



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των
Υλικών

**Υπολογιστική Μελέτη της Θερμοδυναμικής της
Ρόφησης Νερού σε Νέα Μεταλλοργανικά Υλικά
και Εφαρμογές σε Κύκλα Ηλιακής Ψύξης και
Θέρμανσης**

Διπλωματική Εργασία
Προκόπου Γεωργία-Ιωάννα

Επιβλέπων Καθηγητής
Γεώργιος Κ. Παπαδόπουλος

Αθήνα 2021

*Στους γονείς μου
Βασίλη και Ευαγγελία*

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής εργασίας κ. Γεώργιο Κ. Παπαδόπουλο για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με αυτό το θέμα. Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Παναγιώτη Δ. Κολοκάθη για την καθοδήγησή του, την πολύτιμη βοήθειά του, καθώς και για και το ευχάριστο εργασιακό περιβάλλον που δημιούργησε. Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου για την υποστήριξη τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Προκόπου Γεωργία Ιωάννα

Περίληψη

Ένα από τα κρισιμότερα ζητήματα σήμερα, είναι η περιορισμένη χρήση πράσινης ενέργειας και οι ως εκ τούτου συνεπαγόμενες περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Στα πλαίσια της κάλυψης των ενεργειακών αναγκών για κλιματισμό, σε επίπεδο οικιακής και βιομηχανικής χρήσης, μια από τις πολλά υποσχόμενες τεχνολογίες με βάση την ηλιακή θερμότητα και τα βιομηχανικά απαέρια είναι η μηχανική προσρόφησης (adsorption engineering), με ειδικό ενδιαφέρον στα συστήματα ρόφησης στερεού-ρευστού. Τα τελευταία χρόνια έχει εμφανιστεί μια νέα κατηγορία υβριδικών ανόργανων-οργανικών πορωδών υλικών, τα Μεταλλοργανικά Πλαίσια (Metalorganic Frameworks: MOF), τα οποία συγκαταλέγονται στις πλέον σημαντικές κατηγορίες προσροφητικών υλικών λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς τους σε σύγκριση με τα συμβατικά πορώδη μέσα.

Στην διπλωματική μου εργασία, η οποία εκπονήθηκε στο εργαστήριο ENGIMATER, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, ανακατασκευάστηκε μέσω Η/Υ το MOF CAU-10-H, του οποίου η σύνθεση έγινε στο Christian-Albrechts-University, και μελετήθηκε μέσω μοριακών προσομοιώσεων Monte Carlo στο Μέγα Κανονικό Στατιστικό Σύνολο Gibbs, η θερμοδυναμική της ρόφησης νερού. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν δύο διαμορφώσεις του CAU-10-H, οι οποίες διαφέρουν ως προς τη θέση των βενζολικών δακτυλίων στη δομική του μήτρα, και εκτιμήθηκε η επίδρασή τους στη ροφητική συμπεριφορά του υλικού. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τις προσομοιώσεις, οδήγησαν στην πρόβλεψη των ισοθέρμων καμπυλών ρόφησης και των ισοστερικών γραμμών του ροφημένου νερού, και στον υπολογισμό των ισοστερικών θερμοτήτων. Επίσης έγιναν συγκρίσεις, μεταξύ των δύο διαμορφώσεων του CAU-10-H, μεταξύ του CAU-10-H και πειραματικών αποτελεσμάτων, καθώς και προηγούμενων υπολογιστικών αποτελεσμάτων της ερευνητικής ομάδας μας. Επιπλέον, το CAU-10-H συγκρίθηκε ως προς την ενθαλπία ρόφησης, με ομόλογες δομές όπως το CAU-10-NO₂. Τέλος, συγκρινόμενο με βιβλιογραφικά αποτελέσματα για το SAPO-34, το σύστημα νερού-CAU-10-H παρουσιάζει υψηλότερη πίεση ισορροπίας κορεσμού σε νερό, ικανοποιητικότερο ωφέλιμο εύρος λειτουργίας για θερμοδυναμικά κύκλα, και χαμηλότερη θερμοκρασία αναγέννησης. Τέλος, καθορίστηκε το εύρος θερμοκρασιών περιβάλλοντος στο οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί το συγκεκριμένο υλικό σε εφαρμογές ηλιακής ψύξης/θέρμανσης.

Abstract

Among the most critical issues nowadays is the development of eco-friendly energy sources to reduce environmental pollution. In particular, considerable attention has been paid on the design of novel energy-saving technologies, such as solid-fluid adsorption systems to cover the heat and cooling demands in the city and industry. These systems use adsorbents that must meet certain requirements. In recent years, a new class of hybrid (organic-inorganic) microporous materials, the Metal-Organic Frameworks (MOF), have been considered to be a very promising category of materials for adsorption engineering applications. In the present dissertation carried out at the ENGIMATER group of the Chemical Engineering School of NTUA, the MOF CAU-10-H, synthesized at the Christian-Albrechts-University was reconstructed, to model its capability as a sorbent for heating /cooling applications, using molecular simulations. More specifically, two structural forms of CAU-10-H, differing in the position of the benzene rings in their framework were studied and their effect on the adsorption thermodynamics of water was modeled, by conducting Monte Carlo Simulations in the Grand Canonical Ensemble. The results obtained from the simulations led to the construction of adsorption isotherms and isosteric lines, and the calculation of isothermal adsorption enthalpies. Comparisons were made between CAU-10-H and experimental results, as well as with results of previous simulations of the ENGIMATER group. Moreover, CAU-10-H was compared in terms of sorption enthalpy with homologs, such as the CAU-10-NO₂. Also, in comparison with results for SAPO-34, the CAU-10-H proved to exhibit higher loading capacity and lower regeneration temperature. Finally, the range of ambient temperatures, in which the specific material can be used, was determined.

Πίνακας περιεχομένων

1. Εισαγωγή.....	8
2. Μηχανική προσρόφησης (adsorption engineering)	9
2.1 Ορολογία	9
2.2 Θερμοδυναμικά κύκλα ψύξης/θέρμανσης	10
2.2.1 Περιγραφή βασικού κύκλου	10
2.2.2 Διάγραμμα $P - T$	11
2.2.3 Προσοφητική κλίση	14
2.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα	15
2.4 Ζεύγη Προσρόφησης	16
2.4.1 Κριτήρια Επιλογής	16
2.4.2 Χρησιμοποιούμενα ζεύγη προσρόφησης.....	17
2.4.2.1 Silica Gel/ H_2O	17
2.4.2.2 Zeolites/ H_2O	17
2.4.2.3 Νέα Πορώδη Υλικά.....	17
3. Μέταλλο-Οργανικά Υλικά (MOFs)	19
3.1 Χαρακτηριστικά και ιδιότητες	19
3.2 Προβλήματα MOFs για χρήση τους σε εφαρμογές προσρόφησης νερού	20
3.3 Ισόθερμες ρόφησης/εκρόφησης.....	21
3.3.1 Ταξινόμηση κατά IUPAC	21
3.3.2 Ιδανική μορφή ισόθερμης καμπύλης για εφαρμογές θερμικής μετατροπής.....	23
3.4 CAU-10-H	25
3.4.1 Δομή.....	25
3.4.2 Ιδιότητες.....	26
4. Μοριακές προσομοιώσεις	27
4.1 Μέθοδος Monte Carlo	27
4.1.1 Ολοκλήρωση Monte Carlo	27
4.1.2 Importance Sampling.....	28
4.1.3 Εισαγωγή στις στοχαστικές ανελίξεις Markov.....	28
4.1.4 Metropolis-Hastings Algorithm	30
4.2 Κώδικας Cassandra	31
4.2.1 Grand Canonical Monte Carlo.....	31

5. Υπολογιστικό Πείραμα και Μεθοδολογία	33
5.1 Παρουσίαση Προβλήματος	33
5.2 Περιγραφή του πεδίου δυνάμεων	34
5.3 Μεθοδολογία.....	35
5.3.1 Input αρχείο (*inp)	35
5.3.2 MCF αρχεία (*mcf)	39
5.3.3 Initial Configuration αρχείο	40
5.3.4 Output αρχεία	42
6.Επεξεργασία και συζήτηση αποτελεσμάτων.....	43
6.1 Διαγράμματα εξισορρόπησης	43
6.2 Ισόθερμες ρόφησης	45
6.2.1 Ισόθερμες ρόφησης πρώτης διαμόρφωσης CAU-10-H	46
6.2.2 Ισόθερμες ρόφησης δεύτερης διαμόρφωσης CAU-10-H.....	47
6.2.3 Σύγκριση δύο διαμορφώσεων του CAU-10-H	48
6.3 Ισοστερικές ενθαλπίες ρόφησης	49
6.3.1 Ισοστερικές ενθαλπίες ρόφησης της δεύτερης διαμόρφωσης του CAU-10-H και πειραματικών αποτελεσμάτων	49
6.3.2 Σύγκριση της δεύτερης διαμόρφωσης του CAU-10-H με αποτελέσματα για το CAU-10-NO ₂	52
6.3.3 Σύγκριση με αποτελέσματα προσομοίωσης για το SAPO-34 ...	53
6.4 Διαγράμματα $P - T$	55
6.4.1 Διάγραμμα $P - T$ για τη δεύτερη διαμόρφωση του CAU-10-H	56
6.4.2 Σύγκριση της δεύτερης διαμόρφωσης του CAU-10-H με αποτελέσματα προσομοίωσης για το SAPO-34	57
6.4.3 Εύρος εφαρμογής CAU-10-H	58
7. Συμπεράσματα	60
8. Βιβλιογραφία	62

1. Εισαγωγή

Από τα κρίσιμότερα παγκόσμια ζητήματα, σήμερα, είναι η παραγωγή καθαρής ενέργειας και η περιβαλλοντική ρύπανση.

Παρά το γεγονός ότι η παγκόσμια οικονομική ανάπτυξη έχει βασισθεί σε μεγάλο βαθμό στην εκμετάλλευση και τη χρήση των ορυκτών πόρων ενέργειας, τα ορυκτά καύσιμα έχουν δημιουργήσει σοβαρά οικολογικά προβλήματα, κυρίως με την αύξηση του ποσοστού των αερίων, που έχουν υψηλότερη ικανότητα εξάντλησης της στοιβάδας του όζοντος (ODP), καθώς και υψηλότερο δυναμικό θέρμανσης (GWP) στην ατμόσφαιρα. Οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs) και οι υδροχλωροφθοράνθρακες (HCFC), που χρησιμοποιούνται ευρέως στον εξοπλισμό ψύξης, κλιματισμού και αντλιών θερμότητας, είναι ένας από τους σημαντικότερους συντελεστές στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και την εξάντληση της στιβάδας του όζοντος [1]. Την ίδια στιγμή, τεράστια ποσά θερμικής ενέργειας χαμηλής ποιότητας, απελευθερώνονται απευθείας στην ατμόσφαιρα ή στα επιφανειακά ύδατα, παρόλο που έχουν μεγάλες δυνατότητες να γίνουν χρήσιμος ενεργειακός πόρος, με την προϋπόθεση της αποτελεσματικής επαναχρησιμοποίησής τους [2]. Έτσι, για να μειωθεί η κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας και να προωθηθεί η οικονομική και κοινωνική αειφόρος ανάπτυξη, είναι επιθυμητό να ανακυκλώνονται αυτές οι θερμαντικές ποσότητες χαμηλής ποιότητας και να βελτιώνεται η αποτελεσματικότητα χρήσης της ενέργειας.

Λαμβάνοντας υπόψη την περιβαλλοντική ρύπανση, όλο και περισσότερη προσοχή εστιάζεται τα τελευταία χρόνια στη μελέτη νέων, φιλικών προς το περιβάλλον συστημάτων ψύξης / θέρμανσης υψηλής απόδοσης. Ως μια από τις πολλά υποσχόμενες τεχνολογίες εξοικονόμησης ενέργειας, τα συστήματα ψύξης στερεού-αερίου έχουν αναπτυχθεί ευρέως τις τελευταίες δεκαετίες [3]. Με αυτή την τεχνολογία μπορεί να παραχθεί χρήσιμο κρύο για τον τελικό χρήστη, με βάση την επαναχρησιμοποίηση χαμηλής ποιότητας θερμότητας, όπως η βιομηχανική θερμότητα, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και τα καυσαέρια από κινητήρες. Για την λειτουργία τέτοιων συστημάτων απαιτούνται υλικά με υψηλή ικανότητα προσρόφησης, με υψηλή σταθερότητα για μεγάλο αριθμό κύκλων προσρόφησης/εκρόφησης και χαμηλές απαιτήσεις σε ενέργεια για την αναγέννησή τους.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη τέτοιων υλικών για χρήση τους στα συστήματα ψύξης, μέσω μοριακών προσομοιώσεων.

2. Μηχανική προσρόφησης (adsorption engineering)

2.1 Ορολογία

Σύμφωνα με τον ορισμό κατά IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), η ρόφηση (sorption) είναι η διεργασία κατά την οποία ένα ρευστό (sorbate) συγκεντρώνεται στην επιφάνεια (adsorption), ή εισχωρεί εντός (absorption) ενός υποστρώματος (sorbent) [4].

Το φαινόμενο της ρόφησης περιλαμβάνει ανάλογα με το είδος της διεπαφής μεταξύ προσροφητικού και προσροφημένης ουσίας τις εξής φάσεις: στερεό-αέριο, στερεό-υγρό, υγρό-υγρό, υγρό-αέριο. Η παρούσα εργασία διαλαμβάνει προσρόφηση στερεού-αερίου. Με βάση το σθένος των διαμοριακών δυνάμεων στη διεπιφάνεια των δύο φάσεων, το φαινόμενο της προσρόφησης διακρίνεται σε δύο τύπους: τη φυσική και τη χημική προσρόφηση [5].

Φυσική προσρόφηση

Οφείλεται σε διαμοριακές δυνάμεις τύπου van der Waals και ηλεκτροστατικές δυνάμεις και δεν συνεπάγεται σημαντική αλλαγή στα ηλεκτρονιακά τροχιακά των εμπλεκόμενων ειδών. Ορισμένα χαρακτηριστικά της είναι τα εξής:

- Η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων του προσροφητικού και της προσροφημένης ουσίας είναι της ίδιας τάξης μεγέθους (αλλά συνήθως μεγαλύτερη) με την ενέργεια συμπίκνωσης της προσροφημένης ουσίας.
- Το στοιχειώδες βήμα στη φυσική προσρόφηση από μια αέρια φάση δεν περιλαμβάνει ενέργεια ενεργοποίησης.
- Σε συστήματα στερεού-αερίου, σε όχι πολύ υψηλές πιέσεις, η έκταση της φυσικής προσρόφησης αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης (χημικού δυναμικού) του αερίου και μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.
- Υπό κατάλληλες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, μόρια από την αέρια φάση μπορούν να προσροφηθούν σε εκείνα που βρίσκονται σε άμεση επαφή με την επιφάνεια (προσρόφηση πολλών στρωμάτων ή πλήρωση μικροπόρων). Ποσοτική περιγραφή του φαινομένου παρέχει η ισόθερμος κατά BET [6].

Χημική Προσρόφηση

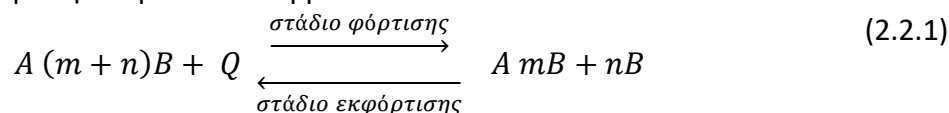
Στη χημική προσρόφηση, οι εμπλεκόμενες δυνάμεις είναι δυνάμεις σθένους του ίδιου είδους με αυτές που λειτουργούν στον σχηματισμό χημικών ενώσεων και συνήθως σχηματίζεται μόνο ένα στρώμα μορίων χημικής προσρόφησης (προσρόφηση μονοστιβάδας) [4].

Υπάρχουν ορισμένες διαφορές στις ιδιότητες των δύο ειδών προσρόφησης, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κριτήρια διαχωρισμού τους. Ένα ασφαλές κριτήριο για τον προσδιορισμό του τύπου προσρόφησης είναι το μέγεθος της εκλυόμενης θερμότητας ρόφησης υπό σταθερή πίεση, θερμοκρασία για δεδομένη επιφανειακή κάλυψη. Πιο συγκεκριμένα, η θερμότητα της φυσικής προσρόφησης είναι μικρότερη από 1 kcal/mol και αυτή της χημικής προσρόφησης είναι της τάξης των 20-50 kcal / mol [7].

2.2 Θερμοδυναμικά κύκλα ψύξης/θέρμανσης

2.2.1 Περιγραφή βασικού κύκλου

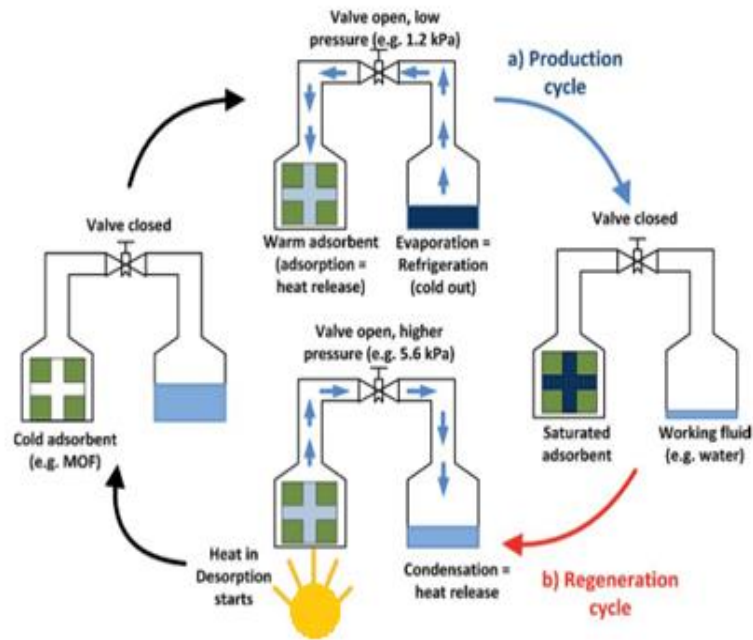
Ο μηχανισμός της φυσικής προσρόφησης στερεού-αερίου μπορεί να περιγραφεί με την παρακάτω ισορροπία:



Όπου A είναι το προσροφητικό υλικό και B είναι η προσροφημένη ουσία. Το A/B ονομάζεται ζεύγος προσρόφησης. Για τη διαδικασία της στερεάς προσρόφησης, το A (m+n)B αντιπροσωπεύει τον εμπλουτισμό του B στην επιφάνεια του A, καθώς (m+n) γραμμομόρια του B προσροφώνται [5].

Το διάγραμμα του βασικού κύκλου ψύξης προσρόφησης στερεού-αερίου φαίνεται στην Εικόνα 1. Η διεργασία οποιουδήποτε κύκλου προσρόφησης αποτελείται βασικά από δύο φάσεις, τη φάση προσρόφησης (εκφόρτιση) και τη φάση εκρόφησης (φόρτιση). Κατά τη διάρκεια της φάσης προσρόφησης, το υγρό εξατμίζεται και προσροφάται στο υλικό, απελευθερώνοντας θερμότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [8]. Κατά τη διάρκεια της αναγέννησης, ανοίγει η βαλβίδα μεταξύ της κλίνης προσρόφησης και του συμπυκνωτή [9]. Η προσροφημένη ουσία εκροφείται από το προσροφητικό υλικό χρησιμοποιώντας εξωτερική πηγή θερμότητας, εύρους θερμοκρασιών έως 140 °C. Το αέριο περνά στην υγρή φάση στον συμπυκνωτή, απελευθερώνοντας τη θερμότητα συμπύκνωσης στο περιβάλλον σε μέση θερμοκρασία. Οι τυπικές θερμοκρασίες συμπυκνωτή είναι 29°-35 °C [8].

Χρησιμοποιώντας την διεργασία της προσρόφησης, θερμότητα χαμηλής ποιότητας μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για εφαρμογές ψύξης, και αποθήκευσης για θέρμανση σε ψυχρότερες περιόδους. Κατά τη διάρκεια της περιόδου θέρμανσης (χειμώνας), το σύστημα λειτουργεί ως αντλία θερμότητας, οπότε η θερμότητα που απαιτείται στον εξατμιστή λαμβάνεται από το περιβάλλον και η θερμότητα προσρόφησης και συμπύκνωσης αποτελούν τη χρήσιμη θερμότητα. Κατά τη διάρκεια της περιόδου ψύξης (καλοκαίρι), το σύστημα λειτουργεί ως ψυκτική μηχανή οπότε η θερμότητα στον εξατμιστή αξιοποιείται ως χρήσιμο κρύο και η θερμότητα προσρόφησης και συμπύκνωσης απορρίπτονται στο περιβάλλον [10].



Εικόνα 1: Σχηματικό διάγραμμα του βασικού κύκλου ψύξης εφαρμόζοντας μηχανική προσρόφησης (adsorption engineering) σε σύστημα στερεού-ατμού [11].

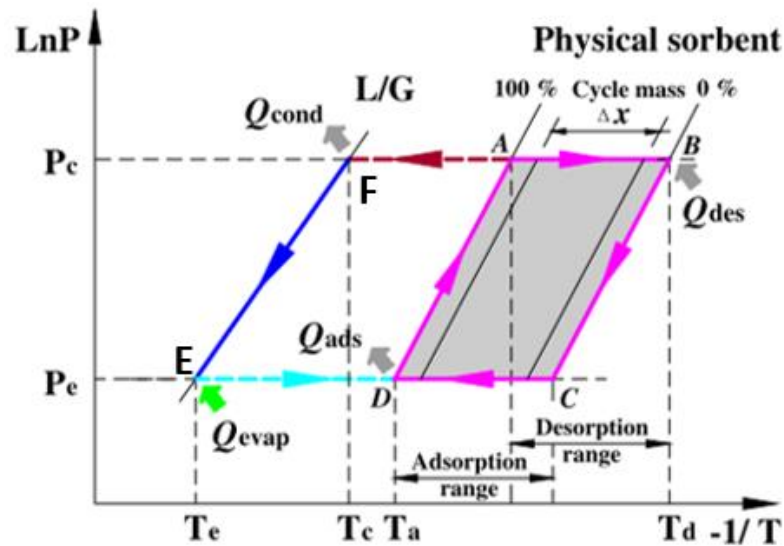
2.2.2 Διάγραμμα $P - T$

Στην εικόνα 2 παρουσιάζεται η γραφική παράσταση του κύκλου φυσικής προσρόφησης. Ως προσροφημένη ουσία θεωρείται το νερό, καθώς αυτό είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο. Η γραφική παράσταση αποτελείται από την καμπύλη κορεσμού του νερού (μπλε χρώμα) και τις ισοθερμικές γραμμές (μαύρο χρώμα). Από θερμοδυναμικής άποψης, ο όρος ισοθερμικός υποδηλώνει μια διαδικασία που λαμβάνει χώρα σε μια σταθερή ποσότητα προσροφημένου νερού (water load).

Αυτό που έχει ιδιαίτερη σημασία είναι το εφικτό water load, και πιο συγκεκριμένα η ανταλλαγή προσροφημένης ουσίας μεταξύ του κύκλου παραγωγής (προσρόφηση) και του κύκλου αναγέννησης (εκρόφηση). Αυτή η ανταλλαγή μπορεί να περιγραφεί ως η διαφορά μεταξύ της πλουσιότερης και της ασθενέστερης ισοθερμικής γραμμής του κύκλου στο διάγραμμα $P - T$. Ο κύκλος καθορίζεται από την υψηλότερη θερμοκρασία εκρόφησης (σημείο B), τη θερμοκρασία του συμπυκνωτήρα (σημείο F) και την θερμοκρασία του χώρου που πρέπει να ψυχθεί (σημείο E). Η επιλογή των αντίστοιχων επιπέδων πίεσης προσαρμόζεται στις πιθανές εφαρμογές [11].

Αφού καθοριστεί η θερμοκρασία του χώρου που θα ψυχθεί/θερμανθεί (σημείο E) και η θερμοκρασία εκρόφησης (σημείο B, βάσει των διαθέσιμων πηγών θερμότητας), προκύπτουν τα επίπεδα πιέσεων στα οποία θα πραγματοποιηθεί ο κύκλος προσρόφησης. Κατά τη φάση της προσρόφησης, αρχικά, μία ποσότητα νερού στον εξατμιστή (θερμοκρασίας T_e) μεταβαίνει στην αέρια φάση και προσροφάται στο υλικό (σημείο C). Όσο εξελίσσεται αυτή η διαδικασία και περισσότερη ποσότητα νερού εξατμίζεται και προσροφάται, μεταβαίνουμε σταδιακά από την ισοθερμική γραμμή 0% έως αυτή των 100%, όπου η μέγιστη δυνατή ποσότητα νερού έχει προσροφηθεί στο υλικό. Στη συνέχεια διατηρώντας κλειστές τις βαλβίδες, η κλίση

προσρόφησης θερμαίνεται, με αποτέλεσμα την αύξηση της πίεσης, ισοστερικά, ως το σημείο A. Με το άνοιγμα της βαλβίδας μεταξύ της κλίνης και του συμπυκνωτήρα, το προσροφημένο νερό εκροφάται από το υλικό, που δέχεται θερμότητα υψηλής θερμοκρασίας, και έτσι σταδιακά γίνεται μετάβαση από την ισοστερική γραμμή 100% έως αυτή του 0%. Το νερό που έχει εκροφηθεί επιστρέφει στην υγρή φάση στον συμπυκνωτήρα (σημείο F), όπου τέλος εκτονώνεται, ελαττώνοντας την πίεση του έως το σημείο E για να ξεκινήσει ο κύκλος από την αρχή.



Εικόνα 2: Γραφική παράσταση $\ln P - \frac{1}{T}$ του κύκλου φυσικής προσρόφησης [9].

Η παραπάνω διεργασία συνοδεύεται από μετασχηματισμούς ενέργειας κατά τη διάρκεια της προσρόφησης και της εκρόφησης. Επομένως, για την ανάλυση και το σχεδιασμό της, είναι χρήσιμο να γνωρίζουμε τόσο τις ικανότητες προσρόφησης ισορροπίας, όσο και τις $\Delta_{ads}H$ για τα συστήματα προσροφημένης ουσίας-προσροφητικού υλικού. Η ισοστερική θερμοότητα μπορεί να υπολογιστεί μέσω της εξίσωσης Clausius-Clapeyron, η οποία αποδεικνύεται ως εξής:

Θεωρώντας ένα υγρό σε κλειστό δοχείο, σε ισορροπία με τους κορεσμένους ατμούς σε stp :

$$\Delta_{vap}G = 0 \rightarrow G_g = G_l \rightarrow dG_g = dG_l \quad (2.2.2.1)$$

Όμως :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dP \rightarrow dG = -SdT + VdP \quad (2.2.2.2)$$

Από (2.2.2.1) και (2.2.2.2) προκύπτει :

$$-S_g dT + V_g dP = -S_l dT + V_l dP \rightarrow$$

$$-S_g + V_g \frac{dP}{dT} = -S_l + V_l \frac{dP}{dT} \rightarrow \quad (2.2.2.3)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_g - S_l}{V_g - V_l} \cong \frac{\Delta_{vap} S^\phi}{V_g}$$

διότι ο ειδικός όγκος του υγρού V_l θεωρείται αμελητέος σε σχέση με τον ειδικό όγκο του κορεσμένου ατμού V_g .

Όμως :

$$\Delta_{vap} S^\phi \cong \frac{\Delta_{vap} H^\phi}{T} \quad \text{και} \quad (2.2.2.4)$$

$$V_g = \frac{RT}{P} \quad (2.2.2.5)$$

Από (2.2.2.4), (2.2.2.4) και (2.2.2.5) λαμβάνεται:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H^\phi P}{RT^2} \rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{vap} H^\phi}{RT^2} \rightarrow \frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H^\phi}{RT^2} \quad (2.2.2.6)$$

Η τελευταία σχέση ολοκληρώνεται θεωρώντας ότι η $\Delta_{vap} H^\phi$ δεν μεταβάλλεται σημαντικά για σχετικά μικρές μεταβολές της θερμοκρασίας. Οπότε:

$$\frac{d \ln P}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta_{vap} H}{R} \xrightarrow{\Delta_{vap} H = \text{const}} \ln P_i = -\frac{\Delta_{vap} H}{R} \frac{1}{T_i} + C \quad [12] \quad (2.2.2.7)$$

Η παραπάνω εξίσωση ισχύει για την προσρόφηση, οπότε το $\Delta_{vap} H$ αντικαθίσταται με την ενθαλπία ρόφησης $\Delta_{ads} H$. Η διαφορική ενθαλπία της ρόφησης μπορεί να βρεθεί από τον υπολογισμό της διαφοράς της μοριακής ελεύθερης ενέργειας Gibbs, κατά τη μετατροπή, ισοθερμικά, μιας άπειρης ποσότητας, dN_G , μορίων νερού από την ροφημένη φάση $f_G(N_G, T)$ σε ατμό πίεσης P . Η εξίσωση που συνδέει σε σταθερό T , την τάση διαφυγής f , με το χημικό δυναμικό μ της προσροφημένης φάσης είναι :

$$\beta d\mu = d \ln f \quad (2.2.2.8)$$

όπου $\beta = 1/k_B T$, με k_B τη σταθερά του Boltzmann. Από την ολοκλήρωση της εξίσωσης (2.2.2.8) λαμβάνεται :

$$\beta \mu_b(P, T) - \beta \mu_G(N_G, T) = \ln \left(\frac{f_b(P, T)}{f_G(N_G, T)} \right) \quad (2.2.2.9)$$

Η διαφόριση της εξίσωσης (2.2.2.9) ως προς τη θερμοκρασία, ενώ η αντίστοιχη πίεση σε καθεμία από αυτές τις δύο καταστάσεις παραμένει σταθερή, έχει ως αποτέλεσμα την ακόλουθη σχέση :

$$-(\overline{H_G} - H_b) = \left(\frac{\partial \ln f_b}{\partial \beta} \right)_P - \left(\frac{\partial \ln f_G}{\partial \beta} \right)_{N_G} \quad (2.2.2.10)$$

όπου τα διακριτικά της μακροεντολής υποδηλώνουν μερικές μοριακές ενθαλπίες της φάσης του συστατικού. Πρέπει να σημειωθεί ότι για τη φάση ενός συστατικού, το H_b αντιπροσωπεύει ολοκληρωμένη μοριακή ποσότητα. Το αριστερό μέρος της εξίσωσης (2.2.2.10), εκφράζεται συνήθως ως ισοστερική θερμότητα (διαφορική θερμότητα εκρόφησης), $q_{st} \equiv -\Delta_{ads}H$, όπου $\Delta_{ads}H = \overline{H_G} - H_b$, είναι η διαφορική θερμότητα της ρόφησης, αρνητική στο πρόσημο. Αυτό σημαίνει ότι η ολοκληρωμένη θερμότητα της ρόφησης θα οριστεί ως $(1/N_G) \int_0^{N_G} \Delta_{ads}H dN_G$ [13].

Το $\Delta_{ads}H$ αποτελεί ένα μέτρο της θερμότητας που απελευθερώνεται κατά την προσρόφηση και ως εκ τούτου παρέχει μια προσέγγιση για την ενέργεια που απαιτείται κατά το στάδιο της αναγέννηση [14].

2.2.3 Προσοφνητική κλίση

Ο σχεδιασμός της προσοφνητικής κλίσης είναι μία σημαντική δυσκολία των αντλιών θερμότητας με προσρόφηση. Θεωρητικές μελέτες έχουν δείξει την επίδραση τόσο της κινητικής μεταφοράς της θερμότητας, όσο και της μάζας στην απόδοση του συστήματος και έτσι απαιτείται ειδικός σχεδιασμός για τον έλεγχο τους. Δεδομένου ότι η θερμική αγωγιμότητα των προσοφνητικών υλικών είναι γενικά χαμηλή, η θερμότητα μεταφέρεται αργά μέσω της προσοφνητικής κλίσης, καθώς επίσης και ο χρόνος που απαιτείται για τη διαδικασία της προσρόφησης και εκρόφησης γίνεται μεγαλύτερος. Η μεταφορά μάζας εξαρτάται από τη ροή της προσοφνημένης ουσίας μέσω της κλίσης (ροή μεταξύ σωματιδίων) και μέσω του προσοφνητικού (διάχυση ενδοσωματιδίων λόγω διαφορών συγκέντρωσης, μοριακής διάχυσης, διάχυσης Knudsen και διάχυσης επιφανείας) [15].

Για να προσδιοριστούν τα προφίλ θερμοκρασίας και συγκέντρωσης στην προσοφνητική κλίση, πρέπει να επιλυθούν οι εξισώσεις μεταφοράς θερμότητας και μάζας για τον προσοφνητή. Τα αποτελέσματα παράγουν σημαντικές πληροφορίες για το σχεδιασμό προσοφνητικής κλίσης και για την εκτίμηση της ικανότητας προσρόφησης [16]. Η βιβλιογραφική έρευνα δείχνει ότι ο σχεδιασμός του προσοφνητικής κλίσης μπορεί να ταξινομηθεί σύμφωνα με τη μορφή του προσοφνητικού υλικού :

Προσοφνητική κλίση χωρίς επίστρωση

Σε αυτόν τον τύπο προσοφνητικής κλίσης, χρησιμοποιούνται σφαιρίδια, κόκκοι ή προσοφνητικές ίνες. Το προσοφνητικό υλικό δεν υποβάλλεται σε επεξεργασία και χρησιμοποιείται όπως λαμβάνεται από τον κατασκευαστή. Η προσοφνημένη ουσία κινείται στα κενά μεταξύ σφαιριδίων ή κόκκων και μετά προσοφνάται στο προσοφνητικό. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν πτερύγια για να

αυξηθεί ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας στην κλίνη, ωστόσο, ο ρυθμός μεταφοράς μάζας μέσω της κλίνης βελτιώνεται κυρίως δημιουργώντας κενά στο κρεβάτι [16]. Σε αυτόν τον τύπο κλίνης έχουν χρησιμοποιηθεί ενεργές ίνες άνθρακα ως προσροφητικό υλικό. Οι ίνες ενεργού άνθρακα έχουν υψηλότερο συνολικό όγκο πόρων, επιφάνεια και ικανότητα προσρόφησης. Επιπλέον, η ισόθερμος προσρόφησης / εκρόφησης δείχνει ότι οι ίνες ενεργού άνθρακα δεν έχουν υστέρηση προσρόφησης / εκρόφησης [17].

Προσροφητική κλίνη με επίστρωση

Σε αυτόν τον τύπο προσροφητικής κλίνης, το προσροφητικό επικαλύπτεται γύρω από ένα σωλήνα, πτερύγιο ή μεταλλικό αφρό. Έτσι δημιουργείται μεταφορά θερμότητας και μάζας υψηλής ταχύτητας. Η διάχυση στο προσροφητικό θεωρείται ως ο κύριος μηχανισμός μεταφοράς μάζας, καθώς δεν υπάρχει κενό στα επικαλυμμένα προσροφητικά [16].

2.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα

Σε σύγκριση με τις συμβατικές αντλίες θερμότητας ή ψυκτικές μηχανές, η προσρόφηση στερεού-αερίου έχει ορισμένα πλεονεκτήματα. Αρχικά, τα συστήματα ψύξης/θέρμανσης με προσρόφηση στερεού-αερίου μπορούν να τροφοδοτούνται από χαμηλής ποιότητας θερμότητα ή από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και παρέχουν έτσι μεγάλο δυναμικό εξοικονόμησης ενέργειας. Επιπλέον, αυτά τα συστήματα έχουν μηδενικό ODP, καθώς και μηδενικό GWP, επειδή χρησιμοποιούν φιλικά προς το περιβάλλον ψυκτικά (όπως νερό, μεθανόλη, αμμωνία, διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο κ.λπ.) [18]. Ακόμη δεν απαιτούν κινούμενα μέρη για την κυκλοφορία υγρού εργασίας, έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής και λειτουργούν χωρίς θόρυβο και δόνηση [19].

Σε σύγκριση με τα υπάρχοντα συστήματα ψύξης/θέρμανσης με απορρόφηση υγρού-αερίου, τα συστήματα προσρόφησης στερεού-αερίου έχουν μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών εργασίας, δεν παρουσιάζουν προβλήματα με τη διάβρωση και την κρυστάλλωση διαλύματος, ενώ το σύστημα δεν απαιτεί αλλαγή των ζευγών προσροφητικού-προσροφημένης ουσίας για μεγάλο χρονικό διάστημα. Επιπλέον, αυτά τα συστήματα είναι πολύ απλά, αξιόπιστα και ουσιαστικά δεν έχουν κινούμενα μέρη, γεγονός που τα καθιστά ευέλικτα για εφαρμογή σε πιο δύσκολες τοποθεσίες [9].

Σχετικά με τον συντελεστή απόδοσης (COP) του συστήματος, αυτός αποτελεί μια βασική παράμετρο που χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της απόδοσης λειτουργίας ενός κύκλου ψύξης προσρόφησης στερεού αερίου. Μπορεί να υπολογιστεί με βάση την εξίσωση :

$$COP = \frac{Q_{cold}}{Q_{in}} \quad (2.3.1)$$

Όπου Q_{cold} το χρήσιμο κρύο και Q_{in} η θερμότητα που απαιτείται για την πραγματοποίηση του κύκλου [9]. Συνήθως είναι χαμηλός για να καταστεί οικονομικά ανταγωνιστική η διεργασία και επομένως απαιτείται σημαντική βελτίωση της απόδοσης. Για ένα σύστημα στερεάς προσρόφησης, η απόδοση λειτουργίας εξαρτάται κυρίως από το προσροφητικό ζεύγος, τη μεταφορά θερμότητας και μάζας μέσα στις κλίνες προσρόφησης και τον θερμοδυναμικό κύκλο της προσρόφησης. Επιπλέον απαιτείται υψηλή τεχνολογία και ειδικός σχεδιασμός για τη διατήρηση υψηλού κενού, ενώ τα συστήματα αυτά έχουν μεγάλο όγκο και βάρος σε σχέση με τα παραδοσιακά μηχανικά συστήματα αντλιών θερμότητας [19].

2.4 Ζεύγη Προσρόφησης

2.4.1 Κριτήρια Επιλογής

Σχετικά με το υγρό εργασίας, ιδανικά θα πρέπει να είναι μη τοξικό (φιλικό προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο), μη εύφλεκτο και θα πρέπει να έχει υψηλή ενθαλπία εξάτμισης. Σε ό,τι αφορά τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται στα συστήματα ψύξης/θέρμανσης με προσρόφηση στερεού-αερίου, αυτά διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο και καθορίζουν το εύρος εφαρμογής της συγκεκριμένης τεχνολογίας. Οι βασικές αρχές για την επιλογή κατάλληλων υλικών περιλαμβάνουν:

- Υψηλή πυκνότητα αποθήκευσης ενέργειας (W/kg ή kW/m^3)
- Θερμοκρασία αναγέννησης (φόρτισης) όσο το δυνατόν χαμηλότερη ώστε να επιτυγχάνεται υψηλότερη απόδοση
- Υψηλό ποσοστό προσρόφησης αερίου (g προσροφημένης ουσίας/ g προσροφητικού υλικού)
- Κατάλληλες ιδιότητες μεταφοράς θερμότητας και μάζας, ώστε να εξασφαλίζεται η επιθυμητή παραγωγή ισχύος
- Μέτριο εύρος πίεσης λειτουργίας, χωρίς υπερβολικές συνθήκες πίεσης και χωρίς υψηλό κενό
- Εύκολος χειρισμός
- Χαμηλή τιμή ανά kW αποθηκευμένης θερμικής ενέργειας
- Θερμική σταθερότητα και καμία υποβάθμιση [20]

Δεδομένου ότι μέρος της ενέργειας απελευθερώνεται ή εξάγεται από το περιβάλλον, η απόδοση ενός συστήματος προσρόφησης συνδέεται στενά με πολλούς παράγοντες. Οι συνθήκες φόρτισης (θερμοκρασία και πίεση φόρτισης) και οι συνθήκες εκφόρτισης (θερμοκρασία και πίεση εκφόρτισης) καθορίζουν από κοινού την πυκνότητα αποθήκευσης ενέργειας. Μεταξύ όλων των παραγόντων επίδρασης, η θερμοκρασία φόρτισης είναι η πιο σημαντική αφού υποδηλώνει την απαίτηση της πηγής θερμότητας και κατά συνέπεια το κόστος. Έτσι, υλικά προσρόφησης με υψηλή πυκνότητα αποθήκευσης ενέργειας και χαμηλές θερμοκρασίες φόρτισης φαίνονται οι πιο ελκυστικές επιλογές [5]. Επιπλέον η θερμική σταθερότητα και η μηδενική υποβάθμιση αποτελούν επίσης βασικές προϋποθέσεις για την επιλογή ενός υλικού,

καθώς απαιτείται να μην χάνει το πορώδες και τη δομή του κατά τη διάρκεια εκατοντάδων κύκλων προσρόφησης/εκρόφησης.

Στην πραγματικότητα, κανένα διαθέσιμο υλικό δεν θα μπορούσε να ικανοποιήσει όλες τις αναφερόμενες απαιτήσεις. Επομένως, οι διαθέσιμες επιλογές υλικού πρέπει να ελεγχθούν και να βελτιστοποιηθούν. Οι ιδιότητες της προσρόφησης είναι τα θεμέλια για την εύρεση κατάλληλων υλικών αποθήκευσης [20].

2.4.2 Χρησιμοποιούμενα ζεύγη προσρόφησης

2.4.2.1 Silica Gel/ H₂O

Το Silica gel είναι το πιο διαδεδομένο προσροφητικό λόγω του χαμηλού κόστους και της χαμηλής θερμοκρασίας εκρόφησης. Το βασικό μειονέκτημα με το Silica gel είναι ότι η προσρόφηση νερού συμβαίνει, κυρίως, σε πολύ υψηλές σχετικές πιέσεις, γεγονός που οδηγεί σε χαμηλή ανταλλαγή νερού εντός ενός τυπικού κύκλου, δηλαδή παρουσιάζει χαμηλή υδροφιλικότητα. Ένα άλλο μειονέκτημα είναι η ανύψωση χαμηλής θερμοκρασίας κατά τη διαδικασία προσρόφησης σε ένα περιορισμένο εύρος χωρητικότητας απορρόφησης [21]. Αυτοί οι λόγοι προκαλούν χαμηλή απόδοση αποθήκευσης για το σύστημα Silica Gel/ H₂O.

2.4.2.2 Zeolites/ H₂O

Οι ζεόλιθοι είναι κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά άλατα αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών, όπως νάτριο, κάλιο και ασβέστιο. Ο όρος μοριακά κόσκινα χρησιμοποιείται συνήθως εάν οι ζεόλιθοι είναι συνθετικοί. Οι δομές των ζεόλιθων βασίζονται ουσιαστικά στα τετραεδρικά δίκτυα πυριτίου και αλουμινίου SiO₄ και AlO₄, τα οποία πυκνώνουν κανάλια και κοιλότητες. Γενικά, οι ζεόλιθοι είναι πιο υδρόφιλοι σε σύγκριση με τα Silica Gels, γεγονός που οδηγεί στο να απαιτούνται θερμοκρασίες εκρόφησης πάνω από 150 °C ακόμη και 200 °C για εκτεταμένη αναγέννηση των υλικών, κάτι που αποτελεί σημαντικό μειονέκτημα για τη χρήση τους ως προσροφητικά υλικά [5].

2.4.2.3 Νέα Πορώδη Υλικά

Η ραγδαία πρόοδος στην επιστήμη των υλικών τις τελευταίες δεκαετίες προσφέρει μια τεράστια επιλογή νέων πορώδων στερεών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην τεχνολογία προσρόφησης στερεού-αερίου. Αρκετές νέες κατηγορίες υλικών προσρόφησης, συγκεκριμένα, τα αργιλοφωσφορικά (AlPOs) και τα πυριτικά αλουμινοφωσφορικά (SAPOs) έχουν προταθεί και διερευνηθεί. Σε αντίθεση με τους υδρόφιλους ζεόλιθους ή τα λιγότερο υδρόφιλα silica gels, αυτά τα υλικά εμφανίζουν έναν εντελώς διαφορετικό τύπο χαρακτηριστικών προσρόφησης, τις ισόθερμες σχήματος S, οι οποίες διαφέρουν αρκετά από τα συμβατικά υλικά και στις οποίες αποδίδεται η καταλληλότητα αυτών των υλικών για εφαρμογές θερμικών μετατροπών [22].

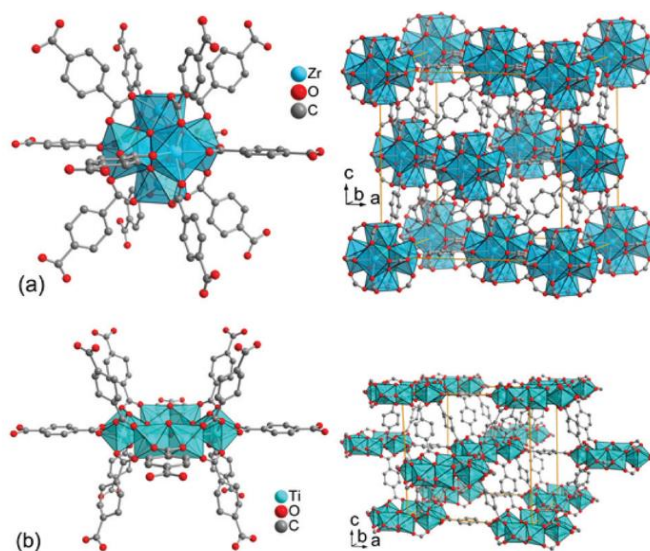
Εκτός από τα παραπάνω υλικά, έχει εμφανιστεί μια νέα κατηγορία μικροπορώδων υλικών, τα Μέταλλο-Οργανικά Υλικά (MOFs). Θεωρούνται ότι είναι μακράν η πιο ικανή κατηγορία μικροπορώδων υλικών από άποψη εσωτερικής

επιφάνειας, όγκου μικροπόρων και ικανότητας πρόσληψης νερού. Τα υλικά αυτά μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία και αναλύονται στο επόμενο κεφάλαιο.

3. Μέταλλο-Οργανικά Υλικά (MOFs)

3.1 Χαρακτηριστικά και ιδιότητες

Τα μέταλλο-οργανικά (MOFs) είναι μια κατηγορία πορώδων κρυσταλλικών υλικών. Ο όρος μεταλλοργανικό (MOF) διαδόθηκε από τους Yaghi et al. περίπου το 1995 σε σχέση με τρισδιάστατα (3D) πορώδη δίκτυα συντονισμού (PCN). Αποτελούνται από ανόργανα μεταλλικά κέντρα και οργανικούς συνδέσμους. Η πλειονότητα των μεταλλικών ιόντων είναι μέταλλα μετάπτωσης με διάφορες γεωμετρίες, λόγω των ευέλικτων αριθμών συντονισμού τους. Αυτές οι γεωμετρίες περιλαμβάνουν τετράγωνο, τετράεδρο και οκτάεδρο μεταξύ άλλων. Οι οργανικοί συνδέτες περιέχουν αλογονίδια, κυανίδια, ουδέτερα οργανικά μόρια και ανιονικά οργανικά μόρια [23].



Εικόνα 3: (a) Δομή τερεφθαλικού ζirkονίου UiO-66 [24] και (b) δομή τερεφθαλικού τιτανίου MIL-125 [25].

Λόγω του υψηλού πορώδους και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας, τα MOFs μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αποθήκευση αερίων, καθαρισμό και κατάλυση κ.λπ. Παρουσιάζουν μεγάλο βαθμό δομικής ευελιξίας και εφαρμοσιμότητας, γεγονός που τους επιτρέπει να αναδειχθούν ως η προηγμένη κατηγορία πορώδων προσροφητικών υλικών [26]. Η διαφορετική επιλογή συνδέσμων και δευτερευόντων δομικών μονάδων διευκολύνει τον έλεγχο της υδροφιλίας και της κινητικότητας προσρόφησης και επομένως την κατάλληλη αλληλεπίδραση με τα μόρια του νερού. Όμως, κάθε δομή MOF είναι διαφορετική από την άλλη. Ως εκ τούτου, τα χαρακτηριστικά προσρόφησης νερού ποικίλλουν σημαντικά. Δεδομένου ότι τα περισσότερα MOF έχουν κακή σταθερότητα νερού, ο στρατηγικός σχεδιασμός των MOF για την πραγματοποίηση των προαναφερθεισών εφαρμογών είναι επιτακτικός [27].

3.2 Προβλήματα MOFs για χρήση τους σε εφαρμογές προσρόφησης νερού

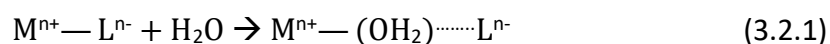
Καθώς τα MOFs περιέχουν αναπόφευκτα οργανικές οντότητες, η υδροφιλία τους είναι χαμηλή, σε σύγκριση με τα καθαρά ανόργανα υλικά προσρόφησης. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για MOFs που βασίζονται σε συνδέτες βενζολίου-καρβοξυλικού οξέος, και φαίνεται στην ισόθερμο προσρόφησης νερού, όπου η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε υψηλές σχετικές πιέσεις. Έχει αποδειχθεί ότι αυτό το πρόβλημα μπορεί να λυθεί, τουλάχιστον εν μέρει, με την εισαγωγή υδρόφιλων ομάδων στο συνδετικό μόριο, είτε χρησιμοποιώντας τροποποιημένο συνδετικό οξύ είτε με μετα-συνθετική τροποποίηση [10].

Ένα ακόμα βασικό μειονέκτημα για τα περισσότερα MOFs είναι η κακή σταθερότητα στο νερό. Δεδομένου ότι τα ανόργανα μεταλλικά κέντρα αποτελούν τον σκελετό των MOFs, η σταθερότητα τους επηρεάζεται παρουσία νερού. Μέσα από την πραγματοποίηση συνδυασμένου εικονικού και πειραματικού ελέγχου, επιστήμονες κατέληξαν πως η φύση του υλικού (συντονισμός μετάλλων, σύνθεση του οργανικού συνδέσμου) διέπει τη σχετική σταθερότητα των MOFs στο νερό. Βρέθηκε ότι το βασικό κριτήριο της σταθερότητας αποτελεί η αντοχή του δεσμού μετάλλου-συνδετήρα, πράγμα πιο σημαντικό από τη μεταλλική γεωμετρία ή το σθένος στην περίπτωση MOF που περιέχουν τρισθενή μεταλλικά κατιόντα [28]. Ωστόσο, εάν το MOF είναι ορθολογικά κατασκευασμένο, με χρήση υδατοσταθερών δευτερευουσών μονάδων ή/και με υδρόφοβους συνδέσμους, μπορεί κανείς να βελτιώσει τη σταθερότητα αυτών των υλικών στο νερό και να τα χρησιμοποιήσει για πρακτικές εφαρμογές [29].

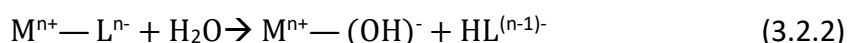
Τέλος σε αντίθεση με τα παραδοσιακά προσροφητικά, όπως οι ζεόλιθοι, το κύριο μειονέκτημα των περισσότερων MOFs μπορεί να είναι το συγκριτικά ακριβό κόστος παραγωγής τους, ωστόσο πολλά MOFs μπορεί να παρασκευάζονται σε λογικές τιμές [5].

Μηχανισμός Υποβάθμισης

Έχουν διατυπωθεί δύο κύριοι μηχανισμοί αποδόμησης των MOF που εκτίθενται σε νερό: (1) μετατόπιση συνδέτη και (2) υδρόλυση. Και οι δύο μηχανισμοί καθορίστηκαν από υπολογιστική χημεία και επιβεβαιώθηκαν πειραματικά. Η αντίδραση μετατόπισης συνδέτη περιλαμβάνει την εισαγωγή ενός μορίου νερού στον δεσμό μετάλλου-συνδέτη του πλαισίου. Αυτό οδηγεί στο σχηματισμό ενός ενυδατωμένου κατιόντος και στην απελευθέρωση ενός ελεύθερου συνδέτη, σύμφωνα με την αντίδραση :



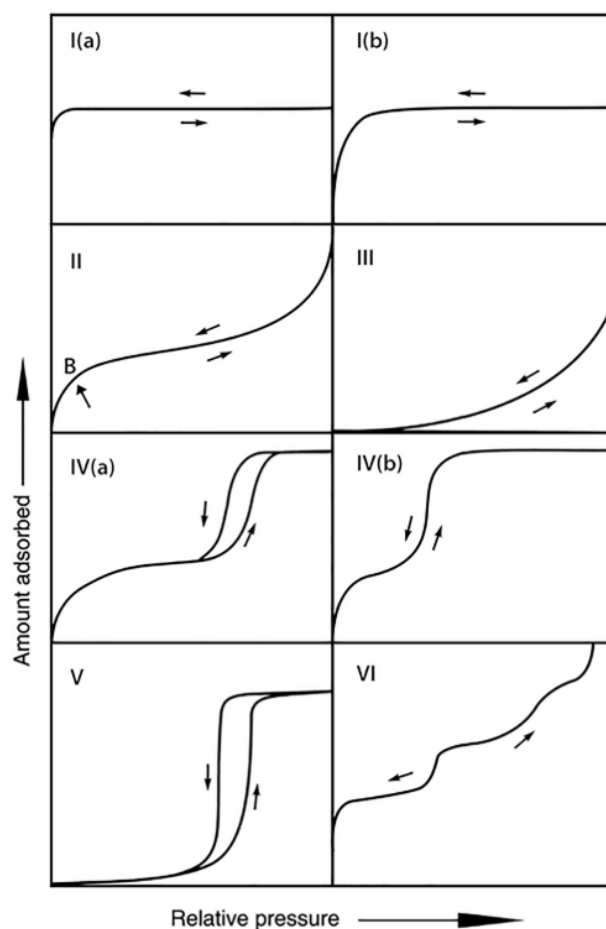
Αντιθέτως, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης υδρόλυσης, ο δεσμός μετάλλου-συνδέτη σπάει και το νερό διαχωρίζεται για να σχηματίσει ένα υδροξυλιωμένο κατιόν και έναν ελεύθερο πρωτονιωμένο συνδέτη [30] :



3.3 Ισόθερμες ρόφησης/εκρόφησης

3.3.1 Ταξινόμηση κατά IUPAC

Οι ισόθερμες προσρόφησης νερού προσεγγίζουν εξαιρετικά την απόδοση προσρόφησης των MOFs και τα σχήματα παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την καταλληλότητα των υλικών για εφαρμογές αποθήκευσης θερμότητας. Οι ισόθερμες προσρόφησης ομαδοποιούνται σε έξι τύπους κατά IUPAC (1985). Ωστόσο, λόγω της ανάπτυξης νέων χαρακτηριστικών τα τελευταία 30 χρόνια, οι αρχικές συστάσεις επαναπροσδιορίστηκαν το 2015 και η ενημερωμένη ταξινόμηση φαίνεται στην Εικόνα 4. Μεταξύ των οκτώ τύπων ισοθέρμων, οι τύποι I (a), I (b), II, III, IV (b) και VI είναι αναστρέψιμοι και δεν παρουσιάζουν υστέρηση.



Εικόνα 4: Ταξινόμηση των τύπων ισόθερμων προσρόφησης βάσει των αναθεωρημένων συστάσεων IUPAC [31].

Οι γραφικές παραστάσεις αναφέρονται σε κάποια σταθερή θερμοκρασία. Η πρόσληψη απεικονίζεται ως η ικανότητα προσρόφησης νερού (σε cm^3 νερού ανά g δείγματος), που αντικατοπτρίζει κυρίως τον όγκο των πόρων, ως συνάρτηση της σχετικής υγρασίας P/P_1 (το P_1 αντιστοιχεί στην πίεση κορεσμένου ατμού στη θερμοκρασία μέτρησης). Η χρήση σχετικών πιέσεων επιτρέπει μια ευκολότερη σύγκριση των ισόθερμων προσρόφησης που καταγράφονται σε ελαφρώς διαφορετικές θερμοκρασίες. Ο λόγος P/P_1 αυξάνεται με την αύξηση της

υδροφοβίας του πορώδους στερεού και τα πλεονεκτήματα αυτού του δείκτη είναι ότι (i) είναι ανεξάρτητος από την ικανότητα προσρόφησης νερού, (ii) είναι κανονικοποιημένος ($0 < P/P_1 < 1$) και (iii) περιγράφει αρκετά καλά τη σχετική πίεση του σημείου καμπής για ισόθερμες προσρόφησης σε σχήμα S (τύπου V) [28].

Τα μικροπορώδη MOF (πλάτος πόρων που δεν υπερβαίνει τα 2 nm) εμφανίζουν ισχυρές αλληλεπιδράσεις προσροφητικού-προσροφημένης ουσίας και έχει βρεθεί ότι παρουσιάζουν αναστρέψιμες ισόθερμες τύπου I. Η πλήρωση μικροπόρων από προσροφητικά μόρια λαμβάνει χώρα στην περιοχή χαμηλής πίεσης. Συγκεκριμένα, τα προσροφητικά με στενούς μικροπόρους, πλάτους μικρότερο από ~ 1 nm εμφανίζουν ισόθερμες τύπου I (α), ενώ τα υλικά με ευρύτερους μικροπόρους και στενούς μεσοπόρους (λιγότερο από 2,5 nm) παρουσιάζουν ισόθερμες τύπου I (β).

Οι αναστρέψιμες ισόθερμες τύπου II εμφανίζονται κυρίως λόγω της απεριόριστης μονοστρωματικής-πολυστρωματικής προσρόφησης και συνήθως βρίσκονται σε μη πορώδη ή μακροπορώδη υλικά (πλάτος πόρων μεγαλύτερο από 50 nm). Το πόσο απότομη είναι η καμπύλη στο σημείο B σχετίζεται άμεσα με τον βαθμό ολοκλήρωσης της προσρόφησης μονοστιβάδας. Μια πιο σταδιακή καμπυλότητα υποδηλώνει μια αλληλεπικάλυψη μεταξύ μονοστρωματικής και πολυστρωματικής προσρόφησης [32].

Στην περίπτωση των ισοθερμών Τύπου III, καθώς δεν υπάρχει καμπυλότητα στην περιοχή χαμηλής πίεσης, δεν είναι δυνατή η αναγνώριση του σχηματισμού μονοστιβάδων. Ο μηχανισμός χαρακτηρίζεται από σχετικά αδύναμες αλληλεπιδράσεις προσροφητικού-προσροφημένης ουσίας και τα προσροφημένα μόρια συγκεντρώνονται γύρω από τις πιο ευνοϊκές θέσεις στην επιφάνεια ενός μη πορώδους ή μακροπορώδους υλικού.

Οι ισόθερμες τύπου IV μπορούν να βρεθούν σε μεσοπορώδη MOFs, στα οποία η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε διακριτά στάδια, δηλαδή στην μονοστρωματική-πολυστρωματική προσρόφηση και την συμπύκνωση τριχοειδών. Στην περιοχή χαμηλής σχετικής πίεσης, μια ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ προσροφητικού-προσροφητικών μορίων διευκολύνει την μονοστρωματική-πολυστρωματική προσρόφηση. Στη συνέχεια, λαμβάνει χώρα η τριχοειδής συμπύκνωση, με την οποία το προσροφητικό συμπυκνώνεται σε μια υγρή φάση στους πόρους. Στην περίπτωση ισοθέρμου τύπου IV (α), η τριχοειδής συμπύκνωση συνοδεύεται από υστέρηση. Αυτό συμβαίνει όταν το πλάτος των πόρων υπερβαίνει ένα ορισμένο όριο, το οποίο εξαρτάται από την επιλογή του συστήματος προσροφητικού-προσροφημένης ουσίας και της θερμοκρασίας του. Τα προσροφητικά με μικρότερο πλάτος πόρων παρουσιάζουν εντελώς αναστρέψιμη συμπεριφορά και αντιπροσωπεύονται από ισόθερμες τύπου IV (b).

Η ισόθερμος τύπου V δείχνει υστέρηση και παρουσιάζεται σε υδρόφοβους μικροπορώδεις και μεσοπορώδεις προσροφητές. Σε χαμηλό εύρος σχετικής πίεσης, οι ισόθερμες τύπου V χαρακτηρίζονται από μια ασθενή αλληλεπίδραση προσροφητικού-προσροφημένης ουσίας. Ενώ παρατηρείται υστέρηση κατά την εκρόφηση, η πλήρωση μικροπόρων των προσροφητικών μορίων λαμβάνει χώρα σε υψηλότερη σχετική περιοχή πίεσης. Η αναστρέψιμη και σταδιακή ισόθερμος τύπου VI επιδεικνύει προσρόφηση κατά στρώμα σε μια πολύ ομοιόμορφη μη πορώδη

επιφάνεια. Το ύψος του βήματος υποδηλώνει την χωρητικότητα για κάθε προσροφημένο στρώμα και το πόσο απότομο είναι σχετίζεται με το συνδυασμό προσροφητικού-προσροφημένης ουσίας και τη θερμοκρασία [32].

3.3.2 Ιδανική μορφή ισόθερμης καμπύλης για εφαρμογές θερμικής μετατροπής

Δεν υπάρχει ακόμα διαθέσιμη κάποια εκτεταμένη θεωρητική περιγραφή για το ιδανικό σχήμα της ισόθερμης καμπύλης, για μια συγκεκριμένη εφαρμογή θερμικής μετατροπής. Ο προσδιορισμός ενός γενικού σχήματος της ισόθερμου προσρόφησης χρησιμεύει ως βασική μέτρηση για την αξιολόγηση της καταλληλότητας ενός υλικού. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι το σχήμα της ισόθερμου είναι μία από τις διάφορες παραμέτρους που επηρεάζουν την απόδοση ενός συστήματος. Για να γίνει η επιλογή του κατάλληλου υλικού, πρέπει να εξεταστούν διεξοδικά πρόσθετοι παράγοντες όπως ικανότητα αναγέννησης, μη τοξικότητα, μακροπρόθεσμη σταθερότητα, βελτιωμένη κινητική, υψηλή διάχυση και κόστος [33].

Έπειτα από μια σειρά μελετών, ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι ισόθερμες τύπου IV (a) / IV (b) / V αποτελούν την ιδανική περίπτωση για συστήματα ψύξης/θέρμανσης με προσρόφηση. Αυτό συμβαίνει επειδή το ίδιο το υλικό είναι ικανό να προσροφά σημαντική ποσότητα νερού σε ένα σχετικά στενό εύρος πιέσεων και μπορεί επίσης να αναγεννηθεί αποτελεσματικά με οριακή διαφορά πίεσης [34]. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Clausius-Clapeyron και ταυτόχρονα αναπτύχθηκε μια αναλυτική τεχνική για τον προσδιορισμό της ιδανικής θέσης του βήματος της ισόθερμης, ως συνάρτηση του συμπυκνωτή, του εξατμιστή και της θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Χρησιμοποιώντας αυτήν την τεχνική, επινοήθηκε μια μεθοδολογία για την αξιολόγηση του συντελεστή απόδοσης των υλικών από το σχήμα της ισόθερμου, της θερμότητας προσρόφησης και θερμικής χωρητικότητας.

Θεωρία της ιδανικής θέσης του βήματος για ψύξη/θέρμανση μέσω προσρόφησης

Κατά την προσρόφηση σε υλικά υπάρχουν δύο καταστάσεις λειτουργίας: η forward και η reverse λειτουργία. Στη forward λειτουργία, το προσροφητικό θα πρέπει να έχει υψηλή πρόσληψη, όταν η κλίση προσρόφησης βρίσκεται στην πιο υψηλή δυνατή εξωτερική θερμοκρασία (T_{amb}) και ο εξατμιστής βρίσκεται στην απαιτούμενη θερμοκρασία ψύξης (T_{evap}). Παράλληλα, η κλίση πρέπει να εκροφά σε μια ελάχιστη θερμοκρασία αναγέννησης (T_{Hot}), ακόμη και όταν ο συμπυκνωτής είναι στην πιο υψηλή δυνατή εξωτερική θερμοκρασία (T_{amb}). Η βελτιστοποίηση αυτών των δύο τρόπων λειτουργίας απαιτεί αντισταθμίσεις.

Για ένα σύνολο σταθερών θερμοκρασιών (T_{Hot} , T_{evap} και T_{amb}), το βέλτιστο προσροφητικό υλικό θα εκροφήσει πλήρως σε μια ελάχιστη θερμοκρασία αναγέννησης κλίσης, ενώ ο συμπυκνωτής είναι κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Παράλληλα, θα πρέπει να προσροφά πλήρως ενώ η κλίση είναι κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος και ο εξατμιστής βρίσκεται στην ψυχρή θερμοκρασία εξατμιστή.

Αυτές οι δύο απαιτήσεις για προσρόφηση και εκρόφηση μεταφράζονται σε ένα σύστημα εξισώσεων χρησιμοποιώντας τη σχέση Clausius-Clapeyron. Για την προσρόφηση απαιτείται :

$$P_{step}(T_{amb}) < P_{sat}(T_{evap}) \quad (3.3.2.1)$$

όπου το $P_{step}(T_{amb})$ είναι η πίεση του βήματος της ισόθερμης, όταν η κλίνη βρίσκεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος T_{amb} . Για την εκρόφηση απαιτείται:

$$P_{step}(T_{Hot}) > P_{sat}(T_{amb}) \quad (3.3.2.2)$$

όπου T_{Hot} είναι η θερμοκρασία του κρεβατιού κατά την αναγέννηση και ο συμπυκνωτής είναι σε θερμοκρασία T_{amb} . Καθώς η θερμοκρασία της κλίνης αυξάνεται, το βήμα θα πραγματοποιηθεί σε υψηλότερες απόλυτες πιέσεις. Αυτό μπορεί να μοντελοποιηθεί χρησιμοποιώντας τη σχέση Clausius – Clapeyron:

$$\ln \left(\frac{P_{step}(T)}{P_{step}(T_0)} \right) = \frac{h_{ads}}{R \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} \quad (3.3.2.3)$$

όπου το $P_{step}(T_0)$ είναι η πίεση του βήματος σε θερμοκρασία αναφοράς T_0 , το h_{ads} είναι η θερμότητα της προσρόφησης και το R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων. Παράλληλα, η πίεση του εξατμιστή και του συμπυκνωτή θα αλλάξει επίσης ανάλογα με τη θερμοκρασία του εξατμιστή/συμπυκνωτή σύμφωνα με τη σχέση Clausius – Clapeyron:

$$\ln \left(\frac{P_{sat}(T)}{P_{sat}(T_0)} \right) = \frac{h_{fg}}{R \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} \quad (3.3.2.4)$$

όπου h_{fg} είναι η θερμότητα της εξάτμισης. Λύνοντας τις εξισώσεις 3.3.2.1, 3.3.2.3 και 3.3.2.4, προκύπτει η ελάχιστη δυνατή θερμοκρασία του εξατμιστή:

$$T_{MinEvap} = \left[-\frac{R}{h_{fg}} \ln \left(\frac{P_{step}}{P_{sat}} \right) + \frac{1}{T_0} \left(1 - \frac{h_{Ads}}{h_{fg}} \right) + \frac{h_{Ads}}{h_{fg} T_{Amb}} \right]^{-1} \quad (3.3.2.5)$$

όπου P_{step}/P_{sat} είναι ο λόγος της πίεσης βήματος προς την πίεση κορεσμού του ψυκτικού (δηλαδή, σχετική πίεση) στο T_0 . Σε αυτή την εξίσωση θα πρέπει να χρησιμοποιούνται h_{Ads}/h_{fg} και h_{fg} , υπολογισμένα στη μέση του εύρους θερμοκρασίας λειτουργίας για την ελαχιστοποίηση σφαλμάτων από την αλλαγή των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων με τη θερμοκρασία. Αντιστοίχως, συνδυάζοντας τις εξισώσεις 3.3.2.2, 3.3.2.3 και 3.3.2.4, προκύπτει η ελάχιστη θερμοκρασία αναγέννησης της κλίνης [35]:

$$T_{MinReg} = \left[\frac{R}{h_{Ads}} \ln \left(\frac{P_{Step}}{P_{sat}} \right) + \frac{1}{T_0} \left(1 - \frac{h_{fg}}{h_{Ads}} \right) + \frac{h_{fg}}{h_{Ads} T_{Amb}} \right]^{-1} \quad (3.3.2.6)$$

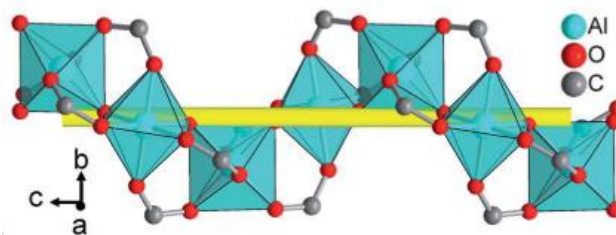
3.4 CAU-10-H

3.4.1 Δομή

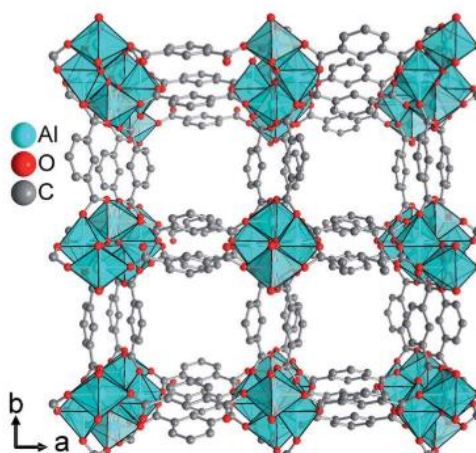
Ένα από τα πολλά υποσχόμενα MOFs για εφαρμογές ψύξης/θέρμανσης μέσω προσρόφησης είναι το CAU-10-H (CAU = Christian-Albrechts-University). Συντίθεται σύμφωνα με τη βιβλιογραφία χρησιμοποιώντας το $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ως πηγή μετάλλου και το ισοφθαλικό οξύ ως οργανικό μόριο. Έτσι, αποτελείται από ανόργανα κέντρα Al^{3+} , γεγονός που του προσδίδει χημική και θερμική σταθερότητα και το καθιστά ασφαλές, χάρη στη χαμηλή τοξικότητα των αλάτων αλουμινίου, ενώ το ρόλο του συνδετικού μορίου διαδραματίζει το 1,3-βενζολικό δικαρβοξυλικό οξύ (ισοφθαλικό οξύ ή 1,3-H2BDC), το οποίο είναι επίσης μη τοξικό και διατίθεται με χαμηλό κόστος [36].

Η δομή του CAU-10-H διαμορφώνεται από τη διασύνδεση τεσσάρων ελικοειδών αλυσίδων οκταέδρων που μοιράζονται *cis*-γωνία $\{AlO_6\}$ μέσω μορίων συνδετήρων ισοφθαλικού οξέος. Τέσσερα άτομα οξυγόνου σε κάθε πολυέδρο προέρχονται από τέσσερις διαφορετικές ομάδες καρβοξυλικού συντονισμού, ενώ δύο *cis* ιόντα υδροξειδίου προκαλούν το ελικοειδές σχήμα της ανόργανης μονάδας δόμησης. Τα οργανικά τμήματα συνδέουν κάθε αλυσίδα με τέσσερις γειτονικές ανόργανες μονάδες και έτσι σχηματίζονται τετράγωνα μονοδιάστατα κανάλια [37]. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι βενζολικοί δακτύλιοι στη δομή του CAU-10-H είναι ευκίνητοι και δεν έχουν σταθερή θέση. Αυτό μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στη συμπεριφορά που επιδεικνύει το υλικό στις εφαρμογές προσρόφησης. Λόγω του μεγέθους των καναλιών στην περιοχή των υπονανομέτρων, αυτές οι μικρές αλλαγές έχουν τεράστιο αντίκτυπο στην προσβασιμότητα των μορίων στους πόρους.

Οι γειτονικές αλυσίδες στο πλαίσιο εμφανίζουν διαφορετικούς προσανατολισμούς. Λόγω της υψηλής συμμετρίας της δομής, όλα τα συνδετικά μόρια είναι διατεταγμένα με τον ίδιο τρόπο. Τακτοποιούνται κατά ζεύγη με αποστάσεις κεντροειδούς-κεντροειδούς μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων των 3,62 (2) Å, υποδεικνύοντας π-αλληλεπιδράσεις στοίβαξης μεταξύ των αρωματικών τμημάτων. Η προκύπτουσα ελάχιστη διαγώνια απόσταση των καναλιών με βάση τις ακτίνες vdW του πλαισίου είναι περίπου 3,6 ° [37].



Εικόνα 5 : Η ανόργανη δομική μονάδα του CAU-10-H, μια τετραπλή ελικοειδής αλυσίδα πολυέδρων AlO_6 που τυλίγεται γύρω από τον τετραπλό άξονα [37].



Εικόνα 6: Η τρισδιάστατη δομή του CAU-10-H που εμφανίζει τετράγωνα μονοδιάστατα κανάλια [37].

3.4.2 Ιδιότητες

Στο CAU-10-H, τα τετράγωνα μονοδιάστατα κανάλια είναι ανοιχτά και εύκολα προσβάσιμα για πολλά μόρια αερίων και από προσομοίωση προσρόφησης ενός σημείου με μεθόδους δύναμης-πεδίου έχει υπολογιστεί θεωρητικός όγκος πόρων ίσος με $0,23 \text{ cm}^3 / \text{g}$, γεγονός που το καθιστά ελκυστική λύση για εφαρμογές προσρόφησης, χάρη στους κενούς χώρους που υπάρχουν μέσα στο υλικό [38]. Επιπλέον το αλουμίνιο, το ανόργανο κέντρο του CAU-10-H, έχει ατομική μάζα περίπου $26,98 \text{ amu}$, καθιστώντας το CAU-10-H ένα ελαφρύ υλικό.

Το CAU-10-H, συγκριτικά με άλλα MOFs, παρουσιάζει μία πολλά υποσχόμενη σταθερότητα. Πιο συγκεκριμένα δείχνει μια μικρή αναστρέψιμη δομική αλλαγή κατά την προσρόφηση και καμία απώλεια κρυσταλλικότητας ή πορώδους μετά από 700 κύκλους προσρόφησης/εκρόφησης υδρατμών, ενώ αποδείχθηκε εξαιρετικά σταθερό υπό συνθήκες εργασίας ADC με μέτρηση 10.000 κύκλων [37].

Ακόμα, η ισόθερμη προσρόφησης στο CAU-10-H έχει βρεθεί ότι παρουσιάζει μορφή σχήματος s, με το loading lift να συμβαίνει σε συγκριτικά χαμηλή σχετική πίεση ($0,15 < p/p_0 < 0,25$). Ειδικά για χρήση σε εφαρμογές αντλίας θερμότητας, η προσρόφηση σε χαμηλή σχετική τάση ατμών παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον και γι' αυτό το λόγο κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική η περαιτέρω μελέτη του συγκεκριμένου υλικού [39].

Επομένως, η υψηλή σταθερότητα σε έως 10.000 κύκλους υπό συνθήκες εργασίας, το σχεδόν τέλει σχήμα της ισόθερμης και το υψηλό loading καθιστούν το CAU-10-H το MOF με την καλύτερη απόδοση για εφαρμογές σε αντλίες θερμότητας, σε σχέση με όσα έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα.

4. Μοριακές προσομοιώσεις

Πριν εμφανιστεί η προσομοίωση μέσω υπολογιστών, υπήρχε μόνο ένας τρόπος πρόβλεψης των ιδιοτήτων μιας μοριακής ουσίας, χρησιμοποιώντας μια θεωρία που παρείχε μια κατά προσέγγιση περιγραφή αυτού του υλικού. Ωστόσο υπάρχουν πολύ λίγα συστήματα για τα οποία οι ιδιότητες ισορροπίας μπορούν να υπολογιστούν ακριβώς (παραδείγματα είναι το ιδανικό αέριο, ο αρμονικός κρύσταλλος και ορισμένα μοντέλα πλέγματος), με αποτέλεσμα, οι περισσότερες ιδιότητες των πραγματικών υλικών να προβλέπονταν κατά προσέγγιση (πχ. η εξίσωση van Der Waals για πυκνά αέρια). Επιπλέον, η γνώση για τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις όλων, εκτός από τα απλούστερα μόρια, είναι αρκετά περιορισμένη. Αυτό οδηγεί σε πρόβλημα εάν απαιτείται να ελεγχθεί η εγκυρότητα μιας συγκεκριμένης θεωρίας συγκρίνοντας απευθείας με τον πείραμα [40].

Σήμερα οι μοριακές προσομοιώσεις μέσω υπολογιστών επιτρέπουν να γίνει σύγκριση των υπολογισμένων ιδιοτήτων ενός συστήματος-μοντέλου με αυτές ενός πειραματικού συστήματος. Έτσι εάν οι δύο διαφωνούν, το μοντέλο είναι ανεπαρκές και πρέπει να βελτιωθεί η εκτίμηση για τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Επομένως οι τεχνικές μοριακής μοντελοποίησης και προσομοίωσης, όπως η κβαντική μηχανική (QM), καθώς και οι κλασικές μέθοδοι μοριακής δυναμικής με βάση το πεδίο δύναμης (MD) και Monte Carlo (MC), αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι σε σχεδόν κάθε πεδίο επιστημονικής και μηχανικής έρευνας [40]. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Markov Chain Monte Carlo που αναλύεται παρακάτω.

4.1 Μέθοδος Monte Carlo

4.1.1 Ολοκλήρωση Monte Carlo

Η μέθοδος Monte Carlo αναπτύχθηκε από τους von Neumann, Ulam και Metropolis στο τέλος του Δευτέρου Παγκοσμίου Πολέμου για τη μελέτη της διάχυσης νετρονίων σε σχάσιμα υλικά. Το όνομα Monte Carlo επιλέχθηκε εξαιτίας της εκτεταμένης χρήσης τυχαίων αριθμών στους υπολογισμούς, επινοήθηκε από τον Metropolis το 1947 και χρησιμοποιήθηκε στον τίτλο μίας δημοσίευσης που περιέγραφε την δουλειά στο Los Alamos [41].

Η μέθοδος Monte Carlo είναι ένας τύπος προσομοίωσης που βασίζεται σε επαναλαμβανόμενη τυχαία δειγματοληψία και στατιστική ανάλυση για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων. Αυτή η μέθοδος προσομοίωσης σχετίζεται πολύ στενά με τυχαία πειράματα για τα οποία το συγκεκριμένο αποτέλεσμα δεν είναι γνωστό εκ των προτέρων.

Η αρχική προσέγγιση του Monte Carlo ήταν μια μέθοδος που αναπτύχθηκε από τους φυσικούς για χρήση τυχαίων αριθμών για τον υπολογισμό των ολοκληρωμάτων. Έστω ότι πρέπει να υπολογιστεί το σύνθετο ολοκλήρωμα :

$$\int_a^b h(x)dx \quad (4.1.1.1)$$

Εάν ήταν εφικτό να αποσυντεθεί το $h(x)$ σε μια συνάρτηση $f(x)$ και μια συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας $p(x)$ που ορίζεται στο διάστημα (a, b) , τότε :

$$\int_a^b h(x)dx = \int_a^b f(x)p(x)dx = E_{p(x)}[f(x)] \quad (4.1.1.2)$$

έτσι ώστε το ολοκλήρωμα μπορεί να εκφραστεί ως η προσδοκία του $f(x)$ έναντι της πυκνότητας $p(x)$. Έτσι, εάν σχεδιάσουμε έναν μεγάλο αριθμό x_1, \dots, x_n τυχαίων μεταβλητών από την πυκνότητα $p(x)$, τότε :

$$\int_a^b h(x)dx = E_{p(x)}[f(x)] \simeq \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f(x_i) \quad (4.1.1.3)$$

Αυτό αναφέρεται ως Ολοκλήρωση Monte Carlo [41].

4.1.2 Importance Sampling

Υποθέτοντας ότι η πυκνότητα $p(x)$ προσεγγίζει περίπου την πυκνότητα (ενδιαφέροντος) $q(x)$, τότε :

$$\begin{aligned} \int f(x)q(x)dx &= \int f(x) \left(\frac{q(x)}{p(x)} \right) p(x)dx \\ &= E_{p(x)} \left[f(x) \left(\frac{q(x)}{p(x)} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.1.2.1)$$

Αυτό αποτελεί τη βάση για τη μέθοδο του importance sampling, με:

$$\int f(x)q(x)dx \simeq \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f(x_i) \left(\frac{q(x_i)}{p(x_i)} \right) \quad (4.1.2.1)$$

όπου το x_i αντλείται από την κατανομή που δίνεται από το $p(x)$ [41].

4.1.3 Εισαγωγή στις στοχαστικές ανελίξεις Markov

Θεωρείται μια στοχαστική διαδικασία, δηλαδή μία συλλογή τυχαίων μεταβλητών X_t στο χρόνο $t=0,1,\dots$ που αντιστοιχούν σε ένα εύρος διακριτών καταστάσεων $\{1,\dots,i,\dots,j\}$. Η στοχαστική διαδικασία είναι μια διαδικασία Markov, όταν η πιθανότητα μίας κατάστασης καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας είναι ίση με την πιθανότητα αυτής της κατάστασης σε χρόνο $t - 1$, δηλαδή:

$$p(X_t = i | X_0, \dots, X_{t-1}) = p(X_t = i | X_{t-1}) \quad (4.1.3.1)$$

Έτσι, για μια τυχαία μεταβλητή Markov, η μόνη πληροφορία για το παρελθόν που απαιτείται για την πρόβλεψη του μέλλοντος είναι η τρέχουσα κατάσταση της τυχαίας μεταβλητής, η γνώση των τιμών προηγούμενων καταστάσεων δεν αλλάζει την πιθανότητα μετάβασης. Μία διαδικασία Markov καλείται ομογενής, όταν η

πιθανότητα μετάβασης από την κατάσταση i σε χρόνο $t - 1$ στην κατάσταση j σε χρόνο t είναι ανεξάρτητη από το χρόνο, δηλαδή :

$$p(X_t = j | X_{t-1} = i) = p(X_{t+k} = j | X_{t-1+k} = i) = p_{ij} \quad (4.1.3.2)$$

$$\forall t \geq 1, k \geq 0$$

Επομένως η πιθανότητα μετάβασης είναι ανεξάρτητη του χρόνου, συμβολίζεται με p_{ij} και δηλώνει την πιθανότητα μετάβασης από την κατάσταση i στην κατάσταση j οποιαδήποτε χρονική στιγμή . Θεωρείται :

$$\pi_j = p(X_t = j) \quad (4.1.3.3)$$

Που υποδηλώνει την πιθανότητα η μεταβλητή να βρίσκεται στην κατάσταση j στο χρόνο t και το $\pi(t)$ υποδηλώνει τον row vector των πιθανοτήτων χώρου κατάστασης στο βήμα t . Ξεκινώντας καθορίζεται ένα αρχικό διάνυσμα $\pi(0)$. Καθώς η αλυσίδα εξελίσσεται, οι τιμές πιθανότητας εξαπλώνονται στον πιθανό χώρο καταστάσεων.

Η πιθανότητα ότι η αλυσίδα έχει τιμή κατάστασης i στο χρόνο $t + 1$ δίνεται από την εξίσωση Charman-Kolomogron :

$$\begin{aligned} \pi_i(t + 1) &= p(X_{t+1} = i) \\ &= \sum_k p(X_{t+1} = i | X_t = k) * p(X_t = k) \\ &= \sum_k p(k \rightarrow i) \pi_k(t) = \sum_k p_{ki} \pi_k(t) \end{aligned} \quad (4.1.3.4)$$

Μπορούμε να γράψουμε πιο συμπαγή τις εξισώσεις Charman-Kolomogron σε μορφή πίνακα ως εξής: ορίζεται ο πίνακας πιθανότητας μετάβασης p ως ο πίνακας του οποίου το i, j στοιχείο είναι το p_{ij} , δηλαδή η πιθανότητα μετάβασης από την κατάσταση i στην κατάσταση j . Η εξίσωση Charman-Kolomogron γίνεται :

$$\pi(t + 1) = \pi(t)p \quad (4.1.3.5)$$

Στη γενικευμένη μορφή της είναι :

$$\pi(t) = \pi(0) p^t \quad (4.1.3.6)$$

Τέλος, μια αλυσίδα Markov καλείται irreducible εάν υπάρχει ένας θετικός ακέραιος, έτσι ώστε $p_{ij}^{n_{ij}} > 0$, για όλα τα i, j . Δηλαδή, όλες οι καταστάσεις «επικοινωνούν» μεταξύ τους, καθώς μπορεί κανείς να μεταβαίνει πάντα από οποιαδήποτε κατάσταση σε οποιαδήποτε άλλη κατάσταση (αν και μπορεί να χρειαστούν περισσότερα από ένα βήματα). Παρομοίως, μια αλυσίδα λέγεται ότι είναι απεριοδική, όταν ο αριθμός των βημάτων που απαιτούνται για την κίνηση μεταξύ δύο καταστάσεων δεν απαιτείται να είναι πολλαπλάσιος από κάποιο ακέραιο.

Μια αλυσίδα Markov μπορεί να φθάσει σε μια στάσιμη κατανομή π^* , όπου ο φορέας πιθανότητας ύπαρξης σε συγκεκριμένη κατάσταση είναι ανεξάρτητος από την αρχική κατάσταση, δηλαδή :

$$\pi^* = \pi^* p \quad (4.1.3.7)$$

Με άλλα λόγια, το π^* είναι η αριστερή ιδιοτιμή που σχετίζεται με την ιδιοτιμή $\lambda = 1$ του p . Οι προϋποθέσεις για μια στατική κατανομή είναι ότι η αλυσίδα είναι irreducible και απεριοδική.

Μια επαρκής συνθήκη για μια μοναδική στάσιμη κατανομή είναι ότι η εξίσωση ισορροπίας λεπτομερής είναι (για όλα τα i και j):

$$\pi_j^* p_{ji} = \pi_i^* p_{ij}, \quad i \neq j \quad (4.1.3.8)$$

Εάν αυτό ισχύει για όλα τα i, j , η αλυσίδα Markov λέγεται ότι είναι αναστρέψιμη [41].

4.1.4 Metropolis-Hastings Algorithm

Ένα πρόβλημα με την εφαρμογή της ολοκλήρωσης Monte Carlo είναι η λήψη δειγμάτων από κάποια πολύπλοκη κατανομή πιθανότητας. Θεωρείται ότι στόχος είναι η άντληση δειγμάτων από κάποια κατανομή π_j όπου $\pi_j = b_j / B$, όπου η σταθερά κανονικοποίησης B μπορεί να μην είναι γνωστή και πολύ δύσκολο να υπολογιστεί.

Γίνεται η υπόθεση μιας διαδικασίας Markov με πίνακα πιθανότητα μετάβασης Q , που είναι ομογενής, απεριοδική και irreducible. Ξεκινώντας από την κατάσταση i , όπου $X_t = i$, βάσει του Q , γίνεται η υπόθεση μετάβασης στην κατάσταση j . Επομένως, η επόμενη κατάσταση θα είναι είτε j με πιθανότητα αποδοχής α_{ij} , είτε i , αν απορριφθεί η κατάσταση j , με πιθανότητα αποδοχής $1 - \alpha_{ij}$.

Άρα η πιθανότητα μετάβασης από την κατάσταση i στην κατάσταση j είναι :

$$p_{ij} = Q_{ij} \alpha_{ij}, \quad \text{αν } i \neq j \quad (4.1.4.1)$$

Δηλαδή είναι συνδυασμός δύο πραγμάτων: να έχει προταθεί από τον αρχικό πίνακα, πράγμα που συμβαίνει με πιθανότητα Q_{ij} και να έχει γίνει αποδεκτή, πράγμα που συμβαίνει με πιθανότητα α_{ij} . Όταν $i=j$, δηλαδή η πιθανότητα η διαδικασία να μείνει στην κατάσταση i είναι :

$$p_{ii} = Q_{ii} \alpha_{ii} + \sum_{l \neq i} Q_{li} (1 - \alpha_{il}) \quad (4.1.4.2)$$

Οπότε χρησιμοποιώντας την μικροσκοπική αντιστρεπτότητα :

$$\pi_i p_{ij} = \pi_j p_{ji}, \quad i \neq j \quad (4.1.4.3)$$

Δηλαδή :

$$\pi_i Q_{ij} \alpha_{ij} = \pi_j Q_{ji} \alpha_{ji} \quad (4.1.4.4)$$

Που θα ισχύει αν:

$$\alpha_{ij} = \frac{\pi_j Q_{ji}}{\pi_i Q_{ij}} \text{ και } \alpha_{ji} = 1 \quad (4.1.4.5)$$

Ή αν :

$$\alpha_{ij} = 1 \text{ και } \alpha_{ji} = \frac{\pi_i Q_{ij}}{\pi_j Q_{ji}} \quad (4.1.4.6)$$

Οπότε ορίζεται :

$$\alpha_{ij} = \min\left(\frac{\pi_j Q_{ji}}{\pi_i Q_{ij}}, 1\right) \quad (4.1.4.7)$$

Και αφού $\pi_j = b_j / B$, λαμβάνεται :

$$\alpha_{ij} = \min\left(\frac{b_j B Q_{ji}}{b_i B Q_{ij}}, 1\right) = \min\left(\frac{b_j Q_{ji}}{b_i Q_{ij}}, 1\right) \quad (4.1.4.8)$$

Όπου η σταθερά κανονικοποίησης δεν παίζει κανένα ρόλο στον υπολογισμό του α_{ij} . Μια γεννήτρια αριθμών επιλέγει τυχαία έναν αριθμό r στο διάστημα (0,1) και αν $r < \alpha_{ij}$, τότε $X_{t+1} = j$, αλλιώς $X_{t+1} = i$ [42].

4.2 Κώδικας Cassandra

Πρόκειται για έναν ανοιχτό και ευέλικτο κώδικα, σχεδιασμένο για χρήση από την ευρύτερη ερευνητική κοινότητα, με τη βοήθεια του οποίου μπορεί να πραγματοποιηθεί η μοριακή προσομοίωση με τη μέθοδο Monte Carlo. Είναι ικανό να προσομοιώσει οποιονδήποτε αριθμό μορίων αποτελούμενων από δακτυλίους, αλυσίδες ή και τα δύο. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προσομοίωση ενώσεων όπως μικρά οργανικά μόρια, ολιγομερή, υδατικά διαλύματα και ιοντικά υγρά [43].

Το Cassandra είναι ικανό να εκτελεί ατομικές προσομοιώσεις υγρών και ετερογενών φάσεων, όπως στερεά ή πορώδη υλικά και υποστηρίζει τα πιο συνηθισμένα στατιστικά μηχανικά σύνολα, δηλαδή τα Canonical (NVT), Isothermal-Isobaric (NPT), Grand canonical (μVT), Constant volume Gibbs (NVT -Gibbs), Constant Pressure Gibbs (NPT -Gibbs). Στην παρούσα εργασία, η οποία αφορά στη μελέτη της ρόφησης νερού σε μεταλλοργανικά πορώδη υλικά, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Grand Canonical Monte Carlo (GCMC), η οποία αναλύεται παρακάτω.

4.2.1 Grand Canonical Monte Carlo

Στο GCMC το χημικό δυναμικό μ , ο όγκος V και η θερμοκρασία T διατηρούνται σταθερά, ενώ ο αριθμός των μορίων N και της ενέργειας E μεταβάλλονται.

Η συνάρτηση επιμερισμού είναι:

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} Q(N, V, T) e^{\beta\mu N} \quad (4.2.1.1)$$

Η πιθανότητα το σύστημα να έχει N μόρια είναι:

$$p(N) = \frac{Q(N, V, T) e^{\beta\mu N}}{\Xi(\mu, V, T)} \quad (4.2.1.2)$$

Η πιθανότητα παρατήρησης μικροστατικής κατάστασης m με μόρια N_m και διαμόρφωση $q_m^{N_m}$ είναι :

$$\begin{aligned} p_m &= \frac{e^{-\beta U(q_m^{N_m})} dq^{N_m} Q(N_m, V, T) e^{\beta\mu N}}{Z(N_m, V, T) \Xi(\mu, V, T)} \\ &= \frac{e^{-\beta U_m + \beta\mu N_m} Q(1, V, T)}{\Xi(\mu, V, T)} \left[\frac{Q(1, V, T)}{Z(1, V, T)} dq \right]^{N_m} \end{aligned} \quad (4.2.1.3)$$

Η αναλογία πιθανότητας μικροστατικών καταστάσεων είναι :

$$\frac{p_m}{p_n} = e^{\beta\Delta U - \beta\mu\Delta N} \left[\frac{Q(1, V, T)}{Z(1, V, T)} dq \right]^{-\Delta N} \quad (4.2.1.4)$$

Εναλλακτικά η παραπάνω εξίσωση μπορεί να αναδιατυπωθεί για να χρησιμοποιηθεί η τάση διαφυγής f αντί για το χημικό δυναμικό μ . Η σχέση μεταξύ του f και μ είναι :

$$\mu = -k_B T \ln \left(\frac{Q(1, V, T)}{N} \right) = -k_B T \ln \left(\frac{Q(1, V, T)}{\beta f V} \right) \quad (4.2.1.5)$$

Εισάγοντας την (4.2.1.4) στην (4.2.1.5) προκύπτει :

$$\frac{p_m}{p_n} = e^{\beta\Delta U} \left[\frac{\beta f V}{Z(1, V, T)} dq \right]^{-\Delta N} \quad (4.2.1.6)$$

Οι διακυμάνσεις στον αριθμό των μορίων επιτυγχάνονται εισάγοντας και διαγράφοντας μόρια. Μια επιτυχής εισαγωγή αυξάνει τον αριθμό των μορίων από N σε $N + 1$, δηλ. $\Delta N = 1$. Μια επιτυχής διαγραφή μειώνει τον αριθμό των μορίων από N σε $N - 1$, δηλ. $\Delta N = -1$ [44].

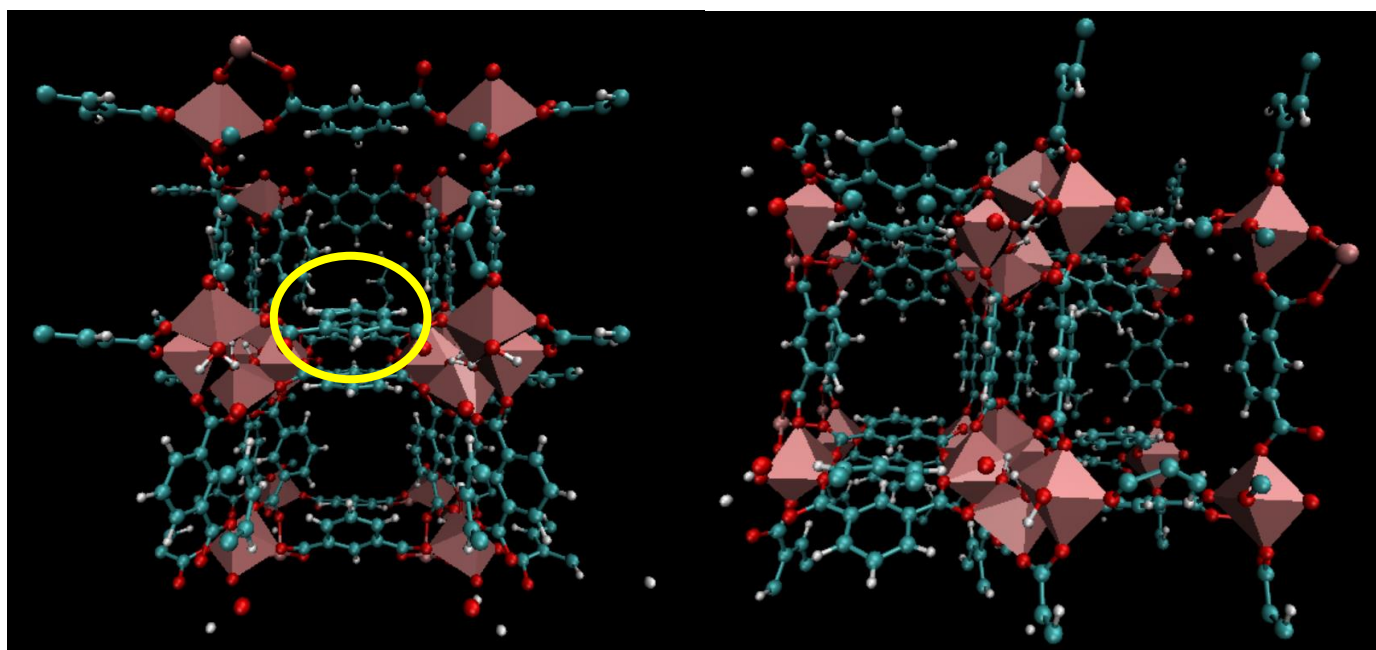
5. Υπολογιστικό Πείραμα και Μεθοδολογία

Η χρήση του κώδικα Cassandra δίνει τη δυνατότητα μελέτης του φαινομένου της προσρόφησης νερού σε μεταλλοργανικά υλικά. Πριν από την περιγραφή των βημάτων για την πραγματοποίηση της προσομοίωσης, θα πρέπει να γίνει αναφορά στο πρόβλημα με το οποίο καταπιάνεται η παρούσα διπλωματική εργασία.

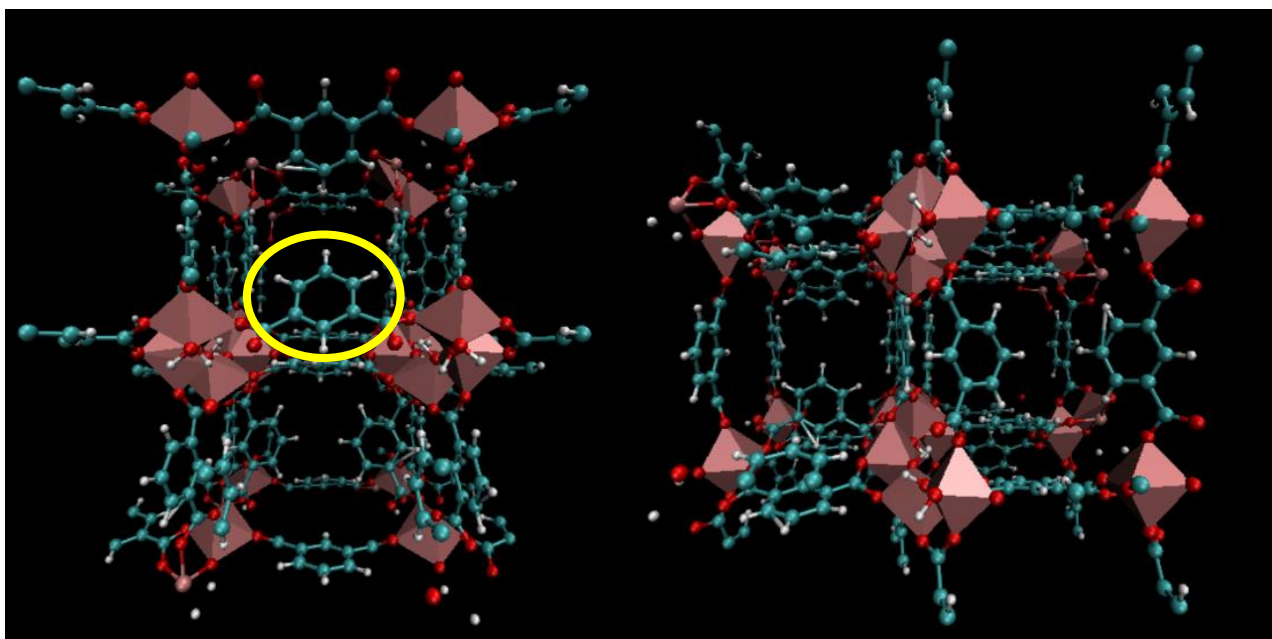
5.1 Παρουσίαση Προβλήματος

Όπως αναφέρθηκε, το CAU-10-H θεωρείται ένα από τα πολλά υποσχόμενα MOFs για χρήση του σε εφαρμογές ψύξης μέσω προσρόφησης, χάρη στα θερμοφυσικά χαρακτηριστικά του. Η δομή του περιλαμβάνει βενζολικούς δακτυλίους, οι οποίοι, όπως έχει αποδειχτεί από προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής, κινούνται γύρω από τους δεσμούς C – C των καρβοξυλικών ομάδων του συνδέσμου. Λαμβάνουν έτσι, διαμορφώσεις μεταξύ δύο ακραίων καταστάσεων, όπου στη μία η θέση των περισσότερων βενζολικών δακτυλίων είναι σχεδόν παράλληλη και στην άλλη κατακόρυφη στον άξονα του καναλιού. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να διευρύνουν ή να περιορίζουν, το πραγματικό πλάτος των καναλιών [37].

Στις εικόνες 7 και 8 παρουσιάζονται οι δύο ακραίες διαμορφώσεις του CAU-10-H.



Εικόνα 7: Διαμόρφωση CAU-10-H με παράλληλη τη θέση των βενζολικών δακτυλίων ως προς τον άξονα των καναλιών.



Εικόνα 8: Διαμόρφωση CAU-10-H με κατακόρυφη τη θέση των βενζολικών δακτυλίων ως προς τον άξονα των καναλιών.

Δεδομένου ότι η θέση των βενζολικών δακτυλίων δεν είναι συγκεκριμένη αλλά τυχαία, υπάρχει η ανάγκη για μελέτη της επίδρασης της θέσης τους στις ισόθερμες προσρόφησης νερού, πράγμα που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν οι δύο ακραίες διαμορφώσεις του CAU-10-H, οι οποίες ελήφθησαν από τη βιβλιογραφία [37]. Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν μεταξύ τους καθώς και με αποτελέσματα άλλων υλικών όπως το CAU-10-NO₂ και το SAPO-34. Επιπλέον καθορίστηκε το εύρος εφαρμογής του υλικού σε συστήματα ψύξης τους καλοκαιρινούς μήνες.

5.2 Περιγραφή του πεδίου δυνάμεων

Οι δυνάμεις που αναπτύσσονται στο σύστημα CAU-10-H και νερό είναι:

Δυνάμεις Coulomb

Τα φορτισμένα άτομα του CAU-10-H, καθώς και του νερού, αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb, σύμφωνα με την εξίσωση :

$$|F_E| = k \frac{|q_1 q_2|}{r^2} \quad (5.2.1)$$

Όπου F_E είναι η ηλεκτροστατική δύναμη, k η σταθερά του νόμου Coulomb, q_1 και q_2 τα φορτία των ατόμων και r η μεταξύ τους απόσταση [45].

Αλληλεπιδράσεις van Der Waals

Οι αλληλεπιδράσεις Van Der Waals, που είναι σχετικά ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις, αναπτύσσονται μεταξύ του προσροφητικού υλικού και του νερού. Το νερό, ως ένα μόνιμο δίπολο, πολώνει το νέφος ηλεκτρονίων του CAU-10-H (επαγόμενο δίπολο), με αποτέλεσμα να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους (δυνάμεις Debye) [46].

Η μοντελοποίηση των αδύναμων δεσμών Van Der Waals, μπορεί να πραγματοποιηθεί με ακρίβεια, κάνοντας χρήση του δυναμικού Lennard –Jones, το οποίο αποδίδει αξιόπιστες ενέργειες δεσμών και μήκη δεσμού και έχει τη μορφή :

$$V^{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad [12] \quad (5.2.2)$$

Όπου r είναι η απόσταση μεταξύ των δύο ατόμων, ε η ενεργειακή παράμετρος, που είναι το μέτρο του πόσο έντονα τα δύο σωματίδια προσελκύουν το ένα το άλλο και σ η παράμετρος μήκους που είναι η απόσταση στην οποία το διαμοριακό δυναμικό μεταξύ των δύο σωματιδίων είναι μηδέν. Το σ δείχνει το πόσο κοντά μπορούν να έρθουν δύο σωματίδια που δεν συνδέονται με κάποιο δεσμό και ως εκ τούτου αναφέρεται ως η ακτίνα van der Waals.

5.3 Μεθοδολογία

Για το επιτυχές τρέξιμο του κώδικα Cassandra V1.2 απαιτούνται ορισμένα αρχεία, τα οποία παρέχουν πληροφορίες για τα μόρια τα οποία συμμετέχουν στην προσομοίωση. Τα αρχεία αυτά είναι:

- Ένα αρχείο input (*.inp).
- Αρχεία μοριακής συνδεσιμότητας (MCF) (*.mcf), που περιέχουν πληροφορίες μοριακής συνδεσιμότητας σχετικά με δεσμούς, γωνίες, διεδρα, αναστολές και εάν το μόριο αποτελείται από θραύσματα.
- Εάν το μόριο αποτελείται από θραύσματα, τότε απαιτείται ένα αρχείο βιβλιοθήκης θραυσμάτων για καθένα από τα θραύσματα.
- Ένα αρχείο με τις αρχικές συντεταγμένες όλων των ατόμων στο σύστημα (*.xyz)

5.3.1 Input αρχείο (*.inp)

Το input αρχείο καθορίζει τις συνθήκες για την προσομοίωση και διάφορες λέξεις-κλειδιά που απαιτούνται για την προσομοίωση σε ένα δεδομένο σύνολο. Η μορφή του συγκεκριμένου αρχείου είναι καθορισμένη. Χωρίζεται σε ενότητες και κάθε ενότητα αρχίζει με μια κεφαλίδα ενότητας, που ξεκινά με ένα «#» και τελειώνει με μια κενή γραμμή. Οι ενότητες σε αυτό το αρχείο μπορούν να παρατίθενται με οποιαδήποτε σειρά, αλλά η σειρά και η μορφή των λέξεων-κλειδιών και των παραμέτρων που δίνονται σε κάθε ενότητα είναι σημαντικές.

Για κάθε ζεύγος MOF-νερού που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία, δημιουργήθηκε ένα ξεχωριστό input αρχείο. Παρακάτω αναφέρονται τα βασικά σημεία του αρχείου στα οποία δόθηκε σημασία.

Μέθοδος προσομοίωσης (Sim_Type)

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η προσομοίωση πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Grand Canonical Monte Carlo (GCMC), κατά την οποία το χημικό δυναμικό μ ,

ο όγκος V και η θερμοκρασία T διατηρούνται σταθερά, ενώ ο αριθμός των μορίων N και της ενέργειας E μεταβάλλονται.

Αριθμός ειδών (Nmr_Species)

Αναφέρεται στον συνολικό αριθμό των ειδών που συμμετέχουν στην προσομοίωση, τα οποία, στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι 2, δηλαδή το νερό και το προσροφητικό υλικό MOF.

vdW Style (VDW Style)

Σε αυτή την ενότητα καθορίζεται η απόσταση στην οποία θα σταματήσει ο υπολογισμός του δυναμικού Lennard-Jones, η οποία τέθηκε ίση με 9 Å και πρέπει να είναι μικρότερη από το μισό της κάθε διάστασης του κουτιού προσομοίωσης.

Ελάχιστη επιτρεπόμενη απόσταση (Rcutoff_Low)

Ορίζει την ελάχιστη επιτρεπόμενη απόσταση σε Å μεταξύ δύο ατόμων. Κάθε κίνηση MC που φέρνει δύο άτομα πιο κοντά από αυτήν την απόσταση, θα απορριφθεί αμέσως. Έτσι αποφεύγονται τα αριθμητικά προβλήματα που σχετίζονται με τυχαίες κινήσεις που συμβαίνουν και τοποθετούν άτομα πολύ κοντά το ένα στο άλλο, με αποτέλεσμα να έχουν έντονη απώθηση ή έλξη. Αυτή η απόσταση πρέπει να είναι μικρότερη από την ενδομοριακή απόσταση όλων των ατόμων σε ένα είδος, τα οποία δεν συνδέεται μεταξύ τους. Στην παρούσα εργασία τέθηκε ίση με 0.8 Å.

Αρχεία μοριακής συνδεσιμότητας (Molecule_Files)

Καθορίζει τον μέγιστο συνολικό αριθμό μορίων ενός δεδομένου είδους που αντιστοιχίζεται σε ένα αρχείο MCF. Στην περίπτωση του υλικού θεωρήθηκε πως αυτό αποτελείται από 1 μόριο, ενώ στην περίπτωση του νερού ο μέγιστος αριθμός καθορίστηκε ίσος με 2200 μόρια.

Πληροφορίες του simulation box (Box_Info)

Αυτή η ενότητα ορίζει παραμέτρους για το κουτί προσομοίωσης. Χρησιμοποιήθηκε 1 ορθογώνιο κουτί προσομοίωσης διαστάσεων 21.7137912 x 21.7186101 x 21.131591 Å για την πρώτη διαμόρφωση του CAU-10-H, ενώ για τη δεύτερη διαμόρφωση χρησιμοποιήθηκε επίσης 1 ορθογώνιο κουτί διαστάσεων 21.921814 x 21.90876 x 21.919161 Å, ώστε να λαμβάνονται γρήγορα και αξιόπιστα αποτελέσματα, τα οποία δεν θα επηρεάζονται από το μέγεθος του κουτιού.

Θερμοκρασία και χημικό δυναμικό (Temperature_Info and Chemical_Potential_Info)

Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν για θερμοκρασίες 294K, 300K, 308K, 313.15K και 323K. Σχετικά με τα χημικά δυναμικά, για την προσρόφηση του νερού σε MOF απαιτείται η εισαγωγή του χημικού δυναμικού του νερού στην κάθε θερμοκρασία. Το χημικό δυναμικό υπολογίστηκε για όλες τις παραπάνω θερμοκρασίες σε πίεση 102Pa, 222Pa, 460Pa, 710Pa, 934Pa, 1175Pa, 1426Pa, 1638Pa, 1893Pa και 2096Pa, ενώ για τις υψηλότερες θερμοκρασίες πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις και σε υψηλότερες πιέσεις, ώστε να προσροφηθεί νερό στο υλικό,

δεδομένου ότι η υψηλότερη θερμοκρασία δεν ευνοεί την διαδικασία της προσρόφησης.

Για τον υπολογισμό του χημικού δυναμικού ισχύει :

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (5.3.1.1)$$

Όπου $A = A(T, V, N)$ είναι η ενέργεια Helmholtz του νερού στις συνθήκες προσομοίωσης στο (μVT) σύνολο [$\exp(N\mu)$ - σταθμισμένο άθροισμα (NVT) συνόλων με N κυμαινόμενο από μηδέν έως άπειρο], που μπορεί να υπολογιστεί μέσω στατικής μηχανικής για ένα ιδανικό αέριο να δώσει :

$$A^{ig} = Nk_B T \left[\ln \left(\frac{\rho \Lambda^3}{q^{int}} \right) - 1 \right] \quad (5.3.1.2)$$

Όπου Λ είναι το μήκος κύματος de Broglie και $\rho = P/k_B T$ είναι η πυκνότητα υδρατμών σε πίεση, $P \rightarrow 0$, η οποία περιβάλλει τον φορτωμένο κρύσταλλο προσρόφησης στην ισορροπία. Έτσι λαμβάνεται :

$$\mu^{ig}(T, V) = k_B T \ln \left(\frac{\rho \Lambda^3}{q^{int}} \right) \quad (5.3.1.3)$$

Η συμβολή των πυρήνων, των ηλεκτρονίων και των δονητικών και περιστροφικών βαθμών ελευθερίας του μορίου νερού, που ενσωματώθηκαν όλα στη συνάρτηση επιμερισμού q^{int} , αγνοήθηκαν εδώ, υποδηλώνοντας ιδανικό μονοατομικό αέριο ($q^{int} = 1$). Η εξάρτηση του χημικού δυναμικού από την πίεση μπορεί να βρεθεί ολοκληρώνοντας το διαφορικό χημικό δυναμικό σε σταθερή θερμοκρασία T , $d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T dP = \underline{V} dP$, μεταξύ $P_1 \rightarrow 0$ και οποιασδήποτε άλλης πίεσης P_2 , με \underline{V} να είναι ο μοριακός όγκος του νερού σε θερμοκρασία T , οπότε προκύπτει :

$$\mu(T, P_2) - \mu^{ig}(T, P_1) = \int_{P_1}^{P_2} \underline{V} dP \quad (5.3.1.4)$$

Επαναλαμβάνοντας την ολοκλήρωση στις παραπάνω πιέσεις, μέσω των μετρούμενων χημικών δυναμικών (που υποδηλώνονται με \exp) στην θερμοκρασία T , από το NIST webbook of chemistry, και συγκρίνοντας το με την εξίσωση (5.3.1.4), λαμβάνεται:

$$\mu(T, P_2) = \mu^{ig}(T, P_1) - \mu_{exp}(T, P_1) + \mu_{exp}(T, P_2) \quad (5.3.1.5)$$

Υπενθυμίζοντας πως για συστήματα ενός συστατικού $\mu(T, P) = \frac{A(T, V, T)}{N} + P\underline{V}$ και εφαρμόζοντας για ιδανικό αέριο μέσω της εξίσωσης (5.3.1.2), τότε $\mu^{ig}(T, P) = \mu^{ig}(T, V)$ λαμβάνεται εύκολα, όπως υπαγορεύεται από τη θερμοδυναμική.

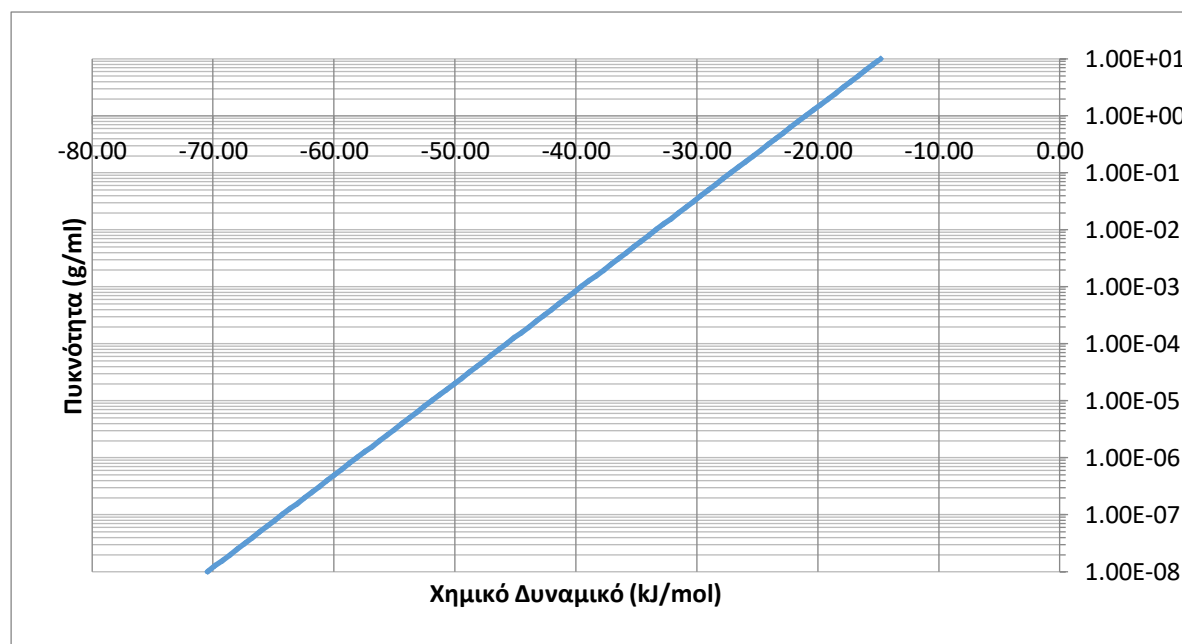
Το $\mu(T, P_2)$ είναι το χημικό δυναμικό της φάσης προσροφημένου νερού εντός του προσροφητικού υλικού στην ισορροπία, όπως επιβάλλεται από τα κριτήρια ισορροπίας Gibbs και είναι αυτό που πρέπει να οριστεί ως τιμή εισόδου στους

υπολογισμούς του Monte Carlo [47]. Οι παραπάνω υπολογισμοί έγιναν με τη βοήθεια του Microsoft Excel και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1 : Χημικά δυναμικά νερού σε θερμοκρασίες 294K, 300K, 308K, 313.15K και 323K

	T=294K	T=308K	T=313.15K	T=323K
P(Pa)	μ(kJ/mol)	μ(kJ/mol)	μ(kJ/mol)	μ(kJ/mol)
102	-53.24	-56.07	-57.12	-59.12
222	-51.34	-54.08	-55.10	-57.04
460	-49.56	-52.22	-53.20	-55.08
710	-48.50	-51.11	-52.07	-53.91
934	-47.83	-50.40	-51.35	-53.18
1175	-47.27	-49.82	-50.76	-52.56
1426	-46.79	-48.92	-50.25	-52.04
1638	-46.46	-48.97	-49.89	-51.67
1893	-46.10	-48.59	-49.52	-51.28
2096	-45.85	-48.33	-49.25	-51.01
2400	-	-47.99	-48.90	-50.64
2800	-	-47.59	-48.50	-50.23
3200	-	-	-48.15	-49.87
3600	-	-	-47.84	-49.55
4000	-	-	-	-49.27

Επιπλέον κατασκευάστηκε η γραφική παράσταση της πυκνότητας του νερού συναρτήσει του χημικού δυναμικού.



Εικόνα 9: Γραφική παράσταση πυκνότητας νερού συναρτήσει χημικού δυναμικού

Πιθανότητες κινήσεων (Move_Probability_Info)

Αυτή η ενότητα καθορίζει τις πιθανότητες που σχετίζονται με διαφορετικούς τύπους κινήσεων MC που πρέπει να εκτελεστούν κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης. Η πιθανότητα εισαγωγής ή διαγραφής ενός μορίου νερού τέθηκε ίση με 30%, η πιθανότητα περιστροφής 20% και η πιθανότητα για mass translation ίση με 20%. Η επιλογή των συγκεκριμένων πιθανοτήτων έγινε καθώς βρέθηκε πως επιταχύνουν την εξισορρόπηση του συστήματος.

Αριθμός επαναλήψεων (Simulation_Length_Info)

Αυτή η ενότητα καθορίζει τη συχνότητα με την οποία εξάγονται θερμοδυναμικές ιδιότητες και συντεταγμένες στο output αρχείο. Επιλέχθηκε η καταγραφή των αποτελεσμάτων κάθε 1000 βήματα, η καταγραφή των συντεταγμένων xyz των μορίων κάθε 500000 βήματα, ενώ ο αριθμός των συνολικών βημάτων τέθηκε ίσος με 900.000.000, ώστε να υπάρξει μεγαλύτερη ακρίβεια στα αποτελέσματα.

5.3.2 MCF αρχεία (*mcf)

Για κάθε είδος μορίου το οποίο συμμετέχει στην προσομοίωση απαιτείται ένα MCF αρχείο. Στην παρούσα εργασία δηλαδή, σε κάθε ζεύγος MOF-νερού αντιστοιχούσαν 2 MCF αρχεία, ένα για το MOF και ένα για το νερό. Σε αυτά περιέχονται οι πληροφορίες που αφορούν τις παραμέτρους του πεδίου δύναμης, τα άτομα που συμμετέχουν σε κάθε μια από τις αλληλεπιδράσεις και τη λειτουργική μορφή που χρησιμοποιείται σε κάθε πιθανή συνεισφορά. Παρακάτω αναφέρονται τα βασικά σημεία του αρχείου στα οποία δόθηκε σημασία.

Πληροφορίες για τα άτομα (Atom_Info)

Η ενότητα αυτή ξεκινά με τον αριθμό των ατόμων από τα οποία αποτελείται το μόριο. Για καθένα από αυτά τα άτομα δίνεται μία ονομασία, η ατομική μάζα σε amu και το φορτίο που φέρουν στο μόριο. Σημειώνεται πως το άθροισμα των φορτίων των ατόμων θα πρέπει να ισούται με μηδέν, λόγω της αρχής της ηλεκτροουδετερότητας του μορίου. Τα φορτία υπολογίστηκαν με την Electronegativity Equalisation Method.

Στη συνέχεια ορίζεται για κάθε άτομο ο τύπος δυναμικού για τις αλληλεπιδράσεις Van der Waals, δηλαδή «LJ» για το Lennard-Jones, «Mie» για το δυναμικό Mie ή «none» εάν ο τύπος ατόμου δεν έχει αλληλεπιδράσεις vdW. Στην παρούσα εργασία οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με χρήση του δυναμικού Lennard-Jones και επομένως ήταν απαραίτητη η γνώση της ενεργειακής παραμέτρου ϵ και της παραμέτρου μήκους σ για κάθε άτομο του CAU-10-H και του νερού.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι πίνακες για το νερό και τα υλικά που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, με τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν στο αρχείο MCF για κάθε μόριο, τα οποία ελήφθησαν από τη βιβλιογραφία [48] :

Πίνακας 2: Παράμετροι για τα άτομα του CAU-10-H

Τύπος Ατόμου	Άτομο	$\epsilon(K)$	$\sigma(\text{\AA})$	Μερικό φορτίο (e)
Al	Al	156.0	3.9110	1.7116
O1	O	78.20	3.1656	-1.1303
O2	O	48.16	3.0332	-0.5997
O3	O	48.16	3.0332	-0.5883
C1	C	47.86	3.4730	-0.1785
C3	C	47.86	3.4730	-0.2173
C4	C	47.86	3.4730	-0.0993
C5	C	47.86	3.4730	-0.0237
C6	C	47.86	3.4730	0.7103
H1	H	7.650	2.8464	0.1820
H3	H	7.650	2.8464	0.2157
H4	H	7.650	2.8464	0.1580
H7	H	0.000	0.0000	0.3574

Πίνακας 3: Παράμετροι για τα άτομα του νερού

Τύπος Ατόμου	Άτομο	$\epsilon(K)$	$\sigma(\text{\AA})$	Μερικό φορτίο (e)
O_s1	O	78.2	3.1656	-0.8476
H_s1	H	0.00	0.0000	0.4238
H_s1	H	0.00	0.0000	0.4238

Πληροφορίες για τους δεσμούς και τις γωνίες (Bond_Info and Angle_Info)

Η ενότητα Bond Info παρέχει πληροφορίες σχετικά με τον αριθμό των δεσμών σε ένα μόριο και τα άτομα που εμπλέκονται σε κάθε δεσμό μαζί με τον τύπο του δεσμού. Στην περίπτωση των MOF, τα οποία παραμένουν στη θέση τους, δεδομένου ότι είναι τα υλικά στα οποία θα πραγματοποιηθεί η προσρόφηση, η ενότητα αυτή τέθηκε ίση με 0, καθώς οι δεσμοί δεν επηρεάζουν την κινητικότητα του υλικού. Στην περίπτωση του νερού σχηματίζονται δύο δεσμοί του οξυγόνου με καθένα από τα άτομα του υδρογόνου με σταθερό μήκος δεσμού 1 Å.

Στη συνέχεια, στην ενότητα Angle_Info δίνονται οι πληροφορίες σχετικά με τις γωνίες που υπάρχουν σε κάθε είδος. Στην περίπτωση των MOF, ο αριθμός των γωνιών είναι 0, ενώ για το μόριο του νερού σχηματίζεται γωνία 109.47° μεταξύ του ατόμου του οξυγόνου που συνδέεται με τα δύο άτομα υδρογόνου.

5.3.3 Initial Configuration αρχείο

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, μελετήθηκαν δύο διαφορετικές, ως προς τη θέση των βενζολικών δακτυλίων, διαμορφώσεις του CAU-10-H, οι οποίες ελήφθησαν από τη βιβλιογραφία. Οι συντεταγμένες των ατόμων στο μόριο είχαν ως άξονα αναφοράς μια εκ των γωνιών του κουτιού, που δημιουργείται για την προσομοίωση, επομένως απαραίτητη είναι η μετατροπή αυτών των σχετικών συντεταγμένων ως προς το κέντρο του κουτιού. Αυτή πραγματοποιήθηκε μέσω κώδικα rghon, οπότε από κάθε συντεταγμένη κάθε ατόμου στο μόριο, αφαιρούνταν

το μισό της κάθε διάστασης του κουτιού. Παρακάτω παρατίθεται ο κώδικας που χρησιμοποιήθηκε.

```
#!/usr/bin/env python
# coding: utf-8

# In[1]:

import sys

#filenames

input_xyz_file = "Initial_configuration_Cassandra.xyz" #define the input xyz
file
output_xyz_file = "dc_Initial_configuration_Cassandra.xyz" #define the output
xyz file

# open xyz file
fxyz = open(input_xyz_file)

#output file
fout = open(output_xyz_file, "w")

line = fxyz.readline()
atoms = int(line.strip())
fout.write(line)
line = fxyz.readline()
fout.write(line)

for line in range(atoms):
    line = fxyz.readline()
    if(line):
        y = str.split(line)
        first = y[0]
        f1 = float(y[1])
        f1--10.960907
        f2 = float(y[2])
        f2--10.95438
        f3 = float(y[3])
        f3--10.9595805
        y[1] = str(f1)
        y[2] = str(f2)
        y[3] = str(f3)
        #aa = '{:30}{:30}{:30}{:30}{:1}'.format(first, y[1],y[2],y[3],'\n')
```

```
aa = '%-7s %-30s %-30s %-30s %s' % (first, y[1],y[2],y[3],'\n')
fout.write(aa)
```

```
fout.close()
```

5.3.4 Output αρχεία

Ο κώδικας Cassandra δημιουργεί πολλά αρχεία εξόδου τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μεταγενέστερη ανάλυση και επεξεργασία. Δημιουργούνται τα εξής:

Log file (*.log)

Περιέχει βασικές πληροφορίες σχετικά με το run, πληροφορίες για τη χρονική διάρκεια και αναφέρει τις διάφορες παραμέτρους που καθορίζει ο χρήστης. Ουσιαστικά με αυτόν τον τρόπο αναπαράγεται ένα πλήρες αντίγραφο του αρχείου εισόδου. Άλλες σημαντικές πληροφορίες περιλαμβάνουν τα ποσοστά αποδοχής μετακίνησης. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρακολούθηση των συνθηκών που προσομοιώθηκαν.

Coordinate file (*.xyz or *.box#.xyz)

Ένα σύνολο συντεταγμένων xyz καταγράφεται με την συχνότητα που καθορίστηκε προηγουμένως στο input file (Coord_Freq). Το αρχείο έχει ως επικεφαλίδα τον αριθμό των ατόμων στο κουτί προσομοίωσης. Καταγράφονται οι ατομικές συντεταγμένες των μορίων κάθε είδους και έτσι αυτό το αρχείο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για δομική ανάλυση και την επεξεργασία.

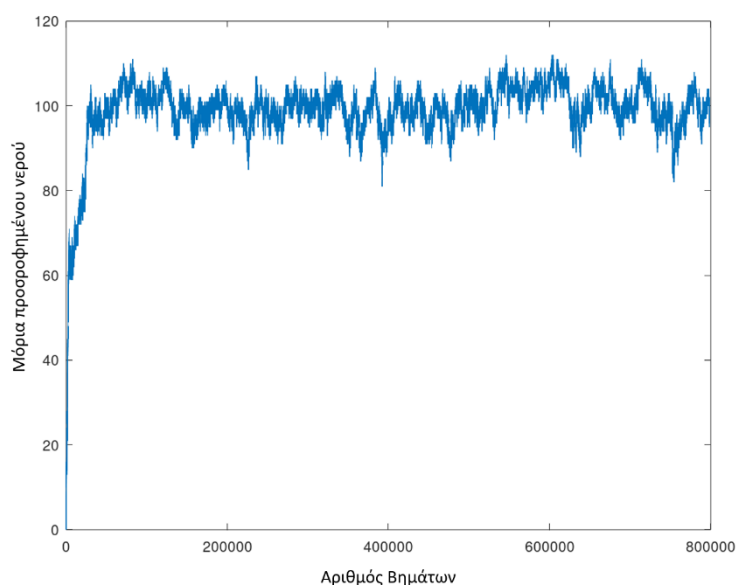
Property file (*.prp# or *.box#.prp#)

Αυτό το αρχείο παραθέτει τις στιγμιαίες θερμοδυναμικές ιδιότητες και τις καταστατικές ιδιότητες για κάθε προσομοίωση. Η συχνότητα καταγραφής τους έχει οριστεί προηγουμένως στο input file, καθώς και οι ιδιότητες που πρόκειται να καταγραφούν. Αυτό το αρχείο χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των μέσων όρων των μορίων νερού που εισήχθησαν στο υλικό σε κάθε προσομοίωση και αποτέλεσε τη βάση για τη δημιουργία των ισόθερμων προσρόφησης.

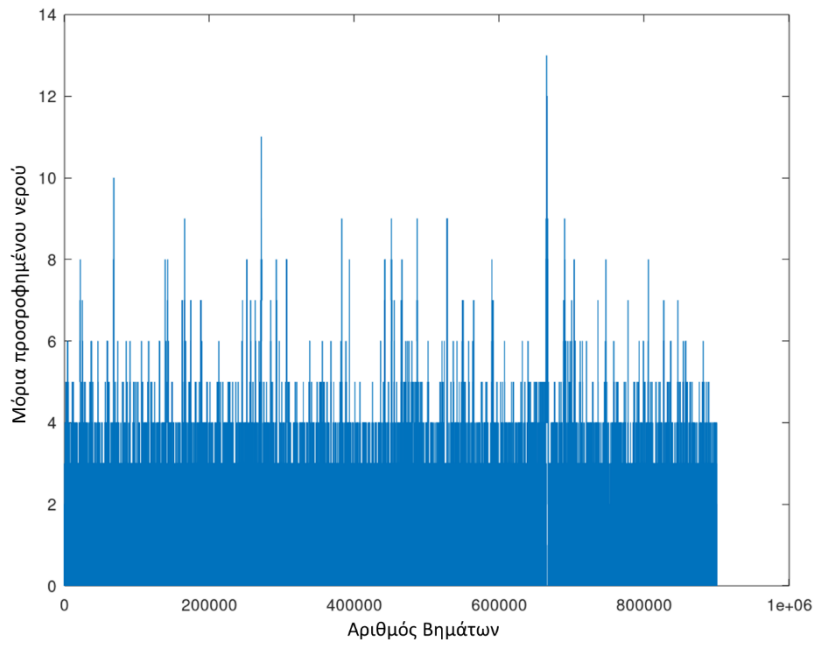
6.Επεξεργασία και συζήτηση αποτελεσμάτων

6.1 Διαγράμματα εξισορρόπησης

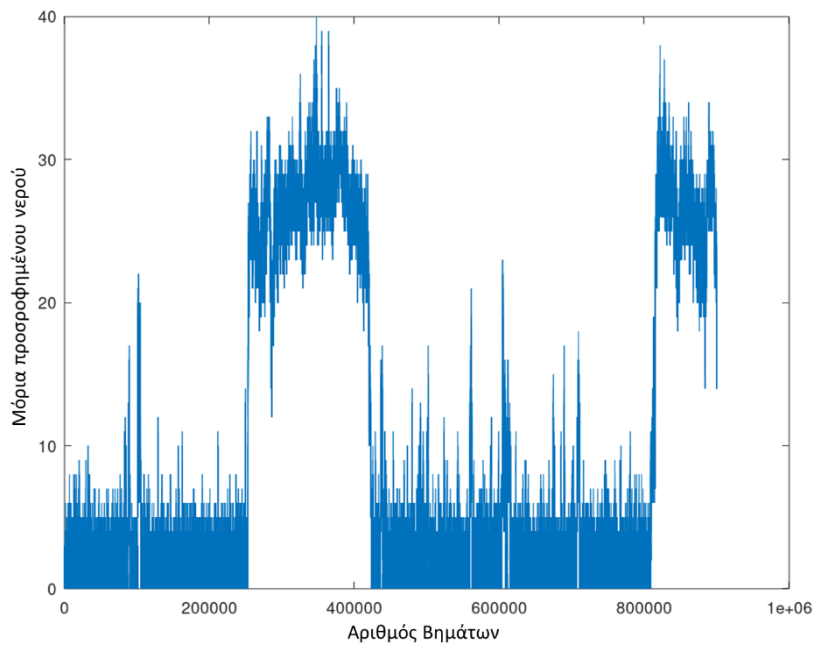
Από τα output αρχεία του Cassandra, το αρχείο .prp δίνει πληροφορίες για τον αριθμό των μορίων που εισήχθησαν στο υλικό συναρτήσει του αριθμού των βημάτων του run. Αναμένονται στην αρχή, για μικρό αριθμό steps, μεγάλες διακυμάνσεις στον αριθμό των προσροφημένων μορίων, ενώ με την πάροδο του χρόνου το σύστημα θα πρέπει να ισορροπεί γύρω από μια καθορισμένη τιμή. Αυτή η συμπεριφορά υπαγορεύεται από τη μέθοδο Monte Carlo, καθώς όπως αναφέρθηκε, στην αρχή της προσομοίωσης η πιθανότητα παρατήρησης μιας μικροκατάστασης εξαρτάται από την πιθανότητα της προηγούμενης μικροκατάστασης, ενώ όσο αυξάνεται ο αριθμός των βημάτων, το σύστημα θα φθάσει σε μια στάσιμη κατανομή, όπου ο φορέας πιθανότητας ύπαρξης της συγκεκριμένης κατάστασης είναι ανεξάρτητος από την αρχική κατάσταση. Παρακάτω παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις του αριθμού των προσροφημένων μορίων νερού συναρτήσει του αριθμού των steps για ορισμένα ζεύγη πιέσεων-θερμοκρασιών των δύο διαμορφώσεων που μελετήθηκαν.



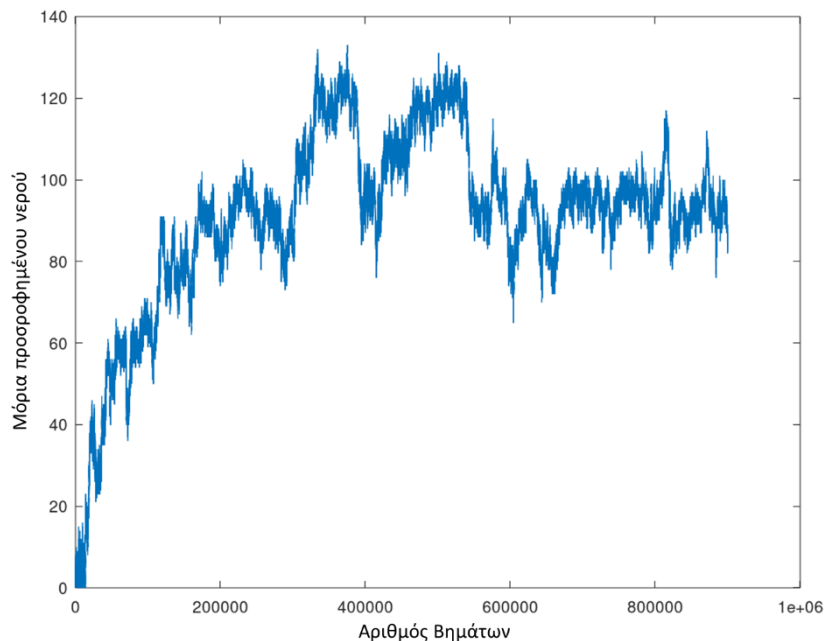
Σχήμα 1: Προσροφημένο νερό συναρτήσει του αριθμού των βημάτων για $T=300\text{K}$ και $P=1638\text{Pa}$ για την πρώτη διαμόρφωση.



Σχήμα 2: Προσροφημένο νερό συναρτήσει του αριθμού των βημάτων για $T=308\text{K}$ και $P=710\text{Pa}$ για την πρώτη διαμόρφωση.



Σχήμα 3: Προσροφημένο νερό συναρτήσει του αριθμού των βημάτων για $T=313.15\text{K}$ και $P=1426\text{Pa}$ για την πρώτη διαμόρφωση.



Σχήμα 4 : Προσροφημένο νερό συναρτήσει του αριθμού των βημάτων για $T=323\text{K}$ και $P=1893\text{Pa}$ για τη δεύτερη διαμόρφωση.

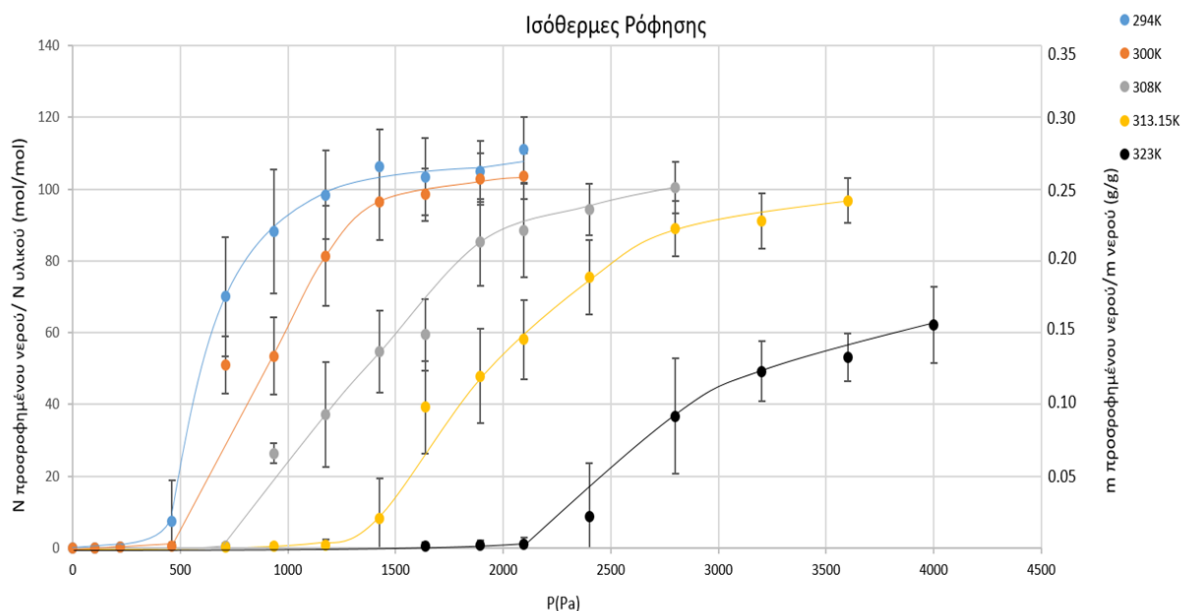
Όπως φαίνεται στα σχήματα 1 και 2, ο αριθμός των μορίων που προσροφώνται σταθεροποιείται γύρω από μια συγκεκριμένη τιμή με την αύξηση του χρόνου. Στο σχήμα 3, παρατηρείται μία απότομη αύξηση του προσροφημένου νερού στα 200.000 βήματα περίπου, η οποία ακολουθείται από απότομη μείωση και ξανά αύξηση στα 800.000 βήματα. Αυτή η συμπεριφορά αποδίδεται σε δύο καταστάσεις ισορροπίας που προκύπτουν στις συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και οι οποίες αντιστοιχούν σε 5 και 30 περίπου εισαγόμενα μόρια νερού. Με άλλα λόγια, για το σύστημα, στη συγκεκριμένη τιμή χημικού δυναμικού, προκύπτουν δύο τιμές προσροφημένων μορίων και γι' αυτό το λόγο γίνεται μεταπήδηση από χαμηλό σε υψηλό αριθμό. Τέλος στο σχήμα 4, το σύστημα ισορροπεί, όμως απαιτείται μεγαλύτερος αριθμός βημάτων για την σταθεροποίηση, συγκριτικά με τα συστήματα των σχημάτων 1 και 2.

6.2 Ισόθερμες ρόφησης

Για την κατασκευή των ισόθερμων ρόφησης, που αποτελούν γραφικές παραστάσεις της ποσότητας προσροφημένου νερού ανά μονάδα προσροφητικού υλικού συναρτήσει της πίεσης για σταθερή θερμοκρασία, υπολογίστηκε ο αριθμός των μορίων νερού που προσροφώνται για συγκεκριμένες πιέσεις και θερμοκρασίες. Κάνοντας χρήση της Matlab, υπολογίστηκε ο μέσος όρος των προσροφημένων μορίων από το σημείο (steps) που παρατηρούνταν η σταθεροποίηση, καθώς και το αντίστοιχο σφάλμα, για τις δύο διαμορφώσεις του CAU-10-H που μελετήθηκαν.

6.2.1 Ισόθερμες ρόφησης πρώτης διαμόρφωσης CAU-10-H

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα των ισόθερμων ρόφησης του νερού για την πρώτη διαμόρφωση του CAU-10-H. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από την προσομοίωση παριστάνονται με τελείες μαζί με τα αντίστοιχα σφάλματά τους, ενώ οι γραμμές αποτελούν τη βέλτιστη μορφή ισόθερμων βάσει των αποτελεσμάτων.



Σχήμα 5: Ισόθερμες ρόφησης σε mol προσροφημένου νερού ανά mol υλικού και g προσροφημένου νερού ανά g υλικού, για την πρώτη διαμόρφωση του CAU-10-H σε θερμοκρασίες 294K, 300K, 308K, 313.15K και 323K.

Αρχικά, οι παραπάνω ισόθερμες παρουσιάζουν τη μορφή S που αναμένεται, δηλαδή το υλικό είναι ικανό να προσροφά σημαντική ποσότητα νερού σε ένα σχετικά στενό εύρος πιέσεων. Η συμπεριφορά αυτή είναι συνήθης σε υλικά όπως τα MOFs, που αποτελούνται τόσο από ανόργανα, όσο και από οργανικά κέντρα, με αποτέλεσμα στην αρχή να μην ευνοείται το φαινόμενο της ρόφησης σε χαμηλές πιέσεις. Έτσι, αρχικά, ροφάται περιορισμένος αριθμός μορίων νερού, τα οποία όμως αλληλεπιδρούν ισχυρά μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να σχηματίζουν συστάδες και να προσελκύουν επιπλέον μόρια να ροφηθούν στο υλικό και τελικά εμφανίζεται αυτή η απότομη κλίση στις ισόθερμες ρόφησης.

Με βάση τη βιβλιογραφία, το loading lift, δηλαδή το σημείο στο οποίο συμβαίνει η μετάβαση από χαμηλή σε υψηλή ποσότητα προσρόφησης, για το CAU-10-H αντιστοιχεί σε χαμηλή σχετική πίεση, δηλαδή $0,15 < P/P_0 < 0,25$. Πράγματι το loading lift υπολογίστηκε ότι συμβαίνει γύρω στο $P/P_0=0,20$. Επομένως τα αποτελέσματα της προσομοίωσης είναι σε συμφωνία με τα βιβλιογραφικά.

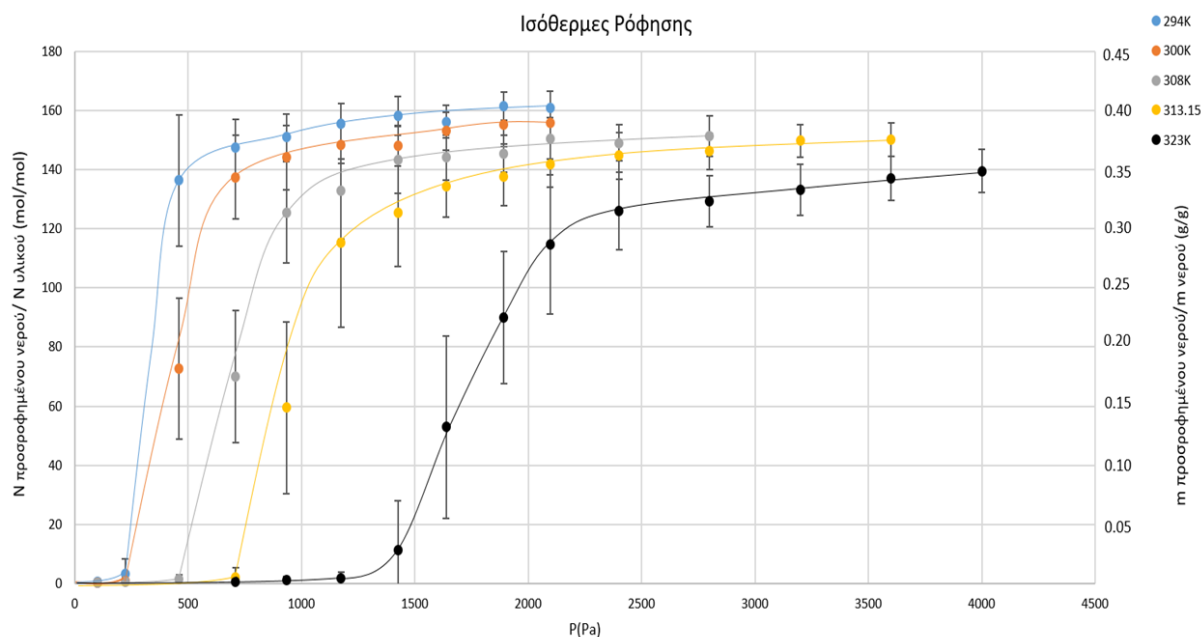
Το μέγιστο loading το οποίο επιτυγχάνεται είναι περίπου 0.28 g νερού /g υλικού. Επιπλέον, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, τόσο υψηλότερη πίεση απαιτείται για να επιτευχθεί το ίδιο loading. Η φυσική προσρόφηση είναι ένα εξώθερμο φαινόμενο, που ευνοείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Για το λόγο αυτό για θερμοκρασίες 294K και 300K η προσρόφηση ξεκινά σε πίεση περίπου 500Pa, για

θερμοκρασία 308K στα 700Pa, ενώ στους 313.15K και 323K σε 1400Pa και 2100Pa αντίστοιχα. Όσο υψηλότερη θερμοκρασία έχει το σύστημα, τόσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια των μορίων του νερού, με αποτέλεσμα να μεταπηδούν από την ροφημένη φάση στη bulk φάση του νερού και έτσι να απαιτείται υψηλότερη πίεση για να συγκρατηθούν στο υλικό. Αυτές οι διαφορές με βάση τη θερμοκρασία διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο κατά το σχεδιασμό συστημάτων ρόφησης, καθώς καθορίζουν το loading που μπορεί να επιτευχθεί σε δεδομένες συνθήκες πίεσης.

Τέλος, οι ισόθερμες περνούν εντός της περιοχής των σφαλμάτων που προκύπτουν από την προσομοίωση για κάθε ζεύγος πίεσης-θερμοκρασίας. Τα σφάλματα αυτά είναι αναμενόμενα, εξαιτίας των διαστάσεων του κουτιού προσομοίωσης που χρησιμοποιήθηκε. Όσο μεγαλύτερες οι διαστάσεις του κουτιού προσομοίωσης, τόσο μικρότερο το σφάλμα στις μέσες τιμές του αριθμού των μορίων που εισάγονται στο υλικό. Ωστόσο αυτό συνοδεύεται και από αύξηση του χρόνου που απαιτείται για την ολοκλήρωση της προσομοίωσης. Επομένως, στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν διαστάσεις που δίνουν αξιόπιστα αποτελέσματα, παρόλο που τα σφάλματα είναι μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα ενός μεγαλύτερου κουτιού, και σε μικρό χρόνο προσομοίωσης.

6.2.2 Ισόθερμες ρόφησης δεύτερης διαμόρφωσης CAU-10-H

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα των ισόθερμων προσρόφησης του νερού για τη δεύτερη διαμόρφωση του CAU-10-H. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από την προσομοίωση παριστάνονται με τελείες μαζί με τα αντίστοιχα σφάλματά τους, ενώ οι γραμμές αποτελούν τη βέλτιστη μορφή ισόθερμων βάσει των αποτελεσμάτων.



Σχήμα 6: Ισόθερμες ρόφησης σε mol προσροφημένου νερού ανά mol υλικού και g προσροφημένου νερού ανά g υλικού, για τη δεύτερη διαμόρφωση του CAU-10-H σε θερμοκρασίες 294K, 300K, 308K, 313.15K και 323K

Βάσει του σχήματος 6, παρατηρείται ότι μορφή των ισόθερμων είναι, όπως και για την πρώτη διαμόρφωση, σχήματος S, ενώ το loading lift αντιστοιχεί σε διάστημα σχετικών πιέσεων 0.15 έως 0.18. Το μέγιστο loading το οποίο επιτυγχάνεται είναι περίπου 0.40 g νερού /g υλικού και οι ισόθερμες βρίσκονται εντός της περιοχής των σφαλμάτων που προκύπτουν από την προσομοίωση για κάθε ζεύγος πίεσης-θερμοκρασίας.

6.2.3 Σύγκριση δύο διαμορφώσεων του CAU-10-H

Μεταξύ των δύο διαμορφώσεων, παρατηρείται ότι η δεύτερη παρουσιάζει πιο απότομο loading lift και για μικρότερες σχετικές πιέσεις, με αποτέλεσμα η μορφή των ισόθερμων να προσεγγίζει περισσότερο τη μορφή σχήματος S. Επιπλέον μία ακόμα σημαντική διαφορά είναι στο υψηλότερο loading της δεύτερης διαμόρφωσης συγκριτικά με την πρώτη. Αυτό συμβαίνει καθώς οι ευκίνητοι βενζολικοί δακτύλιοι είναι διατεταγμένοι με τέτοιο τρόπο που ευνοείται η προσρόφηση, με αποτέλεσμα τελικά να επιτυγχάνεται loading 40g νερού/ g υλικού. Όσο υψηλότερο είναι το loading, τόσο μικρότερος είναι ο όγκος του υλικού που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί η επιδιωκόμενη ψύξη, καθώς τόσο περισσότερη θερμότητα απάγεται κατά την εξάτμιση του νερού στον εξατμιστή. Επομένως σε μια πιθανή εφαρμογή, η δεύτερη διαμόρφωση θα απαιτούσε μικρότερη ποσότητα υλικού σε σχέση με την πρώτη. Αν, όμως, θεωρηθεί ίδιος όγκος υλικού, τότε η κινητική της προσρόφησης στις δύο διαμορφώσεις δεν εξαρτάται μόνο από μέγιστο δυνατό loading, αλλά και από φαινόμενα μεταφοράς μάζας, όπως είναι η διάχυση.

Προκειμένου να ελεγχθεί ποια από τις δύο διαμορφώσεις οδηγεί σε θερμοδυναμικά σταθερότερη κατάσταση, για θερμοκρασία 294K υπολογίστηκε, ενδεικτικά, για 3 loadings, η διαφορά χημικού δυναμικού μεταξύ της κατάστασης στην οποία οδηγεί η δεύτερη διαμόρφωση και της κατάστασης στην οποία οδηγεί η πρώτη διαμόρφωση. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4 : Διαφορά χημικών δυναμικών των δύο καταστάσεων για T=294K συναρτήσει του loading

Loading (mol/mol)	$\Delta\mu$ (kJ/mol)
10	-1.88
40	-2.20
60	-2.31

Παρατηρείται ότι η τιμή της διαφορά του χημικού δυναμικού είναι αρνητική, δηλαδή η ενέργεια κατά Gibbs είναι αρνητική. Επομένως συνάγεται το συμπέρασμα ότι η δεύτερη διαμόρφωση οδηγεί σε θερμοδυναμικά σταθερότερη κατάσταση. Έτσι, αν και η πρώτη διαμόρφωση ανιχνεύεται κρυσταλλογραφικά για άδειο κρύσταλλο, κατά την έναρξη της ρόφησης δεν ευνοείται με βάση τη θερμοδυναμική, με αποτέλεσμα η θέση των βενζολικών δακτυλίων να αλλάζει και το υλικό να αποκτά την δεύτερη διαμόρφωση.

6.3 Ισοστερικές ενθαλπίες ρόφησης

Επιλέχθηκαν 6 loadings και για θερμοκρασίες 294K, 308K, 313.15K και 323K βρέθηκαν, μέσω των ισόθερμων, οι αντίστοιχες πιέσεις. Στη συνέχεια, για καθένα loading κατασκευάστηκε το διάγραμμα $\ln P-1/T$, στο οποίο οι ευθείες που ενώνουν σημεία με ίδιο loading αποτελούν τις ισοστερικές γραμμές. Οι κλίσεις αυτών των ευθειών, σύμφωνα με την εξίσωση Clausius-Clapeyron που αναφέρθηκε προηγουμένως, αποτελούν τις ισοστερικές ενθαλπίες προσρόφησης. Για την κατασκευή των ισοστερικών γραμμών, χαράχθηκαν, μέσω του προγράμματος Excel, οι γραμμές τάσης, που προσεγγίζουν τα σημεία που αντιστοιχούν σε ίδιο loading. Μέσω των εξισώσεων των ευθειών, προσδιορίστηκε το ισοστερικό $\Delta_{ads}H$.

6.3.1 Ισοστερικές ενθαλπίες ρόφησης της δεύτερης διαμόρφωσης του CAU-10-H και πειραματικών αποτελεσμάτων

Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται οι ενθαλπίες ρόφησης για τη δεύτερη διαμόρφωση του CAU-10-H, η οποία οδηγεί σε θερμοδυναμικά σταθερότερη κατάσταση, για κάθε loading, μαζί με τις παραμέτρους των εξισώσεων των ισοστερικών γραμμών που προέκυψαν από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, καθώς και οι αντίστοιχοι συντελεστές προσδιορισμού R^2 , που αποτελούν μέτρο της ικανότητας ενός συνόλου παραγόντων να ερμηνεύσουν ένα φαινόμενο. Ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 είναι ο λόγος της διακύμανσης των εκτιμημένων τιμών της εξαρτημένης μεταβλητής προς τη διακύμανση των πραγματικών τιμών της εξαρτημένης μεταβλητής και υπολογίζεται ως εξής:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (6.3.1.1)$$

όπου n είναι ο αριθμός των παρατηρήσεων, y_i είναι οι πραγματικές τιμές της εξαρτημένης μεταβλητής Y , \bar{y} είναι η μέση τιμή της μεταβλητής Y και \hat{y}_i είναι οι εκτιμώμενες τιμές της Y . Το $\Delta_{ads}H$ που αντιστοιχεί στην κλίση των ευθειών, δίνεται με βάση την εξίσωση Clausius-Clapeyron από την εξίσωση :

$$-\Delta_{ads}H = \frac{a(K) * 8,314 \left(\frac{J}{K mol} \right)}{1000 \left(\frac{J}{kJ} \right)} \quad (6.3.1.2)$$

Πίνακας 5 : Ισοστερικές ενθαλπίες ρόφησης για συγκεκριμένα loadings για τη δεύτερη διαμόρφωση του CAU-10-H

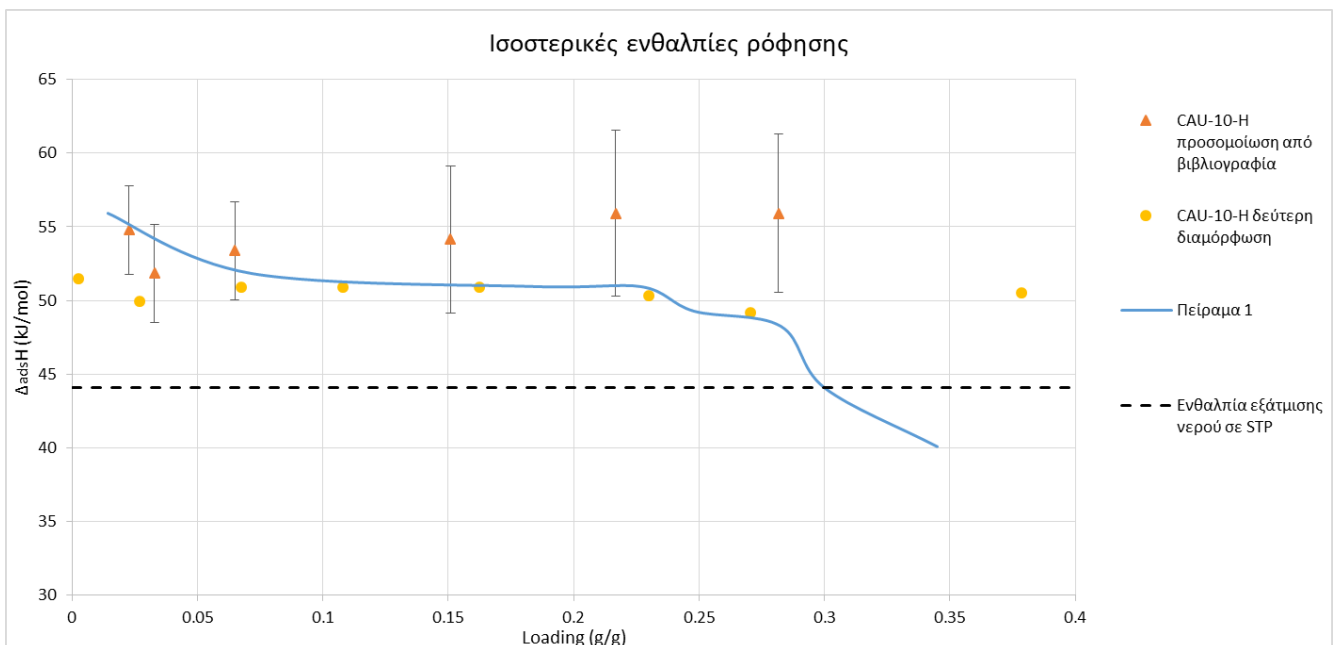
Loading (mol/mol)	Loading (g/g)	A	B	R^2	$-\Delta_{ads}H$ (kJ/mol)
1	0.003	6195.1	25.95	0.9858	51.51
10	0.027	6004.8	25.76	0.9908	49.92

25	0.068	6119.9	26.22	0.9969	50.88
40	0.11	6122.9	26.29	0.9991	50.91
60	0.16	6119.8	26.37	0.9999	50.88
85	0.23	6049.5	26.25	0.9996	50.30
140	0.38	6314.1	27.87	0.9949	50.49

Με βάση τον πίνακα 5, παρατηρείται πως ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 ισούται σχεδόν με 1 για loadings 10,25,40,60,85 και 140 mol νερού/mol υλικού, υποδηλώνοντας πως οι εξισώσεις των ισοθερικών γραμμών προσεγγίζουν εξαιρετικά τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, ενώ για loadings 1 νερού/mol υλικού, η προσαρμογή των ισοθερικών γραμμών στις τιμές της προσομοίωσης δεν είναι τόσο ακριβής, καθώς ήταν δυσκολότερο να βρεθεί με ακρίβεια η τιμή της πίεσης που αντιστοιχεί σε τόσο χαμηλό loading. Παρόλα αυτά παραμένει ικανοποιητική.

Σχετικά με τις ενθαλπίες ρόφησης για τη δεύτερη διαμόρφωση οι τιμές βρίσκονται σε εύρος 49.92kJ/mol έως 50.49kJ/mol. Επομένως, η δομή των ατόμων του CAU-10-H στη δεύτερη περίπτωση φαίνεται να ευνοεί και για το λόγο αυτό συνοδεύεται από έκκλιση μεγάλης ποσότητας θερμότητας.

Τα αποτελέσματα των ενθαλπιών προσρόφησης για τις δύο διαμορφώσεις παρουσιάζονται στο σχήμα 7 συναρτήσει των loadings σε g νερού/g υλικού, μαζί με πειραματικά αποτελέσματα (πείραμα 1 [37]) και αποτελέσματα προσομοιώσεων, τα οποία έχουν ληφθεί από τη βιβλιογραφία [37].



Σχήμα 7: Ισοθερικές ενθαλπίες ρόφησης συναρτήσει του loading (g νερού/g υλικού), της δεύτερης διαμόρφωσης του CAU-10-H, που υπολογίστηκε με MC προσομοιώσεις, βιβλιογραφικών πειραματικών αποτελεσμάτων (πείραμα 1) και αποτελεσμάτων άλλων προσομοιώσεων.

Αρχικά, με βάση το σχήμα 7, παρατηρείται ότι η ενθαλπία ρόφησης έχει μεγαλύτερη τιμή από την ενθαλπία εξάτμισης του νερού σε STP συνθήκες, πράγμα

αναμενόμενο. Στο καθαρό νερό, οι αλληλεπιδράσεις αναπτύσσονται μόνο μεταξύ των μορίων του νερού (δεσμοί H, δυνάμεις Van der Waals). Για το προσροφημένο νερό όμως, αναπτύσσονται επιπλέον δυνάμεις μεταξύ των μορίων του νερού και του υλικού, με αποτέλεσμα αυτό να αυξάνει την ενθαλπία προσρόφησης σε σχέση με την ενθαλπία εξάτμισης του καθαρού νερού.

Για το πείραμα 1, το $\Delta_{ads}H$ αρχικά είναι αυξημένο στα 56 kJ/mol, στη συνέχεια μειώνεται έως τα 0.06g/g, έπειτα παραμένει σταθερό σε τιμή ελαφρώς πάνω από τα 50 kJ/mol μεταξύ 0.07 και 0.27 g/g και τέλος από 0.27g/g έως 0.35/g μειώνεται, φτάνοντας κάτω από την ενθαλπία εξάτμισης του νερού. Αρχικά το νερό ροφάται στις ισχυρά πολικές θέσεις του υλικού, με αποτέλεσμα να υπάρχουν έντονες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολικών μορίων και αυξημένη ενθαλπία ρόφησης, ενώ στη συνέχεια παρατηρείται μείωση της ενθαλπίας ρόφησης, καθώς καταλαμβάνονται οι λιγότερο εξώθερμες θέσεις του υλικού. Με περαιτέρω αύξηση στο loading, κυριαρχούν οι αλληλεπιδράσεις των μορίων του νερού μεταξύ τους, με αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση της ενθαλπίας ρόφησης. Όταν το υλικό πλησιάζει στον κορεσμό, η ενθαλπία ρόφησης είναι αναμενόμενο να μειωθεί, καθώς επικρατούν οι αλληλεπιδράσεις των μορίων του νερού, ωστόσο η περιοχή που αντιστοιχεί σε ενθαλπίες μικρότερες από την ενθαλπία εξάτμισης του νερού, αποδίδεται σε σφάλματα και αβεβαιότητες κατά τη διεξαγωγή του πειράματος.

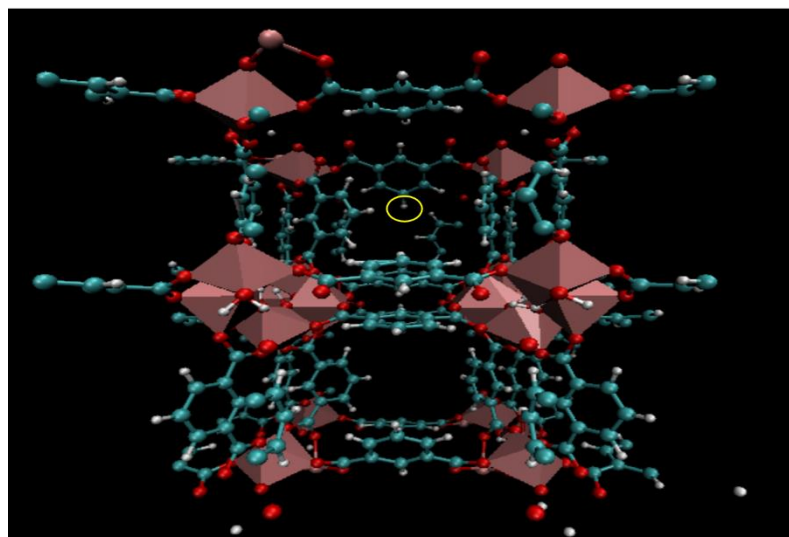
Στα αποτελέσματα προσομοιώσεων που βρέθηκαν βιβλιογραφικά και τα οποία προέκυψαν μέσω άλλης μεθόδου προσομοίωσης (Widom Simulation), παρατηρείται σχετικά καλή προσαρμογή στην πειραματική καμπύλη 1, για loadings έως 0.06g/g, ενώ έπειτα η απόκλιση αυξάνεται.

Για τη δεύτερη διαμόρφωση του CAU-10-H, οι υπολογιζόμενες θερμότητες βρίσκονται πολύ κοντά στην καμπύλη των αποτελεσμάτων για το πείραμα 1, για loadings από 0.06g/g έως 0.27g/g. Για loadings μικρότερα από 0.06g/g εμφανίζονται αποκλίσεις, οι οποίες οφείλονται στο γεγονός ότι το υλικό στην αρχή του πειράματος έχει διαφορετική διαμόρφωση βενζολικών δακτυλίων. Για loadings 0.27 έως 0.37g/g παρατηρείται μια μικρή αύξηση στην ενθαλπία, η οποία αποδίδεται σε σφάλματα της μεθόδου Monte Carlo, τα οποία αυξάνονται όσο το υλικό πλησιάζει τον κορεσμό.

Συνολικά, η δεύτερη διαμόρφωση προσεγγίζει ικανοποιητικά τα πειραματικά σημεία. Πιο συγκεκριμένα, συμπίπτει με τα πειραματικά αποτελέσματα για loadings 0.06g/g έως 0.27g/g, γεγονός που φανερώνει πως η δομή που λαμβάνει το υλικό και οι θέσεις των βενζολικών δακτυλίων κατά τη διάρκεια του πειράματος για το δεδομένο εύρος loading, είναι αυτές της δεύτερης διαμόρφωσης. Επομένως, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων η δεύτερη διαμόρφωση ευνοεί την ρόφηση και τελικά αυτή αποκτά το υλικό. Τέλος, βάσει του πειράματος 1, το μέγιστο loading που επιτυγχάνεται είναι 0.35g/g, ενώ το αντίστοιχο για την προσομοίωση είναι 0.40g/g. Η απόκλιση είναι μικρή, της τάξης του 14%, συνεπώς συνάγεται το συμπέρασμα πως η προσομοίωση παρέχει αξιόπιστα αποτελέσματα και μπορεί να προβλέψει ικανοποιητικά την συμπεριφορά του υλικού.

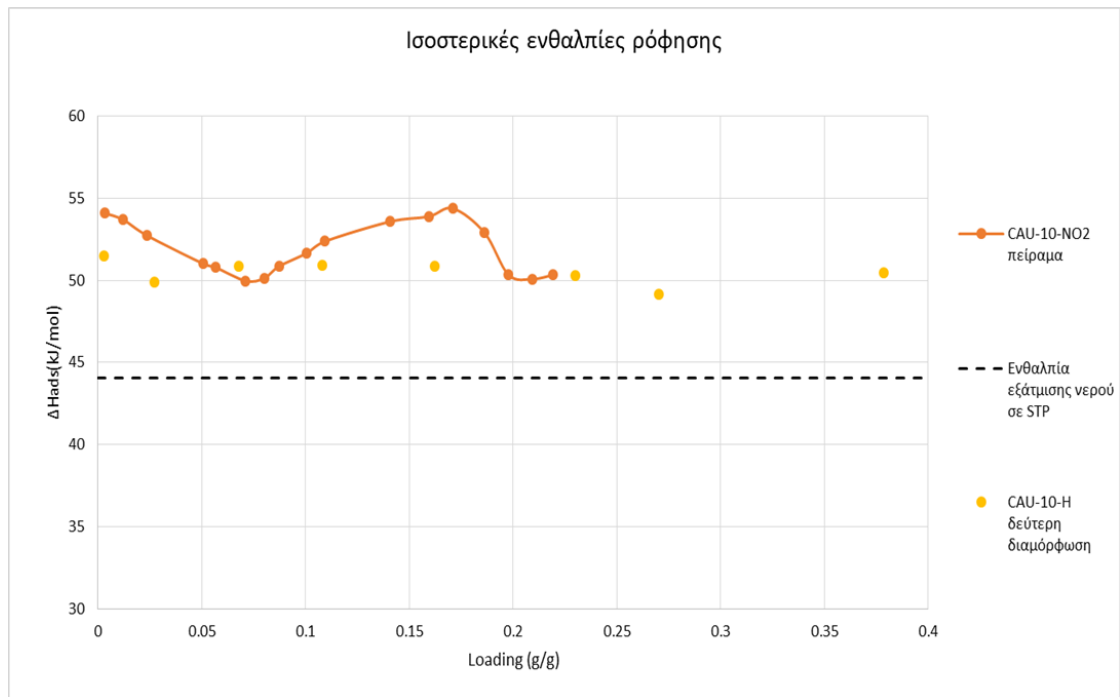
6.3.2 Σύγκριση δεύτερης διαμόρφωσης του CAU-10-H με αποτελέσματα για το CAU-10-NO₂

Το CAU-10-NO₂ ανήκει στην ίδια οικογένεια με το CAU-10-H, με τη διαφορά πως υπάρχει αλλαγή στις λειτουργικές μονάδες. Έτσι στο CAU-10-NO₂ ο βενζολικός δακτύλιος περιέχει -NO₂ αντί για -H. Στην εικόνα 10 παρουσιάζεται εντός του κίτρινου κύκλου η αλλαγή στη λειτουργική μονάδα.



Εικόνα 10: Διαφορά του CAU-10-H με τα CAU-10-NO₂ και CAU-10-NH₂ ως προς τις λειτουργικές μονάδες.

Στο σχήμα 8 παρουσιάζονται οι ενθαλπίες εξάτμισης για τα CAU-10-NO₂, που ελήφθησαν από τη βιβλιογραφία [49] συγκριτικά με τη δεύτερη διαμόρφωση του CAU-10-H.



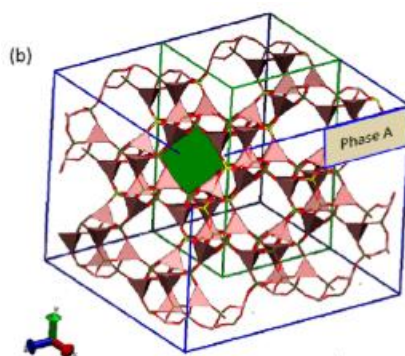
Σχήμα 8: Ισοθερμικές ενθαλπίες ρόφησης συναρτήσει του loading (g νερού/g υλικού) της δεύτερης διαμόρφωσης του CAU-10-H που υπολογίστηκαν με MC προσομοιώσεις, και του CAU-10-NO₂ από πειραματικές μετρήσεις[49].

Για τα πειραματικά αποτελέσματα του CAU-10-NO₂, παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά με αυτά της δεύτερης διαμόρφωσης του CAU-10-H. Αρχικά η ενθαλπία ρόφησης έχει αυξημένη τιμή, καθώς το νερό προσροφάται πρώτα στις ισχυρά πολικές θέσεις, ενώ έπειτα παρατηρείται μείωση, λόγω της προσρόφησης στις ασθενέστερες θέσεις του υλικού. Ωστόσο, για loadings 0.07g/g έως 0.17g/g η ενθαλπία ρόφησης αυξάνεται. Αυτή η συμπεριφορά αποδίδεται στην πολυστρωματική ρόφηση. Προκαλείται από τις συνεργατικές αλληλεπιδράσεις των μορίων νερού με ήδη προσροφημένα μόρια νερού, τα οποία έχουν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ροφημένων συστάδων νερού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αλληλεπιδρούν πιο έντονα μεταξύ τους.

Δεδομένου ότι η λειτουργική ομάδα των βενζολικών δακτυλίων στο CAU-10-NO₂ είναι ένα πολικό μόριο, οι υψηλότερες ενθαλπίες ρόφησης είναι αναμενόμενες, καθώς οι αλληλεπιδράσεις του νερού με αυτή την ομάδα είναι ισχυρότερες.

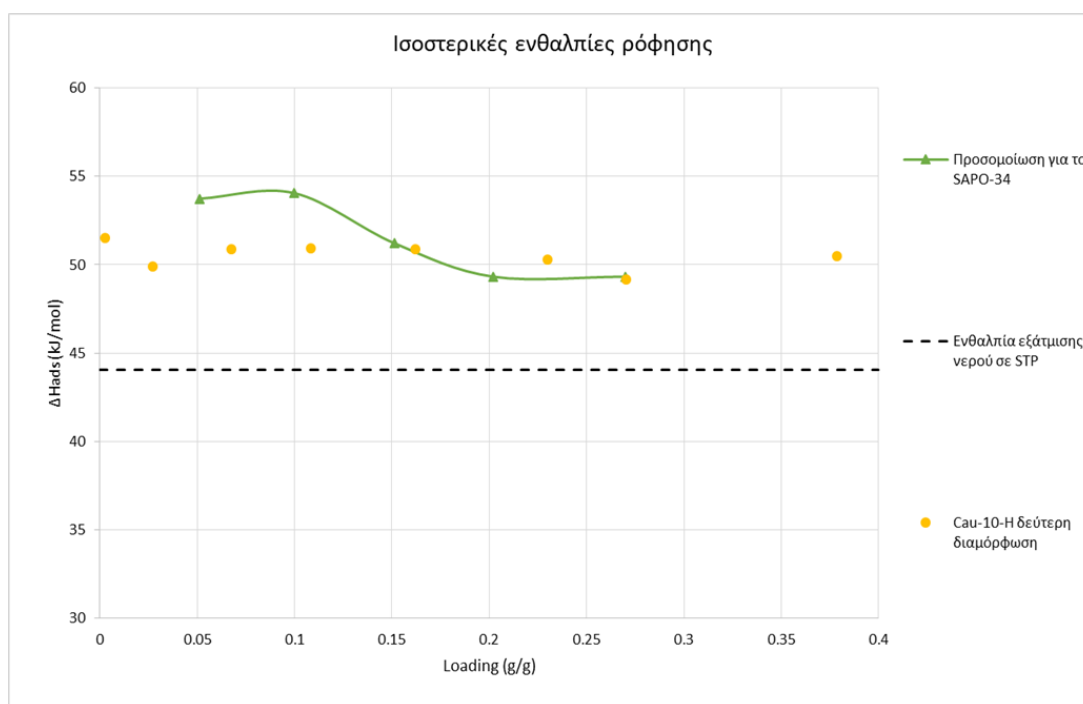
6.3.3 Σύγκριση με αποτελέσματα προσομοίωσης για το SAPO-34

Το μικροπορώδες αργιλοφωσφορικό πυρίτιο SAPO-34 έχει γενικό μοριακό τύπος (Si_xAl_yP_z)O₂, όπου τα x, y και z αντιπροσωπεύουν τα κλάσματα των Si, Al και P, αντίστοιχα και είναι ευρέως γνωστό για τη σταθερότητα και την αναγεννησιμότητά του σε εφαρμογές, όπως κατάλυση, καθαρισμό αερίου και αντιδράσεις μεθανόλης προς ολεφίνη και πρόσφατα ως προσροφητικό [47].



Εικόνα 11: Δομή SAPO-34 [47].

Στο σχήμα 9 απεικονίζονται οι ισοθερμικές θερμότητες προσρόφησης συναρτήσει του loading (g νερού/g υλικού) της δεύτερης διαμόρφωσης του CAU-10-H, μαζί με τις αντίστοιχες, από πειράματα προσομοίωσης, για το SAPO-34 που ελήφθησαν από τη βιβλιογραφία [47].



Σχήμα 9: Ισοθερμικές ενθαλπίες ρόφησης συναρτήσει του loading (g νερού/g υλικού) της δεύτερης διαμόρφωσης του CAU-10-H που υπολογίστηκαν με MC προσομοιώσεις, και του SAPO-34 [47].

Αρχικά, για το SAPO-34, παρατηρείται ότι για loadings 0.05 έως 0.10 g/g η ενθαλπία παραμένει σχεδόν σταθερή, σε τιμή περίπου στα 54kJ/mol, στη συνέχεια από 0.1 έως 0.2g/g πέφτει σταδιακά, για να σταθεροποιηθεί στα 49kJ/mol, από 0.2 έως 0.27 g/g. Επομένως, όπως και στην περίπτωση του CAU-10-H, αρχικά το νερό ροφάται ισχυρά στο στερεό με αποτέλεσμα να εκλύεται υψηλή θερμότητα ρόφησης, και έπειτα, όσο αυξάνεται το loading, επικρατούν οι ασθενέστερες αλληλεπιδράσεις των μορίων του νερού μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να μειώνεται το $\Delta_{ads}H$.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του SAPO-34 με αυτά της δεύτερης διαμόρφωσης του CAU-10-H, διαπιστώνει κανείς ότι έως περίπου τα 0.11g/g, οι ενθαλπίες του SAPO-34 είναι ελαφρώς υψηλότερες, στη συνέχεια για loading 0.16g/g οι ενθαλπίες των δύο υλικών σχεδόν ταυτίζονται, ενώ στα 0.22g/g η ενθαλπία της δεύτερης διαμόρφωσης παρουσιάζεται ελαφρώς υψηλότερη από αυτή του SAPO-34.

Με βάση τα παραπάνω, συνάγεται το συμπέρασμα πως τα δύο υλικά εκλύουν περίπου το ίδιο ποσό θερμότητας ανά mol προσροφημένου νερού, με ελαφρώς υψηλότερο $\Delta_{ads}H$ στην περίπτωση του SAPO-34. Δεδομένου ότι και τα δύο υλικά θεωρούνται μια πολλά υποσχόμενη λύση για εφαρμογές ψύξης με ρόφηση, για τη συνολική αξιολόγησή τους δεν αρκεί μόνο η σύγκριση των ενθαλπιών ρόφησης. Απαιτείται μελέτη του μηχανισμού της προσρόφησης και της κινητικής, καθώς επίσης και της σταθερότητάς τους σε βάθος χρόνου, ώστε να καθοριστεί το εύρος εφαρμογών τους.

6.4 Διαγράμματα $P - T$

Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 6.3, η πρώτη διαμόρφωση του CAU-10-H είναι θερμοδυναμικά μη σταθερή και δεν θα μελετηθεί περαιτέρω. Η κατασκευή των διαγραμμάτων $P - T$ για τη δεύτερη διαμόρφωση του CAU-10-H, έγινε μέσω των ισόθερμων προσρόφησης. Πέρα από τις ισοστερικές γραμμές, το διάγραμμα περιλαμβάνει και την γραμμή κορεσμού $\ln(P)-T$ του νερού, που προκύπτει από την εξίσωση Antoine [50]:

$$\log(P_{sat}) = A - \frac{B}{T_{sat} + C} \quad (6.4.1)$$

όπου P_{sat} η πίεση κορεσμού σε bar, T_{sat} η θερμοκρασία κορεσμού σε K και A,B,C είναι εμπειρικές σταθερές, οι οποίες αλλάζουν, ανάλογα το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο εφαρμόζεται η εξίσωση. Οι τιμές των εμπειρικών σταθερών που χρησιμοποιήθηκαν, παρουσιάζονται στον Πίνακα 6:

Πίνακας 6: Τιμές εμπειρικών σταθερών εξίσωσης Antoine [51].

Εύρος Θερμοκρασιών (K)	A	B	C
277-283	5.402	1838.7	-31.74
284-333	5.074	1657.4	-46.13
334-357	5.077	1659.8	-45.85

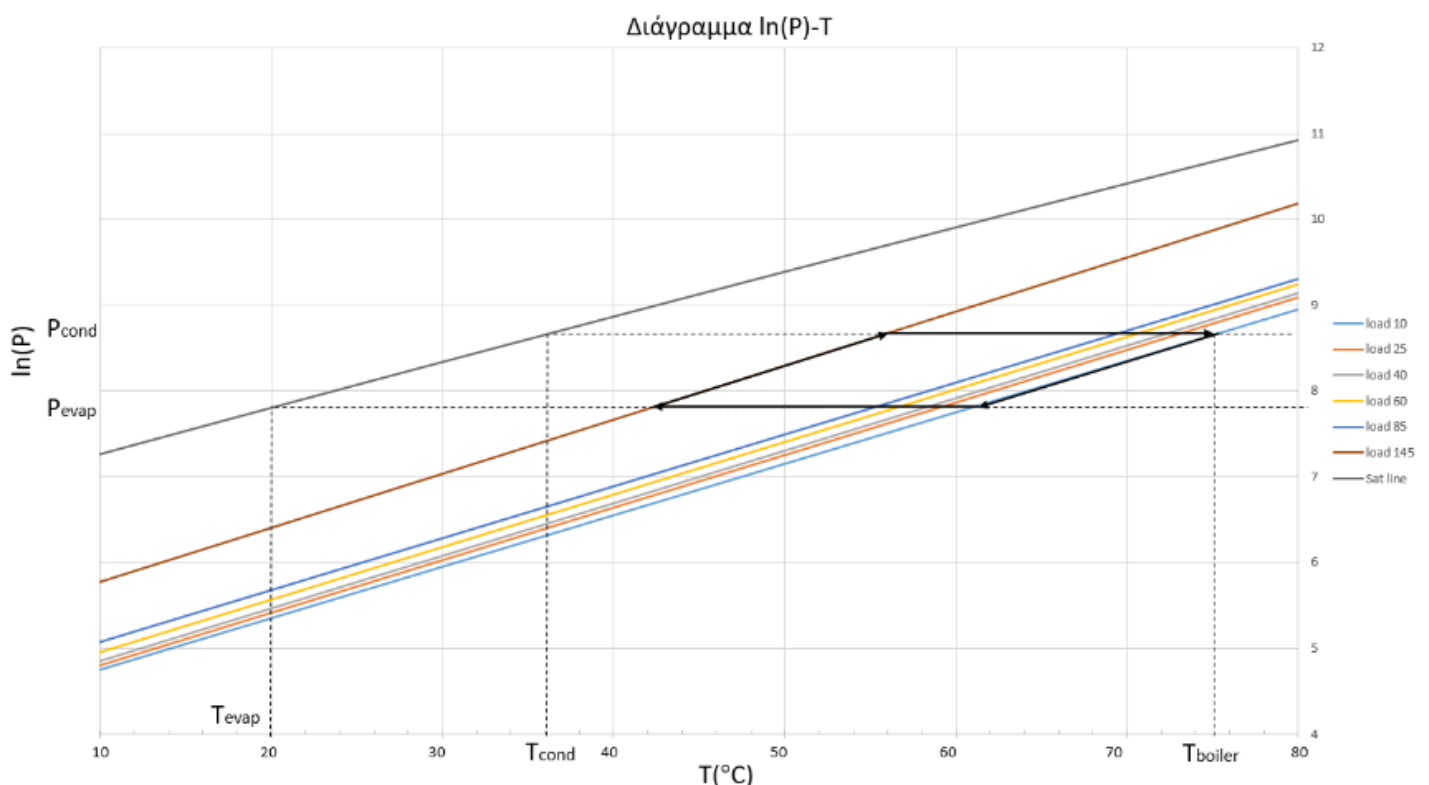
Για την περιγραφή του κύκλου, ως μεταβλητή σχεδιασμού καθορίστηκε η θερμοκρασία του χώρου που πρέπει να ψυχθεί, ίση με 20°C, καθώς και η θερμοκρασία του συμπυκνωτήρα, δηλαδή του περιβάλλοντος, ίση με 36°C. Το σημείο τομής της κάθετης ευθείας, που περνά από $T=20^\circ\text{C}$ με τη γραμμή κορεσμού, καθώς και της κάθετης ευθείας, που περνά από $T=36^\circ\text{C}$ με τη γραμμή κορεσμού, καθορίζουν

την πίεση στον εξατμιστή και τον συμπυκνωτήρα αντίστοιχα. Η θερμοκρασία του boiler, δηλαδή του ρεύματος ατμού που απαιτείται για την αναγέννηση του υλικού, προκύπτει από το σημείο τομής της οριζόντιας ευθείας, που περνά από το P_{cond} , με την ισοθερμική γραμμή με το χαμηλότερο loading, δηλαδή στη συγκεκριμένη περίπτωση για loading 10 mol νερού/mol υλικού. Έτσι ορίζεται η περιοχή λειτουργίας, στην οποία το υλικό θα πρέπει να πραγματοποιεί τους κύκλους προσρόφησης και εκρόφησης.

Το διάγραμμα $P - T$ δεν παρέχει πληροφορίες για την εξέλιξη της προσρόφησης με το χρόνο, δηλαδή για την κινητική του φαινομένου, πράγμα εξίσου σημαντικό για την αξιολόγηση ενός υλικού για εφαρμογές ψύξης. Είναι ένα θερμοδυναμικό διάγραμμα, που απεικονίζει καταστάσεις που βρίσκονται σε ισορροπία.

6.4.1 Διάγραμμα $P - T$ για τη δεύτερη διαμόρφωση του CAU-10-H

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα $\ln(P)-T$ για τη δεύτερη διαμόρφωση του CAU-10-H.



Σχήμα 10: $\ln(P)$ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τη δεύτερη διαμόρφωση του CAU-10-H

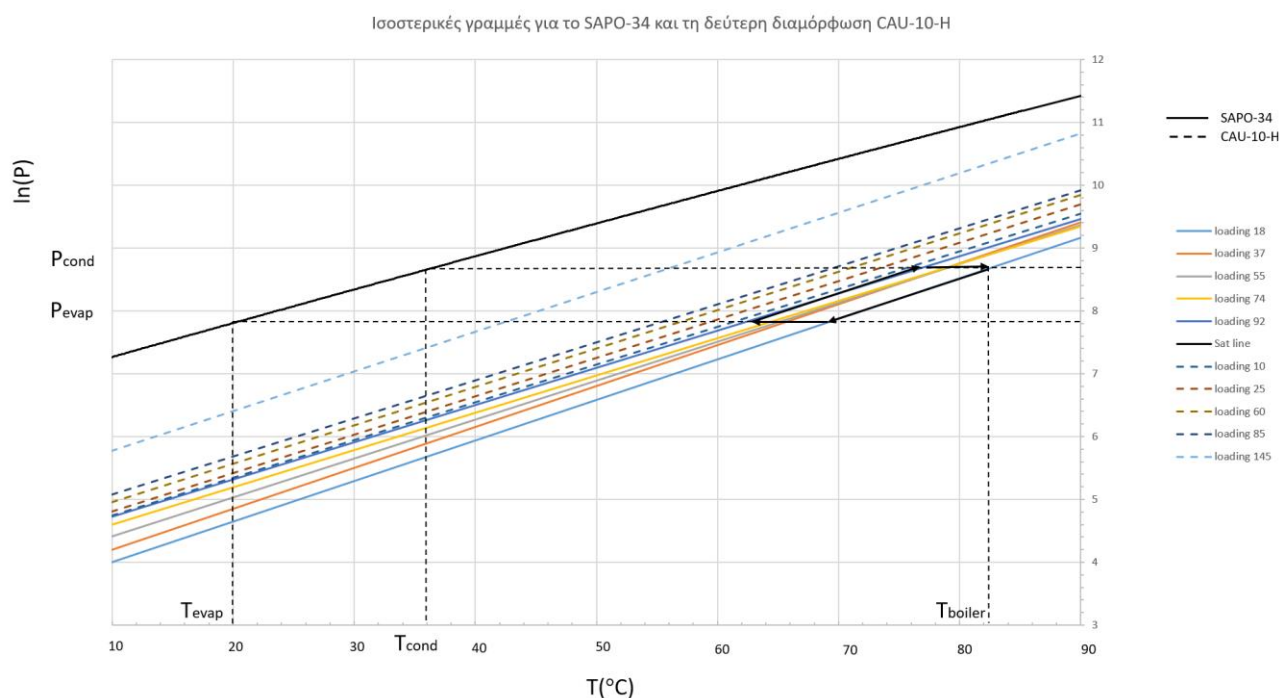
Παρατηρείται ότι το εύρος πιέσεων στις οποίες λειτουργεί το σύστημα είναι μέτριο, χωρίς υπερβολικές συνθήκες πίεσης και χωρίς υψηλό κενό. Επιπλέον, για τις δεδομένες θερμοκρασίες και πιέσεις ψύξης και συμπυκνωτήρα, η θερμοκρασία boiler είναι περίπου 75°C , η οποία δεν είναι ιδιαίτερα υψηλή, χωρίς να αυξάνει της

απαιτήσεις σε θερμότητα, όπως σε άλλα υλικά που απαιτούνται ρεύματα ατμού ως και 140 °C στο στάδιο της αναγέννησης. Σε περίπτωση όμως που η θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι υψηλότερη, η θερμοκρασία στο boiler θα αυξηθεί, ώστε να αναγεννηθεί πλήρως το υλικό.

Αξίζει να σημειωθεί πως οι ισοθερμικές γραμμές παραμένουν παράλληλες για το εύρος θερμοκρασιών το οποίο μελετήθηκε και στο οποίο έχει γίνει η παραδοχή ότι $\Delta_{ads}H \approx$ σταθερό. Εκτός αυτού του εύρους, μπορεί να παρατηρηθούν αποκλίσεις, οι οποίες οφείλονται στο γεγονός ότι τα $\Delta_{ads}H$ παραμένουν σταθερά για στενές θερμοκρασιακές περιοχές

6.4.2 Σύγκριση της δεύτερης διαμόρφωσης του CAU-10-H με αποτελέσματα προσομοίωσης για το SAPO-34

Στο σχήμα 11 παρουσιάζονται οι ισοθερμικές γραμμές για το SAPO-34 από αποτελέσματα προσομοίωσης που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία (ευθείες γραμμές) [47], μαζί με τη δεύτερη διαμόρφωση του CAU-10-H (διακεκομμένες γραμμές).



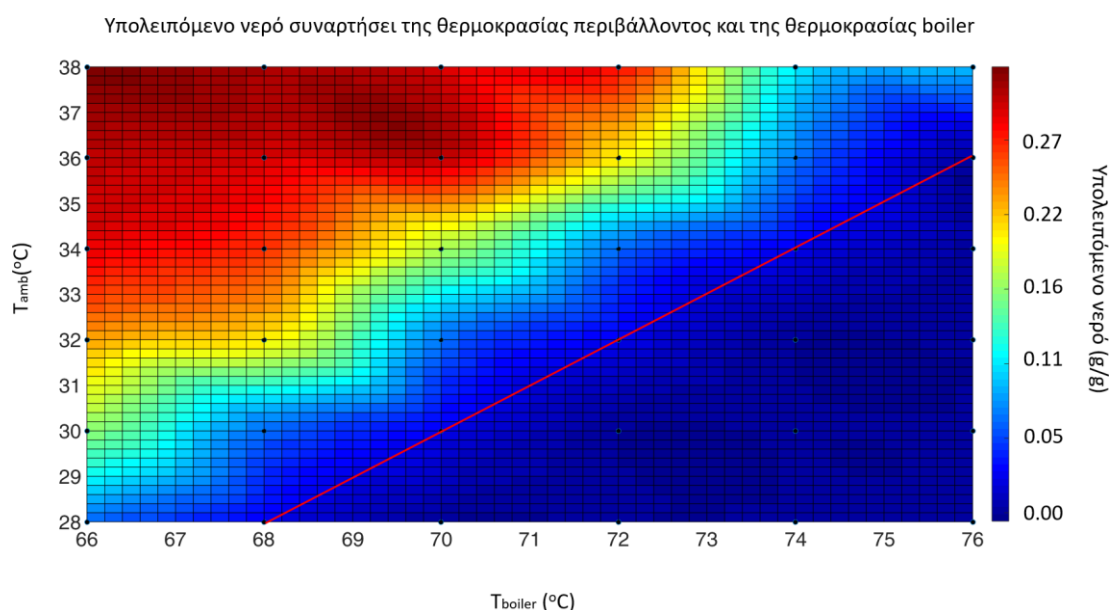
Σχήμα 11: $\ln(P)$ συναρτήσει της θερμοκρασίας για το SAPO-34 και τη δεύτερη διαμόρφωση του CAU-10-H.

Με βάση το σχήμα 11, διαπιστώνεται αρχικά πως το loading που επιτυγχάνεται με το SAPO-34 (92 mol/mol, δηλαδή περίπου 0.30 g/g) είναι μικρότερο σε σχέση με το αντίστοιχο της δεύτερης διαμόρφωσης για το CAU-10-H (145 mol/mol, δηλαδή περίπου 0.40 g/g). Τα δύο υλικά παρουσιάζουν παρόμοια κλίση ισοθερμικών γραμμών, ωστόσο αυτό που διαφέρει είναι οι αποτέμνουσες των ευθειών, οι οποίες στην περίπτωση του SAPO-34 είναι μικρότερες, με αποτέλεσμα να απαιτείται υψηλότερη θερμοκρασία boiler, περίπου 82°C, για την αναγέννηση του υλικού. Επομένως το CAU-10-H στη δεύτερη του διαμόρφωση, παρέχει τόσο υψηλότερο

loading, όσο και χαμηλότερη θερμοκρασία αναγέννησης συγκριτικά με το SAPO-34, το οποίο όμως προτιμάται σε πολλές εφαρμογές λόγω του χαμηλότερου κόστους παραγωγής του.

6.4.3 Εύρος εφαρμογής CAU-10-H

Προκειμένου να υπολογιστεί το εύρος θερμοκρασιών εφαρμογής του CAU-10-H, επιλέχθηκε ένα επιθυμητό εύρος θερμοκρασιών boiler, από 66 έως 76 °C και για θερμοκρασίες περιβάλλοντος από 28 έως 38 °C, μέσω των ισοστερικών γραμμών για τη δεύτερη διαμόρφωση του CAU-10-H, υπολογίστηκε το loading που υπολείπεται μετά από κάθε κύκλο εκρόφησης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο σχήμα 12.



Σχήμα 12: Διάγραμμα υπολειπόμενου νερού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος και της θερμοκρασίας αναγέννησης

Το παραπάνω σχήμα παρουσιάζει συγκεντρωτικά το εύρος θερμοκρασιών εφαρμογής του CAU-10-H. Οι ψυχρές μπλε περιοχές αντιστοιχούν σε μηδενικό υπολειπόμενο νερό στο υλικό μετά το τέλος της εκρόφησης, ενώ όσο γίνεται μετάβαση στα πιο θερμά κόκκινα χρώματα, αυξάνεται η ποσότητα του νερού που δεν εκροφάται μετά το τέλος της εκρόφησης. Είναι σημαντικό το ποσό του νερού που παραμένει προσροφημένο να ελαχιστοποιείται ώστε να αξιοποιείται στο 100% το υλικό και σε κάθε κύκλο ρόφησης/εκρόφησης να ανταλλάσσονται μεγάλα ποσά θερμότητας.

Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει το εύρος θερμοκρασιών περιβάλλοντος και boiler, στο οποίο η υπολειπόμενη ποσότητα νερού στο υλικό είναι σχεδόν μηδενική. Παρατηρείται ότι για μέγιστη θερμοκρασία περιβάλλοντος ίση με 36 °C, η θερμοκρασία boiler είναι ίση με 76 °C και εξασφαλίζει πλήρη αναγέννηση του υλικού. Αυτό υποδηλώνει την καταλληλότητα χρήσης του CAU-10-H σε εφαρμογές ψύξης τους καλοκαιρινούς μήνες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έως 36 °C, με χαμηλές

απαιτήσεις για την αναγέννηση του υλικού, έως 76 °C, τη στιγμή που άλλα προσροφητικά υλικά απαιτούν θερμοκρασίες έως και 140 °C.

7. Συμπεράσματα

Από την υπολογιστική μελέτη της ρόφησης νερού των δύο διαφορετικών διαμορφώσεων του CAU-10-H, προέκυψε πως η δεύτερη διαμόρφωση, με κατακόρυφη τη θέση των περισσότερων βενζολικών δακτυλίων στον άξονα των καναλιών, παρουσιάζει πιο απότομο loading lift στο διάγραμμα των ισόθερμων και μέγιστο loading 0.40g/g έναντι της πρώτης διαμόρφωσης, με παράλληλη τη θέση των βενζολικών δακτυλίων στον άξονα των καναλιών, όπου το loading που επιτυγχάνεται είναι 0.28g/g.

Η πρώτη διαμόρφωση αν και ανιχνεύεται κρυσταλλογραφικά για κενό κρύσταλλο, κατά τη διάρκεια της ρόφησης δεν ευνοείται θερμοδυναμικά. Το υλικό μεταβάλλει τη θέση των βενζολικών δακτυλίων, ώστε να ροφηθεί περισσότερη ποσότητα νερού.

Σχετικά με τις ισοθερμικές ενθαλπίες ρόφησης, για τη δεύτερη διαμόρφωση οι τιμές βρίσκονται σε εύρος 49.92kJ/mol έως 50.49kJ/mol, γεγονός που επιβεβαιώνει πως οι αλληλεπιδράσεις των μορίων του νερού με το υλικό στη δεύτερη διαμόρφωση είναι έντονες. Τα αποτελέσματα της δεύτερης διαμόρφωσης προσεγγίζουν τα αντίστοιχα πειραματικά, ιδιαίτερα για εύρος loading 0.06g/g έως 0.27g/g. Συνεπώς, συμπεραίνεται πως το υλικό, κατά τη διάρκεια του πειράματος, ξεκινά έχοντας μια αρχική διαμόρφωση βενζολικών δακτυλίων, η οποία όσο το loading αυξάνεται, μεταβάλλεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να ευνοηθεί το φαινόμενο της ρόφησης και καταλήγει να αποκτά τη δομή της δεύτερης διαμόρφωσης.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με βιβλιογραφικά πειραματικά για το CAU-10-NO₂, που ανήκει στην ίδια οικογένεια με το CAU-10-H, διαπιστώνεται πως οι ενθαλπίες ρόφησης έχουν υψηλότερη τιμή, πράγμα αναμενόμενο, δεδομένου ότι το νερό αλληλεπιδρά ισχυρότερα με την πολική λειτουργική μονάδα -NO₂, οδηγώντας έτσι σε υψηλότερη έκκληση θερμότητας.

Επιπλέον έγινε σύγκριση των ενθαλπιών ρόφησης με τις αντίστοιχες του SAPO-34, ένα υλικό που επίσης θεωρείται μια ελκυστική λύση για εφαρμογή σε συστήματα ρόφησης. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως οι τιμές των ενθαλπιών είναι ελαφρώς υψηλότερες για loadings έως 0.15g/g, ενώ έπειτα χαμηλότερες από τις αντίστοιχες του CAU-10-H. Γενικότερα το SAPO-34 και η δεύτερη διαμόρφωση του CAU-10-H παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά.

Από τα διαγράμματα *P-T* υπολογίστηκε η απαιτούμενη θερμοκρασία boiler για την αναγέννηση του για τη δεύτερη διαμόρφωση ίση με 75 °C. Για το SAPO-34 η θερμοκρασία αναγέννησης είναι περίπου 82 °C.

Τέλος, προσδιορίστηκε το εύρος θερμοκρασιών περιβάλλοντος και boiler στο οποίο η δεύτερη διαμόρφωση του CAU-10-H μπορεί να εφαρμοστεί σε εφαρμογές ψύξης τους καλοκαιρινούς μήνες. Συγκεκριμένα βρέθηκε ότι το υλικό αναγεννάται πλήρως για θερμοκρασία περιβάλλοντος έως 36 °C, με απαιτήσεις σε θερμοκρασία boiler έως 76 °C, που θεωρείται ιδιαίτερα ικανοποιητική.

Συμπερασματικά, διαπιστώθηκε ότι η θέση των βενζολικών δακτυλίων επηρεάζει την προσροφητική συμπεριφορά του υλικού. Η δεύτερη διαμόρφωση του

CAU-10-H παρέχει υψηλό loading, με σχετικά χαμηλή απαιτούμενη θερμοκρασία αναγέννησης και μέτριο εύρος πιέσεων λειτουργίας του συστήματος, τα οποία σε συνδυασμό με την υψηλή σταθερότητα που έχει αποδειχτεί για το υλικό, αναδεικνύουν το CAU-10-H σε μια πολλά υποσχόμενη λύση για εφαρμογές ρόφησης.

Οι μελλοντικοί στόχοι σε σχέση με την παρούσα διπλωματική εργασία είναι αρχικά η κινητική μελέτη του φαινομένου για το CAU-10-H, ώστε να διαπιστωθεί πόσο γρήγορα πραγματοποιείται η ρόφηση, καθώς η θερμοδυναμική προσέγγιση δεν επαρκεί για την συνολική αξιολόγηση του υλικού. Επιπλέον απαιτείται διερεύνηση της επίδρασης των λειτουργικών μονάδων -H και -NO₂ στο φαινόμενο της ρόφησης και τη συμπεριφορά του υλικού, η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί με μοριακές προσομοιώσεις.

8. Βιβλιογραφία

- [1] F. Meunier, "Solid sorption: An alternative to CFCs," *Heat Recover. Syst. CHP*, vol. 13, no. 4, pp. 289–295, 1993. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1016/0890-4332(93)90051-V.
- [2] J. Deng, R. Z. Wang, and G. Y. Han, "A review of thermally activated cooling technologies for combined cooling, heating and power systems," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 37, no. 2, pp. 172–203, 2011. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1016/j.pecs.2010.05.003.
- [3] K. Sumathy, K. H. Yeung, and L. Yong, "Technology development in the solar adsorption refrigeration systems," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 29, no. 4, pp. 301–327, 2003. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online].doi: 10.1016/S0360-1285(03)00028-5.
- [4] Everett, D. H., "Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry," *Pure Appl. Chem*, vol. 31, no. July, pp. 577–638, 2009.
- [5] N. Yu, R. Z. Wang, and L. W. Wang, "Sorption thermal storage for solar energy," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 39, no. 5, pp. 489–514, 2013. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1016/j.pecs.2013.05.004.
- [6] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1016/j.fuel.2016.10.086.
- [7] J. K. Seung, H. C. Jae, Y. K. Tae, and Y. C. Sung, "Biosorption of heavy metals and cyanide complexes on biomass," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 159, pp. 141–144, 2006. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1016/s0167-2991(06)81553-3.
- [8] S. K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer, P. Schossig, and H. M. Henning, "Novel sorption materials for solar heating and cooling," *Energy Procedia*, vol. 30, pp. 279–288, 2012. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1016/j.egypro.2012.11.033.
- [9] T. X. Li, R. Z. Wang, and H. Li, "Progress in the development of solid-gas sorption refrigeration thermodynamic cycle driven by low-grade thermal energy," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 40, no. 1, pp. 1–58, 2014. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1016/j.pecs.2013.09.002.
- [10] F. Jeremias, V. Lozan, S. K. Henninger, and C. Janiak, "Programming MOFs for water sorption: Amino-functionalized MIL-125 and UiO-66 for heat transformation and heat storage applications," *Dalt. Trans.*, vol. 42, no. 45, pp. 15967–15973, 2013. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1039/c3dt51471d.
- [11] S. K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer, and C. Janiak, "MOFs for use in adsorption heat pump processes," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2012, no. 16, pp. 2625–2634, 2012. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1002/ejic.201101056.
- [12] S. A. Polymenis, *Physical Chemistry I: Chemical Thermodynamics and Applications*, 1st ed. Athens: University publications of the National Technical

- University of Athens, 2016.
- [13] P. D. Kolokathis, E. Pantatosaki, and G. K. Papadopoulos, "Atomistic Modeling of Water Thermodynamics and Kinetics within MIL-100(Fe)," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 34, pp. 20074–20084, 2015. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b04284.
- [14] S. Mukherjee, A. Kumar, and M. J. Zaworotko, "Metal-organic framework based carbon capture and purification technologies for clean environment," in *Metal-Organic Frameworks (MOFs) for Environmental Applications*, S. K. Ghosh, Ed. Elsevier Inc., 2019, pp. 5–61.
- [15] M. H. Chahbani, J. Labidi, and J. Paris, "Modeling of adsorption heat pumps with heat regeneration," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 24, no. 2–3, pp. 431–447, 2004. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2003.08.012.
- [16] H. Demir, M. Mobedi, and S. Ülkü, "A review on adsorption heat pump: Problems and solutions," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 12, no. 9, pp. 2381–2403, 2008. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1016/j.rser.2007.06.005.
- [17] B. B. Saha, S. Koyama, I. I. El-Sharkawy, K. Kuwahara, K. Kariya, and K. C. Ng, "Experiments for measuring adsorption characteristics of an activated carbon fiber/ethanol pair using a plate-fin heat exchanger," *HVAC R Res.*, vol. 12, no. February 2014, pp. 767–782, 2006. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1080/10789669.2006.10391206.
- [18] R. Z. Wang and R. G. Oliveira, "Adsorption refrigeration-An efficient way to make good use of waste heat and solar energy," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 32, no. 4, pp. 424–458, 2006. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1016/j.pecs.2006.01.002.
- [19] R. Wang and L. Wang, "Adsorption refrigeration-green cooling driven by low grade thermal energy," *Chinese Sci. Bull.*, vol. 50, no. 3, pp. 193–204, 2005. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1360/982004-62.
- [20] K. E. N'Tsoukpoe, H. Liu, N. Le Pierrès, and L. Luo, "A review on long-term sorption solar energy storage," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 9, pp. 2385–2396, 2009. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1016/j.rser.2009.05.008.
- [21] B. Mette, H. Kerskes, and H. Drück, "Concepts of long-term thermochemical energy storage for solar thermal applications - Selected examples," *Energy Procedia*, vol. 30, pp. 321–330, 2012. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1016/j.egypro.2012.11.038.
- [22] Y. I. Aristov, "Novel materials for adsorptive heat pumping and storage: Screening and nanotailoring of sorption properties," *J. Chem. Eng. Japan*, vol. 40, no. 13, pp. 1242–1251, 2007. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1252/jcej.07WE228.
- [23] S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. I. Noro, "Functional porous coordination polymers," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 43, no. 18, pp. 2334–2375, 2004. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1002/anie.200300610.
- [24] J. H. Cavka *et al.*, "A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 42, pp. 13850–13851, 2008. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi:

- 10.1021/ja8057953.
- [25] M. Dan-Hardi *et al.*, "A new photoactive crystalline highly porous titanium(IV) dicarboxylate," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 31, pp. 10857–10859, 2009. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1021/ja903726m.
- [26] S. Cui *et al.*, "Metal-Organic Frameworks as advanced moisture sorbents for energy-efficient high temperature cooling," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 2–10, 2018. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1038/s41598-018-33704-4.
- [27] Z. Chen *et al.*, "Reticular Access to Highly Porous acs-MOFs with Rigid Trigonal Prismatic Linkers for Water Sorption," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, no. 7, pp. 2900–2905, 2019. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1021/jacs.8b13710.
- [28] J. Canivet, A. Fateeva, Y. Guo, B. Coasne, and D. Farrusseng, "Water adsorption in MOFs: Fundamentals and applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 16, pp. 5594–5617, 2014. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1039/c4cs00078a.
- [29] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim, "Reticular synthesis and the design of new materials," *Nature*, vol. 423, no. 6941, pp. 705–714, 2003. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1038/nature01650.
- [30] J. J. Low, S. A. Benin, Annabelle I. Jakubczak, Paulina Abrahamian, Jennifer F. Faheem, and R. R. Willis, "Virtual High Throughput Screening Confirmed Experimentally: Porous Coordination Polymer Hydration," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 43, pp. 15834–15842, 2009. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1021/ja9061344.
- [31] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [32] A. Karmakar, V. Prabakaran, D. Zhao, and K. J. Chua, "A review of metal-organic frameworks (MOFs) as energy-efficient desiccants for adsorption driven heat-transformation applications," *Appl. Energy*, vol. 269, no. March, p. 115070, 2020. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1016/j.apenergy.2020.115070.
- [33] N. Enteria, H. Awbi, and H. Yoshino, "Advancement of the Desiccant Heating, Ventilating, and Air-Conditioning (DHVAC) Systems," in *Desiccant Heating, Ventilating, and Air-Conditioning Systems*, 1st ed., Singapore Springer, 2017, pp. 1–9.
- [34] F. Meunier, "Second law analysis of a solid adsorption heat pump operating on reversible cascade cycles: Application to the Zeolite-water pair," *J. Heat Recover. Syst.*, vol. 5, no. 2, pp. 133–141, 1985. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1016/0198-7593(85)90045-1.
- [35] M. H. Bagheri and S. N. Schiffres, "Ideal Adsorption Isotherm Behavior for Cooling Applications," *Langmuir*, vol. 34, no. 5, pp. 1908–1915, 2018. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1021/acs.langmuir.7b03989.
- [36] M. Gaab, N. Trukhan, S. Maurer, R. Gummaraju, and U. Müller, "The progression of Al-based metal-organic frameworks - From academic research to industrial production and applications," *Microporous Mesoporous Mater.*,

- vol. 157, pp. 131–136, 2012. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1016/j.micromeso.2011.08.016.
- [37] D. Fröhlich *et al.*, “Water adsorption behaviour of CAU-10-H: A thorough investigation of its structure-property relationships,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 30, pp. 11859–11869, 2016. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1039/c6ta01757f.
- [38] H. Reinsch *et al.*, “Structures, sorption characteristics, and nonlinear optical properties of a new series of highly stable aluminum MOFs,” *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 1, pp. 17–26, 2013. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1021/cm3025445.
- [39] D. Fröhlich, S. K. Henninger, and C. Janiak, “Multicycle water vapour stability of microporous breathing MOF aluminium isophthalate CAU-10-H,” *Dalt. Trans.*, vol. 43, no. 41, pp. 15300–15304, 2014. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1039/c4dt02264e.
- [40] D. Frenkel and B. Smit, “Introduction,” in *Understanding Molecular Simulation*, 2nd ed., USA: Academic Press, 2002, pp. 1–6.
- [41] M. P. Allen and D. J. Tildesley, “Monte Carlo Methods,” in *Computer Simulation of Liquids*, 1st ed., Oxford science publications, Ed. 1989, pp. 110–139.
- [42] W. K. Hastings, “Monte Carlo Sampling Methods Using Markov Chains and Their Applications,” *Biometrika*, vol. 57, no. 1, pp. 97–109, 1970. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: <https://doi.org/10.2307/2334940>.
- [43] J. K. Shah *et al.*, “Cassandra: An open source monte carlo package for molecular simulation,” *J. Comput. Chem.*, vol. 38, no. 19, pp. 1727–1739, 2017. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1002/jcc.24807.
- [44] E. J. Maginn *et al.*, “Computational Atomistic Simulation Software At Notre Dame for Research Advances,” *Cassandra Man.*, 2014.
- [45] P. Moon and D. E. Spencer, “The coulomb force and the ampere force,” *J. Franklin Inst.*, vol. 257, no. 4, pp. 305–315, 1954. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: [https://doi.org/10.1016/0016-0032\(54\)90621-3](https://doi.org/10.1016/0016-0032(54)90621-3).
- [46] K. Roy, S. Kar, and R. N. Das, “Background of QSAR and Historical Developments,” in *Understanding the Basics of QSAR for Applications in Pharmaceutical Sciences and Risk Assessment*, Academic Press, 2015, pp. 1–46.
- [47] P. D. Kolokathis, E. Pantatosaki, and G. K. Papadopoulos, “Modeling the Hydration-Induced Structural Transitions of the SAPO-34 Zeolite and Their Impact on the Water’s Sorbed Phase Equilibrium and Dynamics,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no. 21, pp. 11480–11489, 2020. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1021/acs.jpcc.0c02174.
- [48] S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. A. Goddard, “DREIDING: A generic force field for molecular simulations,” *J. Phys. Chem.*, vol. 94, no. 26, pp. 8897–8909, 1990. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: 10.1021/j100389a010.
- [49] A. I. Solovyeva, Marina V. Shkatulov, L. G. Gordeeva, E. A. Fedorova, T. A. Krieger, and Y. I. Aristov, “Water vapor adsorption on CAU-10-X : effect of functional groups on adsorption equilibrium and Mechanisms,” *Langmuir*, vol. 37, no. 2, pp. 693–702, 2021. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: : <https://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02729>.
- [50] G. W. Thomson, “The antoine equation for vapor-pressure data,” *Chem. Rev.*, vol. 38, no. 1, pp. 1–39, 1946. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi:

10.1021/cr60119a001.

- [51] O. C. Bridgeman and E. W. Aldrich, "Vapor Pressure Tables for Water," *J. Heat Transer*, vol. 86, no. 2, pp. 279–286, 1964. Accessed on: Feb 12, 2021. [Online]. doi: <https://doi.org/10.1115/1.3687121>.