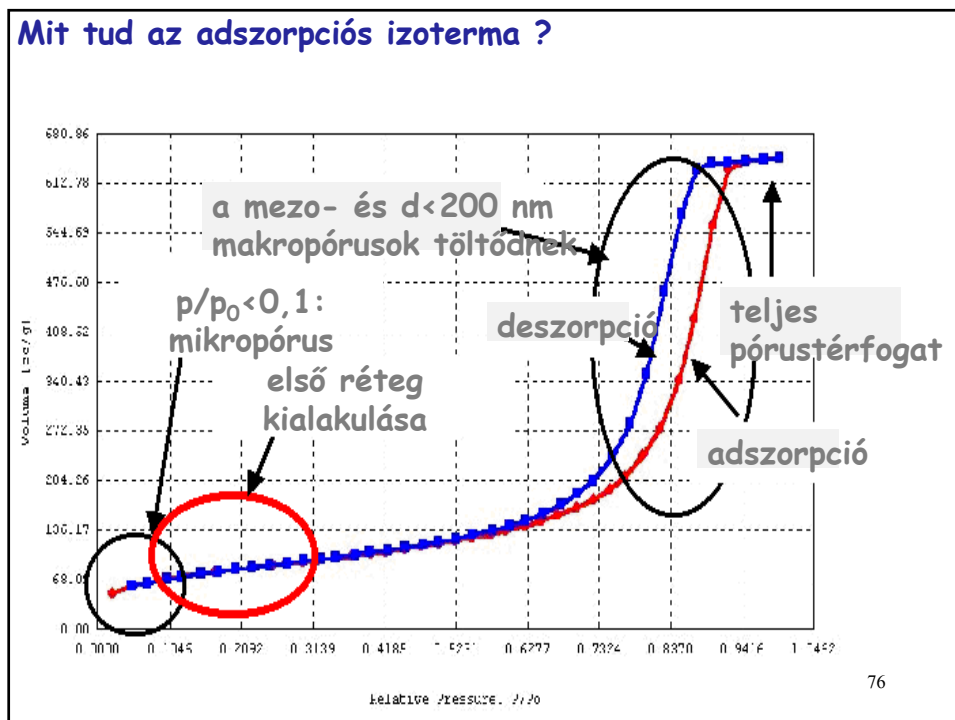


MODELL	Mérték- egység	Langmuir	BET
A relatív nyomás tartomány, ahol a modell illeszthető (ha van ilyen)			
Monomolekulás borítottsághoz szükséges fajlagos anyagmennyiség			
Fajlagos felület			
K			
C			
Teljes pórustérfogat			
Átlagos pórusugár			
R vagy R ²			

75



76

A modellek illesztett paramétereinek értelmezése

1. Az egymolekulás kapacitás

A fajlagos felület

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

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
Vízgőz	RT		0,125 nm ²
CO ₂	0		0,17 nm ²

Miért a nitrogén?

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

77

8.3.2.2. táblázat: Néhány tipikus adszorbens fajlagos felülete

anyag	fajlagos felület, m ² /g
aktív szén	600-1400
szilikagél	300-600
katalizátor	50-300
por, átmérő = 0,1 mm	0,1-0,5

78

2. Az adszorpciót kísérő energiaváltozás

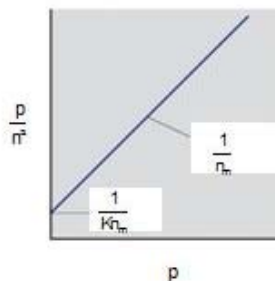
- Információ a modellekből

Langmuir modell

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

$$-RT \ln K = \Delta G$$

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



BET modell

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

DR modell

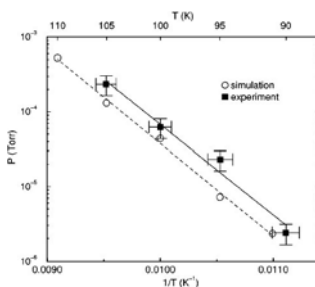
E karakterisztikus adszorpciós energia

79

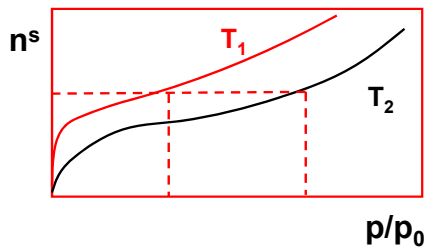
- Izosztér adszorpciós hő

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

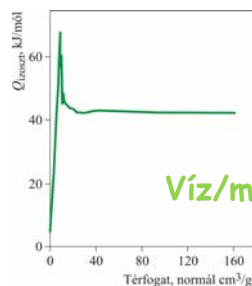
$\ln p$ vs. $1/T$



Propán/grafit



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



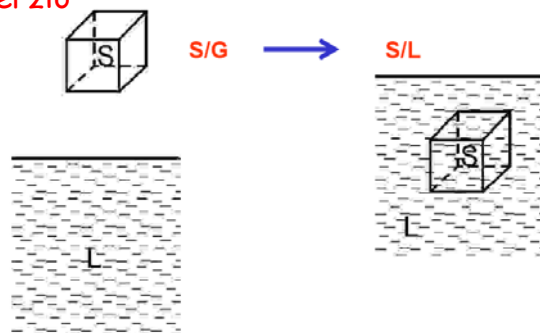
Víz/magnetit

80

- Kalorimetria

- az adszorpciós hő kalorimetriásan meghatározható
- alternatíva: immerziós hő mérése

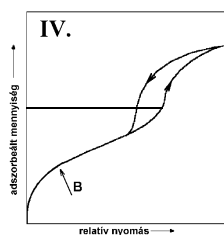
immerzió



Immerziós hő: $q_w = h_{S/L} - h_S$

81

3. Az adszorpciós hiszterézis



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

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

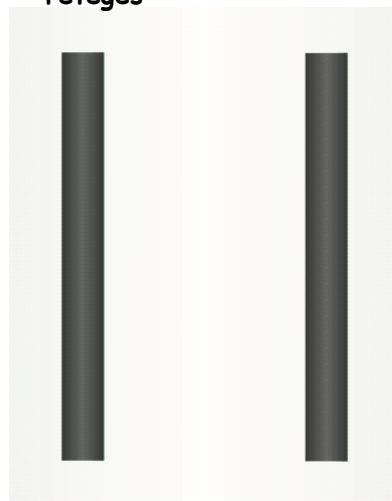
$$\Delta G_{des} < \Delta G_{ads}$$

82

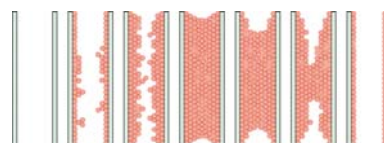
A hiszterézis lehetséges okai:

- Az adszorpció és a deszorpció eltérő mechanizmusa

réteges



meniszkusz



kapilláris-kondenzáció

$$r_p = r_K + t \quad 83$$

réteges

Az „eltűnő” pórustérfogat ill. felület csökkenés r sugarú hengeres pórusban

adszorpció: hengerpaláston
hengeres $r \rightarrow (r - dr)$

$$V = r^2 \pi l \quad A_s = 2r \pi l$$

$$dA_s = -2\pi l dr$$

$$dV = -2\pi r l dr$$

$$\frac{dV}{dA_s} = r$$

meniszkusz

deszorpció: félgömbről

$$V = \frac{4r^3 \pi}{3 \cdot 2} \quad A_s = \frac{4r^2 \pi}{2}$$

$$dA_s = -4\pi r dr$$

$$dV = \frac{-12\pi r^2 dr}{6} = -2\pi r^2 dr$$

$$\frac{dV}{dA_s} = \frac{r}{2}$$

GEOMETRIA

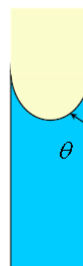
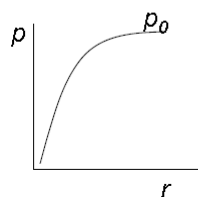
84

A Kelvin-egyenlet

Telítési gőznyomás r_K sugarú kapillárisban/pórusban:

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

- V_m a kondenzált gőz móltérfogata
- γ a folyadék felületi feszültsége
- r_K Kelvin-sugár
- θ peremszög

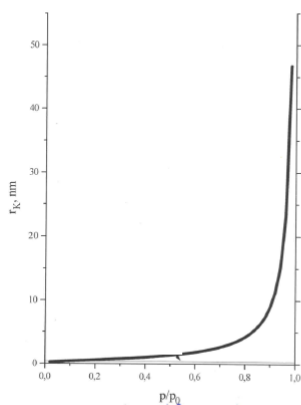


$$r_p = r_K + t$$

85

➔ A pórusméreteloszlás meghatározható a Kelvin egyenlettel

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



A Kelvin egyenlet korlátai

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

Mikropórus : - 2 nm átmérő

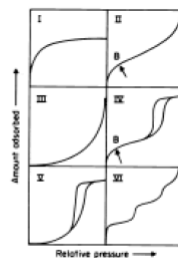
Mezopórus: 2nm - 50 nm átmérő

Makropórus: >50 nm átmérő

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

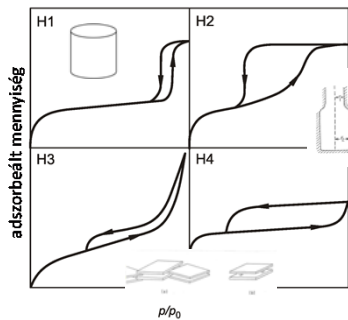
$$V = f(p/p_0)$$

$$V = f(r)$$

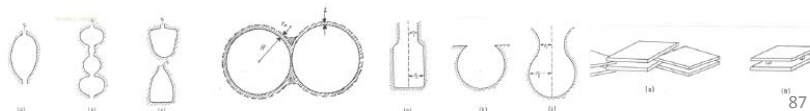


86

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

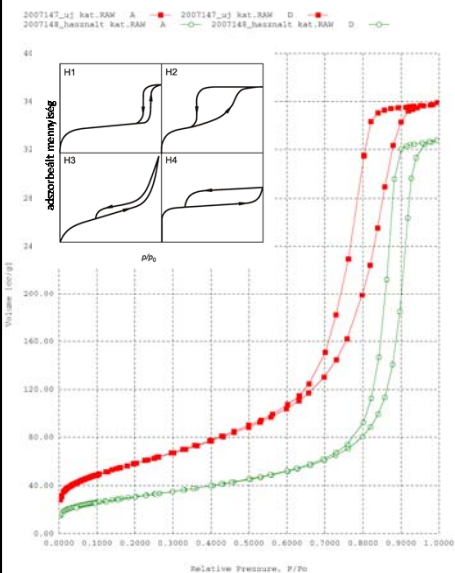


H1 henger
H2 network, tintásüveg
H3-H4 résalakú pórusok

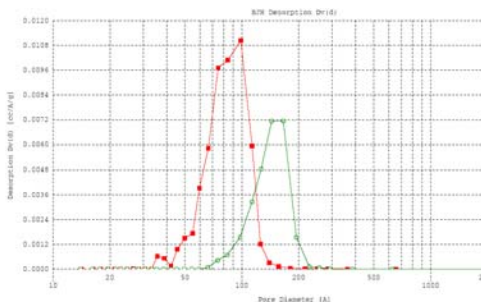


87

Példa: Alumínium-oxid hordozós Ir katalizátor öregedése



Minta	S_{BET} , m^2/g	V_{tot} , cm^3/g
friss	210	0,556
használt	109	0,508



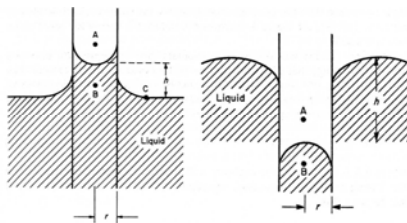
88

Mit kezdünk a makropórusokkal?

A Kelvin egyenlet nem mindenható

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma^{LV}V_m^L}{r_c RT} \cos \theta \quad r_{\min} \sim 1\text{nm} \quad r_{\max} \sim 25\text{nm}$$

Higanyporozimetria



Kapillárisemelkedés
 $\theta < 90^\circ$

Kapilláriscsökkenés
 $\theta > 90^\circ$

Térfogati munka: $W = V\Delta P$ $\Delta P = hg(\rho_f - \rho_g)$

Nedvesítés: $\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta$

$$W = \gamma_{SL}\Delta A - \gamma_{SG}\Delta A = -\Delta A\gamma_{LG}\cos\theta$$

89

$$-\Delta A\gamma_{LG}\cos\theta = V\Delta P$$

hengeres pórusgeometria esetén:

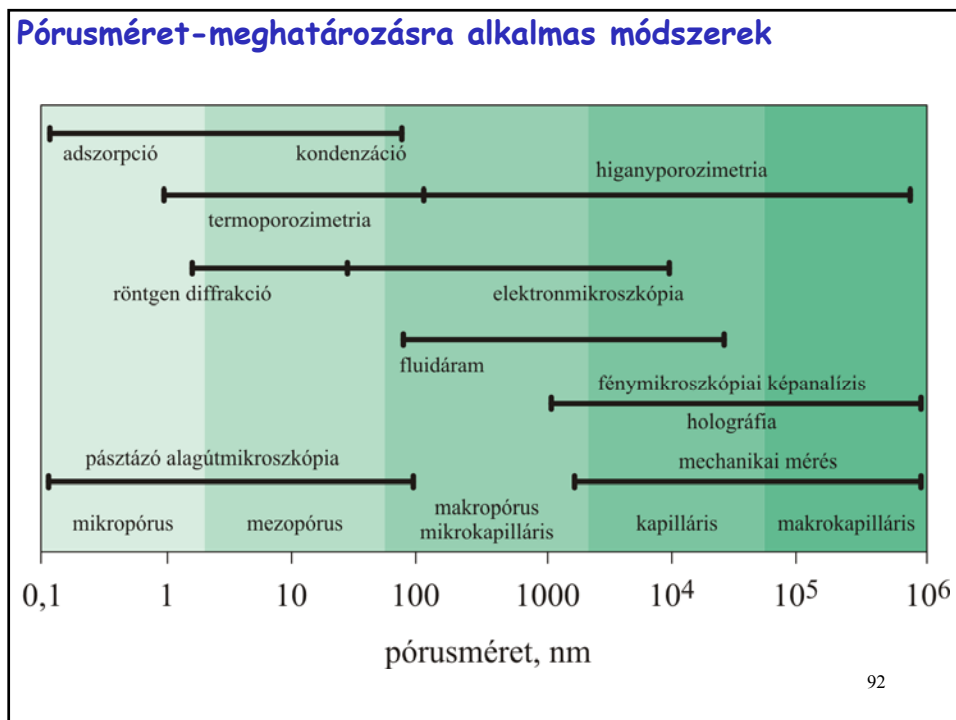
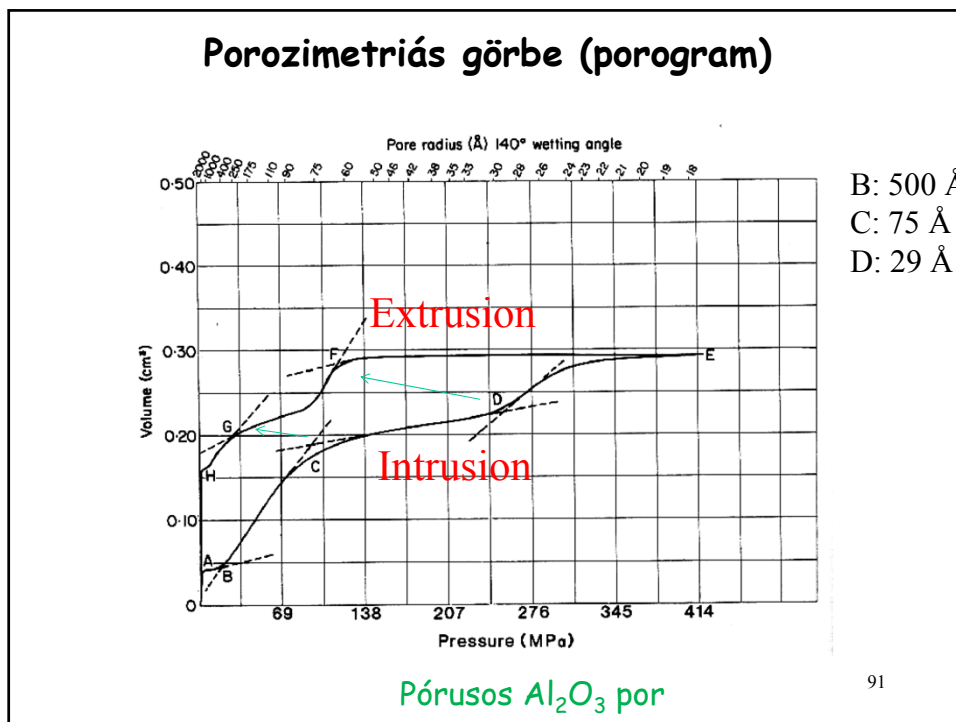
$$P \cdot r = -2 \cdot \gamma \cdot \cos\theta \quad \text{Washburn-egyenlet}$$

$$\gamma_{Hg} = 480 \frac{\text{N}}{\text{m}} \quad \text{és} \quad \theta = 140^\circ \quad P \text{ a többletnyomás}$$

Kereskedelmi készülékek tartománya:

7,5 μm	légköri nyomás
3,5 nm	$P=2000 \text{ bar}$
1,5 nm	$P=5000 \text{ bar}$

90



NÉHÁNY GYAKORLATI PÉLDA SZILÁRD/GÁZ HATÁRFELÜLETEKEN LEJÁTSZÓDÓ FOLYAMATOKRA

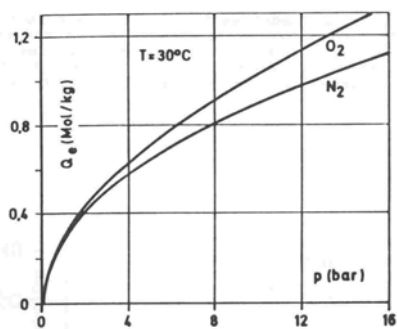
93

ELTÉRŐ DINAMIKUS VISELKEDÉS

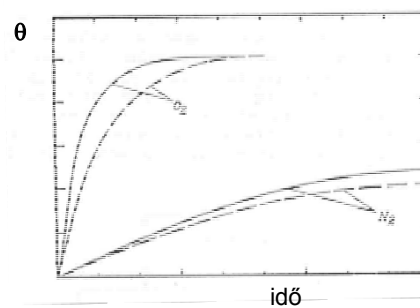
$$n^s = f(p, E, T, t)$$

O_2 0,28 nm N_2 0,32 nm

egyensúlyi:

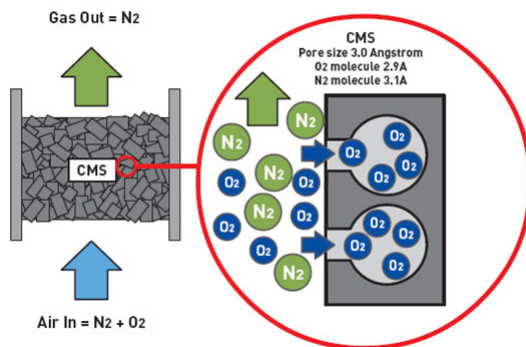


dinamikus:



94

A levegő alkotóinak útja egy tervezett szénágyon:

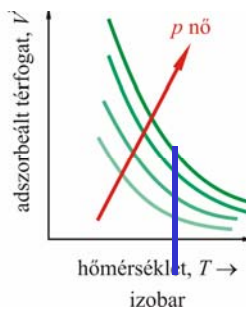
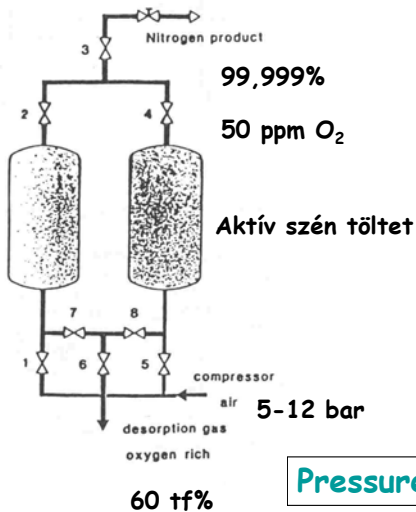


Molekulaszita hatás

95

$$n^s = f(p, E, T, t)$$

Levegő, biogáz, füstgáz (CO₂/CO), stb. komponenseinek elválasztása



Pressure Swing Adsorption, PSA

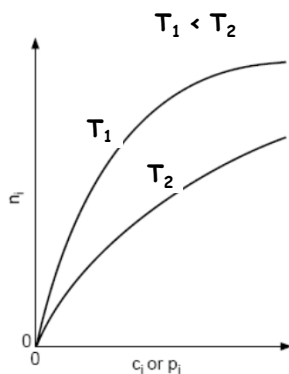
nyomásváltó/nyomáslengetéses adszorpció

néhány perces ciklusok

96

Gőzökre: Temperature Swing Adsorption, TSA

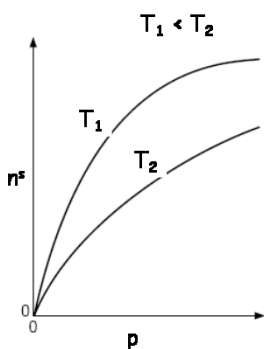
$$n^s = f(p, E, T, t)$$



97

üvegházhatást okozó gázok koncentrációjának növekedése a légkörben
antropogén
természetes

globális felmelegedés 3 °C/40 év



Nyugat-Szibéria „örök fagy” 10⁶ km²
30 - 40 cm tőzeg
20 - 40 m laza lősz ($A_5 \approx 10$ m²/g)
7 · 10¹⁰ tonna metán

metán
normál forráspont: 111.55 K
kritikus pont: 190.5 K, 4.6 MPa (45 atm)
légkörben: 1,745 ppmv
 $E_L = 8,9$ kJ/mol

GWP (global warming potential):
 $CH_4:CO_2$ 23:1

Üvegházhatás: $CH_4 \approx 105 * CO_2 / 20$ év

98