

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

XIX. ÉVFOLYAM 4. SZÁM

Adsorbensek fajlagos felületének meghatározási lehetőségei folyadékelegyek adszorpciós izotermáiból

SCHAY GÉZA*—NAGY LAJOS GYÖRGY*

Kétkomponensű folyadékelegyek szilárd felületen kialakuló adszorpciós viszonyait *Ostwald* és *De Izaquirre* nyomán a következő kifejezéssel írhatjuk le:

$$\begin{aligned} \chi &= H^0(x^0 - x) = n'_1(1 - x) - n'_2x = \\ &= n'_1 - (n'_1 + n'_2)x \end{aligned} \quad (1)$$

ahol H^0 (mmól/g adszorbens) a kiindulási elegy mennyisége;

x^0 ill. x az 1. komponens kiindulási, ill. egyensúlyi móltörtje a folyadékban;

n'_1 és n'_2 a két komponens mennyisége a határfelületi rétegben, egységnyi esetén (mmól/g adsz.).

Amennyiben feltehető, hogy tisztán fizikai adszorpció esetében a határfelületi réteg gyakorlatilag egy molekula vastagságúnak tekinthető, fennáll még az

$$n'_1\Theta_1 + n'_2\Theta_2 = F \quad (2)$$

összfüggés is, ahol: Θ_1 , ill. Θ_2 a komponensek felületigénye ($\text{m}^2/\text{mmól}$), és F az adszorbens fajlagos felülete (m^2/g adsz.).

Az elegyizotermák főbb típusai

Közismert és nyilvánvaló, hogy (2) érvényesége esetén ennek és (1)-nek a felhasználásával számítható a komponensek mennyisége a határfelületi fázisban (n'_1 és n'_2), ha ismerjük az adszorbens fajlagos felületét, az adszorbeálódó molekulák felületigényét, és mérjük az adott mennyiségű kiindulási elegy koncentrációváltozását. Nem eleendő azonban ez a két összefüggés akkor, ha az F fajlagos felület is ismeretlen, ill. ezt kívánjuk a mért izotermából meghatározni.

* Budapesti Műszaki Egyetem.

Az, hogy folyadékelegyek adszorpciós izotermáit alkalmas körülmények között ennek ellenére fel lehet használni fajlagos felület meghatározására, csak az utóbbi években vált ismeretessé [1–4].

Korlátlanul elegyedő folyadékpárok adszorpciós izotermáinak különböző típusait vizsgálva — lényegében öt izotermatípust különböztethetünk meg [2] — megállapíthatjuk, hogy három típusnál a χ — x izoterma egy szakasza gyakorlatilag lineáris.

Az 1. ábra az elegyizotermák említett öt alaptípusát mutatja be. A 2–4. típusnál mutatkozik a χ — x izotermán lineáris szakasz és látható, hogy ennek az egyéni izoterma ($n' - x$) vízszintes szakasza felel meg, vagyis itt az n'_1 és n'_2 , a komponensek mennyisége a határfelületi fázisban állandó.

A fajlagos felület meghatározása „grafikus” módszerrel

Az (1) összefüggés a lineáris szakaszra a következő formában írható fel:

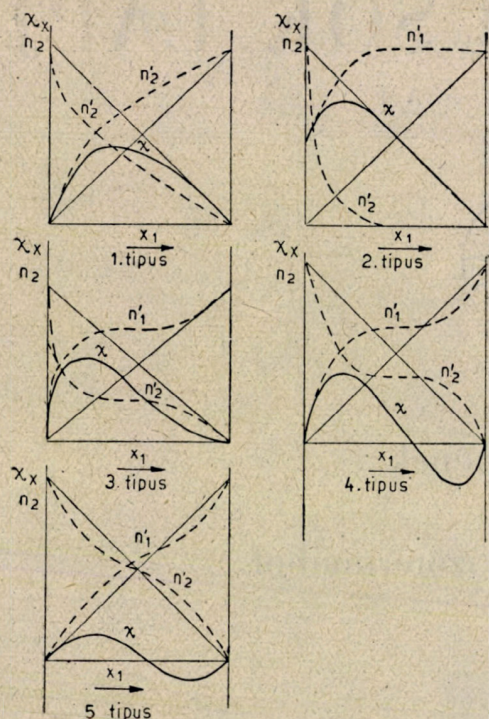
$$n'_1 - (n'_1 + n'_2)x = a - bx \quad (3)$$

$$a = n'_1 = \text{konst.}$$

$$b = n'_1 + n'_2 = \text{konst.}$$

Ezek szerint a lineáris szakasz meghosszabbítása az $x = 0$ és $x = 1$ tengelyig megadja az 1. és 2. komponens mennyiségét a határfelületi fázisban (grafikus módszer).

A kísérleti eredmények — ismert fajlagos felületű adszorbenseken felvett izotermák — kiértékelése alapján megállapítottuk, hogy számos rendszerrel a lineáris szakasz grafikus extrapolálásával megállapított n'_1 és n'_2 értékek helyettesítése

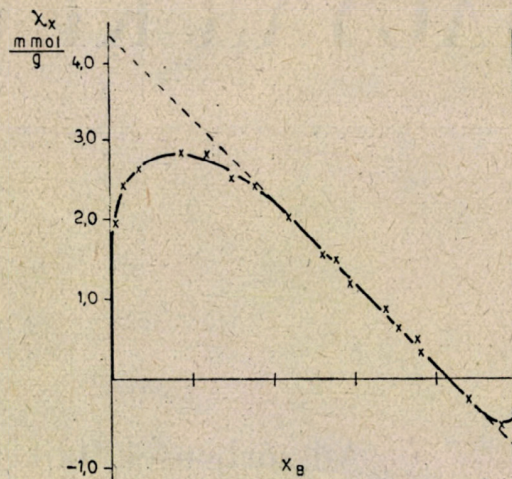


1. ábra. Folyadékelegyek adszorpciós izotermáinak főbb típusai

a (2) egyenletbe a hibahatárokon belül helyes értéket szolgáltat F -re, ez az eljárás tehát alkalmas felületmeghatározásra és ez az eredmény azt is mutatja, hogy a lineáris szakaszon belül az összetétel állandónak tekinthető.

Megjegyezzük azonban, hogy elméletileg az összetétel állandósága a határfelületi fázisban csak közelítésként fogadható el [2].

Az irodalomban közölt és saját mérési adataink alapján különböző adszorbenseken (aktív szén, szilikagél, alumínium-oxid, korom, grafit) felvett izotermákkal határoztunk meg fajlagos felületet [3, 4] és azt tapasztaltuk, hogy több elegypárnál jó az egyezés a BET módszerrel (gőz adszorpció) és a grafikus módszerrel meghatározott értékek között. A kétfajta módszerrel meghatározott felületek $\pm 5\%$ -on belül egyeztek, ami adszorpciós



2. ábra. Az etilalkohol-benzol elegy adszorpciós izotermája aktív szénen, 25 °C-on. $n'_B = 4,3$ mmól/g; $n'_A = 0,8$ mmól/g; $F_G = 4,3 \cdot 180 + 0,8 \cdot 120 = 870$ m²/g. $\Phi_B^* = 180$ m²/mmól; $\Phi_A^* = 120$ m²/mmól; $F_{BET} = 840$ m²/g; * a felületértékek irodalmi adatok [10].

felületmeghatározásnál igen jó egyezésnek tekinthető.

Az 1. táblázatban néhány adszorbens BET módszerrel és grafikus módszerrel meghatározott fajlagos felület értékét mutatjuk be.

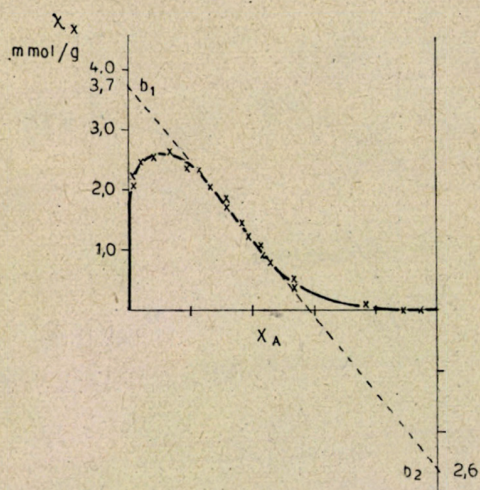
Aktív szén adszorbenseknél a legjobb eredményt a metilalkohol-benzol, etilalkohol-benzol, propilalkohol-benzol és az etilalkohol-széntetraklorid elegyekkel kaptuk, ugyanakkor mérés-technikailag is ezek az elegypárok váltak be a legjobban (4. típusúak).

A felsorolt elegypárokon kívül a vizsgáltak közül még a következő elegyek adnak grafikus kiértékelhető izotermát aktív szén esetében: ecetsav-benzol (4. típus); ecetsav-víz (3. típus); etilalkohol-víz (3. típus); butilalkohol-benzol (3. típus); propionsav-víz (3. típus); piridin-víz (4. típus); metanol-széntetraklorid (4. típus); aceton-benzol (4. típus); propilalkohol-víz (4. típus); kapronsav-széntetraklorid (4. típus) és ciklopentán-hexán (3. típus).

1. táblázat

 Néhány adszorbens BET módszerrel (F_{BET}) és grafikus módszerrel (F_G) meghatározott fajlagos felülete

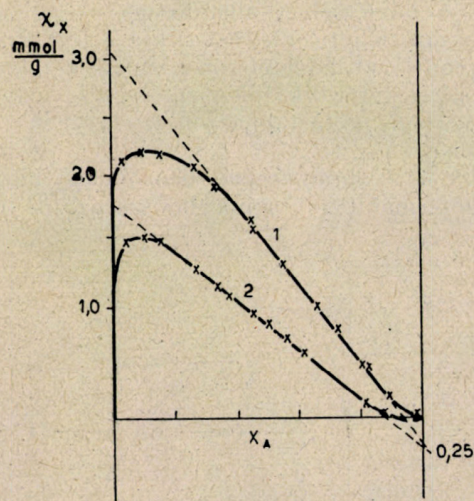
Adszorbens	F_{BET}	F_G	Elegy	Izoterma típusa	Irodalmi hivatkozás
Korom	116	127	ciklopentán-n-hexán	3	[2]
grafit	84	82	n-vajsav ciklohexán	3	[2]
Aktív szén	612	587	etilalkohol-benzol	4	[5]
Aktív szén	590	620	etilalkohol-benzol	4	
Aktív szén	840	870	etilalkohol-benzol	4	
Aktív szén	840	840	ecetsav-benzol	4	
Aktív szén	540	556	benzol-ciklohexán	3	[5]
Korom	81	81	benzol-ciklohexán	(1)—2	[6]
Szilikagél	580	560	metilacetát-benzol	1—2	[7]
Szilikagél	540	522	etilalkohol-benzol	4	
Szilikagél	340	340	toluol-n-heptán	(1)—2	[8]
Szilikagél	540	560	toluol-n-heptán	2	
Alumínium-oxid	184	174	piridin-ciklohexán	3	[9]
Alumínium-oxid	240	236	toluol-n-heptán	2	
Alumínium-oxid	212	207	etilalkohol-benzol	4	
Aktív szén	620	601	ecetsav-víz	3	



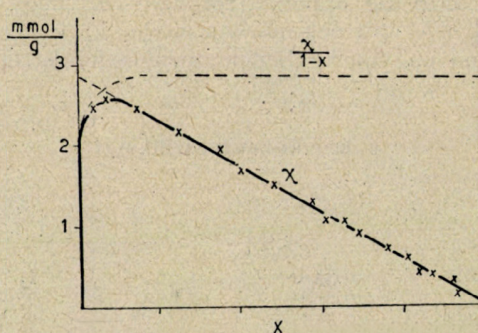
3. ábra. Ecetsav-víz elegy adszorpciós izotermája aktív szénen, 25 °C-on. $n'_E = 3,7$ mmól/g; $n'_V = 2,6$ mmól/g; $F_G = 601$ m²/g, $F_{BET} = 620$ m²/g, $\Phi_E^* = 120$ m²/g; $\Phi_V^* = 60$ m²/g. * = a felületértékek irodalmi adatok [11]

A 2. ábrán etilalkohol-benzol izotermáját mutatjuk be aktív szénen (4. típus). A 3. ábra az ecetsav-víz adszorpciós izotermát mutatja be aktív szénen.

A felsorolásból is látható, hogy elsősorban a 4. típusú, előjelváltásos izotermák alkalmazhatók a gyakorlatban. Ezeknél a leghosszabb a lineáris szakasz, itt adódik a legjobb egyezés a BET eredményekkel, az ilyen típusú izotermák közelítik meg a legjobban azt a határesetet, hogy a felületi összetétel változatlan egy adott szakaszon. Oxid-adszorbenseknél a felsorolt elegypárok általában nem alkalmazhatók, mert valamelyik komponens kemisorbealódik, bár nem egy közülük ugyancsak grafikusán kiértékelhető izotermát ad.



4. ábra. Etilalkohol-benzol adszorpciós izotermák szilikagélén, 25 °C-on. 1. izoterma: előkezeletlen szilikagél $n'_A = 3,1$ mmól/g, $n'_B = 0,25$ mmól/g, $F_{BET} = 280$ m²/g $F_G = 430$ m²/g. 2. izoterma: alkohollal előkezelt szilikagél-nél $n'_A = 1,8$ mmól/g; $n'_B = 0,25$ mmól/g, $F_{BET} = 260$ m²/g; $F_G = 240$ m²/g



5. ábra. Metilalkohol-benzol elegy adszorpciós izotermája előkezelt szilikagélén 25 °C-on; a $\chi - x$ és a $\frac{\chi}{1-x} - x$ görbék bemutatása egy 2. típusú izotermánál

Oxidadszorbensek fajlagos felületének meghatározási lehetőségei

A 4. ábra etilalkohol-benzol izotermákat mutat be szilikagélén. Az 1. izotermát előkezeletlen, a 2. izotermát alkohollal előkezelt (2 hétig alkoholban áztatott) szilikagélén vettük fel, amelyen már csak fizikai adszorpció van.

Az oxidadszorbensek előkezélése azonban a felület nagyságát jelentősen megváltoztatja, ezért olyan elegypárok jöhetnek elsősorban számításba, amelyeknél nincs kemisorpció. Ilyen pl. a benzol-heptán (2. típus), toluol-heptán (2. típus), metil-acetát-benzol (2. típus), toluol-i-oktán (2. típus).

A 2. típusú izotermák igen szélsőséges határesetet jelentenek. Ebbe a típusba elvileg csak azok az esetek sorolhatók, amelyeknél egy jelentős koncentráció-tartományban csak az egyik komponens képezi a határfelületi fázist. Ez szigorúan soha nem valósulhat meg, a gyakorlatban is csak abban az esetben, amikor az egyik komponens kemisorbealódik (metilalkohol-benzol-szilikagél, 5. ábra). Gyakori viszont az az eset, hogy az egyik komponens már kis egyensúlyi koncentrációknál (0,2–0,4 móltört) erősen feldúsul a felületen (x' elérheti a 0,85–0,95 értéket). Ebben az esetben a lineárisnak látszó izotermaszakasz grafikus kiértékelése a valóságosnál kisebb felületértéket ad.

Jobb eredményeket kapunk ilyenkor, ha a $\chi - x$ izoterma helyett a $\frac{\chi}{1-x} - x$ izotermát értékeljük ki, azaz a $\frac{\chi}{1-x}$ görbét extrapoláljuk az $x = 1$ tengelyig és az így kapott értéket tekintjük az erősebben adszorbealódó komponensből a teljes boritottsághoz szükséges mennyiségnek (n'_∞)

A $\frac{\chi}{1-x}$ összefüggés extrapolálása az $x = 1$ tengelyig az ún. 1–2. típusú átmeneti izotermák esetén egyértelműen az erősebben adszorbealódó komponens azon mennyiségét adja meg, amely a tiszta komponensből adszorbealódik (n'_∞), mert

$$\lim_{x \rightarrow 1} \frac{\chi}{1-x} = \lim_{x \rightarrow 1} n'_1 - n'_2 \frac{x}{1-x} = n'_\infty$$

abban az esetben, ha n'_2 magasabb rendben tart 0-hoz, mint az $\frac{x}{1-x}$, az 1–2. átmeneti izoterma

típusnál pedig éppen arról van szó, hogy a 2. komponens az 1-nek már viszonylag kis koncentrációjánál nagymértékben kiszorul a felületről.

2. táblázat

Metilacetát-benzol-szilikagél*			
x	x	χ	$\frac{\chi}{1-x}$
0,1	0,548	1,56	1,73
0,2	0,662	1,68	2,11
0,3	0,762	1,66	2,37
0,4	0,835	1,58	2,64
0,5	0,886	1,42	2,85
0,6	0,920	1,18	2,95
0,7	0,945	0,908	3,02
0,8	0,962	0,614	3,07
0,9	0,982	0,309	3,09
0,95	0,997	0,158	3,16

(gőzadszorpcióval $n'_{\infty \text{MAC}} = 3,2$)

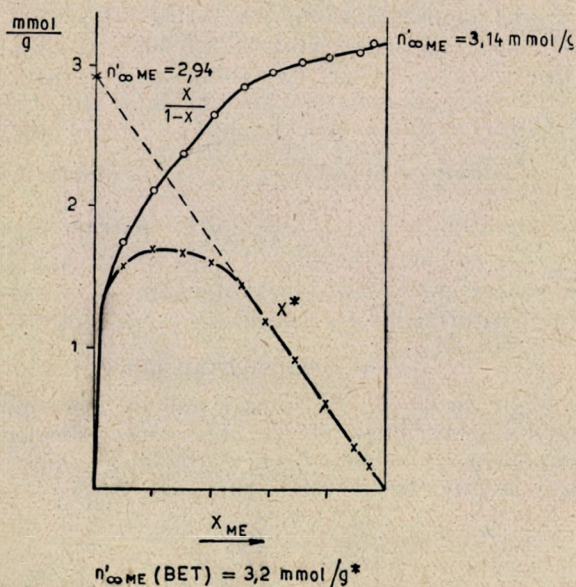
$\chi-x$ -ből $n'_{\infty \text{MAC}} = 2,94$

$\frac{\chi}{1-x}$ - x -ből $n'_{\infty \text{MAC}} = 3,14$

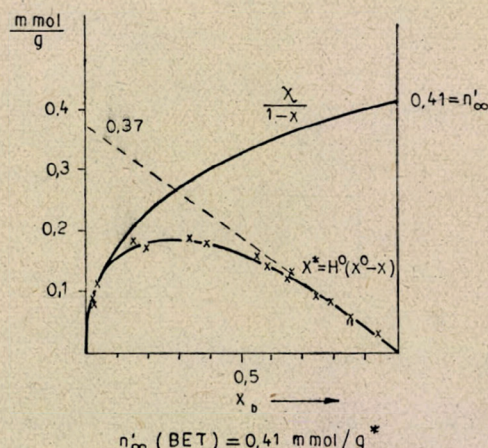
* Az x' és a gőzadszorpció érték irodalmi adat [6].

A 6., 7. ábrán és a 2. táblázatban a metilacetát-benzol-szilikagél és a benzol-ciklohexán-korom rendszer ilyen kiértékelését mutatjuk be.

A felületmeghatározás céljából felvett izotermánál az egyszerűbb számolás miatt célszerű a $\chi_s = G^0(s^0 - s)$ értéket ábrázolni a súlytört függvényében. (G^0 az elegy súlya 1 g adsorbensre vonatkoztatva, s_0 , ill. s a kiindulási és egyensúlyi súlytört). A lineáris szakasz meghosszabbítása ebben az esetben is az adott komponens határfelületi mennyiségét adja meg (g/g adsorbens). Az (1) és (2) összefüggés ugyanis ugyanolyan joggal vonatkoztatható a tömegekre is.



6. ábra. Metilacetát-benzol elegy adszorpció izotermája szilikagélen, 25 °C-on. * $A\chi$ és $n'_{\infty \text{BET}}$ irodalmi adat [10]



7. ábra. Benzol-ciklohexán elegy adszorpció izotermája kormon, 26 °C-on. * $A\chi$ és $n'_{\infty \text{BET}}$ irodalmi adat [10]

[...]

IRODALOM

- [1] Schay—Nagy: J. Chim. Phys. 149 (1961).
- [2] Cornford—Kipling—Wright: Trans. Farad. Soc. 58, 74 (1962).
- [3] Nagy—Schay: M. Kém. F. 66, 31 (1960).
- [4] Schay—Nagy—Szekrényesy: Per. Polytechn. 4. 95 (1960).
- [5] Kipling—Tester: J. Chem. Soc. 720 (1952).
- [6] Kipling—Peakall: J. Chem. Soc. 4054 (1954).
- [7] Kipling—Peakall: J. Chem. Soc. 4030 (1954).
- [8] Kiszelyov—Hopina—Eltyekov: Iz. Ak. Nauk. SzSzsZR, No. 6. 664 (1958).
- [9] Kipling—Peakall: J. Chem. Soc. 194 (1958).
- [10] Kipling, J. J.: J. Chem. Soc. 2373 (1957).
- [11] Blackburn—Kipling: J. Chem. Soc. 3819 (1954).
- [12] Blackburn—Kipling: J. Chem. Soc. 4103 (1955).