

Szilárd-folyadék (S/L) határfelület,  
folyadékkelegyek adszorpciója szilárd adszorbenseken

A folyadékfázisú adszorpció több vonatkozásban eltér a gázadszorpciótól. Folyadékadszorpció esetén az adszorbens felülete mindig teljesen borítottnak tekinthető, és a felületi erőhatások következtében nem a felületi borítottság változik meg /mint a gázadszorpció esetén/, hanem a határfelületi fázisban lévő elegykomponensek aránya. Ez azt jelenti, hogy az adszorpció rétegben más az elegyösszetétel, mint a vele egyensúlyban lévő folyadékfázisban. Folyadékkelegyek esetén az adszorpciót úgy definiáljuk, hogy ez akkor nulla, ha az adszorpció rétegben az összetétel megegyezik a folyadékfázis összetételével. Ilyen értelemben tehát nem beszélünk adszorpcióról akkor, ha csak egy tiszta komponenst hozunk érintkezésbe valamilyen adszorbenssel. Hogy szigorú értelemben véve ilyenkor is van adszorpció, azt a jelentkező adszorpció hő bizonyítja.

A folyadékkelegy-adszorpció mérése az adszorpció okozta összetétel változásának meghatározása útján történik.

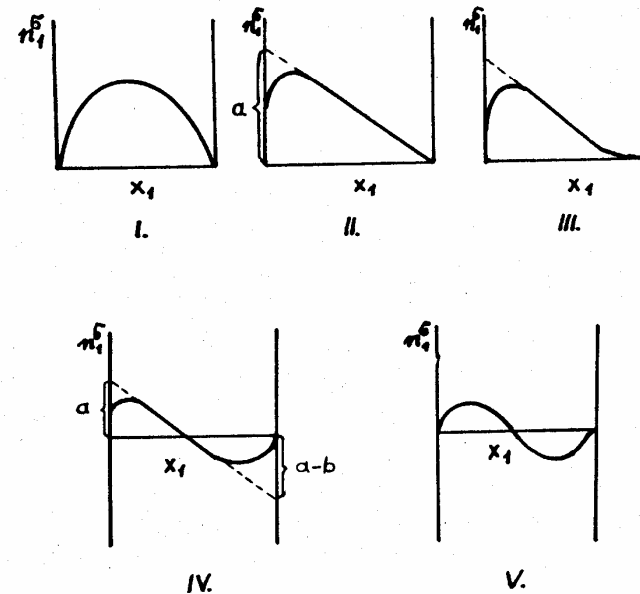
Az

$$n_1^G(n) = \frac{n^0}{m} (x_{1,0} - x_1) \quad /14/$$

definíció alapján számított fajlagos elegyadszorpció többletet tehát az elegy koncentráció-változását meghatározva számíthatjuk, ahol:

- $n^0$  : a folyadékkelegy teljes mennyisége /pl. mmol/
- $m$  : az adszorbens tömege /g/
- $x_{1,0}$  : az 1. komponens móltörtje az adszorpció előtt
- $x_1$  : az 1. komponens móltörtje az egyensúlyi homogén folyadékfázisban.

Ha kétkomponensű folyadékkelegy adszorpcióját a teljes összetétel-tartományban vizsgáljuk, a gázadszorpció izotermáktól lényegesen eltérő alakú izotermákat kapunk. A görbék ugyanis a tartomány mindkét végén nullához tartanak, a közbenső tartományban pedig az adszorpció az adott komponensre nézve lehet mindig pozitív, de lehet közben előjelváltás is. Ekkor - az azeotrópokkal analóg módon - egy pontban a homogén folyadékfázis és a határfelületi fázis összetétele megegyezik. Néhány ilyen izotermatípust láthatunk a 8. ábrán.



8. ábra Az elegyadszorpció izotermák típusai /SCHAY-NAGY-féle izoterma osztályozás/

Az ily módon mért izotermákból azonban nem lehet a határfelületi fázis anyagtartalmát meghatározni. Könnyen megállapítható az összefüggés az elegyadszorpció többlet  $n_1^{G(n)}$  és a határfelületi fázis összemolekulaszáma  $n^s$  között, ha felírjuk az adszorpció anyagmértékét:

$$n^o x_{1,o} = n_1^s + (n^o - n^s) x_1 \quad /15/$$

amelyből

$$n^o (x_{1,o} - x_1) = n_1^{G(n)} - n^s x_1 \quad /16/$$

A fenti egyenlet az ún. OSTWALD-IZAGUIRRE-egyenlet, ahol tehát  $n^s = n_1^s + n_2^s$  a határfelületi fázis anyagtartalma (pl. mmol/g).

A SCHAY-NAGY-féle izoterma osztályozása szerinti II., III. és IV. típusú izotermák közös jellemzője, hogy a többlet-izoterma egy elég hosszú szakasza gyakorlatilag lineáris. A lineáris szakaszra felírható:

$$n_1^{G(n)} = a - b x_1 \quad /17/$$

A fenti összefüggést összekapcsolva a /16/ egyenlettel:

$$a - b x_1 = n_1^s - n^s x_1 = n_1^s - (n_1^s + n_2^s) x_1 \quad /18/$$

azt kapjuk, hogy  $x_1 = 0$ -nál a tengelymetszet:

$$a = n_1^s$$

és az  $x_1 = 1$  tengelymetszet:

$$a - b = - n_2^s$$

A II. típusú izotermánál  $a=b$ , azaz az izoterma utolsó szakasza lineáris. A III. és IV. típusú izotermák esetén  $b > a$ , a lineáris szakasz az izoterma közbülső részén van. Ezzel a grafikus extrapolációs módszerrel tehát meghatározható a határfelületi fázis anyagtartalma, vagyis az adszorpció kapacitása.

A grafikus extrapolációs módszer alkalmazása azt tételezi fel, hogy a többlet-izoterma lineáris tartományában a határfelületi összetétel gyakorlatilag állandó, vagyis ezen a szakaszon:

$$n_1^s \approx \text{konstans}$$

$$n_2^s \approx \text{konstans}$$

#### Adszorbensek fajlagos felületének meghatározása az elegyadszorpció többlet-izotermákból

Ha a kísérleti adatok alapján II., III. vagy IV. típusú többlet-izotermát kapunk, akkor a grafikus extrapolációs módszerrel meghatározható az adszorpció kapacitása:

$$n^s = n_1^s + n_2^s$$

Feltételezve azt, hogy a határfelületi fázis egymolekulás borítottságú /ezt a BET-módszerrel végzett felületmérések a legtöbb esetben alátámasztották/, az adszorpció kapacitások és az elegykomponensek felületigényének ismeretében az adszorbens fajlagos felülete a következő összefüggés alapján számítható:

$$a^s = n_1^s A_{m,1} + n_2^s A_{m,2} \quad (m^2/g) \quad /19/$$

ahol  $A_{m,1}$ , illetve  $A_{m,2}$  az 1., ill. 2. komponens felületigénye (pl.  $m^2/\text{mmol}$ ).

Etanol adszorpciójának vizsgálata aktív szénen

etanol-benzol elegyből

A folyadékfázisú adszorpciós méréseknél nagy gondot kell fordítani az adszorbens és a folyadékok tisztaságára. A lehető legtisztább folyadékokból és gondosan szárított adszorbensekből kell mindig kiindulni.

Különböző összetételű folyadékelegy-mintákat pontosan ismert tömegarányban összekeverünk ismert tömegű adszorbenssel. Állandó hőmérsékleten rázással segítjük elő az egyensúly beállítását /1-2 óra, pontos mérésnél 6-8 óra/. Ha az egyensúly beállt, az adszorbensről vett folyadékminta összetételét pontosan meg kell határozni, és meg kell állapítani a változást  $/x_{1,0} - x_1/$  az eredeti összetételhez képest. Ha a két komponens törésmutatója eléggé eltérő, nagyon kényelmes a törésmutatómérés alapján végzett meghatározás. Előnyös az interferométer használata, mert ezzel rendkívül kis összetétel-különbségek is mérhetők.

Eszközök: ZEISS-féle merülő refraktométer, analitikai mérleg, rázógépj, szárítószekrény, 100 és 20 cm<sup>3</sup>-es jódszám lombikok, 2 db 10 cm<sup>3</sup>-es mérőpipetta

Anyagok: aktív szén, absz. alkohol, p.a. benzol.

Útmutatás:

Etanolból és benzolból különböző tömegarányban olyan elegyket készítünk, hogy az elegyben az etanol móltörtje  $/x_1/$  0,1-0,9 intervallumban változzon. Az elegykomponensek be-mérését analitikai mérlegben végezzük és az összetételt tömegszázalékban adjuk meg. Összesen nyolc különböző összetételű elegyet készítünk, mindegyikből kb. 50-50 g-ot. Az aktív szénből - melyet előzetesen 120 C<sup>0</sup>-on szárítószekrényben tartottunk - 1,5 - 2,0 g-ot mérünk be a 20 cm<sup>3</sup>-es lombikba és mindegyikbe 10 cm<sup>3</sup> ismert súlyú, különböző összetételű elegyet mérünk be.

A lombikokat lezárjuk és legalább 1 órán át rázogattjuk. Közben a ZEISS-féle merülő refraktométerrel meghatározzuk a kiindulási elegyek törésmutatóját. Az egyensúly beállása után meghatározzuk az egyensúlyi elegyek törésmutatóit is. A törésmutatónak, ill. a refraktométer skálájának megfelelő koncentráció-értéket kalibrációs görbéből olvassuk le. A tömegszázalékban meghatározott egyensúlyi etanol-koncentrációkat  $/c_1/$  móltörtben adjuk meg a következő összefüggés alapján:

$$x_1 = \frac{M_2 c_1}{M_2 c_1 + M_1 (100 - c_1)}$$

ahol  $M_1$  és  $M_2$  az etanol /1/ illetve a benzol /2/ relatív molekulatömege.

A fajlagos elegyadszorpció többletet az /14/ egyenletből kiindulva, a következő összefüggés szerint számítjuk:

$$n_1^{G(n)} = \frac{W^0 \Delta c_1}{m} \left[ \frac{1}{M_2 c_1 + M_1 (100 - c_1)} \right]$$

ahol  $W^0$  a bemért elegy tömege,  $m$  az adszorbens tömege,  $\Delta c_1 = c_{1,0} - c_1$  pedig az adszorpció következtében beálló koncentráció-változást jelenti. Az  $n_1^{G(n)}$  értékeket mmol/g dimenzióban adjuk meg. Szerkesszük meg az adszorpció többletízotermát és a grafikus extrapolációs módszerrel határozzuk meg a tengelymetszetek értékeit. Számítsuk ki a határfelületi fázis mennyiségét és az adszorbens fajlagos felületét. Az etanol felületigénye 120 m<sup>2</sup>/mmol, a benzolé 180 m<sup>2</sup>/mmol.

A kísérleti eredményeket táblázatban foglaljuk össze.