad C = e^{\frac{(E_a - E_L)}{RT}}$$

A BET modell egy matematikai tulajdonsága

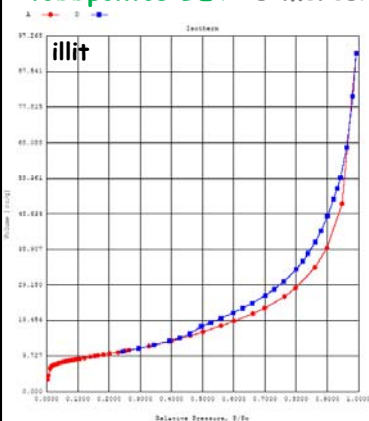


- (A) $C = 1$
- (B) $C = 11$
- (C) $C = 100$
- (D) $C = 10000$

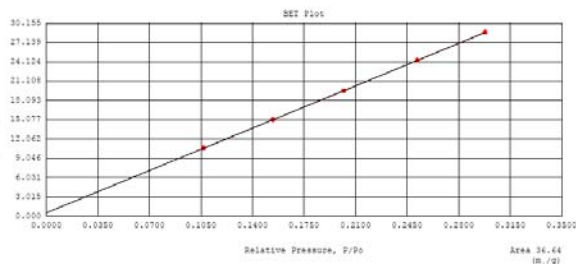
$C > 2 \rightarrow$ II. típus
 $0 < C < 2 \rightarrow$ III. típus

A linearizált forma

többpontos BET 5 mérési pont a $0,05 < p/p_0 < 0,3$ tartományban



$$\frac{1}{n^a} \cdot \frac{p}{p_0} \cdot \frac{1}{1 - \frac{p}{p_0}} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \cdot \frac{p}{p_0}$$



C az anyagi minőségtől függ és utal a kölcsönhatás erősségére

$C > 1$!

A fajlagos felület

$$S = n_m \cdot N_A \cdot A_m \frac{m^2}{g}$$

Miért a nitrogén?

Megállapodás: a N_2 felületigénye: $16,2 \text{ \AA}^2 = 0,162 \text{ nm}^2$

Vapour	Temperature (°C)	Customary value	A_m (Å ²) Range of values
Nitrogen	-195	16	13–20
Argon	-195	14	13–17
Krypton	-195	20	17–22
Xenon	-195	25	18–27
Oxygen	-183	14	14–18
Ethane	-195	21	20–24
Benzene	25	40	30–50
Vizgőz	RT		0,125 nm ²
CO ₂	0		0,17 nm ²

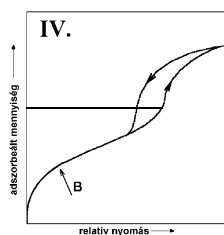
A fajlagos felület

$$S = n_m \cdot N_A \cdot A_m \frac{m^2}{g}$$

Miért a nitrogén?

Megállapodás: a N₂ felületigénye: 16,2 Å²=0,162 nm²

Az adszorpció histerézis



$$\Delta G_{adsz} = -RT \ln \frac{p_{adsz}}{p_0}$$

$$\Delta G_{desz} = -RT \ln \frac{p_{desz}}{p_0}$$

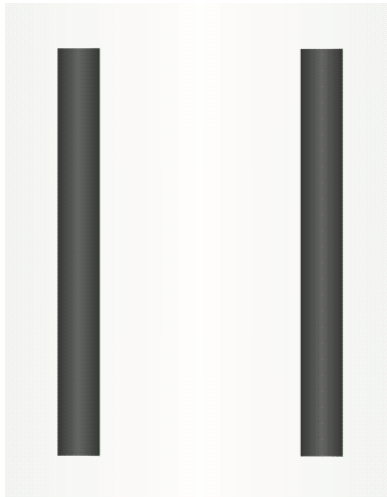
$$\Delta G_{des} < \Delta G_{ads}$$

A hiszterézis okai:

1. Az adszorpció és a deszorpció eltérő mechanizmusa

réteges

meniszkusz



kapilláris-kondenzáció

32

A Kelvin-egyenlet

Telítési gőznyomás r_K sugarú kapillárisban/pórusban:

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{2\gamma^{LV} V_m^L}{r_K RT} \cos \theta$$

$$r = f(p/p_0)$$

$$V = f(p/p_0)$$

V_m a kondenzált gőz móltérfogata

γ a folyadék felületi feszültsége

r_K Kelvin-sugár

θ peremszög

$$r_p = r_K + t$$

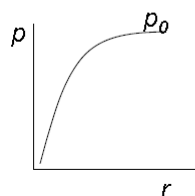
A Kelvin egyenlet korlátai

$$r_{\min} \sim 1 \text{ nm} \quad r_{\max} \sim 25 \text{ nm}$$

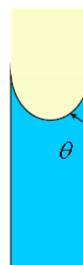
Mikropórus : - 2 nm átmérő

Mezopórus: 2nm - 50 nm átmérő

Makropórus: >50 nm átmérő

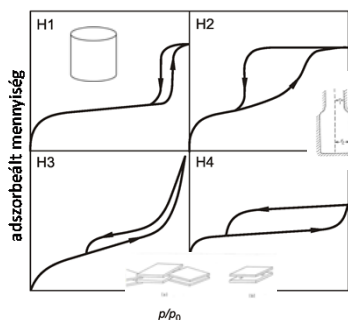


$$V = f(r)$$

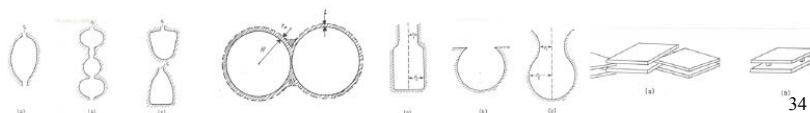


33

2. Pórusalak hatása (gátolt deszorpció pl. kölcsönhatás, diffúzió, network hatás miatt)



H1 henger
H2 network, tintásüveg
H3-H4 résalakú pórusok



34

Adszorpció S/L határfelületen

S+L

Gyakorlati alkalmazások:

oldószertisztítás/regenerálás
vízkezelés
színtelenítés
festés
mosás
elválasztástechnika
felületminősítés

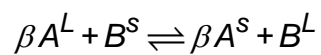
-tiszta (egykomponensű) folyadék

-többkomponensű nem-elektrolitok

versengés

35

Az S/L elegyadszorpció mechanizmusa

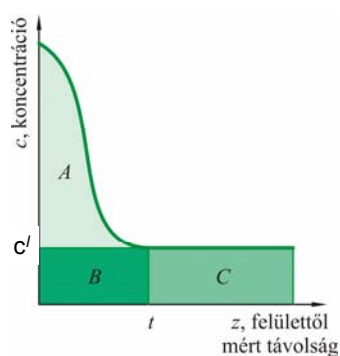


$$\beta = \frac{a_{m,2}}{a_{m,1}}$$

versengés
kicserélődés

36

A szorpció mennyiségi leírása



$$V^s = A_s t$$

$$n^s = \int_0^{V^s} c dV = A_s \int_0^t c dz \quad V^{\ell,0} = V^\ell + V^s$$

$$n = A_s \int_0^t c dz + c^\ell V^\ell$$

$$n^s = n - c^\ell V^\ell$$

$$V^{\ell,0} = V^s + V^\ell$$

$$n^\sigma = n - c^\ell V^{\ell,0}$$

$$n^\sigma = n - c^\ell V^\ell - c^\ell V^s$$

$$n^s = n^\sigma + c^\ell V^s$$

$$n^s \approx n^\sigma$$

S/L határfelületnél
Ha c^ℓ kicsi és $V^s \ll V^\ell$

Híg oldatok

***Korlátlanul elegyedő rendszerek** $n^s \neq n^\sigma$

$N = N_1 + N_2$
 $x_1 + x_2 = 1$
 $N_0 = N_{1,0} + N_{2,0}$
 $x_{1,0} + x_{2,0} = 1$
 $N^s = N_1^s + N_2^s$
 $x_1^s + x_2^s = 1$

$n_0 x_{1,0} = n_1^s + (n_0 - n^s) x_1$
 $n_0 (x_{1,0} - x_1) = n_1^s - n^s x_1$
 $n_1^\sigma \equiv n_1^s - n^s x_1 = n_0 (x_{1,0} - x_1)$

n_i^s
 n_2^σ
 $\frac{n_1^s \text{ or } n_2^s}{m^s} / \text{mmol.g}^{-1}$
 $\frac{n \Delta x_2}{m^s} / \text{mmol.g}^{-1}$
 x_2

Benzol(1)-etanol(2) aktív szén

alkohol-benzol elegyek paligorszkiton

- 1:metanol,
- 2:etanol,
- 3:n-propanol,
- 4:i-propanol

Az izotermatípus az adszorbensre és a folyadékpárra együttesen jellemző.

39

***Híg (nem-elektrolit) oldatok + gyenge elektrolitok**

Kölcsönhatások:
 diszperzív
 hidrofób
 H-kötés
 vdW

$n^\sigma \approx n^s$

Kísérleti meghatározás

$$n^s = \frac{(c_0 - c_e)V}{m}$$

The graph shows the relationship between the amount of adsorbate n^s and the concentration C . Three curves are shown: L (Langmuir), S (Sips), and SW (Sips-Wang). The x-axis is labeled C and has a tick mark at 0.05. The y-axis is labeled n^s . A red circle highlights the origin (0,0).

A: hangyasav
 B: ecetsav
 C: propionsav
 D: vajsav

The left graph shows adsorption on water/activated carbon with concentration c in mol/kg and adsorption X in mmol/g. The right graph shows adsorption on toluene/silica gel with concentration c in mol/1500 ml and adsorption X in mmol/g. Both graphs show curves for acids A, B, C, and D.

víz/aktív szén toluol/szilikagél

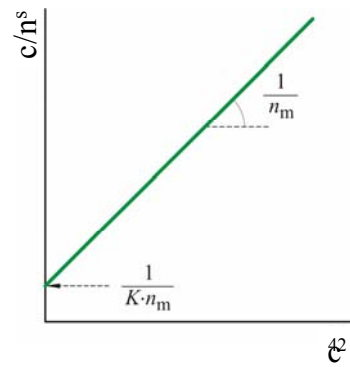
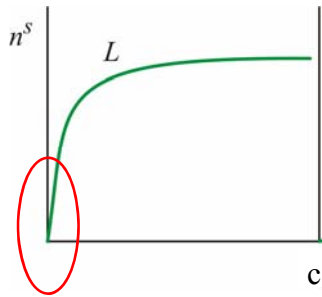
Lundelius-szabály
 irányított adszorpció

41

Modellek

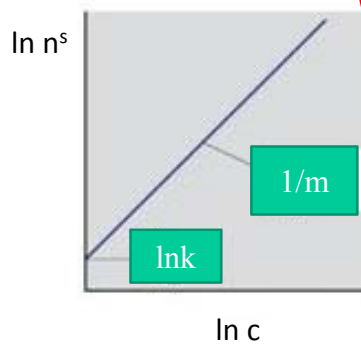
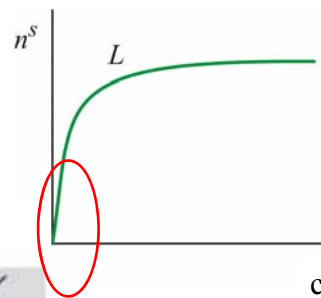
1. Langmuir $n^s = n_m^s \frac{Kc}{1+Kc}$ **Henry** $c \rightarrow 0$

$$\frac{c}{n} = \frac{1}{Kn_m} + \frac{c}{n_m}$$



2. Freundlich

$$n^s = kc^{1/m} \quad m > 1$$



3. Összetett modellek: felületi heterogenitás

- bi-Langmuir

$$n^s = \frac{a_1 c_e}{1 + b_1 c_e} + \frac{a_2 c_e}{1 + b_2 c_e}$$

-az adszorbens felületi energia-eloszlása bináris

-az adszorbátumnak kétfajta kötőhelye van

pl. - királis / akirális elválasztás

- fehérje-adszorpció

- kompetitív Langmuir

$$n_i^s = n_{m,i}^s \frac{K_i c_{i,e}}{1 + \sum K_i c_{i,e}}$$

n_m és K az **egykomponensű** Langmuir-izoterma állandói

44

Az adszorpciót kísérő energiaváltozás: a kölcsönhatás mértéke (ADSZORPCIÓS HŐ)

45

Megadási módja:

integrális
 differenciális
 lokális/eloszlás

Meghatározási lehetőségei:

közvetlen (kalorimetria)
 immerziós hő (batch/szakaszos eljárás)
 kicserélődési hő (flow/dinamikus eljárás)
 AFM

közvetett

adszorpciós mérésekből
 (inverz) kromatográfiás mérésekből

46

Adszorpciós mérésekből**1. Információ a modellekből, példák****Langmuir modell**

$$\frac{p}{n^s} = \frac{1}{Kn_m} + \frac{p}{n_m}$$

$$-RT \ln K_{td} = \Delta G$$

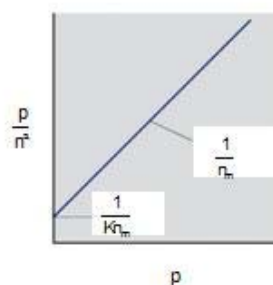
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

BET modell

$$C = e^{\frac{(E_a - E_L)}{RT}}$$

DR modell

E karakterisztikus adszorpciós energia



47

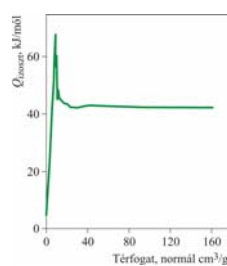
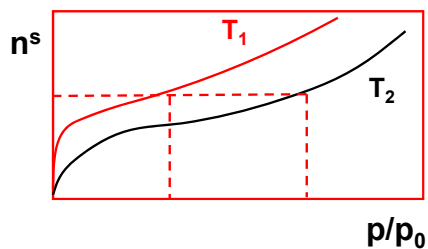
2. Izosztér adszorpció hő

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{n^s} = \frac{\Delta H_m^{ads}}{RT^2}$$

$\ln p$ vs. $1/T$

$$\rightarrow \Delta H_m^{ads}$$

$$\Delta H_m^{ads} \approx Q_{izoszt} = f(n^s)$$



48