



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ
ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**

Γεννήτριες Παραγωγής Οξυγόνου

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Δημήτρης Α. Μαργέτης

Επιβλέπων : Δημήτριος-Διονύσιος Κουτσούρης
Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Μάρτιος 2015



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ
ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Γεννήτριες Παραγωγής Οξυγόνου

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Δημήτρης Α. Μαργέτης

Επιβλέπων : **Δημήτριος-Διονύσιος Κουτσούρης**
Καθηγητής ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 23^η Μαρτίου 2015

.....

Δ. – Δ. Κουτσο

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....

ουλος

Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....

Α. Πρέντζα

Επ. Καθηγήτρια ΠΑ.ΠΕΙ

Αθήνα, Μάρτιος 2015

.....
Δημήτρης Α. Μαργέτης

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Δημήτρης Μαργέτης, 2015
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Αφιερώνεται στην γυναίκα μου, Ελένη
και στους γονείς μου, Αναστάσιο και Σωτηρία
για την αγάπη και την στήριξή τους

Ευχαριστίες

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου, στον καθηγητή του Ε.Μ.Π. και διευθυντή του εργαστηρίου βιοϊατρικής τεχνολογίας, κ. Δημήτριο Κουτσούρη και στον υποψήφιο διδάκτορα κ. Αθανάσιο Αναστασίου, για την ουσιαστική και πολύτιμη καθοδήγησή τους κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον διευθυντή της τεχνικής υπηρεσίας του Γ. Ν. Αθηνών «ο Ευαγγελισμός» κ. Βασίλειο Γκέρκη για τη βοήθεια του και την αρχική ιδέα του θέματος της διπλωματικής εργασίας.

Περίληψη

Το οξυγόνο αποτελεί το πιο σημαντικό αέριο για κλινική χρήση. Συμβάλει στην αντιμετώπιση και θεραπεία πολλών ασθενειών, κυρίως του αναπνευστικού συστήματος. Τα βασικά μέσα για την διάθεση συμπληρωματικού οξυγόνου είναι οι φιάλες συμπιεσμένου ιατρικού οξυγόνου και το υγρό ιατρικό οξυγόνο. Η συνεχής υψηλή του ζήτηση, συνιστά μια σημαντική δαπάνη για τα νοσοκομεία και για τους ασθενείς που το χρησιμοποιούν στις οικίες τους. Τη λύση στο πρόβλημα αυτό δίνουν οι γεννήτριες παραγωγής ιατρικού οξυγόνου, οι οποίες μπορούν να παράγουν οξυγόνο επί τόπου, την ώρα που χρησιμοποιείται, με έναν πολύ πιο οικονομικό τρόπο. Η λειτουργία των γεννητριών παραγωγής οξυγόνου βασίζεται στην μέθοδο της προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης (Pressure Swing Adsorption - P.S.A.) για τον διαχωρισμό του ατμοσφαιρικού αέρα και πραγματοποιείται σε ειδικές κλίνες που περιέχουν τον προσροφητή, συνήθως ζεόλιθο, ο οποίος λειτουργεί ως μοριακός ηθμός. Η γενικευμένη διεργασία P.S.A. περιλαμβάνει αρχικά το στάδιο της προσρόφησης. Το στάδιο αυτό πραγματοποιείται σε σχετικά υψηλότερη πίεση, όπου το άζωτο (N_2), που περιέχεται σε ρεύμα ξηρού και απαλλαγμένου από CO_2 αέρα, προσροφάται επιλεκτικά από το ζεόλιθο και με αυτόν τον τρόπο παράγεται αέριο εμπλουτισμένο σε οξυγόνο. Ακολουθεί η εκρόφηση του N_2 σε σχετικά χαμηλότερη πίεση, όπου ο ζεόλιθος αναγεννιέται και είναι έτοιμος να επαναχρησιμοποιηθεί. Διάφορα συμπληρωματικά στάδια έχουν εισαχθεί στον κύκλο με στόχο τη βελτίωση των προδιαγραφών του προϊόντος και της απόδοσης της μεθόδου. Η πιο σημαντική παραλλαγή της μεθόδου είναι η ταχεία προσρόφηση με εναλλαγή της πίεσης (Rapid P.S.A.), η οποία κάνει χρήση μιας μόνο κλίνης και εφαρμόζεται στις φορητές και μικρού μεγέθους γεννήτριες οξυγόνου.

Λέξεις Κλειδιά: Γεννήτρια Οξυγόνου, Ιατρικό Οξυγόνο, Προσρόφηση με Εναλλαγή της Πίεσης, Ζεόλιθος

Abstract

Oxygen is the most important clinical gas used in health care centers. The use of supplemental oxygen is viewed as helpful in the setting of various illnesses and injuries and also for respiratory therapy. Healthcare centers acquire medical oxygen in a gaseous form or a liquid form from cryogenic plants. The constant high demand for this gas renders substantial expenses for hospitals. Fortunately, medical oxygen can be generated on-site by oxygen generators in a much more cost effective manner. The function of oxygen generators is based on pressure swing adsorption (P.S.A.) as an air separation technique. The P.S.A. process for air separation cyclically carries out an adsorption step at a relatively higher pressure, where nitrogen (N_2) is selectively adsorbed from a dry and CO_2 -free air stream on an adsorbent bed of zeolite, thereby, producing an O_2 enriched product gas, followed by N_2 desorption at relatively lower pressures where the zeolite is regenerated for reuse. Various complementary steps are often included in the process cycle to improve the product specifications and the process performances. A very important extension of this process is rapid pressure swing adsorption (R.P.S.A.) which is applied to home use and portable medical oxygen generators.

Keywords: Oxygen generator, Pressure Swing Adsorption, P.S.A, R.P.S.A., V.S.A., Oxygen concentrator, Zeolite

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Οξυγόνο	16
1.1 Εισαγωγή	16
1.2 Χαρακτηριστικά	16
1.3 Κίνδυνοι και Προφυλάξεις	17
1.4 Οξυγόνο για ιατρική χρήση	18
1.4.1 Εισαγωγή.....	18
1.4.2 Οξυγόνο στα νοσοκομεία.....	19
1.4.3 Οξυγόνο για προσωπική χρήση	20
1.4.4 Χρήσεις ιατρικού οξυγόνου	20
1.4.5 Προδιαγραφές ιατρικού οξυγόνου	21
1.5 Υπάρχουσες Μέθοδοι Διάθεσης Ιατρικού οξυγόνου στα Νοσοκομεία	22
1.5.1 Εισαγωγή.....	22
1.5.2 Σύστημα παροχής ιατρικού οξυγόνου με φιάλες και συλλέκτες (manifold)	23
1.5.3 Παροχή Υγρού Ιατρικού Οξυγόνου	24
1.6 Μέθοδοι παραγωγής οξυγόνου	28
1.6.1 Εισαγωγή.....	28
1.6.2 Μεμβράνες.....	29
1.6.3 Κρυογονικός διαχωρισμός του αέρα	30
1.6.4 Χημική μέθοδος παραγωγής οξυγόνου	31
1.6.5 Παραγωγή οξυγόνου με προσρόφηση	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Προσρόφηση	33
2.1 Εισαγωγή	33
2.2 Δυνάμεις και ενέργεια κατά την προσρόφηση	34
2.3 Ισορροπία Προσρόφησης.....	36
2.3.1 Νόμος <i>Henry</i>	36
2.3.2 Η εξίσωση του <i>Langmuir</i>	37
2.3.3 Εμπειρικές ισόθερμες εξισώσεις προσρόφησης	42
2.4 Κατάταξη των πειραματικών ισόθερμων καμπυλών προσρόφησης	47

2.1	Ισορροπία προσρόφησης πολλών συστατικών.....	48
2.1.1	Θεωρία πολλών συστατικών του Langmuir	48
2.2	Κινητική Προσρόφησης	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Προσροφητές		52
3.1	Η βάση του διαχωρισμού - Η επιλογή του προσροφητή	52
3.2	Ζεόλιθοι	54
3.2.1	Σχηματισμός και προέλευση των ζεόλιθων	54
3.2.2	Συνθετικοί ζεόλιθοι	55
3.2.3	Ζεολιθικοί προσροφητές για το διαχωρισμό του ατμοσφαιρικού αέρα.....	60
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Προσρόφηση με εναλλαγή της πίεσης – Γεννήτρια Οξυγόνου.....		62
4.1	Γεννήτρια (concentrator) Ιατρικού Οξυγόνου.....	62
4.2	Συγκρότημα γεννητριών παραγωγής ιατρικού οξυγόνου.....	65
4.3	Προσρόφηση με εναλλαγή της πίεσης.....	69
4.4	Κύκλος προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης - Βασικές Αρχές.....	71
4.5	Γενικά χαρακτηριστικά της μεθόδου προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης.....	74
4.6	Ο κύκλος δύο κλινών του Skarstrom	77
4.7	Βελτιώσεις στον βασικό PSA κύκλο.....	81
4.7.1	Ομόρροη αποσυμπίεση	81
4.7.2	Εξισορρόπηση της πίεσης	82
4.7.3	Προσρόφηση υπό κενό (Vacuum Swing Adsorption - VSA)	84
4.8	Ταχεία Προσρόφηση με Εναλλαγή της Πίεσης (Rapid Pressure Swing Adsorption-R.P.S.A.)	85
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Κατευθύνσεις της Τεχνολογίας Προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης.....		94
5.1	Κριτήρια για τον σχεδιασμό των συστημάτων P.S.A.....	94
5.2	Παράμετροι απόδοσης της μεθόδου προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης.....	96
5.3	Η συνολική απόδοση της μείωσης του μεγέθους της κλίνης προσρόφησης	97
5.4	Οι μη αμελητέες αντιστάσεις της μάζας, της θερμότητας και της ορμής.....	100
5.5	Περιορισμοί στην μείωση του μεγέθους κλίνης του προσροφητή.....	101
5.6	Εκρόφηση με καθαρισμό (purge).....	102

5.7	Οι επιδράσεις της θερμότητας, της πτώσης της πίεσης και της επιλεκτικότητας κατά την φάση του καθαρισμού.....	103
5.8	Μελλοντικές κατευθύνσεις	104
5.9	Συμπεράσματα	104

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1: Σύστημα (2 x 4) παροχής ιατρικού οξυγόνου με φιάλες	23
Εικόνα 1.2: Σύστημα παροχής Ιατρικού Οξυγόνου με εφεδρεία	27
Εικόνα 1.3: Σύσταση του ατμοσφαιρικού αέρα	28
Εικόνα 1.4: Μεμβράνες για το διαχωρισμό του ατμοσφαιρικού αέρα ^[23]	29
Εικόνα 1.5: Μονάδα Κρυογονικού διαχωρισμού του αέρα ^[25]	31
Εικόνα 2.1: Διάγραμμα της δυναμικής ενέργειας συναρτήσει της απόστασης κατά την προσρόφηση.....	35
Εικόνα 2.2: Η εξάρτηση της σταθεράς <i>K</i> του νόμου του <i>Henry</i> από την θερμοκρασία κατά την προσρόφηση O ₂ και N ₂ σε ζεόλιθο τύπου A.	37
Εικόνα 2.3: Σχηματικό διάγραμμα του μηχανισμού <i>Langmuir</i> σε μια επίπεδη επιφάνεια.	39
Εικόνα 2.4: Η συμπεριφορά της καμπύλης του <i>Langmuir</i>	41
Εικόνα 2.5: Διάγραμμα της ποσότητας της προσροφημένης ουσίας συναρτήσει της <i>P/P₀</i> για διάφορες τιμές του <i>n</i>	44
Εικόνα 2.6: Διάγραμμα της εξίσωσης <i>Sips</i> συναρτήσει του <i>bP</i>	45
Εικόνα 2.7: Διάγραμμα της κλασματικής φόρτωσης (<i>C_μ/C_{μs}</i>) συναρτήσει του γινομένου <i>bP</i> σύμφωνα με την εξίσωση <i>Toth</i>	46
Εικόνα 2.8: Οι πέντε τύποι των ισόθερμων προσρόφησης	48
Εικόνα 2.9: Οι δύο κοινοί τύποι των μικροπορωδών προσροφητών. (α) Ομογενές σωματίο με ένα ευρύ φάσμα μεγέθους των πόρων (β) Σύνθετο σωματίο, δημιουργημένο από την συσσωμάτωση μικρών μικροπορωδών μικροσωματίων	50
Εικόνα 2.10: Οι αντιστάσεις στη μεταφορά μάζας σε ένα σύνθετο προσροφητή.	50
Εικόνα 3.1: Η δομή του Ζεόλιθου που χρησιμοποιείται για την παραγωγή οξυγόνου με την μέθοδο P.S.A.	56
Εικόνα 3.2: Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής του (α) ζεόλιθου A και των (b) ζεόλιθων X και Y.....	57
Εικόνα 3.3: Ισόθερμες Προσρόφησης των N ₂ και O ₂ σε διαφορετικούς τύπους ζεόλιθων (<i>Sircar and Myers 2003</i>) ^[42]	61
Εικόνα 4.1: Εμπορικά διαθέσιμες γεννήτριες οξυγόνου, φορητές και για οικιακή χρήση ^[38]	63
Εικόνα 4.2: Συγκρότημα γεννητριών ιατρικού οξυγόνου ^[43]	65

Εικόνα 4.3: Συγκρότημα γεννητριών παραγωγής ιατρικού οξυγόνου. Γενικό Νοσοκομείο Καλαμάτας ^[44]	67
Εικόνα 4.4: Προφίλ της συγκέντρωσης του οξυγόνου στο πέρας των τεσσάρων βασικών σταδίων κατά τον διαχωρισμό του αέρα με την μέθοδο P.S.A. με προσροφητή τον ζεόλιθο 5A. Τα βέλη δείχνουν την κατεύθυνση της ροής και η ακολουθία των σταδίων είναι 4,1,2,3.....	73
Εικόνα 4.5: Διαφοροποιήσεις στο κόστος συναρτήσει της απόδοσης για τις μεθόδους PSA και κρουγονικής απόσταξης για διαχωρισμό αερίων.....	76
Εικόνα 4.6: Το βασικό σύστημα προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης με δύο σταθεροποιημένες κλίνες.	79
Εικόνα 4.7: Η ακολουθία των βημάτων του βασικού κύκλου προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης (Skarstrom)	80
Εικόνα 4.8: (α) Σχηματικό διάγραμμα (β) Η ακολουθία των σταδίων στον τροποποιημένο κύκλο του Skarstrom συμπεριλαμβανομένης της εξισορρόπησης της πίεσης ^[27]	83
Εικόνα 4.9: Η καθαρότητα και η ανάκτηση του O ₂ σε μια μονάδα P.S.A. διαχωρισμού του αέρα δύο κλινών, με εμφανής την βελτίωση της ανάκτησης μετά την εισαγωγή του σταδίου εξισορρόπησης της πίεσης ^[27]	83
Εικόνα 4.10: Σύστημα προσρόφησης υπό κενό (VSA) με τρεις κλίνες.	85
Εικόνα 4.11: Ο κύκλος δύο σταδίων μονής κλίνης: Τροφοδοσία υπό υψηλή πίεση και απόρριψη υπό χαμηλή πίεση ^[57]	86
Εικόνα 4.12: Σύστημα προσρόφησης με ταχεία εναλλαγή της πίεσης (R.P.S.A.) ^[58]	87
Εικόνα 4.13: Η μέθοδος της ταχείας προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης (R.P.S.A.) (α) οι μεταβολές της πίεσης (β) τα στάδια της μεθόδου και η αναλογία με τον μηχανισμό του επίσχετρου (καστάνιας) ^[59]	88
Εικόνα 4.14: Το προφίλ της πίεσης εντός μονής κλίνης με προσροφητή ζεόλιθο ενός συστήματος R.P.S.A με καθυστέρηση: 1: Στη μέση του σταδίου τροφοδότησης, 2: Στη μέση του σταδίου καθυστέρησης, 3. Στην αρχή του σταδίου απόρριψης, 4. Στο τέλος του σταδίου απόρριψης ^[58]	90
Εικόνα 4.15: Η επίδραση του χρόνου τροφοδότησης στην καθαρότητα και την ανάκτηση του O ₂ σε ένα σύστημα R.P.S.A. ^[64]	90
Εικόνα 4.16: Η επίδραση του (α) χρόνου καθυστέρησης και του (β) χρόνου απόρριψης (exhaust) στην καθαρότητα και στην ανάκτηση του O ₂ σε ένα σύστημα R.P.S.A ^[64]	91
Εικόνα 4.17: Η επίδραση του μεγέθους των σωματίων στην καθαρότητα του προϊόντος οξυγόνου σε ένα σύστημα R.P.S.A. και η σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τους υπολογισμούς που προέκυψαν από διάφορα θεωρητικά μοντέλα ^[65]	92

Εικόνα 5.1: Αριθμός πατεντών για διαχωρισμό αερίων με τη μέθοδο της προσρόφησης για το χρονικό διάστημα 1980 - 2005 (Η.Π.Α.) ^[38]	94
Εικόνα 5.2: Μπλοκ διάγραμμα της γενικής μεθόδου P.S.A. για το διαχωρισμό αερίων ^[38]	98
Εικόνα 5.3: Διάγραμμα του B.S.F. συναρτήσει του t_c σε μια διεργασία P.S.A.	102

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2-1: Ο ρυθμός πρόσκρουσης των μορίων για διάφορες τιμές της πίεσης.....	38
Πίνακας 3-1: Οι τύποι των ζεόλιθων και οι χρήσεις τους.....	59
Πίνακας 4-1: Τα χαρακτηριστικά των εμπορικά διαθέσιμων γεννητριών ιατρικού οξυγόνου ^[38]	64
Πίνακας 4-2: Σύνοψη των βασικών βημάτων του P.S.A. κύκλου ^[27]	72
Πίνακας 4-3: Σύγκριση των μεθόδων προσρόφησης P.S.A. και R.P.S.A ^[66]	93

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.

Οξυγόνο

1.1 Εισαγωγή

Το οξυγόνο είναι το πιο σημαντικό και άφθονο στοιχείο στη γη. Συναντάται στην ατμόσφαιρα ως αέριο, στο νερό ως τμήμα του μορίου του νερού και στον φλοιό της γης μέσα σε μια τεράστια ποικιλία χημικών ενώσεων και ορυκτών. Περίπου το 46% του φλοιού της γης είναι οξυγόνο. Είναι επίσης απαραίτητο συστατικό της ζωής και βρίσκεται σχεδόν σε κάθε βιολογικό μόριο μέσα στο σώμα μας. Στην πιο κοινή του μορφή, το οξυγόνο βρίσκεται στην ατμόσφαιρα ως διατομικό μόριο, O₂. Παρόλο που κάθε φυσική διεργασία καταναλώνει οξυγόνο, όπως η καύση και η αποσύνθεση της οργανικής ύλης, το αέριο αυτό αναπληρώνεται συνεχώς μέσω της φωτοσύνθεσης των φυτών ^[1]. Η ανακάλυψη του οξυγόνου συνήθως αποδίδεται στον βρετανό χημικό *Joseph Priestley* (1733 – 1804), ο οποίος το απομόνωσε με θέρμανση του οξειδίου του υδραργύρου. Η ονομασία «οξυγόνο» προήλθε από τις ελληνικές λέξεις «οξύ» + «γεννώ», γιατί κατά την εποχή της ονοματοδοσίας του, από τον γάλλο χημικό *Antoine Lavoisier*, επικρατούσε η εσφαλμένη ιδέα ότι τα οξέα χρειάζονται οξυγόνο για να πραγματοποιήσουν τις χαρακτηριστικές τους αντιδράσεις διάβρωσης. Το οξυγόνο είναι επίσης, πολύ σημαντικό στον τομέα βιομηχανίας και της υγείας και για το λόγο αυτό υπάρχει μια συνεχώς αυξανόμενη αγορά και έχουν αναπτυχθεί διάφοροι μέθοδοι για την παραγωγή του.

1.2 Χαρακτηριστικά

Το οξυγόνο, το οποίο αποτελεί περίπου το 20,94% της γήινης ατμόσφαιρας, είναι άχρωμο, άοσμο και άγευστο σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Το κανονικό σημείο βρασμού του είναι 90,25 K. Το αέριο οξυγόνο δεν καίγεται το ίδιο, αλλά συντελεί στην καύση και αποτελεί απαραίτητο συστατικό της αναπνοής. Δεν είναι διαβρωτικό, ούτε τοξικό (εκτός από την περίπτωση παρατεταμένης εισπνοής καθαρού οξυγόνου) και αποθηκεύεται συνήθως σε φιάλες ή συστοιχίες φιαλών σε πίεση 150 ή 200 bar. Το υψηλής καθαρότητας υγρό οξυγόνο έχει χρώμα απαλό μπλε

και είναι άοσμο και διάφανο ^[2]. Η υγροποίηση του οξυγόνου γίνεται σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία (-183°C υπό ατμοσφαιρική πίεση). Από την εξάτμιση του υγρού οξυγόνου παράγεται ψυχρό αέριο οξυγόνο που έχει την τάση να συσσωρεύεται στα χαμηλά στρώματα των χώρων. Ένας όγκος υγρού οξυγόνου αποδίδει 850 όγκους αερίου οξυγόνου υπό ατμοσφαιρική πίεση. Το υγρό οξυγόνο αποθηκεύεται σε ειδικά κρυογονικά δοχεία και δεξαμενές ^[3].

1.3 Κίνδυνοι και Προφυλάξεις

Παρόλο που το οξυγόνο είναι χημικά σταθερό, δεν αποσυντίθεται και δεν είναι εύφλεκτο, η χρήση του εμπεριέχει ένα σημαντικό βαθμό κινδύνου που δεν πρέπει να παραβλέπεται. Οι κίνδυνοι που αφορούν την χρήση του και ο κατάλληλος τρόπος χειρισμού του περιγράφονται παρακάτω ^[3]:

Κίνδυνος από το οξυγόνο

1. Το οξυγόνο είναι ισχυρά οξειδωτικό τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση.
2. Το αέριο οξυγόνο εισχωρεί εύκολα σε πορώδη σώματα (ύφασμα, ξύλο, αφρό ελαστικού ή ελαστομερών κλπ.) και καθίστα την καύση τους βίαιη.
3. Το υγρό οξυγόνο σε επαφή με πορώδη σώματα μπορεί να εκραγεί. Έκρηξη μπορεί να προέλθει από κτύπημα (σοκ), τριβή ή προσαγωγή φλόγας.
4. Έκρηξη επίσης μπορεί να προκληθεί από επαφή υγρού οξυγόνου και με μη πορώδη υλικά π.χ. έλαια, γράσα, άσφαλτο.
5. Λόγω τις πολύ χαμηλής θερμοκρασίας του, το υγρό οξυγόνο όταν έλθει σε επαφή με ορισμένα υλικά π.χ. τον κοινό χάλυβα, τα καθιστά εύθραυστα.
6. Σε επαφή με το δέρμα προκαλεί σοβαρά κρυοπαγήματα.

Στοιχειώδεις προφυλάξεις

1. Απαγορεύεται απολύτως η χρήση λιπαντικών, γράσων κλπ. σε οποιοδήποτε εξάρτημα (ρακόρ, διακόπτη, σωλήνα κλπ.) που μπορεί να έλθει σε επαφή με το οξυγόνο.
2. Απαγορεύεται απολύτως η επαφή γυμνής φλόγας με το οξυγόνο, καθώς και το κάπνισμα σε χώρους διατεθειμένους για το οξυγόνο

1.4 Οξυγόνο για ιατρική χρήση

1.4.1 Εισαγωγή

Το οξυγόνο είναι απαραίτητο για τόσες πολλές βιολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο σώμα μας που το καθιστούν αναντικατάστατο για την επιβίωσή μας. Το οξυγόνο μεταφέρεται από τους πνεύμονες στα κύτταρα του σώματός μας μέσω ενός μορίου πρωτεΐνης, η οποία λέγεται αιμοσφαιρίνη. Το μόριο αυτό είναι πολύ μεγάλο σε μέγεθος και αποτελείται από 574 χημικές μονάδες, τα αμινοξέα. Η αιμοσφαιρίνη, η οποία βρίσκεται στα ερυθρά αιμοσφαίρια του αίματος, δεσμεύει χημικά το οξυγόνο και το αποδίδει στους ιστούς. Όταν η αιμοσφαιρίνη έχει δεσμεύσει οξυγόνο, το χρώμα της είναι ανοιχτό κόκκινο και δίνει στο αίμα το χαρακτηριστικό του χρώμα. Όταν το οξυγόνο απελευθερώνεται, το χρώμα αλλάζει και αποκτά μια γαλαζωπή χροιά ^[1].

Το οξυγόνο, σε κυτταρικό επίπεδο, χρησιμοποιείται βασικά από τα μιτοχόνδρια κατά την οξειδωτική φωσφορυλίωση για την παραγωγή τριφωσφορικής αδενοσίνης, η οποία είναι απαραίτητη για μυριάδες μεταβολικές διεργασίες, οι οποίες μας κρατούν ζωντανούς ^[4]. Η στοιχειώδης σχέση για την διανομή του οξυγόνου είναι η παρακάτω ^[5] :

$$DO_2 = \text{Καρδιακή Παροχή} \times \text{Αρτηριακή Περιεκτικότητα σε Οξυγόνο}$$

όπου DO_2 είναι η διανομή οξυγόνου, ενώ ισχύει:

$$\text{Αρτηριακή Περιεκτικότητα σε Οξυγόνο} = (1,36 \times \text{Αιμοσφαιρίνη σε g/dL} \times SaO_2) + (PaO_2 \times 0,003)$$

όπου SaO_2 είναι το ποσοστό κορεσμού σε οξυγόνο της αρτηριακής αιμοσφαιρίνης και PaO_2 είναι η μερική πίεση του οξυγόνου διαλυμένου στο πλάσμα.

Η παραπάνω σχέση δίνει την διανομή του οξυγόνου σε όλο το σώμα, αλλά μπορεί επίσης να εφαρμοστεί για κάθε ξεχωριστό όργανο. Όπως μπορεί να σημειωθεί από τις παραπάνω σχέσεις, υπάρχουν πολλοί τρόποι που μπορούν να οδηγήσουν σε υποξία. Αυτοί συμπεριλαμβάνουν την μείωση της κρίσιμης ροής, όπως της καρδιακής παροχής, την υποξική υποξία, όπως κατά την διάρκεια της ασφυξίας (η οποία μπορεί να οδηγήσει σε κρίσιμη μείωση της κορεσμένης αιμοσφαιρίνης) και την μείωση της αιμοσφαιρίνης, όπως μπορεί να συμβεί κατά την αιμορραγία. Ανεξαρτήτου αιτιολογίας, η έλλειψη οξυγόνου κατά την διεργασία του αεροβικού μεταβολισμού,

μπορεί να έχει καταστροφικές επιδράσεις, όπως πολυοργανική ανεπάρκεια και θάνατο ^[6]. Όταν τα ζωτικά επίπεδα οξυγόνου σε ένα συγκεκριμένο όργανο, όπως η καρδιά ή ο εγκέφαλος είναι χαμηλότερα από εκείνα που απαιτούνται για την διατήρηση του αεροβικού μεταβολισμού, ορίζουμε την κατάσταση ως έμφραγμα του μυοκαρδίου ή εγκεφαλικό επεισόδιο, αντίστοιχα. Όταν αυτό συμβαίνει σε πολλαπλά όργανα σε σύντομη διαδοχή, η κατάσταση ορίζεται ως αιφνίδια προσβολή (σοκ) ^[4]. Τα παραπάνω είναι απλουστευμένα και δεν λαμβάνουν υπόψη την πολυπλοκότητα της μικρο-κυκλοφορίας, στην οποία συμπεριλαμβάνονται οι φλεγμονές και άλλες τοπικές και καθολικές διεργασίες ^[7-8]. Επίσης αγνοείται η σημασία του οξυγόνου ως μορίου σηματοδότη των κυττάρων, που μπορεί να παίζει ένα ρόλο είτε βοηθητικό, είτε επιβλαβή σε ορισμένες περιπτώσεις ^[9-11]. Η ποσότητα του οξυγόνου, η οποία είναι διαλυμένη στο πλάσμα του αίματος, συνεισφέρει ελάχιστα στην συνολική διανομή του οξυγόνου DO_2 , όμως όπως φαίνεται από την παραπάνω σχέση, υπάρχει μια ισορροπία μεταξύ των ποσοτήτων SaO_2 και PaO_2 . Επιπλέον, υπάρχουν ενδείξεις ότι η αύξηση του PaO_2 είναι επιβλαβής για τους ιστούς. Συνεπώς, τα επίπεδα της μερικής πίεσης του οξυγόνου στο πλάσμα σε κρίσιμες ασθένειες ή τραυματισμούς δεν πρέπει να παραβλέπονται.

Γενικά η χρήση του συμπληρωματικού οξυγόνου θεωρείται σημαντική σε πολλές περιπτώσεις, όπως οξείες αναπνευστικές νόσους και τραυματισμούς, ως μέσο για την αποτροπή της υποξαιμίας και την εξασφάλιση του επαρκούς κορεσμού της αιμοσφαιρίνης σε οξυγόνο. Τα βασικά μέσα για την χορήγηση συμπληρωματικού οξυγόνου είναι οι φιάλες συμπιεσμένου ιατρικού οξυγόνου και το υγρό ιατρικό οξυγόνο το οποίο αποθηκεύεται σε ειδικές δεξαμενές και διοχετεύεται σε αέρια μορφή στους θαλάμους των νοσοκομείων ^[12].

1.4.2 Οξυγόνο στα νοσοκομεία

Το οξυγόνο αποτελεί το πιο σημαντικό αέριο για κλινική χρήση. Δεν υπάρχει σύγχρονο νοσοκομείο χωρίς την παροχή ιατρικού οξυγόνου. Το καθαρό οξυγόνο αποτελεί βασικό πόρο στα χειρουργεία για την χορήγηση αναισθησίας και για την αναπνοή των ασθενών, καθώς και στις μονάδες εντατικής θεραπείας και τις μονάδες νεογνών. Η συνεχής υψηλή ζήτηση για οξυγόνο, συνιστά μια σημαντική δαπάνη για τα νοσοκομεία. Σήμερα, τα νοσοκομεία αγοράζουν οξυγόνο καθαρότητας 99% σε μεγάλες ποσότητες από τους παραγωγούς οξυγόνου. Το οξυγόνο αυτό αγοράζεται

τόσο σε υγρή όσο και σε αέρια μορφή. Αυτές οι πηγές οξυγόνου μπορούν να οδηγήσουν σε μεγάλη οικονομική επιβάρυνση τα μεγάλα νοσοκομεία, τα οποία ξοδεύουν μερικές εκατοντάδες χιλιάδες ευρώ το χρόνο μόνο για την παροχή οξυγόνου ^[13]. Ευτυχώς, το οξυγόνο μπορεί να παραχθεί επί τόπου σε οποιοδήποτε νοσοκομείο κλινική ή κέντρο υγείας με έναν πολύ πιο οικονομικό τρόπο. Χρησιμοποιώντας την προσρόφηση με εναλλαγή της πίεσης (P.S.A – Pressure Swing Adsorption) ως μέθοδο διαχωρισμού του αέρα, το οξυγόνο μπορεί να παραχθεί την ώρα που χρησιμοποιείται, επιτρέποντας στις μονάδες υγείας να είναι αυτάρκης ως προς τη ζήτηση οξυγόνου.

1.4.3 Οξυγόνο για προσωπική χρήση

Το οξυγόνο αποτελεί ένα ιατροφαρμακευτικό προϊόν το οποίο μπορεί να βοηθήσει ασθενείς που πάσχουν από συγκεκριμένες ασθένειες των πνευμόνων όπως το εμφύσημα, σαρκοειδωση ή χρόνια αποφρακτική πνευμονοπάθεια (Χ.Α.Π.). Επειδή η υπερβολική χρήση υψηλής καθαρότητας οξυγόνου μπορεί να γίνει τοξική, για την προσωπική χρήση, απαιτείται συνταγή γιατρού. Με την συμβουλή γιατρού, οι ασθενείς που χρειάζονται συμπληρωματικό οξυγόνο μπορούν να χρησιμοποιούν φορητούς συμπυκνωτές οξυγόνου παράλληλα με τις καθημερινές τους δραστηριότητες. Η λήψη συμπληρωματικού οξυγόνου επιτρέπει σε πολλούς από τους ασθενείς, που βρίσκονται στο τελικό στάδιο της χρόνιας αποφρακτικής πνευμονοπάθειας, να λαμβάνουν το συνολικό όγκο οξυγόνου που χρειάζεται το σώμα τους, με αποτέλεσμα την βελτίωση της ποιότητας ζωής τους ^[13].

1.4.4 Χρήσεις ιατρικού οξυγόνου

Η χρήση του ιατρικού οξυγόνου στον τομέα της υγείας είναι ευρέως διαδεδομένη σε όλο τον κόσμο. Το ιατρικό οξυγόνο χρησιμοποιείται σε ένα πλήθος περιπτώσεων με πιο βασικές τις ακόλουθες ^[13]:

1. Θεραπείες δια της εισπνοής.
2. Κατά την διάρκεια χειρουργικών επεμβάσεων, για την διατήρηση της οξυγόνωσης των ιστών των ασθενών που βρίσκονται υπό αναισθησία.
3. Κατά την ανάνηψη των ασθενών.
4. Κατά την μηχανική υποστήριξη των πνευμόνων για την αντιμετώπιση της μηχανικής καταστολής.

5. Για την αντιμετώπιση και θεραπεία ασθενειών, όπως η χρόνια αποφρακτική πνευμονοπάθεια, η πνευμονοκονίωση, η πνευμονία, το έμφραγμα του μυοκαρδίου και η πνευμονική εμβολή.
6. Στα νεογνά για την αντιμετώπιση του συνδρόμου πνευμονικής δυσχέρειας.
7. Για την θεραπεία των εγκυμάτων του αναπνευστικού συστήματος ή της δηλητηρίασης από μονοξείδιο του άνθρακα και άλλων χημικών ενώσεων.

Μια φορητή μονάδα οξυγόνου η οποία είναι ικανή να παρέχει 95% οξυγόνο με ρυθμό ροής 5 L/min είναι απαραίτητη στους ασθενείς οι οποίοι πάσχουν από χρόνια αποφρακτική πνευμονοπάθεια (Χ.Α.Π.). Η Χ.Α.Π. είναι μια πάθηση του αναπνευστικού συστήματος. Όταν κάποιος έχει Χ.Α.Π. εμποδίζεται η εκπνευστική ροή αέρα από τους πνεύμονες. Η συνηθέστερη αιτία που προκαλεί Χ.Α.Π. είναι το κάπνισμα. Άλλες αιτίες είναι ο μολυσμένος αέρας, η συνεχής έκθεση στη σκόνη και σε ερεθιστικές χημικές ουσίες καθώς και οι συχνές αναπνευστικές λοιμώξεις κατά την παιδική ηλικία. Τα συμπτώματα περιλαμβάνουν χρόνιο βήχα, δύσπνοια και υπερβολική παραγωγή πύελων ^[14]. Περισσότεροι από 3 εκατομμύρια άνθρωποι πέθαναν το 2012 από Χ.Α.Π., το οποίο ισοδυναμεί με το 6% των θανάτων την ίδια χρονιά ^[15]. Σύμφωνα με τον παγκόσμιο οργανισμό υγείας μέχρι το 2030 η Χ.Α.Π. θα αποτελεί την τρίτη κύρια αιτία θανάτου παγκοσμίως ^[15]. Το οξυγόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέθοδος αντιμετώπισης της χρόνιας αποφρακτικής πνευμονοπάθειας, είτε στο σπίτι του ασθενούς, είτε στο νοσοκομείο. Η καθαρότητα σε οξυγόνο του αερίου που χορηγείται πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 96%. Μέχρι στιγμής δεν υπάρχει φορητή μονάδα που να παρέχει την καθαρότητα σε οξυγόνο που απαιτείται.

1.4.5 Προδιαγραφές ιατρικού οξυγόνου

Η σύνθεση του Οξυγόνου ιατρικής χρήσης, με την τεχνολογία της προσρόφησης, σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Φαρμακοποιία 7.1 (οδηγία) ^[16] και ISO 10083:2006 ^[17], ορίζεται με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά ^[18]:

- Συγκέντρωση οξυγόνου 95% V/v
- Συγκέντρωση ελαίου $\leq 0,1\text{mg/m}^3$ υπό ατμοσφαιρική πίεση
- Συγκέντρωση μονοξειδίου του άνθρακα $\leq 0,1\text{ ml/m}^3$
- Συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα $\leq 300\text{ ml/m}^3$

- Περιεκτικότητα σε υδρατμούς $\leq 67 \text{ ml/m}^3$
- Συγκέντρωση διοξειδίου του θείου $\leq 1 \text{ ml/m}^3$
- Συγκέντρωση $\text{NO} + \text{NO}_2 \leq 2 \text{ ml/m}^3$

1.5 Υπάρχουσες Μέθοδοι Διάθεσης Ιατρικού οξυγόνου στα Νοσοκομεία

1.5.1 Εισαγωγή

Η παραγωγή και η παροχή οξυγόνου για ιατρική χρήση έχει σημειώσει μεγάλη πρόοδο τα τελευταία χρόνια εξαιτίας κυρίως του αυξανόμενου ανταγωνισμού στον τομέα των υπηρεσιών υγείας ^[19]. Παρόλα αυτά, προκύπτουν συνεχώς νέα θέματα και οι διαχειριστές των νοσοκομείων πρέπει να μεριμνούν για την ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων στην παροχή οξυγόνου.

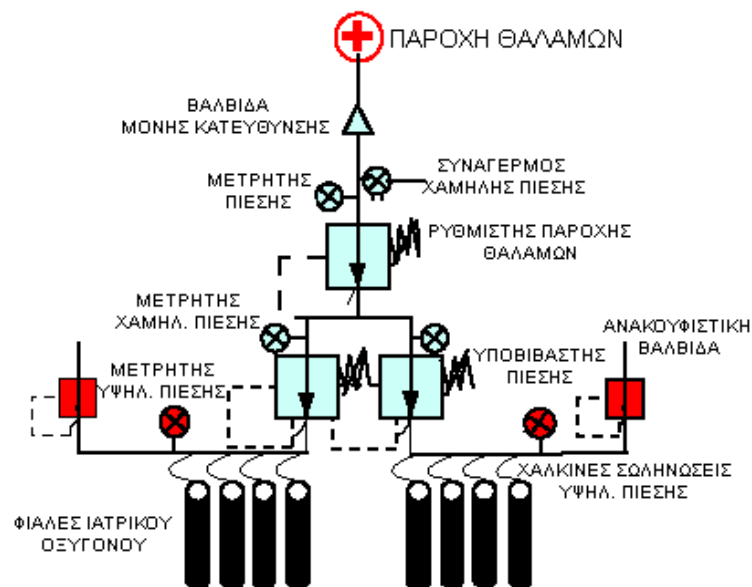
Η διασφάλιση της διαθεσιμότητάς του δεν ολοκληρώνεται μόνον με την απλή προμήθειά του, αλλά πρέπει να εντάσσεται σε ένα δυναμικό πλαίσιο διαχείρισης των αποθεμάτων, ώστε να διασφαλίζεται η απρόσκοπτη παροχή του, όταν αυτή απαιτείται. Αφορά λοιπόν όχι μόνο τους διαχειριστές του νοσοκομείου αλλά και τον συγχρονισμό πολλών εξωτερικών παραγόντων, όπως τα καταστήματα που προμηθεύουν ιατροτεχνολογικό υλικό, καθώς και τους μεταφορείς και εφοδιαστές.

Η πλειοψηφία των νοσοκομείων παγκοσμίως διανέμει το οξυγόνο από μια κεντρική πηγή. Πολλά προβλήματα μπορούν να προκύψουν με τα συστήματα διανομής υγρού οξυγόνου, εν μέρει εξαιτίας τις πολυπλοκότητας αυτών των συστημάτων. Σε ορισμένα νοσοκομεία έχουν συμβεί σοβαρά ατυχήματα που σχετίζονται με τα συστήματα διανομής ιατρικού οξυγόνου και έχουν προκληθεί ακόμα και θάνατοι ασθενών. Στις περισσότερες από τις μισές αναφερόμενες περιπτώσεις υπήρξε μείωση της πίεσης στο δίκτυο σωληνώσεων του οξυγόνου, με αποτέλεσμα την ανεπαρκή παροχή οξυγόνου για ιατρική χρήση. Το κεντρικό σύστημα παροχής οξυγόνου αποτελεί ένα από τα βασικά νοσοκομειακά συστήματα. Συνεπώς πρέπει να σχεδιάζεται με συστήματα παρακολούθησης και εφεδρεία, ώστε να υπάρχει η δυνατότητα άμεσης αποκατάστασης σε περίπτωση βλάβης του συστήματος.

1.5.2 Σύστημα παροχής ιατρικού οξυγόνου με φιάλες και συλλέκτες (manifold)

Το σύστημα αυτό είναι το πρώτο κεντρικό σύστημα διανομής ιατρικού οξυγόνου το οποίο υιοθετήθηκε στα νοσοκομεία. Στο σύστημα αυτό, φιάλες ιατρικού οξυγόνου συνδέονται σε ένα συλλέκτη (manifold) μέσω χάλκινων σωλήνων (pigtailes) υψηλής πίεσης^[19].

Οι φιάλες οξυγόνου συνδέονται σε όλα τα συστήματα παροχής σε κάθε πλευρά του συλλέκτη. Ο συλλέκτης καθορίζεται από τον αριθμό των συστοιχιών των φιαλών και από τον αριθμό των συνδέσμων σύνδεσης των φιαλών που είναι διαθέσιμοι σε κάθε συστοιχία. Η παρακάτω εικόνα (1.1) παρουσιάζει έναν 2 (αριθμός συστοιχιών) X 4 (αριθμός φιαλών ανά συστοιχία) συλλέκτη.



Εικόνα 1.1: Σύστημα (2 x 4) παροχής ιατρικού οξυγόνου με φιάλες

Οι φιάλες γεμίζονται σε ειδικούς σταθμούς υγροποίησης σε κατάλληλη πίεση, η οποία είναι διαφορετική για κάθε τύπο φιάλης. Οι εμπορικά διαθέσιμες φιάλες συνήθως γεμίζουν με πίεση 150 kg(f)/cm^2 ενώ ορισμένες υψηλής πίεσης φιάλες γεμίζουν υπό πίεση 200 kg(f)/cm^2 . Η τελική πίεση των φιαλών είναι ελαφρώς μικρότερη από την πίεση γεμίσματος. Η πίεση εξόδου και η ροή από κάθε συστοιχία ελέγχεται από ένα υποβιβαστή πίεσης δύο σταδίων. Για την εκτόνωση τυχόν πλεονάζουσας πίεσης, σε κάθε συστοιχία του συλλέκτη, υπάρχουν βαλβίδες ασφαλείας (που λειτουργούν με ελατήριο) ή βαλβίδες εκτόνωσης. Μετρητές πίεσης

έχουν τοποθετηθεί σε κάθε συστοιχία και δείχνουν την αντίστοιχη πίεση και η ένδειξη αυτή αποτελεί και στάθμη της ποσότητας του υγροποιημένου αερίου μέσα στις φιάλες.

Η ροή από κάθε συστοιχία δρομολογείται στον τελικό ρυθμιστή πίεσης, ο οποίος ελέγχει την πίεση και την ροή του παρεχόμενου ιατρικού οξυγόνου στους θαλάμους του νοσοκομείου. Κάθε συστοιχία του συλλέκτη υπόκειται στην λογική της διαφορικής πίεσης, και συνεπώς κάτω από ιδανικές συνθήκες καταναλώνεται η μία συστοιχία κάθε φορά, και η άλλη λειτουργεί ως εφεδρεία ή βρίσκεται σε κατάσταση αναμονής. Οι ρυθμιστές πίεσης σε κάθε συστοιχία, είναι ρυθμισμένοι να έχουν διαφορετική πίεση εξόδου αλλά επαρκή ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή ροή που απαιτείται κάθε φορά.

Όταν το περιεχόμενο των φιαλών που συνδέεται σε κάθε συστοιχία αδειάσει, η συστοιχία που βρίσκεται σε εφεδρεία αυτόματα ξεκινά να καλύπτει την ζήτηση, χωρίς καμία διακύμανση στη ροή ή στη πίεση στο άκρο από το οποίο λαμβάνεται το οξυγόνο.

Οι άδειες φιάλες τότε αντικαθίστανται από γεμάτες. Ο κύκλος αυτός επαναλαμβάνεται, ώστε να διασφαλίζεται η αδιάλειπτη ροή ιατρικού οξυγόνου στο νοσοκομείο. Με την πρόοδο της τεχνολογίας και των κανονισμών ασφαλείας, το σύστημα του συλλέκτη με τις συστοιχίες φιαλών (manifold banks) είναι εξοπλισμένο με συναγερμούς χαμηλής πίεσης, οι οποίοι ενημερώνουν το προσωπικό στην αίθουσα ελέγχου του ιατρικού οξυγόνου για το επίπεδο της στάθμης.

Η καλύτερη πρακτική στη χρήση των ιατρικών αερίων είναι και οι δύο συστοιχίες του συλλέκτη να είναι ανοικτές. Παρόλα αυτά κυρίως λόγω έλλειψη εκπαίδευσης και κατανόησης της διαδικασίας, οι χειριστές έχουν την εφεδρική συστοιχία συνεχώς κλειστή, πιστεύοντας ότι με αυτόν τον τρόπο ελαχιστοποιούν την απώλεια του οξυγόνου. Όμως τέτοιες ενέργειες μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές επιπτώσεις στους ασθενείς ^[19].

1.5.3 Παροχή Υγρού Ιατρικού Οξυγόνου

Με την ανάπτυξη και την επέκταση των νοσοκομείων, ξεκίνησε και η αναζήτηση εναλλακτικών πηγών οξυγόνου, κυρίως γιατί οι φιάλες έμοιαζαν ως παρωχημένη και μη ορθή λύση ^[19]. Αυτό που κυρίως αναζητούσαν είναι:

- Διαθεσιμότητα
- Διασφάλιση της ποιότητας
- Εύκολο χειρισμό
- Αποδοτικότητα
- Ασφάλεια

Το υγρό ιατρικό οξυγόνο αποτέλεσε μια πολύ καλή λύση και σχεδόν όλα τα μεγάλα νοσοκομεία του κόσμου έχουν υιοθετήσει αυτή τη μέθοδο. Η αυξανόμενη ζήτηση στο βιομηχανικό τομέα έχει ως αποτέλεσμα την εγκατάσταση μονάδων διαχωρισμού του αέρα από τους μεγάλους παραγωγούς αερίων.

Στα προϊόντα τους, συνήθως συμπεριλαμβάνονται το υγρό οξυγόνο, το υγρό άζωτο και το υγρό αργό, ανάλογα τον τύπο της μονάδας παραγωγής αερίου και το κύκλο διαχωρισμού του αερίου που πραγματοποιεί. Το υγρό οξυγόνο που παράγεται από αυτές τις μονάδες είναι εντός των προτύπων του ιατρικού οξυγόνου. Ο τομέας των υπηρεσιών υγείας αποτελεί τεράστια αγορά για αυτές τις εταιρίες παραγωγής αερίων.

Η ποιότητα του τελικού προϊόντος δεν αποτελούσε ποτέ θέμα με το υγρό ιατρικό οξυγόνο, επειδή στη διαδικασία παραγωγής δεν συμμετέχει κανένα άλλο εξωτερικό προϊόν ή καταλύτης. Επί της ουσίας, ο ατμοσφαιρικός αέρας και η ενέργεια είναι τα μόνα που καταναλώνονται σε αυτές τις μονάδες. Εξαιτίας της ελάχιστης παρέμβασης, της άμεσης προώθησης του τελικού προϊόντος και της κρυογονικής του φύσης, οι πιθανότητες εξωτερικών προσμίξεων μειώνονται σε σύγκριση με τις φιάλες πεπιεσμένου αερίου.

Ένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα της χρήσης υγρού ιατρικού οξυγόνου, έναντι των φιαλών πεπιεσμένου ιατρικού οξυγόνου, είναι ο εύκολος χειρισμός. Δεν χάνεται χρόνος για την μετακίνηση και αντικατάσταση φιαλών. Η παροχή πραγματοποιείται από την κρυογονική δεξαμενή, όπου το υγρό οξυγόνο αποθηκεύεται και στη συνέχεια διοχετεύεται στο νοσοκομείο μέσω ενός ειδικού δικτύου σωληνώσεων. Η μεταφορά του υγρού οξυγόνου από το σημείο παραγωγής στο νοσοκομείο γίνεται μέσω μιας ειδικής κρυογονικής δεξαμενής μεταφοράς. Το περιεχόμενο αυτής της δεξαμενής μεταφέρεται στη τοπική δεξαμενή αποθήκευσης του νοσοκομείου.

Η επιλογή για υγρό ιατρικό οξυγόνο, αρχικά αντιμετώπισε σκληρό ανταγωνισμό από την μέθοδο των φιαλών κυρίως εξαιτίας του αυξημένου αρχικού κόστους για την

εγκατάσταση των δεξαμενών αποθήκευσης και του εξατμιστήρα από αλουμίνιο. Επίσης, απαιτούνται άδειες αποθήκευσης και ένα περιοδικό κόστος ανανέωσης. Παρόλα αυτά, το λειτουργικό κόστος μειώνεται δραματικά όταν συγκριθεί με τις χρεώσεις ενοικίασης που σχετίζονται με τις φιάλες και το κόστος μεταφοράς τους. Επιπλέον, στα μειονεκτήματα των φιαλών συμπεριλαμβάνεται και η εναπομένουσα ποσότητα αερίου, η οποία δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί.

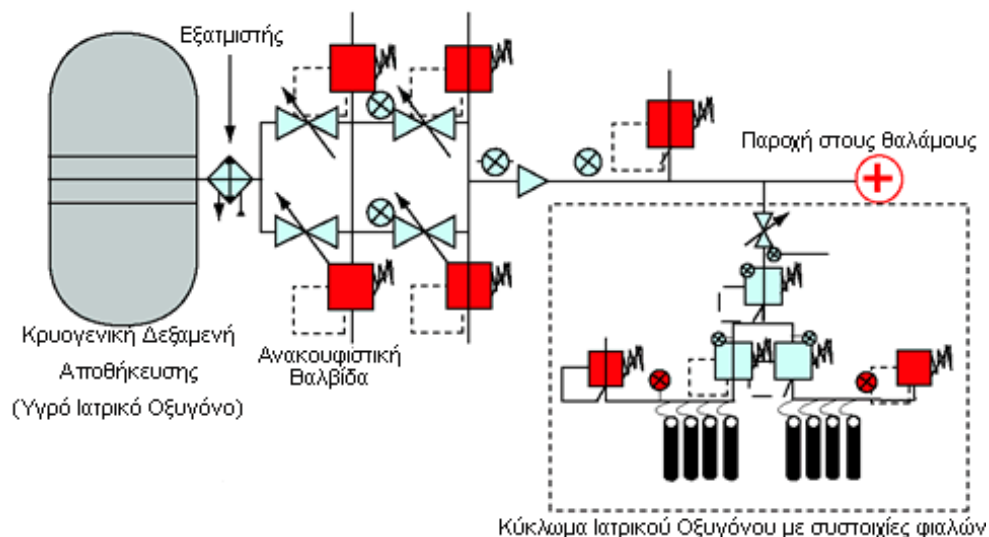
Για να γίνουν πιο ανταγωνιστικές, οι εταιρίες παραγωγής αερίων παρέχουν πακέτα προώθησης των προϊόντων τους, τα οποία περιλαμβάνουν ολόκληρη την εγκατάσταση και τις μετέπειτα εργασίες συντήρησης εξολοκλήρου από εκείνες.

Η ασφάλεια επίσης παίζει σημαντικό ρόλο στο υγρό ιατρικό οξυγόνο. Ο χειρισμός και η λειτουργία των διατάξεων του υγρού οξυγόνου είναι αρκετά ασφαλή σε σύγκριση με τις φιάλες και ο βασικός λόγος είναι η αναγκαιότητα αποθήκευσης των υπό πίεση φιαλών. Ενώ το υγρό ιατρικό οξυγόνο αποθηκεύεται στην δεξαμενή αποθήκευσης υπό μέγιστη πίεση $6 \text{ kg(f)}/\text{cm}^2$, το οξυγόνο των φιαλών συμπιέζεται και εμφιαλώνεται υπό πίεση $150 \text{ kg(f)}/\text{cm}^2$. Η διαχείριση των φιαλών επίσης, απαιτεί ειδική μέριμνα, κυρίως όσον αφορά τις βαλβίδες. Ενώ υπάρχουν κίνδυνοι που σχετίζονται με τις κρυογονικές ιδιότητες του υγρού οξυγόνου, το εκπαιδευμένο και ειδικευμένο προσωπικό μπορεί να το χειριστεί αρκετά πιο απλά, διασφαλίζοντας ταυτόχρονα την ευκολία και την φιλικότητα του προϊόντος.

Το υγρό ιατρικό οξυγόνο αποθηκεύεται συνήθως σε κρυογονικές δεξαμενές, οι οποίες έχουν διπλά τοιχώματα και είναι μονωμένες αεροστεγώς. Το εσωτερικό τοίχωμα της δεξαμενής είναι κατασκευασμένο από ανοξείδωτα χαλυβδοέλασματα, ειδικά για αποθήκευση ρευστών σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ($-182,97^\circ\text{C}$). Το εξωτερικό τοίχωμα είναι κατασκευασμένο από ανθρακούχα χαλυβδοέλασματα ST 37-2 βαμμένα εξωτερικά με διαδοχικές στρώσεις κατάλληλων χρωμάτων, με την τελική στρώση λευκής απόχρωσης ^[20]. Ο χώρος μεταξύ των δύο τοιχωμάτων είναι γεμισμένος με μονωτικό υλικό συνήθως περλίτη σε μορφή σκόνης και βρίσκεται υπό κενό αέρος. Με αυτόν τον τρόπο η εσωτερική θερμοκρασία παραμένει σταθερή και ανεπηρέαστη από το εξωτερικό περιβάλλον. Έτσι εμποδίζεται η εισαγωγή θερμότητας και η εξάτμιση του υγρού οξυγόνου. Η αποθήκευση του υγρού οξυγόνου στο εσωτερικό πραγματοποιείται σε θερμοκρασία σχεδόν -183°C . Η πίεση λειτουργίας της δεξαμενής είναι κατ' ελάχιστον 10 bar και η πίεση δοκιμής κατ' ελάχιστο 20 bar ^[21]. Διάφορες διατάξεις, όπως μετρητές πίεσης, παρακολουθούν την

πίεση της αέριας φάσης του υγρού οξυγόνου της δεξαμενής, ενώ οι διαφορικοί μετρητές πίεσης ελέγχουν την στάθμη του περιεχομένου για την αποφυγή περιπτώσεων συσσώρευσης της πίεσης και την αποτροπή εκτάκτων καταστάσεων. Ένας ρυθμιστής πίεσης διατηρεί σταθερή την πίεση των ατμών στο εσωτερικό της δεξαμενής. Ο εξατμιστής είναι κατάλληλα υπολογισμένος να αντέχει στις προδιαγεγραμμένες πιέσεις και να εξασφαλίζει την εξάτμιση (για όλες τις επικρατούσες στην περιοχή θερμοκρασίες περιβάλλοντος) της απαιτούμενης ποσότητας οξυγόνου κατά τις ώρες αιχμής της μέγιστης ζήτησης ^[2]. Το υγρό ιατρικό οξυγόνο μεταγγίζεται στην δεξαμενή από τις κρυογονικές δεξαμενές των φορητών, μέσω ειδικά σχεδιασμένων σωληνώσεων.

Το υγρό ιατρικό οξυγόνο διευρύνεται σημαντικά σε όγκο όταν εκτίθεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και αυτήν την ιδιότητα την εκμεταλλευόμαστε κατά τον σχεδιασμό του δικτύου. Το υγρό οξυγόνο της δεξαμενής διέρχεται μέσω ενός δικτύου εξάτμισης, συνήθως κατασκευασμένου από αλουμίνιο, όπου έρχεται σε επαφή με τις συνθήκες του περιβάλλοντος και αλλάζει κατάσταση από υγρό σε ατμός. Η έξοδος του, στη συνέχεια, ελέγχεται με βαλβίδες ρύθμισης της πίεσης και τροφοδοτείται στις διάφορες μονάδες του νοσοκομείου.



Εικόνα 1.2: Σύστημα παροχής Ιατρικού Οξυγόνου με εφεδρεία

Ως ένα σημαντικό νοσοκομειακό σύστημα, η κεντρική παροχή οξυγόνου θα πρέπει να σχεδιάζεται με υποχρεωτική εφεδρεία, ώστε να προλαμβάνεται περίπτωση αστοχίας του συστήματος (Εικόνα 1.2). Τα περισσότερα νοσοκομεία σε αστικές

περιοχές χρησιμοποιούν συστήματα υγρού ιατρικού οξυγόνου (με κύριες και αποθεματικές δεξαμενές) ως την κύρια κεντρική πηγή εφοδιασμού, ενώ χρησιμοποιούν ως εφεδρικά, συστήματα με συστοιχίες φιαλών. Για να μειωθεί ο κίνδυνος της διακοπής του εφοδιασμού θα πρέπει τα εφεδρικά συστήματα να έχουν φυσικά χωρισμένες γραμμές τροφοδοσίας. Η αδιάλειπτη τροφοδοσία από όλες τις πηγές είναι δυνατή χάρις σε ένα σύστημα διαφορικής πίεσης, έτσι ώστε η εν αναμονή πηγή να μπαίνει δε λειτουργία στιγμιαία κάθε φορά που υπάρχει μια πτώση της πίεσης στην αρχική πηγή τροφοδοσίας.

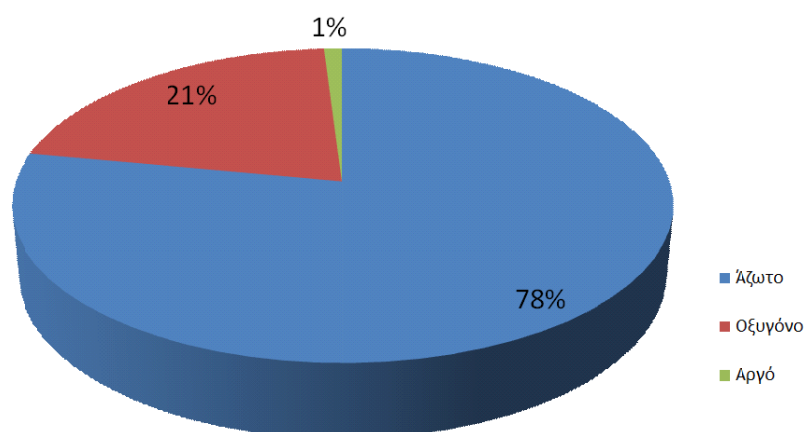
1.6 Μέθοδοι παραγωγής οξυγόνου

1.6.1 Εισαγωγή

Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι για τον διαχωρισμό του αέρα και την παραγωγή αέρα εμπλουτισμένου σε οξυγόνο. Οι τρέχουσες τεχνολογίες για την παραγωγή οξυγόνου χωρίζονται σε τέσσερις κύριες κατηγορίες ^[21] :

1. Κρυογονική
2. Μεμβράνες
3. Χημική μέθοδος
4. Προσρόφηση

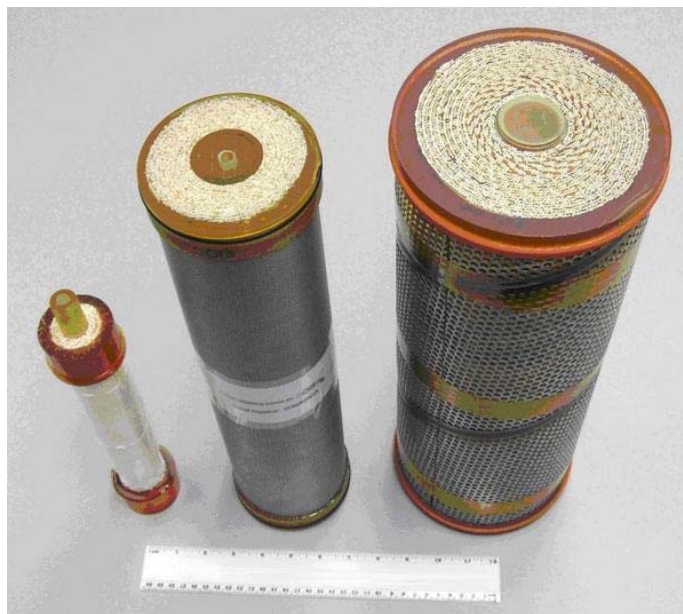
Οι τρεις πρώτες τεχνικές είναι οι πιο διαδεδομένες και χρησιμοποιούν τον ατμοσφαιρικό αέρα ως πρώτη ύλη. Ο ατμοσφαιρικός αέρας αποτελείται κυρίως από άζωτο, οξυγόνο και αργό. Στην εικόνα 1.3 απεικονίζεται η σύσταση του σε ποσοστά.



Εικόνα 1.3: Σύσταση του ατμοσφαιρικού αέρα

1.6.2 Μεμβράνες

Η μεμβράνη είναι μια περατή ή ημιπερατή φάση, συχνά ένα λεπτό πολυμερές ή άλλης φύσης υλικό, που περιορίζει την κίνηση ορισμένων συστατικών. Η μεμβράνη είναι υλικό διαμορφωμένο σαν λεπτό στρώμα ή στοιβάδα, που παρεμβάλλεται ανάμεσα σε δύο ρευστές φάσεις (μίγματα ή διαλύματα) και το οποίο είναι διαπερατό από τα συστατικά αυτών των δύο φάσεων. Όμως, επειδή κάθε συστατικό έχει διαφορετική δυνατότητα διέλευσης μέσω της μεμβράνης, μπορούμε να επιβάλλουμε, με τη βοήθεια κατάλληλης κινητήριας δύναμης (π.χ. πίεση) τη μετακίνηση υλικού από τη μία φάση προς την άλλη και έτσι, να πάρουμε διαφορετικές συστάσεις στην πλευρά προς την οποία γίνεται η κίνηση σε σχέση με την άλλη πλευρά. Δηλαδή, αυτή η επιπρόσθετη φάση συνιστά έναν φραγμό μεταξύ ενός ρεύματος τροφοδότησης προς διαχωρισμό και ενός ρεύματος προϊόντων. Η μεμβράνη ελέγχει τους σχετικούς ρυθμούς μεταφοράς των συστατικών μέσω αυτής και χωρίζει την τροφοδοσία σε ένα ρεύμα εμπλουτισμένο σε συγκεκριμένα συστατικά και ένα χαμηλής συγκέντρωσης σε αυτά ^[22].



Εικόνα 1.4: Μεμβράνες για το διαχωρισμό του ατμοσφαιρικού αέρα ^[23]

Η μέθοδος διαχωρισμού με μεμβράνες χρησιμοποιεί υλικά με υψηλή επιλεκτικότητα σε οξυγόνο ώστε να συντελεστεί ο διαχωρισμός του από το άζωτο και το αργό. Η μέθοδος αυτή οδηγεί σε υψηλή ανάκτηση σε οξυγόνο. Οι μεμβράνες είναι σχεδιασμένες ώστε να επιτρέπουν τα μόρια του οξυγόνου να περάσουν, ενώ

λειτουργούν ως φράγμα για τα μόρια του αζώτου και του αργού ^[13]. Η κινητήρια δύναμη για τον διαχωρισμό των αερίων είναι η διαφορά μερικής πίεσης διαμέσου της μεμβράνης. Επίσης ως κινητήριες δυνάμεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν η διάχυση και η διαφορά δυναμικού.

Οι μεμβράνες αποτελούν μια απλή και φθηνή μέθοδο για την παραγωγή οξυγόνου σε σύγκριση με τις άλλες μεθόδους. Το κύριο μειονέκτημα των μεμβρανών είναι ότι το εμβαδόν επιφάνειας τους πρέπει να είναι αρκετά μεγάλο. Ορισμένες κεραμικές μεμβράνες επιτρέπουν τον διαχωρισμό με μικρότερη επιφάνεια, αλλά απαιτείται ηλεκτρικό ρεύμα μεγάλης έντασης. Αυτό οδηγεί σε προβλήματα που αφορούν την ασφάλεια, εξαιτίας του ρεύματος, αλλά και της θερμότητας που παράγεται. Ο εξοπλισμός, που χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό, εξαρτάται από τον τύπο της μεμβράνης. Για παράδειγμα οι μεμβράνες που χρησιμοποιούν ως κινητήρια δύναμη την διαφορά πίεσης απαιτούν εξοπλισμό που αποτελείται από έναν συμπιεστή του αέρα και πρέπει η όλη διάταξη να είναι σχεδιασμένη ώστε να αντέχει τις πιέσεις που ασκούνται.

1.6.3 Κρυογονικός διαχωρισμός του αέρα

Η κρυογονική μέθοδος διαχωρισμού αερίων αποτελεί την κυρίαρχη διεργασία για την παραγωγή 99% οξυγόνου σε μεγάλες ποσότητες. Η τεχνολογία της απόσταξης που χρησιμοποιείται ως βάση της μεθόδου, περιλαμβάνει την ψύξη του ατμοσφαιρικού αέρα μέχρι που περνάει στην υγρή φάση και έπειτα ακολουθεί η επιλεκτική απόσταξη των συστατικών του στα διάφορα σημεία βρασμού. Με την διαδικασία αυτή μπορούν να παραχθούν αέρια υψηλής καθαρότητας, αλλά είναι ενεργοβόρα και γι' αυτό προτιμάται για μέτρια και μεγάλη παραγωγή ^[24]. Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι τα διαχωρισμένα συστατικά του ατμοσφαιρικού αέρα μπορούν να πωληθούν σε υγρή μορφή. Ένα λίτρο υγρού οξυγόνου είναι ισοδύναμο με 860 λίτρα οξυγόνου σε αέρια μορφή στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας 293 K και πίεσης 1 atm. Αυτό το χαρακτηριστικό είναι η βασική αιτία που ο κρυογονικός διαχωρισμός είναι η κυρίαρχη μέθοδος παραγωγής καθαρού οξυγόνου.

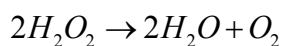


Εικόνα 1.5: Μονάδα Κρυογονικού διαχωρισμού του αέρα ^[25].

Η κρυογονική παραγωγή δεν είναι ιδανική για την επί τόπου παραγωγή στα νοσοκομεία, επειδή απαιτεί ογκώδη εξοπλισμό και επίσης η διαδικασία της απόσταξης ενέχει κινδύνους για την ασφάλεια. Οι κρυογονικές μονάδες απόσταξης για τον διαχωρισμό του ατμοσφαιρικού αέρα, δεν είναι ενεργειακά αποδοτικές σε σύγκριση με τις άλλες μεθόδους όταν η απαιτούμενη ποσότητα καθαρού οξυγόνου είναι μικρότερη από 60 τόνους την ημέρα ^[13].

1.6.4 Χημική μέθοδος παραγωγής οξυγόνου

Το οξυγόνο μπορεί να παραχθεί μέσω χημικών αντιδράσεων, από τις οποίες απελευθερώνεται σε αέρια μορφή, από μια χημική του ένωση. Συνεπώς με τον όρο χημική εννοούμε ότι το οξυγόνο πριν την παραγωγή του βρίσκεται σε μορφή, άλλη από εκείνη του αερίου διατομικού οξυγόνου. Ως πηγές οξυγόνου χρησιμοποιούνται κυρίως τα ανόργανα υπεροξειδία, χλωρικά ή υπερχλωρικά, καθώς και τα οζονίδια. Η χημική αντίδραση είναι συνήθως εξώθερμη και καθιστά την παραγωγή του οξυγόνου επικίνδυνη για πρόκληση πυρκαγιάς. Το πιο γνωστό παράδειγμα χημικά δεσμευμένου, αλλά διαθέσιμου οξυγόνου είναι το υπεροξείδιο του υδρογόνου, H_2O_2 . Το H_2O_2 αποσυντίθεται εξώθερμα και δίνει νερό και αέριο οξυγόνο, σύμφωνα με την παρακάτω χημική αντίδραση:



Η παραπάνω αντίδραση, χωρίς την παρουσία καταλύτη, πραγματοποιείται αυθόρμητα και είναι σχετικά αργή. Με την προσθήκη καταλύτη όμως, (όπως καταλάση, υπεροξειδάση, διοξειδίου του μαγγανίου, σιδήρου και πολλών άλλων) η αντίδραση επιταχύνεται σημαντικά ^[4].

Η χημική μέθοδος χρησιμοποιείται για την παραγωγή περιορισμένων ποσοτήτων οξυγόνου, για την υποστήριξη της ζωής, σε υποβρύχια, αεροσκάφη και διαστημόπλοια.

1.6.5 Παραγωγή οξυγόνου με προσρόφηση

Η μέθοδος παραγωγή οξυγόνου με προσρόφηση χρησιμοποιείται στις γεννήτριες παραγωγής οξυγόνου, οι οποίες αποτελούν και το αντικείμενο της παρούσας εργασίας. Στα επόμενα κεφάλαια παρουσιάζονται αναλυτικά οι αρχές της προσρόφησης και ειδικότερα της μεθόδου προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης (Pressure Swing Adsorption – P.S.A.), η οποία είναι και η πιο διαδεδομένη για την συγκεκριμένη εφαρμογή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.

Προσρόφηση

2.1 Εισαγωγή

Η προσρόφηση αποτελεί ένα επιφανειακό φαινόμενο κατά το οποίο πραγματοποιείται συσσώρευση ή αύξηση της συγκέντρωσης μιας ουσίας στην επιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων. Η φάση, στην επιφάνεια της οποίας συμβαίνει η προσρόφηση, ονομάζεται «προσροφητικό μέσο» ή «προσροφητής», ενώ η ουσία που προσροφάται χαρακτηρίζεται ως «προσροφημένη ουσία». Η προσρόφηση χαρακτηρίζεται από την έλξη του προσροφημένου υλικού (αερίου ή υγρού) στη επιφάνεια του προσροφητή, ο οποίος είναι συνήθως ένα πορώδες στερεό. Η αλληλεπίδραση αυτή συνίσταται από διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ μόνιμων διπόλων, στιγμιαίων διπόλων και τετραπολικές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις που είναι γνωστές ως δυνάμεις Van der Waal's ^[26]. Η επιλεκτική συγκέντρωση των μορίων όταν βρίσκονται σε εγγύτητα στην επιφάνεια του προσροφητή είναι αποτέλεσμα των επιφανειακών δυνάμεων. Οι μικρής εμβέλειας (αποθητικές) και οι μεγάλης εμβέλειας (ελκτικές) δυνάμεις μεταξύ του προσροφημένου αερίου και του προσροφητή αλληλοεξισορροπούνται κατά την προσρόφηση. Ένα μόριο αερίου το οποίο βρίσκεται πλησίον μιας επιφάνειας στερεού υπόκειται σε μείωση της δυναμικής του ενέργειας, ως συνέπεια της αλληλεπίδρασης με τα άτομα (ή μόρια) του στερεού σώματος ^[27]. Τα μόρια του αερίου ως αποτέλεσμα τείνουν να συγκεντρώνονται σε αυτή τη περιοχή και κατά αυτόν τον τρόπο η μοριακή συγκέντρωση πλησίον της επιφάνειας είναι σημαντικά μεγαλύτερη από εκείνη της ελεύθερης φάσης του αερίου. Η ισχύς των επιφανειακών δυνάμεων εξαρτάται από την φύση τόσο του στερεού, όσο και της προσροφημένης ουσίας. Η προσρόφηση είναι σχεδόν πάντα εξώθερμη διεργασία ^[26]. Η φυσική προσρόφηση (η οποία διαχωρίζεται από την χημική προσρόφηση ή χημειορόφηση που αφορά τον διαμοιρασμό ή την ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ του προσροφημένου υλικού και του προσροφητή) ενός αερίου ή υγρού, τυπικά χαρακτηρίζεται από την απελευθέρωση 10 έως 40 KJ mol⁻¹ θερμότητας η οποία είναι κοντά στις τιμές που σχετίζονται με την θερμότητα που απελευθερώνεται κατά την υγροποίηση των αερίων.

Αναλυτικότερα οι μηχανισμοί μέσω των οποίων τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή είναι οι εξής ^[28]:

- Φυσική προσρόφηση: Η προσρόφηση αυτή οφείλεται στις ελκτικές μοριακές δυνάμεις Van der Waals, όπου τα προσροφημένα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης.
- Χημική προσρόφηση: Η προσρόφηση αυτού του τύπου οφείλεται σε διάφορες χημικές δυνάμεις, όπως δεσμούς υδρογόνου και αλληλεπιδράσεις δίπολων. Η χημική αντίδραση συμβαίνει στην επιφάνεια και υπάρχει χημικός δεσμός μεταξύ του προσροφημένου μορίου και των ατόμων της επιφανείας.
- Ηλεκτροστατική προσρόφηση: Στην περίπτωση που η προσρόφηση οφείλεται σε ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης έχουμε την ειδική περίπτωση των ιονταλλακτών, όπου το διαλυμένο ιόν συγκρατείται στην επιφάνεια του στερεού από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία.

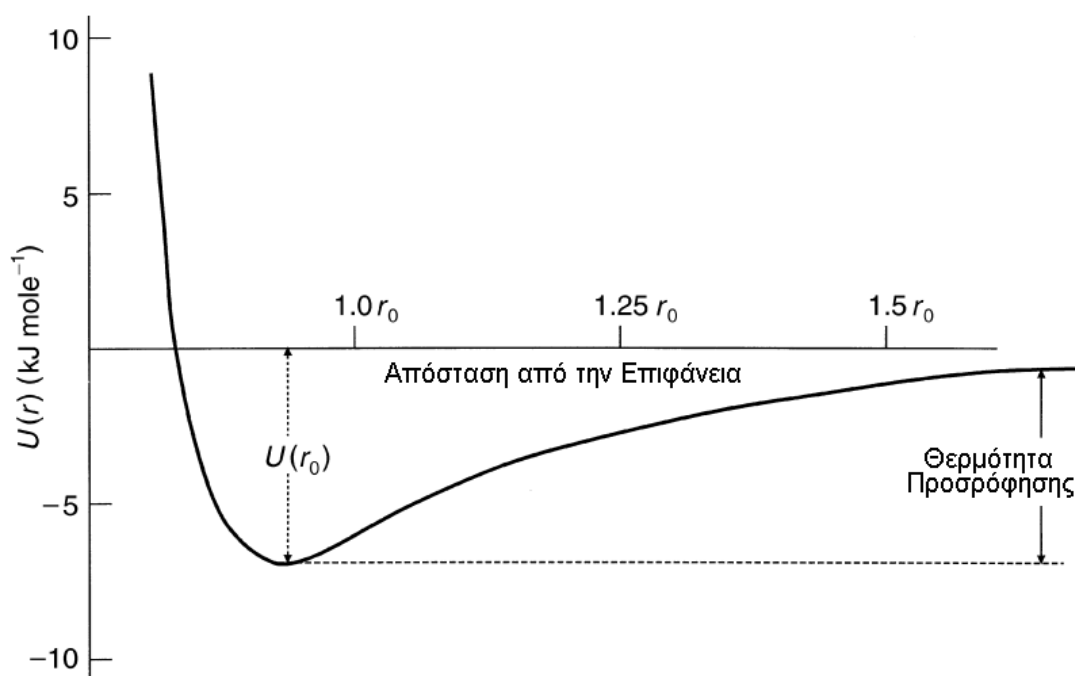
2.2 Δυνάμεις και ενέργεια κατά την προσρόφηση

Όταν ένα μόριο, το οποίο έχει τρεις βαθμούς ελευθερίας, προσεγγίσει μια επιφάνεια ενός προσροφητή, τουλάχιστον ένας βαθμός ελευθερίας χάνεται εξαιτίας της έλξης από την επιφάνεια και τον περιορισμό στην κίνηση του κατά μήκος αυτής ^[26]. Τα πεδία δυνάμεων που σχετίζονται με τα μόρια στην αέρια φάση, καθώς προσεγγίζουν το ένα το άλλο, μπορούν να υπολογιστούν από την εξίσωση της δυναμικής τους ενέργειας ^{[29] [30]}, η οποία περιλαμβάνει έναν όρο που σχετίζεται με τις ελκτικές μοριακές δυνάμεις (αντίστροφα ανάλογες με την έκτη δύναμη της απόστασης μεταξύ των μορίων) και ένα όρο με τις απωστικές δυνάμεις (αντίστροφα ανάλογες με την δωδέκατη δύναμη της μεταξύ τους απόστασης). Όπως είναι προφανές, όταν ένα μόριο της προσροφημένης ουσίας πλησιάσει την επιφάνεια ενός στερεού προσροφητή, τότε αλληλεπιδρά ταυτόχρονα, με ένα μεγάλο αριθμό ατόμων που βρίσκονται στο κρυσταλλικό πλέγμα του προσροφητή. Παρακάτω, απεικονίζεται η γραφική παράσταση της δυναμικής ενέργειας ενός συστήματος προσρόφησης και της θερμότητας που εκλύεται, η οποία έχει υπολογιστεί από πειραματικά δεδομένα και υπολογιστικές μεθόδους. Η συνάρτηση της δυναμικής ενέργειας $U(r)$ (το άθροισμα όλων των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ενός μορίου προσροφημένης ουσίας και των μορίων στο πλέγμα του προσροφητή) διέρχεται από ένα ελάχιστο, γνωστό ως

πηγάδι δυναμικού, του οποίου το βάθος $U(r_0)$ είναι η ενέργεια της προσρόφησης στην θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός και έχει τιμή αρκετά kJ ανά $mole$. Για ένα δεδομένο σύστημα προσροφητή – προσροφημένης ουσίας, το $U(r_0)$ είναι περίπου ίσο με την μετρούμενη θερμότητα της προσρόφησης. Οι τιμές της θερμότητας προσρόφησης μπορούν να βρεθούν από πειράματα θερμιδομέτρησης ή από τις ισόθερμες και ισοβαρείς καμπύλες προσρόφησης. Η φυσική προσρόφηση είναι μια εξώθερμη διεργασία και παράγεται πάντα θερμότητα όταν εκείνη συμβαίνει. Η έκλυση αυτή της θερμότητας, εξηγείται με τους νόμους της θερμοδυναμικής. Όταν πραγματοποιείται μια αυθόρμητη διεργασία (η φυσική προσρόφηση ενός αερίου σε μια πορώδη επιφάνεια είναι μια τέτοια διεργασία), συντελείται μείωση στην ελεύθερη ενέργεια *Gibbs* ($\Delta G < 0$). Επιπλέον πραγματοποιείται μείωση στην εντροπία (ΔS) επειδή τα μόρια του αερίου χάνουν έναν βαθμό ελευθερίας όταν προσροφώνται. Συνεπώς, σύμφωνα με την παρακάτω θερμοδυναμική έκφραση για την ελεύθερη ενέργεια *Gibbs*

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.1)$$

το ΔH (η θερμότητα που εκλύεται) μειώνεται επίσης.



Εικόνα 2.1: Διάγραμμα της δυναμικής ενέργειας συναρτήσει της απόστασης κατά την προσρόφηση.

2.3 Ισορροπία Προσρόφησης

Η ισορροπία προσρόφησης προσφέρει τις πιο σημαντικές πληροφορίες για την κατανόηση του φαινομένου της προσρόφησης. Ανεξάρτητα από τον αριθμό των συστατικών τα οποία εμπεριέχονται σε ένα μίγμα και είναι παρόντα σε ένα σύστημα, η ισορροπία προσρόφησης των καθαρών συστατικών είναι απαραίτητη για την εκτίμηση της ποσότητας των συστατικών που μπορούν να προσροφηθούν από ένα στερεό προσροφητή. Αυτή η πληροφορία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μελέτη της κινητικής προσρόφησης συστημάτων πολλών συστατικών ^[31]. Κατά την προσρόφηση αερίων σε μια επιφάνεια, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια αυξάνει μέχρι μια ορισμένη τιμή. Περαιτέρω προσρόφηση μορίων συνεπάγεται αποδέσμευση των ήδη προσροφημένων. Παρατηρείται δηλαδή μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της αέριας φάσης και της συγκέντρωσής της προσροφημένης φάσης στην επιφάνεια του προσροφητή. Για συνθήκες ισορροπίας με σταθερή θερμοκρασία, η σχέση μεταξύ της ποσότητας της προσροφηθείσας ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή και της συγκέντρωσης της απομένουσας ουσίας, ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης. Η ισόθερμη προσρόφησης συνεπώς αντιπροσωπεύει την σχέση ισορροπίας της συγκέντρωσης, στην προσροφημένη φάση και στην αέρια ^[32].

2.3.1 Νόμος *Henry*

Το στρώμα προσρόφησης στην επιφάνεια του στερεού προσροφητή μπορεί να θεωρηθεί ως μια ξεχωριστή φάση με την θερμοδυναμική έννοια. Η ισορροπία του αερίου που περιβάλλει τον προσροφητή διέπεται από τους νόμους της θερμοδυναμικής. Η φυσική προσρόφηση μιας ουσίας, από την αέρια της φάση, είναι μια εξώθερμη διεργασία. Συνεπώς, η ισορροπία ευνοεί την προσρόφηση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και την εκρόφηση σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Σε αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις, η σχέση ισορροπίας γενικά προσεγγίζει μια γραμμική μορφή (Νόμος του *Henry*) ^[27] :

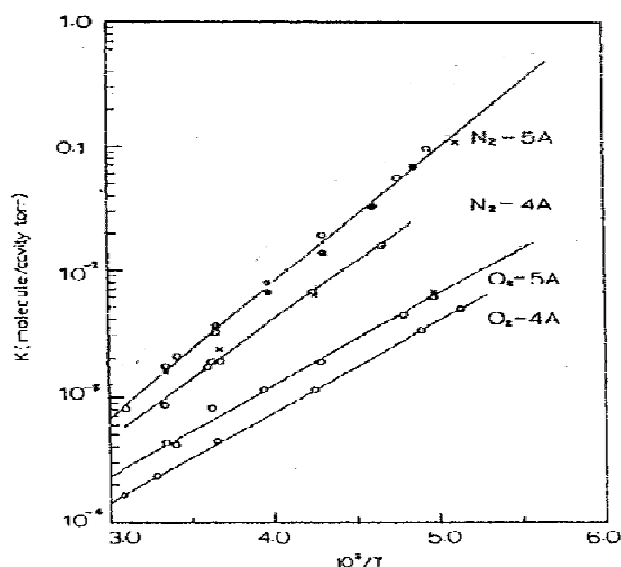
$$q = K' P \quad \text{ή} \quad q = K C \quad (2.2)$$

όπου q είναι η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας, P είναι η μερική πίεση του αερίου, C είναι η συγκέντρωση της αέριας φάσης και η σταθερά K' ή K αναφέρεται ως σταθερά του *Henry*. Είναι φανερό ότι η σταθερά του *Henry* είναι η σταθερά

ισορροπίας της προσρόφησης και η εξάρτηση της από την θερμοκρασία ακολουθεί τις σχέσεις *van't Hoff*:

$$K' = K_0' e^{-\Delta H/RT} \text{ ή } K = K_0 e^{-\Delta U/RT} \quad (2.3)$$

όπου $\Delta H = \Delta U - RT$ είναι η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την προσρόφηση, ΔU είναι η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας, R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T είναι η απόλυτη θερμοκρασία. (Για μια εξώθερμη διεργασία οι όροι ΔH και ΔU έχουν αρνητικές τιμές και γι' αυτό το λόγο η σταθερά του *Henry* μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας). Στην εικόνα (2.2) φαίνεται ένα αντιπροσωπευτικό διάγραμμα για την εξάρτηση της σταθεράς *Henry* από την θερμοκρασία, κατά την προσρόφηση οξυγόνου και αζώτου σε ζεόλιθο τύπου A [27].



Εικόνα 2.2: Η εξάρτηση της σταθεράς K του νόμου του *Henry* από την θερμοκρασία κατά την προσρόφηση O_2 και N_2 σε ζεόλιθο τύπου A.

2.3.2 Η εξίσωση του *Langmuir*

Ο *Langmuir* (1918) [33] ήταν ο πρώτος που πρότεινε μια συνεκτική θεωρία για την προσρόφηση σε επίπεδες επιφάνειες βασιζόμενος στην κινητική θεωρία σύμφωνα με την οποία υπάρχει συνεχής πρόσκρουση μορίων πάνω σε μια επιφάνεια και μια αντίστοιχη εκρόφηση μορίων από την επιφάνεια, έτσι ώστε να διατηρείται μηδενικός ο ρυθμός της συσσώρευσης στην επιφάνεια κατά την ισορροπία [31].

Οι υποθέσεις του μοντέλου του *Langmuir* είναι οι παρακάτω:

1. Η επιφάνεια είναι ομογενής, και αυτό σημαίνει ότι η ενέργεια προσρόφησης είναι σταθερή σε όλες τις περιοχές της.
2. Η προσρόφηση σε μία επιφάνεια είναι τοπική και αυτό σημαίνει ότι τα προσροφημένα άτομα ή μόρια προσροφώνται σε διακριτές θέσεις.
3. Κάθε θέση μπορεί να περιέχει μόνο ένα μόριο ή άτομο της προσροφημένης ουσίας.

Η θεωρία του *Langmuir* βασίζεται στην κινητική αρχή ότι ο ρυθμός της προσρόφησης (ο οποίος είναι ο ρυθμός πρόσκρουσης των μορίων στην επιφάνεια πολλαπλασιασμένη επί ένα συντελεστή πρόσκρουσης, ο οποίος καλείται και συντελεστής προσαρμοστικότητας (accommodation coefficient)) είναι ίσος με τον ρυθμό εκρόφησης από την επιφάνεια.

Ο ρυθμός πρόσκρουσης R_s σε επιφάνεια, σε mole ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα επιφάνειας, σύμφωνα με την κινητική θεωρία των αερίων είναι:

$$R_s = \frac{P}{\sqrt{2\pi MR_g T}} \quad (2.4)$$

όπου P είναι η μερική πίεση του αερίου, M η μάζα του μορίου, T η θερμοκρασία και R_g είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Μια ένδειξη του μεγέθους του ρυθμού πρόσκρουσης των μορίων, μπορεί να λάβει κανείς από τον παρακάτω πίνακα (2.1) όπου παρουσιάζονται οι ρυθμοί για τρεις διαφορετικές πιέσεις.

Πίνακας 2-1: Ο ρυθμός πρόσκρουσης των μορίων για διάφορες τιμές της πίεσης

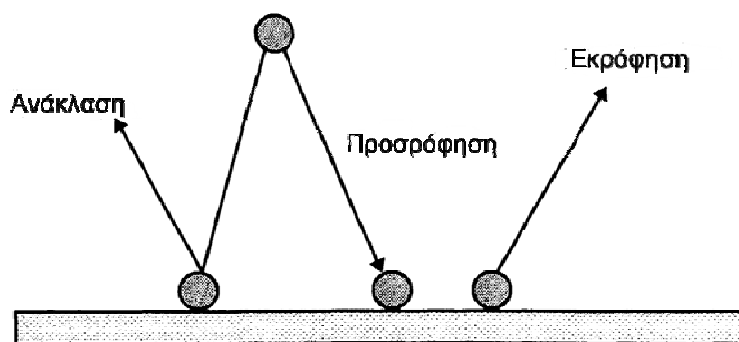
Πίεση P (Torr)	Ρυθμός Πρόσκρουσης Μορίων R_s (molecules/cm ² /sec)
760	3×10^{23}
1	4×10^{20}
10^{-3}	4×10^{17}

Οι παραπάνω τιμές δείχνουν ένα πολύ μεγάλο αριθμό συγκρούσεων μεταξύ των μορίων του αερίου και της επιφάνειας, ακόμη και σε πίεση 10^{-3} Torr.

Ένα κλάσμα των μορίων του αερίου που προσκρούει στην επιφάνεια θα συγκεντρωθεί πάνω σε αυτήν λόγω των επιφανειακών δυνάμεων, μέχρι τα

προσροφημένα αυτά μόρια να εκροφηθούν (εικόνα 2.3). Ο *Langmuir* (1918) ^[33] απέδειξε πειραματικά ότι αυτό το κλάσμα είναι ίσο με την μονάδα, αλλά σε μια πραγματική επιφάνεια, η οποία είναι συνήθως αρκετά διαφορετική από την ιδανική, το κλάσμα είναι πολύ μικρότερο από τη μονάδα. Αν εισάγουμε έναν συντελεστή πρόσκρουσης α (ο οποίος δηλώνει μη ιδανική πρόσκρουση) ο ρυθμός της προσρόφησης σε αριθμό mole που προσροφώνται ανά μονάδα μη κατειλημμένης επιφάνειας και ανά μονάδα χρόνου είναι:

$$R_s = \frac{\alpha P}{\sqrt{2\pi MR_g T}} \quad (2.5)$$



Εικόνα 2.3: Σχηματικό διάγραμμα του μηχανισμού *Langmuir* σε μια επίπεδη επιφάνεια.

Αυτός είναι ο ρυθμός προσρόφησης σε μία μη κατειλημμένη επιφάνεια. Σε μία κατειλημμένη επιφάνεια, όταν τα μόρια του αερίου προσκρούουν στις περιοχές, οι οποίες είναι ήδη κατειλημμένες (δεσμευμένες) με προσροφημένα μόρια, θα εκροφηθούν πολύ γρήγορα, όπως η ανάκλαση από ένα καθρέπτη. Με αυτόν τον τρόπο ο ρυθμός της προσρόφησης σε μία κατειλημμένη επιφάνεια είναι ίση με τον ρυθμό που δίνεται από την σχέση (2.5) πολλαπλασιασμένη με το ποσοστό των ελεύθερων περιοχών, όπως περιγράφεται στην παρακάτω εξίσωση

$$R_a = \frac{\alpha P}{\sqrt{2\pi MR_g T}} (1 - \theta) \quad (2.6)$$

όπου θ είναι η μερική κάλυψη. Με τον όρο R_a περιγράφεται ο αριθμός των moles που προσροφώνται ανά μονάδα επιφάνειας (περιλαμβάνοντας τις κατειλημμένες και τις μη κατειλημμένες περιοχές) και ανά μονάδα χρόνου.

Ο ρυθμός της εκρόφησης από την επιφάνεια είναι ίσος με τον ρυθμό, οποίος αντιστοιχεί στην πλήρη κάλυψη της επιφάνειας (k_d), πολλαπλασιασμένος με τη μερική κάλυψη, δηλαδή:

$$R_d = k_d \theta = k_{d\infty} \exp\left(-\frac{E_d}{R_g T}\right) \theta \quad (2.7)$$

όπου E_d είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της εκρόφησης, η οποία είναι ίση με την θερμότητα της προσρόφησης των φυσικά προσροφημένων ουσιών, αφότου δεν υπάρχει ενεργειακό φράγμα για την φυσική προσρόφηση. Η παράμετρος $k_{d\infty}$ είναι η σταθερά του ρυθμού για εκρόφηση σε άπειρη θερμοκρασία. Το αντίστροφο αυτής της παραμέτρου συμβολίζεται ως:

$$\tau_{d\infty} = \frac{1}{k_{d\infty}} \quad (2.8)$$

Ο μέσος όρος του χρόνου παραμονής της προσρόφησης ορίζεται ως:

$$\tau_a = \tau_{d\infty} e^{E_d/RT} \quad (2.9)$$

Αυτό σημαίνει ότι όσο βαθύτερο είναι το ενεργειακό πηγάδι δυναμικού (υψηλή E_d) τόσο μεγαλύτερος είναι ο μέσος όρος του χρόνου παραμονής της προσρόφησης. Για την φυσική προσρόφηση, ο χρόνος παραμονής στην επιφάνεια έχει τιμές μεταξύ των 10^{-13} με 10^{-9} sec, ενώ για την χημική προσρόφηση ή χημειορόφηση ο χρόνος παραμονής έχει ένα αρκετά μεγαλύτερο εύρος, από 10^{-6} (για την ασθενή χημειορόφηση) μέχρι 10^9 sec για συστήματα όπως η χημική προσρόφηση του CO σε Ni.

Εξισώνοντας τους ρυθμούς της προσρόφησης και της εκρόφησης (σχέσεις 2.6 και 2.7), λαμβάνουμε την ακόλουθη διάσημη ισόθερμη του *Langmuir*, η οποία είναι γραμμένη σε μορφή κλασματικής φόρτωσης (fractional loading) :

$$\theta = \frac{bP}{1+bP} \quad (2.10)$$

όπου θ είναι το πηλίκο του αριθμού των μορίων n της προσροφημένης ουσίας προς τον αριθμό των διακριτών θέσεων $n_{\theta\acute{\epsilon}\sigma\epsilon\iota\varsigma}$ στον όγκο του προσροφητή, δηλαδή $\theta = n/n_{\theta\acute{\epsilon}\sigma\epsilon\iota\varsigma}$, και

$$b = \frac{a \exp(Q/R_g T)}{k_{d\infty} \sqrt{2\pi M R_g T}} = b_{\infty} \exp(Q/R_g T) \quad (2.11)$$

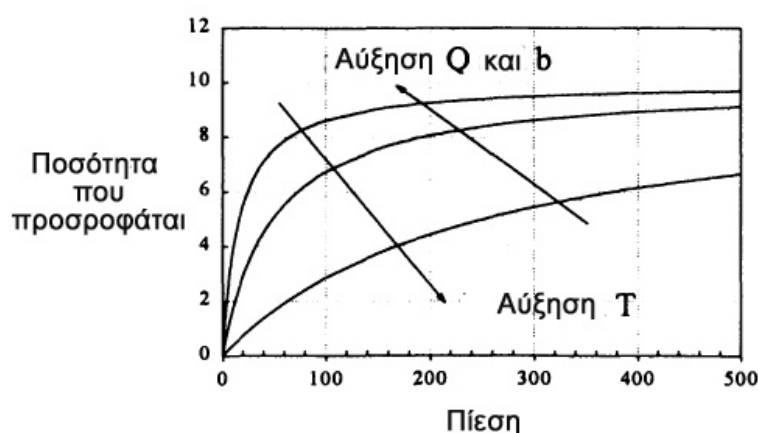
όπου Q είναι η θερμότητα της προσρόφησης και είναι ίση με την ενέργεια ενεργοποίησης της εκρόφησης E_d . Η παράμετρος b καλείται σταθερά συγγένειας ή σταθερά του *Langmuir* και αποτελεί μέτρο για το πόσο ισχυρή είναι η έλξη του προσροφημένου μορίου πάνω σε μία επιφάνεια. Η εκθετική παράμετρος b_{∞} της σταθεράς συγγένειας είναι:

$$b_{\infty} = \frac{a}{k_{d\infty} \sqrt{2\pi M R_g T}} \quad (2.12)$$

και είναι αντιστρόφως ανάλογη με την τετραγωνική ρίζα του μοριακού βάρους. Όταν η πίεση P είναι σε μονάδες *Torr*, το μέγεθος του b_{∞} για το άζωτο έχει υπολογιστεί από τον *Hobson* (1965) ^[34] και είναι ίσο με:

$$b_{\infty} = 5,682 \times 10^{-5} (MT)^{-1/2} \text{ Torr}^{-1}$$

Η εξίσωση της ισόθερμης καμπύλης (σχέση 2.10) μεταπίπτει στην ισόθερμη του νόμου του *Henry*, όταν η πίεση είναι πολύ χαμηλή ($bP \ll 1$), με την ποσότητα που προσροφάται να αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της πίεσης, όπως προβλέπεται από την στατιστική θερμοδυναμική. Όταν η πίεση είναι αρκετά υψηλή, η ποσότητα που προσροφάται φτάνει στον κορεσμό, αφού οι θέσεις προσρόφησης καλύπτονται πλήρως από τα μόρια της προσροφημένης ουσίας (μονοστρωματική κάλυψη, $\theta \rightarrow 1$). Η συμπεριφορά της ισόθερμης καμπύλης (θ συναρτήσει της πίεσης P) απεικονίζεται στην εικόνα (2.4)



Εικόνα 2.4: Η συμπεριφορά της καμπύλης του *Langmuir*

Όταν η σταθερά b του *Langmuir* έχει υψηλή τιμή, η επιφάνεια καλύπτεται περισσότερο με τα μόρια της προσροφημένης ουσίας ως αποτέλεσμα της ισχυρότερης τους έλξης από την επιφάνεια. Ομοίως, όταν η θερμότητα της προσρόφησης Q αυξάνεται, η ποσότητα που προσροφάται γίνεται μεγαλύτερη εξαιτίας του υψηλότερου ενεργειακού φράγματος που πρέπει να ξεπεράσουν τα μόρια της προσροφημένης ουσίας για να επιστρέψουν στην αέρια φάση. Η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει την ποσότητα που προσροφάται για μια δεδομένη τιμή πίεσης. Αυτό οφείλεται στην μεγαλύτερη ενέργεια που χρειάζεται το προσροφημένο μόριο για να περάσει στην αέρια φάση.

Η εξίσωση της ισόθερμης καμπύλης (σχέση 2.10), που είναι γραμμένη στη μορφή της κλασματικής φόρτωσης (fractional loading), δεν είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την συσχέτιση (correlation) των δεδομένων, κυρίως γιατί τα ισοθερμικά δεδομένα συγκεντρώνονται στην μορφή της ποσότητας που προσροφάται συναρτήσει της πίεσης. Αν ορίσουμε ως C_μ την ποσότητα που προσροφάται σε mole ανά μονάδα μάζας ή όγκου και $C_{\mu s}$ την μέγιστη συγκέντρωση προσρόφησης που ανταποκρίνεται σε μια πλήρη, μονοστρωματική κάλυψη, τότε η εξίσωση του *Langmuir* μπορεί να γραφτεί με τους όρους της ποσότητας που προσροφάται που είναι χρήσιμοι για την συσχέτιση δεδομένων:

$$C_\mu = C_{\mu s} \frac{b(T)P}{1 + b(T)P} \quad (2.13)$$

όπου

$$b(T) = b_\infty \exp\left(\frac{Q}{R_g T}\right) \quad (2.14)$$

Η εξάρτηση της σταθεράς b του *Langmuir* με την θερμοκρασία στην σχέση (2.9) είναι $T^{-1/2} \exp(Q/R_g T)$. Η σταθερά b συνεπώς μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας επειδή η θερμότητα της προσρόφησης είναι θετική, δηλαδή η προσρόφηση είναι εξώθερμη διεργασία.

2.3.3 Εμπειρικές ισόθερμες εξισώσεις προσρόφησης

Τα πραγματικά στερεά, εξαιτίας της πολυπλοκότητας των πόρων και της επιφανειακής τους δομής, σπάνια συμφωνούν με την περιγραφή που αφορά τα ιδανικά στερεά και πολύ συχνά οι βασικές εξισώσεις των ισόθερμων προσρόφησης

όπως εκείνη του *Langmuir* δεν περιγράφουν τα δεδομένα καλά, επειδή οι βασικές υποθέσεις της θεωρίας του *Langmuir* δεν ικανοποιούνται πλήρως. Για αυτό το λόγο έχουν προταθεί κατά καιρούς διάφορες ημι-εμπειρικές προσεγγίσεις και τα αποτελέσματά τους, οι εξισώσεις προσρόφησης δηλαδή, έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την περιγραφή των δεδομένων ισορροπίας της προσρόφησης ^[31].

2.3.3.1 Η εξίσωση του *Freundlich*

Η εξίσωση του *Freundlich* είναι από τις παλαιότερες εξισώσεις για την περιγραφή των δεδομένων ισορροπίας. Η ονομασία της ισόθερμης οφείλεται στο γεγονός ότι έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς από τον *Freundlich* (1932) ^[35] παρόλο που την έχουν χρησιμοποιήσει και άλλοι ερευνητές.

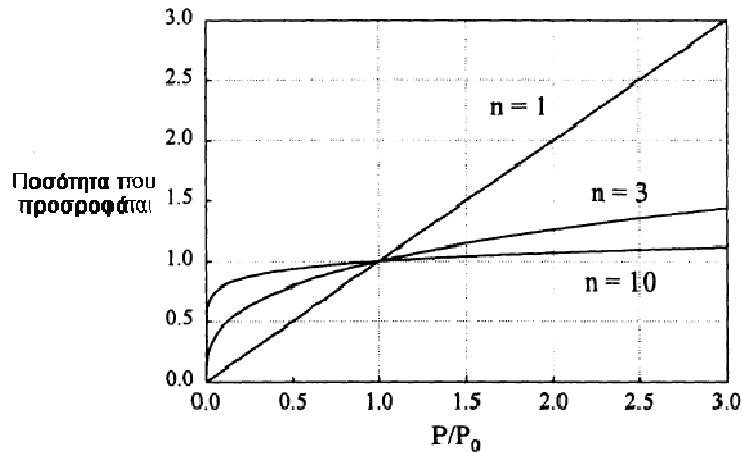
Η εξίσωση έχει την ακόλουθη μορφή

$$C_{\mu} = K P^{1/n} \quad (2.15)$$

όπου C_{μ} είναι η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας και οι συντελεστές K και n είναι εξαρτημένοι από την θερμοκρασία. Η παράμετρος n είναι συνήθως μεγαλύτερη από την μονάδα και όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της τόσο μη γραμμική γίνεται η ισόθερμη καμπύλη προσρόφησης και η συμπεριφορά της ξεφεύγει από την γραμμική ισόθερμη. Για να δείξουμε την συνάρτηση της ποσότητας που προσροφάται σε σχέση με την πίεση φτιάχνουμε το διάγραμμα της ποσότητας $C_{\mu}/C_{\mu 0}$ σε σχέση με την P/P_0 όπως φαίνεται στην εικόνα (2.5). Η σχέση (2.15) γίνεται:

$$\frac{C_{\mu}}{C_{\mu 0}} = \left(\frac{P}{P_0} \right)^{1/n} \quad (2.16)$$

όπου P_0 είναι η πίεση αναφοράς και $C_{\mu 0}$ η ποσότητα που προσροφάται σε πίεση αναφοράς $C_{\mu 0} = K P_0^{1/n}$



Εικόνα 2.5: Διάγραμμα της ποσότητας της προσροφημένης ουσίας συναρτήσει της P/P_0 για διάφορες τιμές του n .

Όπως βλέπουμε από το παραπάνω διάγραμμα όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της παραμέτρου n τόσο περισσότερο μη γραμμική γίνεται η ισόθερμη προσρόφησης και αν το n γίνει μεγαλύτερο από 10, η ισόθερμη προσεγγίζει την λεγόμενη ορθογώνια (ή μη αναστρέψιμη) ισόθερμη. Ο όρος "μη αναστρέψιμη" χρησιμοποιείται επειδή η πίεση πρέπει να πάρει μια πολύ χαμηλή τιμή πριν τα προσροφημένα μόρια εκροφηθούν από την επιφάνεια.

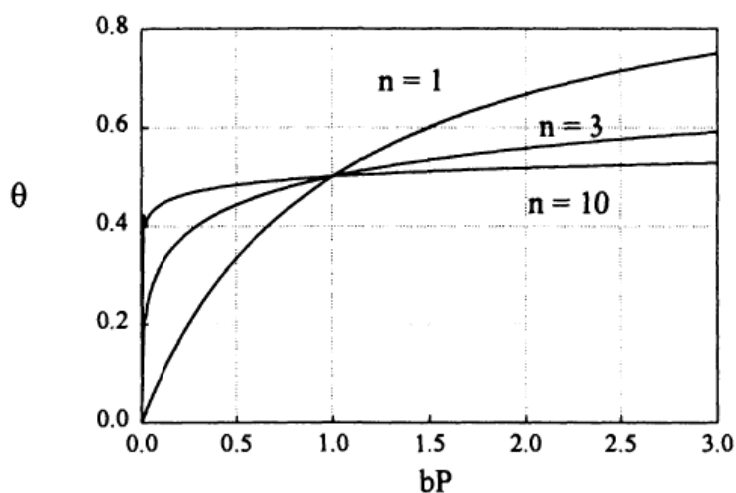
Η εξίσωση του *Freundlich* χρησιμοποιείται για να περιγράψει την προσρόφηση αερίων σε προσροφητές με ετερογενή κυρίως επιφάνειες, με την προϋπόθεση ότι το εύρος τιμών της πίεσης δεν είναι μεγάλο, αφού η ισόθερμη εξίσωση δεν υπακούει ακριβώς στο νόμο του *Henry* στις χαμηλές πιέσεις και δεν έχει πεπερασμένο όριο, όταν η πίεση γίνει πολύ υψηλή. Συνεπώς η εξίσωση έχει ισχύ για ένα στενό εύρος τιμών της πίεσης.

2.3.3.2 Εξίσωση *Sips* (*Langmuir – Freundlich*)

Αναγνωρίζοντας το πρόβλημα της συνεχόμενης αύξησης της ποσότητας που προσροφάται και της πίεσης στην εξίσωση του *Freundlich*, ο *Sips* (1948) ^[36] πρότεινε μια εξίσωση παρόμοια σε μορφή με την εξίσωση του *Freundlich* αλλά με πεπερασμένο όριο όταν η πίεση γίνεται υψηλή.

$$C_{\mu} = C_{\mu s} \frac{(bP)^{1/n}}{1 + (bP)^{1/n}} \quad (2.17)$$

Η μορφή της παραπάνω εξίσωσης μοιάζει με την εξίσωση του *Langmuir*. Η διαφορά της βρίσκεται στην πρόσθετη παράμετρο n που εμπεριέχεται στην εξίσωση *Sips*. Αν η παράμετρος n γίνει ίση με την μονάδα, η εξίσωση *Sips* μεταπίπτει στην εξίσωση *Langmuir*, η οποία περιγράφει τις ιδανικές επιφάνειες. Συνεπώς η παράμετρος n μπορεί να θεωρηθεί ότι χαρακτηρίζει την ετερογένεια ενός συστήματος. Η ετερογένεια μπορεί να αφορά τόσο τον στερεό προσροφητή, όσο και την προσροφημένη ουσία ή ένα συνδυασμό και των δύο. Η παράμετρος n είναι συνήθως μεγαλύτερη από την μονάδα και όσο μεγαλύτερη είναι, τόσο πιο ετερογενές είναι το σύστημα. Στην εικόνα (2.6) φαίνεται η συμπεριφορά της εξίσωσης *Sips* για διάφορες τιμές της παραμέτρου n . Παρατηρούμε ότι οι καμπύλες είναι παρόμοιες με εκείνες της εξίσωσης *Freundlich*, με την διαφορά ότι υπάρχει ένα πεπερασμένο όριο κορεσμού, όταν η πίεση γίνει πολύ υψηλή. Παρόλα αυτά, η εξίσωση *Sips* μοιράζεται το ίδιο μειονέκτημα με την ισόθερμη *Freundlich*, αφού καμία από τις δύο δεν έχει τη σωστή συμπεριφορά σε χαμηλή πίεση, δηλαδή δεν εμφανίζουν σωστά το όριο του νόμου του Henry. Η ισόθερμη εξίσωση *Sips* αναφέρεται συχνά στην βιβλιογραφία ως εξίσωση *Langmuir-Freundlich* επειδή αποτελεί έναν συνδυασμό των εξισώσεων του *Langmuir* και του *Freundlich*.



Εικόνα 2.6: Διάγραμμα της εξίσωσης *Sips* συναρτήσει του bP

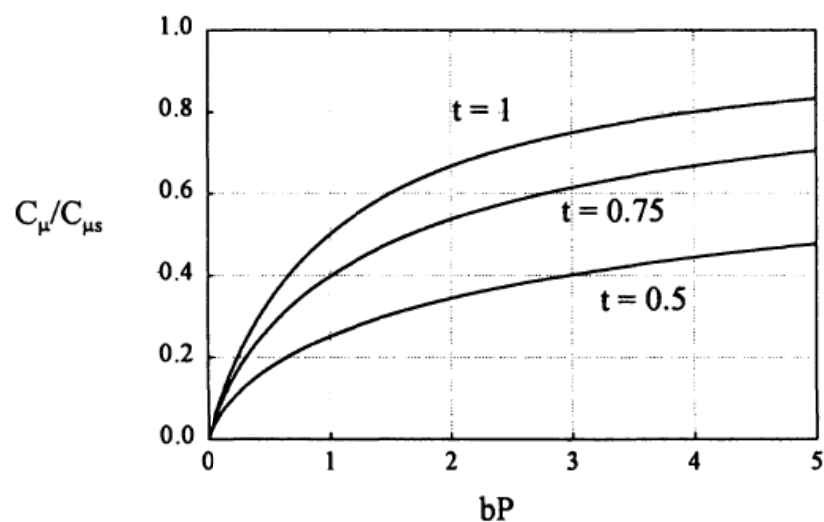
2.3.3.3 Εξίσωση *Toth*

Οι δύο προηγούμενες εξισώσεις έχουν τους περιορισμούς τους. Η εξίσωση *Freundlich* δεν έχει ισχύ σε πολύ χαμηλές και πολύ υψηλές πιέσεις και η εξίσωση *Sips* δεν έχει ισχύ σε πολύ χαμηλές πιέσεις, αφού και οι δύο εξισώσεις δεν εμπεριέχουν τον σωστό τύπο του νόμου του *Henry*. Μια από τις εμπειρικές εξισώσεις η οποία είναι αρκετά δημοφιλής και ικανοποιεί και τα δύο όρια είναι η εξίσωση *Toth*. Η εξίσωση αυτή περιγράφει με ικανοποιητικό τρόπο πολλά συστήματα με μονοστρωματική κάλυψη και έχει την παρακάτω μορφή:

$$C_{\mu} = C_{\mu s} \frac{bP}{\left[1 + (bP)^t\right]^{1/t}} \quad (2.18)$$

όπου t είναι μια παράμετρος η οποία είναι μικρότερη από την μονάδα. Οι παράμετροι b και t έχουν συγκεκριμένη τιμή για κάθε ζευγάρι προσροφητή – προσροφημένης ουσίας.

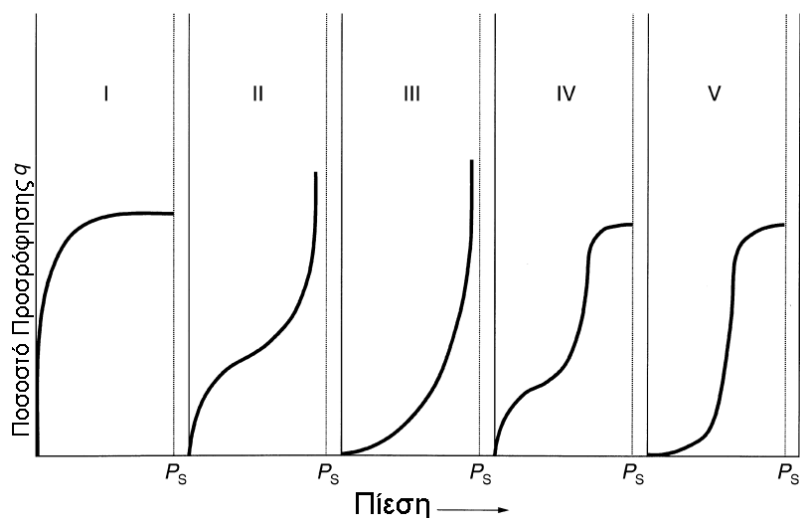
Όταν $t = 1$, η ισόθερμη *Toth* μεταπίπτει στην εξίσωση *Langmuir* και όπως και στην εξίσωση *Sips*, η παράμετρος t χαρακτηρίζει την ετερογένεια του συστήματος. Όσο περισσότερο αποκλίνει η παράμετρος t από την μονάδα τόσο περισσότερο το σύστημα είναι ετερογενές. Η επίδραση της παραμέτρου t φαίνεται στην εικόνα (2.7) το οποίο αποτελεί την γραφική παράσταση της κλασματικής φόρτωσης ($C_{\mu}/C_{\mu s}$) συναρτήσει του γινομένου bP για διάφορες τιμές της παραμέτρου t . Η εξίσωση *Toth* εμφανίζει σωστά τα όρια όταν η πίεση προσεγγίζει είτε το μηδέν, είτε το άπειρο ^[31].



Εικόνα 2.7: Διάγραμμα της κλασματικής φόρτωσης ($C_{\mu}/C_{\mu s}$) συναρτήσει του γινομένου bP σύμφωνα με την εξίσωση *Toth*.

2.4 Κατάταξη των πειραματικών ισόθερμων καμπυλών προσρόφησης

Όταν μία ποσότητα q ενός αερίου προσροφάται σε ένα πορώδες στερεό, υπό σταθερή θερμοκρασία και στην φάση της ισορροπίας η μερική του πίεση είναι p (ή η συγκέντρωσή του c), τότε η συνάρτηση $q(p)$ αποτελεί την ισόθερμη της προσρόφησης ^[26]. Οι ισόθερμες μπορούν να έχουν μία από τις αρκετές μορφές (γνωστές ως τύποι I έως V) οι οποίες απεικονίζονται παρακάτω. Κάθε ένας από τους τύπους έχει παρατηρηθεί στην πράξη, αλλά οι πιο συνήθεις τύποι, με μεγάλη διαφορά, είναι οι I, II και IV. Μία εγγενής ιδιότητα των ισόθερμων καμπυλών τύπου I είναι ότι η προσρόφηση περιορίζεται από την πλήρωση ενός μόνο στρώματος του προσροφητή (μονοστρωματική προσρόφηση). Ο τύπος I των ισόθερμων καμπυλών παρατηρείται σε περιπτώσεις προσρόφησης αερίων σε μικροπορώδη στερεά, των οποίων το μέγεθος των πόρων δεν είναι πολύ μεγαλύτερο από την διάμετρο των μορίων της προσροφημένης ουσίας. Ο τύπος II των καμπυλών δεν εμφανίζει όριο κορεσμού. Κοντά στο πρώτο σημείο καμπής, αυτών των ισόθερμων, συντελείται η πλήρωση του πρώτου στρώματος και ακολουθεί η προσρόφηση των επόμενων στρωμάτων. Οι προσροφητές με ευρεία διακύμανση στο μέγεθος των πόρων έχουν ισόθερμες τύπου II. Ο προσροφητής εμφανίζει την μέγιστη ικανότητα προσρόφησης όταν η πίεση της προσροφημένης ουσίας φτάσει κοντά στο κορεσμό. Ομοίως οι ισόθερμες καμπύλες τύπου III, οι οποίες είναι συνεχόμενα κυρτές κατά μήκος του άξονα της μερικής πίεσης, εμφανίζουν σταθερή αύξηση στην ικανότητα προσρόφησης, με την αύξηση της σχετικής πίεσης. Ο τύπος IV των ισόθερμων καμπυλών είναι παρόμοιος με τον τύπο II εκτός του ότι η προσρόφηση σταματά όταν η σχετική πίεση γίνει ίση με την μονάδα. Ο τύπος V των ισόθερμων είναι παρόμοιος με τον τύπο III σε χαμηλή σχετική πίεση, αλλά όταν η πίεση αυξάνεται αρκετά, επέρχεται κορεσμός και εμφανίζεται σημείο καμπής ^[26].



Εικόνα 2.8: Οι πέντε τύποι των ισόθερμων προσρόφησης

2.1 Ισορροπία προσρόφησης πολλών συστατικών

Οι εξισώσεις που περιγράφηκαν παραπάνω περιγράφουν θεμελιώδεις και εμπειρικές προσεγγίσεις της ισόθερμης προσρόφησης για μονά (καθαρά) συστατικά. Τα περισσότερα, αν όχι όλα, τα συστήματα προσρόφησης συνήθως περιλαμβάνουν περισσότερα από ένα συστατικά, και συνεπώς, για την κατανόηση του συστήματος αλλά και για σχεδιαστικούς λόγους είναι απαραίτητη η μελέτη των συνθηκών ισορροπίας προσρόφησης που περιλαμβάνει τον «ανταγωνισμό» των μορίων διαφορετικών τύπων ^[31].

2.1.1 Θεωρία πολλών συστατικών του Langmuir

Η πιο απλή θεωρία που περιγράφει την ισορροπία προσρόφησης πολυσύνθετων συστημάτων είναι η εκτεταμένη εξίσωση της ισόθερμης *Langmuir*, η οποία χρησιμοποιήθηκε αρχικά για ένα δυαδικό σύστημα από τους *Markham* και *Benton* (1931) ^[37]. Παρακάτω παρουσιάζεται η εξίσωση για ένα πολυσύνθετο σύστημα αερίων το οποίο περιέχει N συστατικά. Οι παραδοχές που έκανε ο *Langmuir* για τα συστήματα ενός συστατικού, ισχύουν και στην περίπτωση των συστημάτων με περισσότερα συστατικά, δηλαδή κάθε θέση καλύπτεται από ένα μόνο μόριο της προσροφημένης ουσίας και η ενέργεια προσρόφησης είναι σταθερή σε όλες τις θέσεις. Επίσης υποθέτουμε ότι οι σταθερές του ρυθμού προσρόφησης και εκρόφησης για όλα τα συστατικά είναι αμετάβλητες ^[31].

Η εκτεταμένη εξίσωση της ισόθερμης *Langmuir*, η οποία περιγράφει την συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας i σε ένα σύστημα πολλών συστατικών, είναι η παρακάτω:

$$\theta_i = \frac{b_i P_i}{1 + \sum_{j=1}^N b_j P_j} \quad (2.19)$$

όπου b_i και b_j είναι πηλίκο της σταθεράς του ρυθμού προσρόφησης προς εκείνη της εκρόφησης για το συστατικό i και j , αντίστοιχα,

P_i και P_j είναι οι μερικές πιέσεις του συστατικού i και j , αντίστοιχα, και

N είναι το πλήθος των συστατικών.

Η επιλεκτικότητα εκφράζει το πόσο επιλεκτικό είναι ένα συστατικό, ως προς την προσρόφηση του από έναν προσροφητή, σε σχέση με ένα άλλο συστατικό. Η επιλεκτικότητα του συστατικού i σε σχέση με το συστατικό j ορίζεται με τον παρακάτω τύπο:

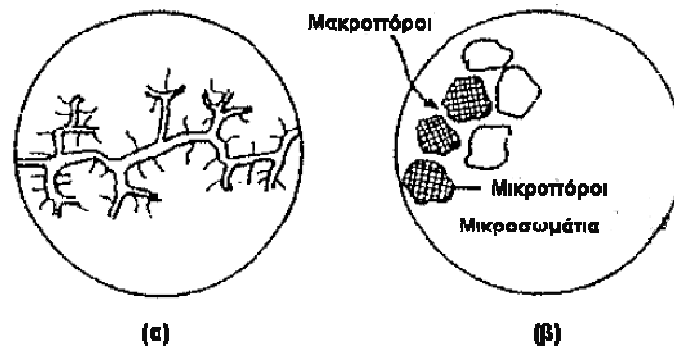
$$S_{i,j} = \frac{b_i}{b_j} \quad (2.20)$$

Είναι συνεπώς ίση με το πηλίκο των σταθερών συγγένειας των δύο συστατικών.

2.2 Κινητική Προσρόφησης

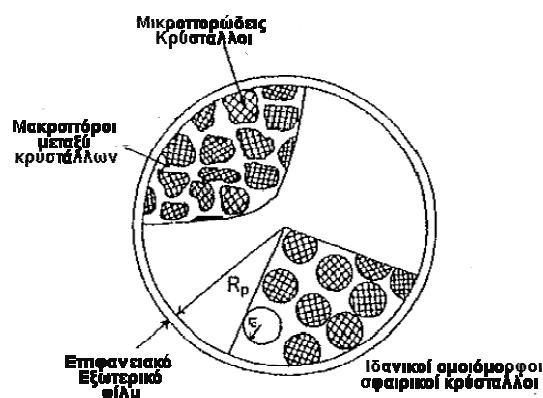
Ο ρυθμός της φυσικής προσρόφησης γενικά καθορίζεται περισσότερο από τους περιορισμούς που θέτει η διάχυση των μορίων παρά από τον ρυθμό επίτευξης της ισορροπίας πάνω στην επιφάνεια, ο οποίος για την φυσική προσρόφηση είναι συνήθως αρκετά ταχύς ^[27]. Γενικά, ο ρυθμός προσρόφησης και εκρόφησης μιας προσροφημένης ουσίας σε μια περιοχή προσρόφησης μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του προσροφητή είναι εξαιρετικά γρήγορος, της τάξης του εκατομμυριοστού του δευτερολέπτου ^[38]. Από την σκοπιά της κινητικής της προσρόφησης, οι προσροφητές χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τους ομογενείς και τους σύνθετους, όπως φαίνονται στην εικόνα (2.9). Στους ομογενείς προσροφητές, η πορώδης δομή επεκτείνεται στην ίδια κλίμακα σε όλη την μάζα του προσροφητή, με αποτέλεσμα η κατανομή του

μεγέθους των πόρων να είναι μονότροπη. Αντίθετα, οι σύνθετοι προσροφητές, στους οποίους ανήκουν και οι ζεόλιθοι, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την παραγωγή οξυγόνου, σχηματίζονται με συσσωμάτωση μικρών, μικροπορωδών μικροσωματίων με την βοήθεια συνήθως ενός συνδετικού υλικού, με αποτέλεσμα την δίτροπη κατανομή του μεγέθους των πόρων, με μικροπόρους εντός των μικροσωματίων, τα οποία συνδέονται μέσω μακροπόρων εντός του προσροφητή [27].



Εικόνα 2.9: Οι δύο κοινοί τύποι των μικροπορωδών προσροφητών. (α) Ομογενές σωματίο με ένα ευρύ φάσμα μεγέθους των πόρων (β) Σύνθετο σωματίο, δημιουργημένο από την συσσωμάτωση μικρών μικροπορωδών μικροσωματίων

Σε ένα σύνθετο προσροφητή υπάρχουν τρεις διακριτές αντιστάσεις που προκαλούνται κατά την μεταφορά μάζας της προσροφημένης ουσίας και οι οποίες περιγράφονται στην εικόνα 2.10 [38].



Εικόνα 2.10: Οι αντιστάσεις στη μεταφορά μάζας σε ένα σύνθετο προσροφητή.

Η μεταφορά της προσροφημένης ουσίας από την αέρια φάση στην περιοχή προσρόφησης μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα επιβραδύνεται από σειριακές και παράλληλες αντιστάσεις μεταφοράς μάζας. Αυτές είναι ^[38] :

1. Αντίσταση του εξωτερικού αέριου στρώματος (φιλμ) (για τα μίγματα).
2. Αντίσταση διάχυσης μέσω των μεσοπόρων και των μακροπόρων στην επιφάνεια των κρυστάλλων.
3. Αντίσταση διάχυσης μέσω των μικροπόρων εντός των κρυστάλλων προς τις περιοχές προσρόφησης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.

Προσροφητές

3.1 Η βάση του διαχωρισμού - Η επιλογή του προσροφητή

Ο διαχωρισμός με προσρόφιση βασίζεται σε τρεις διαφορετικούς μηχανισμούς: τον στερεοχημικό, την θερμοδυναμική ισορροπία και την κινητική των μορίων ^[31]. Στον στερεοχημικό μηχανισμό διαχωρισμού, οι πόροι που διαθέτει το στερεό, έχουν διαστάσεις τέτοιες, ώστε να επιτρέπουν τα μικρά μόρια των αερίων να εισέρχονται, ενώ δεν επιτρέπει την είσοδο στα μεγαλύτερα μόρια. Ο μηχανισμός της θερμοδυναμικής ισορροπίας βασίζεται στο ότι τα στερεά έχουν διαφορετικές δυνατότητες να κατακρατούν τα μόρια των διαφόρων αερίων, εμφανίζοντας μια επιλεκτικότητα για τα ισχυρά προσροφημένα είδη. Ο μηχανισμός που αφορά την κινητική θεωρία βασίζεται στους διαφορετικούς ρυθμούς διάχυσης των αερίων μέσα στους πόρους. Έτσι με τον έλεγχο του χρόνου έκθεσης, τα γρηγορότερα διαχεόμενα είδη δεσμεύονται περισσότερο από τα στερεά.

Η επιλογή του πορώδους στερεού, για μια δεδομένη διεργασία προσρόφισης, αποτελεί την πιο σημαντική παράμετρο ^[31]. Η επιτυχία ή η αποτυχία της διεργασίας καθορίζεται από το πώς το στερεό συμπεριφέρεται, τόσο κατά της φάσης της ισορροπίας, όσο και από πλευράς της κινητικής. Ένα στερεό με καλή χωρητικότητα αλλά αργή κινητική, δεν αποτελεί την βέλτιστη επιλογή, επειδή τα προσροφημένα μόρια χρειάζονται αρκετό χρόνο για να φτάσουν στο εσωτερικό. Αυτό σημαίνει μεγάλος χρόνος παραμονής του αερίου στη στήλη προσρόφισης και κατά συνέπεια χαμηλή απόδοση. Από την άλλη μεριά, ένα στερεό με γρήγορη κινητική αλλά μικρή χωρητικότητα, δεν είναι εξίσου καλή επιλογή, επειδή απαιτείται η χρήση μεγάλης ποσότητας του στερεού για την επίτευξη συγκεκριμένης απόδοσης. Συνεπώς, η βέλτιστη επιλογή για το στερεό, είναι εκείνη, που παρέχει καλή χωρητικότητα (ικανότητα) προσρόφισης και έχει επίσης καλή κινητική. Για να ικανοποιηθούν αυτές οι δύο προϋποθέσεις, πρέπει να ικανοποιούνται τα ακόλουθα:

A. Το στερεό πρέπει να έχει σχετικά μεγάλο εμβαδό επιφανείας ή όγκο μικροπόρων.

B. Το στερεό πρέπει να έχει ένα σχετικά μεγάλο δίκτυο πόρων για την μεταφορά των μορίων στο εσωτερικό.

Για την ικανοποίηση της πρώτης απαίτησης, το πορώδες στερεό πρέπει να έχει μικρό μέγεθος πόρων. Αυτό σημαίνει ότι ένα στερεός προσροφητής πρέπει να έχει έναν συνδυασμό από δύο διαφορετικά είδη πόρων, με διαφορετικό εύρος μεγεθών: τους μικροπόρους και τους μακροπόρους. Η ταξινόμηση του μεγέθους των πόρων, όπως προτάθηκε από την IUPAC ^[39] χρησιμοποιείται συχνά για περιγράψει το εύρος μεγέθους των πόρων.

Μικροπόροι $d < 2 \text{ nm}$

Μεσοπόροι $2 < d < 50 \text{ nm}$

Μακροπόροι $d > 50 \text{ nm}$

Η ταξινόμηση είναι αυθαίρετη και αναπτύχθηκε βασιζόμενη στην προσρόφηση του αζώτου, στο κανονικό σημείο ζέσεως του, από μία ευρεία επιλογή πορωδών στερεών. Τα στερεά, που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία, ικανοποιούν αυτές τις δύο προϋποθέσεις. Τέτοια στερεά είναι ο ενεργός άνθρακας, η αλουμίνα, ο ζεόλιθος και η ηλεκτρική διοξειδίου του πυριτίου (Silica Gel).

Οι βιομηχανίες που χρησιμοποιούν αυτά τα στερεά διαφοροποιούνται σε χημικές, πετροχημικές, βιοχημικές, βιολογικές και βιοϊατρικές βιομηχανίες.

Επίσης ένα από τα χαρακτηριστικά το οποίο μελετάται αρχικά, είναι η ισόθερμη καμπύλη ισορροπίας για το χημικό σύστημα το οποίο πρόκειται να διαχωριστεί ή να καθαριστεί ^[26]. Τα δεδομένα ισορροπίας είναι απαραίτητα για τον καθορισμό των ορίων θερμοκρασίας και πίεσης και πρέπει να ληφθούν πειραματικά, αν δεν παρέχονται από τον προμηθευτή του προσροφητή. Οι ισόθερμες καμπύλες για την καθαρή προσροφημένη ουσία παρέχουν μια ένδειξη για την καταλληλότητα του προσροφητή για έναν συγκεκριμένο διαχωρισμό, αλλά ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί, όταν περισσότερες από μία προσροφημένες ουσίες πρόκειται να προσροφηθούν. Αν τα δεδομένα της ισορροπίας δείχνουν ότι ένας συγκεκριμένος προσροφητής είναι κατάλληλος για τον επιθυμητό διαχωρισμό, τότε επιπλέον είναι απαραίτητο να καθοριστεί αν οι κινητικές ιδιότητες είναι οι κατάλληλες. Παρόλο ότι αρκετοί διαχωρισμοί δείχνουν να είναι εφικτοί από τις συνθήκες ισορροπίας, είναι επιπλέον απαραίτητο να διασφαλιστεί ότι ο ρυθμός προσρόφησης που επιτυγχάνει ο

προσοροφητής είναι κατάλληλος και ότι η απαιτούμενη καθαρότητα μπορεί να επιτευχθεί. Επίσης, αν ο προμηθευτής του προσροφητή δεν παρέχει τις πληροφορίες για τις κινητικές του ιδιότητες, θα πρέπει να προσδιοριστούν μέσω πειραμάτων.

Αν υποθέσουμε ότι οι συνθήκες ισορροπίας και οι κινητική της προσρόφησης είναι οι κατάλληλες, τότε θα πρέπει να εξεταστεί η διαδικασία με την οποία θα πραγματοποιηθεί η αναγέννηση του προσροφητή, αν αυτός δεν απορριφθεί μετά την χρήση. Η αναγέννηση του προσροφητή εξαρτάται από την διαδικασία που εφαρμόζεται και μπορεί να επιτευχθεί με αλλαγή της πίεσης ή και της θερμοκρασίας ή κάποια άλλη φυσική ή χημική μεταβολή του συστήματος. Μέριμνα πρέπει επίσης να δοθεί σε παράγοντες όπως η αντοχή του προσροφητή, η χημική του αντίσταση, η αντίστασή του στην οπτανθρακοποίηση κ.τ.λ., καθώς και η διαθεσιμότητα και η τιμή του.

3.2 Ζεόλιθοι

Οι ζεόλιθοι είναι πορώδη, κρυσταλλικά, αργιλοπυριτικά, ορυκτά πετρώματα τα οποία αποτελούνται από τετράεδρα κατιόντων SiO_4 και AlO_4 ενωμένα μεταξύ τους μέσω κοινών ατόμων οξυγόνου ^[26] και σχηματίζουν πολύεδρα δημιουργώντας, ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσης τους, τρισδιάστατα πλέγματα με διαύλους ή κοιλότητες γεμάτα αφενός μεν με νερό και αφετέρου με κατιόντα (Ca, Na, K) υπό ανταλλάξιμη μορφή.

3.2.1 Σχηματισμός και προέλευση των ζεόλιθων

Οι ζεόλιθοι σήμερα έχει διαπιστωθεί ότι είναι τα αφθονότερα και πιο διαδεδομένα πυριτικά ορυκτά στα ιζηματογενή πετρώματα ^[40]. Σχηματίζονται σε μεγάλη έκταση από την αντίδραση ηφαιστειακών τόφφων και τοφφικών ιζηματογενών πετρωμάτων με ποτάμια, λιμναία, θαλάσσια ή υπεδάφια νερά. Ο σχηματισμός ζεόλιθων συμβαίνει σε αποθέσεις ηφαιστειακών πετρωμάτων όταν το νερό που επιδρά ενεργοποιείται χημικά με την υδρόλυση των υαλωδών συστατικών. Ο σχηματισμός των αργιλικών συστατικών οδηγεί στην απελευθέρωση ιόντων υδροξυλίου στο υπεδάφιο νερό όποτε το διάλυμα γίνεται αλκαλικό και εμπλουτίζεται σε νάτριο, κάλιο και ασβέστιο. Μέχρι σήμερα έχουν ανακαλυφθεί περισσότερες από 1000 εμφανίσεις ζεολιθικών κοιτασμάτων, σε 40 περίπου χώρες, εντός ηφαιστειοκλαστικών πετρωμάτων. Οι

ζεόλιθοι που εμφανίζονται συχνότερα είναι οι: κλινοπτιλόλιθος, μορδενίτης, χαβαζίτης, αναλκιμίτης, φιλλιψίτης, εριονίτης και ευλανδίτης. Κοιτάσματα ζεόλιθου υπάρχουν και στη χώρα μας σε αρκετές περιοχές της Βόρειας Ελλάδας (Πετρωτές Έβρου με πολύ μεγάλη καθαρότητα (95%)) και στις Κυκλάδες.

3.2.2 Συνθετικοί ζεόλιθοι

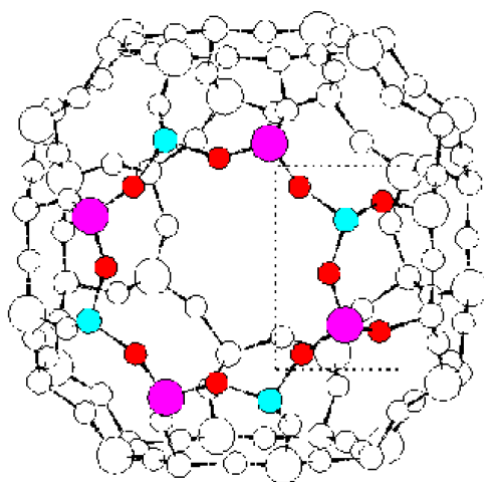
Παρήχθησαν για πρώτη φορά στη δεκαετία του '50. Σήμερα έχουν κατασκευαστεί περισσότεροι από 100 διαφορετικοί ζεόλιθοι, και η ετήσια παραγωγή συνθετικών ζεόλιθων υπερβαίνει τους 12.000 τόνους. Σε όλες τις μεθόδους σύνθεσης, ο παραχθείς ζεόλιθος εξαρτάται από την σύνθεση των αρχικών υλικών και τις συνθήκες παρασκευής, συμπεριλαμβανομένης της οξύτητας, της θερμοκρασίας, και της πίεσης του νερού.

Οι ζεόλιθοι όταν είναι καθαροί είναι άχρωμοι ή λευκοί. Συχνά όμως λόγω της παρουσίας τους σε λεπτομερή διασπορά οξειδίων του σιδήρου και άλλων προσμίξεων παρουσιάζονται έγχρωμοι.

Περισσότεροι από 150 τύποι ζεόλιθων είναι γνωστοί και οι πιο σημαντικοί εμπορικά είναι οι τύποι A και X, ο συνθετικός μορδενίτης (mordenite) και οι ιοντικές παραλλαγές τους ^[26]. Από τα 40 είδη ορυκτών ζεόλιθων οι πιο σημαντικοί εμπορικά είναι ο χαβασίτης (chabazite), ο φωγιαζίτης (faujasite) και ο φυσικός μορδενίτης (mordenite). Το πλέγμα του ζεόλιθου περιέχει κοιλότητες (ή κελιά), οι οποίες συνδέονται μέσω καναλιών (πόρων) τα οποία έχουν πολύ μικρές διαστάσεις (διαστάσεις μορίου) και μέσω των οποίων διεισδύουν τα μόρια του προσροφημένου αερίου. Οι ζεόλιθοι διαφοροποιούνται στην κρυσταλλική τους μορφή από τους υπόλοιπους προσροφητές, στο ότι δεν υπάρχει διακύμανση στο μέγεθος των πόρων, επειδή το κρυσταλλικό πλέγμα, στο οποίο περνάνε ή όχι τα μόρια του προσροφημένου αερίου, είναι ομοιόμορφο. Το εσωτερικό του υλικού είναι αρκετά πορώδες και το μεγαλύτερο μέρος της προσρόφησης λαμβάνει χώρα εσωτερικά. Για αυτό το λόγο, οι ζεόλιθοι έχουν την ικανότητα να διαχωρίζουν τα αέρια αποτελεσματικά σε σχέση με το μέγεθός τους και τους έχει αποδοθεί ο όρος «μοριακοί ηθμοί». Οι διεργασίες της προσρόφησης και της εκρόφησης των μορίων στους ζεόλιθους βασίζεται στις διαφορές στο μέγεθος των μορίων, στο σχήμα τους και σε άλλες ιδιότητες, όπως η πολικότητα. Κατά την φυσική προσρόφηση, οι

κοιλότητες γεμίζουν και αδειάζουν αναστρέψιμα και ο μηχανισμός γενικά θεωρείται τμήμα του ευρύτερου μηχανισμού πλήρωσης των πόρων.

Η ικανότητα των ζεόλιθων να προσροφούν επιλεκτικά το άζωτο οφείλεται κυρίως στο σχήμα των μορίων τους ^[41]. Οι ζεόλιθοι, που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του οξυγόνου, έχουν σχήμα κύβου με οπές σε κάθε τους πλευρά, που σχηματίζουν ένα κλωβό. Οι γωνίες του κύβου είναι μόρια SiO₂ και AlO₂. Κατιόντα (Na ή Ca) είναι εκτεθειμένα σε όλο το κρυσταλλικό πλέγμα. Ο ζεόλιθος φαίνεται στην εικόνα 3.1.



Εικόνα 3.1: Η δομή του Ζεόλιθου που χρησιμοποιείται για την παραγωγή οξυγόνου με την μέθοδο P.S.A.

Ο ζεόλιθος είναι πολύ αποδοτικός κυρίως για δύο λόγους:

Φυσική Προσρόφηση

Όταν ένα μόριο αζώτου βρίσκεται σε εγγύτητα στα κατιόντα του κρυσταλλικού ζεόλιθου, σχηματίζεται ένα δίπολο και το άζωτο έλκεται από το κρύσταλλο του ζεόλιθου ^[41]. Το μόριο του αζώτου είναι αρκετά πιο πολωμένο από αυτό του οξυγόνου και ο ζεόλιθος επιλεκτικά προσροφά το άζωτο, επιτρέποντας το αέριο οξυγόνο να περάσει ανεπηρέαστο. Η εσωτερική επιφάνεια του ζεόλιθου είναι εξαιρετικά μεγάλη και αυτό παρέχει στο ζεόλιθο υψηλό βαθμό προσροφητικότητας ανά όγκο.

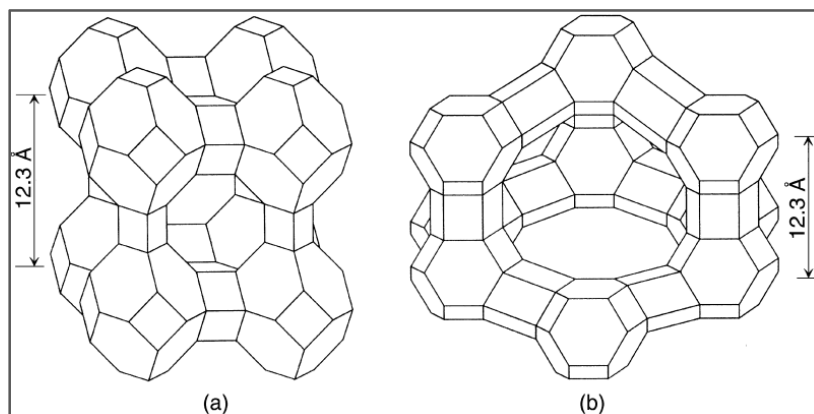
Στερεοχημική παρεμπόδιση

Η δομή του ζεόλιθου, που προσομοιάζει σε κλωβό, επιτρέπει μόνο στα μόρια του αζώτου να περάσουν στο εσωτερικό και εμποδίζουν την διέλευση στα άτομα του

οξυγόνου, τα οποία είναι μεγαλύτερα ^[41]. Οι οπές στις πλευρές του ζεολιθικού κύβου είναι αρκετά μεγάλες ώστε να επιτρέπουν την είσοδο του αζώτου αλλά μικρές για τα άτομα του οξυγόνου.

Επίσης εμποδίζουν να περάσουν και μόρια του αργού τα οποία αποτελούν περίπου το 1% του ατμοσφαιρικού αέρα. Το αργό αποτελεί το 5% του όγκου του αερίου που παράγεται με την μέθοδο προσρόφησης με μεταβολή της πίεσης (P.S.A.). Η ομοιομορφία των μικροπόρων αποτελεί σημαντική βελτίωση των συνθετικά παραγόμενων ζεόλιθων.

Το μέγεθος του καναλιού καθορίζεται από τον αριθμό των ατόμων που σχηματίζουν οι οπές (τα ανοίγματα) που οδηγούν στους κλωβούς ^[26]. Για παράδειγμα οι οπές μπορούν να σχηματιστούν από δακτυλίους των 6, 8, 10 ή 12 ατόμων οξυγόνου μαζί με τον ίδιο αριθμό ατόμων αργιλίου ή πυριτίου. Οι κλωβοί, που σχηματίζονται με ανοίγματα (δακτυλίους) 6 ατόμων οξυγόνου, μπορούν και επιτρέπουν την είσοδο μόνο στα μικρότερα μόρια, όπως το νερό και την αμμωνία. Οι ζεόλιθοι, που περιέχουν δακτυλίους 8, 10 και 12 ατόμων οξυγόνου, έχουν ανοίγματα (οπές) 0.42, 0.57 και 0.74 nm, αντίστοιχα, και επιτρέπουν την είσοδο μορίων μεγαλύτερου μεγέθους. Είναι πιθανό, μόρια ελαφρώς μεγαλύτερα από το μέγεθος των ανοιγμάτων, να καταφέρουν να περάσουν μέσα από τις κοιλότητες, εξαιτίας των δονήσεων των μορίων και του κρυσταλλικού πλέγματος. Η παρακάτω εικόνα δείχνει την σχηματική αναπαράσταση της δομής του ζεόλιθου τύπου A και του φωγιαζίτη X και Y.



Εικόνα 3.2: Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής του (a) ζεόλιθου A και των (b) ζεόλιθων X και Y.

Ο εμπειρικός τύπος του ζεόλιθου είναι $M_{2/n}.Al_2O_3.xSiO_2.yH_2O$, όπου το x είναι μεγαλύτερο ή ίσο με το 2, n είναι το σθένος του κατιόντος και το y αντιπροσωπεύει το νερό που περιέχεται στις κοιλότητες. Το νερό μπορεί να αφαιρεθεί αναστρέψιμα με θέρμανση, αφήνοντας με αυτόν τον τρόπο μια μικροπορώδη δομή, η οποία μπορεί να αποτελεί το 50% των κρυστάλλων σε όγκο. Ο λόγος των ατόμων οξυγόνου προς τα άτομα του πυριτίου και του αργιλίου είναι πάντα ίσος με 2 και για αυτό το λόγο κάθε άτομο αργιλίου εισάγει ένα αρνητικό φορτίο στο πλέγμα του ζεόλιθου, το οποίο εξισορροπείται από ένα ανταλλάξιμο κατιόν. Αλλάζοντας τη θέση και τον τύπο του κατιόντος μεταβάλλεται το μέγεθος του καναλιού και οι ιδιότητες του ζεόλιθου, όπως η επιλεκτικότητα του σε ένα χημικό σύστημα. Οι θέσεις που καταλαμβάνουν τα κατιόντα μέσα στο πλέγμα εξαρτώνται από τον αριθμό τους ανά μοναδιαία κυψελίδα. Για παράδειγμα, στον ζεόλιθο τύπου A, αν το Ca^{2+} είναι το μοναδικό κατιόν, όλα τα κατιόντα καταλαμβάνουν τις θέσεις εντός του κλωβού. Η αντικατάσταση του Ca^{2+} με Na^{2+} αυξάνει τον αριθμό των κατιόντων ανά μοναδιαία κυψελίδα. Σε αυτή την περίπτωση τα πλεονάζοντα κατιόντα καταλαμβάνουν περιοχές εντός των 8 δακτυλίων, που σχηματίζουν τις οπές, έτσι ώστε τα παράθυρα αποφράσσονται μερικώς και το μέγεθος του καναλιού μειώνεται στα 0,38 nm. Αν τα Ca^{2+} αντικατασταθούν με K^+ , τότε τα μεγαλύτερα κατιόντα μειώνουν το μέγεθος του καναλιού ακόμα περισσότερο στα 0,3 nm ^[26].

Πέρα από τις αλλαγές που μπορεί να γίνουν στην δομή των κατιόντων, ο λόγος Si/Al μπορεί επίσης να ποικίλει από τη μονάδα μέχρι πάνω από 1000. Γι' αυτό το λόγο, οι ζεόλιθοι, που μπορεί να δημιουργηθούν τεχνητά, έχουν ένα μεγάλο φάσμα όσο αφορά στις προσροφητικές τους ιδιότητες, ανάλογα τις επιλογές που μπορούν να γίνουν στην μοριακή τους δομή, στο είδος των κατιόντων και στην αναλογία του πυριτίου προς τον άργιλο. Στόχος όλων αυτών, είναι η επίτευξη της απαιτούμενης επιλεκτικότητας για μια δεδομένη διεργασία διαχωρισμού αερίων. Αρκετοί τύποι ζεόλιθων είναι εξαιρετικά πολωμένοι και εξαιτίας αυτού, ο διαχωρισμός των αερίων μπορεί να γίνει αποτελεσματικότερος, χρησιμοποιώντας ταυτόχρονα την μέθοδο της μοριακής διήθησης. Η κινητική επιλεκτικότητα καθορίζεται από την διάμετρο των παραθύρων στην δομή του έσω-κρυσταλλικού καναλιού. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται παραδείγματα ζεόλιθων με διαφορετικές διαμέτρους παραθύρων και τις κυριότερες χρήσεις τους ^[26].

Πίνακας 3-1: Οι τύποι των ζεόλιθων και οι χρήσεις τους

Τύπος	Κατιόν	Τύπος της Κυψελίδας	Παράθυρο	Διάμετρος Καναλιού (nm)	Εφαρμογές
	Na	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$	Δακτύλιος 8 ατόμων (παρεμποδισμένος)	0,38	Αποξηραντικό, Απομάκρυνση CO_2 από το φυσικό αέριο
A	Ca	$\text{Ca}_5\text{Na}_2[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$	Δακτύλιος 8 ατόμων (ελεύθερος)	0,44	Γραμμικός διαχωρισμός παραφινών, Διαχωρισμός του Ατμοσφαιρικού αέρα
	K	$\text{K}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$	Δακτύλιος 8 ατόμων (παρεμποδισμένος)	0,29	Ξήρανση του πυρολυμένου αερίου που περιέχει C_2H_4 , κτλ.
	Na	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}]$	Δακτύλιος 12 ατόμων	0,84	Εξαγνισμός του H_2 με μεταβολή της πίεσης
X	Ca	$\text{Ca}_{40}\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}]$	Δακτύλιος 12 ατόμων	0,8	Απομάκρυνση των Μερκαπτανών από το φυσικό αέριο
	Sr, Ba	$\text{Sr}_{21}\text{Ba}_{22}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}]$	Δακτύλιος 12 ατόμων	0,8	Διαχωρισμός ξυλολίου
	Na	$\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}]$	Δακτύλιος 12 ατόμων	0,8	Διαχωρισμός ξυλολίου
Y	K	$\text{K}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}]$	Δακτύλιος 12 ατόμων	0,8	Διαχωρισμός ξυλολίου
Μορδενίτης (Mordenite)	Ag	$\text{Ag}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}]$	Δακτύλιος 12 ατόμων	0,7	Απομάκρυνση I και Kt από τα πυρηνικά απαέρια
	H	$\text{H}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}]$			
Silicalite		$(\text{SiO}_2)_{96}$	Δακτύλιος 10 ατόμων	0,6	Απομάκρυνση οργανικών ενώσεων από το νερό
ZSM-5	Na	$\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_3(\text{SiO}_2)_{93}]$	Δακτύλιος 10 ατόμων	0,6	Διαχωρισμός ξυλολίου

Η ιοντική φύση των περισσότερων ζεόλιθων συντελεί στην εμφάνιση μεγάλης συνάφειας με τα μόρια του νερού και άλλα πολωμένα μόρια, όπως το διοξείδιο του άνθρακα και το υδρόθειο. Όμως, αν αυξηθεί η αναλογία πυριτίου προς αργίλιου, το υλικό γίνεται υδροφοβικό.

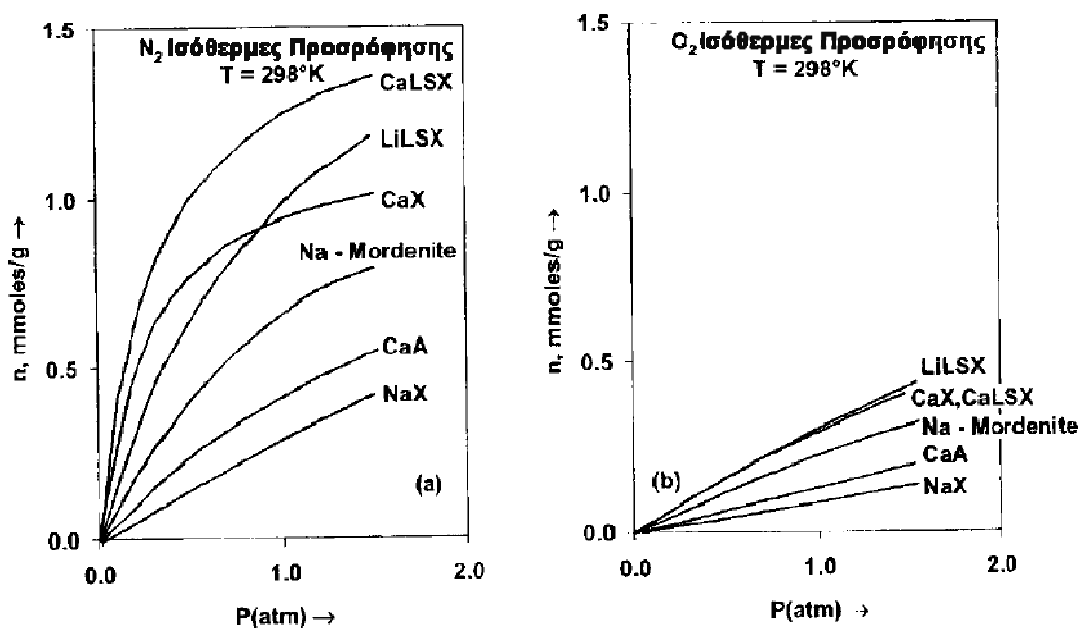
Οι εμπορικά διαθέσιμοι ζεόλιθοι, κατά γενικό κανόνα, παράγονται ακολουθώντας την παρακάτω σειρά βημάτων: σύνθεση, πελετοποίηση και ασβεστοποίηση (πύρωση). Η σύνθεση πραγματοποιείται κάτω από υδροθερμικές συνθήκες, δηλαδή κρυσταλλοποίηση από ένα υδαρό (υδάτινο) σύστημα το οποίο περιέχει διαφόρους τύπους αντιδραστηρίων. Η γέλη, που δημιουργείται, κρυσταλλοποιείται μέσα σε κλειστά συστήματα, σε θερμοκρασία, η οποία ποικίλει από τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι 200°C. Ο χρόνος που απαιτείται, ποικίλει από μερικές ώρες μέχρι αρκετές ημέρες. Οι κρύσταλλοι φιλτράρονται, πλένονται, γίνεται ανταλλαγή ιόντων (αν είναι απαραίτητο) και έπειτα αναμιγνύονται με κατάλληλο κεραμικό συνδετικό υλικό. Τέλος τα πέλλετ (συσσωματώματα σε μορφή σβόλων) παίρνουν σχήμα, συνήθως σφαιρικό ή κυλινδρικό, αποξηραίνονται και περνάνε από φλόγα για να παραχθεί το τελικό προϊόν. Το συνδετικό υλικό παρέχει τη μέγιστη προστασία από τη φθορά λόγω τριβής, ενώ διευκολύνει την διάχυση της προσροφημένης ουσίας στο μικροπορώδες εσωτερικό [26].

3.2.3 Ζεολιθικοί προσροφητές για το διαχωρισμό του ατμοσφαιρικού αέρα.

Πολλοί ζεόλιθοι, συμπεριλαμβανόμενου του τύπου A (ανταλλάξιμα κατιόντα Ca-Na (5A), ανταλλάξιμο κατιόν Ca (A)), του τύπου X (ανταλλάξιμα κατιόντα Na, Li, Ca, Sr, Ba), του τύπου X χαμηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο (low silica X – LSX) (ανταλλάξιμα κατιόντα Li, Li-Zn) και του μορδενίτη (ανταλλάξιμα κατιόντα Na, Ca) έχουν χρησιμοποιηθεί εμπορικά για τον διαχωρισμό του ατμοσφαιρικού αέρα, ο οποίος αποτελείται από N₂, O₂, αργό (Ar) και πολύ μικρές ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) και υδρατμών (H₂O). Αυτοί οι ζεόλιθοι είναι αρκετά πολωμένα υλικά και γενικά το H₂O και το CO₂ αφαιρούνται από το ρεύμα του αέρα τροφοδότησης πριν τον διαχωρισμό, με την χρήση ενός στρώματος αποξηραντικού (ζεόλιθος NaX ή αλουμίνα). Η επιλεκτικότητα στην προσρόφηση που παρουσιάζουν τα συστατικά του αέρα σε αυτούς τους ζεόλιθους είναι με την σειρά N₂>O₂≥Ar, αλλά εμφανίζουν σημαντικά διαφορετικές θερμοδυναμικές προσροφητικές ιδιότητες (ισόθερμες ισορροπίας και θερμότητες) [42].

Η επιλογή του βέλτιστου ζεόλιθου για μια διεργασία προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης μπορεί να γίνει εξαιρετικά πολύπλοκη και αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τις

ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης του N_2 και του O_2 στους διαφορετικούς τύπους ζεόλιθου όπως φαίνονται στην εικόνα 3.3.



Εικόνα 3.3: Ισόθερμες Προσρόφησης των N_2 και O_2 σε διαφορετικούς τύπους ζεόλιθων (Sircar and Myers 2003) ^[42].

Οι ζεόλιθοι οι οποίοι έχουν υψηλή επιλεκτικότητα στο N_2 , όπως ο CaLSX, δεν είναι πάντα η καλύτερη επιλογή για τον διαχωρισμό του αέρα, εξαιτίας της αυξημένης δυσκολίας για την εκρόφηση του. Απαιτείται η επίτευξη πολύ χαμηλότερης πίεσης (σε σχέση με την προσρόφηση) και η χρήση μεγαλύτερης ποσότητας O_2 κατά τον καθαρισμό, για την απομάκρυνση του N_2 από τον προσροφητή. Αντίθετα, ο ζεόλιθος LiLSX, ενώ έχει χαμηλότερη ικανότητα προσρόφησης κατά την ισορροπία, εμφανίζει σχετικά γραμμική χωρητικότητα συναρτήσει της πίεσης. Με την εναλλαγή της πίεσης μεταξύ μιας χαμηλής και υψηλής τιμής, ο ζεόλιθος LiLSX δίνει την υψηλότερη χωρητικότητα λειτουργίας, χωρίς να αντιμετωπίζει δυσκολίες στην εκρόφηση. Συνεπώς, οι ζεόλιθοι LiX, LiLSX και Li-ZnX χαρακτηρίζονται σήμερα ως οι καλύτεροι προσροφητές για την παραγωγή οξυγόνου ^[42].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.

Προσρόφηση με εναλλαγή της πίεσης – Γεννήτρια Οξυγόνου

4.1 Γεννήτρια (concentrator) Ιατρικού Οξυγόνου

Η τεχνολογία προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης (P.S.A.) έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως μέθοδος για τον διαχωρισμό των αερίων σε μέτρια και μικρή κλίμακα. Είναι σχετικά ασφαλής, απλή και αποδοτική σε σύγκριση με τον κρυογονικό διαχωρισμό. Η εφαρμογή της μεθόδου P.S.A. έχει επεκταθεί από τις εμπορικές εγκαταστάσεις μεγάλης χωρητικότητας (tonnage scale) (~ 1 έως 150 tons την ημέρα – T.P.D.) σε μικρότερες γεννήτριες παραγωγής, καθώς ακόμη και φορητούς συγκεντρωτές ιατρικού οξυγόνου για θεραπείες του αναπνευστικού συστήματος, με ρυθμό παραγωγής $\leq 5\text{L}$ ανά λεπτό (~ 0,01 T.P.D). Λόγω της αυξανόμενης ζήτησης της αγοράς για μικρότερο μέγεθος και βάρος στις συσκευές αυτές, ώστε να αυξηθεί η φορητότητα και να βελτιωθεί η ποιότητα ζωής, η ελάττωση του μεγέθους του προσροφητή στις γεννήτριες ιατρικού οξυγόνου αποτελεί ερευνητικό αντικείμενο ^[38].

Οι γεννήτριες οξυγόνου για ιατρική χρήση αποτελούν μια μεγάλη αγορά κυρίως σε ασθενείς οι οποίοι πάσχουν από το σύνδρομο χρόνιας αποφρακτικής πνευμονοπάθειας (Χ.Α.Π.).

Στον πίνακα (4-1) και στην εικόνα (4.1) παρέχονται γενικές πληροφορίες για τις οικιακής χρήσης και φορητές γεννήτριες οξυγόνου, οι οποίες παράγουν 87 – 96 % O_2 και είναι διαθέσιμες στην σύγχρονη αγορά. Οι οικιακής χρήσης γεννήτριες, οι οποίες παρέχουν 5 L ανά λεπτό προϊόντος O_2 είναι ογκώδεις και ζυγίζουν περίπου 25 kg. Κάποιοι κατασκευαστές έχουν παρουσιάσει φορητές γεννήτριες οξυγόνου οι οποίες ζυγίζουν περίπου 4,5kg με ρυθμό παραγωγής ~ 1 L ανά λεπτό. Αυτές οι γεννήτριες παρέχουν τη δόση O_2 παλμικά, μόνον όταν ο ασθενής εισπνέει. Πρέπει να σημειωθεί ότι η κλίμακα των τιμών για μια γεννήτρια οξυγόνου οικιακής χρήσης ξεκινά κάτω από 1000 €, ενώ για μια φορητή γεννήτρια, η τιμή μπορεί να ξεπεράσει τα 5000 €.



Εικόνα 4.1: Εμπορικά διαθέσιμες γεννήτριες οξυγόνου, φορητές και για οικιακή χρήση ^[38].

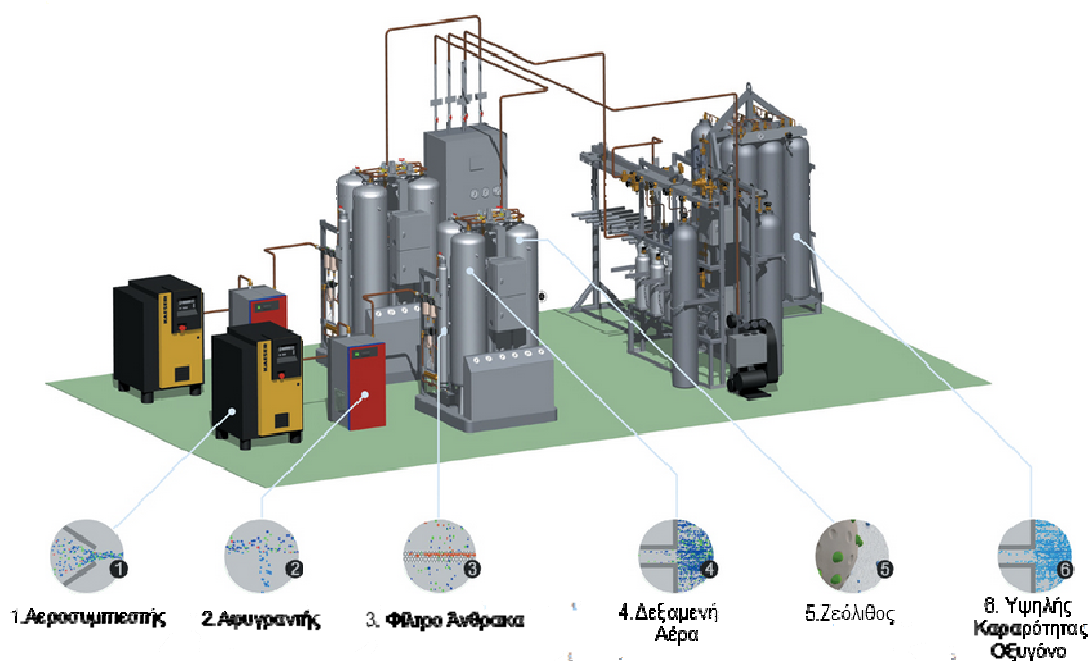
Πίνακας 4-1: Τα χαρακτηριστικά των εμπορικά διαθέσιμων γεννητριών ιατρικού οξυγόνου ^[38].

Όνομα Συσκευής	Παροχή	Βάρος (Kg)	Διαστάσεις (cm)	Θόρυβος (dBA)	Κατανάλωση ενέργειας - Χρόνος λειτουργίας Μπαταρίας	Μέγιστος Ρυθμός Παροχής O ₂ ανά λεπτό (mL)	Τιμή (€)
Invacare Perfecto 2	Οικιακή χρήση - συνεχούς ροής	19,5	58,4 x 33 x 29,2	< 43	280 W (στα 3 L/min συνεχής λειτουργίας)	5000	830 - 1200 €
Invacare SOLO 2	Συνεχής / παλμική δόση	9	41,9 x 27,9 x 20,3	< 39 (παλμική δόση) 42 (στα 3 L/min συνεχούς ροής)	4,5 ώρες	3000	5620 - 7025 €
DeVilbiss iGo	Συνεχής / παλμική δόση	8,6	38,1 x 27,9 x 20,3	< 40 (παλμική δόση) 47,8 (στα 3 L/min συνεχούς ροής)	45 W (παλμική δόση) 130 W (στα 3L/min συνεχούς ροής) - 5,4 Ωρες	3000	2800 -4095 \$
SeQual Eclipse 3	Συνεχής / παλμική δόση	8,34	49 x 31,2 x 18	< 40 (παλμική δόση) 48 (στα 3 L/min συνεχούς ροής)	45 W (παλμική δόση) 145 W (στα 3L/min συνεχούς ροής) - 5,2 Ωρες	3000	2639 – 3995 \$
Respironics EverGo	Παλμική Δόση	4,5	30,5 x 21,6 x 15,2	43	70 W - 8 Ωρες	1050	4095 \$
Evo Central Air by Delphi	Παλμική Δόση	4,4	29,5 x 18,8 x 11,7	,	4 Ωρες	925	3995 – 4495 \$
Invacare XPO2	Παλμική Δόση	3,3	25,4 x 17,8 x 10,2	< 45	36 W - 5 Ωρες	900	3995 \$
Inogen One G2	Παλμική Δόση	3,28	27,2 x 24,1 x 9,9	38	40 W - 4 Ωρες	900	3295 -3995 \$
FreeStyle by AirSep	Παλμική Δόση	2	21,8 x 15,5 x 9,14	41	28 W - 2,5 Ωρες	480	2400 – 3150 \$

4.2 Συγκρότημα γεννητριών παραγωγής ιατρικού οξυγόνου

Εκτός από τις φορητές και μικρού μεγέθους γεννήτριες οξυγόνου, η τεχνολογία προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης (P.S.A.) και το μειωμένο μέγεθος της κλίνης του προσροφητή βρίσκει εφαρμογή και στις μεγαλύτερες γεννήτριες ιατρικού οξυγόνου για χρήση στα νοσοκομεία. Οι γεννήτριες αυτές μπορούν να αντικαταστήσουν το υπάρχον σύστημα των φιαλών και την προμήθεια υγρού ιατρικού οξυγόνου [38].

Στη παρακάτω εικόνα (4.2) απεικονίζεται ένα συγκρότημα γεννητριών οξυγόνου για ιατρική χρήση.



Εικόνα 4.2: Συγκρότημα γεννητριών ιατρικού οξυγόνου [43].

Παράδειγμα επιτυχημένης εγκατάστασης συγκροτήματος γεννητριών οξυγόνου αποτελεί το γενικό νοσοκομείο της Καλαμάτας, το οποίο από τις αρχές του 2015, καλύπτει ολοκληρωτικά τις ανάγκες του σε ιατρικό οξυγόνο [44].

Το συγκρότημα παραγωγής ιατρικού οξυγόνου που εγκαταστάθηκε, αποτελείται από δυο πλήρεις, αυτοματοποιημένες και ανεξάρτητες γραμμές παραγωγής ιατρικού οξυγόνου, ικανότητας παροχής κάθε γραμμής, $53 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

Το συγκρότημα εγκαταστάθηκε στον περίβολο του Νοσοκομείου εντός προκατασκευασμένου οικίσκου (εικόνα 4.3), αποτελείται από:

1. Αεροσυμπιεστές: Συμπιέζουν τον ατμοσφαιρικό αέρα στα απαιτούμενα επίπεδα πίεσης. Λόγω ότι η κατανάλωση του πεπιεσμένου αέρα κατά την διάρκεια του κύκλου (προσρόφηση / εξισορρόπηση / αναγέννηση) της γεννήτριας οξυγόνου, παρουσιάζει τεράστιες αυξομειώσεις, πρέπει οι αεροσυμπιεστές να έχουν μεταβλητή ταχύτητα περιστροφής ^[45].
2. Μονάδες επεξεργασίας πεπιεσμένου αέρα (αφύγρανση και φιλτράρισμα): Για την ξήρανση του πεπιεσμένου αέρα αλλά και την αφαίρεση των επιβλαβών αερίων (CO₂, CO, SO₂, NO₂ και NO), χρησιμοποιείται ένα ξηραντήριο προσροφητικού τύπου ^[45]. Επίσης, η εγκατάσταση διάφορων φίλτρων δεσμεύει της οργανικές προσμίξεις, όπως ατμούς ελαίων και άλλες οργανικές ενώσεις ^[43].
3. Μονάδες αποθήκευσης παραγόμενου αερίου (αεροφυλάκια): Τα αεροφυλάκια τοποθετούνται στην έξοδο του κάθε συγκροτήματος παραγωγής και επεξεργασίας πεπιεσμένου αέρα, ώστε να διασφαλίζουν στιγμιαία τις ποσότητες καθαρού αέρα που χρειάζεται η γεννήτρια για να παράγει την αιτούμενη ποσότητα και πίεση οξυγόνου.
4. Γεννήτριες παραγωγής ιατρικού Οξυγόνου (τεχνολογίας PSA): Η γεννήτρια περιλαμβάνει ^[45]:
 - i. Στήλες που περιέχουν προσροφητικό υλικό και δρουν ως μοριακό κόσκινο
 - ii. Ανοξειδωτο δίκτυο σωληνώσεων πεπιεσμένου αέρα και οξυγόνου, μετρητές, ηλεκτροπνευματικές, ανακουφιστικές και ρυθμιστικές βαλβίδες.
 - iii. Διάταξη με σιγαστήρες για όσο το δυνατόν ομαλή και αθόρυβη απομάκρυνση των απορριπτόμενων αερίων.
 - iv. Κεντρική μονάδα ελέγχου, η οποία σύμφωνα με την εκάστοτε κατανάλωση οξυγόνου ενεργοποιεί αυτόματα την λειτουργία ή την παύση της γεννήτριας.
 - v. Αναλυτή οξυγόνου, τύπου οξειδίου του ζιρκονίου ή αντίστοιχης λειτουργίας, που ελέγχει και απεικονίζει με συνεχή ανάλυση το % ποσοστό περιεκτικότητας σε οξυγόνο στο παραγόμενο αέριο.
 - vi. Ηλεκτρονικό ροόμετρο που δείχνει την κατανάλωση του οξυγόνου.
 - vii. Για την προστασία της γεννήτριας οξυγόνου από τα λάδια και τα αιωρήματα υπάρχουν τοποθετημένα υπό-μικρονικά φίλτρα στην είσοδο της.

5. Μονάδες αποθήκευσης παραγόμενου ιατρικού Οξυγόνου: Το οξυγονοφυλάκιο τοποθετείται στην έξοδο της γεννήτριας και πρέπει να καλύπτει τις απαιτήσεις της αιτούμενης ποσότητας και πίεσης οξυγόνου.

Για την κάλυψη των αναγκών του Νοσοκομείου σε οξυγόνο σε έκτακτες περιπτώσεις (συντήρηση των μηχανημάτων), εγκαταστάθηκε και μια κρυογονική δεξαμενή υγροποιημένου Οξυγόνου και η οποία μαζί με το υφιστάμενο κέντρο φιαλών διανομής οξυγόνου αποτελούν την δεύτερη και τρίτη πηγή εφεδρικής τροφοδοσίας εκτάκτου ανάγκης.

Επίσης, για την αντιμετώπιση ενδεχομένων διακοπών της ηλεκτρικής ενέργειας (ΔΕΗ), εγκαταστάθηκε ένα ηλεκτροπαραγωγό ζεύγος πλήρως αυτοματοποιημένο για την εναλλακτική ηλεκτρική τροφοδοσία του συγκροτήματος, εξασφαλίζοντας τοιουτοτρόπως την συνεχή λειτουργία του.



Εικόνα 4.3: Συγκρότημα γεννητριών παραγωγής ιατρικού οξυγόνου. Γενικό Νοσοκομείο Καλαμάτας ^[44].

Το συγκρότημα συνοδεύεται και από σύστημα τηλεπιτήρησης, καταγραφής και σηματοδότησης με χρήση Η/Υ αλλά και μονάδα GPRS για αποστολή SMS σε περίπτωση σφαλμάτων ^[44].

Εδώ και δύο χρόνια περίπου, η Ευρωπαϊκή Φαρμακοποιία με την υπ' αρ.2455/4-2011 (oxygen 93 percent) ^[16] απόφαση της, επέτρεψε την χρήση οξυγόνου καθαρότητας 93% για ιατρικούς σκοπούς ^[18].

Κατόπιν τούτου και για καθαρά οικονομικούς λόγους, υιοθετήθηκε από τις νοσηλευτικές μονάδες να τροφοδοτούνται με ιατρικό οξυγόνο που παράγεται από συσκευές γεννήτριες (concentrator) οξυγόνου. Οι γεννήτριες οξυγόνου PSA (Pressure Swing Adsorption) παράγουν οξυγόνο υψηλής καθαρότητας(95%) και κατά συνέπεια κατάλληλο για ιατρική χρήση.

Η χρήση των γεννητριών οξυγόνου για ιατρικούς σκοπούς προβλέπεται από το πρότυπο ΕΛΟΤ EN ISO 7396-1:2007 annex H(Medical Gas Pipeline Systems-Part 1: Pipeline Systems for Compressed medical Gases and Vacuum) ^[46], ενώ η σύνθεση και η λειτουργία των γεννητριών ιατρικού οξυγόνου προδιαγράφεται στο πρότυπο ISO 10083:2006 (Oxygen Concentrator Supply Systems for use with Medical Gas Pipeline Systems) ^[17].

Σήμερα στην Ελλάδα η δαπάνη παραγωγής 1 Nm³ ιατρικού οξυγόνου ισούται περίπου με την δαπάνη 1-1,2 kWh, ήτοι η δαπάνη παραγωγής οξυγόνου με γεννήτριες οξυγόνου δεν ξεπερνά το 0,1 € το κυβικό μέτρο (όλες οι νοσηλευτικές μονάδες διαθέτουν μέση τάση).

Η τιμή μονάδος (κυβικό μέτρο) του οξυγόνου, με την οποία προμηθεύουν στο Δημόσιο οι διάφορες πολυεθνικές εταιρείες, κυμαίνεται από 0,82 € (παρατηρητήριο τιμών) μέχρι 1,3 € (στα νησιά), ενώ σε όλες τις χώρες της ΕΕ η τιμή αυτή είναι 0,30-0,35€.

Είναι λοιπόν αναμφισβήτητο γεγονός ότι η δαπάνη παραγωγής οξυγόνου με γεννήτρια οξυγόνου είναι εξαιρετικά συμφέρουσα συγκριτικά με την σημερινή τιμή προμήθειας οξυγόνου από τις εταιρείες.

Εάν λάβουμε υπόψη την ετήσια κατανάλωση σε οξυγόνο μιας μέσης νοσηλευτικής μονάδας που ανέρχεται περίπου σε 300.000 Nm³, προκύπτει ανεπιφύλακτα ότι η δαπάνη για την εγκατάσταση ενός συστήματος παραγωγής οξυγόνου είναι σαφώς μικρότερη της ετήσιας απαιτούμενης δαπάνης προμήθειας αερίου οξυγόνου.

Είναι αξιοσημείωτο λοιπόν ότι η δαπάνη για την εγκατάσταση ενός συστήματος παραγωγής οξυγόνου αποσβένεται σε διάστημα λιγότερο του ενός χρόνου. Έτσι μια νοσηλευτική μονάδα τον δεύτερο χρόνο λειτουργίας της γεννήτριας οξυγόνου εξασφαλίζει τις ανάγκες της σε οξυγόνο με ελάχιστη δαπάνη, εξοικονομώντας έτσι

ετήσια σημαντικά ποσά που θα δαπανούσε στην αντίθετη περίπτωση για την προμήθεια αερίου οξυγόνου [18].

Η γεννήτρια παραγωγής Οξυγόνου (τεχνολογίας PSA) αποτελεί μια σύγχρονη, εναλλακτική και αποτελεσματική λύση για την προμήθεια/παροχή οξυγόνου για ιατρική χρήση, η οποία, αξιοποιώντας τεχνολογία αιχμής, συγκεντρώνει μια σειρά από συγκριτικά πλεονεκτήματα έναντι του παραδοσιακού τρόπου παροχής οξυγόνου (μέσω δεξαμενών υγρού οξυγόνου):

1. Εξοικονόμηση: Μελέτες δείχνουν ότι με τη χρήση γεννητριών μπορεί να επιτευχθεί έως και 80% συνολική εξοικονόμηση κόστους.
2. Αυτονομία: Δίνεται τέλος στη συνεχή ανάγκη προμήθειας υγρού οξυγόνου ή φιαλών.
3. Ασφάλεια: Αποφεύγεται ο κίνδυνος που προκύπτει από την ανάγκη συνεχούς αποθήκευσης, μεταφοράς και αλλαγής των φιαλών οξυγόνου και της δεξαμενής υγρού οξυγόνου.
4. Λειτουργικότητα: Οι γεννήτριες οξυγόνου είναι πλήρως αυτοματοποιημένες, εξαιρετικά εύκολες στη χρήση αλλά και στη συντήρησή τους.
5. Επεκτασιμότητα: Υπάρχει η δυνατότητα επέκτασης του συγκροτήματος της/των γεννητριών O_2 , με σκοπό την αύξηση ικανότητας παροχής του παραγόμενου O_2 .
6. Διάρκεια ζωής: Υπολογίζεται ότι η διάρκεια ζωής μιας γεννήτριας O_2 μπορεί να φτάσει τα είκοσι χρόνια, εφόσον ακολουθείται το προβλεπόμενο πρόγραμμα συντήρησης.

Με βάση όλα τα παραπάνω, καθώς και συνυπολογίζοντας τα ισχύοντα δεδομένα τιμών υδροποιημένου οξυγόνου και ηλεκτρικής ενέργειας, αλλά και τη μορφολογία της ελληνικής επικράτειας (νησιωτική χώρα, απομακρυσμένες περιοχές κλπ), είναι σαφές ότι οι γεννήτριες οξυγόνου αποτελούν τη βέλτιστη επιλογή για τη συντριπτική πλειοψηφία των Μονάδων Υγείας.

4.3 Προσρόφηση με εναλλαγή της πίεσης

Η προσρόφηση με εναλλαγή της πίεσης (Pressure Swing Adsorption – P.S.A.) είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό συγκεκριμένων αερίων, από ένα

μίγμα αερίων, το οποίο βρίσκεται υπό πίεση, σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά της μοριακής δομής του αερίου και τη σχέση του με το υλικό προσρόφησης (προσροφητής). Η τεχνική αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασία κοντά σε εκείνη του περιβάλλοντος και διαφέρει σημαντικά από τις τεχνικές κρυογονικής διύλισης/απόσταξης για το διαχωρισμό αερίων. Ειδικά υλικά προσρόφησης (όπως ο ζεόλιθος) χρησιμοποιούνται ως μοριακοί ηθμοί (molecular sieve), προσροφώντας επιλεκτικά το αέριο, υπό υψηλή πίεση. Στη δεύτερη φάση, η εφαρμογή χαμηλής πίεσης συντελεί στην εκρόφηση του αερίου από το υλικό προσρόφησης.

Η τεχνική της προσρόφησης με μεταβολή της πίεσης βασίζεται στο γεγονός ότι κάτω από υψηλή πίεση τα αέρια προσροφώνται στις επιφάνειες στερεών. Όσο πιο υψηλή η πίεση, τόσο μεγαλύτερη ποσότητα αερίου προσροφάται. Όταν ελαττωθεί η πίεση, το αέριο ελευθερώνεται ή εκροφάται. Η παραπάνω τεχνική χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό αερίων σε ένα μίγμα, επειδή διαφορετικά αέρια τείνουν να έλκονται, περισσότερο ή λιγότερο, από τις στέρεες επιφάνειες διαφορετικών υλικών [47].

Ειδικότερα, στην περίπτωση του διαχωρισμού του ατμοσφαιρικού αέρα, η γενικευμένη διεργασία προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης (P.S.A.) περιλαμβάνει αρχικά το στάδιο της προσρόφησης. Το στάδιο αυτό πραγματοποιείται σε σχετικά υψηλότερη πίεση, όπου το άζωτο (N_2), που περιέχεται σε ρεύμα ξηρού και απαλλαγμένου από CO_2 αέρα, προσροφάται επιλεκτικά (θερμοδυναμική θεωρία) από το ζεόλιθο και με αυτόν τον τρόπο παράγεται αέριο εμπλουτισμένο σε οξυγόνο. Ακολουθεί η εκρόφηση του N_2 σε σχετικά χαμηλότερη πίεση, όπου ο ζεόλιθος αναγεννιέται και είναι έτοιμος να επαναχρησιμοποιηθεί. Διάφορα συμπληρωματικά στάδια έχουν εισαχθεί στο κύκλο με στόχο την βελτίωση των προδιαγραφών του προϊόντος και την απόδοση της μεθόδου [38].

Στην βιβλιογραφία είναι γνωστές τρεις υποκατηγορίες της γενικής P.S.A. μεθόδου, με βάση τα όρια της πίεσης κατά το στάδιο προσρόφησης (P_A) και το τελικό στάδιο εκρόφησης (P_D). Η πρώτη υποκατηγορία είναι η προσρόφηση με εναλλαγή της πίεσης (P.S.A.) όπου η P_A είναι υποατμοσφαιρική και η P_D είναι ίση με του περιβάλλοντος. Η δεύτερη υποκατηγορία είναι η προσρόφηση υπό κενό (Vacuum Swing Adsorption - V.S.A.) όπου η P_A είναι περίπου ίση με την πίεση του περιβάλλοντος και η P_D είναι υποατμοσφαιρική. Η τελευταία υποκατηγορία είναι η προσρόφηση με εναλλαγή πίεσης και υπό κενό (Pressure Vacuum Swing Adsorption -

P.V.S.A.), η οποία είναι ένας συνδυασμός των δύο παραπάνω υποκατηγοριών [38]. Επίσης έχουν εφαρμοστεί και εμπορικά διαθέσιμες μέθοδοι V.S.A. όπου ταυτόχρονα με το οξυγόνο, παράγεται και αέριο εμπλουτισμένο με N_2 [48].

4.4 Κύκλος προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης - Βασικές Αρχές

Η επιλογή του κατάλληλου κύκλου λειτουργίας είναι αρκετά κρίσιμη και ένα ευρύ φάσμα διαφορετικών κύκλων έχει προταθεί κατά καιρούς, για την βελτιστοποίηση των διαφορετικών τμημάτων της όλης διεργασίας [27].

Βασικά στάδια

Κάθε κύκλος P. S. A. μπορεί να θεωρηθεί ως μια ακολουθία από βασικά στάδια, τα οποία είναι:

1. Συμπίεση (του αερίου τροφοδοσίας ή του αερίου προϊόντος)
2. Τροφοδότηση υπό υψηλή πίεση με απομάκρυνση του τελικού προϊόντος.
3. Αποσυμπίεση ή στρατσωνισμός (blowdown) (αντίστροφης ή ίδιας κατεύθυνσης της ροής με την τροφοδότηση).
4. Εκρόφηση υπό χαμηλή πίεση. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με εκκένωση ή με εκκαθάριση της κλίνης με το εξευγενισμένο προϊόν.
5. Εξισορρόπηση της πίεσης (η οποία χρησιμοποιείται σε διάφορους κύκλους, πριν τον στρατσωνισμό (blowdown) για την διατήρηση της ενέργειας και του παραχθέντος έργου του διαχωρισμού).
6. Ξέπλυμα (καθαρισμός του προσροφημένου αερίου υπό υψηλή πίεση, μετά το στάδιο της προσρόφησης).

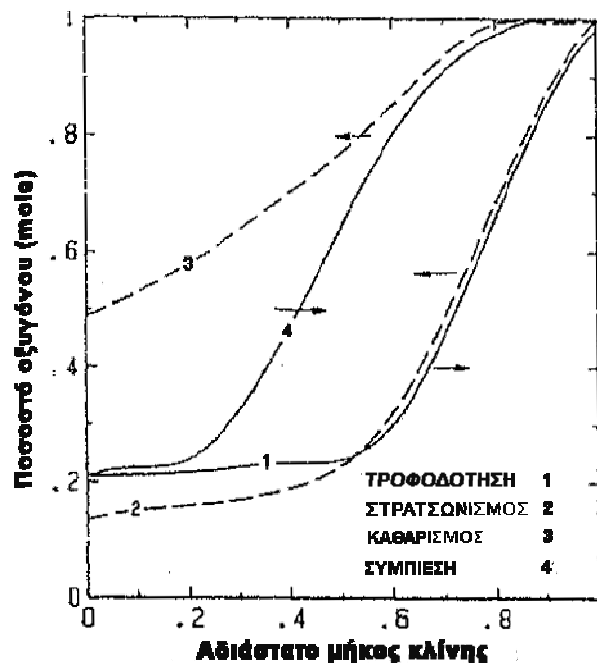
Οι διάφορες διεργασίες P.S.A. διαφέρουν ως προς την ακολουθία των βασικών σταδίων και ως προς τον τρόπο τον οποίο κάθε στάδιο εκτελείται. Μερικές από τις πιο σημαντικές παραλλαγές και τις βελτιώσεις που αυτές συνεισφέρουν, συνοψίζονται στον πίνακα 4.2.

Πίνακας 4-2: Σύνοψη των βασικών βημάτων του P.S.A. κύκλου ^[27].

Βασικά Στάδια	Τρόπος Λειτουργίας	Κύρια Χαρακτηριστικά
Συμπίεση	1. Συμπίεση με το αέριο τροφοδότησης από το άκρο τροφοδότησης	Εμπλουτισμός του τελικού προϊόντος με τη λιγότερο προσροφημένη ουσία (αέρια φάση)
	2. Συμπίεση με το εξευγενισμένο αέριο από το άκρο του προϊόντος	Βελτιώνει την καθαρότητα και την απόδοση του τελικού προϊόντος
Προσρόφηση υπό υψηλή πίεση	1. Απομάκρυνση του εξευγενισμένου προϊόντος υπό σταθερή πίεση της στήλης	Το τελικό προϊόν ανακτάται υπό υψηλή πίεση
	2. Η πίεση της στήλης μειώνεται, ενώ το εξευγενισμένο προϊόν απομακρύνεται από το άκρο του προϊόντος	Επιτυγχάνεται πολύ υψηλή ανάκτηση του λιγότερο προσροφημένου αερίου σε χαμηλή πίεση
Στρατσωνισμός (Blowdown)	1. Στρατσωνισμός με αντίθετη κατεύθυνσης ροή σε χαμηλή πίεση	Χρησιμοποιείται όταν το τελικό προϊόν πρέπει να είναι σε υψηλή καθαρότητα. Αποτροπή της μόλυνσης του τελικού προϊόντος από το περισσότερο προσροφημένο αέριο.
	2. Στρατσωνισμός με ροή ίδια κατεύθυνσης, σε μέτρια πίεση, πριν την επιβολή στρατσωνισμού με αντίθετη κατεύθυνσης ροή.	Υψηλή καθαρότητα του τελικού προϊόντος και πιθανόν αύξηση της απόδοσης
Εκρόφηση υπό χαμηλή πίεση	1. Εκρόφηση με ροή αντίθετη κατεύθυνσης και καθαρισμός με το αέριο προϊόν	Βελτίωση του εξευγενισμένου προϊόντος, εις βάρος του ποσοστού ανάκτησης. Καθαρισμός με επιβολή υποατμοσφαιρικής πίεσης, η οποία μειώνει τις απώλειες του εξευγενισμένου προϊόντος αλλά αυξάνει το ενεργειακό κόστος
	2. Εκρόφηση με ροή ίδιας κατεύθυνσης, χωρίς καθαρισμό	Η βελτίωση της ανάκτησης του προϊόντος, με διατήρηση της υψηλής του καθαρότητας, είναι εφικτή μονάχα στις διεργασίες διαχωρισμού που βασίζονται στην κινητική προσρόφησης
	3. Εκκένωση	Υψηλή καθαρότητα του τελικού προϊόντος. Χρησιμοποιείται έναντι του καθαρισμού με προϊόν όταν το προσροφημένο αέριο δεσμεύεται ισχυρά από τον προσροφητή.

Εξισορρόπηση της πίεσης	Η κλίνες υψηλής και χαμηλής πίεσης, είτε είναι συνδεδεμένες στα σημεία εξόδου του τελικού προϊόντος, είτε η είσοδος της κλίνης υψηλής πίεσης είναι συνδεδεμένη στην έξοδο της κλίνης χαμηλής πίεσης	Διατήρηση της ενέργειας και του έργου του διαχωρισμού
Ξέπλυμα (Rinse)	Η κλίνη καθαρίζεται από την περισσότερο προσροφημένη ουσία μετά το στάδιο της προσρόφησης υπό υψηλή πίεση, με ροή αντίθετης κατεύθυνσης	Βελτίωση της καθαρότητας του προϊόντος, όταν τα ελαφρότερα συστατικά του αέριου μίγματος προσροφώνται μαζί με τα βαρύτερα.

Για την κατανόηση του κύκλου P.S.A. είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε τον τρόπο με τον οποίο το προφίλ της συγκέντρωσης των αερίων συστατικών κινείται και αλλάζει σχήμα μέσα στην κλίνη προσρόφησης, κατά την διάρκεια των βασικών βημάτων. Το προφίλ συγκέντρωσης της αέριας φάσης σε μια στήλη προσρόφησης που υπόκειται την ακολουθία της συμπίεσης, της προσρόφησης υπό υψηλή πίεση, του στρατσωνισμού (blowdown) και της εκρόφησης υπό χαμηλή πίεση παρουσιάζεται στην εικόνα (4.4)



Εικόνα 4.4: Προφίλ της συγκέντρωσης του οξυγόνου στο πέρας των τεσσάρων βασικών σταδίων κατά τον διαχωρισμό του αέρα με την μέθοδο P.S.A. με προσροφητή τον ζεόλιθο 5A. Τα βέλη δείχνουν την κατεύθυνση της ροής και η ακολουθία των σταδίων είναι 4,1,2,3.

Τα προφίλ αυτά έχουν δημιουργηθεί με υπολογιστικά μοντέλα για συμπίεση της κλίνης με τροφοδότηση αέρα, για στρατσωνισμό (με αντίστροφη ροή) και για εκρόφηση με καθαρισμό με χρήση του προϊόντος (επίσης με αντίστροφη ροή). Κατά την συμπίεση, το αρχικό αέριο μέσα στη κλίνη, ωθείται προς την έξοδο της κλίνης, όπου παρατηρούμε ότι σταθεροποιείται (εμφανίζει plateau), δηλαδή αύξηση της συγκέντρωσης του λιγότερο προσροφημένου αερίου. Η περιοχή πριν το plateau στο διάγραμμα δείχνει την διείσδυση του τροφοδοτούμενου αέρα. Αυτή η συμπεριφορά είναι σε συμφωνία με τα προφίλ που μετρήθηκαν πειραματικά από τους *Fernandez* και *Kenney* για την συμπίεση του αέρα σε κλίνη ζεόλιθου 5A. Κατά το στάδιο της τροφοδότησης αέρα υπό υψηλή πίεση το μέτωπο του κύματος της συγκέντρωσης, ταξιδεύει μέσα στη στήλη και το προϊόν, εμπλουτισμένο με το λιγότερο προσροφημένο αέριο, εξέρχεται από την έξοδο της κλίνης. Κατά τα στάδια του στρατσωνισμού και του καθαρισμού, το μέτωπο κύματος ωθείται προς τα πίσω και διαμορφώνονται οι σχετικά καθαρές αρχικές συνθήκες μέσα στη κλίνη, για την έναρξη του επόμενου κύκλου ^[27].

4.5 Γενικά χαρακτηριστικά της μεθόδου προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης

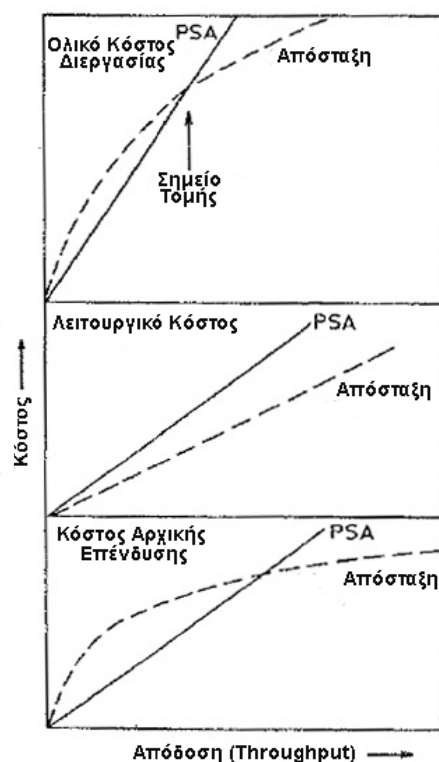
Υπάρχουν πέντε γενικά χαρακτηριστικά των συστημάτων προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης, τα οποία σε μεγάλο βαθμό εξηγούν τα πλεονεκτήματα και τους περιορισμούς της συγκεκριμένης τεχνολογίας και κατά επέκταση καθορίζουν την καταλληλότητα της για μια συγκεκριμένη εφαρμογή ^[27] :

1. Καθαρότητα του προϊόντος: Το εξευγενισμένο προϊόν (το λιγότερο προσροφημένο συστατικό) μπορεί να ανακτηθεί σε πολύ καθαρή μορφή, ενώ το προϊόν εξαγωγής (το ισχυρά προσροφημένο συστατικό) συνήθως απορρίπτεται σε ακάθαρτη μορφή ως υποπροϊόν. Αρκετές τροποποιήσεις είναι δυνατόν να γίνουν στον κύκλο για την επίτευξη καλύτερης ανάκτησης του τελικού προϊόντος. Οι τροποποιήσεις αυτές όμως προσθέτουν πολυπλοκότητα στο κύκλο και επιλέγονται όταν απαιτείται υψηλή καθαρότητα στο εξευγενισμένο προϊόν.
2. Απόδοση ή κλασματική ανάκτηση. Κατά τη μέθοδο προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης, η κλασματική ανάκτηση (δηλαδή όταν ανακτάται ως καθαρό προϊόν ένα κλάσμα από την ροή του αερίου που τροφοδοτείται) είναι

γενικά μικρή σε σύγκριση με άλλες μεθόδους, όπως εκείνης της απόσταξης. Η απόδοση μπορεί να αυξηθεί με την εισαγωγή πρόσθετων βημάτων στο κύκλο και την αύξηση του αριθμού των κλινών προσρόφησης. Όμως και οι δύο αυτές τροποποιήσεις αυξάνουν το κόστος της επένδυσης. Η μέθοδος προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης λοιπόν, χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις, στις οποίες το αέριο τροφοδότησης έχει χαμηλό κόστος και η πολύ υψηλή απόδοση σε προϊόν δεν είναι πρωταρχικής σημασίας.

3. Ενεργειακές απαιτήσεις. Η ενεργειακή απόδοση της μεθόδου προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης, όπως και των περισσότερων διεργασιών διαχωρισμού, είναι σχετικά χαμηλή. Η απόδοση, όπως προβλέπεται από τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής (δηλαδή, το έργο διαχωρισμού προς την ενέργεια που καταναλώνεται) είναι στη πραγματικότητα συγκρίσιμη με διεργασίες όπως η απόσταξη, αλλά τα συστήματα προσρόφησης χρησιμοποιούν μηχανική ενέργεια, η οποία είναι γενικά πιο ακριβή από την θερμική. Το κόστος της ενέργειας αποτελεί το μεγαλύτερο τμήμα των λειτουργικών εξόδων ενός συστήματος προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης. Παρόλα αυτά, αν το αέριο που τροφοδοτείται βρίσκεται ήδη σε υψηλή πίεση, το κόστος μπορεί να μειωθεί αρκετά.
4. Χαρακτηριστικά κλιμακοποίησης (Scaling): Το λειτουργικό κόστος των περισσότερων μεθόδων διαχωρισμού αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την απόδοση (throughput). Το κόστος της αρχικής επένδυσης της μεθόδου προσρόφησης με μεταβολή της πίεσης είναι επίσης σχεδόν γραμμικό με την απόδοση, αλλά για τις περισσότερες υπόλοιπες μεθόδους η καμπύλη του κόστους της επένδυσης είναι εξαιρετικά μη γραμμική, με το πρόσθετο κόστος να είναι μικρότερο στις μεγάλες μονάδες (εικόνα 4.5). Σαν αποτέλεσμα όταν υπολογίζεται το ολικό κόστος, τα οικονομικά τείνουν να είναι υπέρ της μεθόδου προσρόφησης με μεταβολή της πίεσης για χαμηλές και μέτριες αποδόσεις ενώ είναι υπέρ άλλων διεργασιών, όπως η κρουγονική απόσταξη, για της μεγάλης κλίμακας διεργασίες.
5. Το εύρος τιμών της πίεσης. Ο όρος προσρόφηση υπό κενό (Vacuum Swing Adsorption - VSA) χρησιμοποιείται συχνά για να δηλώσει ένα κύκλο προσρόφησης με μεταβολή της πίεσης, με εκρόφηση σε υποατμοσφαιρική πίεση. Η επιλογή αυτή είναι σημαντική. Η απόδοση κάθε διεργασίας

προσρόφησης καθορίζεται από τον λόγο των απόλυτων πιέσεων. Η εκρόφηση σε υποατμοσφαιρική πίεση οδηγεί σε βελτίωση της απόδοσης και αυτό οφείλεται περισσότερο στην μορφή της ισόθερμης καμπύλης ισορροπίας παρά σε οποιαδήποτε ενδογενή επίδραση της αρνητικής πίεσης.



Εικόνα 4.5: Διαφοροποιήσεις στο κόστος συναρτήσει της απόδοσης για τις μεθόδους PSA και κρυογονικής απόσταξης για διαχωρισμό αερίων

Η απόδοση της μεθόδου προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης εξαρτάται από τους παράγοντες της ισορροπίας και κινητικής των αερίων, αλλά η σχετική επίδραση αυτών των παραγόντων ποικίλει σημαντικά για τα διάφορα συστήματα [27]. Η πλειοψηφία των μεθόδων PSA επηρεάζεται κυρίως από τις συνθήκες ισορροπίας με την έννοια ότι η επιλεκτικότητα εξαρτάται από τις διαφορές στην συνάφεια των μορίων κατά την φάση της ισορροπίας. Σε αυτές τις διεργασίες η αντίσταση μεταφοράς μάζας έχει αρνητική επίδραση και μειώνει την επίδοση σε σχέση με ένα ιδανικό σύστημα (ισορροπίας). Υπάρχουν επίσης αρκετές διεργασίες στις οποίες η επιλεκτικότητα είναι ολοκληρωτικά κινητικής φύσης (για παράδειγμα ο διαχωρισμός των αερίων εξαρτάται από τις διαφορές του ρυθμού προσρόφησης παρά στις διαφορές στην συνάφεια των μορίων κατά την ισορροπία). Σε αυτά τα συστήματα η αντίσταση της μεταφοράς μάζας παίζει κεντρικό ρόλο και η θεμελιώδης κατανόηση

των κινητικών επιδράσεων είναι απαραίτητη για την περαιτέρω κατανόηση και μοντελοποίηση αυτού του τύπου των διεργασιών ^[27].

4.6 Ο κύκλος δύο κλινών του Skarstrom

Η πιο απλή μορφή της συνεχόμενης προσρόφησης με μεταβολή της πίεσης (PSA) εφευρέθηκε από τον Skarstrom (1960) ^[26]. Ο κύκλος του Skarstrom στην βασική του μορφή χρησιμοποιεί δύο σταθεροποιημένες κλίνες και περιλαμβάνει τα ακόλουθα τέσσερα στάδια ^[27] :

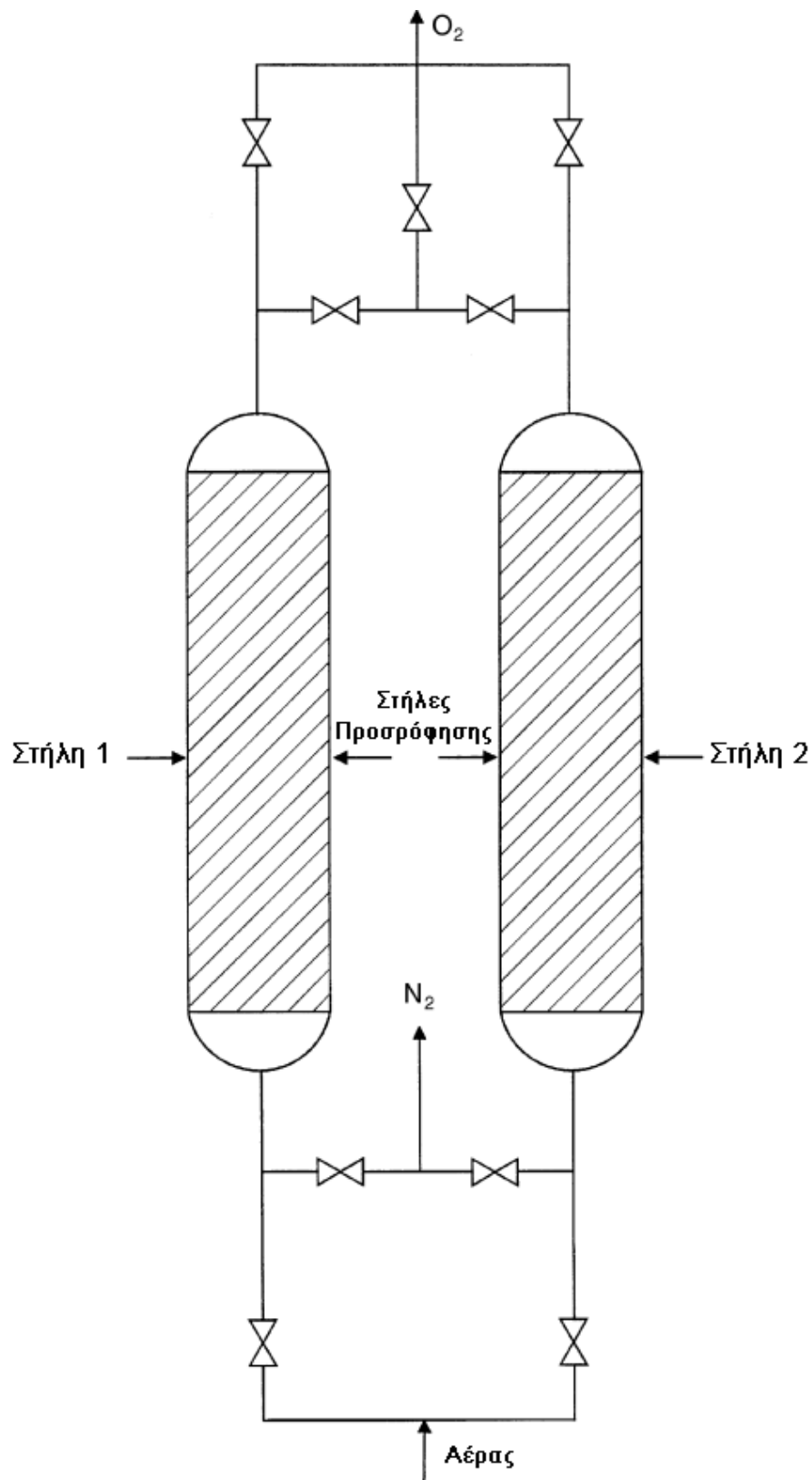
1. Συμπύεση
2. Προσρόφηση
3. Στρατσωνισμός
4. Καθαρισμός

Κάθε κλίνη λειτουργεί εναλλάξ και διαδοχικά είτε ως προσροφητής και είτε ως αναγεννητής του κορεσμένου προσροφητή για την συμπλήρωση ενός κύκλου της διεργασίας ^[26]. Η εναλλαγή γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να διατηρείται συνεχής η ροή του προϊόντος στην έξοδο ^[27]. Το σχεδιάγραμμα της όλης διάταξης και οι συνδέσεις των σωληνώσεων μεταξύ των δύο στηλών παρουσιάζονται στην εικόνα (4.6) και ο κύκλος περιγράφεται στην εικόνα (4.7), το οποίο δείχνει τον τρόπο με τον οποίο κάθε στήλη χρησιμοποιείται κατά την διάρκεια ενός κύκλου.

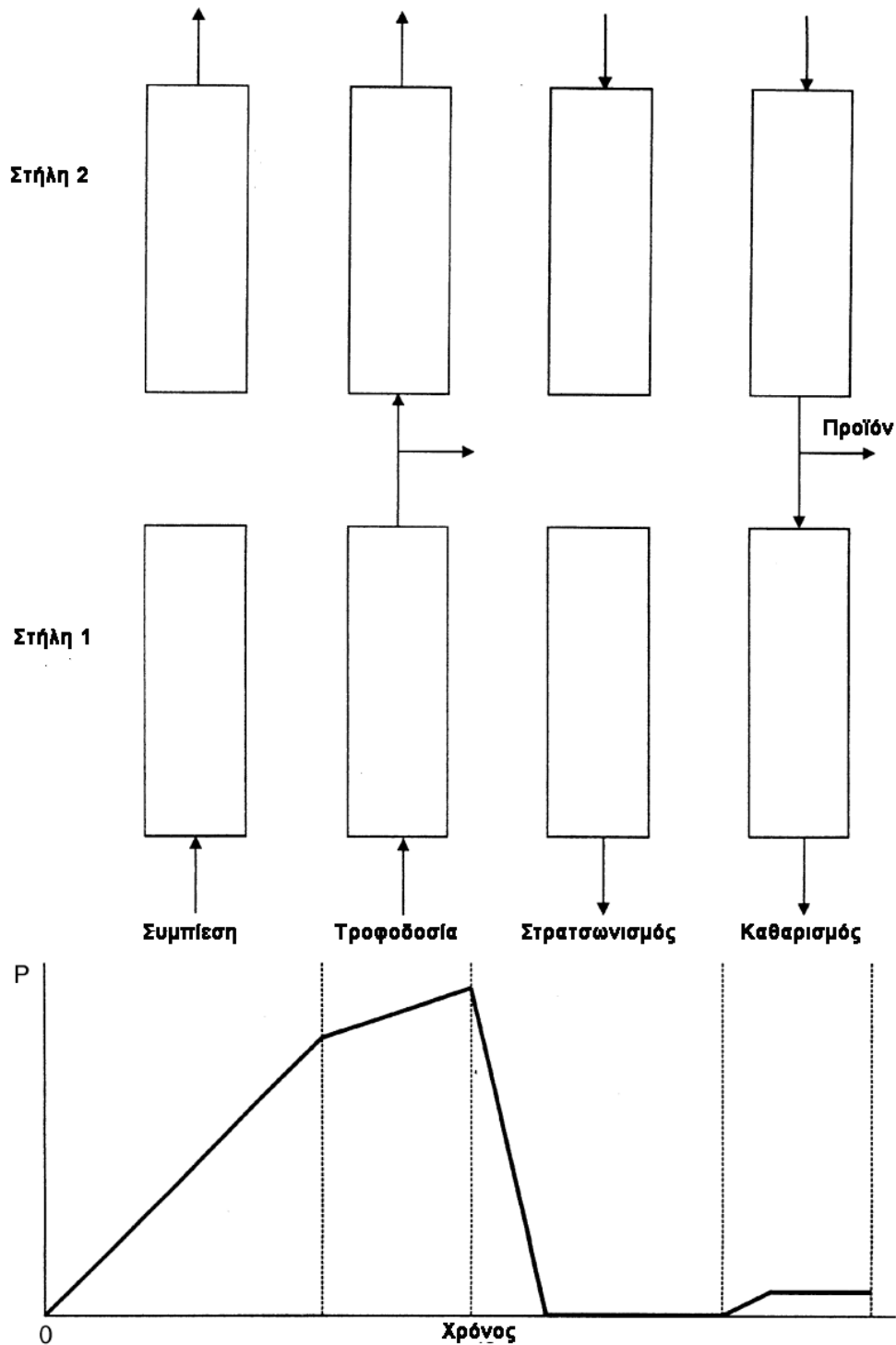
Για να περιγράψουμε την λειτουργία, υποθέτουμε ότι κάθε μια κλίνη του διαγράμματος περιέχει τον ζεόλιθο (προσροφητή) με την μορφή μοριακού ηθμού, του οποίου η ικανότητα προσρόφησης του αζώτου από τον ατμοσφαιρικό αέρα είναι μεγαλύτερη από την ικανότητα προσρόφησης οξυγόνου. Κατά το πρώτο στάδιο, ο ατμοσφαιρικός αέρας εισέρχεται στην στήλη 1 και η πίεση της αυξάνεται μέχρι την μέγιστη πίεση λειτουργίας, ενώ βρίσκεται απομονωμένη από την στήλη 2 (η οποία υποβάλλεται σε στρατσωνισμό μέχρι την ατμοσφαιρική πίεση με ροή αντίθετης κατεύθυνσης). Κατά την διάρκεια του δεύτερου σταδίου του κύκλου, ο τροφοδοτούμενος αέρας υπό υψηλή πίεση ρέει μέσα στην κλίνη 1. Το ισχυρότερα προσροφημένο συστατικό, δηλαδή το άζωτο, κατακρατείται από τον προσροφητή μέσα στην κλίνη 1 και το αέριο ρεύμα εμπλουτισμένο από το λιγότερο ισχυρά προσροφημένο αέριο, δηλαδή το οξυγόνο, εξέρχεται από την κλίνη 1 με πίεση ελαφρώς μικρότερη από εκείνη της τροφοδοσίας. Οι δύο κλίνες είναι συνδεδεμένες

μεταξύ τους και ένα ποσοστό από το εμπλουτισμένο από το οξυγόνο αέριο εξέρχεται από την κλίνη 1 ως προϊόν, ενώ το υπόλοιπο χρησιμοποιείται για το καθαρισμό της κλίνης 2 υπό χαμηλή πίεση λειτουργίας. Κατά το τρίτο στάδιο, δύο στήλες απομονώνονται ξανά, και η στήλη 1 αποσυμπιέζεται στην ατμοσφαιρική πίεση (η διαδικασία είναι γνωστή ως στρατσωνισμός – blowndown) προκαλώντας την εκρόφηση του αζώτου και την απομάκρυνση του από την κλίνη (με κατεύθυνση αντίθετη από εκείνη της τροφοδότησης κατά το δεύτερο στάδιο). Στο τέταρτο και τελευταίο στάδιο, οι κλίνες συνδέονται μεταξύ τους και η στήλη 1 υποβάλλεται σε καθαρισμό με το ποσοστό του εμπλουτισμένου σε οξυγόνο αερίου που παράχθηκε στη στήλη 2. Η κατεύθυνση της ροής κατά τον καθαρισμό είναι αντίθετη από εκείνη της τροφοδοσίας. Αυτή η τελευταία φάση του κύκλου εξασφαλίζει ότι το τυχόν εναπομείναν άζωτο θα εξέλθει από την είσοδο της κάθε στήλης, αφήνοντας το μεγαλύτερο τμήμα των κλινών απαλλαγμένο από το προσροφημένο άζωτο και έτοιμο για την επανάληψη του κύκλου. Η στήλη 2 υπόκειται σε ένα πανομοιότυπο κύκλο με την στήλη 1. Αυτή η διαδικασία διαχωρισμού των αερίων, εφευρέθηκε από τον Skarstrom (1960^[49] και 1975^[50]) και χρησιμοποιήθηκε σε μονάδες μικρής κλίμακας. Η ευρεσιτεχνία καταχωρήθηκε στην εταιρία Exxon Research and Engineering το 1958^[51].

Κατά την διάρκεια του σταδίου προσρόφησης υπό υψηλή πίεση, η σύσταση του αερίου στην αρχή της κλίνης είναι ίδια με εκείνη του αερίου τροφοδότησης, ενώ το αέριο στο υπόλοιπο τμήμα της κλίνης είναι εμπλουτισμένο με το λιγότερο προσροφημένο αέριο, δηλαδή το οξυγόνο. Η τροφοδότηση με αέρα συνεχίζει, μέχρι το επίπεδο της καθαρότητας του προϊόντος να ανέβει μέχρι ένα αποδεκτό όριο. Η αναγέννηση του προσροφητή με ροή αντίθετης κατεύθυνσης εμποδίζει την κατακράτηση του ισχυρά προσροφημένου αερίου, δηλαδή του αζώτου, κοντά στην έξοδο, όπου συλλέγεται το προϊόν και με αυτόν τον τρόπο, μειώνονται οι απαιτήσεις για καθαρισμό. Είναι φανερό, ότι η αύξηση του ποσοστού του προϊόντος που χρησιμοποιείται στο στάδιο του καθαρισμού, βελτιώνει την καθαρότητα του προϊόντος, όμως παράλληλα οδηγεί σε μείωση της απόδοσης. Μετά από ένα σημείο, το κέρδος σε ποιότητα του προϊόντος γίνεται οριακό σχετικά με την απώλεια σε ποσότητα^[27].



Εικόνα 4.6: Το βασικό σύστημα προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης με δύο σταθεροποιημένες κλίνες.



Εικόνα 4.7: Η ακολουθία των βημάτων του βασικού κύκλου προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης (Skarstrom)

Μια ευρεσιτεχνία για διαχωρισμό αερίων κατοχυρώθηκε επίσης στην εταιρία *L'Air Liquide* το 1964 ^[52]. Ο κύκλος αναπτύχθηκε από τους *Guerin de Montgareuil* και *Domine* (1964) ^[52] και είναι γνωστός ως κύκλος *Guerin-Domine* και αποτελείται από τρεις φάσεις για κάθε μία από τις δύο κλίνες. Κατά την πρώτη φάση εφαρμόζεται πίεση στην κλίνη 1, ενώ η κλίνη 2 εκκενώνεται. Κατά την δεύτερη φάση η κλίνη 1

υπόκειται σε στρατσωνισμό μέσω της κλίνης 2 η οποία είχε προηγουμένως εκκενωθεί και το οξυγόνο της είχε συλλεχθεί. Κατά την τρίτη φάση η κλίνη 1 εκκενώνεται. Οι ρόλοι των δύο κλινών αντιστρέφονται για τον επόμενο κύκλο. Το άζωτο απελευθερώνεται από τις δύο κλίνες κατά την εκκένωση. Σε σύγκριση με τον βασικό κύκλο *Skarstrom*, ο κύκλος *Guerin-Domine* έχει βελτιωμένη επίδοση επειδή το N₂ απομακρύνεται αποτελεσματικότερα με την εκκένωση, αφήνοντας την κλίνη καθαρή για την συλλογή του O₂. Η εισαγωγή όμως της φάσης εκκένωσης, δημιουργεί και περισσότερες απαιτήσεις σε ενέργεια.

4.7 Βελτιώσεις στον βασικό PSA κύκλο

Ο κύκλος *Guerin-Domine*, ενώ είναι πιο αποτελεσματικός για τον διαχωρισμό των αερίων από τον κύκλο *Skarstrom*, είναι παρόλα αυτά ενεργοβόρος [26]. Οι κύριες βελτιώσεις που έχουν πραγματοποιηθεί πάνω στον βασικό κύκλο των δύο κλινών τις τελευταίες τρεις δεκαετίες μας εισάγουν στον κύκλο της ομόρροης αποσυμπίεσης και της εξισορρόπησης της πίεσης. Έτσι έχουμε αύξηση στον αριθμό των κλινών που βρίσκονται σε σειρά και οι αλλαγές στην ακολουθία των λειτουργικών φάσεων του κύκλου έχει οδηγήσει σε μεγάλες βελτιώσεις.

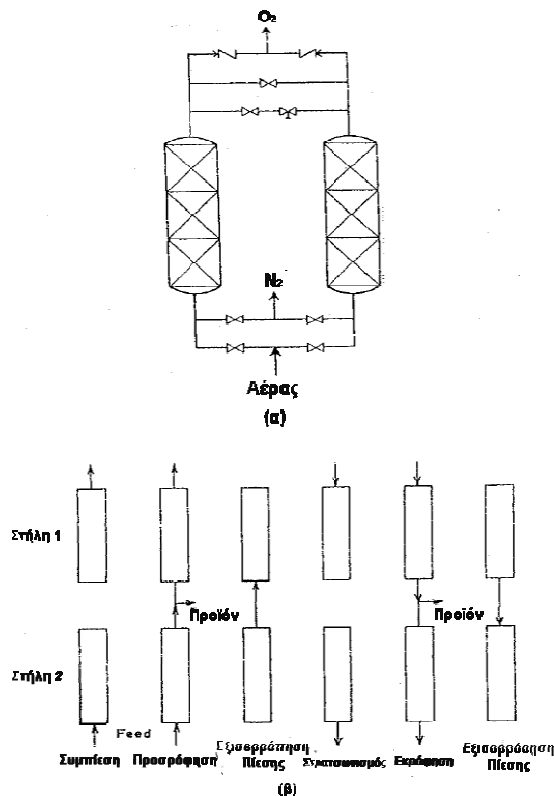
4.7.1 Ομόρροη αποσυμπίεση

Η ενσωμάτωση ενός σταδίου ομόρροης (co-current) αποσυμπίεσης η οποία ακολουθεί αμέσως τα στάδια της συμπίεσης και της τροφοδότησης του βασικού κύκλου *Skarstrom* αυξάνει την συγκέντρωση του πιο ισχυρά προσροφημένου αερίου μέσα στη κλίνη. Αυτό επιτυγχάνεται με την απομάκρυνση του αερίου από τις κενές περιοχές του προσροφητή, το οποίο, μετά τα δύο αρχικά στάδια περιέχει εγκλωβισμένο αέριο ίδιας σύστασης με το στάδιο της τροφοδότησης. Τα στάδια της συμπίεσης και της τροφοδότησης κατά τα οποία πραγματοποιείται η προσρόφηση, μικραίνουν σε διάρκεια, έτσι ώστε το στάδιο της ομόρροης αποσυμπίεσης να μπορεί να εκκινήσει πριν την απομάκρυνση των αερίων συστατικών από την κλίνη. Ακολουθεί η εκρόφηση του προσροφημένου αερίου με τις φάσεις του στρατσωνισμού (blowdown) και του καθαρισμού (purge) που ολοκληρώνουν τον κύκλο. Το σημαντικότερο κέρδος που επιτυγχάνεται με την ομόρροη συμπίεση είναι

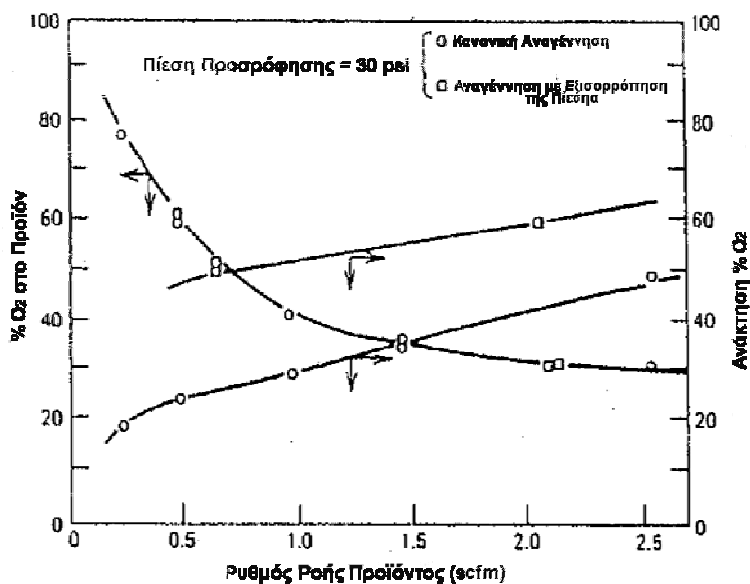
η αύξηση της καθαρότητας του ισχυρά προσροφημένου αερίου συστατικού και κατά επέκταση η βελτίωση της διαδικασίας ανάκτησης του λιγότερου προσροφημένου αερίου ^[26].

4.7.2 Εξισορρόπηση της πίεσης

Η πρώτη βελτίωση στον κύκλο του *Skarstrom* έγινε με την εισαγωγή του σταδίου εξισορρόπησης της πίεσης ^[27]. Για να αποφευχθεί η μεγάλη δαπάνη σε μηχανική ενέργεια κατά τον κύκλο προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης, προτάθηκε από τους *Marsh et al.* ^[53] (1964) η διασύνδεση των δύο στηλών σε συγκεκριμένα στάδια του κύκλου, έτσι ώστε η ενέργεια λόγω υψηλής πίεσης, που περιέχεται στο αέριο της μία κλίνης μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη δεύτερη κλίνη η οποία υπόκειται σε στρατσωνισμό (και γι' αυτό έχει χαμηλότερη πίεση) και με αυτόν τον τρόπο συμπιέζεται μερικώς και είναι έτοιμη για επανασυμπίεση ^[26]. Ένα σχηματικό διάγραμμα της βελτιωμένης διεργασίας και της τροποποιημένης ακολουθίας των σταδίων παρουσιάζεται στην εικόνα (4.4). Μετά τον καθαρισμό της πρώτης κλίνης και την ολοκλήρωση της προσρόφησης υπό υψηλή πίεση στην δεύτερη κλίνη, αντί για τον άμεσο στρατσωνισμό της δεύτερης κλίνης, οι δύο κλίνες συνδέονται μέσω των εξόδων τους για την εξισορρόπηση της πίεσης. Η πρώτη κλίνη, με αυτόν τον τρόπο, συμπιέζεται μερικώς από το αέριο που προέρχεται από την περιοχή εξόδου της δεύτερης κλίνης. Μετά την εξισορρόπηση της πίεσης, οι κλίνες αποσυνδέονται και η πρώτη κλίνη συμπιέζεται με το αέριο τροφοδοσίας, ενώ η δεύτερη κλίνη εκκενώνεται για την ολοκλήρωση του στρατσωνισμού ^[27]. Τα στάδια της εξισορρόπησης της πίεσης επιτρέπουν να γίνεται οικονομικότερα ο διαχωρισμός των αερίων σε μεγάλη κλίμακα. Είναι συνήθης τακτική η εισαγωγή του σταδίου της εξισορρόπησης της πίεσης σε ένα κύκλο, όταν τέσσερις ή περισσότερες κλίνες χρησιμοποιούνται σε σειρά σε μια μονάδα προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης. Στα πλεονεκτήματα της φάσης εξισορρόπησης της πίεσης περιλαμβάνονται η μείωση των απωλειών λόγω του στρατσωνισμού περίπου στο μισό ^[27], με αποτέλεσμα την αυξημένη ικανότητα ανάκτησης του τελικού προϊόντος (εικόνα 4.8) και πιο σταθερή και συνεχή ροή της ισχυρά προσροφημένης ουσίας μέσα στη μονάδα ^[26].



Εικόνα 4.8: (α) Σχηματικό διάγραμμα (β) Η ακολουθία των σταδίων στον τροποποιημένο κύκλο του Skarstrom συμπεριλαμβανομένης της εξισορρόπησης της πίεσης [27].

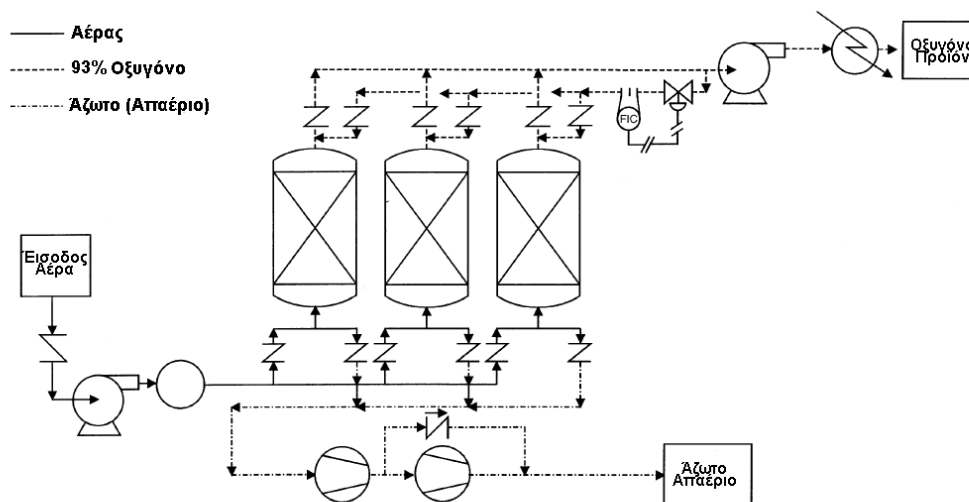


Εικόνα 4.9: Η καθαρότητα και η ανάκτηση του O₂ σε μια μονάδα P.S.A. διαχωρισμού του αέρα δύο κλινών, με εμφανή την βελτίωση της ανάκτησης μετά την εισαγωγή του σταδίου εξισορρόπησης της πίεσης [27].

4.7.3 Προσρόφηση υπό κενό (Vacuum Swing Absorption - VSA)

Οι μονάδες οι οποίες παράγουν μεγάλες ποσότητες οξυγόνου, χρησιμοποιούν τεχνικές προσρόφησης έξι σταδίων, εξισορρόπηση της πίεσης, εκρόφηση, ανάστροφο καθαρισμό (back purging), ένα στάδιο εξισορρόπησης της πίεσης και επανασυμπίεση. Οι παραπάνω βελτιώσεις δίνουν μεγαλύτερη απόδοση στην ανάκτηση οξυγόνου. Οι πιο πολύπλοκες διεργασίες έχουν μελετηθεί από τον Davis (1972) ^[54]. Μια διεργασία η οποία περιλαμβάνει την εκρόφηση του αζώτου υπό κενό, έχει αποδειχθεί ότι είναι εμπορικά προσοδοφόρα ^[55]. Ένα τέτοιο σύστημα είναι ικανό να παραγάγει οξυγόνο καθαρότητας 93% με ρυθμό 100 τόνων τη μέρα. Τέτοιες μονάδες παραγωγής είναι αρκετά διαδεδομένες σήμερα. Η μέθοδος προσρόφησης υπό κενό (Vacuum Swing Absorption) προσφέρει δύο σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με την μέθοδο προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης (P.S.A.). Πρώτον, η χωρητικότητα προσρόφησης είναι μεγαλύτερη στη λειτουργία υπό κενό από ότι στη λειτουργία εναλλαγής της πίεσης, και συνεπώς είναι μεγαλύτερη η ποσότητα του αζώτου που προσροφάται το στάδιο προσρόφησης. Δεύτερον, η απαίτηση για ενέργεια είναι μικρότερη κατά 30%. Η οικονομία στην ενέργεια είναι εφικτή επειδή κατά την τροφοδότηση με αέρα δεν απαιτείται μεγάλη συμπίεση – μόνο ικανή να ξεπεραστεί η διαφορά της πίεσης με τις κλίνες προσρόφησης. Μόνο τρία βασικά στάδια είναι απαραίτητα για την μέθοδο προσρόφησης υπό κενό, η οποία περιγράφεται στην εικόνα (4.10) για ένα σύστημα τριών κλινών. Τα τρία στάδια είναι προσρόφηση, εκρόφηση και επανασυμπίεση. Κατά την διάρκεια του σταδίου της προσρόφησης, ο αέρας τροφοδοτείται σε μία από τις κλίνες προσρόφησης μέσω ενός συμπιεστή αέρα (blower) χαμηλής πίεσης. Οι υδρατμοί, το διοξείδιο του άνθρακα και το άζωτο προσροφώνται επιλεκτικά μέσα στη κλίνη επιτρέποντας το υψηλής καθαρότητας οξυγόνο να περάσει μέσα από τη κλίνη και να συλλεχθεί ως τελικό προϊόν. Η καθαρότητα του οξυγόνου μειώνεται ελαφρώς κατά την διάρκεια της ολοκλήρωσης του κύκλου. Η χρονική διάρκεια του σταδίου προσρόφησης ρυθμίζεται κατάλληλα για να δώσει μια συγκεκριμένη κατά μέσο όρο καθαρότητα σε οξυγόνο. Το άζωτο, οι υδρατμοί και το διοξείδιο του άνθρακα αποτελούν τις ανεπιθύμητες προσμείξεις, οι οποίες απομακρύνονται κατά την διάρκεια του σταδίου εκρόφησης με την δημιουργία κενού μέσα στη κλίνη προσρόφησης. Το τελευταίο στάδιο για την ολοκλήρωση του κύκλου είναι η επανασυμπίεση της κλίνης η οποία πραγματοποιείται με την χρήση

ατμοσφαιρικού αέρα μαζί με ένα ποσοστό από το καθαρό οξυγόνο που παράχθηκε. Η όλη χρονική διάρκεια του κύκλου είναι της τάξεως των δύο λεπτών [26].



Εικόνα 4.10: Σύστημα προσρόφησης υπό κενό (V.S.A.) με τρεις κλίνες.

4.8 Ταχεία Προσρόφηση με Εναλλαγή της Πίεσης (Rapid Pressure Swing Adsorption-R.P.S.A.)

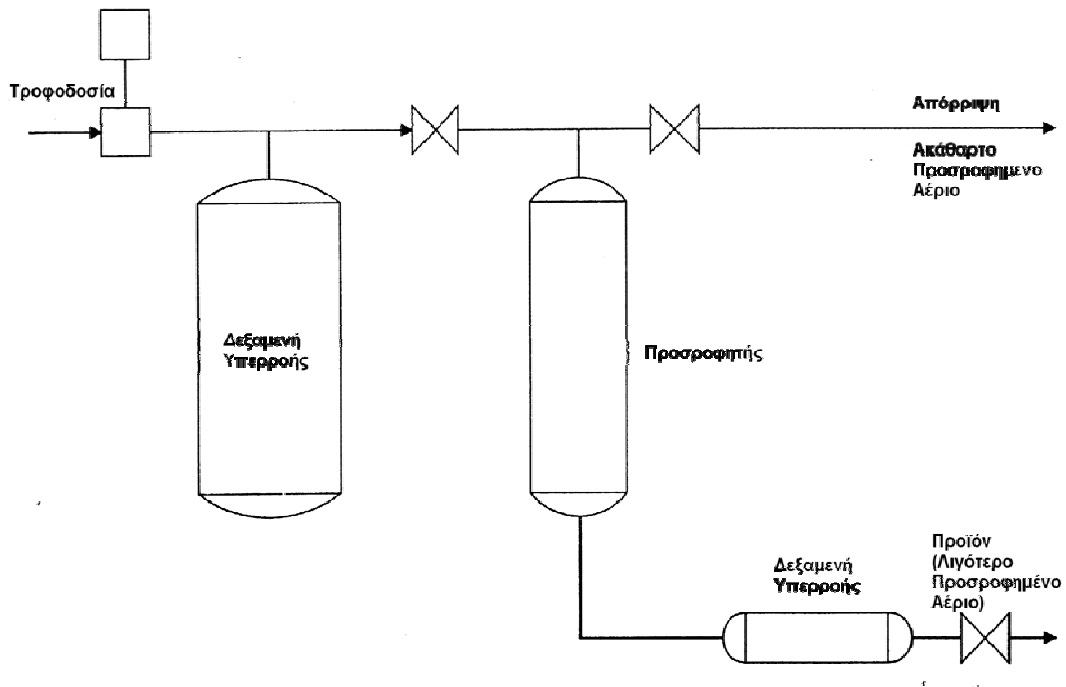
Η γενική ιδέα της ταχείας προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης (R.P.S.A.) εφαρμόστηκε στους φορητούς και μικρού μεγέθους συγκεντρωτές οξυγόνου για ιατρική χρήση [38]. Μπορεί να θεωρηθεί ως μια υβριδική τεχνική μεταξύ του κύκλου των τεσσάρων σταδίων μιας συμβατικής P.S.A. διεργασίας και της παραμετρικής άντλησης (parametric pumping) με την πίεση να είναι ο θερμοδυναμικός παράγοντας του διαχωρισμού [26]. Το σύστημα R.P.S.A. κάνει χρήση μιας μονής στήλης προσρόφησης, με τον προσροφητή να αποτελείται από μικρότερα σωματίδια (100 -500 μm). Η μέθοδος μονής κλίνης εφευρέθηκε από τον *Kadlec* και τους συνεργάτες του [56 - 57] και η αρχική ιδέα παρουσιάζεται στην εικόνα (4.11). Αποτέλεσμα του μικρότερου μεγέθους των σωματίων του προσροφητή, είναι η πτώση της πίεσης, μέσα στη κλίνη, να είναι υψηλή (1 - 2 atm) και ο χρόνος του κύκλου (τυπικές τιμές 3 - 10 sec) να είναι αρκετά πιο σύντομος από ένα συμβατικό P.S.A. σύστημα. Από το σύντομο χρόνο του κύκλου προκύπτει και το όνομα «ταχεία προσρόφηση με

εναλλαγή της πίεσης»^[27]. Ένα σύστημα μονής κλίνης με ταχεία εναλλαγή της πίεσης παρουσιάζεται στην εικόνα (4.12).



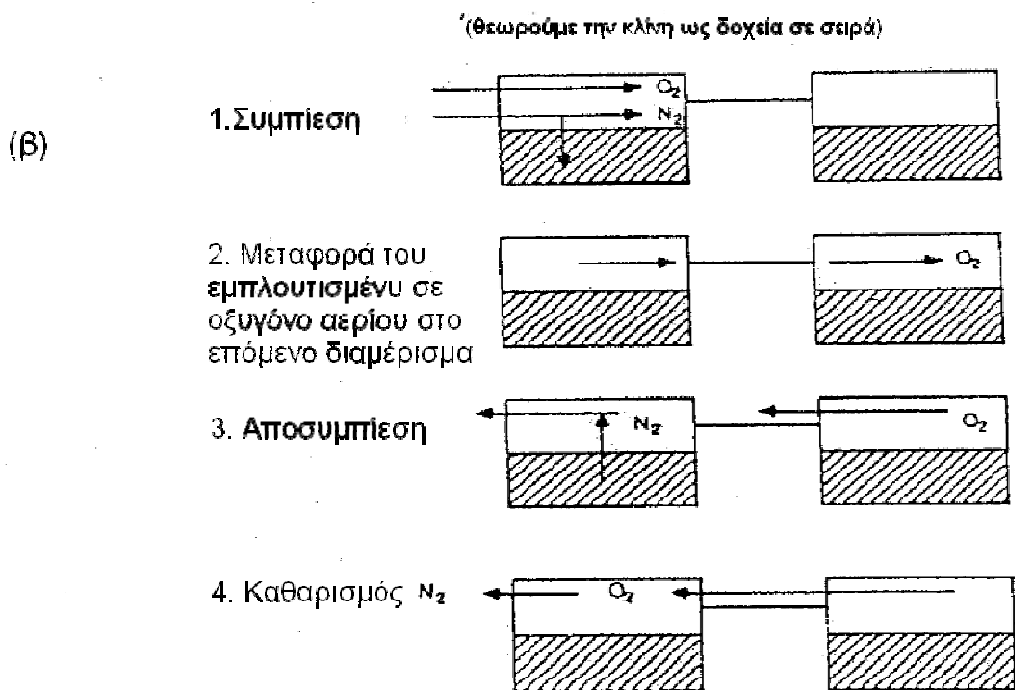
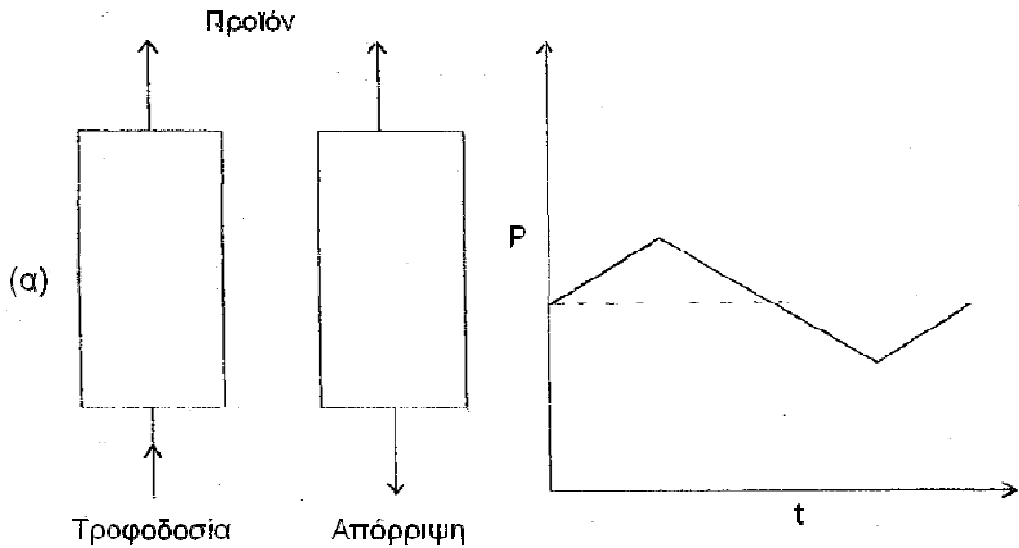
Εικόνα 4.11: Ο κύκλος δύο σταδίων μονής κλίνης: Τροφοδοσία υπό υψηλή πίεση και απόρριψη υπό χαμηλή πίεση^[57].

Ο κύκλος (εικόνα 4.12) είναι πολύ απλός και περιλαμβάνει, στην βασική του μορφή, μόνο δύο στάδια ίδιας διάρκειας: ένα συνδυασμένο στάδιο συμπίεσης/απόσυρσης του προϊόντος και ένα στάδιο απόρριψης των απαερίων / αποσυμπίεσης. Ο κύκλος R.P.S.A. κατά αυτόν τον τρόπο μπορεί να θεωρηθεί σαν ένας κύκλος P.S.A. με συγχωνευμένα τα στάδια της συμπίεσης και της τροφοδότησης του αερίου και περιορισμένο το στάδιο καθαρισμού. Η αναγέννηση του προσροφητή λαμβάνει χώρα, μόνο κατά την διάρκεια της αποσυμπίεσης με αντίθετη ροή (συνήθως σε ατμοσφαιρική πίεση). Η μεγάλη πτώση της πίεσης προς την κατεύθυνση της ροής κατά το στάδιο της συνδυασμένης συμπίεσης – απόσυρσης του προϊόντος είναι απαραίτητη για την διατήρηση της καθαρότητας του προϊόντος. Η διαβάθμιση της πίεσης μέσα στη κλίνη από το άκρο τροφοδοσίας μέχρι την έξοδο του προϊόντος, επίσης επιτρέπει την συνεχή παροχή του προϊόντος ακόμα και κατά την φάση της αναγέννησης του προσροφητή με αποσυμπίεση από το άκρο τροφοδότησης.



Εικόνα 4.12: Σύστημα προσρόφησης με ταχεία εναλλαγή της πίεσης (R.P.S.A.) ^[58].

Κατά την διάρκεια του σταδίου συμπίεσης – απόσυρσης του προϊόντος, το ισχυρά προσροφημένο αέριο, δηλαδή το άζωτο, διέρχεται μέσα από τη στήλη πιο αργά. Έτσι, υπό την προϋπόθεση ότι η διάρκεια του σταδίου τροφοδότησης δεν είναι μεγάλη, το λιγότερο προσροφημένο αέριο, δηλαδή το οξυγόνο, μπορεί να αφαιρεθεί από την έξοδο, όπως στη συμβατική μέθοδο P.S.A. Παρόλα αυτά, κατά την διάρκεια του σταδίου αποσυμπίεσης με ροή αντίθετης φοράς, η απόσυρση του εξευγενισμένου προϊόντος συνεχίζει στην έξοδο της κλίνης ενώ η ροή στην περιοχή της εισόδου έχει αντιστραφεί. Με αυτόν τον τρόπο, πραγματοποιείται η εκρόφηση του αζώτου και η απομάκρυνση του ως απαέριο από το άκρο τροφοδοσίας της στήλης. Το αποτέλεσμα αυτού του μοτίβου της πίεσης και της αλλαγής της ροής είναι ότι στην είσοδο της κλίνης η κίνηση του μετώπου συγκέντρωσης εναλλάσσεται προς και πίσω, αλλά με μια καθαρή προτίμηση προς τα εμπρός, όπως σε μια παραμετρική αντλία. Καθώς το μίγμα των αερίων κινείται προοδευτικά προς την έξοδο της κλίνης, η συγκέντρωση του οξυγόνου αυξάνει συνεχώς, ως αποτέλεσμα της μεγαλύτερης ταχύτητας του κύματος οξυγόνου ^[27]. Αυτός ο μηχανισμός με τον οποίο γίνεται προοδευτικά ο εμπλουτισμός του αερίου προϊόντος μοιάζει με τον μηχανισμό του επίσχετρου (καστάνια) ^[59].



Εικόνα 4.13: Η μέθοδος της ταχείας προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης (R.P.S.A.) (α) οι μεταβολές της πίεσης (β) τα στάδια της μεθόδου και η αναλογία με τον μηχανισμό του επίσκετρου (καστάνιας) ^[59].

Η πίεση δεν αλλάζει γραμμικά με τον χρόνο κατά την διάρκεια τόσο του σταδίου συμπίεσης όσο και του σταδίου αποσυμπίεσης/απόρριψης ^[60]. Κατά την συμπίεση δημιουργείται μια διακύμανση στην πίεση κατά μήκος της κλίνης και η πίεση σε κάθε σημείο τείνει να αυξάνεται λογαριθμικά μέχρι μια τελική τιμή. Η καμπύλη της πίεσης συναρτήσει του χρόνου είναι λογαριθμική και κατά το στάδιο της αποσυμπίεσης ^[26].

Σε σύγκριση με τα άλλα συστήματα P.S.A., η ταχεία προσρόφηση με εναλλαγή της πίεσης έχει τα παρακάτω πλεονεκτήματα ^[61]:

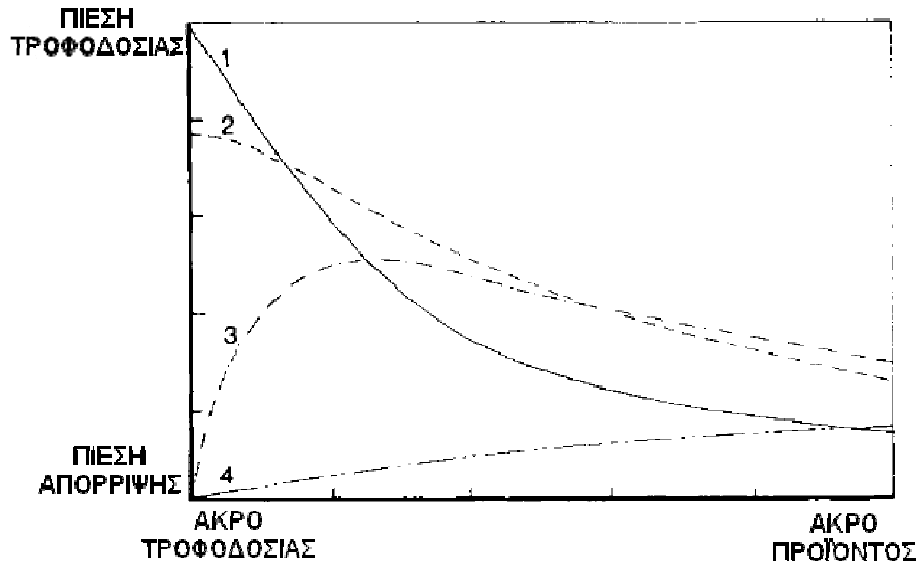
1. Είναι σχεδόν ισόθερμη ως αποτέλεσμα του ταχύ κύκλου
2. Κάνει χρήση μία μόνο κλίνης, η οποία συνεισφέρει απλότητα στην διαδικασία
3. Μπορεί να οδηγήσει σε υψηλότερη παραγωγικότητα για τις ίδιες τιμές καθαρότητας και ανάκτησης

Τα παραπάνω πλεονεκτήματα, όμως, αντισταθμίζονται από τις μεγαλύτερες απαιτήσεις σε ενέργεια ^[27].

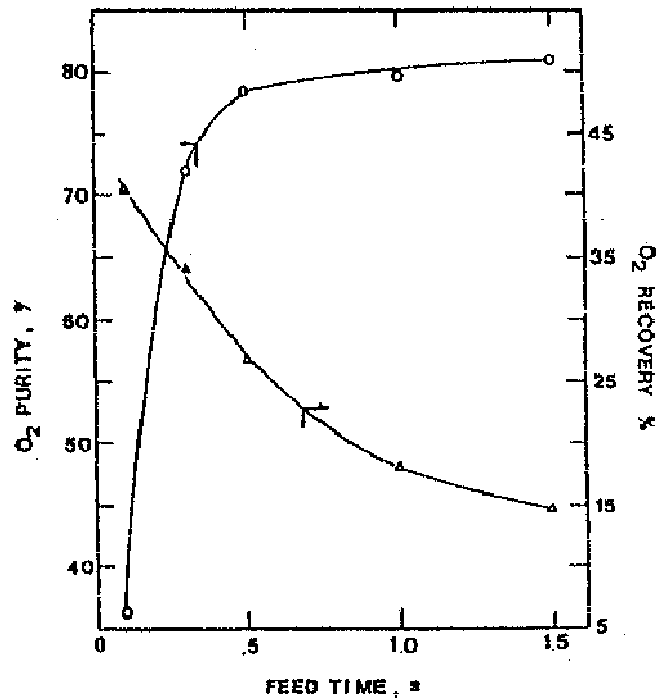
Μια σημαντική βελτίωση στην επίδοση της μεθόδου R.P.S.A. επιτεύχθηκε από τους *Keller* και *Jones* ^{[62][63]}, οι οποίοι εισήγαγαν ένα στάδιο καθυστέρησης (delay) (με τις βαλβίδες εισόδου και εξόδου κλειστές) πριν τον στρατσωνισμό, μαζί με ένα συντομότερο στάδιο συμπίεσης ^[27] και ένα διευρυμένο στάδιο απόρριψης ^[61]. Τα στάδια του κύκλου είναι: τροφοδότηση υπό υψηλή πίεση (μικρότερη από 1 sec), καθυστέρηση (0,5 – 3 sec) και απόρριψη σε χαμηλή πίεση (5 – 20 sec). Σε ορισμένες περιπτώσεις εισάγεται ένα επιπλέον στάδιο καθυστέρησης μικρότερο από 1 sec μετά το στάδιο απόρριψης ^[61]. Η πρακτική αξία της χρήσης ενός τέτοιου κύκλου για την παράγωγή οξυγόνου είναι αποδεδειγμένη. Σε μικρή κλίμακα λειτουργίας, όπου το κόστος της ενέργειας δεν είναι τόσο σημαντικό, μια τέτοια διεργασία είναι ανταγωνιστική με την συμβατική μέθοδο των δύο κλινών.

Οι δυναμικές ενός συστήματος R.P.S.A. με την εισαγωγή και του σταδίου καθυστέρησης είναι αρκετά πολύπλοκες. Μπορούν ωστόσο, να οπτικοποιηθούν οι μεταβολές του προφίλ της πίεσης μέσα στη κλίνη ^[61], όπως φαίνεται στην εικόνα (4.14).

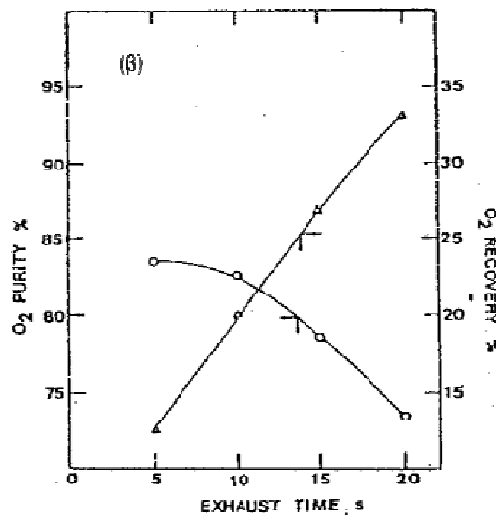
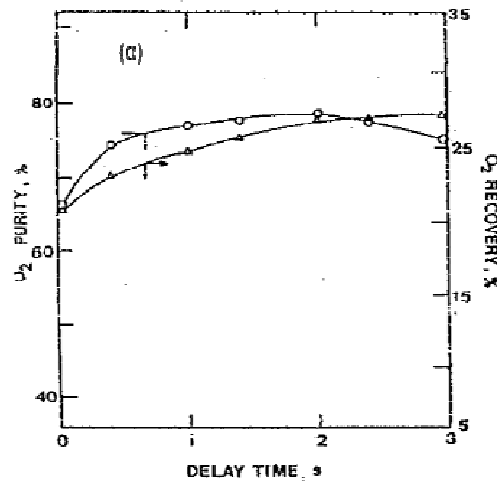
Οι *Doong* και *Yang* ^[64] μοντελοποίησαν επιτυχημένα τα δεδομένα διαχωρισμού του ατμοσφαιρικού αέρα των *Keller* και *Jones* ^{[62][63]}, χρησιμοποιώντας ένα LDF (Linear Driving Force) μοντέλο και έδειξαν ότι η αντίσταση μεταφοράς μάζας μπορεί να γίνει κρίσιμη παράμετρος κάτω από τις συνθήκες του ταχέως κύκλου. Οι επιδράσεις του χρόνου τροφοδότησης, της καθυστέρησης και του χρόνου απόρριψης στην καθαρότητα του και στην ανάκτηση του οξυγόνου παρουσιάζονται στα διαγράμματα της εικόνας (4.15) και της εικόνας (4.16).



Εικόνα 4.14: Το προφίλ της πίεσης εντός μονής κλίνης με προσροφητή ζεόλιθο ενός συστήματος R.P.S.A με καθυστέρηση: 1: Στη μέση του σταδίου τροφοδότησης, 2: Στη μέση του σταδίου καθυστέρησης, 3. Στην αρχή του σταδίου απόρριψης, 4. Στο τέλος του σταδίου απόρριψης ^[58].



Εικόνα 4.15: Η επίδραση του χρόνου τροφοδότησης στην καθαρότητα και την ανάκτηση του O₂ σε ένα σύστημα R.P.S.A. ^[64].

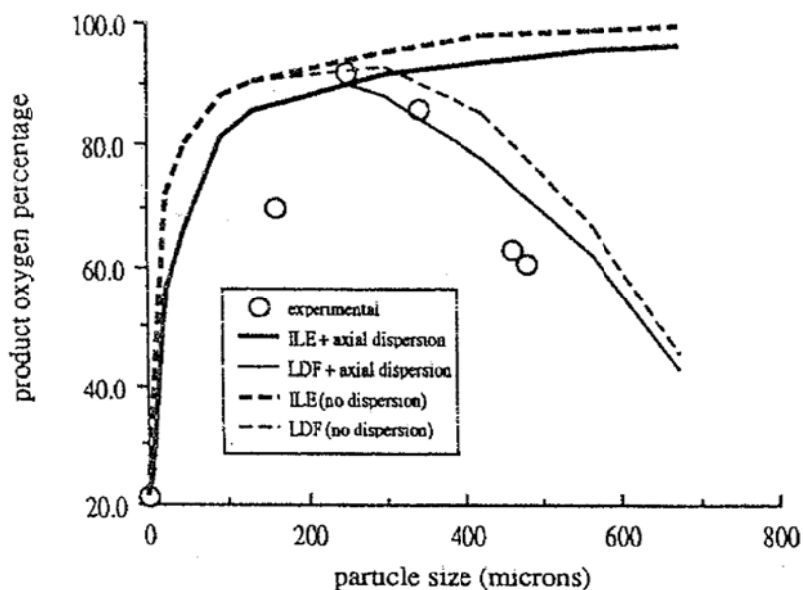


Εικόνα 4.16: Η επίδραση του (α) χρόνου καθυστέρησης και του (β) χρόνου απόρριψης (exhaust) στην καθαρότητα και στην ανάκτηση του O₂ σε ένα σύστημα R.P.S.A [64].

Ο πολύ σύντομος χρόνος τροφοδότησης σημαίνει ανεπαρκής χρόνος επαφής για την επιλεκτική προσρόφηση του αζώτου, με συνέπεια το άζωτο να εμφανίζεται ως πρόσμιξη στο προϊόν. Ωστόσο, ο μικρότερος χρόνος τροφοδότησης οδηγεί σε αυξημένη ανάκτηση του οξυγόνου. Η κατανάλωση ενέργειας με αυτόν τον τρόπο εξαρτάται από την επιθυμητή καθαρότητα του προϊόντος. Η ανάκτηση αυξάνεται με την αύξηση της καθυστέρησης και του χρόνου απόρριψης. Η συγκέντρωση του οξυγόνου αποκτά την βέλτιστη τιμή της με την αύξηση της καθυστέρησης, αλλά μειώνεται μονότονα με την μείωση του χρόνου απόρριψης [27].

Σε μελέτη των *Alpay, Kenney και Scott* [65] διερευνήθηκε η επίδραση του μεγέθους των σωμάτων του προσροφητή ζεόλιθου 5A σε μια μονάδα ταχείας προσρόφησης με

εναλλαγή της πίεσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην εικόνα (4.17) και δείχνουν την ύπαρξη μιας βέλτιστης επιλογής για το μέγεθος των σωματίων ζεόλιθου.



Εικόνα 4.17: Η επίδραση του μεγέθους των σωματίων στην καθαρότητα του προϊόντος οξυγόνου σε ένα σύστημα R.P.S.A. και η σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τους υπολογισμούς που προέκυψαν από διάφορα θεωρητικά μοντέλα ^[65].

Μια προσομοίωση η οποία περιλαμβάνει και τους περιορισμούς της μεταφοράς μάζας δείχνει ότι ο εμπλουτισμός του προϊόντος περιορίζεται για τα μικρότερου μεγέθους σωματία λόγω της αξονικής διασποράς και της δυναμικής της πίεσης του συστήματος, ενώ για τα μεγαλύτερα σωματία λόγω των αντιστάσεων διάχυσης μεταξύ των σωματίων ^[27].

Το σύστημα R.P.S.A. μονής κλίνης είναι κατ' αρχήν λειτουργικό σε μεγάλη κλίμακα. Ωστόσο, όταν η κλίμακα της διεργασίας αυξάνεται, το ζήτημα της πτώσης της πίεσης (και κατά επέκταση της κατανάλωσης ενέργειας) γίνεται αρκετά σημαντικό. Ως αποτέλεσμα της πτώσης της πίεσης, η κατανάλωση της ενέργειας σε ένα σύστημα R.P.S.A. θα είναι πάντα μεγαλύτερη από εκείνη ενός συμβατικού συστήματος P.S.A. δύο κλινών, στις ίδιες συνθήκες λειτουργίας. Συνεπώς η οικονομική βιωσιμότητα της μεθόδου R.P.S.A. περιορίζεται σε εφαρμογές μικρής κλίμακας ^[27].

Τέλος, ο παρακάτω πίνακας (4-3) συγκρίνει τα χαρακτηριστικά και την επίδοση δύο μεθόδων παραγωγής οξυγόνου: ένα σύστημα P.S.A. μεσαίου μεγέθους και ένα σύστημα R.P.S.A. μονής κλίνης ^[61].

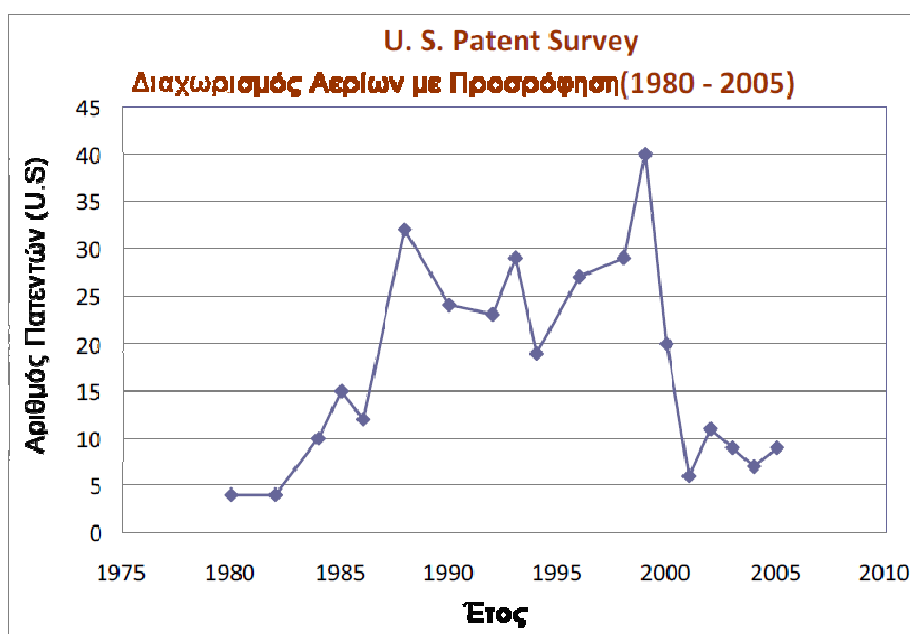
Πίνακας 4-3: Σύγκριση των μεθόδων προσρόφησης P.S.A. και R.P.S.A ^[66] .

	P.S.A.	R.P.S.A.
Αριθμός κλινών Προσρόφησης	3	1
Παρεχόμενη πίεση, psig	45	50
Μήκος κλίνης προσρόφησης, m	1,8 - 3	0,9 - 1,2
Μέγεθος σωματίου προσροφητή	1,6 mm πέλλετ	40 - 80 κλίμακα mesh κόκκοι
Χρονική διάρκεια κύκλου	3 -4 λεπτά	18,5 sec
Πίεση απόρριψης, psig	0	0
Πίεση προϊόντος, psig	2 - 5	2 - 5
Καθαρότητα προϊόντος, mol % O ₂	90	90
Ανάκτηση O ₂ , %	40	38
Απόδοση προσροφητή, ton %O ₂ /ton προσροφητή	0,5	2,3

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.

Κατευθύνσεις της Τεχνολογίας Προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης

Πολλές διεργασίες προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης έχουν προτυποποιηθεί και εμπορευματοποιηθεί για παραγωγή εμπλουτισμένου σε οξυγόνο αερίου σε ποσοστό 90 – 95% από τον ατμοσφαιρικό αέρα, χρησιμοποιώντας ζεολιθικό προσροφητή ^[38]. Στην εικόνα (4.20) παρουσιάζεται το διάγραμμα αριθμού πατεντών για διαχωρισμό αερίων με την μέθοδο της προσρόφησης στις Η.Π.Α για το χρονικό διάστημα 1980 – 2005. Ένας αρκετά μεγάλος αριθμός των 452 προτύπων έχουν εκδοθεί. Το πεδίο είναι επίσης πολύ ενεργό (περίπου 7 πρότυπα το χρόνο).



Εικόνα 5.1: Αριθμός πατεντών για διαχωρισμό αερίων με τη μέθοδο της προσρόφησης για το χρονικό διάστημα 1980 - 2005 (Η.Π.Α.) ^[38].

5.1 Κριτήρια για τον σχεδιασμό των συστημάτων P.S.A.

Στην παρακάτω λίστα παρουσιάζονται τα φυσικά και λειτουργικά κριτήρια του σχεδιασμού του συστήματος προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης για την παραγωγή

οξυγόνου, τα οποία αποτελούν αντικείμενο έρευνας για την βελτίωση του συστήματος στο μέλλον.

Φυσικές παράμετροι:

1. Χρήση μικρότερων σωμάτων προσροφητή
 - Για την βελτίωση της κινητικής (διάχυσης)
 - Για την βελτίωση του ποσοστού χρήσης του προσροφητή
 - Την αποφυγή της απώλειας προϊόντος από τα κενά
2. Χρήση μικρότερης κλίνης
 - Για την ελαχιστοποίηση των επιδράσεων της θερμότητας
 - Για την ελαχιστοποίηση του «νεκρού» όγκου λόγω της καλύτερης διανομής της ροής των αερίων.
3. Βελτίωση της γεωμετρίας της κλίνης: μεγάλη επιφάνεια ροής και μικρό μήκος
 - Για την βελτίωση του προβλήματος της πτώσης της πίεσης (pressure drop)
4. Απλοποίηση των σωληνώσεων και των οργάνων
5. Ανθεκτικότητα – ελαχιστοποίηση των κινούμενων μερών
6. Μείωση του περιβαλλοντολογικού αποτυπώματος (footprint)
7. Δυνατότητα κλιμάκωσης και ευελιξίας

Λειτουργικές παράμετροι:

1. Μείωση του χρόνου του κύκλου
 - Αύξηση της παραγωγικότητας
 - Μείωση της πτώσης της θερμοκρασίας με επαναχρησιμοποίηση της διατηρημένης θερμότητας
2. Αύξηση του ρυθμού ροής (οριακά)
 - Αύξηση της παροχής προϊόντος (throughput), αλλά χωρίς να προκαλέσει υψηλή πτώση πίεσης
3. Μείωση της πίεσης προσρόφησης
 - Για την ελάττωση της κατανάλωσης ενέργειας κατά την συμπίεση
 - Για την ελάττωση του χρόνου συμπίεσης
 - Για την επίτευξη πιο επωφελούς εύρους πιέσεων λειτουργίας

4. Πλήρης αποσυμπίεση
 - Για την βελτίωση της αποδοτικότητας της εκρόφησης
 - Για την μείωση του λόγου της ποσότητας του προϊόντος για καθαρισμό προς την ποσότητα τροφοδοσίας (purge/feed ratio)
5. Εισαγωγή στον κύκλο ενός σταδίου συμπίεσης του προϊόντος
 - Για την αύξηση της ανάκτησης του οξυγόνου

5.2 Παράμετροι απόδοσης της μεθόδου προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης

Η επίδοση (performance) της μεθόδου προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης (P.S.A) μπορεί να μετρηθεί με τους όρους της καθαρότητας (purity) σε O₂, της απόδοσης (productivity) O₂, της ανάκτησης (recovery) O₂ και του συντελεστή μεγέθους κλίνης (bed size factor – B.S.F.) όπως ορίζονται παρακάτω ^[38] :

$$O_2 \text{ καθαρότητα (moles \%)} = \frac{\text{moles } O_2 \text{ στο αέριο προϊόν}}{\text{συνολικά moles } O_2, N_2 \text{ και Ar στο αέριο προϊόν}} \times 100\%$$

$$O_2 \text{ απόδοση (mole } O_2 / \text{gr προσροφητή /hr)} = \frac{\text{moles } O_2 \text{ που παράγονται σε ένα κύκλο}}{\text{μάζα του προσροφητή} \times \text{χρόνος του κύκλου}} \times 100\%$$

$$O_2 \text{ ανάκτηση (\%)} = \frac{\text{moles } O_2 \text{ μετά την προσρόφηση} - \text{moles } O_2 \text{ που χρησιμοποιούνται για καθαρισμό}}{\text{moles } O_2 \text{ στο στάδιο της τροφοδότησης}} \times 100\%$$

$$\text{Συντελεστής Μεγέθους Κλίνης (B.S.F) (Kgr προσροφητή/TPD}_c) = \frac{\text{Kgr προσροφητή}}{\text{Tons } O_2 \text{ στο καθαρό προϊόν ανά κύκλο}} \times \frac{\text{ημέρα}}{\text{κύκλος}}$$

Η οικονομική απόδοση ενός συστήματος P.S.A. χαρακτηρίζεται κυρίως από την ανάκτηση του οξυγόνου. Η ανάκτηση ορίζεται ως η ποσότητα του οξυγόνου που παραδίδεται μέσω του συστήματος P.S.A. προς την ποσότητα του οξυγόνου που είναι παρούσα στο ρεύμα του ατμοσφαιρικού αέρα που εισάγεται στο σύστημα ^[67]. Ο συντελεστής μεγέθους κλίνης (B.S.F. – Bed Size Factor), ο οποίος εκφράζεται συνήθως είτε με την μάζα είτε με τον όγκο του προσροφητή που χρειάζεται για την

παραγωγή ενός τόνου οξυγόνου ανά ημέρα. Σε κάθε περίπτωση, ο συντελεστής μπορεί να συσχετιστεί με την σχετική απόδοση (relative throughput) και είναι ένα μέτρο που δείχνει την χρονική διάρκεια που χρειάζεται να λειτουργεί μια μονάδα για να παράγει τον όγκο της σε καθαρό οξυγόνο ^[67].

Οι συνθήκες λειτουργίας όπως η πίεση προσρόφησης, ο ρυθμός ροής της τροφοδότησης του αέρα, ο λόγος της ποσότητας O₂ που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό προς την ποσότητα του αερίου που τροφοδοτείται (purge to feed ratio) καθώς και οι χρόνοι του κάθε σταδίου του κύκλου είναι καθοριστικοί παράγοντες για την επίδοση της μεθόδου. Γενικά, η καθαρότητα σε O₂ και η ανάκτηση, αυξάνονται με την αύξηση της ποσότητας O₂ που χρησιμοποιείται για καθαρισμό, καθώς και με την αύξηση της πίεσης ^[38]. Παρόλα αυτά, μετά το πέρας ενός συγκεκριμένου κατωφλίου, η καθαρότητα και η ανάκτηση χειροτερεύουν ^{[68][69]}, επειδή περισσότερο O₂ απορρίπτεται με τον εκτεταμένο καθαρισμό και περισσότερο O₂ προσροφάται στον ζεόλιθο σε μεγάλη πίεση ^[70]. Συνεπώς, είναι προτιμότερο η πίεση να συγκρατείται μεταξύ των προκαθορισμένων τιμών 1,7 -2.3 atm ^{[71][72]}. Υψηλότερη καθαρότητα σε O₂ είναι επίσης εφικτή, σε χαμηλό ρυθμό τροφοδότησης του αέρα, με αντίτιμο όμως, τον μειωμένο ρυθμό παραγωγής ^{[68][69][72]}. Ακόμα και έτσι, η μέγιστη καθαρότητα σε οξυγόνο η οποία είναι εφικτή, με χρήση πρώτης γενιάς ζεολιθικού προσροφητή, είναι λίγο πάνω από 95 % (mole). Το όριο αυτό διαμορφώνεται, επειδή το Ar το οποίο εμπεριέχεται στο ρεύμα του ατμοσφαιρικού αέρα, έχει φυσικές ιδιότητες παρόμοιες με εκείνες του οξυγόνου και κατά επέκταση έχει ισόθερμη προσρόφησης που είναι κοντά σε εκείνη του οξυγόνου ^[67]. Κατά συνέπεια τείνει να παραμένει, στο εμπλουτισμένο σε οξυγόνο αέριο προϊόν, ως πρόσμειξη, μειώνοντας την καθαρότητα ^[73].

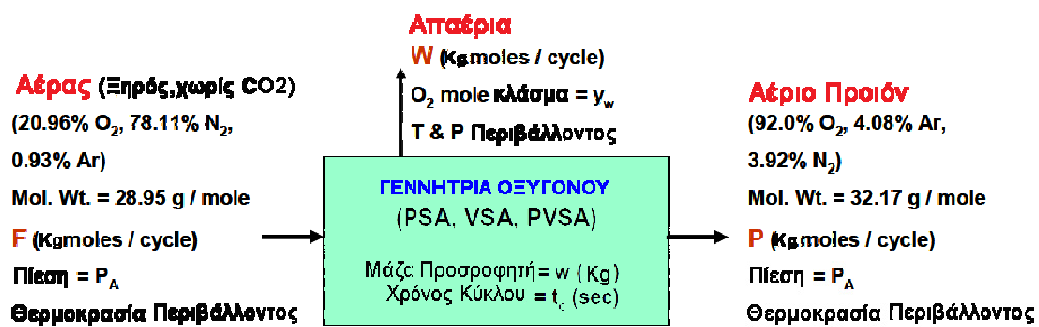
Η ανάκτηση του προϊόντος (οξυγόνου) καθορίζει και τον ελάχιστο απαιτούμενο ρυθμό τροφοδότησης του αέρα για συγκεκριμένη καθαρότητα οξυγόνου. Ο ρυθμός τροφοδότησης πρέπει να είναι ίσος με την καθαρότητα σε οξυγόνο (%) προς την ανάκτηση (%) και προς το ποσοστό του οξυγόνου στο ρεύμα αέρα τροφοδότησης. Για αέρα με περιεκτικότητα 20,9 mol% O₂, ο ρυθμός τροφοδότησης είναι ίσος ^[67]:

$$\text{Ρυθμός τροφοδότησης αέρα} = 4,784 (\text{ρυθμός προϊόντος}) (\text{καθαρότητα \%}) / (\text{ανάκτηση \%})$$

5.3 Η συνολική απόδοση της μείωσης του μεγέθους της κλίνης προσρόφησης

Μια κοινή πρακτική για την μείωση του συντελεστή μεγέθους κλίνης (Bed Size Factor – B.S.F., kg προσροφητή σε μια μονάδα P.S.A., ανά τόνο παρεχόμενου O₂ ανά ρυθμό παραγωγής την ημέρα T.P.D_c) είναι η μείωση του συνολικού χρόνου του κύκλου (t_c , seconds) της P.S.A. μεθόδου [38]. Οι στήλες της κλίνης προσρόφησης γεμίζουν με πολύ μικρά σωμάτια προσροφητή, το μέγεθος των οποίων βελτιώνει την κινητική προσρόφησης κατά τον ταχύ PSA (R.P.S.A. – Rapid P.S.A) κύκλο. Η απεικόνιση της σχέσης μεταξύ των t_c και B.S.F. και της ανάκτησης του O₂, δηλαδή μια ανάλυση της γενικότερης απόδοσης της μεθόδου παρουσιάζεται παρακάτω:

Στην εικόνα (6.2) παρουσιάζεται το μπλοκ διάγραμμα ενός γενικού συστήματος P.S.A., το οποίο πραγματοποιεί διαχωρισμό του ατμοσφαιρικού αέρα για την παραγωγή 92% σε οξυγόνο αερίου. Η συνολική μάζα του ζεόλιθου προσροφητή στο σύστημα είναι w (kg) και ο συνολικός χρόνος του P.S.A. κύκλου είναι t_c (seconds). Οι μεταβλητές F , P , και W περιγράφουν αντίστοιχα, τις ποσότητες (σε kg.moles) του αέρα που τροφοδοτείται στο σύστημα, του εμπλουτισμένου σε οξυγόνο αερίου προϊόντος και του εμπλουτισμένου σε άζωτο αερίου, μέσα στο σύστημα, ανά κύκλο λειτουργίας.



Εικόνα 5.2: Μπλοκ διάγραμμα της γενικής μεθόδου P.S.A. για το διαχωρισμό αερίων [38].

Σύμφωνα με το μπλοκ διάγραμμα ο ρυθμός της καθαρής παραγωγής (net tonnage rate) οξυγόνου ανά ημέρα (T.P.D_c) είναι ίσος με $1,272 \times 10^3 P/t_c$, και

ο συντελεστής μεγέθους κλίνης (B.S.F σε kg/ T.P.D_c) είναι:

$$B.S.F = 7,862 \times 10^{-4} w \cdot t_c / P \quad (5.1)$$

Η ανάκτηση (R) του οξυγόνου από το αέριο μίγμα είναι:

$$R = 0,92 P / 0,2096 F \quad (5.2)$$

Οι μονάδες μέτρησης του B.S.F που αναφέρονται παραπάνω αποτελούν βιομηχανικό πρότυπο.

Για ένα δεδομένο κύκλο P.S.A. (τα στάδια της διεργασίας και η σειρά πραγματοποίησής τους, οι συνθήκες λειτουργίας, ο σχεδιασμός των θαλάμων, το κενό που επιτυγχάνει το σύστημα, το συνολικό και τα επιμέρους χρονικά διαστήματα του κύκλου) και ένα δεδομένο προσροφητή (προσροφητικές και φυσικές ιδιότητες), μπορεί κανείς να ορίσει τη αποδοτικότητα (N , moles/kg ζεόλιθου /κύκλο = P / w) σε οξυγόνο της συγκεκριμένης μεθόδου. Συνεπώς ισχύει:

$$B.S.F. = 7,862 \times 10^{-4} t_c / N \quad (5.3)$$

Επίσης με αναδιάταξη των σχέσεων (1) και (2) προκύπτει ότι

Η συνολική ποσότητα του προσροφητή σε ένα P.S.A. σύστημα είναι:

$$w = B.S.F. \times T.P.D_c \quad (5.4)$$

Ο ρυθμός τροφοδότησης του αέρα σε ένα P.S.A. σύστημα είναι:

$$F/t_c = 3.451 \times 10^{-3} T.P.D_c / R \quad (5.5)$$

Οι δύο παραπάνω σχέσεις δείχνουν ότι ο B.S.F. και η ανάκτηση R του οξυγόνου είναι δύο σημαντικές παράμετροι επίδοσης μιας γενικής μεθόδου P.S.A. για τον διαχωρισμό αερίων, επειδή για ένα δεδομένου μεγέθους σύστημα ($T.P.D_c$), η συνολική ποσότητα προσροφητή είναι ανάλογη με τον συντελεστή μεγέθους κλίνης (B.S.F.), ενώ ο ρυθμός της ροής του αέρα τροφοδότησης είναι αντίστροφα ανάλογος της ανάκτησης R του οξυγόνου.

Προφανώς σε μια P.S.A. γεννήτρια οξυγόνου επιδιώκουμε χαμηλές τιμές B.S.F και υψηλές τιμές R . Η σχέση (5.3) δείχνει ότι ο συντελεστής μεγέθους κλίνης (B.S.F.) μπορεί να μειωθεί με την μείωση του συνολικού χρόνου t_c του P.S.A. κύκλου, με την παραδοχή ότι η αποδοτικότητα N δεν αποτελεί συνάρτηση (ή έστω και ασθενή συνάρτηση) του t_c . Με άλλα λόγια οι ταχείς κύκλοι επιτρέπουν στον προσροφητή να χρησιμοποιηθεί με μεγαλύτερη συχνότητα και συνεπώς αυξάνεται ο ρυθμός παραγωγής οξυγόνου, με την παραδοχή ότι η απόδοση δεν επηρεάζεται από την ταχύτητα του κύκλου. Τα παραπάνω ισχύουν για σχετικά μεγάλους χρόνους του κύκλου, όπου η χρονική κλίμακα της κινητικής προσρόφησης και της κινητικής της μεταφοράς θερμότητας μεταξύ του προσροφητή και του αερίου είναι πολύ μικρότερη από τα χρονικά διαστήματα των επιμέρους σταδίων του κύκλου και φυσικά από τον

συνολικό χρόνο του κύκλου. Στην περίπτωση λοιπόν ενός πολύ ταχύ κύκλου, αν οι χρονικές σταθερές των κινητικών διεργασιών είναι συγκρίσιμες με τον συνολικό χρόνο του P.S.A. κύκλου, προκαλούνται προβλήματα στην επίδοση της μεθόδου [38].

5.4 Οι μη αμελητέες αντιστάσεις της μάζας, της θερμότητας και της ορμής

Ένα απλοποιημένο ισόθερμο μοντέλο μιας ιδανικής P.S.A. μεθόδου που κάνει χρήση ενός μονού σφαιριδίου (pellet) προσροφητή για την απομάκρυνση μίας προσροφημένης ουσίας από ένα αδρανές αέριο, στο οποίο η μερική πίεση της προσροφημένης ουσίας, στην αέρια της φάση μεταβάλλεται περιοδικά με τον χρόνο, έδειξε ότι ο καθαρός ρυθμός (net rate) της προσρόφησης (moles/gm του προσροφητή / sec) αυξάνεται όταν ο χρόνος του κύκλου μειώνεται [74]. Αυτό είναι ισοδύναμο με την μείωση του B.S.F όταν μειώνεται ο χρόνος του κύκλου. Χωρίς να ληφθεί υπ' όψιν η αντίσταση μεταφοράς μάζας της προσροφημένης ουσίας, ο ρυθμός προσρόφησης πλησιάζει το άπειρο όταν ο χρόνος του κύκλου τείνει προς το μηδέν (ο B.S.F προσεγγίζει επίσης το μηδέν). Παρόλα αυτά ο ρυθμός προσρόφησης προσεγγίζει μια πεπερασμένη τιμή με τον χρόνο του κύκλου να βρίσκεται οριακά στο μηδέν, όταν η προσροφημένη ουσία έχει ένα πεπερασμένο συντελεστή μεταφοράς μάζας (k) προσρόφησης. Ο ρυθμός προσρόφησης συνεπώς, είναι ισχυρά εξαρτημένος από το k [74].

Σε μια μη ισόθερμη προέκταση του μοντέλου, όπου μελετήθηκε η επίδραση του συντελεστή μεταφοράς θερμότητας (h), μεταξύ αερίου και στερεού, στη επίδοση του ταχείος κύκλου, έδειξε ότι η σχετική αποδοτικότητα της απομάκρυνσης της προσροφημένης ουσίας σε μια μη ισόθερμη διεργασία μειώνεται σημαντικά σε μικρότερους χρόνους του κύκλου, σε σχέση με μια ισόθερμη [75].

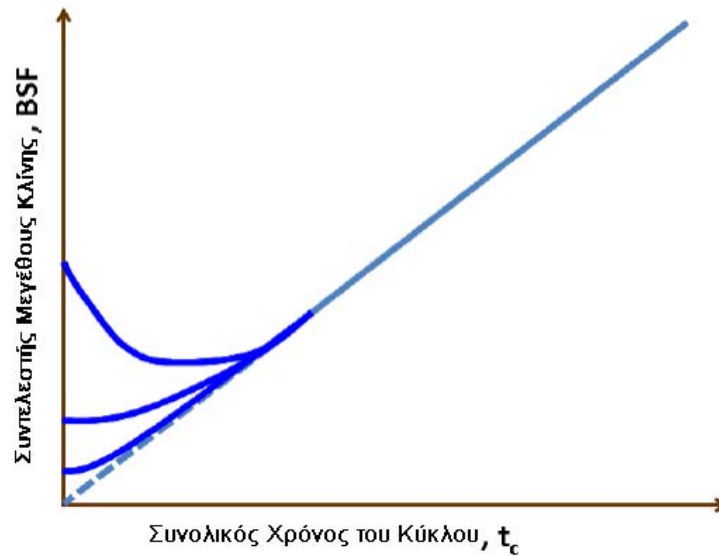
Σωματίδια προσροφητή μικρότερης διαμέτρου (d_p), έχουν χρησιμοποιηθεί σε ένα κύκλο R.P.S.A. με σκοπό την μείωση των κινητικών αντιστάσεων. Οι συντελεστές μεταφοράς k και h είναι ανάλογοι των d_p^{-2} και d_p^{-1} , αντίστοιχα, όταν δεν υπάρχει αξονική διασπορά. Παρόλα αυτά όπως διαπιστώθηκε και από το μοντέλο προσομοίωσης των *Zhong, Rankin* και *Ackley* (2010) [76], η επιπλέον μείωση της διαμέτρου d_p των σωματιών του προσροφητή κάτω από $\sim 1\text{mm}$ μεταβάλλει τον μηχανισμό των αντιστάσεων μεταφοράς μάζας από διάχυση στους πόρους σε αξονική διασπορά, ενώ η πτώση της πίεσης αυξάνεται γρηγορότερα από το κέρδος του ρυθμού μεταφοράς μάζας. Μπορεί επίσης, να αυξηθεί ο συντελεστής μεγέθους της

κλίνης B.S.F. και να ελαττωθεί η ανάκτηση R εξαιτίας της αύξησης της ποσότητας οξυγόνου που απαιτείται για τον καθαρισμό και την εκρόφηση του αζώτου από τη στήλη του ζεόλιθου, με μεγάλη πτώση πίεσης [77].

Η πτώση πίεσης της στήλης σε ένα προσροφητή R.P.S.A. μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με την χρησιμοποίηση ενός ρηχού προσροφητή, ο οποίος έχει μικρό λόγο μήκους (L) προς διάμετρο (D). Ο λόγος (L/D) αυτός όμως, δεν πρέπει να είναι μικρότερος από 0.5 - 1.0 γιατί μπορεί να προκαλέσει ανεπαρκή διανομή και διοχέτευση του αερίου, καθώς και ανεπαρκή επαφή μεταξύ του αερίου και του στερεού προσροφητή [78]. Το πρόβλημα μπορεί να ξεπεραστεί με την προσθήκη κατάλληλων διανομέων αερίου στα δύο άκρα του προσροφητή, αλλά αυτή η λύση δεν είναι κατάλληλη για τα μικρής κλίμακας R.P.S.A. συστήματα, επειδή οδηγεί σε αύξηση του κενού όγκου του αερίου μέσα στο σύστημα. Το πολύ μικρό μήκος της στήλης μπορεί επίσης να μειώσει την ικανότητα διαχωρισμού εξαιτίας του σχετικά μεγάλου λόγου του μήκους της ζώνης μεταφοράς μάζας του προσροφητή προς το μήκος της στήλης [76]. Η χρήση πολύ μικρών σωματίων προσροφητή ($d_p < 500 \mu m$) μπορεί επίσης να προκαλέσει συσσώρευση στις σταθεροποιημένες κλίνες, με αποτέλεσμα την μείωση των ρυθμών μεταφοράς μάζας και θερμότητας μεταξύ αερίου και στερεού [79].

5.5 Περιορισμοί στην μείωση του μεγέθους κλίνης του προσροφητή

Εξαιτίας των αντιστάσεων που σημειώθηκαν παραπάνω, το διάγραμμα της εικόνας (5.3) απεικονίζει μια ρεαλιστική εκδοχή της σχέσης του συντελεστή μεγέθους κλίνης B.S.F. και του συνολικού χρόνου t_c του κύκλου σε μια P.S.A. γεννήτρια παραγωγής οξυγόνου [38]. Για ένα δεδομένο μέγεθος των σωματίων του προσροφητή το B.S.F. μειώνεται γραμμικά με την μείωση του χρόνου του κύκλου, σύμφωνα με την σχέση (5.3), όταν ο χρόνος του κύκλου είναι σχετικά μεγάλος. Όμως η γραμμική μείωση δεν συνεχίζεται επ' αόριστον. Η τιμή του B.S.F. σταθεροποιείται ή και αυξάνεται με την περαιτέρω μείωση του t_c για πολύ ταχείς κύκλους κυρίως λόγω των εμποδίων που εισάγονται από τις αντιστάσεις μεταφοράς μάζας και θερμότητας και από την απότομη πτώση της πίεσης της στήλης. Η προοδευτική αύξηση του B.S.F. σε μικρούς χρόνους του κύκλου είναι αναμενόμενη αφού η ικανότητα διαχωρισμού μειώνεται αισθητά όταν ο συνολικός χρόνος του P.S.A. κύκλου είναι μεγαλύτερος από τις χαρακτηριστικές χρονικές σταθερές της μεταφοράς θερμότητας και μάζας.



Εικόνα 5.3: Διάγραμμα του B.S.F. συναρτήσει του t_c σε μια διεργασία P.S.A.

5.6 Εκρόφιση με καθαρισμό (purge)

Γενικά, το στάδιο της προσρόφησης της μεθόδου P.S.A. για τον διαχωρισμό του αέρα, λαμβάνει χώρα σε υπερ-ατμοσφαιρική πίεση (4 -5 atm) ^[38]. Ως εκ τούτου, η πτώση της πίεσης ένα συγκεκριμένο ποσοστό (ας πούμε < 5 psi) που συνδέεται με το μικρό μέγεθος των σωματιδίων και τον υψηλό ρυθμό ροής της μάζας του αέρα μέσα στη στήλη κατά την διάρκεια του σταδίου προσρόφησης δεν είναι κρίσιμη. Παρόλα αυτά μια τέτοια πτώση της πίεσης μπορεί να αποβεί κρίσιμη (μη επαρκής και αποτελεσματικός καθαρισμός) κατά την διάρκεια της εκρόφισης του N₂ στο στάδιο της εκκαθάρισης. Το στάδιο της εκκαθάρισης (purge) είναι το πιο ενεργοβόρο και αρκετά καθοριστικό στον προσδιορισμό της συνολικής ικανότητας διαχωρισμού της μεθόδου.

Κατά τον σχεδιασμό μιας γεννήτριας οξυγόνου ο κύκλος R.P.S.A. που ακολουθείται είναι συνήθως όμοιος ή μια παραλλαγή του κλασσικού Skarstrom ^[71] ^[49] P.S.A. κύκλου, στον οποίο η κλίση προσρόφησης αναγεννιέται με μείωση της πίεσης, ακολουθούμενη από τον καθαρισμό της, με δρομολόγηση προς τα πίσω μέρους της ποσότητας του παραγόμενου πλούσιου σε οξυγόνου αερίου ^[38]. Ο καθαρισμός αντίθετης ροής (back purge) είναι κρίσιμος σε μια διεργασία PSA επειδή

α) παρέχει ένα αποτελεσματικό μέσο για την εκρόφηση του αζώτου, επειδή η μερική του πίεση γίνεται μικρότερη με την παρουσία του εμπλουτισμένου σε οξυγόνο αερίου, και β) δημιουργείται μια περιοχή μέσα στη στήλη προς το τμήμα της εξόδου, που εξισορροπείται με πλούσιο σε οξυγόνο παραγόμενο αέριο, κατά την έναρξη του σταδίου προσρόφησης. Κατά αυτόν τον τρόπο διασφαλίζεται η καθαρότητα σε οξυγόνο του αερίου.

Για την αύξηση της ανάκτησης του οξυγόνου, θα πρέπει η μοριακή ποσότητα του οξυγόνου που χρησιμοποιείται για την εκκαθάριση και αναγέννηση του προσροφητή μέσα στη κλίνη, να είναι η ελάχιστη δυνατή ^[38]. Κατά κανόνα, για την διασφάλιση της πλήρους εκκαθάρισης, θα πρέπει η αναλογία κατ' όγκο της ποσότητας οξυγόνου για εκκαθάριση προς την ποσότητα οξυγόνου που τροφοδοτείται (purge to feed ratio), στις σχετικές τους πιέσεις, να είναι ίση με την μονάδα ^[80]. Συνεπώς, εφαρμόζοντας χαμηλή συνολική πίεση στο αέριο καθαρισμού, επιτυγχάνουμε μεγάλο όγκο με χαμηλή μοριακή περιεκτικότητα σε οξυγόνο, ισοφαρίζοντας τον όγκο του αερίου τροφοδότησης που βρίσκεται σε υψηλή πίεση που απαιτείται για την προσρόφηση ^[50].

5.7 Οι επιδράσεις της θερμότητας, της πτώσης της πίεσης και της επιλεκτικότητας κατά την φάση του καθαρισμού.

Οι επιδράσεις των αντιστάσεων, ιδιαίτερα της πτώσης της πίεσης και της μη ισόθερμης μεταβολής κατά την φάση της εκρόφησης, έχουν διερευνηθεί με την χρήση μοντέλων και πειραμάτων σε διάφορες εργασίες κατά το παρελθόν οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω ^[38].

Οι *Sircar* και *Kumar* (1985) ^[81] σύγκριναν τα μοντέλα τοπικής θερμοδυναμικής ισορροπίας για την αδιαβατική-ισοβαρή και ισόθερμη – ισοβαρή μεταβολή, κατά την εκρόφηση, διμερών αερίων μειγμάτων. Η σύγκριση έδειξε ότι η υπόθεση της ισοθερμικότητας (isothermality) της στήλης, κατά την διάρκεια της διεργασίας εκκαθάρισης, μπορεί να οδηγήσει σε πολύ χαμηλές εκτιμήσεις για την ποσότητα του αερίου εκκαθάρισης που απαιτείται, σε μια αδιαβατική στήλη.

Οι *Sircar* και *Golden* (1995) ^[77] ανέπτυξαν ένα επεκταμένο μοντέλο τοπικής θερμοδυναμικής ισορροπίας για ισόθερμη-ισοβαρή εκρόφηση διμερών αερίων μειγμάτων με εκκαθάριση και τα συγκρίνανε με αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα. Η

ποσότητα του αερίου που απαιτήθηκε για την εκκαθάριση σύμφωνα με το μοντέλο ήταν ελαφρώς μικρότερη από εκείνη που διαπιστώθηκε πειραματικά και αυτό οφείλεται πιθανότατα στην ατελή ισοθεμικότητα (isothermality) του πειραματικού συστήματος. Παρόλα αυτά, και το υπολογιστικό μοντέλο και οι πειραματικές μετρήσεις, οδήγησαν στο ίδιο συμπέρασμα ότι η αποτελεσματικότητα της εκρόφησης με εκκαθάριση μπορεί να αυξηθεί με την μείωση της πίεσης, την αύξηση της θερμοκρασίας του προσροφητή και την επιλεκτικότητα προσρόφησης του αερίου εκκαθάρισης σε σχέση με την προσροφημένη ουσία.

Τέλος, οι *Chahbani* και *Tondeur* (2001) ^[82] μελέτησαν υπολογιστικά την επίδραση της πτώσης της πίεσης στην δυναμική συμπεριφορά μιας σταθεροποιημένης κλίνης προσροφητή, κατά τα στάδια της προσρόφησης και εκρόφησης, για σταθερό όγκο και ρυθμό ροής αερίου στην είσοδο της κλίνης. Φαίνεται ότι η πτώση της πίεσης οδηγεί υπερκατανάλωση του αερίου καθαρισμού και συνεπώς επιδρά ανασταλτικά στην αναγέννηση του προσροφητή.

5.8 Μελλοντικές κατευθύνσεις

Στόχος της έρευνας σχετικά με τις γεννήτριες οξυγόνου είναι να μελετήσει τους περιορισμούς που υπεισέρχονται από τις φυσικές και λειτουργικές παραμέτρους της μεθόδου προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης, όπως είναι το μέγεθος του προσροφητή, ο χρόνος του P.S.A. κύκλου, ο χρόνος της εκρόφησης με καθαρισμό, η πίεση κατά την προσρόφηση και η γεωμετρία της κλίνης. Η έρευνα αφορά την πειραματική αξιολόγηση της απόδοσης της κυκλικής διεργασίας, καθώς επίσης και την ανάπτυξη μαθηματικών μοντέλων και προσομοιώσεων που βοηθούν στον σχεδιασμό νέων μεθόδων.

5.9 Συμπεράσματα

Τα πλεονεκτήματα που προσφέρουν οι γεννήτριες οξυγόνου είναι πολλαπλά, όπως αναφέρθηκαν και στην αρχή του κεφαλαίου, με κυριότερα την μεγάλη εξοικονόμηση κόστους και την αυτονομία, δίνοντας τέλος στην συνεχή ανάγκη για προμήθεια υγρού ιατρικού οξυγόνου και φιαλών, τόσο για οικιακή χρήση όσο και στις νοσοκομειακές μονάδες. Οι γεννήτριες οξυγόνου απαιτούν μια υψηλή αρχική επένδυση, αλλά έχουν χαμηλότερο λειτουργικό κόστος. Παράλληλα, προσφέρουν μεγαλύτερη ασφάλεια σε σχέση με τις κρυογονικές μεθόδους.

Οι βελτιώσεις των συστημάτων προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης είναι συνεχείς. Ο σχεδιασμός των σύγχρονων γεννητριών οξυγόνου αποβλέπει στην υψηλή απόδοση, καθώς και στη μείωση του θορύβου και στην αυξημένη ευχρηστία. Καλύτερες και ορθότερες λύσεις είναι δυνατές με την σύμπραξη της έρευνας στην τεχνολογία των υλικών προσρόφησης και των μεθόδων παραγωγής.

Βιβλιογραφία

1. Stwertka, Albert, *A Guide to the Elements*, Oxford University Press, 1996
2. Beeson Harold, Smith Sarah, Stewart Walter, *Safe Use of Oxygen and Oxygen systems: Handbook for Design, Operation, and Maintenance: Second Edition*
3. Τεχνική Οδηγία Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδας Τ.Ο.Τ.Ε.Ε. 2491/86 “Εγκαταστάσεις σε κτήρια: Αποθήκευση και διανομή αερίων για ιατρική χρήση.” Φεβρουάριος 2000 σελ 3-4.
4. Kevin R Ward, Gary S Huvard, Mark McHugh, Rajender R Mallepally, Richard Imbruce, *Chemical Oxygen Generation*, Respiratory Care January 1, 2013 vol. 58 no. 1 184-195
5. Chittock DR, Ronco JJ, Russell JA, *Monitoring of oxygen transport and oxygen consumption*. In: Tobin MJ, editor. Principles and practice of intensive care. New York: McGraw-Hill; 1997:317-343.
6. Barbee RW, Reynolds PS, Ward KR. *Assessing shock resuscitation strategies by oxygen debt repayment*. Shock 2010; 33(2):113-122.
7. Gute DC, Ishida T, Yarimizu K, Korthuis RJ, *Inflammatory responses to ischemia and reperfusion in skeletal muscle*. Mol Cell Biochem 1998; 179(1-2):169-187.
8. Lush CW, Kviety PR. *Microvascular dysfunction in sepsis*. Microcirculation 2000; 7(2):83-101.
9. Hancock JT, Desikan R, Neill SJ. *Role of reactive oxygen species in cell signalling pathways*. Biochem Soc Trans 2001; 29(Pt 2):345-350.
10. Gordillo GM, Roy S, Khanna S, Schlanger R, Khandelwal S, Phillips G, et al. *Topical oxygen therapy induces vascular endothelial growth factor expression and improves closure of clinically presented chronic wounds*. Clin Exp Pharmacol Physiol 2008; 35(8):957-964.
11. Gordillo GM, Sen CK. *Evidence-based recommendations for the use of topical oxygen therapy in the treatment of lower extremity wounds*. Int J Low Extrem Wounds 2009; 8(2):105-111.
12. Little CM, Merritt M, Wentworth A. *An improvised oxygen supply system for pandemic and disaster use*. Acad Emerg Med 2009; 16(6): 558-563.
13. Blake Ashcraft, Jennifer Swenton, *Oxygen Production with Silver Zeolites and Pressure Swing Adsorption: Portable and Hospital Oxygen Concentrator Unit Designs with Economic Analysis*, Capstone Advanced Design Project : Spring 2007, University of Oklahoma
14. Website: lung.gr

- URL:<http://lung.gr/category/παθήσεις-του-αναπνευστικού/γαπ/> (November 2014)
15. Website: www.who.int , World Health Organization, *Chronic obstructive pulmonary disease*
URL: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs315/en/> (November 2014)
 16. European Pharmacopoeia Supplement 7.1 2455/4-2011 (oxygen 93 percent)
 17. Website: www.iso.org, ISO 10083:2006 URL: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:10083:ed-2:v1:en> (February 2015)
 18. Website: www.nosokomeiokalamatas.gr, Γενικό Νοσοκομείο Καλαμάτας, Διαβούλευση
URL: <http://www.nosokomeiokalamatas.gr/index.php/component/kunena/36/15562> (December 2014)
 19. Jaideep Da, *A Solution For Providing an Uninterrupted Medical Oxygen Supply*, Gases & Instrumentation Magazine, November/December 2007
 20. Website: www.ippokratis.gr, Ιπποκράτειο Γ.Ν.Θ., *Γενικές Οδηγίες - Υγρό Οξυγόνο*
URL:<http://www.ippokratis.gr/wp-content/uploads/2014/09/46-2014-126-texn-prod.pdf> (Sep. 2014)
 21. E. Ekinc, *Oxygen Production*, Clean Utilization of Coal, NATO ASI Series Volume 370, 1992, pp 239-246
 22. Βασίλης Ράπτης, *Φυσικοί διαχωρισμοί μέσω μεμβρανών, Συμπληρωματικές σημειώσεις για το μάθημα των φυσικών διεργασιών*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, 2009
 23. Website: www.compactmembrane.com, Compact Membrane Systems , Inc.
URL:<http://www.compactmembrane.com/Technology/GasSeparations.html> (October 2014)
 24. Website: el.wikipedia.org, *Διαχωρισμός αέρα* URL:http://el.wikipedia.org/wiki/Διαχωρισμός_αέρα
(September 2014)
 25. Website: www.cee-environmental.com, Environmental technology for the Central and Eastern Europe region, URL:<http://www.cee-environmental.com/en/company/products/page/2/letter/L>
(September 2014)
 26. W. John Thomas and Barry Crittenden, *Adsorption Technology and Design*, Butterworth-Heinemann, 1998
 27. Douglas M. Ruthven, S. Farooq, K. S. Knaebel, *Pressure Swing Adsorption*, VCH Publishers, 1994

28. «Ισορροπία ρόφησης ενός συστατικού», Εργαστήριο Χημικής Τεχνολογίας, Τμήμα Χημείας Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης
29. Lennard-Jones, J. E. (1932) *Trans. Faraday Soc.*, 28, 333
30. Lennard-Jones, J. E. and Dent, B. M. (1928) *Trans. Faraday Soc.*, 24, 92
31. Duong D. Do, *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*, Imperial College Press, 1998
32. Λέκκας, Δ. Θ., *Περιβαλλοντική Μηχανική Ι, «Διαχείριση Υδατικών Πόρων»*, Πανεπιστήμιο Αιγαίου Τμήμα Περιβάλλοντος Μυτιλήνη, 1996
33. Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1918) 1361.
34. Hobson, J.P., *Can. J Phys.*, 43 (1965) 1934.
35. Freundlich, H., *Trans. Farad Soc.*, 28 (1932) 195.
36. Sips, R., *J. Chem. Phys.*, 16 (1948) 490-495.
37. Markham, E.D. and A.F. Benton, *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931) 497
38. Siew Wah Chai, *Experimental Simulation of Rapid Pressure Swing Adsorption for Medical Oxygen Concentrator and Numerical Simulation of the Critical Desorption by-Purge Step*, Theses and Dissertations, Lehigh University, 2011
39. Sing, K.S.W., D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscon, R.A. Pierotti, J. Rouquerol and T.Siemieniewska, *Pure Appl Chem.*, 57 (1985) 603
40. Καψάλη Βασιλική, *Σχηματισμός Ζεόλιθων και Γεωλογικά Περιβάλλοντα*. Α.Π.Θ.: Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Γεωλογίας, (2005)
41. Website: nzic.org.nz New Zealand Institute of Chemistry
URL: <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/production/1D.pdf> (Sep. 2014)
42. Sircar, Shivaji, Alan L. Myers, *Handbook of Zeolite Science and Technology: Gas Separation by Zeolites*, New York: 2003
43. Website: oxymat.com, Nitrogen and Oxygen systems, URL: <http://oxymat.com/medical-industry/?gelid=COuThcSPnsQCFWfKtAodiCAAQ> (January 2015)
44. Website: www.nosokomeiokalamatas.gr, Γενικό Νοσοκομείο Καλαμάτας, Δελτίο τύπου
URL: <http://www.nosokomeiokalamatas.gr/index.php/2010-06-10-18-53-14/1633-2015-01-30-11-00-35> (February 2015)

45. Website: yperdiavgeia.gr , Μηχανή αναζήτησης για ελληνικά ανοικτά δημόσια δεδομένα, *Προμήθεια συγκροτήματος παραγωγής οξυγόνου Γενικό Νοσοκομείο Μεσσηνίας*:
URL:<https://yperdiavgeia.gr/procurements/downloadPdf/188884> (January 2015)
46. Website: www.iso.org, ISO 7396-1:2007 URL: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:7396:-1:ed-2:v1:en> (February 2015)
47. Website: Wikipedia.org, *Pressure swing adsorption*
URL:http://en.wikipedia.org/wiki/Pressure_swing_adsorption (October 2014)
48. Sircar, S., Zondlo, J.W.: Fractionation of Air by Adsorption. U.S. Patent 4,013,429 (2003).
49. Skarstrom, C. W. US Patent 2,944,627, assigned to Exxon Research & Eng. (1960)
50. Skarstrom, C. W. In *Recent Developments in Separation Science*, Vol. 2, edited by N. N. Li, p. 95, CRC Press, Cleveland, OH (1975)
51. Marsh, W. D., Pramuk, F. S., Hoke, R. C. and Skarstrom, C. W. (1964) US Patent 3,142,547, assigned to Exxon Research & Eng.
52. Guerin de Montgareuil, P. and Domine, D. (1964) US Patent 3,155,468 assigned to Societe L'Air Liquide
53. Marsh, W. D., Pramuk, F. S., Hoke, R. C. and Skarstrom, C. W. (1964) US Patent 3,142,547, assigned to Exxon Research & Eng.
54. Davis, J. C. (1972) *Chem. Eng.*, 16, 18
55. Sircar, S. and Zondlo, J. W. (1977) US Patent 4,013,429, assigned to Air Products and Chemicals Inc.
56. PH. Turnock and R.H. Kadlec, *AIChE J.*, 17, 335 (1971).
57. D.E. Kowler and R.H. Kadlec, *AIChE J.*, 18, 1207; 1212 (1972).
58. G.E. Keller II, *Gas Adsorption Processes: State of the Art*, in *Industrial Gas Separations*, ACS Symp. Ser. No. 223, Amer. Chem. Soc, Washington, D.C. (1983).
59. C.N Kenney, *Separation of Gases*, Proceedings of the 5th BOC Priestley Conference, Birmingham U.K. (1984), Royal Society of Chemistry Special Pub. No. 80, p 1990).
60. B.D. Crittenden, J. Guan, W.N. Ng, W.J. Thomas, *Dynamics of pressurization and depressurization during pressure swing adsorption*, *Chemical Engineering Science*, Volume 49, Issue 16, August 1994, Pages 2657–2669
61. Ralph T. Yang, *Gas separation by adsorption processes*, Butterworths, 1987
62. R.L. Jones, G.E. Keller, and R.C. Wells, U.S. Patent 4,194,892 (1980).

63. R.L. Jones and G.E. Keller, *J. Sep. Process Technology* 2(3), 17 (1981).
64. S.J. Doong and R.T. Yang, *AIChE Symp. Ser.* 84(264), 145 (1988).
65. Alpay, E., Scott, D.M., *The linear driving force model for fast-cycle adsorption and desorption in a spherical particle*, *Chemical Engineering Science*, 1992, Vol: 47, Pages: 499 – 502
66. G.E. Keller II and R.L. Jones, *ACS Symp. Ser.*, 135, 275 (1980).
67. Santi Kulprathipanja, *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, Wiley & Sons, 2010
68. Mendes, A.M.M., Costa, C.A.V., Rodrigues, A.E.: *Oxygen Separation from Air by PSA: Modeling and Experimental Results, Part I: Isothermal Operation*. *Sep. Pur. Technol.*, 24, 173-188 (2001).
69. Lee, S.J., Jung, J.H., Moon, J.H., Jee, J.G., Lee, C. H.: *Parametric Study of the Three-Bed Pressure-Vacuum Swing Adsorption Process for High Purity O₂ Generation from Ambient Air*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 3720-3728 (2007).
70. Sircar, S., Rao, M.B., Golden, T. C.: *Fractionation of Air by Zeolites*. In *Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection*; Dabrowski, A., Ed; Elsevier: New York, 120, Part 1; pp 395-423 (1999).
71. Skarstrom, C.W.: *Oxygen Concentration Process*. U.S. Patent 3,237,377 (1966).
72. Z. Yuwen, W. Yuyuan, G. Jianying, Z. Jilin: *The Experimental Study on the Performance of a Small-Scale Oxygen Concentration by PSA*. *Sep. Pur. Technol.*, 42, 123-127 (2005).
73. Rege, S.U., Yang, R.T.: *Kinetic Separation of Oxygen and Argon using Molecular Sieve Carbon*. *Adsorption*, 6, 15 (2000).
74. Sircar, S., Hanley, B.F.: *Production of Oxygen Enriched Air by Rapid Pressure Swing Adsorption*. *Adsorption*, 1, 313 (1995).
75. Sircar, S.: *Influence of Gas-Solid Heat Transfer on Rapid PSA*. *Adsorption*, 11, 509 (2005).
76. Zhong, G.M., Rankin. P.J., Ackley, M.W.: *High Frequency PSA Process for Gas Separation*. U.S. Patent 7,828,878 (2010).
77. Sircar, S., Golden, T.C.: *Isothermal and Isobaric Desorption of Carbon Dioxide by Purge*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 2881(1995).
78. Porter, K.E., Ali, Q.H., Hassan, A.O., Aryan, A.F.: *Gas Distribution in Shallow Packed Beds*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2408 (1993).

79. Moulijn, J.A., Van Swaaij, W.P.M.: *The Correlation of Axial Dispersion Data for Beds of Small Particles*. Chem. Eng. Sci., 31, 845 (1976).
80. Adsorbents: Fundamentals and Applications. Edited by Yang, R.T. John Wiley & Sons, Inc. (2003).
81. Sircar, S., Kumar, R.: *Equilibrium Theory for Adiabatic Desorption of Bulk Binary Gas Mixtures by Purge*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24, 2, 358 – 364 (1985).
82. Chahbani, M.H., Tondeur D.: *Pressure Drop in Fixed Bed Adsorbers*. Chem. Eng. J., 81, 23 – 24 (2001).