



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ & ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ  
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΑΝΟΔΙΚΗΣ  
ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟ ΑΕΡΙΟΥ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΣΕ  
ΥΔΡΟΓΟΝΟ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

*ΒΑΪΤΣΗ ΣΟΦΙΑ*

*ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π.*

*Επιβλέπων Καθηγητής:*

*Γ. Ανδρουτσόπουλος*

*Αθήνα 2011*

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή έχει τίτλο "Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Μεμβρανών Ανοδικής Αλούμινας για τον Εμπλουτισμό Αερίου Σύνθεσης σε Υδρογόνο" και εκπονήθηκε στο εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

Θερμές ευχαριστίες εκφράζονται στον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Γ. Ανδρουτσόπουλο για την ανάθεση του θέματος καθώς και τη βοήθεια και συνεχή καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Καθηγητές του Εργαστηρίου ΤΧΔ κ. Φιλιππόπουλο, κ. Γρηγοροπούλου και κ. Παπαγιαννάκο για την όποια βοήθεια και υποστήριξη τους στο χρονικό αυτό διάστημα, καθώς επίσης και τον κ. Σ. Καραγρηγορίου που βοήθησε στην κατασκευή της διάταξης μέτρησης διαπερατότητας αερίων.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες στον σύζυγο μου Ορέστη Τσαπέκη για την υποστήριξη που μου προσφέρει αλλά και τη βοήθεια του σε όλες τις τεχνικές δυσκολίες που αντιμετώπισα καθώς και στον Δρ. Κώστα Σαλμά για τις χρήσιμες συμβουλές και υποδείξεις του όλα αυτά τα χρόνια.

Επίσης ευχαριστώ για το ευχάριστο κλίμα συνεργασίας τους συναδέλφους του εργαστηρίου Κατερίνα Ζέρβα, Μαρία Νικολάκη Κώστα Μεταξά, Κυριάκο Ελαιόπουλο, Αντρέα Βονόρτα, Χρήστο Κορολόγο και Βαλάντη Τεμπλή, που εκπονούσαν την ίδια χρονική περίοδο τη διδακτορική τους διατριβή.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω το ΙΚΥ για την υποτροφία που μου χορήγησε για διάστημα τριών ετών (Νοέμβρης 2004-Νοέμβρης 2007).



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι διαχωρισμοί αερίων μέσω μεμβρανών είναι μια αναπτυσσόμενη τεχνολογία, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον εμπλουτισμό του αερίου σύνθεσης σε υδρογόνο, με στόχο την παραγωγή αναβαθμισμένου αερίου κατάλληλο για την τροφοδοσία κυψελών καυσίμων υψηλής ενεργειακής απόδοσης. Η διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται κατωρευματικά του αεριογόνου είτε εφαρμόζοντας εκλεκτικό φυσικό διαχωρισμό  $H_2$  από μίγμα αερίων, είτε συνδυάζοντας τη χρήση μεμβρανών με την καταλυτική αντίδραση WGS σε αντιδραστήρα μεμβράνης. Οι *ανόργανες μεμβράνες* πλεονεκτούν έναντι των πολυμερικών διότι παρουσιάζουν αντοχή σε υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις. Ειδικότερα οι *μεμβράνες ανοδικής αλούμινας* παρουσιάζουν πρότυπη πορώδη δομή και το βασικό πλεονέκτημα τους είναι ότι μπορεί να ελεγχθεί η διάμετρος των πόρων και η μεταξύ τους απόσταση, αλλάζοντας τις συνθήκες ανοδίωσης (συγκέντρωση και είδος ηλεκτρολύτη, τάση ή ένταση ρεύματος, χρόνος ανοδίωσης και θερμοκρασία).

*Σκοπός της συγκεκριμένης διατριβής είναι:* (1) η παρασκευή μέσο-μικρο πορωδών μεμβρανών στην παράπλευρη κυλινδρική επιφάνεια λεπτότοιχων αυλών αλουμινίου, για το διαχωρισμό αερίων συστατικών, σε συσκευή τύπου Wicke-Kallenbach (W-K), (2) ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός της δομής της μεμβράνης (3) η διερεύνηση της αποτελεσματικότητας διαχωρισμού αερίων με επικέντρωση στον εμπλουτισμό του αερίου σύνθεσης σε υδρογόνο και (4) η ανάπτυξη μεθόδου συνολικής αξιολόγησης της αποτελεσματικότητας διαχωρισμού μιγμάτων αερίων.

Αναπτύχθηκε ένα ενιαίο διάγραμμα αναπαράστασης και εκτίμησης της αποτελεσματικότητας διαχωρισμού δυαδικών μιγμάτων, όπου απεικονίζονται τα αποτελέσματα επίλυσης των ισοζυγίων μάζας για λειτουργία σε διάταξη W-K σε μόνιμες συνθήκες ροής. Ορίζονται κλασματικά μεγέθη όπως: ο Δείκτης Αξιολόγησης Διαχωρισμού,  $S_D$ , η Εκλεκτικότητα Διαχωρισμού,  $Se$  και ο Βαθμός Ανάκτησης Επιθυμητού Συστατικού,  $R_{AP}$  στο 'διελθόν' ρεύμα. Στο διάγραμμα οριοθετείται επιφάνεια λειτουργίας, όπου εντοπίζονται γραμμές λειτουργίας είτε σταθερού  $S_D$ , είτε σταθερής  $Se$ , είτε σταθερού  $R_{AP}$ . Τυχόν σημείο λειτουργίας αντιστοιχεί σε μια μοναδική τριάδα τιμών  $S_D$ ,  $R_{AP}$  και  $Se$  που ικανοποιεί τα σχετικά ισοζύγια μάζας. Επιπρόσθετα, η κλασματική εκλεκτικότητα  $Se_{AB}$  συσχετίζεται με το βαθμό διαχωρισμού  $a_{AB}$  (mol A/mol B)

Στα βασικά παρασκευαστικά στάδια περιλαμβάνονται: η ανοδίωση, η χημική κατεργασία (ΧΚ) και η υδροθερμική κατεργασία (ΥΚ) των αυλών αλουμινίου.

Ανοδίωση: Πραγματοποιούνται πειράματα ταυτόχρονης εσωτερικής και εξωτερικής ανοδίωσης των επιφανειών του αυλού στις περισσότερες από τις μεμβράνες. Η εσωτερική ανοδίωση πραγματοποιείται σε ολόκληρη την επιφάνεια του αυλού, ενώ η εξωτερική σε συμμετρικά διατεταγμένες κυκλικές θέσεις, ώστε

να παρέχεται μηχανική στήριξη από το μη ανοδιωμένο τμήμα. Η μέθοδος αυτή δεν έχει αναφερθεί ξανά στη βιβλιογραφικά, όπως και υπάρχουν ελάχιστες εργασίες σχετικές με την ανάπτυξη αυλωτών μεμβρανών ανοδικής αλουμίνας. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται είναι  $H_2SO_4$  (12 ή 5% w/v) και τα πειράματα πραγματοποιούνται σε  $T_{\text{περιβ}}$  και σε συνθήκες σταθερής πυκνότητας ρεύματος ( $J'=49$  ή  $30 \text{ mA/cm}^2$ ).

Χημική και Υδροθερμική Κατεργασία: Η απομάκρυνση του μη ανοδιωμένου αλουμινίου και της συμπαγούς στιβάδας αλούμινας, με στόχο τη διάνοιξη διαμπερών πόρων, πραγματοποιείται με ΧΚ. Χρησιμοποιείται διάλυμα  $CuCl_2/HCl$ , που ρέει μέσω του αυλού για συγκεκριμένη χρονική διάρκεια. Σε μερικές από τις μεμβράνες εφαρμόστηκε ΥΚ με θέρμανση στους  $100^\circ C$  σε απιονισμένο νερό.

Μετρήσεις Διαπερατότητας Απλών Αερίων και Αποτελεσματικότητα Διαχωρισμού Δυαδικών Μιγμάτων Αερίων: Οι αυλοί τοποθετούνται σε διάταξη W-K και πραγματοποιούνται μετρήσεις διαπερατότητας απλών αερίων με τη μέθοδο του 'Κλειστού Άκρου' (dead-end mode). Υπολογίζονται οι ειδικές διαπερατότητες  $\Pi$ , η συμβολή το μηχανισμού Knudsen  $K_C$  για κάθε αέριο και κάθε μεμβράνη ως επίσης, οι υδραυλικές διαμέτροι  $D_H$ , ο αριθμός Knudsen  $K_{nH}$  και η εκλεκτικότητα διαχωρισμού ( $\alpha_{ij}$ ) αερίου (i) σε σχέση με ένα άλλο (j). Με τη Μέθοδο Συνεχούς Ροής Αερίου γίνονται μετρήσεις διαχωρισμού μιγμάτων, σε διάφορες συστάσεις τροφοδοσίας και διαφορές πιέσεων στις δύο πλευρές της μεμβράνης και υπολογίζονται ο βαθμός διαχωρισμού  $\alpha_{AB}$  συστατικού A από μίγμα AB, η εκλεκτικότητα διαχωρισμού  $S_e$  του A ( $\equiv H_2$ ), ο βαθμός ανάκτησης  $R_{H_2P}$  στο διελθόν ρεύμα και η συνολική απόδοση διαχωρισμού της μεμβράνης  $S_D$ .

Πορώδης Δομή Μεμβρανών: Ο προσδιορισμός της πορώδους περιλαμβάνει μετρήσεις με τη μέθοδο ρόφησης  $N_2$  ( $-196^\circ C$ ) και λήψη ηλεκτρονικών φωτογραφιών Σάρωσης (SEM). Τα δεδομένα ρόφησης προσομοιώνονται με το πρότυπο CPSPM και δίδονται μεγέθη όπως η ειδική επιφάνεια  $S$ , ο όγκος πόρων  $V_P$ , η μέση διάμετρος πόρων  $D_m$  και η κατανομή μεγέθους πόρων (ΚΟΠ). Από τις φωτογραφίες SEM υπολογίζεται η επιφανειακή πυκνότητα διακριτών πόρων (πληθυσμός πόρων/ $m^2$ ).

Οι ανοδιωμένοι αυλοί αλουμινίου παρουσίασαν ΚΟΠ στην περιοχή των μεσοπόρων και ορισμένοι εμφάνισαν μικρό ποσοστό στην μικρο-περιοχή. Η παρουσία μικροπορώδους θα μπορούσε να αποδειχθεί πολύτιμη στους διαχωρισμούς αερίων, αλλά οι περισσότερες από τις μεμβράνες δεν ήταν διαπερατές μόνο με την εφαρμογή της ανοδίωσης.

Με την εφαρμογή ΧΚ οι μεμβράνες κατέστησαν διαπερατές στα αέρια, αλλά αλλοιώνονται τα χαρακτηριστικά της ΚΟΠ και δεν ανιχνεύεται μικροπορώδης δομή. Η εφαρμογή ταυτόχρονης εσωτερικής και εξωτερικής ανοδίωσης έχει στόχο την

αποφυγή της ΧΚ για διάνοιξη διαμπερών πόρων. Αυτό επιτεύχθηκε και οι μεμβράνες που παρασκευάστηκαν με απ' ευθείας ανοδίωση παρουσίασαν ικανοποιητικές τιμές  $S_e$ ,  $R_{H2P}$  και  $S_D$  σε δοκιμές διαχωρισμού μιγμάτων. Η μέθοδος όμως αυτή παρουσίασε μικρή επαναληψιμότητα.

Η εφαρμογή εσωτερικής ανοδίωσης συμβάλλει τόσο στη δημιουργία διαμπερών πόρων, όσο και στη δημιουργία πορώδους δομής αφού οδηγεί σε αύξηση του  $V_p$ , της απόδοσης της μεμβράνης  $S_D$  και της ανάκτησης  $R_{H2P}$ , σε σύγκριση με τη μεμβράνη που παρασκευάστηκε στις ίδιες συνθήκες ανοδίωσης και ΧΚ αλλά η ανοδίωση εφαρμόστηκε μόνο στην εξωτερική επιφάνεια του αυλού.

Η εφαρμογή ΥΚ οδήγησε σε κλείσιμο των μεγάλων πόρων (το εύρος της ΚΟΠ κυμαίνεται από ~2-50 nm κατά τη ΧΚ και ~2-25 nm κατά την ΥΚ) και σε δημιουργία ή εμφάνιση μικροπόρων και στενών μεσοπόρων (<10nm) που είχαν δημιουργηθεί κατά τη ΧΚ αλλά δεν ήταν άμεσα ανιχνεύσιμοι. Η παρατεταμένη ΥΚ οδηγεί σε πρόσθετη συγχώνευση των πόρων και επακόλουθη δημιουργία νέας πορώδους δομής.

Μελετήθηκε η επίδραση των συνθηκών παρασκευής των μεμβρανών: πυκνότητα ρεύματος, συγκέντρωση ηλεκτρολύτη και χρόνος ανοδίωσης. Γενικά, όσο πιο ήπιες είναι οι συνθήκες παρασκευής των μεμβρανών (μικρότερη πυκνότητα ρεύματος και συγκέντρωση ηλεκτρολύτη) τόσο μικρότερη η επίδραση της ιξώδους ροής στη συνολική ροή των αερίων και τόσο αποτελεσματικότερη η πορώδης δομή (στενότερη ΚΟΠ). Αυξάνοντας το χρόνο ανοδίωσης, συγχωνεύονται οι μεγάλοι πόροι και παρατηρείται ελάττωση του όγκου πόρων και της συμβολής μηχανισμού Knudsen  $K_c$ . Η περαιτέρω αύξηση προκαλεί πρόσθετη συγχώνευση των πόρων με παράλληλη δημιουργία νέας πορώδους δομής, με αποτέλεσμα νέα αύξηση του  $V_p$ , ενώ παρατηρείται ελάττωση της  $S_e$  και του  $\alpha_{AB}$ , με παράλληλη αύξηση της  $R$  και της  $S_D$ .

Από τα δεδομένα ρόφησης  $N_2$  και την προσομοίωσή των ισοθέρμων με το CPSM δόθηκαν οι τιμές  $D_{m,CPSM}$  και υπολογίστηκε ο αριθμός Knudsen κατά CPSM,  $Kn_{CPSM}$  για κάθε μεμβράνη. Οι τιμές αυτές συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες  $D_H$  και  $Kn_H$ , από δεδομένα απλών αερίων. Γενικά ισχύει  $Kn_{CPSM} > Kn_H$ . Το εύρος τιμών του  $Kn_{CPSM}$  είναι 2.2-14.5, ενώ του  $Kn_H$  0.03-7.3. Στις μεμβράνες που έχουν υποβληθεί σε ΧΚ ισχύει  $Kn_{CPSM} > 1$ , αν και από την επεξεργασία των μετρήσεων κάποιες μεμβράνες παρουσιάζουν και ιξώδη συμπεριφορά. Η ασυμφωνία αυτή μπορεί να αποδοθεί είτε στην ύπαρξη μεγάλων μεσοπόρων που δεν ανιχνεύονται με τη ρόφηση  $N_2$  (ένδειξη σποραδικής συνένωσης γειτονικών πόρων παρατηρείται στις φωτογραφίες SEM), είτε στην ύπαρξη μικρών πόρων που δεν είναι διαμπερείς και κατά συνέπεια η αληθής τιμή της  $D_{m,CPSM}$  των διαμπερών πόρων ενδέχεται να είναι μεγαλύτερη από τη μετρούμενη.

Συγκρίνοντας το βαθμό διαχωρισμού δυαδικών μιγμάτων  $a_{AB}$ , με τις αντίστοιχες τιμές εκλεκτικότητας  $a_{ij}$  από δεδομένα απλών αερίων προκύπτει ότι στις περισσότερες περιπτώσεις ισχύει:  $a_{ij} > a_{AB}$ . Προκειμένου για μετρήσεις διαχωρισμού δυαδικών αερίων, το αποτέλεσμα αυτό ενδέχεται να οφείλεται είτε στην εμφάνιση φαινομένων διάχυσης αερίων με φορά αντίθετη προς εκείνη της κύριας ροής, είτε στην συνύπαρξη ιξώδους ροής. Οι δύο τιμές  $a_{ij}$  και  $a_{AB}$  (με εύρος 1.2-4.7) είναι συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες  $a_{k,ij}$ , θεωρώντας μηχανισμό διάχυσης Knudsen (με εύρος 2.8-4.7).

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαχωρισμού  $H_2$  από μίγματα  $H_2X$  ( $X:CO, CO_2, CH_4$ ), σε διαδοχικούς κύκλους διαχωρισμού, όπου το ρεύμα διελθόντος αερίου από ένα κύκλο χρησιμοποιείται στον επόμενο ως τροφοδοσία σε ίδια μονάδα διαχωρισμού, με στόχο την αύξηση της εκλεκτικότητας. Τα αποτελέσματα απεικονίστηκαν στο διάγραμμα αξιολόγησης διαχωρισμού και παρατηρήθηκε αύξηση του συνολικού δείκτη απόδοσης διαχωρισμού της τροφοδοσίας από κύκλο σε κύκλο. Ως γενικός κανόνας οι εξεταζόμενες μεμβράνες ανοδικής αλούμινας έδειξαν ικανοποιητική αύξηση εκλεκτικότητας κατά τους διαδοχικούς κύκλους διαχωρισμού και μέτρια συνολική εκλεκτικότητα οφειλόμενη στη χαμηλή ανάκτηση υδρογόνου.

Όσο αφορά το διαχωρισμό μιγμάτων τριών ή περισσότερων συστατικών, που η σύσταση τους προσομοιάζει το αέριο σύνθεσης που λαμβάνεται είτε από την αεριοποίηση λιγνίτη, είτε από την αεριοποίηση βιομάζας παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση του μοριακού κλάσματος του υδρογόνου στο διελθόν ρεύμα, με αντίστοιχη ελάττωση των υπολοίπων κλασμάτων. Και στις δύο περιπτώσεις ο βαθμός ανάκτησης του αερίου παραμένει χαμηλός.

Συμπερασματικά, τα πειράματα διαπερατότητας απλών αερίων μέσω μεμβρανών ανοδικής αλούμινας πιστοποίησαν ότι η διάχυση κατά Knudsen είναι ο κύριος μηχανισμός μεταφοράς μάζας. Η εκλεκτικότητα διαχωρισμού του υδρογόνου  $a_{ij}$  για τις μεμβράνες που εξετάστηκαν προσεγγίζει τη μέγιστη αναμενόμενη τιμή  $a_{k,ij}$  σε ποσοστό 50-100%. Σε πειράματα διαχωρισμού δυαδικών μιγμάτων  $H_2X$  και σε διαδοχικούς κύκλους διαχωρισμού, στις αντίστοιχες μεμβράνες, παρατηρήθηκε αύξηση της κλασματικής εκλεκτικότητας διαχωρισμού του υδρογόνου από 0.50 σε 0.70 (Α κύκλος), από 0.70 σε 0.80 (Β κύκλος) και από 0.80 σε 0.87 (Γ κύκλος), αν και ο βαθμός ανάκτησης του αερίου στο διελθόν ρεύμα σε 'δομική μονάδα' διαχωρισμού παραμένει χαμηλός. Η βελτιστοποίηση του βαθμού ανάκτησης με ταυτόχρονη πιστοποίηση της υψηλής εκλεκτικότητας απαιτεί την ανάπτυξη εγκατάστασης πολλαπλών δομικών μονάδων διαχωρισμού

## ABSTRACT

Membrane gas separation process is becoming increasingly competitive to some traditional processes and can be used to the enhancement of the hydrogen content of syngas, in order to support the operation of high energy efficiency fuel cells. This procedure takes place downstream the gasifier either by applying physical selective  $H_2$  separation from gas mixtures, or in combination with a catalytic membrane CO shift converter. Inorganic membranes have several advantages over polymeric ones, such as greater stability at higher temperatures and pressures. More specifically, porous anodic alumina membranes exhibit an ordered pore structure and a key advantage is that their pore diameter and interpore distance can be easily controlled by changing anodizing conditions (electrolyte solution, current density or voltage, anodizing time and temperature).

The scope of the Doctoral Thesis is (1) the fabrication of meso- and micro-porous anodic alumina membranes at the side cylindrical surface of thin-walled Aluminum tubes. The primary focus is on gas separation by a Wicke-Kallenbach (W-K) apparatus, (2) the physicochemical characterization of membrane structure (3) the study of gas separation efficiency aimed at the enhancement of syngas hydrogen content and (4) the development of a practical tool for an overall evaluation of gas separation effectiveness.

*A graphical depiction is proposed to evaluate the efficiency of a binary mixture AB separation process* where upon the illustrated data satisfy the mole balances over a W-K control volume, under steady state operation. The following fractional operating indicators are defined: Overall Separation Effectiveness Indicator  $S_D$ , Selectivity of Desired Component Separation,  $S_e$  and Degree of Desired Component Recovery,  $R_{AP}$  in the permeate stream. An operating area (OA) is identified on the gas separation diagram. Straight line sections are spotted on the OA of either constant  $S_D$ , or  $S_e$  or  $R_{AP}$ . A randomly chosen operating point represents a unique set of  $S_D$ ,  $S_e$  and  $R_{AP}$  values in accord with the relevant mass balances. Moreover the fractional selectivity  $S_{eAB}$  is correlated with the degree of separation  $a_{AB}$  (mol/mol selectivity).

The main stages of membrane preparation procedure are: anodization, chemical and hydrothermal treatment of aluminum tubes.

*Anodization*: It was applied simultaneously on the external and internal tube surfaces, of several membranes. Internal anodization was carried out throughout the internal tube surface, whereas external anodization was applied to selected windows evenly distributed over the tube surface by sealing a non-anodized aluminum skeleton of increased mechanical strength. This procedure is not reported in bibliography and there are only few articles referring to tubular anodic



alumina membranes. The experiments were conducted under constant current density conditions (49 or 30mA/cm<sup>2</sup>), in sulfuric acid (12 or 5% w/v) at atmospheric temperature.

Chemical and hydrothermal treatment: The detachment of the non-oxidized aluminum and the barrier layer, so as to obtain perforated pores, was performed by chemical etching in a solution of CuCl<sub>2</sub>/ HCl that was flowing through the tube during the entire processing time. A number of samples were subjected to hydrothermal treatment in distilled water at 100°C.

Single-gas permeance and binary gas mixtures selectivity measurements: The tubes were connected to a W-K device and single gas permeance measurements were performed by the 'dead-end' method. Values of permeance  $\Pi$  and Knudsen mechanism contribution  $K_C$  for various gas and membrane combinations, as well as values of hydraulic diameters  $D_H$ , Knudsen numbers  $Kn_H$  and permselectivities  $\alpha_{ij}$  for various gas pairs (i,j), are estimated. The gas mixture experiments were conducted in a continuous steady gas flow mode by varying the feed composition and the transmembrane pressure drop. For each membrane, values are given for the separation factor  $\alpha_{AB}$  of component A over B, H<sub>2</sub> ( $\equiv$ A) selectivity,  $Se$  and recovery,  $Re_{H_2P}$ , as well as for the separation indicator  $S_D$ .

Membrane porous structure: The porous structure characterization includes Nitrogen Adsorption measurements (-196°C) and Scanning Electron Microscopy (SEM) images. The gas sorption isotherms were simulated using the Corrugated Pore Structure Model (CPSM). Specific surface areas  $S_v$ , pore volumes  $V_p$ , mean pore diameters  $D_m$  and pore size distributions (PSD) were evaluated. From SEM images, the pore number density can be calculated (pores/m<sup>2</sup>).

The PSD of anodized aluminum oxide membranes extend over the mesopore size range and some of them exhibit a small percentage of microporosity that could be desirable for gas separation applications, although most membranes are not permeable to gases after anodization only.

The application of chemical treatment (ChT) created membranes permeable to gases and caused a severe change of the PSD whereas microporosity was not detected. The aim of simultaneous internal and external anodization is to construct through-hole pore morphology by overcoming ChT. Some trials have been successful and satisfactory values of  $Se$ ,  $R$  and  $S_D$  were obtained in binary mixtures separation experiments. Nevertheless, the reproduction of this kind of membranes presents some difficulty.

Internal anodization contributes to pore structure creation, by increasing the pore volume, the separation efficiency and the recovery of hydrogen in the permeate stream

Hydrothermal treatment (HT) causes the closure of wide pores (PSD spans now over the range  $\sim 2$ -25 nm, compared to the range  $\sim 2$ -50 nm, following the ChT) and the re-appearance of narrow mesopores and micropores. Furthermore, prolonged HT results in pore merging and creation of new porosity.

The effects of anodizing conditions (current density, electrolyte concentration and anodizing time) were also studied. In general, the milder the anodizing conditions (lower current density and electrolyte concentration), the smaller the contribution of viscous flow in total gas flow and a narrower PSD is obtained. The increase of anodization time causes a reduction of pore volume  $V_p$  and  $K_C$  due to  $V_p$  width increase. A further increase of anodization duration leads to an increased  $V_p$  and  $K_C$ , due to pore merging and creation of a new porosity. We notice a reduction of  $S_e$  and  $\alpha_{AB}$  whereas  $R_{H_2P}$  and  $S_D$  were increased

From  $N_2$  sorption data and their simulation with the CPSM model, values of  $D_{m,CPSM}$  and  $Kn_{CPSM}$  of each membrane were calculated. These values are compared with  $D_H$  and  $Kn_H$  that are deduced from the kinetic theory of gases correlations combined with single gas permeance data. In general  $Kn_{CPSM} > Kn_H$ .  $Kn_{CPSM}$  values fall in the range 2.2-14.5 whereas  $Kn_H$  in 0.03-7.3. In membranes subjected to ChT it is observed that  $Kn_{CPSM} > 1$ , although single gas measurements on some of these membranes show a viscous influence. This disagreement may be attributed to the presence of large mesopores or macropores that cannot be detected by the  $N_2$  sorption method. Moreover, the latter method detects even the non-perforated pores. Therefore the true  $D_{m,CPSM}$  of perforated pores might be larger than the measured ones.

By comparing the separation factor of binary mixtures  $\alpha_{AB}$  with permselectivities  $\alpha_{ij}$ , it is obvious that in most cases  $\alpha_{ij} > \alpha_{AB}$ . This outcome may be due to gas back diffusion or to the presence of a viscous flow. Moreover the values of  $\alpha_{ij}$  and  $\alpha_{AB}$  (range 1.2-4.7) are comparable to  $\alpha_{K,ij}$  under purely Knudsen flow conditions (range 2.8-4.7).

Experiments for the separation of hydrogen from a gas mixture  $H_2X$  (X:  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ) were conducted, in successive separation cycles. The permeate stream from one cycle is used as a feed of a second cycle, using the same membrane unit, aimed at improving the selectivity of the studied component. These results are illustrated at the relevant square plot for gas separation effectiveness and an increase of separation efficiency index in successive stages is observed. As a general rule the anodic alumina membranes under study, showed a satisfactory selectivity increase along successive separation cycles and a moderate overall effectiveness due to low hydrogen recovery.

When mixtures of three or more components are separated, whose composition resembles the syngas that comes either from lignite gasification, or from biomass gasification an increase at H<sub>2</sub> amount, with relative decrease of the amounts of other components, in the permeate stream is observed. In both cases the amount of hydrogen recovery is relative small.

In conclusion, pure gas permeation measurements on anodic alumina membranes indicated that the Knudsen flow regime is the dominant mass transfer mechanism. Hydrogen permselectivities  $\alpha_{ij}$  on all examined membranes, approach the maximum expected  $\alpha_{k,ij}$  by 50-100%. In the case of binary gas mixtures and in successive separation cycles, it was observed that hydrogen permselectivity, using the same membranes, increases from 0.50 to 0.70 (A cycle), 0.70 to 0.80 (B cycle) and 0.80 to 0.90 (C cycle). However hydrogen recovery in the permeate gas stream on the single membrane module system is quite low. The optimization of desired gas recovery can be realized by developing multi module membrane systems.

Πρόλογος	i
Περίληψη	iii
Abstract	vii
Περιεχόμενα	xi
Κατάλογος Σχημάτων	xvii
Κατάλογος Πινάκων	xxi

## **ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

1.	Υδρογόνο και Αειφόρος Ανάπτυξη	1
2.	Παραγωγή, Αναβάθμιση και Αξιοποίηση 'Αερίου Σύνθεσης'	2
	• Αεριοποίηση	2
	• Δέσμευση CO <sub>2</sub> και <i>in situ</i> Εμπλουτισμός Αερίου Σύνθεσης σε Υδρογόνο	4
	• Καταλυτική Μετατροπή CO σε H <sub>2</sub> με Υδρατμό (WGS) σε Αντιδραστήρα Πορώδους Μembrάνης	5
	• Εκλεκτικός Φυσικός Διαχωρισμός του Υδρογόνου	6
3.	Συμπερασματικές Παρατηρήσεις	6

## **ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **1. MEMBRANES ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΑΕΡΙΩΝ**

1.1	Αρχή Λειτουργίας Μembrανών	9
1.2	Η Σπουδαιότητα Διαχωρισμών μέσω Μembrανών	9
1.3	Διαχωρισμοί Αερίων	11
1.4	Πολυμερείς ή Οργανικές Μembrάνες	12
1.5	Ανόργανες Μembrάνες	12
	• Μη Πορώδεις ή Συμπαγείς Μembrάνες	13
	• Πορώδεις Μembrάνες	13
1.6	Μέθοδοι Σχηματισμού Μικροπορωδών Ανόργανων Μembrανών	15
1.7	Μembrάνες Ανοδιωμένης Αλούμινας	16
1.8	Χαρακτηρισμός Μembrανών	17
	• Ρόφηση N <sub>2</sub>	17
	• Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	24

## **2. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΑΖΑΣ ΣΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ**

2.1	Ορισμοί	27
2.2	Δοκιμές Διαπερατότητας Αερίων	30
	• Μέτρηση σε Μόνιμες Συνθήκες	30
	• Μέτρηση σε Μεταβατικές Συνθήκες	33
2.3	Μηχανισμοί Διαχωρισμού Αερίων μέσω Μεμβρανών	34
	• Διάχυση κατά Knudsen	35
	• Ιξώδης Ροή	37
	• Κανονική Διάχυση	38
	• Επιφανειακή Διάχυση	38
	• Τριχοειδής Συμπύκνωση	39
	• Μηχανισμός Μοριακών Κοσκίνων	39
	• Μηχανισμός Διάλυσης - Διάχυσης	39
	• Συνδυασμός Μηχανισμών	40
	• Μεταβατική Ροή	43
2.4	Διατάξεις και Μέθοδοι Λειτουργίας Μεμβρανών	44
	• Συστήματα μίας Μembrάνης	44
	• Συστήματα Πολλαπλών Μembrανών σε Σειρά	47
2.5	Αντιδραστήρας Μembrάνης	49

## **3. ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΑΝΟΔΙΚΗΣ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ**

3.1	Εισαγωγή	51
3.2	Ανοδίωση του Αλουμινίου	52
3.3	Διάκριση Οξειδίων του Αλουμινίου	52
	• Συμπαγή Οξείδια	53
	• Πορώδη Οξείδια	53
3.4	Σύσταση Οξειδίων Αλουμινίου	55
3.5	Ανοδίωση υπό Σταθερή Τάση ή Ένταση	56
	• Συμπαγή Οξείδια	56
	• Πορώδη Οξείδια	56
3.6	Επίδραση των Συνθηκών Ανοδίωσης	57
	• Εφαρμοζόμενη Τάση	57
	• Πυκνότητα Ρεύματος	58
	• pH	58
	• Θερμοκρασία	58
	• Είδος και Συγκέντρωση του Ηλεκτρολύτη	59
	• Ανάδευση του Διαλύματος	60

•	<i>Συνθήκες Προκατεργασίας των Δειγμάτων Αλουμινίου</i>	60
•	<i>Χρόνος Ανοδίωσης</i>	61
3.7	Αντιδράσεις κατά την Ανοδίωση	63
3.8	Στάδια Σχηματισμού Πορώδους Δομής	65
3.9	Δομή Πόρων σε Αλούμινα	67
3.10	Πειραματικές Τεχνικές Σχηματισμού Πορώδους Αλούμινας	69
3.11	Μέθοδοι Διάνοιξης Διαμπερών Πόρων	71
3.12	Υδροθερμική Κατεργασία	74
3.13	Χαρακτηρισμός Μεμβρανών Ανοδικής Αλούμινας	76
3.14	Ανοδίωση Αυλών Αλουμινίου	77
<b>4. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ</b>		
4.1	Εισαγωγή	79
4.2	Απόδοση Διαχωρισμού Δυαδικών Μιγμάτων Αερίων με τη Χρήση Πορωδών Μεμβρανών σε Διάταξη W-K	79
4.3	Διάγραμμα Αναπαράστασης Διαχωρισμού Αερίων Συστατικών και Αξιολόγηση Αποτελεσματικότητας	81
4.4	Ορισμός Δείκτη Απόδοσης Διαχωρισμού Μίγματος Αερίων	83
4.5	Εντοπισμός Γραμμών Ενιαίας Αποτελεσματικότητας Διαχωρισμού	84
4.6	Προσδιορισμός Γραμμών Ενιαίου Βαθμού Ανάκτησης H <sub>2</sub>	85
4.7	Εντοπισμός Γραμμών Ενιαίας Τιμής Εκλεκτικότητας Διαχωρισμού H <sub>2</sub>	86
4.8	Συσχέτιση Εκλεκτικότητας Se με το βαθμό διαχωρισμού $\alpha_{AB}$	88
4.9	Συσχέτιση του Δείκτη Αποτελεσματικότητας με τον Βαθμό Ανάκτησης και την Εκλεκτικότητα Διαχωρισμού του H <sub>2</sub>	88
4.10	Χαρακτηριστικές Τιμές Δείκτη Διαχωρισμού S <sub>D</sub> Αερίων Μιγμάτων Γνωστής Σύστασης	89
4.11	Διαχωρισμός Αερίων Μιγμάτων σε Διαφορετικούς Κύκλους	90

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ, ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΣ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

1.1	Εισαγωγή	93
1.2	Διατάξη Ανοδίωσης και Συνθήκες Λειτουργίας	93
1.3	Χημική και Υδροθερμική Κατεργασία	96
1.4	Διατάξεις και Συνθήκες Μέτρησης Διαπερατότητας Αερίων	98
	• <i>Απλά Αέρια</i>	98
	• <i>Δυαδικά Μίγματα Αερίων</i>	102
1.5	Χαρακτηρισμός Πορώδους Δομής της Μembrάνης	103
1.6	Προκαταρκτικός Έλεγχος Μεθόδων Παρασκευής Μembrανών Ανοδικής Αλούμινας	103
1.7	Πειραματικό Έργο που Υλοποιήθηκε	105
	• <i>Μελέτη της επίδρασης του χρόνου ανοδίωσης σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας, πυκνότητας ρεύματος και συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη</i>	105
	• <i>Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και πυκνότητας ρεύματος</i>	107
	• <i>Μελέτη της επίδρασης της πυκνότητας ρεύματος σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη</i>	107
	• <i>Εξωτερική Ανοδίωση Αυλού</i>	108
	• <i>Εξωτερική Ανοδίωση Αυλού και Διάνοιξη Διαμπερών Πόρων με Ηλεκτρική Μέθοδο</i>	109

### 2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

2.1	Μεταβολή Τάσης κατά την Ανοδίωση	111
2.2	Μεταβολές Βάρους Αυλών κατά την Ανοδίωση και τη Χημική Κατεργασία	111
2.3	Στοιχειακή Ανάλυση Αυλών	113
2.4	Αποτελέσματα Ρόφησης N <sub>2</sub>	113
2.4.1	Σύγκριση Ειδικών Επιφανειών Μembrανών με την Εφαρμογή Διαφόρων Μεθόδων	113
2.4.2	Επίδραση Παραγόντων στην Πορώδη Δομή των Μembrανών	116
	• <i>Χημική Κατεργασία</i>	116
	• <i>Υδροθερμική Κατεργασία</i>	117
	• <i>Χρόνος Ανοδίωσης</i>	121
	• <i>Συγκέντρωση Ηλεκτρολύτη</i>	122
	• <i>Πυκνότητα Ρεύματος</i>	122

• Διαδικασία Ανοδίωσης	123
2.5 Αποτελέσματα Διέλευσης Απλών Αερίων μέσω Μεμβρανών Ανοδικής Αλούμινας	124
2.5.1 Εκτίμηση της Συμβολής Μηχανισμών Knudsen και Ιξώδους Ροής	124
2.5.2 Επίδραση Παραγόντων στη Διέλευση Απλών Αερίων	129
• Συνθήκες Ανοδίωσης	129
• Υδροθερμική Κατεργασία	130
• Παρασκευή Μεμβράνης αποκλειστικά με Ανοδίωση	130
2.5.3 Υπολογισμός Αριθμού Knudsen $K_n$ & Υδραυλικής Διαμέτρου $D_H$	130
• Σχέσεις Υπολογισμού Αριθμού Knudsen	130
• Εφαρμογή Κριτηρίου για τη Διερεύνηση Μηχανισμού Μεταφοράς Μάζας	134
2.5.4 Πρόβλεψη Εκλεκτικότητας Διαχωρισμού Αερίων μέσω Μεμβρανών από Δεδομένα Διέλευσης Απλών Αερίων	137
• Υπολογισμός Εκλεκτικότητας Μεμβρανών	137
• Υπολογισμός Συνολικού Δείκτη Απόδοσης Διαχωρισμού Μίγματος Αερίων από Δεδομένα Απλών Αερίων	139
2.6 Διαχωρισμός Μιγμάτων Αερίων	141
2.6.1 Εκλεκτικότητα Διαχωρισμού $H_2$ από Μίγματα Αερίων	141
• Πειραματικές Μετρήσεις (Πρώτος Κύκλος Διαχωρισμού)	141
• Βαθμός Διαχωρισμού	144
• Επίδραση Παραγόντων στην Εκλεκτικότητα Διαχωρισμού	146
2.6.2 Εκλεκτικότητα Διαχωρισμού $H_2$ (Δεύτερος και Τρίτος Κύκλος Διαχωρισμού)	147
2.6.3 Εκλεκτικότητα Διαχωρισμού $H_2$ ως Συνάρτηση της Σύστασης Τροφοδοσίας	150
2.6.4 Υπολογισμός Βαθμού Ανάκτησης $H_2$ από Δεδομένα Διαχωρισμού Δυαδικών Μιγμάτων	151
2.6.5 Υπολογισμός Δείκτη Αποτελεσματικότητας Διαχωρισμού $S_D$ σε Πειράματα Δυαδικών Μιγμάτων μέσω Μεμβρανών	155
2.6.6 Διαγράμματα Διεργασίας Διαχωρισμού Δυαδικών Μιγμάτων	158
2.6.7 Μίγματα Τριών Συστατικών	160
2.6.8 Επίδραση Φέροντος Αερίου	163
2.7 Φωτογραφίες Μικροσκοπίας Σάρωσης SEM	164
<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ</b>	167
<b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ</b>	179



<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	181
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ</b>	
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: Διάγραμμα Λειτουργίας της Διεργασίας Διαχωρισμού Μιγμάτων Αερίων</b>	
1. Δείκτης Αποτελεσματικότητας Διαχωρισμού $S_D$	195
• Διαμόρφωση Συσχέτισης Δείκτη Διαχωρισμού	195
• Απόδειξη της Ύπαρξης και της Θέσης Γραμμών Ενιαίου	
• Δείκτη Αποτελεσματικότητας	196
• Δείκτης Αποτελεσματικότητας Συναρτήσεως της Σύστασης του Αερίου	197
2. Βαθμός Ανάκτησης $H_2$ στο Ρεύμα Διελθόντος Αερίου	199
• Βαθμός Ανάκτησης $H_2$ Συναρτήσεως της Σύστασης Τροφοδοσίας του Αερίου	199
• Απόδειξη της Ύπαρξης Γραμμών Ενιαίου Βαθμού Ανάκτησης	200
3. Εκλεκτικότητα Διαχωρισμού $Se$	201
• Απόδειξη της Ύπαρξης Γραμμών Ενιαίας Εκλεκτικότητας	201
• Απόδειξη Γραμμικής Μεταβολής της $Se$ κατά Μήκος της Καθέτου που Άγεται από Τυχόν Σημείο της Πλευράς $DF$ Κάθετα στην πλευρά $DC$	202
• Εκλεκτικότητα Συναρτήσεως της Σύστασης του Αερίου	203
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ: Βαθμονόμηση Οργάνων</b>	
1 Βαθμονόμηση Ροομέτρων	207
2 Βαθμονόμηση Αεριοχρωματογράφου	209
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ: Χαρακτηρισμός της Πορώδους Δομής Μεμβρανών</b>	
1 Ρόφηση $N_2$	213
2 Ηλεκτρονικές Φωτογραφίες Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM)	219
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙV: Διέλευση Απλών Αερίων μέσω Μεμβρανών Ανοδικής Αλούμινας</b>	
1 Πειραματικά Δεδομένα Διαπέρασης Απλών Αερίων	225
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V: Διαχωρισμός Μιγμάτων Αερίων σε Μεμβράνες Ανοδικής Αλούμινας</b>	
1 Πειραματικά Δεδομένα Παροχής και Σύστασης Διελθόντος και Συγκρατηθέντος Μίγματος Δυαδικών Αερίων	232
2 Βαθμός Διαχωρισμού Δυαδικών Μιγμάτων σε Μεμβράνες Ανοδικής Αλούμινας	238
3. Μίγματα Τριών Συστατικών	240
4 Δεδομένα $Se$ , $R_{H_2P}$ , $\lambda_P$ και $S_D$ σε Μεμβράνες Ανοδικής Αλούμινας	242

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

<b>Σχήμα 1</b>	Εφαρμογές αεριοποίησης στερεών καυσίμων	3
<b>Σχήμα 2</b>	Βασική αρχή διαχωρισμού μέσω μεμβράνης	9
<b>Σχήμα 3</b>	Σχετική ενεργειακή κατανάλωση διαφόρων τεχνολογιών διαχωρισμού	10
<b>Σχήμα 4</b>	Βασικές μορφές ισόθερμων προσρόφησης σύμφωνα με την κατάταξη κατά IUPAC	17
<b>Σχήμα 5</b>	Τύποι βρόχων υστέρησης ρόφησης σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC και κατά CPSM	20
<b>Σχήμα 6</b>	Απεικόνιση ενός ΣΚΠ συνιστώμενου από $N_2$ κυλινδρικά τμήματα πόρου με κατανεμημένη διάμετρο (α) φυσική διαμόρφωση (β) απλοποιημένη αναπαράσταση	22
<b>Σχήμα 7</b>	Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου	25
<b>Σχήμα 8</b>	Πειραματική διάταξη διαπερατότητας απλών αερίων σε πειράματα μόνιμης κατάστασης	31
<b>Σχήμα 9</b>	Πειραματική διάταξη διαπερατότητας μιγμάτων σε πειράματα μόνιμης κατάστασης	32
<b>Σχήμα 10</b>	Πειραματική διάταξη διαπερατότητας απλών αερίων σε μεταβατικές συνθήκες	33
<b>Σχήμα 11</b>	Μηχανισμοί μεταφοράς μάζας σε πορώδη μέσα	34
<b>Σχήμα 12</b>	Συνάρτηση δυναμικής ενέργειας που περιγράφει την αλληλεπίδραση δύο σφαιρικών μη – πολικών μορίων	42
<b>Σχήμα 13</b>	Διάταξη μιας μεμβράνης με συμπίεση του ρεύματος τροφοδοσίας	45
<b>Σχήμα 14</b>	Διάταξη μιας μεμβράνης με δημιουργία κενού στο χώρο του διελθόντος αερίου	46
<b>Σχήμα 15</b>	Διάταξη μιας μεμβράνης παρουσία φέροντος αερίου	46
<b>Σχήμα 16</b>	Διάταξη μιας μεμβράνης με ανακύκλωση του συγκρατηθέντος ρεύματος	47
<b>Σχήμα 17</b>	Διάταξη δύο μεμβρανών σε σειρά	47
<b>Σχήμα 18</b>	Διάταξη δύο μεμβρανών με ανακύκλωση του διελθόντος ρεύματος	48
<b>Σχήμα 19</b>	Διάταξη δύο μεμβρανών σε κατιούσα παράθεση	49
<b>Σχήμα 20</b>	Είδη οξειδίων αλουμινίου	53
<b>Σχήμα 21</b>	Απεικόνιση εξαγωνικής δομής της πορώδους ανοδικής αλούμινας $Al_2O_3$	54
<b>Σχήμα 22</b>	Σχηματική απεικόνιση συμπαγούς και πορώδους αλούμινας	55
<b>Σχήμα 23</b>	Μεταβολές έντασης / τάσης με το χρόνο κατά την ανάπτυξη (α) συμπαγών και (β) πορώδων οξειδίων	57
<b>Σχήμα 24</b>	Εγκάρσια όψη σε μεμβράνη αλούμινας μετά την αρχική κατεργασία (α) επιφάνεια με παράλληλους πόρους και (β) επιφάνεια με υπολειμματικές ατέλειες	61
<b>Σχήμα 25</b>	Σχηματική απεικόνιση παραγωγής ιόντων $O^{2-}$ και $OH^-$ από το ανιόν του ηλεκτρολύτη $H_2SO_4$ στην επιφάνεια της συμπαγούς στιβάδας	64
<b>Σχήμα 26</b>	Διάγραμμα σχηματισμού πόρων από τα πρώτα στάδια ανοδίωσης	65

<b>Σχήμα 27</b>	Στάδια διάλυσης της $Al_2O_3$ λόγω της πόλωσης και σπάσιμο των δεσμών υπό την επίδραση του πεδίου	67
<b>Σχήμα 28:</b>	Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και κινήσεις ιόντων κατά την ανοδίωση αλουμινίου	68
<b>Σχήμα 29</b>	Μεταβολές της πορώδους στιβάδας κατά την ανοδίωση	69
<b>Σχήμα 30</b>	Καμπύλη ρεύματος/τάσης -χρόνου κατά τη διάρκεια ενός παλμού	70
<b>Σχήμα 31</b>	Στάδια σχηματισμού πορώδους αλούμινας	71
<b>Σχήμα 32</b>	Φωτογραφίες SEM της συμπαγούς στιβάδας μεμβράνης ανοδικής αλούμινας σε διαφορετικούς χρόνους χημικής κατεργασίας	72
<b>Σχήμα 33</b>	Σχηματισμός διαμπερούς πρότυπης πορώδους δομής με ηλεκτροχημική μέθοδο	73
<b>Σχήμα 34</b>	(α) πορώδες οξειδίου μετά την οξείδωση αλουμινίου και (β) το φιλμ μετά την υδροθερμική κατεργασία	75
<b>Σχήμα 35</b>	Γραφική απεικόνιση τμήματος κελιού ανοδικής αλούμινας με μέγιστο δυνατό πάχος ή μήκος πόρων	76
<b>Σχήμα 36</b>	Φωτογραφία SEM ανοδιωμένου ελάσματος αλουμινίου	76
<b>Σχήμα 37</b>	Απλοποιημένη απεικόνιση της μονάδας διαχωρισμού αερίων τύπου W-K, που φέρει εγκατεστημένη πορώδη μεμβράνη (διάστικτος εσωτερικός αυλός)	79
<b>Σχήμα 38</b>	Διαχωρισμός δυαδικών μιγμάτων αερίων $H_2X$ με τη χρήση μεμβρανών σε διάταξη W-K. Σχηματική αναπαράσταση μοριακών ισοζυγίων (τεράγωνο ABCD)	82
<b>Σχήμα 39</b>	(α) Προσδιορισμός γραμμών σταθερής αποτελεσματικότητας διαχωρισμού $S_D$ για σύσταση τροφοδοσίας $Y_{H_2F}=0.5$ (β) Γραφική αναπαράσταση της γραμμικής μεταβολής του δείκτη $S_D$ με την απόσταση που χωρίζει τη διαγώνιο DF και του σημείου G, με παράμετρο τη σύσταση τροφοδοσίας $Y_{H_2F}$	84
<b>Σχήμα 40</b>	(α) Προσδιορισμός γραμμών ενιαίου βαθμού ανάκτησης $H_2$ (β) μεταβολή του βαθμού ανάκτησης $R_{H_2P}$ κατά μήκος των γραμμών ενιαίου δείκτη $S_D$ . Σύσταση τροφοδοσίας: $Y_{H_2F}=0.5$	85
<b>Σχήμα 41</b>	(α) Σημεία λειτουργίας για υπολογισμό της εκλεκτικότητας διαχωρισμού $H_2$ (β) μεταβολή της Se κατά μήκος των γραμμών σταθερού $S_D$	87
<b>Σχήμα 42</b>	Γραμμές σταθερής εκλεκτικότητας για σύσταση τροφοδοσίας $Y_{H_2F}=0.5$	87
<b>Σχήμα 43</b>	Απεικόνιση αξόνων γραμμικής μεταβολής των δεικτών $S_D$ (EG), $R_{H_2P}$ (GJ) και Se (ML)	89
<b>Σχήμα 44</b>	Γραφική απεικόνιση του δείκτη απόδοσης $S_D$ για διάφορες συστάσεις τροφοδοσίας $Y_{H_2F}$	90
<b>Σχήμα 45</b>	Ορισμός διαδοχικών κύκλων διαχωρισμού	91
<b>Σχήμα 46</b>	Πειραματική Διάταξη Ανοδίωσης Αυλού Αλουμινίου	93
<b>Σχήμα 47</b>	Φωτογραφίες μεμβρανών ανοδικής αλούμινας (α) κάτοψη των ανοδιωμένων τμημάτων κυκλικής διατομής (β) εστίαση στο σκελετό στήριξης μη ανοδιωμένου αλουμινίου	96

<b>Σχήμα 48</b>	Πειραματική διάταξη χημικής προσβολής της εσωτερικής επιφάνειας ανοδιωμένου σωλήνα	98
<b>Σχήμα 49</b>	Διάταξη W-K για μέτρηση διαπερατότητας απλών αερίων	100
<b>Σχήμα 50</b>	Διάταξη W-K για διαχωρισμό αερίων μιγμάτων	101
<b>Σχήμα 51</b>	Μεταβολή τάσης με το χρόνο σε συνθήκες σταθερής έντασης ρεύματος για τη Μ6	111
<b>Σχήμα 52</b>	Σύγκριση ειδικών επιφανειών μεμβρανών όπως υπολογίζονται με την εφαρμογή διαφόρων μεθόδων. Σύγκριση (α) $S_{CPSM,fs}$ με $S_{CPSM}$ (β) $S_{CPSM,fs}$ με $S_{BET}$ ( $S_{BET,OPFANOY}$ και $S_{BET,CPSM}$ ) και (γ) $S_{BET,OPFANOY}$ με $S_{BET,CPSM}$	115
<b>Σχήμα 53</b>	Πειραματικά δεδομένα ρόφησης $N_2$ για τις μεμβράνες (M1M3), (M8-M10) και (M15-M17). Για κάθε μεμβράνη δίνονται ο βρόχος υστέρησης των ισοθέρμων ρόφησης-εκρόφησης, η κατανομή όγκων πόρων και οι αριθμητικές τιμές των παραμέτρων προσομοίωσης με το CPSM	118
<b>Σχήμα 54</b>	Πειραματικά δεδομένα ρόφησης $N_2$ για τις μεμβράνες M8 και M13. (α) Βρόχος υστέρησης και προσομοίωση με το CPSM (συνεχή γραμμή) και (β) Κατανομή όγκου πόρων κατά CPSM.	123
<b>Σχήμα 55</b>	Πειραματικά δεδομένα ρόφησης (α) Προσομοίωση βρόχου υστέρησης (συνεχής γραμμή), (β) ΚΟΠ κατά CPSM για τις μεμβράνες M13 και M15.	124
<b>Σχήμα 56</b>	Πειραματικά δεδομένα ειδικής διαπερατότητας $\Pi$ ( $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-2} \cdot Pa^{-1}$ ) απλών αερίων από τις αντίστοιχες μεμβράνες συναρτήσει της μέσης πίεσης $P_m$ (Pa)	125
<b>Σχήμα 57</b>	Συμβολή μηχανισμού Knudsen στη ροή αερίων μέσω μεμβρανών ως συνάρτηση του αριθμού $Kn_H$	134
<b>Σχήμα 58</b>	Γραφική απεικόνιση των αριθμών $Kn_H$ και $Kn_{CPSM}$ για τις μεμβράνες που δηλώνονται με τους αντίστοιχους κωδικούς.	136
<b>Σχήμα 59</b>	Επίδραση της υδροθερμικής κατεργασίας στον αριθμό $Kn_{CPSM}$ από ποροσιμετρικές μετρήσεις	137
<b>Σχήμα 60</b>	Σχετικές εκλεκτικότητες για τα ζεύγη $H_2/CH_4$ , $H_2/CO$ και $H_2/CO_2$ από δεδομένα απλών αερίων για τις αναγραφόμενες μεμβράνες	138
<b>Σχήμα 61</b>	Διαγράμματα πρόβλεψης εκλεκτικότητας διαχωρισμού $H_2$ (1) $Se_{exp}$ από δεδομένα ειδικής διαπερατότητας απλών αερίων και (2) $Se_K$ θεωρώντας μηχανισμό διάχυσης κατά Knudsen για διαδοχικούς κύκλους διαχωρισμού.	140
<b>Σχήμα 62</b>	Διαγράμματα εκλεκτικότητας διαχωρισμού $H_2$ από δυαδικά μίγματα, $Se=Y_{H_2P}$ , συναρτήσει της πτώσης πίεσης μεταξύ των πλευρών της μεμβράνης. Σύσταση τροφοδοσίας: $Y_{H_2F} = Y_{H_2X} = 0.5$	142
<b>Σχήμα 63</b>	Διαγράμματα εκλεκτικότητας από δυαδικά μίγματα συναρτήσει της πτώσης πίεσης μεταξύ των πλευρών της μεμβράνης. Εφαρμογή διαδοχικών κύκλων διαχωρισμού για κάθε μεμβράνη.	148

<b>Σχήμα 64</b>	Διάγραμμα εκλεκτικότητας Se ως συνάρτηση της μοριακής παροχής τροφοδοσίας $N_F$ για τις μεμβράνες (α) M12 και (β) M14. Σύσταση τροφοδοσίας $Y_{H_2F}=0.5$	150
<b>Σχήμα 65</b>	Διαγράμματα βαθμού ανάκτησης υδρογόνου $R_{H_2P}$ από δυαδικά μίγματα $H_2X$ συναρτήσει της πτώσης πίεσης μεταξύ των πλευρών της μεμβράνης. Σύσταση τροφοδοσίας: $Y_{H_2F} = Y_{H_2X}=0.5$	152
<b>Σχήμα 66</b>	Διαγράμματα βαθμού ανάκτησης υδρογόνου $R_{H_2P}$ συναρτήσει της πτώσης πίεσης μεταξύ των πλευρών της μεμβράνης. Εφαρμογή διαδοχικών κύκλων διαχωρισμού για κάθε μεμβράνη	153
<b>Σχήμα 67</b>	Διαγράμματα απόδοσης διαχωρισμού μίγματος $H_2/CH_4$ σε διάφορες μεμβράνες	159
<b>Σχήμα 68</b>	Εμπλουτισμός αερίου σύνθεσης σε $H_2$ με εκλεκτικό διαχωρισμό στη μεμβράνη M2. Προσομοίωση αερίου σύνθεσης από κατεργασία (α) λιγνίτη και (β) βιομάζας	161
<b>Σχήμα 69</b>	Εμπλουτισμός αερίου σε $H_2$ στη μεμβράνη M11 (α) για το μίγμα A και (β) για το μίγμα B	162
<b>Σχήμα 70</b>	Εμπλουτισμός αερίου σε $H_2$ στη μεμβράνη M16 (α) για το μίγμα A και (β) για το μίγμα B	163
<b>Σχήμα 71</b>	Φωτογραφίες SEM των μεμβρανών (α) M1 και (β) M2	164
<b>Σχήμα 72</b>	Φωτογραφία SEM της μεμβράνης M13 (α) κάτω και (β) πλάγια όψη	165

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

<b>Πίνακας 1</b>	Σύγκριση σύστασης αερίου σύνθεσης (% v/v) και θερμογόνου δύναμης	4
<b>Πίνακας 2</b>	Αεριοποίηση ελαιοπυρηνόξυλου. Βαθμός μετατροπής και σύσταση του αερίου	5
<b>Πίνακας 3</b>	Τιμές εκλεκτικότητας $\alpha_{k,j}$ για συγκεκριμένα ζεύγη αερίων	28
<b>Πίνακας 4</b>	Μηχανισμοί μεταφοράς μάζας για διάφορες τιμές του $K_n$	43
<b>Πίνακας 5</b>	Ιδιότητες συμπαγών και πορώδων οξειδίων	57
<b>Πίνακας 6</b>	Τιμές διαμέτρων πόρων για διάφορες τάσεις ανοδίωσης και διάφορους ηλεκτρολύτες	60
<b>Πίνακας 7</b>	Επίδραση των ηλεκτροχημικών συνθηκών στις φυσικές και χημικές ιδιότητες του σχηματιζόμενου φιλμ	62
<b>Πίνακας 8</b>	Στοιχεία σύστασης και κατάστασης διαχωρισμού δυαδικών μιγμάτων	84
<b>Πίνακας 9</b>	Τιμές εκλεκτικότητας διαχωρισμού $H_2$ σε καθορισμένα σημεία λειτουργίας του γραφήματος αναπαράστασης του διαχωρισμού αερίων μιγμάτων	87
<b>Πίνακας 10</b>	Τιμές δείκτη απόδοσης διαχωρισμού $S_D$ για διάφορες συστάσεις τροφοδοσίας $Y_{H_2F}$	90
<b>Πίνακας 11</b>	Ανοδίωση Αυλών Αλουμινίου: Συνθήκες Ανοδίωσης (Εσωτερική και Εξωτερική), Χημικής και Υδροθερμικής Κατεργασίας. Κωδικοποίηση Δοκιμών Διαπερατότητας Αερίων (W-K) και Μετρήσεων Χαρακτηρισμού	106
<b>Πίνακας 12</b>	Μεταβολές βάρους των αυλών κατά την ανοδίωση και τη χημική κατεργασία	112
<b>Πίνακας 13</b>	Στοιχειακή ανάλυση αλουμινίου και ανοδιωμένης αλούμινας	113
<b>Πίνακας 14</b>	Δεδομένα χαρακτηρισμού πορώδους δομής από μετρήσεις ρόφησης $N_2$	114
<b>Πίνακας 15</b>	Προσομοίωση πειραματικών δεδομένων ειδικής διαπερατότητας $\Pi$ απλών αερίων από μεμβράνες. Χρήση γραμμικής σχέσης συνδυασμού μηχανισμών μεταφοράς μάζας Knudsen-Ιξώδους ροής	128
<b>Πίνακας 16</b>	Δεδομένα για τον υπολογισμό του αριθμού $K_n$ βάσει της θεωρίας των Charman - Enskog	132
<b>Πίνακας 17</b>	Σύγκριση υδραυλικής διαμέτρου $D_H$ και αριθμού $K_{nH}$ από μετρήσεις διαπερατότητας απλών αερίων με μέση διάμετρο $D_{mCPSM}$ και $K_{nCPSM}$ από χαρακτηρισμό ρόφησης $N_2$	133
<b>Πίνακας 18</b>	Εκλεκτικότητες μεμβρανών για διάφορα ζεύγη αερίων από δεδομένα ειδικής διαπερατότητας απλών αερίων	138
<b>Πίνακας 19</b>	Πειραματικά δεδομένα παροχής και σύστασης 'διελθόντος' και 'συγκρατηθέντος' μίγματος δυαδικών αερίων	143
<b>Πίνακας 20</b>	Βαθμός διαχωρισμού $\alpha_{H_2X} = Y_{H_2F}/Y_{H_2F}$ δυαδικών μιγμάτων $H_2X$ σε μεμβράνες ανοδικής αλούμινας. Σύσταση τροφοδοσίας $Y_{H_2F} = 0.5$	145

<b>Πίνακας 21</b>	Δεδομένα εκλεκτικότητας $S_e$ , βαθμού ανάκτησης $R_{H_2P}$ , κλάσματος $\lambda_p$ της τροφοδοσίας που διέρχεται από τη μεμβράνη και δείκτη αποτελεσματικότητας διαχωρισμού $S_D$ για κάθε ζεύγος αερίου $H_2/X$ , από πειραματικά δεδομένα διαχωρισμού δυαδικών μιγμάτων	156
<b>Πίνακας 22</b>	Ανάλυση διελθόντος μίγματος αερίου για τη μεμβράνη M2 που προσομοιάζει αέριο σύνθεσης από αεριοποίηση (α) λιγνίτη και (β) βιομάζα	160
<b>Πίνακας 23</b>	Ανάλυση διελθόντος μίγματος αερίου από μεμβράνη M11	161
<b>Πίνακας 24</b>	Ανάλυση διελθόντος μίγματος αερίου από μεμβράνη M16	162
<b>Πίνακας 25</b>	Αποτελέσματα διαχωρισμού μίγματος $H_2/CH_4$ ( $Y_{H_2F}=0.5$ ) με και χωρίς την παρουσία φέροντος αερίου	163

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1. Υδρογόνο και Αειφόρος Ανάπτυξη

Τα ορυκτά καύσιμα αποτελούν τους πρωταρχικούς φορείς ενέργειας. Όμως είναι μη ανανεώσιμοι, εξαντλούνται με γοργό ρυθμό και οι εκπομπές ρύπων από τα ενεργειακά τους συστήματα προκαλούν περιβαλλοντικά προβλήματα. Είναι επιτακτική η εφαρμογή της «Οικονομίας Υδρογόνου», όπου το υδρογόνο θεωρείται ο κύριος φορέας ενέργειας. Η στροφή προς τη νέα αυτή τεχνολογία θεωρείται ότι θα βοηθήσει την παγκόσμια οικονομία επιτυγχάνοντας ενεργειακή ανεξαρτησία, ενώ ταυτόχρονα θα ελαττωθούν τα περιβαλλοντικά προβλήματα.

Το  $H_2$  υπάρχει σε αφθονία στον πλανήτη. Μπορεί να παραχθεί από το νερό, τους υδρογονάνθρακες (όπως άνθρακας και φυσικό αέριο), την πυρηνική ενέργεια, αλλά και από ανανεώσιμες πηγές, όπως ο αέρας, ο ήλιος και η βιομάζα. Αναφέρεται ως «καθαρή ενέργεια» γιατί με την καύση του παράγεται μόνο νερό. Όμως η παραγωγή του από υδρογονάνθρακες οδηγεί στην παραγωγή  $CO_2$  πχ.:  $CH_4 + H_2O \Leftrightarrow CO + 3H_2$ . Παγκοσμίως παράγεται ήδη σε μεγάλες ποσότητες και χρησιμοποιείται κυρίως στην παραγωγή  $NH_3$  για λιπάσματα (~50%), στη διύλιση πετρελαίου (~37%), στην παραγωγή μεθανόλης (8%) και σε χημικές και μεταλλουργικές βιομηχανίες (4%).

Το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε δύο βασικούς τύπους τεχνολογιών: (α) Μηχανές εσωτερικής καύσης και (β) Τεχνολογία κυψελίδων καυσίμου. Και στις δύο περιπτώσεις παράγεται νερό ως παραπροϊόν όταν χρησιμοποιείται υδρογόνο για την παραγωγή ηλεκτρισμού, αν και πολύ μικρές εκπομπές  $NO_x$  μπορούν να επέλθουν από διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών των μηχανών καύσεων. Όμως τα τεχνολογικά εμπόδια που προκύπτουν για την ανάπτυξη της νέας αυτής τεχνολογίας σχετίζονται κυρίως με τη μεταφορά, αποθήκευση και διανομή του  $H_2$ .

Σε θερμοχημικές διεργασίες για παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα, τα κρίσιμα στάδια είναι ο καθαρισμός του ρεύματος με το  $H_2$  και ο διαχωρισμός αυτού. Χρησιμοποιείται η μέθοδος του κρυογενικού διαχωρισμού και η τεχνολογία διαχωρισμού αερίων μέσω μεμβρανών για την παραγωγή καθαρού  $H_2$ . Κατά την αντίδραση WGS (water-gas shift), για μετατροπή  $CO$  σε  $H_2$ , οι αντιδραστήρες μεμβράνης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μετατόπιση της ισορροπίας, αυξάνοντας τη μετατροπή του  $CO$  σε  $H_2$ . Η χρήση μεμβρανών για τον εκλεκτικό διαχωρισμό του υδρογόνου μπορεί να επιχειρηθεί ως ανεξάρτητη διεργασία, όπου ή όταν αυτό είναι σκόπιμο [Brunetti et al., 2007; Lu et al., 2007; Schulte et al, 2004; Baker, 2010].



## 2. Παραγωγή, Αναβάθμιση και Αξιοποίηση Αερίου Σύνθεσης

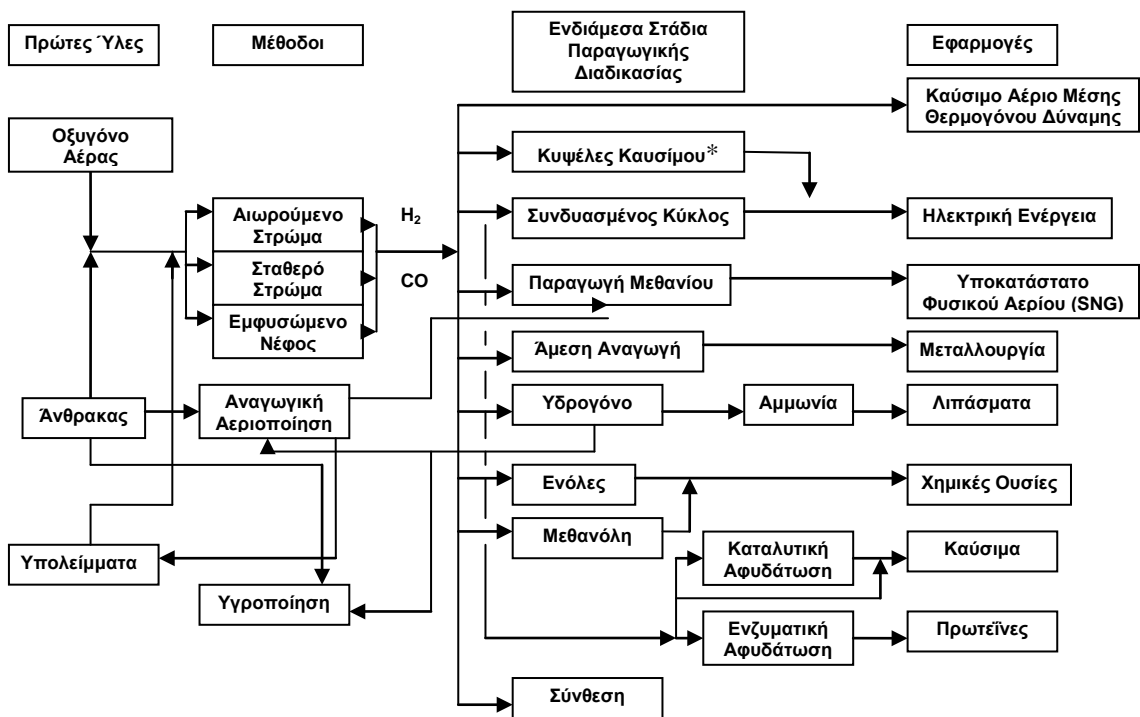
### • **Αεριοποίηση**

Οι 'Καθαρές Τεχνολογίες' αξιοποίησης γαιάνθρακα και βιομάζας μεγιστοποιούν την συνολική απόδοση παραγωγής ισχύος και θερμότητας και ελαχιστοποιούν τις εκπομπές επιβλαβών καταλοίπων και των αερίων του 'θερμοκηπίου'. Οι *Τεχνολογίες Αεριοποίησης Στερεών Καυσίμων* πλεονεκτούν μεταξύ αυτών, γιατί προσφέρουν ευελιξία επιλογής πρώτων υλών και παραγωγής προϊόντων ποικίλης σύστασης και ποιότητας. Ανθρακούχες πρώτες ύλες, περιλαμβανομένων και των επικίνδυνων στερεών αποβλήτων, των αστικών στερεών αποβλήτων και λυμάτων, της βιομάζα κ.α. μπορούν να αεριοποιηθούν και να παράγουν καθαρό αέριο σύνθεσης προορισμένο για διάφορες εφαρμογές, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα του Σχήματος 1 [Leo et al., 1993; Johnson, 1979; Wenzel et al., 1970; Wen & Lee, 1979].

Οι σημαντικότερες εφαρμογές της αεριοποίησης είναι η παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος και θερμότητας αυξημένης ενεργειακής απόδοσης με τα εξής συστήματα:

- *Ολοκληρωμένο Σύστημα Αεριοποίησης Συνδυασμένου Κύκλου (IGCC: Integrated Gasification Combined Cycle)*. Συνδυασμένος κύκλος αεροστροβίλου-ανεμοστροβίλου.
- *Κυψέλες Καυσίμου (Fuel Cells)*. Ηλεκτροχημική μετατροπή του αερίου σε ηλεκτρισμό και θερμότητα.

Λόγω της λειτουργίας σε υψηλή πίεση και αναγωγική ατμόσφαιρα τα προϊόντα της αεριοποίησης συγκρινόμενα με τα αντίστοιχα της καύσης είναι περισσότερο επιδεκτικά καθαρισμού για την μείωση των τελικών εκπομπών θείου, NOx και άλλων ρυπαντών. Γενικά, ο όγκος του κατεργασμένου καυσίμου αερίου σε ένα IGCC εργοστάσιο για την απομάκρυνση των ρυπαντικών συστατικών προσεγγίζει το ένα τρίτο αυτού που παράγεται σε έναν συμβατικό σταθμό ηλεκτροπαραγωγής συγκρίσιμης παραγωγικής δυναμικότητας και ιδιαίτερα όταν το αεριογόνο λειτουργεί αυτοθερμικά με οξυγόνο. Εναλλακτικά αν χρησιμοποιηθεί αέρας αντί οξυγόνου τότε το αεριογόνο θα πρέπει να λειτουργεί αλλοθερμικά. Η αλλοθερμική λειτουργία στοχεύει στη δημιουργία ελεγχόμενης ατμόσφαιρας και στην παραγωγή αερίου μέσης θερμογόνου δύναμης (ΘΔ) δηλ. 10-13 MJ/Nm<sup>3</sup> (ξηρού αερίου) έναντι εκείνου της χαμηλής ΘΔ (~5 MJ/Nm<sup>3</sup>), καθόσον το παραγόμενο αέριο δεν αναμιγνύεται με τα καυσαέρια και συνεπώς δεν αραιώνεται [Stiegel & Maxwell, 2001; Huth et al., 2000; Leo et al., 1993; Androutsopoulos et al., 2003; Rost et al., 1988].



**Σχήμα 1:** Εφαρμογές αεριοποίησης στερεών καυσίμων (\*Στάδιο έρευνας και ανάπτυξης [Androutsopoulos et al., 2007]).

Χαρακτηριστικά δεδομένα σύστασης 'αερίου σύνθεσης' που παράγεται από βιομηχανικές ή πιλοτικές εγκαταστάσεις αεριοποίησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

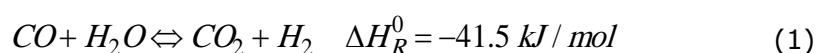
Είναι προφανές ότι το ποσοστό του υδρογόνου σε όλες τις περιπτώσεις είναι μικρότερο από 50% v/v, ακόμη και όταν χρησιμοποιείται οξυγόνο αντί αέρα ως οξειδωτικό μέσο στις αυτοθερμικές διεργασίες. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται αέρας το ποσοστό αυτό υποδιπλασιάζεται. Από τα στοιχεία αυτά είναι εμφανή τα περιθώρια αναβάθμισης της ποιότητας του αερίου με την αύξηση του ποσοστού  $H_2$  και την αντίστοιχη μείωση των ποσοστών  $CO$  και  $CO_2$ . Η παρουσία του  $CO$  επηρεάζει αρνητικά το βαθμό απόδοσης των κυψελών καυσίμου και αντίστοιχα το  $CO_2$  αποτελεί το σημαντικότερο 'αέριο θερμοκηπίου'. Τα δύο αυτά συστατικά μετέχουν στην αντίδραση μετατροπής του  $CO$  με υδρατμό (WGS: Water-Gas-Shift) σε  $H_2$  και  $CO_2$ , η οποία βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπίας σε  $T > 800^\circ C$  [Bisio & Boots, 1995; Lin et al., 2002].

**Πίνακας 1:** Σύγκριση σύστασης αερίου σύνθεσης (% v/v) και θερμογόνου δύναμης [Androutsopoulos et al., 2003].

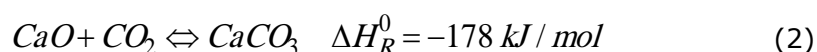
ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	HHV (MJ/Nm <sup>3</sup> )
ALKIGAS	35-46	24-47	15-22	4.4-11	-	0-0.8	10.3-13.8
Lurgi							
Με O <sub>2</sub>	36-40	18-25	27-32	9-10	-	-	11,5
Με αέρα	-	-	-	-	-	-	6.0-6.7
Winkler							
Με O <sub>2</sub>	35-45	30-50	13-25	0.5-2	-	-	9-13
Με αέρα	-	-	-	-	-	-	4.3-4.7
Koppers-Totzek							
Με O <sub>2</sub>	22-32	55-66	7-12	0.1	-	-	10.6-11.8
MBG	51.11	12.26	24.04	11.80	0.48	0.32	11.4

• **Δέσμευση CO<sub>2</sub> και in situ Εμπλουτισμός Αερίου Σύνθεσης σε Υδρογόνο**

Ο εμπλουτισμός του αερίου σύνθεσης σε H<sub>2</sub> παραγόμενο από στερεά καύσιμα και ιδιαίτερα από ανανεώσιμα π.χ. βιομάζα, πραγματοποιείται μέσω της εξώθερμης αντίδρασης WGS,



είτε μέσα στο αεριογόνο (in situ) με την παρουσία μέσου ρόφησης CO<sub>2</sub> (M.P.-CO<sub>2</sub>), είτε καταλυτικά σε ανεξάρτητη μονάδα κατεργασίας. Η χημική αντίδραση δέσμευσης του CO<sub>2</sub>, π.χ.



σε T=600-700°C, προκαλεί αύξηση του περιεχόμενου H<sub>2</sub> με την μετατόπιση της χημικής ισορροπίας της WGS προς τη πλευρά των προϊόντων και παρέχει θερμική υποστήριξη στις ενδοθερμικές αντιδράσεις αεριοποίησης. Για βιώσιμες εφαρμογές αεριοποίησης C:CaO φαίνεται χρήσιμο να θεωρήσουμε την ανάπτυξη αναγεννήσιμων διεργασιών δηλαδή ενός ολοκληρωμένου συστήματος CaO-CaCO<sub>3</sub>, ενανθράκωσης-ασβεστοποίησης (carbonation-calcination). Η αποσύνθεση του CaCO<sub>3</sub> συμβαίνει πρακτικά σε T>900°C [Kubel et al., 2004; Abanades & Alvarez, 2003].

Αεριοποίηση Λιγνίτη, Βιομάζας και μιγμάτων τους με CaO

Οι Androutsopoulos et al. (2007) παρουσίασαν αποτελέσματα συγκριτικών μελετών αεριοποίησης λιγνίτη (προέλευσης Αμυνταίου), βιομάζας (ελαιοπυρηνόξυλου) και μιγμάτων τους με CaO σε αεριογόνο τύπου περιστροφικού κλιβάνου για τη παραγωγή αερίου σύνθεσης, εμπλουτισμένο σε H<sub>2</sub> με την ταυτόχρονη δέσμευση CO<sub>2</sub>. Πειράματα αεριοποίησης λιγνίτη/CaO, σε μέση θερμοκρασία T<sub>τζ</sub>~730°C, πιστοποίησαν την παραγωγή αερίου εμπλουτισμένου σε

**$H_2 \approx 80\%$**  και μειωμένα ποσοστά CO και CO<sub>2</sub> (9.1% και 9.6% κ.ο.), αλλά περιορισμένη μετατροπή καυσίμου, δηλ.  $X_{DMMF} < 50\%$  (DMMF: Dry Mineral Matter Free, καύσιμο ελεύθερο υγρασίας και τέφρας). Αντίθετα, στους  $T_{r2} \sim 810^\circ\text{C}$  επιτυγχάνεται μειωμένο ποσοστό  **$H_2 = 61\%$**  λόγω αύξησης του CO=23%, αλλά αυξημένο βαθμό μετατροπής του καυσίμου  $X_{DMMF} = 70-80\%$ . Επισημαίνεται ότι κατά την αεριοποίηση λιγνίτη χωρίς την προσθήκη μέσου ρόφησης CO<sub>2</sub> παράγεται αέριο με συγκριτικά μικρότερο ποσοστό υδρογόνου  **$H_2 \approx 40-50\%$** , και αυξημένα ποσοστά οξειδίων του άνθρακα, CO $\approx$ 15-29%, CO<sub>2</sub> $\approx$ 26-28% και περιορισμένο ποσοστό μεθανίου, CH<sub>4</sub> $\approx$ 2,3-3,2%.

Πειράματα αεριοποίησης ελαιοπυρηνόξυλου/CaO, με μικρό ποσοστό υγρασίας, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2 και βεβαιώνουν την παραγωγή αερίου μετρίως εμπλουτισμένου σε H<sub>2</sub> σε αντιδιαστολή με το ποσοστό χωρίς την παρουσία του μέσου ρόφησης: H<sub>2</sub>=58.7% έναντι 41.2% σε θερμοκρασία αεριοποίησης  $T_{r2}=720^\circ\text{C}$  και H<sub>2</sub>=50.7% έναντι 41.7% σε  $T_{r2}=820^\circ\text{C}$ . Η μετατροπή της βιομάζας σε βάση 'ελεύθερης υγρασίας και τέφρας' αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης ανεξάρτητα από την παρουσία ή όχι μέσου απορρόφησης του CO<sub>2</sub>.

**Πίνακας 2:** Αεριοποίηση ελαιοπυρηνόξυλου. Βαθμός μετατροπής και σύσταση του αερίου.

$T_{r2}$ (°C)	Δείγμα <sup>(*)</sup>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	$X_{DMMF}$
720	BM/CaO	58.7	17.9	13.1	10.4	42.0
	BM/ΑΔ	41.2	23.7	27.1	8.0	42.4
820	BM/CaO	50.7	30.3	8.8	10.2	90.0
	BM/ΑΔ	41.7	33.4	17.1	7.5	71.5

<sup>(\*)</sup> BM =Βιομάζα, ΑΔ=Αδρανή

Τον in-situ εμπλουτισμό του αερίου σύνθεσης σε υδρογόνο μπορεί να ακολουθήσει επιπρόσθετος εμπλουτισμός σε H<sub>2</sub> 'κατωρευματικά' (downstream processing) με δύο ανεξάρτητες ή συμπληρωματικές κατεργασίες στις οποίες χρησιμοποιούνται πορώδεις μεμβράνες. Στην πρώτη εφαρμόζεται ο εκλεκτικός φυσικός διαχωρισμός του υδρογόνου από μίγμα αερίων ενώ στην δεύτερη ο συνδυασμός μεμβρανών με την καταλυτική αντίδραση WGS.

- **Καταλυτική Μετατροπή CO σε H<sub>2</sub> με Υδρατμό (WGS) σε Αντιδραστήρα Πορώδους Μεμβράνης**

Κατά τον συνδυασμό της καταλυτικής αντίδρασης WGS με τη χρήση μεμβράνης, το H<sub>2</sub> που παράγεται από την αντίδραση απομακρύνεται συνεχώς, μέσω της μεμβράνης, από το ρεύμα της αντίδρασης με αποτέλεσμα τη μετατόπιση της ισορροπίας προς τα δεξιά και την επίτευξη μεγαλύτερων μετατροπών. Με τη

χρήση μεμβράνης διαχωρισμού του  $H_2$  μειώνεται το κόστος λειτουργίας και είναι δυνατή η πραγματοποίηση της αντίδρασης σε ένα στάδιο με τη χρήση κατάλληλου καταλύτη [Xue et al., 1996; Criscuoli et al., 2000; Zerva & Philippopoulos, 2006].

#### • **Εκλεκτικός Φυσικός Διαχωρισμός του Υδρογόνου**

Οι μεμβράνες διαχωρίζουν τα συστατικά των αερίων μιγμάτων λόγω της διαφορετικής διαπερατότητας τους σε αυτά. Οι ανόργανες μεμβράνες παρουσιάζουν σταθερότητα σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση και ανθεκτικότητα σε χημική προσβολή, υψηλότερες τιμές διαπερατότητας- εκλεκτικότητας λόγω του υψηλότερου πορώδους και στενότερης κατανομής μεγέθους πόρων σε σύγκριση με τις οργανικές μεμβράνες. Οι μεμβράνες ανοδικής  $Al_2O_3$  παρουσιάζουν πρότυπη πορώδη δομή με  $D_p=1.5-4$  nm. Η μεταφορά των αερίων γίνεται με διάφορους μηχανισμούς, ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας και τα δομικά χαρακτηριστικά της μεμβράνης. Η συνήθης πρακτική στην παρασκευή των μεμβρανών επιθυμητής πορώδους δομής είναι η εναπόθεση μικρο-πορωδών υλικών στην επιφάνεια πορώδη φορέα που εμφανίζει μεσοπόρους μεγέθους  $2 < d < 20$  nm. Πρόσφατα παρασκευάστηκαν και δοκιμάζονται σε διαχωρισμούς αερίων μεμβράνες ανοδικής αλουμίνιας που εμφανίζουν σημαντικό ποσοστό μικροπορώδους [Salmas & Androutsopoulos, 2009; Belwalkar & Grasing, 2008].

### **3. Συμπερασματικές Παρατηρήσεις**

Οι συνθήκες αεριοποίησης στερεών καυσίμων και η ακόλουθη κατεργασία αναβάθμισης του αερίου επικεντρώνονται σε δύο κύριους στόχους:

(α) Τον εμπλουτισμό του αερίου σε υδρογόνο με την ποσοτική μετατροπή του CO με υδρατμό (in situ με προσθήκη M.P.-CO<sub>2</sub>/και καταλυτική WGS κατωρευματικά κατά προτίμηση σε αντιδραστήρα μεμβράνης).

(β) Το διαχωρισμό του CO<sub>2</sub> από το H<sub>2</sub> (χρήση μεμβρανών εκλεκτικού διαχωρισμού H<sub>2</sub>).

Το αναβαθμισμένο αυτό αέριο θα αποτελέσει το καταλληλότερο καύσιμο διεργασιών ηλεκτροχημικής μετατροπής υψηλής απόδοσης.

Με τη λειτουργία της αεριοποίησης παρουσία μέσου ρόφησης CO<sub>2</sub>, πχ. CaO, μπορεί να επιτευχθεί ο εμπλουτισμός του αερίου σε H<sub>2</sub> και ο διαχωρισμός του CO<sub>2</sub>. Επισημαίνεται ότι η υπόψη διεργασία υπόκεινται στους εξής περιορισμούς:

(1) Ποσοτική απορρόφηση του CO<sub>2</sub> επιτυγχάνεται σε  $T_{AEP}=600-650^{\circ}C$ , όπου όμως η μετατροπή του καυσίμου σε αέριο είναι περιορισμένη, ενώ κατά τη λειτουργία σε  $T_{AEP}>800^{\circ}C$  μειώνεται η αποτελεσματικότητα M.P.-CO<sub>2</sub> αλλά ενισχύεται η απόδοση σε αέριο [Androutsopoulos et al., 2007; Lin et al, 2002; Abanades & Alvarez, 2003].

(2) Για την ανάπτυξη βιώσιμης διεργασίας απαιτείται ανακύκλωση-αναγέννηση του M.P.-CO<sub>2</sub> (πχ. CaCO<sub>3</sub>→CaO+CO<sub>2</sub>) σε T<sub>ΑΝΑΓ</sub>>T<sub>ΑΕΡ</sub> και διαχωρισμός του CO<sub>2</sub>.

Ο φυσικός εκλεκτικός διαχωρισμός του H<sub>2</sub> με μεμβράνες μπορεί να εφαρμοστεί στο αέριο που εξέρχεται από το αεριογόνο, που λειτουργεί με την τροφοδότηση ή όχι M.P.-CO<sub>2</sub>. Περαιτέρω αναβάθμιση του αερίου, που προκύπτει μετά το διαχωρισμό του H<sub>2</sub> και εφόσον περιέχει αξιόλογα ποσοστά CO, μπορεί να επιτευχθεί με την εφαρμογή της καταλυτικής αντίδρασης WGS. Στο πλαίσιο αυτό μπορούν να εφαρμοστούν διάφορα εναλλακτικά σενάρια αξιοποίησης των επιμέρους διεργασιών.

Κατά συνέπεια η διατριβή έχει ως **κεντρικό ερευνητικό στόχο** την ανάπτυξη πορωδών μεμβρανών ανοδικής αλούμινας που περιλαμβάνει την παρασκευή, τον χαρακτηρισμό της πορώδους δομής και την πειραματική και θεωρητική διερεύνηση της αποτελεσματικότητας του εκλεκτικού διαχωρισμού του H<sub>2</sub> από δυαδικά μίγματα H<sub>2</sub>X (X: CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> ή μίγματα αυτών).



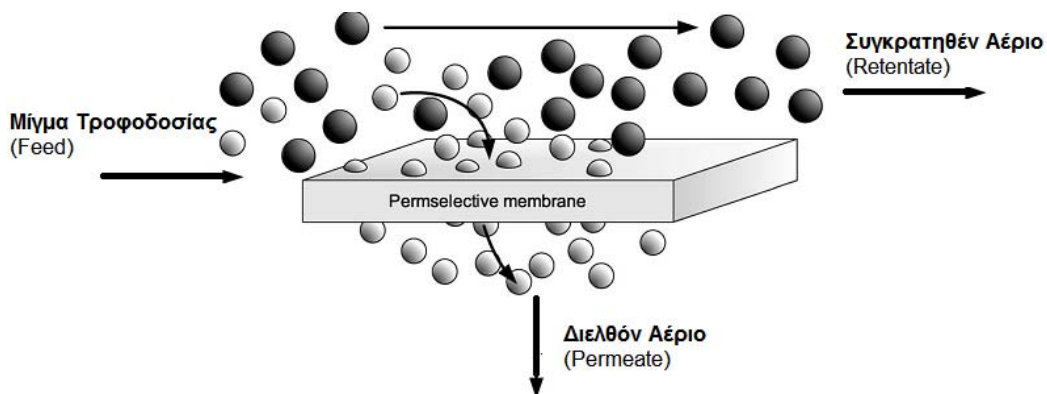
## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1. ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΑΕΡΙΩΝ

#### 1.1 Αρχή Λειτουργίας Μεμβρανών

Οι μεμβράνες θεωρούνται ως φυσικά ημιπερατά φράγματα που επιτρέπουν την εκλεκτική μεταφορά μάζας μεταξύ δυο φάσεων, επιτρέποντας την κίνηση ορισμένων συστατικών με μεγαλύτερη ευκολία μέσω αυτών. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διαχωρισμούς αερίων ή υγρών μιγμάτων.

Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2 η κύρια διεργασία διαχωρισμού μέσω μεμβράνης περιλαμβάνει ένα μίγμα τροφοδοσίας που διαχωρίζεται στο διελθόν ρεύμα ή ρεύμα διαχωρισμού ή διήθημα ή πέρασμα (μέρος της τροφοδοσίας που περνάει μέσα από τη μεμβράνη - permeate) και στο συγκρατηθέν ρεύμα ή ρεύμα κατακράτησης ή υπόλειμμα (μέρος της τροφοδοσίας που δεν περνάει μέσα από τη μεμβράνη - retentate). Πολλές φορές χρησιμοποιείται και φέρον αέριο (sweep or carrier gas) για την απομάκρυνση του διελθόντος μίγματος.



**Σχήμα 2:** Βασική αρχή διαχωρισμού μέσω μεμβράνης [Lu et al., 2007].

Η τροφοδοσία αναφέρεται στο μίγμα προς διαχωρισμό. Το ρεύμα κατακράτησης εξέρχεται από την διαχωριστική μονάδα από την ίδια πλευρά της μεμβράνης στην οποία εισέρχεται η τροφοδοσία, με μειωμένη συγκέντρωση των συστατικών που κατά προτίμηση διέρχονται μέσα από τη μεμβράνη. Το ρεύμα διαχωρισμού συλλέγεται από την άλλη πλευρά της μεμβράνης και είναι εμπλουτισμένο στα συστατικά που διέρχονται με υψηλότερους ρυθμούς μέσα από τη μεμβράνη.

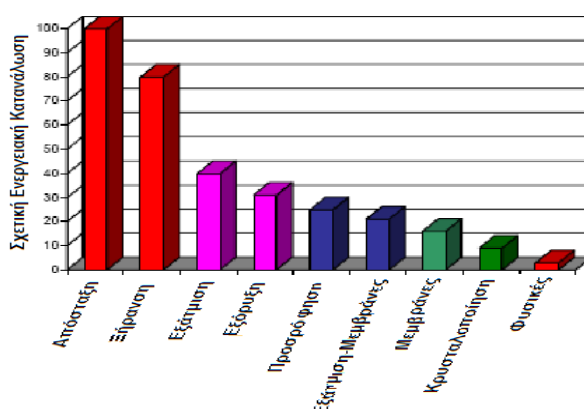
#### 1.2 Η Σπουδαιότητα Διαχωρισμών μέσω Μεμβρανών

Οι πορώδεις μεμβράνες παίζουν σημαντικό ρόλο στη λειτουργία του ανθρώπινου οργανισμού. Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα μεμβράνης είναι η



ανθρώπινη επιδερμίδα, η οποία επιτρέπει την εκλεκτική μεταφορά υγρών και αερίων. Για παράδειγμα το νερό δεν ρέει προς το εσωτερικό του δέρματος αλλά εξέρχεται από τον οργανισμό μας κατά την εφίδρωση.

Οι διαχωρισμοί αποτελούν μια διεργασία ζωτικής σημασίας τόσο στη βιομηχανική όσο και στην καταναλωτική αγορά. Οι περισσότεροι από αυτούς τους διαχωρισμούς επιτυγχάνονται με συμβατικές, θερμικές τεχνολογίες όπως απόσταξη, εξάτμιση και ξήρανση. Οι τεχνικές αυτές βασίζονται στις ενέργειες εξάτμισης των συστατικών προς διαχωρισμό και συνεπώς η απόδοσή τους περιορίζεται από τη θερμοδυναμική. Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η σχετική κατανάλωση ενέργειας για μερικές από τις τεχνολογίες διαχωρισμού.



**Σχήμα 3:** Σχετική ενεργειακή κατανάλωση διαφόρων τεχνολογιών διαχωρισμού [Merritt, 2007].

Σε αντίθεση με τις θερμικές μεθόδους διαχωρισμού, οι διαχωρισμοί μέσω μεμβρανών μπορούν να επιτευχθούν με την εφαρμογή κινητήριας δύναμης και συνεπώς δεν επηρεάζονται από θερμοδυναμικούς περιορισμούς ή απώλειες θερμότητας. Αποτελούν μια γρήγορα αναπτυσσόμενη και εμπορικά βιώσιμη εναλλακτική αφού είναι μια τεχνική απλή και εύκολη στη χρήση, που παρουσιάζει το πλεονέκτημα της χαμηλής ενεργειακής κατανάλωσης και χαμηλού κόστους επένδυσης. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3 τα συστήματα μεμβρανών παρέχουν ικανοποιητικούς διαχωρισμούς, οικονομώντας μεγάλα ποσά ενέργειας.

Οι μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης χρησιμοποιούνται με επιτυχία για τον καθαρισμό του νερού σε βιομηχανική κλίμακα με κόστος μικρότερο κατά μία τάξη μεγέθους σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους. Οι μεμβράνες μικρο- και υπερδιήθησης χρησιμοποιούνται σε βιομηχανική κλίμακα για την απομάκρυνση σωματιδίων και μακρομορίων από μεγάλο αριθμό ουσιών, όπως τρόφιμα, χρώματα και απόβλητα.

Η χρήση μικροπορωδών μεμβρανών (μοριακά κόσκινα) για το διαχωρισμό ισομερών υδρογονανθράκων παρουσιάζει οικονομικά πλεονεκτήματα σε σχέση με

τη συνήθη διεργασία απόσταξης, που απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας και υψηλό κόστος. Η υπόψη διεργασία είναι ιδιαίτερα χρήσιμη διότι περιορίζει για παράδειγμα τη χρήση του τετρααιθυλιούχου μόλυβδου, που χρησιμοποιείται ως ενισχυτικό του αριθμού οκτανίου στη βενζίνη.

Παρ' όλη την ευρεία επιτυχία των μεμβρανών σε διαχωρισμούς υγρών η συμμετοχή των συστημάτων μεμβρανών σε άλλες βιομηχανικές εφαρμογές παραμένει αρκετά περιορισμένη καταλαμβάνοντας μικρή μερίδα στις τεχνολογίες διαχωρισμού. Σε πολλές περιπτώσεις η υποβαθμισμένη χρήση των μεμβρανών στη βιομηχανία, παρά τη μεγαλύτερη απόδοση τους, αποδίδεται στο υφιστάμενο κεφάλαιο επένδυσης σε θερμικές εγκαταστάσεις διαχωρισμού [van de Graaf et al., 1998; Pandey & Chauhan, 2001; Merritt, 2007].

### **1.3 Διαχωρισμοί Αερίων**

Οι μεμβράνες έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε μεγάλο αριθμό διεργασιών για διαχωρισμούς αερίων. Οι διαχωρισμοί αυτοί αποτελούν έναν σχετικά καινούργιο και υποσχόμενο τομέα της επιστήμης των μεμβρανών. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές όπως καθαρισμός φυσικού αερίου, διαχωρισμός αέρα (διαχωρισμός  $O_2$  και  $N_2$ ), απομάκρυνση VOC's (Volatile Organic Compounds) και  $NO_x$  από αέρια διεργασιών καθώς και ανάκτηση  $H_2$  από αέρια μίγματα, εξοικονομώντας μεγάλα ποσά ενέργειας.

Η μεγάλη απήχηση στη χρήση των μεμβρανών οφείλεται στα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

- Γενικά χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση.
- Δυνατότητα διεξαγωγής διαχωρισμών σε διεργασίες συνεχούς έργου.
- Αντοχή σε αντίξοες συνθήκες (υψηλή πίεση και/ή θερμοκρασία καθώς και διαβρωτικό περιβάλλον).
- Εύκολη κλιμάκωση μεγέθους.
- Δυνατότητα συνδυασμού με άλλες τεχνολογίες διαχωρισμού.

Τα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν, ανάλογα με το είδος της μεμβράνης, είναι τα εξής:

- Χαμηλή διάρκεια ζωής της μεμβράνης.
- Χαμηλή εκλεκτικότητα ή ρυθμός διαπερατότητας.
- Τάση απόφραξης από επικαθήσεις στερεών (fouling).
- Κατά προσέγγιση γραμμική κλιμάκωση μεγέθους (αν οι ανταγωνιστικές διεργασίες παρουσιάζουν οικονομία κλίμακας) [Tsai et.al, 2000; Mulder, 2000].

Οι μεμβράνες μπορούν να ταξινομηθούν με διάφορους τρόπους, για παράδειγμα ανάλογα τα χαρακτηριστικά διαχωρισμού τους (μέγεθος πόρων), τη

δομή τους, τον τρόπο εισαγωγής του μίγματος τροφοδοσίας ή το υλικό παρασκευής τους. Μια σημαντική διάκριση είναι μεταξύ οργανικών και ανόργανων μεμβρανών.

#### **1.4 Πολυμερείς ή Οργανικές Μεμβράνες**

Ο διαχωρισμός βάσει των μεμβρανών αυτών βασίζεται στο μηχανισμό διάλυσης-διάχυσης (πολυμερικές και μη πορώδεις μεταλλικές μεμβράνες). Οι πολυμερικές μεμβράνες, παρά την ευρεία εμπορικότητά τους, παρουσιάζουν κάποια μειονεκτήματα που περιορίζουν την χρήση τους όπως: η θερμοκρασία λειτουργίας περιορίζεται σε 90-100°C, τα πολυμερή υλικά είναι γενικά ασταθή στην παρουσία υψηλών πιέσεων και δραστικών χημικών όπως HCl, SO<sub>x</sub> αλλά και CO<sub>2</sub>, έχουν περιορισμένη μηχανική σταθερότητα και σχετικά υψηλή ευαισθησία στη διόγκωση και τη συμπίεση. Συνεπώς το αέριο ρεύμα πριν το διαχωρισμό του από τη μεμβράνη θα πρέπει να υποβληθεί σε σημαντικές προκατεργασίες.

Οι πολυμερικές μεμβράνες παρουσιάζουν μειωμένη εκλεκτικότητα έναντι των ανόργανων μεμβρανών που σχετίζεται με τη διακύμανση των ανοιγμάτων που οδηγούν στο μεταβλητό ελεύθερο όγκο, μέσω του οποίου γίνεται η μεταφορά των διαχωριζομένων μοριακών ειδών. Οι πολυμερικές μεμβράνες παρουσιάζουν μειωμένες τιμές διαπερατότητας από τις πορώδεις ανόργανες μεμβράνες λόγω του μικρότερου ελεύθερου όγκου ενός πολυμερούς υλικού σε σύγκριση με το σταθερό πορώδες των πορώδων ανόργανων υλικών [Pandey & Chauhan, 2001; Hayashi et al., 1997].

#### **1.5 Ανόργανες Μεμβράνες**

Οι ανόργανες μεμβράνες περιλαμβάνουν τις μεταλλικές, υαλώδεις και κεραμικές μεμβράνες. Τα πλεονεκτήματα των ανόργανων μεμβρανών έναντι των οργανικών είναι τα ακόλουθα:

- Σταθερότητα σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση και ανθεκτικότητα σε χημική προσβολή λόγω των μηχανικών ιδιοτήτων και της φύσης των ανόργανων υλικών.
- Υψηλότερες τιμές διαπερατότητας και εκλεκτικότητας, λόγω του υψηλότερου πορώδους και στενότερης κατανομής μεγέθους πόρων που παρουσιάζουν τα υλικά αυτά. Οι ανόργανες μεμβράνες παρουσιάζουν καθορισμένη πορώδη δομή, με πόρους της τάξης ολίγων Å (angstroms), που επιτρέπει το διαχωρισμό μορίων με βάση το σχήμα και το μέγεθός τους.
- Ανθεκτικότητα στη συμπίεση σε αντιδιαστολή με τις πολυμερικές μεμβράνες που εμφανίζουν μειωμένη διαπερατότητα λόγω μηχανικής παραμόρφωσης του πολυμερούς με το χρόνο υπό την επίδραση πιέσεων [Merritt, 2007; Ohta et al., 2008].

Υπάρχουν δυο βασικοί τύποι ανόργανων μεμβρανών: οι πορώδεις και οι πυκνές (μη πορώδεις) μεμβράνες.

- **Μη Πορώδεις ή Συμπαγείς Μεμβράνες**

Οι μεμβράνες αυτές είναι διαπερατές σε ορισμένα μόνο αέρια, πχ. οι μεμβράνες παλλαδίου Pd είναι διαπερατές σε  $H_2$  ενώ οι μεμβράνες οξειδίων των μετάλλων, όπως αργύρου ή οξειδίου του ψευδαργύρου, σε  $O_2$ . Μια σημαντική ιδιότητά τους είναι ότι ακόμα και αν τα διερχόμενα αέρια έχουν παρόμοιο μέγεθος, μπορούν να τα διαχωρίσουν αν η διαλυτότητά τους στη μεμβράνη διαφέρει σημαντικά (μηχανισμός διάλυσης – διάχυσης). Ο μηχανισμός αυτός βασίζεται στην αρχή ότι τα αέρια διαλύονται στη μεμβράνη και διαχέονται μέσω στερεών υλικών. Χρησιμοποιούνται σε αισθητήρες, ηλεκτρόδια και ως στρώματα επικάλυψης. Αν και οι συμπαγείς μεμβράνες παρουσιάζουν μεγάλη εκλεκτικότητα, η βιομηχανική τους χρήση είναι περιορισμένη διότι παρουσιάζουν χαμηλή διαπερατότητα.

Οι πιο συνηθισμένες είναι οι μεμβράνες παλλαδίου Pd και κραμάτων του με ρουθένιο ή αργίλιο. Οι συγκεκριμένες μεμβράνες όμως έχουν μεγάλο κόστος παραγωγής και είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες στην παρουσία χημικών (όπως S, Cl καθώς και CO). Τα χημικά αυτά δηλητηριάζουν την επιφάνεια της μεμβράνης και μπορούν να ελαττώσουν τη ροή του  $H_2$  από 20 μέχρι 100% [Hsieh et al., 1988; Kluiters, 2004; Lu et al., 2007; Basu et al., 2004].

- **Πορώδεις Μεμβράνες**

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι κεραμικές μεμβράνες (όπως αλούμινα, πυρίτια, τιτάνια), οι υαλώδεις μεμβράνες (γυαλί Vycor) καθώς και τα πορώδη μέταλλα όπως ανοξειδωτος χάλυβας και άργυρος. Οι πορώδεις μεμβράνες παρουσιάζουν μια αυστηρή δομή με αρκετά κενά και τυχαίους κατανομημένους αλληλο-συνδεδεμένους πόρους. Η ικανότητα διαχωρισμού τους οφείλεται στη φύση του διερχόμενου ρεύματος και στις ιδιότητες της μεμβράνης, όπως το μέγεθος των πόρων και την κατανομή μεγέθους πόρων. Σε γενικές γραμμές, μόνο τα μόρια που διαφέρουν σημαντικά σε μέγεθος μπορούν να διαχωριστούν αποτελεσματικά με μικροπορώδεις μεμβράνες. Οι πορώδεις μεμβράνες παρουσιάζουν υψηλές τιμές διαπερατοτήτων αλλά χαμηλή εκλεκτικότητα. Χαρακτηρίζονται από τη μέση διάμετρο πόρων  $d_p$ , το πορώδες  $\epsilon$  (κλάσμα του συνολικού όγκου της μεμβράνης που είναι πορώδης) και το δαιδαλώδες  $\tau$ .

Οι μικροπορώδεις κεραμικές μεμβράνες αποτελούνται συνήθως από ένα μακροπορώδες υπόστρωμα, που παρέχει μηχανική σταθερότητα και μια υπερκείμενη λεπτή μεμβράνη διαχωρισμού. Ως υπόστρωμα χρησιμοποιείται κυρίως αλούμινα, ενώ η υπερκείμενη στιβάδα αποτελείται από οξειδία όπως οξείδιο του

τιτανίου ή ζιρκόνιας, ή μίγματα των οξειδίων αυτών [Pandey & Chauhan, 2001; Chan, 2007].

### Ζεόλιθοι

Μια ειδική κατηγορία πορωδών κεραμικών μεμβρανών είναι οι ζεόλιθοι, που είναι μικροπορώδη κρυσταλλικά υλικά με πόρους μοριακού μεγέθους που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μοριακά κόσκινα. Είναι σταθεροί σε θερμοκρασίες 600-700°C και παρουσιάζουν εγγενή καταλυτική δράση.

Οι μεμβράνες ζεολίθων χρησιμοποιούνται επιτυχώς στο διαχωρισμό οργανικών ενώσεων με παραπλήσια σημεία βρασμού, με αποδόσεις παρόμοιες ή και υψηλότερες με αυτές που επιτυγχάνονται με την παραδοσιακή μέθοδο της απόσταξης. Επίσης βρίσκουν εφαρμογές στο διαχωρισμό αερίων με παραπλήσια μοριακά βάρη, που δεν μπορούν να διαχωριστούν με μεσοπορώδεις μεμβράνες, οι οποίες λειτουργούν στην περιοχή διάχυσης κατά Knudsen.

Όμως οι ζεόλιθοι έχουν περιορισμένες εφαρμογές στις βιομηχανικές διεργασίες διαχωρισμού διότι είναι δύσκολο να παρασκευαστεί ένας μακροσκοπικός μονοκρυσταλλος χωρίς δομικές ατέλειες. Συγκρινόμενοι με συμβατικές στήλες προσρόφησης η λειτουργία των ζεόλιθων είναι πιο πολύπλοκη διότι περιλαμβάνει τουλάχιστον ένα στάδιο προσρόφησης και ένα εκρόφησης και πρέπει να ολοκληρωθεί σε συνθήκες είτε μειωμένης πίεσης είτε αυξημένης θερμοκρασίας [Chiang & Chao, 2001; van de Water & Maschmeyer, 2004; Burggraaf et al., 1998; Coronas & Santamaria, 1999].

Πρόσφατες προσπάθειες επικεντρώνονται στο συνδυασμό των υψηλών τιμών διαχωρισμού των πυκνών μεμβρανών με τις υψηλές τιμές διαπερατότητας των πορωδών μεμβρανών με διάφορες τεχνικές (σύνθετες μεμβράνες). Οι σύνθετες μεμβράνες αποτελούνται από ένα μεσο- ή μακρο-πορώδες υπόστρωμα, που παρέχει μηχανική σταθερότητα, πάνω στο οποίο τοποθετείται μια λεπτή στιβάδα μετάλλου, η οποία παρέχει την επιθυμητή εκλεκτικότητα. Μπορούν επίσης να παρασκευαστούν μεμβράνες με εναπόθεση 2 ή περισσοτέρων στρωμάτων. Η βασική αρχή που ισχύει είναι ότι η τελευταία στιβάδα πρέπει να έχει το μικρότερο μέγεθος πόρων, γιατί είναι αυτή που καθορίζει τη διαπερατότητα και την εκλεκτικότητα της μεμβράνης συνολικά. Επίσης αναπτύσσονται μέθοδοι τροποποίησης της πορώδους δομής, για την παραγωγή πόρων μικρότερου μεγέθους και την αύξηση της μηχανικής σταθερότητας της μεμβράνης [Pandey & Chauhan, 2001; Coronas & Santamaria, 1999].

## 1.6 Μέθοδοι Σχηματισμού Μικροπορώδων Ανόργανων Μεμβρανών

Τα οφέλη της εναπόθεσης διαφόρων συστατικών σε πορώδη, κυρίως κεραμικά υποστρώματα είναι τα ακόλουθα: (α) τα μέταλλα ή τα οξειδία που εναποτίθενται στην επιφάνεια μπορούν να δράσουν ως καταλύτες, (β) αυξάνεται η διαπερατότητα του συγκεκριμένου συστατικού και (γ) ελέγχεται το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης [Noble & Stern, 1995].

Οι μικροπορώδεις μεμβράνες μπορούν να παρασκευαστούν με διάφορες μεθόδους: (α) αιώρηση σκόνης (powder suspension), (β) έγκλιση λιωμένων αλάτων (molten salt inclusion), (γ) επιμετάλλωση (sputtering), (δ) πυρόλυση, (ε) διασκορπισμός σωματιδίων (slip casting method) (στ) χημική απόθεση ατμών (chemical vapour deposition) και (ζ) ανοδική οξείδωση.

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος είναι ο διασκορπισμός σωματιδίων (slip casting). Οι μεμβράνες αλούμινας, πυριτίου, ζirkόνιας και τιτάνιας έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο αυτή. Για την παρασκευή μεμβρανών με μικρά μεγέθη πόρων, πρέπει καταρχήν να παρασκευαστεί ένα σταθερό αιώρημα. Η τεχνική που χρησιμοποιείται είναι η sol-gel.

Αλκοξειδία μετάλλων και εστέρες υδρολύονται για τη δημιουργία ιζήματος. Οργανικά υλικά σύνδεσης (πχ. μεθυλική κυτταρίνη) προστίθενται για να αυξηθεί η σταθερότητα της μεμβράνης. Επίσης προστίθενται σταθεροποιητές (πχ. γλυκερόλη, σορβιτόλη) ώστε να αποφευχθεί το σπάσιμο της μεμβράνης κατά τη θερμική κατεργασία. Το ίζημα διασκορπίζεται σε οξέα (υδροχλωρικό ή νιτρικό) και παράγεται ένα σταθερό κολλοειδές διάλυμα. Το αιώρημα αυτό εναποτίθεται σε κατάλληλο πορώδες υπόστρωμα και δημιουργείται το κολλοειδές πήγμα, το οποίο ξηραίνεται και πυρώνεται για τη δημιουργία σταθερής μεμβράνης. Η ξήρανση και πύρωση γίνεται με αργό ρυθμό ώστε να αποφευχθούν τυχόν σπασίματα και ελαττώματα στη μεμβράνη.

Αν τα σωματίδια που εναποτίθενται στο πορώδες υπόστρωμα είναι πολύ μικρά σε μέγεθος και διεισδύουν στους πόρους του υποστρώματος, τότε η διαπερατότητα της μεμβράνης ελαττώνεται, λόγω της ολικής ή μερικής φραγής των πόρων του υποστρώματος. Προς αποφυγή του φαινομένου αυτού, δημιουργούνται ένα ή περισσότερα ενδιάμεσα στρώματα με κλιμακωτά μεγέθη σωματιδίων.

Το πάχος της μεμβράνης καθορίζεται από τον χρόνο εμφάνισης, τη συγκέντρωση του αιωρήματος και το μέγεθος πόρων του υποστρώματος. Ο χρόνος και η θερμοκρασία θερμικής κατεργασίας επηρεάζουν το μέγεθος των πόρων και το πορώδες της μεμβράνης. Οι μεμβράνες που παρασκευάζονται με τη μέθοδο αυτή έχουν μεγέθη πόρων της τάξης από 2 nm μέχρι αρκετές εκατοντάδες

nm και πορώδη μέχρι 55 % [Hsieh et al., 1988; Tsai et al., 2000; Pandey & Chauhan, 2001].

Η μέθοδος CVD (Chemical Vapor Deposition) περιλαμβάνει την απόθεση του επιθυμητού συστατικού στην αέρια φάση σε υπόστρωμα, μέσω χημικής αντίδρασης. Με τη μέθοδο αυτή παρασκευάζονται μεμβράνες με υψηλούς βαθμούς διαχωρισμού. Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι η δυσκολία ελέγχου της σύστασης του κράματος του μετάλλου που εναποτίθενται [Lu et al, 2007; Kusakabe et al., 2003; Cooper & Lin, 2002].

Η επιμετάλλωση χρησιμοποιείται για την απόθεση ενός λεπτού φιλμ μιας ημιπερατής μεμβράνης σε πορώδες υπόστρωμα. Οι Gryaznov et.al απόθεσαν λεπτά φιλμ κραμάτων παλλαδίου με μαγνήσιο, κοβάλτιο, ρουθένιο και σίδηρο σε ασύμμετρες πολυμερικές μεμβράνες, σε πορώδη φύλλα ανοξειδωτού χάλυβα και σε υποστρώματα οξειδίου. Η απόθεση πραγματοποιήθηκε σε αργό και σε πιέσεις από 0.1–1 bar. Ο ρυθμός απόθεσης ήταν περίπου 1 μm / min. Όλες οι μεμβράνες ήταν περατές μόνο σε υδρογόνο. Με την εισαγωγή ενός τρίτου συστατικού (κοβάλτιο, μολυβδένιο ή νικέλιο) πριν την επιμετάλλωση του κράματος, μπορούν να επιτευχθούν πιο σταθερές μεμβράνες [Pandey & Chauhan, 2001].

### **1.7 Μεμβράνες Ανοδιωμένης Αλούμινας**

Η ανοδίωση δειγμάτων αλουμινίου επιτρέπει την παρασκευή μέσο- και μικρο-πορωδών υλικών που μπορούν να χρησιμεύσουν και ως πορώδη υποστρώματα. Το υπόψη υπόστρωμα εμφανίζει διακριτούς πόρους ομοιόμορφης διατομής και ενιαίου προσανατολισμού.

Η δομή αυτή παρουσιάζει πλεονεκτήματα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διαχωρισμούς αερίων λόγω του μεγέθους, του σχήματος και τη διάταξη των πόρων με ή χωρίς εναπόθεση δραστικών συστατικών που εμφανίζουν καταλυτική ή όχι δράση.

Ένας τρόπος για τη δημιουργία μεμβρανών αλούμινας με στενή κατανομή πόρων είναι με οξείδωση της μιας πλευράς φύλλου αλουμινίου σε όξινο διαλύτη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η πορώδη στιβάδα που δημιουργείται αποτελείται από μια συστοιχία κλειστών εξαγωνικών κελιών, που το καθένα περιέχει έναν κεντρικό πόρο που στη βάση του βρίσκεται το συμπαγές οξείδιο.

Έχει παρατηρηθεί μεγάλο ενδιαφέρον για το ανοδιωμένο οξείδιο του αλουμινίου, λόγω της πιθανότητας να σχηματιστούν μεμβράνες με κανονικές κατανομές. Αυτές οι μεμβράνες μπορούν να παρασκευαστούν με απομάκρυνση του τμήματος του μετάλλου και διάλυση της συμπαγούς στιβάδας ώστε να δημιουργηθούν διαμπερείς πόροι. Η μέθοδος αυτή αναλύεται λεπτομερώς στη συνέχεια.

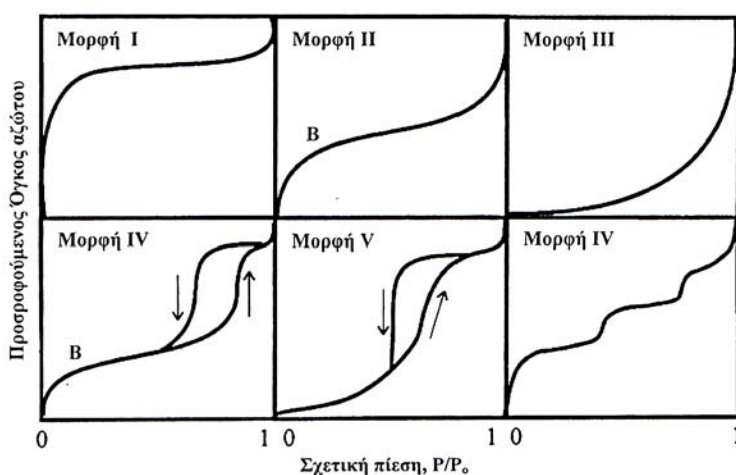
Οι πιθανές εφαρμογές των μεμβρανών αλούμινας είναι πολλές και καλύπτουν πολλούς τομείς τεχνολογικού ενδιαφέροντος. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μικροφίλτρα και ως υποστρώματα για την ανάπτυξη μεταλλικών ή ημιαγωγικών νανοσυρμάτων ή νανοσωλήνων, που απαιτούνται κανονικές δομές. Τα νανουλικά αυτά παρουσιάζουν μοναδικές ηλεκτρικές, οπτικές και μαγνητικές ιδιότητες. Επίσης χρησιμοποιούνται στην παρασκευή επαναφορτιζόμενων μπαταριών Li, στη φωτοκατάλυση, στην αποθήκευση ενέργειας και ως βιοαισθητήρες [Kobayashi et al., 1996; Mozalev et al., 2001; Bocchetta et al., 2003b, Ali et al., 2010].

### 1.8 Χαρακτηρισμός Μεμβρανών

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό των μεμβρανών είναι: η μέθοδος ρόφησης N<sub>2</sub> (-196°C), η ποροσιμετρία Hg, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (*Scanning Electron Microscope, SEM*), η ηλεκτρονική μικροσκοπία εκπομπής (*Transmission Electron Microscope, TEM*) και η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (*Atomic Force Microscope, AFM*). Στη συνέχεια αναλύονται οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη διατριβή.

- **Ρόφηση N<sub>2</sub>**

Με την ποροσιμετρία N<sub>2</sub> προσδιορίζονται η ειδική επιφάνεια, ο ολικός όγκος των πόρων, η μέση διάμετρος των πόρων και η κατανομή των πόρων. Ως μέσο προσρόφησης χρησιμοποιείται υγρό άζωτο στους 77 K. Οι υπολογισμοί των προαναφερθέντων μεγεθών γίνεται με τη μέθοδο BET.



**Σχήμα 4:** Βασικές μορφές ισόθερμων προσρόφησης σύμφωνα με την κατάταξη κατά IUPAC.



Για τον προσδιορισμό της ισόθερμου ρόφησης διοχετεύεται στον πόρο γνωστός όγκος του μέσου προσρόφησης και καταγράφεται το ποσό της ροφούμενης ουσίας ως προς τη σχετική πίεση του  $N_2$  υπό σταθερή θερμοκρασία. Για την ισόθερμο εκρόφησης ακολουθείται παρόμοια διαδικασία καταγράφοντας τον όγκο του ήδη προσροφημένου  $N_2$  που απομακρύνεται από τον πόρο για μειωμένες σχετικές πιέσεις  $N_2$ , υπό σταθερή  $T$ .

Η μορφή της ισόθερμου εξαρτάται κυρίως από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού, από τη γεωμετρία των πόρων και από τον μηχανισμό πλήρωσης των πόρων. Έτσι σε πολλές περιπτώσεις από τη μορφή της ισόθερμου προσρόφησης μπορούμε να κάνουμε εκτιμήσεις για την πορώδη δομή του προσροφητικού υλικού και να οδηγηθούμε στην καταλληλότερη μέθοδο για τον πιο αξιόπιστο προσδιορισμό της κατανομής μεγέθους πόρων.

Στη βιβλιογραφία έχουν καταγραφεί ένα μεγάλο πλήθος ισόθερμων προσρόφησης σε διαφορετικά συστήματα αερίου-υγρού οι οποίες παρουσιάζουν διαφορετική μορφή. Η ταξινόμηση τους κατά IUPAC φαίνεται στο Σχήμα 4:

Η *ισόθερμη τύπου I* δηλώνει προσρόφηση με σχηματισμό μικρού αριθμού μοριακών στρωμάτων. Είναι γνωστή ως ισόθερμος Langmuir και εμφανίζεται κυρίως σε μικροπορώδη υλικά όπου το μέγεθος των πόρων τους δεν ξεπερνά κατά πολύ την διάμετρο των προσροφούμενων μορίων. Η *ισόθερμη τύπου II* εμφανίζεται κυρίως σε μη-πορώδη υλικά καθώς και σε υλικά με μεγάλους πόρους. Με την αύξηση της πίεσης παρατηρείται μεν ο σχηματισμός του μονομοριακού στρώματος, αλλά στη συνέχεια σχηματίζεται το πολυμοριακό στρώμα σύμφωνα με τη διαδικασία τριχοειδούς συμπύκνωσης. Η *ισόθερμος τύπου III* συναντάται όταν η ενθαλπία προσρόφησης είναι μικρότερη από την ενθαλπία υγροποίησης του προσροφούμενου αερίου. Στην περίπτωση αυτή, οι διαμοριακές δυνάμεις του προσροφούμενου αερίου ή υγρού με το προσροφημένο μονομοριακό στρώμα είναι ισχυρότερες από τις αντίστοιχες δυνάμεις με την επιφάνεια του προσροφητικού. Η μορφή της *ισόθερμου IV* δηλώνει προσρόφηση σε υλικά με πόρους στην περιοχή 2-200 nm. Αρχικά σχηματίζεται το μονομοριακό στρώμα στους πόρους αλλά με την αύξηση της πίεσης τα μόρια αζώτου προσροφούνται πέραν αυτού. Ο σχηματισμός του πρώτου γόνατος της ισόθερμου συμπίπτει με την ολοκλήρωση της δημιουργίας του μονομοριακού στρώματος. Η *ισόθερμος τύπου V* προκύπτει όταν οι διαμοριακές δυνάμεις προσροφημένου προσροφητικού είναι ασθενείς. Είναι παρόμοια με τη μορφή III, αλλά τείνει σε κορεσμό σε υψηλές πιέσεις. Συναντάται σε πορώδη υλικά με μέγεθος πόρων αντίστοιχο με εκείνο της μορφής IV. Η *ισόθερμος VI* χαρακτηρίζει βαθμιαία πολυστρωματική προσρόφηση και το σχήμα της εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το εξεταζόμενο σύστημα. Συνήθως

παρατηρείται σε μικρο- και μεσο-πορώδη υλικά με οργανωμένους πόρους (MCM, γραφίτης) [Rouquerol et al., 1999].

#### ✓ **Μέθοδος Προσδιορισμού Συνολικής Επιφάνειας Υλικών (BET)**

Οι Brunauer, Emmett και Teller επέκτειναν το μοντέλο μονομοριακής χημορρόφησης του Langmuir σε μοντέλο πολυμοριακής φυσικής προσρόφησης και ύστερα από απλοποιήσεις προκύπτει η πιο εύχρηστη μορφή της εξίσωσης BET:

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{c \cdot V_m} + \frac{c-1}{c \cdot V_m} (P/P_0) \quad (3)$$

όπου  $P_0$  η τάση ατμών του προσροφημένου σε θερμοκρασία  $T_b$  (Torr),  $P$  η πίεση του αερίου στο εσωτερικό του πόρου (Torr),  $V_m$  ο γραμμομοριακός όγκος του υγρού  $N_2$  ( $cm^3 / mol$ ),  $V$  ο προσροφημένος όγκος στην πίεση ισορροπίας  $P$  ανά  $g$  στερεού και  $c$  σταθερά που εκφράζει την ενέργεια προσρόφησης [Gregg & Sing, 1988].

#### ✓ **Εξίσωση Kelvin**

Η εξίσωση Kelvin συσχετίζει τη σχετική πίεση ( $P/P_0$ ) που επικρατεί σε ένα κυλινδρικό πόρο με την ακτίνα του υγρού μηνίσκου (δηλ. διεπιφάνεια υγρού-αερίου) που σχηματίζεται λόγω φυσικής προσρόφησης και τριχοειδούς συμπύκνωσης ενός αερίου στο κανονικό σημείο ζέσεως. Η γενική μορφή της είναι η εξής:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{-10^8 \cdot \gamma \cdot V_m}{R \cdot T_b} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \quad (4)$$

όπου  $\gamma$  η επιφανειακή τάση του υγρού ( $erg / cm^2$ ),  $T_b$  η θερμοκρασία βρασμού του  $N_2$  (K),  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων ( $erg / mol \cdot K$ ),  $r_1$  και  $r_2$  η οι κύριες ακτίνες καμπυλότητας της διεπιφάνειας του υγρού (ορισμένες σε δύο κάθετα επίπεδα).

Η εξίσωση Kelvin παρότι χρησιμοποιείται εδώ και αρκετά χρόνια από πολλούς ερευνητές εμφανίζει αρκετά προβλήματα κατά τη χρήση της. Ένα από αυτά είναι ότι απαιτεί γνώση της επιφανειακής τάσης και του γραμμομοριακού όγκου του προσροφούμενου μέσου. Αν και τα μεγέθη αυτά λαμβάνονται σταθερά σε όλο το μήκος της ισόθερμου και ίσα με εκείνα της υγρής κατάστασης του προσροφούμενου σε ελεύθερη επίπεδη επιφάνεια, στην πραγματικότητα μεταβάλλονται και εξαρτώνται από την καμπυλότητα των πόρων. Αυτό οδηγεί σε σφάλματα τόσο μεγαλύτερα όσο πιο μικρές είναι η ακτίνες των πόρων.

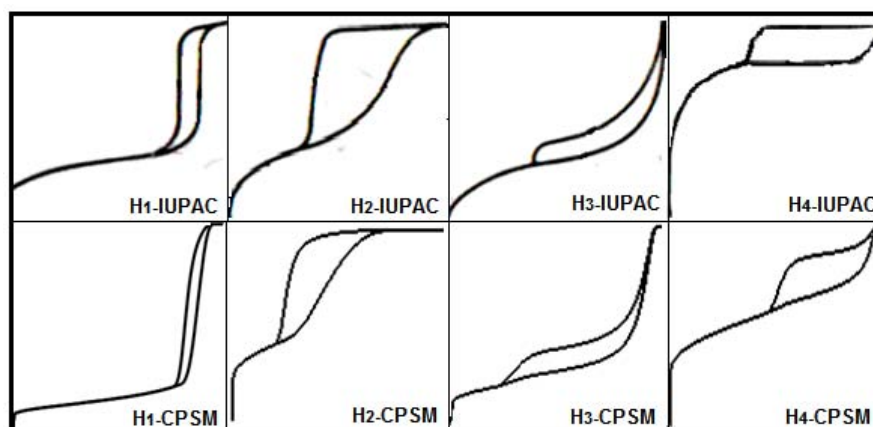
Ένα άλλο φαινόμενο που έχει παρατηρηθεί και που εισάγει σφάλματα στον υπολογισμό της κατανομής μεγέθους πόρων με τη χρήση της Kelvin είναι ότι ο

βρόχος υστέρησης κλείνει στην ίδια πάντα τιμή ανεξάρτητα από το ροφητικό υλικό και χαρακτηριστική του προσροφημένου αερίου. Για το άζωτο η τιμή αυτή είναι στη σχετική πίεση μεταξύ 0.42-0.45. Επομένως η αντίστοιχη κατανομή μεγέθους πόρων θα παρουσιάζει όριο στο εύρος τιμών των ακτινών πόρου ανεξάρτητο του εξεταζομένου υλικού.

Διάφοροι ερευνητές κατάληξαν στο συμπέρασμα ότι η εξίσωση Kelvin δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα για μεγέθη πόρων μέχρι 2000. Θεωρητικά μπορεί να εφαρμοσθεί και για μεγαλύτερους πόρους, αλλά στην περίπτωση αυτή μια ελάχιστη αύξηση της σχετικής πίεσης δίνει πολύ μεγαλύτερες τιμές για την ακτίνα οπότε η μέθοδος είναι ανεφάρμοστη και είναι προτιμότερη αυτή της Ποροσιμετρίας Υδραργύρου [Gregg & Sing, 1988].

#### ✓ Τύποι Βρόχων Υστέρησης κατά IUPAC

Η ταξινόμηση κατά IUPAC των βρόχων υστέρησης κατά τη ρόφηση περιλαμβάνει τέσσερα είδη βρόχων, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.



**Σχήμα 5:** Τύποι βρόχων υστέρησης ρόφησης σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC [Gregg & Sing, 1988] και κατά CPSM [Androutsopoulos & Salmas, 2000].

Κάθε τύπος βρόχου υστέρησης σχετίζεται με το γενικό σχήμα των πόρων στο στερεό. Ο βρόχος τύπου  $H_1$  σχετίζεται με πόρους κυλινδρικού σχήματος και έχει αναφερθεί σε ανοδικά οξειδωμένο λεπτό φύλλο αλουμινίου. Ένας πειραματικός βρόχος υστέρησης τύπου  $H_2$  αναφέρεται από τους Emmett και Cines (1947) για πορώδη ύαλο. Οι βρόχοι υστέρησης τύπου  $H_3$ , που αφορούν φυσικούς μοντμοριλονίτες έχουν αναφερθεί από τους Barrett και MacLeod (1954). Οι βρόχοι υστέρησης τύπου  $H_4$  αναφέρονται από τους Cadenhead and Everett για την προσρόφηση βενζολίου στους 25 °C σε άνθρακα και από τους McLeod and Sing για την προσρόφηση αζώτου σε νήματα άνθρακα [Gregg & Sing, 1982].

✓ **Πάχος Προσοφημένου Στρώματος ( $t$ )**

Το παράπλευρο προσοφημένο στρώμα πάχους  $t$  εκφράζει τον όγκο αζώτου ανά μονάδα μάζας στερεού που προσροφάται στα τοιχώματα των πόρων σε καθορισμένη πίεση  $P/P_0$ . Ο πιο άμεσος τρόπος πειραματικού προσδιορισμού του είναι από δεδομένα προσρόφησης σε ένα μη πορώδες υλικό αναφοράς, η επιφάνεια του οποίου είναι όσο το δυνατόν ίδιας φύσης με αυτή του εξεταζόμενου πορώδους υλικού.

Θεωρώντας ότι τα προσοφημένα μόρια στο μη πορώδες υλικό είναι σε πλήρη τάξη το ένα δίπλα στο άλλο, η εξίσωση που δίνει το πάχος  $t$  σε σχέση με τον όγκο του μονομοριακού στρώματος  $V_m$  είναι:

$$t_i = \frac{V}{V_m} \sigma_i \quad (5)$$

όπου  $\sigma$  το μέσο πάχος της μονομοριακής στιβάδας.

Προφανώς δεν υπάρχει κατάλληλη θεωρητική ισόθερμος που να περιγράφει με ικανοποιητική ακρίβεια το πάχος για όλα τα υλικά. Για το λόγο αυτό έχουν προταθεί διάφορες ημι-εμπειρικές εξισώσεις που δίνουν το πάχος συναρτήσει της πίεσης, πχ.

$$t_i = 0.35 \left( \frac{5}{\ln(P/P_0)} \right)^{1/3} \quad [\text{Halsey, 1948}] \text{ και}$$

$$t_i = n \left( \frac{5}{\ln(P/P_0)} \right)^{1/3} (P/P_0)^m \quad (6)$$

[Androutsopoulos & Salmas, 2000]

όπου  $n$ ,  $m$  παράμετροι. Η παράμετρος  $n$  μεταβάλλεται από 0.35-0.45, ενώ η  $m$  από 0-0.28.

✓ **Υπολογισμός της Κατανομής Μεγέθους Πόρων**

Για τον υπολογισμό της κατανομής μεγέθους πόρων με τη βοήθεια της εξίσωσης Kelvin έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι (BJH, Roberts, Modeless). Όλες οι μέθοδοι προβλέπουν ένα προοδευτικό άδειασμα των πόρων, καθώς η σχετική πίεση ελαττώνεται βηματικά. Οι πόροι θεωρούνται κατανεμημένοι κατά ομάδες ανάλογα με τη μέση ακτίνα τους και η ομάδα με τη μεγαλύτερη μέση ακτίνα είναι αυτή που θα χάσει πρώτη το τριχοειδές συμπύκνωμά της στο πρώτο βήμα ελάττωσης της πίεσης. Στα τοιχώματα όμως των πόρων της ομάδας αυτής παραμένει προσοφημένο ένα στρώμα πάχους  $t_1$ . Στο δεύτερο βήμα ελάττωσης της πίεσης το τριχοειδές συμπύκνωμα χάνεται από τη δεύτερη ομάδα με την αμέσως μικρότερη μέση ακτίνα, ενώ το πάχος  $t_1$  της πρώτης ομάδας ελαττώνεται

και αυτό σε  $t_2$  ίδιο με αυτό της δεύτερης. Η διαδικασία συνεχίζεται με τον ίδιο τρόπο έως ότου αδειάσουν όλες οι ομάδες πόρων.

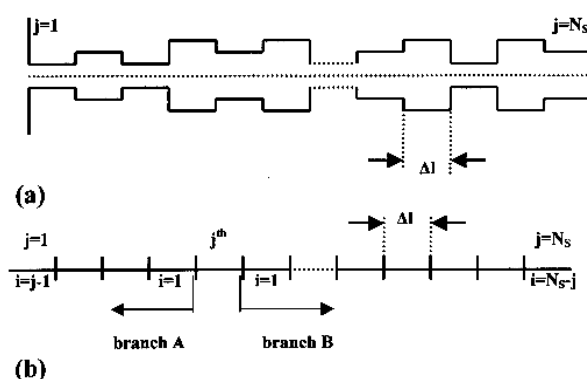
Το πρόβλημα που προκύπτει από την εφαρμογή των μεθόδων αυτών είναι ότι βασίζονται στο σταδιακό άδειασμα των πόρων, δηλαδή εξάτμιση του συμπυκνώματος από τελείως γεμάτους πόρους χωρίς να λαμβάνουν υπόψη τους το προσροφημένο στρώμα αερίου πάχους  $t$  που θα αδειάσει σε μεταγενέστερο στάδιο. Χρησιμοποιούν αποκλειστικά δεδομένα της ισόθερμου προσρόφησης ή αυτά της εκρόφησης, παρακάμπτοντας τα φαινόμενα υστέρησης, που είναι απότοκα του φαινομένου παρεμπόδισης 'δικτύου πόρων'(ΦΔ) ή της θερμοδυναμικής μεταστάθειας (ΘΜ) ή του συνδυασμού τους. Τα φαινόμενα αυτά λαμβάνονται υπόψη στη διαμόρφωση του υπό συζήτηση προτύπου CPSM και επηρεάζουν τις προβλέψεις του.

✓ **Μοντέλο του Σύνθετου Κυλινδρικού Πόρου CPSM** (*Corrugated Pore Structure Model*)

Το πρότυπο CPSM αποτελεί μια ενιαία θεωρία που παρέχει τις εξής δυνατότητες :

- ❖ Προσομοίωση του βρόχου υστέρησης κατά τη ρόφηση  $N_2$  (CPSM- $N_2$ )
- ❖ Προσομοίωση του βρόχου υστέρησης ποροσιμετρίας Hg (CPSM-Hg)
- ❖ Προσδιορισμό παράγοντα δαιδαλώδους (CPSM-tortuosity)
- ❖ Προσδιορισμό γωνιών επαφής στην ποροσιμετρία Hg (CPSM-Contact Angle).

Το πρότυπο αυτό σε όλες του τις εκδοχές βασίζεται σε ένα μονοδιάστατο στατιστικό δόμημα πόρου αποτελούμενου από μια σειρά κυλινδρικών στοιχείων κατανομής διαμέτρου (στατιστικός σύνθετος κυλινδρικός πόρος, ΣΚΠ). Κάθε ΣΚΠ αποτελείται από  $N_s$  ισομήκη, αλληλοσυνδεόμενα, κυλινδρικά τεμάχια σε σειρά με τυχαία κατανομημένες διαμέτρους. Η  $F(D)$  ορίζεται ως η συνάρτηση κατανομής πυκνότητας πιθανότητας του πλήθους των κυλινδρικών στοιχείων των πόρων και οι διάμετροι των πόρων είναι κατανομημένες τυχαία σύμφωνα με αυτή (Σχήμα 6).



**Σχήμα 6:** Απεικόνιση ενός ΣΚΠ συνιστώμενου από  $N_s$  κυλινδρικά τμήματα πόρου με κατανομημένη διάμετρο (a) φυσική διαμόρφωση, (b) απλοποιημένη αναπαράσταση.

Ο κάθε ΣΚΠ θεωρείται ότι είναι ανοιχτός στα δύο άκρα του και επιπλέον τα δύο στόμιά του καταλήγουν σε κάποιο σημείο της εξωτερικής επιφάνειας ενός ιδεατού πορώδους σωματιδίου, ενώ κατά τη διάρκεια της διαδρομής διαμέσου του σωματιδίου δεν διασυνδέεται με άλλους σύνθετους κυλινδρικούς μεσοπόρους. Σε μια πιο ρεαλιστική εκδοχή της δομής των πόρων, οι σύνθετοι κυλινδρικοί μεσοπόροι θεωρούνται ότι γεφυρώνουν τις κύριες μακροπορώδεις διόδους οι οποίες από μόνες τους πρακτικά δεν επηρεάζουν τα φαινόμενα προσρόφησης – συμπύκνωσης. Το πρότυπο CPSM-N<sub>2</sub> είναι η απλούστερη δυνατή τροποποίηση των συνηθισμένων προτύπων πόρων και αποτελείται από δέσμη μη διασυνδεδεμένων κυλινδρικών πόρων με κατανομημένα μεγέθη.

Το νέο πρότυπο εισάγει τη παράμετρο N<sub>s</sub> η οποία εκφράζει το μέτρο της 'παρεμπόδισης δικτύου'. Αποτελεί το μέτρο της συχνότητας εναλλαγής της διατομής των πόρων κατά μήκος ενός ΣΚΠ.

Ο συνδυασμός του N<sub>s</sub> και της μορφής της κατανομής F(D) οδηγεί σε μεγάλη ποικιλία μορφών και μεγεθών του βρόχου υστέρησης-ρόφησης αερίων και παρέχει το θεωρητικό υπόβαθρο για την επιτυχή προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων υστέρησης και συνεπώς για ικανοποιητικές προβλέψεις των πραγματικών κατανομών όγκου και επιφάνειας πόρων. Επισημαίνεται ότι οι προβλέψεις με βάση το πρότυπο CPSM-N<sub>2</sub> λαμβάνουν υπόψη ταυτόχρονα τα δεδομένα τριχοειδούς συμπύκνωσης και εξάτμισης. Οι συμβατικές μέθοδοι για την πρόβλεψη των κατανομών μεγέθους πόρων στηρίζονται ανεξάρτητα είτε στον κλάδο συμπύκνωσης είτε σε αυτόν της εξάτμισης του βρόχου υστέρησης, με αποτέλεσμα να οδηγούν σε αντιφατικές προβλέψεις όγκου και επιφάνειας πόρου.

Το πρότυπο CPSM-RS επιτρέπει τον προσδιορισμό των εγγενών ΚΜΠ της αληθούς επιφάνειας πόρων S<sub>CPSM</sub> μέσω της ολοκλήρωσης της ομώνυμης ΚΜΠ, λαμβάνοντας υπόψη την κυρτότητα των πόρων στοιχείο που αγνοείται στην μέθοδο BET και μπορεί να οδηγεί σε τιμές S<sub>g</sub>, μειωμένες σε ποσοστό >30% έναντι των S<sub>CPSM</sub> στις περιπτώσεις που το υλικό εμφανίζει πόρους μεγέθους, D<sub>p</sub><4 nm. Το πρότυπο CPSM-RS, προβλέπει επίσης τιμές S<sub>CPSM(fs)</sub> συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες BET τιμές αν αγνοηθεί η κυρτότητα των πόρων. Επιπροσθέτως το πρότυπο CPSM-N<sub>2</sub> δίνει τη δυνατότητα εκτίμησης του παράγοντα δαιδαλώδους τ<sub>CPSM</sub>, τον προσδιορισμό του μικρο-πορώδους (D<sub>pore</sub><2 nm) και την πρόβλεψη της αλληλεπίδρασης πορώδους δομής καταλύτη-στερεών αποθέσεων [Androutsopoulos & Salmas, 2000; Salmas & Androutsopoulos 2001; Salmas & Androutsopoulos 2005].

- **Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης** (*Scanning Electron Microscopy, SEM*)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης.

Το SEM είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με την οποία αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες Χ. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας.

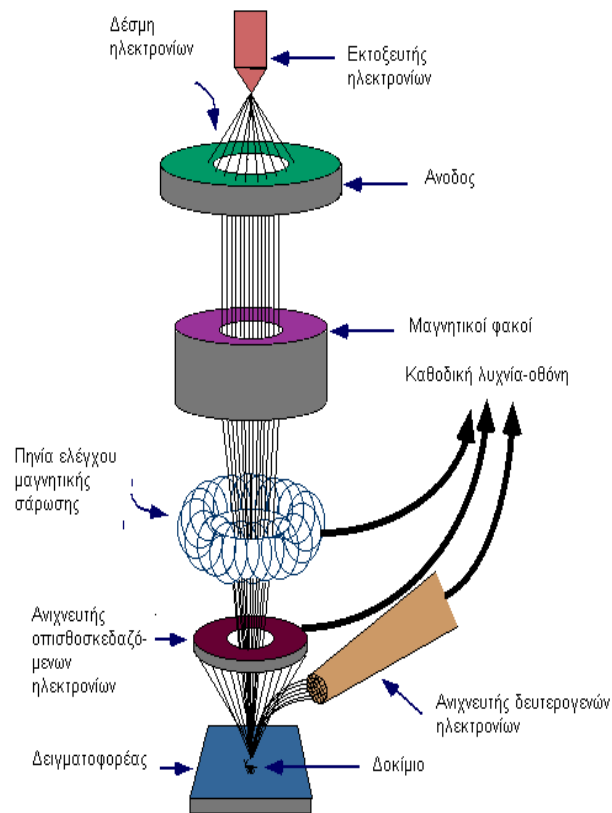
Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετράμε ονομάζεται *όγκος αλληλεπίδρασης*. Η διείσδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω 4 παραμέτρους και κυρίως τις δύο τελευταίες: (α) πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στην δέσμη, (β) διάμετρο της δέσμης, (γ) ταχύτητα / ενέργεια των ηλεκτρονίων και (δ) είδος του δείγματος (μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος).

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (Σχήμα 7) είναι:

- Σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού.
- Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος.

- Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.



**Σχήμα 7:** Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου.

Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.

Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης μπορεί να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλη ποικιλία δειγμάτων όπως βιολογικά υλικά, φιλμ, μεμβράνες, φίλτρα, ίνες, ρητίνες, τέφρες, τσιμέντα, χρώματα μεταλλικές επιφάνειες κ.α. Παρουσιάζει το πλεονέκτημα της ελάχιστης προετοιμασίας του δείγματος. Ένα παρασκεύασμα για να παρατηρηθεί με το κλασικό ΗΜΣ θα πρέπει να έχει τις ακόλουθες ιδιότητες: (α) να αντέχει στο υψηλό κενό, (β) να αντέχει στο βομβαρδισμό ηλεκτρονίων και (γ) να είναι αγωγίμο. Για μη αγωγίμο υλικά απαιτείται χρήση κατάλληλου ανιχνευτή σε περιβάλλον χαμηλού κενού ή επικάλυψη με αγωγίμο επικαλυπτικό στρώμα. Το στρώμα πρέπει να είναι αρκετά λεπτό ώστε να μην καλυφθούν οι λεπτομέρειες αλλά και αρκετά παχύ ώστε να δημιουργείται αγωγίμο μονοπάτι. Συνήθως χρησιμοποιείται στρώμα από χρυσό, γραφίτη ή λευκόχρυσο [Skoog et al., 1998].





## 2. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΑΖΑΣ ΣΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ

### 2.1 Ορισμοί

Οι όροι που χρησιμοποιούνται στις διεργασίες μεμβρανών είναι οι ακόλουθοι:

- **Ρυθμός ροής** συστατικού  $i$ ,  $N_i$  (*permeation rate*)

Ορίζεται ως:

$$N_i = \frac{[\text{mol διερχόμενου συστατικού } i]}{[\text{χρόνος}]} \quad \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

- **Ειδικός ρυθμός ροής ανά μονάδα επιφάνειας** συστατικού  $i$ ,  $J_i$  (*permeation flux*)

Ορίζεται ως:

$$J_i = \frac{[\text{mol διερχόμενου συστατικού } i]}{[\text{χρόνος}] \cdot [\text{εμβαδόν διεπιφάνειας μεμβράνης}]} \quad \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{m}^2}$$

- **Ειδική διαπερατότητα**  $\Pi_i$  (*permeance*) συστατικού  $i$

Ορίζεται ως:

$$\Pi_i = \frac{[\text{mol διερχόμενου συστατικού } i]}{[\text{χρόνος}] \cdot [\text{εμβαδόν διεπιφάνειας μεμβράνης}] \cdot [\text{διαφορά πίεσης}]} \quad \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}}$$

Ισχύουν και οι ακόλουθες σχέσεις:

$$\begin{aligned} \left[ \begin{array}{c} \text{Ρυθμός} \\ \text{ροής } N_i \end{array} \right] &= \left[ \begin{array}{c} \text{Ειδική} \\ \text{Διαπερατότητα } \Pi_i \end{array} \right] \cdot \left[ \begin{array}{c} \text{Εμβαδόν διεπιφάνειας} \\ \text{μεμβράνης } A_i \end{array} \right] \cdot \left[ \begin{array}{c} \text{Διαφορά} \\ \text{πίεσης } \Delta P \end{array} \right] \\ \left[ \begin{array}{c} \text{Ειδικός ρυθμός } J_i \end{array} \right] &= \left[ \begin{array}{c} \text{Ειδική} \\ \text{Διαπερατότητα } \Pi_i \end{array} \right] \cdot \left[ \begin{array}{c} \text{Διαφορά} \\ \text{πίεσης } \Delta P \end{array} \right] \end{aligned}$$

- **Διαπερατότητα συστατικού**  $i$ ,  $Pe_i$  (*permeability*)

Ορίζεται ως:

$$Pe_i = \frac{[\text{mol διερχόμενου συστατικού } i] \cdot [\text{πάχος μεμβράνης}]}{[\text{χρόνος}] \cdot [\text{εμβαδόν διεπιφάνειας μεμβράνης}] \cdot [\text{διαφορά πίεσης}]} \quad \frac{\text{mol} \cdot \text{m}}{\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}}$$

Μπορεί να υπολογιστεί από την ειδική διαπερατότητα  $\Pi_i$  αν είναι γνωστό το πάχος της μεμβράνης  $L$ .

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Διαπερατότητα } Pe_i \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Ειδική} \\ \text{Διαπερατότητα } \Pi_i \end{array} \right] \cdot \left[ \begin{array}{c} \text{Πάχος} \\ \text{μεμβράνης } L \end{array} \right]$$

Η διαπερατότητα  $Pe$  εκφράζει την 'χωρητικότητα' της μεμβράνης για την κατεργασία του διελθόντος ρεύματος. Υψηλή διαπερατότητα σημαίνει μεγάλο ποσό ροής ενός συστατικού μέσω της μεμβράνης.

- **Εκλεκτικότητα**

Η εκλεκτικότητα εκφράζει την αποτελεσματικότητα της μεμβράνης να διαχωρίζει ένα συστατικό συγκριτικά με εκείνη των υπόλοιπων συστατικών ενός μίγματος αερίων. Θεωρητικά, μπορεί να υπολογιστεί από δεδομένα ειδικής διαπερατότητας απλών αερίων ( $a_{ij}$ -εξίσωση (8)), *ιδανική εκλεκτικότητα*, σε αντιδιαστολή με εκείνη που υπολογίζεται για το ίδιο συστατικό παρουσία ενός ή περισσότερων άλλων συστατικών σε πειράματα διαχωρισμού μιγμάτων αερίων (βαθμός διαχωρισμού  $a_{AB}$ -εξίσωση (10)).

Η εκλεκτικότητα διαχωρισμού ενός αερίου  $i$  σε σχέση με ένα δεύτερο αέριο  $j$  που ορίζεται ως ο λόγος των διαπερατοτήτων των *απλών αερίων*, δίνεται από τη σχέση:

$$a_{ij} = Pe_i / Pe_j \quad (7)$$

Αντίστοιχα, για γνωστό πάχος μεμβράνης ισχύει:

$$a_{ij} = \Pi_i / \Pi_j \quad (8)$$

Στην περίπτωση ροής κατά Knudsen, ο συντελεστής αυτός υπολογίζεται από τη σχέση:

$$a_{K,ij} = \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{1/2} \quad (9)$$

όπου  $M_i$  και  $M_j$  τα μοριακά βάρη των αερίων  $i$  και  $j$  αντίστοιχα.

Στον Πίνακα 3 δίνονται τιμές της εκλεκτικότητας κατά Knudsen για διάφορα τυπικά μίγματα αερίων.

**Πίνακας 3:** Τιμές εκλεκτικότητας  $a_{K,ij}$  για συγκεκριμένα ζεύγη αερίων.

Ζεύγη Αερίων $i/j$	$a_{K,ij} = \sqrt{\Sigma_j / \Sigma_i}$
H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	4.690
H <sub>2</sub> /CO	3.742
H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	2.828
CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	1.660
CH <sub>4</sub> /CO	1.323
CO/CO <sub>2</sub>	1.254
N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	1.069

Η εκλεκτικότητα διαχωρισμού (ή βαθμός διαχωρισμού)  $a_{AB}$  συστατικού A, σε δυαδικό μίγμα με συστατικό B, ορίζεται ως:

$$a_{AB} = \frac{(Y_A/Y_B)_P}{(Y_A/Y_B)_F} \quad (10)$$

όπου  $Y_A$  και  $Y_B$  τα μοριακά κλάσματα των αερίων A και B στα αντίστοιχα ρεύματα.

Η κλασματική εκλεκτικότητα 'διέλευσης' του επιθυμητού συστατικού A μπορεί επίσης να υπολογιστεί ως ο λόγος ροής 'διέλευσης' επιθυμητού συστατικού προς τη συνολική ροή διελθόντος αερίου, βάσει τη σχέση:

$$Se_A = \frac{Y_{AP}}{Y_{AP} + Y_{BP}} \Rightarrow Se_A = Y_{AP} \quad (11)$$

επειδή:  $Y_{AP} + Y_{BP} = 1$

Αν ο βαθμός διαχωρισμού  $\alpha_{AB}$  ισούται με μονάδα, τότε δεν υπάρχει διαχωρισμός. Όσο πιο μεγάλη η τιμή του  $\alpha_{AB}$  τόσο πιο εκλεκτική είναι η μεμβράνη στο συγκεκριμένο αέριο.

Η ιδανική εκλεκτικότητα, που προκύπτει από μετρήσεις απλών αερίων, αποτελεί μέτρο της θεωρητικής εκλεκτικότητας της μεμβράνης. Ο πραγματικός βαθμός διαχωρισμού, που προκύπτει από πειράματα διαχωρισμού αερίων, παρουσιάζει μικρότερη τιμή. Η διαφορά αυτή μπορεί να οφείλεται σε διάχυση προς την αντίθετη πλευρά της ροής (back diffusion), σε φαινόμενα πόλωσης συγκέντρωσης στο ρεύμα τροφοδοσίας ή στο διελθόν ρεύμα ή στην ύπαρξη ιξώδους ροής (σε μεγαλύτερους πόρους) [Pandey & Chauchan, 2001; Kamarudin et al., 2003; Noble & Stern, 1995; Javaid & Ford, 2003; Kluiters, 2004].

- **Κλάσμα τροφοδοσίας** που διέρχεται από τη μεμβράνη  $\lambda_P$

Ορίζεται ως το κλάσμα του ρυθμού ροής του διελθόντος ρεύματος προς το ρυθμό ροής του ρεύματος τροφοδοσίας.

$$\lambda_P = \frac{N_P}{N_F} \quad (12)$$

όπου  $N_P$  και  $N_F$  οι ρυθμοί ροής (mol/s) του διελθόντος ρεύματος και του ρεύματος τροφοδοσίας αντίστοιχα.

- **Κλάσμα τροφοδοσίας** που παραμένει ('συγκρατείται') στην πλευρά της μεμβράνης  $\lambda_R$

Ορίζεται ως το κλάσμα του ρυθμού ροής του συγκρατηθέντος ρεύματος προς το ρυθμό ροής του ρεύματος τροφοδοσίας.

$$\lambda_R = \frac{N_R}{N_F} \quad (13)$$

όπου  $N_R$  ο ρυθμός ροής (mol/s) του συγκρατηθέντος ρεύματος.

- **Βαθμός Ανάκτησης** συστατικού  $i$  στο 'διελθόν ρεύμα'.  $R_{iP}$

Ορίζεται ο λόγος της ροής του 'διελθόντος' αερίου προς τη ροή της τροφοδοσίας.

$$R_{iP} = \frac{Y_{iP} \cdot N_P}{Y_{iF} \cdot N_F} = \frac{Y_{iP}}{Y_{iF}} \lambda_P \quad (14)$$

όπου  $Y_{iP}$ ,  $Y_{iR}$  και  $Y_{iF}$  τα μοριακά κλάσματα του συστατικού  $i$  στο διελθόν ρεύμα, στο συγκρατηθέν ρεύμα και στο ρεύμα τροφοδοσίας αντίστοιχα.

- **Βαθμός Ανάκτησης** συστατικού  $i$  στο συγκρατηθέν ρεύμα  $R_{iR}$

Ορίζεται ο λόγος της ροής του 'συγκρατηθέντος' αερίου προς τη ροή της τροφοδοσίας.

$$R_{iR} = \frac{Y_{iR} \cdot N_R}{Y_{iF} \cdot N_F} \quad (15)$$

Τα κριτήρια επιλογής μεμβράνης είναι πολύπλοκα και εξαρτώνται από την εφαρμογή. Η παραγωγικότητα, η ικανότητα διαχωρισμού, η αντοχή της μεμβράνης και η μηχανική της σταθερότητα πρέπει να εξισορροπηθούν με το κόστος της. Η βαρύτητα του κάθε όρου εξαρτάται από την εφαρμογή. Οι πιο σημαντικές ιδιότητες της μεμβράνης είναι η εκλεκτικότητα και η διαπερατότητα.

Μεγάλη τιμή εκλεκτικότητας σημαίνει ότι απαιτείται μικρότερη τιμή κινητήριας δύναμης (διαφορά πίεσης) για την επίτευξη του διαχωρισμού και μικρότερο κόστος λειτουργίας για το σύστημα. Μεγάλη διαπερατότητα σημαίνει ότι απαιτείται μικρότερη επιφάνεια μεμβράνης και άρα είναι μικρότερο το κόστος κεφαλαίου του συστήματος. Οι δύο αυτοί όροι όμως δεν είναι ανεξάρτητοι μεταξύ τους. Η επίτευξη υψηλής τιμής διαπερατότητας είναι ανώφελη, αν η εκλεκτικότητα δεν υπερβαίνει ένα οικονομικά αποδεκτό όριο. Από την άλλη, μια μεμβράνη με υψηλή εκλεκτικότητα αλλά χαμηλή διαπερατότητα δεν είναι οικονομικά ελκυστική, γιατί απαιτείται μεγαλύτερη επιφάνεια μεμβράνης για επίτευξη μεγαλύτερης ροής [Chan, 2007; Lu et al., 2007; Lee & Oyama, 2002; Kluiters, 2004; Noble & Stern, 1995].

## 2.2 Δοκιμές Διαπερατότητας Αερίων

- **Μέτρηση σε Μόνιμες Συνθήκες**

### A) Τεχνική του κλειστού άκρου (dead – end mode)

Με τη μέθοδο αυτή διατηρείται σταθερή πτώση πίεσης κατά μήκος της μεμβράνης και μετράται ο ρυθμός ροής του αερίου στο διελθόν ρεύμα. Το αέριο τροφοδοτείται στην είσοδο της μεμβράνης (tube side), ενώ η έξοδος του συγκρατηθέντος αερίου είναι κλειστή. Άρα η ποσότητα του αερίου που διαπερνά τη

μεμβράνη υπολογίζεται στην έξοδο του διελθόντος ρεύματος (shell side) με φουσαλιδόμετρο. Η πίεση κατά μήκος του αυλού ελέγχεται με ρυθμιστή πίεσης και κυμαίνεται από 200-400 kPa, ενώ στο διελθόν ρεύμα η πίεση είναι συνήθως ατμοσφαιρική. Πολλές φορές στο διελθόν ρεύμα μπορεί να εφαρμοστεί χαμηλότερη πίεση μέσω αντλίας κενού.

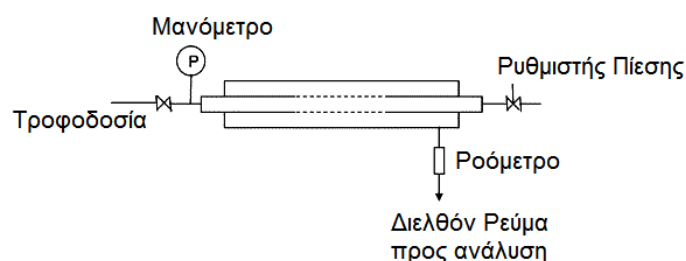
Η μετρούμενη ογκομετρική παροχή (mL/s) μετατρέπεται σε μοριακή παροχή (mol/s) μέσω της καταστατικής εξίσωσης θεωρώντας ιδανική συμπεριφορά αερίων για θερμοκρασία  $T=20^{\circ}\text{C}$  και πίεση  $P=1\cdot 10^5$  Pa. Ο ειδικός ρυθμός ροής του αερίου  $J$  (mol/min·m<sup>2</sup>) υπολογίζεται διαιρώντας με την επιφάνεια ανοδίσωσης του σωλήνα [Poshusta et al., 1998; Javaid et al., 2001; Kusakabe et al., 2003].

Στο Σχήμα 8 απεικονίζεται πειραματική διάταξη διαπερατότητας σε μόνιμες συνθήκες μέσω σωληνοειδούς μεμβράνης. Δεν τροφοδοτείται αέριο στο διελθόν ρεύμα. Η ποσότητα του αερίου που διαπερνά τη μεμβράνη υπολογίζεται στην έξοδο του διελθόντος μίγματος μέσω φουσαλιδόμετρου. Η πίεση τροφοδοσίας ελέγχεται με ρυθμιστή πίεσης ενώ η πίεση στο διελθόν ρεύμα είναι ατμοσφαιρική.

Η τροφοδοσία του αερίου μπορεί να γίνεται από την εξωτερική πλευρά της μεμβράνης (shell side) και να μετράται ο ρυθμός διαπερατότητας του αερίου από το εσωτερικό της μεμβράνης [Lee & Oyama, 2002].

Μια άλλη πειραματική διάταξη είναι η ακόλουθη: Πριν τη μέτρηση, τα ρεύματα τροφοδοσίας και διελθόντο' αερίου σαρώνονται με το αέριο που θα μελετηθεί. Η πίεση στο συγκρατηθέν και στο διελθόν ρεύμα ελέγχονται με ρυθμιστές πίεσης. Τα πειράματα πραγματοποιούνται διατηρώντας σταθερή πτώση πίεσης 138kPa στις δύο πλευρές της μεμβράνης και μεταβάλλοντας την πίεση τροφοδοσίας μεταξύ 220-770 kPa [Poshusta et al., 1998].

Το πλεονέκτημα της τεχνικής του κλειστού άκρου είναι ότι μπορεί να μελετηθεί η συμπεριφορά των αερίων με εύκολο και γρήγορο τρόπο. Το μειονέκτημά της είναι ότι μπορεί να υπάρχει απόλυτη πτώση πίεσης κατά μήκος της μεμβράνης, που μπορεί όμως να οδηγήσει σε εμφάνιση ιξώδους ροής, αν η μεμβράνη έχει ελαττώματα [van de Graaf et al., 1998].



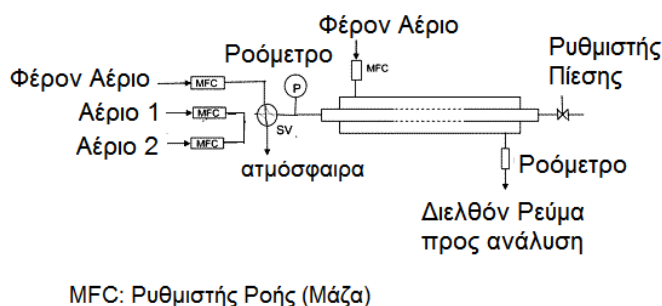
**Σχήμα 8:** Πειραματική διάταξη διαπερατότητας απλών αερίων σε πειράματα μόνιμης κατάστασης [Gavalas, 2008].

Για μετρήσεις μιγμάτων, τροφοδοτείται ένα μίγμα αερίων γνωστής σύστασης (με τη χρήση ροομέτρων) στο εσωτερικό της μεμβράνης. Το συγκρατηθέν ρεύμα στην περίπτωση αυτή είναι ανοιχτό και η ροή του ρυθμίζεται με τη χρήση ρυθμιστικής βαλβίδας. Με τον τρόπο αυτό ρυθμίζεται και η πίεση στο ρεύμα τροφοδοσίας. Το διελθόν ρεύμα είναι σε ατμοσφαιρική πίεση. Τα πειράματα πραγματοποιούνται διατηρώντας σταθερή την πίεση στο διελθόν ρεύμα (ατμοσφαιρική) και μεταβάλλοντας την πίεση τροφοδοσίας. Οι ροές όλων των ρευμάτων (τροφοδοσία, διελθόν και συγκρατηθέν ρεύμα) μετρώνται με φουσαλιδόμετρο, ενώ οι συστάσεις τους αναλύονται σε αέριο χρωματογράφο TCD-GC [Javaid & Ford, 2003].

### B) Μέθοδος Wicke Kallenbach (W-K) για απλά συστατικά ή μίγματα

Η μέθοδος W-K πήρε το όνομά της από τους 2 ερευνητές που πρώτοι χρησιμοποίησαν την διάταξη αυτή για να μετρήσουν συντελεστές διάχυσης σε μακρο- ή μεσο-πορώδους καταλύτες.

Στο Σχήμα 9 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη μέτρησης διαπερατότητας μιγμάτων μέσω σωληνοειδούς μεμβράνης. Αέρια τροφοδοτούνται και από τις δύο πλευρές της μεμβράνης. Η τροφοδοσία του μίγματος γίνεται από το εσωτερικό του σωλήνα, ενώ το φέρον αέριο τροφοδοτείται στο διελθόν ρεύμα.



**Σχήμα 9:** Πειραματική διάταξη διαπερατότητας μιγμάτων σε πειράματα μόνιμης κατάστασης [Gavalas, 2008].

Οι ροές των ρευμάτων υπολογίζονται με φουσαλιδόμετρο και οι συστάσεις αναλύονται σε αεριοχρωματογράφο. TCD-GC. Το φέρον αέριο μπορεί να είναι Ar, He ή N<sub>2</sub>.

Τα κύρια πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι ότι μπορεί να μετρηθεί απλά ένα σύστημα με πολλά συστατικά και είναι εύκολη η διατήρηση μόνιμης κατάστασης. Το μειονέκτημά της είναι ότι η ροή του φέροντος αερίου μπορεί να επηρεάσει τη διαπερατότητα των συστατικών τροφοδοσίας, αν και η επίδραση αυτή είναι συνήθως μικρή. Πιο συγκεκριμένα το φέρον αέριο αυξάνει την

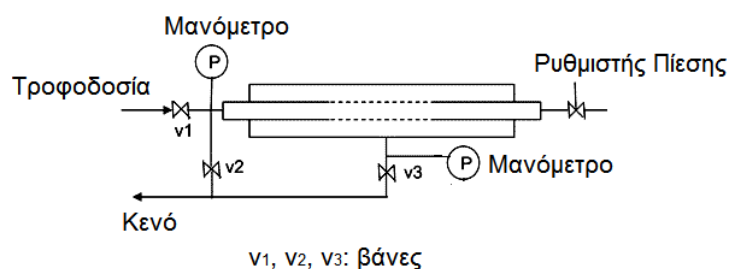
ενεργειακή κατανάλωση που απαιτείται για την συμπίεση και το διαχωρισμό ή μπορεί να προκαλέσει διάχυση προς την αντίθετη πλευρά της ροής (back-diffusion) με αποτέλεσμα την αραίωση του ρεύματος τροφοδοσίας.

Η παρουσία όμως του φέρον αερίου στο διελθόν ρεύμα θεωρείται απαραίτητη ώστε να αποφευχθεί η πόλωση συγκέντρωσης (concentration polarization) και να ελαττωθεί η μερική πίεση των αερίων προς εξέταση, διατηρώντας ατμοσφαιρική ή υψηλότερη ολική πίεση, καθώς και όταν επιθυμείται η ελάττωση της μερικής πίεσης των δύο συστατικών διατηρώντας όμως την ολική πίεση ατμοσφαιρική ή υψηλότερη.

Στην περίπτωση μακρο- και μεσο-πορωδών μεμβρανών, η ιξώδης ροή συνήθως 'υπερκαλύπτει' (overwhelms) τη διάχυση. Για να εξαλειφθεί η ιξώδη συνεισφορά, τα ρεύματα τροφοδοσίας και διελθόντος αερίου πρέπει να έχουν την ίδια πίεση. Στην περίπτωση μικροπορωδών μεμβρανών η ιξώδη ροή λαμβάνει χώρα στις διάφορες 'ατέλειες' της μεμβράνης (pinholes). Το φαινόμενο αυτό δεν είναι τόσο συχνό και άρα οι πιέσεις στα δύο ρεύματα μπορεί να είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους [van de Graaf et al., 1998; Kusakabe et al., 2003; Tsai et al., 2000; Gavalas 2008].

#### • **Μέτρηση σε Μεταβατικές Συνθήκες**

Στο Σχήμα 10 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη διαπερατότητας αερίων σε μεταβατικές συνθήκες, υπό την επίδραση πτώσης πίεσης  $\Delta P$  και χωρίς την παρουσία φέροντος αερίου. Αρχικά εφαρμόζεται κενό σε όλους τους χώρους της μεμβράνης. Στη συνέχεια ανοίγει η βαλβίδα  $v_1$  και κλείνουν οι βαλβίδες  $v_2$  και  $v_3$ , ώστε να επιτραπεί η είσοδος της τροφοδοσίας. Η πίεση στο ρεύμα αυτό ελέγχεται με ρυθμιστή πίεσης.



**Σχήμα 10:** Πειραματική διάταξη διαπερατότητας απλών αερίων σε μεταβατικές συνθήκες [Gavalas, 2008].

Η αύξηση της πίεσης στο διελθόν ρεύμα μετράται με μανόμετρο και από αυτή μπορεί να υπολογιστεί η συνολική μοριακή ροή στο διελθόν ρεύμα της μεμβράνης συναρτήσει του χρόνου.



Το αέριο διέρχεται από το χώρο υψηλής πίεσης στο χώρο χαμηλής πίεσης λόγω της πτώσης πίεσης  $\Delta P = P_2 - P_1 > 0$ . Η υψηλή πίεση  $P_2$  διατηρείται σταθερή, ενώ η  $P_1$  αυξάνει κατά τη διάρκεια του πειράματος. Ο χώρος χαμηλής πίεσης  $P_1$  έχει σταθερό όγκο  $V$  και ο ρυθμός διάχυσης του αερίου μπορεί να υπολογιστεί από το λόγο  $dp_1/dt$ . Για τέλεια αέρια ο ειδικός ρυθμός ροής  $J$  κατά μήκος μιας μεμβράνης εμβαδού  $A$  δίνεται από τη σχέση [Gavalas, 2008; Lira & Paterson, 2002].

$$J = \frac{V}{ART} \frac{dp_1}{dt} \quad (16)$$

### 2.3 Μηχανισμοί Διαχωρισμού Αερίων μέσω Μεμβρανών

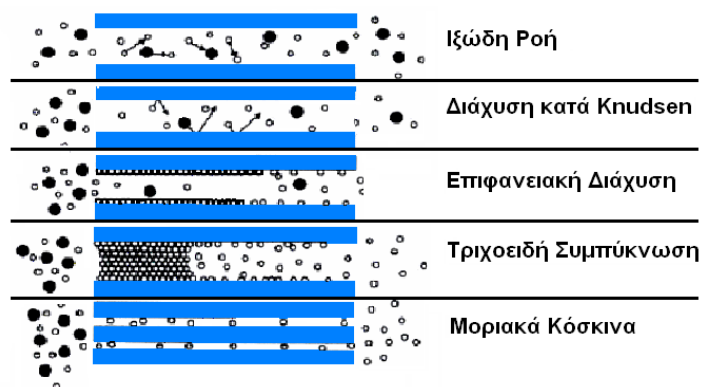
Τα πορώδη υλικά διαχωρίζονται στις ακόλουθες κατηγορίες, ανάλογα με το μέγεθος των πόρων.

- ❖ Μικροπορώδη, με διάμετρο  $d < 20 \text{ \AA}$ .
- ❖ Μεσοπορώδη, με διάμετρο  $20 \text{ \AA} < d < 500 \text{ \AA}$ .
- ❖ Μακροπορώδη, με διάμετρο  $d > 500 \text{ \AA}$ .

Υπάρχουν έξι μηχανισμοί διαχωρισμού αερίων στις μεμβράνες (Σχήμα 11): ιξώδης ροή, διάχυση κατά Knudsen, επιφανειακή διάχυση, τριχοειδής συμπύκνωση, μοριακά κόσκινα και μηχανισμός διάχυσης - διάλυσης. Η σχετική συνεισφορά του κάθε μηχανισμού εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης, την αλληλεπίδραση ανάμεσα στην επιφάνεια της μεμβράνης και των αερίων προς διαχωρισμό καθώς και από τις συνθήκες λειτουργίας όπως θερμοκρασία και πίεση.

Οι μηχανισμοί μεταφοράς αερίων, ανάλογα με το βαθμό εκλεκτικότητας που παρουσιάζουν, μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής:

Διάλυση-διάχυση > Μοριακά Κόσκινα > Τριχοειδή Συμπύκνωση > Επιφανειακή Διάχυση > Διάχυση κατά Knudsen > Ιξώδη Ροή



**Σχήμα 11:** Μηχανισμοί μεταφοράς μάζας σε πορώδη μέσα [Hassan et al., 1995].

Στην πραγματικότητα κάθε μεμβράνη παρουσιάζει μια κατανομή μεγέθους πόρων συνεπώς η διαπερατότητα των αερίων εξαρτάται από ένα συνδυασμό των μηχανισμών μεταφοράς. Πρακτικά, όσο ελαττώνεται το μέγεθος του πόρου, ελαττώνεται το πορώδες της μεμβράνης και συνεπώς ελαττώνεται η ροή του αερίου μέσω αυτής. Συνεπώς το μέγεθος του πόρου και το πορώδες πρέπει να εξισωθούν για την παραγωγή αποτελεσματικής μεμβράνης [Pandey & Chauhan, 2001; Chan 2007].

- **Διάχυση κατά Knudsen**

Η μεταφορά των αερίων μέσω πορωδών μεμβρανών γίνεται μέσω του μηχανισμού διάχυσης κατά Knudsen, όταν η μέση ελεύθερη διαδρομή  $\lambda$  (μέση απόσταση μεταξύ των συγκρούσεων μορίων-μορίων στην αέρια φάση) είναι πολύ μεγαλύτερη από τη μέση απόσταση μεταξύ των τοιχωμάτων των πόρων.

Στη διάχυση κατά Knudsen η μεταφορά αερίων λαμβάνει χώρα μέσω των συγκρούσεων των αερίων με τα τοιχώματα του πόρου, ενώ οι συγκρούσεις μεταξύ των αερίων είναι πιο σπάνιες και συνεπώς μπορεί να θεωρηθεί ότι το κάθε μόριο κινείται ανεξάρτητα από τα υπόλοιπα. Σε κάθε σύγκρουση με το τοίχωμα του πόρου, τα μόρια αερίων προσροφώνται στιγμιαία και στη συνέχεια αντανakλώνται προς τυχαία κατεύθυνση. Ο διαχωρισμός των αερίων επιτυγχάνεται λόγω του ότι διαφορετικά αέρια κινούνται με διαφορετικές ταχύτητες.

Από τον πρώτο νόμο του Fick ισχύει:

$$J = -D_K \nabla C \quad (17)$$

όπου  $J$  ο ειδικός ρυθμός ειδικής διαπερατότητας ανά μονάδα εμβαδού διεπιφάνειας της μεμβράνης ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ),  $D_K$  ο συντελεστής διάχυσης κατά Knudsen ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) και  $C$  η συγκέντρωση ( $\text{mol cm}^{-3}$ ).

Θεωρώντας ιδανική συμπεριφορά αερίων και ότι ο συντελεστής  $D_K$  δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση προκύπτει ότι:

$$J = -D_K \frac{dC}{dx} \Leftrightarrow J \cdot L = D_K (C_1 - C_2) \Leftrightarrow J = \frac{D_K}{RT} \frac{\Delta P}{L} \quad (18)$$

όπου  $R$  η σταθερά των αερίων ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία (K),  $L$  το μήκος του πόρου (m) και  $\Delta P$  η πτώση πίεσης.

Ο συντελεστής  $D_K$  εξαρτάται από τη μέση ταχύτητα των μορίων και τη διάμετρο των πόρων. Για ένα ευθύ κυλινδρικό πόρο ο  $D_K$  δίνεται από τη σχέση

$$D_K = \frac{1}{3} d \cdot u \quad (19)$$

όπου  $d$  η διάμετρος του πόρου (m) και  $u$  η μέση μοριακή ταχύτητα των αερίων.

Η ταχύτητα  $u$ , βάσει της κινητικής θεωρίας των αερίων, δίνεται από τη σχέση:

$$u = \left( \frac{8 R T}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (20)$$

όπου  $M$  το μοριακό βάρος του αερίου.

Από τις σχέσεις (19) και (20) προκύπτει:

$$D_{K, \text{απλού πόρου}} = \frac{2}{3} r \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M}} \quad (21)$$

Ο συντελεστής διάχυσης μπορεί να έχει και την ακόλουθη μορφή:

$$D_{K, \text{απλού πόρου}} = 9700 r \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (22)$$

Για μεταφορά σε πορώδη μέσα η σχέση αυτή τροποποιείται ώστε να ληφθεί υπόψη η πορώδη δομή. Ισχύει:

$$D_K = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{K, \text{απλού πόρου}} \Rightarrow$$

$$D_K = \frac{1}{3} \frac{\varepsilon}{\tau} d_p u \quad \text{και} \quad D_K = \frac{2 \varepsilon r_p}{3 \tau} \left( \frac{8 R T}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (23)$$

όπου  $r_p$  η μέση ακτίνα πόρου (cm),  $\varepsilon$  το πορώδες και  $\tau$  το δαιδαλώδες του πορώδους μέσου για τη ροή κατά Knudsen

Ο ειδικός ρυθμός ροής  $J$ , βάσει των εξισώσεων (18) και (23) δίνεται από τη σχέση:

$$J = \frac{2 \varepsilon r_p u}{3 \tau L R T} \Delta P \quad \text{και} \quad J = \frac{2 \varepsilon r_p}{3 \tau R T} \left( \frac{8 R T}{\pi M} \right)^{1/2} \frac{\Delta P}{L} \quad (24)$$

Ο συντελεστής διάχυσης  $D_K$  μπορεί να γραφεί, συναρτήσει των συνθηκών λειτουργίας και της παραμέτρου της ροής κατά Knudsen  $K_0$  (structure parameter), ως εξής:

$$D_K = \frac{4}{3} K_0 u \quad (25)$$

Ο συντελεστής  $K_0$  χαρακτηρίζει τη ροή κατά Knudsen και εξαρτάται μόνο από τη γεωμετρία του πορώδους μέσου. Για έναν ευθύ κυλινδρικό πόρο ισχύει:

$$K_0 = \frac{r}{2} \quad (26)$$

Το κύριο χαρακτηριστικό της ροής κατά Knudsen είναι ότι η διαπερατότητα των αερίων δεν εξαρτάται από την πίεση και είναι αντιστρόφως ανάλογη με το μοριακό βάρος του αερίου [Pandey & Chauchan, 2 001; Lee & Oyama, 2 002; Hussain et al., 2006; Kast & Hohenthanner, 2000; Abidi et al., 2006; Do, 1998].

### • **Ιξώδης Ροή**

Η μεταφορά μάζας μέσω ιξώδους ροής (ή ροή κατά Poiseuille) λαμβάνει χώρα όταν η μέση ελεύθερη διαδρομή  $\lambda$  είναι πολύ μικρότερη από τη διάμετρο πόρων της μεμβράνης. Στην περίπτωση αυτή οι συγκρούσεις μεταξύ των μορίων είναι πιο συχνές από τις συγκρούσεις ανάμεσα στα μόρια και στα τοιχώματα της μεμβράνης.

Η ιξώδη ροή δεν αποτελεί επιθυμητή μορφή μεταφοράς σε καταλυτικές διεργασίες μεμβρανών γιατί τα μόρια των αερίων μιγμάτων δεν συμπεριφέρονται ανεξάρτητα κατά την κίνησή τους και η μεταφορά τους μέσω πορώδων μέσων οφείλεται στη διαφορά πίεσης κατά μήκος των πόρων, που είναι μη εκλεκτική.

Η ροή κατά την ιξώδη μεταφορά σε πορώδη μέσα από το νόμο του Darcy, θεωρώντας ιδανικά αέρια, δίνεται από τη σχέση:

$$J = -\frac{B_0}{\eta} c \nabla p \quad (27)$$

Θεωρώντας ιδανική συμπεριφορά αερίων και με οριακές συνθήκες  $P(z=0) = P_1$  και  $P(z=L) = P_2$

$$J = -\frac{B_0}{\eta} \frac{p}{RT} \frac{dP}{dz} \Leftrightarrow J = \frac{B_0}{\eta} \frac{1}{RTL} \frac{P_1^2 - P_2^2}{2} \Leftrightarrow J = \frac{B_0}{\eta} \frac{P_m}{RT} \frac{\Delta P}{L} \quad (28)$$

όπου  $B_0$  ο συντελεστής ιξώδους ροής (structure parameter) που λαμβάνει υπόψη την πορώδη δομή,  $\eta$  το ιξώδες των αερίων (Pa·s),  $R$  η σταθερά των αερίων (8.314 J/mol·K),  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία (K),  $\Delta P$  η πτώση πίεσης εκατέρωθεν της μεμβράνης και  $P_m$  η μέση πίεση εκατέρωθεν της μεμβράνης (Pa):

$$P_m = \frac{P_1 + P_2}{2} \quad (28a)$$

Θεωρώντας κυλινδρικούς πόρους η παράμετρος  $B_0$  δίνεται από τη σχέση:

$$B_0 = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{D_p^2}{32} \quad (29)$$

όπου  $\varepsilon$  το πορώδες,  $\tau$  το δαιδαλώδες και  $D_p$  η μέση διάμετρος του πόρου (m).

Από τις σχέσεις (28) και (29) προκύπτει ότι:

$$J = \frac{\varepsilon r_p^2}{8\eta\tau} \frac{P_m}{RT} \frac{\Delta P}{L} \quad (30)$$

όπου  $r_p$  η μέση ακτίνα του πόρου (m).

Η τελευταία σχέση είναι ο νόμος του Poiseuille θεωρώντας στρωτή ροή σε κυλινδρικό σωλήνα.

Το κύριο χαρακτηριστικό της ιξώδους ροής είναι ότι εξαρτάται από τη μέση πίεση του συστήματος [Sotirichos & Burganos, 1999; Kamarudin et al., 2003; Chan, 2007; Merritt, 2007; Do, 1998].

- **Κανονική Διάχυση** (*Ordinary or Bulk Diffusion*)

Στην κανονική διάχυση, όπως και στην ιξώδη ροή, το μέσο μέγεθος πόρων είναι πολύ μεγαλύτερο από τη μέση ελεύθερη διαδρομή και η διάχυση λαμβάνει χώρα μέσω συγκρούσεων μορίων – μορίων. Η κινητήρια δύναμη για τη μεταφορά των αερίων είναι η διαφορά συγκέντρωσης.

Ο συντελεστής διάχυσης στην περίπτωση αυτή, βάσει της μοντέρνας κινητικής θεωρίας και της έκφρασης δυναμικού Lennard-Jones, δίνεται από τη εξίσωση:

$$D_{12} = \frac{0.001858 \cdot T^{3/2}}{P \cdot \sigma_{12}^2 \cdot \Omega_D} \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}} \quad (31)$$

όπου  $T$  η θερμοκρασία (K),  $P$  η πίεση του συστήματος (atm) και  $M_1$  και  $M_2$  τα μοριακά βάρη των 2 αερίων. Τα  $\sigma$  και  $\epsilon$  είναι σταθερές της συνάρτησης δυναμικού Lennard-Jones,  $\Omega_D$  μια συνάρτηση (collision integral) που η τιμή της εξαρτάται από τον αδιάστατο λόγο  $kT/\epsilon_{12}$  και  $k$  η σταθερά του Boltzmann.

Για μίγματα δύο αερίων ισχύει:

$$\begin{aligned} \sigma_{12} &= \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \\ \epsilon_{12} &= \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2} \end{aligned} \quad (32)$$

όπου τα  $\sigma_i$ ,  $\epsilon_i$  και  $\Omega_D$  υπολογίζονται από πίνακες [Sotirichos & Bourganos, 1999, Satterfield, 1970].

- **Επιφανειακή Διάχυση**

Αν τα διαχεόμενα μόρια αερίων παρουσιάζουν έντονη συνάφεια με τα τοιχώματα των πόρων, λαμβάνει χώρα επιφανειακή διάχυση, όπου δημιουργείται μια συμπαγή στιβάδα στην επιφάνεια των πορωδών μέσων. Τα προσροφημένα μόρια διαχέονται στα τοιχώματα των πόρων από τη μία θέση προσρόφησης στην άλλη και εκροφόνται στο διελθόν τμήμα της μεμβράνης. Η κινητήρια δύναμη στην επιφανειακή διάχυση είναι το χημικό δυναμικό. Ο διαχωρισμός εξαρτάται από τη ρόφηση του αερίου και όχι από το μέγεθος των μορίων.

Η επιφανειακή διάχυση λαμβάνει χώρα παράλληλα με τη διάχυση κατά Knudsen και λαμβάνεται υπόψη σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις,

όπου τα μόρια των αερίων μπορούν πιο εύκολα να προσροφηθούν στα τοιχώματα των πόρων.

Έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα που περιγράφουν την επιφανειακή διάχυση:

(α) Το υδροδυναμικό μοντέλο (Gilliland), όπου το προσροφημένο αέριο θεωρείται σαν ένα υγρό φιλμ που ολισθαίνει στην επιφάνεια υπό την επίδραση της διαφοράς πίεσης.

(β) Το μοντέλο αναπήδησης (hopping model) όπου τα μόρια αναπηδούν στην επιφάνεια από τη μια θέση στην άλλη.

(γ) Το μοντέλο τυχαίας αναπήδησης (random walk hopping model) που χρησιμοποιείται με μεγαλύτερη συχνότητα [Lee & Oyama, 2002; Abidi et al., 2006; Chan, 2007].

#### • **Τριχοειδής Συμπύκνωση**

Αν ένα από τα συστατικά του αερίου μίγματος περιέχει συμπυκνωμένους ατμούς, το αέριο προσροφάται στην επιφάνεια των πόρων. Με την αύξηση της μερικής πίεσης το προσροφημένο στρώμα παχαινει και οι πόροι της μεμβράνης μικραίνουν αρκετά ώστε να μπορούν αν γεμίσουν με την προσροφημένη ουσία. Η συμπύκνωση γίνεται σε χαμηλότερη τάση ατμών από την τάση ατμών του κορεσμένου μίγματος και άρα εμποδίζεται η διάχυση στην αέρια φάση. Σε αυτό το είδος μεταφοράς η διαφορά τριχοειδούς πίεσης θεωρείται η κινητήρια δύναμη για την υδροδυναμική ροή μέσω των πόρων. Με τη μέθοδο αυτή μπορούν να επιτευχθούν υψηλοί βαθμοί διαχωρισμού του αερίου που μπορεί να συμπυκνωθεί [Sotirchos & Bourganos, 1999; Cooper & Lin, 2002].

#### • **Μηχανισμός Μοριακών Κοσκίνων**

Οι περισσότερες κεραμικές και υαλώδεις μεμβράνες παρουσιάζουν μεγέθη πόρων μεγαλύτερα από το μοριακό μέγεθος των αερίων. Βέβαια υπάρχουν και μεμβράνες, όπως οι ζεόλιθοι, οι οποίοι παρουσιάζουν πόρους στο μέγεθος των αερίων και μπορούν να επιτύχουν μεγάλους βαθμούς διαχωρισμού.

Η μεταφορά των αερίων μέσω του μηχανισμού των μοριακών κοσκίνων βασίζεται στον αποκλεισμό μεγεθών ή σχημάτων. Το αέριο με το μικρότερο μέγεθος παρουσιάζει υψηλότερη διαπερατότητα, ενώ τα μεγαλύτερα μόρια αερίων σχεδόν αποκλείονται [Chan, 2007].

#### • **Μηχανισμός Διάλυσης – Διάχυσης**

Υπάρχουν μεμβράνες οι οποίες αποτελούνται από μια συμπαγή στιβάδα και στις οποίες δεν υπάρχουν πόροι. Οι πιο συνηθισμένες μεμβράνες είναι οι πυκνές

μεμβράνες Pd και Pt είτε τροποποιημένες πορώδεις μεμβράνες που περιέχουν διασκορπισμένα σωματίδια Pd ή Pt.

Τα αέρια στην περίπτωση αυτή διαχωρίζονται μέσω του μηχανισμού διάλυσης και διάχυσης. Πραγματοποιείται εκλεκτική προσρόφηση των αερίων στην επιφάνεια των πόρων από το μίγμα διαχωρισμού, ακολουθεί επιφανειακή διάχυση των προσροφημένων μορίων κατά μήκος των πόρων και εκρόφηση αυτών στην άλλη πλευρά της μεμβράνης. Ο ρυθμός ροής του αερίου εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του υλικού της μεμβράνης. Η κινητήρια δύναμη για τη μεταφορά μάζας είναι η μερική πίεση των αερίων συστατικών [Pandey & Chauchan, 2001; van de Water & Maschmeyer, 2004].

#### • **Συνδυασμός Μηχανισμών**

Στα πορώδη μέσα, ο ρυθμός ροής των αερίων επηρεάζεται από το λόγο του αριθμού των συγκρούσεων μορίων – μορίων προς τον αριθμό των συγκρούσεων μορίων – τοιχωμάτων. Ο αριθμός Knudsen  $K_n$  αποτελεί μια παράμετρο που λαμβάνει υπόψη τις αλληλεπιδράσεις αυτές σε μοριακό επίπεδο. Αποτελεί μια εκτίμηση του κύριου μηχανισμού διάχυσης και δίνεται από τη σχέση:

$$K_n = \frac{\lambda}{D_H} \quad (33)$$

όπου  $\lambda$  η μέση ελεύθερη διαδρομή του αερίου και  $D_H$  η υδραυλική διάμετρος ( $\equiv D_p$ , χαρακτηριστική διάμετρος των πόρων).

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται οι μηχανισμοί μεταφοράς μάζας που λαμβάνουν χώρα για τις διάφορες τιμές διάφορες του αριθμού  $K_n$ .

Από την κινητική θεωρία των αερίων, το αέριο αποτελείται από μικρά, ισομεγέθη, άκαμπτα (rigid), σφαιρικά (billiard ball) σωματίδια, που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Τα μόρια αυτά συγκρούονται με τα τοιχώματα του δοχείου και η σύγκρουση θεωρείται ελαστική. Το κάθε σωματίδιο έχει μάζα  $m$  και διάμετρο  $d$  (collision diameter of gas). Η μέση ελεύθερη διαδρομή  $\lambda$  δίνεται από τη σχέση:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 \frac{N}{V}} \quad (34)$$

όπου  $N$  ο αριθμός των μορίων του αερίου και  $V$  ο όγκος τους.

Από την καταστατική εξίσωση προκύπτει ότι:

$$\frac{N}{V} = \frac{P N_A}{R T} \quad (35)$$

όπου  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία (K),  $P$  η πίεση του αερίου και  $N_A$  ο αριθμός Avogadro ( $6.023 \cdot 10^{23}$ ).

Με αντικατάσταση προκύπτει:

$$\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2} P \pi d^2 N_A} \Rightarrow \lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} P \pi d^2} \quad (36)$$

όπου  $k_B$  η σταθερά Boltzmann ( $1.381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ ) και  $k_B = R/N_A$

Η μέση ελεύθερη διαδρομή  $\lambda$  μπορεί να συσχετιστεί με το ιξώδες του αερίου  $\eta$ , βάσει της κινητικής θεωρίας των αερίων, από τη σχέση:

$$\eta = \frac{1}{3} \left( \frac{N}{V} \right) m u \lambda \quad (37)$$

Όπου  $\eta$  το ιξώδες του αερίου ( $\text{N s m}^{-2}$ ),  $m$  η μάζα του ενός μορίου  $m = M/N_A$  και

$u$  η μέση ταχύτητα των αερίων:  $u = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$

Με αντικατάσταση των αντίστοιχων μεγεθών το ιξώδες  $\eta$  συναρτήσει της διαμέτρου του μορίου  $d$  δίνεται από τη σχέση:

$$\eta = \frac{2}{3 \pi^{3/2} d^2 N_A} \sqrt{M RT} \Rightarrow \eta = \frac{2m}{3 \pi d^2} \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m}} \Rightarrow \eta = \frac{2}{3 \pi^{3/2} d^2} \sqrt{m k_B T} \quad (38)$$

και τελικά προκύπτει:

$$\eta = 1.815 \cdot 10^{-26} \frac{\sqrt{MT}}{d^2} \quad (39)$$

όπου  $[\eta]: \text{Pa}\cdot\text{s}$ ,  $[T] = \text{K}$ ,  $[d] = \text{m}$ .

Η μέση ελεύθερη διαδρομή  $\lambda$  συνδέεται με το ιξώδες  $\eta$  βάσει της σχέσης:

$$\lambda = \frac{3 \eta}{2 P} \sqrt{\frac{\pi RT}{2 M}} \Rightarrow \lambda = \frac{3 \eta}{2 P} \sqrt{\frac{\pi k_B T}{2 m}} \quad (40)$$

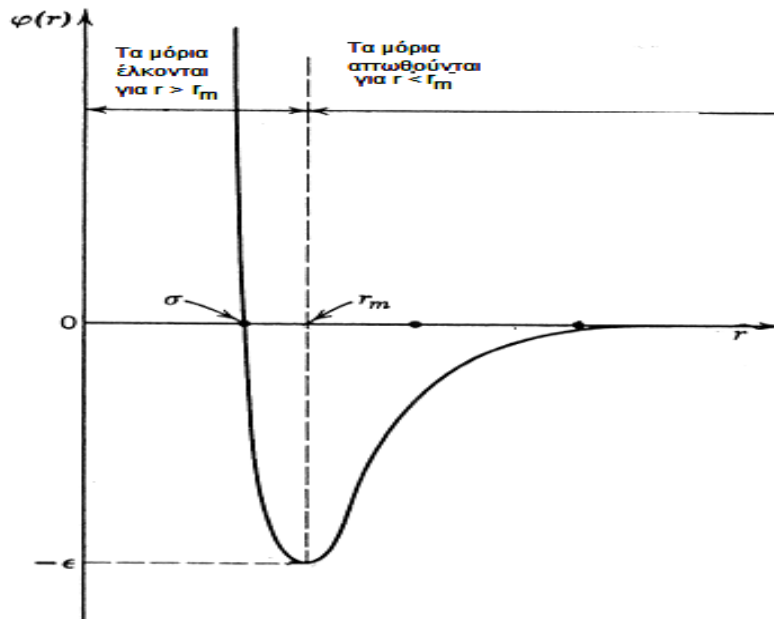
Αν θεωρηθεί ότι τα μόρια του αερίου έλκονται ή απωθούνται μεταξύ τους με διαμοριακές δυνάμεις, τότε μπορεί να εφαρμοστεί η θεωρία των Chapman & Enskog. Η ενέργεια αλληλεπίδρασης  $\Phi(r)$  μεταξύ των μορίων μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της απόστασης διαχωρισμού  $r$ . Μια εμπειρική σχέση που συνδέει συσχετίζει τα δυο αυτά μεγέθη είναι η συνάρτηση δυναμικού Lennard - Jones (6-12).

$$\Phi(r) = 4 \varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (41)$$

όπου  $\sigma$  η χαρακτηριστική διάμετρος του μορίου (και  $\varepsilon$  η χαρακτηριστική ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων (η μέγιστη ενέργεια έλξης ή η μικρότερη ενέργεια άπωσης για το ζεύγος μορίων) ( $\text{erg/mol}$ ). Οι τιμές των  $\sigma$  και  $\varepsilon$  δίνονται σε πίνακες για τα περισσότερα μόρια.



Η γραφική απεικόνιση της συνάρτησης δίνεται στο Σχήμα 12.



**Σχήμα 12:** Συνάρτηση δυναμικής ενέργειας που περιγράφει την αλληλεπίδραση δύο σφαιρικών μη - πολικών μορίων.

Από τη θεωρία των Chapman & Enskog το ιξώδες η ενός αερίου σε θερμοκρασία T συναρτήσει των παραμέτρων της εξίσωσης Lennard - Jones ε και σ δίνεται από τη σχέση:

$$\eta = \frac{5}{16 \pi^{1/2} d^2 \Omega_v} \sqrt{m k_B T} \Rightarrow \eta = \frac{5}{16 d^2 N_A \Omega_v} \sqrt{\frac{M R T}{\pi}} \quad (42)$$

όπου  $\Omega_v$  μια συνάρτηση (collision integral) που η τιμή της εξαρτάται από τον αδιάστατο λόγο  $kT/\epsilon$  και δίνεται σε πίνακες.

και τελικά προκύπτει:

$$\eta = 2.67 \cdot 10^{-26} \frac{\sqrt{MT}}{d^2 \cdot \Omega_v} \quad (43)$$

όπου  $[\eta]$ : Pa·s,  $[T]$ = K,  $[d]$ = m

Αν τα μόρια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, τότε  $\Omega_v = 1$  και

$$\eta = 2.67 \cdot 10^{-26} \frac{\sqrt{MT}}{d^2} \quad (44)$$

Η μέση ελεύθερη διαδρομή λ συνδέεται με το ιξώδες η βάσει της σχέσης [Do, 1998; Bird et al., 1960; Reid et al., 1979]:

$$\lambda = \frac{16}{5 \pi P} \frac{\eta}{\sqrt{2 M}} \Rightarrow \lambda = \frac{16}{5 \pi P} \frac{\eta}{\sqrt{2 m}} \quad (45)$$

Το είδος της ροής της αέριας διάχυσης σε ένα συγκεκριμένο σύστημα καθορίζεται από την τιμή του αριθμού  $K_n$  όπως παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα [Kamarudin et al., 2003].

**Πίνακας 4:** Μηχανισμοί μεταφοράς μάζας για διάφορες τιμές του  $K_n$ .

Αριθμός $K_n$	Είδος Ροής	Εξίσωση
$K_n \leq 1$	Ιξώδη Ροή	Νόμος του Darcy
$K_n > 1$	Ροή κατά Knudsen	Νόμος του Knudsen
$K_n < 0.01$	Κανονική Διάχυση	a) Πρώτος νόμος του Fick b) Εξισώσεις Stephan Maxwell
$0.01 < K_n < 1$	Μεταβατική Ροή	Ιξώδη ροή, κανονική διάχυση, ροή κατά Knudsen

### • Μεταβατική Ροή

Οι πορώδεις μεμβράνες παρουσιάζουν κατανομή μεγέθους πόρων και συνεπώς η ροή σε ένα τέτοιο σύστημα μπορεί να θεωρηθεί ως 'μεταβατική' γιατί λαμβάνουν χώρα και τα δύο είδη διάχυσης: ιξώδης ροή και διάχυση κατά Knudsen. Σε ένα τέτοιο σύστημα η τιμή του αριθμού Knudsen είναι περίπου μονάδα.

Θεωρώντας γραμμική πτώση πίεσης κατά μήκος της μεμβράνης η διαπέραση ενός απλού αερίου στη μεταβατική περιοχή (Knudsen-viscous Poiseuille), βάσει των εξισώσεων (24) και (30), δίνεται από τη σχέση:

$$\begin{aligned} \Pi &= \Pi_K + \Pi_V \Rightarrow \Pi = \frac{2 \varepsilon r_p u}{3 \tau R T L} + \frac{\varepsilon r_p^2}{8 \eta \tau R T L} P_m \\ \Pi &= A + B P_m \end{aligned} \quad (46)$$

όπου οι παράμετροι A και B ορίζονται από τις σχέσεις:

$$A = \frac{2 \varepsilon r_p u}{3 \tau R T L} = \frac{2 \varepsilon r_p}{3 \tau L} \left( \frac{8}{\pi M R T} \right)^{1/2} \quad \text{και} \quad B = \frac{\varepsilon r_p^2}{8 \eta \tau R T L} \quad (47)$$

Οι παράμετροι A και B αναφέρονται στη συνεισφορά ροής κατά Knudsen και την ιξώδη ροή αντίστοιχα και έχουν μονάδες:  $[A] = \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$  και  $[B] = \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^2}$

Στο διάγραμμα  $\Pi = f(P_m)$  από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται ο συντελεστής B, ενώ από την αποτέμνουσα ο συντελεστής A.

Η συνεισφορά του μηχανισμού διάχυσης κατά Knudsen στη συνολική ροή δίνεται από τη σχέση:

$$K_C = \frac{\Pi_K}{\Pi} \quad (48)$$

όπου:  $\Pi = A + B \cdot P_m$ , και  $\Pi_K = A$

Από τις τιμές των A και B μπορεί να υπολογιστεί η μέση ακτίνα πόρου καθώς και η υδραυλική διάμετρος  $D_H=2 \cdot r_p$ .

$$\frac{A}{B} = \frac{16\eta}{3r_p} \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \Rightarrow r_p = \frac{16B}{3A} \eta \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \Rightarrow r_p = \frac{16B}{3A} \eta \cdot u$$

$$D_H = \frac{32B}{3A} \eta \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \Rightarrow D_H = \frac{64\sqrt{2}}{3} \frac{B}{A} \eta \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \quad (49)$$

Η εξίσωση (49) αποτελεί μια εκτίμηση της ακτίνας των πόρων από πειραματικά δεδομένα διαπέρασης απλών αερίων σε διάταξη τύπου W-K. Η εξίσωση αυτή παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι η τιμή της ακτίνας  $r_p$  είναι ανεξάρτητη από το πορώδες  $\epsilon$  και το δαιδαλώδες  $\tau$ , που είναι δύσκολο να προσδιοριστούν με ακρίβεια.

Η παραπάνω ανάλυση είναι ακριβής για υλικά με ομοιόμορφο μέγεθος πόρων (uniform and monosize pores). Σε πορώδη συστήματα, που παρουσιάζουν κατανομή μεγέθους πόρων, η εξίσωση αυτή αποτελεί μια εκτίμηση της μέσης ακτίνας πόρων [Meixner & Dyer, 1998; Farrusseng et al., 2001; Abidi et al., 2006; Pedernera et al., 2009].

## 2.4 Διατάξεις και Μέθοδοι Λειτουργίας Μεμβρανών

### • Συστήματα μίας Μεμβράνης

Όπως σε όλες τις μονάδες λειτουργίας έτσι και στις διεργασίες μεμβρανών υπάρχουν δυο βασικά κόστη: το κόστος κεφαλαίου και το κόστος λειτουργίας. Το κόστος κεφαλαίου καθορίζεται από την επιφάνεια διαπερατότητας που απαιτείται για το συγκεκριμένο διαχωρισμό. Το κόστος λειτουργίας επηρεάζεται από τον εξοπλισμό που απαιτείται για τη βελτίωση της ροής του ρευστού πχ. συμπιεστές. Σε αυτά τα κόστη θα πρέπει να συμπεριληφθεί και το κόστος για την κατεργασία του ρεύματος τροφοδοσίας πριν την είσοδο του στη μεμβράνη, καθώς αυτή μπορεί να καταστραφεί από κάποιο συστατικό της τροφοδοσίας πχ.  $H_2O$  ή  $NH_3$ .

Δύο βασικοί παράγοντες που καθορίζουν το σχεδιασμό μιας διεργασίας διαχωρισμού με μεμβράνες είναι η καθαρότητα του προϊόντος και ο βαθμός ανάκτησης αυτού. Θα πρέπει να τονιστεί ότι και τα δύο ρεύματα εξόδου της μεμβράνης (συγκρατηθέν και διελθόν ρεύμα) μπορούν να θεωρηθούν ως επιθυμητές ροές, ανάλογα με τη διεργασία. Για παράδειγμα για την παραγωγή αέρα εμπλουτισμένου σε  $O_2$ , ο στόχος είναι η αύξηση της ποσότητας του  $O_2$  στο διελθόν ρεύμα. Αυτό επιτυγχάνεται αν η παροχή του διελθόντος ρεύματος είναι μικρότερη του ρεύματος τροφοδοσίας (lower stage cut). Στην περίπτωση αυτή όμως η ανάκτηση του  $O_2$  θα είναι μικρή και η μεγαλύτερη ποσότητα του αέρα της τροφοδοσίας θα χάνεται στο συγκρατηθέν ρεύμα. Αν ο αέρας συμπιεστεί πριν την

είσοδο του στη μεμβράνη, θα χαθεί μεγάλο ποσό ενέργειας στο συγκρατηθέν ρεύμα, εκτός και αν αυτό αξιοποιηθεί κατάλληλα.

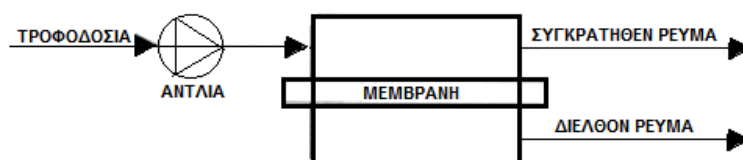
Επίσης η διεργασία διαπερατότητας μέσω μεμβρανών εξαρτάται και από τις συνθήκες λειτουργίας όπως η θερμοκρασία, η πίεση τροφοδοσίας και διελθόντος ρεύματος. Η αύξηση της θερμοκρασίας γενικά αυξάνει τη διαπερατότητα αλλά ελαττώνει την εκλεκτικότητα της μεμβράνης. Επίσης σχεδόν όλες οι μεμβράνες παρουσιάζουν ένα μέγιστο όριο στη θερμοκρασία λειτουργίας τους. Η επιλογή της κατάλληλης θερμοκρασίας εξαρτάται πολλές φορές και από την παρουσία συμπυκνωμένων αερίων (condensibles) στο συγκρατηθέν ρεύμα.

Η διαφορά πίεσης μεταξύ της τροφοδοσίας και του διελθόντος ρεύματος επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση της μεμβράνης. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαφορά πίεσης είναι η επιφάνεια της μεμβράνης καθώς και ο όγκος και η σύσταση του συγκρατηθέντος και του διελθόντος μίγματος. Όσο μεγαλύτερη η επιφάνεια της μεμβράνης, τόσο βελτιώνεται ο διαχωρισμός αερίων αφού αυξάνει η διαφορά συγκέντρωσης (concentration gradient) και συνεπώς ο λόγος των πιέσεων (πίεση τροφοδοσίας προς πίεση διελθόντος ρεύματος) [Noble & Stern, 1995; Merritt, 2007].

Δεδομένου ότι οι συστάσεις τροφοδοσίας και διελθόντος ρεύματος είναι σταθερές σε μια διεργασία, θα πρέπει να ρυθμιστεί ο λόγος των πιέσεών τους με στόχο τη βελτίωση της απόδοσης αντί να χρησιμοποιηθεί μεγαλύτερη επιφάνεια μεμβράνης. Αυτό επιτυγχάνεται με τους ακόλουθους τρόπους:

#### ✓ **Συμπίεση Ρεύματος Τροφοδοσίας**

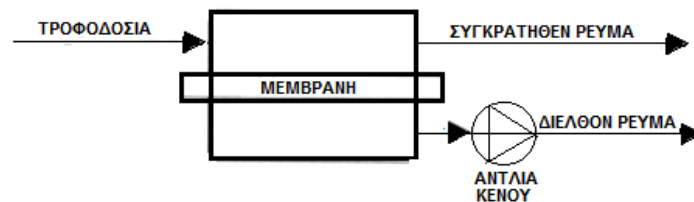
Η συμπίεση του ρεύματος τροφοδοσίας (Σχήμα 13) θα αυξήσει τη διαφορά πίεσης και συνεπώς την κινητήρια δύναμη εκατέρωθεν της μεμβράνης. Η ανάκτηση του προϊόντος θα αυξηθεί. Η συμπίεση αυξάνει το κόστος λειτουργίας αλλά η περιορισμένη απώλεια προϊόντος οδηγεί σε μικρότερο μέγεθος μεμβράνης και συνεπώς μικρότερο συνολικό κόστος. Βέβαια το καθαρό κόστος εξαρτάται από τη συγκεκριμένη διεργασία [Kluiters, 2004].



**Σχήμα 13:** Διάταξη μιας μεμβράνης με συμπίεση του ρεύματος τροφοδοσίας.

### ✓ **Δημιουργία Κενού στο Διελθόν Ρεύμα**

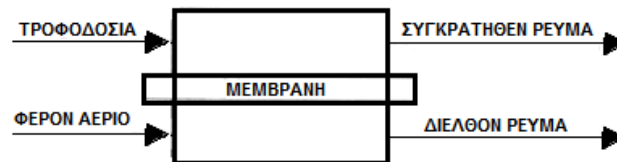
Ένας άλλος τρόπος για να αυξηθεί η διαφορά πίεσης εκατέρωθεν της μεμβράνης είναι να ελαττωθεί η πίεση στο διελθόν ρεύμα, που επιτυγχάνεται με αντλία κενού (Σχήμα 14). Το πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι η ενέργεια που απαιτείται για συμπίεση με αντλία είναι μικρότερη από ότι για συμπίεση του ρεύματος τροφοδοσίας. Όμως το διελθόν ρεύμα θα πρέπει να συμπιεστεί εκ νέου πριν την περαιτέρω χρήση του [Kluiters, 2004].



**Σχήμα 14:** Διάταξη μιας μεμβράνης με δημιουργία κενού στο χώρο του διελθόντος αερίου.

### ✓ **Χρήση Φέροντος Αερίου**

Η διαφορά πίεσης μπορεί επίσης να εξασφαλιστεί μεταβάλλοντας τις συστάσεις της τροφοδοσίας και του διελθόντος ρεύματος. Ένας τρόπος για να επιτευχθεί αυτό είναι αραιώνοντας το διελθόν ρεύμα με τη χρήση φέροντος αερίου (Σχήμα 15).



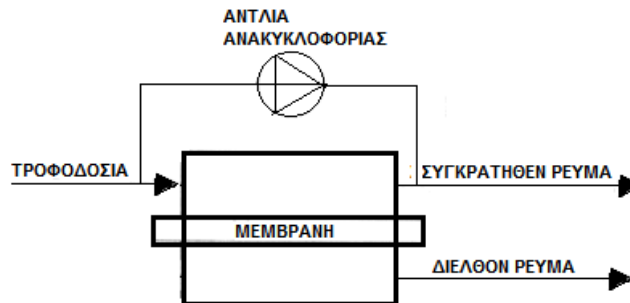
**Σχήμα 15:** Διάταξη μιας μεμβράνης παρουσία φέροντος αερίου.

Η βελτίωση στη μεταφορά της μεμβράνης και συνεπώς η μικρότερη επιφάνεια μεμβράνης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντισταθμίζει το επιπλέον κόστος που απαιτείται για την παροχή φέροντος αερίου.

Το μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι η χρήση φέροντος αερίου μπορεί να οδηγήσει σε ροή του φέροντος αερίου προς την αντίθετη κατεύθυνση (back flow) και συγκεκριμένα στο συγκρατηθέν ρεύμα, αν η μεμβράνη είναι περατή στο αέριο αυτό. Επίσης θα πρέπει να διαχωριστεί το φέρον αέριο από το διελθόν ρεύμα, αν το δεύτερο θεωρηθεί σημαντικό προϊόν [Kluiters, 2004; Merritt, 2007].

### ✓ **Ανακύκλωση Συγκρατηθέντος ή Διελθόντος Ρεύματος**

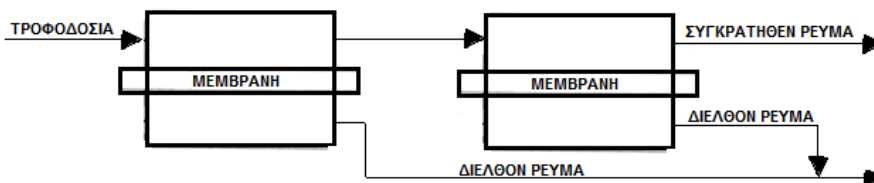
Μέρος του συγκρατηθέντος ή του διελθόντος ρεύματος μπορούν να ανακυκλωθούν. Με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ανάκτηση του προϊόντος [Kluiters, 2004].



**Σχήμα 16:** Διάταξη μιας μεμβράνης με ανακύκλωση του συγκρατηθέντος ρεύματος.

### • **Συστήματα Πολλαπλών Μεμβρανών σε Σειρά**

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η υψηλή τιμή εκλεκτικότητας δεν είναι πάντα η ιδανικότερη λύση. Σε συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας υπάρχει ένα βέλτιστο όριο για την τιμή της εκλεκτικότητας, πάνω από την οποία η διεργασία διαχωρισμού με τη συγκεκριμένη μεμβράνη δεν είναι οικονομικά συμφέρουσα.



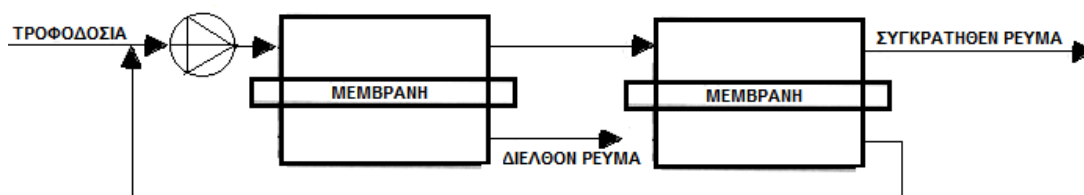
**Σχήμα 17:** Διάταξη δύο μεμβρανών σε σειρά.

Είναι φανερό ότι υπάρχει έντονη αλληλεπίδραση μεταξύ των μεταβλητών σχεδιασμού, των ιδιοτήτων του συστήματος και των συνθηκών λειτουργίας. Πριν το βέλτιστο σχεδιασμό μιας διεργασίας, πολλοί παράγοντες θα πρέπει να αντισταθμιστούν μεταξύ τους. Σε βιομηχανική κλίμακα ο διαχωρισμός ενός αέριου ρεύματος σε σύστημα μίας μόνο μεμβράνης συνήθως δεν είναι εφικτός. Για την επίτευξη του στόχου διαχωρισμού με το μικρότερο δυνατό κόστος χρησιμοποιείται συνήθως ένα σύστημα μεμβρανών σε σειρά. Αν και απαιτείται επιπλέον εξοπλισμός, το κόστος είναι μικρό σε σύγκριση με τα οφέλη που προκύπτουν από τη βελτίωση της διεργασίας [Noble & Stern, 1995; Kluiters, 2004].

Η πιο απλή διεργασία είναι η χρήση δύο μεμβρανών σε σειρά, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 17.

Στις περισσότερες διεργασίες με χρήση πολλαπλών μεμβρανών χρησιμοποιείται και κάποιο στάδιο ανακύκλωσης για την ενίσχυση του διαχωρισμού του προϊόντος και την ανάκτηση αυτού. Στις περιπτώσεις αυτές απαιτείται συμπίεση του ρεύματος ανακυκλοφορίας. Η συμπίεση του αερίου είναι δαπανηρή διεργασία αλλά βελτιώνει γενικά την ολική απόδοση της διεργασίας.

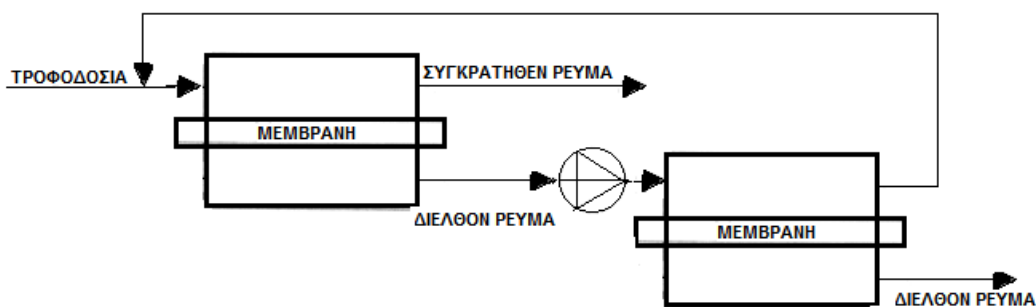
Στο Σχήμα 18 παρουσιάζεται μια διεργασία για την βελτίωση της ανάκτησης του προϊόντος. Στην πρώτη μεμβράνη το διελθόν ρεύμα παρουσιάζει την επιθυμητή καθαρότητα του προϊόντος. Όμως στο συγκρατηθέν ρεύμα περιέχεται μεγάλο κλάσμα του συστατικού αυτού. Η δεύτερη μεμβράνη χρησιμοποιείται για να ανακτηθεί μέρος του επιθυμητού προϊόντος από το συγκρατηθέν ρεύμα. Καθώς η καθαρότητα του διελθόντος ρεύματος στη μεμβράνη αυτή θεωρείται χαμηλή, το ρεύμα αυτό ανακυκλώνεται στο ρεύμα τροφοδοσίας της αρχικής μεμβράνης.



**Σχήμα 18:** Διάταξη δύο μεμβρανών με ανακύκλωση του διελθόντος ρεύματος.

Μια ακόμα διάταξη μεμβρανών είναι σε κατιούσα παράθεση (cascade), Σχήμα 19. Χρησιμοποιείται όταν η καθαρότητα του διελθόντος ρεύματος στη πρώτη μεμβράνη δεν είναι η επιθυμητή. Τότε το διελθόν αέριο διέρχεται σε δεύτερη μεμβράνη (το αέριο μπορεί να συμπιεστεί πριν την είσοδό του στη δεύτερη μονάδα αν θεωρηθεί απαραίτητο). Το συγκρατηθέν αέριο της δεύτερης μονάδας ανακυκλώνεται στο ρεύμα τροφοδοσίας για να βελτιωθεί η ανάκτηση του προϊόντος.

Αυτές είναι λίγες από τις διατάξεις συστημάτων μεμβρανών. Είναι προφανές ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν δύο ή περισσότερες μονάδες σε διάφορες διατάξεις, ανάλογα με το επιθυμητό αποτέλεσμα. Η προσαρμοστικότητα αυτή των μεμβρανών ενισχύει την χρήση τους σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές.



**Σχήμα 19:** Διάταξη δύο μεμβρανών σε κατιούσα παράθεση (cascade).

## 2.5 Αντιδραστήρας Μεμβράνης

Πολλές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί στη χρήση μεμβρανών για να αυξηθεί η απόδοση αντιστρεπτών αντιδράσεων. Οι μεμβράνες παρέχουν τη δυνατότητα να απομακρύνουν εκλεκτικά τα προϊόντα της αντίδρασης, μετακινώντας την ισορροπία προς τα αντιδρώντα. Τότε η μεμβράνη καλείται αντιδραστήρας μεμβράνης.

Μερικά από τα πλεονεκτήματα των αντιδραστήρων μεμβράνης σε σύγκριση με τους συμβατικούς αντιδραστήρες είναι τα ακόλουθα:

- Αυξάνεται η απόδοση των περιοριστικών αντιδράσεων.
- ❖ Μπορεί να ελεγχθεί η αλληλεπίδραση μεταξύ δύο αντιδρώντων
- ❖ Ο συνδυασμός των δύο διεργασιών (καταλυτικός αντιδραστήρας και διαχωρισμός) σε μία μονάδα ελαττώνει το κόστος κεφαλαίου, αλλά και την ενεργειακή κατανάλωση που απαιτείται για τον καθαρισμό ενός από τα ρεύματα εξόδου, όταν μπορεί να επιτευχθεί περαιτέρω διαχωρισμός αερίων μέσω μεμβρανών.
- ❖ Ο αντιδραστήρας και η μεμβράνη μπορούν να χωριστούν σε δύο διαφορετικά τμήματα και με τον τρόπο αυτό να μειωθούν οι παράπλευρες αντιδράσεις.
- ❖ Πολλές αντιδράσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Για να λάβει χώρα μια αντίδραση σε έναν αντιδραστήρα μεμβράνης απαιτείται η παρουσία καταλύτη, που πρέπει να ενσωματωθεί στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Για να επιτευχθεί αυτό έχουν βρεθεί τρεις μηχανισμοί. Ο καταλύτης μπορεί να τοποθετηθεί:

- ❖ Στο ρεύμα τροφοδοσίας
- ❖ Στο εσωτερικό της μεμβράνης
- ❖ Στην εξωτερική στιβάδα της μεμβράνης.

Η πρώτη εκδοχή είναι εύκολη στην παρασκευή και στη λειτουργία. Ο καταλύτης μπορεί επίσης εύκολα να αντικατασταθεί, αν κριθεί απαραίτητο. Στις



άλλες δύο περιπτώσεις η αντικατάσταση του καταλύτη συνήθως περιλαμβάνει και την πλήρη αντικατάσταση της μεμβράνης.

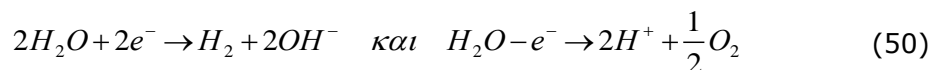
Η εμπορική χρήση των αντιδραστήρων μεμβράνης είναι περιορισμένη λόγω πρακτικών περιορισμών όπως μικροί παράγοντες διαχωρισμού, διαρροές σε υψηλές θερμοκρασίες, 'δηλητηρίαση' των καταλυτών και περιορισμοί στη μεταφορά μάζας [Mulder, 2000; Lu et al., 2007; Kluiters, 2004, Brunetti et al., 2007; Westermann & Melin, 2009].

### 3. ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΑΝΟΔΙΚΗΣ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ

#### 3.1 Εισαγωγή

Ηλεκτρόλυση ορίζεται το φαινόμενο κατά το οποίο όταν σε διάλυμα ηλεκτρολύτη εμβαπτιστούν δυο ηλεκτρόδια, που παρουσιάζουν διαφορά δυναμικού μερικών Volt, παρατηρούνται σε αυτά διάφορες χημικές αντιδράσεις. Η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης πραγματοποιείται συνήθως σε ειδικά διαμορφωμένα κελιά που ονομάζονται ηλεκτρολυτικά κελιά. Στα δοχεία αυτά τοποθετείται το διάλυμα ή το τήγμα ηλεκτρολύτη και βυθίζονται δυο ηλεκτρόδια (από μέταλλο ή γραφίτη) τα οποία ενώνονται με τους πόλους μιας ηλεκτρικής πηγής. Στη μάζα των διαλυμάτων των ηλεκτρολυτών υπάρχουν ανιόντα ή κατιόντα ελεύθερα να κινηθούν στο διάλυμα, κάτω από την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργείται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και έλκονται από το θετικό και αρνητικό ηλεκτρόδιο αντίστοιχα. Τα κατιόντα κινούνται προς το αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο, το οποίο ονομάζεται κάθοδος και εκεί προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια όπου και εξουδετερώνεται το φορτίο τους. Η μετατροπή αυτή ονομάζεται αναγωγή. Αντίθετα τα αρνητικά ιόντα κινούνται προς το θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο, την άνοδο και εκεί αποβάλλοντας τα επιπλέον ηλεκτρόνια αποφορτίζονται. Η μετατροπή αυτή ονομάζεται οξειδωση.

Πολλές φορές όμως οι ηλεκτρολυτικές αντιδράσεις είναι πιο πολύπλοκες. Κάθε ιόν για να αποβάλλει το φορτίο του (ή αλλιώς για να αναχθεί αν είναι κατιόν ή να οξειδωθεί αν είναι ανιόν), απαιτεί μια ορισμένη τάση, η οποία ανάλογα με το ιόν μπορεί να είναι μικρή ή μεγάλη και ονομάζεται τάση απόθεσης του ιόντος. Έτσι σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα που υπάρχουν περισσότερα από ένα κατιόντα με την επιβολή τάσης έλκονται όλα από την κάθοδο και αποφορτίζονται πρώτα εκείνα που έχουν την μικρότερη τάση απόθεσης, ενώ δεν αποφορτίζονται εκείνα για τα οποία η τάση είναι μικρότερη από αυτή που χρειάζονται για να αναχθούν. Εκτός όμως από τα ιόντα στην περιοχή γύρω από τα ηλεκτρόδια, υπάρχουν και τα μόρια του νερού (σε υδατικά διαλύματα). Αυτά είναι δυνατόν να αναχθούν ή να οξειδωθούν σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Αν η ηλεκτρολυτική τάση που χρειάζονται τα ιόντα του διαλύματος για να αναχθούν ή να οξειδωθούν είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια που χρειάζονται τα μόρια του νερού, τότε ανάγονται ή οξειδώνονται τα μόρια του νερού. Στην ειδική περίπτωση που τα ηλεκτρόδια δεν είναι κατασκευασμένα από αδρανές υλικό, είναι δυνατόν να οξειδωθεί η άνοδος και σε αυτό το φαινόμενο βασίζεται ο ηλεκτρολυτικός καθαρισμός των μετάλλων. Οι νόμοι που περιγράφουν το

φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης διατυπώθηκαν τον περασμένο αιώνα από τον Faraday.

### 3.2 Ανοδίωση του Αλουμινίου

Σε ένα κελί ανοδίωσης, το αλουμίνιο αποτελεί την άνοδο και συνδέεται με τον θετικό πόλο μιας πηγής ρεύματος. Η κάθοδος, που συνδέεται με τον αρνητικό πόλο, μπορεί να είναι φύλλο ή ράβδος χαλκού, νικελίου, ανοξειδωτού χάλυβα και γενικά οποιοσδήποτε ηλεκτρικός αγωγός που δεν αντιδρά με το διάλυμα ηλεκτρόλυσης. Ηλεκτρόνια μεταφέρονται στο διάλυμα από την πηγή ρεύματος προς την κάθοδο, ενώ παράλληλα ηλεκτρόνια οδεύουν από την άνοδο προς την πηγή ρεύματος. Η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος εξασφαλίζεται με τα ιόντα που βρίσκονται στο διάλυμα δηλαδή από τα ιόντα  $H^+$  και  $SO_4^{-2}$ , αν το διάλυμα ηλεκτρόλυσης είναι το  $H_2SO_4$ .

Όταν η επιφάνεια του αλουμινίου έρθει σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα τότε το καθαρό αλουμίνιο αντιδρά με το οξυγόνο του αέρα και δημιουργείται ένα συμπαγές φυσικό οξείδιο πάχους λίγων  $\text{\AA}$  ( $0.01 \mu\text{m}$ ), κολλητά στην επιφάνεια του Al, που αποτρέπει οποιαδήποτε άλλη αντίδραση. Το φιλμ αυτό παρά τη συνεκτικότητά του μπορεί να απομακρυνθεί με απόξεση ή χημική διάβρωση. Κατά την ανοδίωση του αλουμινίου δημιουργείται ένα πιο παχύ οξείδιο, που παρέχει σημαντική αντιδιαβρωτική προστασία και άλλες επιθυμητές ιδιότητες.

Στα πρώτα στάδια της ανοδίωσης δεν παρατηρείται ροή ρεύματος, μέχρι η τάση να αυξηθεί μεταξύ 1 και 2 Volt. Το οξείδιο αυτό μπλοκάρει την κίνηση των ηλεκτρονίων, που κινούνται από τον ηλεκτρολύτη προς το μέταλλο. Όταν η τάση αυξηθεί πάνω από μια ορισμένη τιμή παρατηρείται κίνηση ιόντων αλουμινίου και οξυγόνου (ή υδροξειδίου) μέσα από το οξείδιο. Τότε το ρεύμα γίνεται ιοντικό (ionic current) και τα ιόντα αυτά αντιδρούν για το σχηματισμό οξειδίου [Steinem, 2007; Kanakala et al., 2005].




### 3.3 Διάκριση Οξειδίων του Αλουμινίου

Οι μέθοδοι ανοδικής ηλεκτροχημικής κατεργασίας του αλουμινίου ταξινομούνται σε 3 κατηγορίες ανάλογα με τον σχηματισμό οπών, πόρων ή συμπαγούς στιβάδας, Σχήμα 20.

- (1) Τα συμπαγή οξείδια σχηματίζονται σε πολύ αραιά όξινα ή ουδέτερα διαλύματα όπως  $H_3BO_3$  ή τρυγικό αμμώνιο.
- (2) Οι πυκνές πορώδεις δομές αλούμινας με συμπαγή στιβάδα στη διεπιφάνεια αλουμινίου/ηλεκτρολύτη σχηματίζονται σε όξινα διαλύματα, όπως  $H_2SO_4$ ,  $(HCOO)_2$  ή  $H_3PO_4$ .

(3) Σε ισχυρά όξινα ή βασικά διαλύματα όπως HCl ή NaOH παρατηρείται διάλυση του αλουμινίου ή ύπαρξη κοιλοτήτων λόγω επίδρασης ισχυρού οξέος.

Η μορφολογία, οι φυσικές και χημικές ιδιότητες, καθώς και η κινητική ανάπτυξης του ανοδιωμένου οξειδίου εξαρτώνται από την εφαρμοζόμενη τάση ή ένταση ρεύματος, τη θερμοκρασία και κυρίως από τη φύση και το είδος του ηλεκτρολύτη. Με την ανοδίωση του αλουμινίου σχηματίζονται δυο ειδών οξειδία: τα συμπαγή και τα πορώδη [Choi, 2004a].

	Συμπαγή Οξειδία Αλουμινίου	Πορώδη Οξειδία Αλουμινίου	Διάλυση Αλουμινίου
Σχήμα			
Είδος ηλεκτρολύτη Πυκνότητα Πόρων Πάχος	Αραιά όξινα ή ουδέτερα διαλύματα Όχι πόροι Καθορίζεται από την εφαρμοζόμενη τάση	Όξινα διαλύματα Σταθερή με αύξηση του χρόνου ανοδίωσης Καθορίζεται από τον χρόνο ανοδίωσης	Ισχυρά όξινα διαλύματα που περιέχουν Cl Αυξάνει με αύξηση του χρόνου ανοδίωσης Καθορίζεται από τα όρια διάχυσης των ηλεκτρολυτών

**Σχήμα 20:** Είδη οξειδίων αλουμινίου [Krishnan, 2005].

- **Συμπαγή Οξειδία (Barrier oxides)**

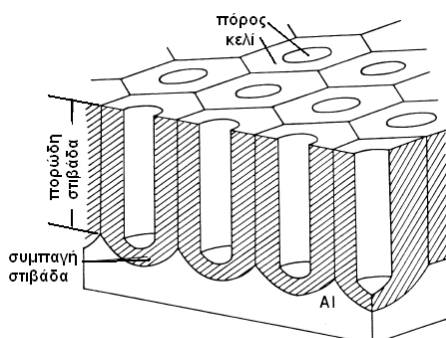
Τα συμπαγή φιλμ σχηματίζονται όταν το διάλυμα του ηλεκτρολύτη είναι ουδέτερο ή βασικό (pH=5-7). Το αλουμίνιο που αντιδρά ηλεκτροχημικά μετατρέπεται σε οξείδιο του αλουμινίου, το οποίο διαλύεται ελάχιστα ή και καθόλου στον ηλεκτρολύτη (ουδέτερο βορικό οξύ, άλας τρυγικού οξέος, βορικό αμμώνιο κα.).

Το κύριο χαρακτηριστικό τους είναι ότι το πάχος του οξειδίου δεν επηρεάζεται από τον χρόνο ανοδίωσης ούτε από τη θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη, αλλά μεταβάλλεται μόνο με την εφαρμοζόμενη τάση (ο ρυθμός σχηματισμού του οξειδίου είναι περίπου  $\approx 1.4 \text{ nm/V}$ ). Ο ρυθμός σχηματισμού ορίζεται ως το πάχος του οξειδίου που σχηματίζεται προς την εφαρμοζόμενη τάση. Το μέγιστο πάχος που μπορεί να επιτευχθεί στα συμπαγή φιλμ είναι κάτω από  $1\mu\text{m}$ , που αντιστοιχεί σε τάσεις διάσπασης περίπου 500-700V. Τα συμπαγή οξειδία έχουν άμορφη (μη κρυσταλλική) δομή. Οι διεπιφάνειες μετάλλου/οξειδίου και οξειδίου/διαλύματος παραμένουν επίπεδες. Στη διεπιφάνεια οξειδίου/διαλύματος μπορεί να σχηματιστούν κάποιοι πόροι, οι οποίοι όμως δεν μεγαλώνουν [Krishnan, 2005; Garcia et al., 2007; Li et al., 1997; Choi, 2004b].

- **Πορώδη Οξειδία (Porous-type film)**

Τα πορώδη φιλμ σχηματίζονται σε όξινα διαλύματα pH<4 (θειικό, φωσφορικό, χρωμικό, οξαλικό οξύ) και λαμβάνει χώρα επιπλέον διάλυση του αλουμινίου στο διάλυμα και οξειδωση αυτού προς σχηματισμό οξειδίου. Το κύριο χαρακτηριστικό των διαλυμάτων αυτών είναι ότι συγκρατούν μεγάλο ποσοστό του αλουμινίου στο διάλυμα. Για παράδειγμα, κατά την ανοδίωση σε διάλυμα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, το

60% του οξειδωμένου αλουμινίου βρίσκεται στο οξείδιο, ενώ το υπόλοιπο περνάει στο διάλυμα.



**Σχήμα 21:** Απεικόνιση εξαγωνικής δομής της πορώδους ανοδικής αλούμινας  $Al_2O_3$  [Patermarakis et al., 1999].

Το οξείδιο αυτό έχει κυτταρική δομή με έναν κεντρικό πόρο σε κάθε κελί (Σχήμα 21). Γενικά σχηματίζονται ομοιόμορφα εξαγωνικά κελιά, αλλά τις περισσότερες φορές η δομή παρουσιάζει αταξίες και κατανομές στα μεγέθη των κελιών και των διαμέτρων των πόρων. Οι διάμετροι των κελιών κυμαίνονται από 50-300 nm, ενώ οι διάμετροι πόρων είναι τυπικά το  $\frac{1}{3}$  με  $\frac{1}{2}$  των διαμέτρων των κελιών και έχουν μήκη πάνω από μερικά  $\mu\text{m}$ . Η πυκνότητα των κελιών κυμαίνεται από 10 μέχρι και πάνω από  $100 \mu\text{m}^2$ . Η αρχική πυκνότητα των πόρων είναι της τάξης  $10^{10}$ - $10^{12} \text{ cm}^2$ . Όσο αυξάνει ο χρόνος ανοδίωσης αυξάνει το μέγεθος των πόρων και ελαττώνεται η πυκνότητά τους, γιατί οι πόροι συγχωνεύονται με γειτονικούς. Η διάμετρος των πόρων παραμένει σταθερή, ενώ το ύψος τους αυξάνει γραμμικά με τον χρόνο. Οι διεπιφάνειες μετάλλου/οξειδίου και οξειδίου/διαλύματος παρουσιάζουν καμπυλότητα.

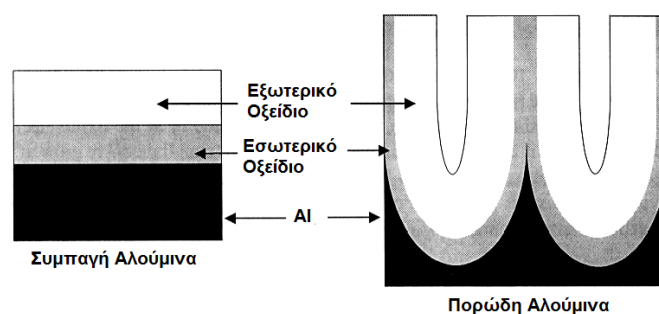
Στα πορώδη φιλμ οι πόροι σχηματίζονται σε πεπερασμένες τιμές έντασης ή τάσης. Το πάχος του πορώδους στρώματος εξαρτάται από τον χρόνο ανοδίωσης, την πυκνότητα ρεύματος ( $A/\text{cm}^2$ ), το σχηματιζόμενο ηλεκτρικό πεδίο, τη θερμοκρασία και τη σύσταση του διαλύματος ηλεκτρόλυσης. Ενώ το μέγιστο πάχος των συμπαγών οξειδίων είναι περίπου 10-100 nm, τα πορώδη οξείδια μπορούν να αποκτήσουν πάχος 100  $\mu\text{m}$  και μεγαλύτερο. Σε χαμηλές θερμοκρασίες (0-2°C) τα πορώδη ανοδιωμένα φιλμ είναι συμπαγή και σκληρά, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες (>60°C), τα φιλμ των οξειδίων είναι μαλακά και λεπτά, λόγω των υψηλών ρυθμών διάλυσης των ιόντων αλουμινίου/οξειδίου στο διάλυμα. Το συμπαγές οξείδιο στη βάση των πόρων συνεχώς αναγεννάται, αλλά διατηρεί ένα μικρό και σταθερό πάχος. Το σχηματιζόμενο οξείδιο λειτουργεί ως μονωτής στη ροή του ιοντικού ρεύματος [Krishnan, 2005; Garcia et al., 2007; Li et al., 1997; Choi, 2004b].

**Πίνακας 5:** Ιδιότητες συμπαγών και πορώδων οξειδίων [Krishnan, 2005].

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΣΥΜΠΑΓΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟ	ΠΟΡΩΔΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟ
Δομή	Λεπτό, συμπαγές, μη-πορώδες.	Λεπτή εσωτερική στιβάδα Compact barrier type. Anionic
Πάχος	1.4nm/V.	Εσωτερική στιβάδα ~1nm/V, ανάλογα με πυκνότητα ρεύματος/τάση, pH και ηλεκτρολύτη.
Περιεκτικότητα σε Ανιόντα	~1-2%	Πάνω από 17%, ανάλογα με pH, ηλεκτρολύτη, θερμοκρασία και πυκνότητα ρεύματος/τάση.
Περιεκτικότητα σε Νερό	~2.5%	Πάνω από 15%, ανάλογα με pH και ηλεκτρολύτη.
Απόδοση Ρεύματος για Σχηματισμό Οξειδίου	>90%	<70-80%.
Απόδοση Ρεύματος για Διάλυση	<10%	>20-30%

### 3.4 Σύσταση Οξειδίων Αλουμινίου

Τόσο τα συμπαγή όσο και τα πορώδη οξειδία αποτελούνται από μια εσωτερική στιβάδα οξειδίου υψηλής περιεκτικότητας σε αλούμινα και μια εξωτερική στιβάδα που αποτελείται από αλούμινα και ενσωματωμένα ανιόντα (μολυντές). Οι μολυντές αυτοί κινούνται με μικρότερο ρυθμό προς τη διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίου από τα ιόντα  $O^{2-}$ , γι' αυτό η εσωτερική στιβάδα παρουσιάζει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε αλούμινα. Οι όροι «εσωτερικό» και «εξωτερικό» οξειδίο καθορίζονται με βάση τις διεπιφάνειες. Το «εσωτερικό οξειδίο» είναι κολλητά στη διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίου, ενώ το «εξωτερικό οξειδίο» στη διεπιφάνεια οξειδίου/ηλεκτρολύτη (Σχήμα 22).



**Σχήμα 22:** Σχηματική απεικόνιση συμπαγούς και πορώδους αλούμινας. Αποτελούνται από καθαρό αλουμίνιο, το εσωτερικό οξειδίο (καθαρή αλούμινα) και το εξωτερικό οξειδίο (αλούμινα και 'μολυντές') [Choi, 2004b].

Οι παράγοντες που καθορίζουν το ρυθμό κίνησης των μολυντών δεν είναι απόλυτα γνωστοί, αλλά οι σημαντικότεροι είναι το μέγεθος και το φορτίο του κάθε ανιόντος. Σύμφωνα με τους Thompson & Wood (1983) τα οξειδία αποτελούνται από νανοκρυστάλλους, ένυδρη αλούμινα, 'μολυσμένα' ανιόντα (ανιόντα που προέρχονται από τη διάλυση ηλεκτρολυτών) καθώς και μόρια νερού, αν και υπάρχει μεγάλη διαφορά στο περιεχόμενο των συμπαγών και πορώδων οξειδίων. Τα συμπαγή οξειδία αποτελούνται από κρυστάλλους  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  και  $\gamma'\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ένα

ενδιάμεσο μεταξύ άμορφης και  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Αν και τα οξειδία αυτά θεωρούνται άνυδρα παρατηρείται μια μικρή ποσότητα νερού (~2.5%) με τη μορφή βοεμίτη [ $\text{AlO}(\text{OH})$ ]. Η ποσότητα αυτή του νερού είναι απαραίτητη για τη σταθερότητα της δομής. Στα πορώδη οξειδία το νερό κυμαίνεται σε ποσοστό 1-15% και έχουν παρατηρηθεί και φάσεις ένυδρων οξειδίων αλουμινίου. Σε όλες τις σχετικές αναφορές το νερό δεν είναι ελεύθερο αλλά με τη μορφή υδροξειδίου ή ένυδρου οξειδίου.

Το ποσοστό των ανιόντων στα πορώδη οξειδία είναι πολύ μεγαλύτερο (>17%) συγκρινόμενο με το αντίστοιχο των συμπαγών οξειδίων (<1%). Κατά την ανοδίωση σε διάλυμα χρωμικού οξέος παρατηρείται μικρή ενσωμάτωση ανιόντων (ένας λόγος είναι το μεγάλο μέγεθος του διχρωμικού ιόντος). Η μεγαλύτερη ενσωμάτωση παρατηρείται κατά την ανοδίωση σε διάλυμα  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [Garcia et al., 2007; Garcia et al. 2006; Choi, 2004b; O' Sullivan & Wood, 1970; Paternaraki & Moussoutzani 1995].

### **3.5 Ανοδίωση υπό Σταθερή Τάση ή Ένταση**

Η ανοδίωση του οξειδίου του αλουμινίου γίνεται είτε υπό συνθήκες σταθερής τάσης είτε έντασης, ενώ η άλλη παράμετρος μεταβάλλεται με τον χρόνο. Οι καμπύλες τάσης ή έντασης-χρόνου είναι γνωστές (Σχήμα 23) και παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για το μηχανισμό ανάπτυξης και την κινητική.

#### **• Συμπαγή Οξειδία**

Για σταθερό ρεύμα η τάση αυξάνει γραμμικά με τον χρόνο, λόγω του γραμμικού ρυθμού αύξησης του πάχους του οξειδίου με τον χρόνο, μέχρι το δυναμικό να φτάσει την τιμή κατάρρευσης της δομής.

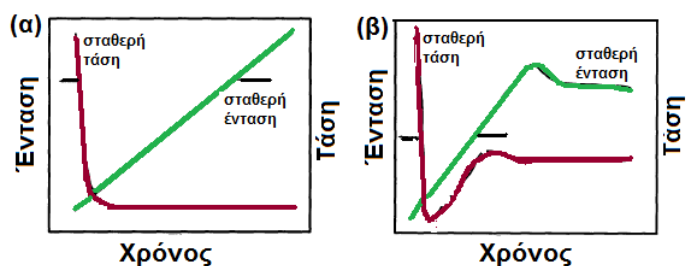
Υπό σταθερή τάση, το συνολικό ρεύμα σχηματισμού του συμπαγούς οξειδίου ελαττώνεται εκθετικά, λόγω της αυξανόμενης αντίστασης κατά την μετακίνηση και διάχυση των κατιόντων και ανιόντων μέσα στο οξείδιο.

#### **• Πορώδη Οξειδία**

Τα πορώδη οξειδία αποτελούνται από 2 στιβάδες: μια συμπαγή στιβάδα κολλητά στο μέταλλο και μια υπερκείμενη σχετικά παχιά πορώδη στιβάδα. Κατά την ανοδίωση σχηματίζεται αρχικά η συμπαγή στιβάδα, όπως και στην περίπτωση των ουδέτερων διαλυμάτων. Το οξείδιο όμως αυτό ταυτόχρονα διαλύεται τοπικά από ιόντα υδρογόνου, υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου.

Για σταθερό ρεύμα η τάση αυξάνει γραμμικά με τον χρόνο μέχρι μια κρίσιμη τιμή, που γίνεται η μετάβαση από τη συμπαγή στην πορώδη στιβάδα. Η αύξηση οφείλεται στο σχηματισμό αλούμινας. Ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται από το διάλυμα ηλεκτρόλυσης και την πυκνότητα ρεύματος. Με δεδομένες τις δύο αυτές

τιμές παρατηρείται γραμμική αύξηση του πάχους του συμπαγούς φιλμ και άρα αυξάνει η ηλεκτρική αντίσταση του και συνεπώς η τάση. Η τάση στη συνέχεια ελαττώνεται ελάχιστα και φτάνει σε μια σταθερή τιμή (μόνιμη κατάσταση). Παρατηρείται σχηματισμός πόρων και αύξηση του βάθους τους. Το βάθος των πόρων αυξάνει λόγω του μεγαλύτερου ρυθμού 'χάραξης' (etching) της αλούμινας στην επιφάνεια του πόρου σε σύγκριση με το σχηματισμό αλούμινας στη διεπιφάνεια αλουμινίου/οξειδίου του αλουμινίου. Στο στάδιο αυτό ελαττώνεται το πάχος του φιλμ λόγω του σχηματισμού των πόρων και άρα η αντίσταση αυτού και κατ' επέκταση η τάση.



**Σχήμα 23:** Μεταβολές έντασης/τάσης με το χρόνο κατά την ανάπτυξη (α) συμπαγών και (β) πορωδών οξειδίων [Krishnan 2005].

Για σταθερή τάση, το ρεύμα ελαττώνεται γρήγορα στην αρχή λόγω της απότομης αύξησης στο πάχος της συμπαγούς στιβάδας. Μετά από κάποιον χρόνο, που συνδέεται με το σχηματισμό των πόρων, το ρεύμα αυξάνει και φτάνει σε μια σταθερή τιμή. Η αύξηση αυτή συνδέεται με την αύξηση της ενεργής επιφάνειας λόγω της δημιουργίας πόρων. Τέλος η ένταση του ρεύματος σταθεροποιείται σε μια τιμή, στην οποία οι ρυθμοί διάλυσης και σχηματισμού του οξειδίου είναι ίσοι [Krishnan, 2005; Sadasivan et al., 2005; Deacon, 2003; Kanakala et al., 2005].

### 3.6 Επίδραση των Συνθηκών Ανοδίωσης

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ανοδική οξειδωση του αλουμινίου και τις ιδιότητες του οξειδίου είναι η εφαρμοζόμενη τάση ή το ρεύμα, το pH, το είδος του ηλεκτρολύτη και η θερμοκρασία. Η επίδραση των παραγόντων αυτών θα μελετηθεί μόνο στην περίπτωση των πορωδών οξειδίων.

#### • Εφαρμοζόμενη Τάση

Οι O'Sullivan & Wood διαπίστωσαν αύξηση του πάχους της συμπαγούς στιβάδας, του μεγέθους των πόρων και της μεταξύ τους απόστασης καθώς και μείωσης της πυκνότητας των πόρων με αύξηση της τάσης. Υποστηρίζουν επίσης ότι το πάχος της συμπαγούς στιβάδας αποκτά μια ορισμένη τιμή ανάλογα με την τάση ανοδίωσης, λόγω της ισορροπίας ανάμεσα στη διάλυση του οξειδίου στη



βάση των πόρων και στο σχηματισμό οξειδίου στη διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίου. Για υψηλότερες τιμές τάσης η ισορροπία επιτυγχάνεται για μεγαλύτερο πάχος συμπαγούς στιβάδας.

Έχει βρεθεί ότι η απόσταση μεταξύ των πόρων εξαρτάται γραμμικά από την εφαρμοζόμενη τάση με σταθερά αναλογίας  $k$  [ $2.5 \leq k(\text{nm/V}) \leq 2.8$ ], σύμφωνα με τη σχέση:  $D_{\text{int}} = kU$ . Επίσης, το πάχος της συμπαγούς στιβάδας μπορεί να υπολογιστεί ως η μισή της απόστασης μεταξύ των πόρων ( $D_{\text{int}} = 2D_B$ , όπου  $D_B$  το πάχος της συμπαγούς στιβάδας) [Krishnan, 2005; Djozan & Amir, 2003; Steinem, 2008; Choi, 2004b].

#### • **Πυκνότητα Ρεύματος**

Στα αρχικά στάδια οξείδωσης τα αποτελέσματα που προκύπτουν για ανοδίωση υπό σταθερή τάση ή σταθερή ένταση είναι τελείως διαφορετικά. Ο τρόπος δημιουργίας των πόρων στα επόμενα στάδια είναι παρόμοια και στις δυο περιπτώσεις. Άρα οι μεταβολές που παρατηρούνται στη διάμετρο των πόρων, στη μεταξύ τους απόσταση και στην πυκνότητα των πόρων είναι ίδιες είτε αναφερόμαστε σε συνθήκες σταθερής τάσης είτε σταθερής έντασης. Δηλαδή όσο αυξάνεται η πυκνότητα του ρεύματος οι πόροι γίνονται μεγαλύτεροι, ελλειψοειδής και χάνεται η ομοιογένειά τους λόγω της συνεννωσής τους με γειτονικούς πόρους [Krishnan, 2005; Bocchetta et al., 2003a].

#### • **pH**

##### ✓ *Επίδραση pH σε σταθερή πυκνότητα ρεύματος και θερμοκρασία*

Με αύξηση του pH, ελαττώνεται ο ρυθμός διάλυσης του οξειδίου και συνεπώς αυξάνει το πάχος της συμπαγούς στιβάδας. Άρα αυξάνει η τιμή της τάσης στη μόνιμη κατάσταση. Επίσης παρατηρείται αύξηση της διαμέτρου των πόρων και της μεταξύ τους απόστασης και συνεπώς μείωση του πορώδους και της πυκνότητας πόρων.

##### ✓ *Επίδραση pH σε σταθερή τάση και θερμοκρασία*

Η αύξηση του pH ελαττώνει την πυκνότητα ρεύματος διάλυσης. Άρα για να διατηρηθεί η τάση σταθερή ελαττώνεται και ο ρυθμός οξείδωσης και συνεπώς η ολική πυκνότητα ρεύματος. Επίσης ελαττώνεται ο βαθμός ενσωμάτωσης ανιόντων, ο ρυθμός σχηματισμού του οξειδίου ( $V/\text{nm}$ ) και αυξάνει το πάχος της συμπαγούς στιβάδας [Krishnan, 2005].

#### • **Θερμοκρασία**

Η θερμοκρασία ανοδίωσης πρέπει να διατηρείται χαμηλή ώστε να αποφεύγεται η διάλυση του σχηματιζόμενου οξειδίου υπό την παρουσία όξινων

ηλεκτρολυτών. Επίσης με τη διατήρηση σταθερής και χαμηλής θερμοκρασίας αποφεύγεται η τοπική θέρμανση στη βάση των πόρων, ιδιαίτερα στις περιπτώσεις που το δυναμικό είναι υψηλό και ευνοείται η ομογενής διάλυση του οξειδίου, με αποτέλεσμα η δομή να εμφανίζει ευθείς πόρους με στενή κατανομή μεγέθους πόρων.

Ο ρυθμός ανάπτυξης της πορώδους αλούμινας επηρεάζεται από τη θερμοκρασία. Όσο πιο χαμηλή η θερμοκρασία, τόσο χαμηλότερος ο ρυθμός ανάπτυξης. Όμως σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες το οξείδιο παρουσιάζει ρωγμές [Krishnan, 2005, Djozan & Amir, 2003; Choi, 2004a; Steinem, 2008; Ba & Li, 2000].

- **Είδος και Συγκέντρωση του Ηλεκτρολύτη**

Η ανοδίωση του αλουμινίου σε διάλυμα  $H_2SO_4$  γίνεται συνήθως σε χαμηλές τιμές τάσεις (5-40V), σε διάλυμα  $H_3PO_4$  σε μεσαίες τιμές (30-120V) και σε διάλυμα οξαλικού οξέος σε υψηλές τιμές (80-200V). Ο περιορισμός αυτός σχετίζεται με την αγωγιμότητα και το pH του ηλεκτρολύτη. Για παράδειγμα αν το αλουμίνιο ανοδιωθεί σε διάλυμα θειικού οξέος και με υψηλή τάση (το  $H_2SO_4$  παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή αγωγιμότητας) αυξάνει το μέγεθος των πόρων. Πόροι με μεγάλες διαμέτρους παράγονται σε διαλύματα φωσφορικού οξέος, ενώ μικρότεροι πόροι σε διαλύματα θειικού οξέος.

Το πάχος της πορώδους στιβάδας του οξειδίου εξαρτάται από την τάση και τη σύσταση του ηλεκτρολύτη. Το πάχος που επιτυγχάνεται είναι περίπου 100-200μm ανάλογα με τον ηλεκτρολύτη, για τάσεις 18-25V. Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται οι τιμές διαμέτρων πόρων που επιτυγχάνονται για διάφορες τάσεις στους αντίστοιχους ηλεκτρολύτες.

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται πειράματα με διάλυμα ηλεκτρολύτη  $H_2SO_4$  σε συγκεντρώσεις από 5-25% w/w. Τα βέλτιστα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 16% w/w. Σε υψηλές συγκεντρώσεις οξέος  $H_2SO_4$  (25% w/w) παρατηρείται ελάττωση του πορώδους και αύξηση των διαμέτρων των πόρων, μάλλον λόγω της αναδιάλυσης του οξειδίου  $Al_2O_3$ . Όσο πιο αραιό είναι το διάλυμα ηλεκτρολύτη, έχει παρατηρηθεί ότι αυξάνει το πάχος της συμπαγούς στιβάδας και ελαττώνεται η απόδοση σχηματισμού πορώδων οξειδίων. Παρατηρείται μεγαλύτερη χημική διάλυση των τοιχωμάτων των πόρων στην επιφάνεια του οξειδίου, με αποτέλεσμα να έχουμε μεγαλύτερη απώλεια ρεύματος και ελάττωση της απόδοσης σχηματισμού της πορώδους στιβάδας.

**Πίνακας 6:** Τιμές διαμέτρων πόρων για διάφορες τάσεις ανοδίσωσης και διάφορους ηλεκτρολύτες [Jessensky, 1998; Sadasivan, 2005].

Διάλυμα Ηλεκτρόλυσης	Τάση Ανοδίσωσης (V)	Διάμετροι Πόρων (nm)
5 % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	40	60
	80	100
	120	200
3 % οξικό οξύ	5	15
	10	25
5 % χρωμικό οξύ	40	70
	80	100
15 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	10
	15	20
	80	100

Ο ρυθμός ανάπτυξης και ο ρυθμός διάλυσης του οξειδίου εξαρτώνται από τη συγκέντρωση του διαλύματος ηλεκτρόλυσης. Όσο πιο μεγάλη η συγκέντρωση, τόσο πιο γρήγορες οι δράσεις με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η διάμετρος των πόρων. Η απόσταση μεταξύ των πόρων δεν επηρεάζεται από τη συγκέντρωση του οξέος. Το πορώδες είναι μικρότερο σε πιο αραιά διαλύματα λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους πόρων [Bocchetta, 2003b; Djozan & Amir, 2003; Hu, 2002; Belwalkar et al, 2008; Choi, 2004b; Zhao et. Al, 2007].

- **Ανάδευση του Διαλύματος**

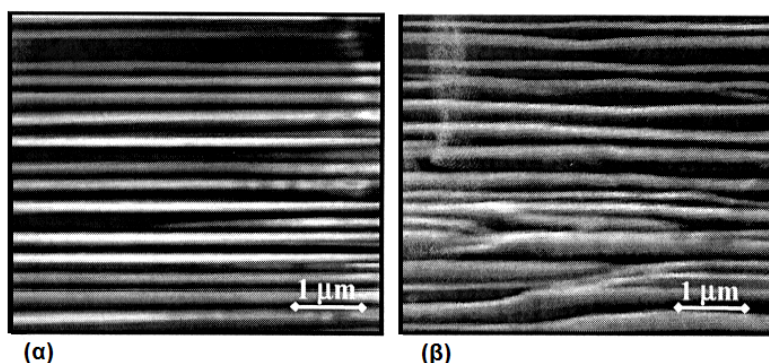
Κατά την ανοδίσωση θεωρείται απαραίτητη η καλή ανάδευση του διαλύματος με στόχο την αποτελεσματική απομάκρυνση του υδρογόνου, την αποφυγή τοπικής θέρμανσης στην επιφάνεια και την ομογενή διάχυση των ανιόντων στους πόρους [Graeve et al., 2002].

- **Συνθήκες Προκατεργασίας των Δειγμάτων Αλουμινίου**

Πριν την ανοδίσωση, η επιφάνεια του αλουμινίου επεξεργάζεται για να επιτευχθεί η επιθυμητή τραχύτητα της επιφάνειας, η οποία έχει βρεθεί ότι επηρεάζει την παραλληλία των κυλινδρικών πόρων. Κανονικές δομές με παράλληλους και κυλινδρικούς πόρους, λαμβάνονται από φύλλα αλουμινίου που έχουν υποστεί ηλεκτρικό ραφινάρισμα (εμβάπτιση δείγματος σε μίγμα HClO<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH για 4 min στα 8 V με ανάδευση) πριν την ανοδίσωση. Αντίθετα, αν η επιφάνεια του αλουμινίου έχει επεξεργαστεί χημικά με διάλυμα 0.1M NaOH για 30min στους 100°C, παρατηρείται μια λιγότερο τακτοποιημένη δομή (Σχήμα 24). Ακόμα χειρότερες δομές επιτυγχάνονται αν επεξεργαστούμε την επιφάνεια με γυαλόχαρτο (μηχανικό ραφινάρισμα), ανεξάρτητα αν ακολουθήσει ή όχι χημική κατεργασία με NaOH. Γενικά, η ηλεκτρική προκατεργασία των σωλήνων είναι μια

καλή μέθοδος για την ομαλοποίηση της τραχύτητας της επιφάνειας του αλουμινίου.

Ως αρχική κατεργασία θεωρείται ο καθαρισμός των δειγμάτων σε υδατικό διάλυμα ακετόνης/νερού με αναλογία όγκων 2/1 και ακολουθεί ξέπλυμα με απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια, τα δείγματα εμβαπτίζονται σε διάλυμα NaOH 2% wt στους 60°C, ξεπλένονται με απιονισμένο νερό για 1 min και χρησιμοποιούνται απευθείας [Choi, 2004b; Bocchetta et al., 2003b; Hu, 2002; Djozan & Amir, 2003; Javid & Ford, 2003; Chen et al., 2007, Ganley et al., 2004].



**Σχήμα 24:** Εγκάρσια όψη σε μεμβράνη αλούμινας μετά την αρχική κατεργασία (α) επιφάνεια με παράλληλους πόρους και (β) επιφάνεια με υπολειμματικές ατέλειες [Bocchetta et al., 2003b]

#### • Χρόνος Ανοδίωσης

Το ποσό και το πάχος του οξειδίου είναι ανάλογα του χρόνου ανοδίωσης. Για μικρούς χρόνους ανοδίωσης δεν ολοκληρώνεται πλήρως ο σχηματισμός πορώδους στιβάδας. Σε μεγάλους χρόνους αυξάνει ο χρόνος επαφής του σχηματιζόμενου οξειδίου με το διάλυμα ηλεκτρολύτη, στη διεπιφάνεια οξειδίου/ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα να αυξάνουν σταδιακά τα στόμια των πόρων και να λεπταίνουν τα τοιχώματα των πόρων οδηγώντας τελικά σε κατάρρευση της δομής. [Djozan & Amir, 2003, Bocchetta et al., 2003a]

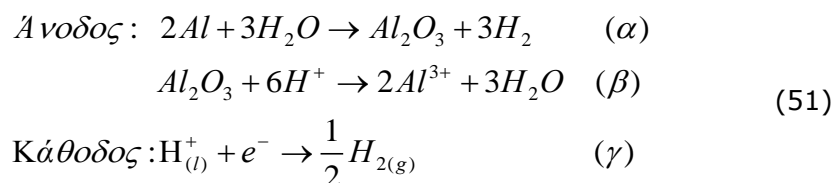
Στον Πίνακα 7 παρουσιάζεται συνοπτικά η επίδραση κάποιων παραγόντων στις φυσικές και χημικές ιδιότητες του σχηματιζόμενου φιλμ.

**Πίνακας 7:** Επίδραση των ηλεκτροχημικών συνθηκών στις φυσικές και χημικές ιδιότητες του σχηματιζόμενου φιλμ [Krishnan, 2005].

	<i>Τάση Ρεύματος(V)</i>	<i>Ένταση Ρεύματος (A)</i>	<i>Διάμετρος Πόρων 'd'</i>	<i>Απόσταση Πόρων 's'</i>	<i>Πορώδες</i>	<i>Πυκνότητα Πόρων <math>N_p</math></i>	<i>Πάχος Συμπαγούς Στιβάδας</i>	<i>Ρυθμός Ανάπτυξης Οξειδίου</i>
<b>Αύξηση Τάσης</b> ( <i>pH και T σταθερά</i> )	Σταθερή	Αυξάνεται	Αυξάνεται	Αυξάνεται	Ελαττώνεται	Αυξάνεται	Αυξάνεται	Αυξάνεται
<b>Αύξηση Έντασης</b> ( <i>pH και T σταθερά</i> )	Αυξάνεται	Σταθερή	Αυξάνεται	Αυξάνεται	Ελαττώνεται	Αυξάνεται	Αυξάνεται	Αυξάνεται
<b>Αύξηση pH</b>								
<i>Σταθερή τάση</i>	Σταθερή	Ελαττώνεται	Αμελητέα αλλαγή ?	Αυξάνεται	Αυξάνεται ?	Ελαττώνεται	Αυξάνεται	Ελαττώνεται
<i>Σταθερή ένταση</i>	Αυξάνεται	Σταθερή	Αυξάνεται	Ελαττώνεται	Ελαττώνεται	Ελαττώνεται	Αυξάνεται	Αμελητέα αλλαγή
<b>Αύξηση Θερμοκρασίας</b>								
<i>Σταθερή τάση</i>	Σταθερή	Αυξάνεται	Αυξάνεται ?	Αμελητέα αλλαγή	Ελατώνεται	Αμελητέα Αλλαγή	Ελαττώνεται	Αυξάνεται
<i>Σταθερή Ένταση</i>	Ελαττώνεται	Σταθερή	Ελαττώνεται	Αυξάνεται	Αυξάνεται	Αυξάνεται	Ελαττώνεται	Αυξάνεται

### 3.7 Αντιδράσεις κατά την Ανοδίωση

Οι συνολικές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την ανοδίωση είναι οι ακόλουθες:



Για τα συμπαγή οξειδία, το Al οξειδώνεται ηλεκτροχημικά βάσει της αντίδρασης (α), ενώ οποιαδήποτε διάλυση του Al στο διάλυμα, όπως περιγράφεται από την αντίδραση (β) είναι αμελητέα. Η αντίδραση παραγωγής υδρογόνου που λαμβάνει χώρα στην κάθοδο (γ) είναι κοινή και στις δυο περιπτώσεις συμπαγούς και πορώδους οξειδίου.

Πιο αναλυτικά στο κάθε ηλεκτρόδιο:

#### Κάθοδος

Όταν κλείσει το κύκλωμα, το θεϊκό οξύ διίστανται. Τα κατιόντα υδρογόνου κινούνται προς την κάθοδο (η οποία αποτελεί πηγή ηλεκτρονίων) όπου εξουδετερώνεται το φορτίο τους και σχηματίζεται υδρογόνο.

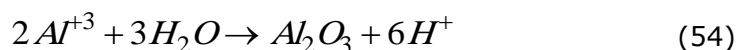


#### Άνοδος

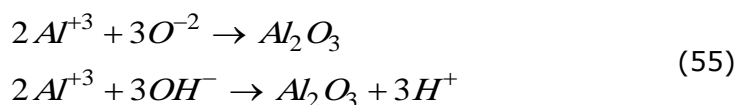
Οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στις διεπιφάνειες μετάλλου/οξειδίου και οξειδίου/ηλεκτρολύτη. Το ηλεκτρικό ρεύμα προκαλεί την δημιουργία θετικών ιόντων αλουμινίου  $Al^{+3}$  στην άνοδο, τα οποία στη συνέχεια κινούνται προς την κάθοδο.



Τα κατιόντα αλουμινίου απομακρύνονται από το μέταλλο, αντιδρούν με το νερό στη διεπιφάνεια οξειδίου/ηλεκτρολύτη και δημιουργούν οξείδιο στην επιφάνεια αυτή.



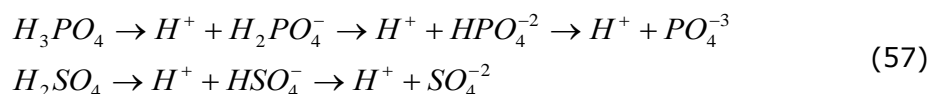
Στη διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίου τα ιόντα οξειδίου/υδροξειδίου αντιδρούν με το Al προς σχηματισμό οξειδίου του αλουμινίου. Η αντίδραση αυτή οδηγεί σε αύξηση του πάχους της συμπαγούς στιβάδας και για τα δυο είδη φιλμ. Τα  $H^+$  που παράγονται κινούνται λόγω του πεδίου προς τη διεπιφάνεια οξειδίου/ηλεκτρολύτη.



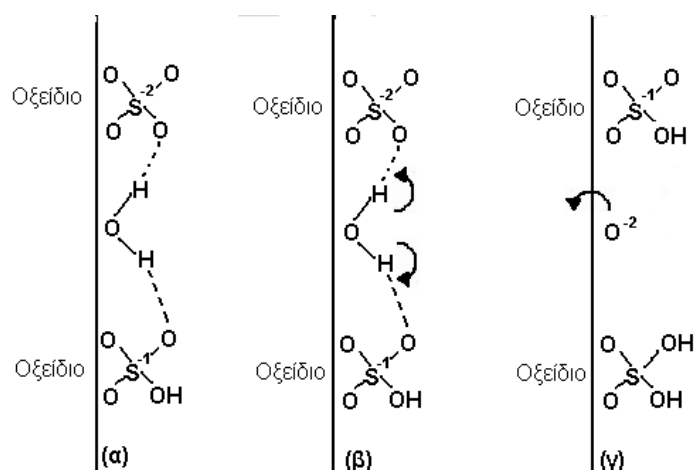
Πιο αναλυτικά: Το αλουμίνιο θεωρείται σαν ένα κρυσταλλικό πλέγμα. Όταν τα ιόντα  $Al^{+3}$  φεύγουν από το πλέγμα δημιουργούνται κενά. Τα κενά αυτά παρέχουν το χώρο για την είσοδο των ιόντων οξυγόνου από την παρακείμενη στιβάδα οξειδίου, ώστε να σχηματιστεί το οξείδιο του αλουμινίου. Η συνεχή ανάπτυξη του φιλμ είναι δυνατή λόγω της μικρής ακτίνας των  $Al^{+3}$ , αφού τα ιόντα μπορούν να διαχέονται εύκολα μέσω της συμπαγούς στιβάδας ακόμα και υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου. Η ακτίνα του  $Al^{+3}$  είναι 0.5 Å, ενώ του  $O^{-2}$  1.3Å. Το μέγεθος των ιόντων  $O^{-2}$  καθιστά τη κίνησή τους δυνατή μόνο όταν υπάρχει αρκετός χώρος. Θεωρείται λοιπόν ότι το οξυγόνο μεταφέρεται όχι ως  $O^{-2}$  αλλά ως  $OH^{-}$ , που είναι πολύ μικρότερο. Τα ιόντα  $H^{+}$  που βρίσκονται στον ηλεκτρολύτη μπορούν να οδηγήσουν στην παραγωγή ιόντων  $OH^{-}$  αντί για  $O^{-2}$  βάσει της αντίδρασης: [Deacon, 2003]



Τα ιόντα  $OH^{-}$  και  $O^{-2}$  παράγονται από τη διάσπαση του νερού και σε ορισμένες περιπτώσεις από το ανιόν του ηλεκτρολύτη. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση ηλεκτρολυτών με διπρωτικά ή τριπρωτικά ανιόντα, λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες αντιδράσεις με απομάκρυνση διαδοχικών πρωτονίων:



Τα ανιόντα ( $SO_4^{-2}$  ή  $PO_4^{-3}$ ) προσροφώνται στην επιφάνεια του οξειδίου πιο ισχυρά από ότι τα μονοσθενή ιόντα και η προσρόφηση αυτή γίνεται εντονότερη λόγω της ύπαρξης του πεδίου. Επίσης τα μόρια του νερού προσκολλώνται στην επιφάνεια του οξειδίου υπό αυτές τις συνθήκες.

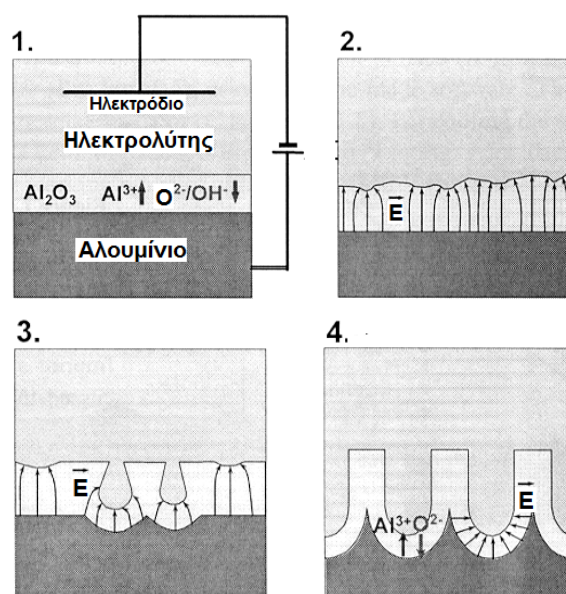


**Σχήμα 25:** Σχηματική απεικόνιση παραγωγής ιόντων  $O^{2-}$  και  $OH^{-}$  από το ανιόν του ηλεκτρολύτη  $H_2SO_4$  στην επιφάνεια της συμπαγούς στιβάδας [O' Sullivan & Wood, 1970].

Έστω η περίπτωση του  $H_2SO_4$ . όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 25: Δημιουργούνται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ του ατόμου  $H^+$  του μορίου του νερού και του ατόμου  $O^{-2}$  του ανιόντος (Στάδιο α). Έτσι αδυνατίζει ο δεσμός O-H του μορίου του νερού και τα άτομα H απομακρύνονται από το άτομο O (Στάδιο β). Αν απομακρυνθεί ένα υδρογόνο σχηματίζεται το ιόν  $OH^-$ , ενώ με την απομάκρυνση δύο υδρογόνων το ιόν  $O^{-2}$  (Στάδιο γ) [O' Sullivan & Wood, 1970].

### 3.8 Στάδια Σχηματισμού Πορώδους Δομής

Μια πρώτη εκδοχή που έχει δοθεί για την έναρξη σχηματισμού πόρων είναι η ακόλουθη (Σχήμα 26): Αρχικά σχηματίζεται το συμπαγές οξειδίο σε ολόκληρη την επιφάνεια του οξειδίου (Περιοχή 1). Το πάχος του περιορίζεται στη συνέχεια κατά την έναρξη σχηματισμού των πόρων. Η επιφάνεια του αλουμινίου εμφανίζει κάποια τραχύτητα, που μπορεί να οφείλεται είτε στον τρόπο παρασκευής του μετάλλου είτε στον τρόπο καθαρισμού του πριν την ανοδίωση.



**Σχήμα 26:** Διάγραμμα σχηματισμού πόρων από τα πρώτα στάδια ανοδίωσης: (1) σχηματισμός συμπαγούς οξειδίου, (2) τοπικές κατανομές πεδίου που οφείλονται σε διακυμάνσεις στην επιφάνεια, (3) σχηματισμός των πόρων λόγω διάλυσης του οξειδίου λόγω πεδίου, (4) σταθερή ανάπτυξη πόρων [Choi, 2004b].

Στα αρχικά στάδια ανοδίωσης, το αλουμίνιο παρουσιάζει προεξοχές και κοιλώματα. Τα εμφανή αυτά στίγματα παχύτερου οξειδίου (spots or nuclei) αυξάνονται σε μέγεθος και αριθμό μέχρι που συγχωνεύονται και μεταξύ τους δημιουργούνται περιοχές με μικρότερο πάχος οξειδίου. Στα κοιλώματα αυτά (Περιοχή 2) τα ιόντα μπορούν να κινηθούν μέσω του οξειδίου πιο εύκολα, δηλαδή παρουσιάζεται μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος και συνεπώς ενισχύεται τοπικά η διάλυση του οξειδίου και κατ'επέκταση η δημιουργία των πόρων. Κάποιοι πόροι σταματάνε να μεγαλώνουν, ενώ άλλοι συνεχίζουν (Περιοχή 3). Στην περιοχή 4 ο

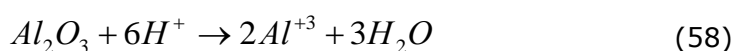


αριθμός των πόρων παραμένει σταθερός, ενώ αυξάνει το βάθος τους. Τότε λέμε ότι έχουν αποκατασταθεί μόνιμες συνθήκες (steady state growth). Υπάρχει δηλαδή μια ισορροπία μεταξύ δυο ανταγωνιστικών δράσεων: του σχηματισμού οξειδίου στη διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίου και της διάλυσης αυτού στη διεπιφάνεια οξειδίου/ηλεκτρολύτη.

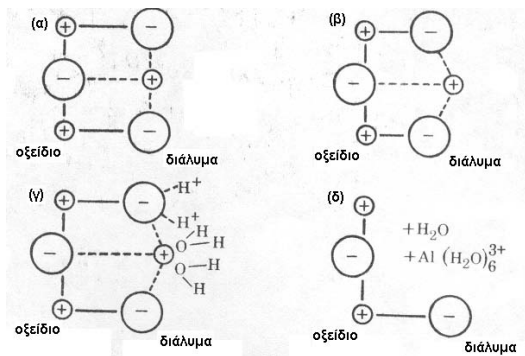
Ο σχηματισμός οξειδίου οφείλεται σε μετακίνηση ιόντων οξυγόνου ( $O^{2-}/OH^-$ ) από τον ηλεκτρολύτη μέσω του οξειδίου στη βάση των πόρων, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Ταυτόχρονα τα ιόντα  $Al^{3+}$  κινούνται μέσω του οξειδίου και καταλήγουν στο διάλυμα στη διεπιφάνεια  $Al_2O_3$ /ηλεκτρολύτη, όπου στην περίπτωση των συμπαγών οξειδίων συνεισφέρουν στο σχηματισμό οξειδίου. Στην περίπτωση σχηματισμού πορώδους οξειδίου, τα ιόντα  $Al^{3+}$  είναι ιδιαίτερα κινητικά υπό την επίδραση του πεδίου και συνεπώς το οξειδωμένο αλουμίνιο δεν συνεισφέρει στο σχηματισμό οξειδίου, αφού όλα τα κατιόντα  $Al^{3+}$  που φτάνουν στη διεπιφάνεια καταλήγουν στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη. Η στιγμή αυτή που όλα τα ιόντα  $Al^{3+}$  καταλήγουν στο διάλυμα, αποτελεί το σημείο έναρξης της πορώδους στοιβάδας [Krishnan, 20 05; Jessensky et al., 19 98; Sadasivan et al., 2 005; Garcia et al., 2007; Li et al., 1998].

Το οξείδιο όμως αυτό ταυτόχρονα διαλύεται τοπικά από ιόντα υδρογόνου, υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου.

Οι δυο πηγές πρωτονίων που απαιτούνται για τη διάλυση είναι ο ηλεκτρολύτης (αν και τα πρωτόνια αυτά πρέπει να κινηθούν αντίθετα από την εφαρμοζόμενη τάση) και τα πρωτόνια που ελευθερώνονται κατά τη διάλυση του νερού. Η αντίδραση χημικής διάλυσης του οξειδίου σε όξινους διαλύτες είναι η ακόλουθη:



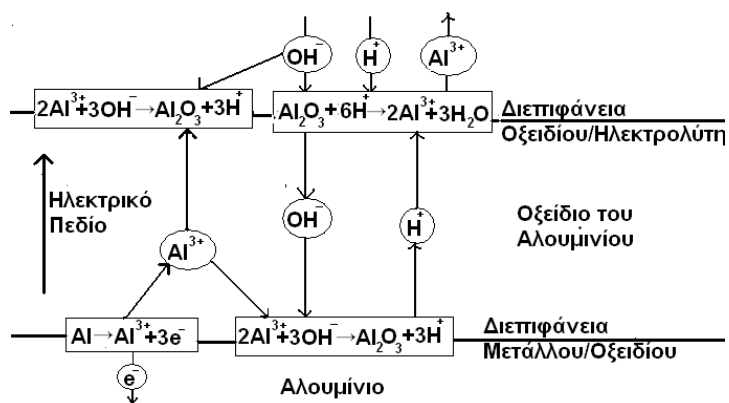
Η χημική διάλυση (εξίσωση 58) δεν είναι η μόνη διεργασία διάλυσης που λαμβάνει χώρα. Ο ρυθμός ανάπτυξης του οξειδίου είναι διπλάσιος για πυκνότητα ρεύματος  $2 \text{ A/dm}^2$  από ότι για  $1 \text{ A/dm}^2$ . Οι συμπαγείς στιβάδες όμως που δημιουργούνται στις δύο περιπτώσεις, στον ίδιο χρόνο, έχουν το ίδιο πάχος. Αυτό σημαίνει ότι η διάλυση του φιλμ στη βάση των πόρων είναι πιο γρήγορη στην πρώτη περίπτωση. Φαίνεται λοιπόν ότι υπάρχει και άλλος μηχανισμός διάλυσης εκτός από την χημική διάλυση.



**Σχήμα 27:** Στάδια διάλυσης της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> λόγω της πόλωσης και σπάσιμο των δεσμών υπό την επίδραση του πεδίου. (α) πριν την πόλωση (β) μετά την πόλωση (γ) απομάκρυνση των ιόντων Al<sup>3+</sup> και O<sup>2-</sup> (δ) το εναπομένον οξειδίο [Honick, 1983]

Η διεργασία αυτή λέγεται διάλυση λόγω πεδίου (field-assisted dissolution) και είναι αποτέλεσμα της συγκέντρωσης του πεδίου κατά μήκος της συμπαγούς στιβάδας και συνεπώς του ρεύματος, που ενισχύεται λόγω της τοπικής θέρμανσης κατά Joule. Οι δύο αυτοί μηχανισμοί εξελίσσονται με διαφορετικούς ρυθμούς. Η διάλυση λόγω πεδίου λαμβάνει χώρα με ρυθμούς πάνω από 300 nm οξειδίου/min, ενώ η χημική διάλυση πραγματοποιείται με πολύ μικρότερο ρυθμό της τάξης 0.1 nm οξειδίου/min.

Σύμφωνα με τους Thompson et al. η διάλυση του οξειδίου λόγω της ύπαρξης του πεδίου οφείλεται στην εξασθένηση των δεσμών Al-O στο πλέγμα του οξειδίου (Σχήμα 27), που οδηγεί σε ελάττωση της ενέργειας ενεργοποίησης του οξειδίου και άρα σε διάλυση αυτού στη διεπιφάνεια οξειδίου/ηλεκτρολύτη. Πιο συγκεκριμένα το ηλεκτρικό πεδίο που συγκεντρώνεται στη βάση των πόρων επιφέρει την εξασθένηση του δεσμού Al-O και την ελάττωση της ενέργειας ενεργοποίησης για διάλυση, με αποτέλεσμα τη διάλυση του οξειδίου στη βάση των πόρων. Η ύπαρξη πεδίου αυξάνει σε μήκος τους δεσμούς Al-O (πόλωση δεσμού), γιατί τα ιόντα O<sup>2-</sup> τείνουν να κινηθούν προς το οξειδίο, ενώ τα ιόντα Al<sup>3+</sup> προς το διάλυμα. Διευκολύνεται με τον τρόπο αυτό η διάλυση των ιόντων Al<sup>3+</sup> ions από μόρια νερού μέσω του ενεργοποιημένου συμπλόκου Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup> και η απομάκρυνση των ιόντων O<sup>2-</sup> από ιόντα H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, προς παραγωγή νερού [Li et al., 1998; Deacon, 2003; O'Sullivan & Wood, 1970].



**Σχήμα 28:** Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και κινήσεις ιόντων κατά την ανοδίωση αλουμινίου [Thamida & Chang, 2002].

Στο Σχήμα 28 παρουσιάζονται οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην κάθε διεπιφάνεια. Η αντίδραση στη διεπιφάνεια οξειδίου/ηλεκτρολύτη είναι η χημική διάλυση του οξειδίου λόγω της ύπαρξης του πεδίου και η διάλυση του μετάλλου στη διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίου οφείλεται στη μεταφορά φορτίου ή στην ηλεκτροχημική αντίδραση. Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου είναι η μεταβλητή που καθορίζει το ρυθμό αντίδρασης ή την ταχύτητα στη διεπιφάνεια. Θεωρείται ότι για το σχηματισμό οξειδίου το ηλεκτρικό πεδίο πρέπει να είναι της τάξης 2-3 V/nm [Thamida & Chang, 2002].

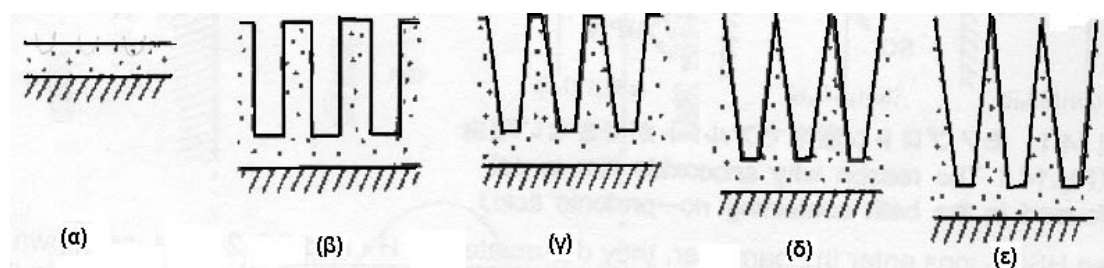
### 3.9 Δομή Πόρων σε Αλούμινα (self-ordered porous alumina)

Στα αρχικά στάδια ανοδίωσης οι πόροι κατανέμονται τυχαία στην επιφάνεια και στη συνέχεια σε εξαγωνική δομή. Η κανονική διάταξη των πόρων απαιτεί κατάλληλη τιμή δυναμικού και χρόνος ανοδίωσης. Η δομή αυτή επιτυγχάνεται από την άπωση των γειτονικών πόρων, λόγω των μηχανικών τάσεων που αναπτύσσονται στη διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίου. Οι Masuda & Fukuda (1995) εξήγησαν την εξαγωνική διάταξη των γειτονικών πόρων λόγω των μέτριων απωθητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των πόρων που εμφανίζονται κατά την ανάπτυξη της πορώδους δομής, οι οποίες ευνοούν ενεργειακά τη δημιουργία πόρων στη στενότερη δυνατή διάταξη. Οι Jessensky et.al (1998) υποστήριξαν την ύπαρξη μηχανικών τάσεων λόγω της διαστολής του όγκου κατά την ανοδίωση [Steinem, 2008; Honicke, 1983; Thamida & Chang, 2006].

Καθώς το αλουμίνιο οξειδώνεται, η διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίου κινείται προς το μέταλλο. Οι πόροι συνεπώς μεγαλώνουν κάθετα στην επιφάνεια του αλουμινίου και είναι ανοιχτοί στο πάνω μέρος. Έτσι τοίχωμα του κελιού και του πόρου αυξάνουν σε ύψος (δηλαδή το φιλμ παχαιίνει), ενώ διατηρούν σταθερές τις διαμέτρους τους. Στη βάση των πόρων, κολλητά με τη επιφάνεια του Al

δημιουργείται μια συμπαγή στιβάδα οξειδίου του αλουμινίου [Jessensky et al., 1998; Sadasivan et al., 2005].

Υπάρχει μια μέγιστη τιμή στο πάχος του οξειδίου που μπορεί να επιτευχθεί κατά την ανοδίωση, η οποία εξαρτάται από τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης (Σχήμα 29). Κατά την ηλεκτρόλυση, δημιουργείται καταρχήν μια συμπαγή στιβάδα και στη συνέχεια μια πορώδης (στάδιο α). Το πάχος της πορώδους στιβάδας αυξάνει γραμμικά με τον χρόνο ανοδίωσης (στάδιο β). Για μεγάλους χρόνους ανοδίωσης, το πάνω μέρος του οξειδίου, που σχηματίζεται στην αρχή της ηλεκτρόλυσης, βρίσκεται σε επαφή με το διάλυμα ηλεκτρολύτη για μεγάλο χρονικό διάστημα με αποτέλεσμα να διαλύεται και να λεπτύνουν τα τοιχώματα των πόρων (στάδιο γ). Στο κέντρο του οξειδίου η διάρκεια επαφής με το διάλυμα ηλεκτρόλυσης είναι μικρότερο και συνεπώς είναι μικρότερος ο ρυθμός διάλυσης των τοιχωμάτων. Άρα οι πόροι δεν εμφανίζουν κυλινδρική αλλά κωνική μορφή (στάδιο δ).



**Σχήμα 29:** Μεταβολές της πορώδους στιβάδας κατά την ανοδίωση.

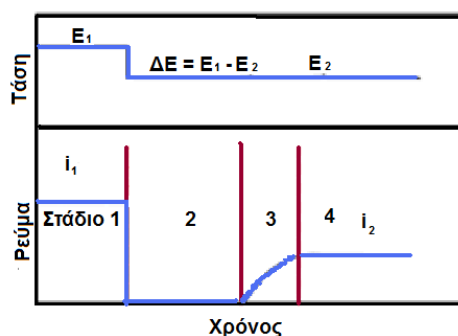
Επίσης, αν ο χρόνος ανοδίωσης είναι πολύ μεγάλος το ανώτερο μέρος του οξειδίου διαλύεται πλήρως και στη συνέχεια ακολουθείται η ίδια διαδικασία, όπως αναλύθηκε προηγουμένως. Συνεπώς, σχηματίζεται νέο οξείδιο στη βάση των πόρων, αλλά η διάλυση του οξειδίου στο πάνω μέρος με το πέρασμα του χρόνου, οδηγεί τελικά σε σταθερό πάχος οξειδίου (στάδιο ε) [Yeager, 1995].

### 3.10 Πειραματικές Τεχνικές Σχηματισμού Πορώδους Αλούμινας

Όπως έχει ήδη αναφερθεί οι πρότυπες δομές λαμβάνονται σε συγκεκριμένες συνθήκες ανοδίωσης που επηρεάζουν τη διάμετρο των πόρων και τη μεταξύ τους απόσταση. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η ανοδίωση μπορεί να πραγματοποιηθεί με την επίδραση συνεχούς ρεύματος σε ένα στάδιο (one-step anodizing process), σε δύο στάδια (two-step anodizing process) ή με παλμική ανοδίωση (pulse anodizing). Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και εναλλασσόμενο ρεύμα. Η τελευταία μέθοδος όμως δεν χρησιμοποιείται γιατί απαιτείται υψηλότερη τάση και η απόδοση του ρεύματος είναι περίπου 50% χαμηλότερη από την αντίστοιχη με συνεχές ρεύμα. Αυτό οφείλεται στην «καθοδική περίοδο», όπου δεν σχηματίζεται οξείδιο. Επίσης δεν μπορεί να αποκτηθεί φιλμ με πάχος πάνω από 12μm.

Η ανοδίσωση σε ένα στάδιο είναι η πλέον χρησιμοποιούμενη μέθοδος και χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή [Graeve et al., 2002; Itoh et al., 2000, Itoh et al., 1998; Djozan & Zehni, 2003; Bocchetta et al., 2003b; Richter et al., 2005; Sulka et al., 2002; Patermarakis & Papandreadis, 1993].

Η διεργασία *παλμικής ανοδίσωσης*, δηλαδή η ύπαρξη παλμών μεταξύ δυο τιμών συνεχούς ρεύματος, αντί να χρησιμοποιηθεί η ίδια πυκνότητα ρεύματος καθ' όλη την ανοδίσωση, φαίνεται αναλυτικά στο Σχήμα 30.



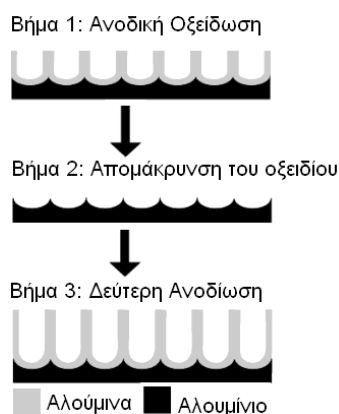
**Σχήμα 30:** Καμπύλη ρεύματος/τάσης - χρόνου κατά τη διάρκεια ενός παλμού.

Έστω ότι στο σύστημα εφαρμόζεται τάση  $E_1$ , το ρεύμα αποκτά σταθερή τιμή  $i_1$  και η συμπαγή στιβάδα αποκτά πάχος  $d_1$ . Όταν η τάση ελαττωθεί σε  $E_2$ , τότε η πυκνότητα ρεύματος ελαττώνεται απότομα σε μια πολύ χαμηλή τιμή (στάδιο 2), που αντιστοιχεί σε μεγάλη αντίσταση της συμπαγούς στιβάδας  $d_1$ . Το ηλεκτρικό πεδίο κατά μήκος του  $d_1$  είναι πολύ χαμηλό και περιορίζεται στο ελάχιστο ο σχηματισμός οξειδίου και η διάλυσή του λόγω της ύπαρξης του πεδίου (field-assisted dissolution). Η κύρια αντίδραση είναι η χημική διάλυση του οξειδίου. Μετά από κάποιον χρόνο, που εξαρτάται από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, τη θερμοκρασία και το  $\Delta E$ , το πάχος της συμπαγούς στιβάδας λεπταίνει και συνεπώς αυξάνει το ηλεκτρικό πεδίο κατά μήκος αυτής. Αυξάνουν οι ρυθμοί σχηματισμού και διάλυσης του οξειδίου και το ρεύμα αρχίζει να ανεβαίνει (στάδιο 3) μέχρι που σταθεροποιείται σε κάποια τιμή (στάδιο 4) που αντιστοιχεί σε τάση  $E_2$  και πάχος  $d_2$  (μικρότερο του  $d_1$ ).

Οι πυκνότητες ρεύματος κυμαίνονται από 2-20 A/dm<sup>2</sup> και ο προτεινόμενος λόγος των ρευμάτων είναι:  $i_2=i_1*0.75$ . Η παλμική ανοδίσωση βελτιώνει την αντίσταση του υλικού στη διάβρωση, αυξάνει την ομοιομορφία του πάχους του οξειδίου και ελατώνει το συνολικό χρόνο της διεργασίας [Deacon, 2003].

Η ανοδίσωση σε δύο στάδια πραγματοποιείται ως εξής (Σχήμα 31): Στο πρώτο στάδιο η ανοδίσωση του αλουμινίου οδηγεί σε δημιουργία αλούμινας (βήμα 1), η οποία απομακρύνεται με διάλυμα φωσφορικού και χρωμικού οξέος (βήμα 2). Στο κοίλο υπόστρωμα που δημιουργείται λαμβάνει χώρα η δεύτερη ανοδίσωση (βήμα

3), από την οποία θα προκύψει μεμβράνη με πρότυπη πορώδη δομή. Η ανοδίσωση σε διάφορα στάδια απαιτείται για τη δημιουργία μιας εξαιρετικά διατεταγμένης πορώδους δομής [Kanakal et al., 2005; Mozalev et al., 2001; Sulka et al., 2002; Beck & Petrikowski, 2008; Yuan et al., 2004].



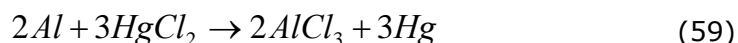
**Σχήμα 31:** Στάδια σχηματισμού πορώδους αλούμινας [Yuan et al., 2004]

### 3.11 Μέθοδοι Διάνοιξης Διαμπερών Πόρων

Η κύρια δυσκολία που παρουσιάζουν οι μεμβράνες ανοδικής αλούμινας είναι η απομάκρυνση του αλουμινίου που δεν έχει ανοδιωθεί καθώς και της συμπαγούς στιβάδας αλούμινας, με στόχο τη διάνοιξη διαμπερών πόρων. Η διεργασία αυτή είναι αρκετά δύσκολη ως προς τον έλεγχο και την επαναληψιμότητά της διότι εξαρτάται από την ισχύ του οξέος, τον χρόνο διάλυσης και το είδος της επαφής. Έχουν προταθεί διάφορες τεχνικές για τη διεργασία αυτή.

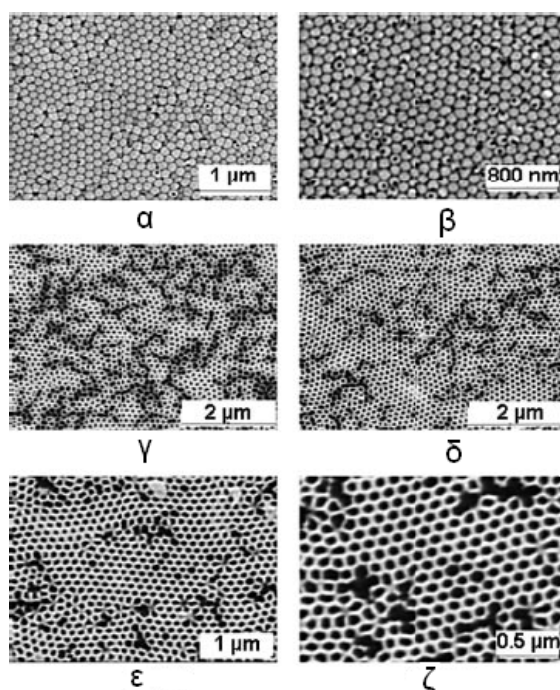
#### • Χημική Μέθοδος

Τα ανοδιωμένα δείγματα επεξεργάζονται χημικά με διάλυμα  $HgCl_2$  για την απομάκρυνση του μη ανοδιωμένου αλουμινίου και στη συνέχεια με διάλυμα  $H_3PO_4$  για την απομάκρυνση της συμπαγούς στιβάδας [Steinem, 2008].



Η πλέον διαδεδομένη μέθοδος αφορά την αρχική επεξεργασία των δειγμάτων με και στη συνέχεια με (10%). Με τη χρήση του διαλύματος  $CuCl_2 - HCl$  επιτυγχάνεται απομάκρυνση του μη ανοδιωμένου αλουμινίου, ενώ το διάλυμα  $H_2SO_4$  (ή  $H_3PO_4$ ) συντελεί στην απομάκρυνση της μη πορώδους αλούμινας. Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι η παρατεταμένη επαφή της μεμβράνης με τα διαλύματα μπορεί να προκαλέσει διεύρυνση των πόρων (pore widening), αύξηση του μεγέθους τους, μερική διάλυση των τοιχωμάτων των πόρων και καταστροφή της πορώδους δομής. Οι μεταβολές αυτές παρουσιάζονται στο Σχήμα 32.

Στα πρώτα στάδια χημικής κατεργασίας δημιουργούνται κοιλότητες στις κυρτές επιφάνειες του συμπαγούς φιλμ, που απεικονίζονται σαν μαύρα στίγματα (στάδια α, β). Τα στίγματα κατανέμονται τυχαία στην επιφάνεια της μεμβράνης, είτε στο κέντρο ενός πόρου, είτε στα άκρα ανεξάρτητων πόρων. Όσο αυξάνει ο χρόνος, οι κοιλότητες αυτές αυξάνουν σε ποσότητα και τελικά οδηγούμαστε σε διάνοιξη διαμπερών πόρων (στάδιο γ). Όμως, δεν ανοίγουν όλοι οι πόροι στον ίδιο χρόνο. Υπάρχουν πόροι που ανοίγουν σε τέτοιο βαθμό, ώστε να επικοινωνούν με τους διπλανούς τους. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο σε περιοχές που από την αρχή δεν παρουσιάζουν ομοιόμορφη κατανομή των πόρων (στάδιο δ).



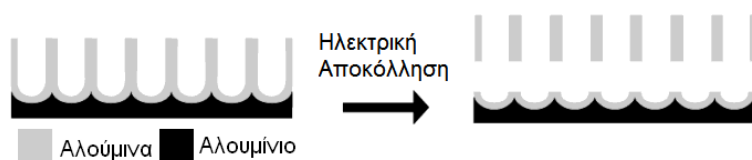
**Σχήμα 32:** Φωτογραφίες SEM της συμπαγούς στιβάδας μεμβράνης ανοδικής αλούμινας σε διαφορετικούς χρόνους χημικής κατεργασίας [Schneider et al., 2005].

Με συνεχιζόμενη κατεργασία με οξέα όχι μόνο τα άμορφα μέρη της μεμβράνης διαλυτοποιούνται, αλλά και η δομή των εσωτερικών τοιχωμάτων των πόρων διευρύνεται. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στη συνεχιζόμενη διαλυτοποίηση της αλούμινας από τους ήδη ανοιχτούς πόρους. Η διεργασία αυτή είναι γενικά γνωστή ως διαπλάτυνση των πόρων και προκαλείται από τη διαλυτοποίηση της πλούσιας σε ηλεκτρολύτη εσωτερικής φάσης της αλούμινας (στάδια ε, ζ) [Mozalev et al., 2001; Gao et al., 2007, Tian et al., 2005; Chen et al., 2007; Bocchetta et al., 2003; Itoh et al., 1996; Itoh et al., 1998; Itoh et al., 2000, Schneider et al., 2005].

- **Ηλεκτρική μέθοδος**

Μετά την πέρας της ανοδίωσης για την παρασκευή της αλούμινας, το δείγμα ανοδιώνεται εκ νέου σε διάλυμα  $\text{HClO}_4$  (72% w/w)/ $(\text{CH}_3\text{CO})_2$  (98%) (v/v=1/1) σε

τάση 5-10V υψηλότερη από την αντίστοιχη τιμή της ανοδίσωσης για λίγα δευτερόλεπτα. Με την ηλεκτροχημική αυτή μέθοδο λαμβάνεται απευθείας το πορώδες τμήμα της αλούμινας, το οποίο ξεπλένεται με απιονισμένο νερό (Σχήμα 33).



**Σχήμα 33:** Σχηματισμός διαμπερούς πρότυπης πορώδους δομής με ηλεκτροχημική μέθοδο [Yuan et al., 2004].

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι ότι είναι εύκολη και γρήγορη, τα μεγέθη των πόρων που δημιουργούνται κατά την ανοδίσωση διατηρούνται στα αρχικά τους μεγέθη και τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται είναι φιλικά προς το περιβάλλον [Yuan et al., 2004; Yuan et al., 2006; Gao et al., 2007; Chen et al., 2007].

#### • **Ηλεκτροχημική Μέθοδος**

Το πάχος της συμπαγούς στιβάδας αλούμινας καθορίζεται από την τάση ανοδίσωσης. Συνεπώς, η στιβάδα αυτή μπορεί να απομακρυνθεί εφαρμόζοντας μια ακολουθία ελάττωσης της τάσης (Voltage Reduction Sequence VRS). Μετά την ανοδίσωση υπό σταθερή πυκνότητα ρεύματος, η ανοδίσωση μετατρέπεται σε διεργασία σταθερής τάσης. Η τάση αποκτά την τελευταία τιμή της κατά την ανοδίσωση υπό σταθερή ένταση και αρχίζει να ελαττώνεται με βήμα 10% της αρχικής τάσης. Η νέα ελάττωση της τάσης πραγματοποιείται αφού σταθεροποιηθεί το ρεύμα στη νέα του τιμή. Η μεταβολή του ρεύματος με ελάττωση της τάσης οφείλεται στο εξής: με την ελάττωση της τάσης προκαλείται ελάττωση της έντασης του πεδίου κατά μήκος της συμπαγούς στιβάδας. Ελαττώνεται το ρεύμα και άρα ο ρυθμός ανάπτυξης του φιλμ. Η χημική διάλυση στη βάση των πόρων ελαττώνει το πάχος της συμπαγούς στιβάδας, η ένταση του πεδίου προοδευτικά αυξάνει και το ρεύμα σταθεροποιείται σε μια νέα τιμή, χαρακτηριστική του νέου πάχους της συμπαγούς στιβάδας. Όταν το ρεύμα πλησιάσει την τιμή μηδεν, έχει ληφθεί και η μικρότερη τιμή τάσης, η οποία είναι χαρακτηριστική για το είδος του ηλεκτρολύτη και το ρυθμό ελάττωσης της τάσης. Μετά το τέλος της διεργασίας, η μεμβράνη μπορεί να επεξεργαστεί χημικά με διάλυμα  $H_2SO_4$  ή  $H_3PO_4$  για την πλήρη απομάκρυνση του αλουμινίου και ίσως τμήμα της συμπαγούς στιβάδας που δεν έχει απομακρυνθεί. Η χημική αυτή κατεργασία οδηγεί σε αύξηση του μεγέθους των πόρων [Shawaqfeh, 1999; Tian et al., 2005; Chen et al., 2007].



- **Αναστροφή πολικότητας**

Μια ακόμα μέθοδος είναι να αντιστραφεί η πολικότητα της τάσης, μετά το πέρας της ανοδίωσης. Με τη μέθοδο αυτή λαμβάνονται πορώδεις μεμβράνες με μέση διάμετρο πόρων κάτω από 10nm. Η τιμή της αντιστραμμένης τάσης καθώς και ο χρόνος εφαρμογής της μεθόδου εξαρτάται από το πάχος της συμπαγούς στιβάδας. Γενικά και τα δυο μεγέθη αυξάνουν με αύξηση της τάσης ανοδίωσης. Και με τη μέθοδο αυτή εφαρμόζεται χημική κατεργασία για απομάκρυνση του αλουμινίου. [Schneider et al., 2005; Tian et al., 2005; Chen et al., 2007].

### **3.12 Υδροθερμική Κατεργασία**

Τα πορώδη φιλμ που προκύπτουν με οξειδωση του αλουμινίου μπορούν να υποστούν υδροθερμική κατεργασία με ζεστό νερό, ατμούς νερού ή με υδατικά διαλύματα οργανικών και ανόργανων αλάτων. Η μέθοδος ονομάζεται σφράγιση ("sealing") αφού οδηγεί σε κλείσιμο των πόρων και απαιτείται για την απομάκρυνση των ιόντων ηλεκτρολύτη από την μικροκρυσταλλική επιφάνεια των δειγμάτων καθώς και την αύξηση της αντίστασης τους στη διάβρωση. Το νερό εισέρχεται στους πόρους προκαλώντας την διάλυση του άνυδρου οξειδίου από τα τοιχώματα των πόρων και και τη δημιουργία ενυδατωμένου οξειδίου, που επηρεάζει το κλείσιμο των πόρων λόγω του μεγάλου ειδικού όγκου. Η φύση των οξειδίων αυτών δεν είναι απόλυτα γνωστή αλλά θεωρείται ότι αποτελούνται από βοεμίτη ( $\gamma$ - $Al(OH)_3$ ), ψευδο-βοεμίτη (περιέχει περίσσεια ιόντων υδροξυλίου) και φυσικά προσροφούμενο νερό. Πιο συγκεκριμένα το νερό αντιδρά με το οξείδιο του αλουμινίου προς παραγωγή βοεμίτη  $Al_2O_3 \cdot H_2O$  (ή  $Al(OH)_3$ ) βάσει της αντίδρασης:

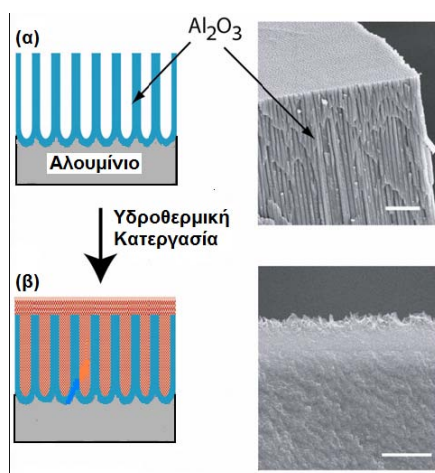


Έχει δημοσιευθεί ότι το κλείσιμο των πόρων λαμβάνει χώρα (α) είτε σύμφωνα με το μηχανισμό διαλυτοποίησης και απόθεσης ενυδατωμένου οξειδίου, (β) είτε με το μηχανισμό 'εμβολικού φραξίματος', (γ) είτε μέσω αντίδρασης της μικροκρυσταλλικής  $Al_2O_3$  στην επιφάνεια των τοιχωμάτων του πόρου με  $H_2O$ , που συνοδεύεται από διεργασία ιοντοεναλλαγής μεταξύ των προσροφημένων ανιόντων ηλεκτρολύτη και μορίων νερού/ιόντων υδροξυλίου [Ganley et al., 2004; Patermarakis & Kerassovitou, 1992].

#### Μηχανισμός β

Γύρω από τα στόμια των πόρων η ενυδάτωση γίνεται με μεγαλύτερο ρυθμό, οπότε και δημιουργείται ένα ενυδατωμένο οξείδιο σαν 'έμβολο' ('plug'). Κατά την υδροθερμική κατεργασία το 'πώμα' πλαταίνει και επιμηκύνεται διαδοχικά

προκαλώντας τελικά ολικό φράξιμο των πόρων. Η ενυδάτωση των οξειδίων πίσω από τα εμβολικά φράγματα διακόπτεται και ένας κενός όγκος ενυδατωμένου υλικού θεωρείται συνήθως ότι παραμένει πίσω από αυτά (Σχήμα 34).



**Σχήμα 34:** (α) πορώδες οξείδιο μετά την οξείδωση αλουμίου και (β) το φιλμ μετά την υδροθερμική κατεργασία.

Ο μηχανισμός αυτός θεωρείται γενικά αποδεκτός αν και δημιουργούνται κάποια ερωτήματα: (α) γιατί το υλικό γύρω από τα στόματα των πόρων θεωρείται πιο ενεργό για το σχηματισμό plugs, (β) γιατί ο σχηματισμός των plugs επιβραδύνει ή σταματάει τη διεργασία ενυδάτωσης πίσω από αυτά και (γ) πως σχετίζεται ο σχηματισμός των plugs με τα δομικά χαρακτηριστικά των πορώδων οξειδίων [Jha et al., 2008].

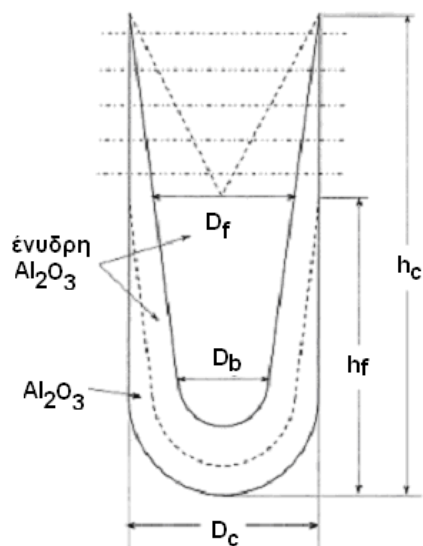
#### Μηχανισμός γ

Με βάση το μηχανισμό αυτό, κατά την ενυδάτωση, λαμβάνει χώρα μια διεργασία ανταλλαγής ιόντων ανάμεσα στα ανιόντα του ηλεκτρολύτη και τα ιόντα H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup>.

Το ποσοστό του H<sub>2</sub>O που περιέχει το πορώδες οξείδιο, είτε ως H<sub>2</sub>O ή OH<sup>-</sup>, ή H<sup>+</sup> είναι πάντα μικρότερο του 1%. Κατά την υδροθερμική κατεργασία με H<sub>2</sub>O στους 100°C το οξείδιο προσροφά νερό είτε σε μοριακή μορφή, είτε ως OH<sup>-</sup> είτε ως H<sup>+</sup>. με χημороφήση στις κρυσταλλικές επιφάνειες. Το φυσικά προσροφημένο νερό προστίθεται στις κρυσταλλικές αυτές επιφάνειες και τα ενσωματωμένα ιόντα ηλεκτρολύτη απομακρύνονται. Με τη διαδικασία αυτή δημιουργείται ένα διογκωμένο, σχετικά συμπαγές υλικό, σαν τζελ.

Θεωρώντας κωνικό σχήμα πόρων, το ενυδατωμένο υλικό κλείνει προοδευτικά τους πόρους ξεκινώντας από τη βάση τους και συνεχίζοντας προς τα στόματά τους (Σχήμα 35). Η παρατεταμένη υδροθερμική κατεργασία οδηγεί σε κλείσιμο των πόρων μέχρι ενός ορισμένου μήκους, που εξαρτάται από τα δομικά

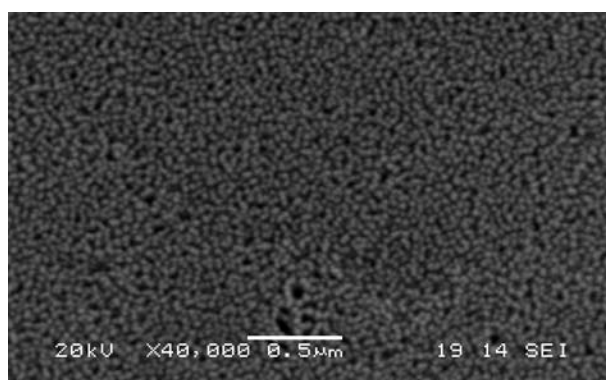
χαρακτηριστικά του φιλμ (τη διάμετρο του κελιού  $D_c$  και τη διάμετρο της βάσης του πόρου  $D_b$ ) [Patermarakis & Papandreadis, 1993; Patermarakis et al., 1999; Diggle et al., 1969].



**Σχήμα 35:** Γραφική απεικόνιση τμήματος κελιού ανοδικής αλούμινας με μέγιστο δυνατό πάχος ή μήκος πόρων.  $D_c$  είναι η διάμετρος των κελιών και  $D_b$  η διάμετρος στη βάση των πόρων. Η διακεκομμένη γραμμή αντιπροσωπεύει τα όρια του πλήρως ένυδρου υλικού κατά την υδροθερμική κατεργασία. Κατά μήκος του πόρου και μέχρι ένα ύψος από τη βάση των πόρων  $h_f$ , όπου η διάμετρος του πόρου είναι  $D_f$ , η πλήρης ενυδάτωση του οξειδίου οδηγεί σε κλείσιμο των πόρων. Οι dashed dotted lines δείχνουν σχηματικά τη διαδοχική απομάκρυνση του οξειδίου από την εξωτερική του επιφάνεια κατά τις διαδοχικές υδροθερμικές κατεργασίες.

### 3.13 Χαρακτηρισμός Μεμβρανών Ανοδικής Αλούμινας

Οι Salmas & Androutsopoulos (2009) παρουσίασαν αποτελέσματα ανοδίωσης ελασμάτων αλουμινίου σε διάλυμα θειικού οξέος σε διάφορες πυκνότητες ρεύματος ( $J=12-35 \text{ mA/cm}^2$ ) και χρόνους ανοδίωσης ( $t=30-150 \text{ min}$ ). Μελέτησαν επίσης την επίδραση της υδροθερμικής κατεργασίας στην πορώδη δομή των ελασμάτων.



**Σχήμα 36:** Φωτογραφία SEM ανοδιωμένου ελάσματος αλουμινίου.

Τα δείγματα μελετήθηκαν με πειράματα ρόφησης  $N_2$ , προσομοίωση των δεδομένων με το πρότυπο CPSM και μικρογραφίες SEM. Τα περισσότερα δείγματα που εξετάστηκαν παρουσίασαν μεγέθη πόρων κάτω από 15 nm και μεγάλο ποσοστό μικροπορώδους (max~33.0%). Στο Σχήμα 36 παρουσιάζεται η ηλεκτρονική φωτογραφία SEM δείγματος με μεγέθη πόρων από 15-30 nm. Τα μαύρα στίγματα φανερώνουν την παρουσία ανεξάρτητων κυλινδρικών πόρων. Από την εικόνα SEM μετρώντας τους πόρους σε συγκεκριμένη επιφάνεια, υπολογίστηκε πυκνότητα πόρων της τάξης  $\sim 7.56 \cdot 10^{10}$  pores/cm<sup>2</sup>.

### **3.14 Ανοδίωση Αυλών Αλουμινίου**

Τα περισσότερα πειραματικά δεδομένα αναφέρονται σε ανοδίωση φύλλων αλουμινίου [Yuan et al., 2006; Schneider et al., 2005; Li et al, 1998; Graeve et al, 2002; Yuan et al., 2004; Beck & Petrikowski, 2008]. Οι αυλωτές μεμβράνες πλεονεκτούν έναντι των επίπεδων μεμβρανών γιατί είναι πιο εύκολη η κλιμάκωσή τους και η εγκατάστασή τους σε συστοιχία δομικών μονάδων.

Οι Kobayashi et al. (1996) ανοδίωσαν αυλό αλουμινίου που έχει μήκος 50 mm, εξωτερική διάμετρο 2 mm και πάχος τοιχώματος 2 mm. Η ανοδίωση λαμβάνει χώρα στο εξωτερικό μέρος του αυλού, ενώ το εσωτερικό δεν έρχεται σε επαφή με το διάλυμα ηλεκτρόλυσης. Ως κάθοδος χρησιμοποιείται αυλός αλουμινίου μήκους 30 mm. Το διάλυμα ηλεκτρόλυσης είναι 4% wt  $H_2C_2O_4$ . Η πυκνότητα ρεύματος διατηρείται σταθερή και ίση με 20 mA/cm<sup>2</sup> για 2 h και η τάση κυμαίνεται από 50 έως 90 V. Στη συνέχεια η τάση διατηρείται σταθερή στα 90 V για 30 h. Μετά την ανοδίωση ο αυλός ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και ακολουθεί χημική κατεργασία με υδατικό διάλυμα HCl 10% wt για 1.5 h από το εσωτερικό του αυλού για απομάκρυνση του μη οξειδωμένου αλουμινίου και μετά με υδατικό διάλυμα  $H_3PO_4$  4% wt για 2 h για απομάκρυνση του συμπαγούς οξειδίου. Τέλος ο αυλός ξεπλένεται με νερό και ξηραίνεται. Με τη μέθοδο αυτή παρασκευάστηκαν μεμβράνες με παράλληλους πόρους, κάθετους στην επιφάνεια του αυλού με διαμέτρους γύρω στα 150 nm. Η ροή των αερίων βρέθηκε ότι διέπεται από τη ροή κατά Knudsen

Οι Belwalkar et al. (2008) χρησιμοποίησαν αυλό αλουμινίου με μήκος 3.5 cm, εξωτερική διάμετρο 6.35 mm και πάχος 700  $\mu$ m. Η ανοδίωση πραγματοποιείται σε 2 στάδια, στην εξωτερική επιφάνεια του αυλού με διάλυμα  $H_2SO_4$  2-20% wt. Η απομάκρυνση του αλουμινίου γίνεται με διάλυμα  $CuCl_2$  (0.1 M)/HCl (10% wt), ενώ του συμπαγούς οξειδίου με διάλυμα  $H_2CrO_4$  (4% wt)/ $H_3PO_4$  (8% v/v). Βάσει των φωτογραφιών SEM, το μέγεθος των πόρων είναι της τάξης των 20 nm.

Οι Itoh et al. (1996) και (1998) παρουσίασαν την ανοδίωση της εξωτερικής και εσωτερικής επιφάνειας αντίστοιχα αυλού αλουμινίου (μήκος 45 mm, εξωτερική διάμετρος 6 mm και πάχος 0.5 mm) σε διάλυμα  $H_2SO_4$  10% wt υπό σταθερή τάση. Η χημική κατεργασία γινόταν με διάλυμα  $CuCl_2$  (0.05 M)/HCl (10% wt) και στη συνέχεια με διάλυμα  $H_2SO_4$  10% wt. Η ροή των αερίων, μέσω πειραμάτων διαπερατότητας απλών αερίων, βρέθηκε ότι ακολουθεί το μηχανισμό κατά Knudsen και η διάμετρος των πόρων, από φωτογραφίες SEM, είναι της τάξης των 25nm.

#### **4. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ**

##### **4.1 Εισαγωγή**

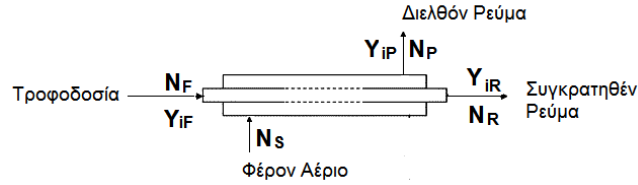
Η αποτελεσματικότητα του διαχωρισμού των συστατικών δυαδικών μιγμάτων αερίων σε μόνιμες συνθήκες ροής βασίζεται στην εκτίμηση δυο παραγόντων: το ρυθμό ανάκτησης  $R_{iP}$  του αερίου (i) μέσω της μεμβράνης και την εκλεκτικότητα 'διέλευσης' του επιθυμητού συστατικού  $S_e$ .

Στο κεφάλαιο αυτό προτείνεται διάγραμμα λειτουργίας της διεργασίας διαχωρισμού μιγμάτων αερίων π.χ.  $H_2X$ , όπου τα σημεία λειτουργίας του αναπαριστούν συγκεκριμένες τιμές του βαθμού ανάκτησης του επιθυμητού συστατικού και της εκλεκτικότητας διαχωρισμού. Ορίζεται επίσης αριθμητικός δείκτης αποτελεσματικότητας διαχωρισμού  $S_D$  (0-1) και διαμορφώνεται η εμπειρική σχέση υπολογισμού του. Ο  $S_D$  βασίζεται στις μοριακές παροχές των συστατικών στα ρεύματα τροφοδοσίας, διελθόντος και συγκρατηθέντος αερίου. Η τιμή  $S_D=1$  υποδηλώνει τον πλήρη διαχωρισμό των συστατικών δυαδικών μιγμάτων αερίων  $H_2X$ , ενώ η τιμή  $S_D=0$  αντιστοιχεί σε ισομοριακό μίγμα 50%  $H_2$  – 50% X. Επίσης για τα αρχικά μίγματα υιοθετείται ο συμβολισμός  $S_D \equiv S_{DS}$  για  $Y_{H_2F} > 0.5$  ( $H_2$  surplus) και  $S_D \equiv S_{DD}$  για  $Y_{H_2F} < 0.5$  ( $H_2$  deficient). Ο δείκτης  $S_D$  συσχετίζεται με το σχετικό ρυθμό ανάκτησης και την εκλεκτικότητα διαχωρισμού  $H_2$ , διαμορφώνοντας ένα χρήσιμο εργαλείο για την ανάλυση αποτελεσμάτων διαχωρισμού δυαδικών μιγμάτων αερίων σε μεμβράνες ενσωματωμένες σε διάταξη τύπου Wicke-Kallenbach, (W-K).

##### **4.2 Απόδοση Διαχωρισμού Δυαδικών Μιγμάτων Αερίων με τη Χρήση Πορωδών Μεμβρανών σε Διάταξη W-K**

Στο Σχήμα 37 παρουσιάζεται μια απλοποιημένη διάταξη W-K για διαχωρισμούς αερίων. Έστω  $H_2X$  ο συμβολισμός δυαδικών μιγμάτων υδρογόνου με αέρια συστατικά που απαρτίζουν το 'αέριο σύνθεσης', όπου X: CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ή μίγμα αυτών. Το  $H_2$  είναι το συστατικό του οποίου επιζητείται η μεγιστοποίηση του ποσοστού του στο ρεύμα διελθόντος αερίου.

Οι μοριακοί ρυθμοί ροής:  $N_F, N_P, N_R$  (mol/s), όπως και τα μοριακά κλάσματα  $Y_{iF}, Y_{iP}, Y_{iR}$  των συστατικών (i:  $H_2, X$ ) του κατεργαζόμενου αερίου μίγματος, αντιστοιχούν στα ρεύματα τροφοδοσίας, διελθόντος και συγκρατηθέντος αερίου (Σχήμα 37). Το  $N_S$  συμβολίζει τη μοριακή ροή του φέροντος αερίου (ή αερίου σάρωσης) που ρέει εξωτερικά της μεμβράνης.



**Σχήμα 37:** Απλοποιημένη απεικόνιση μονάδας διαχωρισμού αερίων τύπου W-K, που φέρει εγκατεστημένη πορώδη μεμβράνη (διάστικτος εσωτερικός αυλός).

Το Ισοζύγιο Μάζας για μόνιμες συνθήκες λειτουργίας, χωρίς την τροφοδότηση αερίου σάρωσης είναι:

$$N_F = N_P + N_R$$

$$\frac{Q_F P_F}{RT_F} = \frac{Q_P P_P}{RT_P} + \frac{Q_R P_R}{RT_R} \quad (61)$$

και για ισοθερμοκρασιακή λειτουργία ( $T_F = T_P = T_R$ ), ισχύει:

$$Q_F P_F = Q_P P_P + Q_R P_R \quad (62)$$

Στην περίπτωση ταυτόχρονης τροφοδότησης αδρανούς αερίου σάρωσης στην πλευρά του διερχόμενου αερίου της μεμβράνης, λαμβάνεται:

$$N_F + N_{inert} = (N_P + N_{inert}) + N_R \quad (63)$$

Το Μοριακό Ισοζύγιο για το  $H_2$  συμβολίζεται ως εξής:

$$N_{H_2F} = N_{H_2P} + N_{H_2R}$$

$$Y_{H_2F} \cdot N_F = Y_{H_2P} \cdot N_P + Y_{H_2R} \cdot N_R \quad (64)$$

$$Y_{H_2F} = Y_{H_2P} \cdot \lambda_P + Y_{H_2R} \cdot \lambda_R$$

και το αντίστοιχο για το συστατικό X είναι:

$$N_{XF} = N_{XP} + N_{XR}$$

$$Y_{XF} \cdot N_F = Y_{XP} \cdot N_P + Y_{XR} \cdot N_R \quad (65)$$

$$Y_{XF} = Y_{XP} \cdot \lambda_P + Y_{XR} \cdot \lambda_R$$

όπου  $\lambda_P = N_P / N_F$  το κλάσμα της τροφοδοσίας που διέρχεται (ανακτάται) από τη μεμβράνη (ρεύμα διερχόμενου αερίου) και  $\lambda_R = N_R / N_F$  το συμπληρωματικό του δηλαδή το ρεύμα της τροφοδοσίας που παραμένει (συγκρατείται) στην πλευρά της μεμβράνης που αντιστοιχεί στην τροφοδοσία (ρεύμα συγκρατούμενου αερίου).

Για τις συστάσεις των διαφόρων ρευμάτων αερίου ισχύει:

Τροφοδοσία:	$Y_{H_2F} + Y_{XF} = 1$	
΄διερχόμενο΄ αέριο:	$Y_{H_2P} + Y_{XP} = 1$	(66)
΄συγκρατούμενο΄ αέριο:	$Y_{H_2R} + Y_{XR} = 1$	

### 4.3 Διάγραμμα Αναπαράστασης Διαχωρισμού Αερίων Συστατικών και Αξιολόγηση Αποτελεσματικότητας

Στο Σχήμα 38α παρουσιάζεται ένα τετραγωνικό διάγραμμα (γραφική αναπαράσταση των μοριακών ισοζυγίων σε έναν W-K όγκο ελέγχου) στο οποίο μπορούν να αποτυπωθούν κατά ενιαίο τρόπο τα αποτελέσματα διαχωρισμού μιγμάτων αερίων λόγω της εκλεκτικής διέλευσής των από μεμβράνες και να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα του διαχωρισμού.

Ειδικότερα, η σύσταση του ρεύματος τροφοδοσίας,  $Y_{H_2F}$  και  $Y_{XF}$ , στην είσοδο της διάταξης W-K αναπαρίσταται στους άξονες AD και BC του τετραγωνικού διαγράμματος ABCD. Στους οριζόντιους άξονες DC και AB σημειώνονται αντίστοιχα: το κλάσμα  $\lambda_P = DI$  και το συμπληρωματικό του  $\lambda_R = (1-\lambda_P) = NB (=IC=JF)$ .

Η σύσταση του ρεύματος διερχόμενου αερίου,  $Y_{H_2P}+Y_{XP}=1$  (ή ως ποσοστό της τροφοδοσίας  $\lambda_P=Y_{H_2P}\cdot\lambda_P+Y_{XP}\cdot\lambda_P$ ) και αυτή που αντιστοιχεί στο ρεύμα συγκρατηθέντος αερίου,  $Y_{H_2R}+Y_{XR}=1$  (ή ως ποσοστό της τροφοδοσίας  $\lambda_R=Y_{H_2R}\lambda_R+Y_{XR}\cdot\lambda_R$ ), σημειώνονται επίσης στο Σχήμα 38α.

Η *Περιοχή Λειτουργίας* για τον εκλεκτικό διαχωρισμό αερίων, απαρτίζεται από το σύνολο των ανεξάρτητων σημείων λειτουργίας μέσα και πάνω στις πλευρές του παραλληλογράμμου (DHFG). Η τελευταία διαιρείται σε δυο υπο-περιοχές ως εξής. Το άνω ήμισυ (τρίγωνο DFG) που περιλαμβάνει σημεία λειτουργίας για *ενισχυμένη ανάκτηση του 'επιθυμητού' συστατικού*,  $H_2$  στο ρεύμα διερχόμενου αερίου και το κάτω ήμισυ (τρίγωνο DHF) με σημεία λειτουργίας για *ενισχυμένη ανάκτηση του συστατικού X* (αντίστροφος διαχωρισμός, αν η διαπερατότητα της μεμβράνης για το συστατικό X είναι υψηλότερη εκείνης για το  $H_2$ ).

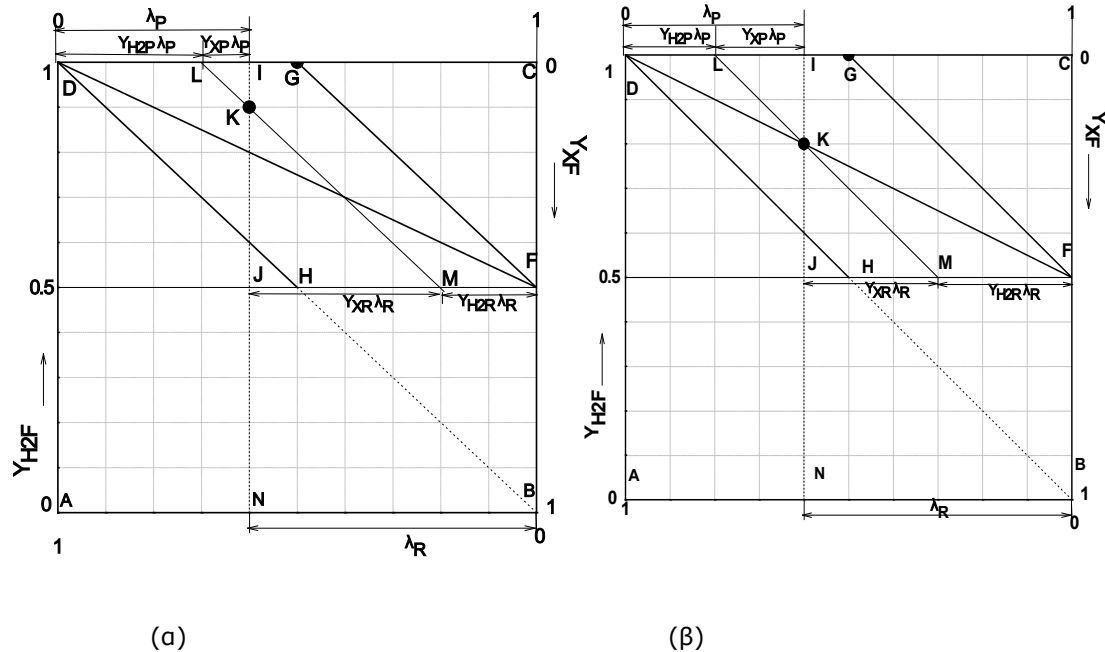
Για να γίνει κατανοητή η λειτουργία του προτεινόμενου διαγράμματος και να διερευνηθεί η χρησιμότητά του, εξετάζεται ο διαχωρισμός ενός μίγματος αερίων με σύσταση τροφοδοσίας  $Y_{H_2F}=Y_{XF}=0.50$  όπως σημειώνεται στους κάθετους άξονες του σχετικού διαγράμματος του Σχήματος 38α. Η διαγώνιος DF διαιρεί το παραλληλόγραμμο DHFG (συνολική περιοχή λειτουργίας) σε δυο ίσα τριγωνικά τμήματα: DGF και DHF.

Επιλέγουμε **τυχόν σημείο λειτουργίας K στο τρίγωνο DGF**. Το σημείο αυτό αντιπροσωπεύει την κατάσταση διαχωρισμού του επιλεγμένου αρχικού μίγματος ως εξής: Δυο ευθύγραμμο τμήματα IJ και LM διέρχονται από το K. Το πρώτο είναι κάθετο στον οριζόντιο άξονα DC στο σημείο I και προσδιορίζει τα κλάσματα  $\lambda_P=DI$  και  $\lambda_R=JF$  κατανομής της τροφοδοσίας μεταξύ των δυο ρευμάτων εξόδου της διάταξης W-K. Το δεύτερο ευθύγραμμο τμήμα είναι παράλληλο προς τη διαγώνιο DB του τετραγώνου ABCD και καθορίζει τη σύσταση, ως ποσοστό της τροφοδοσίας, των δυο κλασμάτων του αερίου μετά το διαχωρισμό:

$$Y_{H_2P}\cdot\lambda_P+Y_{XP}\cdot\lambda_P=DL+LI=\lambda_P \quad (\text{ρεύμα διερχόμενου αερίου}) \quad \text{και}$$



$Y_{H_2R} \cdot \lambda_R + Y_{XR} \cdot \lambda_R = JM + MF = \lambda_R$  (ρεύμα συγκρατηθέντος αερίου). Από τη σύγκριση γεωμετρικών στοιχείων του διαγράμματος είναι προφανής η αλήθεια των σχέσεων:  $\lambda_P + \lambda_R = Y_{H_2F} + Y_{XF} = 1$ ,  $Y_{H_2P} \cdot \lambda_P + Y_{H_2R} \cdot \lambda_R = Y_{H_2F}$  και  $Y_{XP} \cdot \lambda_P + Y_{XR} \cdot \lambda_R = Y_{XF}$  όπως προβλέπεται από τα ισοζύγια μάζας.



**Σχήμα 38:** Διαχωρισμός δυαδικών μιγμάτων αερίων  $H_2X$  ( $X$ :  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  ή μίγμα τους) με τη χρήση μεμβρανών σε διάταξη W-K. (α) Σχηματική αναπαράσταση μοριακών ισοζυγίων (τεράγωνο ABCD). **DFG**: περιοχή λειτουργίας ενισχυμένης διπερατο-εκλεκτικότητας  $H_2$  (desired perm-selective component) και **DHF**: περιοχή ενισχυμένης διπερατο-εκλεκτικότητας συστατικού  $X$ . **K**: τυχόν σημείο λειτουργίας διεργασίας διαχωρισμού. **G**: σημείο λειτουργίας για ιδανικό (100%) διαχωρισμό των αερίων συστατικών. (β) Σημεία λειτουργίας επί της διαγωνίου **DF** αντιπροσωπεύουν σύσταση αερίου στα ρεύματα εξόδου ίδια με εκείνη του αερίου τροφοδοσίας (μηδενική πρόοδος στο διαχωρισμό των αερίων).

Εξετάζουμε στη συνέχεια τις συνθήκες διαχωρισμού για επιλεγμένες θέσεις του σημείου λειτουργίας  $K$ . Από τα γεωμετρικά στοιχεία του διαγράμματος του Σχήματος 38α μπορεί εύκολα να διαπιστωθεί ότι όλα τα σημεία της διαγωνίου  $DF$  αντιπροσωπεύουν λειτουργία μηδενικού διαχωρισμού π.χ. **αν το  $K$  συμπίπτει με το  $D$**  τότε  $\lambda_P = 0$  (ή  $\lambda_R = 1$ ) που σημαίνει ότι η μεμβράνη είναι αδιαπέρατη στα συγκεκριμένα αέρια και στις επιλεγμένες συνθήκες.

Όταν **το  $K$  ταυτίζεται με το  $F$**  τότε το 100% του αερίου διέρχεται από την μεμβράνη (δηλ.  $\lambda_P = 1$  (ή  $\lambda_R = 0$ )). Προφανώς χωρίς να επιτελεστεί διαχωρισμός.

Στη γενική περίπτωση που **το  $K$  συμπίπτει με οποιοδήποτε σημείο της πλευράς  $DF$**  (Σχήμα 38β) τότε  $\lambda_P < 1$  και  $\lambda_R < 1$ ,  $\lambda_P / \lambda_R = KI / KJ$  (ομοιότητα τριγώνων  $DKI$  και  $KJF$ ) και  $Y_{XP} \cdot \lambda_P = KI$ ,  $Y_{XR} \cdot \lambda_R = KJ$  (τα τρίγωνα  $LIK$  και  $KJF$  είναι ισοσκελή). Από τις σχέσεις αυτές προκύπτει ότι  $Y_{XP} = Y_{XR}$  και από το Ι.Μ.:  $Y_{XP} \cdot \lambda_P + Y_{XR} \cdot \lambda_R = Y_{XF}$  συνάγεται ότι  $Y_{XP} = Y_{XF}$ , δηλ.  $Y_{XP} = Y_{XR} = Y_{XF}$  που σημαίνει ότι το εξεταζόμενο σημείο λειτουργίας αντιπροσωπεύει κατάσταση λειτουργίας μηδενικού διαχωρισμού συστατικών.

Για λειτουργία στο σημείο G ισχύουν οι σχέσεις:  $Y_{XP} \cdot \lambda_P = Y_{H2R}$   $\lambda_R = 0$ ,  $Y_{H2P} \cdot \lambda_P = Y_{H2F}$  και  $\lambda_P = Y_{H2F}$  οπότε  $Y_{H2P} = 1$ , δηλαδή πλήρης διαχωρισμός του  $H_2$  στο ρεύμα 'διελθόντος' αερίου ενώ το συστατικό X παραμένει στο ρεύμα 'συγκρατούμενου' αερίου. Με όμοια ανάλυση διαπιστώνεται ότι σημεία λειτουργίας κατά μήκος της γραμμής DG αφορούν ροή καθαρού  $H_2$  στο ρεύμα 'διερχόμενου' αερίου, ενώ μέρος του  $H_2$  τροφοδοσίας παραμένει στο ρεύμα του 'συγκρατούμενου' αερίου σε ποσοστό που βαίνει μειούμενο όσον το σημείο λειτουργίας μετατοπίζεται από το D στο G.

Αν και ο διαχωρισμός, στα όρια της περιοχής λειτουργίας, αξιολογείται άμεσα από τα στοιχεία του διαγράμματος, προκύπτει η ανάγκη του ποσοτικού προσδιορισμού της απόδοσης για σημεία λειτουργίας K εντός της περιοχής. Η διαπίστωση αυτή οδήγησε στην ανάπτυξη ενός αριθμητικού δείκτη αξιολόγησης όπως περιγράφεται στη συνέχεια. Ο δείκτης αυτός συσχετίζεται με σχετικά συμβατικά μεγέθη όπως η έκταση της ανάκτησης αερίου μέσω της μεμβράνης και η εκλεκτικότητα του διαχωρισμού του  $H_2$ .

#### 4.4. Ορισμός Δείκτη Απόδοσης Διαχωρισμού Μίγματος Αερίων

Με την κατάλληλη προσαρμογή της εξίσωσης (1) της βιβλιογραφικής αναφοράς [Androutsopoulos, 1986] που αναφέρεται στην εφαρμογή της διεργασίας 'επίπλευσης αφρού' στο φυσικό διαχωρισμό δειγμάτων κονιοποιημένου ορυκτού άνθρακα σε ένα κλάσμα εμπλουτισμένο σε στοιχειακό άνθρακα (concentrate, non wetting phase) από εκείνο που είναι πλούσιο σε ανόργανα συστατικά (τέφρα, tailings, wetting phase), διαμορφώνεται η ακόλουθη εμπειρική συσχέτιση ενός Δείκτη Απόδοσης Διαχωρισμού Αερίων Συστατικών  $S_D$  (Direct Separation Index) που πραγματοποιείται σε διάταξη W-K και μόνιμες συνθήκες ροής (Παράρτημα I).

$$S_D = 1 - 4 \left( \frac{N_{H2F}}{N_F} \frac{N_{XP}}{N_F} + \frac{N_{H2R}}{N_F} \frac{N_{XF}}{N_F} \right) \quad (67)$$

που απλοποιείται στη σχέση:

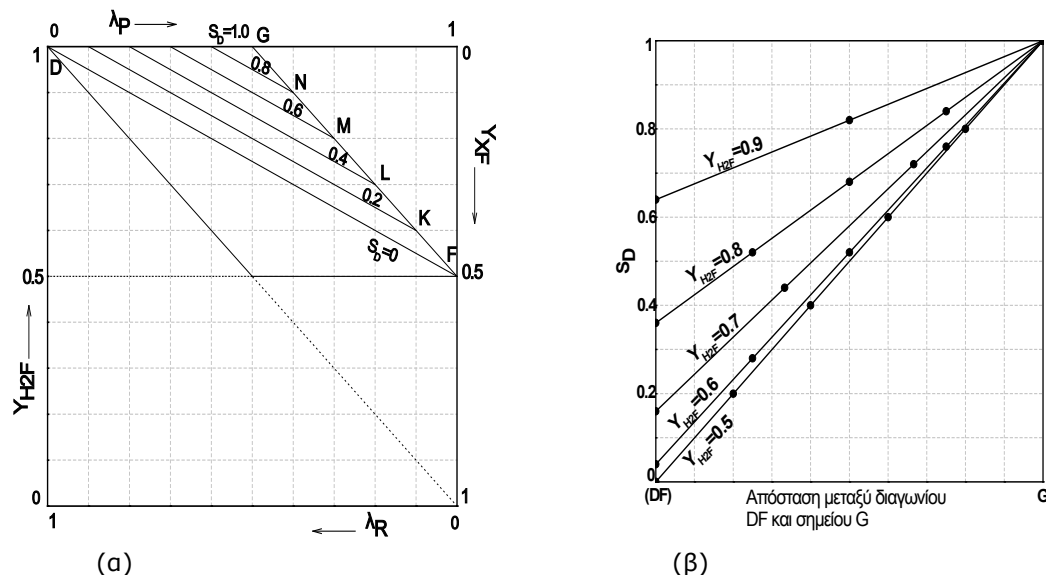
$$S_D = 1 - 4 (\gamma_{\frac{H_2}{F}} \cdot \gamma_{\frac{X}{F}} \cdot \gamma_{\frac{R}{F}} + \gamma_{\frac{H_2}{R}} \gamma_{\frac{H2F}{F}} \cdot \gamma_{\frac{F}{F}}) \quad (68)$$

Ο Δείκτης  $S_D$  μηδενίζεται, ( $S_D = 0$ ) για ισομοριακό δυαδικό μίγμα αερίων ( $Y_{H2F} = Y_{XF} = 0.50$ ) και μεγιστοποιείται ( $S_D = 1$ ) για πλήρως διαχωρισμένα συστατικά ( $Y_{H2P} = Y_{XP} = 1$ ). Σε κάθε σημείο στην περιοχή λειτουργίας DGF του Διαγράμματος του Σχήματος 38α αντιστοιχεί μια τιμή του  $0 \leq S_D \leq 1$ , ενδέχεται όμως μια ομάδα σημείων λειτουργίας να χαρακτηρίζονται από ενιαία τιμή δείκτη  $S_D$ . Προφανώς ισχύει:  $S_{DS}(Y_{H2FS}) = S_{DD}(Y_{H2FD} = 1 - Y_{H2FS})$ , Πίνακες 8 και 10.

#### 4.5 Εντοπισμός Γραμμών Ενιαίας Αποτελεσματικότητας Διαχωρισμού

Με γνωστή τη σύσταση τροφοδοσίας του αερίου μίγματος π.χ.  $Y_{H_2F}=0.5$  μπορούμε να προσδιορίσουμε τα Σημεία Λειτουργίας Ενιαίας Αποτελεσματικότητας Διαχωρισμού στο σχετικό διάγραμμα διαχωρισμού (Σχήμα 39α) και να υπολογίσουμε τις τιμές του δείκτη  $S_D$  (Παράρτημα Ι). Στο ίδιο παράρτημα παρατίθεται απόδειξη της ύπαρξης γραμμών ενιαίου δείκτη απόδοσης διαχωρισμού.

Στο Σχήμα 39α σημειώνονται τα ευθύγραμμα τμήματα σταθερής αποτελεσματικότητας διαχωρισμού, παράλληλα προς την πλευρά DF. Τα τμήματα αυτά είναι διατεταγμένα σε ίσο-απέχοντα σημεία (F-G) επί της απόστασης μεταξύ της διαγωνίου DF ( $S_{D,min}$ ) και του σημείου G ( $S_{D,max}=1$ ) και διαπιστώθηκε γραμμική μεταβολή του δείκτη  $S_D$  με την απόσταση (Σχήμα 39β).



**Σχήμα 39:** (α) Προσδιορισμός γραμμών σταθερής αποτελεσματικότητας διαχωρισμού  $S_D$  για σύσταση τροφοδοσίας  $Y_{H_2F}=0.5$ . (β) Γραφική αναπαράσταση της γραμμικής μεταβολής του δείκτη  $S_D$  με την απόσταση που χωρίζει τη διαγώνιο DF (γραμμή ελάχιστου διαχωρισμού) και του σημείου G (σημείο λειτουργίας ιδανικού διαχωρισμού), με παράμετρο τη σύσταση της τροφοδοσίας,  $Y_{H_2F}$ .

Στο Παράρτημα Ι (Σχήμα I-2 (a-e)) παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα απόδοσης διαχωρισμού για διαφορετικές συστάσεις αερίου τροφοδοσίας ( $Y_{H_2F}=0.6$ ,  $Y_{H_2F}=0.7$ ,  $Y_{H_2F}=0.8$  και  $Y_{H_2F}=0.9$ ), καθώς και οι αντίστοιχες τιμές του δείκτη  $S_D$  στα διάφορα σημεία λειτουργίας.

**Πίνακας 8:** Στοιχεία σύστασης & κατάστασης διαχωρισμού μιγμάτων (Σχήμα 39β).

α/α μίγματος αερίων $H_2X$	1	2	3	4	5
Σύσταση αερίου, $Y_{H_2FS}$	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90
$Y_{H_2FD}$	(0.50)	(0.40)	(0.30)	(0.20)	(0.10)
$S_D=S_{DD}=S_{DS}$	0.00	0.04	0.16	0.36	0.64

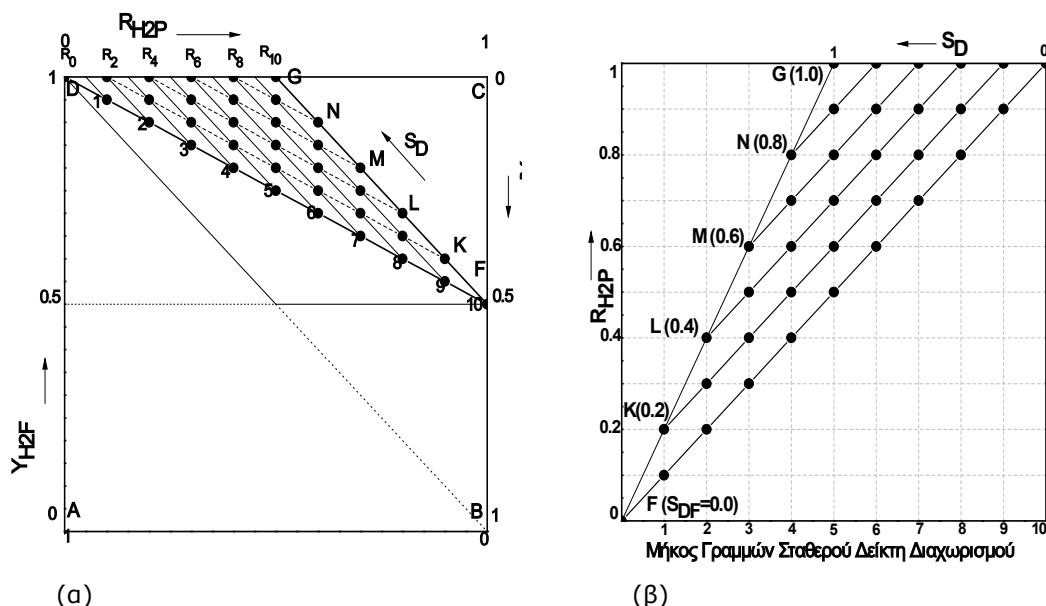
Από στοιχεία που προέρχονται από διαγράμματα αντίστοιχα με αυτό του Σχήματος 39α αλλά αναφέρονται σε διαφορετικές συστάσεις αερίου τροφοδοσίας (Σχήμα (I-2, a-e), Παράρτημα I) προκύπτουν τα αποτελέσματα του Πίνακα 8 που παρουσιάζονται στο Σχήμα 39β απ' όπου διαπιστώνεται η γραμμική μεταβολή του  $S_D$  με την απόσταση της DF από το G.

#### 4.6 Προσδιορισμός Γραμμών Ενιαίου Βαθμού Ανάκτησης $H_2$

Η ανάκτηση του  $H_2$  (επιθυμητό, χρήσιμο συστατικό με συγκριτικά μεγάλη διαπερατότητα μέσω μεμβρανών έναντι των άλλων συστατικών) στο ρεύμα 'διελθόντος' αερίου ορίζεται από τη σχέση:

$$R_{H2P} = \frac{N_{H2P}}{N_{H2F}} = \frac{Y_{H2P} \cdot N_P}{Y_{H2F} \cdot N_F} \Rightarrow R_{H2P} = \frac{Y_{H2P}}{Y_{H2F}} \cdot \overline{P} \quad (69)$$

Σύμφωνα με τον ορισμό αυτό μπορούμε να εντοπίσουμε εύκολα τα σημεία λειτουργίας ίσου βαθμού ανάκτησης  $H_2$  στο γράφημα αναπαράστασης του διαχωρισμού αερίων και να υπολογίσουμε τα αντίστοιχα αριθμητικά δεδομένα (Σχήμα 40α).



**Σχήμα 40:** (α) Προσδιορισμός γραμμών ενιαίου βαθμού ανάκτησης  $H_2$ , ( $R_0 = 0.0$ ,  $R_2 = 0.2$ ,  $R_4 = 0.4$ ,  $R_6 = 0.6$ ,  $R_8 = 0.8$ ,  $R_{10} = 1.0$ ). Σύγκριση με τις γραμμές (F-G διάστικτες) ενιαίου δείκτη αποτελεσματικότητας διαχωρισμού:  $S_{DF}=0.0$ ,  $S_{DK}=0.2$ ,  $S_{DL}=0.4$ ,  $S_{DM}=0.6$ ,  $S_{DN}=0.8$ ,  $S_{DG}=1.0$ . (β) μεταβολή του βαθμού ανάκτησης  $R_{H2P}$  κατά μήκος των γραμμών ενιαίου δείκτη  $S_D$ . Σύσταση τροφοδοσίας:  $Y_{H2F}=0.5$ .

Στο Σχήμα 40α σημειώνονται με βέλη οι γενικές κατευθύνσεις αύξησης των  $R_{H2P}$  και  $S_D$ . Οι συνεχείς γραμμές αντιπροσωπεύουν τις γραμμές ενιαίου βαθμού ανάκτησης  $H_2$   $R_{H2P}$ , ενώ οι εστιγμένες, τις γραμμές ενιαίου δείκτη αποτελεσματικότητας διαχωρισμού  $S_D$ . Στο Σχήμα 40β παρουσιάζεται η μεταβολή του βαθμού ανάκτησης  $R_{H2P}$  κατά μήκος των γραμμών ενιαίου δείκτη αποτελεσματικότητας διαχωρισμού  $S_D$ .

Στο Παράρτημα I (Σχήμα I-3(a-d)) παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα ανάκτησης  $H_2$  για διαφορετικές συστάσεις αερίου τροφοδοσίας. Επίσης παρατίθεται η απόδειξη της υπόθεσης ότι σημεία λειτουργίας επί ορισμένης ευθείας παράλληλης προς την πλευρά  $DB$  χαρακτηρίζονται από ενιαία τιμή βαθμού ανάκτησης  $H_2$   $R_{H2P}$ .

#### 4.7 Εντοπισμός Γραμμών Ενιαίας Τιμής Εκλεκτικότητας Διαχωρισμού $H_2$

Η εκλεκτικότητα διαχωρισμού του  $H_2$  έναντι άλλων αερίων κατά τη ροή μέσω μεμβρανών ορίζεται στην παρούσα εργασία ως εξής.

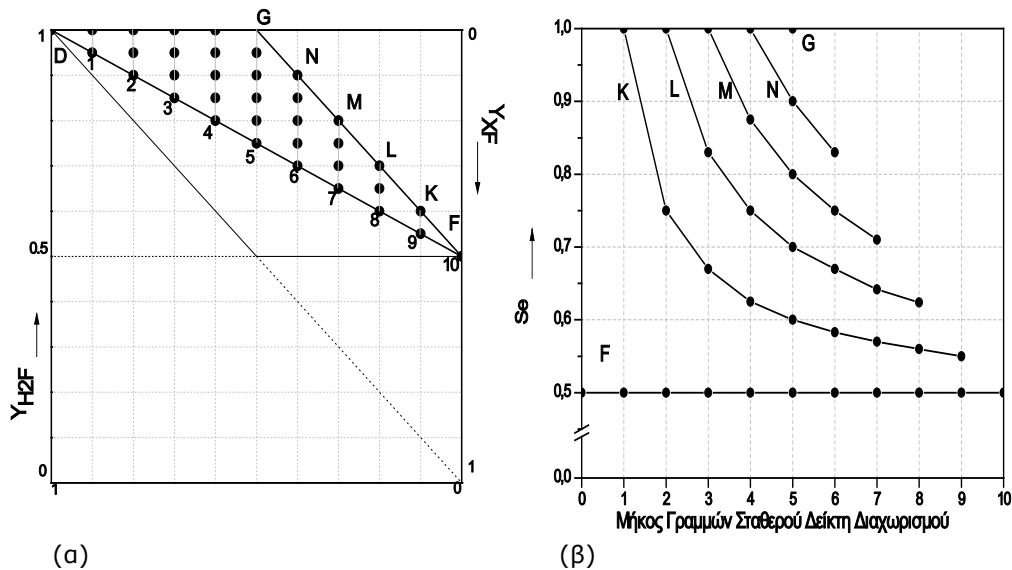
$$Se = \frac{N_{H2P}}{N_{XP} + N_{H2P}} = \frac{Y_{H2P} \cdot N_P}{Y_{XP} \cdot N_P + Y_{H2P} \cdot N_P} = \frac{Y_{H2P}}{Y_{XP} + Y_{H2P}} \Rightarrow Se = Y_{H2P} \quad (70)$$

Για πρακτικούς λόγους η εκλεκτικότητα μπορεί να υπολογισθεί από τη σχέση:

$$Se = \frac{Y_{H2P} \cdot \lambda_p}{(Y_{XP} + Y_{H2P}) \cdot \lambda_p} \Rightarrow Se = \frac{Y_{H2P} \cdot \lambda}{\lambda} \quad (71)$$

Στο Παράρτημα I παρουσιάζονται οι αποδείξεις της ύπαρξης γραμμών λειτουργίας ίσης εκλεκτικότητας διαχωρισμού καθώς και της γραμμικής μεταβολής της  $Se$  κατά μήκος της καθέτου από τυχόν σημείο  $N$  της διαμέτρου  $DF$  προς την πλευρά  $DC$  (Σχήμα 41a). Στο Σχήμα 41a σημειώνονται τα σημεία λειτουργίας διαχωρισμού αερίων στα οποία υπολογίζονται οι τιμές εκλεκτικότητας διαχωρισμού του  $H_2$  που παρατίθενται στον Πίνακα 9. Από τις τιμές αυτές διαπιστώνεται ότι η  $Se$  αυξάνει γραμμικά κατά μήκος των ευθυγράμμων τμημάτων που άγονται από οιονδήποτε σημείο της ευθείας  $DF$  κάθετα προς τον άξονα  $DC$ .

Όταν το ίχνος της καθέτου μετατοπίζεται στο διάστημα  $DG$  η εκλεκτικότητα λαμβάνει τη μέγιστη τιμή,  $Se=1$  για τα σημεία λειτουργίας επί του  $DG$ . Πέραν του διαστήματος αυτού η  $Se$  μειώνεται προοδευτικά προς την ελάχιστη τιμή της, χαρακτηριστική των σημείων λειτουργίας που βρίσκονται πάνω στην  $DF$ . Τα στοιχεία αυτά οδηγούν στην εύρεση των καμπυλών μεταβολής της εκλεκτικότητας κατά μήκος των γραμμών σταθερού δείκτη διαχωρισμού (Σχήμα 41β) ως και των ευθειών σταθερής εκλεκτικότητας (Σχήμα 42).

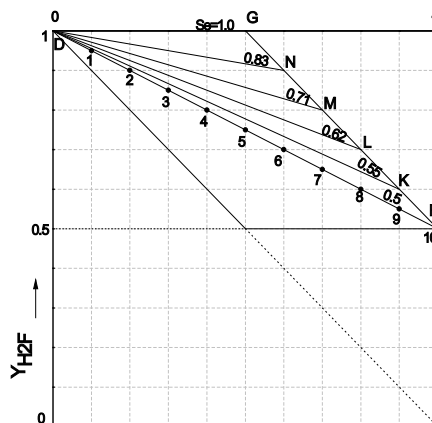


**Σχήμα 41:** (α) Σημεία λειτουργίας για υπολογισμό της εκλεκτικότητας διαχωρισμού  $H_2$  (Πίνακας 9). Γραμμική αύξηση της εκλεκτικότητας επί των γραμμών που άγονται από την DF καθέτως προς τον άξονα DC. (β) μεταβολή της  $S_e$  κατά μήκος των γραμμών σταθερού  $S_D$ .

**Πίνακας 9:** Τιμές εκλεκτικότητας διαχωρισμού  $H_2$  σε καθορισμένα σημεία λειτουργίας του γραφήματος αναπαράστασης του διαχωρισμού αερίων μιγμάτων.

		Διαδοχικά Σημεία Λειτουργίας επί της Διαγωνίου DF										
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$S_{eF}$	-	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
$S_{eK}$	-	1.00	0.75	0.67	0.625	0.60	0.583	0.57	0.56	0.55	-	-
$S_{eL}$	-		1.00	0.84	0.75	0.70	0.67	0.642	0.624	-	-	-
$S_{eM}$	-			1.00	0.875	0.80	0.75	0.71	-	-	-	-
$S_{eN}$	-				1.00	0.90	0.83	-	-	-	-	-
$S_{eG}$	-					1.00	-	-	-	-	-	-

Στο Παράρτημα I (Σχήμα I-6 (a-e)) παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής της εκλεκτικότητας  $S_e$  για διάφορες συστάσεις μίγματος τροφοδοσίας και δίνονται οι διάφορες τιμές εκλεκτικότητας για κάθε γραμμή σταθερής εκλεκτικότητας.



**Σχήμα 42:** Γραμμές σταθερής εκλεκτικότητας. Σημεία λειτουργίας μέγιστης εκλεκτικότητας  $S_e=1$  βρίσκονται στο ευθύγραμμο τμήμα DG και σημεία ελάχιστης εκλεκτικότητας βρίσκονται επί της πλευράς DF. Σύσταση τροφοδοσίας  $Y_{H_2F}=0.5$ .

#### 4.8 Συσχέτιση Εκλεκτικότητας Se με το βαθμό διαχωρισμού $a_{AB}$

Ο βαθμός διαχωρισμού δύο συστατικών ενός μίγματος ορίζεται ως (μεταφορά εξίσωσης (10)):

$$a_{AB} = \frac{Y_{AP}/Y_{BP}}{Y_{AF}/Y_{BF}} \quad (72)$$

Το μειονέκτημα της σχέσης (70) είναι ότι δεν ορίζεται για πλήρη διαχωρισμό αερίων (100%), αφού  $Y_{BP} \rightarrow 0$  και συνεπώς  $a_{AB} \rightarrow \infty$ .

Η κλασματική εκλεκτικότητα Se δίνεται από τη σχέση (μεταφορά εξίσωσης (11)):

$$Se_A = \frac{Y_{AP}}{(Y_A + Y_B)_P} \Rightarrow Se_A = Y_{AP} \quad (73)$$

επειδή  $Y_{AP} + Y_{BP} = 1$

Θεωρώντας δυαδικό μίγμα  $H_2X$  όπου  $A \equiv H_2$  και  $B \equiv X$  ισχύει:

$$a_{H_2X} = \frac{Y_{H_2P}/Y_{XP}}{Y_{H_2F}/Y_{XF}} = \frac{Y_{H_2P}}{Y_{H_2F}} \cdot \frac{Y_{XF}}{Y_{XP}} = \frac{Y_{H_2P} \cdot (1 - Y_{H_2F})}{Y_{H_2F} \cdot (1 - Y_{H_2P})}$$

$$\alpha_{H_2X} = \frac{Se_{H_2} (1 - Se_{H_2})}{Se_{XF} (1 - Se_{XF})} \quad (74)$$

ή επιλυόμενη ως προς  $Se_{H_2P}$  προκύπτει:

$$Se_{H_2P} = \frac{\alpha_{H_2X} \cdot Se_{XF}}{1 + (\alpha_{H_2X} - 1) \cdot Se_{XF}} \quad (75)$$

#### 4.9 Συσχέτιση του Δείκτη Αποτελεσματικότητας με τον Βαθμό Ανάκτησης και την Εκλεκτικότητα Διαχωρισμού του $H_2$

Ο δείκτης  $S_D$  υπολογίζεται από τη σχέση:

$$S_D = 1 - 4(Y_{XF} \cdot Y_{H_2R} \cdot \lambda_R + Y_{H_2F} \cdot Y_{XP} \cdot \lambda_P)$$

που τροποποιείται περαιτέρω αν λάβουμε υπόψη ότι:

$$Y_{XF} = 1 - Y_{H_2F} \quad \text{και} \quad Y_{XP} = 1 - Y_{H_2P} \quad \text{και} \quad Y_{H_2R} \cdot \lambda_R = Y_{H_2F} - Y_{H_2P} \cdot \lambda_P$$

και προκύπτει η σχέση:

$$S_D = 1 - 4 \cdot Y_{H_2F} \cdot [1 - (Y_{H_2P} \cdot \lambda_P / Y_{H_2F}) - Y_{H_2F} + \lambda_P] \quad (76)$$

Ισχύουν επίσης οι σχέσεις:

$$R_{H_2P} = Y_{H_2P} \cdot \lambda_P / Y_{H_2F} \quad \text{και} \quad Se = Y_{H_2P} \quad (77)$$

και συνεπώς:

$$R_{H_2P} = \frac{Se \cdot \lambda_P}{Y_{H_2F}} \Leftrightarrow Se = \frac{R_{H_2P} \cdot Y_{H_2F}}{\lambda_P} \quad (78)$$

Από τις εξισώσεις (76), (77) και (78) προκύπτει:



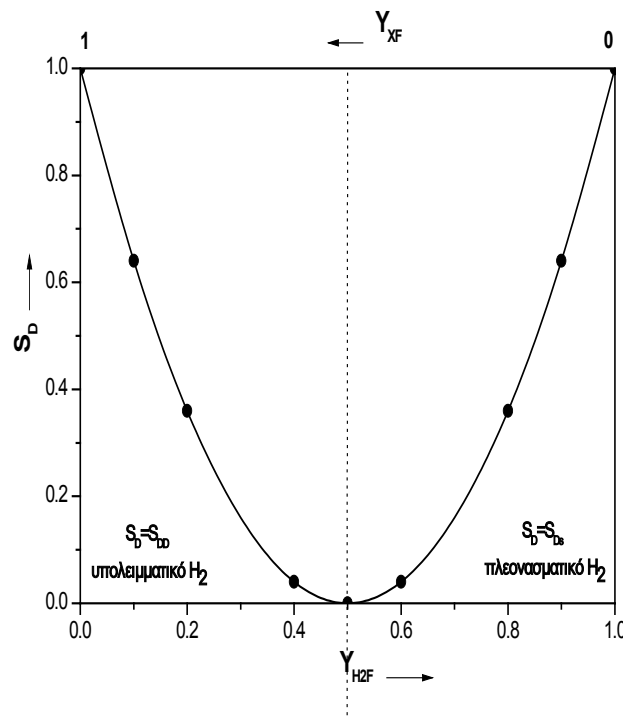


$$S_D = 1 - 4 \cdot Y_{H2F} \cdot [1 - Y_{H2F}] \quad (80)$$

Από την εξίσωση (80) υπολογίζονται οι τιμές του Πίνακα 10 για διάφορες συστάσεις τροφοδοσίας. Το διάγραμμα μεταβολής του δείκτη  $S_D$  για τις διάφορες τιμές τροφοδοσίας (Πίνακας 10) παρουσιάζεται στο Σχήμα 44.

**Πίνακας 10:** Τιμές δείκτη απόδοσης διαχωρισμού  $S_D$  για διάφορες συστάσεις τροφοδοσίας  $Y_{H2F}$

$Y_{H2F}$	0	0.1	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	0.9	1
$Y_{XF}$	1.0	0.9	0.8	0.6	0.5	0.4	0.2	0.1	0
$S_D \equiv S_{DD}$	1	0.64	0.36	0.04	0	-	-	-	-
$S_D \equiv S_{Ds}$	-	-	-	-	0	0.04	0.36	0.64	1

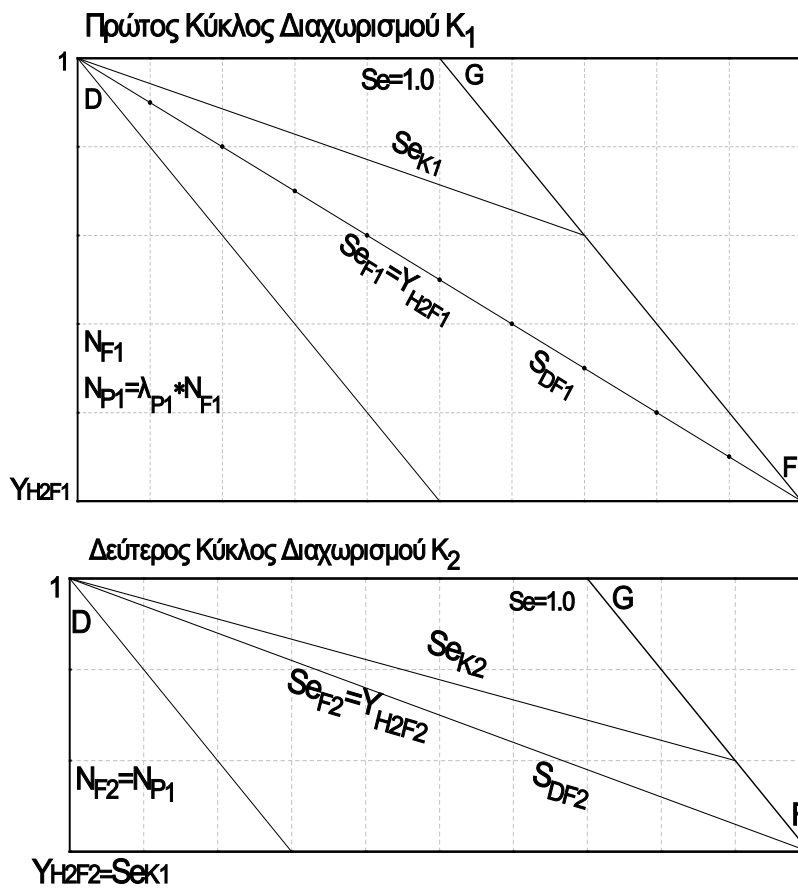


**Σχήμα 44:** Γραφική απεικόνιση του δείκτη απόδοσης  $S_D$  για διάφορες συστάσεις τροφοδοσίας  $Y_{H2F}$ .

#### 4.11 Διαχωρισμός Αερίων Μιγμάτων σε Διαφορετικούς Κύκλους

Ο διαχωρισμός ενός επιθυμητού συστατικού (χρήσιμου για ορισμένη τεχνολογική εφαρμογή), πχ.  $H_2$  από δυαδικό μίγμα αερίων  $H_2X$ , σε διαδοχικά στάδια (κύκλοι διαχωρισμού) αυξανόμενης εκλεκτικότητας παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθόσον σε κάθε στάδιο μπορεί να χρησιμοποιείται διαφορετική μεμβράνη ή διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας. Η διαδοχή έχει την έννοια ότι το ρεύμα 'διελθόντος' αερίου από ορισμένο κύκλο διαχωρισμού μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως τροφοδοσία σε νέα μονάδα διαχωρισμού με στόχο την αύξηση της εκλεκτικότητας. Η γραφική απεικόνιση της λειτουργίας του διαχωρισμού

μίγματος αερίου  $H_2X$  σε δύο κύκλους με τη χρήση τετραγωνικών διαγραμμάτων αξιολόγησης της ποιότητας του διαχωρισμού δίνεται στο Σχήμα 45.



**Σχήμα 45:** Ορισμός διαδοχικών κύκλων διαχωρισμού

Ο δείκτης διαχωρισμού της τροφοδοσίας αυξάνει από κύκλο σε κύκλο. Σε κάθε κύκλο διαχωρισμού, ο συντελεστής απόδοσης διαχωρισμού μπορεί να κυμανθεί μεταξύ των ορίων  $S_{DF}$  και 1.



## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ, ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΣ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ**

#### **1.1 Εισαγωγή**

Στο πειραματικό μέρος παρουσιάζονται τα εξής:

- i. Η διάταξη και οι συνθήκες ανοδίσωσης καθώς και οι επακόλουθες κατεργασίες αυλών αλουμινίου για την παρασκευή πορώδων μεμβρανών.
- ii. Οι διατάξεις Wicke-Kallenbach (W-K) και οι συνθήκες ελέγχου της διαπερατότητας των μεμβρανών ανοδικής αλούμινας από αέρια.
- iii. Ο χαρακτηρισμός των μεμβρανών όσο αφορά την πορώδη δομή τους με τη ρόφηση  $N_2$  και την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).
- iv. Συνοπτική περιγραφή του πειραματικού έργου που υλοποιήθηκε.

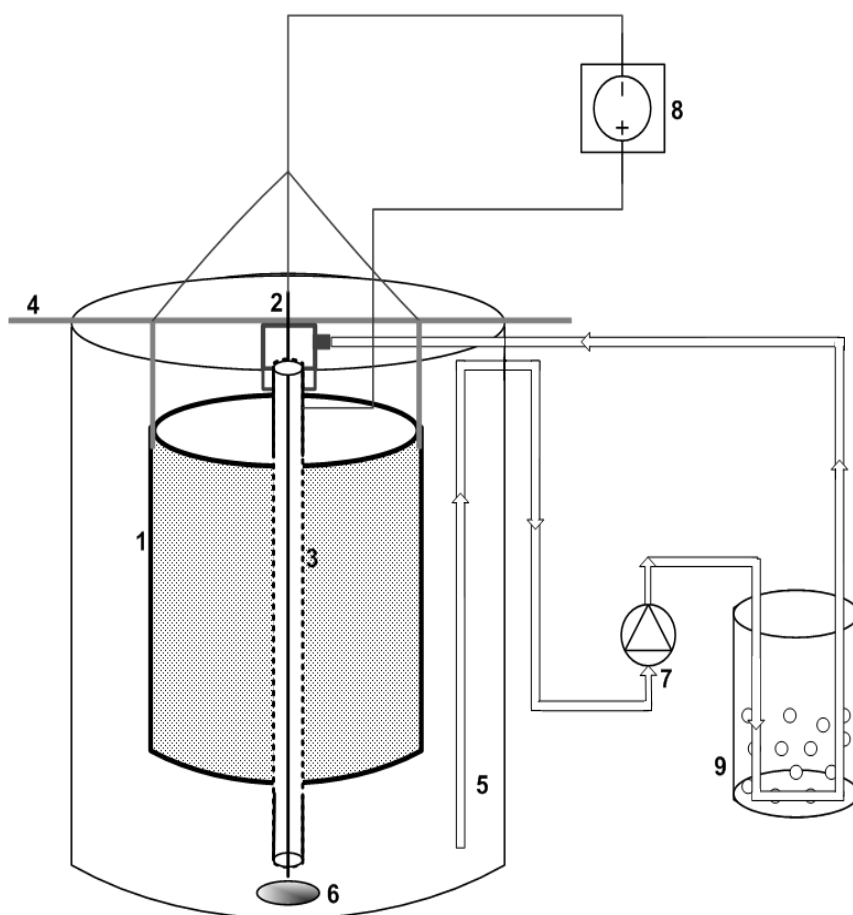
#### **1.2 Διάταξη Ανοδίσωσης και Συνθήκες Λειτουργίας**

Το διάγραμμα ροής της διάταξης ανοδίσωσης που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στο Σχήμα 46 και αποτελείται από ένα κελί (ποτήρι ζέσεως 5 L, Φ18), που περιέχει διάλυμα ηλεκτρολύτη και στο οποίο είναι εγκατεστημένα τα μεταλλικά ηλεκτρόδια. Η ανοδίσωση γίνεται ταυτόχρονα στο εσωτερικό και στο εξωτερικό του αυλού αλουμινίου, που λειτουργεί ως άνοδος. Για την εξωτερική ανοδίσωση χρησιμοποιείται ως κάθοδος ομοαξονικός κύλινδρος από χαλκό μήκους 120 mm, εξωτερικής διαμέτρου 108 mm και πάχους τοιχώματος 2.8 mm. Αντίστοιχα για την εσωτερική ανοδίσωση χρησιμοποιείται ομοαξονικό κυλινδρικό έλασμα χαλκού διαμέτρου 1.65 mm.

Το διάλυμα ηλεκτρόλυσης (ηλεκτρολύτης) αναδεύεται συνεχώς με μαγνητικό αναδευτήρα για να διατηρούνται ομοιόμορφες οι κατανομές θερμοκρασίας  $T$  και συγκέντρωσης  $C$  σε όλο το λουτρό. Λειτουργία σε σταθερή θερμοκρασία στους  $24^{\circ}C$  επιτυγχάνεται με την ανακυκλοφορία του ηλεκτρολύτη σε κλειστό σύστημα ροής που διέρχεται μέσω λουτρού μίγματος πάγου – νερού, όπου και ψύχεται. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται δοσιμετρική αντλία, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 46. Χρησιμοποιείται  $H_2SO_4$  ως διάλυμα ανοδίσωσης σε όλα τα πειράματα, σε συγκέντρωση είτε 12% είτε 5% w/v.

Η τροφοδοσία της διάταξης με συνεχές ρεύμα γίνεται μέσω τροφοδοτικού-σταθεροποιητή έντασης ρεύματος, που παρέχει ενδείξεις έντασης και τάσης. Για σταθερή επιφάνεια ανοδίσωσης αλουμινίου υπολογίζεται η πυκνότητα ρεύματος  $J'$  ( $mA/cm^2$ ). Η ανοδίσωση γίνεται σε συνθήκες σταθερής έντασης ρεύματος. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρίας Thurlby Thandar Instruments

Limited, μοντέλο EX354TV και παρέχει τιμές έντασης από 0 – 4 A και τιμές τάσης από 0 – 35 V.



**Σχήμα 46:** Πειραματική Διάταξη Ανοδίωσης Αυλού Αλουμινίου (1) Κάθοδος (σωλήνας Cu/εξωτερική ανοδίωση), (2) Κάθοδος (έλασμα Cu/εσωτερική ανοδίωση), (3) Άνοδος (αυλός Al), (4) Μονωτικό Στήριγμα Αλουμινίου, (5) Διάλυμα Ηλεκτρόλυσης, (6) Μαγνητικός Αναδευτήρας, (7) Δοσομετρική Αντλία, (8) Σταθεροποιητής Έντασης Ρεύματος και (9) Δοχείο Μίγματος Νερού και Πάγου.

Οι αυλοί αλουμινίου (εμπορικά διαθέσιμοι από την εταιρία Arenal s.a.) που χρησιμοποιούνται έχουν μήκος 200mm, εξωτερική διάμετρο 8mm και πάχος τοιχώματος 1mm.

Οι αυλοί Al αρχικά καθαρίζονται σε υδατικό διάλυμα ακετόνης/νερού με αναλογία όγκων 2/1. Ακολουθεί έκπλυση, ξήρανση στους 120°C για 30 min και μετά καθαρισμός σε υδατικό διάλυμα NaOH 2% wt στους 60°C για 3min, εκ νέου έκπλυση και ξήρανση των αυλών. Το μήκος του αυλού που ανοδιώνεται είναι 100 mm.

Η εσωτερική ανοδίσωση πραγματοποιείται σε όλο το μήκος του αυλού, ενώ η εξωτερική ανοδίσωση γίνεται σε συγκεκριμένα τμήματα της επιφάνειας που είναι συμμετρικά διατεταγμένα (Σχήμα 47) Πιο συγκεκριμένα:

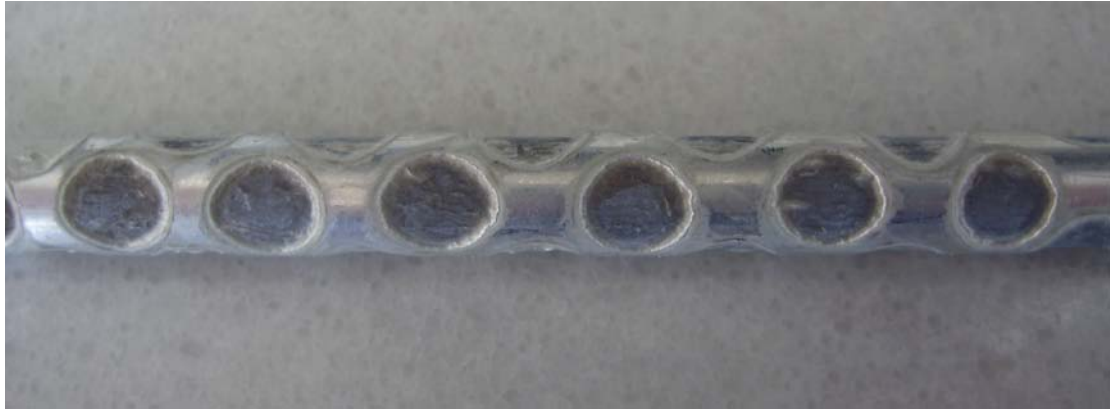
Τα δύο άκρα της εξωτερικής επιφάνειας του αυλού αλουμινίου (5 cm από το κάθε άκρο του σωλήνα) καλύπτονται με ειδικό θερμοσκληρυνόμενο υλικό ώστε να εμποδίζεται η ανοδίσωσή τους και να διευκολύνεται η ασφαλής στήριξη του αυλού κατά την τοποθέτησή του στη διάταξη W-K καθώς και για να εξασφαλίζεται η καλή στεγάνωση. Στην υπόλοιπη εξωτερική επιφάνεια τοποθετείται προστατευτικό κάλυμμα θερμοσκληρυνόμενου υλικού που φέρει συμμετρικά διατεταγμένα κυκλικά ανοίγματα (παράθυρα) που διασφαλίζει την επιλεκτική ανοδίσωση μέρους της εξωτερικής επιφάνειας του αυλού. Η κυψελωτή αυτή δομή αποτελείται από κύκλους διαμέτρου 7mm έκαστος (συνολικά 34 - 36 κύκλοι). Το κάλυμμα απομακρύνεται μετά την ανοδίσωση, αποκαλύπτοντας το μη ανοδισμένο τμήμα της επιφάνειας, το οποίο διατηρεί το αρχικό του πάχος και υποστηρίζει τη μηχανική αντοχή του αυλού.

Η επικόλληση του θερμοσκληρυνόμενου υλικού γίνεται με θέρμανση του αυλού στους 120°C για 5 min.

Μετά την ανοδίσωση ακολουθεί έκπλυση των αυλών, ξήρανση στους 100°C για 5h και τοποθέτησή τους σε πυριαντήριο. Στη συνέχεια δοκιμάζονται στη διάταξη W-K ώστε να ελεγχθεί η παρουσία διαμπερών πόρων. Αν δεν παρατηρηθεί διάνοιξη, εφαρμόζεται η διεργασία της χημικής κατεργασίας στην εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα.

Οι αυλοί ζυγίζονται πριν και μετά την ανοδίσωση (χωρίς το προστατευτικό κάλυμμα) καθώς και μετά τη χημική κατεργασία και υπολογίζεται η μεταβολή βάρους τους. Οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζονται αναλυτικά στο κεφάλαιο Αποτελέσματα (Πίνακας 12). Στο Σχήμα 47 παρουσιάζονται φωτογραφίες ανοδισμένων αυλών.

Ακολουθεί στοιχειακή χημική ανάλυση μέρους των αυλών πριν και μετά την ανοδίσωση σε μικροσκόπιο σάρωσης με ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς ακτίνων X SEM/EDX της σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ (Αποτελέσματα - Πίνακας 13).



(α)



(β)

**Σχήμα 47:** Φωτογραφίες μεμβρανών ανοδικής αλούμινας (α) κάτοψη των ανοδιωμένων τμημάτων κυκλικής διατομής (β) εστίαση στο σκελετό στήριξης μη ανοδιωμένου αλουμινίου.

### 1.3 Χημική και Υδροθερμική Κατεργασία

Η επόμενη φάση είναι η εφαρμογή *χημικής κατεργασίας* για την απομάκρυνση του αλουμινίου που δεν έχει ανοδιωθεί στην εσωτερική επιφάνεια του αυλού και η παράλληλη απομάκρυνση του στρώματος της μη πορώδους αλούμινας που φράσσει τη βάση των πόρων. Χρησιμοποιείται κατάλληλη διάταξη, όπου διαβιβάζεται διάλυμα  $\text{HCl}/\text{CuCl}_2$ , με συνεχή ανακυκλοφορία από το εσωτερικό μέρος του ανοδιωμένου αυλού [Itoh et al., 1996; Mozalev et al., 2001; Gao et al., 2007; Chen et al., 2007]. Η διάταξη παρουσιάζεται αναλυτικά στο Σχήμα 48. Ακολουθεί έκπλυση και ξήρανση των αυλών για 3 h στους  $120^\circ\text{C}$ .

Οι δοκιμές που έγιναν για να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες χημικής κατεργασίας είναι οι ακόλουθες:

#### A. Δοκιμή

Σύμφωνα με βιβλιογραφία οι βέλτιστες συγκεντρώσεις για τα διαλύματα  $\text{CuCl}_2$  και  $\text{HCl}$  είναι 10% w/v και 0.05 mol/L αντίστοιχα [Itoh et al., 2000]. Στις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής διαπιστώθηκε ότι το διάλυμα αυτό ήταν αρκετά δραστικό με αποτέλεσμα τη

διάρρηξη του σωλήνα σε σύντομο χρονικό διάστημα. Η όλη διαδικασία διαρκούσε περίπου 30 min.

#### B. Δοκιμή

Η απομάκρυνση του μη πορώδους τμήματος της αλούμινας, σύμφωνα με βιβλιογραφικές πηγές, γίνεται με χρήση διαλύματος  $H_2SO_4$ . Συνεχείς και συστηματικές προσπάθειες για διάνοιξη διαμπερών πόρων με τη μέθοδο αυτή δεν έδωσαν ικανοποιητικά και επαναλήψιμα αποτελέσματα και για αυτό το λόγο αναζητήθηκαν εναλλακτικές μέθοδοι, όπως περιγράφονται στη συνέχεια.

#### Γ. Δοκιμή

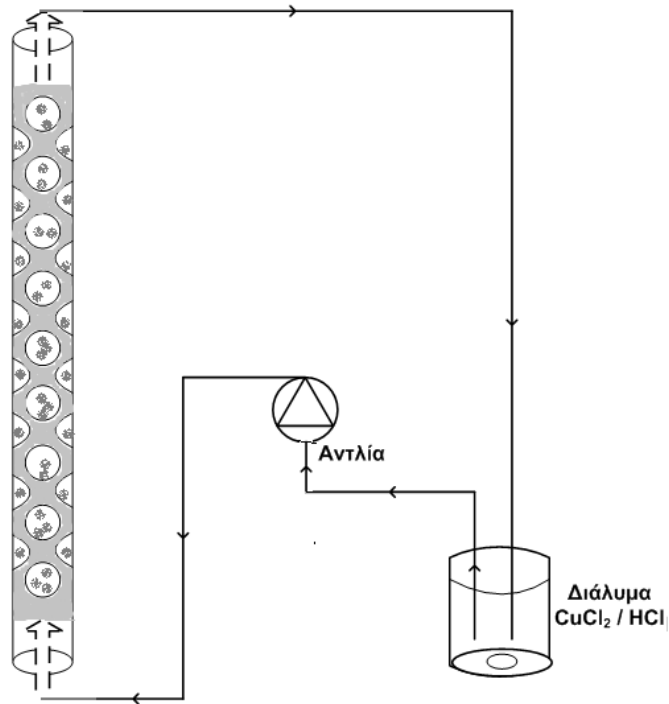
Η επόμενη προσπάθεια αφορούσε την κατεργασία με διάλυμα  $CuCl_2$  (0.05 mol/L)/HCl (10% w/v) χωρίς ανακύκλωση. Το διάλυμα παραμένει στάσιμο κατά μήκος όλης της εσωτερικής επιφάνειας του αυλού για 10 min, ακολουθεί έκπλυση του σωλήνα με απιονισμένο νερό και εκ νέου χρήση διαλύματος  $CuCl_2$ /HCl. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρις ότου παρατηρηθούν διαμπερείς πόροι.

Η προσβολή με τη μέθοδο αυτή ήταν εντονότερη στο μέσο του αυλού και δεν οδηγούσε στην επιθυμητή ομοιογενή δομή διαμπερών πόρων σε όλη την έκταση της επιφάνειας της μεμβράνης.

#### Δ. Δοκιμή

Στη συνέχεια ελαττώνονται οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων. Μετά από δοκιμές βρέθηκε ότι με χρήση διαλύματος  $CuCl_2$  (0.025 mol/L) και HCl (5% w/v) έχουμε εμφάνιση ενδείξεων διαμπερών πόρων κατά μήκος όλου του σωλήνα περίπου 10-30 min μετά την έναρξη της ανακύκλωσης του διαλύματος και η όλη διαδικασία, μέχρι την πλήρη κατάρρευση της δομής του αυλού, διαρκούσε 1-7 h, ανάλογα με τη διάρκεια ανοδίωσης και την πυκνότητα ρεύματος. Η εφαρμογή της μεθόδου αυτής απεδείχθη ικανοποιητική και εφαρμόστηκε στη συνέχεια σε όλες τις πειραματικές δοκιμές.





**Σχήμα 48:** Πειραματική διάταξη χημικής προσβολής της εσωτερικής επιφάνειας ανοδιωμένου σωλήνα,

Η υδροθερμική κατεργασία σε δείγματα ανοδικής αλούμινας απαιτείται για την απομάκρυνση ιόντων ηλεκτρολύτη από τις μικροκρυσταλλικές επιφάνειες των δειγμάτων, την αύξηση της σταθερότητάς τους στο νερό ή το κλείσιμο των πόρων. Επιτυγχάνεται με θέρμανση των δειγμάτων με νερό, ατμούς νερού ή με υδατικά διαλύματα οργανικών και ανόργανων αλάτων. Στη συγκεκριμένη διατριβή η υδροθερμική κατεργασία περιλαμβάνει τη θέρμανση του αυλού σε απιονισμένο νερό στους 100°C για την αντίστοιχη ώρα.

#### 1.4 Διατάξεις και Συνθήκες Μέτρησης Διαπερατότητας Αερίων

- **Απλά Αέρια**

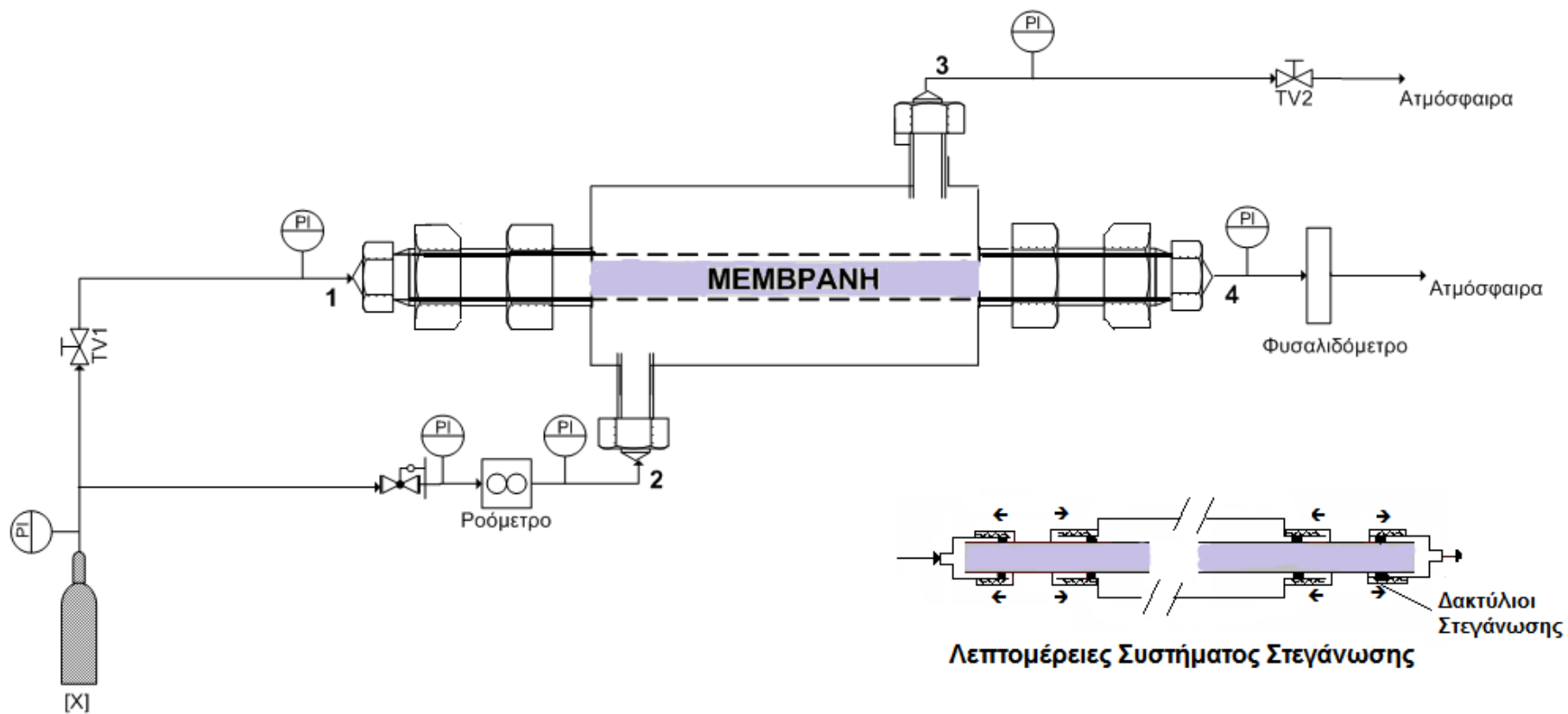
Οι μεμβράνες τοποθετούνται σε ειδική διάταξη τύπου Wicke-Kallenbach (W-K), κατάλληλα κατασκευασμένη για να εξασφαλίζεται η στεγανότητά της και η μη ύπαρξη επικοινωνίας των δυο χώρων εκατέρωθεν της μεμβράνης. Η συσκευή είναι κατασκευασμένη από ανοξείδωτο χάλυβα και αποτελείται από δύο ομοαξονικούς αυλούς. Το κύριο μέρος του εσωτερικού αυλού αποτελείται από τη μεμβράνη ανοδικής αλούμινας και έχει μήκος 10 cm.

Η μέτρηση της διαπερατότητας απλών αερίων (AA) γίνεται με τη μέθοδο του «κλειστού άκρου» (dead-end mode). Το διάγραμμα ροής της διάταξης παρουσιάζεται στο Σχήμα 49. Στο ένθετο του Σχήματος 49 παρουσιάζονται σε μεγέθυνση οι λεπτομέρειες του συστήματος στεγάνωσης των διατάξεων μέτρησης

διαπερατότητας απλών συστατικών και δυαδικών μιγμάτων αερίων. Εφαρμόζεται σταθερή πτώση πίεσης μέσω της μεμβράνης και μετριέται ο ρυθμός ροής του διελθόντος αερίου. Πιο συγκεκριμένα:

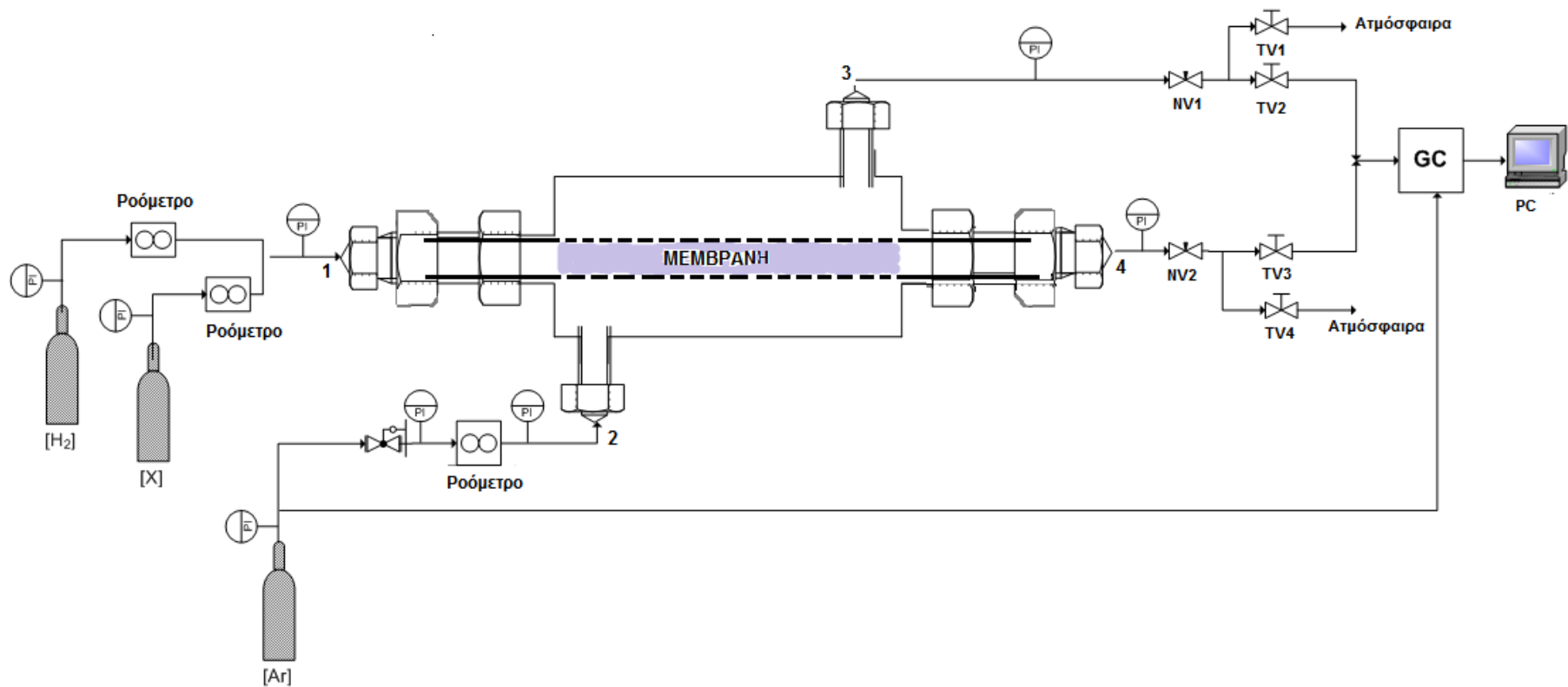
Αρχικά επιβάλλουμε ροή του αερίου μέσα και έξω από τη μεμβράνη και στη συνέχεια κλείνουμε την είσοδο (1) και την έξοδο (3). Αυξάνουμε την πίεση του αερίου στην είσοδο (2) και μετράμε την ογκομετρική παροχή του στην έξοδο (4) με φουσαλιδόμετρο. Η διεργασία επαναλαμβάνεται για διάφορα  $\Delta P$ . Η πίεση στην είσοδο (2) ελέγχεται με μειωτήρα πίεσης, ενώ στην έξοδο του διελθόντος αερίου (4) η πίεση είναι η ατμοσφαιρική. Η μετρούμενη ογκομετρική παροχή (mL/s) μετατρέπεται σε μοριακή παροχή (μοριακός ρυθμός ροής, mol/s) μέσω της καταστατικής εξίσωσης θεωρώντας ιδανική συμπεριφορά αερίων για θερμοκρασία  $T=20^{\circ}\text{C}$  και πίεση  $P=1\cdot 10^5$  Pa. Ο ειδικός *ρυθμός ροής* του αερίου  $J$  ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ) υπολογίζεται διαιρώντας με την επιφάνεια ανοδίσωσης του σωλήνα, ενώ η *ειδική διαπερατότητα*  $\Pi$  ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^2\cdot\text{Pa}^{-1}$ ) διαιρώντας με τη διαφορά πίεσης μέσω της μεμβράνης. Θεωρείται ότι κατά μήκος της μεμβράνης η πτώση πίεσης είναι αμελητέα.

Τα αέρια που μετρήθηκαν στην κάθε μεμβράνη είναι:  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  και  $\text{CO}_2$ . Τα σχετικά αποτελέσματα παρουσιάζονται διαγραμματικά στο κεφάλαιο "Αποτελέσματα-Συζήτηση" ενώ οι πρωτογενείς μετρήσεις διέλευσης των αερίων μέσω των μεμβρανών παρουσιάζονται στο Παράρτημα IV.



**PI:** Ενδεικτικά Πίεσης, **TV:** Βαλβίδα on – off.

**Σχήμα 49:** Διάταξη Wicke–Kallenbach για μέτρηση διαπερατότητας απλών αερίων όπου X: H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>.



**PI:**Ενδεικτικό Πίεσης, **NV:** Βελονοειδής Βαλβίδα, **TV:** Βαλβίδα on - off.

**Σχήμα 50:** Διάταξη Wicke-Kallenbach για διαχωρισμό αερίων μιγμάτων ( $H_2X$  όπου X:  $CH_4$ , CO,  $CO_2$ ). (1) είσοδος του προς διαχωρισμό μίγματος (feed F), (2) είσοδος φέροντος αερίου (sweep S), (3) ρεύμα εξόδου 'διελθόντος αερίου' (permeate P), (4) ρεύμα εξόδου 'συγκρατηθέντος αερίου' (retentate R).

## • **Διαδικά Μίγματα Αερίων**

### *A. Παρουσία φέροντος αερίου*

Γίνονται μετρήσεις διαχωρισμού δυαδικών μιγμάτων (ΔΜ) αερίων ( $H_2/CO$ ,  $H_2/CH_4$  και  $H_2/CO_2$ ) σε  $T=20^\circ C$ , σε διάφορες αναλογίες μίγματος τροφοδοσίας  $Y_{H_2}/Y_i$  και σε διάφορα  $\Delta P$  παρουσία φέροντος αερίου Ar. Η συνολική παροχή του Ar και του μίγματος τροφοδοσίας ρυθμίζεται στα 100 mL/min. Το κλάσμα  $H_2$  στην τροφοδοσία ( $Y_{H_2F}$ ) για κάθε μεμβράνη ρυθμίζεται στις τιμές 0.5 είτε 0.7 είτε 0.8 είτε 0.3. Οι παροχές όλων των αερίων στην είσοδο μετρώνται με ροόμετρα πλωτήρα-ροτάμετρα (Aalborg Instruments and Controls Inc.). Η τροφοδοσία του μίγματος γίνεται από την εσωτερική επιφάνεια της μεμβράνης και τα διερχόμενα αέρια λαμβάνονται στο ρεύμα 'διελθόντος αερίου'. Δείγματα αερίων λαμβάνονται στις δυο εξόδους της διάταξης και προσδιορίζεται η σύστασή τους με αεριοχρωματογράφο GC (Shimadzu GC - 17A) σε τακτά χρονικά διαστήματα. Παράλληλα μετράται η ογκομετρική παροχή και στα δυο ρεύματα εξόδου με φουσαλιδόμετρο. Για τη μέτρηση της πίεσης στα τέσσερα ρεύματα χρησιμοποιήθηκαν μανόμετρα τύπου Bourdon (Wikai, 0 -6 bar). Το διάγραμμα ροής της διάταξης παρουσιάζεται στο Σχήμα 50.

Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται κατά τη μέτρηση μιγμάτων αερίων τριών ή περισσότερων συστατικών (MA).

Οι βαθμονομήσεις των ροόμετρων και του αεριοχρωματογράφου παρουσιάζονται στο Παράρτημα II.

Στο Παράρτημα V δίνονται οι πρωτογενείς μετρήσεις (μοριακές παροχές και μοριακά κλάσματα) διαχωρισμού μιγμάτων αερίων διελθόντος και συγκρατηθέντος ρεύματος.

### *B. Απουσία φέροντος αερίου*

Για τη μέτρηση αυτή χρησιμοποιείται η διάταξη W-K του Σχήματος 50. Ένα μίγμα αερίων γνωστής σύστασης εισάγεται υπό πίεση στο εσωτερικό της μεμβράνης από την είσοδο (1), ενώ η είσοδος (2) διατηρείται κλειστή. Το διελθόν αέριο λαμβάνεται από την έξοδο (3), που βρίσκεται σε ατμοσφαιρική πίεση. Η παροχή του αερίου μετριέται με φουσαλιδόμετρο, ενώ η σύστασή του αναλύεται μέσω αεριοχρωματογράφου GC.

### 1.5 Χαρακτηρισμός Πορώδους Δομής

Οι μεμβράνες που παρασκευάστηκαν υποβλήθηκαν σε δοκιμές χαρακτηρισμού ως εξής:

- **Ρόφηση  $N_2$ :** Από τις ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης και από την προσομοίωση των βρόχων υστέρησης με το μοντέλο CPSM-αζώτου (Corrugated Pore Structure Model), υπολογίζονται τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής των υλικών, όπως η ειδική επιφάνεια, ο όγκος πόρων και η κατανομή μεγέθους πόρων. Οι μετρήσεις γίνονται σε σύστημα Nova-2000 Series Ver.6.11 Quantachrome Corporation στους  $-196^\circ\text{C}$ .
- **Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy SEM):** Η μελέτη της δομής των μεμβρανών (σχήμα και μέγεθος πόρων) έγινε στη Μονάδα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης σε συσκευή JSM – 5600 JEOL του Εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας, Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Οι δύο αυτές μέθοδοι είναι καταστροφικές καθόσον απαιτείται τεμαχισμός του αυλού με συνέπεια να μην διατίθεται για περαιτέρω δοκιμές διαχωρισμού αερίων. Στο Παράρτημα III δίνονται τα πρωτογενή πειραματικά αποτελέσματα ισοθέρμων ρόφησης-εκρόφησης  $N_2$ , η προσομοίωση αυτών με το μοντέλο CPSM, οι αριθμητικές τιμές των παραμέτρων του προτύπου CPSM και η αντίστοιχη κατανομή όγκου πόρων για την κάθε μεμβράνη. Επίσης παρατίθενται οι ηλεκτρονικές μικροφωτογραφίες SEM των δειγμάτων.

### 1.6 Προκαταρκτικός Έλεγχος Μεθόδων Παρασκευής Μεμβρανών Ανοδικής Αλούμινας

Στις πρώτες πειραματικές προσπάθειες που διεξήχθησαν για την παρασκευή μεμβρανών, οι αυλοί αλουμινίου είχαν εξωτερική διάμετρο 10 mm και πάχος 1 mm. Οι αυλοί επεξεργάζονταν μηχανικά στον τόρνο, για να μειωθεί το πάχος τους σε 0.6–0.8mm.

Η ανοδίωση των αυλών γίνεται σε όλο το μήκος της εξωτερικής του επιφάνειας (10 cm του σωλήνα), η οποία όμως οδήγησε σε διάρρηξη αυτού σε σύντομο χρονικό διάστημα.

Η επόμενη προσπάθεια αφορούσε την ταυτόχρονη ανοδίωση δύο αυλών σε ίδια διαλύματα  $H_2SO_4$  και ίδια θερμοκρασία ώστε να ελαττωθεί η πυκνότητα του ρεύματος και ταυτόχρονα να έχουμε δύο αυλούς παρασκευασμένους με τις ίδιες συνθήκες.

Τα προβλήματα που αντιμετωπίζονται στις μεμβράνες αυτές είναι καταρχήν ότι είναι πολύ δύσκολο να επιτευχθούν επαναλήψιμα αποτελέσματα. Η ανομοιογένεια στο πάχος των αυλών λόγω της μηχανικής κατεργασίας των τοιχωμάτων τους καθώς και η όποια ανομοιογένεια του ηλεκτρικού πεδίου οδηγεί σε διάνοιξη οπών στους αυλούς σε διαφορετικά σημεία κάθε φορά, αν και οι συνθήκες ανοδίσωσης και χημικής κατεργασίας είναι ίδιες σε όλα τα πειράματα.

Οι επόμενες προσπάθειες επικεντρώνονται στην ανοδίσωση των αυλών σε όλο το μήκος τους χωρίς μηχανική κατεργασία με τórνο. Η ταυτόχρονη ανοδίσωση δύο αυλών, για επίτευξη μικρότερης πυκνότητας ρεύματος, δεν επιφέρει παρόμοια αποτελέσματα (παρόμοια μεταβολή βάρους και ίδια μεταβολή πάχους στους αυλούς κατά την ανοδίσωση) και συνεπώς εγκαταλείπεται αυτή η προσπάθεια.

Οι κύριες δυσκολίες παρασκευής των αυλών είναι αρχικά η επίτευξη επαναλήψιμων αποτελεσμάτων κατά την ανοδίσωση και επιπλέον η διάνοιξη διαμπερών πόρων με τη χημική κατεργασία. Οι δοκιμές που πραγματοποιούνται για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών χημικής κατεργασίας παρουσιάζονται στην παράγραφο 3 του παρόντος κεφαλαίου.

Παράλληλα γίνονται πειράματα για την μελέτη της επίδραση της θερμοκρασίας ανοδίσωσης. Κατά την ανοδική οξειδωση η θερμοκρασία του λουτρού ανοδίσωσης έφτανε  $\sim 35^{\circ}\text{C}$ . Στη συνέχεια ο ηλεκτρολύτης ανακυκλώνεται, μέσω δοσομετρικής αντλίας, περνώντας μέσα από μίγμα πάγου – νερού όπου και ψύχεται (Σχήμα 46). Με τη διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται λειτουργία σε  $T=24-25^{\circ}\text{C}$ . Διαπιστώθηκε ότι σε χαμηλότερη θερμοκρασία ανοδίσωσης ο σχηματισμός γ-αλούμινας στην εξωτερική επιφάνεια των μεμβρανών είναι εμφανέστερος και ικανοποιητική πορώδης δομή όσον αφορά το μέγεθος και τη μορφολογία των πόρων [Djohan & Amir, 2003].

Για τους προαναφερόμενους λόγους θεωρήθηκε σημαντικό να βρεθεί ένας εναλλακτικός τρόπος για την ανοδίσωση και τη διάνοιξη διαμπερών πόρων. Η αρχική σκέψη είναι η ταυτόχρονη ανοδίσωση της εσωτερικής και εξωτερικής επιφάνειας του αυλού. Με τη διαδικασία αυτή μπορεί να είναι εφικτή και η διάνοιξη διαμπερών πόρων χωρίς να ακολουθήσει η διεργασία της χημικής κατεργασίας. Παράλληλα, θα μειωθεί και η πυκνότητα του ρεύματος, αφού η ανοδίσωση θα γίνεται πλέον σε μεγαλύτερη επιφάνεια.

Όμως όλες οι μεμβράνες που παρασκευάζονται είναι αρκετά μεγάλες σε μήκος (ανοδίζονται 10 cm του αυλού) και η ανοδίσωση γίνεται σε όλο το μήκος τους. Ενώ λοιπόν έχει επιτευχθεί λεπτό και διαμπερές τοίχωμα ανοδικής αλούμινας, οι αυλοί καταστρέφονται κατά την τοποθέτησή τους στη διάταξη W-K. Ακόμα και οι αυλοί που παρασκευάζονται με τη νέα μέθοδο (ταυτόχρονη

εσωτερική και εξωτερική ανοδίσωση) δεν μπορούν να δοκιμαστούν σε δοκιμές διαπερατότητας αερίων διότι καταστρέφονταν κατά την τοποθέτησή τους.

Με βάση τις παραπάνω δυσκολίες αποφασίστηκε η παρασκευή μεμβρανών ανοδικής αλούμινας με βάση τη μέθοδο της ταυτόχρονης εσωτερικής και εξωτερικής επιφάνειας του αυλού. Παράλληλα στην εξωτερική επιφάνεια τοποθετείται προστατευτικό κάλυμμα θερμοσκληρυνόμενου υλικού που φέρει συμμετρικά διατεταγμένα κυκλικά ανοίγματα (παράθυρα) που διασφαλίζει την επιλεκτική ανοδίσωση μέρους της εξωτερικής επιφάνειας του αυλού. Το κάλυμμα απομακρύνεται μετά την ανοδίσωση, αποκαλύπτοντας το μη ανοδιωμένο τμήμα της επιφάνειας, το οποίο διατηρεί το αρχικό του πάχος και υποστηρίζει τη μηχανική αντοχή του αυλού. Η εσωτερική ανοδίσωση γίνεται σε όλο το μήκος του αυλού.

Συμπερασματικά διαπιστώθηκε ότι οι κρίσιμοι παράγοντες που εξασφαλίζουν την παρασκευή μεμβρανών με καλή μηχανική αντοχή, δυνατότητα διαχωρισμού συστατικών και επαναληψιμότητα στην παρασκευή τους είναι συνοπτικά οι εξής: (α) ανοδίσωση της εξωτερικής επιφάνειας σε συγκεκριμένες συμμετρικά διατεταγμένες θέσεις (β) χαμηλή πυκνότητα ρεύματος  $J' < 49 \text{ mA/cm}^2$  και (γ) θερμοκρασία ανοδίσωσης 20-25°C.

### 1.7 Πειραματικό Έργο που Υλοποιήθηκε

Στον Πίνακα 11 αναφέρονται οι πειραματικές συνθήκες ανοδίσωσης, οι επακόλουθες κατεργασίες και οι μετρήσεις χαρακτηρισμού

#### • **Μελέτη της επίδρασης του χρόνου ανοδίσωσης σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας, συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη και πυκνότητας ρεύματος**

Οι συνθήκες ανοδίσωσης που εφαρμόζονται είναι οι ακόλουθες:

- ❖ Πυκνότητα ρεύματος:  $49 \text{ mA/cm}^2$  .
- ❖ Συγκέντρωση διαλύματος  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 12 % w/v
- ❖ Θερμοκρασία ανοδίσωσης:  $T=24^\circ\text{C}$

Ο αρχικός στόχος είναι η εύρεση του μέγιστου χρόνου ανοδίσωσης, ώστε να μην καταστρέφεται ο αυλός. Με διαδοχικές δοκιμές βρέθηκε ότι στις 10h ο αυλός δεν διαλύεται αλλά είναι δύσκολη η επανάληψη της διαδικασίας (η ανοδίσωση αυλού στις ίδιες ακριβώς συνθήκες και για τον ίδιο χρόνο οδηγεί στη δημιουργία οπών). Επομένως επιλέγονται οι **9h** ως ο χρόνος ανοδίσωσης, που μπορούν να επιτευχθούν επαναλήψιμα αποτελέσματα [Πίνακας 11Α]. Ο αυλός, μετά την ανοδίσωση, τοποθετείται στη διάταξη W-K και αφού δεν παρατηρούνται διαμπερείς πόροι υποβάλλεται σε χημική κατεργασία για 4h30min. Γίνονται μετρήσεις απλών αερίων (AA), δυαδικών μιγμάτων (ΔΜ) και μιγμάτων αερίων (ΜΑ) στη W-K.



**Πίνακας 11:** Ανοδίωση Αυλών Αλουμινίου: Συνθήκες Ανοδίωσης (Εσωτερική και Εξωτερική), Χημικής και Υδροθερμικής Κατεργασίας. Κωδικοποίηση Δοκιμών Διαπερατότητας Αερίων (W-K) και Μετρήσεων Χαρακτηρισμού.

ΚΔ <sup>(2)</sup>	Τάση (V)	Χρόνος Κατεργασίας (h)			Μετρήσεις σε W-K	SEM	Ρόφηση N <sub>2</sub>
		A	ΧΚ	ΥΚ			
<i>Α. Διάλυμα ανοδίωσης 12% w/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, πυκνότητα ρεύματος 49 mA/cm<sup>2</sup></i>							
1	11-13	9	-	-	-	ΝΑΙ	ΝΑΙ
2	11-13	9	4.5	-	ΑΑ, ΔΜ	ΝΑΙ	ΝΑΙ
3	11-13	9	4.5	2.0	ΑΑ, ΔΜ	-	ΝΑΙ
4	12-14	8	-	-	-	-	ΝΑΙ
5	12-14	8	4.0	-	ΑΑ, ΔΜ	-	ΝΑΙ
6	11-13	10	-	-	-	-	ΝΑΙ
7	11-13	10	4.0	-	ΑΑ, ΔΜ	-	ΝΑΙ
<i>Β. Διάλυμα ανοδίωσης 5% w/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, πυκνότητα ρεύματος 49 mA/cm<sup>2</sup></i>							
8	13-15	6	-	-	-	-	ΝΑΙ
9	13-15	6	3.25	-	ΑΑ, ΔΜ	-	ΝΑΙ
10	13-15	6	3.25	2	-	-	ΝΑΙ
11	11-13	8	-	-	ΔΜ	-	-
12	11-13	9	-	-	ΑΑ, ΔΜ	--	ΝΑΙ
<i>Γ. Διάλυμα ανοδίωσης 5% w/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, πυκνότητα ρεύματος 30 mA/cm<sup>2</sup></i>							
13	21-24	12	-	-	-	ΝΑΙ	ΝΑΙ
14	21-24	12	7.5	-	ΑΑ, ΔΜ	-	-
<i>Δ. Διάλυμα ανοδίωσης 5% w/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, πυκνότητα ρεύματος 30 mA/cm<sup>2</sup> <sup>(1)</sup></i>							
15	20-23	27	-	-	-	-	ΝΑΙ
16	20-23	27	3	-	ΑΑ, ΔΜ	-	ΝΑΙ
17	20-23	27	3	16	ΑΑ	-	ΝΑΙ

(1) Τα πειράματα αναφέρονται σε ανοδίωση μόνο της εξωτερικής επιφάνειας του σωλήνα.

(2) Συντομεύσεις Τίτλων Στηλών: **ΚΔ:** κωδικός δείγματος, **A:** ανοδίωση, **ΧΚ:** χημική κατεργασία **ΥΚ:** υδροθερμική κατεργασία. Μετρήσεις διαπερατότητας αερίων **ΑΑ:** απλά αέρια, **ΔΜ:** δυαδικά μίγματα

Στη συνέχεια η ίδια μεμβράνη υποβάλλεται σε υδροθερμική κατεργασία για 2h και γίνονται μετρήσεις ΑΑ και ΔΜ στην W-K [**Μεμβράνη M3**]. Τέλος, η μεμβράνη τεμαχίζεται για να μετρηθεί στο ποροσίμετρο.

Παρασκευάζεται νέα μεμβράνη στις ίδιες ακριβώς συνθήκες ανοδίωσης [**M1**], ώστε να μελετηθεί η δομή της στο ποροσίμετρο και στο SEM. Επίσης, παρασκευάζεται μεμβράνη στις ίδιες συνθήκες ανοδίωσης και χημικής κατεργασίας [**M2**], και αφού ελεγχθεί η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων σε μετρήσεις στην W-K, η μεμβράνη τεμαχίζεται προς μέτρηση σε ποροσίμετρο και SEM.

Η επόμενη σειρά πειραμάτων περιλαμβάνει την ανοδίωση αυλών Al για **8h** [**M4**] και **10h** [**M6**] αντίστοιχα και παρατηρούνται οι αλλαγές στην πορώδη δομή με τον χρόνο ανοδίωσης με ποροσίμετρο N<sub>2</sub>. Νέοι αυλοί ανοδιώνονται εκ νέου και επεξεργάζονται χημικά με διάλυμα CuCl<sub>2</sub>/HCl για 4h αντίστοιχα για διάνοιξη διαμπερών πόρων [**M5** και **M7** αντίστοιχα]. Αφού γίνουν οι μετρήσεις AA και ΔM στην W-K για κάθε μεμβράνη, αυτές μετρώνται στο ποροσίμετρο N<sub>2</sub>.

• **Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και πυκνότητας ρεύματος**

Οι συνθήκες ανοδίωσης που εφαρμόζονται είναι οι ακόλουθες [*Πίνακας 11B*]:

- ❖ Πυκνότητα ρεύματος: 49 mA/cm<sup>2</sup> .
- ❖ Συγκέντρωση διαλύματος H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 5 % w/v
- ❖ Θερμοκρασία ανοδίωσης: T=24°C

Ελέγχεται καταρχήν ο χρόνος ανοδίωσης. Στις 10h ο αυλός διαλύεται. Κατά την ανοδίωση σωλήνα για **9h** και μετά από δοκιμή του στη W-K παρατηρείται δημιουργία διαμπερών πόρων, χωρίς επιπλέον χημική κατεργασία [**M12**]. Η μεμβράνη τοποθετείται στη W-K για μετρήσεις AA και ΔM και στη συνέχεια τεμαχίζεται για μέτρηση ρόφησης N<sub>2</sub>.

Για ανοδίωση αυλού για **8h** παρατηρείται και πάλι διάνοιξη διαμπερών πόρων χωρίς χημική κατεργασία [**M11**] και η μεμβράνη τοποθετείται στη διάταξη W-K για μέτρηση ΔM.

Κατά την ανοδίωση για **6h** [**M8**] ο αυλός δεν εμφανίζει διαμπερείς πόρους. Μελετάται η δομή του με ποροσίμετρο N<sub>2</sub>. Ανοδιώνεται νέος αυλός στις ίδιες συνθήκες, ο οποίος επεξεργάζεται χημικά για διάνοιξη διαμπερών πόρων για 4h. Γίνονται μετρήσεις AA και ΔM στην W-K και ακολουθεί υδροθερμική κατεργασία και μέτρηση της μεμβράνης στο ποροσίμετρο N<sub>2</sub> [**M10**]. Παρασκευάζεται εκ νέου μεμβράνη στις ίδιες συνθήκες ανοδίωσης και χημικής κατεργασίας [**M9**] και αφού επιβεβαιώνεται η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων σε πειράματα διαπερατότητας αερίων, το δείγμα μετριέται με ρόφηση N<sub>2</sub>.

• **Μελέτη της επίδρασης της πυκνότητας ρεύματος σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη**

Οι συνθήκες ανοδίωσης που εφαρμόζονται είναι οι ακόλουθες [*Πίνακας 11Γ*]:

- ❖ Πυκνότητα ρεύματος: 30 mA/cm<sup>2</sup> .
- ❖ Συγκέντρωση διαλύματος H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 5 % w/v
- ❖ Θερμοκρασία ανοδίωσης: T=24°C

Ελέγχεται ο χρόνος ανοδίωσης. Ύστερα από διαδοχικά πειράματα βρίσκεται ότι για χρόνο ανοδίωσης 12 h δεν καταστρέφεται ο αυλός. Δεν δημιουργούνται διαμπερείς πόροι και ακολουθεί χαρακτηρισμός του αυλού με ποροσιμετρία N<sub>2</sub> και SEM [**M13**]. Στη συνέχεια ανοδιώνεται εκ νέου αυλός στις ίδιες ακριβώς συνθήκες και μετά από χημική κατεργασία αυτού για 7h30min [**M14**] ακολουθούν μετρήσεις AA και ΔM στη διάταξη W-K και τεμαχισμός του αυλού προς μέτρηση στο ποροσίμετρο.

- **Εξωτερική Ανοδίωση Αυλού**

Από όλες τις παραπάνω προσπάθειες φαίνεται ότι με την ταυτόχρονη ανοδίωση της εσωτερικής και εξωτερικής επιφάνειας του αυλού αλουμινίου είναι πολύ δύσκολη η διάνοιξη διαμπερών πόρων, χωρίς πρόσθετη χημική κατεργασία. Ακόμα και στην περίπτωση που οι αυλοί παρουσιάζουν διαμπερείς πόρους μόνο με ανοδίωση αυτών, δεν είναι εύκολη η εκ νέου παρασκευή τους.

Παράλληλα, με την ταυτόχρονη ανοδίωση το ρεύμα δεν ισοκατανέμεται στις δύο πλευρές και δεν είναι γνωστή η πυκνότητα ρεύματος στην κάθε πλευρά του σωλήνα. Πραγματοποιείται λοιπόν άλλη μια σειρά πειραμάτων κατά την οποία ανοδιώνεται μόνο η εξωτερική επιφάνεια του σωλήνα (η οποία παρουσιάζει κυψελωτή δομή).

Οι συνθήκες ανοδίωσης που εφαρμόζονται είναι οι ακόλουθες [**Πίνακας 11Δ**]:

- ❖ Πυκνότητα ρεύματος: 30 mA/cm<sup>2</sup> .
- ❖ Συγκέντρωση διαλύματος H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 5 % w/v
- ❖ Θερμοκρασία ανοδίωσης: T=24°C

Για να διατηρηθεί σταθερή η πυκνότητα ρεύματος ελαττώνεται η ένταση ρεύματος. Ο χρόνος ανοδίωσης του σωλήνα είναι 27 h. Η δομή του σωλήνα αυτού μελετάται στο ποροσίμετρο N<sub>2</sub> [**M15**]. Παρόμοιος αυλός ανοδιώνεται στις ίδιες συνθήκες και μετά από μέτρηση αυτού στη διάταξη W-K, εφαρμόζεται διαδοχικά υδροθερμική κατεργασία για 16 h. Το δείγμα αυτό [**M17**] τεμαχίζεται προς μέτρηση στο ποροσίμετρο N<sub>2</sub>.

Παρασκευάζεται μεμβράνη στις ίδιες συνθήκες ανοδίωσης και χημικής κατεργασίας, που αφού διαπιστώνεται ότι δίνει τα ίδια αποτελέσματα κατά τη μέτρησή στη W-K, μετράται στο ποροσίμετρο [**M16**].

• **Εξωτερική Ανοδίωση Αυλού και Διάνοιξη Διαμπερών Πόρων με Ηλεκτρική Μέθοδο**

Γίνεται προσπάθεια να επιτευχθεί η διάνοιξη διαμπερών την ηλεκτρική μέθοδο της αναστροφής πολικότητας, παρακάμπτοντας τη χημική κατεργασία. Ο αυλός αλουμινίου ανοδιώνεται μόνο στην εξωτερική του επιφάνεια. Οι συνθήκες ανοδίωσης είναι:

- ❖ Πυκνότητα ρεύματος:  $100 \text{ mA/cm}^2$  .
- ❖ Συγκέντρωση διαλύματος  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 5 % w/v
- ❖ Θερμοκρασία ανοδίωσης:  $T=24^\circ\text{C}$

Αρχικά επιλέγεται μεγάλη πυκνότητα ρεύματος ( $100 \text{ mA/cm}^2$ ), για να ελεγχθεί η αποτελεσματικότητα της μεθόδου και στη συνέχεια θα εφαρμοστεί σε μικρότερη πυκνότητα ρεύματος ( $30 \text{ mA/cm}^2$ ), ώστε να επιτευχθεί και καλύτερη πορώδη δομή στον σωλήνα. Ως χρόνος ανοδίωσης επιλέγονται οι 6 h (στις 7 h ο αυλός διαλύεται).

Κατά την εφαρμογή της προαναφερόμενης μεθόδου, η τάση ξεκινά από 10V και συνεχώς πέφτει. Όταν η τιμή της φτάσει στα 1.3 V (περίπου σε 1 h) το διάλυμα χρωματίζεται μπλε (πιθανολογείται η παρουσία ενώσεων του χαλκού (άνοδος)). Ο αυλός τοποθετείται στην W-K προς μέτρηση αλλά δεν παρατηρείται διάνοιξη διαμπερών πόρων.

Επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία. Όταν η τιμή της τάσης φτάσει στα 1.3V, αφήνεται ο αυλός περίπου 20h αλλά και πάλι δεν είναι εφικτή η διάνοιξη διαμπερών πόρων.

Η μέθοδος αυτή δεν κατέληξε στη διάνοιξη διαμπερών πόρων.

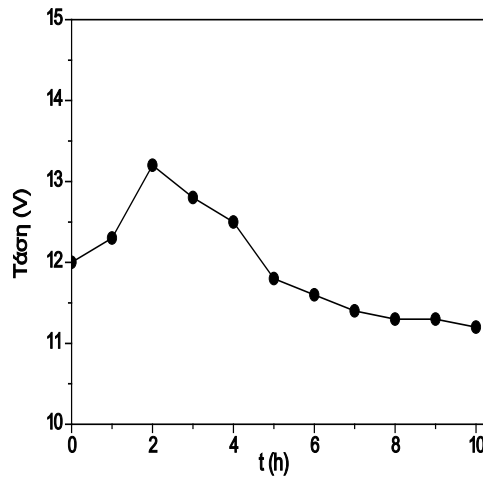


## 2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 2.1 Μεταβολή Τάσης κατά την Ανοδίωση

Η ανοδίωση σε όλα τα πειράματα έγινε σε συνθήκες σταθερής έντασης ρεύματος. Βάσει βιβλιογραφίας [Krishnan, 2005; Sadasivan et al., 2005] η τάση του ρεύματος αρχικά αυξάνει μέχρι μια τιμή που γίνεται η μετάβαση από τη συμπαγή στην πορώδη στιβάδα. Στη συνέχεια η τάση ελαττώνεται και φτάνει σε μια σταθερή τιμή (μόνιμη κατάσταση), που παρατηρείται σχηματισμός πόρων και αύξηση του βάθους τους. Στο Σχήμα 23 (Θεωρητικό μέρος-Κεφάλαιο 3) παρουσιάζεται σχηματικά η μεταβολή της τάσης.

Στο Σχήμα 51 παρουσιάζεται η μεταβολή της τάσης συναρτήσει του χρόνου για τη μεμβράνη M6. Παρόμοια μορφή της καμπύλης παρουσιάζουν όλες οι μεμβράνες.



**Σχήμα 51:** Μεταβολή τάσης με το χρόνο σε συνθήκες σταθερής έντασης ρεύματος για τη M6.

### 2.2 Μεταβολές Βάρους Αυλών κατά την Ανοδίωση και τη Χημική Κατεργασία

Στον Πίνακα 12 παρουσιάζονται οι μεταβολές βάρους για κάθε αυλό κατά την ανοδίωση και κατά τη χημική κατεργασία. Έστω  $w_0$  το αρχικό βάρος του αυλού,  $w_1$  το βάρος του μετά την ανοδίωση και  $w_2$  το βάρος μετά και την χημική κατεργασία.

Η % μεταβολή βάρους κατά την ανοδίωση δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta_1 = 100 \cdot \frac{w_0 - w_1}{w_0}, \text{ ενώ η \% μεταβολή βάρους μετά και τη χημική κατεργασία}$$

$$\text{δίνεται από τη σχέση: } \Delta_2 = 100 \cdot \frac{w_0 - w_2}{w_0}$$

Παρατηρείται ότι έχει επιτευχθεί πολύ καλή επαναληψιμότητα, όσον αφορά τις μεταβολές βάρους, κατά την ανοδίωση αλλά και κατά τη χημική κατεργασία σε όλα τα ζεύγη μεμβρανών που έχουν παρασκευαστεί στις ίδιες συνθήκες.

Για τα ζεύγη μεμβρανών (M4-M5) και (M6-M7) η απόκλιση στις μεταβολές βάρους της ανοδίωσης είναι της τάξης 0.1% και 1.5% αντίστοιχα. Η μεγαλύτερη απόκλιση κατά την ανοδίωση παρουσιάζεται στο ζεύγος μεμβρανών (M13-M14) που είναι ~6%.

**Πίνακας 12:** Μεταβολές βάρους των αυλών κατά την ανοδίωση και τη χημική κατεργασία

Μεμβράνη	W <sub>0</sub> (g)	W <sub>1</sub> (g)	W <sub>2</sub> (g)	% Δ <sub>1</sub>	% Δ <sub>2</sub>
M1	12.40	9.50		23.39	
M2	12.50	9.55	8.60	23.60	31.20
M3	12.40	9.48	8.40	23.55	32.26
M4	12.40	9.82		20.81	
M5	12.19	9.65	8.92	20.84	26.83
M6	12.40	8.99		27.50	
M7	12.28	8.85	8.18	27.93	33.39
M8	12.28	10.13		17.51	
M9	12.40	10.35	9.87	16.53	20.40
M11	12.46	9.49		23.84	
M12	12.57	9.55		25.61	
M13	12.25	9.31		24.00	
M14	12.37	9.21	-	25.55	-
M15	12.40	9.95		19.76	
M16	12.40	9.90	9.58	20.16	22.74
M17	12.35	9.85	9.42	20.24	23.72

Όσον αφορά τη χημική κατεργασία, μπορούν να συγκριθούν οι μεμβράνες (M2-M3) και (M16-M17) που έχουν ανοδιωθεί στις ίδιες συνθήκες και έχουν υποστεί παρόμοια χημική κατεργασία. Η απόκλιση που παρουσιάζουν είναι ~ 3.3 και 4.1% αντίστοιχα. Τα ζεύγη των μεμβρανών αυτών παρουσιάζουν παρόμοια αποτελέσματα και σε πειράματα διαχωρισμού δυαδικών μιγμάτων, όπως αναφέρεται και στο πειραματικό μέρος.

Μια από τις κύριες δυσκολίες που αντιμετωπίστηκαν στην παρασκευή μεμβρανών ανοδικής αλούμινας είναι η επαναληψιμότητα των διαφόρων διεργασιών. Για παράδειγμα μπορεί δυο μεμβράνες να είχαν ανοδιωθεί στις ίδιες συνθήκες και να είχαν εμφανίσει ίδια μεταβολή βάρους, αλλά κατά τη χημική κατεργασία στις ίδιες συνθήκες η μία μεμβράνη να παρουσιάζει ροή αερίων (μέτρηση σε διάταξη Wicke-Kallenbach) και η άλλη για τον ίδιο χρόνο να εμφάνιζε οπές. Η διαφορά αυτή μπορεί να οφειλόταν σε διαφορές στο αρχικό πάχος των

αυλών είτε στο γεγονός ότι η χημική διεργασία δεν είναι μια πλήρως ελεγχόμενη διεργασία.

### 2.3 Στοιχειακή Ανάλυση Αυλών

Πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων αυλού καθαρού αλουμινίου και αλούμινας μετά την ανοδίωση σε μικροσκόπιο σάρωσης με ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ SEM/EDX (Energy Dispersive X-ray Microanalysis). Για το δείγμα καθαρού αλουμινίου και του ανοδιωμένου τμήματος του αυλού προέκυψαν τα ακόλουθα αποτελέσματα (Πίνακας 13).

**Πίνακας 13:** Στοιχειακή ανάλυση αλουμινίου και ανοδιωμένης αλούμινας

Στοιχείο	Al (% wt)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% wt)
Al	91.3	35.8
O	5.5	57.1
C	3.2	-
S	-	5.9
Mg	-	0.6
Si	-	0.6

Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν τη δημιουργία αλούμινας Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Η παρουσία θείου S οφείλεται στη χρήση H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ως ηλεκτρολύτη [Ali et al., 2010].

### 2.4 Αποτελέσματα Ρόφησης N<sub>2</sub>

#### 2.4.1 Σύγκριση Ειδικών Επιφανειών Μεμβρανών με την Εφαρμογή Διαφόρων Μεθόδων

Από τις μετρήσεις ρόφησης N<sub>2</sub> για την κάθε μεμβράνη καταγράφεται η ειδική επιφάνεια των πόρων S<sub>BET</sub>, που υπολογίζεται με την εφαρμογή του λογισμικού που υποστηρίζει τη χρήση του ποροσιμέτρου.

Από την προσομοίωση των βρόχων ρόφησης-εκρόφησης με το πρότυπο CPSM (Παράρτημα III) υπολογίζονται οι τιμές της ειδικής επιφάνειας πόρων S<sub>CPSM</sub> και S<sub>CPSM-fs</sub> που αντανακλούν τον συνυπολογισμό ή όχι της κυρτότητας των πόρων αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές συγκρίνονται με τις αντίστοιχες τιμές S<sub>BET, CPSM</sub>, που υπολογίζονται από τα σχετικά δεδομένα προσομοίωσης των πειραματικών τιμών ρόφησης N<sub>2</sub> με το CPSM. Επίσης, από την προσομοίωση κατά CPSM, προσδιορίζεται ο όγκος πόρων (cm<sup>3</sup>/g) και η μέση διάμετρος πόρων (nm). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 14. Παράλληλα παρουσιάζεται η συσχέτιση της πορώδους δομής με τις συνθήκες ανοδίωσης, χημικής και υδροθερμικής κατεργασίας.



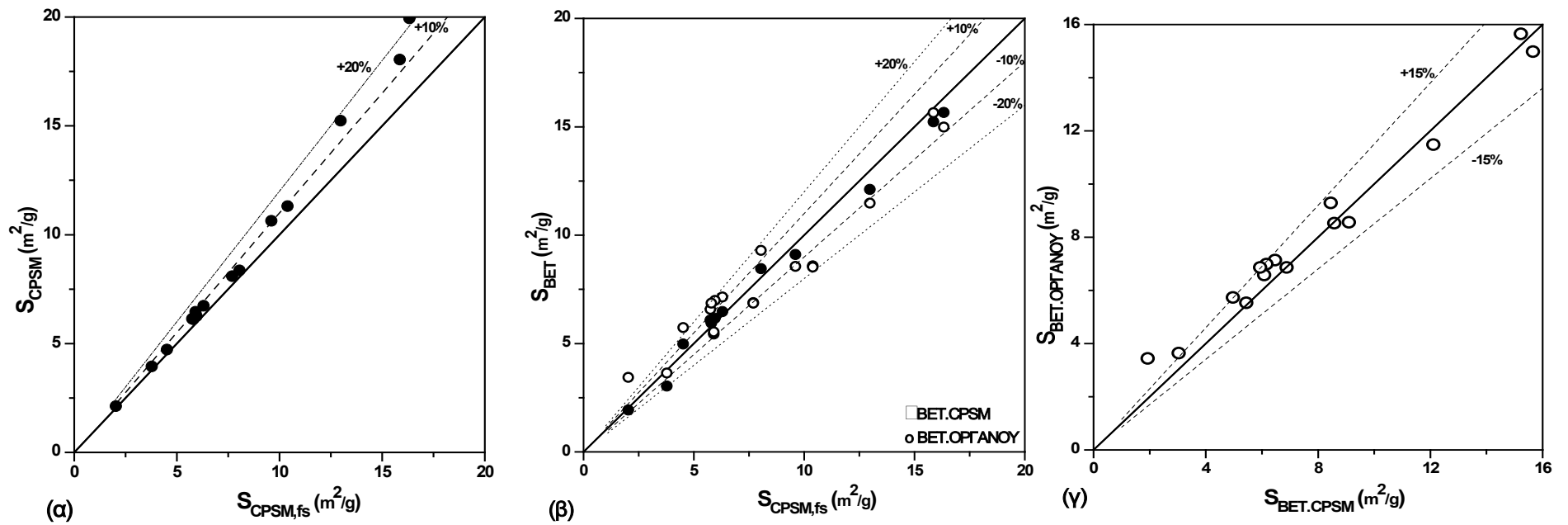
**Πίνακας 14:** Δεδομένα χαρακτηρισμού πορώδους δομής από μετρήσεις ρόφησης N<sub>2</sub>.

ΜΕΜΒΡΑΝΗ	Ειδική Επιφάνεια Πόρων (m <sup>2</sup> /g)				Όγκος Πόρων V <sub>p</sub> (10 <sup>2</sup> cm <sup>3</sup> /g)	Μέση Διάμετρος Πόρων CPSM D <sub>mCPSM</sub> (nm)
	S <sub>CPSM</sub>	S <sub>CPSM f.s.</sub>	S <sub>BET, CPSM</sub>	S <sub>BET, οργανου</sub>		
M1	6.14	5.75	6.08	6.58	1.94	17.27
M2	2.12	2.03	1.93	3.44	0.81	18.75
M3	15.24	12.98	12.11	11.48	1.71	8.21
M4	8.09	7.70	6.88	6.86	3.43	22.77
M5	3.95	3.78	3.04	3.64	1.61	21.51
M6	11.31	10.39	8.58	8.53	3.30	17.48
M7	6.73	6.30	6.47	7.14	1.82	14.06
M8	6.26	5.96	6.16	6.99	2.49	20.94
M9	6.11	5.80	5.94	6.86	1.92	15.84
M10	18.04	15.86	15.23	15.65	2.23	7.07
M11	-	-	-	-	-	-
M12	4.72	4.52	4.97	5.73	1.99	21.84
M13	10.64	9.61	9.10	8.56	2.31	12.17
M14	-	-	-	-	-	-
M15	6.46	5.91	5.44	5.53	1.52	12.87
M16	8.36	8.05	8.45	9.29	3.56	21.82
M17	19.93	16.33	15.66	14.98	1.71	6.34

Από τις τιμές της ειδικής επιφάνειας πόρων S<sub>CPSM</sub> και S<sub>CPSM,fs</sub> (Πίνακας 14) παρατηρείται ότι σε όλες τις περιπτώσεις η τιμή S<sub>CPSM</sub> είναι μεγαλύτερη της αντίστοιχης S<sub>CPSM,fs</sub>. Από το διάγραμμα S<sub>CPSM</sub>-S<sub>CPSM,fs</sub> (Σχήμα 52α) προκύπτει ότι η απόκλιση αυτή S<sub>CPSM</sub> έναντι S<sub>CPSM,fs</sub> αυξάνει προοδευτικά από 5% σε 15% για τιμές S<sub>CPSM,fs</sub> >10 m<sup>2</sup>/g (δεδομένα με έντονο χρώμα στον Πίνακα 14) και μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη επίδραση της κυρτότητα των πόρων, αφού στις περιπτώσεις αυτές η μέση διάμετρος των πόρων είναι D<sub>mean,V</sub> ≤10 nm.

Στο Σχήμα 52β συγκρίνεται η S<sub>CPSM,fs</sub> (όπου θεωρείται επίπεδη επιφάνεια πόρων) με τις αντίστοιχες τιμές S<sub>BET</sub>, δηλαδή την S<sub>BET,ΟΡΓΑΝΟΥ</sub> που αξιοποιεί τα πειραματικά σημεία στο εύρος της περιοχής της BET και την S<sub>BET,CPSM</sub> που για τον υπολογισμό της εφαρμόζεται η ευθεία BET σε τιμές που προκύπτουν από την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με το CPSM.

Η μέθοδος BET είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος υπολογισμού της ειδικής επιφάνειας πορώδων μέσων. Είναι ευκολόχρηστη και τα αποτελέσματά της



**Σχήμα 52:** Σύγκριση ειδικών επιφανειών μεμβρανών όπως υπολογίζονται με την εφαρμογή διαφόρων μεθόδων. Σύγκριση (α)  $S_{CPSM,fs}$  με  $S_{CPSM}$  (β)  $S_{CPSM,fs}$  με  $S_{BET}$  ( $S_{BET,OPTANOY}$  και  $S_{BET,CPSM}$ ) και (γ)  $S_{BET,OPTANOY}$  με  $S_{BET,CPSM}$

προκύπτουν απευθείας από τα πειραματικά δεδομένα. Βρίσκεται εγκατεστημένη σε όλα τα εμπορικά ποροσίμετρα  $N_2$ . Ένα από τα μειονεκτήματά της είναι ότι απαιτείται μια διαδικασία επιλογής του εύρους εφαρμογής της  $P/P_0$  στο οποίο τα πειραματικά δεδομένα δίνουν την καλύτερη ευθεία. Πολλές φορές μικρή μεταβολή του εύρους αυτού με δυσδιάκριτες αλλαγές στην πειραματική ευθεία δίνουν εντελώς διαφορετικά αποτελέσματα.

Επίσης, η μέθοδος BET βασίζεται στη θεώρηση επίπεδης επιφάνειας πόρων. Η υπόθεση αυτή δεν εισάγει αξιοσημείωτα σφάλματα για διαμέτρους πόρων  $D_p > 100 \text{ \AA}$  (10 nm). Αντιθέτως για υλικά με  $D_p < 30-35 \text{ \AA}$ , το σφάλμα μεταξύ  $S_{BET}$  και  $S_{BET,CPSM}$  φτάνει το 30% [Salmas & Androutsopoulos, 2005].

Από τα διάγραμμα του Σχήματος 52β φαίνεται ότι οι τιμές  $S_{BET,CPSM}$  συμφωνούν με τις αντίστοιχες τιμές  $S_{CPSM,fs}$  με σφάλμα  $\pm 10\%$ . Η αντίστοιχη σύγκριση με τις τιμές  $S_{BET,ORGANOY}$  οδηγεί σε μεγαλύτερες αποκλίσεις της τάξης  $\pm 20\%$ .

Συγκρίνοντας τις τιμές  $S_{BET,ORGANOY}$  και  $S_{BET,CPSM}$  προκύπτει ότι μεταξύ των τιμών υπάρχει απόκλιση της τάξης  $\pm 15\%$ . Οι αποκλίσεις αυτές οφείλονται πιθανόν στη διασπορά των πειραματικών σημείων που δεν υφίσταται στα αντίστοιχα δεδομένα προσομοίωσης CPSM.

Στη συνέχεια μελετάται η επίδραση των διεργασιών ανοδίωσης, χημικής και υδροθερμικής κατεργασίας στην πορώδη δομή των μεμβρανών ανοδικής αλούμινας.

#### **2.4.2 Επίδραση Παραγόντων στην Πορώδη Δομή των Μεμβρανών**

##### **• Χημική Κατεργασία**

Τα ζεύγη των μεμβρανών που φανερώνουν την επίδραση της χημικής κατεργασίας είναι (M1-M2), (M4-M5), (M6-M7), (M8-M9) και (M15-M16). Σε όλα τα ζεύγη ο πρώτος αριθμός αντιπροσωπεύει το δείγμα της μεμβράνης που έχει υποστεί μόνο ανοδίωση και ο δεύτερος την αντίστοιχη μεμβράνη που έχει υποστεί ανοδίωση στις ίδιες συνθήκες και στη συνέχεια χημική κατεργασία.

Από τα σχετικά στοιχεία του Πίνακα 14 και από τα δεδομένα ρόφησης  $N_2$  του Σχήματος 53 παρατηρούνται τα εξής: Η χημική κατεργασία (ΧΚ) προκαλεί μείωση της ειδικής επιφάνειας (τιμές  $S_{CPSM}$ ), που οφείλεται κυρίως στη σημαντική μείωση του ειδικού όγκου που υπερσχύει της ενδεχόμενης αύξησης λόγω περιορισμένης μείωσης της μέσης διαμέτρου πόρων  $D_m$  (πχ. ζεύγη μεμβρανών (M1-M2), (M4-M5) και (M6-M7)). Στην περίπτωση του ζεύγους (M8-M9) η ΧΚ προκάλεσε δραστική μείωση ( $\sim 24\%$ ) της  $D_m$  ταυτόχρονα με μείωση του ειδικού όγκου κατά 22.9% με αποτέλεσμα η ειδική επιφάνεια να αυξηθεί οριακά ( $\sim 3\%$ ). Τέλος στο ζεύγος μεμβρανών (M15-M16) με μεγάλο χρόνο ανοδίωσης 27h, η ΧΚ

οδήγησε σε υπερδιπλασιασμό του ειδικού όγκου και παρά τη σημαντική αύξηση της  $D_m$  κατά 70% (από 12.87 σε 21,82 nm), η ειδική επιφάνεια αυξήθηκε κατά ~30%.

- **Υδροθερμική Κατεργασία**

Οι τριάδες των μεμβρανών που μελετώνται για την επίδραση της υδροθερμικής κατεργασίας είναι οι ακόλουθες: (*M1*, *M2* και *M3*), (*M8*, *M9* και *M10*), (*M15*, *M16* και *M17*).

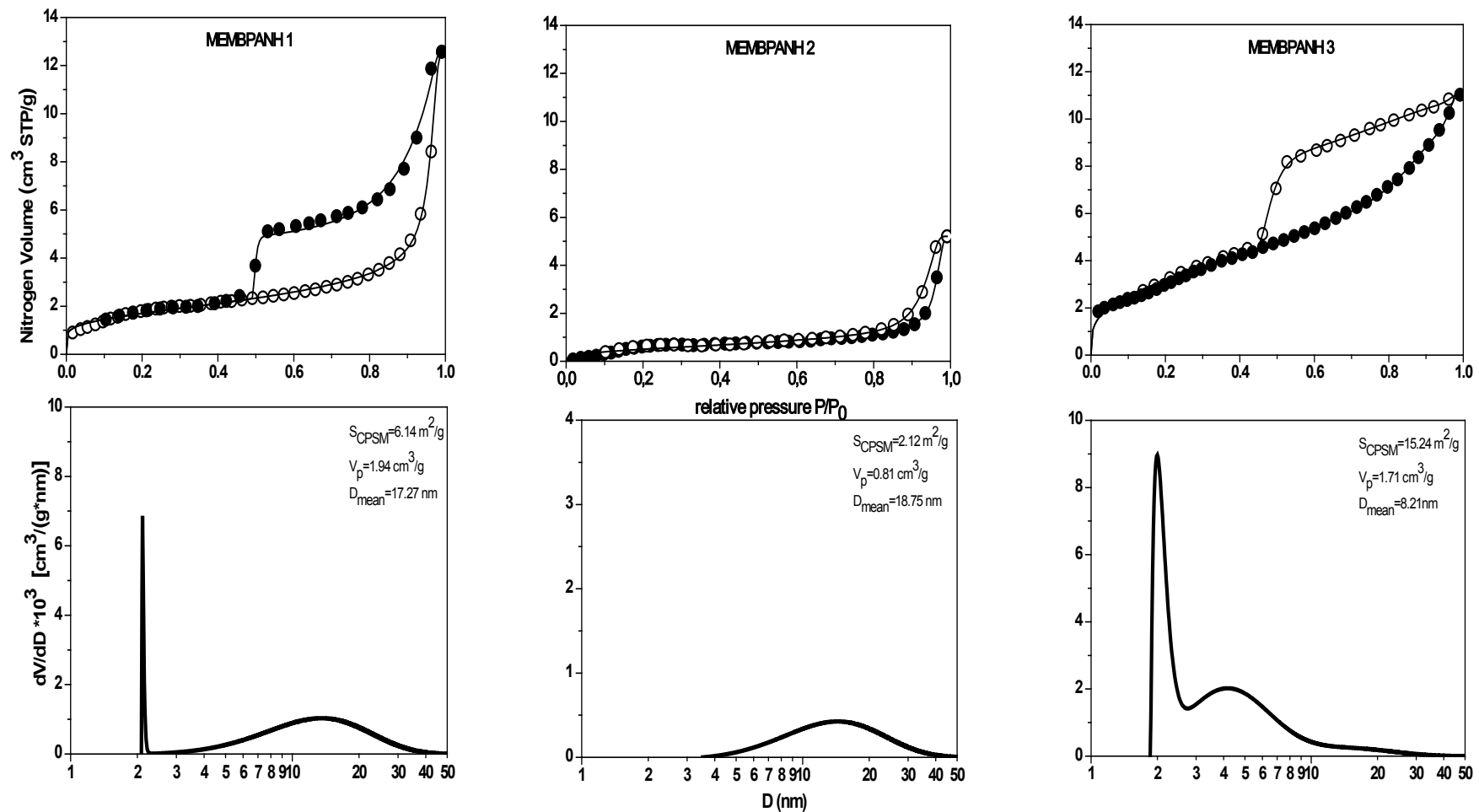
Η *M1* έχει υποστεί ανοδίωση, η *M2* ανοδίωση και χημική κατεργασία, ενώ η *M3* ανοδίωση, χημική και υδροθερμική κατεργασία. Η ίδια σειρά κατεργασιών ισχύει και για τις επόμενες τριάδες μεμβρανών. Οι *M3* και *M10* έχουν υποστεί υδροθερμική κατεργασία για 2h, ενώ η *M17* για 16h. Οι συνθήκες των διεργασιών παρουσιάζονται στον Πίνακα 11.

Στο Σχήμα 53 παρουσιάζονται οι ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης για τις τρεις τριάδες μεμβρανών, η προσομοίωση αυτών με το μοντέλο CPSM και οι αντίστοιχες κατανομές όγκου πόρων.

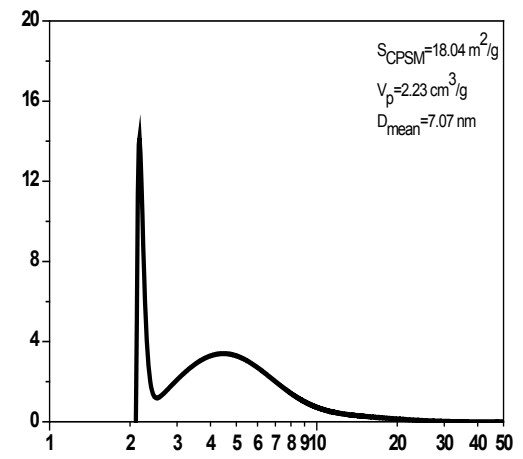
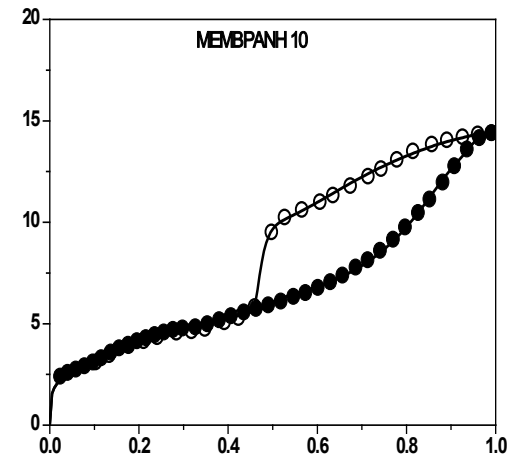
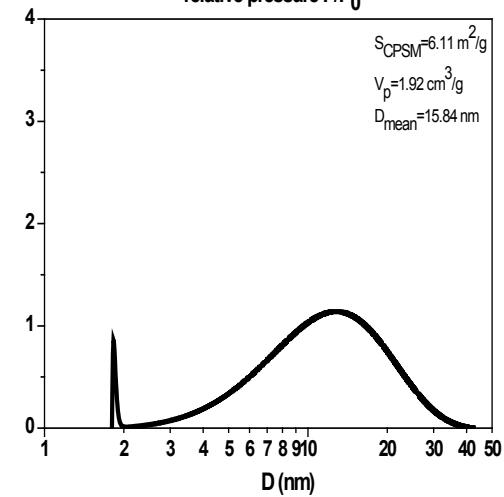
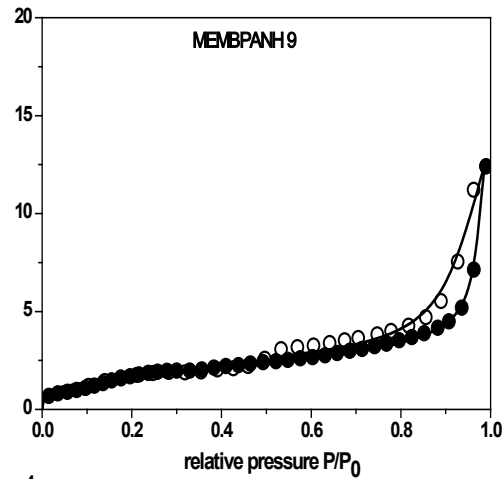
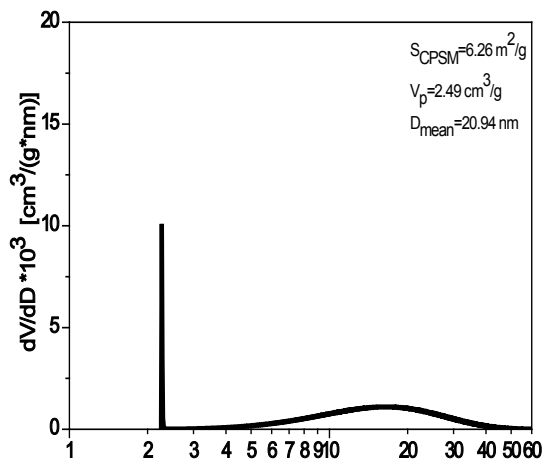
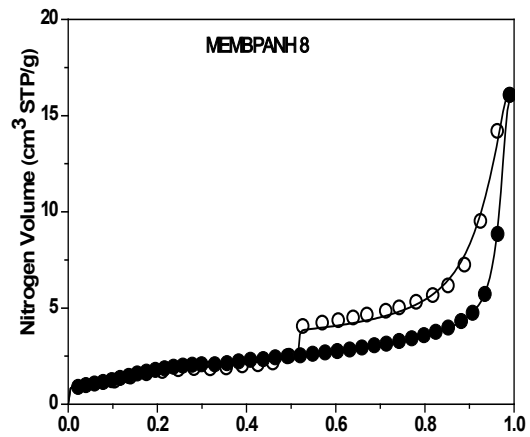
Κατά την υδροθερμική κατεργασία για τα ζεύγη των μεμβρανών (*M2-M3*) και (*M9-M10*), παρατηρείται εκ νέου αύξηση του όγκου των πόρων και ειδικά για το ζεύγος (*M2-M3*) σε ποσοστό ~50%, σημαντική ελάττωση της διαμέτρου των πόρων (από 18.75 σε 8.21 nm για το ζεύγος (*M2-M3*) και από 15.84 σε 7.07 nm για το ζεύγος (*M9-M10*). Ως αποτέλεσμα η ειδική επιφάνεια αυξάνεται δραστικά (από 2.12 σε 12.54 m<sup>2</sup>/g για το ζεύγος (*M2-M3*) και από 6.11 σε 18.04 m<sup>2</sup>/g για το ζεύγος (*M9-M10*)).

Στο ζεύγος μεμβρανών (*M16-M17*) με παρατεταμένη υδροθερμική κατεργασία παρατηρείται ελάττωση της μέσης διαμέτρου κατά ~71% και αύξηση της ειδικής επιφάνειας κατά ~60%, αν και η ειδικός όγκος πόρων ελαττώνεται.

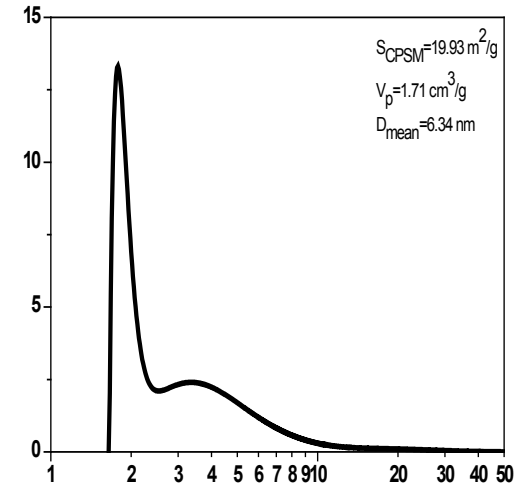
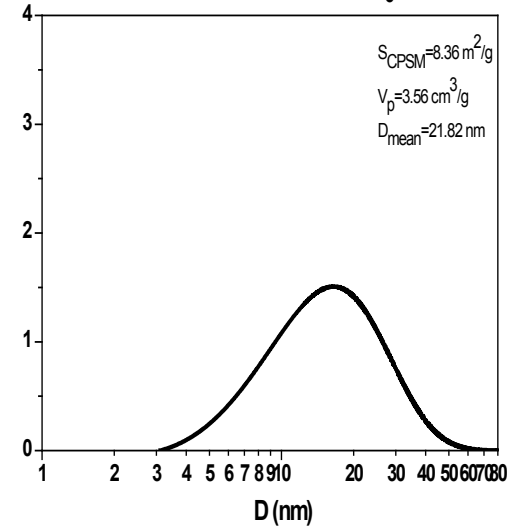
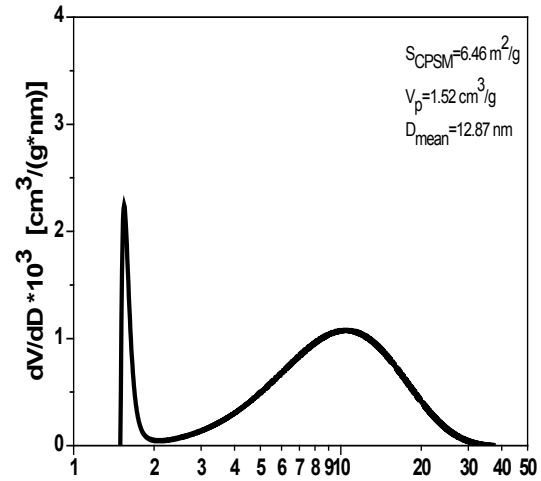
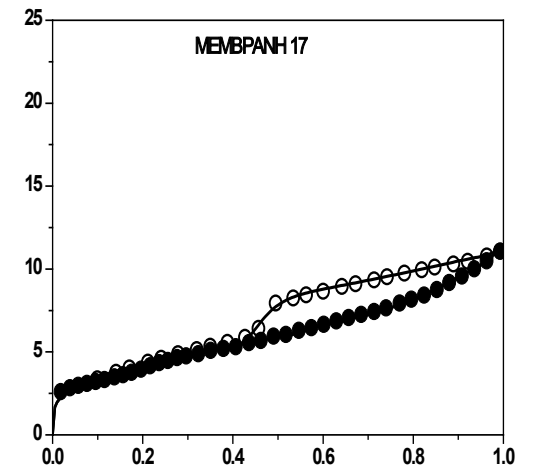
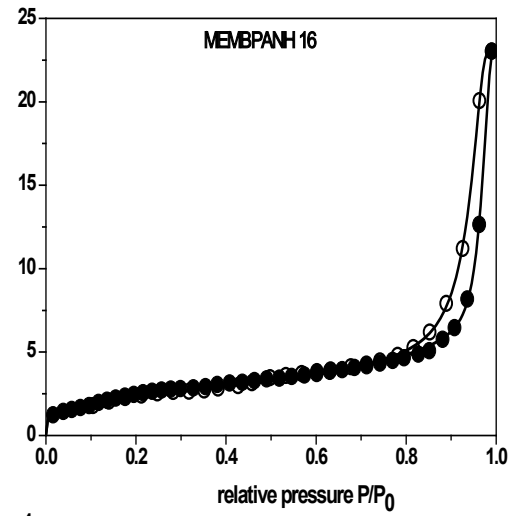
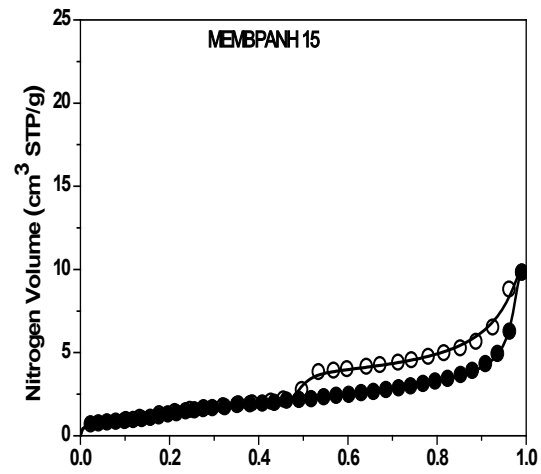
Μπορεί να θεωρηθεί ότι κατά τη θέρμανση των αυλών στους 100°C, κλείνουν οι μεγάλοι πόροι στη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/οξειδίου και η ύπαρξη μικρών πόρων στη διεπιφάνεια οξειδίου/μετάλλου οδηγεί σε μείωση του όγκου των πόρων, μείωση της μέσης διαμέτρου και κατ'επέκταση σε αύξηση της επιφάνειας πόρων. Τα φαινόμενα αυτά είναι εμφανή και από τις κατανομές όγκου πόρων, όπου μετά την υδροθερμική κατεργασία παρουσιάζονται πόροι ~2 nm, που δεν υπήρχαν κατά τη χημική κατεργασία.



**Σχήμα 53:** Πειραματικά δεδομένα ρόφησης N<sub>2</sub> για τις μεμβράνες (M1-M3), (M8-M10) και (M15-M17). Για κάθε μεμβράνη δίνονται ο βρόχος υστέρησης των ισοθέρμων ρόφησης-εκρόφησης, η κατανομή όγκων πόρων και οι αριθμητικές τιμές των βασικών παραμέτρων προσομοίωσης με το πρότυπο CPSM.



Σχήμα 53: Συνέχεια



Σχήμα 53: Συνέχεια

Επίσης μπορεί να θεωρηθεί ότι κατά την υδροθερμική κατεργασία πραγματοποιήθηκε έκπλυση των δειγμάτων με αποτέλεσμα να αποκαλυφθεί η μικροπορώδης δομή, που είχε δημιουργηθεί κατά τη χημική και υδροθερμική κατεργασία, αλλά δεν ήταν άμεσα ανιχνεύσιμη, διότι μπορεί να είχε καλυφθεί από επικαθίσεις και υπολείμματα κατά τις διεργασίες που προηγήθηκαν

- **Χρόνος Ανοδίωσης**

**Οι μεμβράνες M1, M4 και M6** έχουν ανοδιωθεί στις ίδιες συνθήκες (πυκνότητα ρεύματος  $49 \text{ mA/cm}^2$  και συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 12% w/v) για χρόνους 9, 8 και 10h αντίστοιχα. Οι μεμβράνες δεν παρουσιάζουν καμία διαπερατότητα αερίων κατά τη μέτρησή στη W-K.

Από τα δεδομένα ρόφησης  $\text{N}_2$  παρατηρείται ότι όσο αυξάνει ο χρόνος ανοδίωσης από 8h (M4) σε 9h (M1) ο όγκος πόρων ελαττώνεται σε ποσοστό 43.4%. Παρατηρείται επίσης ότι η ειδική επιφάνεια πόρων (πρόβλεψη CPSM) ελαττώνεται κατά 24.1% παρά το γεγονός ότι η μέση διάμετρος πόρων μειώνεται από 22.77 nm σε 17.27 nm. Μια εύλογη εξήγηση των παρατηρήσεων αυτών είναι αυτή που υποθέτει την καταστροφή των διευρυμένων ανοιγμάτων των πόρων κωνικού σχήματος.

Αυξάνοντας τον χρόνο ανοδίωσης από 9h σε 10h (M6) παρατηρείται ότι ο όγκος πόρων αυξάνεται εκ νέου στην τιμή  $3.30 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ , ενώ η μέση διάμετρος  $D_{\text{mean}}$  παραμένει χαμηλή (~17.5 nm), με αποτέλεσμα την αύξηση της ειδικής επιφάνειας σε τιμή υψηλότερη της αντίστοιχης για ανοδίωση για 8h. Όσο αυξάνει ο χρόνος ανοδίωσης οι πόροι συγχωνεύονται στη μία πλευρά του αυλού (διεπιφάνεια διαλύματος/οξειδίου), ενώ προς τη διεπιφάνεια οξειδίου/μεταλλου δημιουργούνται νέοι πόροι. Η ελάττωση της  $D_{\text{mean}}$  μπορεί να οφείλεται σε αυτή τη δομή των πόρων. Από τα διαγράμματα κατανομής όγκων πόρων των M4 και M6 φαίνεται ότι στη M6 η κορυφή των μικρών πόρων έχει μετακινηθεί κάτω από 2 nm.

**Οι μεμβράνες M2, M5 και M7** έχουν ανοδιωθεί στις ίδιες συνθήκες με τις προηγούμενες μεμβράνες και για τους αντίστοιχους χρόνους (9, 8 και 10h αντίστοιχα) αλλά έχουν υποστεί και πρόσθετη χημική κατεργασία με διάλυμα  $\text{CuCl}_2/\text{HCl}$  για αντίστοιχους χρόνους. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι παρόμοια με πριν. Θεωρώντας ότι η μεταβολή της μέσης διαμέτρου  $D_{\text{mean}}$  δεν είναι σημαντική (της τάξης 12.8%), αρχικά ο όγκος πόρων ελαττώνεται σε ποσοστό 49.7% (με αντίστοιχη ελάττωση της επιφάνειας κατά 46.3%). Συγκρίνοντας τις M2 και M7 (από 9h σε 10h ανοδίωσης) ο όγκος πόρων αυξάνει και πάλι κατά 55.5%, γεγονός που ερμηνεύεται με την υπόθεση δημιουργίας της πορώδους δομής με την πρόοδο του χρόνου ανοδίωσης. Από τις κατανομές όγκου πόρων φαίνεται ότι η M7 είναι η μόνη που παρουσιάζει πόρους που προσεγγίζουν τα 2nm.



**Οι μεμβράνες M8 και M12** έχουν ανοδιωθεί στις ίδιες συνθήκες (πυκνότητα ρεύματος  $49 \text{ mA/cm}^2$  και συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 5% w/v) για χρόνους 6 και 9h αντίστοιχα και δεν έχουν υποστεί χημική κατεργασία. Η M8 δεν παρουσιάζει καμία διαπερατότητα αερίων κατά τη μέτρησή της στη W-K., ενώ η M12 παρουσιάζει διαπερατότητα που πιστοποιήθηκε σε πειράματα διέλευσης απλών αερίων και διαχωρισμού μιγμάτων.

Από τις μετρήσεις ρόφησης  $\text{N}_2$  και την προσομοίωση των δεδομένων με το πρότυπο CPSM προκύπτει μικρή αύξηση της διάμετρου  $D_m$  ( $\sim 5\%$ ) και παράλληλη ελάττωση του όγκου πόρων  $V_p$  κατά 20%. Τα παρατηρούμενα φαινόμενα εκδηλώνουν συνέργεια στην παρατηρούμενη μείωση της ειδικής επιφάνειας των πόρων σε ποσοστό  $\sim 25\%$ . Και στην περίπτωση αυτή η παρατεταμένη ανοδίωση σηματοδοτεί την έναρξη δημιουργίας δευτερογενούς δομής, με πρώτο στάδιο τη συγχώνευση των στομιών των πόρων της πρωτογενούς δομής (δηλαδή καταστροφή αυτού του τμήματος των πόρων) και την σε βάθος προέκταση των πόρων εντός του υποκείμενου αλουμινίου.

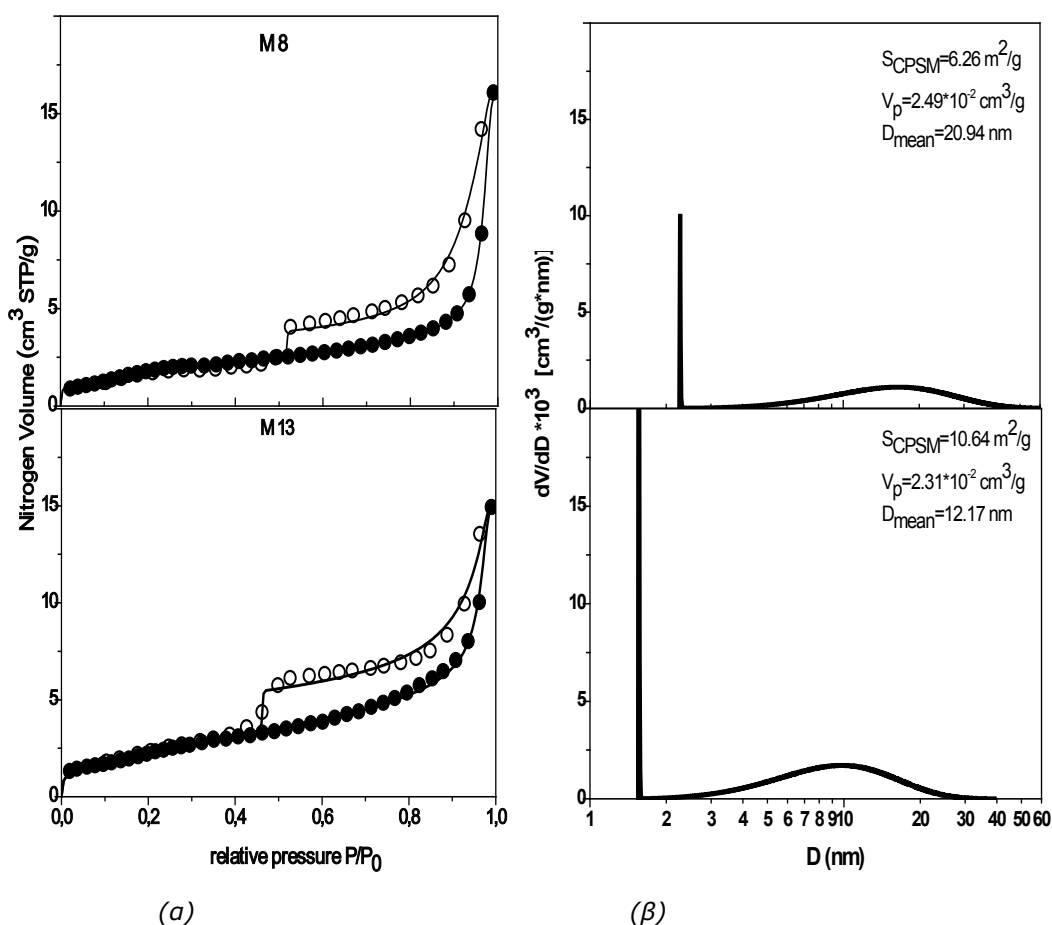
- **Συγκέντρωση Ηλεκτρολύτη**

**Οι μεμβράνες M4 και M8** έχουν ανοδιωθεί σε ίδια πυκνότητα ρεύματος ( $49 \text{ mA/cm}^2$ ) αλλά διαφορετική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη, δηλαδή 12% και 5% w/v  $\text{H}_2\text{SO}_4$  αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλύματος ηλεκτρόλυσης δεν επηρεάζει σημαντικά τη μέση διάμετρο πόρων (μείωση κατά  $\sim 9\%$ ), προκαλεί ελάττωση του ειδικού όγκου πόρων κατά 27.4% με ταυτόχρονη ελάττωση της ειδικής επιφάνειας κατά 22.6%.

- **Πυκνότητα Ρεύματος**

**Οι μεμβράνες M8 και M13** έχουν ανοδιωθεί σε ίδια συγκέντρωση ηλεκτρολύτη (12% w/v  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) αλλά διαφορετική πυκνότητα ρεύματος: 49 και 30  $\text{mA/cm}^2$  και δεν έχουν υποβληθεί σε χημική κατεργασία, (Πίνακας 11). Ελαττώνεται η μέση διάμετρος πόρων κατά ποσοστό 45% και κατ' επέκταση αυξάνει η επιφάνεια πόρων κατά 32.6%. Η αύξηση όμως αυτή μπορεί εν μέρει να οφείλεται και στην παρατεταμένη διάρκεια ανοδίωσης (σχεδόν διπλάσια).

Όπως φαίνεται και από τις αντίστοιχες κατανομές όγκου πόρων, στη δεύτερη περίπτωση η ΚΟΠ είναι μετατοπισμένη προς την περιοχή των μικροπόρων, όπου παρουσιάζονται πόροι κάτω από 2 nm, ενώ εξαφανίζονται μεσοπόροι μεταξύ 25-40 nm (Σχήμα 54). Η παρατήρηση αυτή ενισχύει την άποψη ότι η μείωση της πυκνότητας ρεύματος μπορεί να βελτιώσει την πορώδη δομή οδηγώντας στη δημιουργία μικροπόρων.

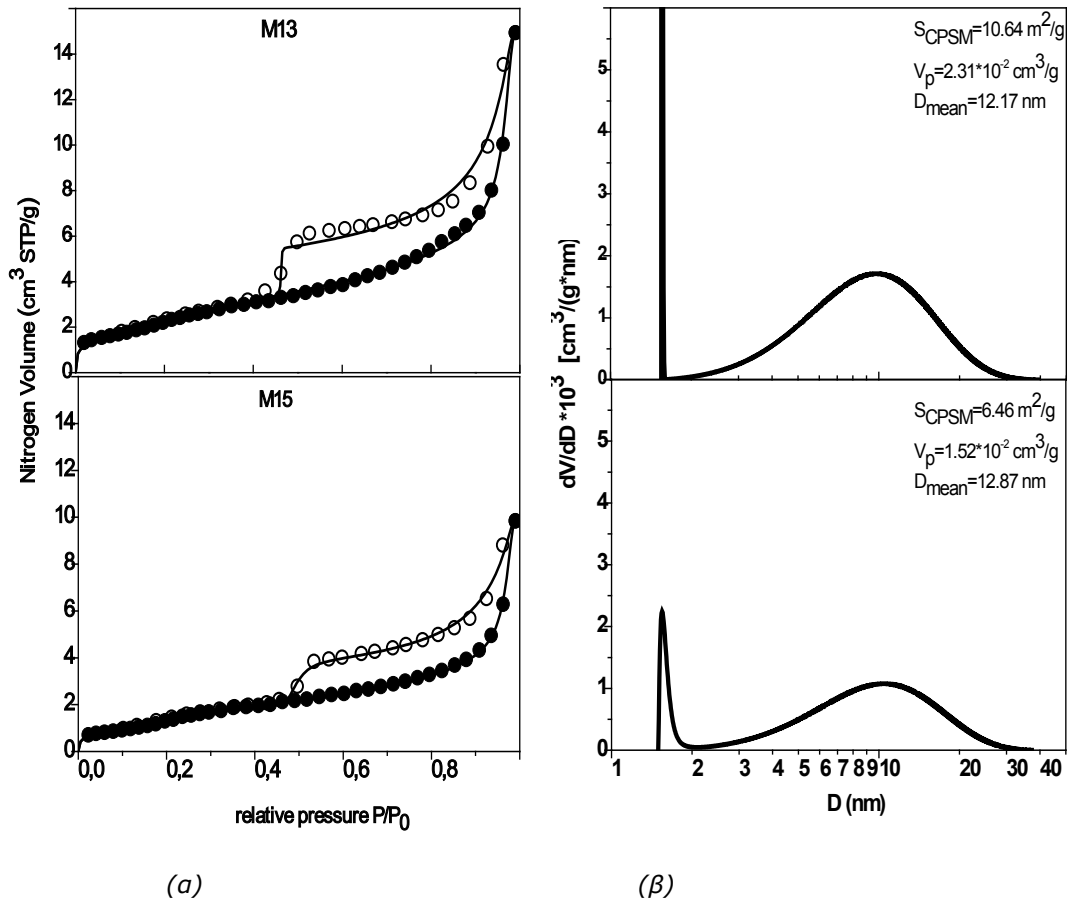


**Σχήμα 54:** Πειραματικά δεδομένα ρόφησης N<sub>2</sub> για τις μεμβράνες M8 και M13. (α) Βρόχος υστέρησης και προσομοίωση με το CPSM (συνεχής γραμμή) και (β) Κατανομή όγκου πόρων κατά CPSM.

#### • Διαδικασία Ανοδίωσης

**Οι μεμβράνες M13 και M15** έχουν ανοδιωθεί στην ίδια πυκνότητα ρεύματος 30 mA/cm<sup>2</sup> και ίδια συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 12% w/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και δεν έχουν υποβληθεί σε χημική κατεργασία, (Πίνακας 11). Στη M13 έχει εφαρμοσθεί ταυτόχρονη εσωτερική και εξωτερική ανοδίωση, ενώ στη M15 εφαρμόστηκε ανοδίωση μόνο στην εξωτερική πλευρά του αυλού.

Καθόσον η εφαρμογή της ταυτόχρονης εσωτερικής και εξωτερικής ανοδίωσης δεν προκάλεσε αξιοσημείωτη μεταβολή της μέσης διαμέτρου D<sub>m</sub> (οι τιμές 12.17 σε 12.87 nm θεωρούνται συγκρίσιμες), η αύξηση του ειδικού όγκου V<sub>p</sub> (~34.2%) επιφέρει, κατ' αποκλειστικότητα, αντίστοιχη αύξηση της ειδικής επιφάνειας πόρων (~39%), (Πίνακας 14). Τα στοιχεία αυτά φανερώνουν ότι η εσωτερική ανοδίωση είναι λειτουργική, συμβάλλοντας στη δημιουργία πρόσθετης πορώδους δομής ανιχνεύσιμης και συγκρίσιμης ποιοτικά με την αντίστοιχη αυτής που υπάρχει στην εξωτερική επιφάνεια του αυλού.



**Σχήμα 55:** Πειραματικά δεδομένα ρόφησης N<sub>2</sub>, (α) προσομοίωση βρόχου υστέρησης (συνεχής γραμμή), (β) ΚΟΠ κατά CPSM για τις μεμβράνες M13 και M15.

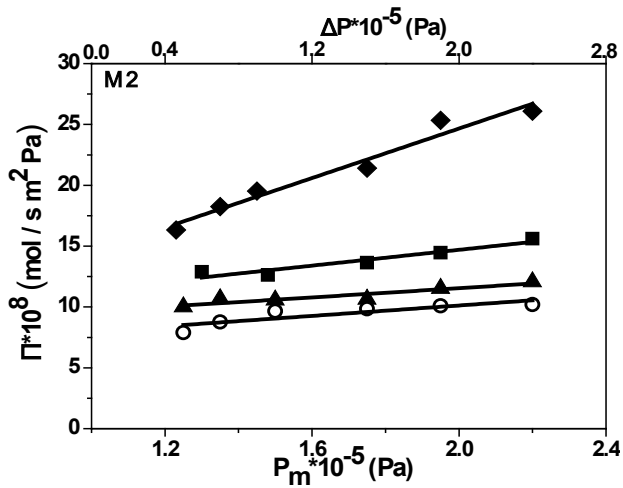
## 2.5 Διέλευση Απλών Αερίων μέσω Μεμβρανών Ανοδικής Αλούμινας

### 2.5.1 Εκτίμηση της Συμβολής Μηχανισμών Knudsen και Ιξώδους Ροής

Στο Παράρτημα IV παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα ειδικής διαπερατότητας απλών αερίων (Πίνακας IV-1). Στο Σχήμα 56 δίνονται τα διαγράμματα μεταβολής της ειδικής διαπερατότητας συναρτήσει της μέσης πίεσης λειτουργίας P<sub>m</sub> (εξίσωση (28a)) για όλες τις μεμβράνες. Από την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με τη γραμμική εξίσωση της μορφής P=A+B·P<sub>m</sub> υπολογίζονται οι συντελεστές A και B.

Θεωρώντας ότι η μεταφορά μάζας γίνεται με συνδυασμό των μηχανισμών Knudsen και ιξώδους ροής, η παράμετρος A συμβολίζει την επίδραση του μηχανισμού κατά Knudsen, ενώ ο συντελεστής B αναφέρεται στην ιξώδη ροή (Πίνακας 15). Οι συντελεστές A και B δίνονται από τις σχέσεις:

$$A = \frac{2 \varepsilon r}{3 \tau L} \left( \frac{8}{\pi M R T} \right)^{0.5} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} \right] \quad \text{και} \quad B = \frac{\varepsilon r^2}{8 \eta \tau R T L} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^2} \right] \quad (81)$$



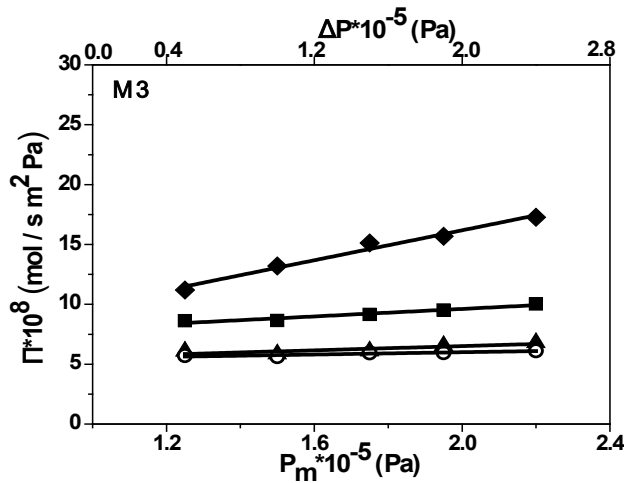
Εξισώσεις Βέλτιστων Ευθειών

$$\Pi_{H_2} = 10.149 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 4.364 \cdot 10^{-8}$$

$$\Pi_{CH_4} = 3.250 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 8.199 \cdot 10^{-8}$$

$$\Pi_{CO} = 1.905 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 7.737 \cdot 10^{-8}$$

$$\Pi_{CO_2} = 2.141 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 5.839 \cdot 10^{-8}$$



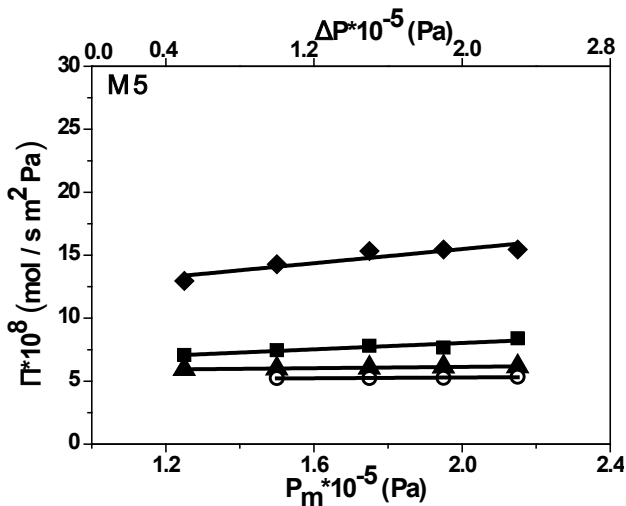
Εξισώσεις Βέλτιστων Ευθειών

$$\Pi_{H_2} = 6.255 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 3.673 \cdot 10^{-8}$$

$$\Pi_{CH_4} = 1.565 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 6.486 \cdot 10^{-8}$$

$$\Pi_{CO} = 0.880 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 4.748 \cdot 10^{-8}$$

$$\Pi_{CO_2} = 0.485 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 5.027 \cdot 10^{-8}$$



Εξισώσεις Βέλτιστων Ευθειών

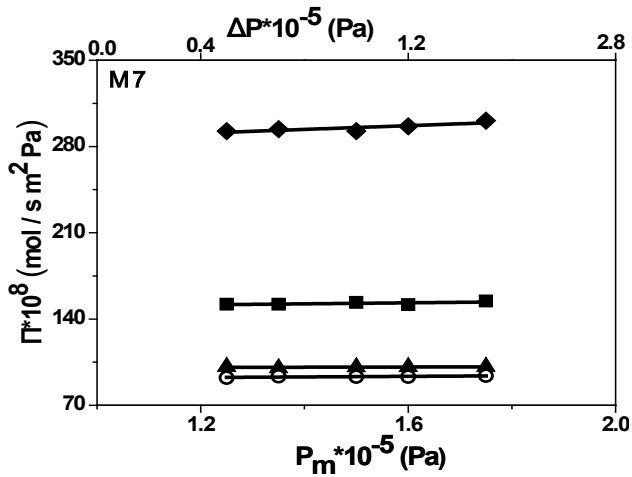
$$\Pi_{H_2} = 2.818 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 9.855 \cdot 10^{-8}$$

$$\Pi_{CH_4} = 1.269 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 5.496 \cdot 10^{-8}$$

$$\Pi_{CO} = 0.251 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 5.630 \cdot 10^{-8}$$

$$\Pi_{CO_2} = 0.149 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 4.994 \cdot 10^{-8}$$

**Σχήμα 56:** Πειραματικά δεδομένα ειδικής διαπερατότητας  $\Pi$  (mol·m<sup>-2</sup>·s<sup>-2</sup>·Pa<sup>-1</sup>) απλών αερίων από τις αντίστοιχες μεμβράνες συναρτήσει της μέσης πίεσης  $P_m$  (Pa).  $\Delta P = 2 \cdot (P_m - 10^5)$  Pa. Σύμβολα:  $\blacklozenge$ : H<sub>2</sub>,  $\blacksquare$ : CH<sub>4</sub>,  $\blacktriangle$ : CO,  $\circ$ : CO<sub>2</sub>



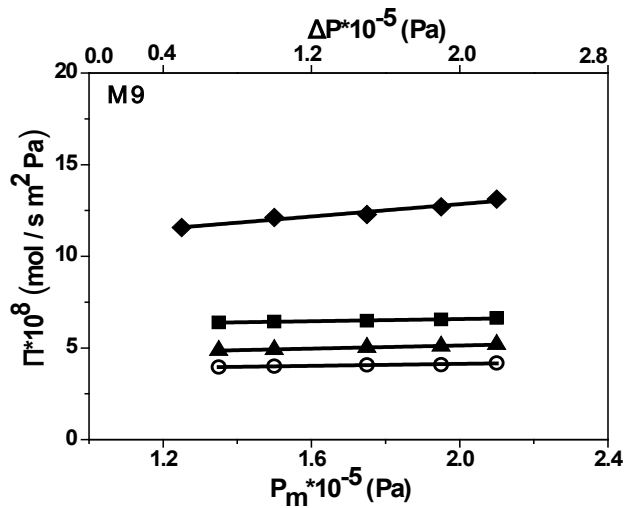
Εξισώσεις Βέλτιστων Ευθειών

$$\Pi_{H_2} = 15.22 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 272.56 \cdot 10^{-8}$$

$$\Pi_{CH_4} = 4.11 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 146.58 \cdot 10^{-8}$$

$$\Pi_{CO} = 2.519 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 96.97 \cdot 10^{-8}$$

$$\Pi_{CO_2} = 2.302 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 89.78 \cdot 10^{-8}$$



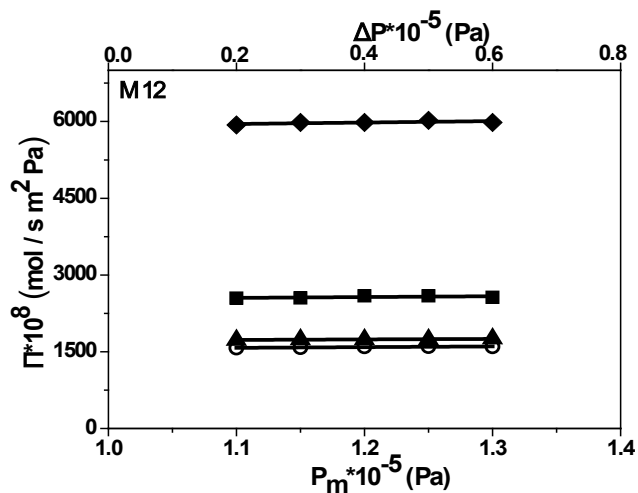
Εξισώσεις Βέλτιστων Ευθειών

$$\Pi_{H_2} = 1.691 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 9.467 \cdot 10^{-8}$$

$$\Pi_{CH_4} = 0.299 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 5.979 \cdot 10^{-8}$$

$$\Pi_{CO} = 0.426 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 4.284 \cdot 10^{-8}$$

$$\Pi_{CO_2} = 0.269 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 3.595 \cdot 10^{-8}$$



Εξισώσεις Βέλτιστων Ευθειών

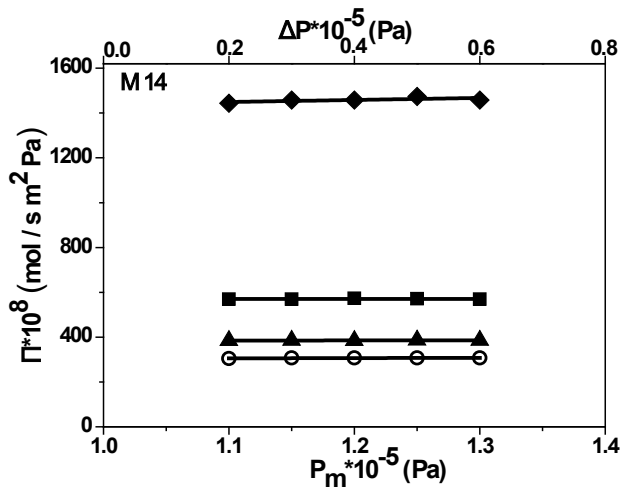
$$\Pi_{H_2} = 535.8 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 5349.8 \cdot 10^{-8}$$

$$\Pi_{CH_4} = 367.8 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 2137.8 \cdot 10^{-8}$$

$$\Pi_{CO} = 99.629 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 1621.2 \cdot 10^{-8}$$

$$\Pi_{CO_2} = 136.71 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 1426.1 \cdot 10^{-8}$$

Σχήμα 56: Συνέχεια



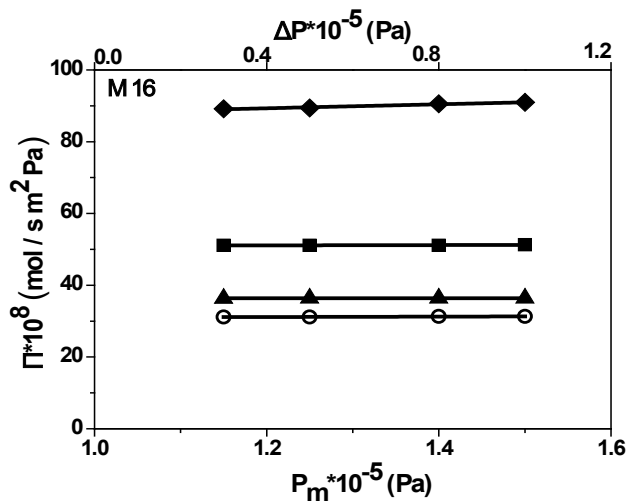
*Εξισώσεις Βέλτιστων Ευθειών*

$$\Pi_{H_2} = 0.831 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 1349.3 \cdot 10^{-8}$$

$$\Pi_{CH_4} = 4.645 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 564.88 \cdot 10^{-8}$$

$$\Pi_{CO} = 5.307 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 378.96 \cdot 10^{-8}$$

$$\Pi_{CO_2} = 12.027 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 292.16 \cdot 10^{-8}$$



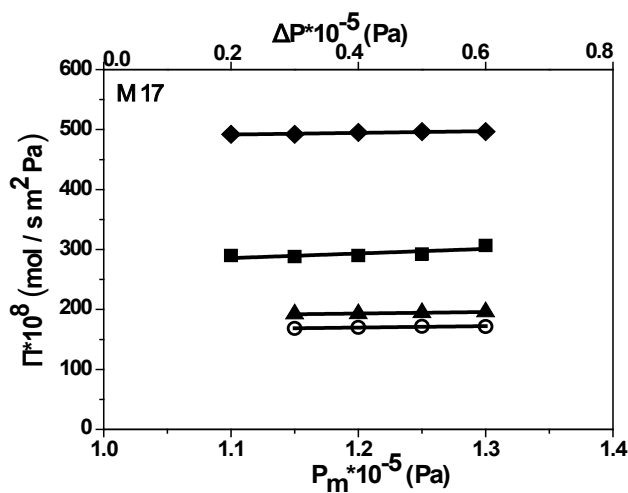
*Εξισώσεις Βέλτιστων Ευθειών*

$$\Pi_{H_2} = 5.556 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 82.653 \cdot 10^{-8}$$

$$\Pi_{CH_4} = 0.448 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 50.568 \cdot 10^{-8}$$

$$\Pi_{CO} = 0.102 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 36.24 \cdot 10^{-8}$$

$$\Pi_{CO_2} = 0.537 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 30.502 \cdot 10^{-8}$$



*Εξισώσεις Βέλτιστων Ευθειών*

$$\Pi_{H_2} = 28.114 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 460.76 \cdot 10^{-8}$$

$$\Pi_{CH_4} = 76.79 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 201.22 \cdot 10^{-8}$$

$$\Pi_{CO} = 25.055 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 163.19 \cdot 10^{-8}$$

$$\Pi_{CO_2} = 23.66 \cdot 10^{-13} \cdot P_m + 141.46 \cdot 10^{-8}$$

**Σχήμα 56:** Συνέχεια

**Πίνακας 15:** Προσομοίωση πειραματικών δεδομένων ειδικής διαπερατότητας Π απλών αερίων από μεμβράνες. Χρήση γραμμικής σχέσης συνδυασμού μηχανισμών μεταφοράς μάζας Knudsen – Ιξώδους ροής<sup>(1)</sup> σε ενιαία πίεση λειτουργίας  $P_{mo}=1.25 \cdot 10^5$  Pa.

ΜΕΜΒΡΑΝΗ	<b>A*10<sup>8</sup></b>				<b>B*10<sup>13</sup></b>				<b>K<sub>C</sub>: Συνεισφορά μηχανισμού Knudsen <sup>(2)</sup></b>			
	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>
M2	4.36	8.20	7.74	5.84	10.15	3.25	1.91	2.14	0.26	0.67	0.76	0.69
M3	3.67	6.49	4.75	5.03	6.26	1.57	0.88	0.49	0.32	0.77	0.81	0.89
M5	9.86	5.50	5.63	4.99	2.82	1.27	0.25	0.15	0.74	0.78	0.95	0.96
M7	272.56	146.58	96.97	89.78	15.22	4.11	2.52	2.30	0.93	0.97	0.97	0.97
M9	9.47	5.98	4.28	3.60	1.69	0.30	0.43	0.27	0.82	0.94	0.89	0.91
M12	5349.8	2137.8	1621.2	1426.1	535.8	367.8	99.63	136.71	0.89	0.82	0.93	0.89
M14	1349.3	564.88	378.96	292.16	90.83	4.65	5.31	12.03	0.93	0.99	0.98	0.95
M16	82.65	50.57	36.24	30.50	5.56	0.45	0.10	0.54	0.92	0.99	1.00	0.98
M17	460.76	201.22	163.19	141.46	28.11	76.79	25.06	23.66	0.93	0.68	0.84	0.83

$$(1) \quad \Pi = \Pi_{\text{Knudsen}} + \Pi_{\text{Ιξώδους ροή}} = A + B \cdot P_{\text{mean}} \quad \text{όπου} \quad A = \frac{2 \varepsilon r}{3 \tau L} \left( \frac{8}{\pi M R T} \right)^{0.5} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} \right] \quad \text{και} \quad B = \frac{\varepsilon r^2}{8 \eta \tau R T L} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^2} \right]$$

$$(2) \quad \text{Συνεισφορά Μηχανισμού Knudsen} \quad K_C = \frac{A}{A + B \cdot P_{mo}}$$

Ορίζεται:

$$\Pi_K = A \text{ και } \Pi = A + B \cdot P_m \quad (82)$$

Η **συνεισφορά του μηχανισμού Knudsen** ( $K_C$ ) ορίζεται από τη συσχέτιση της εξίσωσης (83), όπου φαίνεται ότι για μια συγκεκριμένη μεμβράνη και ένα συγκεκριμένο αέριο εξαρτάται από τη μέση πίεση  $P_m$ .

$$K_C = \frac{\Pi_K}{\Pi} \Rightarrow K_C = \frac{A}{A + B \cdot P_m} \quad (83)$$

Στον Πίνακα 15 παρουσιάζεται επίσης η συμβολή του μηχανισμού Knudsen στη ροή για όλα τα αέρια και για όλες τις μεμβράνες που μελετήθηκαν, σε ενιαία πίεση λειτουργίας  $P_{m0} = 1.25 \cdot 10^5$  Pa.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 15 είναι εμφανές ότι όλες οι μεμβράνες παρουσιάζουν μεγάλη συνεισφορά μηχανισμού διάχυσης κατά Knudsen (πάνω από 0.8). Οι πρώτες μεμβράνες (*M2*, *M3* και *M5*) παρουσιάζουν μεγαλύτερη επίδραση ιξώδους ροής. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνεται και από τη μορφή των καμπυλών  $\Pi = f(P_m)$  που για τις συγκεκριμένες μεμβράνες δεν είναι ευθείες παράλληλες στον άξονα  $P_m$  αλλά παρουσιάζουν εμφανή κλίση, δηλαδή εξάρτηση από την πτώση πίεσης μεταξύ των πλευρών της μεμβράνης και άρα μεγαλύτερη επίδραση της ιξώδους ροής.

### 2.5.2 Επίδραση Παραγόντων στη Διέλευση Απλών Αερίων

Από τα διαγράμματα του Σχήματος 56 προκύπτουν τα ακόλουθα αποτελέσματα: Οι μεμβράνες *M1*, *M4*, *M6*, *M8*, *M13* και *M15* έχουν υποστεί μόνο ανοδίωση και δεν παρουσιάζουν καμία διαπερατότητα κατά τη μέτρησή τους στη W-K. Εξαιρέση αποτελούν οι *M11* και *M12*, που μόνο με ανοδίωση έχει επιτευχθεί ροή αερίων.

#### • **Συνθήκες Ανοδίωσης**

Γενικά όσο πιο ήπιες είναι οι συνθήκες παρασκευής της μεμβράνης (ανοδίωση και χημική κατεργασία), τόσο πιο μεγάλη είναι η συνεισφορά του μηχανισμού μεταφοράς μάζας κατά Knudsen. Η *M5* έχει ανοδιωθεί σε πυκνότητα ρεύματος  $49 \text{ mA/cm}^2$  και διάλυμα ηλεκτρολύτη 12% w/v  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Η συνεισφορά του μηχανισμού Knudsen για όλα τα αέρια κυμαίνεται από **0.74-0.96**. Η *M9* έχει ανοδιωθεί σε ίδια πυκνότητα ρεύματος αλλά αραιότερο διάλυμα ηλεκτρόλυσης (5% w/v  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Η  $K_C$  κυμαίνεται από **0.82-0.94**. Για τη *M14* χρησιμοποιήθηκε πιο μικρή πυκνότητα ρεύματος ( $30 \text{ mA/cm}^2$ ) και ήπιο διάλυμα ηλεκτρόλυσης (5% w/v  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Η  $K_C$  κυμαίνεται από **0.93-0.99**. Η *M16* ανοδιώθηκε στις ίδιες συνθήκες με την *M14* αλλά η ανοδίωση πραγματοποιήθηκε μόνο στην εξωτερική



πλευρά του αυλού. Η αντίστοιχη συνεισφορά  $K_C$  είναι από **0.92-1**. [Βαΐτση κ.α., 2004].

- **Υδροθερμική Κατεργασία (ΥΚ)**

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα ειδικής διαπερατότητας των μεμβρανών  $M2$  (ανοδίωση και χημική κατεργασία) και  $M3$  (αντίστοιχη με  $M2$  με ΥΚ), παρατηρείται ότι η  $M3$  παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές ειδικής διαπερατότητας για όλα τα αέρια. Στη  $M2$  η τιμή ειδικής διαπερατότητας του  $H_2$  κυμαίνεται από 16.3-26.1 και του  $CO_2$  7.89-10.2, ενώ οι αντίστοιχες τιμές στη  $M3$  είναι 11.2-17.3 για το  $H_2$  και 5.71-6.12 για το  $CO_2$ .

Παράλληλα, η  $M3$  παρουσιάζει μεγαλύτερη συνεισφορά μηχανισμού Knudsen. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της ρόφησης  $N_2$ , όπου η ΥΚ οδηγεί σε φραγή των μεγάλων πόρων.

Για τις μεμβράνες  $M16$  και  $M17$  (η  $M17$  έχει υποστεί ΥΚ) από τα δεδομένα ρόφησης  $N_2$  φαίνεται ότι οι πόροι κλείνουν. Όμως από τα αποτελέσματα διέλευσης απλών αερίων, παρατηρείται αύξηση της τιμής της ειδικής διαπερατότητας για όλα τα αέρια και ελάττωση της συνεισφοράς του μηχανισμού Knudsen. Για το  $CO$  η  $K_C$  ελαττώνεται από 1.00 σε 0.84, ενώ για το  $CH_4$  από 0.99 σε 0.68. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: Η παρατεταμένη ΥΚ οδηγεί σε φραγή των πόρων (όπως φαίνεται από τη ρόφηση  $N_2$ ), αλλά μπορεί να δημιουργήθηκαν μεγαλύτεροι πόροι (συνένωση πόρων), που δεν ανιχνεύονται από το ποροσίμετρο  $N_2$  και οι οποίοι αυξάνουν τις τιμές ειδικής διαπερατότητας της μεμβράνης.

- **Παρασκευή Μεμβράνης αποκλειστικά με Ανοδίωση**

Η  $M12$  έχει παρασκευαστεί με ταυτόχρονη ανοδίωση της εσωτερικής και εξωτερικής επιφάνειας του αυλού και παρουσίασε διαμπερείς πόρους, χωρίς επιπρόσθετη χημική κατεργασία. Παρουσιάζει μεγάλες τιμές ειδικής διαπερατότητας των αερίων και ο μηχανισμός μεταφοράς μάζας στη συγκεκριμένη μεμβράνη είναι κυρίως η διάχυση κατά Knudsen. Η  $K_C$  κυμαίνεται από 0.82 σε 0.93.

### 2.5.3 Υπολογισμός Αριθμού Knudsen $K_n$ & Υδραυλικής Διαμέτρου $D_H$

- **Σχέσεις Υπολογισμού Αριθμού Knudsen**

Από τους συντελεστές  $A$  και  $B$  υπολογίζεται η υδραυλική διάμετρος  $D_H$  για το κάθε αέριο από τη εξίσωση (84) (μεταφορά της εξίσωσης (49)). Η τιμή αυτή συγκρίνεται με τη μέση διάμετρο πόρων  $D_{mCPSM}$  ( $\equiv D_m$ ), η οποία προκύπτει από την προσομοίωση των βρόχων με το πρότυπο CPSM. Τα αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα 17.

$$D_H = \frac{64\sqrt{2}}{3} \frac{B}{A} \eta \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \quad [T = 293K] \quad (84)$$

Για τον υπολογισμό του ιξώδους  $\eta$  εφαρμόζεται η θεωρία των Charman-Enskog. Το ιξώδες είναι συνάρτηση της χαρακτηριστικής διαμέτρου του μορίου  $d$ . Τιμές του  $\eta$  και  $d$  δίνονται στον Πίνακα 16.

$$\eta = 2.67 \cdot 10^{-26} \frac{\sqrt{MT}}{d^2} \quad [T = 293K] \quad (85)$$

Παρατηρείται ότι η υδραυλική διάμετρος  $D_H$  που υπολογίζεται από την εξίσωση (84), λαμβάνει γενικά μεγαλύτερες τιμές από την  $D_{mCPSM}$  (ποροσιμετρικά δεδομένα). Η διαφορά αυτή μπορεί να οφείλεται στο ότι η  $D_H$  εξαρτάται από το ιξώδες  $\eta$  και το μοριακό βάρος  $M_w$  και άρα μεταβάλλεται από αέριο σε αέριο. Η  $D_{mCPSM}$  λαμβάνει ίδιες τιμές για όλα τα αέρια (δεν εξαρτάται από  $\eta$  και  $M_w$ ) και επίσης μπορεί να είναι μεγαλύτερη από τη μετρώμενη στην περίπτωση μεσο- ή μακροπόρων που δεν ανιχνεύονται με τη μέθοδο  $N_2$ . Μεγαλύτερη απόκλιση σε όλες τις μεμβράνες παρουσιάζει η τιμή που υπολογίζεται για το  $H_2$ , που έχει το μικρότερο ιξώδες και μοριακό βάρος σε σχέση με τα υπόλοιπα αέρια.

Βέβαια η εξίσωση (84) ισχύει για υλικά με ομοιόμορφο μέγεθος πόρων και όχι με κατανομή μεγέθους πόρων όπως είναι οι μεμβράνες που μελετώνται. Έχει θεωρηθεί ότι οι τιμές  $\epsilon$ ,  $\tau$ ,  $L$  και  $r_p$  είναι ίδιες είτε θεωρώντας ιξώδη συμπεριφορά είτε ροή κατά Knudsen. Αν εξαιρεθούν οι πρώτες μεμβράνες που παρουσιάζουν πολύ μεγάλες αποκλίσεις στη τιμή του  $D_H$  σε σχέση με τη  $D_{mCPSM}$ , οι  $M7$  και  $M12$  παρουσιάζουν σε γενικές γραμμές ίδια τάξη μεγέθους στις τιμές των  $D$ .

Όπως αναφέρθηκε στη θεωρία ο αριθμός Knudsen  $Kn$ , χρησιμεύει για τη διατύπωση ενός κριτηρίου για τη διερεύνηση του μηχανισμού μεταφοράς μάζας και δίνεται από τη σχέση:

$$Kn = \frac{\lambda}{D_H} \quad (86)$$

όπου  $\lambda$  η μέση ελεύθερη διαδρομή του αερίου που δίνεται από τη εξίσωση (87) βάσει της θεωρίας των Charman-Enskog (μεταφορά εξίσωσης (45)) και  $D_H$  η υδραυλική διάμετρος.

Οι τιμές του  $\lambda$  για το κάθε αέριο δίνονται στον Πίνακα 16.

$$\lambda = \frac{16}{5} \frac{\eta}{\pi P} \sqrt{\frac{\pi RT}{2M}} \quad [T = 293K \quad \text{και} \quad P = 10^5 Pa] \quad (87)$$

Στη συγκεκριμένη διατριβή η μέση ελεύθερη διαδρομή  $\lambda_0$  για κάθε μεμβράνη και κάθε αέριο υπολογίζεται σε πίεση  $P_m = P_{m0}$  και οι σχετικές τιμές δίνονται στον Πίνακα 16.

**Πίνακας 16:** Δεδομένα για τον υπολογισμό του αριθμού Kn βάσει της θεωρίας των Chapman – Enskog [T=293K και P=1.25\*10<sup>5</sup>Pa]

	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>
<b>d</b> (nm)	0.2827	0.376	0.369	0.394
<b>η</b> *10 <sup>5</sup> (Pa s)	0.81	1.29	1.78	1.95
<b>λ<sub>0</sub></b> (nm)	91.18	51.60	53.52	46.92

Με κατάλληλο συνδυασμό των εξισώσεων (84), (86) και (87) προκύπτει η εξίσωση (88).

$$Kn_H = \frac{3}{40} \frac{1}{P} \frac{A}{B} \quad (88)$$

Επιλύοντας ως προς το λόγο A/B λαμβάνεται:

$$\frac{A}{B} = \frac{40}{3} \cdot Kn_H \cdot P_m \quad (89)$$

Από τις εξισώσεις (83) και (89) προκύπτει ότι:

$$K_c = \frac{40 \cdot Kn_H}{3 + 40 \cdot Kn_H} \quad (90)$$

Και επιλύοντας ως προς Kn<sub>H</sub>:

$$Kn_H = \frac{3 \cdot K_c}{40 \cdot (1 - K_c)} \quad (91)$$

Από την εξίσωση (90) υπολογίζεται η θεωρητική τιμή της K<sub>c</sub> ως συνάρτηση του αριθμού Knudsen, με βάση την υδραυλική διάμετρο. Η γραφική παράσταση της εξίσωσης (90) εμφανίζεται στο Σχήμα 57.

**Πίνακας 17:** Σύγκριση υδραυλικής διαμέτρου  $D_H$  και αριθμού  $K_{nH}$  από μετρήσεις διαπερατότητας απλών αερίων με μέση διάμετρο  $D_{mCPSM}$  και  $K_{nCPSM}$  από χαρακτηρισμό ρόφησης  $N_2$ .

Κ.Δ. <sup>(1)</sup>	Υδραυλική $D_H$ (nm)				$D_{mCPSM}$ (nm)	$K_{nH}$ <sup>(2)</sup>				$K_{nCPSM}$ <sup>(3)</sup>			
	$H_2$	$CH_4$	$CO$	$CO_2$		$H_2$	$CH_4$	$CO$	$CO_2$	$H_2$	$CH_4$	$CO$	$CO_2$
M2	3534	341	220	289	19	0.03	0.2	0.2	0.2	4.9	2.7	2.8	2.5
M3	2592	208	161	76	8	0.04	0.3	0.3	0.6	11.1	6.3	6.5	5.7
M5	435	199	40	24	22	0.2	0.3	1.4	2.0	4.2	2.4	2.5	2.2
M7	85	24	23	20	14	1.1	2.1	2.3	2.3	6.5	3.7	3.8	3.3
M9	271	43	90	59	15	0.3	1.2	0.6	0.8	5.8	3.3	3.4	3.0
M12	152	148	55	75	23	0.6	0.4	1.0	0.6	4.2	2.4	2.5	2.2
M14	94	7	12	32	-	1.0	7.3	4.3	1.5				
M16	102	8	2	14	20	0.9	6.7	21.8	3.4	4.2	2.4	2.5	2.2
M17	291	328	137	131	7	1.0	0.2	0.4	0.4	14.5	8.2	8.5	7.4

(1) Κ.Δ.: Κωδικός Δείγματος

(2) Υπολογίζεται από τη σχέση:  $K_{nH} = \lambda_0 / D_H$

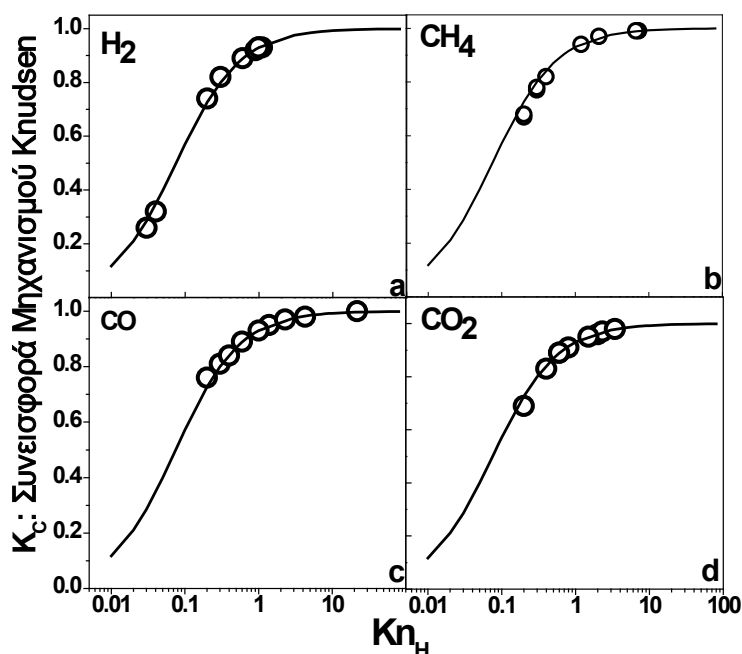
(3) Υπολογίζεται από τη σχέση:  $K_{nCPSM} = \lambda_0 / D_{mCPSM}$

- **Εφαρμογή Κριτηρίου για τη Διερεύνηση του Μηχανισμού Μεταφοράς Μάζας**

✓ Με βάση την υδραυλική διάμετρο

Στον Πίνακα 17 παρουσιάζονται οι τιμές  $K_{n_{CPSM}}$  υπολογισμένες από τη σχέση  $K_{n_{CPSM}} = \lambda_0/D_m$ , ( $D_m$  η μέση διάμετρος πόρων υπολογισμένη από δεδομένα ρόφησης αζώτου και προσομοίωση κατά CPSM), ως επίσης και οι τιμές  $K_{n_H}$ , που υπολογίζονται από την εξίσωση (86).

Στο Σχήμα 57 παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις της τιμής  $K_C$  για ενιαία πίεση λειτουργίας  $P_{mo}=1.25 \cdot 10^5$  Pa (Πίνακας 15) έναντι αριθμού  $K_{n_H}$  (Πίνακας 17) για κάθε αέριο και για κάθε μεμβράνη που μελετήθηκε. Στο ίδιο σχήμα, όπως αναφέρθηκε, παρουσιάζονται και οι θεωρητικές προβλέψεις  $K_C$  έναντι  $K_{n_H}$  (εξίσωση (90)), ώστε να είναι εφικτή η σύγκριση των θεωρητικών προβλέψεων με τις πειραματικές μετρήσεις.



**Σχήμα 57:** Συμβολή μηχανισμού Knudsen  $K_C$  στη ροή αερίων μέσω μεμβρανών ως συνάρτηση του αριθμού  $K_{n_H}$ . Η συνεχής καμπύλη είναι η θεωρητική πρόβλεψη βάσει της εξίσωσης (90). Τα σημεία αντιστοιχούν στις τιμές  $K_C$  (Πίνακας 15) έναντι των αντιστοιχών τιμών  $K_{n_H}$  (Πίνακας 17) (a) για το  $H_2$  (b) για το  $CH_4$  (c) για το  $CO$  και (d) για το  $CO_2$ .

Παρατηρείται ότι για όλα τα αέρια και για όλες τις μεμβράνες που μελετήθηκαν οι τιμές της  $K_C$  που υπολογίστηκαν από δεδομένα ειδικής διαπερατότητας απλών αερίων βρίσκονται σε ικανοποιητική συμφωνία με τις αντίστοιχες θεωρητικές προβλέψεις. Ο κύριος μηχανισμός μεταφοράς μάζας για τις μεμβράνες ανοδικής οξειδωσίας αλουμινίου είναι η διάχυση κατά Knudsen, με μικρότερη συμβολή της ιξώδους ροής. Η συμβολή αυτή είναι μεγαλύτερη για το  $H_2$

σε σύγκριση με τα υπόλοιπα αέρια. Τα τελευταία χαρακτηρίζονται από περίπου ίδιες τιμές συνεισφοράς ιξώδους ροής στο μηχανισμό μεταφοράς μάζας.

Πιο συγκεκριμένα για τιμές  $Kn_H$  στην περιοχή  $0.01 < Kn_H < 1$  πιστοποιούνται τα στοιχεία του Πίνακα 4, που προβλέπουν μεταβατική περιοχή ροής, δηλαδή τη συνύπαρξη μηχανισμών ιξώδους ροής και διάχυσης κατά Knudsen.

✓ *Με βάση την ποροσιμετρική διάμετρο  $D_{mCPSM}$*

Από τα δεδομένα του Πίνακα 17 διαπιστώνεται ότι αν ο αριθμός Knudsen υπολογιστεί λαμβάνοντας υπόψη τη μέση διάμετρο πόρων από ποροσιμετρικά δεδομένα, προσομοιωμένα με τη μέθοδο CPSM, ( $Kn_{CPSM}$ ), τότε για όλες τις μεμβράνες που έχουν υποβληθεί σε χημική κατεργασία αλλά όχι σε υδροθερμική, η τιμή του είναι μεγαλύτερη από τη μονάδα (δηλ.  $2.2 < Kn_{CPSM} < 6.5$ ). Τα στοιχεία αυτά υποδηλώνουν ότι ο μηχανισμός μεταφοράς μάζας είναι αποκλειστικά η διάχυση κατά Knudsen. Πρέπει όμως να επισημανθεί ότι από τις πειραματικές καμπύλες του Σχήματος 56, για ορισμένες μεμβράνες, διαπιστώνεται άμεσα η εξάρτηση της ειδικής διαπερατότητας των αερίων, και ιδιαίτερα του  $H_2$ , από την πτώση πίεσης, ενδεικτικό της παρουσίας ιξώδους ροής. Η συμβολή του μηχανισμού Knudsen στη μεταφορά μάζας μέσω μεμβρανών για κάθε αέριο δίνονται στον Πίνακα 15. Η  $M2$  για το  $H_2$  παρουσιάζει τιμή  $Kn_{CPSM} > 1$ , που υποδηλώνει επικράτηση του μηχανισμού Knudsen, όμως παρατηρήθηκε πειραματικά ότι η συνεισφορά του ήταν 0.67.

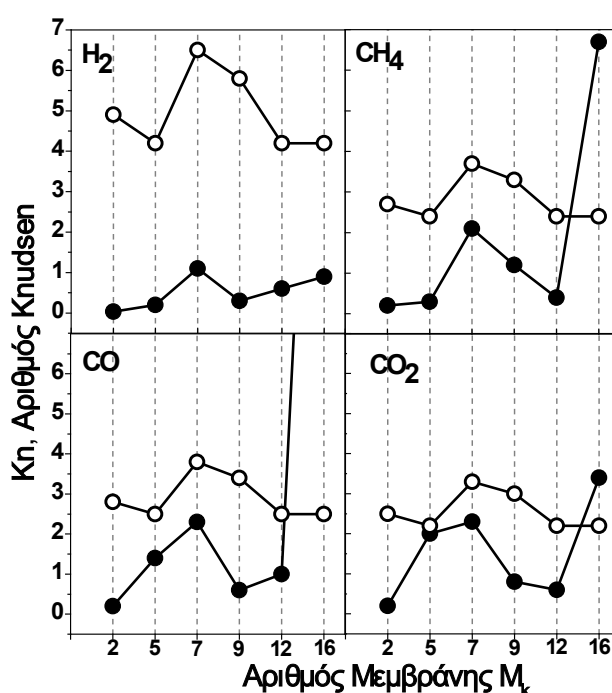
Μια πρώτη πιθανή ερμηνεία της ασυμφωνίας αυτής είναι ότι με τη ρόφηση  $N_2$  ανιχνεύονται ποσοτικά όλοι οι πόροι της μεμβράνης και όχι μόνο οι διαμπερείς, μέσω των οποίων διεξάγεται η μεταφορά μάζας. Ενδέχεται μεγάλο ποσοστό των μικρότερων πόρων να μην είναι διαμπερείς με αποτέλεσμα η μέση τιμή  $D_{m\Delta\pi}$  των διαμπερών πόρων να είναι αρκετά μεγαλύτερη από την  $D_{mCPSM}$ . Για παράδειγμα, για τη διέλευση  $H_2$  από τη  $M2$  αν  $D_{m\Delta\pi} \sim 70nm$ , τότε  $Kn \sim 1$ . Για τα υπόλοιπα αέρια θα αρκούσε  $D_{\Delta\pi} \sim 37nm$  για  $Kn \sim 1$ .

Μια πρόσθετη πιθανή εκδοχή είναι η παρουσία μεγάλων μεσοπόρων ή/και μακροπόρων, που δεν ανιχνεύονται με τη μέθοδο ρόφησης  $N_2$ .

Στην περίπτωση που αποκλεισθούν τα δυο αυτά ενδεχόμενα θα πρέπει να επανεξετασθεί η αποτελεσματικότητα του υπόψη κριτηρίου για τη διαπίστωση του ελέγχοντος μηχανισμού μεταφοράς αερίων συστατικών μέσω μεσοπορωδών μεμβρανών. Όπως αναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος της παρούσας διατριβής το κριτήριο αυτό είναι ακριβές για υλικά με ομοιόμορφους και ιδίου μεγέθους πόρους (uniform and monosize pores) ενώ για υλικά που παρουσιάζουν κατανεμημένη πορώδη δομή απαιτείται η επιλογή της αντιπροσωπευτικότερης μέσης διαμέτρου [Meixner & Dyer, 1998].

Για την καλύτερη εποπτεία και σύγκριση των τιμών του αριθμού  $K_n$ , που υπολογίζονται με τις δύο μεθόδους, για μεμβράνες που έχουν υποστεί μόνο χημική κατεργασία, παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις του Σχήματος 58. Παρατηρείται ότι οι τιμές  $K_{n,CPSM}$  είναι συστηματικά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές  $K_{n,H}$  και οι τεθλασμένες που συνδέουν αντίστοιχα σημεία παρουσιάζουν σχετική ομοιομορφία (Σχήμα 58). Για τις περισσότερες από τις μεμβράνες που μελετήθηκαν η διαφορά  $K_{n,CPSM}-K_{n,H}$ , για το  $H_2$  κυμαίνεται από 3 έως 5.5 μονάδες, ενώ για τα υπόλοιπα αέρια η διαφορά αυτή δεν ξεπερνά τις 3 μονάδες.

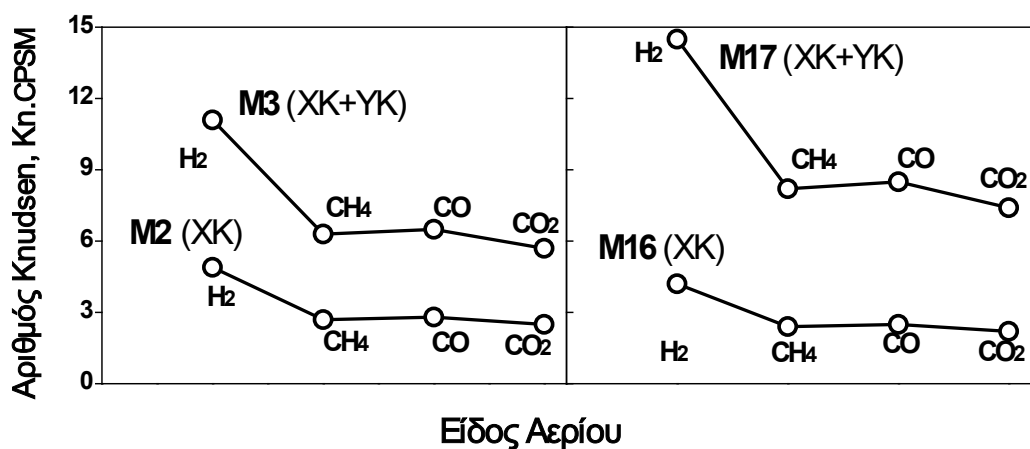
Εξαιρεση αποτελεί η *M16*, που εμφανίζει  $D_H < D_{CPSM}$  για τα απλά αέρια:  $CH_4$ ,  $CO$  και  $CO_2$ , οπότε οι αντίστοιχοι αριθμοί  $K_{n,H}$  είναι μεγαλύτεροι της μονάδας ( $3 < K_{n,H} < 22$ , Πίνακας 17).



**Σχήμα 58:** Γραφική απεικόνιση των αριθμών Knudsen: (•)  $K_{n,H}$  και (○)  $K_{n,CPSM}$  για τις μεμβράνες που δηλώνονται με τους αντίστοιχους κωδικούς (Πίνακας 11). Εξετάζονται μεμβράνες που έχουν υποβληθεί μόνο σε χημική κατεργασία. (Τα ευθύγραμμα τμήματα μεταξύ των σημείων βοηθούν μόνον την παρατήρηση της τάσης μεταβολής του  $K_n$  από μεμβράνη σε μεμβράνη)

**Η υδροθερμική κατεργασία (ΥΚ)** μειώνει τη μέση διάμετρο πόρων και συνεπώς αυξάνει τη διαφορά  $K_{n,CPSM}-K_{n,H}$ . Για παράδειγμα, η μεμβράνη *M3* (προήλθε από τη *M2* μετά από ΥΚ) εμφανίζει για το  $H_2$  διαφορά  $K_{n,CPSM}-K_{n,H} \approx 8$  μονάδες, που είναι σχεδόν διπλάσια της μέγιστης διαφοράς που παρατηρείται για τις υπόλοιπες μεμβράνες (Πίνακας 17), που όμως δεν έχουν υποβληθεί σε ΥΚ. Η διαφορά αυτή οφείλεται στη σχετικά μικρή τιμή της  $D_{m,CPSM}$  της *M3*, που προέκυψε από την ΥΚ. Συνεπώς θα ήταν σκόπιμο να διερευνηθεί η παρουσία πόρων  $D_p > 50nm$ , με την εφαρμογή και άλλων μεθόδων χαρακτηρισμού πχ. ποροσιμετρία

υδραργύρου και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, καθόσον πόροι αυτού του μεγέθους δεν ανιχνεύονται με τη μέθοδο της ρόφησης  $N_2$ .



**Σχήμα 59:** Επίδραση της υδροθερμικής κατεργασίας στον αριθμό  $Kn_{CPSM}$  από ποσοσιμετρικές μετρήσεις.

Περαιτέρω, η σύγκριση των τιμών  $Kn_{CPSM}$  για το ζεύγος μεμβρανών  $M2$  και  $M3$  αποκαλύπτει ότι η  $YK$  προκαλεί την αύξηση της  $Kn_{CPSM}$ , Σχήμα 59. Ειδικότερα διαπιστώνεται ότι η  $M3$  παρουσιάζει αύξηση του αριθμού  $Kn_{CPSM}$ , λόγω μείωσης της μέσης διαμέτρου πόρων, ιδιαίτερα για το  $H_2$  κατά  $Kn_{CPSM}(YK) - Kn_{CPSM}(XK) \approx 6$  μονάδες, αλλά και για τα υπόλοιπα αέρια κατά  $\sim 3$  μονάδες σε σύγκριση με τη  $M2$ . Από τις τιμές αυτές συμπεραίνεται ότι ο κύριος μηχανισμός μεταφοράς είναι η διάχυση κατά Knudsen. Όμως από τα δεδομένα ειδικής διαπερατότητας απλών αερίων, η  $M3$  παρουσιάζει και ιξώδη συμπεριφορά. Όμοιες παρατηρήσεις ισχύουν και για το αντίστοιχα δεδομένα που παρουσιάζει το ζεύγος μεμβρανών  $M16$  (XK)- $M17$  (XK+YK). Πιθανές ερμηνείες της ασυμφωνίας αυτής δίνονται παραπάνω.

Συμπερασματικά, η  $YK$  μεγεθύνει τη διαφορά  $D_H - D_{mCPSM}$  επιτείνοντας τη διαφορά των αντίστοιχων αριθμών Knudsen  $Kn_{CPSM} - Kn_H$ . Περαιτέρω υπάρχει διαφοροποίηση του αριθμού  $Kn_{CPSM}$  για ζεύγη μεμβρανών όπου η μία έχει υποστεί μόνο  $XK$  και η δεύτερη έχει επιπρόσθετα υποβληθεί και σε  $YK$ , δηλαδή  $Kn_{CPSM}(XK+YK) - Kn_{CPSM}(XK) > 0$ .

#### 2.5.4 Πρόβλεψη Εκλεκτικότητας Διαχωρισμού Αερίων μέσω Μεμβρανών από Δεδομένα Διέλευσης Απλών Αερίων

- **Υπολογισμός Εκλεκτικότητας Μεμβρανών**

Από τα δεδομένα ειδικής διαπερατότητας απλών αερίων υπολογίζεται η εκλεκτικότητα διαχωρισμού ενός αερίου  $i$  σε σχέση με ένα αέριο  $j$ , από την εξίσωση (92) (μεταφορά εξίσωσης (7)):



$$a_{ij} = \Pi_i / \Pi_j \quad (92)$$

Αν ο μηχανισμός μεταφοράς μάζας είναι η διάχυση κατά Knudsen, η εκλεκτικότητα διαχωρισμού δίνεται από τη σχέση:

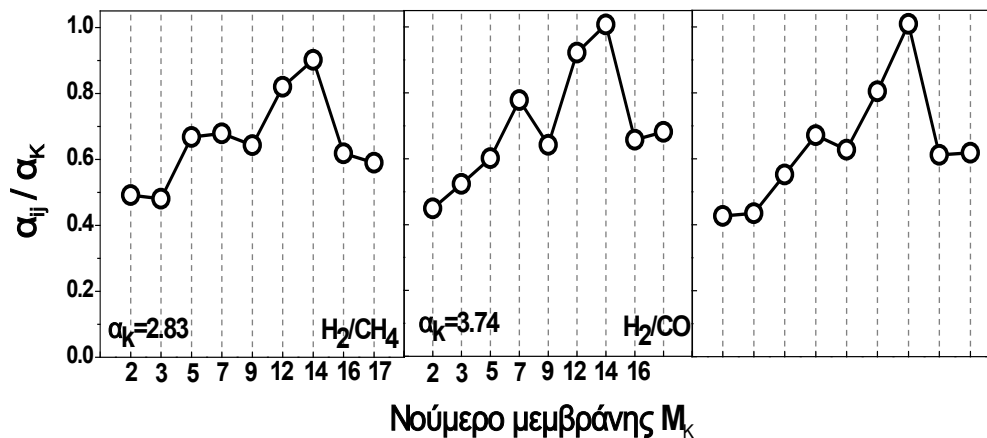
$$a_{K,ij} = \sqrt{M_j / M_i} \quad (93)$$

Οι προβλεπόμενες τιμές εκλεκτικότητας για κάθε μεμβράνη και για διάφορα ζεύγη αερίων σε όλες τις πιέσεις λειτουργίας των πειραμάτων δίνονται στο Παράρτημα IV (Πίνακας IV-2). Στον Πίνακα 18 δίνονται τιμές εκλεκτικότητας για διάφορα ζεύγη αερίων σε ενιαία πίεση λειτουργίας  $P_{m0} = 1.25 \cdot 10^5$  Pa.

**Πίνακας 18:** Εκλεκτικότητες μεμβρανών για διάφορα ζεύγη αερίων από δεδομένα ειδικής διαπερατότητας απλών αερίων

Μεμβράνη	$\alpha_{ij}$					
	$H_2/CH_4$	$H_2/CO$	$H_2/CO_2$	$CH_4/CO$	$CH_4/CO_2$	$CO/CO_2$
M2	1.39	1.68	2.00	1.21	1.44	1.19
M3	1.36	1.96	2.04	1.44	1.50	1.04
M5	1.89	2.25	2.59	1.19	1.37	1.15
M7	1.92	2.91	3.15	1.52	1.64	1.08
M9	1.82	2.40	2.94	1.32	1.10	1.14
M12	2.32	3.45	3.77	1.49	1.63	1.09
M14	2.55	3.77	4.73	1.48	1.86	1.26
M16	1.75	2.46	2.87	1.41	1.64	1.17
M17	1.67	2.55	2.90	1.53	1.74	1.14
$\alpha_K$	<b>2.83</b>	<b>3.74</b>	<b>4.69</b>	<b>1.32</b>	<b>1.66</b>	<b>1.25</b>

Στο Σχήμα 60 δίνονται τα διαγράμματα της σχετικής εκλεκτικότητας  $\alpha_{ij}/\alpha_{K,ij}$  προς την κάθε μεμβράνη για τα ζεύγη αερίων  $H_2/CH_4$ ,  $H_2/CO$  και  $H_2/CO_2$ . Οι εκλεκτικότητες  $\alpha_{ij}$  για τις περισσότερες μεμβράνες προσεγγίζουν τη μέγιστη αναμενόμενη τιμή  $\alpha_{K,ij}$  σε ποσοστό 50-100%. Ιδιαίτερα η M14 παρουσιάζει αρκετά υψηλή τιμή εκλεκτικότητας, που προσεγγίζει ~100% την αντίστοιχη  $\alpha_{K,ij}$ .



**Σχήμα 60:** Σχετικές εκλεκτικότητες για τα ζεύγη  $H_2/CH_4$ ,  $H_2/CO$  και  $H_2/CO_2$  από δεδομένα απλών αερίων για τις αναγραφόμενες μεμβράνες.

Για τα ζεύγη αερίων CH<sub>4</sub>/CO, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> και CO/ CO<sub>2</sub> παρατηρείται ότι οι τιμές εκλεκτικότητας  $a_{ij}$  προσεγγίζουν τις αντίστοιχες τιμές  $a_{k,ij}$  σε μεγαλύτερο ποσοστό. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στην απουσία H<sub>2</sub>, που είναι το αέριο που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη επίδραση της ιξώδους ροής.

Είναι επίσης εμφανές από το Σχήμα 60, ότι η μεταβολή της σχετικής εκλεκτικότητας ακολουθεί το ίδιο μοτίβο με την αντίστοιχη μεταβολή της συνεισφοράς μηχανισμού Knudsen  $K_C$ .

- **Υπολογισμός Συνολικού Δείκτη Απόδοσης Διαχωρισμού Μίγματος Αερίων από Δεδομένα Απλών Αερίων**

Από τη εξίσωση (94) (μεταφορά εξίσωσης (75)) μπορεί να υπολογιστεί η εκλεκτικότητα διαχωρισμού H<sub>2</sub>, θεωρώντας  $a_{H_2X}$  την εκλεκτικότητα διαχωρισμού ενός αερίου ως προς ένα άλλο,  $a_{ij}$ , όπως δίνεται στον Πίνακα IV-2, για διάφορες συστάσεις τροφοδοσίας.

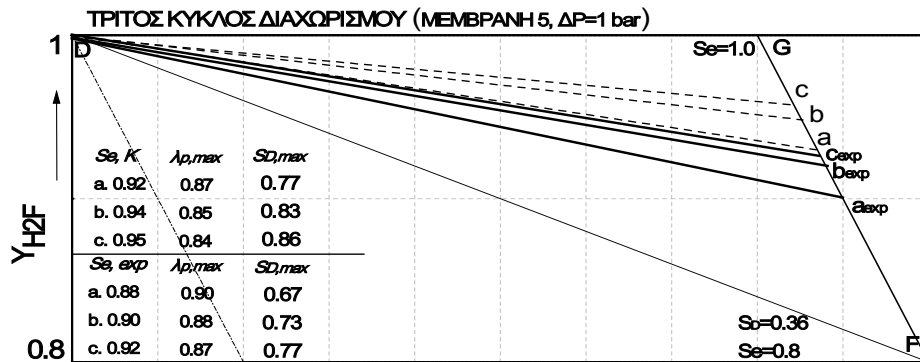
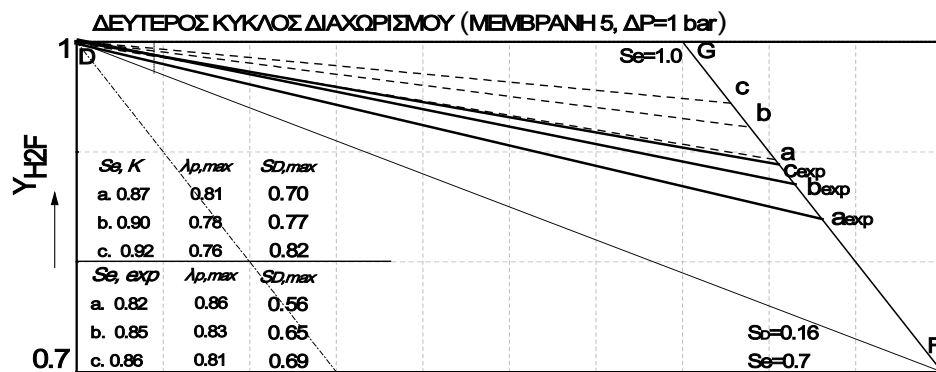
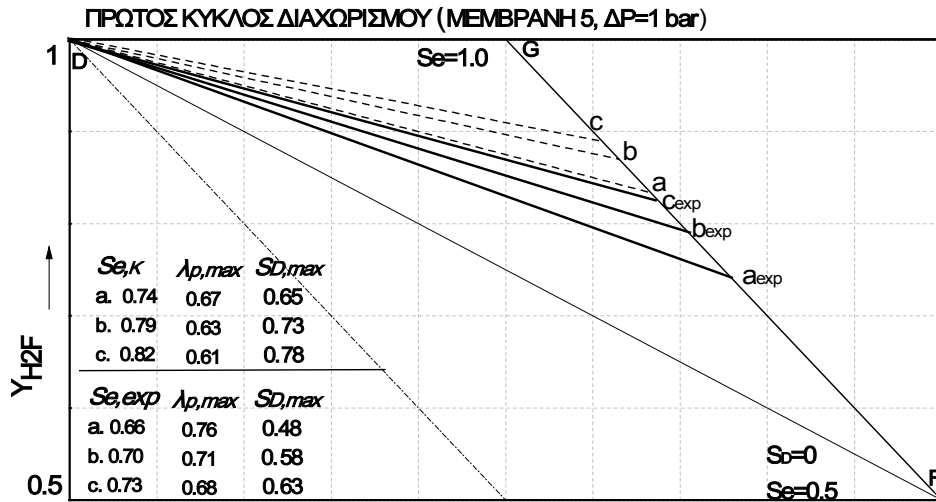
$$Se_{H_2P} = \frac{a_{H_2X} \cdot Se_{H_2F}}{1 + (a_{H_2X} - 1) \cdot Se_{H_2F}} \quad (94)$$

Επίσης, θεωρώντας ως  $a_{H_2X}$  την εκλεκτικότητα διαχωρισμού κατά Knudsen,  $a_{k,ij}$ , για κάθε ζεύγος αερίων μπορεί να υπολογιστεί ο μέγιστος βαθμός απόδοσης διαχωρισμού που μπορεί να επιτευχθεί σε κάθε υποθετικό μίγμα αερίων, απουσία άλλων μηχανισμών μεταφοράς μάζας πχ. επιφανειακή διάχυση ή μηχανισμός διάχυσης-διάλυσης (μη πορώδεις μεμβράνες).

Στο Σχήμα 61 παρουσιάζονται οι εστιγμένες γραμμές μέγιστης εκλεκτικότητας διαχωρισμού H<sub>2</sub> κατά Knudsen ( $Se,k$ ) για τα μίγματα H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>/CO και H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> για σύσταση τροφοδοσίας  $Y_{H_2F}$  (α) 0.5, (β) 0.7 και (γ) 0,8 καθώς και οι αντίστοιχες τιμές του μέγιστου κλάσματος τροφοδοσίας που διέρχεται από τη μεμβράνη  $\lambda_p$  και της μέγιστης απόδοσης διαχωρισμού μίγματος αερίων. Στα ίδια διαγράμματα παρατίθενται και οι συνεχείς γραμμές εκλεκτικότητας, βάσει των πειραματικών δεδομένων απλών αερίων, για τη μεμβράνη M5 θεωρώντας πτώση πίεσης μεταξύ των πλευρών της μεμβράνης ίση με  $1 \cdot 10^5$  Pa.

Παρατηρούμε ότι οι εκλεκτικότητες  $a_{ij}$  που υπολογίζονται από δεδομένα απλών αερίων για τη συγκεκριμένη μεμβράνη είναι κοντά στις αντίστοιχες τιμές κατά Knudsen  $a_{k,ij}$ , όπως διαπιστώνεται και από τις αντίστοιχες συνεισφορές  $K_C$  (Πίνακας 15). Το ίδιο συμπέρασμα ισχύει και για τις υπόλοιπες μεμβράνες.

Στα διαγράμματα του Σχήματος 61 εμφανίζονται γραμμές σταθερής εκλεκτικότητας (θεωρητικές κατά Knudsen ή πειραματικές), που προέρχονται από μετρήσεις ειδικής διαπερατότητας απλών αερίων και για αυτό δε μπορούν να οριστούν συγκεκριμένα σημεία λειτουργίας και βαθμοί ανάκτησης του H<sub>2</sub> στα διάφορα ρεύματα.



**Σχήμα 61:** Διαγράμματα πρόβλεψης εκλεκτικότητας διαχωρισμού  $H_2$  (1)  $Se,exp$  από δεδομένα ειδικής διαπερατότητας απλών αερίων,  $a_{ij}$  (συνεχείς γραμμές), (2)  $Se,K$  θεωρώντας μηχανισμό διάχυσης κατά Knudsen,  $a_{Kij}$  (εστιγμένες γραμμές), για διαδοχικούς κύκλους διαχωρισμού: Α κύκλος ( $Y_{H_2F}=0.5$ ), Β κύκλος ( $Y_{H_2F}=0.7$ ) και Γ κύκλος ( $Y_{H_2F}=0.8$ ). Συμβολισμός δυαδικών μιγμάτων (a)  $H_2/CH_4$ , (b)  $H_2/CO$  (c)  $H_2/CO_2$ .

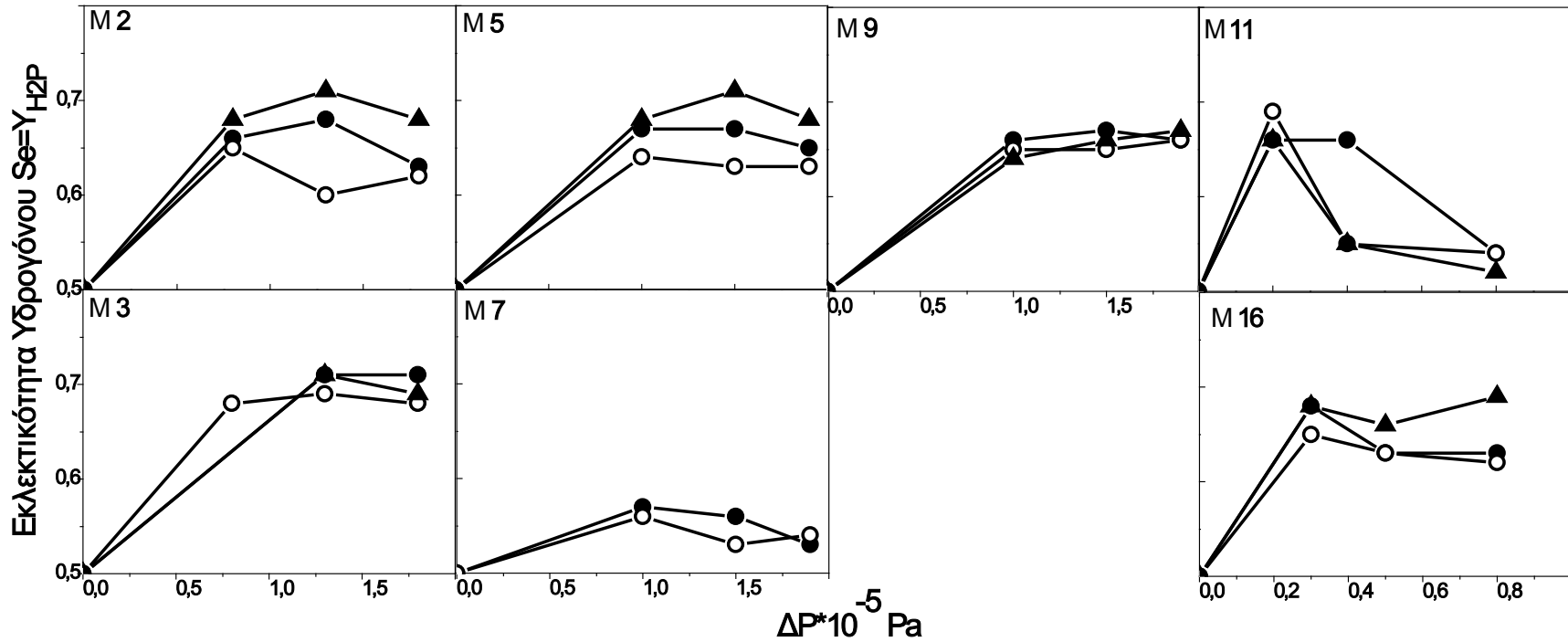
## 2.6 Διαχωρισμός Μιγμάτων Αερίων

### 2.6.1 Εκλεκτικότητα Διαχωρισμού $H_2$ από Μίγματα Αερίων

- **Πειραματικές Μετρήσεις (Πρώτος Κύκλος Διαχωρισμού)**

Στο Σχήμα 62 παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής του μοριακού κλάσματος  $Y_{H_2P}=Se$  στο διελθόν ρεύμα συναρτήσει της πτώσης πίεσης μεταξύ των πλευρών της μεμβράνης, σε πειράματα διαχωρισμού δυαδικών μιγμάτων  $H_2X$  (X:  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ) για τις μεμβράνες που μελετήθηκαν, με σύσταση τροφοδοσίας  $Y_{H_2F}=Y_{XF}=0.5$  (πρώτος κύκλος διαχωρισμού). Επίσης, στον Πίνακα 19 παρουσιάζονται πρωτογενείς πειραματικές μετρήσεις που αφορούν τη μεμβράνη M2 (τρεις κύκλοι διαχωρισμού).

Τα αντίστοιχα αριθμητικά αποτελέσματα όλων των μεμβρανών που μελετήθηκαν παρατίθενται στον Πίνακα V-1. Ο Πίνακας αυτός συμπληρώνεται με πειραματικά δεδομένα σύστασης  $Y_{H_2R}$  και  $Y_{H_2P}$ , ογκομετρικής  $Q$  (mL/min) και μοριακής παροχής  $N$  (mol/min) για το διελθόν και το συγκρατηθέν ρεύμα. Στο Παράρτημα V δίνονται επίσης τα σχετικά αριθμητικά αποτελέσματα για συστάσεις τροφοδοσίας  $Y_{H_2F}>0.5$  (κύκλοι διαχωρισμού 2 και 3).



**Σχήμα 62:** Διαγράμματα εκλεκτικότητας διαχωρισμού υδρογόνου από δυαδικά μίγματα  $H_2X$ ,  $Se=Y_{H_2P}$ , συναρτήσει της πτώσης πίεσης μεταξύ των πλευρών της μεμβράνης (transmembrane pressure drop). Σύσταση τροφοδοσίας:  $Y_{H_2F} = Y_{H_2X} = 0.5$  (Πρώτος κύκλος διαχωρισμού). Συμβολισμός δυαδικών μιγμάτων: ●  $H_2/CH_4$ , ○  $H_2/CO$ , ▲  $H_2/CO_2$

**Πίνακας 19:** Πειραματικά δεδομένα παροχής και σύστασης 'διελθόντος' και 'συγκρατηθέντος' μίγματος δυαδικών αερίων.

<b>M 2</b>																		
$\Delta P = 0.8 \cdot 10^5 \text{ Pa}$																		
$N_F = 8.32 \cdot 10^{-3} \text{ mol/min}$																		
<u>Αέρια</u>	Συγκρατηθέν			Διελθόν			Συγκρατηθέν			Διελθόν			Συγκρατηθέν			Διελθόν		
	$Y_{H2R}$	$Q_R$	$N_R$	$Y_{H2P}$	$Q_P$	$N_P$	$Y_{H2R}$	$Q_R$	$N_R$	$Y_{H2P}$	$Q_P$	$N_P$	$Y_{H2R}$	$Q_R$	$N_R^3$	$Y_{H2P}$	$Q_P$	$N_P$
<b><math>Y_{H2F} = 0.5</math> (Πρώτος κύκλος διαχωρισμού)</b>																		
H2/CH <sub>4</sub>	0.49	176	7.33	0.66	16.8	0.70	0.48	197.5	8.22	0.68	34.8	1.45	0.47	225	9.36	0.63	63.6	2.65
H2/CO	0.49	192	7.99	0.65	6.0	0.25	0.49	212.5	8.84	0.60	26.4	1.10	0.47	228	9.49	0.62	60.0	2.50
H2/CO <sub>2</sub>	0.49	188	7.82	0.68	13.2	0.55	0.47	217.5	9.05	0.71	20.4	0.85	0.48	261	10.86	0.68	27.6	1.15
<b><math>Y_{H2F} = 0.7</math> (Δεύτερος κύκλος διαχωρισμού)</b>																		
H2/CH <sub>4</sub>	0.69	173.6	7.23	0.82	21.6	0.90	0.69	193.2	8.04	0.81	37.2	1.55	0.67	223.2	9.29	0.78	63.6	2.65
H2/CO	0.69	182.0	7.58	0.78	12.0	0.50	0.69	198.6	8.27	0.75	33.6	1.40	0.68	232.7	9.69	0.75	49.1	2.05
H2/CO <sub>2</sub>	0.69	180.0	7.49	0.83	16.2	0.68	0.68	202.3	8.42	0.81	24.0	1.00	0.68	239.2	9.96	0.80	38.4	1.60
<b><math>Y_{H2F} = 0.8</math> (Τρίτος κύκλος διαχωρισμού)</b>																		
H2/CH <sub>4</sub>	0.79	152.2	6.33	0.88	24	1.00	0.79	185.5	7.72	0.83	40.8	1.70	0.77	217	9.03	0.85	72.0	3.00
H2/CO	0.79	165.2	6.88	0.85	21.6	0.90	0.80	196	8.16	0.81	31.2	1.30	0.79	220.8	9.19	0.83	56.1	2.34
H2/CO <sub>2</sub>	0.79	179.4	7.47	0.90	13.2	0.55	0.79	200	8.32	0.85	27.6	1.15	0.78	236.7	9.85	0.84	43.2	1.80

Ισχύει:  $Q_{Ar} = 100 \cdot P_{Ar}$  ( $N_{Ar} = 4.99 \cdot 10^{-3} \text{ mol/min}$ ),  $P_{Ar} = 1.2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  $Q_F = 100 \cdot P_F$  και  $\Delta P = P_F - P_{Ar}$

$Q_R$  (mL/min) η ογκομετρική παροχή στο συγκρατηθέν ρεύμα σε  $P = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .

$Q_P$  (mL/min) η ογκομετρική παροχή διελθόντος αερίου ( $P = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ) έχοντας αφαιρέσει την παροχή του φέροντος αερίου.

$N_R \cdot 10^3$  (mol/min) και  $N_P \cdot 10^3$  (mol/min) οι μοριακές παροχές.

$Y_{H2R}$  και  $Y_{H2P}$  τα μοριακά κλάσματα H<sub>2</sub> όπως υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις στον αεριοχρωματογράφο.

- **Βαθμός Διαχωρισμού**

Ο βαθμός διαχωρισμού δύο συστατικών ενός μίγματος αερίων AB δίνεται από την εξίσωση (95) (μεταφορά εξίσωσης (10)):

$$a_{AB} = \frac{Y_{AP}/Y_{BP}}{Y_{AF}/Y_{BF}} = \frac{Y_{H_2P}/Y_{XP}}{Y_{H_2F}/Y_{XF}} \quad (95)$$

όπου  $Y_A$  και  $Y_B$  τα κλάσματα των αερίων A και B στα σημειούμενα ρεύματα. Στην παρούσα μελέτη ισχύει:  $A \equiv H_2$  και  $B \equiv X$  (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>)

Από τα πειραματικά δεδομένα των μοριακών κλασμάτων των συστατικών μιγμάτων H<sub>2</sub>X στο διελθόν ρεύμα, όπως προκύπτουν από δεδομένα αεριοχρωματογράφου (Παράρτημα V-Πίν. V-1), υπολογίζεται ο βαθμός διαχωρισμού για το κάθε ζεύγος αερίων σε κάθε μεμβράνη (Πίνακας 20). Εξετάζεται σύσταση τροφοδοσίας  $Y_{H_2F} = Y_{XF} = 0.5$  και συνεπώς ο λόγος των μοριακών κλασμάτων των συστατικών της τροφοδοσίας ισούται με μονάδα. Δηλαδή:  $Y_{H_2F} / Y_{XF} = 1$ .

Παρατηρείται ότι όσο αυξάνει η πτώση πίεσης μεταξύ των πλευρών της μεμβράνης, ο βαθμός διαχωρισμού σε γενικές γραμμές ελαττώνεται, συμπέρασμα που προκύπτει και από τη μορφή των καμπυλών του Σχήματος 62.

Επίσης σε όλες τις περιπτώσεις υπάρχει διαχωρισμός αερίων (η εκλεκτικότητα έχει τιμή μεγαλύτερη της μονάδας), αλλά η τιμή του βαθμού διαχωρισμού δεν είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τιμή εκλεκτικότητας κατά Knudsen. Οι μεμβράνες ανοδικής αλούμινας που παρασκευάστηκαν βρίσκουν εφαρμογή στην περιοχή διάχυσης κατά Knudsen.

Συγκρίνοντας τις τιμές εκλεκτικότητας από δεδομένα ειδικής διαπερατότητας απλών αερίων (Πίνακας IV-2) με τις αντίστοιχες τιμές από δεδομένα διαχωρισμού δυαδικών μιγμάτων (Πίνακας 20) προκύπτει ότι: Για το μίγμα H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> οι τιμές εκλεκτικότητας είναι συγκρίσιμες μεταξύ τους ή και ελάχιστα μικρότερες στα δυαδικά μίγματα. Όσον αφορά τα μίγματα αερίων H<sub>2</sub>/CO και H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, οι τιμές εκλεκτικότητας στα απλά αέρια είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες για δυαδικά μίγματα. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με τη θεωρία, βάσει της οποίας η διαφορά αυτή οφείλεται σε φαινόμενα διάχυσης προς την αντίθετη κατεύθυνση είτε σε ύπαρξη ιξώδους ροής [Βαϊτση κ.α., 2008].

**Πίνακας 20:** Βαθμός διαχωρισμού  $\alpha_{H_2X} = Y_{H_2P}/Y_{H_2F}$  δυαδικών μιγμάτων  $H_2X$  σε μεμβράνες ανοδικής αλούμινας. **Σύσταση τροφοδοσίας:  $Y_{H_2F} = Y_{XF} = 0.5$ .**

**Τιμές Βαθμού διαχωρισμού  $\alpha_{H_2X}$  από πειραματικές μετρήσεις διαχωρισμού μιγμάτων αερίων**

		<b>M 2</b>			<b>M 3</b>			<b>M 5</b>			<b>M 7</b>		
	<b><math>\Delta P^{(1)}</math></b>	<b>0.8</b>	<b>1.3</b>	<b>1.8</b>	<b>0.8</b>	<b>1.3</b>	<b>1.8</b>	<b>1</b>	<b>1.5</b>	<b>1.9</b>	<b>1</b>	<b>1.5</b>	<b>1.9</b>
<b><u>Αέρια</u></b>	<b><math>\alpha_K^{(2)}</math></b>												
$H_2/CH_4$	2.83	1.94	2.13	1.70		2.45	2.45	2.03	2.03	1.86	1.33	1.27	1.13
$H_2/CO$	3.74	1.86	1.50	1.63	2.13	2.23	2.13	1.78	1.70	1.70	1.27	1.13	1.17
$H_2/CO_2$	4.69	2.13	2.45	2.13		2.45	2.23	2.13	2.45	2.13			
		<b>M 9</b>			<b>M 11</b>			<b>M 16</b>					
	<b><math>\Delta P^{(1)}</math></b>	<b>1</b>	<b>1.5</b>	<b>1.9</b>	<b>0.2</b>	<b>0.4</b>	<b>0.8</b>	<b>0.3</b>	<b>0.5</b>	<b>0.8</b>			
$H_2/CH_4$	2.83	1.94	2.03	1.94	1.94	1.94	1.17	2.13	1.70	1.70			
$H_2/CO$	3.74	1.86	1.86	1.94	2.23	1.22	1.17	1.86	1.70	1.63			
$H_2/CO_2$	4.69	1.78	1.94	2.03	1.94	1.22	1.08	2.13	1.94	2.23			

(1)  $\Delta P \cdot 10^{-5}$  (Pa) η πτώση πίεσης μεταξύ των πλευρών της μεμβράνης

(2) Τιμές βαθμού διαχωρισμού κατά Knudsen



- **Επίδραση Παραγόντων στην Εκλεκτικότητα Διαχωρισμού**

Από τα διαγράμματα του Σχήματος 62 ( $Y_{H_2F}=0.5$ ) και τα στοιχεία του Πίνακα V-1 προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση διαφόρων παραγόντων στην εκλεκτικότητα διαχωρισμού.

- ✓ *Χρόνος ανοδίωσης*

Με τη M5 (8h ανοδίωση) επιτυγχάνεται ενίσχυση του  $Y_{H_2}$  για όλες τις τιμές του ΔΡ κατά 30-34%, 26-28% και 36-42% έναντι  $CH_4$ , CO και  $CO_2$  αντίστοιχα. Ομοίως για τη M2 (9h ανοδίωση) παρατηρείται αντίστοιχη ενίσχυση κατά 26-36%, 20-30% και 36-42%.

Για τις δυο αυτές μεμβράνες για τα αέρια που μελετήθηκαν η μοριακή παροχή  $N_p$  (mol/min) του διελθόντος αερίου αυξάνει σταδιακά με την αύξηση του ΔΡ από 0.25-0.70 ( $0.8 \cdot 10^5$  Pa) σε 0.85-1.45 ( $1.3 \cdot 10^5$  Pa) και σε 1.15-2.65 ( $1.8 \cdot 10^5$  Pa). Επομένως η ενίσχυση της παροχής  $N_p$  έναντι της  $N_F$  κυμαίνεται μεταξύ 5-53 %.

Η M7 (10h ανοδίωση) παρουσιάζει μικρή ως αμελητέα ενίσχυση της εκλεκτικότητας διαχωρισμού  $H_2$  Se (6-14 %) και κατά συνέπεια η εν γένει μεγάλη τιμή της  $N_p$  είναι άνευ αξίας.

Για όλες τις μεμβράνες παρατηρείται μεγαλύτερη ροή του διελθόντος ρεύματος  $N_p$  για το μίγμα  $H_2/CH_4$ , μετά για το  $H_2/CO$  και τέλος για το  $H_2/CO_2$ .

- ✓ *Υδροθερμική κατεργασία*

Η M3 έχει παρασκευαστεί στις ίδιες συνθήκες με τη M2, αλλά έχει υποστεί και υδροθερμική κατεργασία για 2h. Η υδροθερμική κατεργασία βελτιώνει τις τιμές της εκλεκτικότητας διαχωρισμού  $H_2$  αφού παρατηρείται ενίσχυση της τιμής του κατά ~42%, 36-38% και 38-42% για το  $CH_4$ , CO και  $CO_2$  αντίστοιχα. Μειώνει όμως αισθητά τις τιμές της  $N_p$ . Η ενίσχυση της παροχής  $N_p$  έναντι της  $N_F$  κυμαίνεται από 3-28%. Οι μεταβολές αυτές μπορεί να προκύπτουν λόγω στένωσης των πόρων ή και ολικής φραγής ορισμένων εξ αυτών.

- ✓ *Συγκέντρωση ηλεκτρολύτη*

Η M9 έχει ανοδιωθεί με ίδια πυκνότητα ρεύματος με τη M5, αλλά σε αραιότερο διάλυμα ηλεκτρολύτη  $H_2SO_4$  άρα και σε αντίστοιχους χρόνους. Παρατηρείται ότι δε μεταβάλλεται σημαντικά η εκλεκτικότητα της μεμβράνης στο διελθόν ρεύμα, αλλά παρατηρείται μια αύξηση της μοριακής παροχής  $N_p$ . Η παροχή  $N_p$  ενισχύεται έναντι της  $N_F$  από 19-38%. Οι πιο ήπιες συνθήκες (ελάττωση της συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη από 12 σε 5% w/v), όπως παρατηρήθηκε και από τις

μετρήσεις ρόφησης N<sub>2</sub> αλλά και από τις μετρήσεις ειδικής διαπερατότητας απλών αερίων, παρουσιάζουν ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα.

✓ *Παρασκευή μεμβράνης αποκλειστικά με ανοδίωση*

Η *M11* έχει παρασκευαστεί στις ίδιες συνθήκες ανοδίωσης με τη *M9* (ίδια πυκνότητα ρεύματος και συγκέντρωση ηλεκτρολύτη), αλλά σε διαφορετικούς χρόνους. Η *M9* δεν παρουσίασε διαπερατότητα μόνο με ανοδίωση και υπέστη χημική κατεργασία, ενώ η *M11* παρουσίασε διαπερατότητα παρά το γεγονός ότι εφαρμόστηκε μόνο ανοδίωση.

Παρατηρείται καταρχήν ότι με τη *M11* επιτυγχάνονται διαχωρισμοί σε μικρότερες διαφορές πίεσης. Για μικρή μέση πτώση πίεσης Δ*P* (0.2\*10<sup>5</sup> Pa) η *M11* παρουσιάζει συγκρίσιμα αποτελέσματα με τη *M9*, για όλα τα Δ*P*. Όσο όμως αυξάνει η πτώση πίεσης μέσω της *M11*, η εκλεκτικότητα διαχωρισμού H<sub>2</sub> στο διελθόν ρεύμα ελαττώνεται αισθητά σε ποσοστό ~8%. Επομένως η αντίστοιχη αύξηση της μοριακής παροχής στο διελθόν ρεύμα Q<sub>F</sub> δεν έχει κάποια αξία.

### **2.6.2 Εκλεκτικότητα Διαχωρισμού H<sub>2</sub> (Δεύτερος και Τρίτος Κύκλος Διαχωρισμού)**

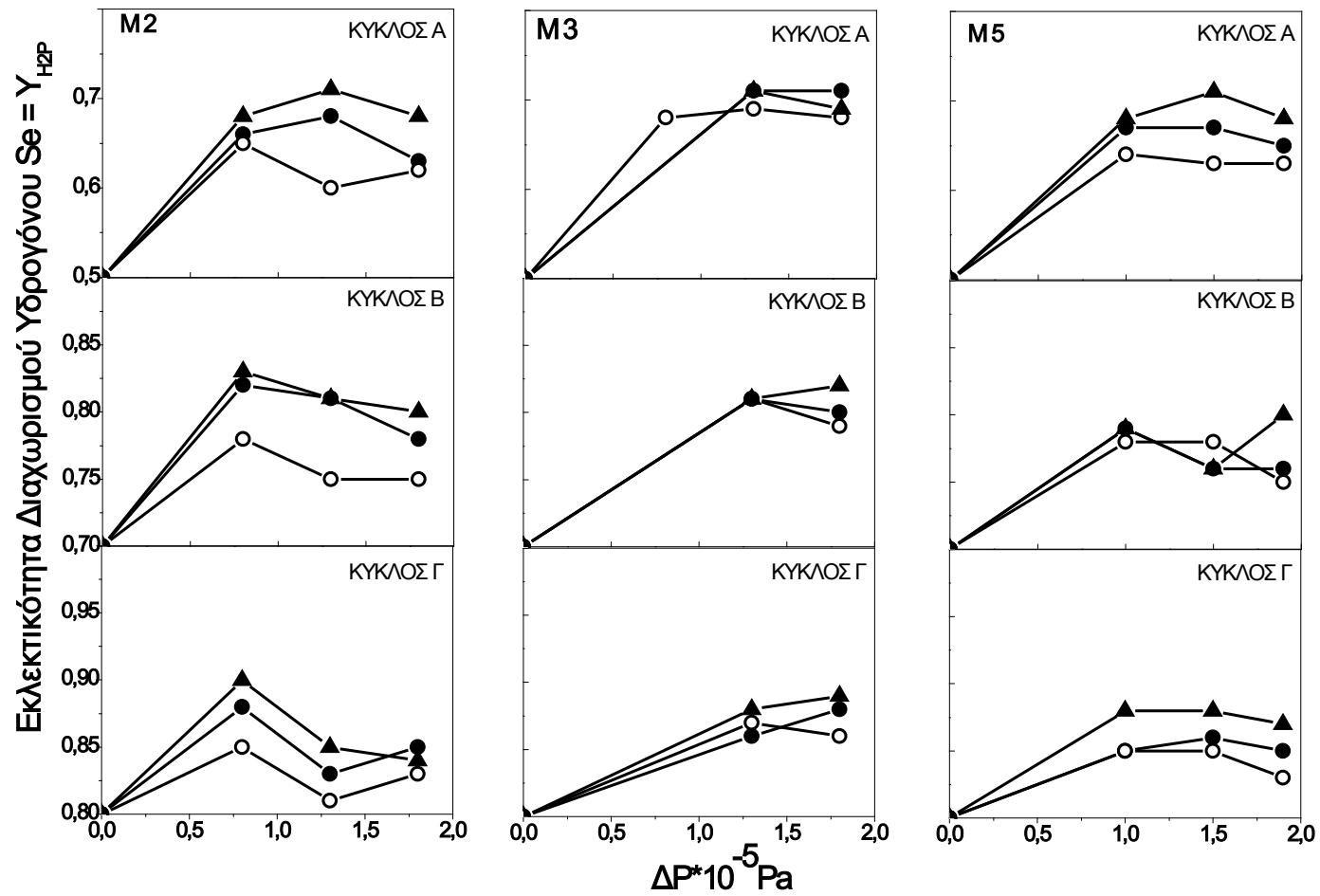
Στο Σχήμα 63 παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής της εκλεκτικότητας διαχωρισμού H<sub>2</sub> σε στο διελθόν ρεύμα για όλες τις μεμβράνες που μελετήθηκαν, με συστάσεις τροφοδοσίας:

$$Y_{H_2F} / Y_{XF} = 0.7 / 0.3 = 2.33 \quad \text{και} \quad Y_{H_2F} / Y_{XF} = 0.8 / 0.2 = 4$$

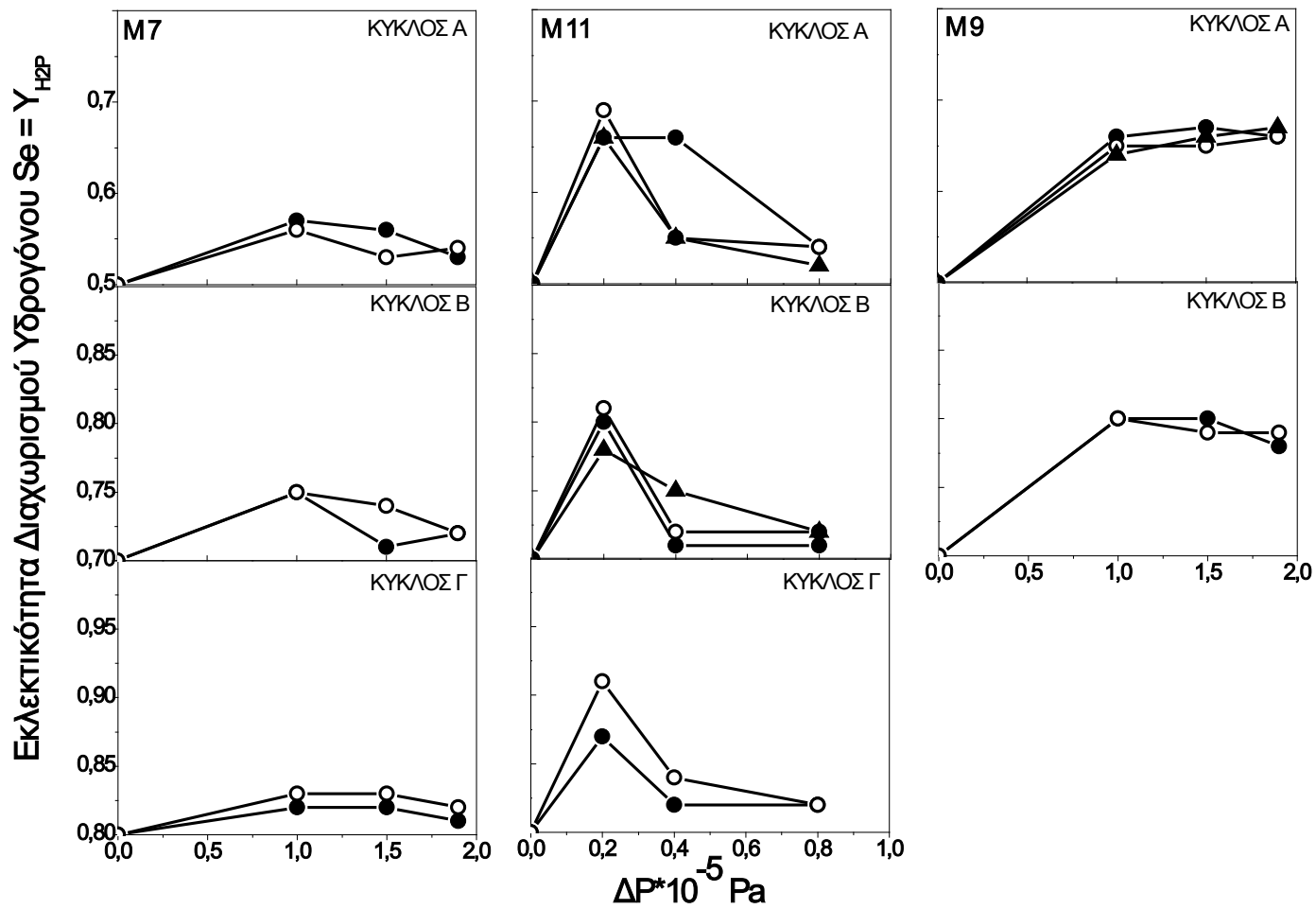
Τα αριθμητικά αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα V-1 του αντίστοιχου Παραρτήματος.

Το σημαντικό αποτέλεσμα είναι η επίτευξη καλής εκλεκτικότητας ως προς το H<sub>2</sub>. Για παράδειγμα στη μεμβράνη *M2*, έχει επιτευχθεί στην πρώτη φάση διαχωρισμού (Σχήμα 62) από αρχική σύσταση τροφοδοσίας Y<sub>H<sub>2</sub>F</sub>=0.50 να έχουμε Y<sub>H<sub>2</sub>P</sub>=0.71. Θεωρώντας Y<sub>H<sub>2</sub>F</sub>=0.70 (δεύτερη φάση) επιτυγχάνεται Y<sub>H<sub>2</sub>P</sub>=0.83 και για Y<sub>H<sub>2</sub>F</sub>=0.80 (τρίτη φάση) επιτυγχάνεται Y<sub>H<sub>2</sub>P</sub>=0.90. Όμως το ποσοστό ανάκτησης του H<sub>2</sub> και σε αυτά τα πειράματα παραμένει χαμηλό. Παρόμοια αποτελέσματα εμφανίζουν και οι υπόλοιπες μεμβράνες.

Όλες οι μεμβράνες που έχουν παρασκευαστεί στη συγκεκριμένη εργασία με τη μέθοδο της ανοδικής οξειδωσης, όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα, παρουσιάζουν ένα σημαντικό ποσοστό ενίσχυσης του Y<sub>H<sub>2</sub>P</sub> στο διελθόν ρεύμα (που φτάνει σε ποσοστό ~45%), αλλά δεν παρουσιάζουν αντίστοιχη αύξηση της μοριακής παροχής N<sub>P</sub> έναντι της παροχής N<sub>F</sub>. Οι μεμβράνες που παρουσιάζουν αυξημένο ποσοστό ανάκτησης του H<sub>2</sub> (όπως οι *M7* και *M11* που το ποσοστό ενίσχυσης



**Σχήμα 63:** Διαγράμματα εκλεκτικότητας διαχωρισμού H<sub>2</sub> από δυαδικά μίγματα συναρτήσει της πτώσης πίεσης μεταξύ των πλευρών της μεμβράνης. Εφαρμογή διαδοχικών κύκλων διαχωρισμού για κάθε μεμβράνη: Α κύκλος (Y<sub>H2F</sub>=0.5), Β κύκλος (Y<sub>H2F</sub>=0.7) και Γ κύκλος (Y<sub>H2F</sub>=0.8). Συμβολισμός δυαδικών μιγμάτων: ● H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, ○ H<sub>2</sub>/CO, ▲ H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>



Σχήμα 63: Συνέχεια

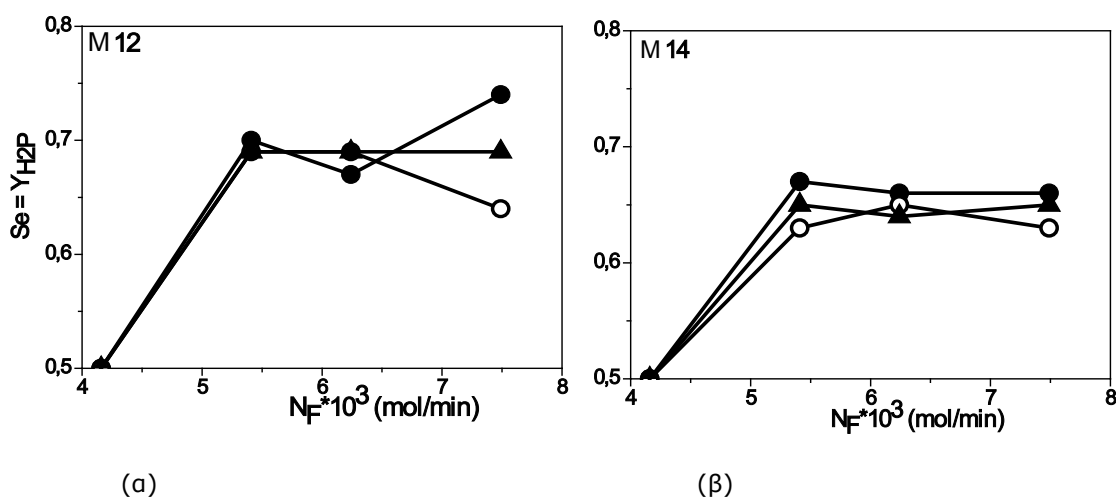
της παροχής του διελθόντος ρεύματος φτάνει σε ποσοστό ~45%) δεν αρουσιάζουν καλή εκλεκτικότητα. (μέγιστο 13%).

Συγκρίνοντας τις τιμές του βαθμού διαχωρισμού για  $Y_{H_2F}/Y_{XF}=1$  (Πίνακας 20) με τις τιμές για  $Y_{H_2F}/Y_{XF}=2.33$  και  $Y_{H_2F}/Y_{XF}=4$  (Πίνακας V-2), παρατηρείται ότι με αύξηση του λόγου αυτού, ο βαθμός διαχωρισμού της μεμβράνης ελαττώνεται.

Επίσης, όπως παρατηρείται από τα πειραματικά δεδομένα του Πίνακα V-1, το ποσοστό του κλάσματος του  $H_2$  στο συγκρατηθέν ρεύμα  $Y_{H_2R}$  δεν μεταβάλλεται σημαντικά, γεγονός που ενισχύει την άποψη ότι οι μεμβράνες δεν παρουσιάζουν μεγάλη διαπερατότητα. Μπορούμε επίσης να θεωρήσουμε ότι κατά μήκος των δυο πλευρών της μεμβράνης δεν υπάρχει σημαντική πτώση πίεσης.

### 2.6.3 Εκλεκτικότητα Διαχωρισμού $H_2$ ως Συνάρτηση της Σύστασης Τροφοδοσίας

Στις μεμβράνες M12 και M14 επιτεύχθηκε διαχωρισμός  $H_2$  από μίγμα αερίων διατηρώντας σταθερή την μοριακή παροχή φέροντος αερίου στο διελθόν ρεύμα ( $N_S=4.16 \cdot 10^{-3}$  mol/min) και μεταβάλλοντας την παροχή τροφοδοσίας.



**Σχήμα 64:** Διάγραμμα εκλεκτικότητας  $Se$  ως συνάρτηση της μοριακής παροχής τροφοδοσίας  $N_F$  για τις μεμβράνες (α) M12 και (β) M14. Σύσταση Τροφοδοσίας:  $Y_{H_2F}=0.5$ . Συμβολισμός δυαδικών μιγμάτων: ●  $H_2/CH_4$ , ○  $H_2/CO$ , ▲  $H_2/CO_2$

Η  $N_F$  μεταβάλλεται με την προσθήκη φέροντος αερίου στο ρεύμα τροφοδοσίας. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται διαφορά συγκέντρωσης μεταξύ των πλευρών της μεμβράνης ( $\Delta P_{H_2} \neq 0$ ). Η πίεση και στα δύο ρεύματα διατηρείται ατμοσφαιρική  $P=1 \cdot 10^5$  Pa ( $\Delta P=0$ ). Η σύσταση τροφοδοσίας είναι  $Y_{H_2F}=Y_{XF}=0.5$ . Στο Σχήμα 64 παρουσιάζεται η μεταβολή της εκλεκτικότητας διαχωρισμού  $H_2$ ,  $Se$  συναρτήσεως της μοριακής παροχής τροφοδοσίας.

Στο παράρτημα V (Πίνακας V-2) δίνονται τα πειραματικά δεδομένα από τις δυο εξόδους της μεμβράνης, συγκρατηθέν και διελθόν ρεύμα (μοριακές παροχές

από μετρήσεις με φυσαλιδόμετρο και μοριακά κλάσματα  $Y_{H_2}$  από μετρήσεις σε αεριοχρωματογράφο).

Η *M12* έχει παρασκευαστεί με ανοδίωση της εσωτερικής και εξωτερικής επιφάνειας, χωρίς χημική κατεργασία. Παρουσιάζει ικανοποιητικές τιμές εκλεκτικότητας διαχωρισμού  $H_2$ , αλλά ο ρυθμός ανάκτησης του επιθυμητού συστατικού δεν είναι ικανοποιητικός.

#### **2.6.4 Υπολογισμός Βαθμού Ανάκτησης $H_2$ από Δεδομένα Διαχωρισμού Δυαδικών Μιγμάτων**

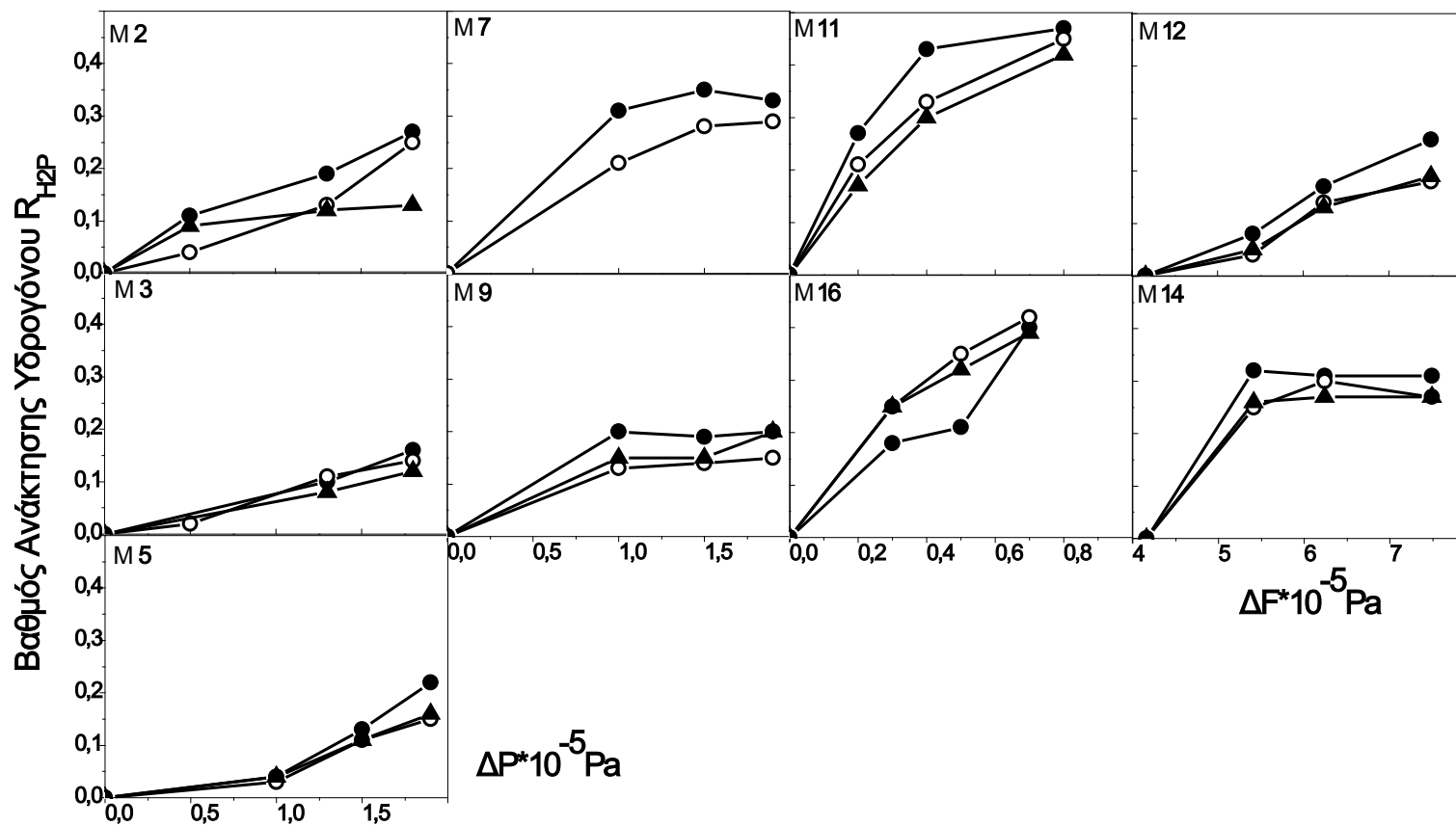
Ο βαθμός ανάκτησης του  $H_2$  στο διελθόν ρεύμα, ως συνάρτηση του ρεύματος τροφοδοσίας, υπολογίζεται από τη σχέση 96 (μεταφορά εξίσωσης 69):

$$R_{H_2P} = \frac{N_{H_2P}}{N_{H_2F}} = \frac{Y_{H_2P} \cdot N_P}{Y_{H_2F} \cdot N_F} = \frac{Y_{H_2P}}{Y_{H_2F}} \lambda_P \quad (96)$$

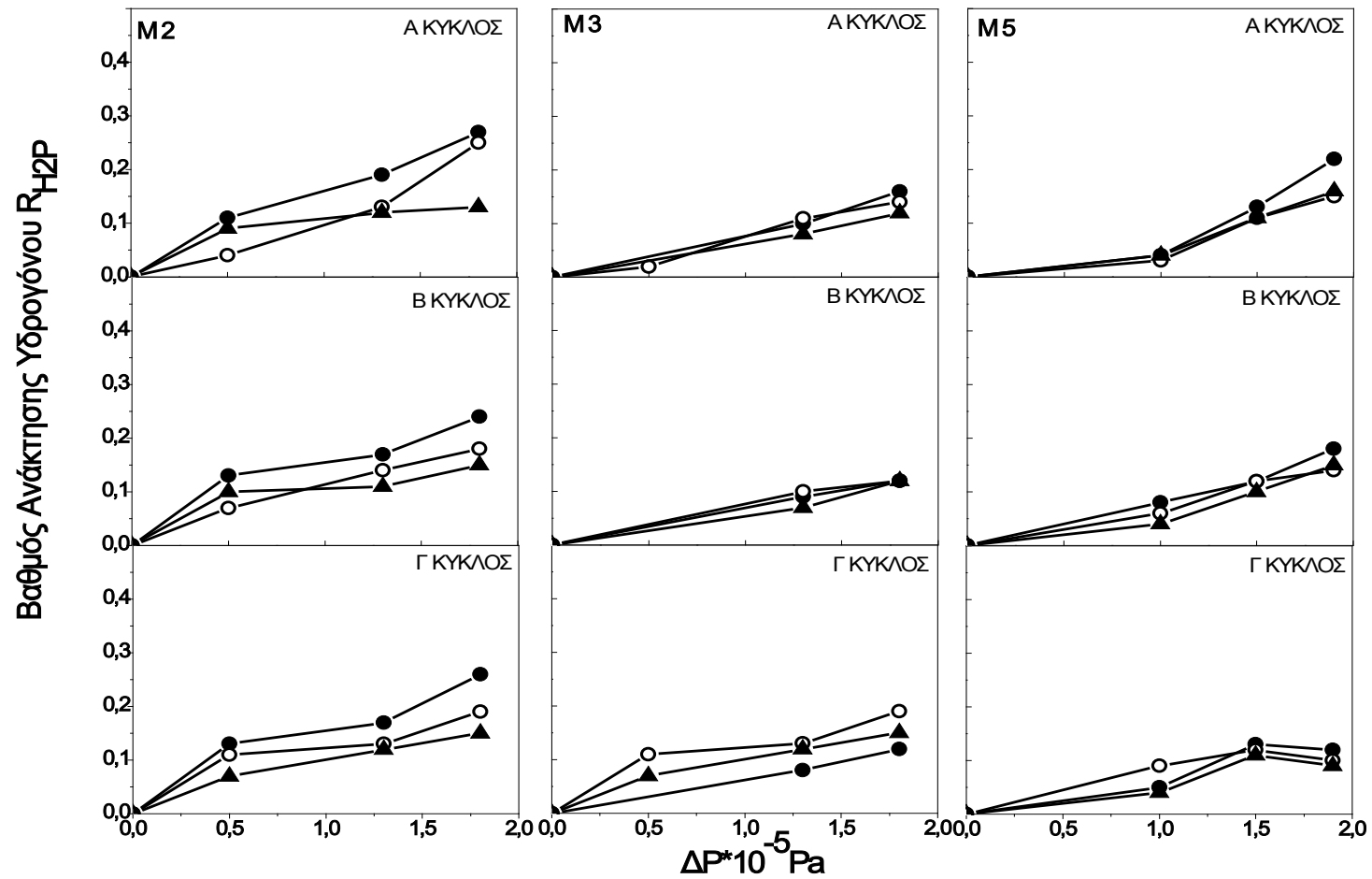
Στο Σχήμα 65 παρουσιάζονται οι αντίστοιχοι ρυθμοί ανάκτησης του  $H_2$  για τις μετρούμενες μεμβράνες θεωρώντας σύσταση τροφοδοσίας  $Y_{H_2F}=0.5$  (πρώτος κύκλος διαχωρισμού).

Η ανάκτηση  $H_2$ ,  $R_{H_2P}$  για όλες τις μεμβράνες στον πρώτο κύκλο διαχωρισμού ( $Y_{H_2F}=0.5$ ) είναι περιορισμένη (δηλαδή  $R_{H_2P}<0.45$ ). Ο βαθμός ανάκτησης των περισσοτέρων εξ' αυτών είναι  $R_{H_2P}>0.25$ . Ειδικότερα η *M3*, που προέρχεται από τη *M2* μετά από υδροθερμική κατεργασία, εμφανίζει σαφή μείωση του βαθμού ανάκτησης, όπως αναμενόταν και από την αλλαγή της ΚΟΠ (Σχήμα 52), αλλά και από τη διαφορά διαπερατότητας των δύο μεμβρανών από πειράματα απλών αερίων (Σχήμα 55).

Στο Σχήμα 66 απεικονίζονται τα διαγράμματα βαθμού ανάκτησης για διαχωρισμούς δυαδικών μιγμάτων για σύσταση τροφοδοσίας  $Y_{H_2F}>0.5$  (δεύτερος και τρίτος κύκλος διαχωρισμού).

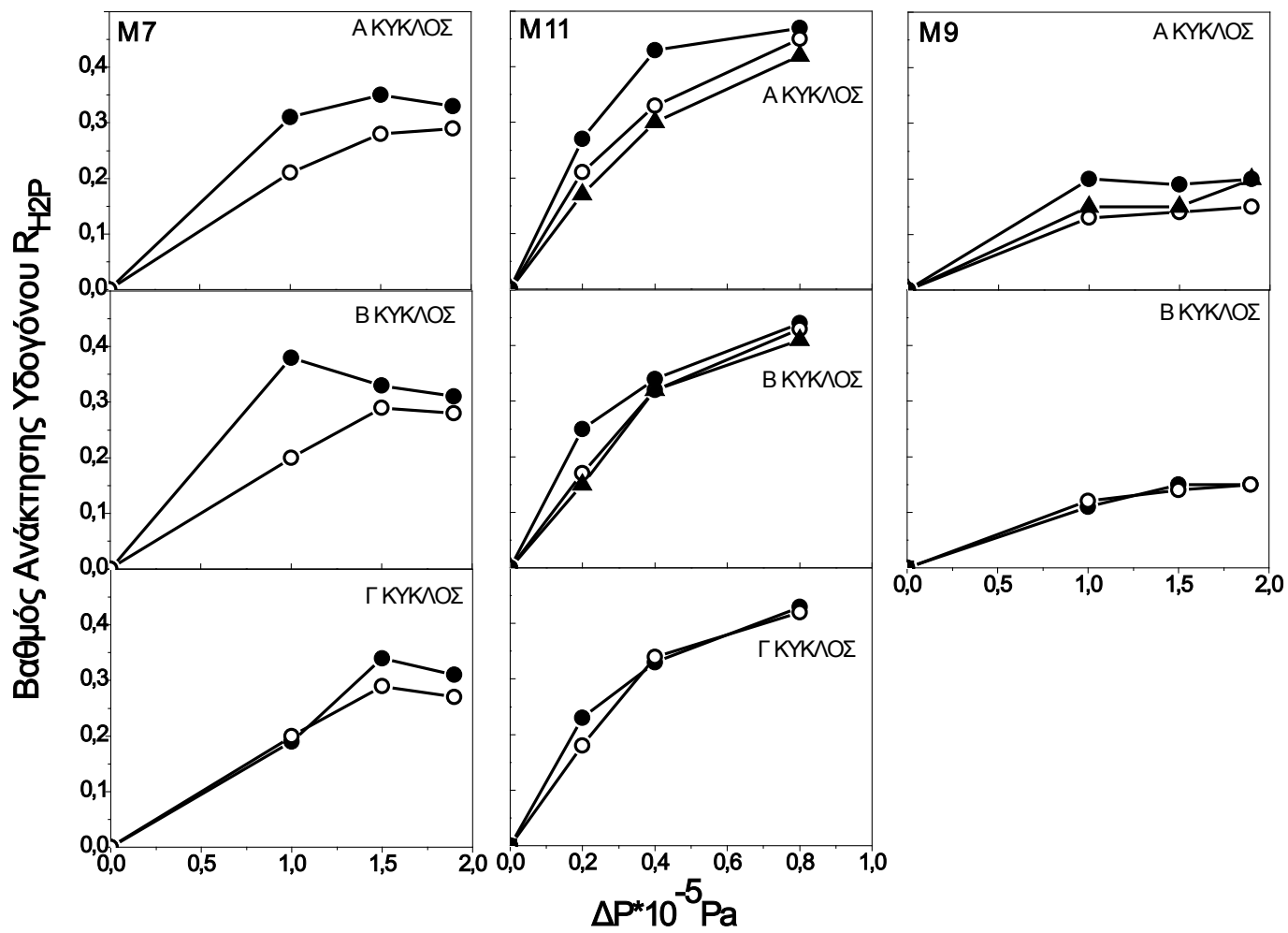


**Σχήμα 65:** Διαγράμματα βαθμού ανάκτησης υδρογόνου  $R_{H_2P}$  από δυαδικά μίγματα  $H_2X$  συναρτήσει της πτώσης πίεσης μεταξύ των πλευρών της μεμβράνης. Σύσταση τροφοδοσίας:  $Y_{H_2F} = Y_{H_2X} = 0.5$  (Πρώτος κύκλος διαχωρισμού). Συμβολισμός δυαδικών μιγμάτων: ●  $H_2/CH_4$ , ○  $H_2/CO$ , ▲  $H_2/CO$



**Σχήμα 66:** Διαγράμματα βαθμού ανάκτησης υδρογόνου  $R_{H_2P}$  συναρτήσει της πτώσης πίεσης μεταξύ των πλευρών της μεμβράνης. Εφαρμογή διαδοχικών κύκλων διαχωρισμού για κάθε μεμβράνη: Α κύκλος ( $Y_{H_2F}=0.5$ ), Β κύκλος ( $Y_{H_2F}=0.7$ ) και Γ κύκλος ( $Y_{H_2F}=0.8$ ). Συμβολισμός δυαδικών μιγμάτων: ●  $H_2/CH_4$ , ○  $H_2/CO$ , ▲  $H_2/CO_2$





Σχήμα 66: Συνέχεια

### 2.6.5 Υπολογισμός Δείκτη Αποτελεσματικότητας Διαχωρισμού $S_D$ σε πειράματα διαχωρισμού δυαδικών μιγμάτων αερίων μέσω μεμβρανών

Στον Πίνακα 21 παρουσιάζονται οι τιμές της εκλεκτικότητας  $Se$ , του ρυθμού ανάκτησης  $H_2$  στο διελθόν ρεύμα  $R_{H_2P}$ , του ολικού δείκτη απόδοσης διαχωρισμού μίγματος αερίων  $S_D$ , και του κλάσματος τροφοδοσίας που διέρχονται από τη μεμβράνη  $\lambda_p$  για κάθε μεμβράνη, θεωρώντας σύσταση τροφοδοσίας  $Y_{H_2F}=Y_{XF}=0.5$ . Τα αντίστοιχα στοιχεία για τις διαφορετικές συστάσεις τροφοδοσίας  $H_2$  δίνονται στο Παράρτημα V (Πίνακας V-4).

Παρατηρείται ότι όλες οι μεμβράνες παρουσιάζουν καλές εκλεκτικότητες  $Se$ , αλλά χαμηλές τιμές του βαθμού ανάκτησης  $H_2$   $R_{H_2P}$  και του συνολικού δείκτη απόδοσης διαχωρισμού μιγμάτων  $S_D$ . Ενδιαφέρον παρουσιάζει η *M7*, που όπως είχε φανεί και από τις προηγούμενες επεξεργασίες μετρήσεων, παρουσιάζει το μεγαλύτερο βαθμό ανάκτησης, αλλά τις μικρότερες εκλεκτικότητες. Όμως και σε αυτή την περίπτωση ο συνολικός βαθμός απόδοσης της μεμβράνης παραμένει χαμηλός.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι σχεδόν σε όλες τις μεμβράνες οι τιμές των διαφόρων μεγεθών για το μίγμα αερίων  $H_2/CH_4$  είναι υψηλότερες από τα υπόλοιπα μίγματα  $H_2/CO$  και  $H_2/CO_2$ .

Παρατηρώντας τις τιμές των μεμβρανών *M11* και *M12*, που έχουν παρασκευαστεί μόνο με ταυτόχρονη ανοδίωση της εσωτερικής και εξωτερικής πλευράς του αυλού, φαίνεται ότι η *M11* παρουσιάζει αρκετά καλές τιμές εκλεκτικότητας και βαθμού ανάκτησης σε σχέση με τις υπόλοιπες μεμβράνες. Η *M12* που έχει ανοδιωθεί για περισσότερο χρόνο, παρουσιάζει ικανοποιητικές τιμές, αλλά σχετικά ελαττωμένες σε σχέση με την προηγούμενη. Γενικά η παρασκευή μεμβρανών με τη μέθοδο αυτή φαίνεται να παρουσιάζει ικανοποιητικά αποτελέσματα αλλά απαιτείται περαιτέρω συστηματικός έλεγχος.

**Πίνακας 21:** Δεδομένα εκλεκτικότητας  $Se$ , βαθμού ανάκτησης  $H_2$  στο διελθόν ρεύμα  $R_{H2P}$ , κλάσματος  $\lambda_P$  της τροφοδοσίας που διέρχεται από τη μεμβράνη και δείκτη αποτελεσματικότητας διαχωρισμού  $S_D$  για κάθε ζεύγος αερίου  $H_2/X$ ,  $X$ :  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , από πειραματικά δεδομένα διαχωρισμού δυαδικών μιγμάτων. Η μοριακή παροχή φέροντος αερίου σε όλα τα πειράματα είναι  $4.99 \cdot 10^{-3}$  mol/min. Σε όλα τα πειράματα ισχύει  $Y_{H2F}=0.5$

$\Delta P \cdot 10^{-5}$ (Pa)	$H_2X, X:$											
	$CH_4$				$CO$				$CO_2$			
	$Se$	$\lambda_P$	$R_{H2P}$	$S_D$	$Se$	$\lambda_P$	$R_{H2P}$	$S_D$	$Se$	$\lambda_P$	$R_{H2P}$	$S_D$
<b>M 2</b>												
0.8	0.66	0.08	0.11	0.06	0.65	0.03	0.04	0.02	0.68	0.07	0.09	0.05
1.3	0.68	0.14	0.19	0.10	0.60	0.11	0.13	0.04	0.71	0.08	0.12	0.07
1.8	0.63	0.21	0.27	0.11	0.62	0.20	0.25	0.10	0.68	0.09	0.13	0.07
<b>M 3</b>												
0.8	-	-	-	0-	0.69	0.02	0.02	0.01	-	-	-	-
1.3	0.71	0.07	0.10	0.06	0.68	0.08	0.11	0.06	0.71	0.05	0.08	0.04
1.8	0.71	0.11	0.16	0.09	0.68	0.10	0.14	0.07	0.69	0.08	0.12	0.06
<b>M 5</b>												
1	0.67	0.03	0.04	0.02	0.64	0.03	0.03	0.02	0.68	0.03	0.04	0.02
1.5	0.67	0.10	0.13	0.07	0.63	0.09	0.11	0.05	0.71	0.08	0.11	0.06
1.9	0.65	0.17	0.22	0.10	0.63	0.12	0.15	0.06	0.68	0.12	0.16	0.08
<b>M 7</b>												
1	0.57	0.27	0.31	0.08	0.56	0.19	0.21	0.05	-	-	-	-
1.5	0.56	0.31	0.35	0.07	0.53	0.27	0.28	0.03	-	-	-	-
1.9	0.53	0.31	0.33	0.04	0.54	0.27	0.29	0.04	-	-	-	-
<b>M 9</b>												
1	0.67	0.15	0.20	0.10	0.65	0.10	0.13	0.06	0.64	0.12	0.15	0.07
1.5	0.66	0.14	0.19	0.09	0.65	0.11	0.14	0.07	0.66	0.11	0.15	0.07
1.9	0.67	0.15	0.20	0.10	0.66	0.12	0.15	0.07	0.67	0.15	0.20	0.10
<b>M 11</b>												
0.2	0.66	0.21	0.27	0.13	0.69	0.15	0.21	0.12	0.66	0.13	0.17	0.08
0.4	0.66	0.32	0.43	0.21	0.55	0.30	0.33	0.06	0.55	0.28	0.30	0.06
0.8	0.54	0.43	0.47	0.07	0.54	0.42	0.45	0.07	0.52	0.40	0.42	0.03
<b>M 16</b>												
0.3	0.68	0.13	0.18	0.10	0.65	0.19	0.25	0.11	0.68	0.18	0.25	0.13
0.5	0.63	0.17	0.21	0.09	0.63	0.28	0.35	0.14	0.66	0.24	0.32	0.15
0.8	0.63	0.31	0.40	0.16	0.62	0.34	0.42	0.16	0.69	0.28	0.39	0.21

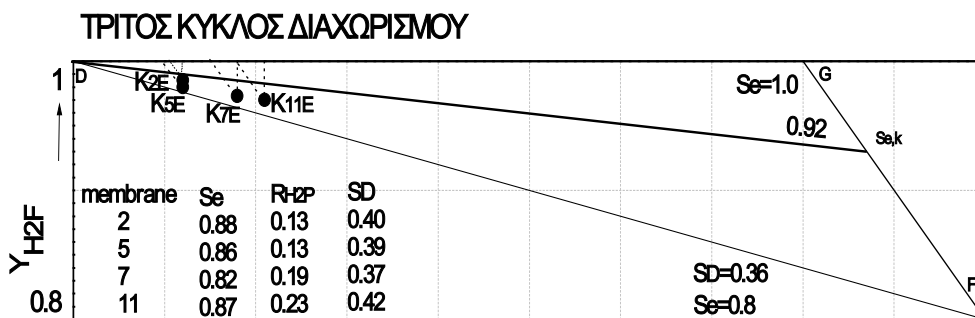
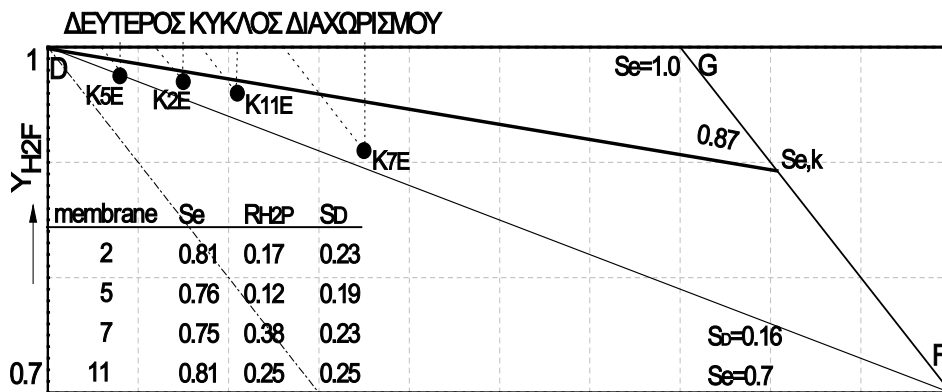
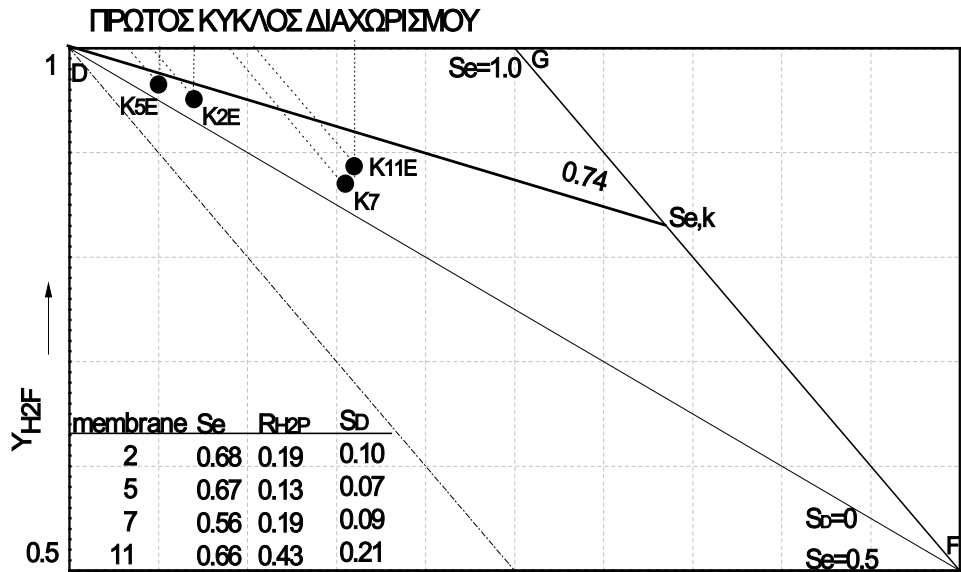
**Πίνακας 21:** Συνέχεια. Η μοριακή παροχή φέροντος αερίου σε όλα τα πειράματα είναι  $4.16 \cdot 10^{-3}$  mol/min. Σε όλα τα πειράματα ισχύει  $y_{H_2F} = 0.5$ .

$N_F \cdot 10^3$ (mol/min)	$H_2X, X:$											
	$CH_4$				$CO$				$CO_2$			
	$Se$	$\lambda_P$	$R_{H_2P}$	$S_D$	$Se$	$\lambda_P$	$R_{H_2P}$	$S_D$	$Se$	$\lambda_P$	$R_{H_2P}$	$S_D$
<b>M 12</b>												
5.41	0.70	0.05	0.08	0.04	0.69	0.03	0.04	0.02	0.69	0.04	0.05	0.03
6.24	0.67	0.13	0.17	0.09	0.69	0.10	0.14	0.08	0.69	0.09	0.13	0.07
7.49	0.74	0.18	0.26	0.17	0.64	0.14	0.18	0.08	0.69	0.14	0.19	0.11
<b>M 14</b>												
5.41	0.67	0.24	0.32	0.16	0.63	0.20	0.25	0.10	0.65	0.20	0.26	0.12
6.24	0.66	0.23	0.31	0.15	0.65	0.23	0.30	0.14	0.64	0.21	0.27	0.12
7.49	0.66	0.23	0.31	0.15	0.63	0.21	0.27	0.11	0.65	0.21	0.27	0.13

### 2.6.6 Διαγράμματα Διεργασίας Διαχωρισμού Δυσδικών Μιγμάτων

Στο Σχήμα 67 απεικονίζονται τα διαγράμματα διαχωρισμού μίγματος  $H_2/CH_4$  θεωρώντας σύσταση τροφοδοσίας (α)  $Y_{H_2F}=0.5$  (Πρώτος Κύκλος Διαχωρισμού), (β)  $Y_{H_2F}=0.7$  (Δεύτερος Κύκλος Διαχωρισμού) και (γ)  $Y_{H_2F}=0.8$  (Τρίτος Κύκλος Διαχωρισμού). Τα σημεία λειτουργίας  $K$  αναφέρονται στις μεμβράνες  $M2$ ,  $M5$ ,  $M7$  και  $M11$  για δεδομένη πτώση πίεσης. Τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα των σημείων λειτουργίας δίνονται στον Πίνακα 21 και στο Παράρτημα V (Πίνακας V-5). Σε κάθε διάγραμμα απεικονίζεται και η γραμμή σταθερής εκλεκτικότητας θεωρώντας μηχανισμό διάχυσης κατά Knudsen ( $Se,k$ ) για το συγκεκριμένο μίγμα αερίων  $H_2/CH_4$ .

Παρατηρείται ότι η  $M7$  παρουσιάζει το μεγαλύτερο βαθμό ανάκτησης από τις υπόλοιπες μεμβράνες (μεγαλύτερο  $\lambda_p$ ), αλλά η εκλεκτικότητα διαχωρισμού παραμένει χαμηλή και άρα ο συνολικός δείκτης απόδοσης δεν είναι ο μεγαλύτερος. Η μεμβράνη  $M11$  που έχει προκύψει μόνο με ανοδίωση, χωρίς να απαιτείται πρόσθετη χημική κατεργασία, παρουσιάζει παρόμοια εκλεκτικότητα διαχωρισμού  $H_2$  με τις μεμβράνες  $M2$  και  $M5$ , αλλά μεγαλύτερο κλάσμα τροφοδοσίας διέρχεται από τη μεμβράνη και συνεπώς η συνολική της απόδοση είναι βελτιωμένη σε σύγκριση με τις υπόλοιπες μεμβράνες [Βαΐτση & Ανδρουτσόπουλος, 2010].



**Σχήμα 67:** Διαγράμματα απόδοσης διαχωρισμού μίγματος H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> σε διάφορες μεμβράνες. Οι θέσεις των αντίστοιχων σημείων λειτουργίας K ορίζονται από τα σχετικά πειραματικά αποτελέσματα (Πίνακας 21).

### 2.6.7 Μίγματα Τριών Συστατικών

Η **μεμβράνη M2** μελετήθηκε για το διαχωρισμό συστατικών μίγματος αερίων, που η σύστασή προσομοιάζει αυτή του αερίου σύνθεσης που λαμβάνεται κατά την αεριοποίηση λιγνίτη (58% $H_2$ , 8% $CH_4$ , 22% $CO$ , 12% $CO_2$ ) και κατά την αεριοποίηση βιομάζας (40% $H_2$ , 9% $CH_4$ , 27% $CO$ , 24% $CO_2$ ) σε πιλοτική μονάδα αεριοποίησης [Androutsopoulos et. al, 2007].

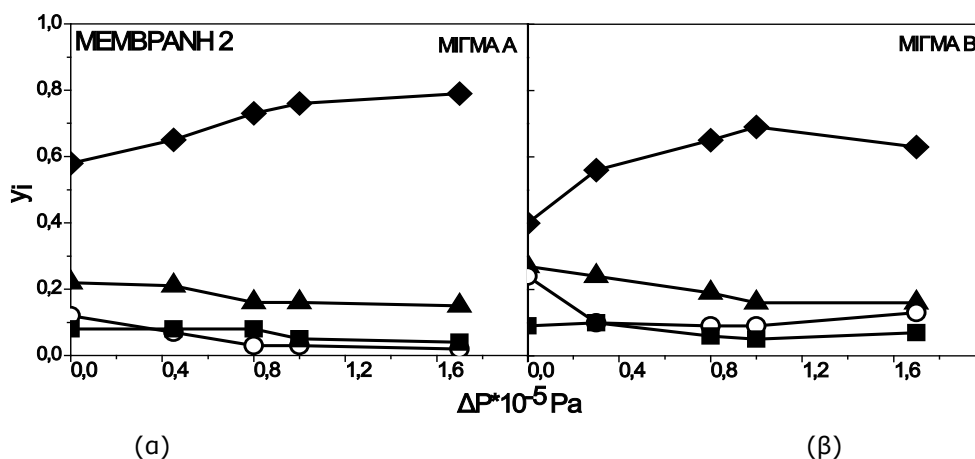
Οι **μεμβράνες M11** και **M16** μελετήθηκαν ως προς το διαχωρισμό αερίων μιγμάτων με σύσταση Α (60% $H_2$ , 2.5% $CO$ , 1.5% $CO_2$ ) και Β (45% $H_2$ , 3.0% $CO$ , 25% $CO_2$ ).

**Πίνακας 22:** Ανάλυση διελθόντος μίγματος αερίου για τη μεμβράνη **M2** που προσομοιάζει αέριο σύνθεσης από αεριοποίηση (α) λιγνίτη και (β) βιομάζα

<i>(α) Προσομοίωση Αερίου Σύνθεσης από Αεριοποίηση Λιγνίτη (<math>N_s=7.49 \cdot 10^{-3}</math> mol/min)</i>						
$\Delta P \cdot 10^{-5}$ (Pa)	$N_F \cdot 10^3$ (mL/min)	$N_P \cdot 10^3$ (mol/min)	$Y_{H_2P}$	$Y_{CH_4P}$	$Y_{COP}$	$Y_{CO_2P}$
0 (τροφοδ.)	6.24		0.58	0.08	0.22	0.12
0.45	10.30	2.35	0.65	0.08	0.21	0.07
0.8	12.49	2.70	0.73	0.08	0.16	0.03
1	13.74	2.75	0.76	0.05	0.16	0.03
1.7	18.11	3.05	0.79	0.04	0.15	0.02
<i>(β) Προσομοίωση Αερίου Σύνθεσης από Αεριοποίηση Βιομάζας (<math>N_s=9.99 \cdot 10^{-3}</math> mol/min)</i>						
0 (τροφοδ.)	8.32		0.40	0.09	0.27	0.24
0.3	12.49	2.31	0.56	0.10	0.24	0.10
0.8	16.65	2.41	0.65	0.06	0.19	0.09
1	18.31	2.66	0.69	0.05	0.16	0.09
1.7	24.14	3.31	0.63	0.07	0.16	0.13

Τα αποτελέσματα της **M2** παρουσιάζονται στον Πίνακα 22. Ο διαχωρισμός μίγματος αερίων με σύσταση που προσομοιάζει το αέριο σύνθεσης από αεριοποίηση λιγνίτη, έδωσε στα αποτελέσματα του Πίνακα 22α. Η μοριακή παροχή του φέροντος αερίου είναι  $7.49 \cdot 10^{-3}$  mol/min.

Στον Πίνακα 22β εμφανίζονται τα αποτελέσματα για διαχωρισμό μίγματος αερίων που προσομοιάζει το αέριο σύνθεσης από αεριοποίηση βιομάζας. Η μοριακή παροχή του φέροντος αερίου  $9.99 \cdot 10^{-3}$  mol/min. Η γραφική παράσταση των στοιχείων αυτών φαίνεται στο Σχήμα 68. Αναλυτικά τα πειραματικά δεδομένα των δύο ρευμάτων (διελθόντος και συγκρατηθέντος) και για τις τρεις μεμβράνες παρουσιάζονται στο Παράρτημα Ι (Πίνακας Ι-3).



**Σχήμα 68:** Εμπλουτισμός αερίου σύνθεσης σε H<sub>2</sub> με εκλεκτικό διαχωρισμό στη μεμβράνη M2. Προσομοίωση αερίου σύνθεσης από κατεργασία (α) λιγνίτη και (β) βιομάζας. Σύμβολα: ◆: H<sub>2</sub>, ■: CH<sub>4</sub>, ▲: CO, ○:CO<sub>2</sub>

Είναι έκδηλο από το Σχήμα 68 α,β και τα στοιχεία του Πίνακα 22 ότι και για τις δυο συστάσεις τροφοδοσίας η M2 επιτυγχάνει εκλεκτικό διαχωρισμό του H<sub>2</sub>, όπως εκφράζεται με το κλάσμα Y<sub>H2</sub> που εμφανίζεται αυξημένο κατά ~30%, με αντίστοιχη συνολική μείωση των μοριακών κλασμάτων των υπόλοιπων συστατικών. Το ποσοστό αυτό είναι αξιόλογο και συγκρίσιμο με το αντίστοιχο που παρατηρείται σε διεργασίες αεριοποίησης λιγνίτη ή πυρηνόξυλου παρουσία CaO ως μέσου ρόφησης CO<sub>2</sub> και μπορεί να ενισχυθεί περαιτέρω κατά 10-15% αν χρησιμοποιηθούν δυο ή τρεις μεμβράνες ίδιων ιδιοτήτων και διαστάσεων συνδεδεμένες σε σειρά ή εφαρμοσθούν διαδοχικοί διαχωρισμοί στην ίδια μεμβράνη [Androutsopoulos et. al, 2007].

Τα αποτελέσματα της **μεμβράνης M11** παρουσιάζονται στον Πίνακα 23 και στα αντίστοιχα διαγράμματα του Σχήματος 69.

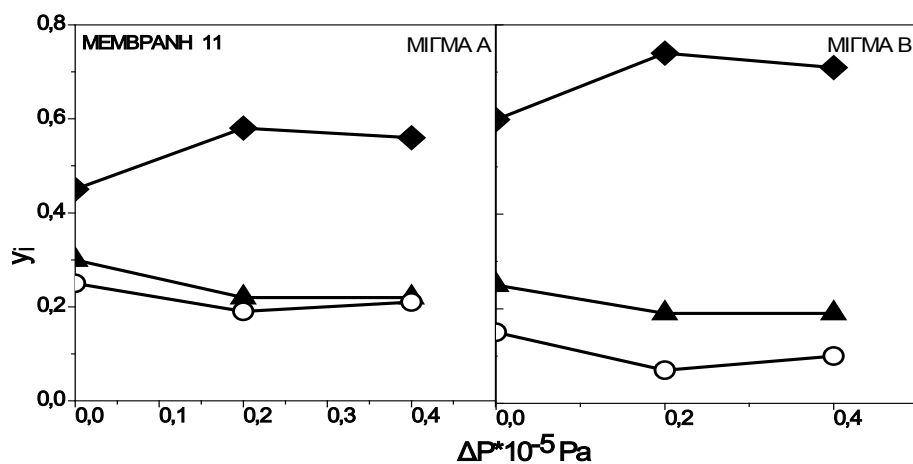
**Πίνακας 23:** Ανάλυση διεθόντος μίγματος αερίου από μεμβράνη M11

<i>(α) Μίγμα Α (N<sub>S</sub>=4.99*10<sup>-3</sup> mol/min)</i>					
$\Delta P * 10^{-5}$ (Pa)	$N_F * 10^3$ (mL/min)	$N_P * 10^3$ (mol/min)	$Y_{H2P}$	$Y_{CO_P}$	$Y_{CO2P}$
0 (τροφοδ.)	4.16		0.45	0.30	0.25
0.2	5.83	0.95	0.58	0.22	0.19
0.4	6.66	2.22	0.56	0.22	0.21
<i>(β) Μίγμα Β (N<sub>S</sub>=4.99*10<sup>-3</sup> mol/min)</i>					
0 (τροφοδ.)	4.16		0.60	0.25	0.15
0.2	5.83	0.79	0.74	0.19	0.07
0.4	6.66	2.26	0.71	0.19	0.10

Η μοριακή παροχή του φέροντος αερίου 4.99 mol/min. Με αύξηση της πτώσης πίεσης κατά 0.2 \*10<sup>5</sup> Pa μέσω της μεμβράνης, στο μίγμα Α παρατηρείται αύξηση του ποσοστού του H<sub>2</sub> που διέρχεται κατά ~19% με ταυτόχρονη αύξηση της ροής κατά 19%, ενώ για το μίγμα Β αυξάνει το ποσοστό του υδρογόνου κατά 23% με ταυτόχρονη αύξηση της ροής κατά 16%. Όσο αυξάνει η πτώση πίεσης



μεταξύ των δυο πλευρών της μεμβράνης, αυξάνει η ποσότητα του αερίου που περνάει στο διελθόν ρεύμα, αλλά ελαττώνεται το ποσοστό το  $H_2$ .



(α)

(β)

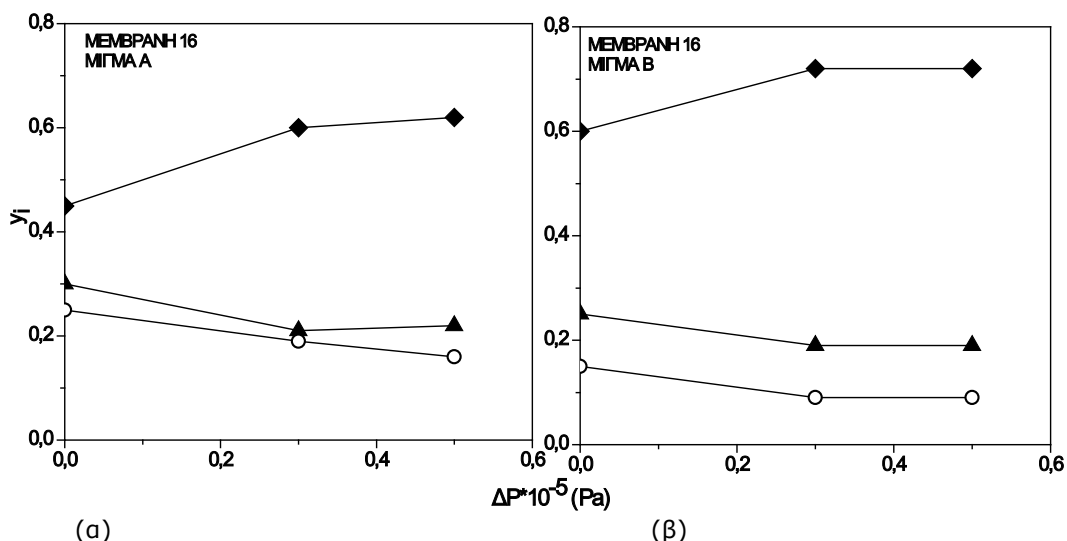
**Σχήμα 69:** Εμπλουτισμός αερίου σε  $H_2$  στη μεμβράνη M11 (α) για το μίγμα A και (β) για το μίγμα B. Σύμβολα: ◆:  $H_2$ , ▲: CO, ○:  $CO_2$

Τα αποτελέσματα της **μεμβράνης M16** παρουσιάζονται στον Πίνακα 24 και στα αντίστοιχα διαγράμματα του Σχήματος 70. Η παροχή του φέροντος αερίου 120 mL/min.

**Πίνακας 24:** Ανάλυση διελθόντος μίγματος αερίου από μεμβράνη M16

<i>(α) Μίγμα A (<math>N_S=4.99 \cdot 10^{-3}</math> mol/min)</i>					
$\Delta P \cdot 10^{-5}$ (Pa)	$N_F \cdot 10^3$ (mL/min)	$N_P \cdot 10^3$ (mL/min)	$Y_{H_2P}$	$Y_{CO_P}$	$Y_{CO_2P}$
0 (τροφοδ.)	4.16		0.45	0.30	0.25
0.3	6.24	1.13	0.60	0.21	0.19
0.5	7.08	1.63	0.62	0.22	0.16
<i>(β) Μίγμα B (<math>N_S=4.99 \cdot 10^{-3}</math> mol/min)</i>					
0 (τροφοδ.)	4.16		0.60	0.25	0.15
0.3	6.24	1.32	0.72	0.19	0.09
0.5	7.08	1.94	0.72	0.19	0.09

Και σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται εμπλουτισμός του αερίου σε  $H_2$  σε ποσοστά 35% και 20% για τα μίγματα A και B αντίστοιχα, με αντίστοιχη αύξηση της ποσότητας του αερίου που διέρχεται από τη μεμβράνη, όσο αυξάνει η πτώση πίεσης μέσω της μεμβράνης [Βαϊτση κ.α., 2009α].



**Σχήμα 70:** Εμπλουτισμός αερίου σε H<sub>2</sub> στη μεμβράνη M16 (α) για το μίγμα A και (β) για το μίγμα B. Σύμβολα: ◆: H<sub>2</sub>, ▲: CO, ○:CO<sub>2</sub>

### 2.6.8 Επίδραση Φέροντος Αερίου

Στον Πίνακα 25 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα διαχωρισμού δυαδικών μιγμάτων αερίων H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, με σύσταση H<sub>2</sub> στην τροφοδοσία Y<sub>H<sub>2</sub>F</sub>=0.5, με και χωρίς την παρουσία φέροντος αερίου. Οι μετρήσεις γίνονται για διάφορες διαφορές πιέσεων μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στις μεμβράνες M9 και M11. Έστω N<sub>p</sub> η μοριακή παροχή του αερίου στο διελθόν ρεύμα και Y<sub>H<sub>2</sub>P</sub> το μοριακό κλάσμα του H<sub>2</sub> στο ρεύμα αυτό.

**Πίνακας 25:** Αποτελέσματα διαχωρισμού μίγματος H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (Y<sub>H<sub>2</sub>F</sub>=0.5) με και χωρίς την παρουσία φέροντος αερίου

<b>M 9</b>					
<i>Παρουσία Φέροντος Αερίου</i>			<i>Χωρίς Φέρον Αέριο</i>		
ΔP*10 <sup>5</sup> (Pa)	N <sub>p</sub> *10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H<sub>2</sub>P</sub>	N <sub>p</sub> *10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H<sub>2</sub>P</sub>	
1	1.90	0.66	1.25	0.65	
1.5	1.50	0.67	1.50	0.64	
1.9	1.90	0.66	2.04	0.67	

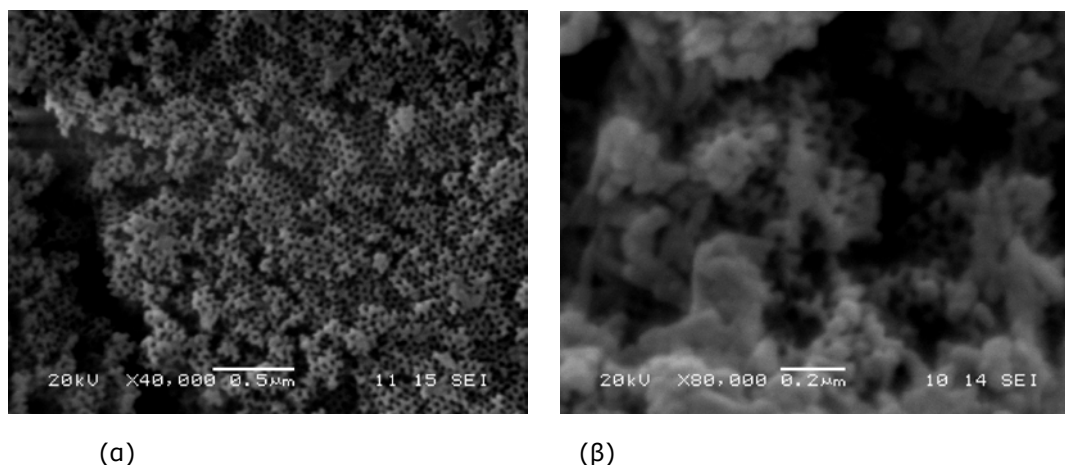
  

<b>M 11</b>					
<i>Παρουσία Φέροντος Αερίου</i>			<i>Χωρίς Φέρον Αέριο</i>		
ΔP*10 <sup>5</sup> (Pa)	N <sub>p</sub> *10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H<sub>2</sub>P</sub>	N <sub>p</sub> *10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H<sub>2</sub>P</sub>	
0.2	1.20	0.66	0.84	0.60	
0.4	2.16	0.66	1.87	0.62	
0.8	3.60	0.54	3.33	0.52	

Δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στη σύσταση ούτε στην ποσότητα του διελθόντος ρεύματος στα πειράματα με και χωρίς την παρουσία φέροντος αερίου και για τις δύο μεμβράνες. Μπορεί να ισχυριστεί κανείς ότι για τις συγκεκριμένες μεμβράνες, τα αποτελέσματα είναι ανεξάρτητα της παρουσίας φέροντος αερίου.

## 2.7 Φωτογραφίες Μικροσκοπίας Σάρωσης SEM

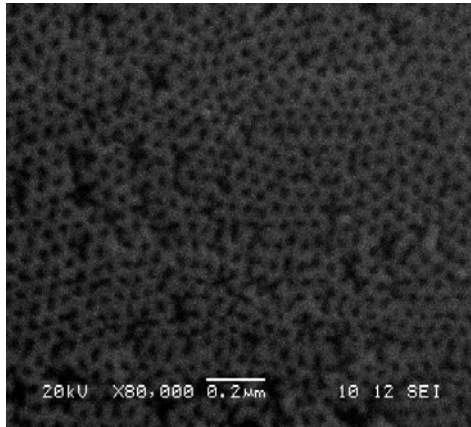
Οι μεμβράνες *M1* και *M2* μελετήθηκαν με τη μέθοδο μικροσκοπίας σάρωσης. Στο Σχήμα 71α (*M1*) διακρίνονται τα στόμια μεσο-πόρων με μέσο μέγεθος:  $D \approx 15$  nm, που είναι σύμφωνα με τα ευρήματα της ποροσιμετρίας ( $D_{\text{mean}} = 17.3$  nm). Με τη συγκεκριμένη όμως μεμβράνη δεν επιτεύχθηκε διαχωρισμός αερίων προφανώς διότι δεν σχηματίστηκαν διαμπερείς πόροι παρά μόνον μετά την εφαρμογή χημικής κατεργασίας. Η χημική κατεργασία (*M2*) κατέστησε τη μεμβράνη διαπερατή από τα εξεταζόμενα αέρια, αλλά προκάλεσε σημαντική αλλοίωση των χαρακτηριστικών της ΚΟΠ και εξαφάνιση του μικρο-πορώδους. Οι αλλαγές αυτές διαπιστώνονται emphaticά στις φωτογραφίες SEM (Σχήμα 71β), όπου η επιφανειακή πυκνότητα πόρων έχει μειωθεί δραστικά. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από τους βρόχους υστέρησης και τις αντίστοιχες ΚΟΠ των μεμβρανών (Σχήμα 53).



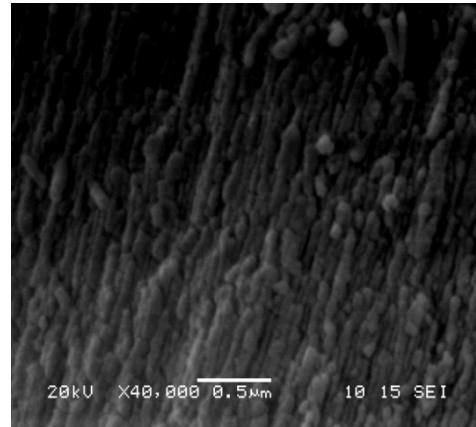
**Σχήμα 71:** Φωτογραφίες SEM των μεμβρανών: (α) *M1* και (β) *M2*

Η φωτογραφία SEM της *M13* (Σχήμα 72α) δηλώνει την ύπαρξη πόρων, ανεξάρτητων μεταξύ τους. Σε ορισμένα σημεία παρουσιάζεται συνένωση πόρων, αλλά σε μικρό ποσοστό. Βρέθηκε ότι η πυκνότητα πόρων είναι  $\sim 5 \cdot 10^{10}$  πόροι/cm<sup>2</sup> (εξωτερικής επιφάνειας). Το Σχήμα 72β, που αφορά την πλάγια όψη, δίνει μια πρώτη εντύπωση της ύπαρξης ανεξάρτητων και παράλληλων πόρων. Ακριβέστερη εικόνα της πλάγιας όψης θα καθίστατο δυνατή από μια φωτογραφία TEM [Βαϊτση .κ.α, 2009b].

Η μεμβράνη αυτή εμφανίζει πολύ καλύτερη δομή από τη *M1* (έχει ανοδιωθεί σε μικρότερη πυκνότητα ρεύματος και αραιότερο διάλυμα ηλεκτρόλυσης), αλλά και σε αυτή την περίπτωση δεν επιτεύχθηκε διαχωρισμός αερίων και απαιτούνταν πρόσθετη χημική κατεργασία.



(α)



(β)

**Σχήμα 72:** Φωτογραφία SEM της *M13* (α) κάτωψη και (β) πλάγια όψη

Στο Παράρτημα III (Σχήμα III-2) δίνονται επιπλέον φωτογραφίες SEM των μεμβρανών αυτών.



## **ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ**

### **• Προκαταρκτικές δοκιμές**

Πάχος τοιχώματος αυλού: Η μηχανική επεξεργασία αυλών αλουμινίου πριν την ανοδίωση, με στόχο την ελάττωση του αρχικού τους πάχους, παρουσιάζει αρκετά προβλήματα. Δεν μπορούν να παρασκευαστούν μεμβράνες με ομοιόμορφο πάχος σε όλη την επιφάνειά τους με αποτέλεσμα να δημιουργούνται οπές στους αυλούς σε διαφορετικά σημεία κάθε φορά, αν και οι συνθήκες ανοδίωσης και χημικής κατεργασίας είναι ίδιες σε όλα τα πειράματα.

Θερμοκρασία ανοδίωσης: Πειράματα σε θερμοκρασία ανοδίωσης  $T=35-40^{\circ}\text{C}$  δεν έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Αντιθέτως, ελήφθησαν ικανοποιητικά αποτελέσματα κατά την ανοδίωση σε θερμοκρασία  $T=20-24^{\circ}\text{C}$ , που κατέστη δυνατή μέσω της ανακυκλοφορίας του διαλύματος ηλεκτρόλυσης μέσω λουτρού πάγου-νερού.

Ομοιογένεια και μηχανική αντοχή αυλού: Οι μεμβράνες ανοδικής αλούμινας που παρασκευάστηκαν στη διατριβή αυτή ήταν αρκετά μεγάλες σε μήκος (10 cm). Η παρασκευή μεμβρανών με ανοδίωση και επακόλουθη χημική κατεργασία με στόχο τη διάνοιξη διαμπερών πόρων κατά μήκος όλης της εξωτερικής επιφάνειας, χωρίς καμία μηχανική στήριξη, δεν έδωσε επαναλήψιμα αποτελέσματα και σταθερές μεμβράνες.

Επιλεκτική ανοδίωση εξωτερικής επιφάνειας αυλού: Για την αποφυγή του φαινομένου αυτού εφαρμόστηκε επιλεκτική ανοδίωση στην εξωτερική επιφάνεια του αυλού σε συμμετρικά διατεταγμένες θέσεις. Με τη μέθοδο αυτή, οι μεμβράνες παρουσίασαν επαναληψιμότητα και καλή μηχανική αντοχή. Ο σκελετός του μη ανοδιωμένου τμήματος του αυλού εξασφαλίζει την καλή μηχανική του στήριξη.

### **• Στάδια παρασκευής μεμβρανών ανοδικής αλούμινας**

Η παρασκευή μεμβρανών περιλαμβάνει δυο στάδια: την ανοδίωση των αυλών σε κατάλληλα επιλεγμένο διάλυμα ηλεκτρολύτη και τη χημική κατεργασία αυτών με στόχο την απομάκρυνση του μη ανοδιωμένου αλουμινίου καθώς και της μη-πορώδους αλούμινας για διάνοιξη διαμπερών πόρων. Η χημική κατεργασία, όπως έχει αναφερθεί, δεν είναι μια πλήρως ελεγχόμενη διεργασία και οδηγεί σε αλλοίωση της πορώδους δομής, όπως διαπιστώνεται από φωτογραφίες SEM. Έγινε προσπάθεια για ταυτόχρονη ανοδίωση της εσωτερικής και εξωτερικής επιφάνειας των αυλών με στόχο (α) την ελάττωση της πυκνότητας ρεύματος κατά την ανοδίωση, ώστε να επιτευχθεί καλύτερη πορώδη δομή, και (β) την παρασκευή διαμπερών πόρων με τη μέθοδο αυτή, ώστε να αποφευχθεί η χημική κατεργασία.

Η επιλεκτική ανοδίωση μέρους του αυλού καθώς και η ταυτόχρονη ανοδίωση της εξωτερικής και εσωτερικής επιφάνειας αποτελεί μια νέα τεχνική ανοδίωσης, που δεν έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία.

Κατέστη δυνατή η δημιουργία διαμπερών πόρων χωρίς χημική κατεργασία και μόνο με ταυτόχρονη ανοδίωση μέσα και έξω από τον αυλό αλουμινίου. Οι μεμβράνες παρουσίασαν ικανοποιητικές τιμές εκλεκτικότητας υδρογόνου ( $S_e=0.66$ , θεωρώντας αρχικό μίγμα  $H_2/CH_4$  50% σε  $H_2$ ), ανάκτησης αυτού στο διελθόν ρεύμα ( $R_{H_2P}=0.40$ ) και συνολικής απόδοσης της μεμβράνης ( $S_D=0.21$ ). Αυξάνοντας τον χρόνο ανοδίωσης, οι πόροι ήταν της τάξης  $\sim 20\text{nm}$ , με παρόμοια τιμή εκλεκτικότητας διαχωρισμού  $H_2$ , αλλά τα υπόλοιπα μεγέθη ελαττώθηκαν ( $R_{H_2P}=0.17$  και  $S_D=0.09$ ). Η κύρια δυσκολία των μεμβρανών αυτών είναι ότι η εκ νέου παραγωγή τους δεν ήταν εύκολο να επιτευχθεί.

Γενικά απαιτείται συστηματική διερεύνηση των συνθηκών ανοδίωσης και ιδιαίτερα του χρόνου ανοδίωσης, της πυκνότητας ρεύματος, του είδους και της συγκέντρωσης του διαλύματος ηλεκτρολύτη για την παρασκευή μεμβρανών με δομή και μηχανική αντοχή κατάλληλη για διαχωρισμό αερίων.

Η χημική διεργασία δεν μπόρεσε να αποφευχθεί, αλλά μετά από συνεχείς δοκιμές βρέθηκαν οι βέλτιστες συγκεντρώσεις των διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται καθώς και οι χρόνοι προσβολής. Κάθε μεμβράνη μετά την ανοδίωση δοκιμάζεται στη διάταξη W-K για να διαπιστωθεί η διάνοξη διαμπερών πόρων. Αν η μεμβράνη δεν είναι περατή, ακολουθεί η διεργασία της χημικής κατεργασίας.

#### • Μέθοδος ρόφησης $N_2$ και ανάλυση με CPSM

Η πορώδης δομή των περισσοτέρων μεμβρανών μελετήθηκε με την ποροσιμετρία  $N_2$ , η οποία όμως είναι καταστροφική μέθοδος. Άρα κάθε μεμβράνη παρασκευάζεται εκ νέου και αφού πιστοποιείται η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων σε μετρήσεις απλών αερίων και δυαδικών μιγμάτων, οι μεμβράνες χρησιμοποιούνται σε μετρήσεις ρόφησης  $N_2$ .

Από τα δεδομένα ρόφησης  $N_2$  και την προσομοίωση των βρόχων ρόφησης-εκρόφησης με το πρότυπο CPSM προκύπτουν τα ακόλουθα γενικά συμπεράσματα: Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας που προκύπτουν από το πρότυπο CPSM,  $S_{CPSM}$ , είναι για όλες τις μεμβράνες μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές  $S_{CPCM,fs}$ , φαινόμενο που μπορεί να αποδοθεί στην κυρτότητα των πόρων.

Η απόκλιση που υπάρχει στις τιμές  $S_{BET,CPSM}$  και  $S_{BET,ΟΡΓΑΝΟΥ}$  είναι της τάξης  $\pm 15\%$  και μπορεί να αποδοθεί στη διασπορά των πειραματικών σημείων που δεν υφίσταται στα αντίστοιχα δεδομένα προσομοίωσης CPSM.

- **Διερεύνηση των μηχανισμών μεταφοράς μάζας**

Οι μηχανισμοί μεταφοράς μάζας που εξετάστηκαν για όλες τις μεμβράνες είναι η ιξώδης ροή και ο μηχανισμός διάχυσης κατά Knudsen. Από πειραματικές μετρήσεις ειδικής διαπερατότητας απλών αερίων και προσομοίωση των δεδομένων αυτών με τη γραμμική εξίσωση της μορφής  $\Pi = A + B P_m$  για κάθε αέριο και σε κάθε μεμβράνη που μελετήθηκε, υπολογίζεται η υδραυλική διάμετρος  $D_H$  και η συνεισφορά του μηχανισμού κατά Knudsen,  $K_C$ . Παράλληλα υπολογίζεται ο αριθμός Knudsen  $Kn_H$ , που αποτελεί κριτήριο για τη διερεύνηση του μηχανισμού μεταφοράς μάζας.

Γενικά, η συνεισφορά του μηχανισμού κατά Knudsen κυμαίνεται στις περισσότερες μεμβράνες από 0.67-1.0, δηλαδή παρατηρείται μικρή επίδραση της ιξώδους ροής.

Οι τιμές  $D_H$  και  $Kn_H$  συγκρίνονται με τις αντίστοιχες τιμές  $D_{mCPSM}$  και  $Kn_{CPSM}$  που προκύπτουν από την προσομοίωση των βρόχων ρόφησης με το πρότυπο CPSM. Προκύπτει ότι η υδραυλική διάμετρος  $D_H$  είναι στις περισσότερες περιπτώσεις μεγαλύτερη από τη  $D_m$ . Η  $D_H$  εξαρτάται από το ιξώδες των αερίων ( $\eta$ ) καθώς και από το μοριακό τους βάρος ( $M_w$ ) και συνεπώς μεταβάλλεται από αέριο σε αέριο. Παρουσιάζει μεγάλη τιμή για το  $H_2$ , που παρουσιάζει το μικρότερο ιξώδες και  $M_w$ . Η  $D_m$  δεν εξαρτάται από το  $\eta$  και το  $M_w$  και συνεπώς έχει ίδια τιμή για όλα τα αέρια. Η τιμή που υπολογίζεται μπορεί να είναι μικρότερη από την πραγματική, αν ληφθούν υπόψη οι μεγάλοι μεσο-ή μακροπόροι που δεν ανιχνεύονται με τη ρόφηση  $N_2$ . Επιπρόσθετα, για τον υπολογισμό της  $D_H$  χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση (84), που ισχύει για υλικά με ομοιόμορφο μέγεθος πόρων και όχι με κατανομή μεγέθους πόρων, που παρουσιάζουν οι υπό εξέταση μεμβράνες. Τα μεγέθη  $\epsilon$ ,  $\tau$ ,  $L$  και  $r_p$  λαμβάνουν ίδιες τιμές τόσο κατά την ιξώδη όσο και κατά τη ροή κατά Knudsen. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζουν και οι αριθμοί  $Kn$ , με  $Kn_{CPSM} > Kn_H$ .

Παράλληλα, από τα ποσοσιμετρικά δεδομένα για όλες τις μεμβράνες που έχουν υποβληθεί σε χημική κατεργασία ισχύει  $Kn_{CPSM} > 1$ , δηλαδή ο μηχανισμός μεταφοράς μάζας είναι αποκλειστικά η διάχυση κατά Knudsen. Από τα πειραματικά όμως δεδομένα διαπιστώνεται η εξάρτηση της ειδικής διαπερατότητας, και ιδιαίτερα του  $H_2$ , από την πτώση πίεσης, ενδεικτικό της παρουσίας ιξώδους ροής. Η συνεισφορά του μηχανισμού Knudsen  $K_C$  για το  $H_2$  κυμαίνεται από 0.26-0.93. Η ασυμφωνία αυτή μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη μεγάλων μεσοπόρων, οι οποίοι δεν ανιχνεύονται με τη μέθοδο ρόφησης  $N_2$ . Επίσης με τη μέθοδο αυτή ανιχνεύονται όλοι οι πόροι, διαμπερείς ή μη. Ενδέχεται οι μικροί πόροι να μην είναι διαμπερείς και συνεπώς η τιμή  $D_{mCPSM}$  να είναι αρκετά μεγαλύτερη από την αναμενόμενη.



- **Επίδραση συνθηκών παρασκευής μεμβρανών σε πορώδη δομή, ειδικές διαπερατότητες απλών αερίων και διαχωρισμούς δυαδικών μιγμάτων**

### **Ανοδίωση**

Από τους βρόχους υστέρησης  $N_2$  και τις προσομοιώσεις CPSM των δειγμάτων που έχουν υποστεί μόνο ανοδίωση προκύπτει ότι οι αντίστοιχες ΚΟΠ εκτείνονται στην περιοχή των μεσοπόρων  $D > 2$  nm με μέγιστο στις περισσότερες περιπτώσεις για  $D \sim 15-20$  nm, ενώ εμφανίζεται μικρό ποσοστό στην μικρο-περιοχή. Η παρουσία του μικροπορώδους μπορεί να αποδειχθεί πολύτιμη στον εκλεκτικό διαχωρισμό του  $H_2$ , αλλά με τις συγκεκριμένες μεμβράνες δεν επιτεύχθηκε διαχωρισμός αερίων, προφανώς διότι δε σχηματίστηκαν διαμπερείς πόροι παρα μόνο μετά την εφαρμογή χημικής κατεργασίας.

Η επίδραση των συνθηκών παρασκευής για τις μεμβράνες που έχουν υποστεί μόνο ανοδίωση, μπορεί να αξιολογηθεί μόνο από τους βρόχους υστέρησης.

Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση των μεμβρανών που έχουν παρασκευαστεί στην ίδια πυκνότητα ρεύματος και συγκέντρωση ηλεκτρολύτη, η αύξηση του χρόνου ανοδίωσης οδηγεί σε ελάττωση του όγκου πόρων. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να οφείλεται στη συγχώνευση των στομιών των πόρων, δηλαδή στην καταστροφή των διευρυμένων ανοιγμάτων των πόρων κωνικού σχήματος στη διεπιφάνεια διαλύματος/οξειδίου. Η περαιτέρω αύξηση του χρόνου ανοδίωσης οδηγεί σε νέα αύξηση του όγκου πόρων, γεγονός που ερμηνεύεται με τη δημιουργία νέας πορώδους δομής στη διεπιφάνεια οξειδίου/μετάλλου.

Η μεταβολή της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (από 12 σε 5% w/v) σε συνθήκες σταθερής πυκνότητας ρεύματος δεν επηρεάζει σημαντικά τη δομή των πόρων, αλλά μπορούν να επιτευχθούν παρόμοια αποτελέσματα σε μικρότερους χρόνους ανοδίωσης.

Η μείωση της πυκνότητας ρεύματος (από 49 σε 30 mA/cm<sup>2</sup>), διατηρώντας σταθερή τη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη, οδηγεί σε ελάττωση της μέσης διαμέτρου πόρων (~42%) με αντίστοιχη αύξηση της επιφάνεια πόρων (~32.6%). Η αύξηση όμως αυτή μπορεί να οφείλεται και στην παρατεταμένη διάρκεια ανοδίωσης (σχεδόν διπλάσια). Όμως η μείωση της πυκνότητας ρεύματος μπορεί να βελτιώσει την πορώδη δομή οδηγώντας σε δημιουργία στενότερης κατανομής πόρων και στη δημιουργία μικροπόρων, αφού η ΚΟΠ είναι μετατοπισμένη στην περιοχή των μικροπόρων και παρουσιάζονται πόροι κάτω από 2 nm.

Συγκρίνοντας τις μεμβράνες που παρασκευάστηκαν στις ίδιες συνθήκες (πυκνότητα ρεύματος και συγκέντρωση ηλεκτρολύτη) αλλά στην πρώτη εφαρμόστηκε ταυτόχρονη εσωτερική και εξωτερική ανοδίωση, ενώ στη δεύτερη μόνο εξωτερική ανοδίωση προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα: Η εφαρμογή εσωτερικής ανοδίωσης δεν προκάλεσε σημαντική μεταβολή της μέσης διαμέτρου

$D_m$ , ενώ παρατηρήθηκε αύξηση του ειδικού όγκου πόρων (~34%), που οδήγησε σε αντίστοιχη αύξηση της ειδικής επιφάνειας  $S_{CPSM}$  (~39%). Συνεπώς, η εσωτερική ανοδίσωση συμβάλλει στη δημιουργία πρόσθετης πορώδους δομής ανιχνεύσιμης και συγκρίσιμης ποιοτικά με την αντίστοιχη αυτής που υπάρχει στην εξωτερική επιφάνεια του αυλού και η οποία θα μπορούσε να ανιχνευτεί και με φωτογραφίες SEM.

### **Χημική κατεργασία**

Η χημική κατεργασία κατέστησε διαπερατές τις μεμβράνες από τα αέρια αλλά αλλοίωσε τα χαρακτηριστικά των ΚΟΠ και εξαφάνισε το μικροπορώδες. Πιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκε μείωση του ειδικού όγκου αλλά αύξηση της ειδικής επιφάνειας των πόρων. Μέρος της πορώδους δομής καταστρέφεται και η ΚΟΠ μετατοπίζεται προς τα δεξιά, δηλαδή προς μεγαλύτερους πόρους. Οι αλλαγές αυτές διαπιστώνονται και στις φωτογραφίες SEM, όπου η επιφανειακή πυκνότητα πόρων έχει μειωθεί δραστικά.

Γενικά απαιτείται έλεγχος του χρόνου κατεργασίας, αφού η παρατεταμένη ΧΚ οδηγεί σε κατάρρευση της δομής αλλά και χρήση με διάλυμα  $H_2SO_4$  στα τελευταία στάδια ΧΚ, που οδηγεί σε απομάκρυνση της μη πορώδους αλούμινας χωρίς να καταστρέφει την πορώδη δομή. Επίσης μπορούν να μελετηθούν λεπτομερώς και οι υπόλοιπες διεργασίες διάνοξης διαμπερών πόρων (ηλεκτρική μέθοδος, ηλεκτροχημική μέθοδος) με αντίστοιχη μελέτη της πορώδους δομής.

Πιο συγκεκριμένα οι μεμβράνες που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες σταθερής συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη, αλλά σε χαμηλή πυκνότητα ρεύματος (30 mA/cm<sup>2</sup> έναντι 45 mA/cm<sup>2</sup>), μετά την εφαρμογή χημικής κατεργασίας για διάνοξη διαμπερών πόρων, παρουσίασαν μεγαλύτερες τιμές ειδικής διαπερατότητας απλών αερίων (για παράδειγμα το  $H_2$  εμφάνισε  $P \approx 1400 \cdot 10^8 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-2}$  έναντι  $12 \cdot 10^8 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-2}$ ), ενώ η συνεισφορά μηχανισμού μάζας κατά Knudsen είναι ~1 για όλα τα αέρια. Όσον αφορά το διαχωρισμό δυαδικών μιγμάτων αερίων, οι μεμβράνες παρουσίασαν παρόμοια εκλεκτικότητα (πχ. για μίγμα  $H_2/CH_4$ , 50% σε  $H_2$  στην τροφοδοσία ( $X_{H_2F}$ ),  $Se=0.67$ ) και βαθμό διαχωρισμού ( $\alpha_{AB}=2$ ), αλλά όσο μικρότερη η πυκνότητα ρεύματος  $J'$ , τόσο αυξάνει η ανάκτηση του  $H_2$  στο διελθόν ρεύμα (από  $R_{H_2P}=0.20$  σε 0.35) και η συνολική απόδοση της μεμβράνης (από  $S_D=0.10$  σε 0.16).

Η μείωση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη από 12% σε 5% w/v προκάλεσε ελάττωση της μέσης διαμέτρου  $D_m$  (~26%) και αύξηση της επιφάνειας των πόρων  $S_{CPSM}$  (~35%) μετά την εφαρμογή ΧΚ. Οι μεμβράνες παρουσιάζουν σχεδόν παρόμοια διαπερατότητα σε μετρήσεις απλών αερίων (πχ. για το  $H_2$   $P \approx 13 \cdot 10^8 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ), αλλά στη δεύτερη περίπτωση τα πειραματικά δεδομένα

προσομοιάζουν πιστότερα το μηχανισμό διάχυσης κατά Knudsen (η συμβολή Knudsen  $K_C$  κυμαίνεται από 0.74-0.96 και 0.82-0.94 για τις μεμβράνες που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες υψηλής και χαμηλής συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη αντίστοιχα). Σε πειράματα διαχωρισμού δυαδικών μιγμάτων, η μεμβράνη που ανοδιώθηκε σε αραιότερο διάλυμα, παρουσίασε μεγαλύτερες τιμές ανάκτησης του  $H_2$  στο διελθόν ρεύμα ( $R_{H_2P}=0.20$  έναντι 0.13) και σχετικά μεγαλύτερη συνολική απόδοση της μεμβράνης ( $S_D=0.10$  έναντι 0.07), ενώ οι εκλεκτικότητες των δυο μεμβρανών είναι παρόμοιες ( $\sim 0.66$  για σύσταση τροφοδοσίας  $X_{H_2F}=0.50$ ).

Οι μεμβράνες που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες σταθερής πυκνότητας ρεύματος και συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη, μεταβάλλοντας το χρόνο ανοδίωσης, παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά στη μεταβολή της πορώδους δομής, με τις αντίστοιχες μεμβράνες που δεν έχουν υποστεί ΧΚ. Πιο συγκεκριμένα, με αύξηση του χρόνου ανοδίωσης, θεωρώντας αμελητέα τη μεταβολή της  $D_m$ , ο όγκος πόρων αρχικά ελαττώνεται ( $\sim 50\%$ ), ενώ με περαιτέρω αύξηση του χρόνου ανοδίωσης, αυξάνει εκ νέου σε ποσοστό  $\sim 56\%$ . Παράλληλα, η συνεισφορά του μηχανισμού Knudsen  $K_C$ , πχ. για το  $H_2$ , μεταβάλλεται από 0.74 σε 0.26 και σε 0.93, αυξάνοντας το χρόνο ανοδίωσης. Σε μεγαλύτερο χρόνο ανοδίωσης εμφανίζονται μεγαλύτερες τιμές ειδικής διαπερατότητας απλών αερίων και ανάκτησης του  $H_2$  στο διελθόν ρεύμα, σε πειράματα διαχωρισμού δυαδικών μιγμάτων ( $R_{H_2P}\sim 0.35$  έναντι 0.10). Όμως η εκλεκτικότητα της μεμβράνης και ο βαθμός διαχωρισμού ελαττώνονται σημαντικά (για αρχικό μίγμα  $H_2/CH_4$   $X_{H_2F}=0.50$ ,  $Se\sim 0.57$  έναντι 0.67 και  $a_{AB}\sim 1.3$  έναντι 2). Μπορεί να θεωρηθεί, όπως ειπώθηκε και πριν, ότι με αύξηση του χρόνου ανοδίωσης αρχικά διευρύνονται οι πόροι, ενώ με περαιτέρω αύξηση συνεχίζει η συγχώνευση των στομιών των πόρων (διεπιφάνεια διαλύματος/οξειδίου), με ταυτόχρονη δημιουργία νέων πόρων (διεπιφάνεια οξειδίου/μετάλλου).

Συγκρίνοντας τις μεμβράνες που παρασκευάστηκαν σε ίδιες συνθήκες (πυκνότητα ρεύματος και συγκέντρωση ηλεκτρολύτη), αλλά στην πρώτη περίπτωση εφαρμόστηκε ταυτόχρονη εσωτερική και εξωτερική ανοδίωση και στη δεύτερη μόνο εξωτερική ανοδίωση, μετά και την εφαρμογή ΧΚ προέκυψαν τα ακόλουθα αποτελέσματα: και στις δύο περιπτώσεις η συμβολή  $K_C$  είναι  $\sim 1$ . Οι εκλεκτικότητες διαχωρισμού  $a_{ij}$ , από δεδομένα απλών αερίων, για όλα τα ζεύγη αερίων, στη μεμβράνη με ταυτόχρονη ανοδίωση των επιφανειών είναι ίσες ή και μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες  $a_{k,ij}$  (θεωρώντας μόνο μηχανισμό κατά Knudsen), πιστοποιώντας το γεγονός ότι ο κύριος μηχανισμός μεταφοράς μάζας είναι η διάχυση κατά Knudsen. Οι μεμβράνες αυτές παρουσιάζουν καλύτερες τιμές ανάκτησης  $H_2$  στο διελθόν ρεύμα (για σύσταση τροφοδοσίας  $X_{H_2F}=0.50$ ,  $R_{H_2P}=0.32$  έναντι 0.18) και συνολικής απόδοσης της μεμβράνης ( $S_D=0.15$  έναντι 0.10).

Επιβεβαιώνεται συνεπώς η άποψη ότι η εσωτερική ανοδίωση συμβάλλει στη δημιουργία πρόσθετης πορώδους δομής.

### **Υδροθερμική κατεργασία**

Η υδροθερμική κατεργασία οδηγεί γενικά σε σημαντική μείωση της μέσης διαμέτρου (~55%) και κατ' επέκταση σε αύξηση της επιφάνειας πόρων (~70%), όπως παρουσιάζεται από τα δεδομένα ποροσιμετρίας N<sub>2</sub>. Όσον αφορά το χαρακτηρισμό της μεμβράνης από δεδομένα ειδικής διαπερατότητας απλών αερίων, παρατηρείται ότι με την ΥΚ ελαττώνονται οι τιμές Π όλων των αερίων και αυξάνει η συνεισφορά του μηχανισμού Knudsen K<sub>C</sub> (αύξηση διακύμανσης από 0.26-0.76 σε 0.32-0.89). Επίσης στα πειράματα διαχωρισμού δυαδικών μιγμάτων αερίων η ΥΚ οδήγησε σε καλύτερες τιμές εκλεκτικότητας (από Se=0.63 σε 0.71 για μίγμα τροφοδοσίας 50% σε H<sub>2</sub>) αλλά μειωμένης ανάκτησης H<sub>2</sub> (από R<sub>H2P</sub>=0.27 σε 0.16). Ο βαθμός διαχωρισμού δυαδικών μιγμάτων αυξάνει στην περίπτωση των μεμβρανών που έχουν υποστεί ΥΚ και προσεγγίζει καλύτερα την τιμή εκλεκτικότητας θεωρώντας μηχανισμό διάχυσης κατά Knudsen. Από όλες τις δοκιμές είναι εμφανές ότι η ΥΚ οδηγεί σε κλείσιμο των μεγάλων πόρων και στην εμφάνιση μικροπόρων ή στενών μεσοπόρων (~2 nm). Οι πόροι αυτοί ενδέχεται να υπήρχαν, αλλά να μην ήταν ορατοί κατά την χημική κατεργασία, διότι ήταν καλυμμένοι από επικαθίσεις και υπολείμματα προηγούμενων διεργασιών, και να αποκαλύφθηκαν με την έκπλυση των μεμβρανών.

Η παρατεταμένη ΥΚ αν και, βάσει των δεδομένων ποροσιμετρίας N<sub>2</sub>, οδηγεί σε σημαντική ελάττωση της διαμέτρου των πόρων (~70%), από τα δεδομένα διέλευσης απλών αερίων παρατηρείται αύξηση των τιμών ειδικών διαπερατοτήτων Π όλων των αερίων και μείωση της συνεισφοράς μηχανισμού Knudsen (ελάττωση διακύμανσης από 0.92-1 σε 0.68-0.93). Η απόκλιση των δύο αυτών φαινομένων μπορεί να οφείλεται σε συνένωση μεγάλων πόρων, που αυξάνουν τη διαπερατότητα της μεμβράνης, αλλά που δεν ανιχνεύονται από την ποροσιμετρία N<sub>2</sub>.

Γενικά απαιτείται συστηματική μελέτη του χρόνου ΥΚ με τη μεταβολή της πορώδους δομής και των τιμών ειδικής διαπερατοτήτων απλών αερίων. Θα ήταν επίσης σκόπιμο να διερευνηθεί η παρουσία πόρων D<sub>p</sub>>50nm με άλλες μεθόδους χαρακτηρισμού (πχ. ποροσιμετρία υδραργύρου), αφού πόροι αυτού του μεγέθους δεν ανιχνεύονται με τη ρόφηση N<sub>2</sub>.

- **Διάγραμμα λειτουργίας διεργασίας διαχωρισμού και δείκτης αποτελεσματικότητας  $S_D$**

Στη διατριβή αυτή προτείνεται κατάλληλο τετραγωνικό διάγραμμα λειτουργίας της διεργασίας διαχωρισμού μιγμάτων αερίων ( $H_2X$ ) για την αξιολόγηση των διαχωρισμών. Στους κάθετους άξονες του διαγράμματος αυτού αναπαρίστανται οι συστάσεις τροφοδοσίας ( $Y_{H_2F}$  και  $Y_{H_2X}$  αντίστοιχα), ενώ στους οριζόντιους άξονες αποτυπώνονται τα κλάσματα τροφοδοσίας  $\lambda_P$  και  $\lambda_R$  που διέρχονται από τη μεμβράνη και συγκρατώνται από αυτή αντίστοιχα. Το άνω ήμισυ του τετραγώνου περιλαμβάνει σημεία λειτουργίας για ενισχυμένη ανάκτηση του επιθυμητού συστατικού στο ρεύμα διερχόμενου αερίου.

Αν και ο διαχωρισμός, στα όρια της περιοχής λειτουργίας, αξιολογείται άμεσα από τα στοιχεία του διαγράμματος, προκύπτει η ανάγκη του ποσοτικού προσδιορισμού της απόδοσης για σημεία λειτουργίας  $K$  εντός της περιοχής. Ορίζεται αριθμητικός δείκτης αποτελεσματικότητας διαχωρισμού  $S_D$  που σχετίζεται με την ανάκτηση του αερίου ( $H_2$ ) στο διελθόν ρεύμα και την εκλεκτικότητα διαχωρισμού του.

Στο διάγραμμα αυτό αποδεικνύεται η ύπαρξη και ορίζονται γραμμές ενιαίας αποτελεσματικότητας διαχωρισμού, ενιαίου βαθμού ανάκτησης και ενιαίας εκλεκτικότητας διαχωρισμού  $H_2$  (χρήσιμο συστατικό), για διάφορες συστάσεις τροφοδοσίας. Η εκλεκτικότητα διαχωρισμού  $S_D$  σχετίζεται επίσης με το βαθμό διαχωρισμού δύο συστατικών ενός μίγματος  $a_{AB}$ .

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει και ο διαχωρισμός ενός επιθυμητού συστατικού σε κύκλους διαχωρισμού, όπου το ρεύμα 'διελθόντος' αερίου από ορισμένο κύκλο διαχωρισμού μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως τροφοδοσία σε νέα μονάδα διαχωρισμού με στόχο την αύξηση της εκλεκτικότητας. Η διεργασία αυτή απεικονίζεται γραφικά σε τετραγωνικό διάγραμμα αξιολόγησης διαχωρισμού και παρατηρείται αύξηση του δείκτη διαχωρισμού της τροφοδοσίας από κύκλο σε κύκλο. Σε κάθε κύκλο, ο συντελεστής απόδοσης διαχωρισμού μπορεί να κυμανθεί μεταξύ των ορίων  $S_{DF}$  και 1.

Στηριζόμενοι στα πειραματικά δεδομένα ειδικής διαπερατότητας απλών αερίων, υπολογίζονται οι εκλεκτικότητες διαχωρισμού αερίου  $i$  ως προς αέριο  $j$  ( $a_{ij}$ ) και προβλέπονται τιμές συνολικού δείκτη απόδοσης διαχωρισμού υποθετικού μίγματος ( $Se_{exp}$ ). Αν θεωρήσουμε μηχανισμό διάχυσης κατά Knudsen, υπολογίζεται η εκλεκτικότητα διαχωρισμού κατά Knudsen ( $a_{K,ij}$ ) και κατ' επέκταση ο μέγιστος βαθμός απόδοσης διαχωρισμού για υποθετικό μίγμα αερίων ( $Se_K$ ). Στην περίπτωση των απλών αερίων, δε μπορούν να οριστούν συγκεκριμένα σημεία λειτουργίας και βαθμοί ανάκτησης του  $H_2$  στα διάφορα ρεύματα.

Με βάση τα δεδομένα αυτά σχεδιάζονται κατάλληλα διαγράμματα λειτουργίας, που εμφανίζονται οι γραμμές εκλεκτικότητας σε κάθε περίπτωση. Παρατηρείται ότι οι εκλεκτικότητες που υπολογίζονται από πειραματικά δεδομένα ( $Se_{exp}$ ) είναι κοντά στις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές κατά Knudsen ( $Se_{κ}$ ) και για τους τρεις κύκλους διαχωρισμού, δηλαδή θεωρώντας σύσταση τροφοδοσίας  $Y_{H_2F}=0.5$  (Α κύκλος),  $Y_{H_2F}=0.7$  (Β κύκλος) και  $Y_{H_2F}=0.8$  (Γ κύκλος), όπως αναμενόταν με βάση και τα προηγούμενα αποτελέσματα.

#### • **Εκλεκτικότητες και βαθμοί διαχωρισμού**

Συγκρίνοντας τις τιμές των εκλεκτικότητων  $a_{ij}$ , που προκύπτουν από δεδομένα ειδικής διαπερατότητας απλών αερίων, με τις αντίστοιχες τιμές  $a_{AB}$ , που προκύπτουν από πειράματα διαχωρισμού δυαδικών μιγμάτων, για κάθε μεμβράνη, προκύπτει ότι: Για τα μίγματα αερίων  $H_2/CO$  και  $H_2/CO_2$  οι τιμές  $a_{ij}$  είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες  $a_{AB}$ . Η διαφορά αυτή μπορεί να οφείλεται σε φαινόμενα διάχυσης προς την αντίθετη κατεύθυνση είτε στην ύπαρξη ιξώδους ροής, όπως αναφέρεται και στο θεωρητικό μέρος. Για παράδειγμα η μεμβράνη που έχει ανοδιωθεί μόνο στην εξωτερική της πλευρά, για μίγμα  $H_2/CO_2$  και σε συγκεκριμένο  $\Delta P$  μεταξύ των πλευρών της μεμβράνης, παρουσιάζει  $a_{ij}=2.87$  και  $a_{AB}=1.94$ . Επίσης οι δύο τιμές  $a_{ij}$  και  $a_{AB}$  (με εύρος 1.2-4.7) είναι συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες τιμές  $a_{κ,ij}$ , θεωρώντας μηχανισμό διάχυσης κατά Knudsen (με εύρος 2.8-4.7).

#### • **Διαδοχικοί κύκλοι διαχωρισμού**

Οι μεμβράνες ανοδικής οξειδωσης που παρασκευάστηκαν, μελετήθηκαν σε πειράματα διαχωρισμού του επιθυμητού συστατικού ( $H_2$ ) από δυαδικά μίγματα αερίων  $H_2X$  ( $X:CO, CO_2, CH_4$ ), εφαρμόζοντας διαδοχικούς κύκλους διαχωρισμού. Το ρεύμα του διελθόντος αερίου από ένα κύκλο διαχωρισμού χρησιμοποιείται στον επόμενο κύκλο ως τροφοδοσία στην ίδια μονάδα διαχωρισμού, με στόχο την αύξηση της εκλεκτικότητας. Οι περισσότερες μεμβράνες παρουσίασαν καλή εκλεκτικότητα ως προς το διαχωρισμό του  $H_2$ . Για παράδειγμα η μεμβράνη που έχει παρασκευαστεί μόνο με την εφαρμογή εσωτερικής και εξωτερικής ανοδίωσης, χωρίς πρόσθετη χημική κατεργασία, για δυαδικό μίγμα αερίων  $H_2/CH_4$ , σε συγκεκριμένο  $\Delta P$  έδωσε τα ακόλουθα αποτελέσματα:

##### Πρώτο στάδιο διαχωρισμού,

τροφοδοσία-1,  $X_{H_2F1} \equiv Se_{F1} = 0.50$ ,  $S_{D1F} = 0.0$ , μετά το διαχωρισμό-1,  
 $Se_1 = \mathbf{0.66}$ ,  $R_{H_2P1} = \mathbf{0.43}$  και  $S_{D1} = \mathbf{0.21}$  (ίδιον του κύκλου),

##### Δεύτερο στάδιο διαχωρισμού,

Τροφοδοσία-2,  $X_{H_2F2} \equiv Se_{F2} = 0.70$ ,  $S_{D2F} = 0.16$  μετά το διαχωρισμό-2

$Se_2=0.81$ ,  $R_{H_2P_2}=0.25$  and  $S_{D_2}=0.25$  (ίδιον του κύκλου) και

Τρίτο στάδιο διαχωρισμού.

Τροφοδοσία-3,  $X_{H_2F_3}=Se_{F_3}=0.80$ , μετά το διαχωρισμό -3

$Se_3=0.87$ ,  $R_{H_2P_3}=0.23$  and  $S_{D_3}=0.42$  (ίδιον του κύκλου).

Αν παρατηρήσει κανείς τις τιμές μοριακής παροχής  $N_R$  και το μοριακό κλάσμα του υδρογόνου  $Y_{H_2R}$  στο συγκρατηθέν ρεύμα, θα διαπιστώσει ότι δεν παρατηρείται σημαντική αλλαγή σε κανένα από τα δυο μεγέθη, σε σύγκριση με το ρεύμα τροφοδοσίας. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνει και τις χαμηλές τιμές ανάκτησης του  $H_2$ , που προέκυψαν από πειραματικά δεδομένα στο διελθόν ρεύμα. Επίσης, κατά τη μελέτη διαχωρισμού μιγμάτων δυαδικών αερίων, δεν παρατηρείται πτώση πίεσης μεταξύ των πλευρών της μεμβράνης, αφού το ποσό που περνά μέσα από αυτή δεν είναι σημαντικό. Η παρατήρηση αυτή προκύπτει και από τις τιμές των μανομέτρων στα άκρα της διάταξης W-K.

- **Διαχωρισμοί μιγμάτων τριών ή τεσσάρων αερίων**

Όσο αφορά το διαχωρισμό μιγμάτων τριών ή περισσότερων συστατικών, που η σύσταση τους προσομοιάζει το αέριο σύνθεσης που λαμβάνεται από την αεριοποίηση λιγνίτη ( $58\%H_2$ ,  $8\%CH_4$ ,  $22\%CO$ ,  $12\%CO_2$ ), παρατηρήθηκε αύξηση του ποσοστού του  $H_2$  από 58 σε  $\sim 75\%$ , με αντίστοιχη ελάττωση του ποσοστού  $CO_2$  από 0.15 σε  $\sim 0.09\%$ , για όλες τις μεμβράνες που μελετήθηκαν. Παρόμοια, αν η σύσταση του μίγματος προσομοιάζει το αέριο σύνθεσης από την αεριοποίηση βιομάζας ( $40\%H_2$ ,  $9\%CH_4$ ,  $27\%CO$ ,  $24\%CO_2$ ), παρατηρείται αύξηση του ποσοστού  $H_2$  από 45 σε 60% και ελάττωση του  $CO_2$  από 0.25 σε 0.17%. Και στις δύο περιπτώσεις αν και η τιμή της εκλεκτικότητας διαχωρισμού  $H_2$  είναι ικανοποιητική, παρατηρείται μικρό ποσοστό ανάκτησης αυτού.

- **Προτεινόμενη Επέκταση της Έρευνας**

Προτείνεται διεύρυνση του ερευνητικού έργου στις ακόλουθες κατευθύνσεις:

- (α) Περαιτέρω μελέτη της επίδρασης των συνθηκών ανοδίωσης στην πορώδη δομή και την αποτελεσματικότητα των μεμβρανών σε εφαρμογές διαχωρισμού αερίων. Έμφαση θα δοθεί στη χρήση ηλεκτρολυτών, όπως τα οξέα νιτρικό, οξαλικό, φωσφορικό.
- (β) Πραγματοποίηση συστηματικής διερεύνησης του «ανοικτού» τμήματος της πορώδους δομής, που προάγει τη ροή, σε σχέση με την διαμεμβρανική μεταφορά αερίων. Σχετική με τη διερεύνηση αυτή είναι η εκτεταμένη εφαρμογή των τεχνικών SEM και TEM (Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Εκπομπής αντίστοιχα) άμεσης παρατήρησης του μεγέθους και της μορφής

των πόρων σε διαφοροποιημένες συνθήκες παρασκευής και επακόλουθων κατεργασιών.

- (γ) Κλιμάκωση μεγέθους της διεργασίας με τη διασύνδεση δομικών μονάδων μεμβράνης σε αλυσίδες διακλαδισμένες ή όχι. Περαιτέρω, οι δομικές μονάδες πρέπει να έχουν όμοια φυσικά χαρακτηριστικά και συγκρίσιμη αποτελεσματικότητα στο διαχωρισμό αερίων. Πρωταρχικός στόχος είναι η βελτιστοποίηση της ανάκτησης και της διαμεμβρανικής εκλεκτικότητας του επιθυμητού αερίου.
- (δ) Μελέτη της επίδρασης της διαμεμβρανικής πτώσης πίεσης στην αποτελεσματικότητα διαχωρισμού αερίων σε μια ευρεία περιοχή πιέσεων λειτουργίας.
- (ε) Σχεδιασμός, κατασκευή και λειτουργία καταλυτικού αντιδραστήρα μεμβράνης με τοίχωμα αποτελούμενο από σωληνοειδή μεμβράνη ανοδικής αλουμίνας. Δραστικά καταλυτικά υλικά θα αποθεθούν στην μεμβράνη με τη μορφή υμενίου. Ο αντιδραστήρας θα λειτουργεί σε θερμοκρασίες και πιέσεις μεγαλύτερες της ατμοσφαιρικής και θα χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη αντιστρεπτών αντιδράσεων. Προτεραιότητα θα δοθεί στη διεξαγωγή της μετατροπής του CO σε υδρογόνο (WGS).





## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

ΣΥΜΒΟΛΟ	ΟΡΙΣΜΟΣ	ΜΟΝΑΔΑ
A	Παράμετρος που αναφέρεται στην ροή Knudsen	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$
$A_i$	Εμβαδόν διεπιφάνειας μεμβράνης	$\text{m}^2$
$a_{ij}$	Εκλεκτικότητα διαχωρισμού αερίου i σε σχέση με αέριο j	-
$a_{k,ij}$	Εκλεκτικότητα κατά Knudsen	-
$a_{AB}$	Εκλεκτικότητα διαχωρισμού συστατικού A σε δυαδικό μίγμα με συστατικό B	-
B	Παράμετρος που αναφέρεται στην ιξώδη ροή	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-2}$
$B_o$	Συντελεστής ιξώδους ροής	$\text{m}^2$
c	Σταθερά που εκφράζει την ενέργεια προσρόφησης	-
C	Συγκέντρωση	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
d	Διάμετρος μορίου	m
$D_p$	Διάμετρος πόρου	m
$D_m$	Μέση διάμετρος πόρου	m
$D_H$	Υδραυλική διάμετρος αερίου	m
$D_{12}$	Συντελεστής κανονικής διάχυσης	$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$D_K$	Συντελεστής διάχυσης κατά Knudsen	$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$D_{\text{mean-V}}$	Μέση διάμετρος πόρων κατά CPSM	nm
$D_{\text{mCPSM}}$	Μέση διάμετρος πόρων κατά CPSM	nm
I	Ένταση ρεύματος	A
J	Ειδικός ρυθμός ροής	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$
J'	Πυκνότητα ρεύματος	$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
$k_B$	Σταθερά Boltzmann	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
$K_C$	Συνεισφορά μηχανισμού Knudsen	-
$K_o$	Παράμετρος ροής κατά Knudsen	m
$K_n$	Αριθμός Knudsen	-
$K_{nH}$	Αριθμός Knudsen με βάση την υδραυλική διάμετρο	-
$K_C$	Συμβολή μηχανισμού Knudsen	
L	Πάχος μεμβράνης	m
m	Παράμετρος για υπολογισμό $t_i$	-
M	Μοριακό βάρος αερίων	$\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
n	Παράμετρος για υπολογισμό $t_i$	-
N	Ρυθμός ροής	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$
$N_A$	Αριθμός Avogadro	-

P	Πίεση	Pa
Pe	Διαπερατότητα	$\text{mol}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$
$P_{\text{mean}}=P_m$	Μέση διαφορά πίεσης μεταξύ των πλευρών της μεμβράνης	Pa
$P_{\text{mo}}$	Ενιαία μέση πίεση λειτουργίας	Pa
$P_o$	Τάση ατμών προσροφημένου $\text{N}_2$	Pa
Q	Ογκομετρική παροχή	$\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$
$r_1, r_2$	Ακτίνες καμπυλότητας της διεπιφάνειας του υγρού	m
r	Ακτίνα πόρου	m
$r_p$	Μέση ακτίνα πόρου	m
R	Παγκόσμια σταθερά αερίων	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$R_{\text{H}_2\text{P}}$	Βαθμός ανάκτησης $\text{H}_2$	-
$S_D$	Δείκτης αποτελεσματικότητας διαχωρισμού	-
$S_{DD}$	Δείκτης διαχωρισμού σε μίγματα τροφοδοσίας υπολειμματικά σε $\text{H}_2$ ( $\text{H}_2$ deficient)	-
$S_{DS}$	Δείκτης διαχωρισμού σε μίγματα τροφοδοσίας πλεονασματικά σε $\text{H}_2$ ( $\text{H}_2$ surplus)	-
Se	Εκλεκτικότητα διαχωρισμού	-
$Se_K$	Εκλεκτικότητα διαχωρισμού θεωρώντας μηχανισμό Knudsen	-
t	Χρόνος	s
$t_i$	Πάχος μονομοριακής στιβάδας	m
T	Θερμοκρασία	K
$T_b$	Θερμοκρασία βρασμού $\text{N}_2$	K
$T_{rZ}$	Θερμοκρασία αεριοποίησης	K
u	Μέση μοριακή ταχύτητα αερίων	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
V	Τάση ανοδίσωσης	V
$V_a$	Συγκεκριμένος όγκος αερίου που διέρχεται από το φουσαλιδόμετρο σε χρόνο t	mL
$V_m$	Όγκος μονομοριακού στρώματος	$\text{m}^3$
$V_p$	Όγκος πόρων	$\text{cm}^3\text{g}^{-1}$
$w_1$	Βάρος αυλού μετά την ανοδίσωση	g
$w_2$	Βάρος αυλού μετά την ανοδίσωση και τη χημική κατεργασία	g
$w_o$	Αρχικό βάρος αυλού	g
$X_{\text{DMMF}}$	Μετατροπή καυσίμου ελευθέρου υγρασίας και τέφρας	-
$Y_i$	Μοριακό κλάσμα συστατικού i	-

## ΕΛΛΗΝΙΚΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΕΣ

$\gamma$	Επιφανειακή τάση υγρού	$N \cdot m^{-1}$
$\Delta_1$	% μεταβολή βάρους μετά την ανοδίωση	-
$\Delta_2$	% μεταβολή βάρους μετά και τη χημική κατεργασία	-
$\Delta P$	Διαφορά πίεσης μεταξύ των πλευρών της μεμβράνης	Pa
$\epsilon$	Πορώδες	-
$\eta$	Ιξώδες αερίων	$Pa \cdot s = 10P$ $1P = 1g \cdot s^{-1} \cdot cm^{-1}$
$\lambda$	Μέση ελεύθερη διαδρομή	m
$\lambda_p$	Κλάσμα τροφοδοσίας που διέρχεται από τη μεμβράνη	-
$\lambda_R$	Κλάσμα τροφοδοσίας που παραμένει στο ρεύμα συγκρατούμενου αερίου	-
$\Pi$	Ειδική διαπερατότητα	$mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-2} \cdot Pa^{-1}$
$\sigma$	Χαρακτηριστική διάμετρος μορίου	Å
$\sigma_i$	Μέσο πάχος μονομοριακής στιβάδας	m
$\tau$	Δαιδαλώδες	-
$\Phi(r)$	Ενέργεια αλληλεπίδρασης	-
$\Omega_D$	Συνάρτηση που εξαρτάται από το $kT/\epsilon_{12}$	-

## ΣΥΝΤΟΜΕΥΣΕΙΣ

## ΟΡΙΣΜΟΣ

AFM	Atomic Force Microscope
CPSM	Corrugated Pore Structure Model
DMMF	Dry Mineral Matter Free, καύσιμο ελεύθερο υγρασίας και τέφρας
EDX	Energy Dispersive X-Ray Microanalysis
GC	Gas Chromatography
IGCC	Ολοκληρωμένο Σύστημα Αεριοποίησης Συνδυασμένου Κύκλου
SEM	Scanning Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
W-K	Wicke - Kallenbach
WGS	Αντίδραση Water-Gas Shift
A	Ανοδίωση

ΑΑ	Απλά αέρια
ΔΜ	Διαδικά μίγματα
ΗΜΣ	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης
ΘΔ	Θερμογόνος Δύναμη
ΚΔ	Κωδικός δείγματος
ΚΜΠ	Κατανομή Μεγέθους Πόρων
ΚΟΠ	Κατανομή Όγκου Πόρων
Μ	Μεμβράνη
Μ.Ρ.-CO <sub>2</sub>	Μέσο Ρόφησης CO <sub>2</sub>
ΣΚΠ	Σύνθετος Κυλινδρικός Πόρος
ΥΚ	Υδροθερμική κατεργασία
ΧΚ	Χημική κατεργασία

#### **ΔΕΙΚΤΗΣ**

#### **ΟΡΙΣΜΟΣ**

F	Τροφοδοσία (feed)
P	Διελθόν ρεύμα (permeate)
R	Συγκρατηθέν ρεύμα (retentate)
S	Φέρον αέριο (sweep gas)
fs	Επίπεδη περιοχή (flat surface)
K	Knudsen
V	Ιξώδης ροή (Viscous)

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abanades, J. C., Alvarez, D., "Conversion limits in the reaction of CO<sub>2</sub> with lime" *Energy and Fuels* 17 (2003) 308-315.
- Abidi, N., Sivade, A., Bourret, D., Larbot, A., Boutevin, B., Guida-Pietrasanta, F., Ratsimihety, A., "Surface modification of mesoporous membranes by fluoro-silane coupling reagent for CO<sub>2</sub> separation", *Journal of Membrane Science* 270 (2006) 101-107.
- Ali, G., Ahmad, M., Akhter, J. I., Maqbool, M., Cho, S. O., "Novel structure formation at the bottom surface of porous anodic alumina fabricated by single step anodization process", *Micron* 41 (2010) 560-564.
- Androutsopoulos, G. P., "Froth flotation performance evaluation: A schematic illustration and a numerical separation index", *Fuel* 65 (1986) 968-974.
- Androutsopoulos, G. P., Salmas, C. E., "A new model for capillary condensation-evaporation hysteresis based on a random corrugated pore structure concept: prediction of intrinsic pore size distributions" *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) **Part 1: Model Development**, 3747-3763.  
**Part 2: Model Application**, 3764-3777.
- Androutsopoulos, G.P., Hatzilyberis, K.S., Theofilou, N.A., Agallianos, D.S., Chronis, G., Kapassakalis, V.N., Karsakos, A.G., Katsaros, A.N., Stamatakis, C.P., Zissis, C.L., "Gasification of greek lignite in an indirect heat (allothermal) rotary kiln gasifier", *Chem. Eng. Commun.* 190 (2003) 1-33.
- Androutsopoulos, G., Hatzilyberis, K., Salmas, C., Karageorgos, C., Stamatoglou, E., Tsapekis, O., Vaitsi, S., "Production of hydrogen enriched synthesis gas via the gasification of solid fuels/lime mixtures. 15th European Biomass Conference and Exhibition", Germany Berlin May7/11, 2007.
- Ba, L., Li, W. S., "Influence of anodizing conditions on the ordered pore formation in anodic alumina", *Journal of Physics D: Applied Physics* 33 (2000) 2527-2531.
- Baker, R. W., "Recent needs in the membrane separation industry: Looking back, looking forward", *Journal of Membrane Science* 362 (2010) 134-136.
- Basu, A., Akhtar, J., Rahman, M. H., Islam, M. R., "A review of separation of gases using membrane systems", *Petroleum Science and Technology* 22 (2004) 1343-1368.
- Beck, G., Petrikowski, K. "Influence of the microstructure of the aluminum substrate on the regularity of the nanopore arrangement in an alumina layer formed by anodic oxidation", *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 5084-5091.
- Belwalkar, A., Grasing, E., van Geertuyden, W., Huang, Z., Misiolek, W. Z., "Effect of processing parameters on pore structure and thickness of anodic

*aluminum oxide (AAO) tubular membranes*", Journal of Membrane Science 319 (2008) 192-198.

Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N., "Transport Phenomena", (1960) Wiley International Edition.

Bisio, A., Boots, S., "Encyclopedia of energy technology and the environment" 3 (1995) New York.

Bocchetta, P., Sunseri, C., Masi, R., Piazza, S., Quarto, F. D., "Influence of initial treatments of aluminium on the morphological features of electrochemically formed alumina membranes", Materials Science and Engineering C23 (2003a) 1021-1026.

Bocchetta, P., Sunseri, C., Chiavarotti, G., Quarto, F. D., "Microporous alumina membranes electrochemically grown", Electrochimica Acta 48 (2003b) 3175-3183.

Brunetti, A., Barbieri, G., Drioli, E., Lee, K.-H., Seae, B., Lee, D.-W., "WGS reaction in a membrane reactor using a porous stainless steel supported silica membrane", Chemical Engineering and Processing 46 (2007) 119-126.

Burggraaf, A. J., Vroon, J. A. E. P., Keizer, K., Verweij, H., "Permeation of single gases in thin zeolite MFI membranes", Journal of Membrane Science 144 (1998) 77-86.

Chan, P. Y. P., "Design and verification of catalytic membrane reactor for H<sub>2</sub> recovery from H<sub>2</sub>S", PhD Thesis, The University of New South Wales (2007) Australia.

Chen, W., Wu, J. S., Yuan, J. H., Xia, X. H., Lin, X. H. "An environment-friendly electrochemical detachment method for porous anodic alumina", Journal of Electroanalytical Chemistry 600 (2007) 257-264.

Choi, J., Wehrpohn, R. B., Lee, J., Gosele, U., "Anodization of nanoimprinted titanium: a comparison with formation of porous alumina", Electrochimica Acta 49 (2004a) 2645-2652.

Choi, J., "Fabrication of monodomain porous alumina using nanoimprint lithography and its applications" Dissertation (2004b) Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Chiang, A. S. T., Chao, K. J., "Membranes and films of zeolite and zeolite-like materials", Journal of Physics & Chemistry of Solids 62 (2001) 1899-1910.

Cooper, C. A., Lin, Y. S., "Microstructural and gas separation properties of CVD modified mesoporous  $\gamma$ -alumina membranes", Journal of Membrane Science 195 (2002) 35-50.

Coronas, J ., Santamaria, J ., "Catalytic reactors based on porous ceramic membranes", Catalysis Today 51 (**1999**) 377-389.

Criscuoli, A., Basile, A., Drioli, E., "An analysis of the performance of membrane reactors for the water gas shift reaction using gas feed mixtures" Catalysis Today 56 (**2000**) 53-64.

Deacon, J. A., "Theoretical Introduction to Pulse Anodizing", AAC, San Francisco(**2003**).

Diggle, J. W., Downie, T. C., Goulding, C. W., "Anodic oxide films on aluminum", Chem. Rev. 69 (**1969**) 365.

Djozan, Dj., Amir-Zehni, M., "Anodizing of inner surface of long and small-bore aluminum tube", Surface and Coatings Technology 173 (**2003**) 185-191.

Do, D . D., "Adsorption analysis, Equilibria and Kinetics", Series on Chemical Engineering (**1998**) Imperial College Press.

Farrusseng, D., Julbe, A., Guizard, C., "Evaluation of porous ceramic membranes as O<sub>2</sub> distributors for the partial oxidation of alkanes in inert membrane reactor", Separation and Purification Technology 25 (1-3) (**2001**) 137-149.

Ganley, J. C., Riechmann, K. L., Seebauer, E. G., Masel, R. I., "Porous anodic alumina optimized as a catalyst support for microreactors", Journal of Catalysis 227 (**2004**) 26-32.

Gao, L., Wang, P., Wu, X., Yang, S., Song, X., "A new method detaching porous anodic alumina films from aluminum substrates", Journal of Electroceramics 18 (**2007**).

Garcia-Vergara, S. J., Skeldon, P., Thompson, G. E., Habazaki, H. "Stress generated porosity in anodic alumina formed in sulphuric acid electrolyte", Corrosion Science 49 (**2007**) 3772-3782.

Garcia-Vergara, S. J., Skeldon, P., Thompson, G. E., Habazaki, H., "A flow model of porous anodic film growth on aluminium", Electrochimica Acta 52 (**2006**) 681-687.

Gavalas, G. R., "Diffusion in microporous membranes: measurements and modeling", Ind. Eng. Chem. Res. 47 (16) (**2008**) 5797-5811.

Graeve, I., Terry, H., Thompson, G. E., "Influence of heat transfer on anodic oxidation of aluminium", Journal of Applied Electrochemistry 32 (**2002**) 73-83.

Gregg, S. J., Sing, K. S. W., "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2<sup>nd</sup> edition, Academic Press (**1982**) London.

Halsey, G., "Physical adsorption on non-uniform surfaces" Journal of Chemical Physics 16 (**1948**) 931-937.



Hassan, M. H., Wa, Y J., Thoen, P. M., Dillon, A. C., "Single component and mixed gas transport in a silica hollow fiber membrane" *Journal of Membrane Science* 104 (1995) 27-42.

Hatzilyberis, K.S., Androutsopoulos, G.P., "Lignite chemical conversion in an indirect heat rotary kiln gasifier", *Thermal Science* 10, No 3 (2006), 181-197.

Hayashi, J.; Mizuta, H.; Yamamoto, M.; Kusakabe, K.; Morooka, S., "Pore size control of carbonized BPDA-pp'ODA polyimide membrane by chemical vapor deposition of carbon", *Journal of Membrane Science* 124 (2) (1997) 243-251.

Honicke, D., "Formation of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated catalyst with a metallic core by anodic oxidation of aluminium", *Applied Catalysis* 5 (1983) 179-198.

Hsieh, H. P., Bhave, R. R., Fleming, H. L., 'Microporous alumina membranes', *Journal of Membrane Science* 39 (1988) 221-241.

Hu, W., "Fabrication of vertically aligned carbon nanotubes and horizontal nano-structures" PhD Thesis (2002) The University of Kentucky.

Hussain, A., Seidel-Morgenstern, A., Tsotsas, E., "Heat and mass transfer in tubular ceramic membranes for membrane reactors", *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49 (2006), 2239-2253.

Huth, M., Heilos, A., Gaio, G., Karg, J., "Operation experiences of siemens IGCC gas turbines using gasification products from coal and refinery residues" ASME Turbo Expo 2000, Munich, Germany, May (2000).

Imdakh, A. O., Matsuura, T., "A Monte Carlo simulation model for membrane distillation processes: direct contact (MD)", *Journal of Membrane Science* 237 (2004) 51-59.

Itoh, N., Kato, K., Tsuji, T., Hongo, M., "Preparation of a tubular anodic aluminum oxide membrane", *Journal of Membrane Science* 117 (1996) 189-196.

Itoh, N., Tomura, N., Tsuji, T., Hongo, M., "Strengthened porous alumina membrane tube by means of internal anodic oxidation", *Microporous and Mesoporous Materials* 20 (1998) 333-337.

Itoh, N., Tomura, N., Tsuji, T., Hongo, M., "Deposition of palladium inside straight mesopores of anodic alumina tube and its hydrogen permeability", *Microporous and Mesoporous Materials* 39 (2000) 103-111.

Javaid, A., Hughey, M. P., Varutbangkul, V., Ford, D. M., "Solubility-based gas separation with oligomer-modified inorganic membranes", *Journal of Membrane Science* 187 (2001) 141-150.

Javaid, A., Ford, D. M., "Solubility-based gas separation with oligomer-modified inorganic membranes. Part II. Mixed gas permeation of 5nm alumina membranes modified with OTS", *Journal of Membrane Science* 215 (2003) 157-168.

Jessensky, O., Muller, F., Gosele, U., "Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina", Applied Physics Letters 72 (10) (**1998**) 1173-1175.

Jha, H., Kikuchi, T., Sakairi, M., Takahashi, H. "Synthesis of aluminum oxy-hydroxide nanofibers from porous anodic alumina", Nanotechnology 19 (**2008**) 395603.

Johnson, J. L., "Kinetics of Coal Gasification", John Wiley & Sons (**1979**) N.York-Chichester-Brisbane-Toronto.

Kamarudin, S. K., Daud, W. R. W., Mohammad, A. W., Som, A. M., Takriff, M. S., "Design of a tubular ceramic membrane for gas separation in a PEMFC system", Fuel Cells 3 (**2003**), 189-198.

Kanakala, R., Singaraju, P. V., Venkat, R., Das, B., "Modeling of porous alumina template formation under constant current conditions", Journal of the Electrochemical Society 152 (1) (**2005**) J1-J5.

Kast, W., Hohenthanner, C.-R., "Mass transfer within the gas-phase of porous media", International Journal of Heat and Mass Transfer 43 (**2000**), 807-823.

Keizer, K., Uhlhorn, R. J. R., van Vuren, R. J., Burggraaf, A. J., "Gas separation mechanisms in microporous modified  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membranes", Journal of Membrane Science 39 (**1988**) 285-300.

Kluiters, S. C. A., "Status re view on membrane systems for hydrogen separation", 5<sup>th</sup> Research Framework Programme of the European Union with acronym MIGREYD, December (**2004**).

Kobayashi, Y., Iwasaki, K., Kyotani, T., Tomita, A., "Preparation of tubular alumina membrane with uniform straight channels by anodic oxidation process", Journal of Materials Science 31 (**1996**) 6185-6187.

Krishnan, R., "Templated self-assembly of nanoporous alumina: Pore formation and ordering mechanisms", methodologies and applications, PhD Thesis (**2005**) Massachusetts Institute of Technology.

Kübel, M., Frereis, G., Waizmann, J., Michel, M., Hein, K.R.G. "2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection", 10-14 May (**2004**) Rome, Italy.

Kusakabe, K., Shibao, F., Zhao, G., Sotowa, K.-I., Watanabe, K., Saito, T., "Surface modification of silica membranes in a tubular - type module", Journal of Membrane Science 215 (**2003**) 321-326.

Lee, D., Oyama, S. T., "Gas permeation characteristics of a hydrogen selective supported silica membrane", Journal of Membrane Science 210 (**2002**) 291-306.

Leo, J. M. J., Blomen, M. N., Mugerwa, "Fuel Cell Systems" Plenum Press (**1993**) New York.

- Li, F., Zhang, L., Metzger, R. M., "On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide", *Chemical Materials* 10 (**1998**) 2470-2480.
- Lin, S., Harada, M., Suzuki, Y., Hatano, H., "Hydrogen production from coal by separating carbon dioxide during gasification" *Fuel* 81 (**2002**) 2079-2085.
- Lira, H., Paterson, R., "New and modified anodic alumina membranes Part III. Preparation and characterization by gas diffusion of 5 nm pore size anodic alumina membranes", *Journal of Membrane Science* 206 (**2002**) 375-387.
- Lu, G. Q., Costa, J. C., Duke, M., Giessler, S., Socolow, R., Williams, R. H., Kreutz, T., "Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective", *Journal of Colloid and Interface Science* 314 (**2007**), 589-603.
- Masuda, H., Fukuda, K., "Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina", *Science* 268 (**1995**) 1466-1468.
- Meixner, D. L., Dyer, P. N., "Characterization of the transport properties of microporous inorganic membranes", *Journal of Membrane Science* 140 (1) (**1998**) 81-95.
- Merritt, A., 'The design of high flux nanoporous carbon membranes and their application in small gas molecule separations', PhD Thesis (**2007**) The Pennsylvania State University.
- Mozalev, A., Magaino, S., Imai, H., "The formation of nanoporous membranes from anodically oxidized aluminium and their application to Li rechargeable batteries", *Electrochimica Acta* 46 (**2001**) 2825-2834.
- Mulder, M., "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers (**2000**), Dordrecht.
- Noble, R. D., Stern, S. A., "Membrane separations technology. Principles and applications" (**1995**) Elsevier Science.
- Ohta, Y., Akamatsu, K., Sugawara, T., Nakao, A., Miyoshi, A., "Development of pore size-controlled silica membranes for gas separation by chemical vapor deposition" *Journal of Membrane Science* 315 (**2008**) 93-99.
- O'Sullivan, J. P., Wood, G. C., "The morphology and mechanism of formation of porous anodic films of aluminum", *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 317 (**1970**) 511-545.
- Pandey, P., Chauhan, R. S., 'Membranes for gas separation', *Progress in Polymer Science* 26 (**2001**) 853-893.
- Patermarakis, G., Lenas, P., Karavassilis, C., Papayiannis, G., "Kinetics of growth of porous anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on Al metal", *Electrochimica Acta* 36 (3/4) (**1991**) 709-725.

Patermarakis, G., Kerassovitou, P., "Study on the mechanism of oxide hydration and oxide pore closure during hydrothermal treatment of porous anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films", *Electrochimica Acta* 37 (1) (**1992**) 125-137.

Patermarakis G., Papandreadis, N., "Effect of the structure of porous anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on the mechanism of their hydration and pore closure during hydrothermal treatment", *Electrochimica Acta* 38 (10) (**1993**) 1413-1420.

Patermarakis, G., Moussoutzakis, K., "Electrochemical kinetic study on the growth of porous anodic oxide films on aluminium", *Electrochimica Acta* 40 (6) (**1995**) 699-708.

Patermarakis, G., Moussoutzakis, K., Chandrinou, J., "Preparation of ultra-active alumina of designed porous structure by successive hydrothermal and thermal treatments of porous anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films", *Applied Catalysis A: General* 180 (**1999**) 345-358.

Pedernera, M., Iglesia, O., Mallada, R., Lin, Z., Rocha, J., Coronas, J., Santamaria J., "Preparation of stable MCM-48 tubular membranes", *Journal of Membrane Science* 326 (**2009**) 137-144.

Poshusta, J. C., Tuan, V. A., Falconer, J. L., Noble, R. D., "Synthesis and permeation properties of SAPO-34 tubular membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (**1998**) 3924-3929.

Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Sherwood, T. K., "The properties of gases and liquids", 3<sup>rd</sup> edition (**1979**) McGraw – Hill Book Company.

Rost, M., van Heek, K. H., Knob, K., "Low pollutive power generation by allothermal coal gasification using the MBG process" *VGB Kraftwerkstechnik* 68 (5) (**1988**) 416-424.

Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., "Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles, Methodology and Applications" (**1999**) Academic Press.

Sadasivan, V., Richter, C. P., Menon, L., Williams, P. F., "Electrochemical self-assembly of porous alumina templates", *AIChE Journal* 51(2) (**2005**) 649-655.

Salmas, C. E., Androutsopoulos, G. P., "Preparation and characterization of anodic aluminum oxide films exhibiting microporosity", *Chem. Eng. Commun.* 196 (**2009**) 407-442.

Salmas, C. E., Androutsopoulos, G. P., "Rigid Sphere Molecular Model Enables an Assessment of the Pore Curvature Effect upon Realistic Evaluations of Surface Areas of Mesoporous and Microporous Materials" *Langmuir* 21(24) (**2005**) 11146-11160.

Satterfield, C. N., "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", (1970) The Massachusetts Institute of Technology.

- Schneider, J. J., Engstler, J., Budna, K. P., Teichert, C., Franzka, S., "Freestanding, highly flexible, large area, nanoporous alumina membranes with complete through-hole pore morphology", *European Journal of Inorganic Chemistry* 12 (**2005**) 2352-2359.
- Schulte, I., Hart, D., Vorst, R., "Issues affecting the acceptance of hydrogen fuel", *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (**2004**) 677-685.
- Shah, M. R.; Noble, R. D.; Clough, D. E. "Measurement of Sorption and Diffusion in Nonporous Membranes by Transient Permeation Experiments" *Journal of Membrane Science* 287(**2007**) 111-118.
- Shawaqfeh, A. A., Baltus, R. E., "Fabrication and characterization of single layer and multi layer anodic alumina membranes", *Journal of Membrane Science* 157 (**1999**) 147-158.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., "Principles of Instrumental Analysis", 5<sup>th</sup> edition (**1998**) Harcourt College Publishers.
- Sotirchos, S.V., Burganos, V.N., "Transport of gases in porous membranes", *MRS Bulletin* 24 (3) (**1999**) 41-45.
- Steinem, C., "Chapter 3, Pore suspending membranes on highly ordered porous alumina and porous silicon substrates: Preparation, Characterization and Application", *Advances in Planar Lipid Bilayers and Liposomes* 7 (**2008**) 59-78.
- Stiegel, G. J., Maxwell, R. C., "Gasification technologies: the path to clean, affordable energy in the 21st century", *Fuel Processing Technology* 71 (**2001**) 79-97.
- Sulka, G. D., Stroobants, S., Moshchalkov, V., Borghs, G., Celis, J. P., "Synthesis of well-ordered nanopores by anodizing aluminum foils in sulphuric acid", *Journal of the Electrochemistry Society* 149 (7) (**2002**) D97-103.
- Thamida, S. K., Chang, H. C., "Nanoscale pore formation dynamics during aluminum anodization", *American Institute of Physics* 12 (1) (**2002**) 240-252.
- Thompson, G. E., Wood, G. C., "Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 23, Corrosion: Aqueous Processes and Passive Films" pp 205-329, J. C. Scully (editor), Academic Press, New York (**1983**).
- Tian, M., Xu, S., Wang, J., Kumar, N., Wertz, E., Li, Q., Campell, P. M., Mallouk, T. E., "Penetrating the oxide barrier in situ and separating freestanding porous anodic films in one step", *Nanoletters* 5 (4) (**2005**) 697-703.
- Tsai, C-Yi, Tam, S-Y, Lu, Y., Brinker, C. J., "Dual-layer asymmetric microporous silica membranes", *Journal of Membrane Science* 169 (**2000**) 255-268.

van de Graaf, J. M., Kapteijn, F., Moulijn, J. A., "Methodological and operational aspects of permeation measurements on silicalite-1 membranes", *Journal of Membrane Science* 144 (1998) 87-104.

van de Water, L. G. A., Maschmeyer T., "Mesoporous membranes—a brief overview of recent developments", *Topics in Catalysis* 29 (1-2) (2004) 67-77.

Wen, C. Y., Lee E. S., "Coal Conversion Technology", Addison-Wesley Publishing Company, (1979).

Wenzel, W., Meraikib, M., Franke, F. H., "Gasification of Raw Coal with the Inherent Moisture (Vergasung von Rohkohle mit dem Eigenwasser)", *Chemie-Ing.-Techn* 42 (9/10) (1970) 638-641 (in German).

Westermann, T., Melin, T., "Flow-through catalytic membrane reactors—Principles and applications", *Chemical Engineering and Processing* 48 (2009) 17-28.

Xue, E., Keeffe, M. O., Ross, J. R. H., "Water-gas shift conversion using a feed with a low steam to carbon monoxide ratio and containing sulphur" *Catalysis Today* 30 (1996) 107-118.

Yeager, E. B., "Electrochemistry Science and Technology Information Resource" (1995) Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio.

Yuan, J. H., He, F. Y., Sun, D. C., Xia, X. H., "A simple method for preparation of through-hole porous anodic alumina membrane", *Chemical Materials* 16 (2004) 1841-1844.

Yuan, J. H., Chen, W., Hui, R. J., Hu, Y. L., Xia, X. H., "Mechanism of one-step voltage pulse detachment of porous anodic alumina membranes", *Electrochimica Acta* 51 (2006) 4589-4595.

Zerva, C., Philippopoulos, C., "Ceria catalysts for water gas shift reaction: Influence of preparation method on their activity", *Appl. Catalysis B* 67 (2006), 105-112.

Zhao, N. Q., Jiang, X. X., Shi, C. S., Li, J. J., Zhao, Z. G., Du, X. W., "Effects of anodizing conditions on anodic alumina structure", *Journal of Material Science* 42 (2007) 3878-3882.

Βαϊτση Σ, Ανδρουτσόπουλος Γ., "Διέλευση Αερίων μέσω Μεμβρανών Ανοδικής Αλούμινας. Διάγραμμα και Αριθμητικός Δείκτης Απόδοσης Διαχωρισμού Μιγμάτων Αερίων", 11<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, 22-23 Οκτωβρίου 2010, Αθήνα

Βαϊτση Σ, Σαλμάς Κ., Τσαπέκης Ο., Ανδρουτσόπουλος Γ., Κατσουλίδης Α., "Εμπλουτισμός Αερίου Σύνθεσης με τη Χρήση Μεμβρανών Ανοδικής Αλούμινας", 4<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συμπόσιο Πορωδών Υλικών, 22-23 Οκτωβρίου 2009α, Πάτρα

Βαϊτση Σ, Σαλμάς Κ., Τσαπέκης Ο., Ανδρουτσόπουλος Γ., Κατσουλίδης Α., "Μεμβράνες Ανοδικής Αλούμινας για Διαχωρισμό Αερίων Μιγμάτων", 7<sup>ο</sup>

Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 3-5 Ιουνίου **2009β**, Πάτρα

Βαΐτση Σ, Σαλμάς Κ., Τσαπέκης Ο., Ανδρουτσόπουλος Γ., *“Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Καταλυτικού Φορέα Μembrάνης Ανοδικής Αλούμινας με Πρότυπη Πορώδη Δομή”*, 1<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, 3-4 Οκτωβρίου **2008**, Μέτσοβο

Βαΐτση Σ, Σαλμάς Κ., Ανδρουτσόπουλος Γ., *“Παρασκευή, Χαρακτηρισμός και Εφαρμογές Ανοργάνων Μembrανών σε Πορώδη Φορέα Ανοδικά Οξειδωμένης Αλούμινας”*, 8<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, 30/10-1/11 **2004**, Κύπρος

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ**





## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: Διάγραμμα Λειτουργίας Διεργασίας Διαχωρισμού Μιγμάτων Αερίων

### 1. Δείκτης Αποτελεσματικότητας Διαχωρισμού $S_D$

- **Διαμόρφωση Συσχέτισης Δείκτη Διαχωρισμού**

Η συσχέτιση που εφαρμόζεται για την αξιολόγηση της ποιότητας του διαχωρισμού του καύσιμου από το ανόργανο κλάσμα ενός γαιάνθρακα με τη μέθοδο της 'επίπλευσης αφρού' (εξίσ. (1). G. Androutsopoulos, 1986),

$$S_D = 1 - 4 \left[ \frac{W_{cf}}{\sum W_{ci}} \left( \frac{\sum W_{ci}}{W_f} \cdot \frac{\sum W_{ai}}{W_f} \right) + \frac{W_{af}}{W_{at}} \left( \frac{W_{ct}}{W_f} \cdot \frac{W_{at}}{W_f} \right) \right] \quad (I-1)$$

αναμορφώνεται αντικαθιστώντας τις μαζικές παροχές που ισχύουν για τη διεργασία της επίπλευσης ανθράκων με τις αντίστοιχες γραμμομοριακές παροχές των αερίων που αναφέρονται στον εκλεκτικό διαχωρισμό αερίων με τη χρήση μεμβρανών, και λαμβάνει τη μορφή:

$$S_D = 1 - 4 \left[ \frac{N_{H2F}}{N_{H2P}} \left( \frac{N_{H2P}}{N_F} \cdot \frac{N_{XP}}{N_F} \right) + \frac{N_{XF}}{N_{XR}} \left( \frac{N_{H2R}}{N_F} \cdot \frac{N_{XR}}{N_F} \right) \right] \Rightarrow$$

$$S_D = 1 - 4 \left( \frac{\frac{N_{H2P}}{N_F} \cdot \frac{N_{XP}}{N_F}}{\frac{N_{H2P}}{N_{H2F}}} + \frac{\frac{N_{H2R}}{N_F} \cdot \frac{N_{XR}}{N_F}}{\frac{N_{XR}}{N_{XF}}} \right) \quad (I-2)$$

$$S_D = 1 - 4 \left[ \frac{\begin{array}{l} \text{Γινόμενο της κλασματικής} \\ \text{'ανάκτησης' του H}_2 \text{ με την} \\ \text{αντίστοιχη του συστατικού X} \\ \text{(ρεύμα 'διελθόντος αερίου')} \end{array}}{\begin{array}{l} \text{Κλάσμα ροής H}_2 \text{ στο} \\ \text{'διελθόν ρεύμα' προς} \\ \text{εκείνη της τροφοδοσίας} \end{array}} + \frac{\begin{array}{l} \text{Γινόμενο της κλασματικής} \\ \text{'συγκράτησης' του H}_2 \text{ με την} \\ \text{αντίστοιχη του συστατικού X} \\ \text{(ρεύμα 'συγκρατηθέντος αερίου')} \end{array}}{\begin{array}{l} \text{Κλάσμα ροής συστατικού X} \\ \text{στο 'συγκρατηθέν ρεύμα προς} \\ \text{εκείνη της τροφοδοσίας} \end{array}} \right] \quad (I-3)$$

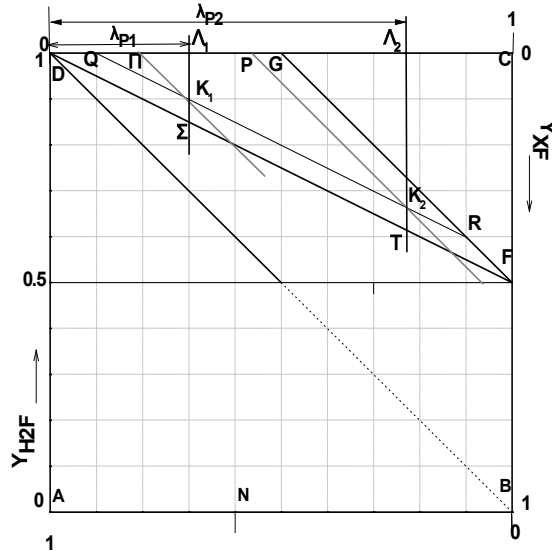
Και απλοποιώντας λαμβάνουμε: 
$$S_D = 1 - 4 \left( \frac{N_{H2F}}{N_F} \frac{N_{XP}}{N_F} + \frac{N_{H2R}}{N_F} \frac{N_{XF}}{N_F} \right) \quad (I-4)$$

$$S_D = 1 - 4 (Y_{H2R} Y_{XF} \cdot \lambda_R + Y_{XP} Y_{H2F} \cdot \lambda_P) \quad (I-5)$$

όπου  $\lambda_P = N_P/N_F$  και  $\lambda_R = N_R/N_F$ ,  $Y_{XF} = 1 - Y_{H2F}$ ,  $Y_{XP} = 1 - Y_{H2P}$ ,  $\lambda_P = 1 - \lambda_R$

- **Απόδειξη της Ύπαρξης και της Θέσης Γραμμών Ενιαίου Δείκτη Αποτελεσματικότητας**

Θεωρούμε το διάγραμμα διαχωρισμού δυαδικών μιγμάτων του Σχήματος I-1. Υποθέτουμε ότι το κάθε σημείο λειτουργίας επί τυχούσας ευθείας QR, παράλληλης προς τη πλευρά DF, αντιστοιχεί σε ενιαία τιμή δείκτη διαχωρισμού  $S_D$ .



**Σχήμα I-1:** Διάγραμμα διαχωρισμού αερίων για την απόδειξη γραμμών ενιαίου δείκτη απόδοσης διαχωρισμού

Με βάση την υπόθεση αυτή για δύο τυχαία επιλεγμένα σημεία λειτουργίας  $K_1$  και  $K_2$  επί της QR θα πρέπει να ισχύει η σχέση  $S_{DK1} = S_{DK2}$ . Λαμβάνοντας υπόψη την εξίσωση (I-5), έχουμε:

$$S_D = 1 - 4 ( Y_{H2F} \cdot Y_{XP} \cdot \tau_P + Y_{XF} \cdot Y_{H2R} \cdot \tau_R )$$

και μετασχηματίζοντάς την, διαμορφώνονται οι ακόλουθες σχέσεις:

$$\lambda_{P2} - \lambda_{P1} = \frac{Y_{H2P2} \lambda_{P2} - Y_{H2P1} \lambda_{P1}}{Y_{H2F}}$$

Θεωρώντας ότι:

$$Y_{H2P2} = 1 - Y_{XP2} \quad \text{και} \quad Y_{H2P1} = 1 - Y_{XP1} \quad \text{και} \quad Y_{H2F} = 1 - Y_{XF}$$

καταλήγουμε στη σχέση:

$$\tau_F = \frac{\tau_{XP2} \cdot \tau_{P2} - Y_{XP1} \cdot \tau_{P1}}{\tau_{P2} - \tau_{P1}} \quad (I-6)$$

**Γεωμετρική Επαλήθευση της Σχέσης (I-6)**

Η σχέση (I-5) ισχύει με τις ακόλουθες γεωμετρικές παρατηρήσεις και συγκρίσεις (Σχήμα I-1).

- Συγκρίνοντας τα ισοσκελή τρίγωνα  $\Lambda_1 K_1 \Pi$  και  $\Lambda_2 K_2 P$ , προκύπτουν οι σχέσεις:

$$\Lambda_1 K_1 = \Lambda_1 \Pi = Y_{XP1} \lambda_{p1} \quad \text{και} \quad \Lambda_2 K_2 = \Lambda_2 P = Y_{XP2} \lambda_{p2} \quad (\text{I-7})$$

- Από τα όμοια τρίγωνα DCF,  $\Delta\Lambda_2 T$  και  $\Delta\Lambda_1 \Sigma$  προκύπτουν οι αναλογίες:

$$\frac{DC}{CF} = \frac{1}{Y_{XF}} = \frac{\lambda_{p2}}{\Lambda_2 T} = \frac{\lambda_{p1}}{\Lambda_1 \Sigma} \quad (\text{I-8})$$

- Από τα όμοια τρίγωνα  $Q\Lambda_1 K_1$ ,  $\Delta\Lambda_1 \Sigma$  και  $Q\Lambda_2 K_2$ ,  $\Delta\Lambda_2 \Sigma$  προκύπτουν οι σχέσεις:

$$\frac{\lambda_{p2}}{\Lambda_2 T} = \frac{Q\Lambda_2}{\Lambda_2 K_2} = \frac{Q\Lambda_2}{Y_{XP2} \cdot \lambda_{p2}} \quad \text{και} \quad \frac{\lambda_{p1}}{\Lambda_1 \Sigma} = \frac{Q\Lambda_1}{\Lambda_1 K_1} = \frac{Q\Lambda_1}{Y_{XP1} \cdot \lambda_{p1}} \quad (\text{I-9})$$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις (I-8) και (I-9) προκύπτει ότι:

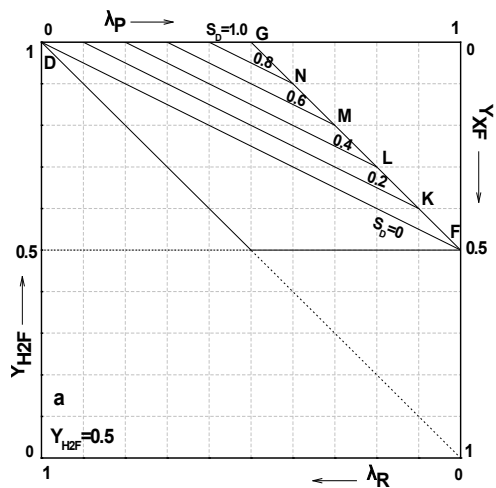
$$\begin{aligned} \frac{1}{Y_{XF}} &= \frac{Q\Lambda_2}{Y_{XP2} \cdot \lambda_{p2}} = \frac{Q\Lambda_1}{Y_{XP1} \cdot \lambda_{p1}} \Rightarrow \\ Q\Lambda_2 &= \frac{Y_{XP2} \cdot \lambda_{p2}}{Y_{XF}} \quad \text{και} \quad Q\Lambda_1 = \frac{Y_{XP1} \cdot \lambda_{p1}}{Y_{XF}} \Rightarrow \\ Q\Lambda_2 - Q\Lambda_1 &= \Lambda_2 - \Lambda_1 = \lambda_{p2} - \lambda_{p1} = \frac{Y_{XP2} \cdot \lambda_{p2} - Y_{XP1} \cdot \lambda_{p1}}{Y_{XF}} \Rightarrow \\ Y_{XF} &= \frac{Y_{XP2} \cdot \lambda_{p2} - Y_{XP1} \cdot \lambda_{p1}}{\lambda_{p2} - \lambda_{p1}} \end{aligned} \quad (\text{I-10})$$

Οι εξισώσεις (I-6) και (I-10) είναι πανομοιότυπες επαληθεύοντας την αρχική υπόθεση.

- **Δείκτης Αποτελεσματικότητας Συναρτήσεως της Σύστασης του Αερίου**

Στο Σχήμα I-2 (a-e) παρουσιάζονται τα διαγράμματα διαχωρισμού αερίων για διάφορες συστάσεις τροφοδοσίας αερίου μίγματος  $Y_{H2F}=0.5$  (Σχ. I-2a),  $Y_{H2F}=0.6$  (Σχ. I-2b),  $Y_{H2F}=0.7$  (Σχ. I-2c),  $Y_{H2F}=0.8$  (Σχ. I-2d) και  $Y_{H2F}=0.9$  (Σχ. I-2e). Σε κάθε διάγραμμα σημειώνονται τα τμήματα σταθερής αποτελεσματικότητας διαχωρισμού καθώς και οι τιμές του δείκτη  $S_D$  στην κάθε περίπτωση. Ισχύει:

$$S_D = 1 - 4 \left( \gamma_{\frac{H}{F}} \cdot \gamma_{\frac{X}{F}} \cdot \gamma_{\frac{R}{F}} + \gamma_{\frac{X}{H}} \cdot \gamma_{\frac{H2F}{F}} \cdot \gamma_{\frac{R}{F}} \right)$$



$$S_{DF} = 1 - 4(0 + 0.5 \cdot 0.5) = 1 - 1 = 0$$

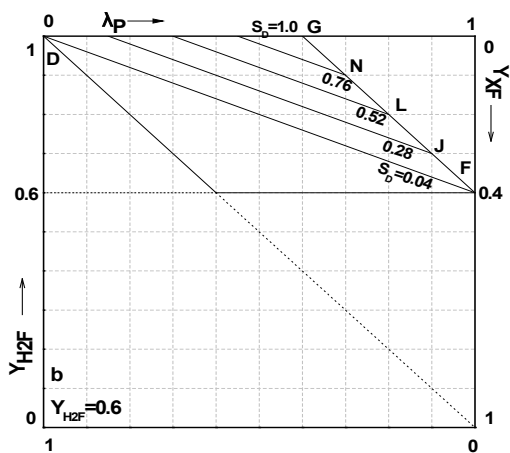
$$S_{DK} = 1 - 4(0 + 0.5 \cdot 0.4) = 1 - 0.8 = 0.2$$

$$S_{DL} = 1 - 4(0 + 0.5 \cdot 0.3) = 1 - 0.6 = 0.4$$

$$S_{DM} = 1 - 4(0 + 0.5 \cdot 0.2) = 1 - 0.4 = 0.6$$

$$S_{DN} = 1 - 4(0 + 0.5 \cdot 0.1) = 1 - 0.2 = 0.8$$

$$S_{DG} = 1 - 4(0 + 0.6 \cdot 0) = 1$$



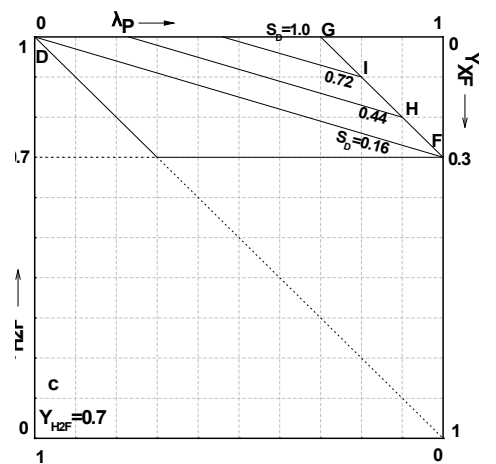
$$S_{DF} = 1 - 4(0 + 0.6 \cdot 0.4) = 1 - 0.96 = 0.04$$

$$S_{DJ} = 1 - 4(0 + 0.6 \cdot 0.3) = 1 - 0.72 = 0.28$$

$$S_{DL} = 1 - 4(0 + 0.6 \cdot 0.2) = 1 - 0.48 = 0.52$$

$$S_{DN} = 1 - 4(0 + 0.6 \cdot 0.1) = 1 - 0.24 = 0.76$$

$$S_{DG} = 1 - 4(0 + 0.6 \cdot 0) = 1$$



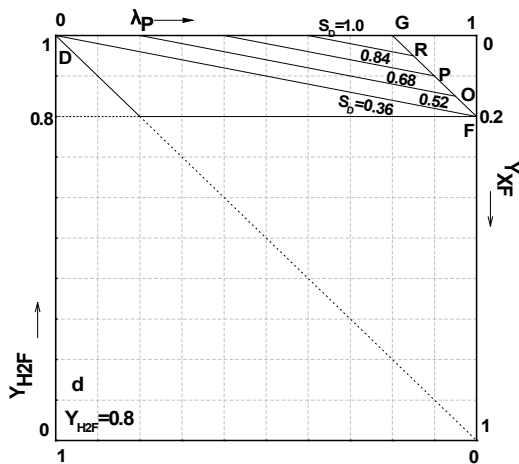
$$S_{DF} = 1 - 4(0 + 0.7 \cdot 0.3) = 1 - 0.84 = 0.16$$

$$S_{DH} = 1 - 4(0 + 0.7 \cdot 0.2) = 1 - 0.56 = 0.44$$

$$S_{DI} = 1 - 4(0 + 0.7 \cdot 0.1) = 1 - 0.28 = 0.72$$

$$S_{DG} = 1 - 4(0 + 0.5 \cdot 0) = 1$$

**Σχήμα I-2 ( a-e):** Διαγράμματα αναπαράστασης διαχωρισμού αερίων. Σύσταση τροφοδοσίας αερίου μίγματος: (a)  $Y_{H_2F}=0.5$ , (b)  $Y_{H_2F}=0.6$ , (c)  $Y_{H_2F}=0.7$ , (d)  $Y_{H_2F}=0.8$  και (e)  $Y_{H_2F}=0.9$ . Σημειώνονται τα τμήματα σταθερής απόδοσης διαχωρισμού, παράλληλα προς τη πλευρά DF και διατεταγμένα σε σταθερά διαστήματα κατά μήκος της GF.



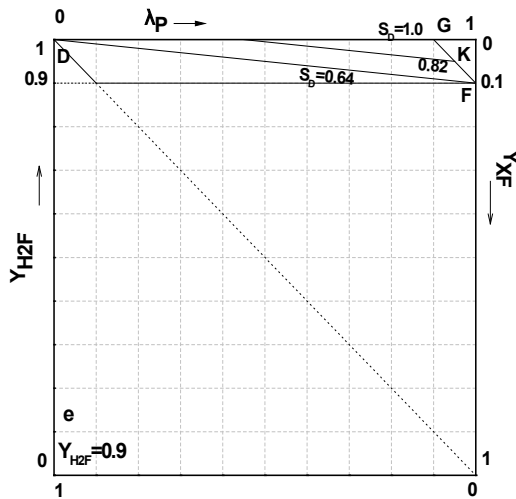
$$S_{DF} = 1 - 4(0 + 0.8 \cdot 0.2) = 1 - 0.64 = 0.36$$

$$S_{DD} = 1 - 4(0 + 0.8 \cdot 0.15) = 1 - 0.48 = 0.52$$

$$S_{DF} = 1 - 4(0 + 0.8 \cdot 0.1) = 1 - 0.32 = 0.68$$

$$S_{DR} = 1 - 4(0 + 0.8 \cdot 0.05) = 1 - 0.16 = 0.84$$

$$S_{DG} = 1 - 4(0 + 0.8 \cdot 0) = 1$$



$$S_{DF} = 1 - 4(0 + 0.9 \cdot 0.1) = 1 - 0.36 = 0.64$$

$$S_{DK} = 1 - 4(0 + 0.9 \cdot 0.05) = 1 - 0.18 = 0.82$$

$$S_{DG} = 1 - 4(0 + 0.8 \cdot 0) = 1$$

**Σχήμα I-2 (a-e):** Συνέχεια

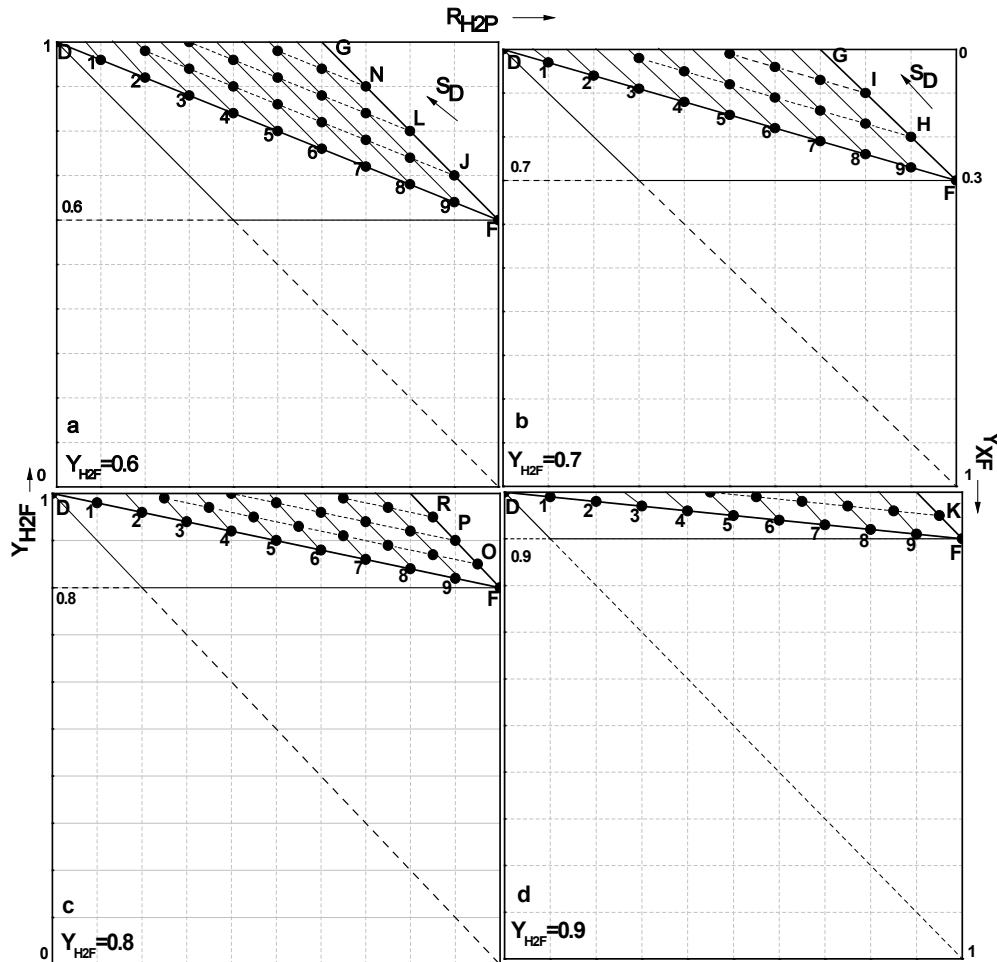
Είναι φανερό από το Σχήμα I-2 ότι ο δείκτης  $S_D$  μεταβάλλεται γραμμικά κατά μήκος της απόστασης GF, που χωρίζει την πλευρά DF ( $S_{Dmin}$ ) από το σημείο G ( $S_{Dmax}$ ).

## 2. Βαθμός Ανάκτησης Υδρογόνου στο Ρεύμα Διελθόντος Αερίου

### • Βαθμός Ανάκτησης $H_2$ Συναρτήσεϊ της Σύστασης Τροφοδοσίας του Αερίου

Στο Σχήμα I-3 (a-d) παρουσιάζονται τα διαγράμματα ανάκτησης  $R_{H2P}$  για διάφορες συστάσεις τροφοδοσίας αερίου μίγματος  $Y_{H2F}=0.6$  (Σχ. 3a),  $Y_{H2F}=0.7$  (Σχ. 3b),  $Y_{H2F}=0.8$  (Σχ. 3c) και  $Y_{H2F}=0.9$  (Σχ. 3d). Οι συνεχείς γραμμές αντιπροσωπεύουν τις γραμμές ενιαίου βαθμού ανάκτησης  $H_2$  (παράλληλες προς

την GF), ενώ οι εστιγμένες τις γραμμές ενιαίου δείκτη αποτελεσματικότητας διαχωρισμού. Ισχύει:  $R_{H2P} = Y_{H2P} \cdot \lambda_P / Y_{H2F}$



**Σχήμα I-3 (a-d):** Διαγράμματα ανάκτησης H<sub>2</sub> για σύσταση αερίου μίγματος (a) Y<sub>H2F</sub>=0.6, (b) Y<sub>H2F</sub>=0.7, (c) Y<sub>H2F</sub>=0.8 και (d) Y<sub>H2F</sub>=0.9.

- **Απόδειξη της Ύπαρξης Γραμμών Ενιαίου Βαθμού Ανάκτησης R<sub>H2P</sub>**

Ο βαθμός ανάκτησης H<sub>2</sub> υπολογίζεται από τη σχέση:  $R_{H2P} = \frac{Y_{H2P} \cdot \lambda_P}{Y_{H2F}}$

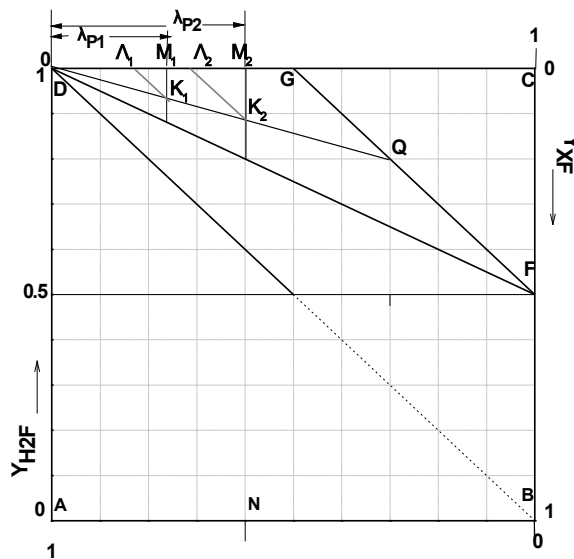
Τα σημεία λειτουργίας που βρίσκονται επί εκάστης εκ των ευθειών, που είναι παράλληλες προς τη διάμετρο DB έχουν ίδια τιμή Y<sub>H2P</sub>·λ<sub>P</sub> και συνεπώς ίδιο R<sub>H2P</sub>. Επίσης διαπιστώνεται από το Σχήμα I-3 ότι ο βαθμός ανάκτησης R<sub>H2P</sub> μεταβάλλεται γραμμικά με την απόσταση DG.

### 3. Εκλεκτικότητα Διαχωρισμού Se

#### • Απόδειξη της Ύπαρξης Γραμμών Ενιαίας Εκλεκτικότητας

Στην παρούσα ανάλυση η εκλεκτικότητα διαχωρισμού δυαδικών μιγμάτων αερίων ορίζεται από τη σχέση:  $Se = (Y_{H2P} \cdot \lambda) / \alpha$

Αριθμητικοί υπολογισμοί κατέληξαν στον εντοπισμό των γραμμών σταθερής εκλεκτικότητας που εκτείνονται μεταξύ τυχόντων σημείων επί της πλευράς GF και του σημείου D. Μια εξ αυτών, η DQ, σε τυχούσα θέση παρουσιάζεται στο Σχήμα I-4.



**Σχήμα I-4:** Διάγραμμα διαχωρισμού αερίων για την απόδειξη γραμμών ενιαίας εκλεκτικότητας διαχωρισμού

Για να διαπιστωθεί ότι η ευθεία αυτή απαρτίζεται από σημεία λειτουργίας ίδιας εκλεκτικότητας διαχωρισμού ακολουθείται η εξής αποδεικτική πορεία: Επιλέγονται τυχαία σημεία λειτουργίας  $K_1$  και  $K_2$  επί της DQ. Αν ισχύει η υπόθεση θα πρέπει να αληθεύει η σχέση:

$$Se_{K1} = Se_{K2} \Rightarrow \frac{Y_{H2P1} \cdot \lambda_{P1}}{\lambda_{P1}} = \frac{Y_{H2P2} \cdot \lambda_{P2}}{\lambda_{P2}} \Rightarrow Y_{H2P1} = Y_{H2P2}$$

Από τα όμοια τρίγωνα  $DM_1K_1$  και  $DM_2K_2$  (Σχήμα I-11) προκύπτει:

$$\frac{M_1K_1}{M_2K_2} = \frac{\lambda_{P1}}{\lambda_{P2}} \quad (I-11)$$

Επίσης:

$$\begin{aligned} M_1K_1 &= \Lambda_1 M_1 \text{ (τρίγ. } L_1 M_1 K_1 \text{ ισοσκελές)} = Y_{XP1} \lambda_{P1} = \lambda_{P1} - Y_{H2P1} \lambda_{P1} \\ M_2K_2 &= \Lambda_2 M_2 \text{ (τρίγ. } L_2 M_2 K_2 \text{ ισοσκελές)} = Y_{XP2} \lambda_{P2} = \lambda_{P2} - Y_{H2P2} \lambda_{P2} \end{aligned} \quad (I-12)$$

Από (I-11) και (I-12) προκύπτει:

$$\frac{\lambda_{P1} - Y_{H2P1} \cdot \lambda_{P1}}{\lambda_{P2} - Y_{H2P2} \cdot \lambda_{P2}} = \frac{\lambda_{P1}}{\lambda_{P2}} \Rightarrow \frac{\lambda_{H2}}{\alpha} = \frac{\lambda_{H2}}{\alpha}$$



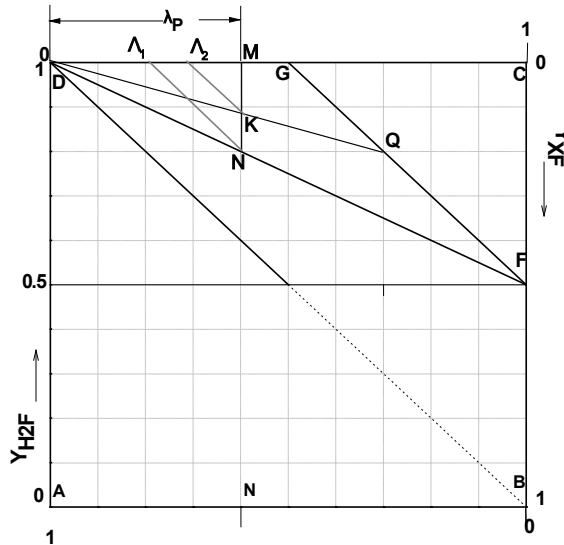
Επομένως αληθεύει η υπόθεση:  $Se_{K1} = Se_{K2}$ .

- **Απόδειξη Γραμμικής Μεταβολής της Εκλεκτικότητας  $Se$  κατά Μήκος της Καθέτου που Άγεται από Τυχόν Σημείο της Πλευράς  $DF$  Κάθετα προς την Πλευρά  $DC$**

Για την απόδειξη της παραπάνω πρότασης χρησιμοποιούνται οι συμβολισμοί του Σχήματος I-5 σε συνδυασμό με τους ακόλουθους ορισμούς:

$$Se_N = Y_{H2PN}, \quad Se_K = Y_{H2PK} \quad \text{και} \quad Se_M = Se_G = 1$$

όπου  $K$  τυχαίο σημείο λειτουργίας επί της πλευράς  $NM$ .



**Σχήμα I-5:** Διάγραμμα διαχωρισμού αερίων για την απόδειξη γραμμικής μεταβολής της εκλεκτικότητας  $Se$  κατά μήκος του κάθετου τμήματος προς την πλευρά  $DC$

Θεωρούμε τα όμοια τρίγωνα  $\Lambda_1NM$  και  $\Lambda_2KM$ . Για το σημείο λειτουργίας  $N$  ισχύει:

$$\left. \begin{aligned} D\Lambda_1 &= \lambda_p - \Lambda_1M \\ D\Lambda_1 &= Y_{H2PN} \cdot \lambda_p \\ \Lambda_1M &= Y_{XPN} \cdot \lambda_p \end{aligned} \right\} \Rightarrow Y_{H2PN} \cdot \lambda_p = \lambda_p - Y_{XPN} \cdot \lambda_p$$

Το τρίγωνο  $\Lambda_1MN$  είναι ισοσκελές, άρα:  $MN = Y_{XPN} \cdot \lambda_p$

Οπότε:

$$\begin{aligned} Y_{H2PN} \cdot \lambda_p &= \lambda_p - Y_{XPN} \cdot \lambda_p = \lambda_p - MN \Rightarrow \\ MN &= \lambda_p - Y_{H2PN} \cdot \lambda_p = \lambda_p \cdot (1 - Y_{H2PN}) \Rightarrow \end{aligned}$$

$$MN = \lambda_p \cdot (1 - Se_N) \quad (I-13)$$

Ομοίως για το σημείο λειτουργίας  $K$  ισχύουν τα εξής:

$$\left. \begin{aligned} D\Lambda_2 &= \lambda_p - \Lambda_2 M \\ D\Lambda_2 &= Y_{H2PK} \cdot \lambda_p \\ \Lambda_2 M &= Y_{XPK} \cdot \lambda_p \end{aligned} \right\} \Rightarrow Y_{H2PK} \cdot \lambda_p = \lambda_p - Y_{XPK} \cdot \lambda_p$$

Το τρίγωνο  $\Lambda_2 MK$  είναι ισοσκελές, άρα:  $MK = Y_{XPK} \cdot \lambda_p$

Οπότε:

$$\begin{aligned} Y_{H2PK} \cdot \lambda_p &= \lambda_p - Y_{XPK} \cdot \lambda_p = \lambda_p - MK \Rightarrow \\ MK &= \lambda_p - Y_{H2PK} \cdot \lambda_p = \lambda_p \cdot (1 - Y_{H2PK}) \Rightarrow \\ MK &= \lambda_p \cdot (1 - Se_K) \end{aligned} \quad (I-14)$$

Από (I-13) και (I-14) προκύπτει ότι:

$$\begin{aligned} NK &= MN - MK = \lambda_p \cdot (1 - Se_N) - \lambda_p \cdot (1 - Se_K) \\ NK &= \lambda_p \cdot (1 - Se_N - 1 + Se_K) \\ NK &= \lambda_p \cdot (Se_K - Se_N) \end{aligned}$$

Άρα:

$$\frac{NK}{MN} = \frac{\lambda_p \cdot (Se_K - Se_N)}{\lambda_p \cdot (1 - Se_N)} \Rightarrow \frac{NK}{MN} = \frac{Se_K - Se_N}{1 - Se_N} \quad (I-15)$$

Και λαμβάνοντας υπόψη ότι:  $Se_N = Se_F = Y_{H2F}$

Προκύπτει:

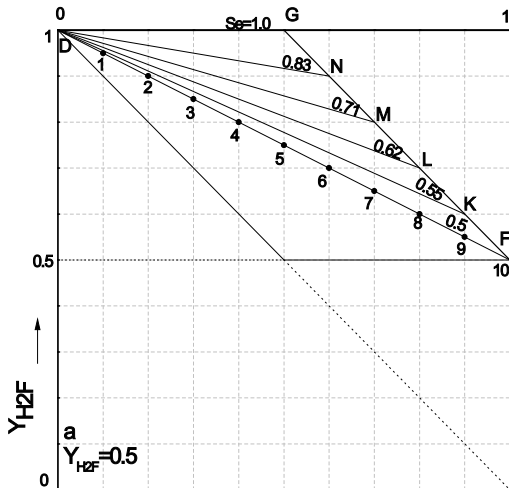
$$Se_K = Se_F + (NK/MN)(1 - Se_F) \quad (I-16)$$

Η εξίσωση (I-16) υποδηλώνει ότι η αύξηση της εκλεκτικότητας διαχωρισμού δυαδικών αερίων ( $Se_K - Se_F$ ) είναι ανάλογη του γινομένου: (σχετική απόσταση του σημείου λειτουργίας  $K$  από το αντίστοιχο σημείο  $N$  επί της πλευράς  $DF$ )\*(μέγιστη μεταβολή  $(1 - Se_F)$  της εκλεκτικότητας).

#### • **Εκλεκτικότητα συναρτήσει της Σύστασης του Αερίου**

Στο Σχήμα I-6 (a-e) παρουσιάζονται τα διαγράμματα εκλεκτικότητας διαχωρισμού  $H_2$   $Se$  για διάφορες συστάσεις τροφοδοσίας αερίου μίγματος  $Y_{H2F} = 0.5$  (Σχ. I-6a),  $Y_{H2F} = 0.6$  (Σχ. I-6b),  $Y_{H2F} = 0.7$  (Σχ. I-6c),  $Y_{H2F} = 0.8$  (Σχ. I-6d) και  $Y_{H2F} = 0.9$  (Σχ. I-6e). Δίνονται και οι τιμές εκλεκτικότητας στις γραμμές σταθερής  $Se$ . Ισχύει:

$$Se = \frac{Y_{H2F} \cdot \alpha}{\alpha}$$



$$Se_F = 0.5/1 = 0.5$$

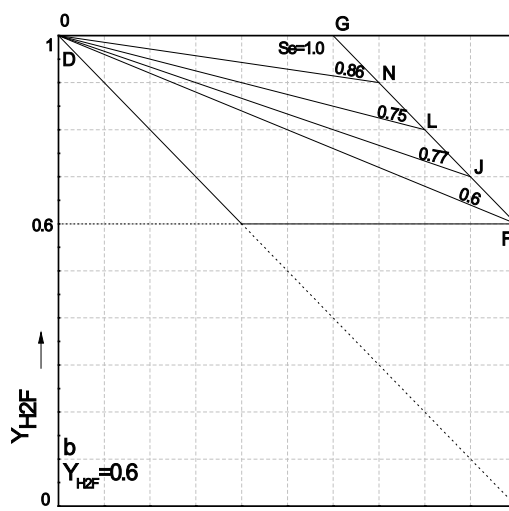
$$Se_K = 0.5/0.9 = 0.55$$

$$Se_L = 0.5/0.8 = 0.62$$

$$Se_M = 0.5/0.7 = 0.71$$

$$Se_N = 0.5/0.6 = 0.83$$

$$Se_G = 0.5/0.5 = 1$$



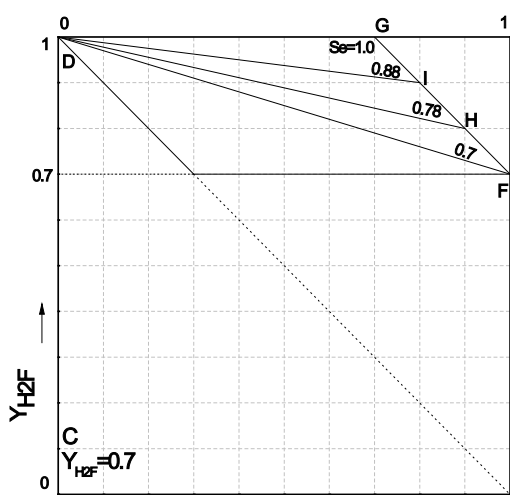
$$Se_F = 0.6/1 = 0.6$$

$$Se_J = 0.6/0.9 = 0.77$$

$$Se_L = 0.6/0.8 = 0.75$$

$$Se_N = 0.6/0.7 = 0.86$$

$$Se_G = 0.6/0.6 = 1$$



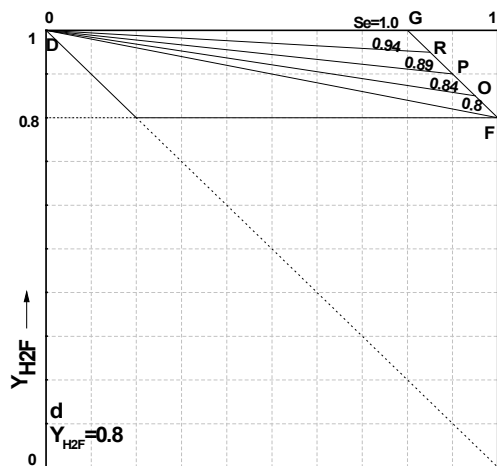
$$Se_F = 0.7/1 = 0.7$$

$$Se_H = 0.7/0.9 = 0.78$$

$$Se_I = 0.7/0.8 = 0.88$$

$$Se_G = 0.7/0.7 = 1$$

**Σχήμα I-6 (a-e):** Διαγράμματα σταθερών γραμμών εκλεκτικότητας H<sub>2</sub> Se για σύσταση αερίου μίγματος (a) Y<sub>H<sub>2</sub>F</sub>=0.5, (b) Y<sub>H<sub>2</sub>F</sub>=0.6, (c) Y<sub>H<sub>2</sub>F</sub>=0.7, (d) Y<sub>H<sub>2</sub>F</sub>=0.8 και (e) Y<sub>H<sub>2</sub>F</sub>=0.9.



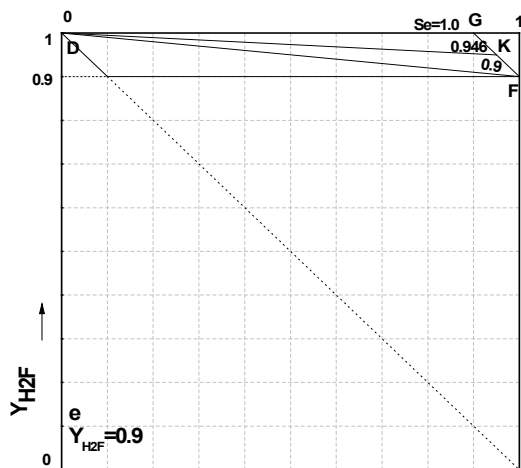
$$Se_F = 0.8/1 = 0.8$$

$$Se_O = 0.8/0.95 = 0.84$$

$$Se_P = 0.8/0.9 = 0.89$$

$$Se_R = 0.8/0.85 = 0.94$$

$$Se_G = 0.8/0.8 = 1$$



$$Se_F = 0.9/1 = 0.9$$

$$Se_K = 0.9/0.9 = 0.946$$

$$Se_G = 0.9/0.9 = 1$$

**Σχήμα Ι-6 (α-ε):** Συνέχεια

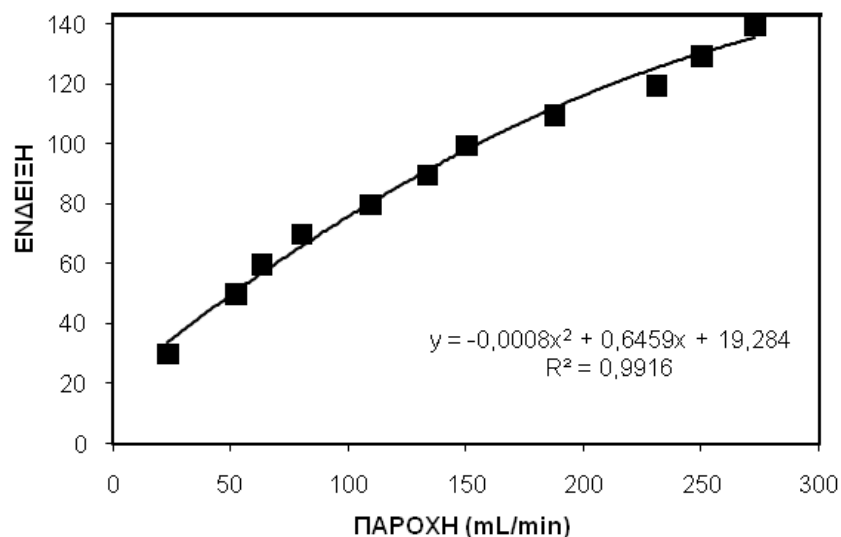


## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ: Βαθμονόμηση Οργάνων

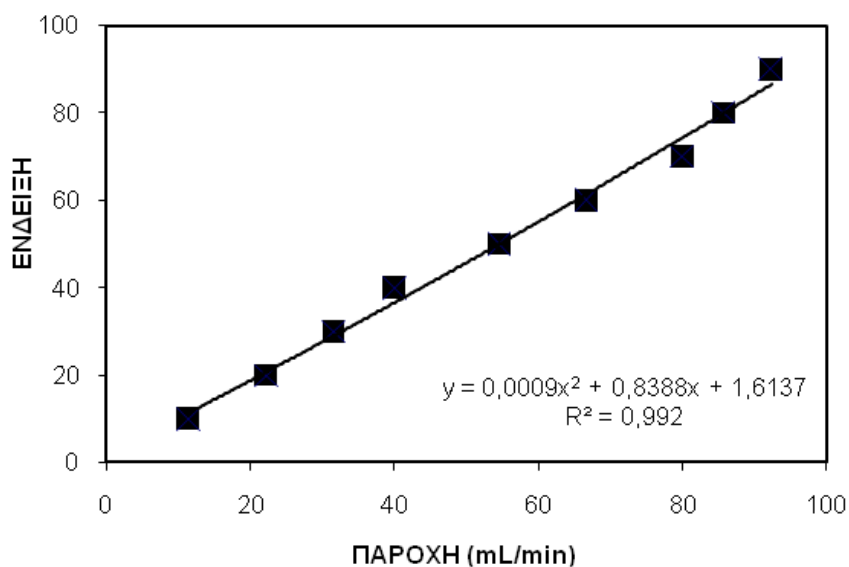
### 1. Βαθμονόμηση Ροομέτρων (AALBORG INSTRUMENTS & CONTROLS INC)

Η βαθμονόμηση του κάθε ροομέτρου πλωτήρα (ροτάμετρο) προήλθε από μετρήσεις ροής του επιλεγμένου αερίου με τη χρήση φουσαλιδομέτρου σε κάθε συγκεκριμένη ένδειξη του ροομέτρου.

- **Ροόμετρο Ar**

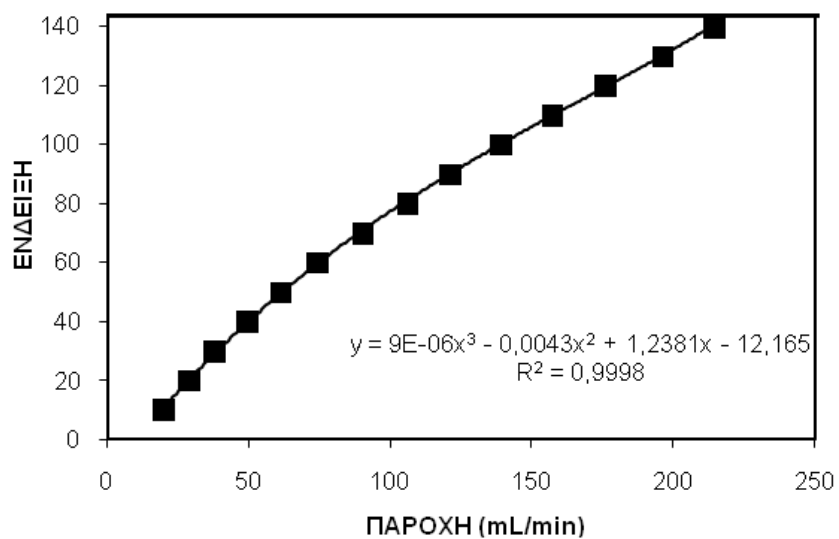


- **Ροόμετρο H<sub>2</sub>**

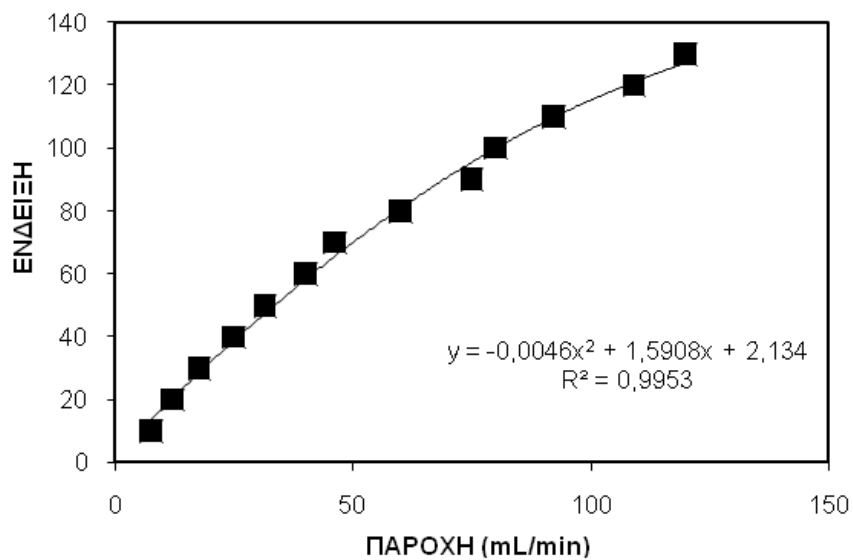


**Σχήμα ΙΙ-1:** Καμπύλη βαθμονόμησης ροομέτρων αερίων

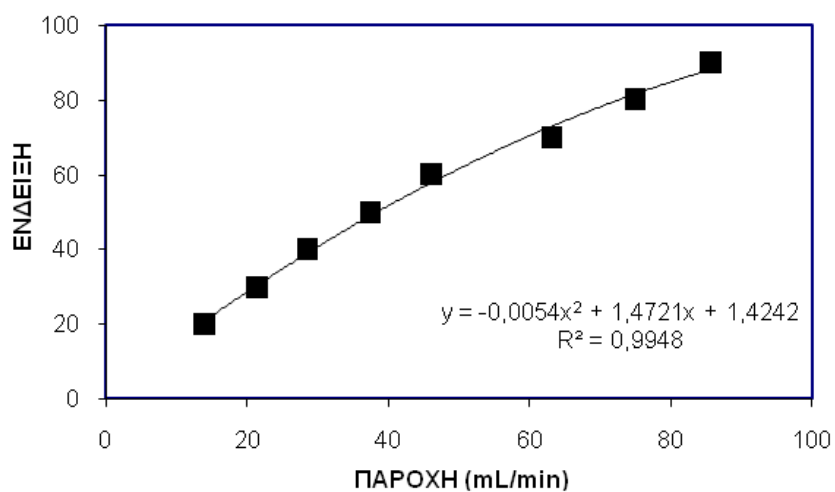
- **Ροόμετρο CH<sub>4</sub>**



- **Ροόμετρο CO**



- **Ροόμετρο CO<sub>2</sub>**



**Σχήμα II-1:** Συνέχεια

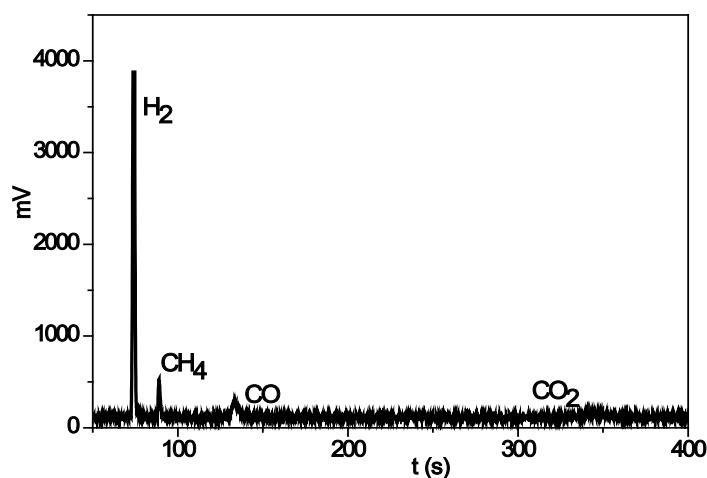
## 2. Βαθμονόμηση Αεριοχρωματογράφου (Shimadzu GC-17A)

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό της σύστασης των ρευμάτων που εξέρχονται από τη διάταξη W-K χρησιμοποιείται κατάλληλα βαθμονομημένος χρωματογράφος με φέρον αέριο Ar συνδεδεμένος με H/Y στον οποίο γινόταν η καταγραφή των χρωματογραφημάτων μέσω κατάλληλου software. Η αναγωγή των εμβαδών των κορυφών που ελήφθησαν από τα γραφήματα γίνεται μέσω προγράμματος επεξεργασίας (Origin).

Η ποσότητα του δείγματος που εισέρχεται στο χρωματογράφο είναι 0.1 mL. Η αναγωγή της ποσότητας αυτής σε μmol αερίου γίνεται μέσω κατάλληλης βαθμονόμησης του αεριοχρωματογράφου. Η βαθμονόμηση του χρωματογράφου πραγματοποιείται με μίγματα αερίων X – Ar (όπου X: H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>) γνωστής συγκέντρωσης. Οι συνθήκες λειτουργίας του χρωματογράφου παρέχονται στον Πίνακα II-1. Ένα τυπικό χρωματογράφημα παρουσιάζεται στο Σχήμα II-2.

**Πίνακας II-1:** Συνθήκες Λειτουργίας Χρωματογράφου

Τύπος Χρωματογράφου	Shimadzu GC – 17A
Στήλη	CARBOXEN 1006 PLOT Fused Silica Capillary Column Μήκος: 30m, ID 0.53mm Supelco, USA
Φέρον Αέριο	Αργό
Μέθοδος Διαχωρισμού	Θερμική Αγωγιμότητα
T <sub>COL</sub>	35 °C
T <sub>INJ</sub>	230 °C
T <sub>AUX</sub>	230 °C
Carrier Flow	8 ml/min
Ταχύτητα	50 cm/s
Λόγος Διάρθρωσης Ρεύματος Αερίου (SPL – R)	10 ή 40
Παράμετροι Σήματος	RNG = 0 , POL = 2

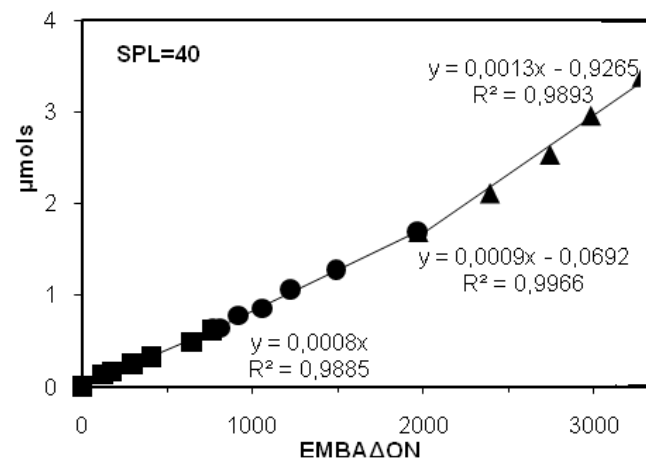


**Σχήμα II-2:** Τυπικό χρωματογράφημα αερίων σε GC-17A

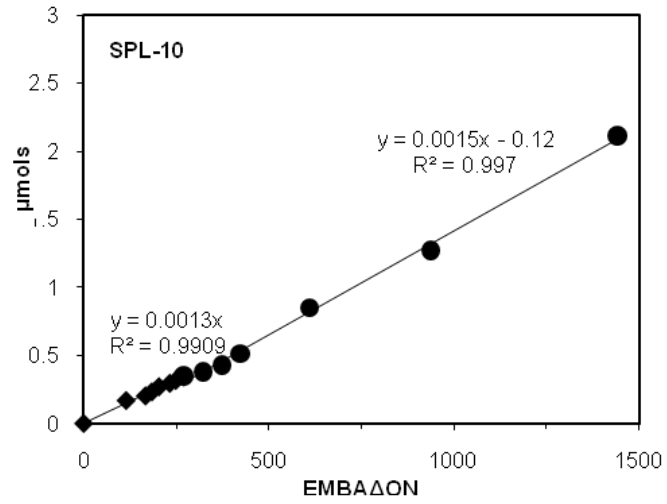
Οι καμπύλες βαθμονόμησης των αερίων δίνονται στο Σχήμα II-3.



- **Βαθμονόμηση H<sub>2</sub>**

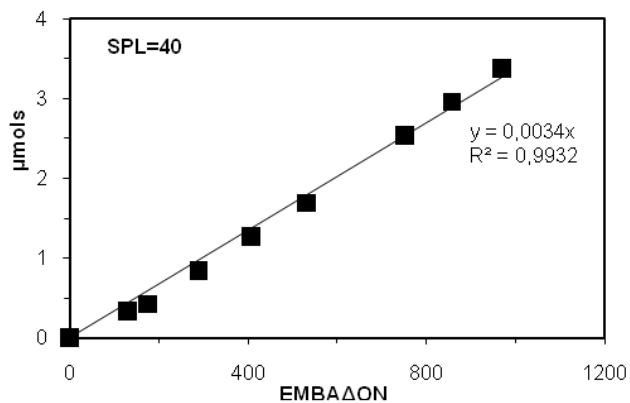


- **Βαθμονόμηση CO<sub>2</sub>**

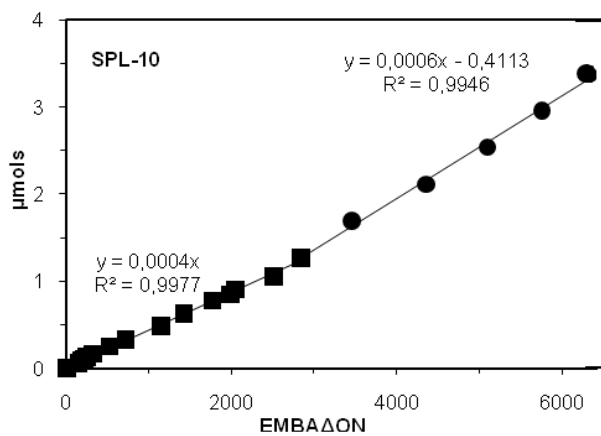


**Σχήμα II-3:** Καμπύλες βαθμονόμησης αεριοχρωματογράφου

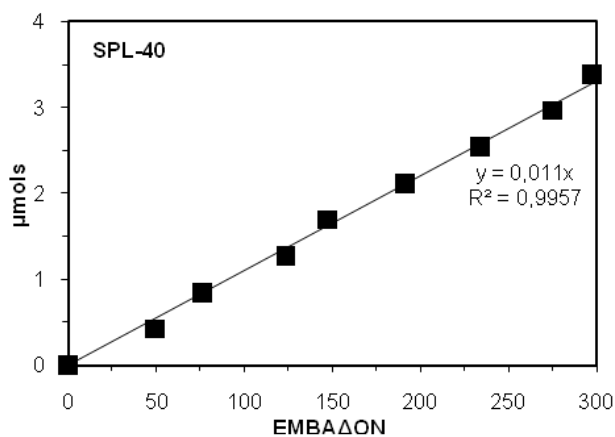
- **Βαθμονόμηση CH<sub>4</sub>**  
**(A) SPL=40**



- **(B) SPL=10**

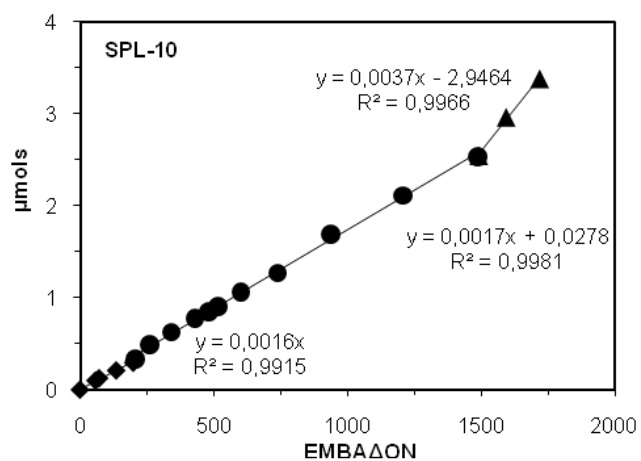


- **Βαθμονόμηση CO**  
**(A) SPL=40**



**Σχήμα II-3:** Συνέχεια

**(B) SPL=10**



**Σχήμα ΙΙ-3:** Συνέχεια

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ: Χαρακτηρισμός της Πορώδους Δομής Μεμβρανών

### 1. Ρόφηση N<sub>2</sub>

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρόφησης N<sub>2</sub> (77K) για όλα τα δείγματα που κωδικοποιούνται στον Πίνακα ΙΙΙ-1.

**Πίνακας ΙΙΙ-1:** Κωδικοποίηση Μεμβρανών [Στήλες 1, 3, 5 όπως φαίνεται στον Πίνακα 6 και στήλες 2, 4, 6 με βάση την ημερομηνία εκτέλεσης της ανοδίωσης].

Κωδικός Δείγματος	Κωδικοποίηση ως προς χρόνο ανοδίωσης	Κωδικός Δείγματος	Κωδικοποίηση ως προς χρόνο ανοδίωσης	Κωδικός Δείγματος	Κωδικοποίηση ως προς χρόνο ανοδίωσης
<b>1</b>	K191007	<b>7</b>	K180308ΧΚ	<b>13</b>	K250109
<b>2</b>	K191007ΧΚ	<b>8</b>	K070708	<b>14</b>	K250109 ΧΚ
<b>3</b>	K191007ΥΚ	<b>9</b>	K070708 ΧΚ	<b>15</b>	K171008
<b>4</b>	K260208	<b>10</b>	K070708ΥΚ	<b>16</b>	K171008 ΧΚ
<b>5</b>	K260208ΧΚ	<b>11</b>	K250608	<b>17</b>	K171008ΥΚ
<b>6</b>	K180308	<b>12</b>	K120608		

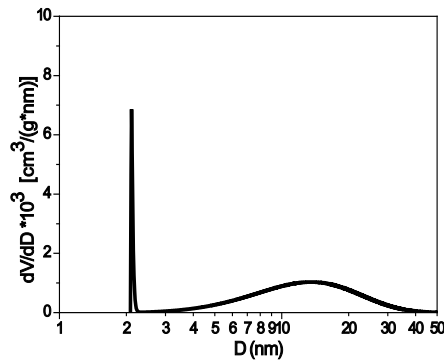
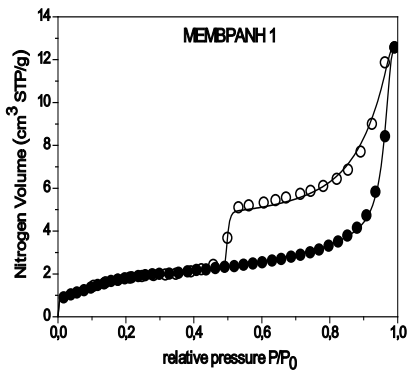
ΧΚ: χημική κατεργασία, ΥΚ: υδροθερμική κατεργασία

Πρωτογενή πειραματικά αποτελέσματα ισοθέρμων προσρόφησης – εκρόφησης N<sub>2</sub> και η προσομείωσή τους με το μοντέλο CPSM παρουσιάζονται στο Σχήμα ΙΙΙ-1 (Γραφήματα α-ο).

Κάθε πειραματική μέτρηση συνοδεύεται από στοιχεία των παραμέτρων του προτύπου CPSM για τη βέλτιστη προσαρμογή του στα πειραματικά δεδομένα και την αντίστοιχη κατανομή όγκου πόρων.

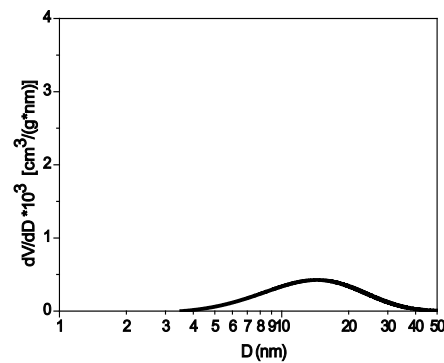
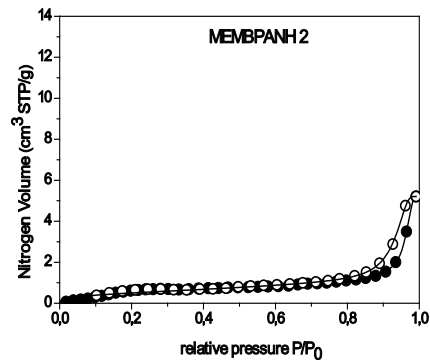
Τα βασικά στοιχεία ειδικής επιφάνειας  $S$  (m<sup>2</sup>/g), όγκου πόρων  $V_p$  (cm<sup>3</sup>/g) και μέσης διαμέτρου πόρων  $D_m$  (nm) παρατίθενται στον Πίνακα 14.

Στο Σχήμα ΙΙΙ-2 παρουσιάζονται φωτογραφίες SEM διαφόρων μεμβρανών.



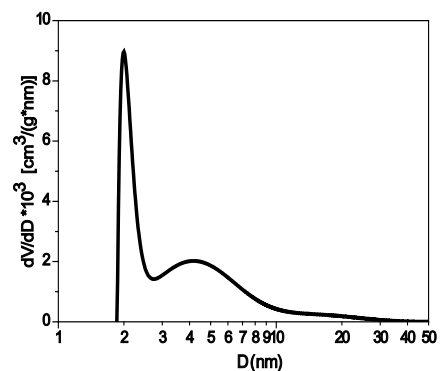
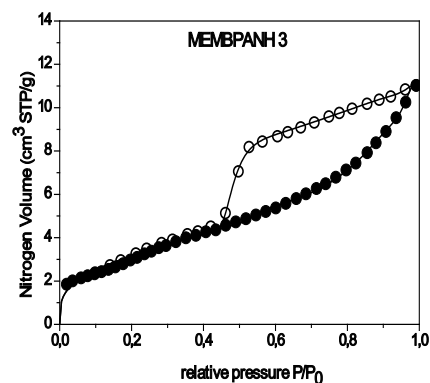
```
Vgas 12.572
Vpore 1.944E-002
Bmax -5000.0
Pmin INITIAL 0.35
Pmin 0.81
Pmax 0.99
Ns 5.990
cosTc 1.102E-002
cosTh 0.306
m 7.026E-002
1/3-> 0.333
Sro(co) 4.877
Sro(ev) 6.226
Scpsm 6.138
Vm 1.360
Sbet, Cbet 6.078, 134.94
S I-point 5.923
Lcpsm 5.34E-003
t 3.882
Dmin eff 4.277
Dmax eff 36.596
DmeanN 7.494
DmeanV 17.267
b.w -5000.0, 1.06E-004
b.w -3294.4, 9.1E-003
b.w -5000.0, 7.9E-003
b.w -14.7, 0.983
CPSMfs 5.754
Db/De 31.941
```

a.



```
Vgas 5.208
Vpore 8.057E-003
Bmax -5000.0
Pmin INITIAL 0.35
Pmin 0.854
Pmax 0.99
Ns 2.249
cosTc 0.114
cosTh 0.508
m 0.188
1/3-> 0.333
Sro(co) 1.118
Sro(ev) 1.837
Scpsm 2.118
Vm 0.414
Sbet, Cbet 1.932, 36.303
S I-point 1.804
Lcpsm 7.815E-004
t 1.534
Dmin eff 6.552
Dmax eff 39.021
DmeanN 12.167
DmeanV 18.755
b.w 709.0, 4.69E-005
b.w -25.718, 0.136
b.w -27.687, 4.34E-002
b.w -25.173, 0.821
CPSMfs 2.034
Db/De 4.444
```

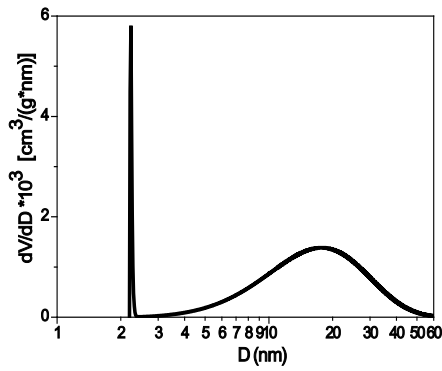
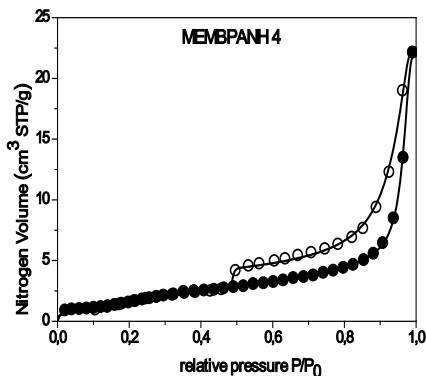
b.



```
Vgas 11.026
Vpore 1.706E-002
Bmax -4000.0
Pmin INITIAL 0.35
Pmin 0.508
Pmax 0.99
Ns 7.656
cosTc 0.238
cosTh 0.347
m 0.210
1/3-> 0.333
Sro(co) 13.174
Sro(ev) 16.417
Scpsm 15.235
Vm 2.586
Sbet, Cbet 12.106, 39.58
S I-point 11.2848
Lcpsm 3.171E-003
t 7.390
Dmin eff 1.951
Dmax eff 29.767
DmeanN 3.085
DmeanV 8.206
b.w -713.44, 0.182
b.w -65.59, 0.255
b.w -82.43, 0.291
b.w -17.92, 0.273
CPSMfs 12.984
Db/De 12.396
```

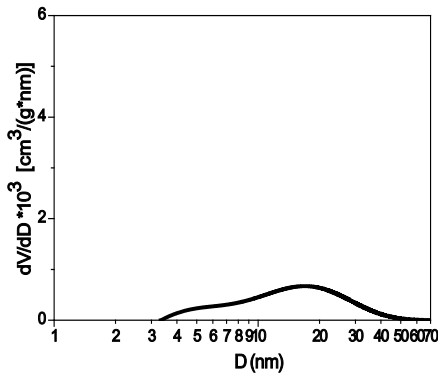
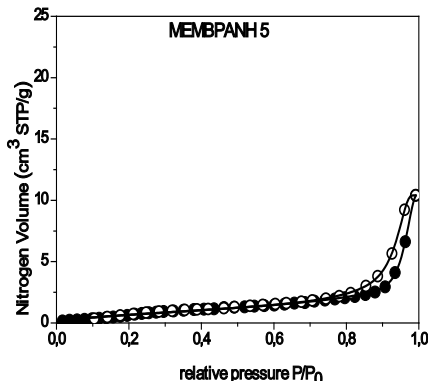
c.

**Σχήμα III-1 (α-ο):** Πειραματικά δεδομένα ρόφησης N<sub>2</sub> για τις μεμβράνες των γραφημάτων α-ο. Για κάθε μεμβράνη δίνονται ο βρόχος υστέρησης των ισοθέρμων ρόφησης – εκρόφησης, η κατανομή όγκων πόρων και οι αριθμητικές τιμές των παραμέτρων προσομοίωσης με το πρότυπο CPSM.



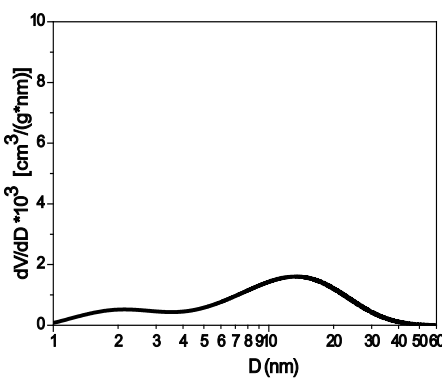
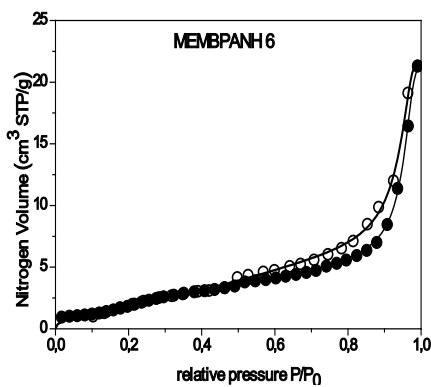
Vgas 22.168  
 Vpore 3.429E-002  
 Bmax -5000.0  
 Pmin INITIAL 0.35  
 Pmin 0.798  
 Pmax 0.99  
 Ns 4.034  
 cosTc 4.03E-002  
 cosTh 0.424  
 m 0.261  
 1/3-> 0.333  
 Sro(co) 6.199  
 Sro(ev) 9.449  
 Scpsm 8.089  
 Vm 1.453  
 Sbet, Cbet 6.884, 23.996  
 S I-point 6.331  
 Lcpism 5.840E-003  
 t 2.912  
 Dmin eff 6.325  
 Dmax eff 48.122  
 DmeanN 10.043  
 DmeanV 22.768  
 b,w -5000.0 8.4E-003  
 b,w -14.23 3.278E-002  
 b,w -5000.0 3.56E-004  
 b,w -14.061 0.958  
 CPSMfs 7.705  
 Db/De 28.743

d.



Vgas 10.399  
 Vpore 1.608E-002  
 Bmax -5000.0  
 Pmin INITIAL 0.35  
 Pmin 0.857  
 Pmax 0.991  
 Ns 2.269  
 cosTc 9.843E-002  
 cosTh 0.596  
 m 0.406  
 1/3-> 0.333  
 Sro(co) 2.024  
 Sro(ev) 2.946  
 Scpsm 3.946  
 Vm 0.628  
 Sbet, Cbet 3.044, 12.501  
 S I-point 2.737  
 Lcpism 1.053E-003  
 t 1.610  
 Dmin eff 5.639  
 Dmax eff 46.388  
 DmeanN 11.637  
 DmeanV 21.515  
 b,w -203.254 4.2E-003  
 b,w -129.326 3.6E-002  
 b,w -25.337 0.598  
 b,w -25.917 0.361  
 CPSMfs 3.783  
 Db/De 5.982

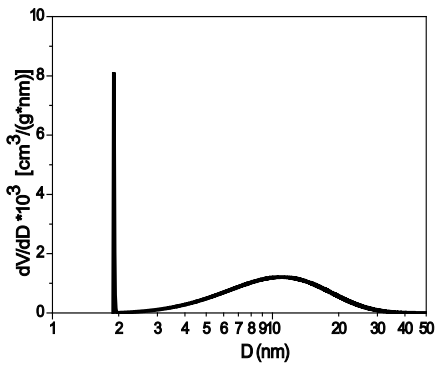
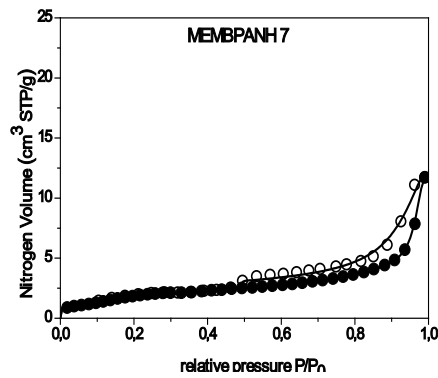
e.



Vgas 21.309  
 Vpore 3.296E-002  
 Bmax -10000.0  
 Pmin INITIAL 0.37  
 Pmin 0.362  
 Pmax 0.99  
 Ns 2.591  
 cosTc 4.066E-002  
 cosTh 0.408  
 m 0.376  
 1/3-> 0.333  
 Sro(co) 9.822  
 Sro(ev) 14.738  
 Scpsm 11.309  
 Vm 1.768  
 Sbet, Cbet 8.575, 14.797  
 S I-point 7.705  
 Lcpism 5.378E-003  
 t 2.069  
 Dmin eff 2.917  
 Dmax eff 39.649  
 DmeanN 5.740  
 DmeanV 17.476  
 b,w -48.786 1.37E-002  
 b,w -12.029 6.82E-002  
 b,w -171.580 3.02E-002  
 b,w -19.228 0.887  
 CPSMfs 10.387  
 Db/De 18.376

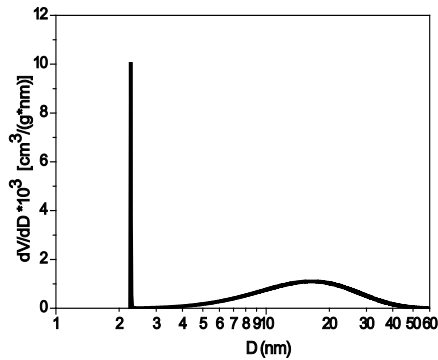
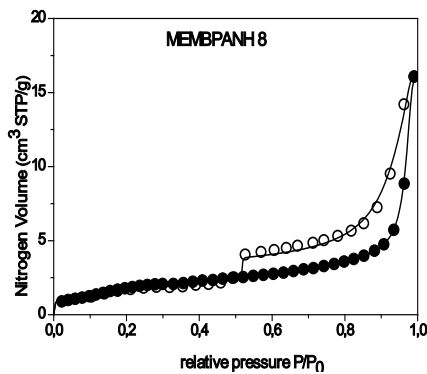
f.

Σχήμα III-1 (a-o): Συνέχεια



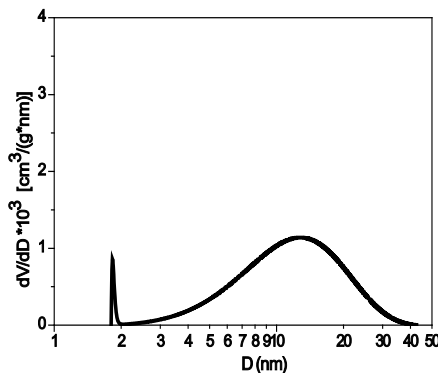
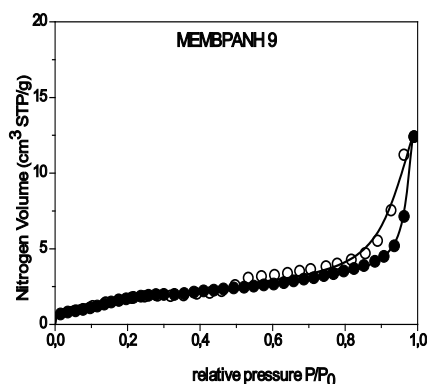
Vgas 11.732  
 Vpore 1.815E-002  
 Bmax -13000.0  
 Pmin INITIAL 0.35  
 Pmin 0.772  
 Pmax 0.990  
 Ns 4.835  
 cosTc 7.692E-003  
 cosTh 0.243  
 m 9.971E-002  
 1/3-> 0.333  
 Sro(co) 5.277  
 Sro(ev) 9.683  
 Scpsm 6.727  
 Vm 1.427  
 Sbet, Cbet 6.468, 85.981  
 S I-point 6.217  
 Lcpsm 8.071E-003  
 t 3.276  
 Dmin eff 4.118  
 Dmax eff 29.465  
 DmeanN 7.284  
 DmeanV 14.062  
 b,w -8177.3 8.9E-003  
 b,w -14.382 0.990  
 b,w -13000.0 6.7E-004  
 b,w -15.90 2.6E-004  
 CPSMfs 6.296  
 Db/De 19.048

g.



Vgas 16.081  
 Vpore 2.487E-002  
 Bmax -13000.0  
 Pmin INITIAL 0.35  
 Pmin 0.824  
 Pmax 0.990  
 Ns 5.189  
 cosTc 2.231E-002  
 cosTh 0.335  
 m 9.518E-002  
 1/3-> 0.333  
 Sro(co) 4.823  
 Sro(ev) 8.099  
 Scpsm 6.255  
 Vm 1.360  
 Sbet, Cbet 6.164, 85.837  
 S I-point 5.925  
 Lcpsm 6.429E-003  
 t 3.423  
 Dmin eff 6.042  
 Dmax eff 43.583  
 DmeanN 10.069  
 DmeanV 20.944  
 b,w -13000.0 7.7E-003  
 b,w 709.0 2.3E-011  
 b,w -2326.9 1.5E-004  
 b,w -12.164 0.992  
 CPSMfs 5.959  
 Db/De 22.974

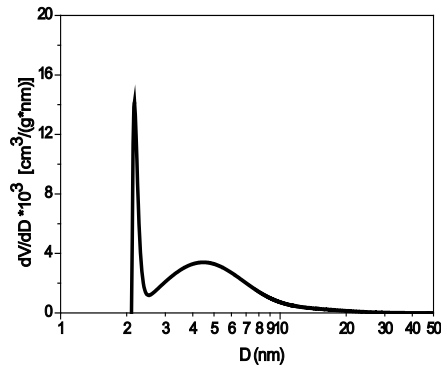
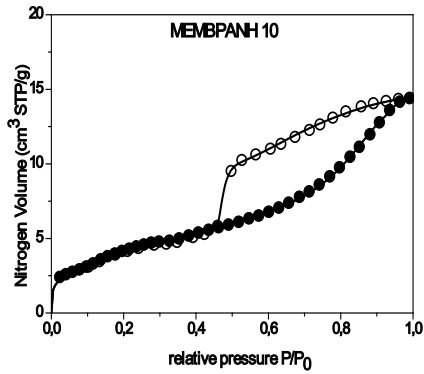
h.



Vgas 12.414  
 Vpore 1.920E-002  
 Bmax -6000.0  
 Pmin INITIAL 0.35  
 Pmin 0.512  
 Pmax 0.99  
 Ns 6.504  
 cosTc 0.184  
 cosTh 0.194  
 m 0.104  
 1/3-> 0.333  
 Sro(co) 5.176  
 Sro(ev) 12.992  
 Scpsm 6.114  
 Vm 1.306  
 Sbet, Cbet 5.937, 77.979  
 S I-point 5.689  
 Lcpsm 1.344E-002  
 t 3.757  
 Dmin eff 5.004  
 Dmax eff 31.446  
 DmeanN 9.026  
 DmeanV 15.837  
 b,w -1885.319 2.8E-003  
 b,w -82.824 3.7E-006  
 b,w -9.126 0.314  
 b,w -9.112 0.682  
 CPSMfs 5.795  
 Db/De 32.683

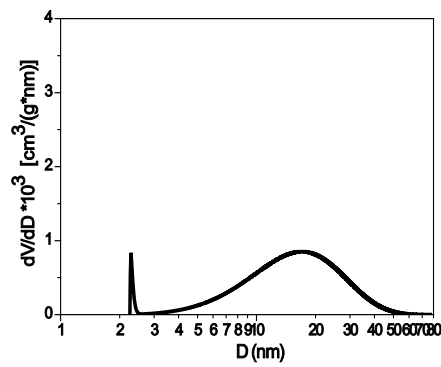
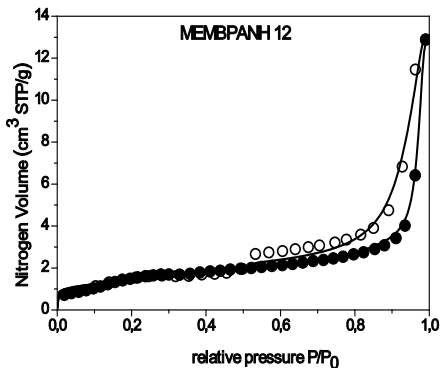
i.

Σχήμα III-1 (a-o): Συνέχεια



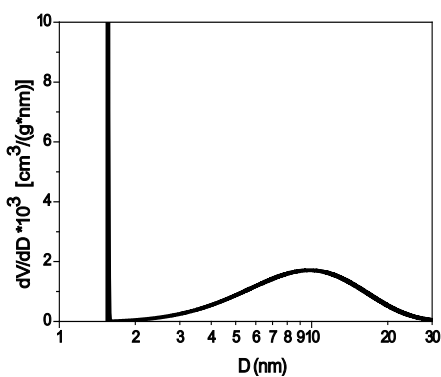
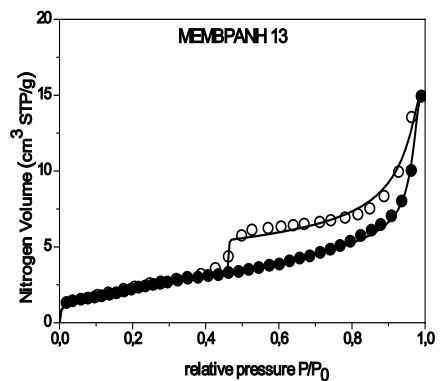
Vgas 14.406  
Vpore 2.228E-002  
Bmax -10000.0  
Pmin INITIAL 0.35  
Pmin 0.479  
Pmax 0.99  
Ns 9.6269  
cosTc 0.359  
cosTh 0.406  
m 0.170  
1/3-> 0.333  
Sro(co) 17.320  
Sro(ev) 30.421  
Scpsm 18.039  
Vm 3.290  
Sbet, Cbet 15.23 49.922  
S I-point 14.333  
Lpsm 3.597E-003  
t 7.231  
Dmin eff 2.173  
Dmax eff 21.838  
DmeanN 3.7618  
DmeanV 7.074  
b.w -1720.09 9.3E-002  
b.w -25.74 0.209  
b.w -77.725 0.552  
b.w -78.81 0.145  
CPSMfs 15.855  
Db/De 16.053

j.



Vgas 12.887  
Vpore 1.993E-002  
Bmax -6500.0  
Pmin INITIAL 0.35  
Pmin 0.794  
Pmax 0.990  
Ns 4.785  
cosTc 3.817E-002  
cosTh 0.349  
m 3.384E-002  
1/3-> 0.333  
Sro(co) 3.553  
Sro(ev) 7.154  
Scpsm 4.716  
Vm 1.131  
Sbet, Cbet 4.96 319.47  
S I-point 4.929  
Lpsm 4.269E-003  
t 3.234  
Dmin eff 6.583  
Dmax eff 45.627  
DmeanN 11.631  
DmeanV 21.841  
b.w -6500.0 4. E-004  
b.w -2243.3 2.8E-003  
b.w -6500.0 1.6E-004  
b.w -13.012 0.996  
CPSMfs 4.521  
Db/De 25.955

k.

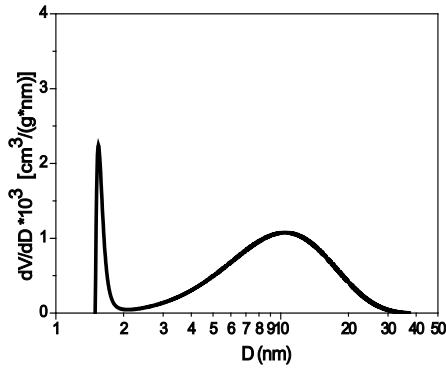
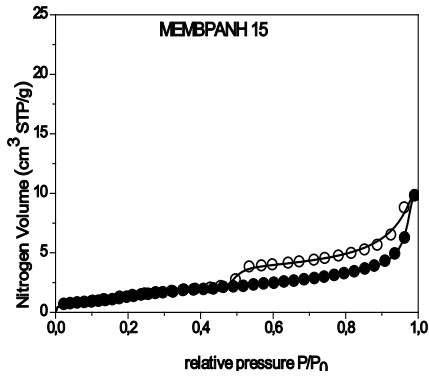


Vgas 14.941  
Vpore 2.311E-002  
Bmax -10000.0  
Pmin INITIAL 0.35  
Pmin 0.668  
Pmax 0.990  
Ns 4.062  
cosTc 9.632E-003  
cosTh 0.174  
m 0.191  
1/3-> 0.333  
Sro(co) 8.027  
Sro(ev) 10.384  
Scpsm 10.644  
Vm 1.950  
Sbet, Cbet 9.101 39.894  
S I-point 8.495  
Lpsm 1.9182E-002  
t 3.055  
Dmin eff 1.569  
Dmax eff 25.392  
DmeanN 4.788  
DmeanV 12.171  
b.w -11.263 1.7E-003  
b.w -11.576 0.101  
b.w -10000.0 2.7E-002  
b.w -11.396 0.869  
CPSMfs 9.611  
Db/De 15.403

l.

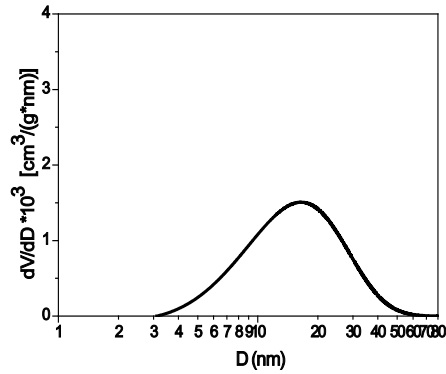
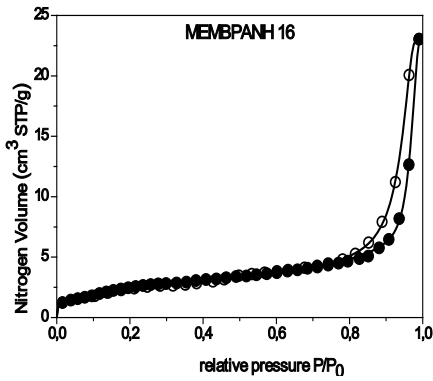
Σχήμα III-1 (a-o): Συνέχεια





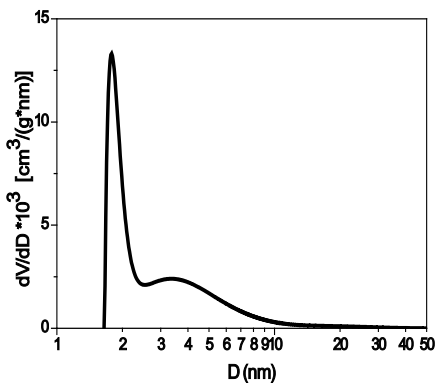
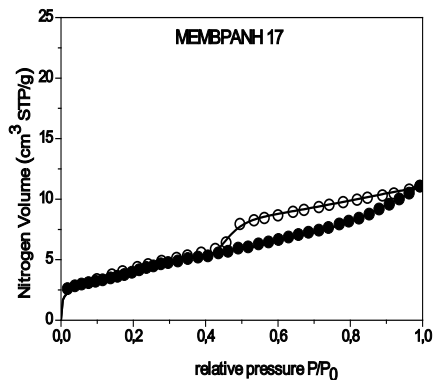
Vgas 9.842  
 Vpore 1.522E-002  
 Bmax -5000.0  
 Pmin INITIAL 0.45  
 Pmin 0.659  
 Pmax 0.99  
 Ns 4.901  
 cosTc 7.965E-003  
 cosTh 0.166  
 m 0.226  
 1/3-> 0.333  
 Sro(co) 5.017  
 Sro(ev) 6.842  
 Scpsm 6.462  
 Vm 1.154  
 Sbet, Cbet 5.435, 31.102  
 S I-point 5.027  
 Lcpism 1.392E-002  
 t 3.326  
 Dmin eff 2.893  
 Dmax eff 28.278  
 DmeanN 5.398  
 DmeanV 12.866  
 b,w -369.221 2.8E-003  
 b,w -860.939 1.7E-002  
 b,w -5000.0 1.1E-004  
 b,w -9.938 0.979  
 CPSMfs 5.906  
 Db/De 29.283

m.



Vgas 23.0423  
 Vpore 3.564E-002  
 Bmax -5000.0  
 Pmin INITIAL 0.45  
 Pmin 0.822  
 Pmax 0.990  
 Ns 2.023  
 cosTc 0.110  
 cosTh 0.560  
 m 8.127E-002  
 1/3-> 0.333  
 Sro(co) 4.345  
 Sro(ev) 7.469  
 Scpsm 8.361  
 Vm 1.873  
 Sbet, Cbet 8.447, 100.46  
 S I-point 8.161  
 Lcpism 3.597E-003  
 t 1.142  
 Dmin eff 6.733  
 Dmax eff 48.748  
 DmeanN 12.898  
 DmeanV 21.819  
 b,w -24.131 4.8E-002  
 b,w -20.276 0.568  
 b,w -47.735 4.0E-002  
 b,w -19.13 0.342  
 CPSMfs 8.047  
 Db/De 4.838

n.



Vgas 11.075  
 Vpore 1.713E-002  
 Bmax -5000.0  
 Pmin INITIAL 0.45  
 Pmin 0.539  
 Pmax 0.992  
 Ns 5.315  
 cosTc 0.124  
 cosTh 0.283  
 m 0.172  
 1/3-> 0.333  
 Sro(co) 14.034  
 Sro(ev) 11.050  
 Scpsm 19.929  
 Vm 3.400  
 Sbet, Cbet 15.659, 59.065  
 S I-point 14.813  
 Lcpism 3.519E-003  
 t 6.831  
 Dmin eff 1.724  
 Dmax eff 28.44  
 DmeanN 2.526  
 DmeanV 6.335  
 b,w -719.398 0.253  
 b,w -14.644 0.141  
 b,w -58.139 0.299  
 b,w -106.415 0.305  
 CPSMfs 16.325  
 Db/De 7.720

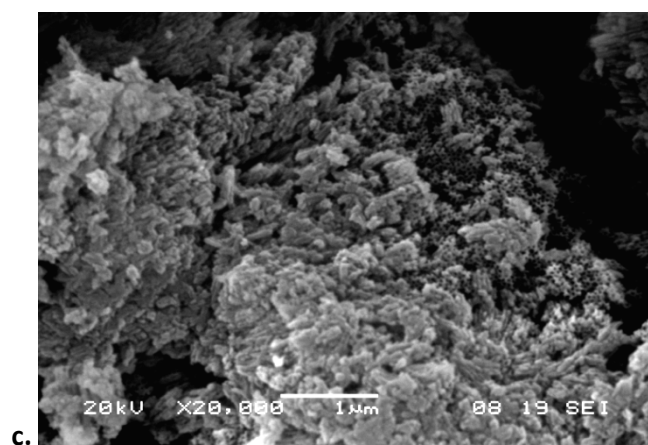
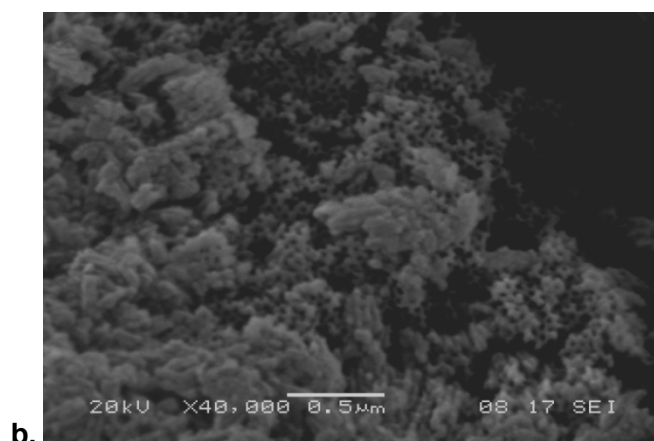
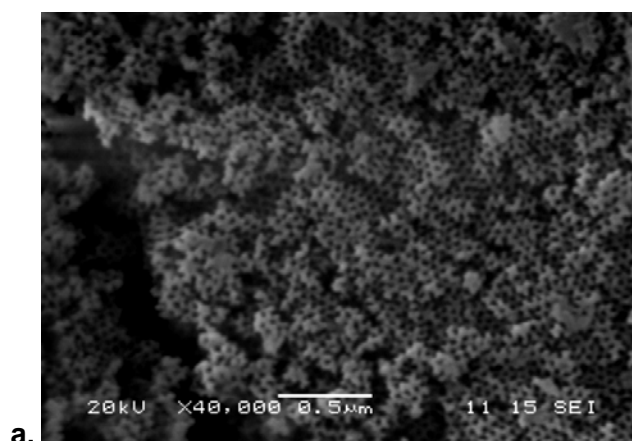
o.

Σχήμα III-1 (a-o): Συνέχεια

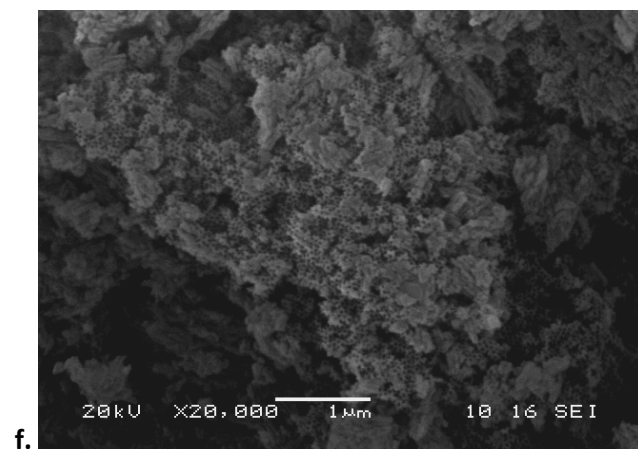
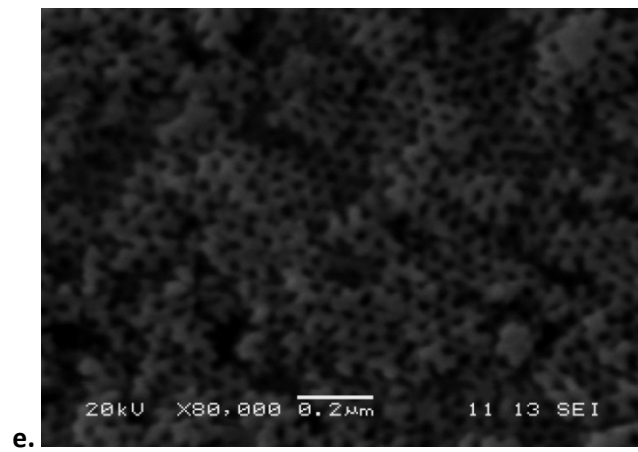
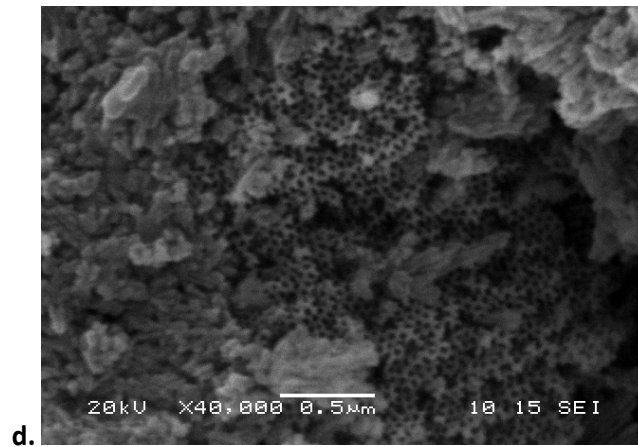
## 2. Ηλεκτρονικές Φωτογραφίες Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM)

Στο Σχήμα III-2 (a-n) παρουσιάζονται ηλεκτρονικές φωτογραφίες SEM για τα αντίστοιχα δείγματα.

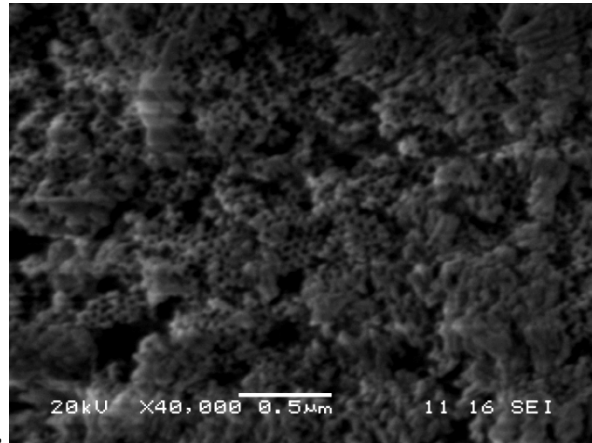
### ΜΕΜΒΡΑΝΗ 1



**Σχήμα III-2 (a-n):** Μικροφωτογραφίες SEM μεμβρανών: 1 ( a-g) 2 (h-i)και 13 ( j-n) (Πίνακας III-1).

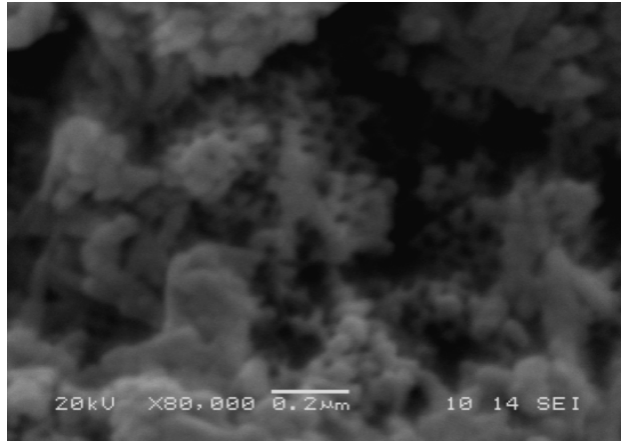


**Σχήμα III-2 (a-n):** Συνέχεια

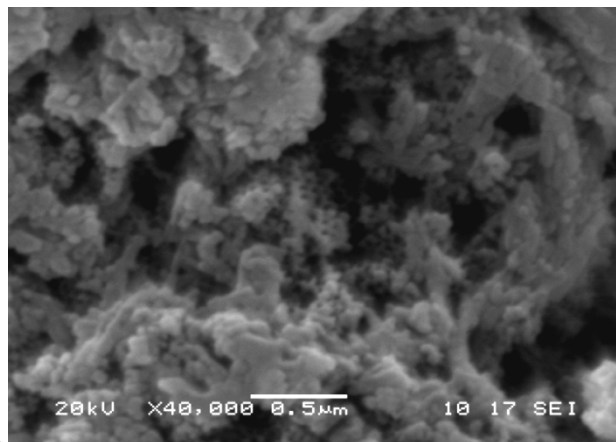


g.

## **MEMBRANH 2**



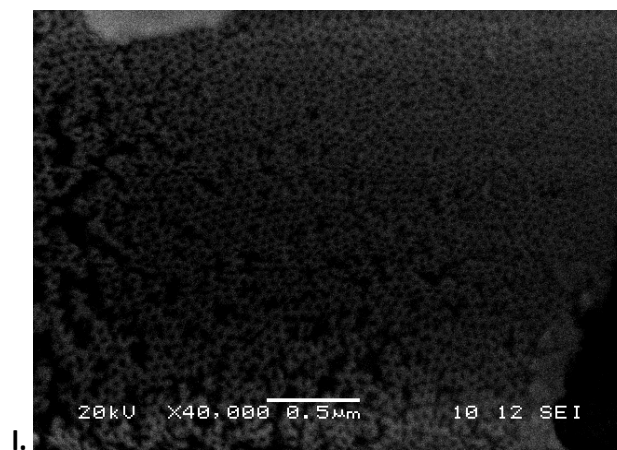
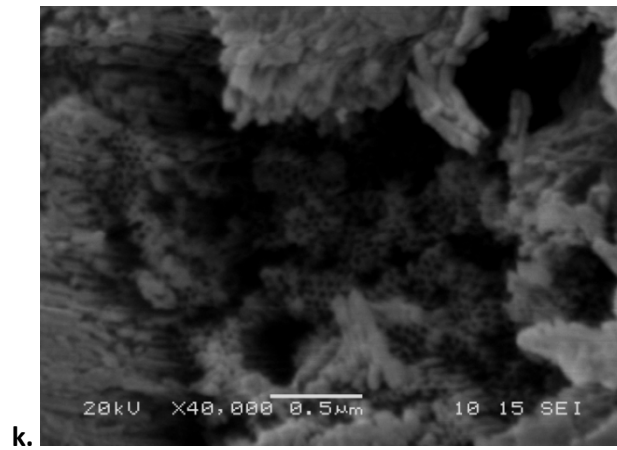
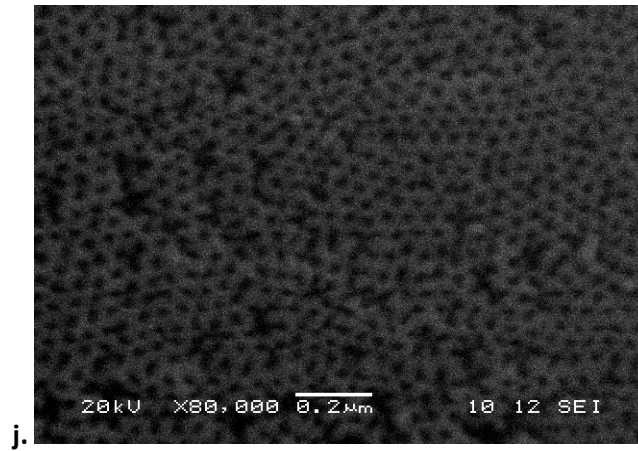
h.



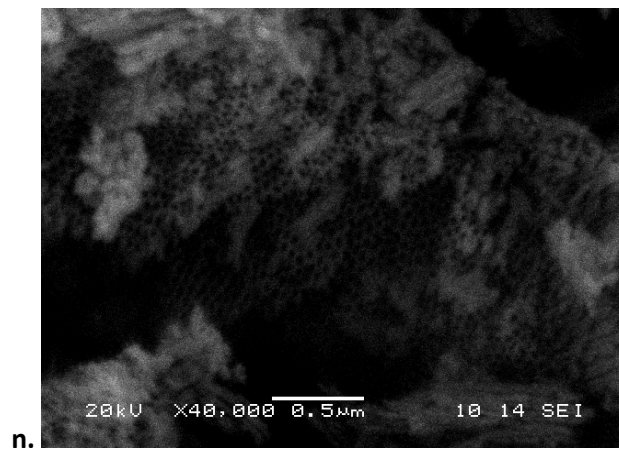
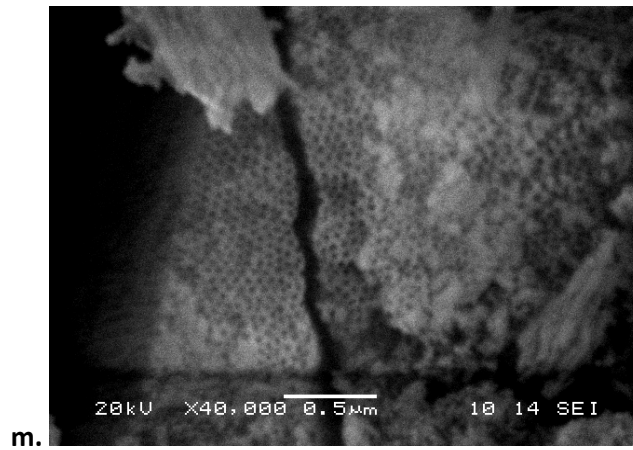
i.

**Σχήμα III-2 (a-n):** Συνέχεια

**MEMBRANH 13**



**Σχήμα III-2 (a-n):** Συνέχεια



**Σχήμα III-2 (a-n):** Συνέχεια



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV: Διέλευση Απλών Αερίων μέσω Μεμβρανών Ανοδικής Αλούμινας

### 1. Πειραματικά Δεδομένα Ειδικής Διαπερατότητας Απλών Αερίων.

Στον Πίνακα IV-1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από μετρήσεις απλών αερίων με τη μέθοδο του κλειστού άκρου (dead-end mode). Η ογκομετρική παροχή  $Q$  (mL/s) υπολογίζεται ως ο λόγος συγκεκριμένου όγκου αερίου  $V_a$  (mL) προς τον χρόνο  $t$  (s) που απαιτείται για να διέλθει από το φουσαλιδόμετρο. Η μετρούμενη ογκομετρική παροχή  $Q$  μετατρέπεται σε μοριακό ρυθμό ροής  $N$  (mol/s) μέσω της καταστατικής εξίσωσης θεωρώντας ιδανική συμπεριφορά αερίων για θερμοκρασία  $T=20^{\circ}\text{C}$  και πίεση  $P=1\cdot 10^5$  Pa. Ο ειδικός ρυθμός ροής του αερίου  $J$  ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ) υπολογίζεται διαιρώντας με την επιφάνεια ανοδίωσης του σωλήνα, ενώ η ειδική διαπερατότητα  $\Pi$  ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$ ) διαιρώντας το  $J$  με τη διαφορά πίεσης μεταξύ των δυο χώρων. Ισχύει:

$$\Delta P = P_1 - P_2 \quad \text{και} \quad P_m = \frac{(P_1 + P_2)}{2}$$

όπου  $P_1$  η πίεση στην τροφοδοσία και  $P_2$  η πίεση στο διελθόν ρεύμα, όπου επικρατεί ατμοσφαιρική πίεση ( $P_2=1\cdot 10^5$  Pa). Σε κάθε μεμβράνη δίνεται η εξωτερική επιφάνεια ανοδίωσης  $S_{\text{εξωτ}}$ .

Στον Πίνακα IV-2 δίνονται οι τιμές εκλεκτικότητας για κάθε μεμβράνη και για διάφορα ζεύγη αερίων σε όλες τις πιέσεις λειτουργίας των πειραμάτων.



**Πίνακας IV-1:** Αποτελέσματα από μετρήσεις απλών αερίων με τη μέθοδο του κλειστού άκρου

**Μεμβράνη 2** [ $S_{εξωτ} = 13,08 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ ]

$\Delta P (\text{Pa} \cdot 10^{-5})$	$P_{\text{mean}} (\text{Pa})$	$V_a (\text{mL})$	$t (\text{s})$	$Q (\text{mL/s})$	$N (\text{mol/s})$	$J (\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2})$	$\Pi (\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1})$
<b>H<sub>2</sub></b>							
0,45	1,23E+05	1	4,26	0,23	9,61E-06	7,35E-03	1,63E-07
0,7	1,35E+05	1	2,45	0,41	1,67E-05	1,28E-02	1,82E-07
0,9	1,45E+05	1	1,78	0,56	2,30E-05	1,76E-02	1,95E-07
1,5	1,75E+05	2	1,95	1,03	4,20E-05	3,21E-02	2,14E-07
1,9	1,95E+05	2	1,3	1,54	6,30E-05	4,81E-02	2,53E-07
2,4	2,20E+05	2	1	2,00	8,18E-05	6,26E-02	2,61E-07
<b>CH<sub>4</sub></b>							
0,6	1,30E+05	1	4,05	0,25	1,01E-05	7,73E-03	1,29E-07
0,95	1,48E+05	1	2,61	0,38	1,57E-05	1,20E-02	1,26E-07
1,5	1,75E+05	1	1,53	0,65	2,67E-05	2,05E-02	1,36E-07
1,9	1,95E+05	1	1,14	0,88	3,59E-05	2,74E-02	1,44E-07
2,4	2,20E+05	2	1,67	1,20	4,90E-05	3,75E-02	1,56E-07
<b>CO</b>							
0,5	1,25E+05	1	6,26	0,16	6,54E-06	5,00E-03	1,00E-07
0,7	1,35E+05	1	4,19	0,24	9,77E-06	7,47E-03	1,07E-07
1	1,50E+05	1	2,96	0,34	1,38E-05	1,06E-02	1,06E-07
1,5	1,75E+05	1	1,96	0,51	2,09E-05	1,60E-02	1,06E-07
1,9	1,95E+05	1	1,43	0,70	2,86E-05	2,19E-02	1,15E-07
2,4	2,20E+05	1	1,08	0,93	3,79E-05	2,90E-02	1,21E-07
<b>CO<sub>2</sub></b>							
0,5	1,25E+05	1	7,93	0,13	5,16E-06	3,95E-03	7,89E-08
0,7	1,35E+05	1	5,1	0,20	8,02E-06	6,14E-03	8,77E-08
1	1,50E+05	1	3,24	0,31	1,26E-05	9,66E-03	9,66E-08
1,5	1,75E+05	1	2,12	0,47	1,93E-05	1,48E-02	9,84E-08
1,9	1,95E+05	1	1,63	0,61	2,51E-05	1,92E-02	1,01E-07
2,4	2,20E+05	1	1,28	0,78	3,20E-05	2,44E-02	1,02E-07

**Μεμβράνη 3** [ $S_{εξωτ} = 13,08 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ ]

$\Delta P (\text{Pa} \cdot 10^{-5})$	$P_{\text{mean}} (\text{Pa})$	$V_a (\text{mL})$	$t (\text{s})$	$Q (\text{mL/s})$	$N (\text{mol/s})$	$J (\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2})$	$\Pi (\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1})$
<b>H<sub>2</sub></b>							
0,5	1,25E+05	1	5,59	0,18	7,32E-06	5,60E-03	1,12E-07
1	1,50E+05	1	2,37	0,42	1,73E-05	1,32E-02	1,32E-07
1,5	1,75E+05	1	1,38	0,72	2,97E-05	2,27E-02	1,51E-07
1,9	1,95E+05	1	1,05	0,95	3,90E-05	2,98E-02	1,57E-07
2,4	2,20E+05	2	1,51	1,32	5,42E-05	4,14E-02	1,73E-07
<b>CH<sub>4</sub></b>							
0,5	1,25E+05	1	7,26	0,14	5,64E-06	4,31E-03	8,62E-08
1	1,50E+05	1	3,62	0,28	1,13E-05	8,64E-03	8,64E-08
1,5	1,75E+05	1	2,28	0,44	1,79E-05	1,37E-02	9,15E-08
1,9	1,95E+05	1	1,73	0,58	2,37E-05	1,81E-02	9,52E-08
2,4	2,20E+05	1	1,3	0,77	3,15E-05	2,41E-02	1,00E-07
<b>CO</b>							
0,5	1,25E+05	1	10,29	0,10	3,98E-06	3,04E-03	6,08E-08
1	1,50E+05	1	5,35	0,19	7,65E-06	5,85E-03	5,85E-08
1,5	1,75E+05	1	3,42	0,29	1,20E-05	9,15E-03	6,10E-08
1,9	1,95E+05	1	2,52	0,40	1,62E-05	1,24E-02	6,54E-08
2,4	2,20E+05	1	1,92	0,52	2,13E-05	1,63E-02	6,79E-08
<b>CO<sub>2</sub></b>							
0,5	1,25E+05	1	10,96	0,09	3,73E-06	2,86E-03	5,71E-08
1	1,50E+05	1	5,56	0,18	7,36E-06	5,63E-03	5,63E-08
1,5	1,75E+05	1	3,52	0,28	1,16E-05	8,89E-03	5,93E-08
1,9	1,95E+05	1	2,77	0,36	1,48E-05	1,13E-02	5,95E-08
2,4	2,20E+05	1	2,13	0,47	1,92E-05	1,47E-02	6,12E-08

**Πίνακας IV-1: ΣΥΝΕΧΕΙΑ**

**Μεμβράνη 5** [ $S_{εξωT} = 13,08 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ ]

$\Delta P (\text{Pa} \cdot 10^{-5})$	$P_{\text{mean}} (\text{Pa})$	$V_a (\text{mL})$	$t (\text{s})$	$Q (\text{mL/s})$	$N (\text{mol/s})$	$J (\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2})$	$\Pi (\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1})$
<b>H<sub>2</sub></b>							
0,5	1,25E+05	1	4,83	0,21	8,47E-06	6,48E-03	1,30E-07
1	1,50E+05	1	2,19	0,46	1,87E-05	1,43E-02	1,43E-07
1,5	1,75E+05	1	1,36	0,74	3,01E-05	2,30E-02	1,53E-07
1,9	1,95E+05	2	2,13	0,94	3,84E-05	2,94E-02	1,55E-07
2,3	2,15E+05	2	1,76	1,14	4,65E-05	3,56E-02	1,55E-07
<b>CH<sub>4</sub></b>							
0,5	1,25E+05	1	8,85	0,11	4,62E-06	3,54E-03	7,07E-08
1	1,50E+05	1	4,2	0,24	9,74E-06	7,45E-03	7,45E-08
1,5	1,75E+05	1	2,67	0,37	1,53E-05	1,17E-02	7,81E-08
1,9	1,95E+05	1	2,15	0,47	1,90E-05	1,46E-02	7,66E-08
2,3	2,15E+05	1	1,62	0,62	2,53E-05	1,93E-02	8,40E-08
<b>CO</b>							
0,5	1,25E+05	1	10,52	0,10	3,89E-06	2,97E-03	5,95E-08
1	1,50E+05	1	5,22	0,19	7,84E-06	5,99E-03	5,99E-08
1,5	1,75E+05	1	3,44	0,29	1,19E-05	9,10E-03	6,06E-08
1,9	1,95E+05	1	2,68	0,37	1,53E-05	1,17E-02	6,15E-08
2,3	2,15E+05	1	2,21	0,45	1,85E-05	1,42E-02	6,16E-08
<b>CO<sub>2</sub></b>							
1	1,50E+05	1	5,98	0,17	6,84E-06	5,23E-03	5,23E-08
1,5	1,75E+05	1	3,98	0,25	1,03E-05	7,86E-03	5,24E-08
1,9	1,95E+05	1	3,13	0,32	1,31E-05	1,00E-02	5,26E-08
2,3	2,15E+05	1	2,55	0,39	1,60E-05	1,23E-02	5,34E-08

**Μεμβράνη 7** [ $S_{εξωT} = 13,08 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ ]

$\Delta P (\text{Pa} \cdot 10^{-5})$	$P_{\text{mean}} (\text{Pa})$	$V_a (\text{mL})$	$t (\text{s})$	$Q (\text{mL/s})$	$N (\text{mol/s})$	$J (\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2})$	$\Pi (\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1})$
<b>H<sub>2</sub></b>							
0,5	1,25E+05	5	1,07	4,67	1,91E-04	1,46E-01	2,92E-06
0,7	1,35E+05	5	0,76	6,58	2,69E-04	2,06E-01	2,94E-06
1	1,50E+05	10	1,07	9,35	3,82E-04	2,92E-01	2,92E-06
1,2	1,60E+05	10	0,88	11,36	4,65E-04	3,56E-01	2,96E-06
1,5	1,75E+05	15	1,04	14,42	5,90E-04	4,51E-01	3,01E-06
<b>CH<sub>4</sub></b>							
0,5	1,25E+05	5	2,06	2,43	9,93E-05	7,60E-02	1,52E-06
0,7	1,35E+05	5	1,47	3,40	1,39E-04	1,06E-01	1,52E-06
1	1,50E+05	5	1,02	4,90	2,01E-04	1,53E-01	1,53E-06
1,2	1,60E+05	5	0,86	5,81	2,38E-04	1,82E-01	1,52E-06
1,5	1,75E+05	10	1,35	7,41	3,03E-04	2,32E-01	1,55E-06
<b>CO</b>							
0,5	1,25E+05	5	3,09	1,62	6,62E-05	5,06E-02	1,01E-06
0,7	1,35E+05	5	2,23	2,24	9,18E-05	7,02E-02	1,00E-06
1	1,50E+05	5	1,55	3,23	1,32E-04	1,01E-01	1,01E-06
1,2	1,60E+05	5	1,29	3,88	1,59E-04	1,21E-01	1,01E-06
1,5	1,75E+05	5	1,03	4,85	1,99E-04	1,52E-01	1,01E-06
<b>CO<sub>2</sub></b>							
0,5	1,25E+05	5	3,39	1,47	6,04E-05	4,62E-02	9,23E-07
0,7	1,35E+05	5	2,39	2,09	8,56E-05	6,55E-02	9,35E-07
1	1,50E+05	5	1,68	2,98	1,22E-04	9,31E-02	9,31E-07
1,2	1,60E+05	5	1,4	3,57	1,46E-04	1,12E-01	9,31E-07
1,5	1,75E+05	5	1,11	4,50	1,84E-04	1,41E-01	9,40E-07

**Μεμβράνη 9** [ $S_{εξωT} = 14,62 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ ]

$\Delta P (\text{Pa} \cdot 10^{-5})$	$P_{\text{mean}} (\text{Pa})$	$V_a (\text{mL})$	$t (\text{s})$	$Q (\text{mL/s})$	$N (\text{mol/s})$	$J (\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2})$	$\Pi (\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1})$
<b>H<sub>2</sub></b>							
0,5	1,25E+05	1	4,84	0,21	8,46E-06	5,78E-03	1,16E-07
1	1,50E+05	1	2,31	0,43	1,77E-05	1,21E-02	1,21E-07
1,5	1,75E+05	1	1,52	0,66	2,69E-05	1,84E-02	1,23E-07
1,9	1,95E+05	2	2,32	0,86	3,53E-05	2,41E-02	1,27E-07
2,2	2,10E+05	2	1,94	1,03	4,22E-05	2,89E-02	1,31E-07
<b>CH<sub>4</sub></b>							
0,7	1,35E+05	1	6,26	0,16	6,54E-06	4,47E-03	6,39E-08
1	1,50E+05	1	4,35	0,23	9,41E-06	6,44E-03	6,44E-08
1,5	1,75E+05	1	2,88	0,35	1,42E-05	9,72E-03	6,48E-08
1,9	1,95E+05	1	2,25	0,44	1,82E-05	1,24E-02	6,55E-08
2,2	2,10E+05	1	1,92	0,52	2,13E-05	1,46E-02	6,63E-08
<b>CO</b>							
0,7	1,35E+05	1	8,21	0,12	4,98E-06	3,41E-03	4,87E-08
1	1,50E+05	1	5,7	0,18	7,18E-06	4,91E-03	4,91E-08
1,5	1,75E+05	1	3,71	0,27	1,10E-05	7,55E-03	5,03E-08
1,9	1,95E+05	1	2,89	0,35	1,42E-05	9,69E-03	5,10E-08
2,2	2,10E+05	1	2,45	0,41	1,67E-05	1,14E-02	5,19E-08
<b>CO<sub>2</sub></b>							
0,7	1,35E+05	1	9,57	0,10	4,28E-06	2,93E-03	4,18E-08
1	1,50E+05	1	6,85	0,15	5,97E-06	4,09E-03	4,09E-08
1,5	1,75E+05	1	4,59	0,22	8,92E-06	6,10E-03	4,07E-08
1,9	1,95E+05	1	3,68	0,27	1,11E-05	7,61E-03	4,00E-08
2,2	2,10E+05	1	3,21	0,31	1,27E-05	8,72E-03	3,96E-08

**Πίνακας IV-1: ΣΥΝΕΧΕΙΑ**

**Μεμβράνη 12** [ $S_{εξωΤ} = 14.62 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ ]

$\Delta P(\text{Pa} \cdot 10^{-5})$	$P_{\text{mean}}(\text{Pa})$	$V_a (\text{mL})$	$t (\text{s})$	$Q (\text{mL/s})$	$N (\text{mol/s})$	$J (\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2})$	$\Pi (\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1})$
<b>H<sub>2</sub></b>							
0,2	1,10E+05	50	1,18	42,37	1,73E-03	1,19E+00	5,93E-05
0,3	1,15E+05	100	1,56	64,10	2,62E-03	1,79E+00	5,98E-05
0,4	1,20E+05	100	1,17	85,47	3,50E-03	2,39E+00	5,98E-05
0,5	1,25E+05	100	0,93	107,53	4,40E-03	3,01E+00	6,02E-05
0,6	1,30E+05	100	0,78	128,21	5,25E-03	3,59E+00	5,98E-05
<b>CH<sub>4</sub></b>							
0,2	1,10E+05	20	1,1	18,18	7,44E-04	5,09E-01	2,55E-05
0,3	1,15E+05	50	1,83	27,32	1,12E-03	7,65E-01	2,55E-05
0,4	1,20E+05	50	1,35	37,04	1,52E-03	1,04E+00	2,59E-05
0,5	1,25E+05	50	1,08	46,30	1,89E-03	1,30E+00	2,59E-05
0,6	1,30E+05	50	0,91	54,95	2,25E-03	1,54E+00	2,56E-05
<b>CO</b>							
0,2	1,10E+05	20	1,62	12,35	5,05E-04	3,46E-01	1,73E-05
0,3	1,15E+05	50	2,68	18,66	7,63E-04	5,22E-01	1,74E-05
0,4	1,20E+05	50	2,01	24,88	1,02E-03	6,96E-01	1,74E-05
0,5	1,25E+05	50	1,61	31,06	1,27E-03	8,69E-01	1,74E-05
0,6	1,30E+05	50	1,33	37,59	1,54E-03	1,05E+00	1,75E-05
<b>CO<sub>2</sub></b>							
0,2	1,10E+05	20	1,78	11,24	4,60E-04	3,15E-01	1,57E-05
0,3	1,15E+05	20	1,18	16,95	6,94E-04	4,75E-01	1,58E-05
0,4	1,20E+05	50	2,19	22,83	9,34E-04	6,39E-01	1,60E-05
0,5	1,25E+05	50	1,75	28,57	1,17E-03	8,00E-01	1,60E-05
0,6	1,30E+05	50	1,46	34,25	1,40E-03	9,59E-01	1,60E-05

**Μεμβράνη 14** [ $S_{εξωΤ} = 14.62 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ ]

$\Delta P(\text{Pa} \cdot 10^{-5})$	$P_{\text{mean}}(\text{Pa})$	$V_a (\text{mL})$	$t (\text{s})$	$Q (\text{mL/s})$	$N (\text{mol/s})$	$J (\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2})$	$\Pi (\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1})$
<b>H<sub>2</sub></b>							
0,2	1,10E+05	10	0,97	10,31	4,22E-04	2,89E-01	1,44E-05
0,3	1,15E+05	10	0,64	15,63	6,39E-04	4,37E-01	1,46E-05
0,4	1,20E+05	10	0,48	20,83	8,53E-04	5,83E-01	1,46E-05
0,5	1,25E+05	20	0,76	26,32	1,08E-03	7,37E-01	1,47E-05
0,6	1,30E+05	20	0,64	31,25	1,28E-03	8,75E-01	1,46E-05
<b>CH<sub>4</sub></b>							
0,2	1,10E+05	5	1,23	4,07	1,66E-04	1,14E-01	5,69E-06
0,3	1,15E+05	5	0,82	6,10	2,50E-04	1,71E-01	5,69E-06
0,4	1,20E+05	10	1,22	8,20	3,35E-04	2,29E-01	5,74E-06
0,5	1,25E+05	10	0,98	10,20	4,18E-04	2,86E-01	5,71E-06
0,6	1,30E+05	10	0,82	12,20	4,99E-04	3,41E-01	5,69E-06
<b>CO</b>							
0,2	1,10E+05	5	1,82	2,75	1,12E-04	7,69E-02	3,85E-06
0,3	1,15E+05	5	1,21	4,13	1,69E-04	1,16E-01	3,86E-06
0,4	1,20E+05	5	0,91	5,49	2,25E-04	1,54E-01	3,85E-06
0,5	1,25E+05	10	1,45	6,90	2,82E-04	1,93E-01	3,86E-06
0,6	1,30E+05	10	1,21	8,26	3,38E-04	2,31E-01	3,86E-06
<b>CO<sub>2</sub></b>							
0,2	1,10E+05	5	2,3	2,17	8,90E-05	6,09E-02	3,04E-06
0,3	1,15E+05	5	1,52	3,29	1,35E-04	9,21E-02	3,07E-06
0,4	1,20E+05	5	1,14	4,39	1,79E-04	1,23E-01	3,07E-06
0,5	1,25E+05	5	0,91	5,49	2,25E-04	1,54E-01	3,08E-06
0,6	1,30E+05	5	0,76	6,58	2,69E-04	1,84E-01	3,07E-06

**Μεμβράνη 16** [ $S_{εξωΤ} = 13,08 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ ]

$\Delta P(\text{Pa} \cdot 10^{-5})$	$P_{\text{mean}}(\text{Pa})$	$V_a (\text{mL})$	$t (\text{s})$	$Q (\text{mL/s})$	$N (\text{mol/s})$	$J (\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2})$	$\Pi (\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1})$
<b>H<sub>2</sub></b>							
0,3	1,15E+05	2	2,34	0,85	3,50E-05	2,67E-02	8,91E-07
0,5	1,25E+05	2	1,4	1,43	5,85E-05	4,47E-02	8,94E-07
0,8	1,40E+05	5	2,16	2,31	9,47E-05	7,24E-02	9,05E-07
1	1,50E+05	5	1,72	2,91	1,19E-04	9,10E-02	9,10E-07
<b>CH<sub>4</sub></b>							
0,3	1,15E+05	1	2,04	0,49	2,01E-05	1,53E-02	5,11E-07
0,5	1,25E+05	2	2,45	0,82	3,34E-05	2,55E-02	5,11E-07
0,8	1,40E+05	2	1,53	1,31	5,35E-05	4,09E-02	5,11E-07
1	1,50E+05	3	1,83	1,64	6,71E-05	5,13E-02	5,13E-07
<b>CO</b>							
0,3	1,15E+05	1	2,87	0,35	1,43E-05	1,09E-02	3,63E-07
0,5	1,25E+05	1	1,72	0,58	2,38E-05	1,82E-02	3,64E-07
0,8	1,40E+05	2	2,15	0,93	3,81E-05	2,91E-02	3,64E-07
1	1,50E+05	2	1,72	1,16	4,76E-05	3,64E-02	3,64E-07
<b>CO<sub>2</sub></b>							
0,3	1,15E+05	1	3,35	0,30	1,22E-05	9,34E-03	3,11E-07
0,5	1,25E+05	1	2,01	0,50	2,04E-05	1,56E-02	3,11E-07
0,8	1,40E+05	1	1,25	0,80	3,27E-05	2,50E-02	3,13E-07
1	1,50E+05	2	2	1,00	4,09E-05	3,13E-02	3,13E-07

**Πίνακας IV-1:** ΣΥΝΕΧΕΙΑ

**Μεμβράνη 17** [ $S_{εξοτ} = 13,08 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ ]

$\Delta P (\text{Pa} \cdot 10^{-5})$	$P_{\text{mean}} (\text{Pa})$	$V_a (\text{mL})$	$t (\text{s})$	$Q (\text{mL/s})$	$N (\text{mol/s})$	$J (\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2})$	$\Pi (\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1})$
<b>H<sub>2</sub></b>							
0,2	1,10E+05	5	1,59	3,14	1,29E-04	9,84E-02	4,92E-06
0,3	1,15E+05	5	1,06	4,72	1,93E-04	1,48E-01	4,92E-06
0,4	1,20E+05	10	1,58	6,33	2,59E-04	1,98E-01	4,95E-06
0,5	1,25E+05	10	1,26	7,94	3,25E-04	2,48E-01	4,97E-06
0,6	1,30E+05	10	1,05	9,52	3,90E-04	2,98E-01	4,97E-06
<b>CH<sub>4</sub></b>							
0,2	1,10E+05	5	2,7	1,85	7,58E-05	5,79E-02	2,90E-06
0,3	1,15E+05	5	1,81	2,76	1,13E-04	8,64E-02	2,88E-06
0,4	1,20E+05	5	1,35	3,70	1,52E-04	1,16E-01	2,90E-06
0,5	1,25E+05	5	1,07	4,67	1,91E-04	1,46E-01	2,92E-06
0,6	1,30E+05	10	1,7	5,88	2,41E-04	1,84E-01	3,07E-06
<b>CO</b>							
0,3	1,15E+05	5	2,71	1,85	7,55E-05	5,77E-02	1,92E-06
0,4	1,20E+05	5	2,03	2,46	1,01E-04	7,71E-02	1,93E-06
0,5	1,25E+05	5	1,61	3,11	1,27E-04	9,72E-02	1,94E-06
0,6	1,30E+05	5	1,33	3,76	1,54E-04	1,18E-01	1,96E-06
<b>CO<sub>2</sub></b>							
0,3	1,15E+05	5	3,1	1,61	6,60E-05	5,05E-02	1,68E-06
0,4	1,20E+05	5	2,3	2,17	8,90E-05	6,80E-02	1,70E-06
0,5	1,25E+05	5	1,82	2,75	1,12E-04	8,60E-02	1,72E-06
0,6	1,30E+05	5	1,52	3,29	1,35E-04	1,03E-01	1,72E-06

**Πίνακας IV-2:** Εκλεκτικότητες μεμβρανών για διάφορα ζεύγη αερίων από δεδομένα ειδικής διαπερατότητας απλών αερίων

**Τιμές  $\alpha_{ij}$ <sup>(1)</sup> από πειραματικές μετρήσεις ειδικής διαπερατότητας απλών αερίων**

<b>Αέρια</b>	<b><math>\Delta P</math><sup>(3)</sup></b>	<b>M2</b>					<b>M3</b>					<b>M5</b>			
		<b>0.7</b>	<b>1</b>	<b>1.5</b>	<b>1.9</b>	<b>2.4</b>	<b>0.5</b>	<b>1</b>	<b>1.5</b>	<b>1.9</b>	<b>2.4</b>	<b>1</b>	<b>1.5</b>	<b>1.9</b>	<b>2.3</b>
<b><math>\alpha_K</math><sup>(2)</sup></b>															
H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	2.83		1.55	1.68	1.71	1.67	1.30	1.53	1.65	1.65	1.72	1.92	1.96	2.02	1.84
H <sub>2</sub> /CO	3.74	1.71	1.85	2.15	2.14	2.15	1.84	2.26	2.48	2.40	2.54	2.38	2.53	2.52	2.51
H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	4.69	2.08	2.02	2.33	2.44	2.56	1.96	2.35	2.55	2.64	2.82	2.73	2.93	2.94	2.90
CH <sub>4</sub> /CO	1.32		1.19	1.28	1.25	1.29	1.42	1.48	1.50	1.46	1.48	1.24	1.29	1.25	1.36
CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	1.66		1.31	1.39	1.43	1.53	1.51	1.54	1.54	1.60	1.64	1.42	1.49	1.46	1.57
CO/CO <sub>2</sub>	1.25	1.22	1.10	1.08	1.14	1.19	1.07	1.04	1.03	1.10	1.11	1.15	1.16	1.17	1.15

<b>Αέρια</b>	<b><math>\Delta P</math></b>	<b>M7</b>					<b>M9</b>				<b>M12</b>				
		<b>0.5</b>	<b>0.7</b>	<b>1</b>	<b>1.2</b>	<b>1.5</b>	<b>0.7</b>	<b>1.5</b>	<b>1.9</b>	<b>2.2</b>	<b>0.2</b>	<b>0.3</b>	<b>0.4</b>	<b>0.5</b>	<b>0.6</b>
H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	2.83	1.93	1.93	1.91	1.96	1.95	1.88	1.90	1.94	1.98	2.33	2.35	2.31	2.32	2.33
H <sub>2</sub> /CO	3.74	2.89	2.93	2.90	2.93	2.97	2.47	2.44	2.49	2.53	3.43	3.44	3.44	3.46	3.41
H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	4.69	3.17	3.15	3.14	3.18	3.20	2.97	3.02	3.17	3.31	3.77	3.78	3.74	3.76	3.74
CH <sub>4</sub> /CO	1.32	1.50	1.52	1.50	1.52	1.53	1.31	1.29	1.28	1.28	1.47	1.46	1.49	1.49	1.46
CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	1.66	1.65	1.63	1.65	1.63	1.65	1.58	1.59	1.64	1.67	1.62	1.61	1.62	1.62	1.60
CO/CO <sub>2</sub>	1.25	1.10	1.08	1.08	1.09	1.08	1.20	1.24	1.27	1.31	1.10	1.10	1.09	1.09	1.10

<b>Αέρια</b>	<b><math>\Delta P</math></b>	<b>M14</b>					<b>M16</b>				<b>M17</b>			
		<b>0.2</b>	<b>0.3</b>	<b>0.4</b>	<b>0.5</b>	<b>0.6</b>	<b>0.3</b>	<b>0.5</b>	<b>0.8</b>	<b>1</b>	<b>0.3</b>	<b>0.5</b>	<b>0.8</b>	<b>1</b>
H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	2.83	2.54	2.56	2.54	2.58	2.57	1.74	1.75	1.77	1.77	1.70	1.71	1.71	1.70
H <sub>2</sub> /CO	3.74	3.75	3.78	3.79	3.82	3.78	2.45	2.46	2.49	2.50	2.56	2.55	2.55	2.57
H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	4.69	4.74	4.75	4.75	4.79	4.75	2.86	2.87	2.89	2.91	2.88	2.91	2.88	2.90
CH <sub>4</sub> /CO	1.32	1.48	1.48	1.49	1.48	1.48	1.41	1.40	1.41	1.41	1.51	1.50	1.49	1.51
CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	1.66	1.87	1.85	1.87	1.86	1.85	1.64	1.64	1.63	1.64	1.69	1.70	1.69	1.71
CO/CO <sub>2</sub>	1.25	1.26	1.26	1.25	1.26	1.26	1.17	1.17	1.16	1.16	1.13	1.14	1.13	1.13

(1) Ισχύει:  $\alpha_{ij} = \pi_i / \pi_j$ , όπου  $\pi_i$ ,  $\pi_j$  οι τιμές ειδικής διαπερατότητας για κάθε αέριο όπως προέκυψαν από μετρήσεις απλών αερίων.

(2) Ισχύει:  $\alpha_K = \sqrt{M_j / M_i}$ , όπου  $M_j$ ,  $M_i$  τα μοριακά βάρη των αντίστοιχων αερίων για μοναδικό μηχανισμό μεταφοράς κατά Knudsen.

(3)  $\Delta P \cdot 10^{-5}$  (Pa) η πτώση πίεσης μεταξύ των πλευρών της μεμβράνης

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V: Διαχωρισμός Μιγμάτων Αερίων σε Μεμβράνες Ανοδικής Αλουμίνας

Στους Πίνακες V-1 και V-2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από μετρήσεις διαχωρισμού δυαδικών μιγμάτων αερίων ( $H_2X$ , X:  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ) στις διάφορες μεμβράνες. Δίνονται οι τιμές των μοριακών κλασμάτων του  $H_2$  στο διελθόν ( $Y_{H_2P}$ ) και στο συγκρατηθέν ( $Y_{H_2R}$ ) ρεύμα όπως υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις του αεριοχρωματογράφου καθώς και οι αντίστοιχες ογκομετρικές παροχές (mL/min) των ρευμάτων, όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις με φουσαλιδόμετρο. Έστω  $Q_F$ ,  $Q_S$ ,  $Q_P$ ,  $Q_R$  οι ογκομετρικές παροχές του ρεύματος τροφοδοσίας, του φέροντος αερίου, του διελθόντος και του συγκρατηθέντος ρεύματος αντίστοιχα σε πίεση  $P=1 \cdot 10^5$  Pa και  $T=20^\circ C$ . Έστω  $N_F$ ,  $N_S$ ,  $N_P$  και  $N_R$  οι αντίστοιχες μοριακές παροχές.

Στην τιμή της  $Q_P$  δεν έχει υπολογιστεί η παροχή του φέροντος αερίου στο διελθόν ρεύμα. Το ποσό του  $H_2$  που ανακτάται στο διελθόν ρεύμα, συναρτήσει του ρεύματος τροφοδοσίας, υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\% \text{ ανάκτηση } H_2 \text{ στο διελθόν ρεύμα} = \frac{N_{H_2P}}{N_{H_2F}} = \frac{N_P \cdot y_{H_2P}}{N_F \cdot y_{H_2F}} = \frac{y_{H_2P}}{y_{H_2F}} \lambda_P$$

Το ποσό του  $H_2$  που ανακτάται στο διελθόν ρεύμα, συναρτήσει των πειραματικών δεδομένων του συγκρατηθέντος ρεύματος R και του διελθόντος ρεύματος P, υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\% \text{ ανάκτηση } H_2 \text{ στο διελθόν ρεύμα} = \frac{N_{H_2P}}{N_{H_2P} + N_{H_2R}} = \frac{N_P \cdot y_{H_2P}}{N_P \cdot y_{H_2P} + N_R \cdot y_{H_2R}}$$

Στον Πίνακα V-3 παρουσιάζονται οι τιμές του βαθμού διαχωρισμού για διάφορα ζεύγη αερίων για τις μεμβράνες που μελετήθηκαν, από δεδομένα διαχωρισμού δυαδικών μιγμάτων, για διάφορες συστάσεις τροφοδοσίας ( $Y_{H_2F}=0.5$ ,  $Y_{H_2F}=0.7$  και  $Y_{H_2F}=0.8$ ) βάσει της σχέσης:  $a_{AB} = \frac{Y_{AP}/Y_{BP}}{Y_{AP}/Y_{BP}}$

Στον Πίνακα V-4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από μετρήσεις μιγμάτων τριών ή περισσότερων συστατικών για τις μεμβράνες 2 (V-A), 11 (V-B) και 16 (V-Γ). Δίνονται οι τιμές των μοριακών κλασμάτων των διαφόρων συστατικών στο διελθόν ( $Y_{iP}$ ) και στο συγκρατηθέν ( $Y_{iR}$ ) ρεύμα όπως υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις του χρωματογράφου, οι αντίστοιχες ογκομετρικές παροχές Q (mL/min) των ρευμάτων, όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις με φουσαλιδόμετρο, καθώς και οι αντίστοιχες μοριακές παροχές N. Όλες οι παροχές αναφέρονται σε συνθήκες  $P=1 \cdot 10^5$  Pa και  $T=20^\circ C$ .

Στον Πίνακα V-5 δίνονται οι τιμές της εκλεκτικότητας  $S_e$ , του ρυθμού ανάκτησης  $H_2$   $R_{H_2P}$ , του ολικού δείκτη απόδοσης διαχωρισμού μίγματος αερίων  $S_D$ , και του κλάσματος τροφοδοσίας που διέρχονται από τη μεμβράνη  $\lambda_P$  για κάθε μεμβράνη και για τα διάφορα κλάσματα τροφοδοσίας  $H_2$ .

## 1. Πειραματικά Δεδομένα Παροχής και Σύστασης 'Διελθόντος' και 'Συγκρατηθέντος' Μίγματος Διαδικών Αερίων

Ισχύει:  $Q_{Ar}=100 \cdot P_{Ar}$  ( $N_{Ar}=4.99 \cdot 10^{-3}$  mol/min) ,  $P_{Ar}=1.2 \cdot 10^5$  Pa,  $Q_F=100 \cdot P_F$  και  $\Delta P=P_F-P_{Ar}$

Επίσης:  $Q_R$  και  $Q_P$  οι ογκομετρικές παροχές (mL/min) στο συγκρατηθέν και διελθόν ρεύμα αντίστοιχα σε  $P=1 \cdot 10^5$  Pa. Η  $Q_P$  αντιστοιχεί στην παροχή του διελθόντος αερίου έχοντας αφαιρέσει την παροχή του φέροντος αερίου.

$N_R$  και  $N_P$  οι αντίστοιχες μοριακές παροχές (mol/min) στα δύο ρεύματα.

$Y_{H2R}$  και  $Y_{H2P}$  τα αντίστοιχα μοριακά κλάσματα  $H_2$  όπως υπολογίστηκαν από μετρήσεις στον αεριοχρωματογράφο.

**Πίνακας V-1:** Δεδομένα παροχής και σύστασης του διελθόντος και του συγκρατηθέντος ρεύματος σε διαδικά αέρια.

### MEMBRANΗ 2

$H_2/X$ X:	$\Delta P = 0.8 \cdot 10^5$ Pa						$\Delta P = 1.3 \cdot 10^5$ Pa						$\Delta P = 1.8 \cdot 10^5$ Pa					
	$N_F=8.32 \cdot 10^{-3}$ mol/min						$N_F=10.41 \cdot 10^{-3}$ mol/min						$N_F=12.48 \cdot 10^{-3}$ mol/min					
	Συγκρατηθέν			Διελθόν			Συγκρατηθέν			Διελθόν			Συγκρατηθέν			Διελθόν		
$Y_{H2R}$	$Q_R$ (mL/min)	$N_R \cdot 10^3$ (mol/min)	$Y_{H2P}$	$Q_P$ (mL/min)	$N_P \cdot 10^3$ (mol/min)	$Y_{H2R}$	$Q_R$ (mL/min)	$N_R \cdot 10^3$ (mol/min)	$Y_{H2P}$	$Q_P$ (mL/min)	$N_P \cdot 10^3$ (mol/min)	$Y_{H2R}$	$Q_R$ (mL/min)	$N_R \cdot 10^3$ (mol/min)	$Y_{H2P}$	$Q_P$ (mL/min)	$N_P \cdot 10^3$ (mol/min)	
<b><math>Y_{H2F}=0.5</math></b>																		
CH <sub>4</sub>	0.49	176	7.33	0.66	16.8	0.70	0.48	197.5	8.22	0.68	34.8	1.45	0.47	225	9.36	0.63	63.6	2.65
CO	0.49	192	7.99	0.65	6.0	0.25	0.49	212.5	8.84	0.60	26.4	1.10	0.47	228	9.49	0.62	60.0	2.50
CO <sub>2</sub>	0.49	188	7.82	0.68	13.2	0.55	0.47	217.5	9.05	0.71	20.4	0.85	0.48	261	10.86	0.68	27.6	1.15
<b><math>Y_{H2F}=0.7</math></b>																		
CH <sub>4</sub>	0.69	173.6	7.23	0.82	21.6	0.90	0.69	193.2	8.04	0.81	37.2	1.55	0.67	223.2	9.29	0.78	63.6	2.65
CO	0.69	182.0	7.58	0.78	12.0	0.50	0.69	198.6	8.27	0.75	33.6	1.40	0.68	232.7	9.69	0.75	49.1	2.05
CO <sub>2</sub>	0.69	180.0	7.49	0.83	16.2	0.68	0.68	202.3	8.42	0.81	24.0	1.00	0.68	239.2	9.96	0.80	38.4	1.60
<b><math>Y_{H2F}=0.8</math></b>																		
CH <sub>4</sub>	0.79	152.2	6.33	0.88	24	1.00	0.79	185.5	7.72	0.83	40.8	1.70	0.77	217	9.03	0.85	72.0	3.00
CO	0.79	165.2	6.88	0.85	21.6	0.90	0.80	196	8.16	0.81	31.2	1.30	0.79	220.8	9.19	0.83	56.1	2.34
CO <sub>2</sub>	0.79	179.4	7.47	0.90	13.2	0.55	0.79	200	8.32	0.85	27.6	1.15	0.78	236.7	9.85	0.84	43.2	1.80

**Πίνακας V-1:** ΣΥΝΕΧΕΙΑ

**MEMBRANΗ 3**

H <sub>2</sub> /X X:	ΔP = 0.8·10 <sup>5</sup> Pa						ΔP = 1.3·10 <sup>5</sup> Pa						ΔP = 1.8·10 <sup>5</sup> Pa					
	N <sub>F</sub> =8.32·10 <sup>-3</sup> mol/min			N <sub>F</sub> =10.41·10 <sup>-3</sup> mol/min			N <sub>F</sub> =12.48·10 <sup>-3</sup> mol/min			N <sub>F</sub> =8.32·10 <sup>-3</sup> mol/min			N <sub>F</sub> =10.41·10 <sup>-3</sup> mol/min			N <sub>F</sub> =12.48·10 <sup>-3</sup> mol/min		
	Συγκρατηθέν			Διελθόν			Συγκρατηθέν			Διελθόν			Συγκρατηθέν			Διελθόν		
	Y <sub>H2R</sub>	Q <sub>R</sub> (mL/min)	N <sub>R</sub> ·10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2P</sub>	Q <sub>P</sub> (mL/min)	N <sub>P</sub> ·10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2R</sub>	Q <sub>R</sub> (mL/min)	N <sub>R</sub> ·10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2P</sub>	Q <sub>P</sub> (mL/min)	N <sub>P</sub> ·10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2R</sub>	Q <sub>R</sub> (mL/min)	N <sub>R</sub> ·10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2P</sub>	Q <sub>P</sub> (mL/min)	N <sub>P</sub> ·10 <sup>3</sup> (mol/min)
<b>Y<sub>H2F</sub>=0.5</b>																		
CH <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	0.47	-	-	0.71	18.0	0.75	0.48	-	-	0.71	33.6	1.40
CO	-	-	-	0.68	3.6	0.15	0.48	-	-	0.69	20.4	0.85	0.48	-	-	0.68	30.0	1.25
CO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	0.48	-	-	0.71	13.2	0.55	0.48	-	-	0.69	25.2	1.05
<b>Y<sub>H2F</sub>=0.7</b>																		
CH <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	0.69	-	-	0.81	19.0	0.80	0.68	-	-	0.80	32.4	1.35
CO	-	-	-	-	-	-	0.69	-	-	0.81	21.6	0.90	0.68	-	-	0.79	32.4	1.35
CO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	0.69	-	-	0.81	14.4	0.60	0.68	-	-	0.82	25.2	1.05
<b>Y<sub>H2F</sub>=0.8</b>																		
CH <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	0.79	-	-	0.86	19.2	0.80	0.80	-	-	0.88	33.6	1.40
CO	-	-	-	-	-	-	0.79	-	-	0.87	24.0	1.00	0.79	-	-	0.86	33.6	1.40
CO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	0.79	-	-	0.88	16.8	0.70	0.80	-	-	0.89	27.6	1.15

**MEMBRANΗ 5**

H <sub>2</sub> /X X:	ΔP = 1·10 <sup>5</sup> Pa						ΔP = 1.5·10 <sup>5</sup> Pa						ΔP = 1.9·10 <sup>5</sup> Pa					
	N <sub>F</sub> =9.16·10 <sup>-3</sup> mol/min			N <sub>F</sub> =11.24·10 <sup>-3</sup> mol/min			N <sub>F</sub> =12.90·10 <sup>-3</sup> mol/min			N <sub>F</sub> =9.16·10 <sup>-3</sup> mol/min			N <sub>F</sub> =11.24·10 <sup>-3</sup> mol/min			N <sub>F</sub> =12.90·10 <sup>-3</sup> mol/min		
	Συγκρατηθέν			Διελθόν			Συγκρατηθέν			Διελθόν			Συγκρατηθέν			Διελθόν		
	Y <sub>H2R</sub>	Q <sub>R</sub> (mL/min)	N <sub>R</sub> ·10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2P</sub>	Q <sub>P</sub> (mL/min)	N <sub>P</sub> ·10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2R</sub>	Q <sub>R</sub> (mL/min)	N <sub>R</sub> ·10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2P</sub>	Q <sub>P</sub> (mL/min)	N <sub>P</sub> ·10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2R</sub>	Q <sub>R</sub> (mL/min)	N <sub>R</sub> ·10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2P</sub>	Q <sub>P</sub> (mL/min)	N <sub>P</sub> ·10 <sup>3</sup> (mol/min)
<b>Y<sub>H2F</sub>=0.5</b>																		
CH <sub>4</sub>	0.49	200.2	8.33	0.67	7.2	0.30	0.48	216	8.99	0.67	26.4	1.10	0.47	244.9	10.19	0.65	51.6	2.15
CO	0.50	204.6	8.52	0.64	6.0	0.25	0.49	234.9	9.78	0.63	24.0	1.00	0.48	251.1	10.45	0.63	36.0	1.50
CO <sub>2</sub>	0.50	209	8.70	0.68	6.0	0.25	0.49	243	10.11	0.71	20.4	0.85	0.49	269.7	11.23	0.68	36.0	1.50
<b>Y<sub>H2F</sub>=0.7</b>																		
CH <sub>4</sub>	0.69	193.6	8.06	0.79	15.6	0.65	0.69	217.4	9.05	0.76	28.8	1.20	0.68	240	9.99	0.76	54.0	2.25
CO	0.69	198	8.24	0.78	12.0	0.50	0.70	227.4	9.46	0.78	29.8	1.24	0.69	249.8	10.40	0.75	40.8	1.70
CO <sub>2</sub>	0.70	206.8	8.61	0.79	7.2	0.30	0.69	238.1	9.91	0.76	24.5	1.02	0.67	254.2	10.58	0.80	40.8	1.70
<b>Y<sub>H2F</sub>=0.8</b>																		
CH <sub>4</sub>	0.79	195	8.12	0.85	10.8	0.45	0.78	216	8.99	0.86	32.4	1.35	0.48	-	-	0.85	55.2	1.40
CO	0.80	200	8.32	0.85	139.2	0.80	0.79	232.2	9.66	0.85	31.2	1.30	0.48	-	-	0.83	43.2	1.25
CO <sub>2</sub>	-	200	8.32	0.88	128.4	0.35	0.79	226	9.41	0.88	27.6	1.15	0.48	-	-	0.87	39.6	1.05



**Πίνακας V-1:** Συνέχεια

**ΜΕΜΒΡΑΝΗ 7**

H <sub>2</sub> /X X:	ΔP = 1·10 <sup>5</sup> Pa						ΔP = 1.5·10 <sup>5</sup> Pa						ΔP = 1.9·10 <sup>5</sup> Pa					
	N <sub>F</sub> =9.16·10 <sup>-3</sup> mol/min						N <sub>F</sub> =11.24·10 <sup>-3</sup> mol/min						N <sub>F</sub> =12.90·10 <sup>-3</sup> mol/min					
	Συγκρατηθέν			Διελθόν			Συγκρατηθέν			Διελθόν			Συγκρατηθέν			Διελθόν		
	Y <sub>H2R</sub>	Q <sub>R</sub> (mL/min)	N <sub>R</sub> *10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2P</sub>	Q <sub>P</sub> (mL/min)	N <sub>P</sub> *10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2R</sub>	Q <sub>R</sub> (mL/min)	N <sub>R</sub> *10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2P</sub>	Q <sub>P</sub> (mL/min)	N <sub>P</sub> *10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2R</sub>	Q <sub>R</sub> (mL/min)	N <sub>R</sub> *10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2P</sub>	Q <sub>P</sub> (mL/min)	N <sub>P</sub> *10 <sup>3</sup> (mol/min)
<b>Y<sub>H2F</sub>=0.5</b>																		
CH <sub>4</sub>	0.48	147.4	6.14	0.57	60.0	2.50	0.48	172.8	7.19	0.56	84.0	3.50	0.47	186	7.74	0.53	96.0	4.00
CO	0.48	165	6.87	0.56	42.0	1.75	0.49	175.5	7.30	0.53	72.0	3.00	0.49	195.3	8.13	0.54	82.8	3.45
CO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Y<sub>H2F</sub>=0.7</b>																		
CH <sub>4</sub>	0.68	140	5.83	0.75	66.0	3.25	0.70	-	-	0.71	88.0	3.67	0.70	238	9.91	0.72	93.6	3.90
CO	0.69	152	6.33	0.75	42.0	1.75	0.68	192.3	8.00	0.74	73.2	3.05	-	195	8.12	0.72	84.0	3.50
CO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Y<sub>H2F</sub>=0.8</b>																		
CH <sub>4</sub>	0.79	159.6	6.64	0.82	40.0	1.67	0.79	162	6.74	0.82	88.8	3.70	0.80	169.6	7.06	0.81	94.8	3.95
CO	0.79	142.9	5.95	0.83	43.2	1.80	0.78	-	-	0.83	75.0	3.13	0.80	189.6	7.89	0.82	84.0	3.50
CO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

**ΜΕΜΒΡΑΝΗ 9**

H <sub>2</sub> /X X:	ΔP = 1·10 <sup>5</sup> Pa						ΔP = 1.5·10 <sup>5</sup> Pa						ΔP = 1.9·10 <sup>5</sup> Pa					
	N <sub>F</sub> =9.16·10 <sup>-3</sup> mol/min						N <sub>F</sub> =11.24·10 <sup>-3</sup> mol/min						N <sub>F</sub> =12.90·10 <sup>-3</sup> mol/min					
	Συγκρατηθέν			Διελθόν			Συγκρατηθέν			Διελθόν			Συγκρατηθέν			Διελθόν		
	Y <sub>H2R</sub>	Q <sub>R</sub> (mL/min)	N <sub>R</sub> *10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2P</sub>	Q <sub>P</sub> (mL/min)	N <sub>P</sub> *10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2R</sub>	Q <sub>R</sub> (mL/min)	N <sub>R</sub> *10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2P</sub>	Q <sub>P</sub> (mL/min)	N <sub>P</sub> *10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2R</sub>	Q <sub>R</sub> (mL/min)	N <sub>R</sub> *10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2P</sub>	Q <sub>P</sub> (mL/min)	N <sub>P</sub> *10 <sup>3</sup> (mol/min)
<b>Y<sub>H2F</sub>=0.3</b>																		
CH <sub>4</sub>	0.28	-	-	0.47	27.6	1.15	-	-	-	0.48	33.7	1.41	0.27	-	-	0.48	39.6	1.65
CO	0.28	-	-	0.48	23.0	0.96	0.28	-	-	0.47	31.2	1.30	0.27	-	-	0.48	38.4	1.60
CO <sub>2</sub>	0.27	-	-	0.48	27.6	1.15	-	-	-	0.48	34.2	1.43	-	-	-	0.48	39.6	1.65
<b>Y<sub>H2F</sub>=0.5</b>																		
CH <sub>4</sub>	0.47	-	-	0.66	32.4	1.35	0.47	-	-	0.67	38.4	1.60	0.47	-	-	0.66	45.6	1.90
CO	0.48	-	-	0.65	22.8	0.95	0.48	-	-	0.65	30.0	1.25	0.48	-	-	0.66	36.0	1.50
CO <sub>2</sub>	0.48	-	-	0.64	26.4	1.10	-	-	-	0.66	30.0	1.25	-	-	-	0.67	45.6	1.90
<b>Y<sub>H2F</sub>=0.7</b>																		
CH <sub>4</sub>	0.70	-	-	0.80	20.4	0.85	0.70	-	-	0.78	36.0	1.50	0.69	-	-	0.78	42.0	1.75
CO	0.69	-	-	0.80	22.8	0.95	0.69	-	-	0.79	32.4	1.35	0.69	-	-	0.79	42.0	1.75
CO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

**Πίνακας V-1:** Συνέχεια

**ΜΕΜΒΡΑΝΗ 11**

H <sub>2</sub> /X X:	ΔP = 0.2·10 <sup>5</sup> Pa						ΔP = 0.4·10 <sup>5</sup> Pa						ΔP = 0.8·10 <sup>5</sup> Pa					
	N <sub>F</sub> =5.83·10 <sup>-3</sup> mol/min						N <sub>F</sub> =6.66·10 <sup>-3</sup> mol/min						N <sub>F</sub> =8.32·10 <sup>-3</sup> mol/min					
	Συγκρατηθέν			Διελθόν			Συγκρατηθέν			Διελθόν			Συγκρατηθέν			Διελθόν		
Y <sub>H2R</sub>	Q <sub>R</sub> (mL/min)	N <sub>R</sub> ·10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2P</sub>	Q <sub>P</sub> (mL/min)	N <sub>P</sub> ·10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2R</sub>	Q <sub>R</sub> (mL/min)	N <sub>R</sub> ·10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2P</sub>	Q <sub>P</sub> (mL/min)	N <sub>P</sub> ·10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2R</sub>	Q <sub>R</sub> (mL/min)	N <sub>R</sub> ·10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2P</sub>	Q <sub>P</sub> (mL/min)	N <sub>P</sub> ·10 <sup>3</sup> (mol/min)	
<b>Y<sub>H2F</sub>=0.5</b>																		
CH <sub>4</sub>	-	-	-	0.66	28.8	1.20	-	-	-	0.66	51.6	2.16	-	-	-	0.54	86.4	3.60
CO	-	-	-	0.69	21.6	0.90	-	-	-	0.55	48.0	2.00	-	-	-	0.54	84.0	3.50
CO <sub>2</sub>	-	-	-	0.66	18.0	0.75	-	-	-	0.55	44.0	1.84	-	-	-	0.52	80.0	3.33
<b>Y<sub>H2F</sub>=0.7</b>																		
CH <sub>4</sub>	-	-	-	0.80	30.0	1.25	-	-	-	0.71	54.0	2.25	-	-	-	0.71	85.7	3.57
CO	-	-	-	0.81	20.4	0.85	-	-	-	0.72	50.4	2.10	-	-	-	0.72	82.9	3.46
CO <sub>2</sub>	-	-	-	0.78	18.5	0.77	-	-	-	0.75	48.0	2.00	-	-	-	0.72	80.4	3.35
<b>Y<sub>H2F</sub>=0.8</b>																		
CH <sub>4</sub>	-	-	-	0.87	30.0	1.25	-	-	-	0.82	51.6	2.15	-	-	-	0.82	84.0	3.50
CO	-	-	-	0.91	21.6	0.90	-	-	-	0.84	51.6	2.15	-	-	-	0.82	81.0	3.38
CO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

**ΜΕΜΒΡΑΝΗ 16**

H <sub>2</sub> /X X:	ΔP = 0.3·10 <sup>5</sup> Pa						ΔP = 0.5·10 <sup>5</sup> Pa						ΔP = 0.8·10 <sup>5</sup> Pa					
	N <sub>F</sub> =6.24·10 <sup>-3</sup> mol/min						N <sub>F</sub> =7.08·10 <sup>-3</sup> mol/min						N <sub>F</sub> =8.32·10 <sup>-3</sup> mol/min					
	Συγκρατηθέν			Διελθόν			Συγκρατηθέν			Διελθόν			Συγκρατηθέν			Διελθόν		
Y <sub>H2R</sub>	Q <sub>R</sub> (mL/min)	N <sub>R</sub> ·10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2P</sub>	Q <sub>P</sub> (mL/min)	N <sub>P</sub> ·10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2R</sub>	Q <sub>R</sub> (mL/min)	N <sub>R</sub> ·10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2P</sub>	Q <sub>P</sub> (mL/min)	N <sub>P</sub> ·10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2R</sub>	Q <sub>R</sub> (mL/min)	N <sub>R</sub> ·10 <sup>3</sup> (mol/min)	Y <sub>H2P</sub>	Q <sub>P</sub> (mL/min)	N <sub>P</sub> ·10 <sup>3</sup> (mol/min)	
<b>Y<sub>H2F</sub>=0.5</b>																		
CH <sub>4</sub>	0.49	110	4.58	0.68	20.0	0.84	0.46	115	4.79	0.63	45.0	1.88	0.44	113	4.70	0.63	62.6	2.61
CO	0.48	101.7	4.23	0.65	28.2	1.18	0.45	111.2	4.63	0.63	46.8	1.95	0.45	113.2	4.71	0.62	67.2	2.80
CO <sub>2</sub>	0.46	103.8	4.32	0.68	27.6	1.15	-	130.9	5.45	0.66	40.8	1.70	0.44	141.6	5.89	0.69	56.4	2.35

Ισχύει:  $N_S=4.16 \cdot 10^{-3}$  mol/min σε όλα τα πειράματα.

Η  $N_F$  μεταβάλλεται σε κάθε πείραμα με την προσθήκη φέροντος αερίου στο ρεύμα τροφοδοσίας. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται διαφορά συγκέντρωσης στις δυο πλευρές της μεμβράνης. Σε όλα τα πειράματα ισχύει  $Y_{H_2F}=0.5$

$N_R$  και  $N_P$  οι αντίστοιχες μοριακές παροχές (mol/min) στα ρεύματα συγκρατηθέντος και διελθόντος ρεύματος.  $y_{H_2R}$  και  $y_{H_2P}$  τα αντίστοιχα μοριακά κλάσματα  $H_2$  όπως υπολογίστηκαν από μετρήσεις στον αεριοχρωματογράφο.

**Πίνακας V-2:** Δεδομένα παροχής και σύστασης του διελθόντος και του συγκρατηθέντος ρεύματος σε διαδικα αέρια

<b>MEMBRANE 12</b>						
<b>A) <math>N_S=4.16 \cdot 10^{-3}</math> mol/min &amp; <math>N_F=5.41 \cdot 10^{-3}</math> mol/min</b>						
<b>H<sub>2</sub>/X</b>	<b>ΔΙΕΛΘΟΝ ΡΕΥΜΑ</b>			<b>ΣΥΓΚΡΑΤΗΘΕΝ ΡΕΥΜΑ</b>		
	<b>Q<sub>P</sub></b> (mol/min)	<b>N<sub>P</sub> * 10<sup>3</sup></b> (mL/min)	<b>Y<sub>H<sub>2</sub>P</sub></b>	<b>Q<sub>P</sub></b> (mol/min)	<b>N<sub>R</sub> * 10<sup>3</sup></b> (mL/min)	<b>Y<sub>H<sub>2</sub>R</sub></b>
CH <sub>4</sub>	7	0.29	0.70			
CO	4	0.17	0.69			
CO <sub>2</sub>	5	0.21	0.69			
<b>B) <math>N_S=4.16 \cdot 10^{-3}</math> mol/min &amp; <math>N_F=6.24 \cdot 10^{-3}</math> mol/min</b>						
CH <sub>4</sub>	19	0.79	0.67	130	5.41	0.47
CO	15	0.62	0.69	136	5.66	0.48
CO <sub>2</sub>	14	0.58	0.69			
<b>Γ) <math>N_S=4.16 \cdot 10^{-3}</math> mol/min &amp; <math>N_F=7.49 \cdot 10^{-3}</math> mol/min</b>						
CH <sub>4</sub>	32	1.33	0.74			
CO	26	1.08	0.64			
CO <sub>2</sub>	25	1.04	0.69			

**Πίνακας V-2:** Δεδομένα παροχής και σύστασης του διελθόντος και του συγκρατηθέντος ρεύματος σε δυαδικά αέρια

<b>ΜΕΜΒΡΑΝΗ 14</b>						
<b>A) <math>N_S=4.16 \cdot 10^{-3}</math> mol/min &amp; <math>N_F=5.41 \cdot 10^{-3}</math> mol/min</b>						
<b>H<sub>2</sub>/X</b>	<b>ΔΙΕΛΘΟΝ ΠΕΥΜΑ</b>			<b>ΣΥΓΚΡΑΤΗΘΕΝ ΠΕΥΜΑ</b>		
	<b>Q<sub>P</sub></b> (mol/min)	<b>N<sub>P</sub> * 10<sup>3</sup></b> (mL/min)	<b>Y<sub>H<sub>2</sub>P</sub></b>	<b>Q<sub>P</sub></b> (mol/min)	<b>N<sub>R</sub> * 10<sup>3</sup></b> (mL/min)	<b>Y<sub>H<sub>2</sub>R</sub></b>
CH <sub>4</sub>	31	1.29	0.67			
CO	26	1.08	0.63			
CO <sub>2</sub>	26	1.08	0.65			
<b>B) <math>N_S=4.16 \cdot 10^{-3}</math> mol/min &amp; <math>N_F=6.24 \cdot 10^{-3}</math> mol/min</b>						
CH <sub>4</sub>	35	1.46	0.66			
CO	34	1.42	0.65			
CO <sub>2</sub>	32	1.33	0.64			
<b>Γ) <math>N_S=4.16 \cdot 10^{-3}</math> mol/min &amp; <math>N_F=7.49 \cdot 10^{-3}</math> mol/min</b>						
CH <sub>4</sub>	42	1.75	0.66			
CO	38	1.58	0.63			
CO <sub>2</sub>	38	1.58	0.65			

## 2. Βαθμός Διαχωρισμού Δυαδικών Μιγμάτων σε Μεμβράνες Ανοδικής Αλούμινας

**Πίνακας V-3:** Βαθμός διαχωρισμού  $\alpha_{H_2X}$  δυαδικών μιγμάτων σε μεμβράνες ανοδικής αλούμινας για διάφορες συστάσεις τροφοδοσίας

<b><u>Τιμές <math>\alpha_{H_2X}</math> από πειραματικές μετρήσεις διαχωρισμού μιγμάτων αερίων</u></b>												
	<b>ΜΕΜΒΡΑΝΗ 2</b>				<b>ΜΕΜΒΡΑΝΗ 3</b>		<b>ΜΕΜΒΡΑΝΗ 5</b>			<b>ΜΕΜΒΡΑΝΗ 7</b>		
$\Delta P^{(1)}$	<b>0.6</b>	<b>0.8</b>	<b>1.3</b>	<b>1.9</b>	<b>1.3</b>	<b>1.8</b>	<b>1</b>	<b>1.5</b>	<b>1.9</b>	<b>1</b>	<b>1.5</b>	<b>1.9</b>
<b><u>Αέρια</u></b>	$Y_{H_2F} / Y_{XF} = 0.5/0.5 = 1$											
H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	1.78	1.94	2.13	1.70	2.45	2.45	2.03	2.03	1.86	1.33	1.27	1.13
H <sub>2</sub> /CO	1.70	1.86	1.50	1.63	2.23	2.13	1.78	1.70	1.70	1.27	1.13	1.17
H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	2.13	2.13	2.45	2.13	2.45	2.23	2.13	2.45	2.13			
	$Y_{H_2F} / Y_{XF} = 0.7/0.3 = 2.33$											
H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	2.25	1.95	1.83	1.52	1.83	1.71	1.61	1.36	1.36	1.29	1.05	1.10
H <sub>2</sub> /CO	1.83	1.52	1.29	1.29	1.83	1.61	1.52	1.52	1.29	1.29	1.22	1.10
H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	1.83	2.09	1.83	1.71	1.83	1.95	1.61	1.36	1.71			
	$Y_{H_2F} / Y_{XF} = 0.8/0.2 = 4$											
H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	1.67	1.83	1.22	1.42	1.54	1.83	1.42	1.54	1.42	1.14	1.14	1.07
H <sub>2</sub> /CO	1.54	1.07	1.07	1.22	1.67	1.54	1.42	1.42	1.22	1.22	1.22	1.14
H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	1.83	2.25	3.32	1.31	1.83	2.02	1.83	1.83	1.67			

(1)  $\Delta P \cdot 10^{-5}$  (Pa) η πτώση πίεσης εκατέρωθεν της μεμβράνης

**Πίνακας V-3:** Συνέχεια

**Τιμές  $\alpha_{H_2X}$  από πειραματικές μετρήσεις διαχωρισμού μιγμάτων αερίων**

$\Delta P^{(1)}$	ΜΕΜΒΡΑΝΗ 9			ΜΕΜΒΡΑΝΗ 11			ΜΕΜΒΡΑΝΗ 16		
	0.6	1.3	1.9	0.2	0.4	0.8	0.3	0.5	0.8
<b><u>Αέρια</u></b>	$Y_{H_2F} / Y_{XF} = 0.5/0.5 = 1$								
H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	1.78	2.13	1.70	1.94	1.94	1.17	2.13	1.70	1.70
H <sub>2</sub> /CO	1.70	1.50	1.63	2.23	1.12	1.17	1.86	1.70	1.63
H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	2.13	2.45	2.13	1.94	1.22	1.08	2.13	1.94	2.23
	$Y_{H_2F} / Y_{XF} = 0.7/0.3 = 2.33$								
H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	2.25	1.83	1.52	1.71	1.05	1.05	-	-	-
H <sub>2</sub> /CO	1.83	1.29	1.29	1.83	1.10	1.10	-	-	-
H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	1.83	1.83	1.71	1.52	1.29	1.10	-	-	-
	$Y_{H_2F} / Y_{XF} = 0.8/0.2 = 4$								
H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	1.67	1.22	1.42	1.67	1.14	1.14	-	-	-
H <sub>2</sub> /CO	1.54	1.07	1.22	2.53	1.31	1.14	-	-	-
H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	1.83	3.32	1.31	-	-	-	-	-	-

(1)  $\Delta P \cdot 10^{-5}$  (Pa) η πτώση πίεσης εκατέρωθεν της μεμβράνης

### 3. Μίγματα Τριών Συστατικών

- **ΜΕΜΒΡΑΝΗ 2**

**Πίνακας V-4A:** Ανάλυση διελθόντος και συγκρατηθέντος μίγματος αερίου που προσομοιάζει αέριο σύνθεσης από αεριοποίηση (α) λιγνίτη και (β) βιομάζα

Ισχύει:  $P_s = 1.2 \cdot 10^5$  Pa και  $\Delta P = P_F - P_{Ar}$  σε όλα τα πειράματα

Επίσης:  $N_F$ ,  $N_R$  και  $N_P$  οι μοριακές παροχές (mol/min) στα ρεύματα τροφοδοσίας, συγκρατηθέντος και διελθόντος ρεύματος και  $Y_{iR}$  και  $y_{iP}$  τα αντίστοιχα μοριακά κλάσματα των διαφόρων συστατικών όπως υπολογίστηκαν από μετρήσεις στον αεριοχρωματογράφο.

<i>(α) Προσομοίωση Αερίου Σύνθεσης από Αεριοποίηση Λιγνίτη (<math>N_S = N_{Ar} = 7.49 \cdot 10^{-3}</math> mol/min)</i>												
$\Delta P \cdot 10^{-5}$ (Pa)	$N_F \cdot 10^3$ (mol/min)	$N_P \cdot 10^3$ (mol/min)	ΔΙΕΛΘΟΝ ΡΕΥΜΑ				ΣΥΓΚΡΑΤΗΘΕΝ ΡΕΥΜΑ					
			$Y_{H_2P}$	$Y_{CH_4P}$	$Y_{CO}$	$Y_{CO_2P}$	$N_R \cdot 10^3$ (mol/min)	$Y_{H_2R}$	$Y_{CH_4R}$	$Y_{CO_2R}$	$Y_{CO_2R}$	
0 (τροφοδ.)	6.24								0.58	0.08	0.22	0.12
0.45	10.30	2.35	0.65	0.08	0.21	0.07	-	-	-	-	-	-
0.8	12.49	2.70	0.73	0.08	0.16	0.03	10.49	0.56	0.07	0.23	0.13	
1	13.74	2.75	0.76	0.05	0.16	0.03	11.45	-	-	-	-	
1.7	18.11	3.05	0.79	0.04	0.15	0.02	11.47	0.55	0.08	0.24	0.14	
<i>(β) Προσομοίωση Αερίου Σύνθεσης από Αεριοποίηση Βιομάζας (<math>N_S = N_{Ar} = 9.99 \cdot 10^{-3}</math> mol/min)</i>												
0 (τροφοδ.)	8.32								0.40	0.09	0.27	0.24
0.3	12.49	2.31	0.56	0.10	0.24	0.10	-	-	-	-	-	-
0.8	16.65	2.41	0.65	0.06	0.19	0.09	15.82	0.39	0.08	0.29	0.24	
1	18.31	2.66	0.69	0.05	0.16	0.09	16.33	-	-	-	-	
1.7	24.14	3.31	0.63	0.07	0.16	0.13	15.62	0.38	0.09	0.29	0.24	

• **ΜΕΜΒΡΑΝΗ 11**

**Πίνακας V-4B:** Ανάλυση διελθόντος και συγκρατηθέντος μίγματος αερίου από μεμβράνη 11

(α) Μίγμα Α ( $N_S=4.99 \cdot 10^{-3}$  mol/min)

$\Delta P \cdot 10^{-5}$ (Pa)	$N_F \cdot 10^3$ (mL/min)	ΔΙΕΛΘΟΝ ΠΡΕΥΜΑ				ΣΥΓΚΡΑΤΗΘΕΝ ΠΡΕΥΜΑ			
		$N_P \cdot 10^3$ (mL/min)	$Y_{H_2P}$	$Y_{CO_P}$	$Y_{CO_2P}$	$N_R \cdot 10^3$ (mL/min)	$Y_{H_2R}$	$Y_{CO_R}$	$Y_{CO_2R}$
0 (τροφοδ.)	4.16						0.45	0.30	0.25
0.2	5.83	0.95	0.58	0.22	0.19	4.95	0.43	0.32	0.25
0.4	6.66	2.22	0.56	0.22	0.21	4.16	0.39	0.34	0.27
(β) Μίγμα Β ( $N_S=4.99 \cdot 10^{-3}$ mol/min)									
0 (τροφοδ.)	4.16						0.60	0.25	0.15
0.2	5.83	0.79	0.74	0.19	0.07	4.58	0.56	0.27	0.17
0.4	6.66	2.26	0.71	0.19	0.10	4.16	0.54	0.28	0.18

• **ΜΕΜΒΡΑΝΗ 16**

**Πίνακας V-4Γ:** Ανάλυση διελθόντος και συγκρατηθέντος μίγματος αερίου από μεμβράνη 16

(α) Μίγμα Α ( $N_S=4.99 \cdot 10^{-3}$  mol/min)

$\Delta P \cdot 10^{-5}$ (Pa)	$N_F \cdot 10^3$ (mL/min)	ΔΙΕΛΘΟΝ ΠΡΕΥΜΑ				ΣΥΓΚΡΑΤΗΘΕΝ ΠΡΕΥΜΑ			
		$N_P \cdot 10^3$ (mL/min)	$Y_{H_2P}$	$Y_{CO_P}$	$Y_{CO_2P}$	$N_R \cdot 10^3$ (mL/min)	$Y_{H_2R}$	$Y_{CO_R}$	$Y_{CO_2R}$
0 (τροφοδ.)	4.16						0.45	0.30	0.25
0.3	6.24	1.13	0.60	0.21	0.19	5.06	0.42	0.32	0.26
0.5	7.08	1.63	0.62	0.22	0.16	5.32	0.42	0.31	0.27
(β) Μίγμα Β ( $N_S=4.99 \cdot 10^{-3}$ mol/min)									
0 (τροφοδ.)	4.16						0.60	0.25	0.15
0.3	6.24	1.32	0.72	0.19	0.09	5.24	0.58	0.26	0.54
0.5	7.08	1.94	0.72	0.19	0.09	5.06	0.57	0.27	0.16



#### 4. Δεδομένα $Se$ , $R_{H_2P}$ , $\lambda_P$ και $S_D$ σε μεμβράνες ανοδικής αλούμινας

**Πίνακας V-5:** Δεδομένα εκλεκτικότητας  $Se$ , βαθμού ανάκτησης  $H_2$  στο διεθθόν ρεύμα  $R_{H_2P}$ , κλάσματος  $\lambda_P$  της τροφοδοσίας που διέρχεται από τη μεμβράνη και δείκτη αποτελεσματικότητας διαχωρισμού  $S_D$  για κάθε ζεύγος αερίου  $H_2/X$ ,  $X$ :  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , από πειραματικά δεδομένα διαχωρισμού δυαδικών μιγμάτων. Η μοριακή παροχή φέροντος αερίου σε όλα τα πειράματα είναι  $4.99 \cdot 10^{-3}$  mol/min. Σε όλα τα πειράματα ισχύει  $y_{H_2F} = 0.7$

##### ΜΕΜΒΡΑΝΗ 2

$\Delta P \cdot 10^{-5}$ (Pa)	$CH_4$				$H_2X, X:$ $CO$				$CO_2$			
	$Se$	$\lambda_P$	$R_{H_2P}$	$S_D$	$Se$	$\lambda_P$	$R_{H_2P}$	$S_D$	$Se$	$\lambda_P$	$R_{H_2P}$	$S_D$
0.5	0.82	0.11	0.13	0.21	0.78	0.06	0.07	0.18	0.83	0.08	0.10	0.20
1.3	0.81	0.15	0.17	0.23	0.75	0.13	0.14	0.19	0.81	0.10	0.11	0.20
1.8	0.78	0.21	0.24	0.23	0.75	0.16	0.18	0.19	0.80	0.13	0.15	0.21

##### ΜΕΜΒΡΑΝΗ 3

0.5												
1.3	0.81	0.08	0.09	0.19	0.81	0.09	0.10	0.20	0.81	0.06	0.07	0.19
1.8	0.80	0.11	0.12	0.20	0.79	0.11	0.12	0.20	0.82	0.08	0.10	0.20

##### ΜΕΜΒΡΑΝΗ 5

1	0.79	0.07	0.08	0.19	0.78	0.05	0.06	0.18	0.79	0.03	0.04	0.17
1.5	0.76	0.11	0.12	0.19	0.78	0.11	0.12	0.20	0.76	0.09	0.10	0.18
1.9	0.76	0.17	0.19	0.20	0.75	0.13	0.14	0.19	0.80	0.13	0.15	0.21

##### ΜΕΜΒΡΑΝΗ 7

1	0.75	0.35	0.38	0.23	0.75	0.19	0.20	0.20				
1.5	0.71	0.33	0.33	0.17	0.74	0.27	0.29	0.20				
1.9	0.72	0.30	0.31	0.18	0.72	0.27	0.28	0.18				

##### ΜΕΜΒΡΑΝΗ 9

1	0.80	0.09	0.11	0.20	0.80	0.10	0.12	0.20				
1.5	0.78	0.13	0.15	0.20	0.79	0.12	0.14	0.20				
1.9	0.78	0.14	0.15	0.20	0.79	0.14	0.15	0.21				

##### ΜΕΜΒΡΑΝΗ 11

0.3	0.80	0.21	0.25	0.25	0.80	0.15	0.17	0.22	0.78	0.13	0.15	0.20
0.5	0.71	0.34	0.34	0.17	0.72	0.32	0.32	0.19	0.75	0.30	0.32	0.22
0.8	0.71	0.43	0.44	0.18	0.72	0.42	0.43	0.19	0.72	0.40	0.41	0.19

**Πίνακας V-5:** Συνέχεια. Σε όλα τα πειράματα ισχύει  $y_{H_2F}=0.8$

$\Delta P \cdot 10^{-5}$ (Pa)	CH <sub>4</sub>				H <sub>2</sub> X, X: CO				CO <sub>2</sub>			
	Se	$\lambda_P$	$R_{H_2P}$	$S_D$	Se	$\lambda_P$	$R_{H_2P}$	$S_D$	Se	$\lambda_P$	$R_{H_2P}$	$S_D$
	0.5	0.88	0.12	0.13	0.40	0.85	0.11	0.11	0.38	0.90	0.07	0.07
1.3	0.83	0.16	0.17	0.38	0.81	0.12	0.13	0.36	0.85	0.11	0.12	0.38
1.8	0.85	0.24	0.26	0.41	0.83	0.19	0.19	0.38	0.84	0.14	0.15	0.38
<b>ΜΕΜΒΡΑΝΗ 2</b>												
<b>MEMBRANE 3</b>												
0.5												
1.3	0.86	0.08	0.08	0.38	0.87	0.10	0.10	0.39	0.88	0.07	0.07	0.38
1.8	0.88	0.11	0.12	0.40	0.86	0.11	0.12	0.39	0.89	0.09	0.10	0.39
<b>MEMBRANE 5</b>												
1	0.85	0.05	0.05	0.37	0.85	0.09	0.09	0.38	0.88	0.04	0.04	0.37
1.5	0.86	0.12	0.13	0.39	0.85	0.12	0.12	0.38	0.88	0.10	0.11	0.39
1.9	0.85	0.11	0.12	0.38	0.83	0.10	0.10	0.37	0.87	0.08	0.09	0.38
<b>MEMBRANE 7</b>												
1	0.82	0.18	0.19	0.37	0.83	0.20	0.20	0.38				
1.5	0.82	0.33	0.34	0.39	0.83	0.28	0.29	0.39				
1.9	0.81	0.31	0.31	0.37	0.80	0.27	0.27	0.36				
<b>MEMBRANE 11</b>												
0.3	0.87	0.21	0.23	0.42	0.91	0.15	0.18	0.43				
0.5	0.82	0.32	0.33	0.39	0.84	0.32	0.34	0.41				
0.8	0.82	0.42	0.43	0.39	0.82	0.41	0.42	0.39				



