

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

**Matematikai statisztikai módszerek alkalmazása  
adszorpciós műveletek matematikai leírásában**

dr. Argyelán János

Veszprémi Egyetem, Vegyipari Műveleti Tanszék

2003.

**Matematikai statisztikai módszerek alkalmazása  
adszorpciós műveletek matematikai leírásában**

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében a Veszprémi Egyetem  
VM programja VM4 jelű alprogramjához tartozóan

Írta  
dr. Argyelán János

A jelült a doktori szigorlaton .....%-ot ért el

Veszprém,.....

.....  
a Szigorlati Bizottság elnöke

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

1. bíráló (Dr. ....) igen/nem

.....

2. bíráló (Dr. ....) igen/nem

.....

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján.....%-ot ért el

Veszprém,.....

.....  
a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

Veszprém,.....

.....  
a EDT elnöke

## TARTALOMJEGYZÉK

|  |     |
|--|-----|
| KIVONATOK  | 4   |
| 1. BEVEZETÉS   | 6   |
| 2. ELMÉLETI ÖSSZEFOGLALÓ   | 9   |
| 2.1. Adszorpció  | 9   |
| 2.1.1. Fizikai adszorpció  | 9   |
| 2.1.2. Az adszorpció energetikája                                      | 13  |
| 2.1.3. Az adszorpció egyensúly   | 15  |
| 2.2. Adszorpciós műveletek   | 19  |
| 2.2.1. Adszorpció üstben   | 20  |
| 2.2.2. Adszorpció oszlopban  | 24  |
| 2.3. A Markov folyamatok elmélete                                      | 34  |
| 3. AZ ADSZORPCIÓ STATISZTIKAI MODELLEZÉSE                              | 38  |
| 3.1 Az adszorpció, mint Markov folyamat                                | 39  |
| 3.2. Az áramlás és a molekulamozgások kapcsolata egy üres csőben       | 47  |
| 3.3. Az áramlási modell javítása porózus töltet esetén                 | 57  |
| 3.4. Adszorpció tökéletesen kevert üstben szilárd oldali ellenállással | 62  |
| 3.5. Adszorpció egy állóágyas adszorberben                             | 66  |
| 3.6. Az intenzitás függvények meghatározása                            | 79  |
| 4. ÖSSZEFOGLALÁS   | 90  |
| KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS  | 93  |
| JELÖLÉSJEGYZÉK   | 94  |
| IRODALOM   | 98  |
| FÜGGELÉK I.  | 100 |
| FÜGGELÉK II.   | 109 |
| PUBLIKÁCIÓK  | 114 |

## **KIVONAT**

### **Matematikai statisztikai módszerek alkalmazása adszorpciós műveletek matematikai leírásában**

A dolgozat a sztochasztikus folyamatokra kidolgozott valószínűségelméleti összefüggéseket alkalmazza az adszorpciós műveletek matematikai leírása, illetve tervezése kapcsán.

A szerző bemutatja, hogy egy tökéletesen kevert üstben lejátszódó adszorpció Markov folyamatként is felfogható, így az adszorpciós kinetika leírható a Chapman-Kolmogorov egyenletek segítségével. Ugyan ez a matematikai apparátus alkalmas az adszorberekben mérhető tartózkodási idő eloszlásfüggvényének jellemzésére is. Az adszorpciós kinetikára és a tartózkodási időre vonatkozó valószínűségek összekapcsolásával lehetőség nyílik adszorberekben, kromatográfiás oszlopokban zajló folyamatok valószínűségi matematikai módszerekkel történő analizésére, illetve áttörési görbék, kromatogramok valószínűségelméleti számítására. A szerző megmutatja, milyen kapcsolat van a valószínűségi modell paraméterei és a már ismert fizikai állandók között, illetve a hiányzó paramétereket milyen módszerekkel lehet meghatározni. A matematikai modell használhatóságát triklóretán vizes közegből történő adszorpciója kapcsán mutatja be.

## **ABSTRACT**

### **Stochastic Mathematical Approach for Modeling of Adsorption Processes**

This work uses the stochastic mathematical method in modeling and planning of adsorption processes.

The author shows that the adsorption taking place in a well stirred tank reactor can be regarded as a Markov process, thus the adsorption kinetic can be followed by the help of

the Chapman-Kolmogorov equations. The same method suitable to characterize the residence time distributions measured in a packed bed adsorption column. Connecting the probabilities referring both the adsorption kinetic and residence time distribution we have the possibility to calculate the adsorption in a column, that is to calculate the breakthrough curve or a chromatogram. The author also shows how to determine the model parameters from the physical properties or experimental data gained of the adsorption of  $\text{CCl}_3\text{CH}_3$  by active charcoal from aqueous solution.

## **AUSZUG**

### **Anwendung mathematischer statistischer Methoden für die Beschreibung der Adsorptionsverfahren**

Der Autor vorführt, dass in einem Rührkessel abgerollte Adsorption auch als Markov Prozess kann erfassen werden, deshalb kann die Adsorptionskinetik mit Anwendung der Chapman-Kolmogorov Gleichungen beschrieben werden. Dieselbe mathematische Methode ist verwendbar für Beschreibung die Verteilungsfunktion der Verweilzeit, die in Adsorber gemessen werden kann. Mit Verbindung der Wahrscheinlichkeit der Adsorptionskinetik und der Verweilzeit gibt es die Möglichkeit, Adsorptionsdurchbruchkurven und die Kromatogrammen zu berechnen. Der Autor vorführt die Verbindung, die zwischen den Parameters und den bekannten physischen Eigenschaften besteht, bzw. die Methoden, die verwendbar für Bestimmung der fehlenden Parameters sind. Das experimentelle Unterlegen des mathematischen Modelles wird im Trichlorethan-Wasser-Aktivkohle System untersucht.

## 1. BEVEZETÉS

Ha egy fluid fázis kis koncentrációban tartalmaz szennyező vagy értékes komponenseket, akkor a fázist összehozva egy, az adott komponensekhez a fluid fázis többi komponensénél nagyobb adszorpciós aktivitást mutató szilárd anyaggal, az adszorbenssel, akkor lehetőségünk van a kis koncentrációban jelenlévő komponensek gazdaságos kinyerésére. Ha ezt a műveletet egy tökéletesen kevert üstben szakaszosan valósítjuk meg, derítésről beszélünk, míg ha a fluid fázist mintegy átszűrjük egy adszorbensből álló rétegen, akkor állóágyas, frontális adszorpcióról van szó.

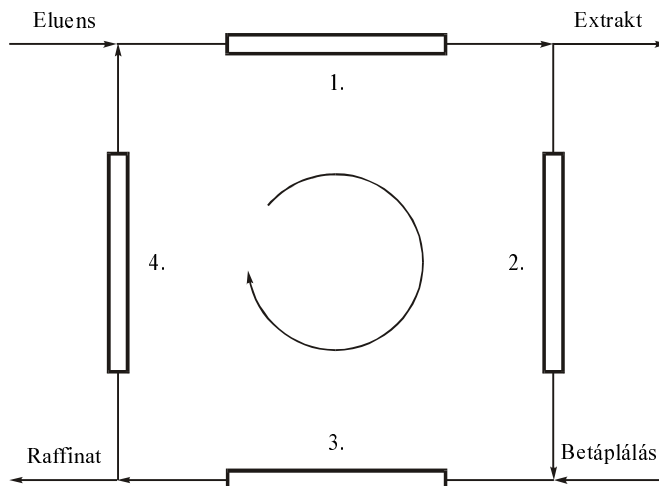
Az állóágyas adszorpciós technika a preparálási illetve tisztítási célokon túl analitikai célokra is felhasználható. Ha az elemezni kívánt folyadék vagy gázelegy kis adagját egy rosszul adszorbeálódó gázba vagy folyadékba injektáljuk és így vezetjük át egy adszorpciós oszlopon, akkor kromatográfiáról beszélünk. A minta egyes komponensei az adszorpciós affinitásuktól függő sebességgel sodródnak át kromatográfiás oszlopon. A komponensek tartózkodási ideje, a retenció idő az anyagi minőségre jellemző érték. Elemezve a kromatográfiás oszlopot elhagyó fluidum koncentrációját, minőségi és mennyiségi megállapításokat tehetünk a minta összetételére vonatkozólag.

Mivel a kromatográfiás technika szétválogatja a minta komponenseit, igen drága, kis koncentrációban jelenlévő komponensek kinyerését preparatív kromatográfiás technikával is megvalósíthatjuk. A preparatív kromatográfia pont úgy működik, mint az analitikai, csak az oszlopméret és a feldolgozott mintamennyiségek nagyságrendje különbözik.

Igen közeli adszorpciós tulajdonságokat mutató anyagok adszorpciós elválasztására kifinomult adszorpciós technikák alakultak ki. Ezek közül legjelentősebb az SMB (Simulating Moving Bed) technika. Ennek lényege, hogy minimum négy adszorpciós oszlop van hurokba kötve. A körbe folyamatosan táplálják be a nyersanyagot és az eluent, és folyamatosan veszik el a raffinátumot (legkevésbé adszorbeálódó komponens) és az extraktumot (lásd 1. ábra). A különböző pozícióban lévő oszlopokban a következő feladatokat kell megvalósítani:

1. pozíció: Az itt lévő oszlopból el kell távolítani az esetlegesen bennmaradt összes szennyezést.
2. pozíció: Ki kell öblíteni az oszlopból a jól adszorbeálódó komponenseket.
3. pozíció: A 2. pozícióból érkező és a betáplálásban lévő komponensek elválasztása.
4. pozíció: A továbbvezetett folyadékáram megtisztítása az eluensben maradt nyersanyag komponensektől

A betáplálást követő oszlopban a komponens frontok különböző sebességgel mozognak és így az első két front közötti időben a kevésbé adszorbeálódó komponens tisztán kinyerhető. Amikor a betáplálást követő oszlopból már nem megfelelő minőségű termék jön ki, az oszlopok helyét az áramlási iránnyal szemben rotálják. Ez azt jelenti, hogy a 3. oszlop helyére a majdnem tiszta 4. oszlop kerül. A 2. helyére kerül a jobban adszorbeálódó komponenseket tartalmazó 3. oszlop, míg a 2. oszlopból az 1. pozícióban eltávolítják az öblítés után még bennmaradt komponenseket. A teljesen tiszta 1. oszlop a 4. pozícióba kerül, hogy megfogja a cirkuláltatott áramban maradt mintakomponenseket.



1. ábra  
SMB berendezés működése

Mennél bonyolultabb adszorpciós technikát használunk, annál nehezebb és annál költségesebb kísérleti úton megállapítani a folyamat optimális paramétereit. Az

optimalizálás idő és költségcsökkentésének szükséglete megbízható számítási algoritmusok kidolgozását követeli meg.

Az adszorpció természeténél fogva kétfázisú instacionárius művelet. Hagyományos módon felírva a fázisok komponens mérlegeit a következő összefüggésekhez jutunk.

$$\text{grad}(v_0 c_i) + (1 - \varepsilon) \frac{\partial q_i}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \beta_i \omega [c_i - c_i^*(\mathbf{q})] \quad (2)$$

Az egyenletekben  $c_i$  az  $i$ . komponens koncentrációja a fluid fázisban, míg  $q_i$  ugyanezen komponens térfogategységre vonatkoztatott koncentrációja az adszorbens fázisban.  $\mathbf{q}$  az adszorbens fázisban mérhető koncentrációk vektora. Az alkalmazott  $c_i^*(\mathbf{q})$  egyensúlyi összefüggéstől függően a fenti differenciálegyenlet rendszer megoldása igen nehézkesé válhat.

Ebben a disszertációban az adszorpciós műveletek matematikai modellezésének egy új lehetőségével foglalkozunk, amennyiben az adszorpciót Markov folyamatként fogjuk fel, és az adszorpciós művelet során bekövetkező események valószínűségét a matematikai statisztika módszereivel értékeljük ki.



## 2. ELMÉLETI ÖSSZEFOGLALÓ

Az elméleti összefoglalóban három tématerületet szeretnénk érinteni. Ezek az adszorpciós egyensúlyok, az adszorpciós műveletek matematikai modellezése és a Markov folyamatok elmélete.

### 2.1 Adszorpció

Az adszorpció leírásával foglalkozó művek szinte könyvtárakat töltenek meg. Az adszorpció során a megkötött komponens molekulái adhéziós vagy gyenge kémiai erők révén kötődnek az adszorbenshez. Mi az aktivált adszorpcióval, a kemisorpcióval jelen munkában nem foglalkozunk. A diszperziós erők hatására bekövetkező adszorpciót fizikai adszorpciónak, vagy egyszerűen adszorpciónak nevezzük.

#### 2.1.1 Fizikai adszorpció

Adszorpcióról akkor beszélünk, amikor határfelülettel elkülönülő szilárd-fluid vagy fluid-fluid fázis érintkeztetésénél az adhéziós erők következtében az egyik fázis molekulái a határfelület közelében koncentrálnak. Általában, amikor adszorpcióról hallunk szilárd-fluid határfelületre gondolunk. Ezen az adszorpció annak következtében valósul meg, hogy a szilárd fázis sűrűn, rögzített centrummal elhelyezett molekulái diszperziós erőkkel hatnak a fluid fázis statisztikus mozgást végző molekuláira, ezért a szilárd fázis közvetlen környezete a fluid fázis molekuláira nézve alacsonyabb potenciállal bír, mint a fázis belseje. Statisztikus értelmezésben azt is mondhatnánk, hogy a fluidum molekuláinak átlagos tartózkodási ideje egy, a határfelülethez illeszkedő néhány molekula méretre kiterjedő térfogatrészben nagyobb, mint az ugyanilyen méretű térrészben, a fázis belsejében. Ha a fluid fázis több komponensből áll, akkor a diszperziós erők különbözőségéből eredően azon molekulák, melyekhez a szilárd fázis nagyobb affinitást mutat a határfelületi rétegben jobban koncentrálnak, mint a fluidum többi részében. Ez

azt eredményezi, hogy e komponensek a szilárd fázis felületén, illetve annak közelében nagyobb arányban lesznek jelen, mint a fluidumban, így a szilárd és fluid fázis elkülönítésével lehetőség nyílik arra, hogy a fent említett komponenseket a fluid fázisból kinyerjük, ha azok értékes anyagok, illetve, hogy a fluidumot megszabadítsuk a szilárd fázishoz nagy affinitást mutató komponensektől, amennyiben azok a fluid fázis szennyezéseként vannak jelen. A szilárd fázist ebben a relációban adszorbensnek, míg a fluidum azon komponenseit melyekkel az adszorpció során elszámolunk adszorptívumnak nevezzük.

Ha egy adszorbenst összehozunk egy adszorptívumot is tartalmazó fluid fázissal, akkor az adszorptívum koncentrációja a fluid fázis belsejében változni fog és elég hosszú idő eltelte után egy határértékre, az egyensúlyi koncentrációra áll be. Egyensúlyban, noha az egyes adszorptívum molekulák statisztikusan cserélődhetnek a határfelületi réteg és a fluid fázis belseje között, a koncentráció mégsem változik észrevehetően, mert hosszabb távon az adszorbeálódó és deszorbeálódó molekulák száma megegyezik. Ami a koncentráció statisztikus ingadozását illeti, az térben és időben az átlagértékhez képest elhanyagolható. Az adszorpció folyamán a fázisérintkeztetés előtti molekula eloszlásokhoz képest egy rendezettebb állapot alakul ki, a rendszer energetikailag stabilabb állapotba jut, ezért az adszorpció mindig pozitív hőszínezetű, exoterm, entrópia csökkenéssel járó folyamat. A határfelületi rétegben az egyes molekulafajták koncentrálódása a szilárd és fluid fázis molekulái között kialakuló potenciális energiagödör mélységétől függ. Ha a diszperziós erők által végzett munka, vagy ami ezzel egyenértékű, az adszorpciós hő egy adszorptívum molekulára jutó átlag értékét  $\Delta\varepsilon$ -al jelöljük, akkor a Boltzmann tétel szerint az illető molekula  $c_s$  sűrűsége a potenciál minimum környezetében a fázis belsejében mérhető  $c_f$  sűrűséghez képest a következő összefüggés szerint alakul:

$$c_s = c_f \cdot e^{\Delta\varepsilon/kT} \quad \text{gmol/m}^3. \quad (3)$$

E szerint az adszorpció annál nagyobb mértékű, minél nagyobb a szilárd és fluidum molekulák közötti kölcsönhatás energiája és minél alacsonyabb a hőmérséklet. Az összefüggés adott hőmérsékleten lineáris kapcsolatot teremt a fluid fázisú koncentráció és a szorbeátum határfelületi koncentrációja között (Henry törvény). Az itt bemutatott kép

természetesen egy homogén potenciáletteret implikál, amelyben az adszorptívum molekulák egymásra gyakorolt kölcsönhatása zérus, ami kis adszorptívum koncentrációk esetén igaz is. Ezzel szemben az adszorpciós hő egy molekulára jutó átlaga az inhomogenitások miatt függ az adszorpciós centrumok foglaltsági viszonyaitól is, először ugyanis az aktívabb centrumok telítődnek.

Az adszorpció következtében kialakult sűrűség inhomogenitás miatt indokolt a sűrűbb határfelületi réteget termodinamikailag külön fázisnak tekinteni, noha igen komoly nehézségek merülnének fel, ha meg kívánnánk határozni a fázis fizikai kiterjedését. Tekintettel azonban a kohéziós erők kis hatótávolságára, annyi mindenesetre igaz, hogy a határfelületi réteg fázishatára a fluidum felé legfeljebb néhány molekula átmérőnyire lehet a szilárd-fluid határfelülettől.

Tulajdonképpen makroszkopikusan érzékelhető effektus a szilárd és fluid fázis között csak akkor alakulhat ki, ha a szilárd fázis megfelelően nagy felülettel rendelkezik ahhoz, hogy a néhány molekula méretre kiterjedő határfelületi réteg kapacitása összemérhető legyen a fluid fázis kapacitásával. Az adszorbensek ennek következtében mindig nagy fajlagos felületű anyagok. A nagy fajlagos felület következhet az adszorbens igen finom kolloidális eloszlásából (korom), de legtöbbször a felület az adszorbens belső pórusszerkezetének következménye. A felület aktivitása (potenciál gödör mélysége) alapvetően az adszorbens geometriájától függ. Ha a nagy fajlagos felületet hevítéssel az eredeti szilárd anyag hőbontásával és a hasadási bomlástermékek eltávolításával (aktív szenek), vagy duzzadt gélből az oldószer elpárologtatásával (szilikagél) hozták létre, akkor a visszamaradó pórusszerkezet heterogén eloszlású, ami egyben heterogén eloszlású adszorpciós aktivitást is jelent. Persze vannak olyan adszorbensek is, amelyeket kristályos anyagok (zeolitok) kötött nedvességtartalmának részben vagy egészben történő eltávolításával állítanak elő. Ilyen anyagok esetében a visszamaradó kristályos váz rendezett, így rendezett az adszorbent jellemző potenciáltér, illetve az adszorpciós aktivitás eloszlása vagy mondhatjuk úgy, hogy az adszorpciós centrumok térbeli eloszlása is.

Ami az adszorpció mérését illeti, a fluid fázis mennyiségének, továbbá a fluid fázis eredeti és egyensúlyi koncentrációjának ismeretében megállapítható az az adszorptívum

mennyiség, amely a fluid fázisból hiányzik, vagy ami ezzel egyenértékű, az a mennyiség, amelyet az adszorbens a felületi rétegben magához kötött. Szigorúan véve az adszorpciós határrétegben csak a fluid fázishoz képest jelen lévő többlet anyagmennyiség az, amelyet az adhéziós erők következményeképpen a szilárd fázishoz hozzárendelhetünk (Gibbs hipotézis).

$$c_s - c_f = c_f \cdot (e^{\Delta\epsilon/kT} - 1) \quad \text{gmol/m}^3 \quad (4)$$

A fenti összefüggés az adszorptívum többlet koncentrációját adja a felületi rétegben. A gond csupán az, hogy nem ismerjük sem a felületi réteg térfogatát, sem a potenciálgödör mélységét, ezért könnyebb, ha úgy definiáljuk az adszorbeálódó komponens koncentrációját, hogy a fluidumból hiányzó adszorptívum mennyiséget az adszorbens megfelelő extenzív jellemzőjére (tömeg, felület, térfogat, pórustérfogat stb.) vonatkoztatjuk.

A fluid fázisra vonatkozó mérleg alapján legyen  $N$  gmol az  $m$  kg tömegű adszorbens által megkötött adszorptívum komponens mennyiség és legyen  $\omega$  az adszorbens  $\text{m}^2/\text{kg}$ -ban kifejezett fajlagos felülete. Ekkor a  $w$  gmol/kg koncentráció egységben kifejezett szilárdfázisra vonatkozó és a  $\Gamma$  gmol/ $\text{m}^2$ -ben kifejezett felületi koncentrációt a következőképpen származtathatjuk le.

$$w = N/m \quad \text{gmol/kg} \quad (5)$$

$$A = m \cdot \omega \quad \text{m}^2 \quad (6)$$

$$\Gamma = \frac{N}{A} = \frac{N}{m \cdot \omega} = \frac{w}{\omega} \quad \text{gmol/m}^2 \quad (7)$$

Ahol  $A$ , az  $m$  tömegű adszorbens felülete. Az így definiált koncentrációk szellemükben megfelelnek az előző Gibbs féle definíciónak, hiszen csak a fluidumban észlelhető hiányt, vagy ami ezzel egyenértékű, a határrétegbeli többletet rendelik az adszorbenshez

adszorbeált mennyiségként. Egy adott hőmérsékleten az összetartozó egyensúlyi szilárd és fluid fázisú koncentrációk adják az illető komponens egyensúlyi adszorpciós izotermáját.

### 2.1.2. Az adszorpció energetikája

Említettük az előzőekben, hogy az adszorpció entrópia csökkenéssel járó, pozitív hőszínezetű folyamat. Jelöljük  $Q$ -val az  $m$  tömegű adszorbensen  $N$  g/mol komponens adszorpciója során felszabaduló hőmennyiséget és most a fogalmak tisztázása érdekében csak egyetlen komponens adszorpcióját vizsgáljuk. Nyilvánvaló, hogy a  $Q$  hő  $N$  növekedtével monoton nő. Viszont, ha a felszabaduló hőt az  $N$  mólra átlagoljuk, akkor az esetek többségében egy  $q$  (J/gmol) monoton csökkenő függvényt kapunk. Ha  $q_w$ -val (J/kg) azt a hőmennyiséget jelöljük, amely 1kg tömegű adszorbensen  $w$  g/mol komponens adszorpciója során tehát  $w$  g/mol/kg koncentráció kialakulásáig izoterm körülmények között felszabadul, akkor  $m$  tömegű szorbens és  $N$  g/mol adszorptívum adszorpciója esetén a viszonyok a következőképpen alakulnak

$$q = Q/N = (mq_w)/(mw) \quad \text{J/gmol} \quad (8)$$

Így  $q$  nyilván a  $w$  koncentráció kialakulásáig mólonként átlagosan felszabaduló hőmennyiséget jelenti, és mint ilyent integrális moláris adszorpciós hőnek nevezik. Ténylegesen egy mól adszorpciója során a  $w$  koncentrációnál felszabaduló  $q^*$  differenciális moláris adszorpciós hő a

$$q^* = \lim \frac{\Delta Q}{\Delta N} = \lim \frac{\Delta(mq_w)}{\Delta(mw)} = \lim \frac{\Delta q w}{\Delta w} = q + w \frac{\partial q}{\partial w} \quad \text{J/gmol} \quad (9)$$

kifejezéssel adható meg, mely kifejezés egyben kapcsolatot teremt a szilárd fázis telítettsége, a differenciális és integrális moláris adszorpciós hők között. A  $q^*$  differenciális adszorpciós hő tulajdonképpen az adszorbeált molekulák  $w$  telítettségének megfelelő  $u_{s,w}$  határréteg- és a fluid fázisbeli  $u_f$  differenciális moláris belső energiájának különbségéként adódik. Ezért

$$u_{sw} = q^* + u_f \quad \text{J/gmol} \quad (10)$$

Hipotetikusan elfogadva, hogy az adszorpciós határrétegben az adszorptívum parciális moláris térfogata a  $w$  telítettségénél  $v_{sw}$ , meghatározhatjuk a határfelületi rétegben az adszorptívum parciális moláris entalpiáját

$$h_{sw} = u_{sw} + p v_{sw} \quad \text{J/gmol.} \quad (11)$$

Az adszorpciós moláris entalpiaváltozás egy mól adszorptívum adszorpciója esetén  $w$  telítettségénél

$$\Delta h_w = h_{sw} - h_f \quad \text{J/gmol} \quad (12)$$

Beírva a megfelelő entalpia értékeket

$$\Delta h_w = u_{sw} + p v_{sw} - u_f - p v_f \quad \text{J/gmol} \quad (13)$$

továbbá az adszorpciós határrétegben az adszorptívum adszorpciós hőjével kifejezett  $u_{sw}$  moláris belső energiáját

$$\Delta h_w = q^* + u_f + p(v_{sw} - v_f) - u_f = q^* + p(v_{sw} - v_f) \quad \text{J/gmol} \quad (14)$$

kifejezést kapjuk. Ideális gázok adszorpciója esetén  $v_{sw}$  általában elhanyagolható a  $v_f$ -hez képest, ezért

$$\Delta h_w = q^* - p v_f = q^* - RT \quad \text{J/gmol.} \quad (15)$$

Folyadék fázisból történő adszorpciónál viszont nincs lényeges különbség a móltérfogatok között ezért az entalpiaváltozás gyakorlatilag az adszorpciós hővel azonosnak tekinthető.

Hasonló összefüggések vezethetők le a parciális moláris szabadenergiára és a szabadentalpiára is.

$$\Delta f_w = f_{sw} - f_f \quad \text{J/gmol.} \quad (16)$$

$$\Delta f_w = u_{sw} - u_f - T(s_{sw} - s_f) \quad \text{J/gmol.} \quad (17)$$

$$\Delta g_w = g_{sw} - g_f \quad \text{J/gmol.} \quad (18)$$

$$\Delta g_w = \Delta h_w - T(s_{sw} - s_f) \quad \text{J/gmol.} \quad (19)$$

### 2.1.3. Az adszorpciós egyensúly

Adszorpciós eljárások matematikai modellezésénél alapvető fontosságú az egyébként spontán lejátszódó folyamat határhelyzetének, az adszorpciós egyensúlynak az ismerete.

Egyensúlyban a szabadenergiának szélső értéke van, ezért a (16) egyenletből  $f_{sw} = f_f$ . Az adszorbeált fázis szabadenergiájának változása konstans hőmérsékleten viszont a kémiai potenciálváltozásból és abból a tényből tevődik össze, hogy az adszorptívum molekulák megváltoztatják a felületen lévő adszorbens molekulák energetikai állapotát, ami a felületi feszültség csökkenését eredményezi. Ez az energiaváltozás a szétterületi munkával is kifejezhető, így

$$df_{sw} = \mu_{sw} dn_s - \pi dA. \quad (20)$$

Ugyanakkor a Gibbs-Duhem egyenlet levezetésének analógiájára

$$f_{sw} = \mu_{sw} n_s - \pi A. \quad (21)$$

Differenciálva a (21) kifejezést majd levonva (20)-ból

$$d\mu_{sw} n_s = d\pi A. \quad (22)$$

Egyensúlyban a kémiai potenciálok megegyeznek

$$\mu_{sw} = \mu_f = g_{f0} + RT \cdot \ln p \quad (23)$$

A  $\mu_{sw}$  kémiai potenciál megváltozása a nyomással

$$d\mu_{sw} = \frac{RT}{p} dp \quad (24)$$

Ezt beírva a (22) egyenletbe

$$n_s \frac{RT}{p} = A \left( \frac{\partial \pi}{\partial p} \right)_T \quad (25)$$

A (25) egyenlet gyakorlatilag a szilárd és fluid fázisú koncentrációk közötti egyensúlyi összefüggés elvi megfogalmazása, a Gibbs egyenlet. Ha a (25) egyenlet mindkét oldalát osztjuk a monomolekuláris adszorptívum réteggel borított adszorbens  $n_{sm}$  kapacitásával és az  $A/n_{sm}$  hányadost  $\varphi_m$ -el az  $n_s/n_{sm}$  hányadost  $\Theta$ -val jelöljük, akkor a  $\Theta$  felületi borítottságra vonatkozó Gibbs egyenletet kapjuk,

$$\Theta \frac{RT}{\varphi_m p} = \left( \frac{\partial \pi}{\partial p} \right)_T \quad (26)$$

melynek  $\Theta$ -ra rendezett alakja a következő

$$\Theta = \frac{\varphi_m}{RT} \left( \frac{\partial \pi}{\partial \ln p} \right)_T \quad (27)$$

A Gibbs féle izoterma a szétterületési nyomáson keresztül összefüggést teremt a  $\Gamma = n_s/A$  felületi koncentráció illetve a  $\Theta$  felületi borítottság és a fluid fázis aktivitása között, vagy fordítva az adszorbeált mennyiség a fajlagos felület és a fluid koncentráció vagy aktivitás ismeretében lehetőséget ad arra, hogy megállapítsuk az adszorptívum határfelületi rétegre vonatkozó kétdimenziós állapot egyenletét.



Ha a szétterülési nyomás lineárisan változik a nyomással, akkor a (25) egyenlet a Henry törvényt eredményezi

$$\frac{n_s}{A} \frac{RT}{p} = \frac{\partial \pi}{\partial p} = K, \quad (27)$$

$$\frac{n_s}{A} = \frac{K'p}{RT} = K_c \quad (28)$$

Az egyenletben a  $n_s/A$  koncentráció helyett  $\Gamma$ -t is írhatunk, hiszen a felületi koncentráció adott adszorbens esetén arányos az adszorbens tömegére vonatkoztatott adszorptívum koncentrációval.

Az adszorbeált réteg  $\pi$  szétterülési nyomása lényegében az adszorptívum szabadenergiájának megváltozása a felületváltozás eredményeképpen az alábbiak szerint:

$$F_s = U_s - TS_s \quad (29)$$

$$dF_s = dU_s - TdS_s - S_s dT \quad (30)$$

$$dU_s = TdS_s - PdV_s + \mu_s dn_s - \pi dA \quad (31)$$

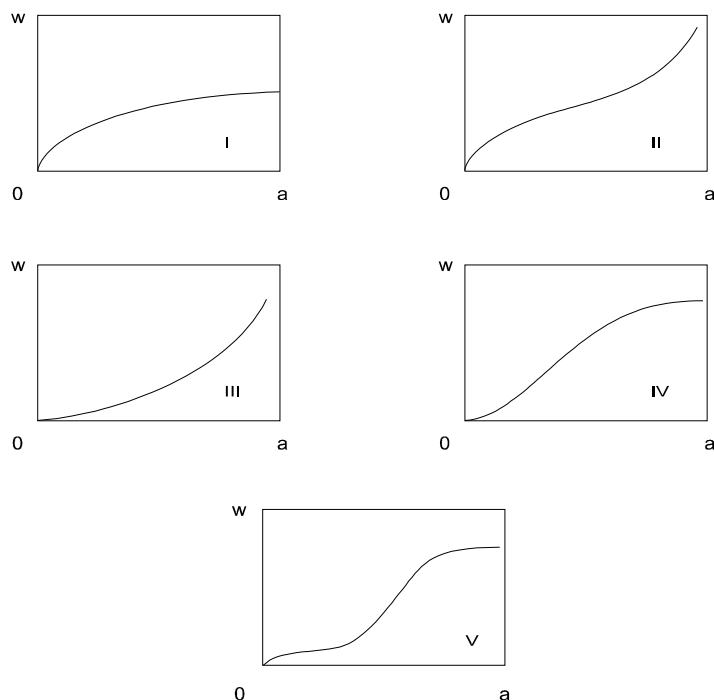
(29)-t beírva (28)-ba konstans hőmérsékleten, térfogaton és felületi borítottságnál

$$\pi = - \left( \frac{\partial F_s}{\partial A} \right)_{V_s, n_s, T} \quad (32)$$

A Gibbs izoterma termodinamikailag korrekt, a gyakorlatban azonban számos egyensúlyi izoterma ismert, melynek korrektsége a levezetéstől függetlenül annak alapján dönthető el, hogy hogyan viselkedik az izoterma a zérus, illetve teljes borítottság között (Tóth József után). Zérus borítottságnál a  $\Delta\pi/\Delta p$  határértéknek, míg teljes borítottságnál az izoterma egyenlet alapján számítható szabadenergiának kell véges értéket felvenni. Ha valamelyik

feltétel nem teljesül az izotermaegyenletet szemi korrektnek, ha egyik sem teljesül inkorrektnek nevezzük.

A mérési adatok alapján összetartozó egyensúlyi koncentrációkat, vagyis a  $w(p)$  vagy ha a fajlagos felület ismert a  $\Gamma(p)$  vagy  $\Theta(p)$  függvényeket empirikus, félempirikus illetve elvi úton származtatott egyenletekkel írhatjuk le. Az egyensúlyi izotermák a tapasztalat szerint alakilag öt típusba sorolhatók (lásd 2. ábra). A leíró egyenletek formailag nagymértékben függnnek attól a koncentráció tartománytól, ahol azok érvényesek. Egy bonyolult adszorpciós eljárás matematikai modellezésében a számíthatóság érdekében sokszor igen komoly engedelményeket teszünk a termodinamikai korrektség rovására. Célszerű a vizsgált koncentráció tartományban a megfelelő pontosságot adó, lehető legegyszerűbb izoterma egyenletet alkalmazni. Elképzelhető hogy az V. típusú izotermával jellemezhető adszorpciós folyamatot olyan alacsony koncentráció tartományban vezetjük, hogy leírására az I. típusnak megfelelő egyenlet is elegendő.



2. ábra.

A fizikai adszorpciós izotermák típusai.

## 2.2. Adszorpciós műveletek

Az adszorpciós művelet során az adszorbenst összehozzuk az adszorptívumot tartalmazó fluid fázissal. Az adszorbens, mint azt láttuk, a felületén megköti az adszorptívumot. Az adszorbens kimerülése után a fázisokat elkülönítve az adszorptívum a fluid fázistól elválasztható.

A modellezés szempontjából, amennyiben a megkötött adszorptívumot az adszorbens tömegegységére vonatkoztatjuk, a folyamat úgy is felfogható, hogy az adszorpció során a fluid fázisból a fázisok makroszkopikusan észlelhető határfelületén komponens megy át a szilárd fázisba. A szilárd fázis rendszerint pórusos struktúrát mutató anyag, ezért a belsejében lévő adszorpciós centrumok kevésbé hozzáférhetőek, mint a felszínhez közeli, így az adszorptívum koncentrációja a szilárd fázisban nem egyenletes. A koncentráció kiegyenlítéséről a diffúzió gondoskodik. A diffúzió mechanizmusa az alkalmazott koncentráció és nyomás viszonytól, illetve az adszorbens fizikai tulajdonságaitól függ. A pórusban lévő fluidum és az adszorbens felületi, Gibbs féle határrétege, egyszóval az adszorbens között az egyensúly irányába mutató folyamatok játszódhatnak le, így mind a pórusban, mind az adszorbens határrétegében koncentrációgradiens épül ki. A két koncentrációgradiens két fajta diffúziós áramot indít el, melyeket az egyensúly elérésére irányuló törekvés köt össze. A Gibbs féle felületi rétegben zajló komponensvándorlást migrációnak, míg a pórusokban megnyilvánuló kiegyenlítődési folyamatot molekuláris, vagy ha a nyomásviszonyok olyanok, Knudsen diffúciónak nevezzük.

Az előzőekben bemutatott finomságú fizikai kép figyelembe vételére a diffúziós műveletek számításánál az esetek többségében nincs szükség. A pórusokban és a Gibbs féle rétegben lévő adszorptívumot összevonva egy  $q$  (g/mol adszorptívum)/(kg adszorbens), vagy ezzel egyenértékű koncentrációval az adszorbenshez rendelik hozzá, és az adszorbensben lejátszódó diffúziós folyamatokat ha szükséges, egy effektív diffúzióval helyettesítik, melynek hajtóereje a szilárd fázisú koncentrációgradiens.

Az adszorpciós műveletet megvalósíthatjuk üst alakú berendezésben (autoklávban), ahol az adszorbens szemcséket keveréssel lebegésben tartjuk, vagy oszlopszerű berendezésben, melyben az adszorbens nyugvó réteget képez. Üstben a fluid fázis koncentrációja az egész berendezésben azonos, míg oszlopban a fluid fázist átszűrjük az adszorbens rétegen, így annak koncentrációja pontról pontra változik.

### 2.2.1. Adszorpció üstben

Üstben adszorpciót alapvetően három féle képen valósíthatnak meg.

#### 1. Derítés

A tökéletesen kevert üstbe bejuttatják a friss adszorbenst, majd az egyensúlyi állapot megközelítése után a fázisokat elválasztják egymástól. Ebben az esetben minden egyes adszorbens részecske azonos, de időben változó koncentrációjú gáz vagy folyadék koncentrációjú fluidummal van körülvéve. A véges kapacitású homogén koncentrációjú fluid fázisból átadódott adszorptívum diffúzióval hatol az ugyancsak véges kapacitású adszorbens fázisba. A folyamatot az alábbi differenciálegyenlet rendszerrel jellemezhetjük.

$$V \frac{dc}{dt} = -4R^2 \pi D_{\text{eff}} \frac{\partial q}{\partial r}(R, t) \quad (33)$$

$$\frac{\partial(qr)}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2(rq)}{\partial r^2} \quad (34)$$

Ahol  $q$  a szilárd fázisú koncentráció  $\text{gmol/m}^3$ -ben,  $V$  a fluid fázis térfogata  $\text{m}^3$ -ben,  $c$  az adszorptívum koncentrációja  $\text{gmol/m}^3$ -ben,  $R$  az adszorbens részecske átmérője  $\text{m}$ -ben,  $D_{\text{eff}}$  a diffúziós állandó  $\text{m}^2/\text{h}$ -ban,  $t$  az idő,  $r$  pedig a hely koordináta. Az egyenlethez a következő perem és kezdeti feltételek tartoznak.

$$\frac{\partial q}{\partial r}(0, t) = 0 \quad q(R, t) = f[c(t)] \quad (35)$$

$$q(r,0)=q_0 \quad c(0)=c_0 \quad (36)$$

Ahol  $q_0$  az adszorbens,  $c_0$  a fluid fázis eredeti adszorptívum tartalma,  $q = f[c]$  az adszorpció folyamatra jellemző adszorpció egyensúlyt leíró egyenlet. Az itt fölirt egyenletrendszer lényegében a belső diffúzióval kontrolált adszorpció művelet leíró egyenlet rendszere, ahol a belső diffúzió pórus diffúzió, vagy felületi migráció következménye, és a pórusokban lévő fluidum és ugyanott a szilárd fázis kvázi egyensúlyban van egymással.

Lineáris adszorpció izoterma egyenlet esetén, vagy ami ezzel egyenértékű a kis koncentrációk tartományában ismeretes ezen egyenletrendszer analitikus megoldása is, miszerint a fluid fázis  $c(t)$  koncentráció időbeli változása a következő:

$$c(t) = \frac{3Vc_0 + 4R^3\pi q_0}{3V + 4R^3\pi K} + 6\alpha(Kc_0 - q_0) \sum_{i=1}^{\infty} e^{-D_{\text{eff}}\omega_i^2 t} \frac{1}{\alpha^2(\omega_i R)^2 + 9K\alpha + 9K^2} \quad (37)$$

Itt  $\alpha$  a szilárd és fluid fázis térfogataránya,  $\omega_i R$  a (39) egyenlet megfelelő gyöke,  $K$  pedig a  $q = Kc$  izoterma egyenlet meredeksége.

$$\alpha = \frac{4R^3\pi}{3V} \quad (38)$$

$$\text{tg}(\omega_i R) = \frac{3K \omega_i R}{\alpha(\omega_i R)^2 + 3K} \quad (39)$$

A (37) egyenlet analízisével megállapítható, hogy egy derítési folyamathoz mennyi adszorbensre, és mennyi időre van szükség.

## 2. Adszorbens preparálás, vagy regenerálás

Ha egy  $q_0$  kezdeti koncentrációjú adszorbent egy nagy térfogatú üstben folyamatosan  $c_0$  koncentrációjú fluidummal hozunk össze, akkor az adszorbens részecskék fokozatosan a  $c_0$

koncentrációnak megfelelő egyensúlyi koncentrációra állnak be. Az adszorbens belsejében az adszorptívum mozgása az előzőekhez hasonlóan diffúziós mechanizmussal zajlik, a fluidum koncentrációja azonban nemcsak a hely szerint, hanem időben is gyakorlatilag állandó. A folyamat időbeliségét a belső diffúziós gátlás szabja meg. A telítési vagy regenerálási folyamatot leíró differenciálegyenlet a következő:

$$\frac{\partial(qr)}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2(rq)}{\partial r^2} \quad (40)$$

Az egyenlethez az alábbi perem és kezdeti feltételek tartoznak

$$\frac{\partial q}{\partial r}(0, t) = 0 \quad q(R, t) = f(c_0) \quad (41)$$

$$q(r, 0) = q_0 \quad (42)$$

A műveletet leíró differenciálegyenlet megoldása az adszorbens  $\bar{q}$  átlagkoncentrációjára a következőképpen alakul.

$$\bar{q} = f(c_0) - \frac{6}{\pi^2} [f(c_0) - q_0] \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} e^{-D_{\text{eff}} \frac{k^2 \pi^2}{R^2} t} \quad (44)$$

Az egyenlet analízisével megállapíthatjuk a telítési vagy kimosási művelet időszükségletét.

### 3. Teljesen kevert tank, folyamatos üzem

Ez esetben egy  $V \text{ m}^3$  térfogatú teljesen kevert üstbe  $B \text{ m}^3/\text{h}$  térfogatárammal folyamatosan viszik be a  $c_0 \text{ gmol/m}^3$  adszorptívum koncentrációjú fluidumot és  $S \text{ m}^3/\text{h}$  térfogatárammal a  $q_0 \text{ gmol/m}^3$  adszorptívum koncentrációjú adszorbent. A  $V$  térfogatú üstön átáramló  $B+S$  térfogatáram elemeinek tartózkodási idő sűrűségfüggvénye

$$g(t) = \frac{B+S}{V} e^{-\frac{B+S}{V}t} \quad (45)$$

Stacionárius állapotban, az üstben  $c_{st}$  koncentráció alakul ki. A kilépő áramban lévő adszorbens szemcsék közül  $S \cdot g(t)$  dt térfogat kora esik a  $(t, t+dt)$  időintervallumba. A  $t$  korú szemcsék átlagkoncentrációja belső diffúziós gátlás esetén

$$\bar{q} = f(c_{st}) - \frac{6}{\pi^2} [f(c_{st}) - q_0] \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} e^{-D_{eff} \frac{k^2 \pi^2}{R^2} t} \quad (46)$$

Ez a koncentráció a kilépő adszorbens áramban  $g(t)$ -dt súllyal van jelen. A kilépő áram valamennyi korú térfogatelemét összegezve az  $S$ -re átlagolt koncentráció

$$\bar{Q} = \int_0^{\infty} \bar{q} \cdot g(t) dt = f(c_{st}) - \frac{6}{\pi^2} [f(c_{st}) - q_0] \frac{B+S}{V} \sum_{k=1}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{1}{k^2} e^{-\left(D_{eff} \frac{k^2 \pi^2}{R^2} + \frac{B+S}{V}\right)t} dt \quad (47)$$

$$\bar{Q} = f(c_{st}) - \frac{6}{\pi^2} [f(c_{st}) - q_0] \frac{B+S}{V} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} \frac{R^2 V}{V D_{eff} k^2 \pi^2 + R^2 (B+S)} \quad (48)$$

Ezen átlagkoncentrációval számolva a tartály komponensmérlege

$$S(\bar{Q} - q_0) = B(c_0 - c_{st})$$

$$S[f(c_{st}) - q_0] \left\{ 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{B+S}{V k^2} \frac{R^2 V}{V D_{eff} k^2 \pi^2 + R^2 (B+S)} \right\} = B(c_0 - c_{st}) \quad (49)$$

Ahol  $f(c_{st})$  a megfelelő izoterma egyenlet. A (49) egyenlet alapján megállapítható, hogy adott tartály térfogatban milyen fluidum koncentráció érhető el.

### 2.2.2. Adszorpció oszlopban

Egy adszorbenssel töltött oszlopon átvezetve egy adszorptívumot is tartalmazó fluidumot a belépés pillanatától a kilépésig komponens csere játszódik le a szilárdfázisú adszorbens és a fluidum között. Több adszorptívum komponens esetén a kialakuló koncentrációmenetek a komponensek adszorpciós izotermáitól, a belépő áram koncentrációjának időbeli alakulásától és a komponens csere sebességét befolyásoló tényezőktől függenek. Egy oszlopban lejátszódó folyamatok precíz leírásában el kell számolni a fluid fázisú koncentrációváltozásokkal, az adszorbens részecskék makro pórusaiban lezajló transzport folyamatokkal és az adszorbensen halmozódó komponens mennyiségekkel. Ezen mennyiségek változásait a következő differenciálegyenletek segítségével fogalmazhatjuk meg.

1. A fluid fázis  $c$  koncentrációjának változása a  $z$  hossz koordináta mentén az alábbi differenciálegyenlettel jellemezhető,

$$D_f \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\partial(vc)}{\partial z} - \frac{3(1-\varepsilon)}{\varepsilon R} N_f = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (50)$$

ahol  $N_f$  az  $R$  sugarú, gömbnek tekintett adszorbens részecske felszínén észlelhető átadási komponens áramsűrűség,  $D_f$  a fluid fázisbeli axiális diffúziós állandó,  $v$  a fluidum áramlási sebessége,  $\varepsilon$  pedig az ágy üres-térfogati hányadosa. A  $vc$  komponens áramsűrűség kifejezést azért kell együtt kezelni, mert gázfázisból történő adszorpció esetén, az adszorpciós zónában az adszorbeálódó komponensek a gáz áramlási sebességének megváltozását eredményezik. Gáz adszorpció esetén, ha szükséges, a változó  $v$  kezelésére Schay G. munkássága nyomán külön megfontolásokat kell tenni.

$$N_f = \beta [c - c_p(R)] \quad (51)$$

2. A makro pórusok  $c_p$  adszorptívum koncentrációjára az alábbi differenciálegyenletet lehet felírni,



$$D_{\text{eff}} \left( \frac{\partial^2 c_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_p}{\partial r} \right) - N_p = \varepsilon_p \frac{\partial c_p}{\partial t} \quad (52)$$

ahol  $D_{\text{eff}}$  a pórusokban észlelhető diffúzió diffúziós koefficiense, és  $\varepsilon_p$  az adszorbens részecske belső porozitása.

### 3. Az adszorbensre vonatkozó komponens mérleg

$$N_p = \omega_p \beta_p [f(c_p) - q] = \frac{\partial q}{\partial t} \quad (53)$$

Az egyenletben  $q$  az adszorptívum koncentrációja az adszorbensen,  $\beta_p$  a komponensátadási tényező,  $\omega_p$  az adszorbens belső fajlagos felülete.

Persze nem mindig szükséges ilyen részletekbe menő modell felállítása. Ha az egyensúly irányába mutató folyamatok elég gyorsak, akkor a fluid és adszorbens fázis közötti egyensúly feltételezésével mindössze egy differenciálegyenlet is elég a folyamat jellemzésére, és ez a következő:

$$D_f \varepsilon \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \varepsilon \frac{\partial(vc)}{\partial z} - (1 - \varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} - \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} = 0 \quad (54)$$

A  $q$  adszorptívum koncentráció ez esetben mindig  $q = f(c)$  egyensúlyban van a  $c$  fluid fázisú koncentrációval.

Ha jelentős kinetikai gátlás lép fel a komponensátmenettel szemben, akkor egy egyszerűsített kétfázisú modell kiépítése a célszerű. Ez lényegében egy fluid fázisra és egy az adszorbens fázisra vonatkozó mérlegegyenletből áll össze. A két egyenlet közötti kapcsolatot a fázisok közötti komponensátmenet biztosítja.

$$D_f \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\partial(vc)}{\partial z} - \frac{3(1 - \varepsilon)}{\varepsilon R} \beta [f(c) - \bar{q}] = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (55)$$

$$\frac{3}{R} \beta [f(c) - \bar{q}] = \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (56)$$

Az egyenletben  $\bar{q}$  az adszorbens átlagkoncentrációját jelöli,  $f(c)$  ismét az adszorpció egyensúlyt leíró függvény.

Hogy mikor melyik modell használata a célszerű, a részfolyamatok sebességének viszonya, illetve a számítással szemben támasztott pontossági követelmények döntenek el.

Oszlopban vezetett adszorpciónál alapvetően két esetet különböztetünk meg. Az egyik, az analitikai céllal vezetett adszorpció (kromatográfia), amikor az adszorbenssel töltött oszlopon egy inert fluidum áramot vezetünk át, és ebbe injektáljuk be az adszorptívumokat tartalmazó fluidum mintát. Az oszlop ilyenkor szeparálja az adszorptívum komponenseket egymástól, ezért az oszlop kimenetén mérve a kilépő fluidum adszorptívum koncentrációit az eredeti minta összetétele meghatározható. A másik esetben tisztítási vagy szeparálási céllal adjuk föl az adszorpció oszlopra az ipari mennyiségű folyadék vagy gáz elegyet és addig használjuk az adszorbent, amíg az ki nem merül.

### 1. Kromatográfia

A kromatográfia analitikai célokat szolgáló adszorpció eljárás. Kivétel tekintve beszélhetünk frontális vagy előhívó, elúciós és kiszorításos kromatográfiáról.

A frontális kromatográfiánál a kísérlet megkezdésekor a kromatográfiás oszlopon az analízis szempontjából közömbös gáz áramlik át. Meghatározott időpillanatban átváltunk egy másik, ugyancsak állandó gázáramra, amely a vizsgált gázelegyet tartalmazza, mégpedig kisebb nagyobb mértékben hígítva a közömbös gázzal, amely a továbbiakban a vivőgáz szerepét tölti be. Az adszorpció miatt az egyes komponensek különböző

sebességgel haladnak az oszlopban, ezért az oszlopból távozó gázt elemezve a vizsgált gázelegy koncentrációi fokozatosan meghatározhatók.

A kiszorításos kromatográfiában az oszlopon átáramló vivőgázba dugószerűen beadják az elemezni kívánt mintát, majd a vivőgázt olyan komponenssel dúsítják, mely a minta valamennyi összetevőjénél jobban adszorbeálódik. A vivőgázban lévő leszorító komponens feltölti az adszorpciós kapacitást, leszorítja a mintakomponenseket az adszorbensről. A mintakomponensek lépcsős koncentráció függvény szerint hagyják el az oszlopot.

Az analitikai alkalmazások zömét az elúciós kromatográfia teszi ki. Ebben az eljárásban is először közömbös vivőgáz áramlik át az oszlopon, de adott időpillanatban a vizsgált gázelegy csak egy kis mintáját bocsátjuk be az oszlopba, és a tiszta vivőgáz meg nem szakított árama ezt a mintát öblíti tovább az oszlop mentén. A kis mintamennyiség miatt még gázfázisú adszorpció esetén sem kell sebességváltozással számolni. Ugyanakkor a minta felhígulása miatti kis koncentrációk következtében, a szilárd és gáz fázis közötti egyensúlyi viszonyok lineáris adszorpciós izotermával is kielégítő pontossággal írhatók le.

Ha az oszlopból a  $z = L$  helyen kilépő gáz  $c(L,t)$  adszorptívum koncentrációját  $c_{ki}$ -vel jelöljük, akkor a függvény analízisét a függvény momentumainak elemzésével is elvégezhetjük. A függvény  $n$ -edik momentuma definíció szerint

$$m_n = \int_0^{\infty} t^n c_{ki}(t) dt \quad (57)$$

Az  $n$ -edik abszolút momentum

$$\mu_n = \frac{m_n}{m_0} = \frac{\int_0^{\infty} t^n c_{ki}(t) dt}{\int_0^{\infty} c_{ki}(t) dt} \quad (58)$$

Az  $n$ -edik centrális momentum

$$\mu_n^* = \frac{\int_0^{\infty} (t - \mu_1)^n c_{ki}(t) dt}{\int_0^{\infty} c_{ki}(t) dt} \quad (59)$$

Ezeket a momentumokat a  $c_{ki}$  függvény Laplace transzformáltjából közvetlenül is elő lehet állítani. Az (50, 52, 53) egyenletek idő szerinti Laplace transzformáltjai közöséges differenciál egyenletekké degradálódnak, melyek az előzőekben vázolt egyszerűsítésekkel ( $v = \text{konstans}$   $q = Kc$ ) Dirac  $\delta(t)$  gerjesztő függvény mellett – sőt négyszög hullám bemenet esetén is – megoldhatók. A  $L[c(L)]$  ismeretében egyetlen adszorptívum esetén a négyszöghullám bemenetre adott válaszfüggvény első momentuma

$$\mu_1 = \frac{L}{v} \left[ 1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} (\varepsilon_p + K) \right] + \frac{\tau}{2}. \quad (60)$$

Ahol  $K$  az egyensúlyi izoterma kezdeti meredeksége,  $\tau$  pedig a beadott négyszög hullám hossza. A válasz függvény második centrális momentuma a következő:

$$\mu_2^* = \frac{2L}{v} (\delta_{ax} + \delta_f + \delta_d + \delta_{ad}) + \frac{\tau^2}{12} \quad (61)$$

Ahol

$$\delta_{ax} = \frac{D_f}{v^2} \left[ 1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} (\varepsilon_p + K) \right]^2 \quad (62)$$

$$\delta_f = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{R}{3\beta} (\varepsilon_p + K)^2 \quad (63)$$

$$\delta_d = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{R^2}{15D_{\text{eff}}} (\varepsilon_p + K)^2 \quad (64)$$

$$\delta_{\text{ad}} = \frac{1 - \varepsilon K^2}{\varepsilon \beta_p} \quad (65)$$

Egy nem adszorbeálódó komponens esetén az első momentum

$$\mu_{1,\text{inert}} = \frac{L}{v} \left[ 1 + \varepsilon_p \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right] + \frac{\tau}{2} \quad (66)$$

A két elsőrendű momentum különbsége

$$\Delta\mu_1 = \frac{L}{v} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} K. \quad (67)$$

Látható, hogy az első abszolút momentumok különbsége csupán az adszorpciós izotermaegyenlet induló meredekségétől, az oszlophossztól, az áramlási sebességtől és az adszorbens ágy porozitás adataitól függ, vagyis a működési paraméterek és az oszlop adatok ismeretében a kromatográfia nemcsak a mennyiségi viszonyok, hanem az adszorpciós tulajdonságok meghatározására is alkalmas.

A második centrális momentum elemzésével lehetőség nyílik az adszorpciós hullám szétterüléséért felelős hatások kiértékelésére.

## 2. Ipari adszorpciós eljárások

Adszorberrel töltött oszlopokat az iparban vagy néhány komponenst összemérhető koncentrációban tartalmazó elegyek elválasztására, vagy sok komponenst kis koncentrációban tartalmazó elegyek feldolgozására használnak. A folyamatot leíró egyenletek lényegében azonosak a kromatográfiánál bemutatott egyenletekkel, azzal a különbséggel, hogy az oszlop bemenetén megjelenő jel nem Dirac impulzus vagy négyszög hullám, hanem egy lépcső függvény. Az oszlopban a koncentráció egyetlen adszorptívum esetén a belépő koncentrációtól a kilépő koncentrációig fokozatosan csökken. A kialakuló

koncentráció profilt koncentráció frontnak nevezzük. A koncentráció front alakja elsősorban az adszorpciós izoterma alakjától függ. A kimeneten megjelenő válasz függvényt áttörési görbének nevezzük. Lineáris izoterma egyenlet és egyetlen komponens adszorpciója esetén az (50, 52, 53) egyenletek lépcső függvény bemeneti koncentrációval megoldhatók. Nagy koncentrációval jelenlévő komponens adszorpciós izotermája azonban szinte biztos, hogy nem írható le a Henry törvény segítségével, ezért az említett egyenletek analitikus megoldása szinte reménytelené válik. Az adszorpciós front alakjáról és annak haladási sebességéről azonban néhány egyszerűsítő feltételezés után mégis mondhatunk valamit.

Tegyük fel először is, hogy a fluid fázis kapacitása elenyésző a szilárd fázis kapacitásához képest, vagy azt, hogy a fluid fázis minden időpillanatban egyensúlyban van az adszorbenssel, továbbá azt is, hogy az axiális diffúzió a konvektív áramhoz képest elhanyagolható. Ez esetben, az oszlopban lejátszódó folyamat az alábbi parciális differenciálegyenlettel jellemezhető:

$$v \frac{\partial c}{\partial z} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (68)$$

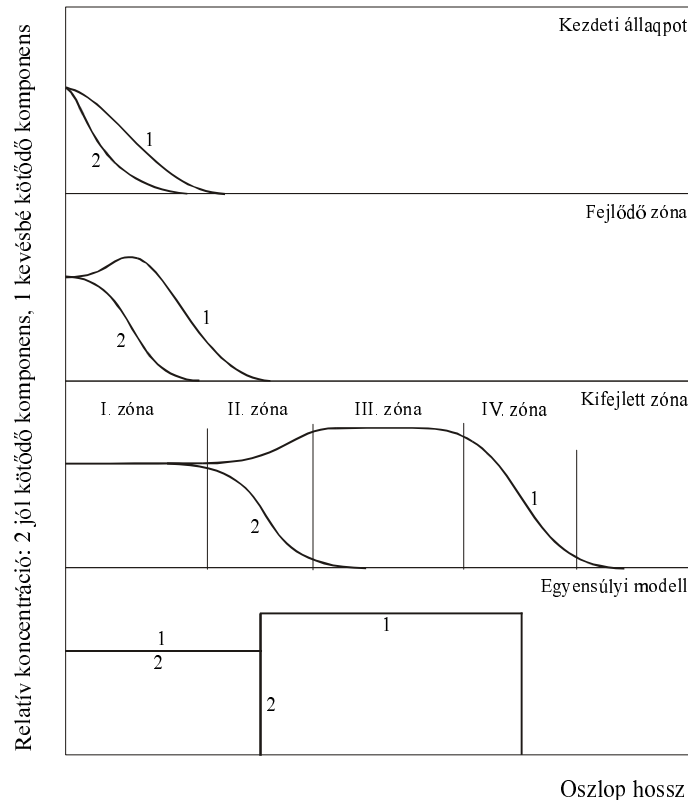
Egy konstans  $c$  koncentrációjú hely  $u$  utazási sebessége az oszlopban ilyenkor

$$u = \frac{dz}{dt} \Big|_{c=\text{Konst}} = \frac{v}{1 - \varepsilon} \frac{dc}{dq} \Big|_{c=\text{Konst}} \quad (69)$$

A  $q$ -t és  $c$ -t az átviteli folyamatok sebessége és az egyensúlyi összefüggés köti össze. Egyensúlyi adszorpció esetén  $q = f(c)$ . Kedvező adszorpciós izotermával, például Langmuir izotermával rendelkező rendszer esetén az izoterma alakja konkáv, így mennél nagyobb a koncentráció, annál kisebb az izoterma  $dq/dc$  meredeksége. Ezt a tényt beépítve a (69) egyenletbe, a nagyobb koncentrációjú helyek utazási sebessége az oszlopban nagyobb, mint a kis koncentrációjú helyeké. Ez a jelenség az adszorpciós front élesedését, illetve a lépcsőfüggvény alakjának megmaradását jelentené. Ugyanakkor a diffúzió és a fázisok közötti komponensátmenettel szemben tanúsított ellenállások a koncentráció szétterülését

eredményezik. A két ellentétes folyamat eredményeként konstans alakú adszorpciós front alakul ki, melynek minden pontja, ha egyszer a front már kialakult, állandó sebességgel mozog.

Többkomponensű adszorpció esetén az áttörési görbe viselkedése bonyolultabb, mint amit egyetlen adszorptívum jelenlétében tapasztaltunk. Ha két vagy több komponens elválasztása a cél, akkor a lehető legprecízebben kell leírni a komponensek viselkedését az oszlopban. Ha viszont sokkomponensű ismeretlen szennyezést tartalmazó fluidum tisztítása a cél, akkor az oszlop globális viselkedésének a megjósolása a feladat.



3. ábra

A koncentráció frontok fejlődése két komponens adszorpciója esetén.

Vizsgáljuk először azt az esetet, amikor egy fluid fázis két fajta adszorbtívum molekulát tartalmaz. A gyengébben kötődő 1. komponens eleve gyorsabban utazik végig az oszlopon,

mint a másik, így frontja megelőzi a jobban kötődő 2. komponens frontját. A később érkező, de erősebben kötődő komponens viszont leszorítja az adszorbensről a gyengébben kötődőt, így annak koncentrációja a fluid fázisban megnő. A koncentráció profilok fejlődését a 3. ábrán követhetjük nyomon. Kifejlett adszorpciós front esetén az oszlopban négy zónát különböztetünk meg. Az I. zónában a fluid fázis koncentrációja megegyezik a fluidum belépő koncentrációjával, a szilárd fázis telített a két komponensre nézve ezért az adszorbens koncentrációkat az egyensúlyi összefüggés határozza meg. Mivel az adszorbens a 2. komponensből többet köt meg, az 1. komponens a fluid fázisban relatív túlsúlyba jut, és előre siet a 2. komponenshez képest. Az előre siető 1. komponensből megkötött mennyiségből a 2. komponens egy részt visszaszorít a fluid fázisba, miáltal annak koncentrációja a II. zónában tovább növekszik. A III. zónában már csak a gyengébben kötődő komponens jut el, melynek adszorpciós frontja a IV. zónában cseng le.

Egyensúlyi modell alapján megbecsülhető az az oszlop hossz, amelyben a gyengébben kötődő komponens viszonylag tisztán fordul elő. Tegyük fel, hogy az egyensúly jól leírható a Markham-Benton egyenlettel. Ekkor

$$q_{10} = \frac{q_{1\infty} K_1 c_{10}}{1 + K_1 c_{10} + K_2 c_{20}} \quad (70)$$

$$q_{20} = \frac{q_{2\infty} K_2 c_{20}}{1 + K_1 c_{10} + K_2 c_{20}} \quad (71)$$

Az oszlop elején a  $c_{10}$  és  $c_{20}$  betáplálási koncentrációk  $q_{10}$  és  $q_{20}$  adszorbens-koncentrációkat alakítanak ki, míg az oszlop azon részében, ahol gyakorlatilag csak kevésbé kötődő komponens van,  $c_{1e}$  illetve  $q_{1e}$  koncentrációk figyelhetők meg. A helyettesítési zónában adott  $dV$  térfogatú adszorbensen megkötött 2. komponens magával egyenértékű 1. komponenszt szabadít fel.

$$dV \cdot q_{20} = dV \cdot (q_{1e} - q_{10}) \quad (72)$$

Ugyanakkor, ez  $d\tau$  idő alatt a fluid fázisban egy koncentrációváltozást hoz létre.



$$dV \cdot q_{20} = B \cdot d\tau \cdot c_{20} \quad (73)$$

$$dV \cdot (q_{1e} - q_{10}) = B \cdot d\tau \cdot (c_{1e} - c_{10}) \quad (74)$$

Osztva egymással e két egyenletet a következő összefüggéshez jutunk:

$$\frac{q_{20}}{c_{20}} = \frac{q_{1e} - q_{10}}{c_{1e} - c_{10}} \quad (75)$$

Ha figyelembe vesszük a  $c_{1e}$  és  $q_{1e}$  között fennálló egyensúlyi összefüggést,

$$q_{1e} = \frac{q_{1\infty} K_1 c_{1e}}{1 + K_1 c_{1e}} \quad (76)$$

akkor a két ismeretlen  $c_{1e}$ ,  $q_{1e}$  koncentráció meghatározására két egyenlet (75,76) áll rendelkezésre. A koncentrációk ismeretében az oszlop adott szegmenseinek hossza a komponens mérlegekből határozható meg. Az oszlopban lévő fluid fázis kapacitásának elhanyagolásával  $\tau$  működési idő után a komponensmérlegek

$$B \cdot \tau \cdot c_{20} = L_1 \cdot A \cdot (1 - \varepsilon) \cdot q_{20} , \quad (77)$$

$$B \cdot \tau \cdot c_{10} = L_1 \cdot A \cdot (1 - \varepsilon) \cdot q_{10} + L_2 \cdot A \cdot (1 - \varepsilon) \cdot q_{1e} . \quad (78)$$

Itt  $L_2$  az 1. komponenssel kitöltött oszlop hossz,  $L_1$  annak az oszloprésznek a hossza, melyben mindkét komponens az eredeti koncentrációjával van egyensúlyban az adszorbenssel.  $\varepsilon$  az adszorbens ágy üres térfogati tényezője, „A” pedig az oszlop keresztmetszet. Ha  $\tau_1$ -el jelölöm azt az időt, amikor a két  $L_1$ ,  $L_2$  szegmens hossza eléri az  $L$  oszlophosszt, és  $\tau_2$ -vel amikor  $L_1$  kibújjik az oszlopból, akkor  $\tau_1$  és  $\tau_2$  közötti időben tiszta 1. komponenst gyűjthetünk az oszlop kimenetén.

Ha sokkomponensű adszorbeálható komponenssel szennyezett fluidum tisztítása a cél, akkor a totálszennyezésre vonatkozó áttörési idő megállapítása a feladat. Lényegében kizorításos kromatográfia zajlik. Az erősebben kötődő komponensek maguk előtt tolják a gyengébben kötődő komponenseket. Az áttörési időt a leggyengébben kötődő komponens még elviselhető kilépő koncentrációja határozza meg. A leggyengébben kötődő komponens áttörési koncentrációjának utazási sebességéből határozható meg az oszlop működési ideje. Ha bármely komponens nagyobb sebességgel utazik, mint a leggyengébben kötődő, akkor annak a sebessége lesz a meghatározó a gyengébben kötődő komponensek utazásában.

Természetesen léteznek más elven működő adszorpciós eljárások is, mint például a nyomáslengetéses adszorpció, amely dinamikusan feltöltött és leürített adszorberekből kilépő gázaram koncentrációváltozásán alapul. Komponenseket szét lehet választani az adszorpciós kinetikában mutatkozó különbségek alapján is. Molekulaszítaként működő adszorbensekkel fluidumok finom tisztítása is lehetővé válik. Mi ezen eljárásokat itt azért nem ismertetjük, mert a bemutatni kívánt matematikai apparátusról csupán azt szeretnénk megmutatni, hogy alkalmas az adszorpciós műveletek modellezésére, és összehasonlításra az eddig bemutatott eljárások ismerete is elégséges.

### 2.3. A Markov folyamatok elmélete

Foglalkozunk most egy kicsit a matematikai apparátussal. Az adszorpciós műveletek matematikai leírása szinte mindig determinisztikus modellekkel történik. Mi az adszorpciót egy véletlen folyamatnak fogjuk fel. Matematikai szempontból egy véletlen sztochasztikus folyamatban valamely  $\xi$  változó az idő függvénye, és a független változó minden szóba jöhető értékére az  $\xi(t)$ -nek különböző lehetséges értékei vannak. A sztochasztikus folyamat minden realizációja egy  $x(t)$  mintafüggvényt eredményez, vagyis a lehetséges mintafüggvényekből kiválaszt egyet. Más értelmezés szerint az  $\xi(t)$  sztochasztikus folyamat, ha minden lehetséges  $t$  időponthoz tartozik egy  $\xi(t)$  valószínűségi változó, és az időpontok bármely véges  $[t_1, t_2, \dots, t_n]$  halmaza esetén adott az  $\xi(t_1), \xi(t_2), \dots$  valószínűségi változók együttes eloszlása. A sztochasztikus folyamatot diszkrétnek vagy folytonosnak nevezik

attól függően, hogy az  $\xi(t_1)$ ,  $\xi(t_2)$ , ... valószínűségi változók együttes eloszlása diszkrét vagy folytonos a  $t$  értékek minden lehetséges,  $[t_1, t_2, \dots, t_n]$  véges halmazára. Egy sztochasztikus folyamatra általában több változó együttes időbeli eloszlása jellemző. Az ilyen folyamatok többdimenziós sztochasztikus folyamatok.

Egy sztochasztikus folyamatot  $\xi(t_1)$  eloszlása, valamint a  $[\xi(t_1), \xi(t_2)]$ ,  $[\xi(t_1), \xi(t_2), \xi(t_3)]$ , ... együttes eloszlásai határoznak meg. Ezeket az eloszlásokat elsőrendű, másodrendű, harmadrendű stb. eloszlásoknak nevezik. Ezen eloszlásokat definíciószerűen a következőképpen írhatjuk fel.

$$F_1(x_1, t_1) = p[\xi(t_1) \leq x_1] \quad (79)$$

$$F_2(x_1, t_1; x_2, t_2) = p[\xi(t_1) \leq x_1, \xi(t_2) \leq x_2] \quad (80)$$

$$F_3(x_1, t_1; x_2, t_2, x_3, t_3) = p[\xi(t_1) \leq x_1, \xi(t_2) \leq x_2, \xi(t_3) \leq x_3] \quad (81)$$

Diszkrét illetőleg folytonos sztochasztikus folyamatra a megfelelő  $p_i$  valószínűségek illetve  $f_i$  sűrűség függvények a következők:

$$p_1(x_1, t_1) = p[\xi(t_1) = x_1] \quad f_1(x_1, t_1) = \frac{\partial F_1}{\partial x_1}, \quad (82)$$

$$p_2(x_1, t_1; x_2, t_2) = p[\xi(t_1) = x_1, \xi(t_2) = x_2] \quad f_2(x_1, t_1; x_2, t_2) = \frac{\partial^2 F_2}{\partial x_1 \partial x_2} \dots \quad (83)$$

Az előzőekben definiált eloszlásfüggvény sorozatok mindegyike részletesebben írja le a sztochasztikus folyamatot, mint az előző tagok, hiszen az  $F_n$   $n$ -ed rendű eloszlásfüggvénynek a megelőző függvények peremeloszlás függvényei.

Egy sztochasztikus folyamatot jellemző feltételes valószínűségeket az  $n$ -ed rendű eloszlás függvények segítségével a következőképpen állíthatjuk elő.

$$p(x_{m+1}, t_{m+1}; \dots; x_n, t_n | x_1, t_1; \dots; x_m, t_m) = \frac{p_n}{p_m} \quad (84)$$

$$f(x_{m+1}, t_{m+1}; \dots; x_n, t_n | x_1, t_1; \dots; x_m, t_m) = \frac{f_n}{f_m} \quad (85)$$

A sztochasztikus folyamatot stacionáriusnak nevezzük, ha a folyamathoz tartozó eloszlások egyike sem változik meg, ha a  $t$  helyébe  $t + t_0$  lép. Ez azt jelenti, hogy az  $n$ -ed rendű eloszlások csupán  $n - 1$  számú

$$\tau_1 = t_2 - t_1, \quad \tau_2 = t_3 - t_1, \quad \dots, \quad \tau_{n-1} = t_n - t_1$$

különbségtől függenek.

Egy sztochasztikus folyamat  $n$ -ed rendű sztochasztikus folyamat, ha a folyamatot az  $F_n$   $n$ -ed rendű eloszlás függvények egyértelműen meghatározzák, de a  $n-1$ -ed rendűek még nem.

Tisztán sztochasztikus folyamatról akkor beszélünk, amikor az  $\xi(t_1), \xi(t_2), \dots$  valószínűségi változók bármely véges  $t_1, t_2, \dots$  halmazra teljesen függetlenek. A tisztán sztochasztikus folyamat leírására elég az  $F_1(x_1, t_1)$  eloszlás, vagy  $f_1(x_1, t_1)$  sűrűség függvény ismerete, ha folytonos, vagy a  $p_1(x_1, t_1)$  valószínűségi függvény ismerete, ha diszkrét folyamatról van szó. Ilyen folyamatot képez például a pénzfeldobások sorozata is.

Egy sztochasztikus folyamatot Markov folyamatnak nevezzük, ha a  $t_1 < t_2 < t_3 < \dots < t_n$  minden véges halmazára igaz, hogy

$$p(x_n, t_n | x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_{n-1}, t_{n-1}) = p(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}), \quad (86)$$

ha diszkrét, vagy

$$f(x_n, t_n | x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_{n-1}, t_{n-1}) = f(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}), \quad (87)$$

ha folytonos folyamatról van szó. Tehát, ha  $\xi(t_{n-1}) = x_{n-1}$  ismert, akkor a megelőző időpontokra vonatkozó függvényértékek ismerete  $\xi(t_n)$  szempontjából semmiféle új információt nem jelent. Egy Markov folyamat egyértelműen megadható a másodrendű eloszlásokkal, vagy az elsőrendű eloszlással és a

$$p(x_2, t_2 | x_1, t_1), \quad \text{vagy} \quad f(x_2, t_2 | x_1, t_1) \quad (88)$$

feltételes valószínűségekkel, az úgynevezett átmenet valószínűségekkel. A feladatok jelentős részében a (89) Chapman-Kolmogorov egyenlet segítségével a (88) egyenletben megadott függvényeket kell meghatározni a  $t_1$  időpontban megadott kezdeti érték és az átmenet valószínűségek ismeretében.

$$p(x_2, t_2 | x_1, t_1) = \sum_{x(t)} p(x_2, t_2 | x, t) p(x, t | x_1, t_1) \quad t_1 \leq t \leq t_2 \quad (89)$$

$$f(x_2, t_2 | x_1, t_1) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x_2, t_2 | x, t) f(x, t | x_1, t_1) dx \quad t_1 \leq t \leq t_2 \quad (90)$$

A Markov folyamatok elméletének részletesebb kifejtését az adszorpció, mint Markov folyamat tárgyalásánál adjuk meg.

### 3. AZ ADSZORPCIÓ STATISZTIKAI MODELLEZÉSE

Az adszorpciós műveleteket nem csak a megmaradási tételek megfogalmazásával, hanem a statisztikus termodinamika szemlélete alapján is jellemezhetjük. Ilyenkor egyenleteinket nem anyagmennyiségekre, hanem valószínűségekre, illetve azok megváltozásaira írjuk fel. Ezek a valószínűségek a molekulák helyzetére, illetve a fázisváltás esélyeire vonatkoznak. Az egyedi valószínűségek ismeretében a molekulák fázisok közötti megoszlásának valószínűsége, sőt az eloszlások várható értéke is kiszámítható. Ez utóbbi, pedig közvetlen kapcsolatban van a koncentrációval.

Jelen fejezetben először egy tökéletesen kevert üstben lejátszódó adszorpció matematikai statisztikai modelljét építjük ki, majd meghatározzuk a modell paramétereit abban az esetben, amikor a folyamat indításakor valamennyi adszorptívum molekula a fluid fázisban van, a berendezés szakaszos működésű, és az adszorpciós izoterma lineáris.

A munka második részében egy inaktív, porózus adszorbenst tartalmazó állóágyas adszorberben vizsgáljuk meg, hogy a sebesség és a pórustérfogat milyen hatást gyakorol az egyedi molekulák mozgására, és ez hogyan jelenik meg a tartózkodási idő eloszlásának sűrűség-függvényében. A gyakorlatilag mérhető tartózkodási idő eloszlást összevetve az elméletivel meghatározhatók a kifejlesztett valószínűségi modell paramétereit.

A munka harmadik részében a fenti egymástól függetlenül nyert információkat felhasználva áttörési görbét határozunk meg olyan esetben, amikor az adszorpciós izoterma lineáris, és a komponens egy töltött ágyas adszorberben adszorbeálódik. Ezt követően egy nagyobb méretű adszorber számításával bemutatjuk a modell méretnövelési célra való alkalmazhatóságát is.

Tekintve, hogy nagyobb koncentrációk esetén az adszorpciós izoterma már nem tekinthető lineárisnak, matematikai modellünket továbbfejlesztjük olyan esetek leírására, amikor az adszorbeálódó komponens adszorpciós egyensúlya Langmuir izotermával még kielégítő pontossággal leírható.

A kifejlesztett modellek viszonylag kevés paramétert tartalmaznak, mégis rugalmasak, és így a számított és mért görbék nagyfokú illeszkedését teszik lehetővé. A módszer eredményességét az is alátámasztja, hogy egy adott paraméter együttes megváltozott körülmények között is biztosítja a mért és számított áttörési görbék közötti jó egyezést. További előny, hogy a modellek könnyen bővíthetők egy-egy új elemmel, mert a tényleges molekulamozgások alapján dolgoztuk ki azokat.

### 3.1. Az adszorpció, mint Markov folyamat

Ha egy adszorbens fázist és egy homogén fluid fázist tartalmazó tökéletesen kevert üstöt vizsgálunk, akkor egy egyedi molekula sorsát tekintve a következő kérdéseket tehetjük fel.

- Mi a valószínűsége annak, hogy egy a  $t_{n-1}$  időpontban a fluid fázisban lévő molekulát a  $t_n$  időpontban is a fluid fázisban találjuk?
- Mi a valószínűsége, hogy a  $t_{n-1}$  időpontban a szilárd fázisban lévő molekula a  $t_n$  időpillanatban a fluid fázisban lesz fellelhető?

Nyilvánvaló, hogy a molekula a  $(t_{n-1}, t_n)$  idő intervallumban akár többször is válthat fázist, vagyis a feltételes valószínűségek függenek az intervallum hosszától (az intervallum rövidülésével a fázisváltás, különösen a többszöri fázisváltás valószínűsége csökken), de nem függenek attól, hogyan került a molekula a  $t_{n-1}$  időpillanatra éppen az adott fázisba, vagy hányszor váltott fázist a  $t_{n-1}$  időpillanat előtt. Képletesen szólva: a molekula csak azt „tudja”, hogy a  $t_{n-1}$  időpillanatban melyik fázisban van, de nem „emlékszik”, hogyan került oda. Viselkedését csupán a  $t_{n-1}$  időpontbeli helyzet határozza meg, az előéletnek semmiféle befolyása nincs a molekula további sorsára vonatkozólag.

Ilyen értelemben az adszorpció egy diszkrét Markov folyamatot alkot.

Legyen a  $\xi$  valószínűségi változó értéke 1, ha a molekula a fluid fázisban, és 2, ha a szilárd fázisban van egy adott  $t$  időpillanatban.

$$\xi = \xi(t) = \begin{cases} 1 & \text{ha a molekula a fluid fázisban van} \\ 2 & \text{ha a molekula a szilárd fázisban van} \end{cases} \quad (91)$$

A  $\xi$  valószínűségi változó adott  $t$  időpontbeli realizációját  $X$ -el jelöljük.  $\xi_i$  legyen a  $\xi$  valószínűségi változó  $t_i$  időpontbeli értéke:

$$\xi_i = \xi(t_i) = \begin{cases} 1 \\ 2 \end{cases} \quad (92)$$

Ennek egy adott realizációját  $X_i$ -vel jelöljük. Annak valószínűsége, hogy a  $t_{n-1}$  időpillanatban a folyadékfázisban levő molekula a  $t_n$  időpillanatban is a folyadékfázisban lesz:

$$p(\xi_n = 1, t_n | \xi_{n-1} = 1, t_{n-1}) \quad (93)$$

rövidebben írva:

$$p(1, t_n | 1, t_{n-1}) \text{ vagy } p_{11}(t_n, t_{n-1}) \quad (94)$$

Analóg módon, annak valószínűsége, hogy a folyadék fázisban lévő molekulát a  $t_n$  időpontban a szilárdfázisban találjuk:

$$p(\xi_n = 2, t_n | \xi_{n-1} = 1, t_{n-1}) = p(2, t_n | 1, t_{n-1}) = p_{12}(t_n, t_{n-1}) \quad (95)$$

Természetesen  $p_{11}$  és  $p_{12}$  jelen esetben komplementer valószínűségek, de ez nem lesz mindig így.

A  $t_{n-1}$  időpillanatban a szilárdfázisban lévő molekulára vonatkozó feltételes valószínűségeket a következőképpen jelöljük:



$$p(\xi_n = 1, t_n | \xi_{n-1} = 2, t_{n-1}) = p(1, t_n | 2, t_{n-1}) = p_{21}(t_n, t_{n-1}) \quad (96)$$

illetve

$$p(\xi_n = 2, t_n | \xi_{n-1} = 2, t_{n-1}) = p(2, t_n | 2, t_{n-1}) = p_{22}(t_n, t_{n-1}) \quad (97)$$

A folyamat Markov jellegéből következik:

$$p(1, t_n | 1, t_{n-1}) = p(1, t_n | 1, t_{n-1}; X_{n-2}, t_{n-2}; \dots; X_1, t_1) \quad (98)$$

$$p(2, t_n | 1, t_{n-1}) = p(2, t_n | 1, t_{n-1}; X_{n-2}, t_{n-2}; \dots; X_1, t_1) \quad (99)$$

$$p(1, t_n | 2, t_{n-1}) = p(1, t_n | 2, t_{n-1}; X_{n-2}, t_{n-2}; \dots; X_1, t_1) \quad (100)$$

$$p(2, t_n | 2, t_{n-1}) = p(2, t_n | 2, t_{n-1}; X_{n-2}, t_{n-2}; \dots; X_1, t_1) \quad (101)$$

Egy Markov folyamat egyértelműen megadható a  $p(X_n, t_n | X, t)$  úgynevezett átmenet valószínűségekkel és az úgynevezett elsőrendű eloszlásokkal.

Az eddig elmondottakat vizsgáljuk egy kicsit részletesebben.

Legyen  $t = t_n - \Delta t$ . Egy a  $t_{n-1}$  időpillanatban a fluid fázisban lévő molekula akkor található meg a  $t_n$  időpillanatban a fluid fázisban, ha a  $t$  időpontban is ott volt, és a  $\Delta t$  időintervallumban ott is marad, vagy akkor, ha a  $t$  időpontban a szilárdfázisban lehetett fel, de a  $\Delta t$  időintervallumban fázist vált, és átmegy a folyadékfázisba. Mindez egyenlettel:

$$p(1, t_n | 1, t_{n-1}) = p(1, t_n | 1, t) \cdot p(1, t | 1, t_{n-1}) + p(1, t_n | 2, t) \cdot p(2, t | 1, t_{n-1}). \quad (102)$$

A (95, 96, 97) egyenletekkel jellemzett valószínűségek analóg módon a következőképpen fejezhetők ki:

$$p(2, t_n | 1, t_{n-1}) = p(2, t_n | 1, t) \cdot p(1, t | 1, t_{n-1}) + p(2, t_n | 2, t) \cdot p(2, t | 1, t_{n-1}) \quad (103)$$

$$p(1, t_n | 2, t_{n-1}) = p(1, t_n | 1, t) \cdot p(1, t | 2, t_{n-1}) + p(1, t_n | 2, t) \cdot p(2, t | 2, t_{n-1}) \quad (104)$$

$$p(2, t_n | 2, t_{n-1}) = p(2, t_n | 1, t) \cdot p(1, t | 2, t_{n-1}) + p(2, t_n | 2, t) \cdot p(2, t | 2, t_{n-1}) \quad (105)$$

A  $\Delta t$  idő alatt bekövetkező fázisváltási valószínűségről általában elmondható, hogy  $\Delta t$  növekedésével nő. Elég kis időintervallum esetén a valószínűség kifejezhető a függvény zérus időpillanatbeli meredekségének és az időintervallum hosszának szorzatával. Ez a következőképpen formulázható:

$$p(2, t_n | 1, t) = m_{12} \Delta t + \sigma(\Delta t) \quad (106)$$

A komplementer valószínűség, vagyis hogy a  $t$  időpillanatban a fluid fázisban lévő molekula ott is marad a  $\Delta t$  időintervallum alatt a (107) kifejezéssel írható le:

$$p(1, t_n | 1, t) = 1 - m_{12} \Delta t + \sigma(\Delta t) \quad (107)$$

A szilárdfázisból a (108) egyenlettel jellemzett valószínűséggel lép át egy molekula a fluid fázisba:

$$p(1, t_n | 2, t) = m_{21} \Delta t + \sigma(\Delta t) \quad (108)$$

A komplementer valószínűség, vagyis hogy a molekula a szilárdfázisban marad a következő lesz:

$$p(2, t_n | 2, t) = 1 - m_{21} \Delta t + \sigma(\Delta t) \quad (109)$$

A (107, 108) egyenleteket behelyettesítve a (102) egyenletbe:

$$p(1, t + \Delta t | 1, t_{n-1}) = (1 - m_{12}\Delta t + \sigma(\Delta t)) \cdot p(1, t | 1, t_{n-1}) + (m_{21}\Delta t + \sigma(\Delta t)) \cdot p(2, t | 1, t_{n-1}) \quad (110)$$

Átrendezve (110)-et:

$$\begin{aligned} \frac{p(1, t + \Delta t | 1, t_{n-1}) - p(1, t | 1, t_{n-1})}{\Delta t} &= -m_{12}p(1, t | 1, t_{n-1}) + \frac{\sigma(\Delta t)}{(\Delta t)} p(1, t | 1, t_{n-1}) \\ &+ m_{21}p(2, t | 1, t_{n-1}) + \frac{\sigma(\Delta t)}{(\Delta t)} p(2, t | 1, t_{n-1}) \end{aligned} \quad (111)$$

A  $\Delta t$  zérushoz tartásával  $\sigma(\Delta t)$  másodrendűen tart zérushoz ezért

$$\frac{d}{dt} p(1, t | 1, t_{n-1}) = -m_{12}p(1, t | 1, t_{n-1}) + m_{21}p(2, t | 1, t_{n-1}) \quad (112)$$

vagy más jelöléssel

$$\frac{d}{dt} p_{11}(t, t_{n-1}) = -m_{12}p_{11}(t, t_{n-1}) + m_{21}p_{12}(t, t_{n-1}) \quad (113)$$

A (103, 104, 105) egyenleteket a (113) egyenlet alakjára hozva kapjuk, hogy

$$\frac{d}{dt} p_{12}(t, t_{n-1}) = m_{12}p_{11}(t, t_{n-1}) - m_{21}p_{12}(t, t_{n-1}), \quad (114)$$

$$\frac{d}{dt} p_{21}(t, t_{n-1}) = m_{21}p_{22}(t, t_{n-1}) - m_{12}p_{21}(t, t_{n-1}), \quad (115)$$

$$\frac{d}{dt} p_{22}(t, t_{n-1}) = m_{12}p_{21}(t, t_{n-1}) - m_{21}p_{22}(t, t_{n-1}). \quad (116)$$

Mivel a folyamat időinvariáns, a vizsgálat tetszőszerinti időpontját ( $t_{n-1}$ ) tekinthetjük zérusnak is. A (113,...,116) egyenletek ekkor azt fejezik ki, hogy a  $p_{ij}(t, t_{n-1})$  valószínűségek hogyan változnak a vizsgálat kezdete óta. Ilyenkor  $t$  természetesen a vizsgálat kezdetétől eltelt időt méri, és a  $p_{ij}$  valószínűségekben a  $t_{n-1} = 0$  kiírása el is hagyható, vagyis:

$$p_{ij}(t, 0) = p_{ij}(t) \quad (117)$$

Az egyenleteket mátrixos formába tömöríthetjük:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} p_{11} & p_{12} \\ p_{21} & p_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_{11} & p_{12} \\ p_{21} & p_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -m_{12} & m_{12} \\ m_{21} & -m_{21} \end{bmatrix}, \quad (118)$$

illetve

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = \mathbf{P}\mathbf{M} \quad (119)$$

Ahol  $\mathbf{P}$  az átmenet-valószínűségek,  $\mathbf{M}$  pedig az intenzitás függvények mátrixa.

Tekintve, hogy  $p_{ij}(t)$  annak a valószínűségét jelenti, hogy a vizsgált molekula a  $(0, t)$  időintervallum alatt az  $i$  fázisból a  $j$  fázisba kerül, a (118, vagy 119) differenciálegyenlet megoldása a  $t = 0$  időpillanatban az egységmátrixszal azonos, hiszen a zérus hosszúságú  $(0, 0)$  időintervallumban minden molekula a helyén marad:

$$\begin{aligned} p_{i,j}(0) &= 0, & \text{ha} & \quad i \neq j \\ p_{i,j}(0) &= 1, & \text{ha} & \quad i = j \end{aligned}$$

azaz röviden

$$\mathbf{P}(0) = \mathbf{E} \quad (120)$$

Ezek után a megoldás

$$\mathbf{P} = \exp(\mathbf{M}t) = \mathbf{U} \exp \langle \Lambda_i \rangle \mathbf{V} \quad (121)$$

$$\mathbf{P} = \frac{1}{m_{12} + m_{21}} \begin{bmatrix} 1 & m_{12} \\ 1 & -m_{21} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-(m_{12} + m_{21})t} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m_{21} & m_{12} \\ 1 & -1 \end{bmatrix}. \quad (122)$$

A (121) egyenletben  $\mathbf{U}$  az  $\mathbf{M}$  mátrix baloldali sajátvektoraiból,  $\mathbf{V}$  pedig a jobboldali sajátvektorokból képzett mátrix.  $\langle \Lambda_i \rangle$  az  $\mathbf{M}$  mátrix sajátértékeiből alkotott diagonálmátrixot jelöli.

Például annak valószínűsége, hogy egy eredetileg a folyadékfázisban lévő molekulát a  $t$  időpontban még a folyadékfázisban találjuk meg, a következő:

$$p_{11} = \frac{1}{m_{12} + m_{21}} (m_{21} + m_{12} e^{-(m_{12} + m_{21})t}) \quad (123)$$

Ha  $p_1(t)$ -vel jelöljük annak a valószínűségét, hogy egy molekula a folyadékfázisban és  $p_2(t)$ -vel, hogy a szilárd fázisban van a  $t$  időpillanatban függetlenül attól, hol volt a vizsgált kezdetekor, akkor ez a valószínűség a  $p_{i,j}$  átmenet valószínűségekkel és a  $p_1(0)$  illetve  $p_2(0)$  valószínűségekkel a következőképpen fejezhető ki:

$$p_1(t) = p_{11}(t) p_1(0) + p_{21}(t) p_2(0) \quad (124)$$

Hasonlóképpen annak valószínűsége, hogy egy molekula a szilárdfázisban van a  $t$  időpontban:

$$p_2(t) = p_{12}(t) p_1(0) + p_{22}(t) p_2(0) \quad (125)$$

A (124 és 125) egyenleteket vektoriálisan is kifejezhetjük:

$$\mathbf{p}^T(t) = \mathbf{p}^T(0) \cdot \mathbf{P}(t) \quad (126)$$

Természetesen, ha a  $t = 0$  időpontban csak a fluid fázis tartalmazott adszorbeálódó molekulákat, akkor

$$\mathbf{p}(0) = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (127)$$

és  $\mathbf{p}(t)$  az átmenet-valószínűségekkel lesz egyenlő:

$$\mathbf{p}(t) = \begin{bmatrix} p_{11}(t) \\ p_{12}(t) \end{bmatrix} \quad (128)$$

Eddig egyedi molekulákra vonatkozó valószínűségeket határoztunk meg, most vizsgálatainkat kiterjesztjük egy  $N_0$  molekulát tartalmazó populációra is. Jelöljük  $v_1$  valószínűségi változóval a molekulák számát a fluid fázisban, és legyen  $n_1$  ennek egy realizációja. Ugyanakkor  $v_2$  a molekula szám a szilárdfázisban. Ennek realizációja természetesen  $n_2 = N_0 - n_1$ .

Annak valószínűsége, hogy egy  $t$  időpillanatban éppen  $n_1$  molekula lesz a fluid fázisban, binomiális eloszlást követ:

$$p(v_1 = n_1) = \frac{N_0!}{n_1!(N_0 - n_1)!} p_1^{n_1}(t) \cdot p_2(t)^{N_0 - n_1} \quad (129)$$

A fluid fázisban fellelhető molekulák számának várható értéke ez esetben

$$M(v_1) = \sum_{n_1=0}^{N_0} n_1 p(v_1 = n_1) = N_0 p_1 = N_0 p_{11}. \quad (130)$$

Ezt az értéket osztva az Avogadro számmal és a fluidum térfogatával, a koncentráció várható értékét kapjuk. Ha a  $t = 0$  időpillanatban csak a fluid fázis tartalmazott adszorbeálható molekulákat:

$$M(c) = \frac{N_0}{A V} p_{11} = c_0 p_{11} \quad (131)$$

Ha a szilárdfázis is tartalmazott aktív molekulákat, akkor

$$M(c) = c_0 p_{11} + \frac{M}{V} q_0 p_{21} \quad (132)$$

Itt  $c_0$  a fluid,  $q_0$  a szilárdfázis kezdeti koncentrációja.

### 3.2. Az áramlás és a molekulamozgások közötti kapcsolat egy üres csőben

Eddig egy homogén kétfázisú zárt rendszerben lejátszódó adszorpció példáján mutattuk be, hogyan lehet a valószínűségszámítás módszereit alkalmazni az adszorpció során lejároló folyamatok, molekulamozgások leírására.

A probléma tárgyalását azért kezdtük az előző fejezetben bemutatott viszonylag egyszerű példán, hogy az adszorpció leírásán túl bemutassuk a matematikai modellezés valószínűség számítási módszereit, és hogy az olvasó egy példához kapcsolva ismerje meg a továbbiakban is alkalmazásra kerülő matematikai apparátust.

Egy töltött adszorpciós oszlop működése folyamán egy molekula az eddig megismert fázisváltáson kívül, a rendszer nyitott volta miatt, más mozgásokban is részt vesz. Az áramlás miatt a közeg előre viszi az adszorptívumot, míg az áramlásban bekövetkező egyenlőtlenségek terítik azt az oszlop hossza mentén.

Az áramlás szerepének tisztázására vizsgáljuk meg a molekulamozgásokat egyelőre töltet nélküli csőben.

Osszuk fel a  $V$  térfogatú csövet a hossz mentén  $n$  egyenlő részre. A molekulák az első kaszkádelemen keresztül lépnek be a rendszerbe, és az utolsó elemen keresztül távoznak. A bennünket érdeklő molekulák az  $F$  térfogatáramú közegben előre sodródnak, de ez a sodródás a közeg lokális áramlási sebességében észlelhető különbségek miatt nem egyenletes, sőt a közeg örvénylése bizonyos molekulákat még abszolút értelemben is visszafelé szállíthat. Ily módon egy adott kaszkádelemben kiszemelt molekula egy későbbi időpontban akármelyik kaszkádelemben előfordulhat. A továbbiakban  $p_{i,j}(t,\tau)$ -val jelöljük azt a valószínűséget, hogy egy a  $\tau$  időpontban az  $i$ -edik kaszkádelemben lévő molekula a  $t$  időpontra a  $j$ -edik kaszkádelembé kerül. Természetesen  $t$  nagyobb, mint  $\tau$ .

A molekulák mozgása független az előélettől, azt csak a pillanatnyi állapot befolyásolja. Ilyen értelemben a molekulák sodródását jellemző valószínűségi változók Markov folyamatot alkotnak.

A molekulák mozgásával kapcsolatban feltételezzük, hogy kellően rövid időintervallumot tekintve egy molekula legfeljebb egy kaszkádelemmel kerülhet előre vagy hátra, és ennek valószínűsége arányos az időintervallum hosszával.

A molekula mozgások szempontjából az első és utolsó kaszkádelem kitüntetett helyzetben van, hiszen az utolsó elemet elhagyó molekulák már nem kerülhetnek vissza a rendszerbe, és hasonlóképpen az első elembe belépő molekula nem mozoghat visszafelé.

Ezek után feltételezzük, hogy a  $(t, t+\Delta t)$  időintervallumban bekövetkező molekulamozgások és azok valószínűsége a következő:

- Egy molekula az  $i$ -edik kaszkádelemből az  $i+1$ -edikbe jut. Ennek valószínűsége

$$p_{i,i+1}(t + \Delta t, t) = (m_1 + m_2)\Delta t + \sigma(\Delta t) \quad i = 1, \dots, n - 1 \quad (133)$$



- Egy molekula az utolsó kaszkádelemből kilépve elhagyja a rendszert. Ennek valószínűsége:

$$p_{n,n+1}(t + \Delta t, t) = m_1 \Delta t + \sigma(\Delta t) \quad (134)$$

- Egy molekula az  $i$ -edik kaszkádelemből visszafelé az  $i-1$ -edikbe jut. Ennek valószínűsége:

$$p_{i,i-1}(t + \Delta t, t) = m_2 \Delta t + \sigma(\Delta t) \quad i = 2, \dots, n \quad (135)$$

- Egy az  $i$ -edik kaszkádelemben lévő molekula a  $\Delta t$  idő alatt ott is marad. Ennek valószínűsége:

$$p_{i,i}(t + \Delta t, t) = 1 - (m_1 + 2m_2) \Delta t + \sigma(\Delta t) \quad i = 2, \dots, n - 1 \quad (136)$$

- Az első elemekben lévő molekula  $p_{1,1}(t + \Delta t, t)$  valószínűséggel a helyszínen marad:

$$p_{1,1}(t + \Delta t, t) = 1 - (m_1 + m_2) \Delta t + \sigma(\Delta t) \quad (137)$$

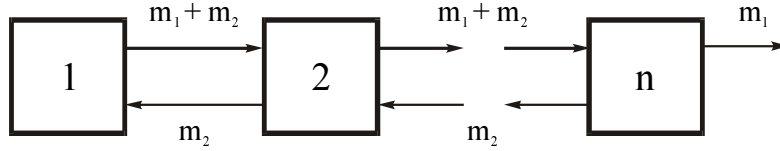
- Végül az utolsó elemekben lévő molekulák helyszínen maradásának valószínűsége

$$p_{n,n}(t + \Delta t, t) = 1 - (m_1 + m_2) \Delta t + \sigma(\Delta t) \quad (138)$$

A (133,...,138) összefüggések  $\sigma(\Delta t)$  hibája  $\Delta t$  zérushoz tartásával másodrendűen közelít a nullához. Az egyes kaszkádelemek kapcsolatát és a molekulamozgások intenzitását az 4. ábrán mutatjuk be. A molekulák visszafelé  $m_2$  intenzitással mozognak, míg az előremozgás intenzitását egy összeggel  $(m_1 + m_2)$  jellemezzük.

Ez utóbbiban azért kezeltük külön a visszaáramlás intenzitását, mert az örvények nemcsak hátra, hanem ugyanolyan intenzitással előre is szállítják az anyagot, így a teljes

előremozgás intenzitásából elkülönítve az örvények hatását, az áramlási sebességre jellemző  $m_1$  intenzitást kapjuk.



4. ábra

A kaszkádelemek kapcsolata és a molekulamozgások intenzitása egy nyitott áramlású rendszerben.

Most fogalmazzuk meg, mi a valószínűsége annak, hogy egy, a  $\tau = 0$  időpontban az  $i$ -edik elemben lévő molekula a  $t + \Delta t$  időpontban a  $j$ -edik kaszkádelemben lesz. Ez az esemény úgy következhet be, hogy már a  $t$  időpontban bekövetkezik, és a  $\Delta t$  idő alatt már nem történik semmi, de bekövetkezhethet úgy is, hogy a  $t$  időpontban a kérdéses molekula a  $j$ -edik kaszkádelemet megelőző vagy az azt követő cellában van, és a  $\Delta t$  idő alatt átmegy a  $j$ -edik kaszkádelemben. Mindez egyenlettel a következőképpen fogalmazható meg:

$$\begin{aligned}
 p_{i,j}(t + \Delta t, 0) = & p_{i,j-1}(t, 0) \{m_1 + m_2\} \Delta t + \\
 & p_{i,j}(t, 0) \{1 - (m_1 + 2m_2) \Delta t\} + \\
 & p_{i,j+1}(t, 0) \{m_2\} \Delta t + \sigma(\Delta t)
 \end{aligned} \tag{139}$$

A továbbiakban a  $p_{i,j}(t, \tau)$  átmenet-valószínűségben a  $\tau=0$  jelölését elhagyjuk, így  $p_{i,j}$  csupán a vizsgálat kezdetétől eltelt időtől függ. Ezek után az (139) egyenlet  $\Delta t$  zérushoz tartásával így alakul:

$$\frac{dp_{i,j}}{dt} = (m_1 + m_2)p_{i,j-1} - (m_1 + 2m_2)p_{i,j} + m_2p_{i,j+1} \tag{140}$$

Ha a  $p_{i,j}$  átmenet-valószínűségeket egy mátrix elemeinek tekintjük, akkor az (140) egyenlet mátrixos formában is megjeleníthető:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{P}(t) = \mathbf{P}(t) \mathbf{M}_n \quad (141)$$

Itt  $\mathbf{M}_n$  az úgynevezett intenzitásfüggvények mátrixa:

$$\mathbf{M}_n = \begin{bmatrix} -m_1 - m_2 & m_1 + m_2 & 0 & 0 \\ m_2 & -m_1 - 2m_2 & m_1 + m_2 & 0 \\ 0 & m_2 & -m_1 - 2m_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -m_1 - m_2 \end{bmatrix} \quad (142)$$

A kezdeti feltétel

$$\mathbf{P}(0) = \mathbf{E} \quad (143)$$

A (141) közönséges homogén lineáris differenciálegyenlet tetszőleges méretre vonatkozó analitikus megoldását a függelékben közöljük. Itt csupán a végeredményt mutatjuk be.

$$\mathbf{P}(t) = e^{\mathbf{M}_n t} = \mathbf{B} \mathbf{W} \langle e^{-(m_1 + m_2)(1 + \beta^2 - 2\beta \cos \theta_k) t} \rangle \mathbf{V} \mathbf{B}^{-1}, \quad (144)$$

ahol

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \beta^0 & & & & \\ & \beta^1 & & & \\ & & \beta^2 & & \\ & & & \text{O} & \\ & & & & \beta^{n-1} \end{bmatrix}; \quad \beta = \sqrt{\frac{m_2}{m_1 + m_2}} \quad (145)$$

$\mathbf{W}$  az  $\mathbf{M}_n$  mátrix baloldali  $\mathbf{w}_k$  saját oszlopvektoraiból alkotott  $n$ -ed rendű mátrix, ahol

$$\mathbf{w}_k = \sqrt{\frac{-2}{n D_k^2}} \begin{bmatrix} \sin 1 \theta_k - \beta \sin 0 \theta_k \\ \sin 2 \theta_k - \beta \sin 1 \theta_k \\ \sin 3 \theta_k - \beta \sin 2 \theta_k \\ M \\ \sin n \theta_k - \beta \sin (n-1) \theta_k \end{bmatrix} \quad (146)$$

$\mathbf{V}$  az  $\mathbf{M}_n$  mátrix jobboldali  $\mathbf{v}_k^T$  saját sor vektoraiból alkotott  $n$ -ed rendű mátrix, ahol

$$\mathbf{v}_k = \sqrt{\frac{-2}{n D_k^2}} \begin{bmatrix} \sin n \theta_k - \beta \sin (n-1) \theta_k \\ \sin (n-1) \theta_k - \beta \sin (n-2) \theta_k \\ M \\ \sin 2 \theta_k - \beta \sin 1 \theta_k \\ \sin 1 \theta_k - \beta \sin 0 \theta_k \end{bmatrix}, \quad (147)$$

$$D_k^2 = \left(1 + \frac{1}{n}\right) \cos(n+1) \theta_k - 2\beta \cos n \theta_k + \left(1 - \frac{1}{n}\right) \beta^2 \cos(n-1) \theta_k \quad (148)$$

és  $\theta_k$  a karakterisztikus egyenlet  $k$ -edik gyöke. A karakterisztikus egyenlet:

$$\frac{\sin(n+1) \theta}{\sin \theta} - 2\beta \frac{\sin n \theta}{\sin \theta} + \beta^2 \frac{\sin(n-1) \theta}{\sin \theta} = 0. \quad (149)$$

A (144) egyenletben a  $\langle \dots \rangle$  zárójelek egy diagonál-mátrixot jelölnek, melynek  $k$ -edik átlóeleme:

$$e^{-(m_1+m_2)(1+\beta^2-2\beta \cos \theta_k)t}. \quad (150)$$

Minket azonban nem a molekulamozgásokkal kapcsolatos  $p_{i,j}$  valószínűségek érdekelnek, hanem az, hogy milyen valószínűséggel találunk meg egy molekulát egy adott

kaszkádelemben. Ha a kezdeti pozíciótól függetlenül  $p_j(t)$ -vel jelöljük annak valószínűségét, hogy a vizsgált molekula a  $j$ -edik kaszkádelemben van, akkor ez a valószínűség a kezdeti eloszlás és az átmenet-valószínűségek segítségével a következőképpen fejezhető ki:

$$p_j(t) = \sum_{i=1}^n p_i(0) p_{i,j}(t) \quad (151)$$

Ha a nulla időpontban  $N_0$  molekula van az első kaszkádelemben, és sehhol másutt nincs a vizsgálat alá vont molekulákból, akkor

$$p_i(0) = \begin{cases} 1, & \text{ha } i = 1, \\ 0, & \text{ha } i \neq 1 \end{cases} \quad (152)$$

és természetesen

$$p_j(t) = p_{1,j}(t). \quad (153)$$

Az eredetileg az első kaszkádelemben lévő  $N_0$  molekula fokozatosan kiürül a rendszerből. Egy adott időpillanatban a rendszerben maradt molekulák megoszlának az egyes kaszkádelemek között. Jelöljük  $v_j(t)$  valószínűségi változóval a molekulák számát a  $j$ -edik kaszkádelemben. Ennek realizációja  $n_j(t)$ . A kaszkádelemek molekula számát egy  $\mathbf{v}(t)$  valószínűségi vektorváltozóba foglalhatjuk össze, melynek egy konkrét megvalósulását  $\mathbf{n}(t)$ -vel jelöljük.

$$\mathbf{v}(t) = \begin{bmatrix} v_1(t) \\ v_2(t) \\ \vdots \\ v_k(t) \end{bmatrix} \quad \mathbf{n}(t) = \begin{bmatrix} n_1(t) \\ n_2(t) \\ \vdots \\ n_n(t) \end{bmatrix} \quad (154)$$

Annak valószínűsége, hogy  $\mathbf{v}(t)$  éppen  $\mathbf{n}(t)$ -vel egyenlő, multinomiális eloszlást követ.

$$p(\mathbf{v}(t) = \mathbf{n}(t)) = \frac{N_0!}{\left[ N_0 - \sum_{j=1}^n n_j(t) \right]! \prod_{j=1}^n n_j(t)!} \left[ 1 - \sum_{j=1}^n p_j(t) \right]^{N_0 - \sum_{j=1}^n n_j(t)} \prod_{j=1}^n p_j(t)^{n_j(t)}. \quad (155)$$

A j-edik kaszkádelemben lévő molekulák számának várható értéke

$$M[v_j(t)] = N_0 p_j = N_0 p_{1,j}(t) \quad (156)$$

Az (144,...,150) egyenletek segítségével ez részletesen kifejtve

$$M[v_j(t)] = -\frac{2N_0}{n} \sum_{k=1}^n \frac{\beta}{\beta^j} \frac{\sin \theta_k \{ \sin(n+1-j)\theta_k - \beta \sin(n-j)\theta_k \} e^{-\lambda_k^* t}}{\left( 1 + \frac{1}{n} \right) \cos(n+1)\theta_k - 2\beta \cos n\theta_k + \beta^2 \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \cos(n-1)\theta_k}, \quad (157)$$

ahol

$$\lambda_k^* = m_1 + 2m_2 - 2\sqrt{m_2(m_1 + m_2)} \cos \theta_k. \quad (158)$$

A rendszert elhagyó fluidum koncentrációja ezek után az A Avogadro szám és a V/n kaszkádelem térfogat figyelembevételével az utolsó kaszkádelemben lévő molekulák várható számából kiszámítható.

$$c_n = \frac{M[v_n]}{AV/n} = \frac{N_0 p_{1,n}(t)}{AV/n} \quad (159)$$

Másfelől egy molekula a (t, t+Δt) időintervallumban úgy hagyhatja el a rendszert, hogy a t időpontban az utolsó kaszkádelemben van, és a Δt idő alatt távozó FΔt térfogatú fluidummal kilép a rendszerből. Ennek valószínűsége a következő:

$$p_{n,n+1}(t + \Delta t, t) = p_{1,n}(t, 0) \cdot m_1 \Delta t = p_{1,n}(t) \cdot m_1 \Delta t. \quad (160)$$

Jelöljük  $v_{n+1}(t)$ -vel (valószínűségi változó) a rendszerből a  $(t, t+\Delta t)$  időintervallumban kilépő molekulák számát. Ennek várható értéke  $N_0$  induló molekula esetén

$$M[v_{n+1}(t)] = N_0 p_{1,n}(t) m_1 \Delta t \quad (161)$$

Osztvá a megfelelő  $F\Delta t$  fluidum térfogattal és az Avogadro számmal, ismét a kilépő koncentrációt kapjuk:

$$c_n = \frac{N_0 p_{1,n}(t) m_1 \Delta t}{A \cdot F \Delta t} \quad (162)$$

A (159, 162) egyenletek összevetéséből kitűnik, hogy az  $m_1$  intenzitásfüggvény a térfogat, az áramlási sebesség és a kaszkád elemszám függvénye:

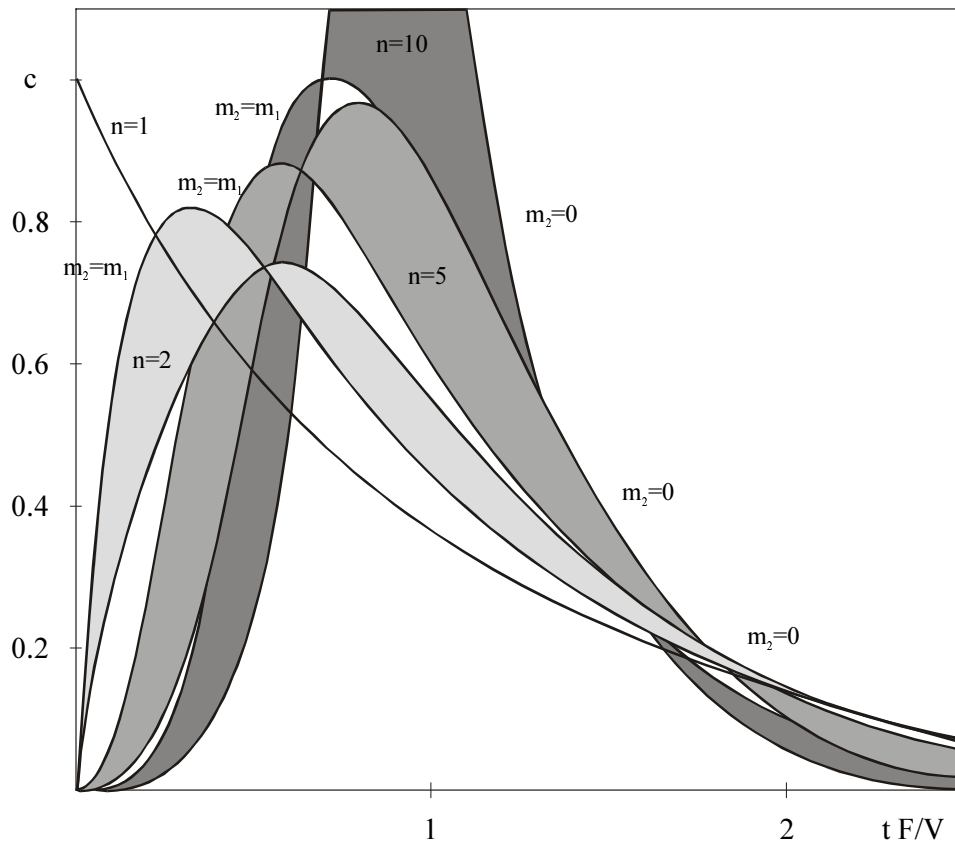
$$m_1 = \frac{n F}{V} \quad (163)$$

Vagyis a modell alapján számolt kilépő koncentráció csupán két paraméter, a kaszkád elemszám és az  $m_2$  intenzitás függvénye. Ezt a függőséget a 5. ábrán mutatjuk be.

Látható, hogy egy adott kaszkád elemszám esetén növekvő  $m_2$ -vel a görbék az egyetlen kaszkádelemet tartalmazó rendszer exponenciális görbéjéhez közelednek. Ez a viselkedés annak tulajdonítható, hogy a nagy visszakeveredés kiegyenlíti a koncentráció különbségeket az egyes kaszkádelemek között, és ennek következtében a rendszer úgy viselkedik, mintha egyetlen kaszkádelemet tartalmazna.

Még egy kérdés maradt nyitott a cső áramlásterének leírására megalkotott modellel kapcsolatban, nevezetesen az, hogy a modell milyen tartózkodási időspektrumot eredményez, és ez hogyan viszonyul a tartózkodási időspektrumról már meglévő korábbi tapasztalatainkhoz.

A tartózkodási időspektrum leszármaztatásához vezessük be a  $\tau$  valószínűségi változót, amely méri, hogy egy adott molekula mennyi időt töltött el a berendezésben. A tartózkodási idő eloszlásfüggvénye tetszőleges  $t$ -re megadja annak valószínűségét, hogy egy molekula  $t$ -nél rövidebb ideig tartózkodik a berendezésben. Ez az esemény viszont úgy következhet be, hogy a molekula  $t$ -nél már nincs a rendszerben, aminek valószínűségét egyenletben a következőképpen fejezhetjük ki.



5. ábra.

A kilépő áram koncentrációja a kaszkádelem-szám és az  $m_2$  intenzitás függvényében.

Az árnyékolt területen belül  $m_2$  változik nullától  $m_1$ -ig.

$$F(t) = p(\tau \leq t) = 1 - \sum_{j=1}^n p_{1,j}(t) \quad (164)$$



A tartózkodási idő sűrűségfüggvénye előállítható, mint a (164) függvény deriváltja, de leszámaztathatjuk logikai módszerekkel is.

Nevezetesen, az az esemény, hogy a tartózkodási idő a  $(t, t+\Delta t)$  intervallumba esik, csak úgy következhet be, hogy a molekula a  $t$  időpillanatban már az utolsó kaszkádelemben van, és a  $\Delta t$  idő alatt elhagyja a rendszert. Mindez egyenlettel

$$f(t) \cdot \Delta t = p(t < \tau \leq t + \Delta t) = p_{1,n}(t) \cdot m_1 \Delta t, \quad (165)$$

azaz

$$f(t) = -2 \frac{F}{V} \sum_{k=1}^n \beta^{1-n} \frac{\sin^2 \theta_k}{D_k^2} e^{-\lambda_k^* t}. \quad (166)$$

A tartózkodási idő várható értéke:

$$M[\tau] = -2 \frac{V}{F} \sum_{k=1}^n \frac{(1-\beta^2)^2 \sin^2 \theta_k}{n^2 (1+\beta^2 - 2\beta \cos \theta_k)^2} \frac{\beta^{1-n}}{D_k^2} = \frac{V}{F}, \quad (167)$$

és ez összhangban van korábbi tapasztalatainkkal is.

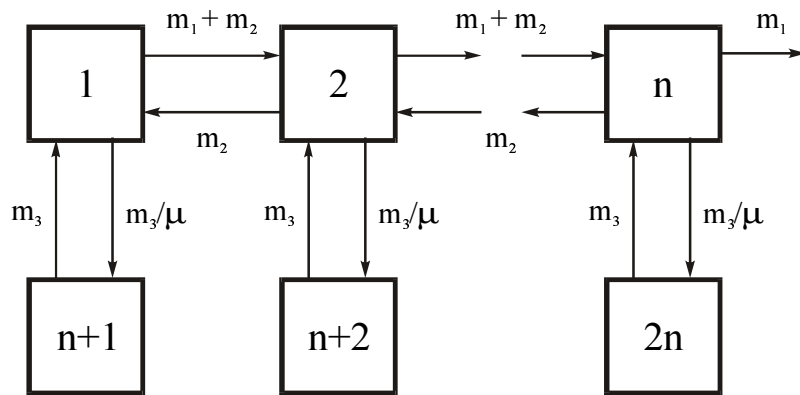
### 3.3. Az áramlási modell javítása porózus adszorbenssel töltött cső esetén

Töltött csövek, oszlopok esetén az előző fejezetben kifejlesztett modell nem ad elfogadható eredményt a tartózkodási idő spektrumra, ami érthető is, hiszen a pórusokba behatolt molekulákat csak nagyon lassan lehet kiöblíteni a rendszerből. A tartózkodási idő átlaga lényegesen nagyobb, mint a térfogatáramból és az üres térfogatból számítható érték.

Ilyen esetben valamennyi kaszkádelemben ki kell egészíteni a vizsgált molekulák számára hozzáférhető pórustérfogattal. A rendszer így a kaszkádelemből és minden elemében két

fázisból áll. Ha egy molekula az  $i$ -edik kaszkádelemben a folyadék fázisban van, akkor azt mondjuk, hogy az  $S_i$  állapotban van, míg ha ugyanazon kaszkádelemben lévő töltet pórusaiban bukkanunk rá, akkor állapota  $S_{n+i}$ .

Rövid  $\Delta t$  idő alatt egy molekula  $m_3\Delta t$  valószínűséggel hatol be a kaszkádelemben lévő pórusokba, és  $m_3/\mu\Delta t$  valószínűséggel szabadul ki onnan. A  $2n$  molekula állapot közötti kapcsolatot és a molekula mozgások intenzitását a 6. ábrán mutatjuk be.



6. ábra

A molekulák lehetséges állapotai közötti kapcsolat  
és a molekulamozgások intenzitása

Egy molekula természetesen adott valószínűséggel tetszőleges állapotából bármely állapotba átmehet. Ez tulajdonképpen  $2n \times 2n$  átmenet-valószínűség meghatározását teszi szükségessé.

Különösebb részletezés nélkül a  $p_{i,j}(t)$  átmenet-valószínűségekre vonatkozó differenciálegyenletek  $j = 2, 3, \dots, n-1$  esetén:

$$\frac{dp_{i,j}}{dt} = (m_1 + m_2)p_{i,j-1} - (m_1 + 2m_2 + m_3)p_{i,j} + m_2p_{i,j+1} + \frac{m_3}{\mu}p_{i,n+j}, \quad (168)$$

míg  $j = n+1, n+2, \dots, 2n$ -re

$$\frac{dp_{i,j}}{dt} = m_3 p_{i,j-n} - \frac{m_3}{\mu} p_{i,j}. \quad (169)$$

Az  $S_1$  és  $S_n$  állapotba való átmenet a kapcsolódási séma alapján is különbözik a többitől, ezért az erre vonatkozó differenciálegyenleteket külön írjuk fel:

$$\frac{dp_{i,1}}{dt} = -(m_1 + m_2 + m_3)p_{i,1} + m_2 p_{i,2} + \frac{m_3}{\mu} p_{i,n+1} \quad (170)$$

$$\frac{dp_{i,n}}{dt} = (m_1 + m_2)p_{i,n-1} - (m_1 + m_2 + m_3)p_{i,n} + \frac{m_3}{\mu} p_{i,2n} \quad (171)$$

Ha a  $p_{i,j}$  átmenet-valószínűségeket egy mátrix elemeinek tekintjük, akkor a (168,...,171) egyenletek egyetlen mátrix differenciálegyenletté foglalhatók össze:

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = \mathbf{P} \cdot \mathbf{M}_{2n}, \quad (172)$$

ahol  $\mathbf{M}_{2n}$  az intenzitás függvények mátrixa:

$$\mathbf{M}_{2n} = \begin{bmatrix} \mathbf{M}_{11} & \mathbf{M}_{12} \\ \mathbf{M}_{21} & \mathbf{M}_{22} \end{bmatrix} \quad (173)$$

$\mathbf{M}_{2n}$  tulajdonképpen egy  $2 \times 2$  hipermátrixnak tekinthető, melynek  $n \times n$ -es blokkjait a következőkben adjuk meg.

Legyen

$$a = m_1 + m_2 + m_3, \quad (174)$$

$$b = m_1 + 2m_2 + m_3, \quad (175)$$

$$c=m_3/\mu , \quad (176)$$

$$d=m_1+m_2, \quad (177)$$

akkor

$$\mathbf{M}_{11} = \begin{bmatrix} -a & d & & & 0 \\ m_2 & -b & d & & \\ & m_2 & -b & & \\ & & & 0 & \\ 0 & & & -b & d \\ & & & m_2 & -a \end{bmatrix} \quad \mathbf{M}_{12} = m_3 \mathbf{E} \quad (178)$$

$$\mathbf{M}_{21} = c \mathbf{E}$$

$$\mathbf{M}_{22} = -c \mathbf{E}$$

A (172) differenciálegyenlet megoldását a függelék második fejezetében közöljük. Itt csupán az eredményt, illetve annak a továbbiak szempontjából fontos részét mutatjuk be.

Ha a  $\mathbf{P}$  átmenet-valószínűségi mátrixot az  $\mathbf{M}_{2n}$  mátrixnak megfelelően blokkokra bontjuk, azaz

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} \mathbf{P}_{11} & \mathbf{P}_{12} \\ \mathbf{P}_{21} & \mathbf{P}_{22} \end{bmatrix}, \quad (179)$$

akkor a  $\mathbf{P}_{11}$  blokkot a következőképpen adhatjuk meg:

$$\mathbf{P}_{11} = \mathbf{B} \mathbf{W} \langle f_i \rangle \mathbf{V} \mathbf{B}^{-1} \quad (180)$$

A kifejezés szinte teljesen megegyezik az (144) egyenlettel, a  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{W}$ ,  $\mathbf{V}$  mátrixok jelentése is azonos. Az egyetlen különbség a  $\langle \rangle$  zárójelekkel határolt diagonális mátrix elemeiben van.

$$f_i = \frac{q_i - c_i}{2q_i} e^{-\left(\frac{b_i - q_i}{2}\right)t} + \frac{q_i + c_i}{2q_i} e^{-\left(\frac{b_i + q_i}{2}\right)t}, \quad (181)$$

ahol

$$b_i = \lambda_i^* + m_3 + c, \quad (182)$$

$$c_i = \frac{b_i}{2} - c, \quad (183)$$

$$q_i = \sqrt{\left(\frac{b_i}{2}\right)^2 - \lambda_i^* c}, \quad (184)$$

$$\lambda_i^* = m_1 + 2m_2 - 2\sqrt{(m_1 + m_2)m_2} \cos \theta_i, \quad (185)$$

$\theta_i$  pedig a (159) egyenlet  $i$ -edik gyöke.

Tekintve, hogy a koncentrációt csak a kilépő folyadékban tudjuk mérni, és ez azonos az utolsó kaszkádelem koncentrációjával, minket csupán a  $\mathbf{P}_{11}$  blokk  $p_{1,n}$  eleme érdekel.

$$p_{1,n} = -\frac{2}{n} \frac{\beta}{\beta^n} \sum_{i=1}^n \frac{\sin^2 \theta_i}{D_i^2} f_i. \quad (186)$$

A modell szerinti kilépő koncentráció

$$c_n = \frac{N_0}{A V} n p_{1,n}. \quad (187)$$

A tartózkodási idő sűrűségfüggvénye

$$f(t) = m_1 p_{1,n} = -2 \frac{F}{V} \frac{\beta}{\beta^n} \sum_{k=1}^n \frac{\sin^2 \theta_k}{D_k^2} f_k. \quad (188)$$

A tartózkodási idő várható értéke

$$M[T] = -\frac{V}{F} \frac{2}{n^2} \frac{\beta}{\beta^n} \sum_{k=1}^n \frac{\sin^2 \theta_k}{D_k^2} \frac{(1-\beta^2)^2 (1+\mu)}{(1+\beta^2 - 2\beta \cos \theta_k)^2} = (1+\mu) \frac{V}{F}. \quad (189)$$

Látható, hogy a (189) egyenlettel számolt tartózkodási idő mindössze egy  $1+\mu$  szorzótényezővel tér el a (167) egyenlettel adott, az üres térfogattól és az áramlási sebességtől is számítható időtől. Ez a tény lehetőséget ad  $\mu$  egyszerű meghatározására.

### 3.4. Adszorpció tökéletesen kevert üstben szilárd oldali ellenállással

Az előzőekben kiépítettünk egy modellt, amely leírja az adszorpciót egy tökéletesen kevert üstben az esetben, ha nem csak a fluid fázis, hanem a szilárdfázis koncentrációja is homogén. Általában azonban a szilárdfázis nem tekinthető homogénnek, különösen akkor nem, ha nagyobb méretű adszorbens szemcséken való adszorpciót vizsgálunk.

A szilárdfázisban észlelhető koncentrációváltozást a továbbiakban úgy vesszük figyelembe, hogy a szilárdfázist két nem egyenlő kapacitású részre osztjuk fel: egy külső felületi kapacitásra és egy belső „mag” kapacitásra.

Egy molekula ezek szerint tartózkodhat a fluid fázisban, ilyenkor azt mondjuk, hogy az  $S_1$  állapotban van, a felületi kapacitásban ( $S_2$  állapot), illetve a szorbens belső magjában ( $S_3$  állapot). Bármelyik állapotban a koncentráció csupán az idő függvénye. Természetesen, ha a szilárdfázist több részre osztanánk, akkor a folyamat pontosabb leírását kapnánk. Az előny azonban, amit a számítás nagyobb pontossága jelent, nem számottevő a modell megoldásában mutatkozó nehézségekhez képest.

Egy rövid  $\Delta t$  időintervallumot tekintve a rendszerben a következő eseményeket figyelhetjük meg:

- Egy a  $t$  időpontban a fluid fázisban lévő molekula átmegy a felületi rétegbe. Ennek valószínűsége

$$p(2, t + \Delta t | 1, t) = p_{12}(t + \Delta t, t) = m_{12} \Delta t + \sigma(\Delta t) \quad (190)$$

- Egy a  $t$  időpontban a fluid fázisban lévő molekula  $\Delta t$  ideig a helyszínen marad. Ennek valószínűsége

$$p(1, t + \Delta t | 1, t) = p_{11}(t + \Delta t, t) = 1 - m_{12} \Delta t + \sigma(\Delta t) \quad (191)$$

- Egy a  $t$  időpontban a felületi rétegben lévő molekula  $\Delta t$  idő alatt átmegy a fluid fázisba. Ennek valószínűsége

$$p(1, t + \Delta t | 2, t) = p_{21}(t + \Delta t, t) = m_{21} \Delta t + \sigma(\Delta t) \quad (192)$$

- Egy a  $t$  időpontban a felületi rétegben lévő molekula  $\Delta t$  idő alatt mélyebbre hatol az adszorbens magjába. Ennek valószínűsége

$$p(3, t + \Delta t | 2, t) = p_{23}(t + \Delta t, t) = 1 - (m_{21} + m_{23}) \Delta t + \sigma(\Delta t) \quad (193)$$

- A  $t$  időpontban a felületi rétegben lévő molekula  $\Delta t$  ideig a helyszínen marad. A leíró valószínűség

$$p(2, t + \Delta t | 2, t) = p_{22}(t + \Delta t, t) = 1 - (m_{21} + m_{23}) \Delta t + \sigma(\Delta t) \quad (194)$$

- Egy az adszorbens magjában lévő molekula  $\Delta t$  idő alatt átkerül a felületi rétegbe. Ennek valószínűsége

$$p(2, t + \Delta t | 3, t) = p_{32}(t + \Delta t, t) = m_{32} \Delta t + \sigma(\Delta t) \quad (195)$$

- Végül a  $t$  időpontban a magban lévő molekula  $\Delta t$  ideig a magban marad. A leíró valószínűség

$$p(3, t + \Delta t | 3, t) = p_{33}(t + \Delta t, t) = 1 - m_{32} \Delta t + \sigma(\Delta t) \quad (196)$$

Ezekre az intenzitás függvényekre támaszkodva az átmeneti valószínűségekre vonatkozó differenciálegyenlet mátrix alakban:

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = \mathbf{P}\mathbf{M} \quad (197)$$

ahol az intenzitás függvények mátrixa

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} -m_{12} & m_{12} & 0 \\ m_{21} & -m_{21} - m_{23} & m_{23} \\ 0 & m_{32} & -m_{32} \end{bmatrix} \quad (198)$$

és a kezdeti feltétel  $\mathbf{P}(0) = \mathbf{E}$ . A  $\mathbf{P}$  mátrix  $p_{i,j}$  elemeire igaz a következő egyenlőség

$$p_{i,j}(t) = p_{i,j}(t, 0). \quad (199)$$

Vagyis a  $\mathbf{P}$  mátrix annak valószínűségét adja, hogy egy molekula a  $(0, t)$  időintervallumban az  $S_i$  állapotból az  $S_j$  állapotba kerül. A (111) differenciálegyenlet megoldása

$$\mathbf{P} = \sum_{i=1}^3 \mathbf{L}_i e^{\lambda_i t}, \quad (200)$$



ahol  $\lambda_i$  a karakterisztikus egyenlet  $i$ -edik gyöke,  $\mathbf{L}_i$  pedig az úgynevezett Lagrange féle mátrix polinom. A karakterisztikus egyenlet pedig

$$\lambda^3 + (m_{12} + m_{21} + m_{23} + m_{32})\lambda^2 + (m_{12}m_{23} + m_{12}m_{32} + m_{21}m_{32})\lambda = 0. \quad (201)$$

Megoldva ezt az egyenletet a gyökök rendre

$$\lambda_1 = 0, \quad (202)$$

$$\lambda_2 = \frac{-(m_{12} + m_{21} + m_{23} + m_{32}) + s_q}{2}, \quad (203)$$

$$\lambda_3 = \frac{-(m_{12} + m_{21} + m_{23} + m_{32}) - s_q}{2}, \quad (204)$$

$$s_q = \sqrt{(m_{12} + m_{21} + m_{23} + m_{32})^2 - 4(m_{12}m_{23} + m_{12}m_{32} + m_{21}m_{32})}. \quad (205)$$

Az  $\mathbf{L}_i$  Lagrange féle mátrix polinomokat a következőképpen írhatjuk fel:

$$\mathbf{L}_1^T = \frac{1}{m_{12}m_{23} + m_{12}m_{32} + m_{21}m_{32}} \begin{bmatrix} m_{21}m_{32} & m_{21}m_{32} & m_{21}m_{32} \\ m_{12}m_{32} & m_{12}m_{32} & m_{12}m_{32} \\ m_{12}m_{23} & m_{12}m_{23} & m_{12}m_{23} \end{bmatrix}, \quad (206)$$

$$\mathbf{L}_2^T = \frac{1}{\lambda_2 s_q} \begin{bmatrix} -m_{12}(\lambda_2 + m_{23} + m_{32}) & m_{21}(\lambda_2 + m_{32}) & m_{32}m_{21} \\ m_{12}(\lambda_2 + m_{32}) & -(m_{21} + m_{23})\lambda_2 - m_{12}m_{23} - m_{21}m_{32} & m_{32}(\lambda_2 + m_{12}) \\ m_{12}m_{23} & m_{23}(\lambda_2 + m_{12}) & -m_{32}(\lambda_2 + m_{12} + m_{21}) \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{L}_3^T = \frac{-1}{\lambda_3 s_q} \begin{bmatrix} -m_{12}(\lambda_3 + m_{23} + m_{32}) & m_{21}(\lambda_3 + m_{32}) & m_{32}m_{21} \\ m_{12}(\lambda_3 + m_{32}) & -(m_{21} + m_{23})\lambda_3 - m_{12}m_{23} - m_{21}m_{32} & m_{32}(\lambda_3 + m_{12}) \\ m_{12}m_{23} & m_{23}(\lambda_3 + m_{12}) & -m_{32}(\lambda_3 + m_{12} + m_{21}) \end{bmatrix}$$

Ezek után például a  $p_{11}(t)$  átmenetvalószínűség

$$p_{11}(t) = \frac{m_{21}m_{32}}{m_{12}m_{23} + m_{12}m_{32} + m_{21}m_{32}} - \frac{m_{12}(\lambda_2 + m_{23} + m_{32})}{\lambda_2 s_q} e^{\lambda_2 t} + \frac{m_{12}(\lambda_3 + m_{23} + m_{32})}{\lambda_3 s_q} e^{\lambda_3 t}.$$

Ha valamennyi eredetileg jelenlévő  $N_0$  molekula a fluid fázisban volt a vizsgálat kezdetekor, akkor a fluid fázisban lévő molekulaszám  $M[v_1]$  várható értéke

$$M[v_1] = N_0 p_{11}(t) \quad (210)$$

Az Avogadro szám és a fázis  $V$  térfogatának figyelembevételével a koncentráció várható értékét kapjuk

$$M[c] = \frac{N_0}{V A} p_{11} = C_0 p_{11} \quad (211)$$

### 3.5. Adszorpció egy állóágas adszorberben, áttörési görbe számítása

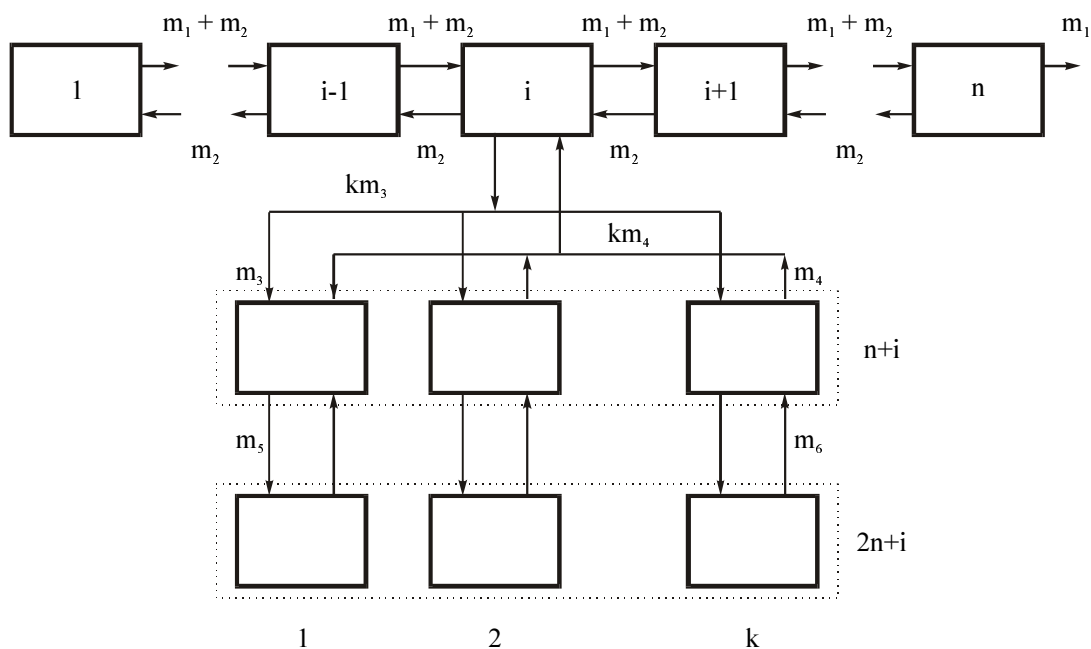
Az előző fejezetben kifejlesztettünk egy modellt, amely alkalmas arra, hogy leírja a molekulamozgásokat egy állóágas töltött oszlopban. Továbbá ettől függetlenül egy másikat, amely egy tökéletesen kevert üstben képes leírni az adszorpció kinetikát.

Most próbáljunk meg a két modell együttes alkalmazásával leírni egy állóágas adszorbert. Ennek érdekében a  $V_a$  üres térfogatú és  $M_a$  tömegű adszorbenst tartalmazó adszorbert a hossz mentén  $n$  egyenlő részre osztjuk. Ha az adszorpció kinetikai vizsgálatainkat egy  $V_{\bar{u}}$  térfogatú fluidumot és  $M_{\bar{u}}$  tömegű adszorbenst tartalmazó üstben végeztük, és az így nyert adatokat fel kívánjuk használni az állóágas adszorber leírásához, akkor először a vizsgált adszorber keresztmetszetét gondolatban – az áramlási sebesség megtartása mellett – akkorára növeljük, hogy egy kaszkádelem éppen annyi fluid fázist tartalmazzon, mint amennyi a tökéletesen kevert üstben volt. Ez a keresztmetszet  $n V_{\bar{u}}/V_a$ -szoros megnövelését jelenti. Ilyenkor természetesen  $M_a \cdot n \cdot V_{\bar{u}}/V_a$  adszorbens lesz egy kaszkádelemben, ami  $k$ -szor több, mint amennyi eredetileg az üstben volt

$$k = n \frac{V_{\bar{u}}}{V_a} \frac{M_a}{M_{\bar{u}}}. \quad (212)$$

A térfogatáram  $(n \cdot V_{\bar{u}}/V_a) \cdot F$  lesz. Hogy megtarthassuk az áramlás leírására kifejlesztett modell paramétereit, most nem  $N_0$  molekulát tételezünk fel a nulla időpontban az első kaszkádelemben lévő fluidumban, hanem  $(n \cdot V_{\bar{u}}/V_a) \cdot N_0$ -t.

Egy-egy kaszkádelem ezek után  $V_{\bar{u}}$  térfogatú fluidumot, egy felületi adszorpciós kapacitást és egy belső adszorpciós kapacitást tartalmaz. Ez utóbbi kettő  $k$ -szor akkora, mint amekkora az üstben volt.



7. ábra.

A fázisok közötti kapcsolat és a molekula mozgások intenzitásai.

Az  $i$ -edik kaszkádelem fluid fázisában tartózkodó molekuláról azt mondjuk, hogy  $S_i$  állapotban van. Ha a molekula ugyanebben a kaszkádelemben a felületi réteg  $k$ -ad részében

tartózkodik, akkor állapota  $S_{n+i}$ , míg ha a belső adszorpciós kapacitás  $k$ -ad részében lelhető fel, akkor az  $S_{2n+i}$  állapotban van.

A molekulák mozgását illetően az  $S_i$  állapotban lévő molekula átmehet az  $S_{i+1}$ , az  $S_{i-1}$  és a  $k$  darab egyenértékű  $S_{n+i}$  állapot bármelyikébe, míg az  $S_{n+i}$  állapotból az  $S_i$ , illetve az  $S_{2n+i}$  állapotokba kerülhet.

A belső kapacitásból ( $S_{2n+i}$  állapot) azonban csak a felületi kapacitás irányába van szabad mozgás. A molekula egyes állapotai közötti kapcsolatokat és a molekulamozgások intenzitását a 7. ábrán mutatjuk be.

A molekulák az első kaszkádelemen keresztül lépnek be a rendszerbe, és az utolsó elemén keresztül távoznak.

A molekulamozgások egy rövid  $(t, t+\Delta t)$  időintervallum alatt a következő valószínűségekkel mennek végbe:

- Egy az  $S_i$  állapotban lévő molekula  $p_{i,i+1}$  valószínűséggel megy át az  $S_{i+1}$  állapotba  $i=1,2,\dots,n-1$

$$p_{i,i+1}(t + \Delta t, t) = (m_1 + m_2)\Delta t + \sigma(\Delta t). \quad (213)$$

Itt  $m_1$  és  $m_2$  jelentése ugyanaz, mint a 3.2. és 3.3. fejezetekben.

- Egy az  $S_n$  állapotban lévő molekula  $p_{n,3n+1}$  valószínűséggel hagyja el a rendszert:

$$p_{n,3n+1}(t+\Delta t, t) = m_1 \Delta t + \sigma \Delta t. \quad (214)$$

- Egy az  $S_i$  állapotban lévő molekula  $p_{i,i-1}$  valószínűséggel megy át az  $S_{i-1}$  ( $i=2,\dots,n$ ) állapotba

$$p_{i,i-1}(t+\Delta t, t) = m_2 \Delta t + \sigma(\Delta t). \quad (215)$$

- Egy az  $S_i$  állapotban lévő molekula  $p_{i,n+i}$  valószínűséggel megy át a  $k$  darab (egymástól nem megkülönböztetett)  $S_{n+i}$  ( $i=1,2,\dots,n$ ) állapotok valamelyikébe.

$$p_{i,n+i}(t+\Delta t, t) = m_3 \Delta t + \sigma(\Delta t). \quad (216)$$

ahol  $m_3$  jelentése ugyanaz, mint a 3.4. fejezetben az  $m_{12}$ -é.

- Egy molekula  $p_{i,i}$  valószínűséggel marad  $\Delta t$  ideig az  $S_i$  állapotban. Mivel ehhez az is szükséges, hogy ne kerüljön a  $k$  darab  $S_{n+i}$  ( $i=2,3,\dots,n-1$ ) állapot egyikébe sem, az  $m_3$  a kifejezésben  $k$ -szoros súllyal fog szerepelni.

$$p_{i,i}(t+\Delta t, t) = 1 - (m_1 + 2m_2 + km_3)\Delta t + \sigma(\Delta t) = 1 - b\Delta t + \sigma(\Delta t), \quad (217)$$

illetve, ha  $i = 1$  vagy  $i = n$ , akkor

$$p_{i,i}(t+\Delta t, t) = 1 - (m_1 + m_2 + km_3)\Delta t + \sigma(\Delta t) = 1 - a\Delta t + \sigma(\Delta t). \quad (218)$$

- Egy  $S_{n+i}$  állapotban lévő molekula  $p_{n+i,i}$  valószínűséggel megy át az  $S_i$  állapotba.  $i=1,2,\dots,n$ .

$$p_{n+i,i}(t+\Delta t, t) = m_4 \Delta t + \sigma(\Delta t), \quad (219)$$

ahol  $m_4$  jelentése ugyanaz, mint az  $m_{21}$ -é.

- Egy molekula az  $S_{n+i}$  állapotból  $p_{n+i,2n+i}$  valószínűséggel megy át az  $S_{2n+i}$  ( $i=1,2,\dots,n$ ) állapotba.

$$p_{n+i,2n+i}(t+\Delta t, t) = m_5 \Delta t + \sigma(\Delta t), \quad (220)$$

ahol  $m_5$  jelentése megegyezik az  $m_{23}$  jelentésével.

- Egy molekula  $p_{n+i,n+i}$  valószínűséggel marad az  $S_{n+i}$  ( $i=1,2,\dots,n$ ) állapotban a  $\Delta t$  időintervallum alatt.

$$\begin{aligned} p_{n+i,n+i}(t+\Delta t, t) &= 1 - (m_4 + m_5)\Delta t + \sigma(\Delta t) = \\ &= 1 - c\Delta t + \sigma(\Delta t) \end{aligned} \quad (221)$$

- Egy molekula  $p_{2n+i,n+i}$  valószínűséggel megy át az  $S_{2n+i}$  ( $i=1,2,\dots,n$ ) állapotból az  $S_{n+i}$  állapotba..

$$p_{2n+i,n+i}(t+\Delta t, t) = m_6 \Delta t + \sigma(\Delta t). \quad (222)$$

ahol  $m_6$  jelentése ugyanaz, mint  $m_{32}$ -é.

- Végül egy molekula  $p_{2n+i,2n+i}$  valószínűséggel marad az  $S_{2n+i}$  ( $i=1,2,\dots,n$ ) állapotban.

$$p_{2n+i,2n+i}(t+\Delta t,t)=1-m_6\Delta t+\sigma(\Delta t). \quad (223)$$

Jelöljük  $p_{i,j}(t)$ -vel azt a valószínűséget, hogy egy molekula, amely a zérus időpontban az  $S_i$  állapotban volt a  $t$  időpontban az  $S_j$  állapotban lesz.

Ezek után az az esemény, hogy egy molekula a  $(0,t+\Delta t)$  időintervallumban az  $S_i$  állapotból az  $S_j$  állapotba kerül,  $j$ -től függően a következőképpen történhet meg.

### 1.) $j=1$

A vizsgált molekula a  $t$  időpontra már az első kaszkádelem folyadékfázisába kerül ( $S_1$  állapot), és a továbbiakban ott is marad, vagy a vizsgált molekula az  $S_2$  állapotba kerül a  $t$  időpontra, és a hátralévő  $\Delta t$  idő alatt átmegy az  $S_1$  állapotba, de elképzelhető az is, hogy a vizsgált molekula a  $t$  időpontra valamelyik  $S_{n+1}$  állapotba kerül, és onnan megy át az  $S_1$  állapotba. Tekintve, hogy  $k$  darab  $S_{n+1}$  állapot van, ez utóbbi eseménynek  $k$ -szoros súllyal kell szerepelnie. Mindez egyenlettel kifejezve:

$$p_{i,1}(t+\Delta t) = p_{i,1}(t)\{1-a\Delta t\} + p_{i,2}(t)m_2\Delta t + k \cdot p_{i,n+1}(t) \cdot m_4\Delta t + \sigma(\Delta t). \quad (224)$$

### 2.) $j=2,3,\dots,n-1$

Egy molekula úgy kerülhet a  $t+\Delta t$  időpontra az  $S_i$  állapotból az  $S_j$  állapotba, hogy a  $t$  időpontra az  $S_{j-1}$  állapotba kerül, aztán átmegy az  $S_j$  állapotba. De odakerülhet úgy is, hogy a  $t$  időpontra már az  $S_j$  állapotba került, és  $\Delta t$  ideig ott is marad, vagy az  $S_{n+j}$  állapotok valamelyikéből megy át az  $S_j$  állapotba, vagy – végül – a  $t$  időpontra az  $S_{j+1}$  állapotba kerül, és onnan visszalép az  $S_j$  állapotba. Mindez egyenlettel:

$$p_{i,j}(t + \Delta t) = p_{i,j-1}(t)(m_1 + m_2)\Delta t + p_{i,j}(t)\{1 - b\Delta t\} + p_{i,j+1}(t) \cdot m_2\Delta t + k \cdot m_4 \cdot p_{i,n+j}(t) \cdot \Delta t + \sigma(\Delta t) \quad (225)$$

### 3.) $j=n$

Egy molekula úgy kerülhet a  $t+\Delta t$  időpillanatra a  $S_n$  állapotba, hogy a  $t$  időpontban éppen az  $S_{n-1}$  állapotba jut, és onnan átmegy az  $S_n$  állapotba, vagy a  $t$  időpillanatra már az  $S_n$  állapotba kerül, és  $\Delta t$  ideig ott is marad, vagy az  $S_{2n}$  állapot valamelyikébe kerül, és onnan megy át az  $S_n$  állapotba. Egyenlettel:

$$p_{i,n}(t + \Delta t) = p_{i,n-1}(t)(m_1 + m_2)\Delta t + p_{i,n}(t)\{1 - a\Delta t\} + k \cdot p_{i,2n}(t) \cdot m_4\Delta t + \sigma(\Delta t) \quad (226)$$

### 4.) $j=n+1, n+2, \dots, n+n$ , illetve $j=n+l$ , ahol $l = 1, 2, \dots, n$

Egy molekula úgy kerül a  $t+\Delta t$  időre az  $S_j=S_{n+1}$  állapotok valamelyikébe, hogy a  $t$  időpontban a  $S_l$  állapotba van, és onnan átmegy az  $S_{n+1}$  állapotba, vagy már a  $t$  időpillanatban a helyszínen van, és  $\Delta t$  ideig ott is marad, vagy a magból ( $S_{2n+1}$  állapot) megy át a felületi kapacitásba. Mindez egyenlettel kifejezve:

$$p_{i,n+1}(t + \Delta t) = p_{i,l}(t)m_3\Delta t + p_{i,n+1}(t)\{1 - c\Delta t\} + p_{i,2n+1}(t) \cdot m_6 \cdot \Delta t + \sigma(\Delta t) \quad (227)$$

### 5.) $j=2n+1, 2n+2, \dots, 2n+n$ , illetve $j=2n+l$ , ahol $l=1, 2, \dots, n$

Végül egy molekulát akkor találunk a  $t+\Delta t$  időben a „magban”, ha a  $t$  időpontban a felületi kapacitásban van, és onnan  $\Delta t$  idő alatt átmegy a magba, vagy a  $t$  időpillanatban már a magban van, és  $\Delta t$  ideig még ott is marad. Egyenlettel ez:

$$p_{i,2n+1}(t + \Delta t) = p_{i,n+1}(t)m_5\Delta t + p_{i,2n+1}(t)\{1 - m_6\Delta t\} + \sigma(\Delta t) \quad (228)$$

A  $\Delta t$  zérushoz tartásával a (224,...,228) egyenletek a következő alakot öltik:

$$\frac{dp_{i,1}}{dt} = -a p_{i,1} + m_2 p_{i,2} + k m_4 p_{i,n+1}, \quad (229)$$

$$\frac{dp_{i,j}}{dt} = -b \cdot p_{i,j} + (m_1 + m_2) p_{i,j-1} + m_2 p_{i,j+1} + k \cdot m_4 p_{i,n+j}, \quad (230)$$

$$\frac{dp_{i,n}}{dt} = -a \cdot p_{i,n} + (m_1 + m_2) p_{i,n-1} + k \cdot m_4 p_{i,2n}, \quad (231)$$

$$\frac{dp_{i,n+1}}{dt} = m_3 p_{i,1} + m_6 p_{i,2n+1} - c \cdot p_{i,n+1}, \quad (232)$$

$$\frac{dp_{i,2n+1}}{dt} = m_5 p_{i,n+1} - m_6 p_{i,2n+1}. \quad (233)$$

A (229,...,233) egyenleteket megjeleníthetjük mátrixos formában is:

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = \mathbf{P} \begin{bmatrix} \mathbf{M}_{11} & \mathbf{M}_{12} & \mathbf{0} \\ \mathbf{M}_{21} & \mathbf{M}_{22} & \mathbf{M}_{23} \\ \mathbf{0} & \mathbf{M}_{32} & \mathbf{M}_{33} \end{bmatrix} = \mathbf{P} \mathbf{M}_{3n}. \quad (234)$$

Az  $\mathbf{M}_{3n}$  hipermátrix egyes blokkjai  $n \times n$ -es mátrixokat reprezentálnak. A (234) egyenlet részletesebben a következőképpen írható. (Az  $m_1 + m_2$  összeget, ahogy azt a 2. függelékben is tettük,  $d$ -vel jelöljük!)





$$\mathbf{M}_{11}^* = \begin{bmatrix} a^* & -1 & & & & \\ -1 & b^* & & & & \\ & & \mathbf{O} & & & \\ & & & b^* & -1 & \\ & & & -1 & a^* & \end{bmatrix}; \quad \mathbf{M}_{12}^* = -\frac{m_3}{\beta d} \mathbf{E}; \quad \mathbf{M}_{13}^* = \mathbf{0 E}; \quad (238)$$

$$\mathbf{M}_{21}^* = -\frac{km_4}{\beta d} \mathbf{E}; \quad \mathbf{M}_{22}^* = -\frac{c}{\beta d} \mathbf{E}; \quad \mathbf{M}_{23}^* = -\frac{m_5}{\beta d} \mathbf{E}; \quad (239)$$

$$\mathbf{M}_{31}^* = \mathbf{0 E}; \quad \mathbf{M}_{32}^* = -\frac{m_4}{\beta d} \mathbf{E}; \quad \mathbf{M}_{33}^* = -\frac{m_6}{\beta d} \mathbf{E}; \quad (240)$$

és

$$a^* = \frac{a}{\beta d}; \quad b^* = \frac{b}{\beta d}; \quad \beta = \sqrt{\frac{m_2}{m_1 + m_2}}, \quad (241)$$

$\mathbf{E}$  pedig az  $n \times n$ -es egységmátrix.

A (236) egyenlet megoldása formálisan a következő:

$$\mathbf{P} = \mathbf{B} \exp(-\beta d \mathbf{M}_{3n}^* t) \mathbf{B}^{-1}. \quad (242)$$

Ez a megoldás kielégíti a  $\mathbf{P}(0) = \mathbf{E}_{3n}$  kezdeti feltételt is.

Ugyanakkor az  $\mathbf{M}_{3n}^*$  hipermatrix  $\mathbf{M}_{1,1}^*$  elemét felírhatjuk a sajátvektorok és sajátértékek segítségével a következőképpen:

$$\mathbf{M}_{1,1}^* = \sum_{i=1}^n \mathbf{w}_i \mathbf{v}_i^T \lambda_i^* = \sum_{i=1}^n \mathbf{L}_i \lambda_i^*, \quad (243)$$

ahol

$$\lambda_i^* = \frac{1}{\beta d} (m_1 + 2m_2 + km_3) - 2 \cos \theta_i \quad (244)$$

és  $\theta_i$  a (149) egyenlet  $i$ -edik gyöke.

Tudva azt, hogy az  $L_i$  mátrixpolinomok összege az egységmátrixot adja, a (242) megoldást megjeleníthetjük a következő módon is.

$$\mathbf{P} = \mathbf{B} \exp \left\{ t \cdot \begin{bmatrix} -\beta d \sum \lambda_i^* L_i & m_3 \sum L_i & \mathbf{0} \\ km_4 \sum L_i & -c \sum L_i & m_5 \sum L_i \\ \mathbf{0} & m_6 \sum L_i & -m_6 \sum L_i \end{bmatrix} \right\} \mathbf{B}^{-1} \quad (245)$$

A mátrixok direkt szorzatára vonatkozó szabályokat fölhasználva

$$\mathbf{P} = \mathbf{B} \exp \left( t \cdot \sum \begin{bmatrix} -\beta \lambda_i^* d & m_3 & 0 \\ km_4 & -c & m_5 \\ 0 & m_6 & -m_6 \end{bmatrix} \times L_i \right) \mathbf{B}^{-1}, \quad (246)$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{B} \left[ \sum_{i=1}^n \exp \{ t \mathbf{A}_i \} \times L_i \right] \mathbf{B}^{-1}, \quad (247)$$

ahol

$$\mathbf{A}_i = \begin{bmatrix} -a_i + km_3 & m_3 & 0 \\ km_4 & -m_4 - m_5 & m_5 \\ 0 & m_6 & -m_6 \end{bmatrix}, \quad a_i = m_1 + 2m_2 - 2\beta d \cos \theta_i. \quad (248)$$

Az  $\mathbf{A}_i$  mátrix karakterisztikus egyenlete

$$\xi_i^3 + (a_i + km_3 + m_4 + m_5 + m_6) \xi_i^2 + \{ a_i (m_4 + m_5 + m_6) + km_3 (m_5 + m_6) + m_4 m_6 \} \xi_i + a_i m_4 m_6 = 0. \quad (249)$$

Ha a karakterisztikus egyenlet gyökeit  $\xi_{i1}$ ,  $\xi_{i2}$  és  $\xi_{i3}$ -mal jelöljük, akkor a megfelelő mátrixpolinomok:

$$\mathbf{L}_{i1} = \frac{(\mathbf{A}_i - \xi_{i2}\mathbf{E})(\mathbf{A}_i - \xi_{i3}\mathbf{E})}{(\xi_{i1} - \xi_{i2})(\xi_{i1} - \xi_{i3})}, \quad (250)$$

$$\mathbf{L}_{i2} = \frac{(\mathbf{A}_i - \xi_{i1}\mathbf{E})(\mathbf{A}_i - \xi_{i3}\mathbf{E})}{(\xi_{i2} - \xi_{i1})(\xi_{i2} - \xi_{i3})}, \quad (251)$$

$$\mathbf{L}_{i3} = \frac{(\mathbf{A}_i - \xi_{i1}\mathbf{E})(\mathbf{A}_i - \xi_{i2}\mathbf{E})}{(\xi_{i3} - \xi_{i1})(\xi_{i3} - \xi_{i2})}. \quad (252)$$

Felhasználva a sajátértékeket és a Lagrange-féle mátrix-polinomokat, a (247) megoldás a következő alakban írható fel:

$$\mathbf{P} = \mathbf{B} \left\{ \sum_{i=1}^n e^{\xi_{i1}t} \mathbf{L}_{i1} + e^{\xi_{i2}t} \mathbf{L}_{i2} + e^{\xi_{i3}t} \mathbf{L}_{i3} \cdot \mathbf{x} \cdot \mathbf{L}_i \right\} \mathbf{B}^{-1}. \quad (253)$$

Minket azonban nem az összes átmenet-valószínűség érdekel, hanem csak az, hogy egy molekula milyen  $p_j(t)$  valószínűséggel lelhető fel egy adott  $S_j$  állapotban, feltéve, ha a zérus időpontban a molekulák az egyes  $S_i$  állapotokban  $p_i(0)$  valószínűséggel fordultak elő. Tudjuk, hogy

$$\sum_{i=1}^n p_i(0) + k \sum_{i=n+1}^{2n} p_i(0) + k \sum_{i=2n+1}^{3n} p_i(0) = 1. \quad (254)$$

A (254) összefüggésben minden kaszkádelemben  $k$  darab egyforma felületi és  $k$  darab egyforma magkapacitást különböztetünk meg.

A kezdeti eloszlás és az átmenet-valószínűségek ismeretében  $p_j(t)$  a következőképpen adható meg:

$$p_j(t) = \sum_{i=1}^n p_{ij} p_i(0) + k \sum_{i=1}^n p_{n+i,j} p_{n+i}(0) + k \sum_{i=1}^n p_{2n+i,j} p_{2n+i}(0). \quad (255)$$

Ha a zérus időpillanatban valamennyi molekula az  $S_1$  állapotban volt, akkor:

$$p_1(0) = 1 \quad (256)$$

$$p_i(0) = 0 \quad i \neq 1$$

és a (255) összefüggés az alábbi egyszerű alakra redukálódik:

$$p_j(t) = p_{1,j}(t). \quad (257)$$

Az  $(n \cdot V_{\bar{u}}/V_a)N_0$  darab induló molekulát tekintve a  $v_n$  molekula szám várható értéke az  $S_n$  állapotban

$$M[v_n] = (n \cdot V_{\bar{u}}/V_a) N_0 p_{1n}(t). \quad (258)$$

A koncentráció várható értéke az utolsó kaszkádelem fluid fázisában pedig az  $A$  Avogadró szám és  $V_{\bar{u}}$  fázistérfogat figyelembevételével:

$$M[c_k] = \frac{n}{V_a A} N_0 p_{1n}(t), \quad (259)$$

ami egyben a kilépő koncentráció is.

Ezek után látszik, hogy a (253) megoldás:  $\mathbf{P}$  hipermátrixából a  $\mathbf{P}_{11}$  blokk  $p_{1n}$  eleme a fontos a kilépő koncentráció meghatározásához.

A  $\mathbf{P}_{11}$  blokk meghatározásához azonban elég ismernünk az  $\mathbf{L}_{i1}$ ,  $\mathbf{L}_{i2}$ ,  $\mathbf{L}_{i3}$  mátrixok (1,1) elemét. Jelöljük ezeket rendre  $l_{i1}$ ,  $l_{i2}$  és  $l_{i3}$ -al.

$$l_{i1} = \frac{(a_i + km_3)^2 + m_3 m_4 k + (\xi_{i2} + \xi_{i3})(a_i + km_3) + \xi_{i2} \xi_{i3}}{\xi_{i1}^2 - (\xi_{i2} + \xi_{i3})\xi_{i1} + \xi_{i2} \xi_{i3}}, \quad (260)$$

$$l_{i2} = \frac{(a_i + km_3)^2 + m_3 m_4 k + (\xi_{i1} + \xi_{i3})(a_i + km_3) + \xi_{i1} \xi_{i3}}{\xi_{i2}^2 - (\xi_{i1} + \xi_{i3})\xi_{i2} + \xi_{i1} \xi_{i3}}, \quad (261)$$

$$l_{i3} = \frac{(a_i + km_3)^2 + m_3 m_4 k + (\xi_{i1} + \xi_{i2})(a_i + km_3) + \xi_{i1} \xi_{i2}}{\xi_{i3}^2 - (\xi_{i2} + \xi_{i1})\xi_{i3} + \xi_{i2} \xi_{i1}}. \quad (262)$$

Így

$$\mathbf{P}_{11} = \mathbf{B}_{11} \left\{ \sum_{i=1}^n (l_{i1} e^{\xi_{i1}t} + l_{i2} e^{\xi_{i2}t} + l_{i3} e^{\xi_{i3}t}) \mathbf{L}_i \right\} \mathbf{B}_{11}^{-1} \quad (263)$$

és

$$p_{1n} = -\frac{2}{n} \frac{\beta}{\beta^n} \sum_{i=1}^n \frac{\sin^2 \theta_i}{D_i^2} (l_{i1} e^{\xi_{i1}t} + l_{i2} e^{\xi_{i2}t} + l_{i3} e^{\xi_{i3}t}), \quad (264)$$

ahol  $\Theta_i$  és  $D_i^2$  jelentése ugyanaz, mint az előző fejezetekben.

Az adszorber leírására eddig kifejlesztett modell legfeljebb egyetlen kromatográfiás csúcsot képes leírni, hiszen minden számunkra érdekes molekula Dirac impulzusszerűen a zérus időpontban került az első kaszkádelemben lévő fluid fázisba.

Folytonos betáplálás esetén a  $(\tau, \tau+d\tau)$  időintervallumban az első kaszkádelemben  $(n V_{\bar{u}} / V_a) F c_0 \cdot A d\tau$  molekula lép be. Ezen molekulákból bármelyik csak úgy hagyhatja el a  $(t, t+dt)$  időintervallumban a rendszert, ha az a  $t$  időben az utolsó kaszkádelemben lévő folyadékban van, és aztán távozik. Ennek valószínűsége  $p_{1n}(t-\tau) \cdot m_1 dt$ . A  $(\tau, \tau+d\tau)$  időintervallumban belépett molekulák közül a  $(t, t+dt)$  intervallum alatt várhatóan

$$(n V_{\bar{u}} / V_a) F c_0 A d\tau \cdot p_{1n}(t-\tau) \cdot m_1 dt$$

távozik. Ugyanezen idő alatt a távozó fluidum térfogata

$$(n V_{\bar{u}} / V_a) F dt$$

Így a kilépő áram koncentrációjához a  $\tau$  időben  $d\tau$  időintervallumban belépő adszorbeátum molekulák  $c_0 m_1 d\tau p_{in}(t - \tau)$  értékkel járul hozzá. Minden  $\tau$  időt figyelembe véve a koncentráció folytonos betáplálás esetén várhatóan

$$c = -c_0 \int_0^t m_1 \frac{2}{n} \beta^{1-n} \sum_{i=1}^n \frac{\sin^2 \theta_i}{D_i^2} (I_{i1} e^{\xi_{i1}(t-\tau)} + I_{i2} e^{\xi_{i2}(t-\tau)} + I_{i3} e^{\xi_{i3}(t-\tau)}) d\tau,$$

$$c = -c_0 m_1 \frac{2}{n} \beta^{1-n} \sum_{i=1}^n \frac{\sin^2 \theta_i}{D_i^2} \sum_{k=1}^3 \frac{I_{ik}}{\xi_{ik}} (1 - e^{-\xi_{ik} t}). \quad (265)$$

lesz. A (265) összefüggés lényegében az áttörési görbe egyenlete.

### 3.6. Az intenzitás függvények meghatározása

Az előző fejezetekben levezetett matematikai modellt modellek paraméterei, az intenzitás függvények egyelőre ismeretlenek. Ebben a fejezetben megvizsgáljuk, hogy ezek milyen kapcsolatban vannak az adszorberek ismert fizikai jellemzőivel, és bemutatjuk, miként kell meghatározni azokat az intenzitásfüggvényeket, amelyek nem kapcsolódnak már ismert fizikai-kémiai tulajdonságokhoz.

Foglalkozunk először a legegyszerűbb esettel, amikor egy homogén szilárd szorbens érintkezik egy ugyancsak homogén fluid fázissal (3.1. fejezet). Ilyenkor, ha a szorbens eredetileg nem tartalmazott adszorbeátumot a fluid fázis koncentrációjának várható értéke a (131) egyenlet szerint alakul, azaz

$$c = \frac{c_0}{m_{12} + m_{21}} \{m_{21} + m_{12} e^{-(m_{12} + m_{21})t}\}. \quad (266)$$

A  $c_0$  kezdeti koncentrációt ismertnek feltételezve, az egyenlet két ismeretlen paramétert tartalmaz, az  $m_{12}$  és  $m_{21}$  intenzitásfüggvényt. Ezek meghatározásához vizsgáljuk meg a  $t=\infty$  időben kialakuló egyensúlyi folyadék koncentrációt. A modell paramétereivel ez:

$$c_{\infty} = -\frac{c_0 m_{21}}{m_{12} + m_{21}} = \frac{c_0}{1 + \frac{m_{12}}{m_{21}}}. \quad (267)$$

Ugyanezt a koncentrációt kiszámíthatjuk az adszorpciós izoterma ismeretében is. Lineáris adszorpciós izoterma esetén egyfelől

$$q_{\infty} = K c_{\infty}, \quad (268)$$

másfelől viszont a komponens mérleg szerint

$$Vc_0 = Vc_{\infty} + Mq_{\infty}. \quad (269)$$

Itt

|              |  |
|--------------|--|
| V            | a fluid fázis térfogata, $\text{dm}^3$                         |
| $c_0$        | a kezdeti koncentráció, $\text{mmol/l}$                        |
| $c_{\infty}$ | az egyensúlyi koncentráció, $\text{mmol/l}$                    |
| M            | az adszorbens tömege, g  |
| $q_{\infty}$ | az adszorbens fázis egyensúlyi koncentrációja, $\text{mmol/g}$ |
| K            | az egyensúlyi izoterma meredeksége, $\text{dm}^3/\text{g}$     |

A (268) és (269) alapján

$$c_{\infty} = \frac{c_0}{1 + \frac{M}{V} K} \quad (270)$$

(267) és (270) egyenletet összehasonlítva azt kapjuk, hogy



$$\frac{m_{12}}{m_{21}} = \frac{M}{V} K. \quad (271)$$

A (271) egyenlet meghatározza az intenzitásfüggvények arányát. A két intenzitásfüggvény meghatározásához szükségünk van még egy egyenletre. Ez lehet például az adszorpció kezdeti sebességére vonatkozó kifejezés is.

A (266) egyenlet deriválásával azt kapjuk, hogy

$$\frac{1}{c_0} \frac{dc}{dt}(0) = -m_{12}. \quad (272)$$

Vagyis az adszorpció során mért fluidum koncentráció kezdeti iránytangenséből közvetlenül meghatározható az  $m_{12}$  intenzitás. A (271) és (272) egyenletekkel adott intenzitásfüggvényekkel számolva a (266) egyenlet helyesen írja le az adszorpció kezdeti szakaszát és az egyensúlyi állapotot. A köztes állapotokban azonban jelentős eltéréseket is észlelhetünk, mivel ez a modell nyilvánvalóan nem képes leírni a szilárd fázisban egyébként meglévő koncentrációeloszlást.

A matematikai modell finomítására a szilárd fázist két – nem egyenlő – kapacitásra osztottuk (3.4. fejezet). Ilyenkor, kezdetben üres adszorber esetén a folyadékfázis koncentrációját leíró egyenlet

$$c = c_0 \left\{ \frac{m_{21}m_{32}}{m_{12}m_{23} + m_{12}m_{32} + m_{21}m_{32}} - \frac{m_{12}(\lambda_2 + m_{23} + m_{32})}{\lambda_2 s_q} e^{\lambda_2 t} + \frac{m_{12}(\lambda_3 + m_{23} + m_{32})}{\lambda_3 s_q} e^{\lambda_3 t} \right\} \quad (273)$$

ahol

$$\lambda_2 = \frac{-(m_{12} + m_{21} + m_{23} + m_{32}) + s_q}{2}, \quad (274)$$

$$\lambda_3 = \frac{-(m_{12} + m_{21} + m_{23} + m_{32}) - s_q}{2}, \quad (275)$$

$$s_q = \sqrt{(m_{12} + m_{21} + m_{23} + m_{32})^2 - 4(m_{12}m_{23} + m_{12}m_{32} + m_{21}m_{32})}. \quad (276)$$

Tegyük fel, hogy a külső felületi réteg kapacitása a szilárd fázis teljes kapacitásának  $j$ -ed része. Ha  $Q_\infty$ -nel jelöljük a szilárd fázisban lévő összes molekulák számának várható értékét egyensúlyban, akkor ebből a felületi rétegben tartózkodik

$$Q_F = \frac{Q_\infty}{j} = N_0 p_{12}(\infty), \quad (277)$$

a szilárd fázis belsejében pedig

$$Q_H = \frac{j-1}{j} Q_\infty = N_0 p_{13}(\infty). \quad (278)$$

Ez utóbbi két egyenlethől

$$p_{13}(\infty) = (j-1)p_{12}(\infty). \quad (279)$$

A (200) megoldásból az  $\mathbf{L}_2$  és  $\mathbf{L}_3$  Lagrange féle mátrix polinomok az idővel elenyésznek, a maradék  $\mathbf{L}_1$  megfelelő elemeinek felhasználásával a (279) egyenlet a következő megkötést eredményezi az intenzitásfüggvényekre nézve:

$$m_{23} = (j-1)m_{32}. \quad (280)$$

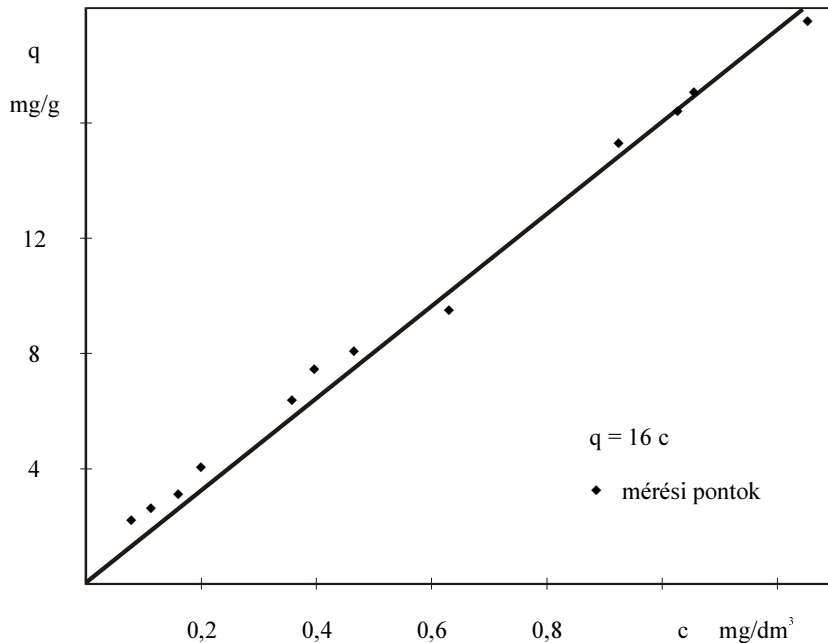
A (270) egyenlet a jelenlegi körülmények között is igaz. A (270), a (280) és a (273) egyenletekből egy újabb megkötéshez jutunk, ami

$$m_{21} = \frac{V}{MK} j m_{12}. \quad (281)$$

További korlátozást jelent, ha előírjuk, hogy a modell koncentráció változásának sebessége a zérus időpontban egyezzen meg a tényleges sebességgel. Ez egyenlettel kifejezve

$$\frac{1}{c_0} \frac{d}{dt} c(0) = -m_{12}. \quad (282)$$

Így az öt paraméterre ( $j$ ,  $m_{12}$ ,  $m_{21}$ ,  $m_{23}$ ,  $m_{32}$ ) három egyenletünk van, ez azt jelenti, hogy két paraméter (például a  $j$  és  $m_{32}$ ) megválasztásával valamennyi paraméter adottá válik. A két szabad paramétert célszerűen mérési adatokból becsülhetjük a legkisebb hibanégyzetek módszerével.



8. ábra

$\text{CH}_3\text{-CCl}_3$  adszorpciós izotermája aktív szénen 20 °C-on

A modell használhatóságának illusztrálására megvizsgáltuk a  $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$  adszorpcióját vizes közegből aktív szénen. A triklóretán adszorpciós izotermája a vizsgált koncentrációtartományban lineáris (8. ábra). Az izoterma egyenlete 20 °C-on

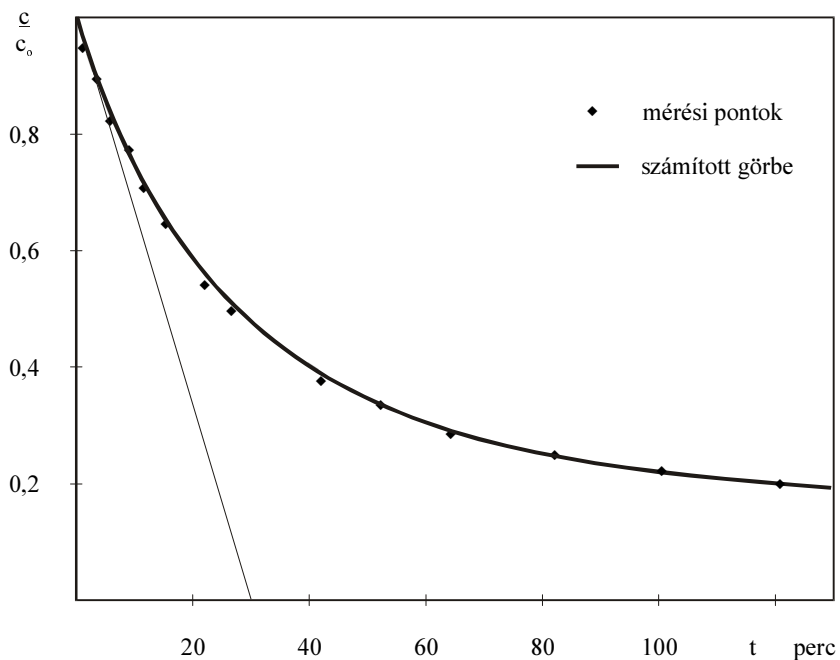
$$q_{\infty} [\text{mg/g}] = 16 [\text{dm}^3/\text{g}] c_{\infty} [\text{mg}/\text{dm}^3]. \quad (283)$$

Az izotermát Lee [22] mérte a Kansas State University Civil Engineering intézetében.

Ugyancsak Lee mérte a  $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$  vizes oldatának koncentrációváltozását egy  $4.4 \text{ dm}^3$  folyadékfázist és 3 g aktív szén tartalmazó tökéletesen kevert üstben. Az üstben a kezdeti folyadék-koncentráció  $1 \text{ mg}/\text{dm}^3$  volt (9. ábra). A koncentrációváltozás kezdeti meredeksége

$$\frac{1}{c_0} \frac{dc}{dt}(0) = -0,0328 \frac{1}{\text{min}}$$

volt. A legkisebb négyzetek elve alapján meghatároztuk  $j$  és  $m_{32}$  optimális értékét. Így  $j=4,3$  és  $m_{32}=1,683_{10^{-3}}$  1/perc.



9. ábra

A mért és számított koncentrációk egy tökéletesen kevert üstben.

$$V=4,4 \text{ dm}^3, M=3 \text{ g}, C_0=1 \text{ mg}/\text{dm}^3, K=16 \text{ dm}^3/\text{g}$$

A többi paraméter a (282, 281, 280) egyenletek alapján

$$m_{12} = 0,0328 \frac{1}{\text{perc}}, \quad (284)$$

$$m_{21} = 0,01293 \frac{1}{\text{perc}}, \quad (285)$$

$$m_{23} = 5,554_{10} - 3 \frac{1}{\text{perc}}. \quad (286)$$

A 9. ábra tanúsítja, hogy a mért és számított értékek igen jó egyezést mutatnak. A modell használhatóságát az is alátámasztja, hogy ezeket a paramétereket megváltozott körülmények között is felhasználtuk, és ott is jó egyezést tapasztaltunk.

A továbbiakban foglalkozunk az áramlási modellekkel (3.2. 3.3. fejezet).

Üres csőben a molekulamozgásokat mindössze két paraméterrel, az  $m_1$  és  $m_2$  intenzitásfüggvénnyel jellemeztük. Ehhez járult még egy adat, a kaszkádelemek száma. Az összesen három jellemzőből  $m_1$ -ről kimutattuk, hogy az a csőtérfogat, az áramlási sebesség és a kaszkádelemszám függvénye (ld. (163) egyenlet). A kaszkádelemszám és  $m_2$  a legkisebb négyzetek módszerével állapítható meg oly módon, hogy a (166) elméleti tartózkodási idő szűrűség függvényt illesztjük a mért görbéhez. Más lehetőség, hogy az elméleti görbe második és harmadik momentumát illesztjük a mért értékekhez.

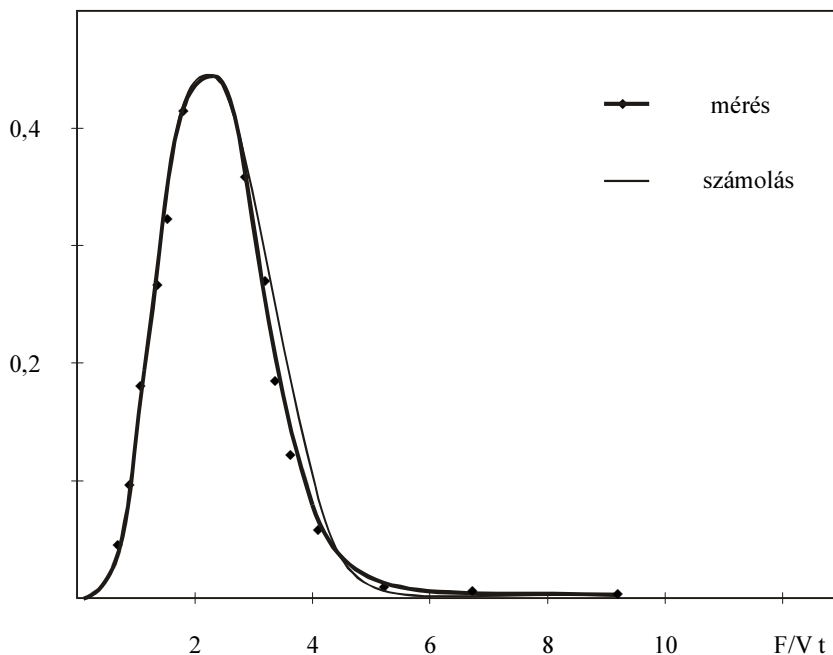
Itt az üres csövet jellemző paraméterek meghatározásának csupán elvi módszereit adtuk meg, hiszen a végső cél az áttörési görbe leírása, illetve egy állóágyas adszorber modellezése, ott pedig az áramlás a 3.3. fejezetben bemutatott modell szerint történik.

Porózus töltött ágyon keresztüli áramlás jellemzéséhez öt paraméter szükséges. Ezek  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$ ,  $\mu$  és a kaszkádelemszám.  $m_1$ -et ismételtelen az ágy üres térfogata, az áramlási sebesség és a kaszkádelem szám segítségével határozzuk meg. A továbbiakban a legkisebb

négyzetek elve alapján minden egyes  $n$ -hez megkeressük a legjobb illeszkedést biztosító  $m_2$ ,  $m_3$  és  $\mu$  értékészletet. Azt az  $n$ -t tekintjük optimálisnak, amely a legjobb illeszkedést biztosítja.

A 10. ábrán bemutatunk egy elméleti és egy mért tartózkodási idő sűrűségfüggvényt. A tartózkodási idő elméleti sűrűségfüggvényét a (188) összefüggéssel számoltuk. A gyakorlati sűrűségfüggvényt egy olyan adszorberen mértük, melynek üres térfogata  $13,85 \text{ cm}^3$ , az áramlás sebessége pedig  $200 \text{ cm}^3/\text{perc}$  volt. Az elméleti görbe optimális paraméterei a következők:

$$\begin{aligned} n=10, & & m_3=4,332 \text{ 1/sec}, \\ m_1=2,407 \text{ 1/sec}, & & \mu=1,184, \\ m_2=1,296 \text{ 1/sec}. & & \end{aligned}$$



10. ábra.

Tartózkodási időspektrum egy 17 g aktív szén adszorbenst tartalmazó adszorberben. Üres térfogat  $13,85 \text{ cm}^3$  áramlási sebesség  $200 \text{ cm}^3/\text{perc}$  volt.

Végül az eddig birtokunkban lévő adatok segítségével számítsuk ki az áttörési görbét ugyanebben az adszorberben. A számításhoz a (265) összefüggést használjuk fel a következő paraméterekkel.

$V_{\text{ü}}$  fluidum térfogata az üstben: 4400 cm<sup>3</sup>,

$V_{\text{a}}$  az adszorber üres térfogata: 13,85 cm<sup>3</sup>,

$M_{\text{ü}}$  adszorbens tömege az üstben: 3 g,

$M_{\text{a}}$  adszorbens tömege az adszorberben: 17 g,

$$k = \frac{M_{\text{a}} V_{\text{ü}}}{M_{\text{k}} V_{\text{a}}} = 1800,24,$$

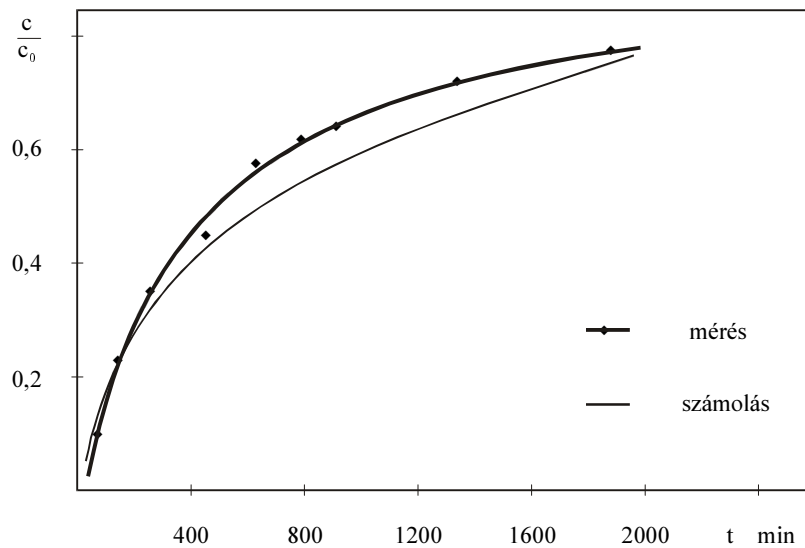
$n$  kaszkádelem szám: 10,

$F$  áramlási sebesség: 210 cm<sup>3</sup>/perc,

$$m_1 = n \frac{F}{V} = 151,61/\text{perc},$$

$$\beta^2 = 0,35 = \frac{m_2}{m_1 + m_2},$$

$$m_2 = 81,6 \frac{1}{\text{perc}}.$$



11. ábra.

Mért és számított áttörési görbe

Az átadási kinetikára vonatkozó adatok

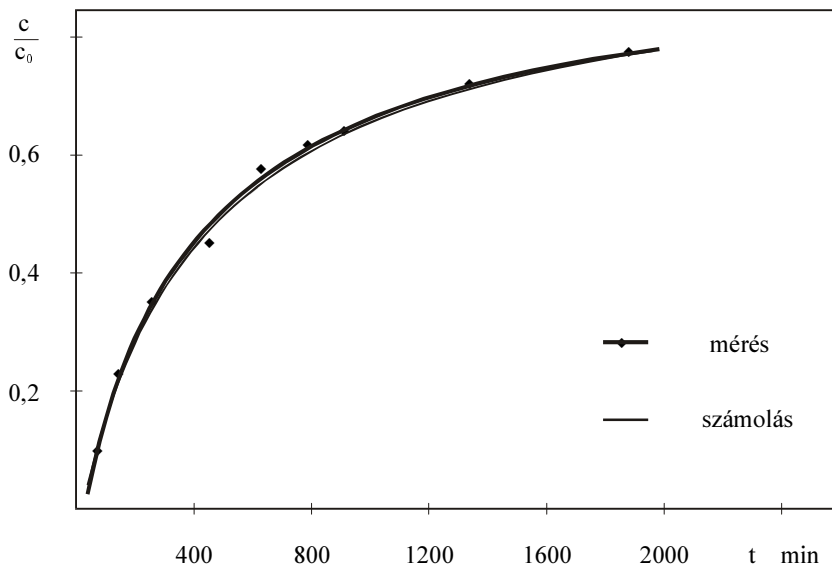
$$m_3=m_{12}=0,0328 \text{ 1/perc,}$$

$$m_4=m_{21}=0,0129 \text{ 1/perc,}$$

$$m_6=m_{32}=0,00168 \text{ 1/perc,}$$

$$m_5=(j-1) m_6=0,00555 \text{ 1/perc,}$$

$$j = 4,3.$$



12. ábra.

Számított áttörési görbe módosított adatok esetén.

Ezek ismeretében számítottuk az áttörési görbét, és összehasonlítottuk a Lee által mért görbével (11. ábra).

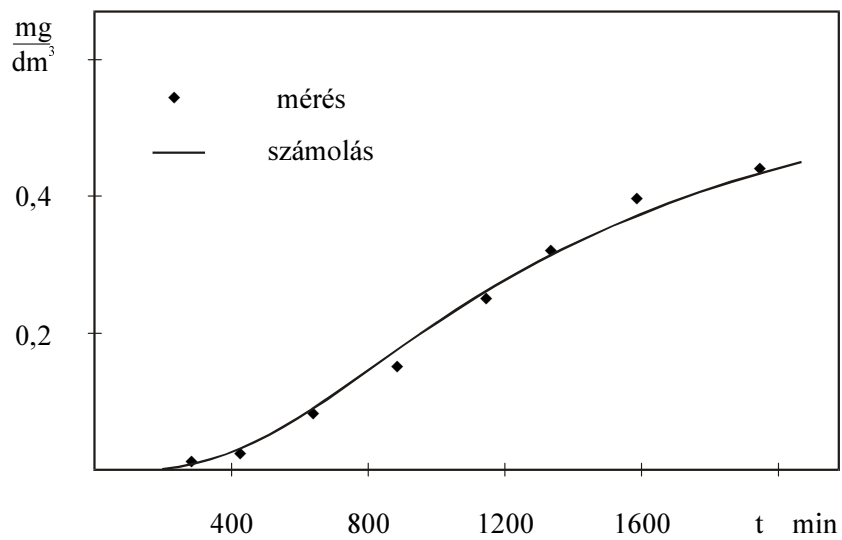
A jobb illeszkedés érdekében megváltoztattunk két paramétert a hétből. A kinetikai vizsgálat rövid időtartama miatt a  $j$  és  $m_6$  paraméterek értékét célszerű módosítani. Az új  $j$  és  $m_6$  értékek



$$m_6 = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ l/min, és } j = 3,1.$$

A javított illeszkedés látható a 12. ábrán.

Az így módosított adatrendszert fölhasználtuk egy 50 g szorbenst tartalmazó adszorber számítására is. A mért és számított görbéket a 13. ábrán mutatjuk be.



13. ábra.

Számított és mért áttörési görbe egy 50 g aktívszén adszorbenst tartalmazó adszorberben.

$$F = 200 \text{ cm}^3/\text{min} \quad V = 40,74 \text{ cm}^3$$

A számított görbe jól illeszkedik a mért adatokhoz, ami a modell méretnövelésre való alkalmasságát mutatja.

## 4. ÖSSZEFOGLALÁS

Ebben a munkában az adszorpció folyamatának valószínűségi modelljét építettük ki. Ez a szakirodalomban eddig általánosan alkalmazott szemlélettől alapjaiban is eltér. A folyamatot egy emlékezet nélküli, Markov folyamatnak tekintettük. Lineáris adszorpciós egyensúly esetében definiáltuk a rendszerben lezajló elemi eseményeket, és felírtuk az átmenet valószínűségekre vonatkozó Kolgomorov egyenleteket.

Tökéletesen kevert üstben lejátszódó adszorpciót tekintve megállapítottuk, hogy a pontos leírás érdekében a szilárd fázis kapacitását két részre kell osztani. Ezek sorosan kapcsolódnak egymáshoz. A fluid kapacitások ismeretében meghatároztuk a kifejlesztett modell paramétereit.

Az adszorpciós kinetika leírása után, az itt nyert ismereteket felhasználtuk egy álló ágyban lejátszódó adszorpció leírására is. Az ágyat elemi cellákra osztottuk, és megadtuk a molekulamozgások, átmenetek valószínűségét. A tökéletesen kevert üsthöz képest a molekulák itt nem csak a fázisok között, hanem az egyes cellák között is mozoghatnak. A fázisok közötti mozgás jellemzésére megtartottuk a tökéletesen kevert üstben használt paramétereiket. A cellák közötti kapcsolat leírására először megvizsgáltuk, hogy egy Dirac-impulzus szerűen beadott inaktív jelzőanyag hogyan ürül ki az adszorberből. Meghatároztuk, hogy a jelzőanyag molekulái milyen intenzitással mozognak az egyik cellából a másikba előre és vissza. Megállapítottuk, hogy a porózus ágyon való átáramlás helyes leírásához meg kell adnunk azt is, hogy a molekulák milyen intenzitással képesek behatolni a pórusokba, és milyen intenzitással szabadulnak ki onnan. A tartózkodási idő spektrum alapján megállapítottuk a rendszer adekvát leírásához szükséges cellaszámot is.

Az áramlásra vonatkozó és az adszorpcióra már meglévő ismereteink birtokában a két modell egyesítésével meghatároztuk egy adszorber áttörési görbét. Tekintve, hogy az intenzitás függvények értékét egymástól függetlenül határoztuk meg a 8. ábrán bemutatott egyezés jónak tekinthető.

A modell használhatóságát mutatja az is, hogy két (legnagyobb kísérleti hibával terhelt) paraméter változtatásával az egyezés nagymértékben javítható, és az új paraméter együttes egy nagyobb adszorber leírására is alkalmas.

Valamennyi általunk kiépített modellt analitikusan oldottuk meg. A megoldáshoz a mátrixszámítás és a determinánselmélet összefüggéseit használtuk fel.

A valószínűségi alapon kifejlesztett modellek előnye, hogy kis számú paramétert tartalmaznak. További előnye, hogy a valós molekulamozgások alapján fejlesztettük ki azokat, a szemlélet megtartása mellett könnyen tovább fejleszthetők más körülményekre is.

## **Új tudományos eredmények**

1. Megállapítottam, hogy az adszorpciós folyamatok a Chapman-Kolgomorov féle sztochasztikus differenciálegyenletekkel is leírhatók.
2. A vizsgált koncentrációtartományban lineáris adszorpciós izotermával jellemzett triklóretán esetében az adszorpciós kinetika leírásához az 1. pontban meghatározott módszer esetében elegendő, ha a rendszert három részre osztjuk: egy folyadékfázisra, egy felületi adszorbens kapacitásra és egy úgynevezett belső, vagy mag kapacitásra.
3. Módszert adtam arra, hogyan kell egymástól függetlenül viselkedő molekulák esetében leírni egy molekula előfordulási valószínűségét az egyes állapotok között.
4. Megállapítottam az előfordulási valószínűségfüggvény paramétereit, az intenzitásfüggvényeket. Meghatároztam az intenzitásfüggvények és a folyamatot befolyásoló klasszikus paraméterek (mint például az egyensúlyi izoterma meredeksége, vagy a folyamat induló sebessége) közötti kapcsolatokat.
5. Állóágys adszorberek leírására kaszkádmódellet dolgoztam ki. Ha az adszorber olyan koncentrációtartományban dolgozik, ahol az adszorpciós izoterma lineáris, akkor a

molekulák viselkedése egymástól függetlennek tekinthető, és a hossz tengely mentén  $n$  egyenlő részre felosztott adszorberben a 2. pont alapján a molekulák  $3n$  lehetséges állapotban fordulhatnak elő.

6. A molekula mozgások intenzitásfüggvényeiből az áramlással illetve a visszakeveredéssel kapcsolatos intenzitásfüggvényeket, valamint a szükséges kaszkádelem számot a tartózkodási idő eloszlásfüggvénye segítségével az adszorpciós mérésektől függetlenül hidrodinamikai vizsgálat alapján határoztam meg.

7. A kinetikai valamint a hidrodinamikai vizsgálatban meghatározott paraméterek szintézisével modellt építettem ki áttörési görbe számításra.

8. Megmutattam hogy a modell méretnövelési célokra is alkalmas.

## **KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS**

Itt mondok köszönetet professzor R. Nassarnak, a Kansasi Állami Egyetem (Kansas State University) Statisztika Tanszék professzorának, és A. Mathews professzornak (Kultúrmérnöki Intézet, Civil Engineering) értékes támogatásukért és tanácsaikért.

## JELÖLÉSJEGYZÉK

|                                  |   |                     |
|----------------------------------|---|---------------------|
| <b>A</b>                         | felület, keresztmetszet                           | $m^2$               |
| <b>A</b>                         | Avogadro szám                                     |                     |
| <b>A<sub>i</sub></b>             | mátrix  |                     |
| <b>A<sub>ij</sub></b>            | mátrix  |                     |
| <b>B</b>                         | folyadék térfogatáram                             | $m^3/s$             |
| <b>B</b>                         | diagonál mátrix                                   |                     |
| <b>B<sub>ij</sub></b>            | diagonál submátrix                                |                     |
| <b>c<sub>i</sub></b>             | i-ik komponens koncentrációja a folyadék fázisban | $gmol/dm^3$         |
| <b>D</b>                         | diffúziós állandó                                 | $m^2/s$             |
| <b>e<sub>j</sub><sup>i</sup></b> | i elemű vektor, a j-edik elem 1 a többi 0         |                     |
| <b>E</b>                         | egység mátrix                                     |                     |
| <b>f</b>                         | fajlagos szabadenergia                            | $J/gmol$            |
| <b>f</b>                         | sűrűségfüggvény                                   |                     |
| <b>f(c)</b>                      | egyensúlyi összefüggés                            | $gmol/m^3$          |
| <b>F</b>                         | szabadenergia                                     | <b>J</b>            |
| <b>F</b>                         | eloszlás függvény                                 |                     |
| <b>F</b>                         | folyadék térfogatáram                             | $m^3/s$             |
| <b>g</b>                         | fajlagos szabad entalpia                          | $J/gmol$            |
| <b>g(t)</b>                      | tartózkodási idő sűrűségfüggvénye                 |                     |
| <b>h</b>                         | fajlagos entalpia                                 | $J/gmol$            |
| <b>k</b>                         | Boltzman állandó                                  | $J/(db K)$          |
| <b>K</b>                         | izoterma meredekség                               | $m, -$              |
| <b>K<sub>i</sub></b>             | izoterma konstans                                 | $m^3/gmol$          |
| <b>l<sub>ij</sub></b>            | Lagrange féle mátrix polinom elem                 |                     |
| <b>L</b>                         | oszlophossz                                       | $m$                 |
| <b>L<sub>i</sub></b>             | Lagrange féle mátrix polinom                      |                     |
| <b>m</b>                         | tömeg   | $kg$                |
| <b>m<sub>i</sub></b>             | intenzitás függvény                               | $1/s$               |
| <b>m<sub>ij</sub></b>            | intenzitás függvény                               | $1/s$               |
| <b>m<sub>n</sub></b>             | n-edik momentum                                   | $s^{(n+1)}gmol/m^3$ |

|                   |  |                      |
|-------------------|--|----------------------|
| $m_n$             | n-ed rendű determináns                                 |                      |
| $M()$             | várható érték  |                      |
| $M$               | tömeg  | kg                   |
| $\mathbf{M}$      | intenzitásfüggvények mátrixa                           |                      |
| $\mathbf{M}_{ij}$ | intenzitásfüggvények submátrixa                        |                      |
| $n$               | molszám  | gmol                 |
| $n$               | kaszkádelemszám  |                      |
| $\mathbf{n}$      | molekulák eloszlásának vektora                         |                      |
| $n_i$             | i-edik állapotban lévő molekulák száma                 |                      |
| $N$               | molszám  | gmol                 |
| $N_f$             | Komponens áramsűrűség                                  | gmol/m <sup>2</sup>  |
| $p$               | nyomás   | P                    |
| $p()$             | valószínűség   |                      |
| $p[ ]$            | valószínűség   |                      |
| $p_i$             | előfordulási valószínűség vagy i-ed rendű valószínűség |                      |
| $\mathbf{p}$      | valószínűségi vektor                                   |                      |
| $p_{ij}$          | átmenetvalószínűség                                    |                      |
| $\mathbf{P}$      | az átmenetvalószínűségek mátrixa                       |                      |
| $\mathbf{P}_{ij}$ | az átmenetvalószínűségek submátrixa                    |                      |
| $q$               | adszorpciós hő   | J/gmol               |
| $q_i$             | i-ik komponens koncentrációja az adszorbensen          | gmol/dm <sup>3</sup> |
| $Q$               | hőmennyiség  | J                    |
| $Q$               | molekula szám a szilárd fázisban                       |                      |
| $r$               | sugár  | m                    |
| $R$               | sugár  | m                    |
| $R$               | univerzális gázállandó                                 | J/gmol K             |
| $S$               | entrópia   | J/K                  |
| $S$               | adszorbens térfogatáram                                | m <sup>3</sup> /s    |
| $t$               | idő  | s                    |
| $T$               | abszolút hőmérséklet                                   | K                    |
| $u$               | fajlagos belső energia                                 | J/gmol               |
| $u$               | utazási sebesség                                       | m/s                  |

|                        |                                  |                      |
|------------------------|----------------------------------|----------------------|
| <b>U</b>               | belső energia                    | J                    |
| <b>U</b>               | sajátvektorokból alkotott mátrix |                      |
| <b>U<sub>n-2</sub></b> | (n-2)x(n-2) mátrix               |                      |
| <b>v</b>               | fajlagos mól térfogat            | m <sup>3</sup> /gmol |
| <b>v<sub>k</sub></b>   | sajátvektor                      |                      |
| <b>v<sub>0</sub></b>   | üreskeresztmetszeti sebesség     | m/s                  |
| <b>V</b>               | térfogat                         | m <sup>3</sup>       |
| <b>V</b>               | sajátvektorokból alkotott mátrix |                      |
| <b>w</b>               | koncentráció                     | gmol/kg              |
| <b>w<sub>k</sub></b>   | sajátvektor                      |                      |
| <b>W</b>               | sajátvektorokból alkotott mátrix |                      |
| <b>z</b>               | helykoordináta                   | m                    |

## Görög betűk

|                                  |                                     |                      |
|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------|
| <b>α</b>                         | térfogathányad                      | –                    |
| <b>β</b>                         | $\sqrt{m_2 / (m_1 + m_2)}$          | –                    |
| <b>β<sub>i</sub></b>             | komponensátadási tényező            | m/s                  |
| <b>φ<sub>m</sub></b>             | molekulák felületigénye             | m <sup>2</sup> /gmol |
| <b>Γ</b>                         | felületi koncentráció               | gmol/m <sup>2</sup>  |
| <b>ε</b>                         | üreskeresztmetszeti tényező         | –                    |
| <b>Δε</b>                        | energia különbség                   | J/db                 |
| <b>λ<sub>i</sub></b>             | sajátérték                          |                      |
| <b>Λ<sub>i</sub></b>             | sajátérték                          |                      |
| <b>μ</b>                         | kémiai potenciál                    | J/gmol               |
| <b>μ</b>                         | arányossági tényező                 |                      |
| <b>μ<sub>n</sub></b>             | n-edik abszolút momentum            | s <sup>n</sup>       |
| <b>μ<sub>n</sub><sup>*</sup></b> | n-edik centális momentum            | s <sup>n</sup>       |
| <b>v<sub>i</sub></b>             | molekula szám valószínűségi változó |                      |



|            |  |               |
|------------|--|---------------|
| $v$        | molekulák eloszlásának valószínűségi vektora |               |
| $\omega$   | fajlagos felület                             | $1/m, m^2/kg$ |
| $\omega_i$ | karakterisztikus egyenlet gyöke              | $1/m$         |
| $\pi$      | széttérülési nyomás                          | $N/m$         |
| $\pi$      | 3.141...                                     |               |
| $\sigma$   | ordó   |               |
| $\tau$     | idő  | $s$           |
| $\Theta$   | felületi borítottság                         | –             |
| $\Theta$   | átmeneti változó                             |               |
| $\xi$      | diszkrét valószínűségi változó               |               |
| $\xi_i$    | karakterisztikus egyenlet gyöke              |               |

**IRODALOM**

1. G. Schay: A gázkromatográfia alapjai, Akadémiai Kiadó, Budapest, (1961).
2. D. M. Young, A. D. Crowell: Physical Adsorption of Gases, Butterworth, London, (1962).
3. F. Ricca: Adsorption-Desorption Phenomena, Academic Press, London, (1972).
4. I. I. Gihman, A.V. Szkorohod: Bevezetés a sztochasztikus folyamatok elméletébe, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1975).
5. J. Rouquerol, K. S. W. Sing: Adsorption at the Gas-Solid and Liquid-Solid interface, Elsevier, Amsterdam, (1982).
6. S. J. Gregg, K. S. W. Sing: Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, (1982).
7. D. M. Ruthven: Principles of Adsorption and Adsorption Process, J Wiley & Sons, New York (1984).
8. M. Suzuki: Adsorption Engineering, Elsevier, Amsterdam, (1990).
9. M. Suzuki: Adsorptive Separation, Institute of Industrial Science, University of Tokyo, (1991).
10. J. Fraissard, C. W. Conner: Physical Adsorption: Experiment, Theory and Application, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1996).
11. F. Meunier: Fundamentals of Adsorption, Elsevier, Amsterdam, (1998).
12. Dabrowski: Adsorption and its Application in Industry and Environmental Protection, Elsevier, Amsterdam, (1999).
13. D.P. Valenzuela, A. L. Myers: Adsorption Equilibrium Data Handbook, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (1989).
14. J. Tóth: Uniform Interpretation of Gas/Solid Adsorption, Advances in Colloid and Interface Science, 55 (1995) 1-239, Elsevier, Amsterdam, (1995).
15. M. McQuarrie: On the Stochastic Theory of the Chromatography, J. Chem. Phys. 38, 437-445. (1963).

16. R. Mohilla, J. Argyelán, P. Szolcsányi: Rapid Method for the Calculation of the Breakthrough Curves of gas Adsorbers, Intern. Chem. Eng. Trans. of the Best of Chem. Eng. Vol. 27 No. 4 723-729 (1987).
17. J. Argyelan, R. Nassar: Fenol állóágyas adszorpciójának matematikai statisztikai módszerekkel való modellezése, III. Másodnyersanyag-hasznosító Konferencia, Sopron, (1992).
18. R. P. Kasten, R. N. Amundson: An Elementary Theory of Adsorption in Fluid Bed, Ind. & Eng. Chemistry Vol. 42 No. 7, 1341-1346.
19. M E. Kainourgiakis, et. al.: Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials from Stochastic and Process-Based Reconstruction Techniques, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 206 (2002) 321-334.
20. P. Janera, V. Backovska, A. Feller: Analysis of the Band Profiles of the Enantiomers of Phenylglycin in Liquid Chromatography on Bounded Teicoplanin Columns Using The Stochastic Theory of Chromatography, Journal of Chromatography A, 919 (2001) 67-77.
21. J. Argyelan, R. Nassar: A Stochastic Model for Adsorption in an Open Flow System, Environmetrics, (1992) 3 (4) 431-445
22. J. Argyelán, A. P. Methews, R Nassar, S. M. Lee: A Non-Linear Stochastic Model for Adsorption in Batch Reactors. Wat. Sci. Techn. Vol. 24 No. 6 49-56 (1991).
23. J. Argyelán, R. Nassar: A Stochastic Model for Adsorption 42. Canadien Chem. Eng. Conf. Oct. 18-21. (1992). Toronto, Canada. Prociding
24. J. Argyelán, R. Nassar: Stochastic Model for Adsorption, ISSHAC III, Torun, Poland, Aug. 9-16, (1998).
25. J. Argyelan: Adsorption as a Markovien Process, Meiji University, Meiji, Japan, Nov. 10, (1998).
26. Ujhidy A., Argyelán J.: Áramlási tér vizsgálata állóhengeres tartályban hőmérséklettransziens analízis segítségével, Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, 2000.04.25-27.

## FÜGGELÉK I.

### A $\frac{d\mathbf{P}}{dt} = \mathbf{P}\mathbf{M}_n$ differenciálegyenlet megoldása

Az (141) differenciálegyenletben szereplő

$$\mathbf{M}_n = \begin{bmatrix} -m_1 - m_2 & m_1 + m_2 & & & & \\ & m_2 & m_1 - 2m_2 & m_1 + m_2 & & \\ & & m_2 & & & \\ & & & & m_1 - 2m_2 & m_1 + m_2 \\ & & & & m_2 & m_1 - m_2 \end{bmatrix} \quad (\text{F1})$$

mátrixot felírhatjuk diagonális, illetve szimmetrikus mátrixok szorzataként is a következő módon:

$$\mathbf{M}_n = -\sqrt{m_2(m_1 + m_2)} \mathbf{B} \mathbf{M}_n^* \mathbf{B}^{-1} \quad (\text{F2})$$

ahol

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \beta^0 & & & & \\ & \beta^1 & & & \\ & & \beta^2 & & \\ & & & \mathbf{O} & \\ & & & & \beta^{n-1} \end{bmatrix} \quad \beta = \sqrt{\frac{m_2}{m_1 + m_2}} \quad (\text{F3})$$

és

$$\mathbf{M}_n^* = \begin{bmatrix} \frac{1}{\beta} & -1 & & & & \\ & \frac{1}{\beta} + \beta & & & & \\ & & & \mathbf{O} & & \\ & & & & \frac{1}{\beta} + \beta & -1 \\ & & & & -1 & \frac{1}{\beta} \end{bmatrix} \quad (\text{F4})$$

Ezek után az (141) differenciálegyenlet (143) kezdeti feltételt kielégítő megoldása

$$\mathbf{P} = \exp \left\{ -\sqrt{m_2(m_1 + m_2)} \mathbf{B} \mathbf{M}_n^* \mathbf{B}^{-1} t \right\} \quad (\text{F5})$$

illetve a megoldás Taylor sora

$$\mathbf{P} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\left\{ -\mathbf{B} \sqrt{m_2(m_1 + m_2)} t \mathbf{M}_n^* \mathbf{B}^{-1} \right\}^k}{k!} = \sum_{k=0}^{\infty} \mathbf{B} \frac{\left\{ -\sqrt{m_2(m_1 + m_2)} t \mathbf{M}_n^* \right\}^k}{k!} \mathbf{B}^{-1} \quad (\text{F6})$$

Visszaírva a módosított Taylor sort exponenciális függvénné, a megoldás egy másik alakját kapjuk:

$$\mathbf{P} = \mathbf{B} \exp \left\{ -\sqrt{m_2(m_1 + m_2)} t \mathbf{M}_n^* \right\} \mathbf{B}^{-1} \quad (\text{F7})$$

Az  $\mathbf{M}_n^*$  mátrix tetszőleges függvényét előállíthatjuk a saját vektorok és sajátértékek segítségével a következő módon:

$$f(\mathbf{M}_n^*) = \mathbf{W} \langle f(\lambda_i) \rangle \mathbf{V} \quad (\text{F8})$$

Ahol  $\mathbf{W}$  a baloldali,  $\mathbf{V}$  pedig a jobboldali saját vektorokból alkotott mátrix,  $\lambda_i$  pedig az  $\mathbf{M}_n^*$  mátrix  $i$ -edik sajátértéke. A  $\langle \rangle$  zárójelek egy diagonális mátrixot jelölnek, melynek  $i$ -edik átlóeleme  $f(\lambda_i)$ .

Ezek után a  $\mathbf{P}$  explicit kifejezéséhez meg kell keresni az  $\mathbf{M}_n^*$  mátrix  $\lambda_i$  sajátértékeit. Ehhez meg kell oldani az  $\mathbf{M}_n^*$  mátrix karakterisztikus egyenletét, ami nem más mint

$$\text{Det}[\lambda \mathbf{E} - \mathbf{M}_n^*] = 0 \quad (\text{F9})$$

Ez az egyenlet  $\lambda$ -ban  $n$ -ed fokú algebrai egyenlet. Új változóként vezessük be  $\cos \Theta$ -t. Ezt  $\lambda$ -val a következőképpen definiálhatjuk.

$$-2 \cos \theta = \lambda - \beta - \frac{1}{\beta} \quad (\text{F10})$$

Ezzel a karakterisztikus egyenletet a következő alakra hozhatjuk:

$$\text{Det}[\lambda \mathbf{E} - \mathbf{M}_n^*] = \begin{bmatrix} \beta - 2 \cos \theta & 1 & & & 0 \\ & 1 & -2 \cos \theta & 1 & \\ & & 1 & -2 \cos \theta & 1 \\ & & & 1 & -2 \cos \theta & 1 \\ 0 & & & & 1 & \beta - 2 \cos \theta \end{bmatrix} = 0 \quad (\text{F11})$$

Ez másképpen írva

$$\text{Det}[\lambda \mathbf{E} - \mathbf{M}_n^*] = \text{Det} \begin{bmatrix} \beta - 2 \cos \theta & \mathbf{e}_1^{n-2T} & 0 \\ \mathbf{e}_1^{n-2} & \mathbf{U}_{n-2} & \mathbf{e}_{n-2}^{n-2} \\ 0 & \mathbf{e}_{n-2}^{n-2T} & \beta - 2 \cos \theta \end{bmatrix} = 0 \quad (\text{F12})$$

ahol

$$\mathbf{e}_1^{n-2} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \mathbf{M} \\ 0 \end{bmatrix} \quad \mathbf{e}_{n-2}^{n-2} = \begin{bmatrix} 0 \\ \mathbf{M} \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad \mathbf{U}_{n-2} = \begin{bmatrix} -2 \cos \theta & 1 & & \\ & 1 & -2 \cos \theta & \\ & & & \mathbf{O} & 1 \\ & & & 1 & -2 \cos \theta \end{bmatrix} \quad (\text{F13})$$

Azonban

$$\text{Det}[\mathbf{U}_{n-2}] = u_{n-2} = -2 \cos \theta u_{n-3} - u_{n-4} = (-1)^{n-2} \frac{\sin(n-1)\theta}{\sin \theta} \quad (\text{F14})$$

Az (F14) azonosság felhasználásával kifejtethetjük az (F12) determinánst:

$$\text{Det}[\lambda \mathbf{E} - \mathbf{M}_n^*] = m_n = \beta^2 u_{n-2} + 2\beta u_{n-1} = (-1)^{n-2} + u_n \quad (\text{F15})$$

Behelyettesítve az (F14) kifejezés jobboldalát (F15)-be, a karakterisztikus egyenlet trigonometrikus alakját kapjuk:

$$\frac{\sin(n+1) \cdot \theta}{\sin \theta} - 2\beta \frac{\sin n \cdot \theta}{\sin \theta} + \beta^2 \frac{\sin(n-1) \cdot \theta}{\sin \theta} = 0 \quad (F16)$$

Ez az egyenlet a  $0 < \theta < \pi$  intervallumban pontosan  $n$  gyökkel bír. Ezek után az  $\mathbf{M}_n^*$  mátrix  $k$ -adik sajátértéke

$$\lambda_k = \beta + \frac{1}{\beta} - 2 \cos \theta_k \quad (F17)$$

Az  $\mathbf{M}_n^*$  mátrix Lagrange féle mátrix polinomjait és sajátvektorait a  $[\lambda_k \mathbf{E} - \mathbf{M}_n^*]$  mátrix adjungáltja segítségével határozhatjuk meg:

$$\mathbf{L}_k(\mathbf{M}_n^*) = \mathbf{w}_k \mathbf{v}_k^T = \frac{\text{Adj}[\lambda_k \mathbf{E} - \mathbf{M}_n^*]}{\frac{d}{d\lambda} m_n(\lambda_k)} \quad (F18)$$

Az adjungált mátrix felírásához ismernünk kell a  $|\lambda_k \mathbf{E} - \mathbf{M}_n^*|$  determináns  $i, j$  eleméhez tartozó előjeles aldeterminánst. Jelöljük ezt  $a_{i,j}$ -vel  $i \leq j$  esetén

$$a_{ij} = \text{Det} \left\{ \begin{array}{c|c} \begin{array}{ccc} \beta 2 \cos \Theta & 1 & \\ 1 & -2 \cos \Theta & 1 \\ & 1 & -2 \cos \Theta & 1 \\ & & 1 & -2 \cos \Theta & 1 \end{array} & \begin{array}{c} \begin{array}{cc} (j-1). & (j+1). \\ \text{oszlop} & \text{oszlop} \end{array} \\ \downarrow & \downarrow \\ & (i-1). \text{ sor} \\ \leftarrow & (i+1). \text{ sor} \end{array} \end{array} \right\}$$





$$a_{i,j} = (-1)^{n+1} \left\{ \frac{\sin j \theta_k}{\sin \theta_k} - \beta \frac{\sin(j-1) \theta_k}{\sin \theta_k} \right\} \left\{ \frac{\sin(n+1-i) \theta_k}{\sin \theta_k} - \beta \frac{\sin(n-i) \theta_k}{\sin \theta_k} \right\} \quad (\text{F23})$$

Ahhoz azonban, hogy az adjungált mátrixot felbonthassuk két vektor diadikus szorzatára, és így módunk legyen a sajátvektorok meghatározására, még be kell látnunk, hogy az (F20) és (F23) kifejezésekben az indexek egymással felcserélhetők.

A bizonyításhoz felhasználjuk a determináns elmélet összefüggését, miszerint egy  $(n+2)$ -ed rendű determináns  $(n+1)$ -ed rendű minoraiból képzett  $D_{ii}D_{jj} - D_{ij}D_{ji}$  kifejezés előállítható két tényező szorzataként:

$$D_{ii}D_{jj} - D_{ij}D_{ji} = D_{ij} D \quad (\text{F24})$$

Itt  $D_{ij}$  egy  $n$ -ed rendű determinánst jelöl, amely úgy keletkezett az eredeti  $(n+2)$ -ed rendű  $D$  determinánsból, hogy két sort  $(i,j)$  és két oszlopot  $(i,j)$  töröltünk.

Ha a  $D$  determináns azonosan egyenlő a  $m_n = |\lambda_k \mathbf{E} - \mathbf{M}_n^*|$  determinánssal, akkor az (F24) kifejezést a következőképpen írhatjuk fel:

$$\text{Det}[\lambda_k \mathbf{E} - \mathbf{M}_n^*] a_{ij} = a_{ii} a_{jj} - a_{ij} a_{ji} = m_n a_{ij} \quad (\text{F25})$$

Tudjuk azonban, hogy  $m_n$  a  $\theta_k$  helyen zérus, ezért igaz, hogy

$$a_{ii} a_{jj} = a_{ij} a_{ji} \quad (\text{F26})$$

illetve felhasználva az (F20) összefüggést

$$\begin{aligned} & (-1)^{2(i+j)} (\beta u_{i-2} + u_{i-1})(\beta u_{n-i-1} + u_{n-i})(\beta u_{j-2} + u_{j-1})(\beta u_{n-j-1} + u_{n-j}) = \\ & (-1)^{2(i+j)} (\beta u_{i-2} + u_{i-1})^2 (\beta u_{n-j-1} + u_{n-j})^2 \end{aligned} \quad (\text{F27})$$

az (F27) azonosságot kapjuk, amely egyszerűsítés után a következő alakra redukálható:

$$(\beta u_{i-2} + u_{i-1})(\beta u_{n-j-1} + u_{n-j}) = (\beta u_{j-2} + u_{j-1})(\beta u_{n-i-1} + u_{n-i}) \quad (\text{F28})$$

és ez az, amit bizonyítani akartunk. Eliminálva  $u$ -kat az (F28) kifejezésből, a következő azonossághoz jutunk:

$$\left\{ \frac{\sin i \theta_k}{\sin \theta_k} - \beta \frac{\sin(i-1) \theta_k}{\sin \theta_k} \right\} \left\{ \frac{\sin(n+1-j) \theta_k}{\sin \theta_k} - \beta \frac{\sin(n-j) \theta_k}{\sin \theta_k} \right\} = \left\{ \frac{\sin j \theta_k}{\sin \theta_k} - \beta \frac{\sin(j-1) \theta_k}{\sin \theta_k} \right\} \left\{ \frac{\sin(n+1-i) \theta_k}{\sin \theta_k} - \beta \frac{\sin(n-i) \theta_k}{\sin \theta_k} \right\} \quad (\text{F29})$$

Felhasználva ezt az egyenletet már fel tudjuk bontani az adjungált mátrixot két vektor diadikus szorzatára amivel a  $k$ -ik Lagrange féle mátrixpolinom

$$\mathbf{L}_k(\mathbf{M}_n^*) = \frac{(-1)^{n+1}}{\frac{d}{d\lambda} m_n(\lambda_k)} \mathbf{w}_k^* \mathbf{v}_k^{*T} \frac{1}{\sin^2 \theta_k} \quad (\text{F30})$$

ahol

$$\mathbf{w}_k^* = \begin{bmatrix} \sin 1\theta_k - \beta \sin 0\theta_k \\ \sin 2\theta_k - \beta \sin 1\theta_k \\ \sin 3\theta_k - \beta \sin 2\theta_k \\ \vdots \\ \sin n\theta_k - \beta \sin(n-1)\theta_k \end{bmatrix} \quad \mathbf{v}_k^* = \begin{bmatrix} \sin n\theta_k - \beta \sin(n-1)\theta_k \\ \sin(n-1)\theta_k - \beta \sin(n-2)\theta_k \\ \vdots \\ \sin 2\theta_k - \beta \sin 1\theta_k \\ \sin 1\theta_k - \beta \sin 0\theta_k \end{bmatrix}$$

A  $\frac{d}{d\lambda} m_n(\lambda_k)$  meghatározásához fejezzük ki az  $m_n$  determinánst, mint a  $\theta$  függvényét:

$$m_n = m_n(\theta) = (-1)^n \left[ \frac{\sin(n+1)\theta}{\sin \theta} - 2\beta \frac{\sin n\theta}{\sin \theta} + \beta^2 \frac{\sin(n-1)\theta}{\sin \theta} \right] \quad (\text{F31})$$

ahol

$$\theta = \arccos \left[ \frac{1}{2} \left( \beta + \frac{1}{\beta} - \lambda \right) \right] \quad (\text{F32})$$

Mivel

$$\begin{aligned} \frac{dm_n}{d\theta} = & (-1)^n \frac{(n+1)\cos(n+1)\theta \sin\theta - \cos\theta \sin(n+1)\theta}{\sin^2\theta} - \\ & (-1)^n 2\beta \frac{n\cos n\theta \sin\theta - \cos\theta \sin n\theta}{\sin^2\theta} + \\ & (-1)^n \beta^2 \frac{(n-1)\cos(n-1)\theta \sin\theta - \cos\theta \sin(n-1)\theta}{\sin^2\theta} \end{aligned} \quad (\text{F33})$$

és

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{1}{2 \sin\theta} \quad (\text{F34})$$

ezért

$$\frac{dm_n}{d\lambda}(\lambda_k) = \frac{dm_n}{d\theta} \frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{(-1)^n n}{2 \sin^2\theta_k} D_k^2 \quad (\text{F35})$$

ahol

$$D_k^2 = \left(1 + \frac{1}{n}\right) \cos(n+1)\theta_k - 2\beta \cos n\theta_k + \left(1 - \frac{1}{n}\right) \beta^2 \cos(n-1)\theta_k \quad (\text{F36})$$

Az  $\mathbf{M}_n^*$  mátrix  $k$ -adik bal és jobboldali sajátvektora

$$\mathbf{w}_k = \sqrt{\frac{-2}{nD_k^2}} \mathbf{w}_k^* \quad \mathbf{v}_k = \sqrt{\frac{-2}{nD_k^2}} \mathbf{v}_k^* \quad (\text{F37})$$

Az (F7, F8) és (F37) egyenletek alapján differenciálegyenlet megoldása

$$\mathbf{P} = \mathbf{B} \mathbf{W} \langle e^{-\sqrt{m_2(m_1+m_2)}(\beta + \frac{1}{\beta} - 2\cos\theta_k)t} \rangle \mathbf{V} \mathbf{B}^{-1} \quad (\text{F38})$$

Ez utóbbi egyenlet így is írható:

$$\mathbf{P} = \mathbf{B} \mathbf{W} \langle e^{-(m_1+m_2)(\beta^2+1-2\cos\theta_k)t} \rangle \mathbf{V} \mathbf{B}^{-1} \quad (\text{F39})$$

## FÜGGELÉK II.

### A $\frac{d\mathbf{P}}{dt} = \mathbf{P}\mathbf{M}_{2n}$ differenciálegyenlet megoldása

A (172) differenciálegyenletet felírhatjuk az alábbi formában is:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \mathbf{P}_{11} & \mathbf{P}_{12} \\ \mathbf{P}_{21} & \mathbf{P}_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{P}_{11} & \mathbf{P}_{12} \\ \mathbf{P}_{21} & \mathbf{P}_{22} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \mathbf{M}_{11} & \mathbf{M}_{12} \\ \mathbf{M}_{21} & \mathbf{M}_{22} \end{bmatrix} \quad (\text{F40})$$

illetve  $-\beta \cdot d$  kiemelése után

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \mathbf{P}_{11} & \mathbf{P}_{12} \\ \mathbf{P}_{21} & \mathbf{P}_{22} \end{bmatrix} = -\beta \cdot d \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{P}_{11} & \mathbf{P}_{12} \\ \mathbf{P}_{21} & \mathbf{P}_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{B} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{B} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A}_{11} & \mathbf{A}_{12} \\ \mathbf{A}_{21} & \mathbf{A}_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{B}^{-1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{B}^{-1} \end{bmatrix} \quad (\text{F41})$$

$\mathbf{B}$  és  $\beta$  definícióját az (F3) egyenlettel adtuk meg,  $d$  jelentését a (177) egyenlet határozza meg. Legyen

$$\alpha^* = \frac{a}{\beta d} \quad \text{és} \quad \alpha = \frac{b}{\beta d} \quad (\text{F42})$$

akkor  $\mathbf{A}_{11}$ -et megadhatjuk a következő formában:

$$\mathbf{A}_{11} = \begin{bmatrix} \alpha^* & -1 & 0 & & 0 \\ -1 & \alpha & -1 & & \\ 0 & -1 & \alpha & & \\ & & & \alpha & -1 \\ 0 & & & -1 & \alpha^* \end{bmatrix} \quad (\text{F43})$$

Az  $\mathbf{A}_{11}$  mátrix struktúrája azonos az  $\mathbf{M}_n^*$  mátrix struktúrájával, ezért új változó a  $\cos\Theta$  bevezetésével

$$-2 \cos \theta = \lambda - \alpha = \lambda - \beta - \frac{1}{\beta} - \frac{m_3}{d\beta} \quad (\text{F44})$$

(F44) alapján az (F16)-al azonos karakterisztikus egyenlethez jutunk.

$$\frac{\sin(n+1)\theta}{\sin\theta} - 2\beta \frac{\sin n\theta}{\sin\theta} + \beta^2 \frac{\sin(n-1)\theta}{\sin\theta} = 0 \quad (\text{F45})$$

így az  $\mathbf{A}_{11}$  mátrix  $i$ -edik sajátértéke

$$\lambda_i = \beta + \frac{1}{\beta} + \frac{m_3}{d\beta} - 2 \cos \theta_i \quad (\text{F46})$$

a sajátvektorok pedig megegyeznek az  $\mathbf{M}_n^*$  mátrix sajátvektoraival. Ezek után az  $\mathbf{A}_{11}$  mátrix előállítható a sajátvektorok és sajátértékek segítségével is.

$$\mathbf{A}_{11} = \mathbf{W} \langle \lambda_i \rangle \mathbf{V} = \sum_{i=1}^n \lambda_i \mathbf{w}_i \mathbf{v}_i^T = \sum_{i=1}^n \lambda_i \mathbf{L}_i \quad (\text{F47})$$

Figyelembe véve, hogy a Lagrange féle mátrix polinomok összege az egységmátrixszal azonos, felírhatjuk az  $\mathbf{A}_{12}$ ,  $\mathbf{A}_{21}$ ,  $\mathbf{A}_{22}$ , mátrixokat a következő módon is:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{11} &= \sum_{i=1}^n \lambda_i \mathbf{L}_i & \mathbf{A}_{12} &= \sum_{i=1}^n -\frac{m_3}{d\beta} \mathbf{L}_i \\ \mathbf{A}_{21} &= \sum_{i=1}^n -\frac{c}{d\beta} \mathbf{L}_i & \mathbf{A}_{22} &= \sum_{i=1}^n \frac{c}{d\beta} \mathbf{L}_i \end{aligned} \quad (\text{F48})$$

Felhasználva két mátrix direkt szorzatát és bevezetve a

$$\frac{m_3}{\beta d} = v \quad \text{illetve} \quad \frac{c}{\beta d} = \mu \quad (\text{F49})$$

új változókat, a (172) differenciálegyenletet így is írhatjuk:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{P} = -\beta \cdot d \cdot \mathbf{P} \begin{bmatrix} \mathbf{B} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{B} \end{bmatrix} \left\{ \sum_{i=1}^n \begin{bmatrix} \lambda_i & -v \\ -\mu & \mu \end{bmatrix} \mathbf{x} \cdot \mathbf{L}_i \right\} \begin{bmatrix} \mathbf{B}^{-1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{B}^{-1} \end{bmatrix} \quad (\text{F50})$$

Az (F50) egyenlet megoldása az előző fejezetben látottakhoz hasonlóan

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} \mathbf{B} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{B} \end{bmatrix} \exp \left\{ \sum_{i=1}^n -\beta \cdot d \cdot t \begin{bmatrix} \lambda_i & -v \\ -\mu & \mu \end{bmatrix} \mathbf{x} \cdot \mathbf{L}_i \right\} \begin{bmatrix} \mathbf{B}^{-1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{B}^{-1} \end{bmatrix} \quad (\text{F51})$$

Az exponenciális függvényt Taylor sorba fejtvé, valamint kihasználva a Lagrange féle mátrix polinomok ortogonalitását, a direkt szorzatok szorzási szabálya alapján írhatjuk

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} \mathbf{B} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{B} \end{bmatrix} \left[ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\beta \cdot d \cdot t)^k}{k!} \left\{ \sum_{i=1}^n \begin{bmatrix} \lambda_i & -v \\ -\mu & \mu \end{bmatrix}^k \mathbf{x} \cdot \mathbf{L}_i \right\} \right] \begin{bmatrix} \mathbf{B}^{-1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{B}^{-1} \end{bmatrix} \quad (\text{F52})$$

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} \mathbf{B} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{B} \end{bmatrix} \left\{ \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{k=1}^n \frac{(-\beta \cdot d \cdot t)^k}{k!} \begin{bmatrix} \lambda_i & -v \\ -\mu & \mu \end{bmatrix}^k \mathbf{x} \cdot \mathbf{L}_i \right\} \begin{bmatrix} \mathbf{B}^{-1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{B}^{-1} \end{bmatrix} \quad (\text{F53})$$

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} \mathbf{B} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{B} \end{bmatrix} \left\{ \sum_{i=0}^{\infty} \exp(-\beta \cdot d \cdot t \begin{bmatrix} \lambda_i & -v \\ -\mu & \mu \end{bmatrix} \mathbf{x} \cdot \mathbf{L}_i) \right\} \begin{bmatrix} \mathbf{B}^{-1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{B}^{-1} \end{bmatrix} \quad (\text{F54})$$

Legyen

$$\lambda_i^* = m_1 + 2m_2 - 2d\beta \cos \theta_i \quad (\text{F55})$$

akkor

$$\mathbf{D}_i = -\beta \cdot d \cdot \begin{bmatrix} \lambda_i & -v \\ -\mu & \mu \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\lambda_i^* - m_3 & m_3 \\ c & -c \end{bmatrix} \quad (\text{F56})$$

Ez utóbbi mátrix a sajátvektorok és sajátértékek segítségével

$$\mathbf{D}_i = \frac{q_i - c_i}{2q_i} \begin{bmatrix} 1 & \frac{-m_3}{q_i - c_i} \\ \frac{c}{q_i - c_i} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{b_i}{2} + q_i & 0 \\ 0 & -\frac{b_i}{2} - q_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & \frac{-m_3}{q_i - c_i} \\ \frac{c}{q_i - c_i} & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{F57})$$

ahol

$$b_i = \lambda_i^* + m_3 + c \quad (\text{F58})$$

$$c_i = \frac{b_i}{2} - c \quad (\text{F59})$$

$$q_i = \sqrt{\frac{b_i^2}{4} - \lambda_i^* c} \quad (\text{F60})$$

A (F54) kifejezésből viszont

$$\exp(-\beta \cdot d \cdot t \begin{bmatrix} \lambda_i & -v \\ -\mu & \mu \end{bmatrix}) = \mathbf{Q}_i = \exp(\mathbf{D}_i t) \quad (\text{F61})$$

ugyancsak kifejezhető a sajátértékek és sajátvektorok segítségével.

$$\mathbf{Q}_i = \frac{q_i - c_i}{2q_i} \begin{bmatrix} 1 & \frac{-m_3}{q_i - c_i} \\ \frac{c}{q_i - c_i} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-\left(\frac{b_i}{2} - q_i\right)t} & \\ & e^{-\left(\frac{b_i}{2} + q_i\right)t} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & \frac{m_3}{q_i - c_i} \\ \frac{-c}{q_i - c_i} & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{F62})$$

Ahhoz azonban, hogy a megoldásból előállítsuk a  $\mathbf{P}_{11}$  blokkot, elég a  $\mathbf{Q}_i$  mátrix (1,1) elemének ismerete. Jelöljük ezt  $f_i$ -vel



$$f_i = \frac{q_i - c_i}{2q_i} e^{-\left(\frac{b_i - q_i}{2}\right)t} + \frac{q_i + c_i}{2q_i} e^{-\left(\frac{b_i + q_i}{2}\right)t} \quad (\text{F63})$$

akkor

$$\mathbf{P}_{11} = \mathbf{B} \left\{ \sum_{i=1}^n f_i L_i \right\} \mathbf{B}^{-1} = \mathbf{B} \mathbf{W} \langle f_i \rangle \mathbf{V} \mathbf{B}^{-1} \quad (\text{F64})$$

Az utolsó kaszkádelemet leíró átmenet-valószínűség ebből

$$p_{1n} = -\frac{2}{n} \frac{\beta}{\beta^n} \sum_{i=1}^n \frac{\sin^2 \theta_i f_i}{\left(1 + \frac{1}{n}\right) \cos(n+1)\theta_i - 2\beta \cos n\theta_i + \beta^2 \left(1 + \frac{1}{n}\right) \cos(n-1)\theta_i} \quad (\text{F65})$$

**PUBLIKÁCIÓK**

1. Argyelán J., Horváth G., Kotsis L., Szánya T., Szolcsányi P.: Zártterű Kromatográfias Eljárások, Magyar Kémikusok Lapja, XXXV, 11, 580-586, 1980
2. Kotsis L., Argyelán J.: Transfer Processes upon Pressure Swing Adsorption I., Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 9, 73-88, 1981
3. Kotsis L. Argyelán J. : Transfer Processes upon Pressure Swing Adsorption II, Kinetic Examination, Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 10, 143-154, 1982
4. Argyelán J. Kotsis L.: Transfer Processes upon Pressure Swing Adsorption III., The Role of Pore Structure and Surface Resistance of Crystallites, Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 10, 155-168, 1982
5. Kotsis L. Argyelán J. : Transfer Processes upon Pressure Swing Adsorption IV. The problem of Scale-up, Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 11, 417-423, 1983
6. Kotsis L., Argyelán J., Szocsányi P., Pataki K.: Application of Natural Zeolites for Air Separation, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 18, 1-2, 149-153, 1981
7. Kotsis L., Argyelán J., Szolcsányi P.: Levegő Szétválasztás Egylépéses Nyomásváltó Szorpciós Eljárással-Méretnövelés Kérdései, Magyar Kémikusok Lapja, XXXVIII, 6, 240-244, 1983
8. Kutics K., Kotsis L., Szolcsányi P., Argyelán J.: Production of Activated Carbon from Walnut Shell I. Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 12, 319-328, 1984
9. Kutics K. Kotsis L. Argyelán J. Szolcsányi P.: Production of Activated Carbon from Walnut Shell II. Pore Structure Investigation, Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 14, 353-362, 1986
10. Kotsis L., Szolcsányi P., Kutics K., Argyelán J., Hanák L.: Application of Hungarian Zeolites for the Adsorption of Solvent Vapors, Építőanyag, 37, 214-216, 1984
11. Kotsis L. Argyelán J., Szolcsányi P., Kutics K.: Modification of the Sorption Kinetic Characteristics of Natural Zeolit Adsorbents Used in Pressure Swing Adsorption Operations, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 27,1, 143-146, 1985

12. Kutics K., Kotsis L., Argyelán J., Szolcsányi P.: Study of the Adsorption Characteristics and pore Structure of Activated Carbons, *Surface Technology*, 25, 87-96, 1985
13. Kotsis L., Argyelán J., Szolcsányi P., Kutics K.: Some Aspects of Calculation of Short-cyclic Adsorption Separation (PSA), *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 59, 2141-2146, 1986
14. Schöllner,R.; Franke,T.; Hoffmann,J.; Kotsisl.; Argyelán J.; Kutics K.: Untersuchungen zur Kurzzeitkinetik der Adsorption an Zeolithen: *Chemische Technik*, 42, 6, 260-263, 1990
15. Kotsis L.; Argyelán J.; Pataki K.: Hazai Természetes Zeolitbázisú Adsorbensek Alkalmazhatósága Levegő Szeparációjára; *Hazai Természetes Zeolitok Kutatása és Felhasználása*, MTA VEAB Veszprém, 187-194, 1982
16. Kotsis L.; Argyelán J.: Mass Transfer Processes upon Pressure Swing Adsorption; *Proceedings of the 3rd Austrian-Italian-Yugoslav Chem. Eng. Conference*, Sept 14-16, 1982, Graz, Vol. II, 191-198, 1982
17. Kotsis L., Szolcsányi P., Argyelán J., Kutics K.: Processing of Hydrogen Containing Industrial Waste Gases by Pressure Swing Adsorption, *Proceedings of the 6th Conference on Adsorption*, June 10-14, 1985, Liplice, Czechosl., pp 189-192
18. J. Argyelán: Solution of the Differential Equation of the Dispersion Type Tube Reaktor, *Hungarian Journal of Industrial Chemistry Veszprém* Vol. 5 pp. 203-208 1977
19. R. Mohilla, J. Argyelán, P. szolcsányi: Rapid Method for the Calculation of the Breakthrough Curves of gas Adsorbers, *Hungarian Journal of Industrial Chemistry Veszprém* Vol. 12 pp. 307-318 1984
20. J. Argyelán: Solution of the Differential Equation set Used to Describe the component transfer between a Solid and Fluid phase. Error analysis of the Solution..., *Hungarian Journal of Industrial Chemistry Veszprém* Vol. 14 pp. 353-362 1986
21. R. Mohilla, B. Ferencz, J. Argyelán: Temperature Distribution in a Fluid Transporting Tube Made of Heat Conducting Material Heated over a Certain Length, *Hungarian Journal of Industrial Chemistry Veszprém* Vol. 7 pp. 215-220 1979

22. Mohilla R., Argyelán J., Szolcsányi P.: Gyors módszer gáztisztító adszorberek áttörési görbéjének számítására, Magyar Kémikusok Lapja XLI. 2. szám 55-60 old. 1986
23. J. Argyelán, K. Kutics: Determination of Pore Distribution from Adsorption Isotherms in Micropore Region, Adsorption in Microporous Adsorbent. Workshop III. Vol II/79 1987
24. R. Mohilla, J. Argyelán, P. Szolcsányi: Rapid Method for the Calculation of the Breakthrough Curves of gas Adsorbents, Intern. Chem. Eng. Trans. of the Best of Chem. Eng. Vol. 27 No. 4 723-729 1987
25. J. Argyelán, R. Nassar: A Stochastic Model for Adsorption in an Open Flow System, Environmetrics, 1992 3 (4) 431-445
26. J. Argyelán, A. P. Methews, R Nassar, S. M. Lee: A Non-Linear Stochastic Model for Adsorption in Batch Reactors. Wat. Sci. Techn. Vol. 24 No. 6 49-56 1991.
27. Kutics K., Kotsis L., Szolcsányi P., Argyelán J.: Production of Activated Carbon from Walnut Shell I. Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 12, 319-328, 1984
28. Kutics K., Kotsis L., Argyelán J., Szolcsányi P.: Production of Activated Carbon from Walnut Shell II. Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 14, 353-362, 1986
29. Kutics K., Kotsis L., Argyelán J., Szolcsányi P.: Study of the Adsorption Characteristics and pore Structure of Activated Carbons, Surface Technology, 25, 87-96, 1985
30. Kotsis L., Argyelán J., Szolcsányi P., Kutics K.: Some Aspects of Calculation of Short-cyclic Adsorption Separation (PSA), Zhurnal Prikladnoi Khimii, 59, 2141-2146, 1986
31. Schöllner, R.; Franke, T.; Hoffmann, J.; Kotsis L.; Argyelán J.; Kutics K.: Untersuchungen zur Kurzzeitkinetik der Adsorption an Zeolithen: Chemische Technik, 42, 6, 260-263, 1990
32. J. Argyelán: Fenol állóanyag adszorpciójának matematikai statisztikai módszerekkel való modellezése, III. Másodnyersanyag Hasznosító Konferencia, Sopron, (1992).
33. J. Argyelán, R. Nassar: A Stochastic Model for Adsorption 42. Canadian Chem. Eng. Conf. Oct. 18-21. 1992. Toronto Canada. Proceeding

34. R. Mohilla, B.Ferencz: Chemical Process Dynamics, Akadémiai Kiadó, Budapest: Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam (1982) Appendix 3.
35. M. Miron, T.Szánya, L. Hanák, J.Argyelán, Gy. Marton: Mathematical Modelling of Displacement Chromatography, Hungarian Journal of Industrial Chemistry Veszprém Vol. 23 pp.293-298 (1995).
36. Szanya T., Hanák L., Simon G., Argyelan J., ...Purification of Radioactive Decontamination Liquids from Nuclear Power Plant Paks with Adsorption and Ion-Exchange Processes, 2nd International Seminar on Primary and Secondary Side Water Chemistry of Nuclear Power Plant, 19-23 September, 1995. Balatonfüred, Hungary
37. Kovács S., Argyelán J., Szánya T., Hanák L: Túlterheléses preparatív kromatográfia kristálykiválással a folyadék fázisban, Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, 1999 április. 27-29
38. G Horváth, J. Argyelán, M. Suzuki: Engineering tools for the Solution of Large Capacity Emitted Gas Separation, Regional Course of Trilateral Cooperation Austria, Hungary and Slovakia, Bratislava, Nov. 29- Dec. 3, 1998
39. Szánya T., Hanák L., Argyelán J., ...Mathematical Modelling of Displacement Chromatography, Symp. On Prep. Ind. Chrom. And Allied Technics, 23-25 September, 1998 Straspourg, France
40. J. Argyelán, R. Nassar: Stochastic Model for Adsorption, ISSHAC III, Torun, Poland, Aug. 9-16, 1998
41. J. Argyelan: Adsorption as a Markovien Process, Meiji University, Meiji, Japan, Nov. 10, 1998.
42. Ujhidy A., Argyelán J.: Áramlási tér vizsgálata állóhengeres tartályban hőmérséklettranziens analízis segítségével, Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, 2000.04.25-27.
43. Szánya T., Argyelán J., Kovács S., Hanák L.: Separation of steroid compounds by overloaded preparative chromatography with precipitation in the fluid phase, PREP' 2000 Washington D.C. 2000 majus 13-16, USA

44. T. Szanya, J. Argyelan, S. Kovats, L. Hanak: Separation of steroid compounds by overloaded preparative chromatography with precipitation in the fluid phase, *Journal of Chromatography A*, 908 (2001) 265-272.
45. Szánya T., Aranyi A., Kováts S., Argyelán J., Mika L., Hanák L., Fejes R.: *Mathematical Modelling of the Simulating Moving Bed Liquid Chromatography*, PREP' 2001 Washington D.C. 2001 majus 13-16, USA
46. J Argyelan: A Method of the Estimation of the Adsorption Isotherm from Integral Data, *Adsorption and Nanostructures*, Third International Conference of the Deutsche Kolloidgesellschaft, Colloid Science Group of the Hungarian Chemical Society and the Colloid committee of the Hungarian Academy of Sciences. From Theory to Application 25-28 September, 2000 Budapest, Hungary.
47. J. Argyelan, ...: Investigation of the flow pattern in a stem generator by tracing technics. 5-th International Seminar on Primary and Secondary Side Water Chemistry of Nuclear Power Plant, 17-20 September, 2001. Eger, Hungary
48. T. Szanya, J. Argyelan, ...: Mathematical modelling of simulated moving bed chromatography, SPICA 2002 9<sup>th</sup> International Symposium on Preparative and Industrial Chromatography and Allied Technics, October 6-9, 2002 Heidelberg, Germany
49. J. Argyelan and K. Kotsis: The crystalline size effect on the adsorption kinetics of granule, 8<sup>th</sup> Conference on Colloid Chemistry, September 18-20, 2002 Keszthely, Hungary