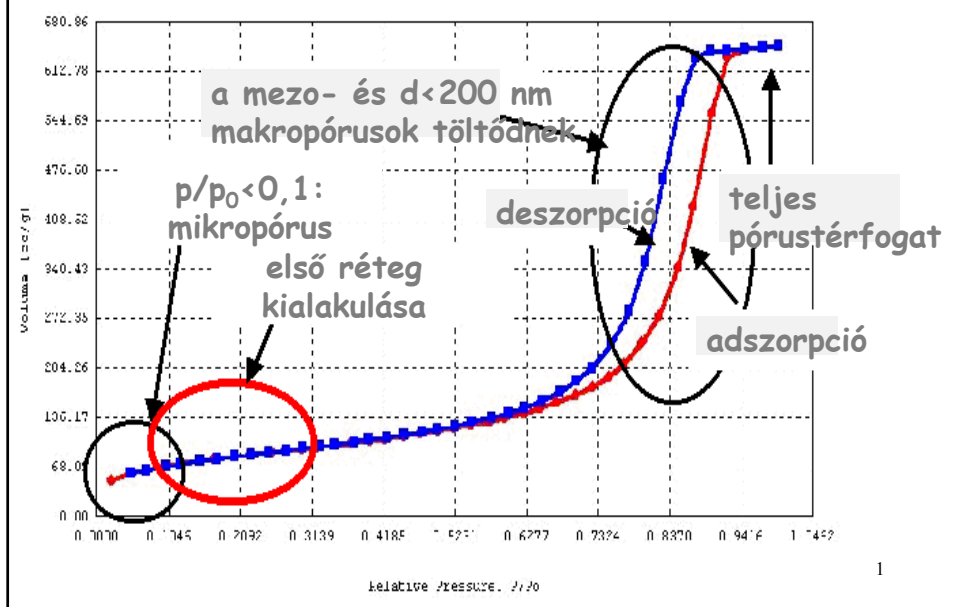


## Mit tud az adszorpciós izoterma ?



## 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 <sup>2</sup> ) 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 <sup>2</sup>
CO <sub>2</sub>	0		0,17 nm <sup>2</sup>

#### Miért a nitrogén?

Megállapodás: a N<sub>2</sub> felületigénye: 16,2 Å<sup>2</sup>=0,162 nm<sup>2</sup>

8.3.2.2. táblázat: Néhány tipikus adszorbens fajlagos felülete

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

3

## 2. Az adszorpciót kísérő energiaváltozás

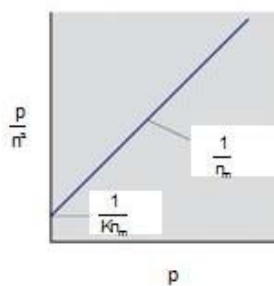
- Információ a modellekből

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

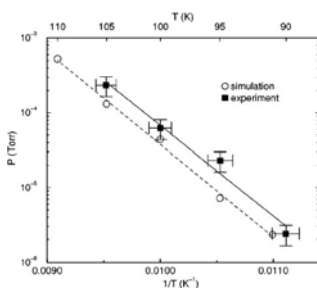
$E$  karakterisztikus adszorpció energia

4

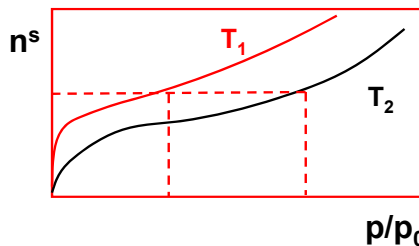
**- Izosztér adszorpciós hő**

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

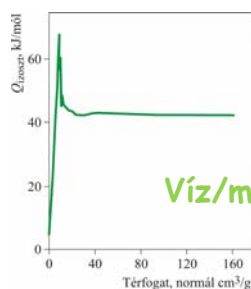
$\ln p$  vs.  $1/T$



Propán/grafit



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

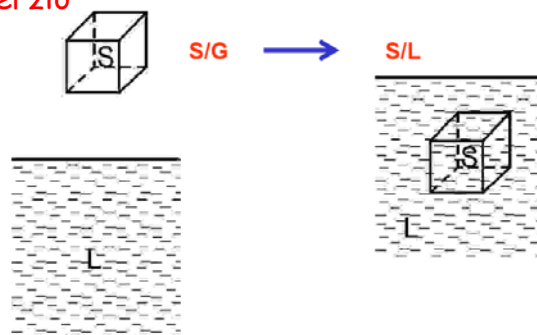


5

**- Kalorimetria**

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

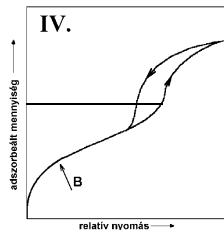
immerzió



Immerziós hő:  $q_w = h_{S/L} - h_S$

6

### 3. Az adszorpciós hiszterézis



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

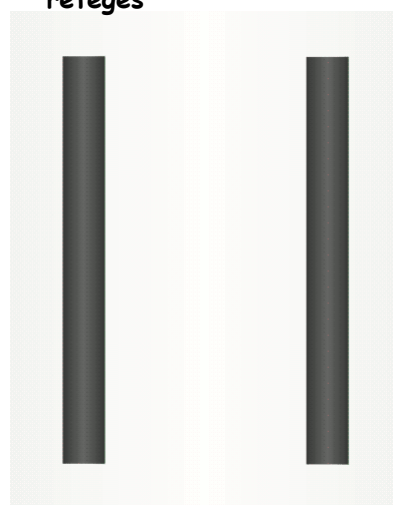
$$\Delta G_{desz} = -RT \ln \frac{p_{desz}}{p_0}$$

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

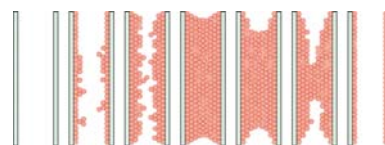
7

### A hiszterézis lehetséges okai:

- Az adszorpció és a deszorpció eltérő mechanizmusa



kapilláriskondenzáció



$$r_p = r_K + t \quad 8$$

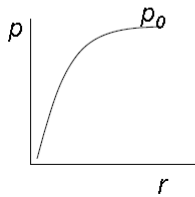
réteges	meniszkusz
Az „eltűnő” pórustérfogat ill. felület csökkenés r sugarú hengeres pórusban	
<b>adszorpció:</b> hengerpaláston hengeres $r \rightarrow (r - dr)$	<b>deszorpció:</b> félgömbről
$V = r^2 \pi l \quad A_s = 2r \pi l$	$V = \frac{4r^3 \pi}{3 \cdot 2} \quad A_s = \frac{4r^2 \pi}{2}$
$dA_s = -2\pi l dr$	$dA_s = -4\pi r dr$
$dV = -2\pi r l dr$	$dV = \frac{-12\pi r^2 dr}{6} = -2\pi r^2 dr$
$\frac{dV}{dA_s} = r$	$\frac{dV}{dA_s} = \frac{r}{2}$
GEOMETRIA	
9	

### A Kelvin-egyenlet

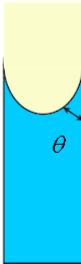
Telítési gőznyomás  $r_K$  sugarú kapillárisban/pórusban:

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

$V_m$  a kondenzált gőz móltérfogata  
 $\gamma$  a folyadék felületi feszültsége  
 $r_K$  Kelvin-sugár  
 $\theta$  peremszög



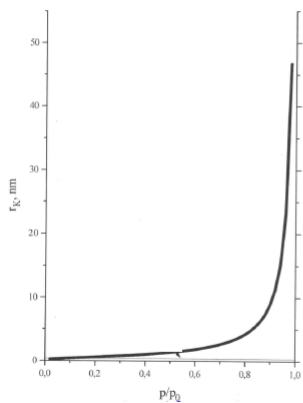
$r_p = r_K + t$



10

➔ A pórusméreteloszlás meghatározható a Kelvin egyenlettel

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



A Kelvin egyenlet korlátai

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

Mikropórus : - 2 nm átmérő

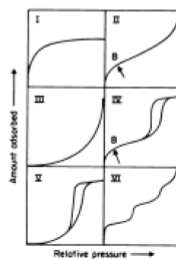
Mezopórus: 2nm - 50 nm átmérő

Makropórus: >50 nm átmérő

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

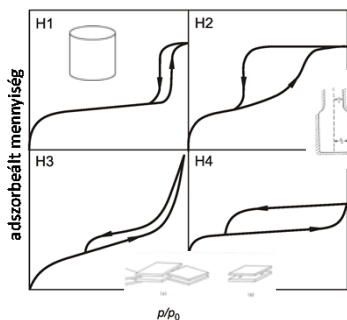
$$V = f(p/p_0)$$

$$V = f(r)$$

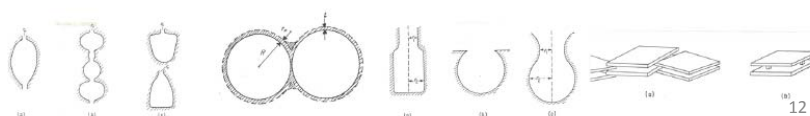


11

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

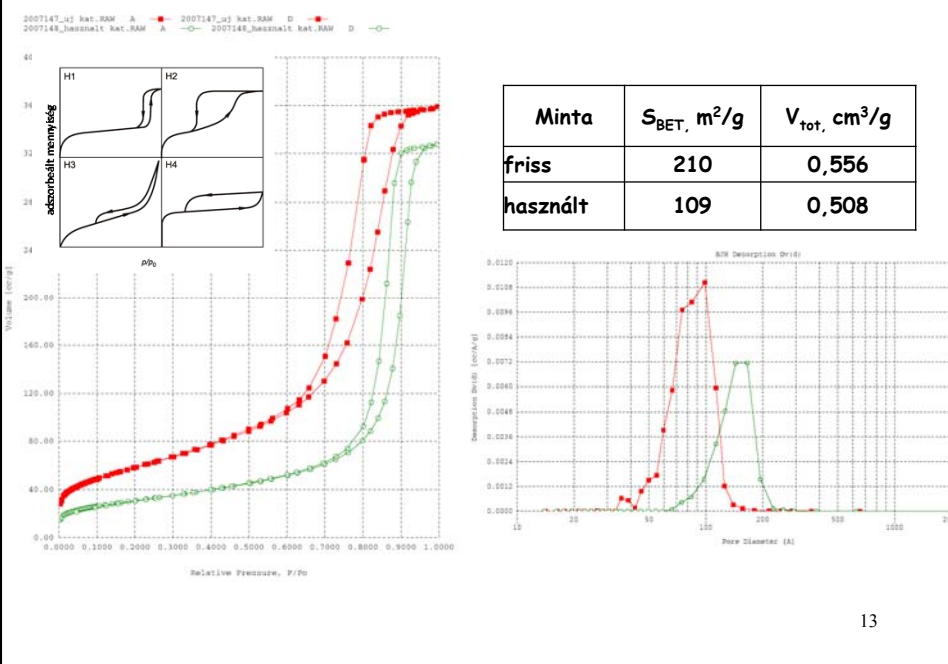


H1 henger  
H2 network, tintásüveg  
H3-H4 résalakú pórusok



12

**Példa: Alumínium-oxid hordozós Ir katalizátor öregedése**



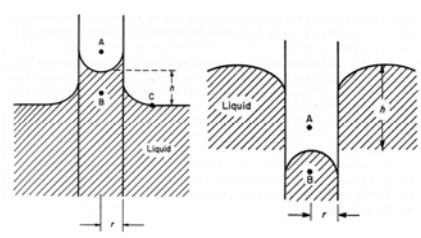
13

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

14

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

hengeres pórusgeometria esetén:

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

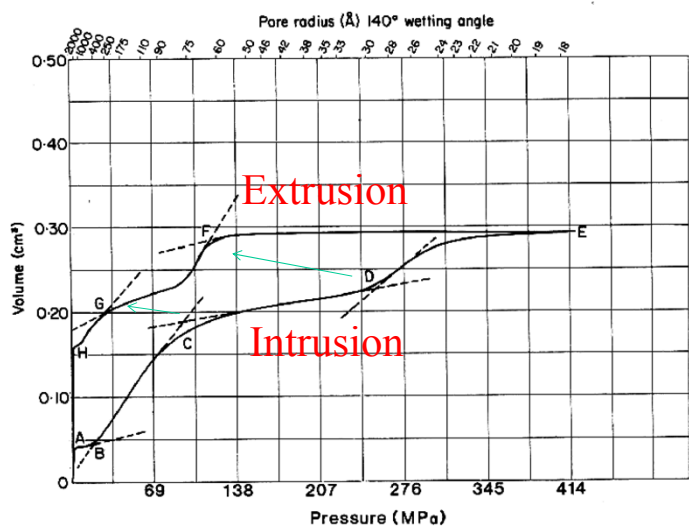
$$\gamma_{Hg} = 480 \frac{N}{m} \quad \text{és} \quad \theta = 140^\circ \quad P \text{ a többletnyomás}$$

Kereskedelmi készülékek tartománya:

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

15

### Porozimetriás görbe (porogram)

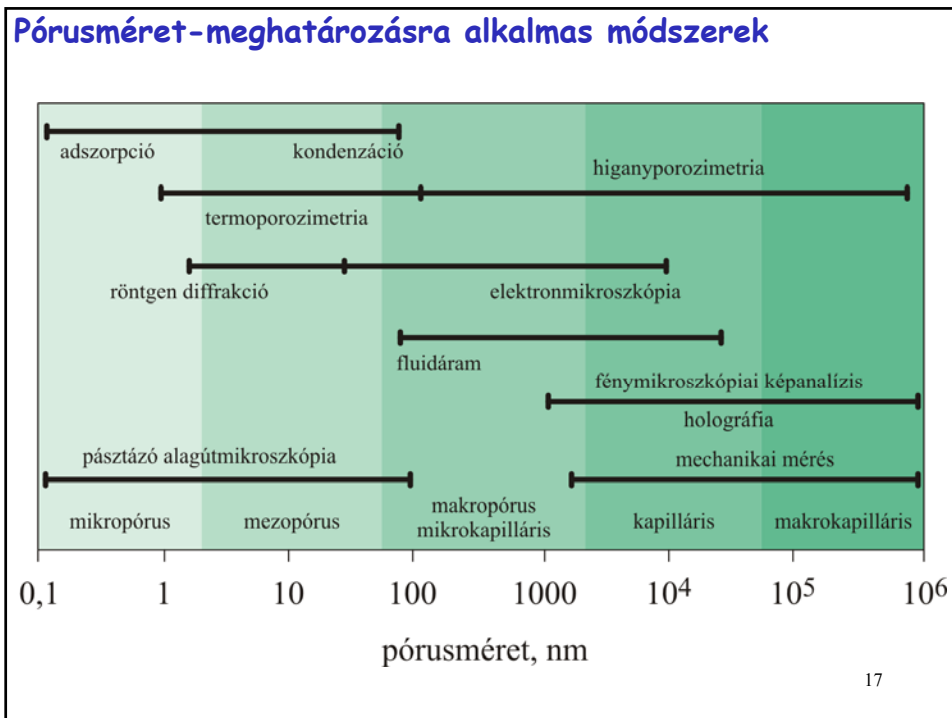


B: 500 Å  
C: 75 Å  
D: 29 Å

Pórusos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por

16





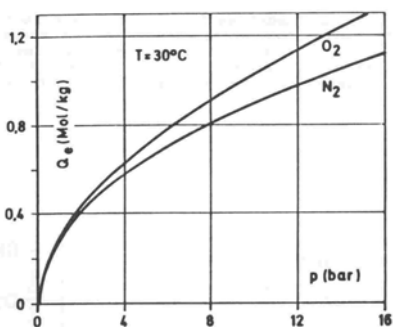
**NÉHÁNY GYAKORLATI PÉLDA  
SZILÁRD/GÁZ HATÁRFELÜLETEKEN  
LEJÁTSZÓDÓ FOLYAMATOKRA**

## ELTÉRŐ DINAMIKUS VISELKEDÉS

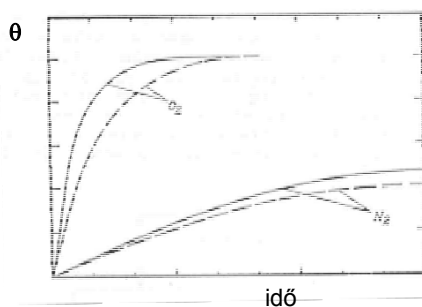
$$n^s = f(p, E, T, t)$$

O<sub>2</sub> 0,28 nm      N<sub>2</sub> 0,32 nm

egyensúlyi:

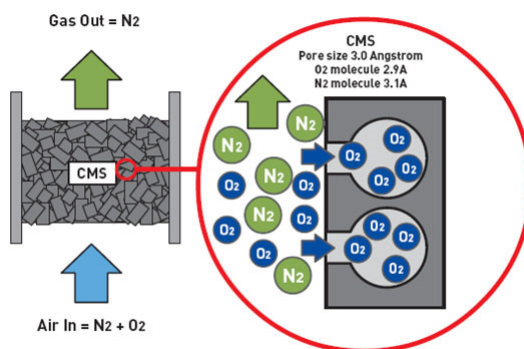


dinamikus:



19

## A levegő alkotóinak útja egy tervezett szénágyon:



Molekulaszita hatás

20

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

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

99,999%  
50 ppm  $O_2$   
Aktív szén töltet

adszorbeált térfogat,  $V$

$p$  nő

hőmérséklet,  $T \rightarrow$   
izobar

compressor  
5-12 bar  
air  
desorption gas  
oxygen rich  
60 tf%

**Pressure Swing Adsorption, PSA**

nyomásváltó/nyomáslengetéssel adszorpció

21

néhány perces ciklusok

Gőzökre: **Temperature Swing Adsorption, TSA**

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

$T_1 < T_2$

$n^s$

$T_1$

$T_2$

0

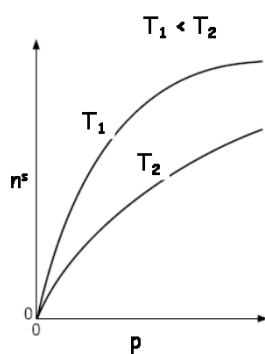
0

$c_i$  or  $p_i$

22

üvegházhatást okozó gázok koncentrációjának növekedése a légkörben  
 antropogén  
 természetes

globális felmelegedés 3 °C/40 év



GWP (global warming potential):

$\text{CH}_4:\text{CO}_2$  23:1



Nyugat-Szibéria „örök fagy”  $10^6 \text{ km}^2$   
 30 - 40 cm tőzeg  
 20 - 40 m laza lösz ( $A_5 \approx 10 \text{ m}^2/\text{g}$ )  
 $7 \cdot 10^{10}$  tonna metán

metán

normál forráspont: 111.55 K

kritikus pont: 190.5 K, 4.6 MPa (45 atm)

légkörben: 1,745 ppmv

$E_L = 8,9 \text{ kJ/mol}$

Üvegházhatás:  $\text{CH}_4 \approx 105 * \text{CO}_2 / 20 \text{ év}$