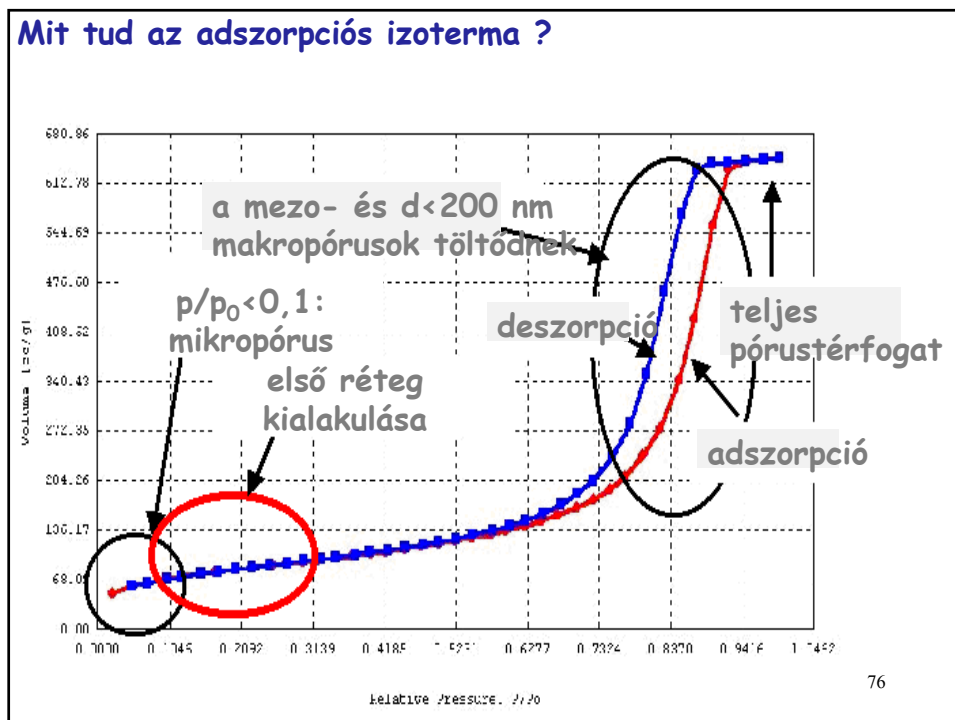


MODELL	Mérték- egység	Langmuir	BET
A relatív nyomás tartomány, ahol a modell illeszthető (ha van ilyen)			
Monomolekulás borítottsághoz szükséges fajlagos anyagmennyiség			
Fajlagos felület			
K			
C			
Teljes pórustérfogat			
Átlagos pórusugár			
R vagy R ²			

75



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

2. Az adszorpciót kísérő energiaváltozás

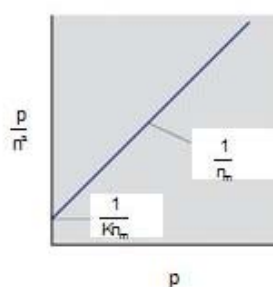
- Információ a modellekből

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

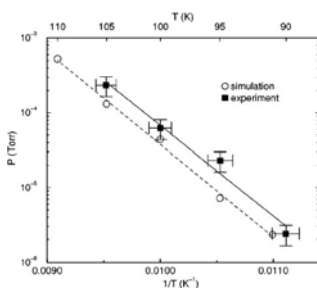
E karakterisztikus adszorpció energia

78

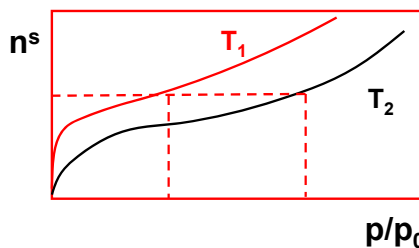
- Izosztér adszorpciós hő

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

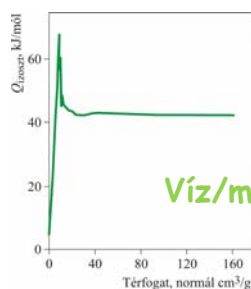
$\ln p$ vs. $1/T$



Propán/grafit



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

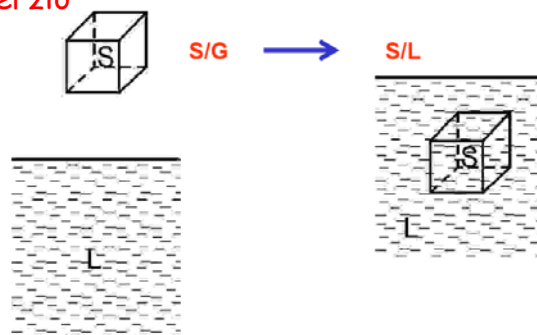


79

- Kalorimetria

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

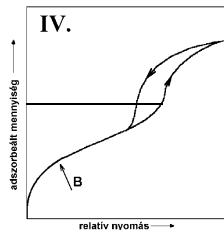
immerzió



Immerziós hő: $q_w = h_{S/L} - h_S$

80

3. Az adszorpció histerézis



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

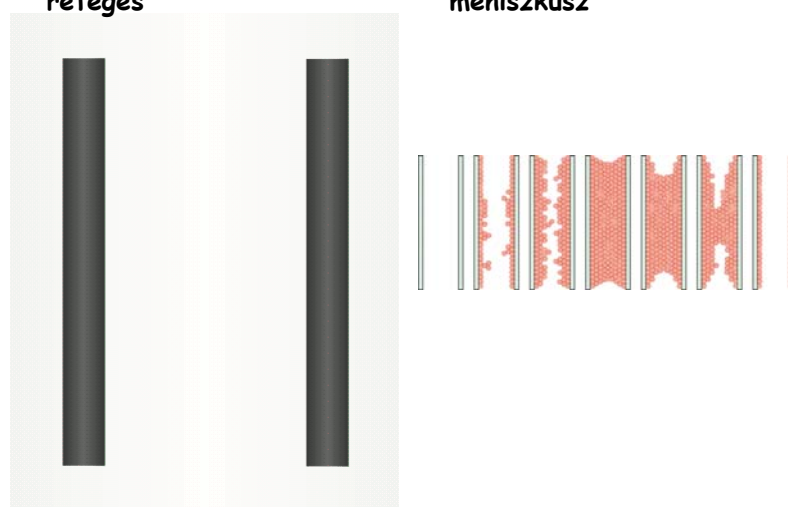
$$\Delta G_{desz} = -RT \ln \frac{p_{desz}}{p_0}$$

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

81

A histerézis lehetséges okai:

- Az adszorpció és a deszorpció eltérő mechanizmusa



kapilláris-kondenzáció

$$r_p = r_K + t \quad 82$$

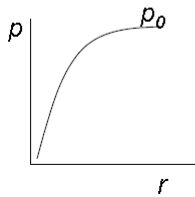
réteges	meniszkusz
Az „eltűnő” pórustérfogat ill. felület csökkenés r sugarú hengeres pórusban	
adszorpció: hengerpaláston hengeres $r \rightarrow (r - dr)$	deszorpció: félgömbről
$V = r^2 \pi l$ $A_s = 2r \pi l$	$V = \frac{4r^3 \pi}{3 \cdot 2}$ $A_s = \frac{4r^2 \pi}{2}$
$dA_s = -2\pi l dr$	$dA_s = -4\pi r dr$
$dV = -2\pi r l dr$	$dV = \frac{-12\pi r^2 dr}{6} = -2\pi r^2 dr$
$\frac{dV}{dA_s} = r$	$\frac{dV}{dA_s} = \frac{r}{2}$
GEOMETRIA	
83	

A Kelvin-egyenlet

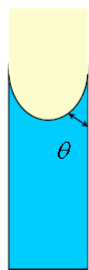
Telítési gőznyomás r_K sugarú kapillárisban/pórusban:

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

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



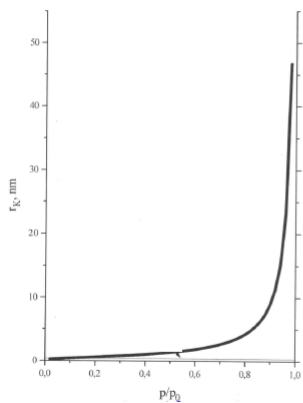
$r_p = r_K + t$



84

➔ A pórusméreteloszlás meghatározható a Kelvin egyenlettel

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



A Kelvin egyenlet korlátai

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

Mikropórus : - 2 nm átmérő

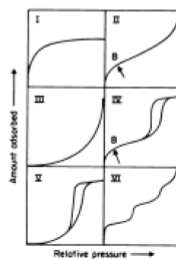
Mezopórus: 2nm - 50 nm átmérő

Makropórus: >50 nm átmérő

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

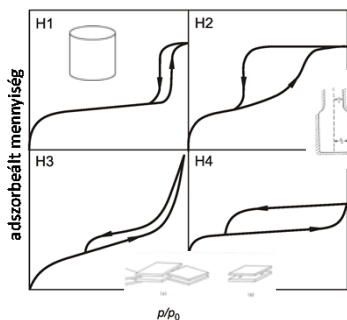
$$V = f(p/p_0)$$

$$V = f(r)$$

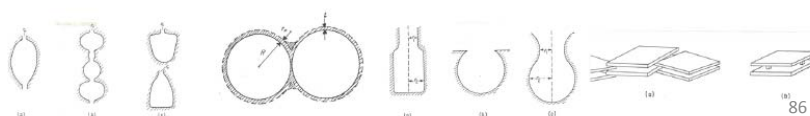


85

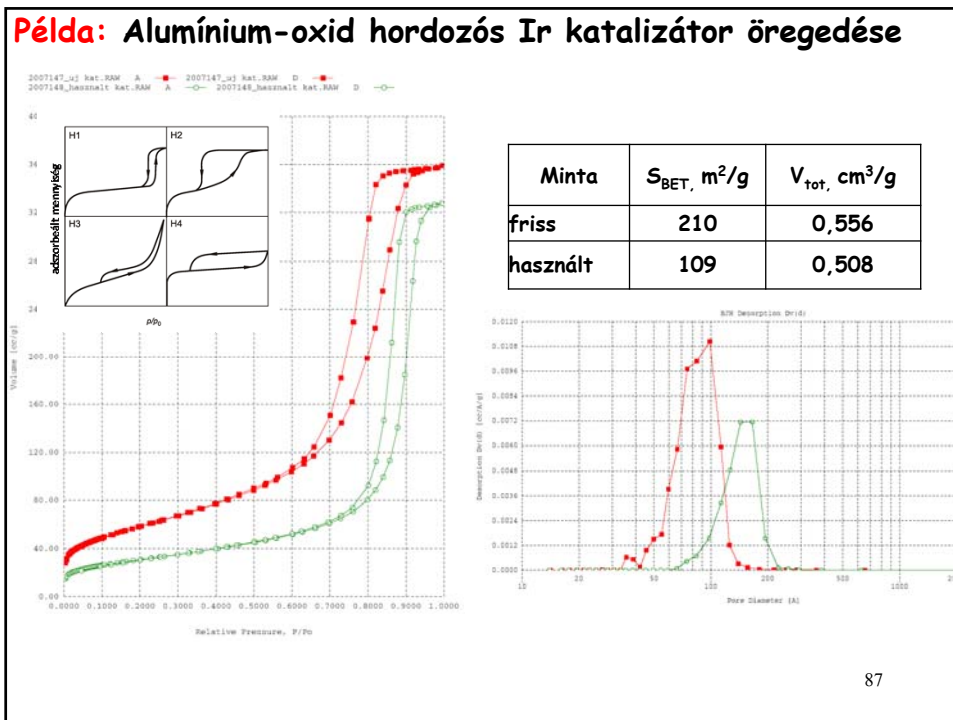
- Pórusalak hatása (gátolt deszorpció pl. kölcsönhatás, diffúzió, network hatás miatt)



H1 henger
H2 network, tintásüveg
H3-H4 résalakú pórusok



86



Mit kezdünk a makropórusokkal?

A Kelvin egyenlet nem mindenható

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

Higanyporozimetria

Kapillárisemelkedés
 $\theta < 90^\circ$

Kapilláriscsökkenés
 $\theta > 90^\circ$

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

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

88

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

hengeres pórusgeometria esetén:

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

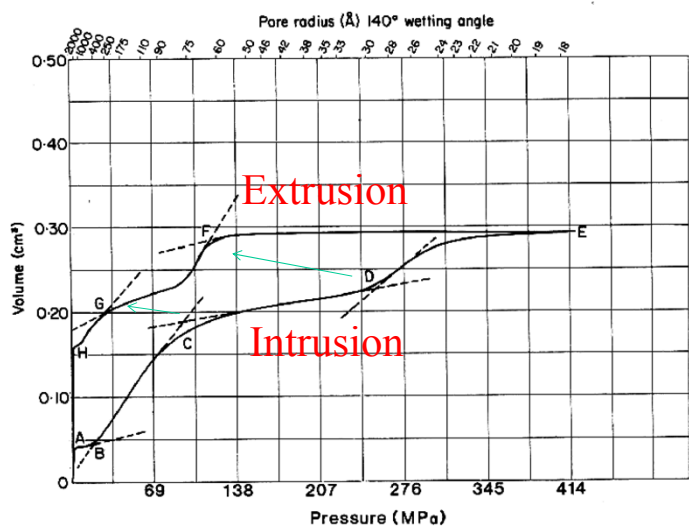
$$\gamma_{Hg} = 480 \frac{N}{m} \quad \text{és} \quad \theta = 140^\circ \quad P \text{ a többletnyomás}$$

Kereskedelmi készülékek tartománya:

7,5 μm	légköri nyomás
3,5 nm	$P=2000$ bar
1,5 nm	$P=5000$ bar

89

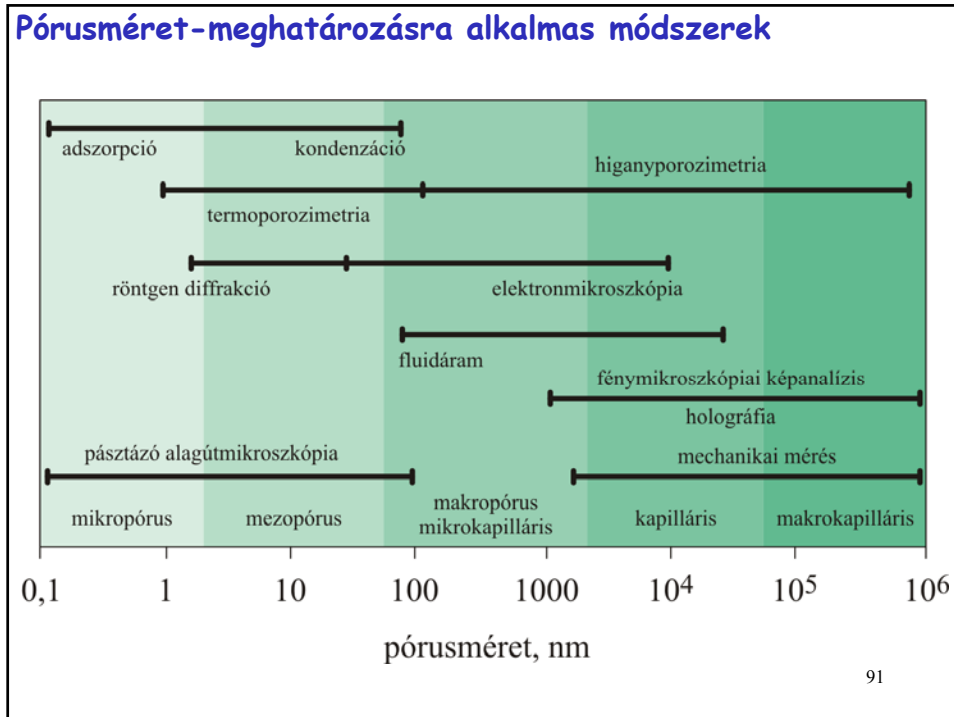
Porozimetriás görbe (porogram)



B: 500 Å
C: 75 Å
D: 29 Å

Pórusos Al₂O₃ por

90



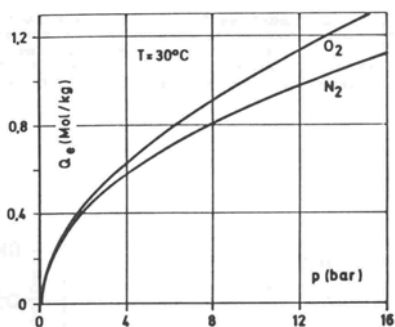
**NÉHÁNY GYAKORLATI PÉLDA
SZILÁRD/GÁZ HATÁRFELÜLETEKEN
LEJÁTSZÓDÓ FOLYAMATOKRA**

ELTÉRŐ DINAMIKUS VISELKEDÉS

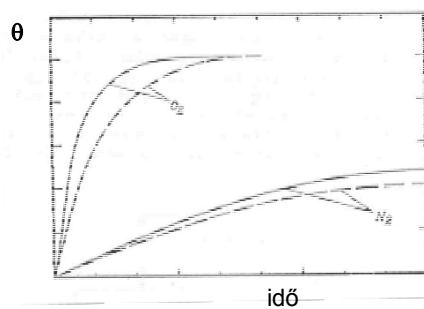
$$n^S = f(p, E, T, t)$$

O_2 0,28 nm N_2 0,32 nm

egyensúlyi:

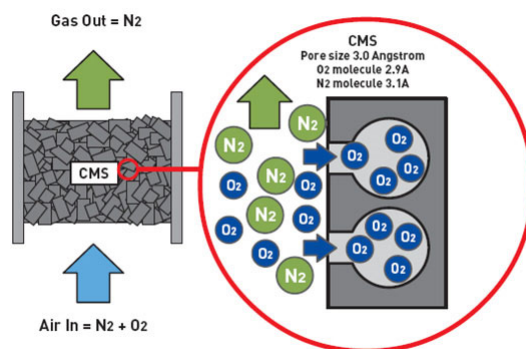


dinamikus:



93

A levegő alkotóinak útja egy tervezett szénágyon:

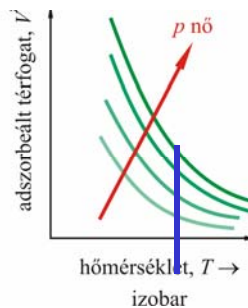
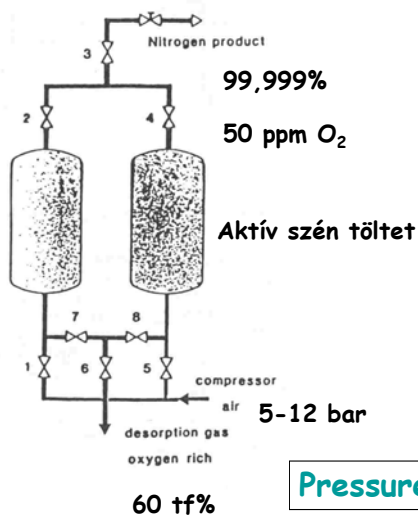


Molekulaszita hatás

94

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

Levegő, biogáz, füstgáz (CO_2/CO), stb. komponenseinek elválasztása



Pressure Swing Adsorption, PSA

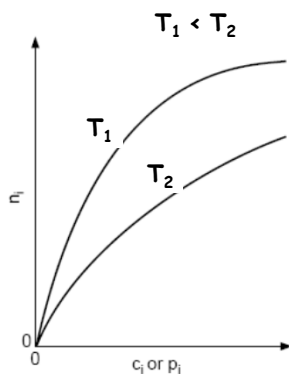
nyomásváltó/nyomáslengetéssel adszorpció

néhány perces ciklusok

95

Gőzökre: Temperature Swing Adsorption, TSA

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



96