

ELEGYADSZORPCIÓS CSEREEGYENSÜLYOK KÜLÖNBÖZŐ FELÜLETI
TULAJDONSÁGU SZORBENSEKEN

egyetemi doktori értekezés

ZSEDNAI ÁGNES
okleveles vegyész

JÓZSEF ATTILA TUDOMÁNYEGYETEM KOLLOIDKÉMIAI TANSZÉKE

SZEGED

1984



B 2346

TARTALOMJEGYZÉK

	oldal
1. BEVEZETÉS	1
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	4
2.1. Elegyadszorpció szilárd/folyadék határfelületen	4
2.1.1. Az elegyadszorpció termodinamikai alapjai	4
2.1.2. Az elegyadszorpció kvantitatív le- írása	18
2.1.3. Az immerziós nedvesítés szabad- entalpiája	23
2.2. Az adszorpciót kísérő entalpiaváltozás	27
3. KISÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK	34
3.1. Kísérleti anyagok	34
3.2. Az alkalmazott vizsgálati módszerek	36
4. KISÉRLETI EREDMÉNYEK	42
4.1. Az adszorbensek fajlagos felületének és pórusszerkezetének meghatározása gázadszorpciós módszerrel	42
4.2. Az elegyadszorpciós mérések értékelése	44
4.2.1. Elegyadszorpciós mérések benzol/1/-n-heptán/2/ elegyben	45
4.2.2. Elegyadszorpciós mérések metanol/1/-benzol/2/ elegyben	56
4.3. Mikrokalorimetriás mérések	68
4.3.1. Az immerziós mikrokalorimetriás mérések eredménye	69
4.3.2. Áramlásos mikrokalorimetriás mód- szerrel nyert eredmények	74
4.4. Izotóp-molekulacserés mérések	89
5. AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELESE	95
5.1. Az entalpiafüggvény értelmezése a határ- felületi réteg összetételének ismeretében	95
5.2. A termodinamikai potenciálfüggvények megadása	106
6. ÖSSZEFOGLALÁS	116
7. IRODALOMJEGYZÉK	118

1. BEVEZETÉS

A szilárd anyagok, különösen a kolloid mérettartományba eső, vagy nagy fajlagos felületű részecskék több tulajdonsága, fizikai és kémiai viselkedése magyarázható a határfelület nagyságának, szerkezetének, energiájának ismeretében. Az adszorbensek fajlagos felülete és porus-méreteloszlása a gázadszorpciós mérések eredményéből többnyire egzaktul meghatározható.

Az adszorbens felületének energiájára és a felhasználásnál különösen fontos szilárd/folyadék határfelületi tulajdonságokra a szerves nemelektrolit elegyekben végzett elegyadszorpciós vizsgálatokból nyerhetünk információt. Kiszeljov, Schay és Nagy, valamint Kipling, Everett és Findenegg munkássága alapján lehetővé vált, hogy a határfelületi elegyadszorpció legfontosabb törvényeinek birtokában értékelni tudjuk a szorpciós folyamatokat, és az elegyadszorpciós többletizotermák analízisének eredményéből kiindulva jellemezzük a szilárd/folyadék határfelület tulajdonságait.

Az elegyadszorpciós méréseket jól kiegészítik a mikrok calorimetriás vizsgálatok, mivel így a határfelületi réteg anyagtartalmának és összetételének ismerete mellett a folyadékszorpció termodinamikai jellemzői is meghatározhatók. Szorpciós mikrok caloriméterben, bemerítéses mérés technikával ugyanis meghatározható a szilárd felület folyadékkal való kölcsönhatásakor fellépő nedvesedési entalpia, áramlásos mérés technikával pedig a kicserélődési entalpiaizoter-

ma, ami a határfelületi fázis összetételében bekövetkező változással van összefüggésben.

Munkám során különböző felületi szerkezetű és energiájú szilárd adszorbensek szorpciós viselkedését tanulmányoztam. Mivel célunk nem adott anyagoknak, hanem maguknak a szorpciós és nedvesedési folyamatoknak a vizsgálata volt, méréseinkhez olyan ismert szerkezetű, nagy fajlagos felületű adszorbenseket választottunk, melyeken ezek a folyamatok más zavaró jelenség nélkül játszódnak le, és melyek megfelelően mérhető szorpciós effektusokat biztosítanak. Erre a sik felületű grafit, a porusos, apoláris aktiv szén, valamint a porusos, poláris szilikagél bizonyult alkalmasnak.

A fentiekkel összhangban az adszorbenseken gázadszorpciós, folyadékelegy-adszorpciós és mikrokalorimetriás méréseket végeztem. Meghatároztam az adszorbensek fajlagos felületét, adszorpciós kapacitását, valamint a folyadékkal való kölcsönhatáskor fellépő nedvesedési entalpiaváltozást. Az elegyadszorpciós és a mikrokalorimetriás mérések eredményének összevetésével megadtam a nedvesedési folyamatot leíró termodinamikai potenciálfüggvényeket, azaz az entalpia, a szabadentalpia és az entrópia változását a folyadékelegy egyensúlyi összetételének függvényében. Számításokat végeztem arra vonatkozóan, hogy a határfelületi fázis összetételében bekövetkező változás hogyan befolyásolja az intermolekuláris kölcsönhatásokat az adszorpciós rétegben.

Munkám célja az volt, hogy ismert - különböző felületi energiájú és morfológiájú - adszorbensek vizsgálata során alapvető mérés technikai és kiértékelési tapasztalatokat szerezzünk a szilárd/folyadék kölcsönhatás áramlásos mikrokalorimetriás módszerrel történő vizsgálata terén. Ezen tapasztalatok birtokában lehetőség nyílik arra, hogy a tanszéken több mint két évtizede kutatott agyagásványok és organokomplexeik nedvesedésekor fellépő bonyolultabb folyamatokat is értelmezni tudjuk.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A szilárd/folyadék határfelületi jelenségek tanulmányozásánál az alapvető vizsgálati módszert az elegyadszorpciós és a mikrokakorimetriás mérések jelentik. Ezért ebben a fejezetben csak az ezekre vonatkozó irodalmi előzményeket kívánom összefoglalni. A kiegészítő mérések irodalmi vonatkozásaira a mérések eredményének ismertetésénél térek ki.

2.1. Elegyadszorpció szilárd/folyadék határfelületen

A szilárd/folyadék /S/L/ határfelületen a felületi erőter anizotrópiája az adszorpció jelenségéhez vezethet, ami a határfelületi rétegnek az oldat belsejéhez eltérő összetételében nyilvánul meg. Összetételváltozás természetesen csak a fluid fázis oldaláról következhet be. A komponensek adszorpciója lehet pozitív vagy negatív, aszerint, hogy a határfelületi rétegben feldúsulásuk vagy elszegényedésük következik-e be a homogén tömbfázishoz képest. Folyadékadszorpció esetén az adszorbens felülete mindig teljesen borítottnak tekinthető, az egyik komponens feldúsulása a határfelületi rétegben csak a másik megfelelő mennyiségének kiszorítása árán valósulhat meg.

2.1.1. Az elegyadszorpció termodinamikai alapjai

A szilárd/folyadék határfelületi elegyadszorpció alapvető törvényei Schay és Nagy, valamint Kipling és Everett

munkássága alapján váltak ismertté. A különböző iskolák sajnos különböző jelölésrendszert alakítottak ki, ami megnehezíti a tájékozódást az irodalomban. Munkámban a IUPAC 1972. évi ajánlása alapján kidolgozott, és a MTA Kolloidkémiai Munkabizottsága által jóváhagyott jelölésrendszert alkalmazom [1].

A reális rendszerek termodinamikai tulajdonságait Everett az ideális adszorpciós rendszerre vonatkozó összefüggések alapján vizsgálta, oly módon, hogy következetesen figyelembe vette az egyes paraméterek ideálistól való eltérésnek hatását [2,3]. A továbbiakban elsősorban Everett két alapvető közleményére támaszkodva ismertetem az elegyadszorpciós egyensúlyok termodinamikáját. Az alapvető összefüggéseket a szerző arra az esetre vezette le, ha tökéletes /perfekt/ oldat Langmuir típusu adszorpciós felülettel érintkezik. Ebben az esetben a folyadékfázis kvázikristályos modellel írható le, ahol a tömbfázist az adszorbens felületével párhuzamosan felhalmozott sík rétegek összességének tekintjük. Az adszorpciót monomolekulásnak tekintjük, a komponensek átlagmoltörtje a határfelülethez közvetlenül kapcsolódó réteget kivéve a teljes folyadékfázisban konstans. Az adszorbens felülete homogén, melyen az adszorptívum minden molekulája azonos nagyságu helyet foglal el. Az így kialakuló tökéletes, /perfekt/ monomolekulás adszorpciós réteg a reális rendszerek vizsgálatához szükséges összehasonlítási alap.

Everett statisztikus termodinamikai alapon vezeti le a rendszer állapotfüggvényeit. A konfigurációs entrópia:

$$S_{\text{konf.}} = R[n^S \ln n^S - n_1^S \ln n_1^S - n_2^S \ln n_2^S + n^\ell \ln n^\ell - n_1^\ell \ln n_1^\ell - n_2^\ell \ln n_2^\ell] \quad /1/$$

ahol $n^S = n_1^S + n_2^S$ a határfelületi rétegben levő anyag-mennyiség /Everett az $\underline{s}$ helyett felső $\underline{g}$ indexet használ/,

$n^\ell = n_1^\ell + n_2^\ell$ pedig az egyensúlyi tömbfázis molszáma.

A molekulák rezgéséből és rotációjából adódó termikus entrópia:

$$S_{\text{term.}} = n_1^S s_1^{*S} + n_2^S s_2^{*S} + n_1^\ell s_1^{*\ell} + n_2^\ell s_2^{*\ell} \quad /2/$$

ahol s_i^{*S} ill. $s_i^{*\ell}$ a megfelelő moláris termikus entrópiatagok, melyek függetlenek mind a határfelületi, mind a tömbfázisbeli összetételtől.

Továbbá, mivel idealitást és az adszorpciós helyek azonosságát feltételeztük, a rendszer energiája:

$$U = n_1^S U_1^S + n_2^S U_2^S + n_1^\ell U_1^\ell + n_2^\ell U_2^\ell \quad /3/$$

melyben U_i^S ill. U_i^ℓ a megfelelő moláris energiák, melyek szintén függetlenek mindkét fázis összetételétől.

A teljes rendszer szabadenergiája:

$$F = U - T/S_{\text{konf}} + S_{\text{term}} \quad /4/$$

Az elegyadszorpciós csereegyensúlyra érvényes az alábbi összefüggés:

$$/1/^S + /2/^{\ell} \rightleftharpoons /1/^{\ell} + /2/^S \quad /5/$$

A fázisváltási reakció során az 1. komponens dn_1 molja a határfelületről az oldatba megy, miközben a 2. komponens ugyanannyi molja a helyébe lép. A $dF/dn = 0$ egyensúlyi feltételt figyelembe véve adódik, hogy

$$\ln \frac{n_2^{\ell}}{n_1^{\ell}} - \ln \frac{n_2^S}{n_1^S} = \frac{\Delta_a U_2 - \Delta_a U_1}{RT} - \frac{\Delta_a S_2^{\times} - \Delta_a S_1^{\times}}{R} \quad /6/$$

ahol $\Delta_a U_i$ és $\Delta_a S_i^{\times}$ az adszorpciót kísérő energiaváltozás, illetve az adszorpciós entrópia termikus része,

$$\Delta_a U_i = U_i^S - U_i^{\ell}, \quad \Delta_a S_i^{\times} = S_i^{\times S} - S_i^{\times \ell} \quad /i = 1, 2/ \quad /7/$$

A molszámok helyett a megfelelő moltiporteket használva a /6/ egyenlet bal oldala a következő formát ölt:

$$\ln \frac{x_1^S x_2^{\ell}}{x_1^{\ell} x_2^S}, \text{ azaz } \frac{x_1^S x_2^{\ell}}{x_1^{\ell} x_2^S} = K_1, \quad /8/$$

$$\text{ahol} \quad K_1 = \exp \left[- \left[\frac{\Delta_a U_1 - \Delta_a U_2}{RT} - \frac{\Delta_a S_1^* - \Delta_a S_2^*}{R} \right] \right] \quad /9/$$

A /8/ egyenlet közvetlenül is megkapható az egyszerű egyensúlyi elveknek az /5/ kicserélődési reakcióra való közvetlen alkalmazásával /pl. [4]/. A /6/ egyenlet az oldat-adszorpcióra vonatkozó Langmuir egyenletnek tekinthető, melynek analógiáját a S/G határfelületre érvényes Langmuir adszorpciós izotermával a szerző igazolja is.

A kémiai potenciál a monomolekulás adszorpciós rétegben az alábbiak szerint definiálható:

$$\begin{aligned} \mu_i^S &= \partial F / \partial n_i /_{T,V,A,n_j} \\ &= \partial F / \partial n_i /_{T,V,\sigma,n_j} - \partial F / \partial A /_{T,V,n_i} \cdot \partial A / \partial n_i /_{T,V,\sigma,n_j} \\ &= \partial F / \partial n_i /_{T,V,\sigma,n_j} - \sigma a_i \end{aligned} \quad /10/$$

ahol σ a $\partial F / \partial A /_{T,V,n_i}$ mennyiséggel definiált felületi feszültség, a_i pedig az i -edik komponens parciális moláris "területe", ami tökéletes rendszerben azonos a komponens által a felületen elfoglalt területtel. A /10/ egyenletet a /4/, /1/, /2/ és /3/ egyenletekkel összefüggésbe hozva kapjuk, hogy

$$\mu_i^S = U_i^S - TS_i^{*S} + RT \ln x_i^S - \sigma a_i \quad /11/$$

vagy

$$\mu_i^S = \mu_i^{S^0} + RT \ln x_i^S - \sigma a_i \quad /12/$$

ahol $\mu_i^{s\theta} = U_i^s - TS_i^{*s}$ a standard kémiai potenciál.

Sokkal kényelmesebb azt az állapotot választani standardként, midőn az adszorbens a tiszta i komponenssel érintkezik. Ekkor a tiszta i -edik komponensre vonatkozó felületi kémiai potenciál:

$$\mu_i^{s,o} = \mu_i^{s\theta} - \sigma_i^o a_i \quad /13/$$

ahol σ_i^o az adszorbenssel érintkező tiszta i komponens határfelületi feszültsége.

A /12/ és /13/ egyenletet összevetve, valamint figyelembe véve, hogy egyensúlyban a tiszta folyadék kémiai potenciálja a határfelületi- és a tömbfázisban megegyezik, azaz $\mu_i^{s,o} = \mu_i^{l,o}$, adódik, hogy

$$\mu_i^s = \mu_i^{l,o} + RT \ln x_i^s - [\sigma - \sigma_i^o] a_i \quad /14/$$

A /14/ egyenlet alkalmas a nem tökéletes /imperfekt/ határfelületi fázis aktivitás koefficiensének definiálására /lásd alább/ is.

A nem ideális rendszerek vizsgálatánál a tömeghatás törvénye érvényességének megőrzése érdekében be kell vezetni f_i^s illetve f_i^l aktivitási koefficienseket, így /8/ általános formája biner elegy adszorpciós egyensúlyára /ha továbbra is fenntartjuk az azonos molekulaméretre vonatkozó kötést/:

$$\frac{x_1^s f_1^s x_2^l f_2^l}{x_1^l f_1^l x_2^s f_2^s} = K \quad /15/$$

Az aktivitási koefфициensek általában az idealitástól való eltérés mértékét adják valamely megfelelően választott viselkedés esetén. Tekintsük vonatkoztatási rendszernek a fentiekben ismertetett tökéletes monomolekulás adszorpciós rendszert, melyben a komponensek kémiai potenciálja a határfelületi rétegben:

$$\mu_i^{s,perf.} = \mu_i^{es} + RT \ln x_i^s - \sigma^{perf.} a_i \quad /16/$$

ami a /12/ egyenlettel azonos, csupán a további alkalmazás szempontjából fontos a standard állapotként választott tökéletes rendszerre vonatkozó mennyiségek megkülönböztetése a "perf" felső indexszel.

Ha a tiszta i -edik komponenssel érintkező adszorbenst tartalmazó rendszert tekintjük standard állapotnak, a /13/ egyenletet figyelembe véve a kémiai potenciál tökéletes határfelületi fázisban:

$$\mu_i^{s,perf.} = \mu_i^{s,o} + RT \ln x_i^s - [\sigma^{perf.} - \sigma_i^o] a_i \quad /17/$$

Az eddigi állításokból következik, hogy ha $x_1^s \rightarrow 1$, akkor

$$\mu_i^{s,perf.} \rightarrow \mu_i^{s,o}.$$



Az x_i^S határfelületi összetételű reális rendszer esetén, ha az i -edik komponens kémiai potenciálja a határfelületi fázisban μ_i^S és a határfelületi feszültség σ , az f_i^S aktivitási koefficiens a $[\mu_i^S + \sigma a_i]$ mennyiségnek a tökéletes rendszerben felvett értékétől való eltérésének mértéke.

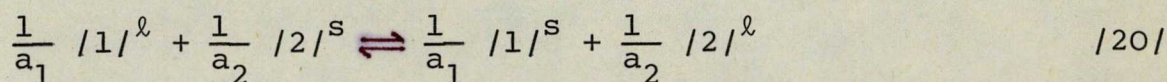
$$\ln f_i^S = \left[\mu_i^S + \sigma a_i - [\mu_i^{S, \text{perf}} + \sigma^{\text{perf}} a_i] \right] / RT \quad /18/$$

Igy /16/ alapján

$$\mu_i^S = \mu_i^{OS} + RT \ln x_i^S f_i^S - [\sigma - \sigma_i^O] a_i \quad /19/$$

és ha $x_i^S \rightarrow 1$, akkor $f_i^S \rightarrow 1$.

Biner elegyek adszorpciójakor az /5/ kicserélődési egyensúlyi reakció általánosan a következő formában írható fel:



melyre az egyensúlyi feltétel:

$$\frac{1}{a_1} \mu_1^\ell + \frac{1}{a_2} \mu_2^\text{S} = \frac{1}{a_1} \mu_1^\text{S} + \frac{1}{a_2} \mu_2^\ell \quad /21/$$

A tömbfázis aktivitási koefficiensét a szokott módon definiálva:

$$\mu_i^\ell = \mu_i^{\ell, O} + RT \ln x_i^\ell f_i^\ell \quad /22/$$

és feltételezve, hogy a molekulák mérete azonos, azaz $a_1 = a_2$, a /20/ reakció egyensúlyi állandója:

$$K = \frac{x_1^s f_1^s x_2^l f_2^l}{x_2^s f_2^s x_1^l f_1^l} \quad /23/$$

ahol

$$K = \exp \left[\frac{[\mu_1^{l,o} - \mu_1^{s,e}] - [\mu_2^{l,o} - \mu_2^{s,e}]}{RT} \right] \quad /24/$$

vagy

$$K = \exp \left[\frac{-a/\sigma_1^o - \sigma_2^o}{RT} \right] \quad /25/$$

Igy igazoltuk a fentiekben intuitív módon felírt /15/ egyenletet.

Everett az eddigi megfontolások alapján, valamint Gibbs adszorpciós egyenletének felhasználásával számolási módszert javasol f_i^s -nek a kísérleti adatokból való meghatározására. A módszer hiányossága, hogy nemcsak a rendszer adszorpciós tulajdonságait kell pontosan ismerni, hanem a tömbfázis gőznyomás adatait is. A szerző nem ismer olyan mérési eredményt, melyen a javasolt analízis kivitelezhető lenne.

Az f_i^s határfelületi aktivitási koefficiens más definíciója is ismeretes az irodalomban [5-7], de ezek a modellek még kevésbé bizonyultak használhatónak.

Másrészt Schay, bár szintén javasol egy módszert f_i^s meghatározására a Gibbs összefüggés alkalmazásával, a

felületi szabadenergia-többlet változásának meghatározásán keresztül, arra a következtetésre jut, hogy a monomolekulás adszorpció elmélete túl formális és kevésbé gyümölcsöző [8]. Véleménye szerint, mivel az egymolekulás adszorpciós réteg nem tekinthető önálló fázisnak, kétséges annak megengedhetősége, hogy az adszorpciós egyensúly leírásához olyan termodinamikai módszert használjunk, melyet önálló fázisok egyensúlyaira fejlesztettek ki, s melyek alapvetően ezen egyensúlyokra igazak. Vitathatatlan, hogy formálisan helyes összefüggések nyerhetők f_i^S bevezetésével, de kétséges, hogy ez a koeficiens valaha is konkrét értelmet nyer. Szerinte félrevezető a felületi szabadenergia-többletet és az adszorpciós réteg aktivitását két különálló paraméternek tekinteni, mivel mindkettő ugyanazon intermolekuláris erők megnyilvánulása.

Az a tény azonban, hogy f_i^S konkrét fizikai tartalma nem ismeretes, nem jelenti azt, hogy el kell vetnünk az Everett által javasolt modelleket. Ellenkezőleg, további paraméterek bevezetésével közelíthetjük vele a reális rendszerek tulajdonságait [3].

Továbbra is tartsuk fenn azt a feltételezést, hogy az adszorbens felülete homogén és a komponensek felületigénye megegyezik, de tekintsük regulárisnak mind a határfelületi- mind a tömbfázist. A rácsmodell szerint a reguláris oldat tulajdonságait az alábbi mennyiség bevezetésével tárgyalhatjuk:

$$\alpha = Nz \left[\epsilon_{12} - \frac{1}{2} (\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) \right] \quad /26/$$

ahol ϵ_{ij} /i, j = 1, 2/ a rács szomszédos helyein levő molekulák közti kölcsönhatási energia, N az Avogadro szám, z a legközelebbi szomszédok száma az adott rácsponton Guggenheim [9] szerint a z közvetlen szomszéd ℓ hányada az adott molekula rácssíkjában, m -ed része pedig ezen sík alatt, illetve fölött helyezkedik el, azaz

$$\ell + 2m = 1 \quad /27/$$

Lényegében ugyanazt az eljárást követve, melyet Guggenheim a szilárd/gáz határfelületre alkalmazott, de a megfelelő kölcsönhatásokat figyelembe véve, az alábbi egyenleteket nyerjük az adszorpciós egyensúly leírására:

$$\ln \frac{x_1^s x_2^\ell}{x_1^\ell x_2^s} = \ln K + \frac{\ell+m}{RT} \alpha (x_2^\ell - x_1^\ell) + \frac{\ell\alpha}{RT} (x_1^s - x_2^s), \quad /28/$$

ahol

$$K = \exp \left[- \left(\frac{\Delta_a H_1 - \Delta_a H_2}{RT} - \frac{\Delta_a S_1^* - \Delta_a S_2^*}{R} \right) \right] \quad /29/$$

$\Delta_a H_i$ a tiszta komponensek moláris adszorpciós entalpiája, $\Delta_a S_i^*$ pedig az adszorpciós entrópia termikus része [7]. Az elmélet alapján a határfelületi fázis aktivitási koefficiencia:

$$\ln f_1^s = \frac{\ell\alpha}{RT} /x_2^s/^2 + \frac{m\alpha}{RT} /x_2^\ell/^2 \quad /30/$$

Ezt, valamint a tömbfázis aktivitási koefficiensére adódó

$$\ln f_1^l = \frac{\alpha}{RT} /x_2^l/2 \quad /31/$$

összefüggést /23/ egyenletbe helyettesítve szintén /28/-hoz jutunk. Az adott modell egyetlen hátránya, hogy nem elégíti ki pontosan a Gibbs egyenletet. Ez a monomolekulás adszorpció feltételezéséből adódik. Defay és Prigogine [10] számításai szerint szilárd/gáz határfelületen az eltérés csökkenthető ha két adszorpciós réteget feltételezünk, és teljesen eltűnik, ha több rétegen keresztüli koncentrációváltozással számolunk [11]. Az elméleti számítások azonban azt igazolják, hogy a felület hatása nem terjed túl a második, harmadik adszorpciós rétegen [11, 12]. Ugy tűnik, nem tudunk olyan kiterjesztett számításokat végezni, amelyekkel pontosan megadható lenne a módszer ily módon fellépő hibájának mértéke. Ennek ellenére különböző kísérleti paraméterek ismeretében következtethetünk a /28/ egyenlet tulajdonságaira, számítások végezhetők a Δx_1^l -nek az x_1 -től való függésére, valamint az azeotróp jelentkezésének valószínűségére [3].

Az eddigi fejtegetéseknél feltételeztük, hogy a két molekulafajta felületigénye azonos. Ez sajnos nagyon ritkán teljesül. Általános esetben a felületigények aránya:

$$\beta = \frac{a_2}{a_1} \neq 1 \quad /32/$$

Ha az adszorbens 1 g-jának felületén $n^s/m = A/ma_1$ mol helyezhető el az 1-es komponensből, érvényes a következő egyenlet:

$$x_1^s - x_1^\ell = \frac{n^o \Delta x_1^\ell}{m} \left[\frac{x_1^\ell + \beta x_2^\ell}{(n^s/m) + (\beta-1)(n^o \Delta x_1^\ell/m)} \right] \quad /33/$$

ahol $\underline{m}$ az adszorbens tömegét jelenti.

Mivel a komponensek felületigénye különböző, a /20/ cserélődési reakcióra kell felírni az egyensúlyi állandót:

$$K = \left(\frac{x_1^s}{x_1^\ell} \right) \left(\frac{x_2^\ell}{x_2^s} \right)^{\frac{1}{\beta}} \quad /34/$$

Feltételezhetjük, hogy a különböző méretű molekulák kémiai potenciálja a kétdimenziós felületi rétegben Flory-Huggins típusu egyenlettel írható le, a bennük szereplő "felület-tört" a határfelületi fázis térfogattörtjével ϕ_i^s lesz azonos. Így az egyensúlyi állandó:

$$K = \left(\frac{\phi_1^s}{\phi_1^\ell} \right) \left(\frac{\phi_2^\ell}{\phi_2^s} \right)^{\frac{1}{\beta}}, \quad /34/$$

ahol

$$\phi_1^s = \frac{x_1^s}{x_1^s + \beta x_2^s} \quad \text{és} \quad \phi_2^s = \frac{\beta x_2^s}{x_1^s + \beta x_2^s} \quad /35/$$

Megengedhető közelítés β -t a tiszta komponensek móltérfogatának arányaként számítani.

Egyenleteinket olymódon vethetjük össze a kísérleti tapasztalatokkal, ha x_i^S értékeit a /33/-ből számítva /35/-be helyettesítjük, majd az így nyert térfogattörtek segítségével vizsgáljuk /34/ jobb oldalának állandóságát.

Az elmélet kiterjesztésekor együtt kell figyelembe venni az utóbbiakban vizsgált két hatást, azaz az eltérő molekulaméret**ek**ből és a molekulák közti kölcsönhatásokból adódó eltérést az idealitástól. Így a felületi kémiai potenciálok:

$$\mu_1^S = \mu_1^{S,O} + RT \ln \phi_1^S + RT \left(1 - \frac{1}{\beta}\right) \phi_2^S + \alpha \ell (\phi_2^S)^2 + \alpha m (\phi_2^\ell)^2 - \sigma a \quad /36/$$

$$\mu_2^S = \mu_2^{S,O} + RT \ln \phi_2^S - RT (\beta - 1) \phi_1^S + \beta \alpha \ell (\phi_1^S)^2 + \beta \alpha m (\phi_1^\ell)^2 - \beta \sigma a$$

ahol α , ℓ és m az intermolekuláris kölcsönhatásokkal kapcsolatos paraméterek /26/, /27/.

A fenti egyenleteket a tömbfázisra vonatkozó megfelelő összefüggésekkel együtt /20/ egyensúlyi reakcióra vonatkoztatva nyerjük, hogy:

$$\ln K = \ln \frac{\phi_1^S}{\phi_1^\ell} \left(\frac{\phi_2^\ell}{\phi_2^S} \right)^{\frac{1}{\beta}} + \frac{\alpha}{RT} [\ell (\phi_2^S - \phi_1^S) - (\ell + m) (\phi_2^\ell - \phi_1^\ell)] \quad /37/$$

A fenti modell, melyben feltételeztük, hogy az adszorpciós réteg egy molekula vastagságu és a felülettel párhuzamosan helyezkedik el, várhatóan igaz kis molekulák és több funkciós csoporttal rendelkező polimerek adszorpciójára. Az egy

funkciós csoporttal kapcsolódó hosszú molekulák adszorpciójára célszerű a modell olyan módosítása, mely figyelembe veszi a molekuláknak a felületre merőleges elrendeződését is. A folyadékelegy adszorpciót a folyadékfázis tulajdonságain kívül az adszorbens felületének szerkezete is jelentősen befolyásolja. A reális adszorbensek felületén a komponensek megkötése szempontjából különböző aktivitást mutató adszorpciós centrumok eloszlása statisztikus. A felületi heterogenitás hatását Rudzinski és munkatársai vizsgálták részletesen. Először ideális határfelületi- és tömbfázist feltételezve definiálták a felületet jellemző heterogenitási paramétert, mely a komponensek adszorpciós energiáinak eloszlási függvényével hozható kapcsolatba [13]. Későbbi munkáikban a folyadékfázis nemideális viselkedését különböző kölcsönhatási paraméterek bevezetésével vették figyelembe [14,15]. Modelljük alkalmas különböző mértékben módosított felületű agyagásványok, azaz ismert felületi mozaikszerkezettel rendelkező adszorbensek szorpciós tulajdonságainak leírására [16].

2.1.2. Az elegyadszorpció kvantitatív leírása

A kísérleti tapasztalatok Gibbs-féle elvek szerinti rendszerezése és egyértelmű leírása Schay és Nagy munkái alapján válik lehetőségessé [17]. Az adszorpció makroszkopikusan mérhető formában a szilárd adszorbenssel érint-

kezésbe hozott folyadékelegy összetételének megváltozásában nyilvánul meg. Így a felületen felhalmozott /és közvetlenül mérhetetlen/ anyagtöbbletet az egyensúlyi tömbfázisból hiányzó mennyiségként definiálhatjuk, azaz a fajlagos redukált elegyadszorpciós többlet $/n_i^{\sigma/n}/$:

$$n_i^{\sigma/n} = \frac{N^O}{m} /x_{i,o} - x_i/ = n^O \Delta x_i \quad /38/$$

ahol: N^O a folyadékelegy kiindulási molszáma

m az adszorbens tömege

$x_{i,o}$ és x_i az i komponens kiindulási, illetve egyensúlyi mólfrakciója a homogén folyadékfázisban.

Az $n_i^{\sigma/n} = f/x_i/$ elegyadszorpciós többlet izoterma fizikai tartalmát biner elegyekre a következő anyagmérleg szemlélteti:

$$n^O x_{1,o} = n_1^S + n_1 = n_1^S + /n^O - n^S/ x_1 \quad /39/$$

Az anyagmérlegből minden feltételezéstől mentesen kapjuk az

$$\begin{aligned} n_1^{\sigma/n} &= n^O /x_{1,o} - x_1/ = n_1^S - n^S x_1 = n_1^S x_2 - n_2^S x_1 = \\ &= n^S /x_1^S - x_1/ \end{aligned} \quad /40/$$

Ostwald-de Izaguirre-egyenletet, ahol $n^S = n_1^S + n_2^S$ a határfelületi fázis anyagtartalma. A /40/ egyenlet szerint tehát

a többletizoterma az $n_1^S = f/x_1/$, illetve az $n_2^S = f/x_1/$ un. egyedi izotermák kombinációjából adódik.

A biner elegyek adszorpciójából kísérletileg adódó többletizotermák Schay és Nagy szerint öt alaptípusba sorolhatók [17,18]. A többletizotermából azonban nem kapunk közvetlen felvilágosítást az egyedi izotermák menetére.

Kétkomponensű elegyek fizikai adszorpciójára, monomolekulás boritottságot feltételezve felírható a Williams-egyenlet:

$$n_1^S a_{m,1} + n_2^S a_{m,2} = a_s \quad /41/$$

illetve:

$$n_1^S + \beta n_2^S = n_{1,0}^S \quad /42/$$

ahol β az előzőekben már definiált relatív felületigény,

$n_{1,0}^S$ a tiszta komponensre vonatkoztatott adszorpciós kapacitás,

$a_s = n_{1,0}^S \cdot a_{m,1}$ az adszorbens fajlagos felülete.

A Williams-egyenletet összekapcsolva /40/ egyenlettel már lehetőségünk van az egyedi izotermák számítására [19,20].

Az adszorbensek fajlagos felületének kiszámításához szükség van az adszorpciós kapacitás meghatározására. Erre a szakirodalomban a következő három lehetőség vált ismertté [17,19-22]:

- 1./ extrapolációs /grafikus vagy Schay-Nagy-féle/ módszer,
- 2./ az un. lineáris egyedi izoterma módszer,
- 3./ az általánosított Everett-Klinkenberg módszer.

Az extrapolációs módszer a Schay-Nagy-féle izoterma-osztályozás szerinti II., III. és IV. típusu többletizoterma-
termáknál alkalmazható. Az említett típusok közös jellemzője, hogy az izoterma elég hosszú szakasza gyakorlatilag lineáris. A lineáris szakasz tengelymetszeteiből a határfelületi fázis anyagtartalma, azaz n_1^S és n_2^S meghatározható.

A tiszta komponensre vonatkoztatott adszorpciós kapacitás az un. relativ $n_1^{\sigma/n}/x_2 = f/x_1$ többletizoterma reprezentációból a következő összefüggés szerint határozható meg:

$$n_{1,0}^S = a + k \frac{\beta}{\beta-1} \quad /43/$$

Ha a relativ többletizoterma végső $/x_1 \rightarrow 1/$ szakaszát az

$$n_1^{\sigma/n}/x_2 = a + kx_1 \quad /44/$$

egyenes egyenletével közelítjük, akkor a és k paraméterek meghatározhatók és a /43/ egyenlet szerint $n_{1,0}^S$ számítható [17]. Ez a módszer elsősorban az I. izotermatípusnál javasolható adszorpciós kapacitás meghatározására.

A harmadik módszer alkalmazásakor az elegyadszorpciós többletet $x_1 x_2 / n_1^{\sigma/n} = f/x_1$ formában ábrázoljuk. A függvényt linearizált alakban Schay, Nagy és Fóti nyomán [23,24] a következő egyenlettel írhatjuk le:

$$\frac{x_1 x_2}{n_1^{\sigma/n}} = \frac{1}{n_{1,0}^s} \left[\frac{\beta}{s-1} + \frac{s-\beta}{s-1} x_1 \right], \quad /45/$$

ahol

$$s = \frac{n_1^s}{n_2^s} \frac{x_2}{x_1}$$

az elegyadszorpció elválasztási tényezője, β a felületigények, illetve az adszorpciós kapacitások viszonya, $\beta = n_{1,0}^s / n_{2,0}^s$.

Ismeretes, hogy az un. Everett-Klinkenberg reprezentáció tökéletes folyadékelegyek ideális adszorpciója, valamint igen erősen preferált adszorpció /II. izotermatípus/ esetén lineáris, illetve tartalmaz lineáris szakaszt és így lehetőséget ad az adszorpciós kapacitás számítására.

Az előjelváltásos többletizotermáknál az $x_1 x_2 / n_1^{\sigma/n} = f/x_1$ függvény átalakítható viszonylag egyszerű transzformációkkal olyan függvényekké, amelyek lineáris szakaszt tartalmaznak abban a tartományban, ahol a többletizoterma maga is lineáris [23,24]. A transzformált függvények közül külön

említést érdemel az

$$\frac{x_1/x_1^a - x_1/n}{n_1^\sigma/n} = \frac{x_1}{n^s} = f/x_1/ \quad /46/$$

függvény, amely a többletizotermánál jelentkező lineáris szakasznál szélesebb tartományban is egyenest ad. A számoláshoz x_1^a adszorpciós azeotróp összetétel ismerete szükséges, amely a többletizotermáhból /IV. és V. típus/ eleve ismert paraméter. A /46/ összefüggés egyenes egyenlete, mely irántangensének reciproka az adszorpciós kapacitást adja meg. A fenti transzformált függvény igen hasznosnak bizonyult a III. és IV. izotermatípus esetén az adszorpciós kapacitás meghatározására, illetve az extrapolációs módszer ellenőrzésére [25].

Az adszorpciós kapacitás és a molekuláris felületigények ismeretében számítható az adszorbens fajlagos felülete.

2.1.3. Az immerziós nedvesítés szabadentalpiája

A szilárd/folyadék felületi kölcsönhatás termodinamikai törvényei az általánosított Gibbs-Duhem típusu egyenlettel kifejezhetők [17,26]:

$$s^\sigma dT - v^\sigma dp + Z dF + \sum n_i^\sigma d\mu_i = 0. \quad /47/$$

A fenti egyenletben a $\underline{\sigma}$ jelölés az extenzív változók megfelelő többletét jelenti és ZdF kifejezés pedig a határfelületi energiát jelöli általános alakban felírva úgy, hogy $\underline{F}$ a megfelelő intenzitástényező, $\underline{Z}$ pedig a hozzátartozó extenzív változó /pl. a határfelület kiterjedésével azonosítható/.

Biner elegyek szilárd felületén történő adszorpciójára Schay szerint az általánosított Gibb-Duhem-egyenlet a következő konkrét alakban írható fel [26]:

$$s^{\sigma/2}/dT - v^{\sigma/2}/dp + m^a d\varepsilon' + n_1^{\sigma/2} d\mu_1 = 0. \quad /48/$$

ahol a $\sigma/2/$ indexelés a 2-es komponensre vonatkozó, un. relativ többletet jelenti. Ebben az egyenletben Schay a $\underline{Z}$ extenzív változót $\underline{m}^a$ -val, az adszorbens tömegével, a hozzácsatolt intenzitástényezőt pedig $\underline{\varepsilon}'$ -vel jelöli. Minden nagymértékben diszpergált szilárd testre önmagában is, vagyis vákuumban, tömör állapotához képest $\underline{\varepsilon}^a$ többletenergia jellemző és az adszorpció, illetve a nedvesedés ezt a többletet csökkenti. Ilyen értelemben vezethető be az

$$\varepsilon' = \varepsilon - \varepsilon^a \text{ és } \varepsilon' < 0 \quad /49/$$

jelölés a /48/ egyenletbe. Megjegyezzük, hogy a vonatkozó szakirodalomban $\underline{\varepsilon}'$ helyett általában $\underline{\varepsilon}$ -ra, illetve szilárd/folyadék határfelület esetében is az igen proble-

matikus felületi feszültségre szokták felírni a megfelelő összefüggéseket [27-29].

A folyadékadszorpciós izotermák kísérleti meghatározásának szokásos körülményei között, azaz állandó hőmérsékleten és nyomáson a /48/ egyenletből Gibbs adszorpciós izotermaegyenletének erre az esetre érvényes alakja következik:

$$-d\varepsilon' = \frac{n_1^{\sigma/2/}}{m a} d\mu_1 \quad /50/$$

Mivel a redukált és relatív többletek között a következő összefüggések állnak fenn [17]:

$$n_1^{\sigma/n/} = -n_2^{\sigma/n/} = x_2 n_1^{\sigma/2/} = -x_2 n_2^{\sigma/1/} \quad /51/$$

és mivel $d\mu_1 = RT d \ln a_1$, a behelyettesítések után /50/-ből kapjuk, hogy

$$-d\varepsilon' = RT \frac{n_1^{\sigma/n/}}{m a x_2} d \ln a_1 . \quad /52/$$

Integrálva a /52/ egyenletet a teljes összetétel-tartományban:

$$\varepsilon' / a_2=1/ - \varepsilon' / a_1=1/ = RT \int_{a_1=1}^{a_2=1} \frac{n_1^{\sigma/n/}}{1-x_1/} d \ln a_1 , \quad /53/$$

ahol $\varepsilon' / a_2=1/ - \varepsilon' / a_1=1/ = \varepsilon'_{2,0} - \varepsilon'_{1,0}$ a 2-es és 1-es tiszta

elegykomponens szilárd határfelületre vonatkozó többletenergiaaváltozás különbsége/ dimenziója pl. Joule/g/. A szakirodalomban számos utalás található a /53/ egyenlet alkalmazására [26-33].

Az adszorpció termodinamikai kerettörvényei szerint [17,31] a többletszabadentalpia a következő egyenlettel adható meg:

$$G^{\sigma} = H^{\sigma} - TS^{\sigma} = FZ + \sum \mu_i n_i^{\sigma} \quad /54/$$

Biner elegyek adszorpciója esetén $/FZ = m^a \epsilon' /$:

$$G^{\sigma/2/} = m^a \epsilon' + \mu_1 n_1^{\sigma/2/} \quad /55/$$

A legegyszerűbb esetben, amikor tiszta folyadékba merítjük az adszorbenst, a Gibbs-féle konvenció szerint nem következik be adszorpció, tehát $n_1^{\sigma/2/} = 0$. Ha $m^a = 1$ g, akkor /55/ egyenlet a következőre redukálódik:

$$G^{\sigma} = \epsilon' \quad /56/$$

ahol a /49/-ben definiált ϵ' az immerziós nedvesedés fajlagos szabadentalpiájával egyenlő, de ϵ' nem azonos a kalorimetriásan mérhető nedvesedési entalpiával /immerziós hővel/, az eltérést az /54/ egyenlet adja meg. Így a többletizoterma integrálásából kapott $\epsilon'_{2,0} - \epsilon'_{1,0}$ ér-

ték az 1-es és a 2-es tiszta komponensben történő immerziós nedvesítés fajlagos szabadentalpiájának különbsége. Egységnyi felületre vonatkoztatva $\Delta G_{2,1}^\sigma$ -gyel jelöljük.

2.2. Az adszorpciót kísérő entalpiaváltozás

Az izoterm mikrokalorimetriás vizsgálatokat széleskörűen alkalmazzák folyadékelegyek termodinamikai tulajdonságaink meghatározására [34]. Lényegesen kevesebb munka foglalkozik azonban a mikrokalorimetria alkalmazási lehetőségével az elegyadszorpciós egyensúlyok tanulmányozásánál.

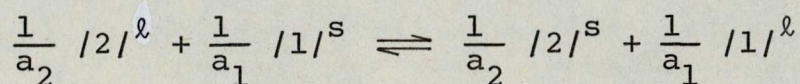
A szilárd/folyadék határfelületi kölcsönhatás mindig entalpiaváltozással jár, mely megfelelően érzékeny mérőberendezésben hőváltozásként detektálható. A S/L kölcsönhatás legegyszerűbb formája, ha minden szennyeződéstől megtisztított felületű szilárd adszorbenst valamely tiszta folyadékba merítünk. Az ekkor észlelt exoterm hőeffektus a nedvesedési hő, melyet a szilárd anyag tömeg- vagy felület-egységére vonatkoztatva adhatunk meg. Definíció szerint a $\Delta_w H$ immerziós vagy nedvesedési entalpia egy nedvesítő folyadékba teljesen bemerített szilárd test tartalmazó rendszer, valamint a különválasztott szilárd test és folyadék entalpiájának különbsége, állandó hőmérsékleten [1]. A nedvesedési hő nagysága jellemző a szilárd/folyadék határfelületi kölcsönhatás mértékére.

Az immerziós entalpia mérése, ha megfelelő összehasonlító rendszerrel rendelkezünk, alkalmas fajlagos felület meghatározására is [35].

A különböző összetételű elegyekben fellépő nedvesedési entalpia csak ideális esetben állítható elő a tiszta komponensekben mért nedvesedési hőkhöz egyszerű függvényeként [36]. A preferenciális adszorpció, valamint az adszorbens felületi heterogenitása a várt értéktől való jelentős eltérést okozhat. Ezen hatások figyelembe vételének lehetőségére az elegyekben mérhető nedvesedési entalpiák számításánál, az eredmények értékelésével együtt, a 4.3.1. pontban fogok kitérni.

A szilárd/folyadék határfelületi adszorpció tanulmányozása szempontjából hasznos és meglehetősen új módszer a cserélődési entalpiák meghatározása áramlásos mikrokalorimetriás méréssel. A módszer elméleti alapjait Findenegg és munkatársai közleményei alapján tekinthetjük át [37-39].

A cserélődési entalpiák definiálásához tekintsük ismét a /20/ adszorpciós csereegyensúlyi reakciót:



Az adszorpciót ebben az esetben is tekintsük monomolekulásnak. Az egyensúly feltétele állandó nyomáson és hőmérsékleten:

$$\Delta G = \sum \frac{1}{a_i} \mu_i = 0 \quad /57/$$

vagyis

$$\frac{1}{a_1} \mu_1^s + \frac{1}{a_2} \mu_2^l = \frac{1}{a_1} \mu_1^l + \frac{1}{a_2} \mu_2^s \quad /58/$$

A kicserélődési /vagy kiszorítási/ entalpia a rendszer teljes entalpiájában a cserélődési reakció során bekövetkező változás. Pontos definiálásához induljunk ki abból a feltételezésből, hogy a határfelületi fázis homogén és autonóm. Ez magában foglalja azt a feltételezést, hogy a nemideális elegyek elegyedési entalpiája a határfelületi fázisban független a tömbfázis összetételétől, csak a határfelületi fázisétól függ. A cserefolyamat megkezdése előtt az adszorbens felülete már teljesen borított, a határfelületi fázis az egyes komponensekből rendre $\bar{n}_1^s$, illetve $\bar{n}_2^s$ mennyiséget tartalmaz, mely egyensúlyban van a homogén tömbfázis $\bar{n}_1^l$, illetve $\bar{n}_2^l$ mennyiségeivel. A cserélődési folyamat befejeztével a megfelelő molszámok n_i^s , illetve n_i^l lesznek. Az egyes fázisok entalpiái a cserefolyamat előtt H_k / illetve után H_v / a következők:

$$H_k^l = \bar{n}_{1H_m,1}^l + \bar{n}_{2H_m,2}^l + (\bar{n}_1^l + \bar{n}_2^l) H_m^{E,l}(\bar{x}^l)$$

$$H_k^s = \bar{n}_{1H_m,1}^s + \bar{n}_{2H_m,2}^s + (\bar{n}_1^s + \bar{n}_2^s) H_m^{E,s}(\bar{x}^s)$$

$$H_v^l = n_{1H_m,1}^l + n_{2H_m,2}^l + (n_1^l + n_2^l) H_m^{E,l}(x^l)$$

$$H_v^s = n_{1H_m,1}^s + n_{2H_m,2}^s + (n_1^s + n_2^s) H_m^{E,s}(x^s)$$

/59/

ahol $H_{m,i}^S$ és $H_{m,i}^L$ a megfelelő moláris entalpia,
 $H_m^{E,S}/x^S$ és $H_m^{E,L}/x^L$ pedig a moláris /elegyedési/ többlet-
entalpia az adott összetételnél.

A cserefolyamat entalpiaváltozása:

$$\Delta_d H = /H_V^S + H_V^L/ - /H_K^S + H_K^L/ \quad /60/$$

A megfelelő kifejezéseket /59/-ből /60/-ba behelyettesítve és bevezetve a

$$n_1^S - \bar{n}_1^S = \Delta n_1 \quad ; \quad n_1^L - \bar{n}_1^L = -\Delta n_1 \quad /61/$$

$$n_2^S - \bar{n}_2^S = \Delta n_2 \quad ; \quad n_2^L - \bar{n}_2^L = -\Delta n_2$$

jelölést, a cserélődési entalpia a következőképpen adható meg:

$$\begin{aligned} \Delta_d H = & \Delta n_1 \Delta_a H_{m,1} + \Delta n_2 \Delta_a H_{m,2} + n^S H_m^{E,S}(x^S) - n^S H_m^{E,S}(\bar{x}^S) + \\ & + n^L H_m^{E,L}(x^L) - n^L H_m^{E,L}(\bar{x}^L) \end{aligned} \quad /62/$$

ahol:

$$\Delta_a H_{m,1} = H_{m,1}^S - H_{m,1}^L \quad \text{és} \quad \Delta_a H_{m,2} = H_{m,2}^S - H_{m,2}^L \quad /63/$$

a tiszta komponensek adszorpciós entalpiakülönbsége.

Híg oldatok esetén a tömbfázis elegyedési entalpiája nem számottevő, így a /62/ egyenlet jobb oldalának utolsó

két tagja elhanyagolható.

A /20/ cserélődési reakcióra

$$/n_1^S - \bar{n}_1^S/a_1 + /n_2^S - \bar{n}_2^S/a_2 = 0$$

/64/

$$\Delta n_1^S a_1 + \Delta n_2^S a_2 = 0$$

azaz

$$\Delta n_1^S = - \frac{a_2}{a_1} \Delta n_2^S = -\beta \Delta n_2^S$$

/65/

Igy a különböző felületigényű molekulák cserélődési entalpiája:

$$\Delta_d^H = \Delta n_2^S [\Delta_{a_{m,2}}^H - \beta \Delta_{a_{m,1}}^H] + n_{H_m}^{S,E,S}(x^S) - \bar{n}_{H_m}^{S,E,S}(\bar{x}^S) \quad /66/$$

Valamely tiszta komponensből az x_1^l egyensúlyi összetételű elegybe való átmenettel kapcsolatos cserélődési entalpiát részlépések sorozatán keresztül határozhatjuk meg, melyek során az egyensúlyi összetételt megfelelően kicsi Δx_1^l értékkel változtatjuk meg. Egy ilyen részlépés cserélődési entalpiája Δ_d^H/k , így a teljes entalpia-változás:

$$\Delta_d^H = \sum_k \Delta_d^H/k$$

/67/

A cserélődési entalpiának a részentalpiák szummázásával való előállítását az irodalomban kummulativ mérési mód-

szernek nevezik, szemben az egylépéses adszorpcióval vagy deszorpcióval, melynek során a határfelületi fázis anyag-tartalmának jelentős hányada egyszerre cserélődik ki [37-40].

Findenegg kimutatta, hogy az egyébként azonos kísérleti körülmények között kivitelezett egylépéses adszorpcióval és a kummulativ adszorpcióval nyert cserélődési entalpia-értékek lényegesen eltérnek egymástól [38]. A nagy különbséget a folyadékfázisban fellépő higulás okozza, mely az egyik komponens szelektív adszorpciójának következménye. Az egylépéses adszorpciónál jelentőssé válik a kaloriméter cellájában fellépő részleges elegyedési entalpia is, mely akkor jelentkezik, midőn a cellába az ottlevő folyadéktól igen eltérő összetételű elegyet áramoltatunk. Ez az effektus a kummulativ módszernél lényegesen kisebb, elhanyagolható [38], vagy megfelelő mérési technika alkalmazásával korrekcióba vehető /lásd. 4.3.2. pont/.

A $\Sigma \Delta_d H$ /vagy ha az entalpiákat az adszorbens tömeg-egységére vonatkoztatjuk: $\Sigma \Delta_d h$ / értékeket az egyensúlyi tömbfázis összetételének függvényében ábrázolva a cserélődési entalpiaizotermákat nyerjük. A fentiek értelmében a cserélődési entalpiaizoterma reverzibilitása, azaz hogy az adszorpció és a deszorpció abszolútértékben ugyanakkora entalpiaváltozást okozzon, csak a kummulativ módszer alkalmazása esetén várható el.

Findenegg rámutat, hogy ha a cserélődési entalpiákat az elegyadszorpciós mérésekből meghatározható felületi boritottság $\phi_1^s = n_1^s/a_s$ függvényében ábrázoljuk egyenes adódik, melynek meredekségéből a differenciálás moláris kicserélődési entalpia határozható meg [38]:

$$\Delta H_2(T, \phi_2^s) = \frac{\partial \Delta_d^H}{\partial n_2^s} \quad /68/$$

3. KISÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

3.1. Kísérleti anyagok

A bevezetésben leírt célkitűzésekkel összhangban az adszorbenseket olyan szempontok szerint választottuk ki, hogy felületük jól definiált, viszonylag ismert legyen; valamint olyan, hogy a szorpciós és nedvesedési folyamatokat ne zavarja más, pl. az agyagásványoknál fellépő kiséző-jelenség /duzzadás, dezaggregáció, stb./. Vizsgálatainkat elvégeztük sík felületű, pórusos, illetve poláris és apoláris adszorbenseken is.

A szerves nemelektrolit elegyek komponenseit úgy választottuk meg, hogy egyrészt kémiai szerkeztükből adódóan kellő polaritás-különbséggel rendelkezzenek, másrészt a törésmutatók közötti különbség olyan nagy legyen, hogy a koncentráció változás következtében bekövetkező törésmutató változás differenciál interferométerrel megmérhető legyen.

3.1.1. Grafit

Printex 300 márkajelű, gyöngyösített elektrografitot használtunk; melynek felületét, az esetleges szennyeződésektől való megtisztítás érdekében Soxhlet készülékben 50 óráig tartó extrahálással n-heptánnal kezeltük.

3.1.2. Szilikagél

A Reanal gyártmányu, alt. minőségű szilikagélt dörzsmozsárban aprítottuk, majd szitálással elválasztottuk az 1 és 2 mm közti szemcséket. Vizsgálatainkhoz ezt a frakciót használtuk fel.

3.1.3. Metanollal extrahált szilikagél

A 3.1.2.pont szerinti szilikagélt metanollal kezeltük 50 óráig, Soxhlet készülékben.

3.1.4. Aktiv szén

Filtrisorb-400 márkajelű /Chemviron, Affiliate of Merck and Co., Rahway, N.J., USA/ aktiv szenet használtunk minden további módosítás nélkül.

3.1.5. Metanollal extrahált aktiv szén

A 3.1.4.pont szerinti aktiv szenet metanollal kezeltük 50 óráig, Soxhlet készülékben.

3.1.6. Folyadékelegyek készítése

A szerves nemelektrolit elegyek készítéséhez Reanal gyártmányu, alt. tisztaságú metanolt, etanolt és n-heptánt, illetve Biogál gyártmányu, szintén alt. benzolt használtunk. Az elegykomponenseket kb. 400 K-en, vákuumban aktivált, Merck molekulaszűrőn /0,4 μ m/ szárítottuk a meg-

felelő előírás szerint. A kívánt összetételű elegyeket tömegméréssel készítettük és felhasználásig jól záró csiszolatos lombikban, hűtőszekrényben tároltuk.

3.2. Az alkalmazott vizsgálati módszerek

3.2.1. Nitrogénadszorpciós mérések

A nitrogénadszorpciós vizsgálatokat gázvolumentrikus módszerrel végeztük 77,4 K hőmérsékleten. A mérés megkezdése előtt a mintákat az adszorpciós térben 423 K-en, 10^{-2} mbar nyomáson 48 órát szárítottuk.

A holt-térfogat meghatározása hélium gázzal történt. A hélium leszivatása után tisztított nitrogén gázt adszorbeáltattunk a vizsgált mintákon.

3.2.2. Elegyadszorpciós vizsgálatok

Az elegyadszorpciós mérésekhez az adszorbenseket és a folyadékkelegyeket a 3.1. pontban leírtak szerint kezeltük, illetve készítettük. Az adszorbensek aktiválása - a levegőből adszorbeált vizsgőz eltávolítása - céljából a mintákat a bemérés előtt 400 K-en, vákuumban 10^{-2} mbar/ 48 órán át szárítottuk. Ezután az adszorbens megfelelő /az adott rendszertől függő/ mennyiségét 20 cm^3 -es száraz, jól záró csiszolattal ellátott kémcsövekbe mértük. Erre pipettáztuk a megfelelő összetételű elegy $10\text{-}10\text{ cm}^3$ -ét. A kémcsöveket parafinnal zártuk le légmentesen. Időnként

Összerázva, 48 órát állni hagytuk $298 \pm 0,5$ K hőmérsékleten.

A kiindulási és az egyensúlyi elegy közti koncentrációkülönbséget Zeiss folyadékinterferométerrel mértük.

A mért skálarész értékekből a redukált többletet $n_1^{\sigma/n/}$ R-40-es számítógéppel számoltuk, az alábbi összefüggések alapján:

$$n_1^{\sigma/n/} = \frac{W_0 \Delta c_1}{m} \cdot \frac{1}{M_2 c_1 + M_1 / 1 - c_1 /} \quad /69/$$

ahol W_0 a bemért elegy tömege

Δc_1 az 1. komponens koncentrációváltozása tömeg-törtben

M_1 az 1. komponens móltömege

M_2 a 2. komponense móltömege

m az adszorbens tömege

A Δc_1 koncentrációváltozást az interferométerről leolvasott skálarészből a korábban minden elegysorra meghatározott kalibrációs összefüggések figyelembe vételével számoltuk [41].

A folyadékfázis egyensúlyi összetétele a

$$x_1 = \frac{M_2 c_1}{M_2 c_1 + M_1 / 1 - c_1 /} \quad /70/$$

összefüggés alapján, $c_1 / = c_{1,0} + \Delta c_1 /$ egyensúlyi koncentráció ismeretében számítható.

Az izotermák kiértékelésére kidolgozott program az elegy-adszorpciós többleten és az egyensúlyi koncentráción kívül az adszorpciós kapacitás meghatározásához, valamint a folyamatot kísérő szabadenergiaváltozás kiszámításához szükséges függvényeket megadja.

3.2.3. Immerziós mikrok calorimetriás vizsgálatok

A szilárd/folyadék határfelületi kölcsönhatásra jellemző immerziós nedvesedési entalpiát $\Delta_w h$ / LKB-2107 típusu szorpciós mikrok caloriméterrel határoztuk meg $298,1 \pm 0,02$ K hőmérsékleten. Az immerziós mérőcellába bemért adszorbens tömegét 30-80 mg között változtattuk. Az adszorbensek szárítását a mérőcellában végeztük 423 K hőmérséklet, 10^{-2} mbar nyomáson. A mérés során a folyadék az adszorbens vákuum-tiszta felületét nedvesíti. Az immerziós nedvesedési entalpia kiszámításánál korrekcióba kell venni a mérőcella kinyitását és a folyadék beömlését kísérő exoterm hőeffektust is.

3.2.4. Áramlásos mikrok calorimetriás vizsgálatok

A méréseket LKB-2107 típusu szorpciós mikrok caloriméterrel végeztük. Az elegyadszorpciós méréseknél leírtak szerint előkezelt adszorbens 0,2-0,3 g-ját a műszer átfolyós cellájába töltöttük, majd elárasztottuk a vizsgálandó elegy-sor egyik tiszta komponensével. Ez mérés technikai okból metanol-benzol elegy esetén a metanol, benzol-n-heptán elegyek esetén pedig a benzol volt. Ezt a tiszta folyadékot áramol-

tattuk át az adszorbensen mindaddig, míg a műszer alapvonalala nem stabilizálódott, jelezve a hőcsereegyensúly beálltát. Ekkor a tiszta komponenstől legkevésbé eltérő móltömegű elegyet adtuk az adszorbensre, és mértük a határfelületi fázisban végbemenő cserélődéssel kapcsolatos hőváltozást. Az egyensúly beálltával /20-50 perc/ a sorban következő elegyet áramoltattuk át az adszorbensen, addig, míg el nem jutottunk a másik tiszta komponensig, majd ismét lépésenként vissza az eredetiig.

A detektált csucskok területéből a megfelelő kalibrációval számítottuk a cserélődési entalpiák bruttó értékét $\Delta_d^{h_b}_{ij}$ /. A valódi cserélődési entalpia kiszámításához az így nyert adatot korrigálni kell azzal a hőváltozással, melyet a különböző móltörtű elegyeknek a mérőcellában történő keveredése okoz.

3.2.4.1. Az elegyedési hőök meghatározása

A különböző összetételű folyadékelegyek keveredése által okozott entalpiaváltozás meghatározása érdekében a mikrokaloriméter átfolyós celláját olyan anyaggal kellett megtölteni, ami elég jól modellezi az adszorbensnek a cellában való elhelyezkedését, de nem lép kölcsönhatásba egyik elegykomponenssel sem. Erre a célra a teflont találtuk alkalmasnak, melyet adszorbenseink szemcseméretével azonos nagyságúra aprítottunk. Lépésenként meghatároztuk az elegye-

dési entalpiákat $\Delta_{\text{mix}}^{h^b}$ mindkét irányban, majd az egyes komponens móltörtjének függvényében ábrázoltuk azokat. A b felső index azt jelenti, hogy bruttó értékről van szó, mely a mérőcellában jelenlevő teljes folyadékmennyiségre vonatkozik. Mivel ez jó közelítéssel megegyezik a kicserélődési entalpiák mérésekor jelenlevő folyadék mennyiségével, $\Delta_{\text{mix}}^{h^b}$ változatlan formában veendő korrekcióba. Itt is, és a későbbiekben is, minden entalpia értéket a végső koncentrációhoz rendeltünk. Az így nyert kalibrációs görbéből minden összetétel-változáshoz leolvasható a megfelelő elegyedési entalpia.

3.2.5. Izotóp-molekulacserés vizsgálatok

Ezen méréseket a Budapesti Műszaki Egyetem Vegyész-mérnöki Karának Alkalmazott Kémia Tanszékén végeztem, belöldi ösztöndijasként.

Az izotóp molekulacsere-kinetikai módszer a szilárd felületen adszorbeálódott folyadékmolekula és az egyensúlyi, homogén folyadékfázis azonos molekulája közti cserélődési reakció vizsgálatára alkalmas [42].

A jelzéshez ^{14}C izotópot használtunk. Radioaktív metanol sajnos nem állt rendelkezésünkre, így kénytelenek voltunk a homológ sor következő tagját, az etanolt használni. Tapasztalataink szerint a metanol-benzol és az etanol-benzol elegyek elegyadszorpciós viselkedése nem tér el egymástól /lásd 4.2.2.pont/ így ez a helyettesítés az eredmények alkalmazhatóságát nem befolyásolja.

A vizsgálandó adszorbens 0,2-0,3 grammját a ^{14}C -gyel jelzett folyadékkal nedvesítettük $i = 7 \cdot 10^6 \text{ cpm g}^{-1}$. Az adszorpciós egyensúly beállta után a fázisokat szétválasztottuk. Lényeges, hogy lehetőleg csak az adszorbeált réteg maradjon a szilárd fázis felületén, ugyanis a nem kötött molekulák pillanatszerű cseréje nagymértékben zavarja az értékelést. A fázisválasztás után mértük az adszorbens tömegnövekedését, majd ismert mennyiségű, az aktívval azonos minőségű inaktív folyadékkal hoztuk össze azt. Az inaktív folyadék mennyiségét úgy választottuk meg, hogy az az aktívénak kb. 100-szorosa $/30-40 \text{ cm}^3/$ legyen, így a többszörös mintavétel miatt előálló térfogatcsökkenés nem befolyásolja döntően a cserefolyamat kinetikáját. Az egyensúly beállítását folyamatos keveréssel segítettük elő. A kezdeti pillanatban, majd a cseresebességtől függő gyakorisággal további 12-15 alkalommal mintát vettünk a folyadékfázisból. A törzsoldat, valamint az egyes minták intenzitását Packard TRI-CARB folyadék-szcintillációs spektrométerrel mértük. Szcintillációs koktélnként 2,5-difenil-oxazol /PPO/ 3 g dm^{-3} koncentrációjú toluolos oldatát használtuk, amelyben a hullámhosszeltoló 1,4-/5-feniloxazolil/benzol /POPOP/ volt $/0,3 \text{ g dm}^{-3}/$. A háttérrel korrigált, és a folyadékfázis tömegegységére vonatkoztatott intenzitásokat az idő függvényében ábrázolva meghatároztuk az i_∞ határintenzitást. Ennek ismeretében megadható az

$$\ln/1 - \frac{i}{i_\infty}/ = f/t/ \quad /71/$$

melyből a cserefolyamat sebességi állandója számítható.

4. KISÉRLETI EREDMÉNYEK

4.1. Az adszorbensek fajlagos felületének és porusszerkezetének meghatározása gázadszorpciós módszerrel

A 3.2.1. pontban ismertetett módszerrel meghatározott nitrogénadszorpciós izotermák az 1-3. ábrán láthatók. Az adszorbensek fajlagos felületét a $V^S = f/p_r$ függvények szokásos linearizált alakjának felhasználásával számítottuk /1. táblázat/.

A porusos adszorbenseknél /szilikagél, aktiv szén/ kiszámítottuk a p_r értékekhez tartozó kapilláris sugarakat a Kelvin egyenlet felhasználásával.

A $V^S = f/r_k$ függvények /2., 3. ábra/ meredek felfutása arra utal, hogy az adszorbátum nagy része a szűk porusokban halmozódik fel. Ezt még szemléletesebben mutatják a 4.-5. ábrán feltüntetett százalékos eloszlási függvények. Látható, hogy szilikagél esetén /4. ábra/ a megkötött nitrogén 65 %-a; aktiv szénen pedig /5. ábra/ 71 %-a van 0,3 nm-nél kisebb sugaru porusokban. Az adszorbensek felületi szerkezetének minősítésére jól használható a de-Boer és munkatársai által kidolgozott "t-módszer" [43,44]. Ennek alapja, hogy egy jól definiált felületű, nem porusos adszorbensen meghatározták a nitrogénadszorpciós izotermát, majd a BET egyenletből számított V_m^S monomolekulás adszorpciós kapacitás ismeretében kiszámították az adszorpciós réteg statisztikus vastagságát t a következő összefüggéssel:



$$t = 3,54 \frac{V^S}{V_m^S} / \text{\AA} / \quad /72/$$

ahol V^S a különböző relatív nyomásokhoz tartozó adszorbeált térfogat, a $3,54 \text{ \AA}$ pedig egy adszorbeált nitrogén réteg vastagsága.

Az így számított t értékeket a relatív nyomás $/p_r/$ függvényében ábrázolva egy un. univerzális t görbét kaptak, mely a kísérletek tanúsága szerint minden azonos típusú, sík felületű adszorbensre egyforma lefutású.

Méréseink kiértékelésénél a deBoer és munkatársai által megadott univerzális $t = f/p_r/$ függvény felhasználásával meghatároztuk a mindenkor relatív nyomáshoz tartozó statisztikus rétegvastagságot, majd ennek függvényében ábráztuk a V^S adszorbeált mennyiséget. Ezen görbék az adszorbensek porusosságától függően más-más alakúak.

A grafit esetében /6. ábra/ a $V^S = f/t/$ függvény az origóból kiinduló egyenes, ami arra utal, hogy a grafit sík felületű, nem porusos és felületén nem játszódik le kapilláris kondenzáció [45]. Az egyenes meredekségéből az

$$a_t^S = 15,47 \frac{dV^S}{dt} / \text{m}^2 \text{g}^{-1} / \quad /73/$$

egyenlet alapján számított fajlagos felület $/a_t^S = 61,2 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}/$ jól egyezik a BET izoterma linearizált alakjából meghatározott $56,1 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ értékkel.

A szilikagél és az aktív szén $V^S = f/t/$ görbéi /7. ábra/ a kis relatív nyomás értékeknél lefele elhajlanak. Ez

azt jelzi, hogy a mikroporusok eltömődése miatt csökken az adszorbeálódó nitrogén molekulák számára hozzáférhető felületrész [45]. A nagyobb gőznyomásnál jelentkező egyenes szakasz az adszorpciós réteg további kiépülésével kapcsolatos, így meredekségéből a külső felület nagysága határozható meg. Az adszorbensek felületének szerkezetére vonatkozó adatokat az 1. táblázatban foglaltuk össze. A porusfelületre megadott érték a BET-felület és a külső felület különbségeként adódott százalékos érték jól egyezik a BET izoterma kiértékelésekor az $V_k \leq 3 \text{ \AA}$ méretű porusok mennyiségére kapott adatok.

1. táblázat

A nitrogénadszorpciós mérések eredményei

adszorbens	a_{BET}^s	a_t^s	a_{porus}^s	
	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$			
grafit	56	61	-	-
szilikagél	557	235	322	58%
aktív szén	835	184	651	78%

4.2. Az elegyadszorpciós mérések értékelése

Az elegyadszorpciós méréseket a 3.2.2. pontban leírtak szerint végeztük el. A mérések két fő csoportra oszthatók:

a benzol - n-heptán, illetve a metanol - benzol elegyben végzettek.

4.2.1. Elegyadszorpciós mérések benzol /1/ - n-heptán /2/ elegyben

Ezen elegypár vizsgálata azért volt érdekes számunkra, mert mindkét komponens apoláris, szorpciós szempontból csak abban különböznek egymástól, hogy az egyikük π -elektronszextett miatt polarizálható. Az elegykomponensek közötti kölcsönhatások nem jelentősek és az adsorbensekhez várhatóan csak van der Waals-erőkkel kötődnek.

Elegyadszorpciós szempontból a legegyszerűbb viselkedés a sík felületű, kis felületi energiájú adszorbensünkön, a grafiton várható. Ezt a várakozást a kísérleti tapasztalat igazolja is: az izoterma a Schay-Nagy-féle izotermaosztályozás szerint I-es típusú. Itt azonban komoly mérés technikai problémával kellett szembenéznünk: a mérendő effektusok a mérési módszer hibahatárán mozognak. Ezt az okozza, hogy egyrészt a grafit fajlagos felülete meglehetősen kicsi /1. táblázat/, másrészt az elegykomponensek már említett kémiai hasonlósága miatt az adszorpciós képességük között is csekély különbség mutatkozik. Az interferometriás mérés nagyobb utkülönbség létrehozásával, tehát nagyobb uthosszu mérőküvetta használatával

tehető érzékenyebbé. Ehhez növelni kellene a bemért elegy mennyiségét, de ez nem megoldható, mivel az effektus növeléséhez a szilárd - folyadék arány éppen ellenkező irányu módosítására lenne szükség. Ezek alapján a mérési hiba csökkentésének egyetlen módja, ha nagyszámu mérés átlagával számolunk. A 2. táblázatban az átlagos egyensulyi koncentrációhoz rendelhető átlagos elegy-adszorpciós többleteket tüntettük fel a statisztikus szórás százalékos értékével.

2. táblázat

Elegyadszorpciós többletizoterma belzol /1/ - n-heptán /2/ elegyben grafiton

$\bar{x}_1$	$\frac{\overline{\sigma}}{n_1}$ mmol g ⁻¹
0,097	0,0226 ± 64 %
0,195	0,0074 ± 72 %
0,290	0,0198 ± 36 %
0,396	0,0399 ± 42 %
0,499	0,0266 ± 35 %
0,596	0,0349 ± 13 %
0,704	0,0293 ± 40 %
0,803	0,0194 ± 45 %
0,894	0,0133 ± 62 %

A mérési eredményeket ábrázolva /8. ábra/ látható,

hogy az izoterma I-es típusu és hogy a benzol a teljes elegyösszetétel-tartományban jobban adszorbeálódik, mint a heptán; végig a benzol többlete a pozitív. A 6. ábráról azonban az is megállapítható, hogy a mérési adatok nagy szórása miatt további kiértékelésre alkalmatlan, sem az egyedi izotermákat, sem az adszorbens fajlagos felületét nem lehet belőle meghatározni. Az I-es típusu izotermák kiértékelésére alkalmas ún. "lineáris egyéni izoterma"-módszer [17] alkalmazásához az izoterma végső $/x \rightarrow 1/$ szakaszának nagyon pontos ismeretére van szükség. Az $n_1^{\sigma/n}/x_2$ reprezentáció számításakor, az egyre kisebb x_2 -vel való osztás következtében az $n_1^{\sigma/n}$ szórása pl. az $x_1 = 0,8$ pontban 5-, az $x_1 = 0,9$ pontban 10-, az $x_1 = 0,95$ -nél pedig már 20-szorosára nő.

A benzol és a n-heptán közti különbség jobban megmutatkozik a nagyenergiájú, poláris szilikagélen történő adszorpciójuk során. Mind a sima, mind az extrahált szilikagél esetében I-II-es átmeneti izoterma adódik /3. táblázat és 9. ábra/. Az izotermák meredek felfutása az $x_1 \leq 0,3$ tartományban a benzol preferált adszorpciójára utal. A metanollal extrahált szilikagél izotermája a teljes elegyösszetétel-tartományban az eredeti adszorbens izotermája alatt fut, ami azt jelzi, hogy az 50 órás metanolos kezelés során a metanol egy része irreverzibilisen a felület legaktívabb, kemisorpcióra hajlamos helyeihez kötődött. Egyik izoterma sem rendelkezik megfelelően hosszú lineáris szakasszal, így a Schay-Nagy-féle grafikus

kiértékelési mód [17] csak nagy bizonytalansággal lenne alkalmazható. Mivel az izoterma átmeneti típusu, megpróbáltuk alkalmazni az I-es típusra kidolgozott "lineáris egyéni izoterma"-módszert, de itt sem kaptunk jól értékelhető ábrázolást.

3. táblázat

Elegyadszorpciós többletizotermák benzol /1/ - n-heptán /2/ elegyben

a/ adszorbens: szilikagél

x_1	$n_1 \sigma/n/$ mmol g ⁻¹	$\frac{x_1 x_2}{n_1 \sigma/n/}$
0,090	0,9157	0,089
0,172	1,2944	0,110
0,285	1,3605	0,150
0,379	1,2932	0,182
0,493	1,1412	0,219
0,589	0,9130	0,265
0,696	0,6938	0,305
0,802	0,4249	0,374
0,899	0,1995	0,456

b/ adszorbens : metanollal extrahált szilikagél

x_1	$n_1^{\sigma/n/}$ mmol g ⁻¹	$\frac{x_1 x_2}{n_1^{\sigma/n/}}$
0,091	0,7537	0,110
0,175	0,8480	0,170
0,287	0,9732	0,210
0,382	0,9332	0,253
0,495	0,8107	0,308
0,590	0,6942	0,349
0,696	0,5524	0,383
0,802	0,3285	0,483
0,899	0,1716	0,530

Jól használhatónak bizonyult azonban az izotermák Everett-Klinkenberg reprezentációja. Az $x_1 x_2 / n_1^{\sigma/n/} = f/x_1/$ függvény a kezdeti szakaszon jól értékelhető egyenest ad /10. ábra/. A függvény x_1 szerinti differenciálja általános esetben $\frac{1}{n_1^S} \cdot \frac{S-\beta}{S-1}$ /lásd /45/ egyenlet/. Tökéletes elegyek adszorpciójakor $\beta \approx 1/$ vagy preferált adszorpciónál $S \gg 1/$ az $(S-\beta)/(S-1)$ tényező csak kevésbé, vagy egyáltalán nem tér el 1-től, így a függvény lineáris, meredeksége az adszorpció kapacitás reciproka. Jelen esetben egyik feltétel sem teljesül maradéktalanul $\beta = 1,42; S \approx 6,7/$, de együttes hatásuk eredményeként $(S-\beta)/(S-1) \approx 1$. A pontok az $x_1 < 0,4$ tartományban egy egyenesre esnek /10. ábra/. A függvény lineáris szakaszának meredeksége ezért itt is $1/n_{1,0}^S$ -t szolgáltatja.

A 10. ábra alapján meghatároztuk az adszorpciós kapacitásokat, majd a benzol felületigényének $/a_m = 180 \text{ m}^2 \text{ mmol}^{-1}/$ figyelembe vételével kiszámítottuk, a fajlagos felületet. A sima szilikagél esetén $n_{1,o}^s = 3,04 \text{ mmol g}^{-1}$; $a_{B-H}^s = 547 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ érték adódott, mely utóbbi jól egyezik a gázadszorpciós mérések eredményével. A metanollal extrahált szilikagél esetében, - feltehetően kisebb felületi energia miatt - a benzol adszorpciós kapacitása és a belőle számolt fajlagos felület valamivel kisebb: $n_{1,o}^s = 2,83 \text{ mmol g}^{-1}$; $a_{B-H}^s = 510 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Az adszorpciós kapacitások birtokában lehetőségünk nyílik a határfelületi fázis anyagtartalmát szemléletesen tükröző egyedi izotermák meghatározására. Monomolekulás boritottságot feltételezve az Ostwald-de Izaguirre /40/ és a Williams /41/ egyenlet összevetéséből következik, hogy

$$n_1^s = \frac{n_{1,o}^s x_1 + \beta n_1^{\sigma/n}}{x_1 + \beta x_2}$$

és

/74/

$$n_2^s = \frac{n_{1,o}^s x_2 - n_1^{\sigma/n}}{x_1 + \beta x_2}$$

A /74/ egyenlet alapján meghatározott $n_i^s = f/x_1/$ egyedi izotermák, valamint a határfelületi fázis összetételének $/x_1^s/$ változása a tömbfázis egyensúlyi móltörtjének függvényében a 11. ábrán látható. Az egyedi izotermákat meghatároztuk a kísérletileg mért $x_1 - n_1^{\sigma/n}$ értékpárok fel-

használásával is, de mivel a nyert adatokból további számolásokat is végzünk, hasznos lehet kiküszöbölni a kísérleti hibák okozta szórást. Ezért az elegy-adszorpciós többlet-izotermáról kerestük vissza a megfelelő x_1 -hez tartozó $n_1^{\sigma/n/}$ értéket, és további számolásainkban ezt használtuk fel /4. táblázat/.

4. táblázat

Az elegyadszorpciós többletizoterma értékelése
 adszorbens : metanollal extrahált szilikagél
 elegy : benzol /1/ - n-heptán /2/

x_1	$n_1^{\sigma/n/}$	n_1^s	n_2^s	x_1^s	$\frac{n_1^{\sigma/n/}}{x_2^a_1}$	$\Delta g_{1,2}$ J g ⁻¹
	mmol g ⁻¹					
0,00	0,00	0,000	1,990	0,000	7,30	1,2231
0,05	0,46	0,568	1,591	0,263	6,98	1,0631
0,10	0,76	0,988	1,295	0,433	6,36	1,6342
0,20	0,98	1,465	0,960	0,604	4,90	1,1395
0,30	0,98	1,731	0,773	0,691	3,93	0,8783
0,40	0,92	1,947	0,621	0,758	3,38	0,7250
0,50	0,81	2,120	0,500	0,809	2,99	0,6252
0,60	0,68	2,280	0,387	0,855	2,68	0,5454
0,70	0,51	2,402	0,301	0,887	2,35	0,4918
0,80	0,33	2,520	0,218	0,920	2,08	0,4423
0,90	0,17	2,676	0,108	0,961	1,80	0,4054
1,00	0,00	2,830	0,000	1,000	1,60	

Az adszorpciós többletizoterma, valamint a homogén folyadékfázis aktivitása ismeretében a Gibbs-egyenlet felhasználásával kiszámítható a szilárd felület nedvese-

désekor fellépő többlet-szabadentalpia változás [26].

Az aktivitásokat az

$$a_1 = x_1 e^{q/(1-x_1)^2} \quad /75/$$

egyenlettel számoltuk, ahol q az elegypárra jellemző konstans, értéke benzol - n-heptán elegyre $q_{B-H} = 0,35$.

A nedvesedési szabadentalpia-változást az izotermából

számítható $\frac{n_1 \sigma/n/}{x_2 a_1} = f/a_1$ függvény $a_1 = 1$ -től

$a_1 = 0$ -ig történő integrálása szolgáltatja RT -vel való szorzás után. Ebben az esetben az integrál értéke a 2-es és az 1-es tiszta elegykomponens/szilárd felületi nedvesedésre vonatkozó többlet-szabadentalpia változás különbségét jelenti.

Jelölése:

$$\begin{aligned} a_2 &= 1 \\ \sum_{a_1=1}^{\Delta} \Delta g_{1,2} &= \Delta_w g^x = \Delta_d g^x \end{aligned}$$

A 4. táblázatban az integrálandó függvény meghatározott x_1 -ekhez tartozó értékeit, valamint ezen kis moltörtváltozáshoz tartozó rész-szabadentalpia változásokat tüntettük fel a tiszta 1-es komponenstől a 2-es felé haladva.

$$\Delta g_{1,2} = RT \int_{a_1=a_{1,i}}^{a_1=a_{1,i-1}} \frac{n_1 \sigma/n/}{x_2 a_1} da_1 \quad /76/$$

A szabadentalpia függvény $|\Sigma \Delta g_{12}|$ és a teljes nedvesedési folyamatot kísérő szabadentalpia változás $|\Delta_w g^{\text{sz}}|$ a kis lépésekhez tartozó Δg_{12} értékek összegzésével adható meg.

A harmadik adszorbensünk az apoláris, de a grafiténál jóval nagyobb fajlagos felületű és heterogén felületi energia-eloszlású **aktiv szén** melyen az elegyadszorpciós többlet-izotermák a szilikagéléhez hasonlóan jól mérhetők és I-II-es átmeneti típusúak, teljes összetétel-tartományban a benzol adszorpciója a pozitív. A 12. ábráról, valamint az 5. táblázat adataiból jól látható, hogy az eredeti és a metanollal extrahált aktiv szén izotermája nem tér el egymástól. Ez azt jelenti, hogy a metanolos kezelés nem változtatta meg a felületet az apoláris benzol, illetve n-heptán adszorpciója szempontjából. Az adszorpciós kapacitás meghatározása érdekében itt is a szilikagélnél már említett módszerekkel próbálkoztunk. Itt is csak az Everett-Klinkenberg reprezentáció bizonyult értékelhetőnek /13. ábra/. Az ábráról $n_{1,0}^S = 2,45 \text{ mmol g}^{-1}$ adszorpciós kapacitás határozható meg, melyből $a_{B-H}^S = 441 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ fajlagos felület adódik. Ez lényegesen kisebb, mint az egyéb módszerekkel meghatározható érték /1. és 14. táblázat/. Az eltérés magyarázata az aktiv szén mikropórusos szerkezetében keresendő. Ezek a pórusok - a metanol - benzol elegyben végzett vizsgálatok tanúsága szerint - megfelelő körülmények között hozzáférhetőek a benzol számára is. Jelen esetben azonban, mint az az egyedi izotermák me-

5. táblázat

Elegyadszorpciós többletízotermék benzol /1/ - n-heptán /2/ elegyben

a/

adszorbens : aktiv szén

x_1	$n_1^{\sigma/n/}$ mmol g ⁻¹	$\frac{x_1 x_2}{n_1^{\sigma/n/}}$
0,093	0,5733	0,146
0,175	0,7738	0,187
0,288	0,8600	0,238
0,382	0,8843	0,267
0,496	0,7787	0,321
0,590	0,7010	0,345
0,697	0,4540	0,465
0,802	0,2643	0,600
0,899	0,1310	0,693

b/

adszorbens : metanollal extrahált aktiv szén

x_1	$n_1^{\sigma/n/}$ mmol g ⁻¹	$\frac{x_1 x_2}{n_1^{\sigma/n/}}$
0,093	0,5625	0,149
0,175	0,7679	0,188
0,288	0,8879	0,231
0,382	0,8671	0,272
0,495	0,7910	0,316
0,590	0,6999	0,346
0,697	0,4718	0,448
0,802	0,3379	0,470
0,899	0,1572	0,578

netéből /14. ábra/ látható, a felületen megkötődött n-heptán mennyisége csak akkor csökken nullára, mikor már a tömbfázisban sincs jelen. Így elképzelhető, hogy nagy felületigénye $/a_m = 256 \text{ m}^2 \text{ mmol}^{-1}/$ miatt elfedi a szűk mikropórusok bejáratát, amivel nagymértékben csökkenti az elegyadszorpció lejátszódására rendelkezésre álló felületet.

A 6. táblázat a mindkét szénre egyaránt érvényes izotermáról visszakeresett $x_1 - n_1^{\sigma/n/}$ értékpárokat, az ebből számított egyedi izotermákat, valamint a nedvesedési szabadentalpia-függvény megadásához szükséges adatokat tartalmazza.

6. táblázat

Az elegyadszorpciós többletizotermák értékelése
adszorbens: eredeti és metanollal extrahált aktiv szén
elegy : benzol/1/ n-heptán/2/

x_1	$n_1^{\sigma/n/}$	n_1^s	n_2^s	x_1^s	$\frac{n_1^{\sigma/n/}}{x_2 a_1}$	Δg_{12}
	mmol g ⁻¹				J g ⁻¹	
0,00	0,00	0,000	1,723	0,000	5,70	0,9549
0,05	0,36	0,453	1,404	0,244	5,45	0,8326
0,10	0,60	0,801	1,159	0,409	4,97	1,2998
0,20	0,80	1,220	0,865	0,585	4,05	0,9885
0,30	0,88	1,533	0,644	0,704	3,53	0,8147
0,40	0,87	1,769	0,479	0,787	3,18	0,6896
0,50	0,79	1,942	0,358	0,844	2,87	0,5955
0,60	0,64	2,039	0,289	0,876	2,53	0,5120
0,70	0,48	2,127	0,227	0,904	2,22	0,4598
0,80	0,32	2,224	0,159	0,933	1,95	0,4161
0,90	0,16	2,327	0,086	0,964	1,70	0,3509
1,00	0,00	2,450	0,000	1,000	1,30	

4.2.2. Elegyadszorpciós mérések metanol/1/ - benzol/2/ elegyben

Adszorbenseink sokoldalu vizsgálatához szükségesnek látszott, hogy méréseinket az előzőekben ismertetett benzol - n-heptán elegytől lényegesen különböző közegben is elvégezzük. Erre többek között a metanol-benzol elegy alkalmas, a komponensek igen eltérő tulajdonságai miatt. A metanol kismolekulájú, és erősen poláris karakterű, így várható, hogy adszorpcióját sztérikus tényezők nem befolyásolják és a poláris felületeken kötődik szelektíven. Ezzel szemben a benzol apoláris felületen tud adszorbeálódni, nagyobb térigénye miatt a legszűkebb pórusok nem hozzáférhetőek számára.

A legegyszerűbb viselkedés itt is a sík felületű nem pórusos grafit felületén várható. Ez az izoterma is elég nehezen, nagy szórással mérhető, bár az effektusok egy nagyságrenddel nagyobbak a benzol-n-heptán elegyben tapasztaltaknál. A teljes összetétel-tartományban a benzol adszorpciója a kitüntetett, így a szokásos konvenciót megtartva /miszerint mindig a polárisabb komponenst jelöljük 1-gyel/, az elegyadszorpciós többletizoterma tulajdonképpen fordított /negatív/ I-es típusnak tekinthető /7a. táblázat és 15. ábra/. A további számolások érdekében azonban célszerűbb, ha a benzolt tekintjük az egyes komponensnek, így a későbbiekben benzol/1/ - metanol/2/ elegy-

7. táblázat

Elegyadszorpciós többletízoterma grafiton

a/

elegy: metanol/1/ - benzol/2/

x_1	$n_1^{\sigma/n/}$ mmol g ⁻¹
0,050	-0,0228
0,104	-0,0860
0,196	-0,1351
0,295	-0,1728
0,416	-0,2101
0,502	-0,2439
0,601	-0,2317
0,700	-0,2276
0,805	-0,1714
0,888	-0,1497
0,954	-0,0803

b/

elegy: benzol/1/ - metanol/2/

x_1	$n_1^{\sigma/n/}$ mmol g ⁻¹	$\frac{n_1^{\sigma/n/}}{x_2}$	$\frac{x_1 x_2}{n_1^{\sigma/n/}}$
0,05	0,0425	0,045	1,118
0,10	0,0660	0,073	1,364
0,20	0,0975	0,122	1,641
0,30	0,1126	0,161	1,865
0,40	0,1201	0,200	1,998
0,50	0,1176	0,235	2,126
0,60	0,1080	0,270	2,222
0,70	0,0915	0,305	2,295
0,80	0,0656	0,328	2,439
0,90	0,0338	0,338	2,663
0,95	0,0170	0,340	2,794

ről fogunk beszélni. Az izoterma áttranszformálását úgy végeztük, hogy a mérési pontokra fektetett izotermáról $x_{\text{met}} - n_{\text{met}}^{\sigma/n/}$ értékpárokat olvastunk le és ezeken hajtottuk végre az alábbi átszámításokat:

$$x_1 \equiv x_{\text{benzol}} = 1 - x_{\text{metanol}} \quad /77/$$

$$n_1^{\sigma/n/} \equiv n_{\text{benzol}}^{\sigma/n/} = -n_{\text{metanol}}^{\sigma/n/} \cdot \frac{V_{\text{metanol}}^m}{V_{\text{benzol}}^m} \quad /78/$$

ahol V^m a komponens moltérfogata.

Az így átszámolt izotermából az adszorpciós kapacitás meghatározását a "lineáris egyéni izoterma"-módszerrel végeztük /7.b. táblázat és 16. ábra/, melyből

$$n_{1,0}^s = 0,328 \text{ mmol g}^{-1} \text{ és fajlagos felületre } a_{M-B}^s = 59,04 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

érték adódott. Ez utóbbi jól egyezik a gázadszorpciós mérések eredményével /1. táblázat/. Az adszorpciós kapacitás birtokában meghatároztuk az egyedi izotermákat, valamint a határfelületi fázis egyensúlyi összetételét /17. ábra/. Ezek számszerű értékeit és a szabadentalpia-változás meghatározásához szükséges adatokat a 8. táblázat tartalmazza. A Δg_{12} továbbra is az 1-es komponensnek a 2-sel való lépésenkénti kicserélésével kapcsolatos rész-szabadentalpia-változást jelenti.

A 18. ábrán a szilikagél alkohol-benzol elegyben mért elegyadszorpciós többletizotermái láthatók /9., 10. táblázat/. A várakozásnak megfelelően mindhárom izoterma II-es típusu, az alkohol szelektíven adszorbeálódik a

8. táblázat

Az elegyadszorpciós többletizoterma értékelése

adszorbens : grafit

elegy : benzol /1/ - metanol /2/

x_1	$n_1^{\sigma/n/}$	n_1^s	n_2^s	x_1^s	$\frac{n_1^{\sigma/n/}}{x_2^{a_1}}$	Δg_{12} mJ g ⁻¹
	mmol g ⁻¹					
0,00	0,000	0,000	0,621	0,000	0,1715	107,9
0,05	0,042	0,070	0,488	0,126	0,1715	74,8
0,10	0,066	0,118	0,399	0,228	0,1715	88,5
0,20	0,097	0,188	0,265	0,415	0,1910	56,6
0,30	0,113	0,236	0,175	0,574	0,2220	11,8
0,40	0,120	0,271	0,107	0,717	0,2618	13,6
0,50	0,118	0,296	0,061	0,830	0,2999	12,7
0,60	0,108	0,313	0,028	0,916	0,3374	20,0
0,70	0,091	0,324	0,008	0,976	0,3705	34,1
0,80	0,066	0,328	0,000	1,000	0,3815	52,8
0,90	0,034	0,328	0,000	1,000	0,3689	34,1
0,95	0,017	0,328	0,000	1,000	0,3563	39,5
1,00	0,000	0,328	0,000	1,000	0,3420	

nagyenergiájú, poláris szilikátfelületen. Az eredeti, nem extrahált szilikagélnél $x_1 = 0,1$, a metanollal extrahált esetében $x_1 = 0,2$ környezetében a benzol teljesen kiszorul a határfelületi fázisból /18., 20. ábra/.

A magasabb alkoholok benzollal alkotott elegyeinek vizsgálata nem tartozik e munka térmakörébe. A 18. ábrán mégis szerepel az etanol-benzol elegy elegy-adszorpciós többletizotermája metanollal extrahált szilikagélen. Erre a vizsgálatra azért volt,

9. táblázat

Elegyadszorpció s többletízotermák metanol /1/ - benzol /2/ elegyben

a/ adszorbens : szilikagél

x_1	$n_1^{\sigma/n/}$ mmol g ⁻¹	$\frac{x_1 x_2}{n_1^{\sigma/n/}}$
0,015	4,0540	3,73 10 ⁻³
0,036	5,1305	6,78 10 ⁻³
0,080	5,2267	1,41 10 ⁻²
0,183	4,7979	3,12 10 ⁻²
0,284	4,1718	4,87 10 ⁻²
0,406	3,4362	7,02 10 ⁻²
0,504	3,0915	8,09 10 ⁻²
0,606	2,2768	1,05 10 ⁻¹
0,702	1,8032	1,16 10 ⁻¹
0,801	1,1523	1,38 10 ⁻¹
0,887	0,5332	1,88 10 ⁻¹

b/ adszorbens : metanollal extrahált szilikagél

x_1	$n_1^{\sigma/n/}$ mmol g ⁻¹	$\frac{x_1 x_2}{n_1^{\sigma/n/}}$
0,020	2,2653	8,56 10 ⁻³
0,039	3,7720	9,91 10 ⁻³
0,094	4,3443	1,97 10 ⁻²
0,199	3,6966	4,30 10 ⁻²
0,307	3,6893	5,77 10 ⁻²
0,399	3,3491	7,16 10 ⁻²
0,519	2,5345	9,85 10 ⁻²
0,589	2,2077	1,10 10 ⁻¹
0,681	1,6671	1,30 10 ⁻¹
0,810	1,2206	1,26 10 ⁻¹
0,897	0,5367	1,73 10 ⁻¹
0,951	0,3192	1,47 10 ⁻¹

10. táblázat

Elegyadszorpciós többletízoterma

adszorbens: metanollal extrahált szilikagél

elegy : etanol/1/ - benzol/2/

x_1	$n_1^{\sigma/n/}$ mmol g^{-1}	$\frac{x_1 x_2}{n_1^{\sigma/n/}}$
0,021	3,2202	$6,45 \cdot 10^{-3}$
0,045	3,2890	$1,32 \cdot 10^{-2}$
0,089	3,2567	$2,50 \cdot 10^{-2}$
0,202	2,9264	$5,51 \cdot 10^{-2}$
0,293	2,6388	$7,84 \cdot 10^{-2}$
0,394	2,1103	$1,13 \cdot 10^{-1}$
0,495	1,6708	$1,50 \cdot 10^{-1}$
0,597	1,3780	$1,75 \cdot 10^{-1}$
0,699	0,8121	$2,59 \cdot 10^{-1}$
0,800	0,6569	$2,44 \cdot 10^{-1}$
0,948	0,3237	$1,51 \cdot 10^{-1}$

szükség, mert az izotópmolekulacserés mérésekhez nem állt rendelkezésünkre jelzett metanol. Ezeket a méréseket ^{14}C -gyel jelzett etanolban végeztük, ezért meg kellett győződünk arról, hogy a metanol és az etanol elegyadszorpciós tulajdonságai nem különböznek lényegesen. Ezt a feltételezést a mérések valóban igazolták: Az izoterma szintén II-es típusu, a benzol $x_1 = 0,1$ -nél már teljesen kiszorul a határfelületi fázisból. Az etanol adszorpciós kapacitásából $/n_{1,0}^s = 3,68 \text{ mmol g}^{-1}/$ számított fajlagos felület $/a_{E-B}^s = 442 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}/$ jól egyezik a többi elegyadszorpciós mérés eredményével.

A 18. ábrán látható mindhárom izoterma elegendően hosszú lineáris szakasszal rendelkezik ahhoz, hogy az adszorpciós kapacitást a Schay-Nagy-féle grafikus módszerrel határozzuk meg. A kiértékelést elvégeztük az Everett-Klinkenberg módszerrel is /19. ábra/, mely a grafikus módszerrel jól egyező eredményt szolgáltatott /14. táblázat/. A további vizsgálatok szempontjából elsősorban az extrahált szilikagél/metanol-benzol rendszer viselkedése fontos, ezért itt végeztük el az egyedi izotermák meghatározását és a szabadentalpiaváltozás számítását /11. táblázat, 20. ábra/.

Metanol-benzol elegyben is meghatároztuk a pórusos, nagy fajlagos felületű aktiv szén elegyadszorpciós többletizotermáit, melyet a 21. ábrán mutatunk be.

11. táblázat

Az elegyadszorpciós többletizoterma értékelése

adszorbens : metanollal extrahált szilikagél

elegy : metanol /1/ - benzol /2/

x_1	$n_1^{\sigma/n/}$	n_1^s	n_2^s	x_1^s	$\frac{n_1^{\sigma/n/}}{x_2^{a_1}}$	Δg_{12} J g ⁻¹
	mmol g ⁻¹					
0,00	0,00	0,000	2,8025	0,000	23,6	3,3981
0,01	1,35	1,3846	2,0718	0,401	23,363	3,0782
0,02	2,65	2,7319	1,3607	0,668	22,300	2,6884
0,03	3,35	3,4834	0,9640	0,783	20,600	4,1702
0,05	3,95	4,1890	0,5916	0,876	16,550	2,9219
0,07	4,19	4,5361	0,4084	0,917	13,568	3,0008
0,10	4,35	4,8597	0,2376	0,953	11,247	3,0795
0,15	4,38	5,1665	0,0758	0,986	9,294	1,7994
0,20	4,24	5,3012	0,0047	0,999	8,374	0,5053
0,22	4,14	5,3080	0,0011	1,000	8,070	1,2779
0,30	3,72	5,3082	0,0010		7,324	0,7070
0,40	3,18	5,3085	0,0008		6,941	0,3312
0,50	2,65	5,3087	0,0007		6,769	0,2673
0,60	2,12	5,3090	0,0005		6,633	0,3696
0,70	1,59	5,3092	0,0004		6,449	0,5725
0,80	1,06	5,3095	0,0003		6,175	0,8433
0,90	0,53	5,3098	0,0001		5,850	1,2082
1,00	0,00	5,3100	0,0000		5,800	

Mind az eredeti, mind a metanollal extrahált aktív szén

IV-es típusú izotermát ad, kezdetben a metanol, majd a

benzol adszorbeálódik kitüntetetten. Az $x_1 = 0,2$ — $x_1 = 1$

tartományban az izotermák gyakorlatilag együtt futnak,

eltérés csak a kezdeti szakaszon, a benzoldús tartományban

van: az eredeti, nem extrahált szén esetében lényegesen

nagyobb a metanol adszorpciója, mint a kezelt szénen.. Ennek oka abban keresendő, hogy minden aktív szén tartalmaz több-kevesebb poláris szennyezést /szervetlen ionokat/, melyeken a metanol adszorpciója kitüntetett a benzolével szemben. A metanolos kezelés ezen aktív helyek számát csökkenti, ami a metanol adszorpciójának csökkenésében és az azeotrópos pont eltolódásában nyilvánul meg. Az azeotrópos pont /tehát az az elegyösszetétel, ahol a komponensek a kiindulási összetétellel azonos arányban adszorbeálódnak/ az eredeti szénnél $x_1^a = 0,136$, míg az extrahált aktív szénnél $x_1^a = 0,071$.

Az izotermák analizisét mind grafikus, mind numerikus módszerrel elvégeztük. A lineáris szakaszra fektetett egyes tengelymetszeteiből meghatároztuk a metanolra vonatkoztatott adszorpciós kapacitást, ami mindkét szénre $n_{1,0}^s = 8,03 \text{ mmol g}^{-1}$ -nak adódott. Az $x_1 x_2 / n_1^{\sigma/n} = f/x_1$ ábrázolás ebben az esetben nem ad a kiértékelésre alkalmas egyenest, a függvénynek az azeotrópos pontban szakadása van /22. ábra/. Az irodalomban leírt izotermalinearizálási módszerek közül ebben az esetben az általánisított Everett-Klinkenberg reprezentáció bizonyult célravezetőnek [23]. Az $x_1(x_1^a - x_1)/n_1^{\sigma/n} = f/x_1$ függvény szolgáltatott jól értékelhető egyenest, melyből $n_{1,0}^s = 8,07 \text{ mmol g}^{-1}$ adszorpciós kapacitás számítható /22. ábra, 12. táblázat/.

12. táblázat

Elegyadszorpciós többletízotermék metanol /1/ - benzol /2/ elegyben

a/

adszorbens : aktiv szén

x_1	$n_1^{\sigma/n/}$ mmol g ⁻¹	$\frac{x_1 x_2}{n_1^{\sigma/n/}}$	$\frac{x_1/x_1^a - x_1/}{n_1^{\sigma/n/}}$
0,026	0,2452	0,102	0,0117
0,049	0,2778	0,168	0,0153
0,094	-0,0220	-3,850	-0,1794
0,195	-0,1465	-1,070	-0,0785
0,293	-0,6299	-0,329	0,0737
0,415	-1,5402	-0,158	0,0752
0,512	-1,7336	-0,144	0,1109
0,612	-2,3277	-0,102	0,1251
0,707	-2,4976	-0,083	0,1616
0,806	-2,7093	-0,058	0,1993
0,887	-2,5708	-0,038	0,2610
0,951	-1,4340	-0,033	0,5405

b/ adszorbens : metanollal extrahált aktiv szén

x_1	$n_1^{\sigma/n/}$ mmol g ⁻¹	$\frac{x_1 x_2}{n_1^{\sigma/n/}}$	$\frac{x_1/x_1^a - x_1/}{n_1^{\sigma/n/}}$
0,026	0,0761	0,331	0,015
0,049	0,1490	0,314	0,007
0,094	-0,1197	-0,709	0,018
0,195	-0,3053	-0,379	0,079
0,294	-0,9362	-0,222	0,070
0,415	-1,8485	-0,131	0,077
0,513	-2,1116	-0,118	0,107
0,612	-2,3490	-0,101	0,141
0,708	-2,6554	-0,078	0,169
0,806	-2,6915	-0,058	0,220
0,890	-2,4082	-0,041	0,302

Az adszorpciós kapacitás ismeretében meghatározott n_1^S és x_1^S mennyiségeket, valamint a szabadentalpia-változás meghatározásához szükséges adatokat a 13. táblázatban foglaltuk össze. Az egyedi izotermák és az egyensúlyi diagram a 23. ábrán láthatók.

13. táblázat

Az elegyadszorpciós többletizoterma értékelése

adszorbens : metanollal extrahált aktiv szén

elegy : metanol /1/ - benzol /2/

x_1	$n_1^\sigma / n /$	n_1^s	n_2^s	x_1^s	$\frac{n_1^\sigma / n /}{x_2^a_1}$	Δg_{12}
	mmol g ⁻¹				J g ⁻¹	
0,00	0,00	0,00	4,238	0,000	0,8653	0,1276
0,01	0,05	0,093	4,189	0,022	0,8151	0,1130
0,02	0,09	0,176	4,145	0,041	0,6318	0,0905
0,03	0,10	0,230	4,116	0,053	0,4957	0,0654
0,04	0,10	0,275	4,093	0,063	0,3733	0,0471
0,05	0,09	0,309	4,075	0,070	0,0130	0,0374
0,07	0,004	0,311	4,074	0,071	-0,3294	-0,0382
0,10	-0,1274	0,31106	4,07394	0,071	-1,1173	-0,3643
0,20	-0,5657	0,31127	4,07373	0,071	-1,9793	-0,3402
0,30	-1,0041	0,31148	4,07352	0,071	-3,1438	-0,2433
0,40	-1,4424	0,31169	4,07331	0,071	-4,7970	-0,1918
0,50	-1,8808	0,31190	4,07310	0,071	-5,8931	-0,1021
0,55	-2,10	0,312	4,073	0,071	-7,1852	-0,1360
0,60	-2,30	0,339	4,060	0,077	-8,7440	-0,1992
0,65	-2,48	0,396	4,029	0,090	-10,610	-0,3048
0,70	-2,62	0,518	3,965	0,116	-12,868	-0,2899
0,75	-2,70	0,741	3,847	0,162	-15,819	-0,7261
0,80	-2,72	1,078	3,669	0,227	-19,809	-1,120
0,85	-2,63	1,624	3,381	0,324	-25,645	-1,757
0,90	-2,35	2,546	2,894	0,468	-31,061	-1,539
0,93	-2,04	3,390	2,449	0,581	-35,0	-2,833
0,97	-1,05	5,648	1,257	0,818	-36,0	-2,498
1,00	0,00	8,03	0,00	1,000	-	-

14. táblázat

Az elegyadszorpciós mérések eredményeinek összefoglalása

adszorbens	benzol-n-heptán		metanol-benzol			
	$n_{1,o}^s$ mmol g^{-1}	a_{B-H}^s $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	grafikus		numerikus	
			$n_{1,o}^s$ mmol g^{-1}	a_{M-B}^s $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$n_{1,o}^s$ mmol g^{-1}	a_{M-B}^s $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
grafit	—	—	—	—	0,328	59
szilikagél	3,04	547	5,85	556	5,88	559
met.extr. szilikagél	2,83	510	5,31	504	5,26	500
aktív szén és met.extr. aktív szén	2,45	441	8,03	763	8,07	767

4.3. Mikrokalorimetriás mérések

A 3.2.3. és 3.2.4. pont szerinti mérésekhez használt szorpciós mikrokaloriméter a mérőcellában lezajló entalpiaváltozás érzékeny detektálására képes. A cellát körülvevő termoelemek a mérőtér és a termosztált aluminium fém-tömb közötti hőmérsékletkülönbséget elektromos jellé alakítják, mely az írószerkezetet pozitív vagy negatív irányba téríti ki. A hőeffektus előjele és nagysága a műszer kalibráló egységének használatával állapítható meg. A kalibráláskor a mérőhely mellé beépített ellenálláson megfelelő erősségű áram folyik a kísérletileg detektált hőcserének megfelelő ideig. Az ellenállás ismeretében számítható a fejlődött hőmennyiség, majd az ekkor detektált csucs területéből meghatározható a kalibrációs konstans. A kalibrálást minden érzékenységre el kell végezni, a különböző érzékenységre meghatározott kalibrációs állandók különböznek egymástól. Tapasztalataink szerint a kalibrációs konstans időben kevéssé változik.

Mikor a mérőtérben nem játszódik le hőátadás, az írószerkezet általában egyenes és stabil alapvonalat huz. Az "általában" arra vonatkozik, hogy az áramlásos méréseknél az alapvonal nem mindig áll vissza a csucs indulása előtti szintre, hanem pozitív vagy negatív irányban csuszik. Kellő gyakorlattal ilyenkor is biztonsággal állapítható meg a csucs, azaz a hőfejlődés vége. Az alapvonal csuszásának valószínűleg az az oka, hogy a különböző összetételű ele-

gyeknek, a köztük levő sűrűség- és hővezetőképesség-különbség alapján, más-más alapvonal szint felel meg [37]. Ezt igazolja, a tiszta komponensek cseréjekor tapasztalt viselkedés: pl. metanolt benzolra cserélünk az alapvonal nem a kiindulási értéken stabilizálódik, de ha ismét metanolt áramoltatunk át a rendszeren, visszaáll az eredeti értékre.

4.3.1. Az immerziós mikrokalorimetriás mérések eredménye

A fajlagos nedvesedési entalpiák $[\Delta_w h_i]$ meghatározását a 3.2.3. pontban leírtak alapján végeztük el. Minden adszorbens nedvesedési entalpiáját megmértük metanolban, benzolban és n-heptánban, illetve a szilikagélét az izotópmolekulacserés vizsgálatok miatt etanolban is. A 15. táblázatban megadott fajlagos nedvesedési entalpiaértékek nagyszámu mérés átlagaként adódtak. A viszonylag nagy százalékos szórás okát elsősorban a tömegmérés nehézségében kell keresnünk, hiszen a több mint 30 g tömegű immerziós cella mérésével együtt kell meghatároznunk a kb. 30-80 mg adszorbens pontos tömegét. További nehézséget jelent, hogy az adszorbens szárítása érdekében végzett hevítés a cella tömegében is okoz kismértékű, a körülményektől függő változást.

15. táblázat

Fajlagos immerziós nedvesedési entalpiák $/\Delta_w h_i \text{ Jg}^{-1}/$

adszorbens	metanol	benzol	n-heptán	etanol
grafit	4,89 $\pm$ 9,4%	5,59 $\pm$ 8,9%	5,98 $\pm$ 9,9%	-
szilika-gél	143,1 $\pm$ 3,4%	68,8 $\pm$ 6,8%	31,0 $\pm$ 16,8%	-
met.extr. szilika-gél	123,6 $\pm$ 2,5%	51,5 $\pm$ 7,7%	32,2 $\pm$ 6,7%	106,4 $\pm$ 4,1%
aktív szén	103,2 $\pm$ 2,5%	114,7 $\pm$ 5,4%	117,7 $\pm$ 13,5%	-
met.extr. aktív szén	92,8 $\pm$ 15,3%	102,4 $\pm$ 14,6%	89,98 $\pm$ 10,1%	-

A tiszta komponensek után különböző összetételű elegyekben is meghatároztuk a nedvesedési entalpiát. Az adott összetételű elegyet az adszorbenssel érintkezésbe hozva nemcsak nedvesedés, hanem az elegykomponensekre nézve különböző mértékű adszorpció miatt összetételváltozás is bekövetkezik. Ezért az elegyben fellépő immerziós nedvesedési entalpia nem lehet egyszerű függvénye a tiszta komponensek nedvesedési entalpiáinak. Maga a folyadékelegy entalpiája is tartalmaz a komponensek moláris entalpiáinak megfelelő hányadán tul, egy, az elegyedéssel kapcsolatos tagot. Az x_2^l összetételű elegy moláris entalpiája az irodalomban [36] használt jelölés szerint:

$$H^l/x_2^l = x_1^l H_1^{O,l} + x_2^l H_2^{O,l} + H^{M,l} / x_2^l \quad /79/$$

ahol $H_i^{\circ, \ell}$ a tiszta komponensek moláris entalpiája,

$H^{M, \ell}/x_2^{\ell}$ az elegyedési entalpia az x_2^{ℓ} összetételnél.

Az immerziós nedvesedési entalpia, azaz a nedvesedési folyamat során fellépő hőváltozás a rendszer összes entalpiájának különbsége a kiindulási és a végállapotban. Mivel a szilárd fázis entalpiája a nedvesedés során változatlan marad, a nedvesedési entalpia csak a folyadékfázis összetételváltozásával kapcsolatos tagot, valamint a redukált felületi többletentalpiát $/H^{\sigma/n}/$ foglalja magában:

$$\Delta_w h = h_{\text{vég.}} - h_{\text{kiind.}} = H^{\sigma/n} + n^{\circ} [H^{\ell}/x_2^{\ell} - H^{\ell}/x_2^{\circ}] \quad /80/$$

ahol n° a folyadékeleg mennyiségét jelenti. H^{ℓ}/x_2° pedig az x_2° összetételű /kiindulási/ elegy moláris entalpiája. A felületi többletentalpia abból adódik, hogy mind a tiszta komponensek moláris entalpiái, mind az elegyedéssel kapcsolatos entalpiatag különböző a határfelületi, illetve a tömbfázisban. Mindezt, valamint a komponensek különböző felületigényét figyelembe véve azonban a további számolások szempontjából tulajdonképpen bonyolult összefüggés adódik. Ez az összefüggés azonos méretű molekulákból álló, ideális elegy adszorpciójára a következőképp egyszerűsödik:

$$\Delta_w h = x_1^s \Delta_w h_1^{\circ} + x_2^s \Delta_w h_2^{\circ} \quad /81/$$

ahol $\Delta_w h_i^{\circ}$ a tiszta komponensekben mért fajlagos nedvesedési entalpia $/\Delta_w h_i^{\circ} = n_{i,0}^s \Delta_w H_i^{\circ}/$, $\Delta_w H_i^{\circ}$ pedig a tiszta komponensek moláris entalpiáinak különbsége a határfelületi- és a tömbfázisban.

A /81/ egyenlet alapján, a tiszta komponensek moláris entalpiáinak, valamint a határfelületi fázis összetételének ismeretében számítható az elegyben várhatóan mérhető nedvesedési entalpia.

Nagyobb problémát jelent a várható nedvesedési entalpia számítása különböző nagyságu molekulákból álló elegyek esetén. Ilyen elegyeknél meglehetősen nehézkesé válik a moláris nedvesedési entalpia értelmezése, mivel az elegy egy moljának térfogata és így felületigénye is változik az összetétellel. Az adott nagyságu határfelületi fázist tehát az összetétel függvényében különböző számú molekula alkotja, azaz $n^s = f/x_1^l$. Ezért számításainkban célszerű a fajlagos immerziós nedvesedési entalpiákat használni a megfelelő moláris értékek helyett.

Az elegyben mért fajlagos immerziós nedvesedési entalpiához a komponensek az általuk a határfelületi fázisban elfoglalt térfogat arányában járulnak hozzá, így /81/ egyenletben x_i^s helyett:

$$\phi_i^s = \frac{n_i^s V_i^m}{n_{i,o}^s V_i^m} \quad \text{térfogattörtet}$$

kell használni [37].

Tehát a nedvesedéssel kapcsolatos fajlagos entalpiaváltozás az x_1^l egyensúlyi összetételű elegyben a következő egyenlet szerint adható meg:

$$\Delta_w h / x_1^l = \phi_1^s \Delta_w h_1^o + \phi_2^s \Delta_w h_2^o \quad /82/$$

A számított és a mért nedvesedési entalpiákat az elegyösszetétel függvényében a 24-26. ábrán mutatjuk be.

A grafit esetében /24. ábra/ a tiszta komponensek nedvesedési entalpiája között is kicsi az eltérés $< 1 \text{ Jg}^{-1}$ és a számított görbe folyamatosan változik az egyensúlyi összetétel függvényében.

A mért értékek a várt tendenciát követik, jó az egyezés a számított és mért nedvesedési entalpiák között.

A 25. ábrán a szilikagél számított és mért nedvesedési entalpiái láthatók a metanol moltörtjének függvényében. Az elegyadszorpciós méréseknél láttuk, hogy a határfelületi fázis az $x_1 > 0,2$ egyensúlyi összetételnek megfelelő tartományban gyakorlatilag tiszta metanolból áll. Ebből következően a számított nedvesedési entalpiafüggvény a benzolnak megfelelő értékről ugrásszerűen emelkedik, majd $x_1 = 0,2$ -nél eléri a tiszta metanolban mérhető $\Delta_w h_1^0 = 143,1 \text{ Jg}^{-1}$ értéket és a továbbiakban konstans marad. Az $x_1 > 0,3$ elegyösszeteltartományban a mért értékek is e körül ingadoznak. Nagyobb eltérés tapasztalható az alacsony moltörtű elegyeknél, ahol a mért nedvesedési entalpia mintegy 30 %-kal kisebb, mint a /82/ egyenlet alapján számított érték. Ez azt mutatja, hogy mivel a metanolra nézve igen hig elegyek tartományában az elegy tulajdonságai erősen eltérnek az ideálistól a /82/ egyenlet nem írja le kielégítően a mérési eredményeket. Rudzinski és munkatársai homogén felület biner eleggyel való nedvesedésekor fellépő nedvesedési hőt a

$$Q_w = \phi_A^S Q_{wA} + \phi_B^S Q_{wB} + \beta \quad /83/$$

egyenlettel adják meg [46], ahol Q_{wA} és Q_{wB} a tiszta komponensekben, Q_w az elegyben mért nedvesedési hő, ϕ_A^S és ϕ_B^S

pedig a megfelelő térfogattört a határfelületi fázisban.

A /82/ és a /83/ egyenlet a β tagban különbözik egymástól, mely a határfelületi fázis változása következtében egyes molekulák között felbomló, illetve más molekulák között kialakuló kölcsönhatások energiáját jelenti. Heterogén felületen mért immerziós hő esetén a felületi heterogenitás hatása is a β tagban jelenik meg. Ezzel magyarázható, hogy a homogén felületű grafiton a /82/ egyenlet jól közelíti a mért adatokat /24. ábra/.

Szilikagélen és aktív szénen azonban β értéke jelentőssé válik abban a tartományban, ahol a határfelületi fázis összetétele nagymértékben változik /25., 26. ábra/.

4.3.2. Áramlásos mikrok calorimetriás módszerrel nyert eredmények

A méréseket a 3.2.4. pontban leírtak szerint végeztük el. Benzol-n-heptán és metanol-benzol elegyben vizsgáltuk a grafit, valamint a metanollal extrahált szilikagél és aktív szén szorpciós viselkedését. Az eredeti szilikagélt és aktív szenet azért hagytuk ki, mert metanol-benzol elegyben závaró lett volna, hogy a metanol egy része — mint azt az elegyadszorpciós méréseknél kimutattuk — kemiszorpcióval irreverzibilisen a felülethez kötődik. Azonban ez a vizsgálat csak a jelen dolgozat témaköréből maradt ki, a későbbiekben célszerű azt elvégezni, hogy termikus adatokat is nyerjünk a kétfajta adszorbens különböző viselkedésére.

Először az elegyedési hőket határoztuk meg mindkét elegypárra a 3.2.4.1. pont szerint. Meg kell jegyezni, hogy ezek az un. elegyedési hőök nem hozhatók közvetlenül kapcsolatba az egyes komponensek termokémiai adataiból számítható elegyedési entalpiákkal. Figyelembe kell vennünk, hogy itt folyamatosan áramló rendszerről van szó, nem lehet pontosan meghatározni sem az elegyedő térfogatok nagyságát, sem azt, hogy mennyire homogén a cellát elhagyó folyadék. Ez a bizonytalanság azonban méréseinket nem zavarja, mivel feltételezhető, hogy az elegyváltással kapcsolatos jelenségek egyformán játszódnak le az elegyedési hőök mérésekor, illetve a tényleges adszorbensek jelenlétekor. Ez a feltételezés akkor jogos, ha az elegyedési entalpiák meghatározását is ugyanolyan kis lépésenként végezzük, mint ahogyan maga a mérés történik. Tapasztalataink szerint egymástól nagymértékben különböző elegyek egymás utáni áramoltatásakor lényegesen nagyobb endoterm hőeffektus észlelhető, mint ha ugyanezt az összetételváltozást több kis lépés sorozatával érjük el. Ugyancsak nem mindegy, hogy az $x \rightarrow x + \Delta x$ irányban haladunk-e, vagy ellenkezőleg. Ezek ellentmondanak termodinamikai ismereteinknek, magyarázatuk csak úgy lehetséges, ha figyelembe vesszük a fenti megállapítást, miszerint az elegyedés a cellában sem nem tökéletes, sem nem pillanatszerű. Ezt támasztja alá az a tapasztalat is, hogy nagyobb a mért hő, ha a cella aljáról beáramló elegy sűrűsége a kisebb, mint ha a nagyobb sűrűségűt rétegezzük a kisebb alá.

Mindezek figyelembe vételével megállapíthatjuk, hogy az adszorbenseken fellépő cserélődési entalpiák valós értéke úgy határozható meg, ha a kis összetételváltoztatás során mért entalpiaváltozást az ugyanehhez a lépéshez tartozó, a kalibrációs görbéről leolvasható elegyedési entalpia-változással korrigáljuk. A 16.-17. táblázatban az x_1 kezdeti $\rightarrow x_1$ végső koncentrációváltozáshoz tartozó elegyedési entalpiákat Δ_{mix}^h tüntettük fel. A táblázatok utolsó oszlopában levő $\Sigma \Delta_{\text{mix}}^h$ értékek nem közvetlenül a mért differenciális elegyedési entalpiák összegzésével adódtak, hanem az így meghatározott mérési pontokra legjobban illeszkedő görbéről olvastuk le azokat, így küszöbölve ki a mérés szóráának hatását.

A benzol/1/-n-heptán/2/ elegyekben meghatározott cserélődési entalpiaizotermákat a 18-20. táblázat, valamint a 27-29. ábra mutatja be. A táblázatok első oszlopában a kiindulási elegy összetételét tüntettük fel. A második oszlop a következő elegy összetételét tartalmazza, melyet a hőcsere-egyensúly beálltáig áramoltattunk át a rendszeren, tehát ez lett a tömbfázis végső összetétele. A Δ_d^h érték a közvetlenül mért entalpiaváltozás, melyből levonva az elegyedési hőt, nyerjük a korrigált teljes entalpiaváltozást $\Delta_d^h \text{ korr.}$. /Ezen utóbbi adatot a táblázatok nem tartalmazzák/. Az így kapott értéket az adszorbens egy grammjára vonatkoztattuk $\Delta_d^h \text{ korr.}$, majd lépésenként összegezve meghatároztuk a fajlagos cserélődési entalpiafüggvényt $\Sigma \Delta_d^h_{ij} = f(x_1)$. Az egyes lépésekhez tartozó entalpiaváltozást mindig a végső elegy-

16. táblázat

Elegyedési entalpiák

elegy: benzol/1/-n-heptán/2/

szabad térfogat: $0,3565 \text{ cm}^3$

x_1 kezd.	x_1 vég	$\Delta_{\text{mix}} h^b$ mJ	$\Sigma \Delta_{\text{mix}} h^b$
1,000	0,948	2,96	4,5
0,948	0,880	41,62	44,6
0,880	0,804	39,49	84,4
0,804	0,716	46,60	133,1
0,716	0,605	52,33	184,2
0,605	0,500	47,25	228,5
0,500	0,407	31,10	263,8
0,407	0,277	55,29	307,0
0,277	0,207	7,80	328,2
0,207	0,099	30,76	354,5
0,099	0,050	9,38	363,7
0,050	0,013	0,00	369,8
0,013	0,000	7,70	372,3
0,000	0,050	0,00	1,0
0,050	0,099	2,21	2,4
0,099	0,207	6,58	8,5
0,207	0,277	4,44	14,0
0,277	0,407	13,23	25,8
0,407	0,500	11,60	38,2
0,500	0,605	18,76	59,0
0,605	0,716	42,46	98,5
0,716	0,804	39,49	138,7
0,804	0,880	42,95	183,0
0,880	0,948	56,77	241,1
0,948	1,000	55,29	293,8

17. táblázat

Elegyedési entalpiák áramló rendszerben

elegy: metanol/1/ - benzol/2/

szabad térfogat: $0,3565 \text{ cm}^3$

x_1 kezd.	x_1 vég	$\Delta_{\text{mix}}^{h^b}$ mJ	$\Sigma \Delta_{\text{mix}}^{h^b}$ mJ
1,000	0,953	0,00	1,8
0,953	0,898	3,96	3,5
0,898	0,803	2,78	6,8
0,803	0,699	3,48	11,0
0,699	0,604	5,84	15,5
0,604	0,499	9,74	23,8
0,499	0,405	6,95	32,4
0,405	0,296	18,98	47,1
0,296	0,178	26,42	74,0
0,178	0,101	20,86	102,0
0,101	0,050	31,64	137,1
0,050	0,029	43,42	164,8
0,029	0,009	51,86	215,0
0,009	0,000	62,54	287,1
0,000	0,018	1,39	0,0
0,018	0,026	0,00	5,1
0,026	0,049	21,56	34,9
0,049	0,105	63,98	93,4
0,105	0,207	107,09	194,0
0,207	0,315	50,77	250,5
0,315	0,406	27,12	283,3
0,406	0,524	52,16	324,0
0,524	0,593	6,95	345,8
0,593	0,684	34,77	372,5
0,684	0,811	54,94	408,0
0,811	0,897	8,35	428,2
0,897	0,951	1,04	438,6
0,951	1,000	13,91	448,0

összetételhez rendeltük. Az alsó index a cserélődési folyamat irányára utal, azt jelenti, hogy az entalpiákat a tiszta i -edik komponenstől a tiszta j -edik felé haladva mértük.

$\Sigma \Delta_d^h{}_{ji} = -\Sigma \Delta_d^h{}_{ji}$, ha a folyamat reverzibilis.

A sik, kis fajlagos felületű grafiton a cserélődési entalpiafüggvény meghatározását is megnehezítette az elegy-adszorpciós többletizoterma ismertetésekor említett probléma, nevezetesen az adszorpció csekély mértéke. Mint láttuk a benzol fajlagos adszorpciós többlete 0,01 mmol nagyságrendű, így a határfelületi fázis összetételének változása /bár ez a méréstechnikából adódóan szükségképpen $x_1 = 0$ -tól $x_1 = 1$ -ig és vissza változik, mégis/ kevés molekula fázisváltását jelenti. Ehhez járul, hogy a grafit felületi erőtere gyenge, így érthető, hogy a cserélődési entalpiaértékek az elegyedési hő nagyságrendjébe esnek. A hőeffektusok csökkenésével csökken a meghatározás pontossága, ez magyarázza a mérési pontok viszonylag nagy szórását /27. ábra/. Ennek ellenére látható, hogy a cserélődési folyamat reverzibilis, ha a benzol $\rightarrow$ n -heptán ág végpontjától kezdjük az ellentétesváltozás / n -heptán $\rightarrow$ benzol/ során mért cserélődési entalpiák összegzését, a pontok jó közelítéssel egy izotermára esnek.

A reverzibilitás megfigyelhető a másik két adszorbens esetében is, de a mért entalpiák egy nagyságrenddel nagyobbak. Az elegyedési hő itt nem változtatja meg lényegesen az effektusokat, de hatása sehol sem elhanyagolható /19-20. táblázat/. A 28. ábrán látható a szilikagél/benzol/1/- n -heptán/2/

18. táblázat

Áramlásos mikrokcalorimetriás mérési eredmények

adszorbens: 0,2382 g grafit

elegy: benzol/1/ - n-heptán/2/

x_1 ind.	x_1 vég.	Δ_d^h ^b mJ	Δ_d^h korrr mJ g ⁻¹	$\Sigma \Delta_d^h$ mJ g ⁻¹
1,000	0,948	-52,33	-240,66	-241
0,948	0,880	+7,65	-134,11	-375
0,880	0,804	+24,19	-59,65	-434
0,804	0,716	+19,94	-126,17	-561
0,716	0,605	+15,80	-147,77	-708
0,605	0,500	+37,03	-31,38	-740
0,500	0,407	+37,03	+10,60	-729
0,407	0,277	+64,38	+85,58	-643
0,277	0,207	+11,36	-40,49	-683
0,207	0,099	+20,24	-26,72	-710
0,099	0,050	+18,76	+40,97	-669
0,050	0,013	+5,92	-2,42	-672
0,013	0,000	+19,25	+71,17	-601
0,000	0,013	-15,90	-66,73	-67
0,013	0,050	-9,78	-45,23	-112
0,050	0,099	-10,86	-51,90	-164
0,099	0,207	+9,68	+15,43	-149
0,207	0,277	+3,95	-6,51	-155
0,277	0,407	+17,77	+24,23	-131
0,407	0,500	+13,82	+7,65	-123
0,500	0,605	+23,80	+11,73	-111
0,605	0,716	+22,81	-70,07	-181
0,716	0,804	+77,51	+155,35	-26
0,804	0,880	+86,89	+180,03	+154
0,880	0,948	+79,98	+100,65	+255
0,948	1,000	+114,04	+248,68	+504

19. táblázat

Áramlásos mikrokalorimetriás mérési eredmények

adszorbens: 0,2754 g metanollal extrahált szilikagél
elegy: benzol/1/ - n-heptán /2/

x_1 ind.	x_1 vég	Δ_d^h mJ	Δ_d^h korr J g ⁻¹	$\Sigma \Delta_d^h$ J g ⁻¹
1,000	0,948	27,29	0,081	0,081
0,948	0,880	43,82	0,015	0,096
0,880	0,804	52,11	0,039	0,135
0,804	0,716	81,72	0,126	0,261
0,716	0,605	110,14	0,215	0,476
0,605	0,500	126,13	0,296	0,772
0,500	0,407	135,01	0,361	1,133
0,407	0,277	292,75	0,909	2,042
0,277	0,207	217,20	0,713	2,755
0,207	0,099	583,85	2,025	4,780
0,099	0,050	491,71	1,751	6,531
0,050	0,013	407,39	1,457	7,989
0,013	0,000	871,87	3,157	11,146
0,000	0,013	-871,87	-3,166	-3,166
0,013	0,050	-390,81	-1,423	-4,589
0,050	0,099	-448,84	-1,636	-6,225
0,099	0,207	-521,08	-1,915	-8,140
0,207	0,277	-210,80	-0,784	-8,925
0,277	0,407	-221,46	-0,848	-9,773
0,407	0,500	-120,80	-0,482	-10,255
0,500	0,605	-82,90	-0,359	-10,614
0,605	0,716	-41,69	-0,315	-10,929
0,716	0,804	-29,61	-0,251	-11,180
0,804	0,880	-10,19	-0,195	-11,375
0,880	0,948	-5,92	-0,225	-11,600
0,948	1,000	-7,11	-0,228	-11,828

20. táblázat

Áramlásos mikrokcalorimetriás mérési eredmények

adszorbens: 0,2112 g metanollal extrahált aktiv szén

elegy: benzol/1/ - n-heptán/2/

x_1 ind.	x_1 vég	Δ_d^h mJ	Δd^h korrr $J\ g^{-1}$	$\Sigma \Delta_d^h$ $J\ g^{-1}$
1,000	0,959	-236,21	-1,130	-1,130
0,959	0,897	-141,60	-0,817	-1,947
0,897	0,807	-129,35	-0,855	-2,802
0,807	0,701	-68,42	-0,585	-3,387
0,701	0,619	-25,73	-0,297	-3,684
0,619	0,504	+12,39	-0,178	-3,862
0,504	0,424	+15,67	-0,069	-3,931
0,424	0,306	+60,98	+0,098	-3,833
0,306	0,204	+84,80	+0,252	-3,581
0,204	0,101	+152,92	+0,606	-2,975
0,101	0,050	+118,99	+0,518	-2,457
0,050	0,034	+54,74	+0,247	-2,210
0,034	0,000	+280,83	+1,300	-0,910
0,000	0,034	-345,09	-1,636	-1,931
0,050	0,101	-136,73	-0,655	-2,586
0,101	0,204	-124,05	-0,616	-3,201
0,204	0,306	-54,93	-0,296	-3,497
0,306	0,424	-19,95	-0,148	-3,645
0,424	0,504	+5,24	-0,027	-3,672
0,504	0,619	+121,37	+0,460	-3,212
0,619	0,701	+77,35	+0,229	-2,983
0,701	0,807	+197,53	+0,708	-2,275
0,807	0,897	+233,23	+0,854	-1,421
0,897	0,959	+236,80	+0,841	-0,580
0,959	1,000	+267,74	+1,069	+0,489

rendszer cserélődési entalpiaizotermája. Az adszorbenst tiszta benzollal nedvesítettük, majd a hőcsereegyensúly beállta után egyre nagyobb n-heptán tartalmu elegyeket áramoltattunk át a rendszeren. Ez, mint az elegyadszorpciós mérések során meghatározott egyedi izotermák /11. ábra/ menetéből is látható, a határfelületi fázis összetételének változását eredményezte. A benzol kiszorulását kezdetben kis endoterm hőeffektus kíséri, majd a további csere egyre nagyobb energiát igényel. A legnagyobb effektusok tartományában $x_1 < 0,2$ a reverzibilitás tökéletes, a benzol kiszorításához befektetett hő teljes egészében felszabadul, ha a felületen levő n-heptán molekulákat visszacseréljük benzolra.

Az aktiv szénen, benzol/1/-n-heptán/2/ elegyben meghatározott cserélődési entalpiaizoterma lényegesen eltér a többi entalpiafüggvényről. A tiszta benzol felől indulva, a n-heptán megjelenését a határfelületi fázisban kezdetben viszonylag nagy $/\approx 1 \text{ Jg}^{-1}/$ exoterm hőeffektus kíséri. Az $x_1 = 0,4 - 0,5$ összetétel tartományban azonban az entalpiaizoterma előjelet vált, a benzol további kiszorítása már hőbefektetést igényel. Ugyanezt tapasztaljuk, ha tiszta n-heptánból kiindulva mérjük a határfelületi változást kísérő entalpiaváltozást. /20. táblázat, 29. ábra/.

A benzol-n-heptán elegyben meghatározott cserélődési entalpiaizotermák folytonos változása összhangban van az egyedi izotermák, vagyis a határfelületi fázis összetételének állandó változásával.

Metanol-benzol elegyben a három különböző adszorbensen alapvetően különböző cserélődési entalpiaizoterma határozható meg. A mérési adatok a 21-23. táblázatban, az izotermák a 30-32. ábrán láthatók.

A grafiton mérhető hőeffektusok itt is több, mint egy nagyságrenddel kisebbek, mint a másik két adszorbensen észlelt fajlagos entalpiaváltozások. A grafit esetében az x_1 - az elegyadszorpciós méréseknél ismertetett megfontolás alapján - a benzol moltörtjét jelenti. Az entalpiaizoterma /30. ábra/ meghatározásakor tiszta benzolból indultunk ki, majd metanolban egyre dusabb elegyeket áramoltattunk át a rendszeren. Először nagyon kicsi, exoterm hőváltozást tapasztaltunk, majd a további benzolkiszorítás már hőelvonással jár. A kezdeti exoterm effektus az elegyadszorpciós többletizoterma ismeretében nem értelmezhető, mivel abból az állapítható meg, hogy ebben a tartományban a határfelületi fázist csak benzol molekulák alkotják. Mivel a szóbanforgó exoterm entalpiaváltozás a többi értékhez viszonyítva is kicsi, kézenfekvő azt mérési hibaként, vagy szórásként értelmezni. Ezt igazolja az is, hogy az ellenkező irányban haladva nincs előjelváltás. Az entalpiaizoterma végső szakaszán egyre nagyobb endoterm hőeffektus mérhető, ami összhangban van azzal, hogy az egyedi izotermák változása is a metanolhoz közeli tartományban a legnagyobb /17. ábra/. Ugyanez a tendencia észlelhető - természetesen ellenkező előjellel - a metanol→benzol ágon is, a teljes folyamat közel reverzibilis.

Szilikagélen a cserélődési entalpiaizoterma /31. ábra/ a

21. táblázat

Áramlásos mikrokcalorimetriás mérési eredmények

adszorbens: 0,2358 g grafit

elegy: benzol/1/ - metanol/2/

x_1 ind.	x_1 vég	Δ_d^h mJ	Δ_d^h korr mJ g ⁻¹	$\Sigma \Delta_d^h$ mJ g ⁻¹
1,000	0,975	+2,18	-11,97	-12
0,975	0,951	+22,95	-34,15	-46
0,951	0,898	+73,71	+83,60	+37
0,898	0,798	+156,46	+238,59	+276
0,798	0,698	+54,24	-3,21	+273
0,698	0,598	+38,94	+6,12	+279
0,598	0,505	+67,45	+152,48	+432
0,505	0,396	+53,55	+78,65	+510
0,396	0,299	+57,02	+123,08	+633
0,299	0,202	+58,21	+130,22	+764
0,202	0,097	+45,20	+87,79	+851
0,097	0,049	+43,12	+141,28	+993
0,049	0,000	+76,50	+285,39	+1278
0,000	0,049	-54,94	-240,61	-241
0,049	0,097	-34,08	-115,00	-356
0,097	0,202	-37,55	-173,67	-529
0,202	0,299	-18,78	-96,59	-626
0,299	0,396	-12,52	-72,17	-698
0,396	0,505	-13,91	-95,03	-793
0,505	0,598	-2,78	-49,12	-842
0,598	0,698	-5,56	-79,75	-922
0,698	0,798	0,00	-92,45	-1015
0,798	0,898	+11,82	-94,90	-1109
0,898	0,951	+32,68	-14,06	-1123
0,951	0,975	+22,95	-63,83	-1187
0,975	1,000	+100,53	-40,59	-1228

metanolból indulva kezdetben alig, majd az $x_1 < 0,2$ tartományban drasztikusan változik. Ez tökéletesen összhangban van az erre a rendszerre meghatározott II-es típusu elegyadszorpciós többletizotermából számított egyedi izoterma alakjával /20. ábra/. Az ellenkező irányu ágon, benzolból indulva ugyancsak azt tapasztaljuk, hogy az első metanol molekulák beépülése a határfelületi fázisba igen nagy $/10 \text{ Jg}^{-1}$ nagyságrendű/ entalpiaváltozással jár, majd az $x_1 = 0,2$ egyensúlyi összetétel után az egyes lépésekhez tartozó hőfejlődés minimális. A 31. ábrán szembetűnő az entalpiaizoterma két ága közti mintegy 2 Jg^{-1} entalpia-különbség. Ez a különbség az $x_1 < 0,1$ tartományban mért entalpiaváltozás irreverzibilitásából adódik. A metanolban dusabb elegyek tartományában a folyamat teljesen reverzibilis, a két ág közti különbség konstans. Ez a 2 Jg^{-1} hő a teljes entalpiaváltozás alig több, mint 6%-a, így mérési hibaként is értelmezhető lenne. Valószínűbb azonban, hogy az ebben a tartományban fellépő igen erős szelektív szorpció következtében előálló oldathigulással kapcsolatos [38], melynek korrekcióba vétele technikailag megoldhatatlan.

Az aktiv szénen mérhető cserélődési entalpiaizoterma /32. ábra/ is szemléletesen magyarázható az elegyadszorpciós többletizoterma ismeretében. Metanolból kiindulva a kezdetben kismennyiségű benzol hevesen adszorbeálódik a felületen, ami viszonylag nagy exoterm hőeffektust eredményez. Elérve az $x_1 = 0,55$ összetételt, ahonnan az egyedi izoterma konstans /23. ábra/, az entalpiaizoterma is alig változik. Az azeotró-



22. táblázat

Áramlásos mikrokcalorimetriás mérési eredmények

adszorbens: 0,2678 g metanollal extrahált szilikagél

elegy: metanol/1/ - benzol/2/

x_1 ind.	x_1 vég	Δ_d^h mJ	Δ_d^h J g ⁻¹ korr	$\Sigma \Delta_d^h$ J g ⁻¹
1,000	0,951	41,72	0,149	0,149
0,951	0,903	42,42	0,152	0,30
0,903	0,798	57,42	0,202	0,50
0,798	0,701	45,20	0,154	0,66
0,701	0,604	32,27	0,104	0,76
0,604	0,496	52,16	0,163	0,92
0,496	0,402	24,34	0,058	0,98
0,402	0,302	34,35	0,079	1,06
0,302	0,202	110,57	0,331	1,39
0,202	0,102	267,04	0,869	2,26
0,102	0,049	623,08	2,192	4,45
0,049	0,025	1205,83	4,361	8,82
0,025	0,010	2370,19	8,686	17,50
0,010	0,000	4597,04	16,979	34,38
0,000	0,010	-4539,56	-16,951	-16,95
0,010	0,025	-2681,96	-10,030	-26,98
0,025	0,049	-1320,46	-5,465	-32,03
0,049	0,102	-544,34	-2,242	-34,27
0,102	0,202	-148,46	-0,928	-35,20
0,202	0,302	-73,02	-0,482	-35,68
0,302	0,402	+53,55	+0,064	-35,62
0,402	0,496	-12,52	-0,164	-35,78
0,496	0,604	-17,39	-0,196	-35,98
0,604	0,701	-7,65	-0,134	-36,11
0,701	0,798	-19,19	-0,174	-36,28
0,798	0,903	-29,21	-0,200	-36,48
0,903	0,951	-25,03	-0,129	-36,61
0,951	1,000	-25,03	-0,128	-36,74

23. táblázat

Áramlásos mikrokcalorimetriás mérési eredmények

adszorbens: 0,1915 g metanollal extrahált aktív szén

elegy: metanol/1/ - benzol/2/

x_1 ind.	x_1 vég	Δ_d^h ^b mJ	Δ_d^h korr J g ⁻¹	$\Sigma \Delta_d^h$ J g ⁻¹
1,00	0,952	-1636,44	-8,554	-8,55
0,952	0,899	-394,18	-2,070	-10,62
0,899	0,798	-319,89	-1,688	-12,31
0,798	0,696	-145,04	-0,781	-13,09
0,696	0,601	-78,49	-0,436	-13,53
0,601	0,500	-31,74	-0,206	-13,74
0,500	0,394	-10,24	-0,106	-13,84
0,394	0,300	0,00	-0,066	-13,91
0,300	0,199	+9,56	-0,062	-13,97
0,199	0,101	+34,13	-0,001	-13,97
0,101	0,050	+66,55	+0,162	-13,81
0,050	0,024	+97,24	+0,278	-13,53
0,024	0,000	+438,11	+1,739	-11,79
0,000	0,024	-349,81	-1,853	-1,85
0,024	0,050	-55,12	-0,450	-2,30
0,050	0,101	+42,70	-0,049	-2,35
0,101	0,199	+86,23	-0,069	-2,42
0,199	0,300	+59,11	+0,013	-2,41
0,300	0,394	+39,08	+0,019	-2,39
0,394	0,500	+56,68	+0,111	-2,28
0,500	0,601	+64,84	+0,167	-2,11
0,601	0,696	+96,24	+0,361	-1,75
0,696	0,798	+179,17	+0,780	-0,97
0,798	0,899	+382,23	+1,872	+0,90
0,899	0,952	+410,22	+2,087	+2,99
0,952	1,000	+1199,60	+6,217	+9,21

pos pontnak megfelelő összetétel $/x_1^a = 0,071/$ elérése után a metanol kiszorítása már endoterm folyamat. A metanol→benzol ág az aktiv szén esetében is a benzol→metanol ág tökéletes fordítottja.

4.4. Izotópmolekulacserés mérések

Az izotópmolekulacserés kinetikai vizsgálatok elvégzésére az áramlásos mikrokaloritmetriás mérések kiegészítéseként volt szükség. Felmerülhet ugyanis a kérdés, hogy az áramlásos méréseknél az alapvonal stabilizálódásakor valóban beáll-e az új elegyösszetételnek megfelelő csereegyensúly; ezért célszerű független módszerrel megvizsgálni a határfelületi- és a homogén fázis közötti cserélődési folyamat kinetikáját.

Az izotópcsere olyan spontán folyamat, melynek során a vizsgált anyag különböző izotópjai cserélődnek az anyag különböző állapotai között. A mérés feltétele, hogy a rendszer egyensúlyi legyen, azaz a vizsgált fázisok csak az izotópeloszlásban különbözzenek egymástól, s ne legyen köztük sem hőmérséklet, sem nyomáskülönbség vagy koncentrációgradiens. Kinetikai szempontból tekintsünk el az izotópeffektustól. Ez annál inkább megengedhető, minél nehezebb izotópot vizsgálunk [42].

A szilárd/folyadék határfelületi jelenségek kinetikai vizsgálata során az adott folyadékkomponens molekulái az adszorbatum és a vele adszorpciós egyensúlyban levő homogén

folyadékfázis között cserélődnek. A bruttó cserefolyamat az alábbi részekre bontható:

- 1./ a cserélődő molekula konvekciója a folyadék tömbfázisban a lamináris határrétegig,
- 2./ diffúzió a lamináris határrétegben, ill. a pórusokban,
- 3./ a tényleges /adszorpciós-deszorpciós/ cserefolyamat,
- 4./ a kicserélt molekula diffúziója a pórusokból, illetve a határrétegen keresztül,
- 5./ a kicserélt molekula konvekciója a folyadék tömbfázisban.

Az 1. és 5. folyamat feltehetően gyors, a szilárd/folyadék határfelületen lejátszódó cserefolyamat az adszorpciós-deszorpciós folyamat aktiválási energiájától és a pórusdiffúziótól függ [47].

A méréseket a 3.2.5. pont szerint kivitelezve a jelzett molekulák átkerülése a mérés kezdetén inaktív folyadék fázisba telítési típusu görbével jellemezhető. A 33. ábrán látható az etanol fajlagos intenzitásának növekedése a tömbfázisban az idő függvényében. Az intenzitás a kezdeti gyors növekedés után kb. az 50. percben eléri a maximumot és utána már csak ezen telítési érték körüli szórás mérhető. A csereegyensúly beálltakor mért fajlagos intenzitás i_{∞} ismeretében meghatározható az ún. cseregörbe:

$$\ln\left(1 - \frac{i_t}{i_{\infty}}\right) = f(t) \quad /84/$$

ahol i_t a t időpillanatban mért fajlagos intenzitás /cpm/g/.

A cseregörbék 2 típusba sorolhatók: az 1. típus negatív iránytangensű egyenes, a 2. monoton csökkenő függvény, mely viszonylag meredeken futó szakasszal indul, majd enyhe lejtésű lineáris szakaszba megy át. Az 1. típusu, egyszerű cseregörbe olyan rendszerek esetén mérhető, ahol az adszorptívum bármely molekulája egyenlő eséllyel vesz részt a cserefolyamatban. A 2. típusu, komplex csere a mikropórusos adszorbensekre jellemző, ahol időben különválnak a felületen, illetve a pórusokban adszorbeálódott jelzett molekulák cseréje. Ennek megfelelően a 2. típusu cseregörbe két részre bontható, a végső, lineáris szakaszra fektetett egyenes meredeksége szolgáltatja a lassu folyamat sebességi állandóját, tengelymetszete pedig a lassu folyamat látszólagos kezdeti intenzitását. Az az időpont, melytől a cseregörbe lineáris, a gyors folyamat befejeződését jelenti. Ezen időpillanat előtt a gyors és a lassu cserefolyamat egymással párhuzamosan játszódik le. Az itt mérhető bruttó adatokból levonva a lassu folyamatnak az egyenes alapján számított hozzájárulását, és a kapott különbségeket az $\ln[1-i/i_{\infty}]$ -t koordinátarendszerben ábrázolva egyenest kapunk, melynek meredekségéből a gyors folyamat sebességi állandója, tengelymetszetéből pedig a pillanatszerű csere aránya határozható meg [48]. A pillanatszerű csere döntően az un. adherált rétegben levő, tehát csupán az adszorbens szemcséi közé tapadt, felületi erőkkel nem kötött jelzett molekuláknak az inaktív molekulákkal történő akadálytalan keveredéséből származik. Lényegesen kisebb mértékben, de hozzájárulhat a

külső felületen adszorbeálódott molekulák gyors deszorpciója is. A belső felületeken különösen a mikropórusokban kötött aktiv molekulák cseréjét késlelteti a felületre történő diffúziójuk.

A 33. ábrán példaként a szilikagél/etanol rendszerben mérhető fajlagos intenzitásváltozást, a 34. ábrán pedig az ebből származtatható cseregörbét mutatjuk be.

A cseregörbéből adódik, hogy a pillanatszerű csere 80 %, a maradék 20 % pedig egységes kinetikával, 10,5 perces felezési idővel cserélődik. Az első 20 percben lezajlik az időfüggő csere 80 %-a, azaz - a pillanatszerű cserével együtt - a teljes folyamat 96 %-a. Az 50. perc körül az intenzitás gyakorlatilag eléri az i_{∞} értéket, melyet a cserefolyamat megkezdése után 24 órával határoztunk meg.

Hasonló a szilikagél/benzol rendszer viselkedése is, a csereegyensúly 40-50 perc alatt beáll, az időfüggő csere 18,5 %, melynek felezési ideje: $t_{1/2} = 9,2$ perc.

Végeztünk néhány vizsgálatot szilikagélen etanol-benzol elegyben is. Az elegyadszorpció többletizoterma ismeretében pontosan kiszámítottuk, hogy hány gramm etanolt és benzolt kell bemérni az adott mennyiségű, szilikagélre, hogy az adszorpció után az egyensúlyi tömbfázis összetétele pontosan a vizsgálni szándékozott érték legyen. Ezt a koncentrációt állítottuk be az inaktív etanol-benzol elegyben is, így az adszorpció egyensúly beállta utáni fáziscsere nem jelentett koncentrációváltozást, ami alapfeltétele az izotópmolekulacserés méréstechnika alkalmazhatóságának.

Az izoterma kezdeti szakaszán az $x_1^l = 0,01$ pontot választottuk. Itt $n_1^{\sigma/n} = 0,9 \text{ mmol g}^{-1}$. Mivel a bemért etanol mennyisége lényegesen kisebb a benzolénál, célszerű, hogy ez utóbbi legyen a jelzett. A határfelületi fázisban mind az etanol, mind a benzol jelen van, várható, hogy azonos valószínűséggel cserélődnek az egyensúlyi tömbfázis azonos molekuláival, így a cserekinetika szempontjából mindegy, hogy melyik a jelzett. Azt tapasztaltuk, hogy a cseregörbe 1-es típusu és meredeksége megegyezik a szilikagél/benzol rendszerben meghatározottával.

A másik vizsgált összetétel az $x_1^l = 0,3$, ahol $n_1^{\sigma/n} = 2,58 \text{ mmol g}^{-1}$. A határfelületi fázis döntően etanolból áll, így feltétlenül annak kell jelzettnek lenni. A pillanatszerű csere aránya kisebb az eddig tapasztaltaknál /56%/, ami azal van összefüggésben, hogy az azonnal elkeveredő adherált rétegben nagy mennyiségben van jelen az inaktív benzol, míg az aktivitást hordozó etanol az adszorbeált fázisban halmozódik fel. A benzol jelenléte megváltoztatja az időfüggő csere kinetikáját is: a cseregörbe 2-es típusu. Az összes etanol 19 %-a gyorsan, 4 perces felezési idővel, míg 25 %-a kb. 25 perces felezési idővel cserélődik. A csereegyensúly kb. 70 perc alatt áll be.

Aktiv szénen is vizsgáltuk a csere sebességet tiszta etanolban és benzolban. Etanolban 2-es típusu cseregörbe adódott, a pillanatszerű csere 67 %, a gyors $t_{1/2} = 3 \text{ perc}$ / 27 %, a lassu $t_{1/2} = 40 \text{ perc}$ / pedig mindössze 6 %.

Az aktiv szén/benzol rendszerben a cserélődés kinetikáját ezzel a módszerrel nem tudtuk vizsgálni, mérhetetlenül gyors-

nak bizonyult. A pillanatszerű csere mintegy 50 %, majd 5 perc alatt további 46 % cserélődik ki. A teljes egyensúly kevesebb, mint 20 perc alatt beáll.

Méréseink célja az volt, hogy megállapítsuk, hogy az áramlásos méréseknél az elegyváltások közti 20-50 perc elegendő-e a csereegyensúly beállításához. Láttuk, hogy az adherált réteg és a tömbfázis közti keveredés pillanatszerű, így a sebességmeghatározó folyamat az adszorbeált molekulák átjutása a hátfelületi fázisból az adherált rétegbe. Ez, mint a fentiekből látható, azonos molekulák koncentrációgradienstől mentes környezetben való cseréjénél is lezajlik 50, elegyben 70 perc alatt. A mikrokalorimetriás méréseknél azonban különböző molekulák cseréjéről van szó, ahol a folyamat hajtóereje a hátfelületi- és a tömbfázisbeli kémiai potenciál közti különbség. Ráadásul mivel a mérést áramlásos rendszerben végezzük, a már deszorbeálódott molekulákat pillanatszerűen elvonjuk, az adszorbens mindig olyan összetételű eleggyel érintkezik, amilyen az egyensúly beálltakor a tömbfázis koncentrációja lesz. A nyert eredmények alapján kijelenthetjük, hogy a mikrokaloriméter alapvonalának stabilizálódása valóban a csereegyensúly beálltát jelzi.

5. AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

5.1. Az entalpiafüggvény értelmezése a határfelületi réteg összetételének ismeretében

A kicserélődési entalpiaizotermák ismertetésénél /4.3.2. pont/ már rámutattunk ezen függvényeknek az elegyadszorpciós többletizotermákkal való szoros kapcsolatára. A kétféle vizsgálati módszer megfelelő összekapcsolásával kvantitatív adatok is nyerhetők a rendszerek entalpiaváltozásával kapcsolatban. Ennek érdekében meg kell próbálni az entalpiaizotermákat linearizálni, vagy más reprezentációban ábrázolni.

Az entalpiaizotermák kezdetben nagy, majd egyre kisebb változást mutatnak, így kézenfekvő azok rövidebb-hosszabb kezdeti szakaszát telítési típusu görbének tekinteni. Ha anyagmennyiség halmozódik fel a felületen, akkor felírható az ismert Langmuir-féle összefüggés, miszerint

$$n^s = n_t^s \frac{bx_1}{1+bx_1} \quad /85/$$

ahol n^s az x_1 összetételhez tartozó aktuális anyagmennyiség

n_t^s a folyamat végén elért maximális adszorbeált mennyiség

b az adott rendszerre jellemző állandó.

Feltételezzük, hogy az összefüggés a folyamat során felszabaduló összes hőmennyiség változására is igaz, azaz

$$\Sigma \Delta_d^h = \Sigma \Delta_d^h_t \frac{bx_1}{1+bx_1} \quad /86/$$

ahol $\Sigma\Delta_d h$ a tiszta komponensből kiindulva az x_1 egyensúlyi összetétel eléréséig tapasztalt entalpia-változás

$\Sigma\Delta_d h_t$ pedig a telítettségi összetétel eléréséig mérhető teljes entalpiaváltozás.

A /86/ összefüggést a szokott módon linearizálva kapjuk, hogy

$$\frac{x_1}{\Sigma\Delta_d h} = \frac{1}{\Sigma\Delta_d h_t} x_1 + \frac{1}{\Sigma\Delta_d h_t} b \quad /87/$$

Ebből következik, hogy ha a kicserélődési entalpiaizotermák kezdeti szakaszára valóban érvényes a /86/ összefüggés, akkor az $\frac{x_1}{\Sigma\Delta_d h} = f/x_1/$ ábrázolás egy egyenest szolgáltat, melynek meredekségéből az adszorbens - adszorptivum kölcsönhatásra jellemző $\Sigma\Delta_d h_t$ határozható meg. A $\Sigma\Delta_d h_t$ tehát az az összes entalpiaváltozás, mely egy gramm adszorbensen mérhető, midőn az egyensúlyi tömbfázis összetétele $x_1 = 0$ -tól x_1 aktuális értékéig változik, miközben a határfelületi fázis összetétele eléri az adott rendszer számára legkedvezőbb értéket.

A /87/ egyenletünkkel megegyező

$$\frac{c}{q} = \frac{1}{kq_0} + \frac{1}{q_0} c \quad /88/$$

egyenletet használta Allen és Patel [49] áramlásos mikrokálimetriás módszerrel nyert eredményeik értékelésénél. Hosszu szénláncu zsírsavak adszorpcióját vizsgálták n-heptánból vasoxid és bárium-szulfát felületen. Esetünkben c a zsírsav koncentrációját, q az ehhez tartozó összes hőmennyiséget jelenti. Az egyenes meredekségének reciprokából adódó

q_0 a monomolekulás boritottság kiépülésével kapcsolatos hő-változás, k pedig szintén a rendszerre jellemző állandó.

A kicserélődési entalpia a határfelületi fázisban lejátszódó adszorpciós-deszorpciós folyamatokból következik, így szükséges, hogy valamilyen módon összefüggésbe tudjuk hozni a határfelületi fázis anyagtartalmával. Az irodalomban használatos egyetlen ilyen jellegű kiértékelési mód a

$\Sigma \Delta_d h = f / \phi_1^s$ / ábrázolás, ahol

$$\phi_1^s = \frac{n_1^s}{n_{1,o}^s}, \quad /89/$$

ami az adszorbens felületének az 1-es komponenssel borított hányadát jelenti [38]. Az n_1^s és $n_{1,o}^s$ az elegyadszorpciós többletizotermából számítható /lásd 4.2. pont/.

A $\Sigma \Delta_d h = f / \phi_1^s$ függvény egyenes szakaszának meredeksége a differenciális fajlagos cserélődési entalpiát $\Delta_d h'$ szolgáltatja az adott hőmérsékleten és az adott felületi összetétel tartományban. A $\Delta_d h'$ értéket a teljes boritottságváltozásra $\phi_1^s = 0$ -tól $\phi_1^s = 1$ -ig/ extrapolálva a $\Sigma \Delta_d h'$ teljes cserélődési entalpiaváltozást kapjuk 1 g adszorbensen, ami nem szükségképpen egyenlő a fentiekben definiált $\Sigma \Delta_d h_t$ -vel.

Az előbbi-től elvileg nem különbözik, de szemléletesebb az általunk alkalmazott másik kiértékelési mód: $\Sigma \Delta_d h$, illetve $\Delta_d h / \Delta n_1^s$ ábrázolása n_1^s függvényében. Ezekből a függvényekből közvetlenül az az entalpiaváltozás adódik, melyet 1 mol adszorptivumnak a határfelületi fázisban való kicserélődése eredményez.

Az entalpiaizotermák értékelését az eddigiekkel ellentétben nem elegypáronként, hanem az adszorbensek szerinti cso-

portositásban tárgyaljuk.

Grafiton benzol/1/-metanol/2/ elegyben I-es típusu elegy-adszorpciós többletizoterma határozható meg /15. ábra/. Az izoterma nem teljesen szimmetrikus, a határfelületi fázis anyagtartalmának változása a kis benzoltartalmu elegyekben nagyobb, az egyedi izotermák itt meredeken futnak, míg az $x_1 > 0,5$ tartományban alig változnak /17. ábra/. Hasonló tendencia figyelhető meg az entalpiaizoterma menetében is /30. ábra/. Az izotermák közti kapcsolatot tükrözi, hogy a $-\Sigma \Delta_d h_{21} = f/\phi_1^S$ függvény /35. ábra/ a $0,2 < \phi_1^S < 0,9$ tartományban /ami az egyensúlyi tömbfázis $0,05 < x_1 < 0,5$ összetételének felel meg/ lineáris. A $-\Sigma \Delta_d h_{21}$ jelölésben a számok arra utalnak, hogy az entalpiaizotermát a tiszta 2-es komponensből az 1-es felé haladva mértük. A negatív előjel abból adódik, hogy a szemléletesség kedvéért az exoterm, azaz hőfejlődéssel járó folyamatot ábrázoltuk pozitívként. Az egyenes meredeksége 780 mJg^{-1} , ami azt jelenti, hogy ebben a tartományban a benzolmolekulák beépülése és a megfelelő mennyiségű metanol kiszorítása az adszorbens 1 g-ján egységnyi boritottságváltozásra vonatkoztatva $-\Sigma \Delta_d h' = 780 \text{ mJ}$ entalpiaváltozást okoz. A függvény kezdeti, $\phi_1^S \rightarrow 0$ szakaszán azonban negatív, végső, $\phi_1^S \rightarrow 1$ szakaszán pedig pozitív irányu elhajlás tapasztalható. Az itt húzható érintők meredeksége lényegesen nagyobb, mint a közbülső szakaszra fektetett egyenesé. Ez azt mutatja, hogy a tiszta komponensek felé közeledve a határfelületi fázisban végbemenő változások lényegesen nagyobb entalpiaváltozással járnak, mint közepes

elegyösszetételnél. Ennek oka egyrészt abban keresendő, hogy a határfelületi fázist alkotó molekulák nem függetlenek egymástól, nemcsak az adszorbenssel lépnek kölcsönhatásba, hanem egymással is. Az egymással való kölcsönhatás energiája természetesen annál nagyobb, minél jobban hasonlítanak a molekulák a környezetükben levőkhöz, tehát nyilván akkor a legnagyobb, mikor az utolsó metanol molekulák cserélődnek benzolra a már majdnem tiszta benzolból álló határfelületi fázisban. Másrészt az első mérési ponthoz tartozó anomálishan nagy entalpiaváltozást eredményezheti a már korábban említett higulás, vagyis az a jelenség, hogy a metanollal borított adszorbensen először átáramoltatott, kevés benzolt tartalmazó elegyből kezdetben az összes benzol megkötődik a felületen.

A cserélődési entalpiaváltozást a határfelületi réteg benzoltartalmának $/n_1^S/$ függvényében ábrázolva /36. ábra/ a középső szakaszra illeszthető egyenes meredekségéből meghatározható a benzol beépülésével kapcsolatos moláris entalpiaváltozás. Jelen esetben ez $2,35 \text{ Jmmol}^{-1}$, amit az $n_{1,0}^S = 0,328 \text{ mmolg}^{-1}$ adszorpciós kapacitással szorozva kapjuk a teljes cserélődésnek $/\phi_1^S = 0\text{-től } \phi_1^S = 1\text{-ig}/$ megfelelő entalpiaváltozást az adszorbens 1 g-jára vonatkoztatva. Ez ebből a számolásból $-\Sigma\Delta_d h' = 0,77 \text{ Jg}^{-1}$ -nak adódik. A 36. ábrán látható a $\Sigma\Delta_d h_{21} = f/n_1^S/$ függvényből előállított $-\Delta_d h_{21}/\Delta n_1^S = f/n_1^S/$ differenciális függvény is, mely a $0,1 < n_1^S < 0,3$ / $0,05 < x_1 < 0,5$ / tartományban konstans $\approx 2,3 \text{ Jmmol}^{-1}/$, majd ugrásszerűen nő.

Az entalpiaizoterma $x_1 / -\Sigma \Delta_d h_{21} = f/x_1$ alakú lineárizálásából /37. ábra/ $-\Sigma \Delta_d h_t = 0,8 \text{ Jg}^{-1}$ adódik, ami azt mutatja, hogy a sík felületű homogén energiaeloszlású grafiton az új határfelületi fázis kiépülésével kapcsolatos teljes entalpiaváltozás megegyezik a differenciális entalpiaváltozásnak a teljes boritottságváltozásra extrapolált értékével.

A grafit/benzol/1/-n-heptán/2/ rendszer nem vizsgálható ilyen sokoldaluan, mert mint a 4.2.1. pontban láttuk, a kis effektusok miatt az elegyadszorpciós többletizoterma nem határozható meg pontosan, így nem ismerjük a határfelületi fázis összetételét sem. Az elegyadszorpciós mérésekből az állapítható meg egyértelműen, hogy a teljes elegyösszetétel-tartományban a benzol adszorpciós többlete a pozitív. Ennek alapján azt várnánk, hogy a benzol kiszorítása a felületről energiát igényel. Ezzel ellentétben a benzoltól indulva exoterm cserélődési entalpiák mérhetőek, ami azzal magyarázható, hogy a n-heptán adszorpcióját kísérő hőfelszabadulás fedezi, sőt túlkompenzálja a benzol leszorításának energiaigényét /lásd 15. táblázat/.

A kis benzoltartalmú elegyeknél azonban az entalpiaizoterma előjelet vált, itt már a várt tendencia érvényesül. $-\Sigma \Delta_d h_t$ értékét az entalpiaizoterma $-\Sigma \Delta_d h_{12}$ ágát felhasználva határozhatjuk meg. Ekkor, mivel az entalpiák összegzése $x_2 = 0$ -tól indul a /87/ egyenletben x_1 helyett x_2 -t kell használni, és $-\Sigma \Delta_d h_t$ a n-heptán beépülését kísérő entalpiaváltozást adja. $-\Sigma \Delta_d h_t = 0,76 \text{ Jg}^{-1}$, ami összemérhető a metanol-benzol cserére megadottal.

A poláris felületű szilikagélen mindkét elegyben a teljes összetétel-tartományban monoton változó entalpiaizotermát kapunk. Mindkét esetben a polárisabb komponens adszorbeálódik a felületen.

Az elegyadszorpciók többletizoterma benzol/1/-n-heptán/2/ elegyben I-es-II-es átmeneti típusú /9. ábra/, az egyedi izotermák a teljes elegyösszetétel-tartományban folyamatosan változnak /11. ábra/, a n-heptán teljes kiszorítása csak az $x_1 = 1$ összetétel elérésével valósul meg. Ez azt mutatja, hogy bár mindvégig a benzol adszorpciók többlete a pozitív, mégis energetikailag kedvezőbb, ha n-heptán is van a határ-felületi fázisban.

Ezt tükrözi a $-\Sigma \Delta_d h_{21} = f/\phi_1^S$ függvény menete is /39. ábra/. A függvény a $0,2 < \phi_1^S < 0,7$ tartományban $0,05 < x_1 < 0,4$ lineáris, a differenciális fajlagos cserélődési entalpia $-\Sigma \Delta_d h' = 10,7 \text{ Jg}^{-1}$. A függvény kezdeti és végső szakaszán is negatív elhajlás tapasztalható. Ez azt jelenti, hogy kicsi benzoltartalomnál a kezdeti entalpiaváltozás nagyobb, mint a közepes összetételeknél, amit a grafitnál leírtak szerint értelmezhetünk. A $\phi_1^S > 0,7$ tartományban tapasztalható negatív elhajlás a fenti kijelentést támasztja alá, miszerint az utolsó benzolmolekulák beépülése a n-heptán rovására nem jár akkora energiafelszabadulással, mint közepes összetételnél. Mikropórusos adszorbensről lévén szó, a felület energetikailag heterogén. A csere először a legnagyobb energiájú pórusokban játszódik le, itt jár a legnagyobb entalpiaváltozással. A cserefolyamat befejeződéseként kötődik

meg a benzol a kisebb energiájú külső felületen, ahol az entalpiaváltozás is kisebb lesz. Ezt szemléletesen mutatják a 40. ábrán feltüntetett függvények. A $-\Delta_d h_{21} / \Delta n_1^S = f/x_1$ függvény a $0,5 < n_1^S < 2,1$ / $x_1 < 0,5$ / szakaszon konstans, értéke $3,75 \text{ Jmmol}^{-1}$, mely a $-\Sigma \Delta_d h_{21} = f/x_1$ függvény meredekségéből is meghatározható. A $-\Sigma \Delta_d h_{12} = f/x_1$ függvény lineáris szakaszának meredeksége $5,4 \text{ Jmmol}^{-1}$. Ezeket a moláris adatokat a megfelelő adszorpciós kapacitással szorozva a differenciális kicserélődési entalpia 1 g adszorbensre vonatkoztatva rendre $10,61 \text{ Jg}^{-1}$ -nak illetve $10,75 \text{ Jg}^{-1}$ -nak adódik, amelyek jól egyeznek a $-\Sigma \Delta_d h_{21} = f/\phi_1^S$ függvényéből számítottal. A cserélődési entalpia-izotermát az $x_1 < 0,3$ tartományban lehet a /87/ egyenlet szerint linearizálni /41. ábra/, melyből $-\Sigma \Delta_d h_t = 10,3 \text{ Jg}^{-1}$.

Metanol/1/-benzol/2/ elegyben a metanol erősen preferált adszorpciója miatt a $-\Sigma \Delta_d h_{21} = f/\phi_1^S$ függvény az előbbiekhöz viszonyítva lényegesen nagyobb meredekséggel indul /42. ábra/. A legkisebb még pontosan mérhető egyensúlyi koncentrációnál $x_1 = 0,01$ a határfelületi réteg térfogattörtje már $\phi_1^S = 0,26$ és ehhez az összetételváltozáshoz tartozik a teljes kicserélődési folyamatot kísérő entalpiaváltozás több, mint fele. A metanolban dus tartományban itt is negatív elhajlás tapasztalható, ami az adszorbens szerkezetének ismeretében a benzol-n-heptán elegynél leírtak szerint értelmezhető. A tömbfázis $x_1 = 0,22$ összetételénél a felületi térfogattört már eléri a $\phi_1^S = 1$ értéket és nem változik tovább. A tömbfázis további változásával

azonban véges nagyságu, bár két nagyságrenddel kisebb entalpiaváltozás mérhető. De bármilyen kicsi is ez az érték, a határfelületi fázis látszólagos változatlansága miatt mégis a függvény ugrásszerű növekedése észlelhető. A $0,01 < x_1 < 0,07$ tartományban $[\phi_1^S < 0,85]$ mérhető differenciális fajlagos cserélődési entalpia, $-\Sigma \Delta_d h' = 22,5 \text{ Jg}^{-1}$. Az entalpiaváltozást a határfelületi fázis metanol-tartalmának függvényében ábrázolva meghatározható a megfelelő moláris érték: $-\Sigma \Delta_d h' = 4,16 \text{ Jmmol}^{-1}$, ami $22,1 \text{ Jg}^{-1}$ -nak felel meg /43. ábra/. Az $x_1 / -\Sigma \Delta_d h_{21} = f/x_1$ reprezentáció /41. ábra/ $x_1 = 0,3$ -ig lineáris, tehát a tömbfázis lényegesen nagyobb összetételváltozását fogja át, mint a másik két függvény. Meredekségének reciproka az $x_1^S \approx 1$ -ig lezajló összes entalpiaváltozást adja, tehát magában foglalja a pórusokban lezajló adszorpcióval kapcsolatos nagy hőfejlődést is. Ezért magasabb ez az érték lényegesen az eddiginél: $-\Sigma \Delta_d h_t = 36,7 \text{ Jg}^{-1}$.

Az aktiv szénen benzol/1/-n-heptán/2/ elegyben meghatározott entalpiaizoterma abban különbözik a többi rendszerétől, hogy az elegyösszetétel függvényében maximumgörbét ír le, és a két végpont közti eredő entalpiaváltozás csupán kb. 0,1 része a maximuménak. Ugyanigy változik a $-\Sigma \Delta_d h_{21} = f/\phi_1^S$ függvény is /44. ábra/, differenciálhányadosa egyetlen hosszabb intervallumban sem konstans, értéke fokozatosan csökkenő pozitív, nulla, majd egyre növekvő negatív szám. Az előjelváltás $\phi_1^S \approx 0,8$ -es felületi térfogattörtnél $/x_1 \approx 0,5/$ következik be. A differenciális moláris cserélő-

dési entalpia-függvény $[-\Delta_d h_{21} / \Delta n_1^S = f/n_1^S / +3,3 \text{ Jmmol}^{-1}$ -tól $-15,9 \text{ Jmmol}^{-1}$ -ig változik /45. ábra/. Az entalpiaizotermia /87/ egyenlet szerinti linearizálását mindkét tiszta komponensből kiindulva elvégezhetjük /46. ábra/. Az $x_1 / -\Sigma \Delta_d h_{21} = f/x_1 /$ függvényből $-\Sigma \Delta_d h_t = 4,17 \text{ Jg}^{-1}$. Ez az entalpiaváltozás nem a határfelületi fázis teljes kicserélődésével kapcsolatos, mint azt a szilikagél esetében láttuk, hanem azzal a folyamattal, melynek során a felületi réteg 0,8-ed részén a n-heptán molekulák benzolra cserélődnek, kialakul az adszorbens számára legkedvezőbb összetétel. A tiszta benzolból indulva, az $x_2 / -\Sigma \Delta_d h_{12} = f/x_2 /$ függvényből $-\Sigma \Delta_d h_t = 5,0 \text{ Jg}^{-1}$ entalpiaváltozás adódik.

Az aktív szénen metanol/1/-benzol/2/ elegyben meghatározott entalpiaizotermát két részre bontva célszerű vizsgálni. Mint azt az elegyadszorpciós méréseknél láttuk, benzolból indulva az azeotrópos pontig a metanol, utána a benzol adszorpciós többlete a pozitív /21. ábra/. Ez a különböző viselkedés az aktív szén különböző tulajdonságu felületrészeihez rendelhető /lásd 4.2.2. pont/. A $-\Sigma \Delta_d h_{21} = f/\phi_1^S /$ függvény /47. ábra/ kezdeti szakasza $/0 < \phi_1^S < 0,039 /$ a poláris szennyeződések végbemenő metanoladszorpcióval járó entalpiaváltozást mutatja. Ezen szakasz meredekségéből meghatározható fajlagos cserélődési entalpia $-\Sigma \Delta_d h' = 24,0 \text{ Jg}^{-1}$. Meg kell jegyezni azonban, hogy ennek az értéknek így nincs reális fizikai tartalma, mivel azt a cserélődési entalpiaváltozást jelenti, amely a teljes felületi molekularéteg kicserélődése esetén lépne fel egy olyan adszorbens egy grammján, melynek felülete csak ezen poláris szennyeződések-

nek megfelelő energiájú részekből állna. Ez természetesen nem igaz az aktív szénre. Ugyanígy nem általánosítható a függvény $0,039 < \phi_1^S < 1$ szakaszából meghatározható $-\Sigma\Delta_d h' = 10,2 \text{ Jg}^{-1}$ fajlagos cserélődési entalpia sem, mely a benzol és az apoláris felületrészek kölcsönhatására jellemző érték. Az elegyadszorpció egyensúlyi diagramjából /23. ábra/ látható, hogy a $0,07 < x_1 < 0,55$ koncentrációtartományban a határfelületi réteg összetétele közel állandó. Az entalpiaváltozás azonban nem az, így a $\phi_1^S = 0,039$ felületi összetételhez az entalpiaizoterma több pontja is rendelkezhető, a linearizált függvény ebben a pontban nem értelmezhető. A $-\Sigma\Delta_d h_{21} = f/n_1^S$ függvény /48. ábra/ kezdeti szakaszából megállapítható, hogy a poláris - poláris kötés erősebb volta miatt a metanol adszorpciója nagyobb energiafelszabadulással jár, mint amekkora energiát a benzol kiszorítása igényel. Az azeotrópos pont után ez a viszony megváltozik, minek következtében az eredő entalpiaváltozás endoterm lesz. A két szakaszból az adszorpciós kapacitások figyelembe vételével meghatározható differenciális cserélődési entalpiák rendre $-\Sigma\Delta_d h' = 22,7 \text{ Jg}^{-1}$, illetve $10,1 \text{ Jg}^{-1}$. Mivel a tömbfázis fent említett összetétel tartományában n_1^S is közel állandó /23. ábra/, a $-\Sigma\Delta_d h_{21} = f/n_1^S$ függvény sem értelmezhető az $n_1^S = 0,311 \text{ mmolg}^{-1}$ pontban /48. ábra/, így itt a differenciális függvénynek is szakadása van. Az entalpiaizoterma /87/ egyenlet szerinti linearizálását is célszerű mindkét tiszta komponens oldaláról elvégezni /46. ábra/. Benzolból kiindulva $x_1 = 0,3$ -ig használható az $x_1/-\Sigma\Delta_d h_{21}$

reprezentáció. Ekkor $x_1^S = 0,071$, $\phi_1^S = 0,039$ és az ennek megfelelő határfelületi réteg kiépülésével kapcsolatos összes entalpiaváltozás $-\Sigma \Delta_d h_t = 2,4 \text{ Jg}^{-1}$. A metanol oldaláról közelítve meg ezt az összetételt, a benzol beépülése a metanol kiszorítása árán /természetesen valószínűleg az apoláris felületrészeken/ szintén exoterm folyamat, melyre $-\Sigma \Delta_d h_t = 12,9 \text{ Jg}^{-1}$.

5.2. A termodinamikai potenciálfüggvények megadása

Az adszorbenseinken végzett különböző vizsgálatok eredményeként megadhatjuk az egyes adszorbens - adszorptívum rendszerre jellemző termodinamikai potenciálfüggvényeket az egyensúlyi tömbfázis összetételének függvényében. Ezek a függvények nem a rendszer tényleges entalpiáját, szabadentalpiáját vagy entrópiáját adják meg az x_1 egyensúlyi összetételnél, hanem azt a változást, amit a határfelületi fázis összetételének módosulása okoz, ha a tömbfázis összetételét x_1 -ről $x_1 + \Delta x_1$ -re, vagy szélső esetben $x_1 = 0$ -tól $x_1 = 1$ -ig változtatjuk. Mivel a szabadentalpia-változás kiszámítása érdekében az $n_1^{\sigma/n} / x_2 a_1 = f/a_1$ függvényt az $a_1 = 1$ ponttól kezdve kell integrálnunk, és ez azonos az $x_1 = 1$ ponttal, így ezt tekintjük mindhárom potenciálfüggvény kezdőpontjának, itt a függvények értéke nulla. Ennek megfelelően a függvényérték bármely x_1 pontban az $x_1 = 1$ -hez illetve x_1 aktuális értékéhez tartozó szabadentalpia-, entalpia- vagy entrópiakülönbségek különbségét szolgáltatja.

A nedvesedési folyamattal járó szabadentalpia-változást az elegyadszorpciós mérésekből határoztuk meg az ott ismertetett módon. A 4.2. pontban csak a kicsi, többnyire $x_1 = 0,1$ intervallumokra vonatkozó rész-szabadentalpia-változásokat adtuk meg /4., 6., 8., 11. és 13. táblázat/. A $\Delta_d g_{12}^x = f/x_1$ függvényt a részértékeknek az $x_1 = 1 \rightarrow x_1 = 0$ irányban történő összegzésével állíthatjuk elő. Az elegyösszetételnek $x_1 = 1$ -től x_1 aktuális értékéig történő változásával kapcsolatos szabadentalpia-változást mindig x_1 végső értékéhez rendeltük, összhangban az entalpia-izotermák megadásával /24-28. táblázat, 49-53. ábra/.

Benzol/1/-n-heptán/2/ elegyben csak a szilikagél és az aktiv szén szabadentalpia-függvényét /49-50. ábra/ tudtuk meghatározni, a grafit esetében $n_1^{\sigma/n}$ nagy bizonytalansága miatt nem számolhattunk tovább /lásd a 4.2.1. pont/. A két nagy fajlagos felületű adszorbensen mérhető elegyadszorpciós többletizoterma nagyon hasonló egymáshoz, eltérés csupán a szilikagél nagyobb adszorpciós kapacitása miatt van. Ennek megfelelően a teljes szabadentalpia-változás mintegy 1 Jg^{-1} értékkel nagyobb szilikagélen, mint aktiv szénen. A függvény menete azonos: a jobban adszorbeálódó komponenstől kiindulva monoton nő, azaz a $|\Delta g/x_1| - \Delta g_{1,0}$ értékkülönbség növekszik.

Hasonló a metanol-benzol elegyben grafiton /51. ábra/ és szilikagélen /52. ábra/ meghatározott szabadentalpia-függvény alakja is. Lényeges különbség, hogy míg az előző két függvény kevéssé tér el a lineáristól /tehát attól az állapottól, hogy meghatározott összetételváltozáshoz a teljes

24. táblázat

Termodinamikai potenciálfüggvények 298 K-en
 adszorbens : metanollal extrahált szilikagél
 elegy : benzol/1/-n-heptán/2/

x_1 vég	Δ_d^g	Δ_d^h	$T\Delta_d^s$
	Jg^{-1}		
1,00	-	-	-
0,90	+0,405	+0,09	-0,315
0,80	+0,848	+0,22	-0,628
0,70	+1,340	+0,38	-0,960
0,60	+1,885	+0,60	-1,215
0,50	+2,510	+1,00	-1,510
0,40	+3,235	+1,46	-1,775
0,30	+4,113	+2,10	-2,013
0,20	+5,253	+3,08	-2,173
0,10	+6,887	+4,95	-1,937
0,05	+7,950	+6,55	-1,400
0,00	+9,173	+11,30	+2,127

25. táblázat

Termodinamikai potenciálfüggvények 298 K-en
 adszorbens : metanollal extrahált aktív szén
 elegy : benzol/1/-n-heptán/2/

x_1 vég	Δ_d^g	Δ_d^h	$T\Delta_d^s$
	Jg^{-1}		
1,00	-	-	-
0,90	+0,351	-1,95	-2,301
0,80	+0,767	-2,85	-3,617
0,70	+1,227	-3,38	-4,687
0,60	+1,739	-3,72	-5,459
0,50	+2,334	-3,88	-6,214
0,40	+3,024	-3,93	-6,954
0,30	+3,839	-3,82	-7,659
0,20	+4,827	-3,55	-8,377
0,10	+6,127	-2,94	-9,067
0,05	+6,960	-2,40	-9,360
0,00	+7,914	-0,90	-8,814

elegyösszetéltartományban ugyanakkora szabadentalpia-változás tartozzék/, addig a szilikagél/metanol/1/-benzol/2/ rendszerben a differenciális értékek között a függvény elején és végén két nagyságrend különbség van. Ez érthetővé válik, ha a szabadentalpia-függvényt is összevetjük az erősen preferenciális adszorpciót jelző egyedi izotermák menetével. Hasonló tapasztalható a grafit/benzol/1/-metanol/2/ rendszerben. Az $x_1 < 0,5$ tartományban az egyedi izoterma és a szabadentalpia-függvény is jobban változik, mint nagyobb moltörteknél.

Látszatra teljesen más az aktiv szén/metanol/1/-benzol/2/ rendszer szabadentalpia-függvénye /53. ábra/, de valójában az egyedi izotermák alapján ugyanugy értelmezhető, mint az előbbiek. Itt az $x_1 = 1$ összetételtől kiindulva azt tapasztaljuk, hogy $\Delta g_{1,0} > \Delta g/x_1/$, azaz $\Delta g_{1,0}$ kisebb negatív érték, mint bármely $\Delta g/x_1/$, annak megfelelően, hogy az apoláris aktiv szénen a benzol adszorpciója a kedvezményezett, vagyis energiafelszabadulással lejátsszódó folyamat. A középső tartományban, ahol az egyedi izoterma közelítőleg független az összetételtől, a szabadentalpia-függvény monoton csökken, majd abban az összetéltartományban, ahol a metanol adszorpciós többlete a pozitív, a metanol további kisorítása a benzollal már energiát igénylő folyamat, ezért az azeotrópos pontnak megfelelő összetételnél a függvénynek szélsőértéke van.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a szabadentalpia-függvények menete az egyedi izotermák alapján értelmezhető, megfelel a rendszer elegyadszorpciós tulajdonságai alapján elvártaknak.

26. táblázat

Termodinamikai potenciálfüggvények 298 K-en

adszorbens: grafit

elegy : benzol/1/-metanol/2/

x_1 vég	$\Delta_d g_{12}^*$	$\Delta_d h_{12}^*$	$T \Delta_d s_{12}^*$
	mJg ⁻¹		
1,00	-	-	-
0,95	39,54	80	40,46
0,90	73,69	135	61,31
0,80	126,47	230	103,53
0,70	160,57	310	149,43
0,60	180,57	385	204,43
0,50	193,28	450	256,72
0,40	206,85	520	313,15
0,30	218,68	605	386,32
0,20	275,33	701	425,67
0,10	363,87	875	511,13
0,05	438,63	990	551,37
0,00	546,50	1230	683,50

A másik fontos termodinamikai potenciálfüggvény a ki-cserélődési entalpiaizoterma. Az egyes rendszerekben mindkét tiszta komponensből kiindulva meghatározott entalpiaizotermákat az előző pontban részletesen tárgyaltuk. Itt csupán annyit kell megjegyezni, hogy az összehasonlíthatóság kedvéért a 24-28. táblázatban és a 49-53. ábrán a szabadentalpia-függvényekhez hasonlóan a $\Sigma \Delta_d h_{12} = f/x_1$ függvényeket adtuk meg. Ettől csak a grafit/benzol/1/-metanol/2/ rendszer esetében kellett eltérni, a mérési

27. táblázat

Termodinamikai potenciálfüggvények 298 K-en

adszorbens: metanollal extrahált szilikagél

elegy: metanol/1/-benzol/2/

x_1 vég	$\Delta_d g^*_{12}$	$\Delta_d h^*_{12}$	$T \Delta_d S^*_{12}$
	$J \ g^{-1}$		
1,00	--	-	-
0,90	1,208	0,302	-0,906
0,80	2,051	0,504	-1,547
0,70	2,623	0,658	-1,966
0,60	2,993	0,782	-2,212
0,50	3,260	0,885	-2,376
0,40	3,591	0,968	-2,624
0,30	4,298	1,062	-3,237
0,22	5,576	1,312	-4,265
0,20	6,081	1,395	-4,687
0,15	7,880	1,856	-6,025
0,10	10,960	2,739	-8,222
0,07	13,961	3,807	-10,155
0,05	16,883	5,124	-11,760
0,03	21,053	7,800	-13,254
0,02	23,741	10,530	-13,212
0,01	26,819	16,164	-10,656
0,00	30,217	34,591	+4,373

28. táblázat

Termodinamikai potenciálfüggvények 298 K-en

adszorbens: metanollal extrahált aktiv szén

elegy: metanol/1/-benzol/2/

x_1 vég	$\Delta_d^* g_{12}$	$\Delta_d^* g_{12}$	$T\Delta_d^* s_{12}$
	$J \ g^{-1}$		
1,00	-	-	-
0,97	-2,498	-6,075	-3,577
0,93	-5,231	-9,208	-3,955
0,90	-6,770	-10,417	-3,647
0,85	-8,527	-11,602	-3,075
0,80	-9,647	-12,301	-2,654
0,75	-10,373	-12,763	-2,390
0,70	-10,663	-13,091	-2,428
0,65	-10,968	-13,335	-2,367
0,60	-11,167	-13,525	-2,358
0,55	-11,303	-13,676	-2,373
0,50	-11,405	-13,726	-2,321
0,40	-11,597	-13,832	-2,235
0,30	-11,840	-13,898	-2,058
0,20	-12,180	-13,960	-1,780
0,10	-12,544	-13,962	-1,418
0,07	-12,582	-13,890	-1,308
0,05	-12,545	-13,801	-1,256
0,04	-12,498	-13,729	-1,231
0,03	-12,433	-13,620	-1,187
0,02	-12,343	-13,435	-1,092
0,01	-12,230	-13,053	-0,822
0,00	-12,102	-11,783	+0,319

pontok viszonylag nagy szórása miatt. Mivel azonban a cse-
refolyamat reverzibilis, nyugodtan használhattuk a látszó-
lag pontosabban mérhető metanol→benzol irányban meghatáro-
zott és ellenkező előjelleg vett $\Delta_d h_{21}$ entalpiaértékek összeg-
zésével előállított izotermát.

A rendszerek harmadik legfontosabb termodinamikai jellem-
zője, az entrópia sajnos közvetlenül nem mérhető, de az
ismert $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ összefüggés alapján számítható. Mivel
az említett egyenlet fajlagos és differenciális mennyiségekre
is igaz, felírható, hogy

$$\Delta_d g = \Delta_d h - T\Delta_d s \quad /90/$$

amiből

$$T\Delta_d s = \Delta_d h - \Delta_d g \quad /91/$$

és az entrópiafüggvény $\Sigma T\Delta_d s_{12} = f/x_1/$ alakban állítható elő.
Az entrópiafüggvényeket is a 24-27. táblázat és a 49-53. ábra
mutatja be. A méréseket egységesen $T = 298,1 \pm 0,02$ K-en végez-
tük, termosztált rendszerben, így a hőmérséklettel való osz-
tás csak a függvények értékét módosítaná, a menetét nem. Az
osztást azért nem végeztük el, hogy az entrópiafüggvény a
másik két termodinamikai potenciálfüggvénnyel azonos dimen-
zióju, így szemléletesen összehasonlítható legyen. Az iroda-
lomban is ezt az eljárást szokták alkalmazni [50,51].

Az entrópiafüggvény szilikagélen mindkét elegyben ellenté-
tesen indul, mint a másik két termodinamikai potenciálfügg-
vény. Kezdetben csökkenésük kismértékű, mivel a határfelületi
fázis összetétele is csak kevésbé változik. Metanol/l/-ben-



zol/2/ elegyben /52. ábra/ az $x_1 = 0,3$ -nél kezdődő meredek csökkenés mutatja, hogy a benzolnak a határfelületi fázisban való feldusulása nagyobb entrópiacsökkenéssel, vagy kisebb entrópiánövekedéssel jár, mint a tiszta metanol adszorpciója. A függvény szélsőértéke $x_1 = 0,03$ -nél van. Ez az érték pontosan megegyezik az egyedi izotermák metszéspontjával. Benzol/1/-n-heptán/2/ elegyben /49. ábra/ az entrópiafüggvény lefutása hasonló, a minimum nem olyan éles, de szintén annál az elegyösszetételnél van, ahol a határfelületi fázisban a két komponensből azonos számú molekula van jelen.

Aktiv szénen az elegyek viselkedése eltér egymástól. Metanol/1/-benzol/2/ elegyben /53. ábra/ a fentiekhez hasonló minimumfüggvényt kapunk. A minimum helye itt is az egyedi izotermák metszéspontjánál van, ezután az entrópiafüggvény menete ellentétes a szabadentalpiáéval. Abban az elegyösszetétel-tartományban, ahol a határfelületi fázis összetétele közel állandó, a különböző x_1 -ekhez tartozó entrópiaváltozások is közel azonosak, így a $T\Delta s/x_1/-T\Delta s_{1,0}$ függvény konstansnak tekinthető. Benzol/1/-n-heptán/2/ elegyben /50. ábra/ a függvény monoton csökken, a különböző összetételű elegyekben az adszorpció során fellépő entrópiaváltozás igen eltérő, valószínű, hogy a nedvesedési folyamatban az entrópiatagnak döntő jelentősége van. Ezt támasztja alá az a tény is, hogy bár a komponensek nedvesedési entalpiája nem tér el lényegesen, a szabadentalpia változása mégis nagymértékű. Sajnálatos, hogy a másik apoláris adszorbensen, a

grafiton nem tudtuk meghatározni a szabadentalpia-függvényt, így az entrópia sem számítható. Valószínű azonban, hogy az aktiv szénéhez hasonló függvény adódott volna, mivel az elegyadszorpciós mérések eredményéből megállapítható, hogy a szabadentalpia változása a benzolból kiindulva pozitív $|\Delta g_{2,0} > \Delta g_{1,0}|$; és a cserélődési entalpiaizoterma ugyanugy a negatív tartományban fut, mint az aktiv széné. A grafit/benzol/1/-metanol/2/ rendszerben az eddigiektől eltérően az entrópiaváltozás a benzoltól a metanol felé haladva monoton nő, sem szélsőértéket, sem konstans szakaszt nem tapasztalunk, ami összhangban van a határfelületi fázis anyagtartalmának egyenletes változásával.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Munkám során különböző adszorbens-adszorptívum rendszerekben végzett elegyadszorpciós mérésekből meghatároztam a szilárd/folyadék határfelületi fázis anyagtartalmának változását az egyensúlyi tömbfázis összetétele függvényében. Ugyanezen rendszerekben meghatároztam az immerziós nedvesedési entalpiát és a kicserélődési entalpiaizotermát. A rendszerek többoldalu vizsgálata alapján a következő megállapításokat tehetjük:

1./ Immerziós nedvesítéssel mérés technikát alkalmazva a tiszta komponensben mért fajlagos nedvesedési entalpiák, valamint a határfelületi fázisnak az elegyadszorpciós egyensúlyból meghatározható összetétele ismeretében számított nedvesedési entalpiafüggvények többé-kevésbé megközelítik a kísérletileg is mérhető értékeket. Számottevő eltérés abban az elegyösszetétel-tartományban tapasztalható, ahol a preferenciális adszorpció következtében a határfelületi fázis összetétele jelentősen változik.

2./ A kicserélődési entalpiaizotermák az elegyadszorpciós többletizotermák típusainak megfelelően osztályozhatók. Az egyes cserélődési entalpiaizotermák szoros összefüggésben vannak a megfelelő egyedi izotermákkal, illetve az adszorpciós egyensúlyi diagramokkal.

3./ Benzol-n-heptán elegyekben az entalpiaizotermák reverzibilisek. Metanol-benzol elegyben, pórusos adszorben-sen a preferenciális adszorpció tartományában a reverzibilitás nem tökéletes.

4./ A kicserélődési entalpiákat a határfelületi fázis összetételének változásával összevetve információt nyerhetünk az adszorpciós réteg állapotára, a rétegben működő intermolekuláris kölcsönhatások mértékére.

5./ A többletizotermákból nyerhető egyensúlyi adatok birtokában az áramlásos mikrok calorimetriás mérésekből differenciális moláris kicserélődési entalpiák határozhatók meg, melyek a határfelületi fázis anyagtartalmának ismeretében az adott molekulának a felülettel való kölcsönhatására jellemzők.

6./ A kicserélődési entalpiaizotermák linearizálásával lehetővé válik az állandó, vagy közel állandó összetételű határfelületi fázis kialakulásával kapcsolatos teljes entalpiaváltozás meghatározása. A II-es típusu izotermánál ez az entalpiaváltozás gyakorlatilag azonos a teljes kicserélődési folyamat entalpiaváltozásával. A IV-es típusu többletizoterma esetén, ahol az azeotrópos pont az izotermát két különböző jellegű szakaszra osztja, a két különböző polaritású felületrész felületi energiájának és egymáshoz viszonyított arányának megfelelő cserélődési entalpiatagok külön-külön meghatározhatók.

7./ Az elegyadszorpciós és a mikrok calorimetriás mérések összekapcsolásával megadhatók a nedvesedési és adszorpciós cserélődési folyamatot leíró termodinamikai potenciálfüggvények.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Fóti Gy., Szekrényesy T., Wolfram E.: Kémiai Közlemények 55, 397 /1981/
2. Everett, D.H.: Trans. Faraday Soc. 60, 1803 /1964/
3. Everett, D.H.: Trans. Faraday Soc. 61, 2478 /1965/
4. Dékány, I., Nagy L.Gy.: Kolorisztikai Értesítő 6, 336 /1977/
5. Fu, Hansen and Bartell: J. Physic. Chem. 52, 374 /1948/
6. Elton: J. Chem. Soc. 2958 /1951/
7. Blackburn, Kipling and Tester,: J. Chem. Soc. 2373 /1957/
8. Schay G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 60/3, 237 /1969/
9. Guggenheim, Mixtures, Chap. IX., Oxford, 1952.
10. Defay and Prigogine: Trans. Faraday Soc. 46, 199 /1950/
11. Ono: J. Physic. Soc. Japan 65, 232 /1950/
12. Ono and Kondo: Handbuch der Physic, Ed: Flügge /Springer, 1960/ 10, 262
13. Oscik, J., A. Dabrowski, M. Jaroniec and W. Rudzinski: J. Coll. Int. Sci. 56, 403 /1976/
14. Dabrowski, A., J. Oscik, W. Rudzinski and M. Jaroniec: J. Coll. Int. Sci. 69, 287 /1979/
15. Dabrowski, A. and M. Jaroniec: J. Coll. Int. Sci. 77, 571 /1980/
16. Dékány, I., F. Szántó and W. Rudzinski: Acta Chim. Hung. 114/3-4/, 283 /1983/
17. Schay G. és Nagy L.Gy.: A kémia újabb eredményei 18, Elegyadszorpció folyadék/szilárd és folyadék/gőz határfelületen, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1974.
18. Kipling, J.J.: Adsorption from Solutions of Non-Elektrolites, Academic Press, London, 1965.
19. Nagy L.Gy., Schay G.: Magyar Kém. Folyóirat 66, 31 /1960/
20. Nagy L.Gy.: Kémiai Közlemények 27, 323 /1967/
21. Everett, D.H.: Colloid Science, Vol. 1. 49-101 p., The Chemical Society, London, 1973.

22. Schay, G.: Surface and Colloid Science, Vol. 2. 155 p.
Ed.: E. Matijevic, Wiley, London, 1969.
23. Fóti Gy., Nagy L.Gy. és Schay G.: Magy. Kém. Folyóirat
79, 224 /1973/
24. Fóti, G., L.G. Nagy and G. Schay: Acta Chim. Acad. Sci.
Hung. 80, 25 /1974/
25. Dékány I., Szántó F., Nagy L.Gy. és Fóti Gy.: Magy.
Kém. Folyóirat 80, 233 /1974/
26. Schay, G.: Colloid and Surface Science, Budapest, Hungary,
1975. 393 p. Ed.: E. Wolfram, Pergamon Press, Oxford,
1977.
27. Larinov, D.G., A.L. Myers: Chemical Eng. Sci. 26, 1025
/1971/
28. Myers, A.L., S. Sircar: J. Phys. Chem. 76, 3412 /1972/
29. Parfitt, G.D., P.C. Thompson: Trans. Faraday Soc. 67,
3372 /1971/
30. Nagy, L.G.: Periodica Polytechnika 7, 75 /1962/
31. Tóth, J.: J. Colloid Sci. 46, 38 /1974/
32. Thomas, G., C.E. Eon: J. Colloid Sci. 62, 259 /1977/
33. Herden, H., W.D. Einicke, U. Messow, K. Quitzs und R.
Schöllner: Chem. Techn. 34/4, 189 /1982/
34. Marsh, K.N.: Annu. Rep. Prog. Chem., Sect.C. 77, 101
/1980/
35. Gregg, S., J. and K.S. Sing: Adsorption, Surface Area
and Porosity, Academic Press, London, New York, 1967.
36. Everett, D.H.: Colloid Science, Vol. 2. 52-57 p.
The Chemical Society, London, 1973.
37. Kern, H.E.: Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften, Bochum, 1978.
38. Findenegg, G.H., C. Koch and M. Liphard: in Proc. Int.
Meeting on Adsorption from Solution, Bristol, 1982.
39. Kern, H.E., A. Piechocki, U. Brauer and G.H. Fidenegg:
Coll. and Polymer Sci. 65, 118 /1978/
40. Tideswell, M., B.P. Symposium on Significance of the
Heats of Adsorption at the Solid-Liquid Interface, Ed:
A. Groszek 1971.
41. Berkes, G.: Diplomamunka, JATE Kolloidkémiai Tanszék,
Szeged, 1983.

42. Moravcsik Gy.: Műszaki doktori értekezés, BME Alkalmazott Kémiai Tanszék, Budapest, 1982.
43. Lippeus, B.C., J.H. de Boer: J. of Catalysis 4, 319 /1965/
44. de Boer, J.H., G.B. Linsen, Th. van der Plas, G.I. Zondervan: J. of Catalysis 4, 649 /1965/
45. Broekkoff, J.P.C., J.H. de Boer: in Proc. Int. Symp. Surface Area Determination, 97 p. Ed.: D.H. Everett, London, Butterworths, 1970.
46. Rudzinski, W., S. Partyka: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 77, 2577 /1981/
47. Fóti Gy.: Kandidátusi értekezés 1983.
48. Nagy, L.G.: Lehigh report, Bethlehem P.a. USA /1971/
49. Allen, T., R.M. Patel: J. Coll. Int. Sci. 35, 647 /1971/
50. Dékány, I., Szántó, F., Nagy L.Gy., Schay, G.: Magy. Kém. Folyóirat, 88, 259 /1982/
51. Everett, D.H.: Pure and Appl. Chem. 53, 2181 /1981/.

Köszönetet mondok Dr. SZÁNTÓ FERENC tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy munkám elkészítését tanszékén lehetővé tette és mindvégig figyelemmel kísérte.

Hálás köszönetemet fejezem ki Dr. DÉKÁNY IMRE egyetemi docensnek, témavezetőmnek, rendszeres utmutatásáért, a kísérleti munkában, az eredmények értékelésében és a dolgozat összeállításában nyújtott sokoldalú, hasznos segítségéért, értékes elméleti és gyakorlati tapasztalatai átadásáért.

Külön köszönetet mondok Dr. NAGY LAJOS GYÖRGY egyetemi tanárnak, hogy az izotópcsere-kinetikai méréseket a BME Alkalmazott Kémia Tanszékén lehetővé tette; valamint Dr. FÓTI GYÖRGY adjuntusnak és BOROSNÉ Dr. MORAVCSIK GYÖNGYI tudományos munkatársnak ezen mérések kivitelezésében és értékelésében nyújtott segítségéért.

Köszönöm RÁCZNÉ KUHN KLÁRÁnak a gyakorlati munkában nyújtott baráti segítségét.