



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

ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΖΕΟΛΙΘΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ Π. ΚΟΥΒΕΛΟΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π.

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια:

Ε. Γρηγοροπούλου

ΑΘΗΝΑ 2012

ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ : ΓΡΗΓΟΡΟΠΟΥΛΟΥ ΕΛΕΝΗ
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΦΙΛΙΠΠΟΠΟΥΛΟΣ ΚΩΝ/ΝΟΣ
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΑΝΔΡΟΥΤΣΟΠΟΥΛΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα. (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο «Μεμβρανών και μικροπορωδών υλικών για περιβαλλοντικούς διαχωρισμούς (MESL)» του ΕΚΕΦΕ «Δ» σε συνεργασία με το εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Κατά το χρονικό διάστημα εκπόνησης αυτής της διατριβής, που ήταν ομολογουμένως μεγάλο, πολλοί άνθρωποι συνέβαλλαν με άμεσο ή έμμεσο τρόπο στην ολοκλήρωσή της. Το λιγότερο που μπορώ να κάνω είναι να τους εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες.

Πρώτα απ' όλους ευχαριστώ την επιβλέπουσα καθηγήτριά μου Κα. Ελένη Γρηγοροπούλου τόσο για την ανάθεση του θέματος όσο και για την συνεχή καθοδήγησή της όλα αυτά τα χρόνια. Είναι ο άνθρωπος που «ταλαιπώρησα» περισσότερο από τον καθένα. Χωρίς την επιμονή της και την παρότρυνσή της η παρούσα διατριβή δεν θα είχε υπόσταση. Επίσης ευχαριστώ τους Καθηγητές Κο. Γ. Ανδρουτσόπουλο και Κο. Κ. Φιλιππόπουλο για το ενδιαφέρον τους και τις εύστοχες υποδείξεις τους.

Ευχαριστίες εκφράζω στον Δ/ντη του εργαστηρίου MESL του ΕΚΕΦΕ «Δ» Δρ. Ν. Κανελλόπουλο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε εντάσσοντάς με στο δυναμικό του εργαστηρίου του πριν από δεκαπέντε χρόνια περίπου. Η επαγγελματική μου «αποκατάσταση» είναι απόρροια αυτής της ευκαιρίας που μου έδωσε τότε. Επίσης ευχαριστώ όλους τους συναδέλφους του εργαστηρίου για την άψογη συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια καθώς και για την πολύτιμη βοήθειά τους σε διάφορα επιστημονικά και τεχνικά θέματα. Ιδιαίτερος ευχαριστώ τους Δρ. Στεριώτη Θεόδωρο, Δρ. Ρωμανό Γεώργιο, Δρ. Κατσαρό Φώτιο και Δρ. Χαραλαμποπούλου Γεωργία για την υποστήριξη, συμπαράστασή και βοήθεια τους που μου παρείχαν απλόχερα όλα αυτά τα χρόνια. Η ομαλή προσαρμογή και ένταξή μου στο εργαστήριο, οι γνώσεις που απόκτησα καθώς και η διαμόρφωση της επιστημονικής μου σκέψης οφείλεται σε μεγάλο βαθμό σε αυτούς.

Τέλος ευχαριστώ την οικογένειά μου που μου έδωσε όλα τα εφόδια για να γίνω αυτό που είμαι σήμερα.

Η διδακτορική διατριβή αφιερώνεται στη γυναίκα μου Χ. Πουλοπούλου. Χωρίς την προτροπή και υποστήριξή της δεν θα είχα κατορθώσει να την συνεχίσω και πολύ περισσότερο να την ολοκληρώσω.

Περίληψη

Στην παρούσα διατριβή εξετάστηκε η δυνατότητα χρήσης του κλινοπτιλόλιθου ως ροφητικού υλικού, για τον διαχωρισμό αζώτου – μεθανίου μέσω διεργασίας με κυκλική διακύμανση της πίεσης (Pressure Swing Adsorption, P.S.A.), με στόχο τον εμπλουτισμό κοιτασμάτων φυσικού αερίου που εμπεριέχουν αδρανείς προσμίξεις (κυρίως άζωτο) σε μεγάλο ποσοστό, με οικονομικότερο τρόπο συγκριτικά με τις επικρατούσες κρυογονικές διεργασίες.

Διερευνήθηκε ο τρόπος με τον οποίο ο αριθμός και το είδος των κατιόντων του πορώδους πλέγματος του κλινοπτιλόλιθου επηρεάζουν τις ροφητικές του ιδιότητες. Για τον σκοπό αυτό, το πρωτογενές πέτρωμα υπεβλήθη σε κατεργασίες που περιελάμβαναν από απλή θραύση και κοσκίνιση μέχρι χημικούς καθαρισμούς (με οξέα και αμμωνιακά άλατα) καθώς και ιοντοεναλλαγές (με χλωριούχα άλατα K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Li^+), ώστε να προκύψουν όσο το δυνατό πιο ομοιόμορφες μορφές. Αντίστοιχες ιοντοεναλλαγές για Ca^{2+} και Mg^{2+} πραγματοποιήθηκαν και σε δείγματα συνθετικού κλινοπτιλόλιθου. Τα διάφορα υλικά που παρασκευάστηκαν μελετήθηκαν ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες με: α) ποροσιμετρία αζώτου (77 K) για τον χαρακτηρισμό της πορώδους δομής (ειδική επιφάνεια, όγκος πόρων, κατανομή όγκου πόρων) β) περίθλαση/φθορισμό ακτίνων X (XRD–XRF) για τον προσδιορισμό παραμέτρων του κρυσταλλικού πλέγματος, ποσοστών καθαρότητας και χημικής σύστασης των δειγμάτων, γ) ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM) για τον χαρακτηρισμό της μορφολογίας και δ) φασματομετρία υπέρυθρου (FTIR) για το κρυσταλλικό πλέγμα και τον υδρόφοβο χαρακτήρα των υλικών.

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από το δομικό χαρακτηρισμό είναι ότι:

α) Οι διεργασίες «καθαρισμού» τόσο με υδροχλωρικό οξύ (4 διαδοχικές εκπλύσεις με διάλυμα 0.2N) όσο και με χλωριούχο αμμώνιο (1 ή 2 εκπλύσεις με διάλυμα 4M) καθώς και οι ιοντοεναλλαγές κάνουν ευκολότερα προσβάσιμο το μικροπορώδες του κρυστάλλου ή τουλάχιστον ένα μέρος του. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, τα επεξεργασμένα δείγματα να εμφανίζουν κατά έξι φορές μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες και κατά οκτώ φορές μεγαλύτερο ειδικό όγκο μικροπόρων σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές του πρωτογενούς ορυκτού. Επιπρόσθετα ο όγκος των μέσο/μάκρο πόρων (υπολογιζόμενος σαν η διαφορά μεταξύ ολικού και όγκου μικροπόρων) περίπου διπλασιάστηκε.

β) Τα υλικά που κατεργάστηκαν με HCl εκδηλώνουν αυξημένη υδροφοβικότητα, ιδιότητα ιδιαίτερης σπουδαιότητας για ένα ροφητικό υλικό που θα χρησιμοποιηθεί σε μια διεργασία ρόφησης για τον εμπλουτισμό του φυσικού αερίου, έτσι ώστε να μπορέσει να αντεπεξέλθει στην τυπική συγκέντρωση νερού ($100 \text{ kg/Mm}^3 \text{ STP}$) της τροφοδοσίας.

γ) Για τις πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν τόσο στις διεργασίες «καθαρισμού» όσο και στις ιοντοεναλλαγές δεν παρατηρήθηκε ιδιαίτερη επίδραση στην κρυσταλλική δομή των ζεολιθικών δειγμάτων.

δ) Η σειρά εκλεκτικότητας ως προς τα κατιόντα που χρησιμοποιήθηκαν στις διεργασίες ιοντοεναλλαγής είναι: $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Cu^{2+} > Mg^{2+} > Li^+$ και είναι σύμφωνη με τις βιβλιογραφικές αναφορές. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί εν μέρει αν ληφθούν υπόψη οι ακτίνες ενυδάτωσης των ιόντων και όχι αυτές καθαυτές οι ιοντικές τους ακτίνες.

ε) Όλες οι ιοντοεναλλαγές ήταν επαναλήψιμες (η διακύμανση στις στοιχειακές αναλύσεις ήταν της τάξεως του 1.5-2%) ενώ καμία ιοντοεναλλαγή δεν επιτεύχθηκε κατά 100% (τόσο βάσει της πειραματικής όσο και της θεωρητικώς προσδιοριζόμενης

ιοντοεναλλακτικής χωρητικότητας, CEC), γεγονός που επίσης συμφωνεί με τα βιβλιογραφικά δεδομένα.

Ακολούθως διεξήχθησαν σταθμικά πειράματα ρόφησης (σε πιέσεις από 0 – 20 bar) αφενός για να διαπιστωθεί η ροφητική συμπεριφορά των δειγμάτων που προέκυψαν από τις διάφορες κατεργασίες ως προς το μεθάνιο και το άζωτο σε θερμοκρασίες 298 και 273 K και αφετέρου για να υπολογιστούν θερμοδυναμικά και κινητικά μεγέθη (ισόθερμες ρόφησης καθώς και συντελεστές διάχυσης). Επειδή οι χρόνοι ισορροπίας ήταν εξαιρετικά μεγάλοι (πάνω από 600 λεπτά) και λαμβάνοντας υπόψη ότι η διάρκεια ενός κύκλου σε μια διεργασία P.S.A. είναι της τάξης των μερικών λεπτών (περίπου 3-5) αποφασίστηκε να μην προσδιοριστούν «κλασικές» ισόθερμες ισορροπίας. Αντί αυτού ελήφθησαν «ιονεΐ» καμπύλες ρόφησης με κύριο χαρακτηριστικό ότι ο μέγιστος χρόνος ισορροπίας για κάθε σημείο πίεσης δεν υπερέβαινε τα 10 λεπτά. Αυτές αποτελούν ένα συγκερασμό (μια συνισταμένη) των κινητικών και θερμοδυναμικών φαινομένων. Όλες οι καμπύλες ρόφησης που προσδιορίστηκαν με βάση το παραπάνω σκεπτικό και στις δύο θερμοκρασίες είναι τυπικές για μικροπορώδη υλικά με το σχήμα τους να ομοιάζει αυτό του τύπου Langmuir χωρίς όμως το χαρακτηριστικό οριζόντιο πλατώ. Ο ακατέργαστος κλινοπιλόλιθος εμφάνισε την υψηλότερη ροφητική ικανότητα στους 298K τόσο για το μεθάνιο όσο και για το άζωτο (περίπου 2.8 και 1.5 mmol/g αντίστοιχα). Τα μερικώς ιοντοεναλλαγμένα δείγματα Li^+ παρουσίασαν την μεγαλύτερη χωρητικότητα ρόφησης στους 273K (1.6 mmol/g για το μεθάνιο και 1.4 mmol/g για το άζωτο) ενώ τα δείγματα της Cu^{2+} μορφής την μικρότερη για τα δύο αέρια και για τις δύο θερμοκρασίες.

Από τα σταθμικά πειράματα ρόφησης προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

α) Για πραγματικές συνθήκες ισορροπίας (ενδεικτικά πειράματα με χρόνους ισορροπίας > 600 min για κάθε σημείο πίεσης) η ρόφηση του μεθανίου ευνοείται θερμοδυναμικώς αλλά όχι κινητικώς έναντι εκείνης του αζώτου. Επιπλέον η διάχυση τόσο του μεθανίου όσο και του αζώτου είναι έντονα ενεργοποιημένα φαινόμενα λόγω των στερεοχημικών παρεμποδίσεων από τα κατιόντα του κρυσταλλικού πλέγματος του κλινοπιλόλιθου. Μείωση της θερμοκρασίας προκαλεί μείωση της διαχυτότητας. Η επίδραση αυτή είναι εντονότερη στο μεθάνιο λόγω και του μεγαλύτερου μεγέθους του μορίου του (κινητική ακτίνα CH_4 ίση με 3.8 Å έναντι 3.64 Å του N_2).

β) Για τον περιορισμένο χρόνο ισορροπίας των δέκα λεπτών που επιτράπηκε για κάθε σημείο των ισοθέρων, το μεθάνιο ροφάται περισσότερο από το άζωτο για όλα τα δείγματα (ανεπεξέργαστο, χημικώς κατεργασμένα, ιοντοεναλλαγμένα και συνθετικά) στους 298K. Αναστροφή αυτής της εκλεκτικότητας υπέρ της κατακράτησης αζώτου παρατηρείται με την μείωση της θερμοκρασίας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ρόφηση και διάχυση είναι δύο παράγοντες για τους οποίους οι θερμοκρασιακές μεταβολές έχουν αντίθετη επίδραση. Έτσι επειδή η κινητική παρεμπόδιση μειώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, η «θερμοδυναμική» εκλεκτικότητα επικρατεί. Από την άλλη μεριά, με τη μείωση της θερμοκρασίας ο κινητικός όρος κυριαρχεί επιβάλλοντας ισχυρούς περιορισμούς κυρίως στα μόρια CH_4 . Αυτό υποδεικνύει ότι μια διεργασία ρόφησης (P.S.A.) με γρήγορο κύκλο πιθανώς να οδηγούσε σε έναν αποτελεσματικό διαχωρισμό του αζώτου ως προς το μεθάνιο.

γ) Ο ρυθμός διάχυσης είναι αρκετά έντονος στα αρχικά στάδια μιας βηματικής διαταραχής, στη συνέχεια όμως μειώνεται σε μια χαμηλή τιμή η οποία διατηρείται για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Μια ερμηνεία σε αυτό το φαινόμενο δίνεται αν θεωρηθεί ότι τα μόρια των αερίων εισέρχονται αρχικά στους μεγάλους πόρους του κλινοπιλόλιθου (που σχηματίζονται από τους δεκαμελείς δακτυλίους) και στη συνέχεια διαχέονται και στους μικρότερους (από οκταμελείς δακτυλίους). Εναλλακτικά, τα αντισταθμιστικά κατιόντα μπορεί να έχουν περιοριστεί στο εσωτερικό του κρυστάλλου και άρα να επικρατεί μια γρήγορη διάχυση των αερίων μορίων στα εξωτερικά τμήματα η οποία

κατόπιν επιβραδύνεται καθώς αυτά προωθούνται προς το εσωτερικό, αφού παρεμποδίζονται πλέον από τα ιόντα του πλέγματος.

δ) Ο ρυθμός του κινητικού φαινομένου καθορίζεται από την διάχυση στους μικροπόρους των κρυσταλλιτών από τους οποίους απαρτίζεται το μακροσκοπικό σωματίδιο του κλινοπιτλόλιθου. Η επίδραση της διάχυσης στους μέσο/μάκρο πόρους καθώς και αυτής στο οριακό στρώμα είναι ανεπαίσθητη. Προσδιορίστηκαν οι σταθερές χρόνου διάχυσης (D_c / r_c^2) και διαπιστώθηκε ότι του μεθανίου είναι μεγαλύτερες από αυτές του αζώτου για τους 298K αλλά μικρότερες στους 273K. Διαπιστώθηκε επίσης ότι μειώνονται με μείωση της θερμοκρασίας και για τα δύο αέρια. Η μείωση είναι και πάλι μεγαλύτερη για το μεθάνιο από αυτή του αζώτου.

ε) Η επεξεργασία των ενδεικτικών πειραμάτων μεγάλου χρόνου ισορροπίας υποδεικνύει δύο ρυθμούς διάχυσης, έναν αρχικά σε μεγάλους πόρους και έναν στη συνέχεια σε μικρότερους, με σταθερές χρόνου διάχυσης διαφέροντες κατά μία τάξη μεγέθους.

στ) Οι τιμές που προσδιορίστηκαν τόσο για τις ροφημένες ποσότητες αζώτου και μεθανίου όσο και για τις σταθερές χρόνου διάχυσης των δύο αυτών αερίων είναι συγκρίσιμες με αυτές της βιβλιογραφίας, τουλάχιστον για την περιοχή των χαμηλών πιέσεων (έως 1 atm) όπου υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι για 1 atm και 298K, οι βιβλιογραφικές τιμές για την ροφημένη ποσότητα αζώτου κυμαίνονταν από 0.22 – 0.65 mmol/g ενώ για του μεθανίου από 0.07 – 0.93 mmol/g, για τα διάφορα είδη ιοντοεναλλαγμένων κλινοπιτλόλιθων. Οι αντίστοιχες τιμές που προέκυψαν από την παρούσα εργασία είναι από 0.19 – 0.70 και από 0.22 - 2.0 mmol/g. Επίσης οι βιβλιογραφικές σταθερές χρόνου διάχυσης που αναφέρονται παρουσιάζουν για το άζωτο διακύμανση από 5.6×10^{-4} έως $2.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ενώ για το μεθάνιο από 2.0×10^{-5} έως $1.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Οι αντίστοιχες τιμές που προσδιορίστηκαν πειραματικά είχαν πολύ μικρότερη διακύμανση και ήταν της τάξης 9.3×10^{-4} έως $4.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ τόσο για το άζωτο όσο και για το μεθάνιο.

ζ) Την καλύτερη εκλεκτικότητα αζώτου προς μεθάνιο επέδειξε ο Ca^{2+} συνθετικός κλινοπιτλόλιθος. Το αμέσως καλύτερο δείγμα ήταν ο φυσικός ανεπεξέργαστος κλινοπιτλόλιθος, μάλιστα η ροφητική του ικανότητα ήταν εξίσου μεγάλη και για τα δύο αέρια.

Στο τελικό στάδιο κατασκευάστηκε κλίνη για την διεξαγωγή πειραμάτων διάρρηξης (breakthrough) με φυσικό ανεπεξέργαστο κλινοπιτλόλιθο σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία με μείγματα ηλίου – αζώτου, ηλίου – μεθανίου και ηλίου – αζώτου - μεθανίου παροχής 8-42 ml NPT/min και σε σχετικές αναλογίες (v/v) από 3.8 – 50% περίπου. Προς επιβεβαίωση της προηγούμενης αναφερθείσας αναστροφής, για το μείγμα ηλίου – αζώτου - μεθανίου πειράματα διεξήχθησαν και στους 253 K.

Από τα πειράματα διάρρηξης προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

α) Από την ανάλυση των καμπυλών διάρρηξης υπολογίστηκαν οι ροφημένες ποσότητες αζώτου ή / και μεθανίου για όλες τις περιπτώσεις μειγμάτων. Για τα μείγματα ηλίου-αζώτου και ηλίου-μεθανίου προσδιορίστηκαν άμεσα με τη μέθοδο των ροπών οι συντελεστές αξονικής διασποράς καθώς και οι χρόνοι διάχυσης στους μικροπόρους και για τα δύο αέρια. Τιμές αυτών των παραμέτρων επίσης προέκυψαν από την βέλτιστη προσαρμογή του μαθηματικού μοντέλου που περιγράφει την φυσική συμπεριφορά της κλίνης στις πειραματικές καμπύλες, οι οποίες ήταν σε καλή συμφωνία με αυτές και στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος.

β) Οι ροφημένες ποσότητες του αζώτου και του μεθανίου από τα πειράματα διάρρηξης αζώτου – ηλίου και μεθανίου – ηλίου ήταν συστηματικά μικρότερες (περίπου 20 με 30 %) από τις αντίστοιχες των σταθμικών για ανάλογες μερικές πιέσεις. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε δύο λόγους: είτε στην παρουσία του ηλίου, το οποίο, αν και δεν

ροφάται με την κλασσική έννοια, καταλαμβάνει χώρο στους πόρους του κλινοπιλόλιθου παρεμποδίζοντας έτσι την ρόφηση και την διάχυση των δύο άλλων αερίων, είτε στις συνθήκες απαέρωσης: στη σταθμική μέθοδο η απαέρωση γίνεται υπό κενό, ενώ στην χρωματογραφική γίνεται in situ υπό ροή ηλίου, οπότε κάποιοι αρχικώς προσροφούμενοι από την ατμόσφαιρα «ρυπαντές» πιθανώς δεν απομακρύνονται τελείως με αποτέλεσμα οι διαθέσιμες θέσεις ρόφησης να είναι λιγότερες.

γ) Η σύγκριση των πειραμάτων διάρρηξης που διεξήχθησαν στους 298K για τα καθαρά συστατικά (μείγμα αζώτου – ηλίου και μείγμα μεθανίου – ηλίου) σε σχέση με το αντίστοιχης θερμοκρασίας πείραμα για το μείγμα αζώτου – μεθανίου – ηλίου αποκάλυψε ότι η ρόφηση του αζώτου επηρεάζεται σε μικρό βαθμό από την παρουσία του μεθανίου ενώ το αντίθετο συμβαίνει για το μεθάνιο. Αν και το άθροισμα των μερικών πιέσεων του αζώτου και του μεθανίου βρίσκεται στη γραμμική περιοχή της ισοθέρμου και η ρόφηση του κάθε συστατικού δεν θα έπρεπε να επηρεάζεται από την παρουσία του άλλου, εντούτοις τα πειραματικά αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι μάλλον πρόκειται για ανταγωνιστική ρόφηση, που για το μεθάνιο εκδηλώνεται ιδιαίτερα έντονα. Ο ακριβής μηχανισμός δεν κατέστη δυνατόν να αποσαφηνιστεί αφού για αυτό απαιτούνται πειραματικά δεδομένα ρόφησης για το μείγμα αζώτου – μεθανίου που λαμβάνονται ως επί το πλείστο με ιδιαίτερες τεχνικές (πχ. χρωματογραφία κλίνης μηδενικού μήκους, Zero Length Chromatography – ZLC).

δ) Γενικά οι τιμές των συντελεστών χρόνου διάχυσης που υπολογίστηκαν από τα πειράματα διάρρηξης, τόσο για το μεθάνιο όσο και για το άζωτο, είναι μικρότερες από αυτές των σταθμικών, λόγω ενδεχομένως της παρεμπόδισης από το ήλιο. Από τα πειράματα διάρρηξης με καθαρά συστατικά (μείγματα αζώτου – ηλίου και μεθανίου – ηλίου) εκτιμήθηκε ότι υπάρχει μια μικρή αύξηση του συντελεστή χρόνου διάχυσης από τη συγκέντρωση. Για το μείγμα αζώτου – μεθανίου - ηλίου στους 298K ο συντελεστής χρόνου διάχυσης του αζώτου ήταν από 5 έως 20 φορές μεγαλύτερος από αυτόν του μεθανίου ενώ στους 253K από 20 έως 50 φορές.

ε) Ο συντελεστής αξονικής διασποράς, αν και εξαρτάται από την θερμοκρασία, τη σύσταση και την ροή, δεν αποτελεί κρίσιμη παράμετρο στα πειράματα διάρρηξης, όπως φάνηκε από τις προσομοιώσεις. Το εύρος των τιμών του κυμάνθηκε από 2.7 έως 34.72 cm²/min εξίσου για το άζωτο και το μεθάνιο, χωρίς αυτή η διακύμανση πάντως να επηρεάζει αισθητά την μορφή της καμπύλης διάρρηξης.

στ) Για το μείγμα αζώτου – μεθανίου η έξοδος του μεθανίου προηγείται σημαντικά από αυτήν του αζώτου, γεγονός που υποδεικνύει ότι υπάρχει δυνατότητα διαχωρισμού μέσω μιας διεργασίας ρόφησης. Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται από τους 298 στους 253K η διαφορά αυτή αυξάνει από τα 20 στα 80 λεπτά περίπου.

ζ) Τόσο η θερμοκρασία όσο και η παροχή είναι οι δύο κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τον διαχωρισμό. Η μείωση της θερμοκρασίας τον ευνοεί, ενώ η επίδραση της ροής είναι πιο περίπλοκη αφού σχετίζεται με τον χρόνο παραμονής των συστατικών. Έτσι η βέλτιστη τιμή της ροής μπορεί να προσδιοριστεί κατά κύριο λόγο μέσω εξομοιώσεων και στη συνέχεια να επιβεβαιωθεί πειραματικά.

Το γενικό συμπέρασμα από τα μέχρι τώρα δεδομένα είναι ότι ο κλινοπιλόλιθος θα μπορούσε να αποτελέσει ένα εν δυνάμει κατάλληλο ροφητικό υλικό για τον εμπλουτισμό του φυσικού αερίου που θα βασίζεται στην απομάκρυνση του αζώτου σε υψηλή πίεση μέσω μιας «κινητικής» διεργασίας P.S.A. Αυτό απαιτεί όμως περαιτέρω δοκιμές σε συσκευή P.S.A. πιλοτικής κλίμακας.

Summary

In the present thesis the use of clinoptilolite as a potential sorbent material in a Pressure Swing Adsorption (P.S.A.) process is examined, aiming to the enrichment of natural gas deposits with high nitrogen content in a more efficient manner compared to the traditional cryogenic processes.

The way the amount and type of clinoptilolite's crystal lattice cations affect its sorption properties is investigated. For this purpose, the primary ore undergoes a series of treatments ranging from simple crushing and sieving through chemical treatment (cleaning with acid and ammonium salts) and ion-exchanges (with chloride salts of K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Li^+), to get as much homoionic forms as possible. Similar ion-exchanges for Ca^{2+} and Mg^{2+} were also performed in synthetic clinoptilolite samples. Subsequently, the physicochemical properties of the various materials were examined using specific techniques such as: a) nitrogen porosimetry (77 K) for the characterization of porous structure (specific surface area, pore volume, pore size distribution, etc) b) X-ray diffraction and fluorescence (XRD - XRF) for the determination of crystal lattice parameters, purity and chemical composition of samples, c) electron microscopy (SEM) for the characterization of the morphology and d) infrared spectrometry (FTIR) for the collection of data concerning the crystal lattice and the hydrophobic nature of the materials.

The main conclusions drawn from the structural characterization are:

a) Both "cleaning" processes, with hydrochloric acid (4 successive washes with 0.2N solution) and ammonium chloride (1 or 2 washes with a solution of 4M), as well as ion-exchanges make the microporous crystal or at least a part of it, more accessible to adsorbates. As a result, the treated samples show six time higher specific surfaces and eight time higher specific microporous volume compared to the corresponding values of the primary ore. Additionally, the volume of meso/macro porous (calculated as the difference between total and microporous volume) was approximately doubled after cleaning.

b) The materials treated with HCl also exhibit increased hydrophobicity. This property is of particular importance for a sorbent which is going to be used in a sorption process for the enrichment of natural gas, in order to "withstand" to the typical water concentration (100 kg/Mm³ STP) of the feed stream.

c) With the experimental conditions used in this work, no particular changes on the crystalline structure of zeolitic samples were observed after treatment ("cleaning" and/or ion-exchanges).

d) The selectivity order of the cations used in ion-exchange processes is: $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Cu^{2+} > Mg^{2+} > Li^+$ (with increasing difficulty from left to right), which is consistent with literature data. This can partly be explained by taking into account the hydration radii of ions instead of the ionic radii.

e) All ion-exchanges were repeatable (variations calculated from elemental analysis were in the range of 1.5-2%). The performance of all cation exchange processes (based on both experimental and theoretical cation exchange capacity, CEC) ranged between 55 – 85%, which also agrees with literature data.

Gravimetric sorption experiments were performed with methane and nitrogen as sorbates, at 298 and 273 K and pressures ranging from 0 to 20 bars, in order to study the sorption behavior of the treated samples as well as to evaluate thermodynamic and kinetic quantities (adsorption isotherms and diffusion coefficients). Since the equilibration time was very large (more than 600 minutes) and taking under consideration that the duration of a typical P.S.A. cycle is of the order of a few minutes (about 3-5 minutes) it was

decided to measure “quasi” sorption isotherms instead of "real" equilibrium isotherms. The main feature of these measurements was that the maximum time for each equilibrium pressure point did not exceed 10 minutes. In this respect, these “isotherms” essentially represent a combination of kinetic and thermodynamic phenomena. All the sorption curves mentioned above are typical for microporous materials having shapes that resemble the Langmuir type isotherms however without the characteristic horizontal plateau. Raw clinoptilolite showed the highest sorption capacity at 25 °C (298K) for both methane and nitrogen (about 2.8 and 1.5 mmol / g, respectively). The partially Li⁺ ion-exchanged samples showed the highest sorption capacity at 0 °C (273K) (1.6 mmol / g for methane and 1.4 mmol / g for nitrogen), while the Cu²⁺ samples the smallest for both gases for the two temperatures.

The main conclusions resulting from the gravimetric sorption experiments are:

a) The sorption of methane, for real equilibrium conditions (indicative experiments with equilibration time > 600 min), is favored compared to that of nitrogen from the thermodynamic point of view. The opposite holds for the kinetic behavior. Moreover, the diffusion of both methane and nitrogen are both strongly activated phenomena due to stereochemical hindrance from the cations located inside the clinoptilolite crystal. Temperature reduction causes a decrease of diffusion rate. This effect is most pronounced in methane due to the larger size of the molecule.

b) For the short equilibration time adsorption isotherms (ten minutes for each point), the absorbed amount of methane was higher than nitrogen for all samples (untreated, chemically treated and synthetic ion-exchanged) at 25 °C. On the other hand the decrease of temperature favors nitrogen adsorption and a reversal of selectivity is observed. This is because temperature changes affect sorption and diffusion in an opposite way. Since kinetic barriers are minimized at high temperatures, "thermodynamic" selectivity prevails. On the other hand, by lowering the temperature, the kinetic term dominates imposing strong restrictions particularly on CH₄ molecules. This indicates that an adsorption process (PSA) with fast cycle is likely to lead to an effective separation of nitrogen from natural gas.

c) The rate of diffusion is sufficiently high in the early stages of a step change in pressure, however it subsequently decreases to a very low value (maintained for a long period). This phenomenon can be explained after considering that the gas molecules initially enter in the large pores of clinoptilolite (formed by the ten member rings) and then diffuse to the smallest ones (eight-member rings). An alternative explanation is related with the distribution of compensatory cations in the crystal lattice of clinoptilolite. It is possible that these cations are confined in the inner part of the crystal lattice. As a result, the gas molecules initially diffuse fast through the outer part of the crystal but as they approach the interior of crystal the hindrance exerted from the cations is getting stronger and diffusion is slowed down.

d) The rate of transport phenomena is determined by the diffusion in micro-pores of clinoptilolite's crystal structure. The effect of diffusion in the meso/macro porous and that of the boundary layer is imperceptible. Methane diffusion time constants are higher than the constants of nitrogen at 298K. Nevertheless, at 273K, this tendency is reversed. This reversal is stronger for methane.

e) The long time equilibrium experiments reveal two different diffusion rates. A fast one in the large pores, and a slow one in small pores. The corresponding diffusion time constants differ by an order of magnitude.

f) The amounts adsorbed as well as the diffusion time constants were determined for nitrogen and methane. The values are comparable to literature results, at least for the low pressures region (up to 1 atm) where data are available. For 1 atm and 25 °C, the

literature values for adsorbed amount of nitrogen ranged from 0.22 - 0.65 mmol / g while for methane from 0.07 - 0.93 mmol / g, for all types of ion-exchange clinoptilolites. The corresponding values obtained in this work ranged from 0.19 - 0.70 and 0.22 - 2.0 mmol / g. Also, the bibliographic diffusion time constants ranged from 5.6×10^{-4} to $2.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ for nitrogen and from 2.0×10^{-5} to $1.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for methane. The corresponding experimental values had a rather small variance (9.3×10^{-4} - $4.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for both nitrogen and methane).

g) The best nitrogen selectivity was obtained from the Ca^{2+} synthetic clinoptilolite. The second better sample was the natural untreated clinoptilolite. Additionally, the sorption capacity of the latter was equally large for both gases.

In the final stage, breakthrough experiments were performed in a bed filled with raw clinoptilolite at atmospheric pressure and temperature, using helium - nitrogen, helium - methane and helium - nitrogen - methane gas mixtures. The total volumetric flows of the above mixtures ranged from 8-42 ml NPT/ min and the volume ratio from 3.8 - 50%. In addition, experiments with helium - nitrogen - methane mixture at $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ (253 K) were also carried out in order to confirm the selectivity reversal mentioned above.

The conclusions derived from all the breakthrough experiments can be summarized as follows:

a) Experimental values of nitrogen and / or methane adsorbed amounts for all the mixtures used were calculated from the breakthrough curves. Axial dispersion coefficients as well as diffusion time constants in the micro-pores for both gases were also determined. Theoretical values of these parameters, which were derived by the best fit of the mathematical model to experimental curves, were in good agreement with the experimental data.

b) The nitrogen and methane adsorbed quantities from the nitrogen - helium and methane - helium breakthrough experiments were systematically lower (by about 20 to 30%) than those determined gravimetrically under similar partial pressures. This can be attributed to two reasons. The first is the presence of helium which, although not adsorbed in the classical sense, it occupies some pore space thereby hindering the sorption and diffusion of the two other gases. The other reason is due to the outgassing conditions. In the gravimetric method, outgassing was performed under vacuum. On the other hand, in the chromatographic method outgassing was carried out under helium flow. In the latter case some "contaminants" that were initially adsorbed to the material might have not been completely removed and thus the available sorption sites are less than in the first case.

c) The comparison of breakthrough experiments conducted at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298 K) for pure components (mixture of nitrogen - helium and methane - helium) with the corresponding experiment of nitrogen - methane - helium mixture at the same temperature revealed that sorption of nitrogen was influenced by the presence of methane to a small extent while the opposite was observed for methane. The sum of partial pressures of nitrogen and methane lie within the linear range of the isotherm, and therefore the sorption of each component should not be influenced by the presence of another. However the experimental results suggest that sorption is probably competitive, affecting particularly (much stronger) methane. The exact mechanism could not be determined from the experiments carried out. For such an effort special techniques (e.g. differential bed, Zero Length Chromatography - ZLC), are required.

d) Regarding the diffusion time constants, a general comment is that the values calculated from the breakthrough experiments, both for methane and nitrogen, are lower than those of the gravimetric ones probably due to the presence of helium in the porous network of clinoptilolite. In addition, the breakthrough experiments performed with pure gases (mixtures of nitrogen - helium and methane - helium) revealed that there was a small

dependence of the diffusion time constants with concentration. For the nitrogen – methane - helium mixture at 25 °C (298 K) the diffusion time constant of nitrogen was 5 to 20 times higher than that of methane. The corresponding values at -20 °C (253 K) were 20 to 50 times.

e) The axial dispersion coefficient, in principle depends on temperature, composition and flow. However it is not a critical parameter in the breakthrough experiments performed, as also shown by the simulations. The values of axial dispersion coefficient which were calculated from the theoretical model, ranged from 2.7 to 34.72 cm²/min both for nitrogen and methane. However, this variation in the values does not affect appreciably the shape of the breakthrough curves.

f) Methane permeates first in the breakthrough experiments that were performed using methane-nitrogen-helium mixtures. The difference between the methane and nitrogen breakthrough time was 20 minutes at 25 °C. This difference increases to 80 minutes as the temperature decreases to -20 °C.

g) Both temperature and feed flow rate are the two main factors that can affect the separation. Lower temperatures favors the separation, while the effect of flow is more complicated since it is related to the average residence time of the components in the bed. Thus, the optimal value of the flow rate is mainly determined with mathematical simulations followed by experimental confirmation.

The general conclusion from the experimental data so far is that clinoptilolite could be a potentially suitable sorbent material for the enrichment of natural gas based on the removal of nitrogen at high pressure through a "kinetic" PSA process. Nevertheless, further pilot-scale PSA experiments are required to confirm this and optimize the separation process.

Πίνακας Συμβόλων

α_m	Å ² /μόριο	Η μέση επιφάνεια των προσροφημένων μορίων
A_s	m ² /g	Η ειδική επιφάνεια του πορώδους υλικού
A_b	cm ²	Η επιφάνεια της κλίνης
\tilde{A}	erg/mol	Το διαφορικό μοριακό έργο προσρόφησης (Εξίσωση A.22)
b	mbar ⁻¹	Σταθερά της εξίσωσης Langmuir (Εξίσωση A.18)
B_{LJ}	erg·cm ¹²	Σταθερά στην έκφραση δυναμικού Lennard-Jones (Εξίσωση A.6)
c	cm/s	Η ταχύτητα φωτός (2.998·10 ¹⁰)
c_{BET}	-	Σταθερά της εξίσωσης BET (Εξίσωση A.33)
c_{Lang}	-	Σταθερά της εξίσωσης Langmuir (Εξίσωση A.18)
c_m	μόρια/cm ³	Η μοριακή συγκέντρωση (Εξίσωση A.59)
c_i	mol/cm ³	Η συγκέντρωση του συστατικού i στους μακροπόρους

C_i^*	mol/cm ³	Η συγκέντρωση στην αέρια φάση του συστατικού i σε ισορροπία με την ροφημένη συγκέντρωση q_i
C_i^∞	mol/cm ³	Η συγκέντρωση του συστατικού i στην αέρια φάση μετά την βηματική επιβολή
C_i^0	mol/cm ³	Η αρχική συγκέντρωση του συστατικού i στην αέρια φάση
C	mol/cm ³	Η συγκέντρωση στην αέρια φάση
C_o	mol/cm ³	Το μέγεθος της παλμικής επιβολής
$\tilde{C}(s)$	-	Η μετασχηματισμένη κατά Laplace συγκέντρωση στην αέρια φάση
C_{LJ}	erg·cm ⁶	Σταθερά στην έκφραση δυναμικού Lennard-Jones (Εξίσωση A.6)
$C^{\alpha\beta}$	cm ⁻¹	Η καμπυλότητα της επιφάνειας υγρού μηνίσκου
D_b	cm	Η εσωτερική διάμετρος της κλίνης
D	cm ² /s	Ο συντελεστής διάχυσης
D_{sd}	cm ² /s	Ο συντελεστής αυτοδιάχυσης
D_o	cm ² /s	Η διορθωμένη διαχυτότητα ή συντελεστής Darken ($D_o=RTL$)
D_{ms}	cm ² /s	Ο συντελεστής μοριακής αυτοδιάχυσης
D'_{ij}	cm ² /s	Οι δυαδικοί συντελεστές μοριακής διάχυσης Stefan – Maxwell του συστατικού i σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα συστατικά του μείγματος
D_{AB}	cm ² /s	Ο συντελεστής μοριακής διάχυσης των αερίων A και B
D_p	cm ² /s	Ο συνολικός συντελεστής διάχυσης στον πόρο στην περιοχή μετάβασης ($\frac{1}{D_p} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_{AB}}$)
D_K	cm ² /s	Ο συντελεστής διάχυσης Knudsen
D_{pi}^*	cm ² /s	Ο διορθωμένος ως προς τα δομικά χαρακτηριστικά συντελεστής διάχυσης του συστατικού i για το μακροσωματίδιο ($D_{pi}^* = \varepsilon_p D_{pi} / \tau_p$)
D_s	cm ² /s	Ο συντελεστής επιφανειακής διάχυσης
D_s^o	cm ² /s	Η ειδική σταθερά επιφανειακής διάχυσης
D_{ov}	cm ² /s	Ο συνολικός συντελεστής διάχυσης που περιλαμβάνει την συνεισφορά της αέριας και επιφανειακής διάχυσης στο πόρο ($D_{ov} = D_p + K \left(\frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} \right) D_s$)
D_p^{cor}	cm ² /s	Ο συνολικός συντελεστής διάχυσης διορθωμένος ως προς τα δομικά χαρακτηριστικά του μακροσωματιδίου ($D_p^{cor} = \varepsilon_p D_{ov} / \tau_p$)
D_{mi}	cm ² /s	Ο συντελεστής μοριακής διάχυσης του συστατικού i στο αέριο μείγμα
D_{Li}	cm ² /s	Ο συντελεστής αξονικής διασποράς του συστατικού i στο αέριο μείγμα

D_{ci}	cm^2/s	Ο συντελεστής διάχυσης του συστατικού i στον μικροκρυσταλλίτη
D_{ci}^*	s^{-1}	Η σταθερά χρόνου διάχυσης του συστατικού i μέσα στον μικροκρυσταλλίτη (D_{ci} / r_c^2)
d_b	g/cm^3	Η πυκνότητα της κλίνης
d_a	g/cm^3	Η φαινόμενη πυκνότητα του μακροσωματιδίου
d_c	g/cm^3	Η κρυσταλλική πυκνότητα του μακροσωματιδίου
d_{ca}	g/cm^3	Η φαινόμενη πυκνότητα των μικροκρυσταλλιδίων
E	$\text{erg}\cdot\text{C}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$	Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου
E_a	$\text{erg}\cdot\text{mol}^{-1}$	Η ελεύθερη ενέργεια προσροφήσεως (Εξίσωση A.30)
f_K	-	Αδιάστατος συντελεστής που εκφράζει την αναλογία των προσπιπτόντων μορίων στα τοιχώματα των πόρων που ανακλώνται τυχαία (Εξίσωση A.64)
f		Ο παράγοντας άκτωσης του αζώτου (Εξίσωση A.32)
f_g		Η τάση διαφυγής
h	$\text{erg}\cdot\text{s}$	Η σταθερά Planck ($6.626\cdot 10^{-27}$)
J_{ri}	$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	Η συνιστώσα της ροής διάχυσης του συστατικού i κατά την ακτινική διεύθυνση
J_i	$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	Η συνιστώσα της ροής διάχυσης του συστατικού i
k_{Lang}		Σταθερά η οποία παρέχεται από την κινητική θεωρία των αερίων ($k_{Lang} = \frac{N_{av}}{(2\pi MTR)^{1/2}}$) (Εξίσωση A.14)
k_B	erg/K	Η σταθερά Boltzmann ($1.3807\cdot 10^{-16}$)
k		Χαρακτηριστική παράμετρος εξίσωσης DR (Εξίσωση A.25)
K_{ci}	-	Η φαινόμενη σταθερά ισορροπίας για το συστατικό i με βάση τον όγκο του μικροσωματιδίου ($q_i = K_{ci}C_i$)
k_i	s^{-1}	Ο συντελεστής ρυθμού βασισμένος στην συγκέντρωση της ροφημένης φάσης
k_{fi}	cm/s	Ο συντελεστής μεταφοράς (αγωγιμότητα) του συστατικού i για το οριακό στρώμα στην επιφάνεια του μακροσωματιδίου
K'	-	Η αδιάστατη σταθερά ισορροπίας ρόφησης εκφρασμένη σε μονάδες όγκου πόρου (γραμμομόρια στην ροφημένη φάση ανά μονάδα όγκου πόρου / γραμμομόρια στην αέρια φάση ανά μονάδα όγκου πόρου)
L	cm	Το συνολικό μήκος της κλίνης
L_a		Συντελεστής αναλογίας (Εξίσωση A.49)
L_{ij}		Οι φαινομενολογικοί συντελεστές του Onsager
m_b	g	Η μάζα της κλίνης
m_g	g	Η μοριακή μάζα του αερίου
m_e	g	Η μάζα του ηλεκτρονίου

m^*	g	Το μέσο βάρος των μορίων των αερίων A και B ($1/m^*=1/m_A+1/m_B$)
M	g/mol	Το γραμμομοριακό βάρος
M_{AB}	g/mol	Το μέσο γραμμομοριακό βάρος των αερίων A και B ($2/M_{AB}=1/M_A+1/M_B$)
n_{DA}		Εμπειρική σταθερά εξίσωσης DA (Εξίσωση A.30)
n	mol/g	Η ποσότητα ροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας στερεού
n_m	mol/g	Η χωρητικότητα μονοστοιβάδος
N_{av}	-	Ο αριθμός Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$ μόρια)
N_m	-	Ο αριθμός των κενών θέσεων ανά μονάδα επιφάνειας (Εξίσωση A.15)
N_i	mol·cm ⁻³ ·s ⁻¹	Ο ρυθμός ρόφησης του συστατικού i ανά όγκο σωματιδίων
N_A	μόρια·cm ⁻² ·s ⁻¹	Ο ρυθμός μοριακής ροής του συστατικού A ανά επιφάνεια
p_μ	C·m ² ·V ⁻¹	Η πολωσιμότητα
P_A	mbar	Η μερική πίεση του συστατικού A
P	mbar	Η πίεση
P_o	mbar	Η τάση κορεσμού του προς ρόφηση αερίου
\bar{q}_i	mol/ cm ³	Η μέση συγκέντρωση του συστατικού i στην στερεή φάση
q_i^*	mol/cm ³	Η ροφημένη συγκέντρωση του συστατικού i σε ισορροπία με την συγκέντρωση C_i
q_i	mol/ cm ³	Η συγκέντρωση της ροφημένης ποσότητας στο μικροσωματίδιο του συστατικού i
q_{is}	mol/cm ³	Η ροφημένη συγκέντρωση κορεσμού του συστατικού i
q_l	Kcal	Η θερμότητα προσροφήσεως
Q	C·m ²	Η τετραπολική ροπή .
r^*		Η αδιαστατοποιημένη ακτινική διάσταση (r/r_c)
r_c	cm	Η ακτίνα του μικροκρυσταλλίτη
r	cm	Απόσταση μεταξύ μορίων
r_m	cm	Η μέση ακτίνα καμπυλότητας
R	erg·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	Η σταθερά των αερίων
R_p	cm	Η ακτίνα του μακροσωματιδίου.
Re		Ο αριθμός Reynolds = $\frac{2R_p u \rho_f}{\mu}$
s	erg·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	Η γραμμομοριακή εντροπία
Sc		Ο αριθμός Schmidt = $\frac{\mu}{\rho_f D_{mi}}$
t_{ad}	Å	Το πάχος του ροφημένου στρώματος

t	s	Ο χρόνος
T	K	Απόλυτη θερμοκρασία
u	cm/s	Η ταχύτητα (superficial velocity) του ρευστού (ογκομετρική παροχή / επιφάνεια κλίνης)
u_m	cm ³	Ο όγκος προσροφημένου αερίου (ανηγμένο σε κανονικές συνθήκες)
\bar{V}_m	cm ³ /g	Ειδικός όγκος μάκρο/μέσο πόρων μακροσωματιδίου
V_b	cm ³	Ο όγκος της κλίνης
V_f	cm ³	Ο όγκος της ρευστής φάσης
V_s	cm ³	Ο συνολικός όγκος των σωματιδίων
V_L	cm ³ /mol	Ο γραμμομοριακός όγκος του υγρού
\dot{V}	cm ³ /s	Η συνολική ογκομετρική παροχή στην είσοδο της κλίνης ανηγμένη στις συνθήκες πίεσης P (mbar) και θερμοκρασίας T (K) του πειράματος $\{ \dot{V} (cm^3 / s) = \dot{V} (cm^3 NPT / s) \frac{T}{293} \frac{1013}{P} \}$
X_j		Τα δυναμικά που επηρεάζουν το υπό μελέτη σύστημα
y_i, y_j		Τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών i, j στο μείγμα
α_l		Ο συντελεστής συμπτκνώσεως (Εξίσωση A.14)
α_o	erg/mol	Η ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης
a	cm ³	Ο όγκος πολωσιμότητας [$=10^6 \cdot p_\mu / (4\pi\epsilon_o)$]
β		Σταθερά ομοιότητας (Εξίσωση A.24)
γ	erg/cm ²	Η επιφανειακή τάση
$\varepsilon(r)$	erg	Ενέργεια αλληλεπίδρασης λόγω ελκτικών -απωστικών δυνάμεων
ε_o	C·m ⁻¹ ·V ⁻¹	Η διηλεκτρική σταθερά του κενού
ε_t		Το συνολικό πορώδες της κλίνης [$\varepsilon_b + (1 - \varepsilon_b)\varepsilon_p$]
ε_b		Το πορώδες της κλίνης.
ε_p		Το πορώδες του σωματιδίου.
θ_0		Το κλάσμα των κενών θέσεων ρόφησης
θ_l		Το κλάσμα των κατειλημμένων θέσεων ρόφησης
θ		Ο βαθμός κορεσμού των μικροπόρων
λ	cm	Η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων
μ_d	C·m	Η μόνιμη διπολική ροπή (Εξίσωση A.10)
μ	erg/mol	Το χημικό δυναμικό
μ_p	s	Η πρώτη ροπή

μ_v	poise	Το δυναμικό ιξώδες του ρευστού
ν	s^{-1}	Χαρακτηριστική συχνότητα του μορίου
ν_l	s^{-1}	Η συχνότητα ταλαντώσεως
ρ_L	g/cm^3	Η πυκνότητα του υγρού αζώτου
ρ_f	g/cm^3	Η πυκνότητα της ρευστής φάσης
σ	Å	Το πάχος της μονομοριακής στοιβάδας
σ	cm	Η διάμετρος του μορίου
σ_{AB}	Å	Η μέση μοριακή διάμετρος ($\sigma_{AB}=(\sigma_A+\sigma_B)/2$)
σ^2	s^2	Η δεύτερη ροπή
τ	s	Η χρονική διάρκεια του παλμού
τ_p		Το δαίδαλώδες
φ	rad	Η γωνία (Εξισώσεις A.10 και A.35)
$\phi(z)$	erg	Συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης (Εξίσωση A.12)
ϕ_μ	erg	Ενέργεια αλληλεπίδρασης λόγω επαγόμενης διπολικής ροπής
$\phi_{F\mu}$	erg	Ενέργεια αλληλεπίδρασης λόγω μόνιμης διπολικής ροπής
ϕ_{FQ}	erg	Ενέργεια αλληλεπίδρασης λόγω τετραπολικής ροπής
χ	cm^3	Η μαγνητική επιδεκτικότητα
Ω_D		Αδιάστατος παράγοντας, συνάρτηση της θερμοκρασίας,

Πίνακας Σχημάτων

	ΣΧΗΜΑ	Σελ.
Σχήμα A.1	Μεταβολή της δυναμικής ενέργειας $\varepsilon(r)$ δύο ατόμων σε συνάρτηση με την απόσταση μεταξύ των κέντρων τους.	13
Σχήμα A.2α	Ισοδυναμικές καμπύλες ρόφησης He σε στερεό Xe	16
Σχήμα A.2β	Μεταβολή της δυναμικής ενέργειας κάθετα προς την επιφάνεια στερεού στις θέσεις S, P και Xe.	16
Σχήμα A.3	Πόροι προερχόμενοι από A: Σφαιρικά σωματίδια, B: Πλάκες (slit like pores) και Γ: υπόδειγμα δικτύου πόρων	17
Σχήμα A.4	Κατάταξη ισόθερων κατά BDDT	19
Σχήμα A.5	Σχηματική παράσταση του δυναμικού αλληλεπιδράσεως, ϕ/ϕ^* , συναρτήσει του λόγου z/r_0 για πόρο τύπου σχισμής (slit like pore).	26
Σχήμα A.6	Το δυναμικό αλληλεπιδράσεως, ϕ/ϕ^* , σε σχέση με το λόγο z/r_0 : α) για κυλινδρικό πόρο και β) για πόρο σχηματιζόμενο από παράλληλες πλάκες	27

(slit like pore).	
Σχήμα A.7 Ισόθερμος του τύπου IV και του τύπου II.	30
Σχήμα A.8a Ημισφαιρικός μηνίσκος σε κορεσμένο πόρο κυλινδρικού σχήματος.	32
Σχήμα A.8β Πολυστρωματική ρόφηση σε πόρο κυλινδρικού σχήματος.	32
Σχήμα A.9 Κυλινδρικός πόρος (A), που περιορίζεται από στενώσεις (B,Γ,Δ,Ε).	36
Σχήμα A.10 Γραφική αναπαράσταση σύνθετου σωματιδίου.	56
Σχήμα A.11 Γραφική αναπαράσταση μονάδας P.S.A.	68
Σχήμα A.12 Γραφική αναπαράσταση σταδίων διεργασίας P.S.A.	69
Σχήμα A.13 Προοπτική κρυστάλλου κλινοπιλόλιθου.	76
Σχήμα A.14 Κρύσταλλος κλινοπιλόλιθου ως προς τρισσορθογώνιο σύστημα αξόνων	76
Σχήμα A.15 Δευτεροταγής δομή κλινοπιλόλιθου	77
Σχήμα A.16 Τριτοταγής δομή κλινοπιλόλιθου	77
Σχήμα A.17 Σχηματισμός των επιπέδων XZ του κλινοπιλόλιθου	77
Σχήμα A.18 Κάτοψη του επιπέδου XZ του κλινοπιλόλιθου	77
Σχήμα A.19 Πρόσοψη (όπως φαίνεται κατά μήκος του άξονα X) του επιπέδου XZ.	78
Σχήμα A.20 Σχηματισμός κρυσταλλικού πλέγματος του κλινοπιλόλιθου	78
Σχήμα A.21 Γραφική αναπαράσταση δακτυλίων κλινοπιλόλιθου σε σχέση με το στοιχειώδες κελί	79
Σχήμα A.22 Διαστάσεις (Å) δακτυλίων κλινοπιλόλιθου	79
Σχήμα A.23 Ολογραφική προοπτική των καναλιών τύπου A και B του κλινοπιλόλιθου (πρόσοψη επιπέδου XY).	80
Σχήμα A.24 Ολογραφική προοπτική των καναλιών του κλινοπιλόλιθου (κάτοψη επιπέδου XZ).	80
Σχήμα A.25 Προβολές των καναλιών ως προς τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα ab και bc καθώς και σχετικές θέσεις των αντισταθμιστικών κατιόντων ως προς τους δακτυλίους του κλινοπιλόλιθου.	81
Σχήμα B.1 Σχηματική αναπαράσταση φασματοφωτόμετρου φθορισμού ακτίνων X Phillips PW 2400	90
Σχήμα B.2 Σχηματική αναπαράσταση κρυστάλλου διαμαντιού απλής ανάκλασης (Attenuated Total Reflection accessory)	93
Σχήμα B.3 Ποροσίμετρο αερίων Autosorb-1.	94
Σχήμα B.4 Σταθμικό σύστημα μέτρησης	97
Σχήμα B.5 Λεπτομέρεια του μικροζυγού	98
Σχήμα B.6 Συσκευή μελέτης καμπυλών διάρρηξης (breakthrough curves)	103
Σχήμα B.7 Σύστημα εισαγωγής φασματογράφου μάζας	105
Σχήμα B.8 Διαγραμματική απεικόνιση αναλυτή μάζας QMA 200 M	106

Σχήμα Γ.1 Φάσμα περίθλασης ακτίνων X του ανεπεξέργαστου κλινοπτιλόλιθου	111
Σχήμα Γ.2 Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM)	112
Σχήμα Γ.3 Στοιχειακές αναλύσεις ανεπεξέργαστου και κατεργασμένων κλινοπτιλόλιθων	115
Σχήμα Γ.4 Φάσματα FTIR φυσικού και NH_4^+ κλινοπτιλόλιθου	116
Σχήμα Γ.5 Διάγραμμα ειδικής επιφάνειας BET κλινοπτιλόλιθου σε συνάρτηση με τον αριθμό κατεργασιών με 0.2 N HCl	119
Σχήμα Γ.6 Φάσματα IR για τον φυσικό και για διάφορους κατεργασμένους με HCl κλινοπτιλόλιθους	120
Σχήμα Γ.7 Συγκριτικά φάσματα περίθλασης ακτίνων X μεταξύ ανεπεξέργαστου και κατεργασμένων κλινοπτιλόλιθων	121
Σχήμα Γ.8 Χημική ανάλυση (XRF) των K^+ - τροποποιημένων κλινοπτιλόλιθων	124
Σχήμα Γ.9 Κινητική των ιοντοεναλλαγών σε κλινοπτιλόλιθο για K^+ , Na^+ , Ca^{2+} και NH_4^+ .	124
Σχήμα Γ.10 Χημική ανάλυση (XRF) του φυσικού και των ιοντοεναλλαγμένων κλινοπτιλόλιθων	125
Σχήμα Γ.11 Φάσματα περίθλασης ακτίνων X για τον πρωτογενή κλινοπτιλόλιθο καθώς και για τις τροποποιημένες μορφές.	128
Σχήμα Γ.12 Φωτογραφία SEM Na^+/K^+ συνθετικού (αριστερά) και Na^+ φυσικού (δεξιά) κλινοπτιλόλιθου	129
Σχήμα Γ.13 Φάσματα περίθλασης ακτίνων X για τον πρωτογενή (α) και για τον Na^+ / K^+ συνθετικό κλινοπτιλόλιθο (β)	130
Σχήμα Γ.14 Ισόθερμες ρόφησης N_2 στους 77K.	131
Σχήμα Γ.15 Ισόθερμες ρόφησης N_2 στους 77K.	132
Σχήμα Γ.16 Ισόθερμες ρόφησης N_2 στους 298 K.	133
Σχήμα Γ.17 Ισόθερμες ρόφησης στους 25 °C (298 K) σε δείγμα κλινοπτιλόλιθου κατεργασμένου με 4X0.2N HCl.	136
Σχήμα Γ.18 Κινητική ρόφησης CH_4 στους 25 °C (298 K) για βήμα πίεσης 0-200 mbar (0 – 0.02 MPa) σε δείγμα ιοντοεναλλαγμένου Na^+ κλινοπτιλόλιθου	137
Σχήμα Γ.19 Αδιάστατες κινητικές καμπύλες N_2/CH_4 στους 0 °C (273 K) στο δείγμα φυσικού κλινοπτιλόλιθου.	138
Σχήμα Γ.20 «Ισόθερμες» ρόφησης N_2 στους 25 °C (298 K) και 0 °C (273 K) σε δείγματα φυσικού και τροποποιημένων κλινοπτιλόλιθων.	140
Σχήμα Γ.21. «Ισόθερμες» ρόφησης CH_4 στους 25 °C (298 K) και 0 °C (273 K) σε δείγματα φυσικού και τροποποιημένων κλινοπτιλόλιθων.	141
Σχήμα Γ.22 Ροφημένες Ποσότητες N_2 και CH_4 στους 25 °C (298 K) σε δείγματα φυσικού και τροποποιημένων κλινοπτιλόλιθων.	142
Σχήμα Γ.23. Ροφημένες Ποσότητες N_2 και CH_4 στους 0 °C (273 K) σε δείγματα φυσικού και τροποποιημένων κλινοπτιλόλιθων.	143
Σχήμα Γ.24 Ροφημένες Ποσότητες N_2 και CH_4 στους 0 °C (273 K) και -20 °C (253 K) σε δείγματα φυσικού και τροποποιημένων κλινοπτιλόλιθων.	144
Σχήμα Γ.25 Τιμές εκλεκτικότητας εκφρασμένης ως ο λόγος της προσροφημένης μάζας N_2 προς την αντίστοιχη του CH_4 για την ίδια πίεση στους 25 °C (298 K) και 0 °C (273 K) σε δείγματα φυσικού και τροποποιημένων κλινοπτιλόλιθων.	145
Σχήμα Γ.26 Τιμές εκλεκτικότητας N_2/CH_4 για πίεση 10 bar (1MPa) στους 25 °C (298 K) και 0 °C (273 K) σε δείγματα φυσικού και τροποποιημένων	146

κλινοπιτλόλιθων	
Σχήμα Γ.27 Ροφημένες ποσότητες N ₂ και CH ₄ στους -20 °C (253 K) σε δείγματα συνθετικών κλινοπιτλόλιθων.	147
Σχήμα Γ.28 Κινητικά αποτελέσματα CH ₄ στους 25 °C (298 K) σε δείγμα Mg ²⁺ συνθετικού κλινοπιτλόλιθου.	150
Σχήμα Γ.29 Κινητική καμπύλη CH ₄ στους -20 °C (253 K) σε δείγμα Mg ²⁺ συνθετικού Κλινοπιτλόλιθου (εξίσωση Γ.1).	152
Σχήμα Γ.30 Κινητική καμπύλη CH ₄ στους -20 °C (253 K) σε δείγμα Mg ²⁺ συνθετικού Κλινοπιτλόλιθου (εξίσωση Γ.2).	152
Σχήμα Γ.31 Καμπύλες διάρρηξης N ₂ στους 25 °C (298 K) και 990 mbar (0.099 MPa)	160
Σχήμα Γ.32 Διάγραμμα $L\sigma^2 / 2\mu\mu_p^2$ ως προς $1/u^2$, {T = 298 K, $y_{N_2} = 0.038$, P = 0.099 MPa (990 mbar)}.	162
Σχήμα Γ.33 Διάγραμμα συγκέντρωσης ροφημένης φάσης ως προς τη συγκέντρωση της αέριας φάσης.	164
Σχήμα Γ.34 Διάγραμμα συγκέντρωσης ροφημένης φάσης ως προς τη συγκέντρωση της αέριας φάσης. Σταθμική μέθοδος (N ₂ σε ακατέργαστο κλινοπιτλόλιθο, T = 298 K).	165
Σχήμα Γ.35 Καμπύλη διάρρηξης N ₂ { $y_{N_2} = 0.505$, T = 298 K, P = 0.099 MPa (990 mbar)}. Το ένθετο διάγραμμα αναπαριστά την περιοχή των χαμηλών χρόνων	166
Σχήμα Γ.36 Καμπύλη διάρρηξης N ₂ ($y_{N_2}=0.038$, F=12.8 ml NPT/min, T=298K, P=0.099 MPa). Βέλτιστες τιμές παραμέτρων K=17.0, D _L = 11.7 cm ² /min και $D_c / r_c^2 = 0.0054 \text{ min}^{-1}$.	168
Σχήμα Γ.37 Καμπύλη διάρρηξης N ₂ ($y_{N_2} = 0.06$, F=17.4 ml NPT/min, T = 298 K, P = 0.099 MPa). Βέλτιστες τιμές παραμέτρων K=23.0, D _L = 9.7 cm ² /min και $D_c / r_c^2 = 0.0054 \text{ min}^{-1}$.	169
Σχήμα Γ.38 Καμπύλη διάρρηξης N ₂ ($y_{N_2} = 0.505$, F=13.1 ml NPT/min, T = 298 K, P = 0.099 MPa). Βέλτιστες τιμές παραμέτρων K=20.0, D _L = 4.7 cm ² /min και $D_c / r_c^2 = 0.0104 \text{ min}^{-1}$.	169
Σχήμα Γ.39 Καμπύλες διάρρηξης N ₂ , CH ₄ στους 298 K και 990 mbar (0.099 MPa)	173
Σχήμα Γ.40 Διάγραμμα $L\sigma^2 / 2\mu\mu_p^2$ ως προς $1/u^2$, {T = 298 K, $y_{CH_4} = 0.041$, P = 0.099 MPa (990 mbar)}.	174
Σχήμα Γ.41 Διάγραμμα συγκέντρωσης ροφημένης φάσης ως προς τη συγκέντρωση της αέριας φάσης. {μείγμα He-CH ₄ , T = 298 K, P = 0.099 MPa (990 mbar)}.	175
Σχήμα Γ.42 Διάγραμμα συγκέντρωσης ροφημένης φάσης ως προς τη συγκέντρωση της αέριας φάσης. Σταθμική μέθοδος (CH ₄ σε ακατέργαστο κλινοπιτλόλιθο, T = 298 K).	176
Σχήμα Γ.43 Καμπύλη διάρρηξης CH ₄ ($y_{CH_4} = 0.041$, F=25.6 ml NPT/min, T = 298 K, P = 0.099 MPa). Βέλτιστες τιμές παραμέτρων K=74.7, D _L = 34.72 cm ² /min και $D_c / r_c^2 = 0.000514 \text{ min}^{-1}$.	177
Σχήμα Γ.44 Καμπύλη διάρρηξης CH ₄ ($y_{CH_4} = 0.245$, F=32.6 ml NPT/min, T = 298 K, P = 0.099 MPa). Βέλτιστες τιμές παραμέτρων K=70.0, D _L = 14.2 cm ² /min και $D_c / r_c^2 = 0.000207 \text{ min}^{-1}$.	178
Σχήμα Γ.45 Καμπύλη διάρρηξης CH ₄ ($y_{CH_4} = 0.494$, F=32.4 ml NPT/min, T	178

= 298 K, $P = 0.099$ MPa). Βέλτιστες τιμές παραμέτρων $K = 50.0$, $D_L = 4.72$ cm^2/min και $D_c / r_c^2 = 0.00207 \text{ min}^{-1}$).

Σχήμα Γ.46 Καμπύλη διάρρηξης $\text{N}_2 - \text{CH}_4$ ($y_{\text{N}_2} = 0.147$, $y_{\text{CH}_4} = 0.353$, $T = 183$ 298 K, $P = 0.099$ MPa, $F_{\text{tot}} = 17$ ml/min).

Σχήμα Γ.47 Καμπύλη διάρρηξης $\text{N}_2 - \text{CH}_4$ ($y_{\text{N}_2} = 0.147$, $y_{\text{CH}_4} = 0.353$, $T = 184$ 298 K, $P = 0.099$ MPa, $F_{\text{tot}} = 25.6$ ml/min).

Σχήμα Γ.48 Καμπύλη διάρρηξης $\text{N}_2 - \text{CH}_4$ ($y_{\text{N}_2} = 0.147$, $y_{\text{CH}_4} = 0.353$, $T = 186$ 253 K, $P = 0.099$ MPa, $F_{\text{tot}} = 25.6$ ml/min).

Σχήμα Γ.49 Καμπύλη διάρρηξης $\text{N}_2 - \text{CH}_4$ ($y_{\text{N}_2} = 0.20$, $y_{\text{CH}_4} = 0.476$, $T = 253$ 187 K, $P = 0.099$ MPa, $F_{\text{tot}} = 25.2$ ml/min).

Περιεχόμενα

Εισαγωγή.....	3
A. Θεωρητικό Μέρος	
1. Ρόφηση.....	8
1.1 Ισόθερμος προσρόφησης.....	10
1.2 Δυνάμεις προσρόφησης.....	11
1.2.1 Δυνάμεις διασποράς (dispersion-short range repulsive forces).....	11
1.2.2 Ηλεκτροστατικές δυνάμεις.....	14
1.2.3 Υπολογισμός της συνολικής ενέργειας αλληλεπίδρασης.....	15
1.3 Πορώδη στερεά.....	17
1.4 Τύποι ισόθερων.....	18
1.5 Προσρόφηση αερίων από μικροπορώδη υλικά-Ισόθερμος I.....	20
1.5.1 Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας και όγκου μικροπόρων.....	20
1.5.2 Κατανομή εύρους μικροπόρων.....	25
1.5.3 Δυναμικό Πεδίο Μικροπόρων.....	26
1.6 Προσρόφηση σε μη πορώδη υλικά-Ισόθερμος II.....	27
1.6.1 Μέθοδος BET.....	29
1.7 Προσρόφηση αερίων από μεσοπορώδη υλικά-Ισόθερμος IV.....	30
1.7.1 Τριχοειδής συμπύκνωση.....	32
1.7.2 Κατανομή εύρους πόρων κυλινδρικού σχήματος.....	36
2. Διάχυση.....	39
2.1 Συντελεστές διάχυσης.....	39
2.2 Θερμοδυναμικός συντελεστής διάχυσης.....	40
2.3 Μηχανισμοί διάχυσης.....	45
2.4 Μέτρηση συντελεστή διάχυσης.....	54
3. Διεργασία προσρόφησης με διακύμανση πίεσης (P.S.A.).....	66
3.1 Εισαγωγή.....	66
3.2 Κύκλα λειτουργίας.....	67
3.3 Μαθηματικό μοντέλο P.S.A.....	70
4. Ζεόλιθοι - Κλινοπτιλόλιθος.....	74

B. Πειραματικό Μέρος	
1. Παρασκευή Δειγμάτων – Όργανα Χαρακτηρισμού	86
1.1 Υλικά	86
1.2 Πειραματική διαδικασία παρασκευής δειγμάτων	86
1.3 Περίθλαση και φθορισμός Ακτίνων Χ	88
1.4 Φασματοφωτόμετρο υπερύθρου (FTIR).....	92
1.5 Ποροσίμετρο αζώτου.....	93
2. Σταθμική συσκευή προσδιορισμού ισοθέμων ρόφησης.....	96
2.1 Περιγραφή του οργάνου	96
2.2 Πειραματική διαδικασία	99
3. Πειράματα προσδιορισμού καμπυλών διάρρηξης	102
3.1 Πειραματική διάταξη.....	102
3.2 Αναλυτής Αερίων (αέριος φασματογράφος μάζας)	105
3.3 Πειραματική διαδικασία προσδιορισμού καμπυλών διάρρηξης.....	107
Γ. Αποτελέσματα - Συζήτηση	
1. Φυσικοχημικές Αναλύσεις	110
1.1 Χαρακτηρισμός πρωτογενούς (ανεπεξέργαστου) ορυκτού	110
1.2 Χαρακτηρισμός εμπλουτισμένων (κατεργασμένων) υλικών.....	113
1.3 Χαρακτηρισμός ιοντοεναλλαγμένων μορφών	122
2. Σταθμικά Πειράματα Ρόφησης.....	135
3. Πειράματα Καμπυλών Διάρρηξης	157
3.1 Πειράματα καμπυλών διάρρηξης αζώτου (σε μείγμα με ήλιο).....	157
3.2 Πειράματα καμπυλών διάρρηξης μεθανίου (σε μείγμα με ήλιο).....	172
3.3 Πειράματα καμπυλών διάρρηξης αζώτου - μεθανίου	180
Δ. Συμπεράσματα.....	190
E. Παραρτήματα	
I. Αναλυτικές Τεχνικές.....	198
II. Μεθοδολογία υπολογισμού «νεκρών» όγκων / Πτώσης πίεσης στην κλίνη..	220
III. Θεωρητικό μοντέλο και διαδικασία επίλυσής του	223

Εισαγωγή

Η ζήτηση σε φυσικό αέριο αναμένεται να αυξηθεί τα επόμενα χρόνια αφενός εξαιτίας της υιοθέτησης αυστηρότερων περιβαλλοντικών μέτρων που επιβάλλουν την χρήση καθαρότερων πηγών ενέργειας και αφ' ετέρου λόγω της προβλεπόμενης παγκόσμιας αύξησης της ενεργειακής κατανάλωσης. Περίπου το 35% των παγκοσμίως διαθέσιμων αποθεμάτων φυσικού αερίου¹ παραμένουν εμπορικά ανεκμετάλλετα εξαιτίας της παρουσίας σε σημαντικές συγκεντρώσεις (τυπικά πάνω από 4% mol) προσμίξεων και πιο συγκεκριμένα αδρανών αερίων όπως άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα, που έχουν ως αποτέλεσμα την μείωση της θερμογόνου δύναμής του.

Αναφορικά με την απομάκρυνση του CO₂ από το φυσικό αέριο υπάρχουν παγιωμένες βιομηχανικές μέθοδοι όπως η Ryan-Holmes^{2,3,4} καθώς και οι στήλες απορρόφησης με αμίνες, που λειτουργούν με αρκετά χαμηλό κόστος. Από την άλλη πλευρά η τεχνολογία που κυρίως χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του N₂ από το CH₄ είναι η κρυογενική απόσταξη, η οποία όμως παρουσιάζει υψηλό κόστος λειτουργίας⁵ λόγω της απαιτούμενης ψύξης, και καθίσταται οικονομικά ελκυστική συνήθως σε περιπτώσεις μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεων επεξεργασίας κοιτασμάτων με υψηλή συγκέντρωση σε N₂ (τυπικές τιμές: συγκέντρωση N₂ > 20% mol και παροχές > 170000 m³/d).

Η απαίτηση για μείωση κατά 15% τόσο του πάγιου όσο και του λειτουργικού κόστους του προαναφερόμενου διαχωρισμού, όπως αυτή αποτυπώθηκε στην αναφορά του Gas Research Institute (G.R.I)¹, έχει οδηγήσει τα τελευταία χρόνια την επιστημονική έρευνα στην αναζήτηση εναλλακτικών τεχνολογιών. Δύο από τις πιο επικρατέστερες είναι η διεργασία Mehra και η ρόφηση με κυκλική διακύμανση της πίεσης (pressure swing adsorption, P.S.A.)⁶, χωρίς ωστόσο καμία από τις δύο να πετυχαίνει τον οικονομικό στόχο που δηλώθηκε παραπάνω.

Ειδικότερα η πρώτη, που αναπτύχθηκε από την Advanced Extraction Technologies και βρίσκεται ήδη σε βιομηχανική εφαρμογή, βασίζεται στην εκλεκτική απορρόφηση του μεθανίου από ένα διαλύτη παραφινικής φύσεως σε υψηλή πίεση. Το φυσικό αέριο ανακτάται στην συνέχεια κατά την εκτόνωση (flush evaporation) του διαλύτη σε χαμηλή πίεση.

Η επίτευξη ενός διαχωρισμού σε μια διεργασία P.S.A., από την άλλη πλευρά, βασίζεται σε διαφορές στις ροφημένες ποσότητες - όπως εκφράζονται από τις ισόθερμες ρόφησης (θερμοδυναμική εκλεκτικότητα) - ή/και σε διαφορές στις διαχυτότητες (κινητική εκλεκτικότητα) που παρουσιάζουν τα συστατικά του προς επεξεργασία μείγματος. Αυτήν τη στιγμή, δύο διεργασίες που βασίζονται στην P.S.A., η Nitrex και η Nitrotec - που αναπτύχθηκαν από την UOP και την Nitrotec Corporation αντίστοιχα - εφαρμόζονται ήδη σε 5 βιομηχανικές εγκαταστάσεις στις ΗΠΑ. Και οι δύο χρησιμοποιούν σαν ροφητικό υλικό ενεργό άνθρακα ενώ ο διαχωρισμός βασίζεται σε θερμοδυναμικούς παράγοντες. Πιο συγκεκριμένα, αρχικώς το μεθάνιο διέρχεται μέσω μιας στήλης ρόφησης όπου και προσροφάται εκλεκτικά στην πίεση τροφοδοσίας (περίπου 50-120 bar). Όταν η στήλη κορεστεί ακολουθεί το στάδιο της εκρόφησης / αναγέννησης όπου γίνεται εκτόνωση της πίεσης (1-2 bar) και απελευθερώνεται το μεθάνιο που έχει ροφηθεί. Το φυσικό αέριο που λαμβάνεται έτσι, είναι σε χαμηλή πίεση και για να διατεθεί πρέπει να επανασυμπιεστεί στην πίεση του δικτύου διανομής με συνέπεια το συνολικό λειτουργικό κόστος να καθίσταται τελικά συγκρίσιμο, αν όχι μεγαλύτερο με αυτό της κρυογενικής απόσταξης.

Μια μεγάλη βελτίωση ως προς το θέμα της ενεργειακής κατανάλωσης, θα μπορούσε να επιτευχθεί από την χρήση ενός ροφητικού υλικού που θα είχε την ικανότητα να απομακρύνει εκλεκτικά (θερμοδυναμικά ή κινητικά) το άζωτο. Σε αυτήν την περίπτωση το μεθάνιο θα μπορούσε να ληφθεί άμεσα στην πίεση τροφοδοσίας χωρίς την ανάγκη επανασυμπίεσης, γεγονός που θα μπορούσε να ικανοποιήσει την απαίτηση του G.R.I.

Παρότι η διεργασία P.S.A. από θεωρητικής απόψεως είναι η προσφορότερη - λόγω της διαθεσιμότητας σε υψηλή πίεση του ρεύματος τροφοδοσίας (περίπου 50-120 bar) - για την απομάκρυνση του N_2 από το CH_4 , ο συγκεκριμένος διαχωρισμός καθίσταται ιδιαίτερα δυσχερής εξαιτίας της έλλειψης ενός ικανοποιητικού ροφητή. Ένας τέτοιος ροφητής θα πρέπει να παρουσιάζει υψηλή εκλεκτικότητα (είτε θερμοδυναμική είτε κινητική) ως προς το άζωτο σε σχέση με το μεθάνιο.

Αρκετές εργασίες έχουν δημοσιευτεί αναφορικά με την χρήση διαφόρων ροφητικών υλικών για τον διαχωρισμό του N_2 από το CH_4 . Αναλυτικότερα, οι Haq και Ruthven^{7,8,9} μελέτησαν την ρόφηση CO_2 , CH_4 , O_2 και N_2 σε ζεόλιθους 4A και 5A. Οι Tezel και Apolonatos¹⁰ δημοσίευσαν δεδομένα ρόφησης για CO , CH_4 και N_2 σε διάφορους συνθετικούς ζεόλιθους. Ο Habgood¹¹ ανέπτυξε μια διεργασία για τον

διαχωρισμό N_2 / CH_4 η οποία χρησιμοποιεί ζεόλιθο 4A, αλλά η εφαρμογή της περιορίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες (-79 έως 0 °C) και για τροφοδοσία με υψηλό περιεχόμενο σε μεθάνιο ($\geq 90\%$). Τέλος οι Ackley και Yang¹² ανέφεραν την χρήση μοριακού ηθμού άνθρακα (carbon molecular sieve, CMS) σε διεργασία P.S.A. χωρίς όμως να καταφέρουν να επιτύχουν την απαιτούμενη εμπορική προδιαγραφή καθαρότητας ($90\% CH_4$).

Όπως προκύπτει από τα βιβλιογραφικά δεδομένα¹³, η θερμοδυναμική εκλεκτικότητα (ισόθερμες ρόφησης) που παρουσιάζουν όλα τα συνηθισμένα ροφητικά υλικά όπως ο ενεργοποιημένος άνθρακας (activated carbon), η αργιλία (activated alumina), η πυριτία (silica gel) και οι ζεόλιθοι (large pore zeolites and molecular sieves) είναι τέτοια ώστε να ευνοείται η ρόφηση του μεθανίου έναντι του αζώτου. Έτσι γίνεται προφανές ότι πρέπει να αναζητηθεί ένα ροφητικό υλικό που να παρουσιάζει μεγάλη κινητική εκλεκτικότητα ως προς το άζωτο αφού υπάρχει μια μικρή αλλά αξιοσημείωτη διαφορά στις κινητικές διαμέτρους των δύο μορίων (3.8 \AA για το CH_4 και 3.64 \AA για το N_2). Από όλα τα υλικά που έχουν αναφερθεί έως τώρα στην βιβλιογραφία μόνο δύο φαίνεται να δίνουν τα πιο πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα: οι κλινοπιλόλιθοι (clinoptilolites) και οι τιτανοπυριτίες (titanosilicates).

Οι τιτανοπυριτίες και ιδιαίτερα μια τροποποιημένη μορφή με την εμπορική ονομασία molecular gate που παρασκευάζεται από την εταιρεία Engelhard¹⁴, παρουσιάζουν πόρους διαμέτρου 3.8 \AA , με αποτέλεσμα να λειτουργούν σαν μοριακοί ηθμοί επιτρέποντας έτσι την διέλευση του CO_2 (κινητική διάμετρος 3.4 \AA) και του N_2 αλλά όχι και του CH_4 . Ήδη υπάρχει βιομηχανική εγκατάσταση P.S.A. που χρησιμοποιεί το συγκεκριμένο ροφητικό μέσο, η πίεση λειτουργίας όμως περιορίζεται στα 7 bar (100 psia).

Από την άλλη πλευρά οι κλινοπιλόλιθοι με κατάλληλες τροποποιήσεις (ιοντοεναλλαγές)^{15,16,17,18,19} μπορούν να μεταβάλουν τα θερμοδυναμικά και κινητικά χαρακτηριστικά τους έτσι ώστε να καταστούν εν δυνάμει εναλλακτικά υλικά για τον διαχωρισμό N_2 / CH_4 . Στην βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές αναφορές που περιγράφουν τις απόπειρες που έχουν γίνει να χρησιμοποιηθεί ο κλινοπιλόλιθος ή οι διάφορες ιοντοεναλλαγμένες μορφές του για την επίτευξη του προαναφερόμενου διαχωρισμού. Πιο συγκεκριμένα οι Frankiewicz και Donnelly²⁰ έδειξαν ότι ένας Ca^{2+} - κλινοπιλόλιθος θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε μια διεργασία P.S.A., χωρίς

όμως να επιτυγχάνεται και η απαιτούμενη εμπορική προδιαγραφή ποιότητας. Επίσης δύο Ιαπωνικές ευρεσιτεχνίες (61-255,994 του 1986 και 62-132,542 του 1987) υποδεικνύουν την χρήση φυσικού και Ca^{2+} - ιοντοεναλλαγμένου κλινοπτιλόλιθου για την απομάκρυνση του N_2 από το CH_4 . Τέλος ο Chao²¹ προτείνει την χρήση Mg^{2+} - ιοντοεναλλαγμένου κλινοπτιλόλιθου για την παραπάνω εφαρμογή. Παρόλα τα ελπιδοφόρα αποτελέσματα, τα διαθέσιμα δεδομένα για τις ροφητικές ιδιότητες του κλινοπτιλόλιθου ως προς το N_2 και το CH_4 , ιδίως για την περιοχή των υψηλών πιέσεων (≥ 10 bar) σπανίζουν.

Αυτές οι δυνατότητές του καθώς και η αφθονία με την οποία υπάρχει ως πέτρωμα στην Ελλάδα ήταν και οι αιτίες που τελικά οδήγησαν στο να επιλεγεί ο κλινοπτιλόλιθος ως το προς μελέτη υλικό.

Με βάση τα ανωτέρω οι κεντρικοί στόχοι της παρούσας διατριβής είναι:
α) να καλυφθεί το κενό που υπάρχει για δεδομένα ρόφησης N_2 / CH_4 από κλινοπτιλόλιθο σε υψηλές πιέσεις και β) να διερευνηθεί η δυνατότητα χρήσης του σε κινητικές διεργασίες P.S.A. για την απομάκρυνση του N_2 από το CH_4 .

Για την επίτευξη των προαναφερόμενων στόχων ακολουθήθηκε ένα πλάνο που περιελάμβανε τρία στάδια. Αρχικώς παρασκευάστηκε μια πληθώρα δειγμάτων χρησιμοποιώντας διάφορες μεθόδους που περιελάμβαναν από απλή θραύση και χημικούς καθαρισμούς μέχρι ιοντοεναλλαγές, ώστε να προκύψουν τροποποιημένες μορφές του αρχικού πρωτογενούς ορυκτού. Στην συνέχεια τόσο το πρωτογενές όσο και τα τροποποιημένα υλικά χαρακτηρίστηκαν με διάφορες τεχνικές ώστε να καθοριστούν οι φυσικοχημικές και δομικές τους παράμετροι. Σε δεύτερο στάδιο, μέσω σταθμικών πειραμάτων, προσδιορίστηκαν οι ροφητικές και κινητικές ιδιότητες των παραπάνω δειγμάτων ως προς N_2 και CH_4 σε διάφορες θερμοκρασίες (-20, 0 και 25 °C) και πιέσεις (0-20 bar). Παράλληλα, μελετήθηκε η επίδραση των δομικών παραμέτρων στη ροφητική συμπεριφορά των παρασκευασθέντων υλικών. Με βάση τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα, επιλέχθηκαν τα δείγματα εκείνα που παρουσίασαν τα περισσότερο υποσχόμενα αποτελέσματα αναφορικά με τον διαχωρισμό N_2 / CH_4 . Η διατριβή τελικά ολοκληρώθηκε με την διεξαγωγή πειραμάτων καμπυλών διάρρηξης (breakthrough curves) ώστε να αποτιμηθεί η δυνατότητα των υποψηφίων δειγμάτων να χρησιμοποιηθούν για τον διαχωρισμό N_2 / CH_4 μέσω μιας κινητικής διεργασίας P.S.A.

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Ρόφηση

Αναπόσπαστο τμήμα κάθε χημικής βιομηχανίας είναι οι διεργασίες διαχωρισμού, με αντιπροσωπευτικότερη αυτήν της κλασματικής απόσταξης, που αποσκοπούν στην ανάκτηση των επιθυμητών υλικών από τα διάφορα μείγματα της παραγωγικής διαδικασίας. Μετά το τέλος της ενεργειακής κρίσης (στα τέλη περίπου της δεκαετίας του εβδομήντα) κατέστη προφανές ότι θα έπρεπε να αναπτυχθούν νέες εναλλακτικές μέθοδοι που θα αντικαθιστούσαν τις ήδη υπάρχουσες, κυρίως δε σε περιπτώσεις όπου η εφαρμογή τους ήταν ιδιαίτερα ενεργοβόρος (όπως π.χ. η χρήση της κλασματικής απόσταξης για διαχωρισμούς ελαφρών αερίων ή ουσιών με παραπλήσια σημεία βρασμού). Μια από τις νέες μεθόδους που εφαρμόστηκε σχετικά πρόσφατα (1950) στη βιομηχανία με ιδιαίτερη αποτελεσματικότητα κυρίως (αλλά όχι κατ' ανάγκην) στον διαχωρισμό αερίων συστατικών βασίζεται στην ιδιότητα της προσρόφησης ή ορθότερα της φυσικής ρόφησης, δηλαδή στην ικανότητα των πορωδών υλικών να κατακρατούν διάφορα αέρια στην επιφάνειά τους. Η φυσική ρόφηση οφείλεται στην ανάπτυξη ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των ατόμων του στερεού και των μορίων του αερίου. Είναι ένα φαινόμενο που εξελίσσεται γρήγορα, είναι μη ενεργοποιημένη και αντιστρεπτή και συνοδεύεται από την έκλυση σχετικά μικρής ποσότητας θερμότητας (2 με 3 φορές μικρότερη της θερμότητας εξάτμισης).

Η άλλη κατηγορία προσρόφησης είναι η χημειορόφηση η οποία οδηγεί στο σχηματισμό δεσμού μεταξύ του ροφούμενου μορίου και της επιφάνειας του στερεού. Η χημειορόφηση χαρακτηρίζεται από την απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων θερμότητας, ενώ εξελίσσεται συνήθως αργά, είναι ενεργοποιημένη και αναντίστρεπτη. Επειδή η παρούσα εργασία ασχολείται με τη φυσική μόνο προσρόφηση, κάθε αναφορά στο φαινόμενο αυτό θα γίνεται με τη χρήση, για λόγους συντομίας, του όρου προσρόφηση.

Η ιστορική αναδρομή της προσρόφησης ξεκινάει το 1773²² όπου ο Scheele πραγματοποίησε τις πρώτες ποσοτικές μετρήσεις. Το 1881 εισήχθηκε ο όρος προσρόφηση από τον Kayser²³ ενώ αργότερα, το 1909, ο McBain²⁴ πρότεινε τον όρο «ρόφηση» για να περιγράψει τη διείσδυση ενός αερίου και την τριχοειδή συμπίκνωση στους πόρους ή τα διάκενα ενός στερεού. Στα επόμενα 20 χρόνια, έγιναν αρκετές μετρήσεις ισόθερμων προσροφήσεως από τους Coolidge, Homfray, Lamb, Polanyi²⁵ και άλλους χρησιμοποιώντας ως προσροφητή τον ξυλάνθρακα.

Οι δημοσιεύσεις του Langmuir το 1916²⁶ οδήγησαν σε ριζική αλλαγή της μέχρι τότε προσέγγισης των φαινομένων προσροφήσεως. Ήδη νωρίτερα ο Polanyi (1914) είχε παρουσιάσει την προσροφημένη στοιβάδα, στη διεπιφάνεια αερίου-στερεού, ως ένα λεπτό υμένιο με πυκνότητα μειούμενη με τη απόσταση από τη επιφάνεια του στερεού. Η σημαντική προσφορά του Langmuir, ήταν ότι κατάφερε να ενοποιήσει τα μέχρι τότε διαθέσιμα δεδομένα, υποστηρίζοντας την αρχή της μονοστοιβάδας και εισάγοντας την ομώνυμη εξίσωση.

Το επόμενο σημαντικό βήμα στην ιστορία της προσροφήσεως ήταν η εργασία των Brunauer και Emmett, η οποία οδήγησε στη δημοσίευση της θεωρίας των Brunauer-Emmett-Teller (BET) το 1938²⁷. Η εισαγωγή της έννοιας του σχηματισμού της πολυστοιβάδας, έδινε θεωρητική βάση στις μέχρι τότε πειραματικές μετρήσεις. Η μέθοδος BET, η οποία ακόμα και σήμερα χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της επιφάνειας κόνεων και πορωδών υλικών, βασίζεται σε ένα αρκετά απλοποιημένο μοντέλο προσροφήσεως, αν και υπάρχουν αρκετές άλλες εξισώσεις, οι οποίες δίνουν καλύτερη μαθηματική περιγραφή της προσροφήσεως, από ό,τι η θεωρία BET.

Το 1911, ο Zsigmondy²⁸ παρατήρησε συμπύκνωση ατμών σε μικρούς πόρους, σε πιέσεις μικρότερες από την πίεση κορεσμού (P_0). Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται τριχοειδής συμπύκνωση και παίζει ιδιαίτερο ρόλο στην προσρόφηση από μεσοπορώδη υλικά. Κατά το διάστημα 1950-70, εκτεταμένες έρευνες των Dubinin²⁹ και Kiselev για τις προσροφητικές ιδιότητες των μικροπορωδών υλικών (ενεργός άνθρακας, συνθετικοί ζεόλιθοι κλπ), έδειξαν ότι ο μηχανισμός προσροφήσεως σε πόρους με διαστάσεις της τάξεως των μοριακών διαμέτρων είναι διαφορετικός από αυτόν της προσροφήσεως σε μεσοπορώδη υλικά ή σε ελεύθερες επιφάνειες. Υπέδειξαν μάλιστα ότι η προσρόφηση γίνεται με πλήρωση των μικροπόρων (micropore filling), αντί για επιφανειακή κάλυψη όπως συμβαίνει στα μεσοπορώδη υλικά.

Ο όρος προσρόφηση (adsorption) χρησιμοποιήθηκε για την περιγραφή της αύξησεως της συγκεντρώσεως ενός αερίου στην επιφάνεια ενός στερεού, σε αντίθεση με τον όρο απορρόφηση (absorption), που περιέγραφε τη διείσδυση μορίων του αερίου μέσα στο πλέγμα του στερεού³⁰. Το 1972, η Διεθνής Ένωση Βασικής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC)³¹ όρισε ως προσρόφηση / εκρόφηση την αύξηση / μείωση της συγκεντρώσεως ενός ή περισσοτέρων συστατικών στη διεπιφάνεια στερεού-αερίου. Η επιφάνεια αυτή δεν είναι μόνο μια γεωμετρική επιφάνεια, αλλά

συνιστά μια ιδιαίτερη φάση, όπου οι τιμές των ιδιοτήτων της μεταβάλλονται συνεχώς μεταξύ των δύο ομοιογενών φάσεων³².

1.1 Ισόθερμος προσρόφησης

Όταν ένα πορώδες στερεό εκτεθεί εντός κλειστού χώρου σε συγκεκριμένη πίεση αερίου ή ατμού, προσροφά αέριο και έτσι προκύπτει μεταβολή στο βάρος του υλικού και στην πίεση του αερίου. Μετά από κάποιο χρόνο η πίεση του αερίου παραμένει σταθερή και το βάρος του στερεού δεν αυξάνει. Το ροφημένο ποσό του αερίου υπολογίζεται από την πτώση της πίεσης ή / και την αύξηση βάρους του υλικού³³.

Η ποσότητα αερίου που κατακρατείται από το στερεό είναι ανάλογη με την μάζα του στερεού και εξαρτάται από την θερμοκρασία T , την πίεση του αερίου P και τέλος από την φύση του αερίου και του στερεού. Αν η ποσότητα της ροφημένης ουσίας σε mol/g στερεού είναι n , τότε:

$$n=f(P, T, \text{gas, solid}) \quad \text{A.1α}$$

Για συγκεκριμένο σύστημα αερίου-στερεού και σταθερή θερμοκρασία T η (A.1α) γίνεται:

$$n=f(P)_{T, \text{gas, solid}} \quad \text{A.1β}$$

Αν η θερμοκρασία του πειράματος είναι χαμηλότερη από την κρίσιμη θερμοκρασία του αερίου, η εξίσωση παίρνει την μορφή:

$$n=f(P/P_o)_{T, \text{gas, solid}} \quad \text{A.1γ}$$

όπου P_o η τάση κορεσμού του προς ρόφηση αερίου. Οι εξισώσεις A.1β και A.1γ είναι εκφράσεις της “ισοθέρμου προσρόφησης”, που είναι ουσιαστικά η σχέση μεταξύ της

προσροφημένης ποσότητας και της πίεσης ή σχετικής πίεσης, υπό σταθερή θερμοκρασία.

1.2 Δυνάμεις προσρόφησης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το φαινόμενο της προσρόφησης αερίου από στερεό οφείλεται σε ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του αερίου και των ατόμων ή ιόντων που αποτελούν το στερεό. Οι δυνάμεις αυτές, αν και μπορεί να είναι ποικίλες, περιλαμβάνουν πάντα δυνάμεις διασποράς (που είναι ελκτικές) σε συνδυασμό με απωστικές δυνάμεις μικρής εμβέλειας (short range repulsive forces). Σε περιπτώσεις ρόφησης μορίων με μόνιμη διπολική ή τετραπολική ροπή (ή πολώσιμων μορίων) από ιοντικά στερεά, παρουσιάζονται επίσης ηλεκτροστατικές δυνάμεις (coulombic forces), των οποίων η συνεισφορά μπορεί να είναι ιδιαίτερα έντονη, οδηγώντας σε ασυνήθιστα μεγάλες θερμότητες ρόφησης (25-30 kJ/mol). Τέτοιο παράδειγμα αποτελεί η ρόφηση μικρών διπολικών μορίων όπως H_2O και NH_3 από ζεόλιθους. Έτσι, ενώ ένα τέτοιο φαινόμενο συγκαταλέγεται επίσης ως φυσική ρόφηση, το ποσό θερμότητας που εκλύεται είναι παρόμοιας τάξης μεγέθους με αυτό που παρατηρείται στη χημειορόφηση, με αποτέλεσμα τα διαχωριστικά όρια να γίνονται δυσδιάκριτα. Επιπλέον, στα συστήματα αυτά η ρόφηση είναι πολύ εντοπισμένη και ο ρυθμός της συνήθως ελέγχεται από τη διάχυση των μορίων, με αποτέλεσμα το όλο φαινόμενο να εκλαμβάνεται ως χημική ρόφηση, παρά το γεγονός ότι πρόκειται για φυσική ρόφηση.

1.2.1 Δυνάμεις διασποράς (dispersion-short range repulsive forces).

Οι ελκτικές δυνάμεις διασποράς (dispersion forces) προκαλούνται από την ταχεία διακύμανση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας που συμβαίνει μέσα σε κάθε άτομο. Η ταλάντωση αυτή επιφέρει τη δημιουργία ηλεκτρικής ροπής σε κάποιο γειτονικό άτομο, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη ελκτικών δυνάμεων μεταξύ τους. Η δυναμική ενέργεια ϵ_p (erg) μεταξύ δύο ατόμων που βρίσκονται σε απόσταση r (cm), βάσει της κβαντομηχανικής θεωρίας, δίνεται από μία σχέση³⁴ της ακόλουθης μορφής:

$$\epsilon_p(r) = -C_1 r^{-6} - C_2 r^{-8} - C_3 r^{-10} \quad A.2$$

η οποία ισχύει μόνο στην περίπτωση ατόμων που δεν είναι πολύ απομακρυσμένα (απόσταση όχι μεγαλύτερη από 30 Å ή ορθότερα 5 με 6 φορές την διάμετρο του ατόμου). Το αρνητικό πρόσημο υποδηλώνει την ελκτική φύση των δυνάμεων, ενώ οι σταθερές C_1 , C_2 , C_3 (με μονάδες $\text{erg}\cdot\text{cm}^6$, $\text{erg}\cdot\text{cm}^8$, $\text{erg}\cdot\text{cm}^{10}$ αντίστοιχα) καλούνται συντελεστές διασποράς (dispersion coefficients) και συνδέονται κατ' αντιστοιχία με αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου, διπόλου-τετραπόλου και τετραπόλου-τετραπόλου. Εξαιτίας των προσεγγίσεων και παραδοχών που έχουν ήδη λάβει χώρα κατά την διατύπωση της παραπάνω έκφρασης, οι όροι με δυνάμεις μικρότερες του -6 θεωρούνται αμελητέοι και έτσι η εξίσωση A.2 απλοποιείται στην ακόλουθη:

$$\varepsilon_p(r) = -C_1 r^{-6} \quad \text{A.3}$$

Η έκφραση για τις απωστικές δυνάμεις, (short-range repulsive forces), η οποία προέρχεται από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονιακών νεφών των δύο ατόμων και βασίζεται επίσης στην κβαντομηχανική θεωρία^{34,35}, περιγράφεται ως ακολούθως:

$$\varepsilon_k(r) = B_{LJ} \exp(-ar) \quad \text{A.4}$$

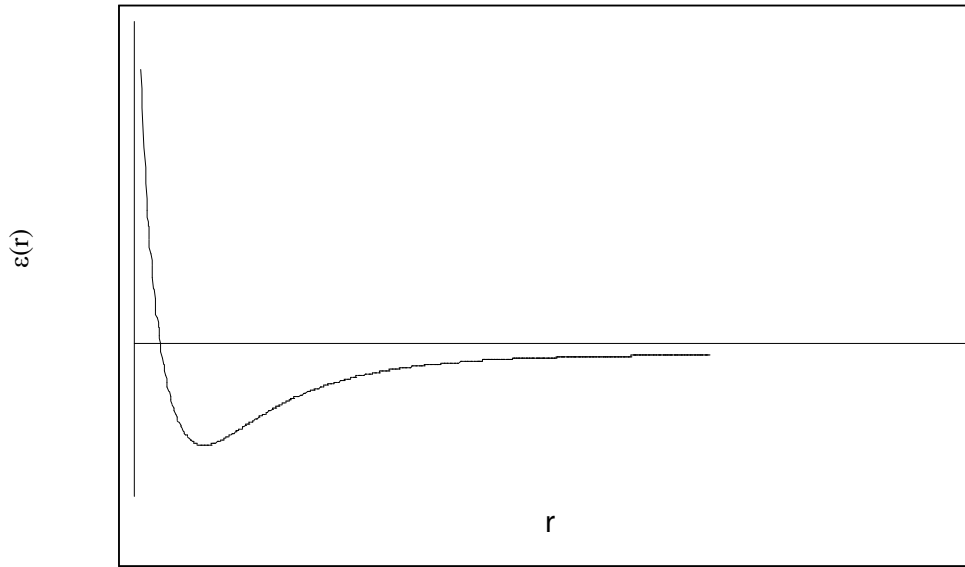
όπου B_{LJ} και a σταθερές. Η μαθηματική απλούστευση της παραπάνω σχέσης οδηγεί στην έκφραση:

$$\varepsilon_k(r) = B_{LJ} r^{-m} \quad \text{A.5}$$

όπου m εμπειρική σταθερά που παίρνει συνήθως την τιμή 12. Έτσι η συνολική έκφραση για την δυναμική ενέργεια μεταξύ δύο ατόμων περιλαμβάνει το άθροισμα των ελκτικών και απωστικών δυνάμεων και γράφεται ως ακολούθως, (με $C_1 = C_{LJ}$):

$$\varepsilon(r) = -C_{LJ} r^{-6} + B_{LJ} r^{-12} \quad \text{A.6}$$

Η παραπάνω σχέση περιγράφει το δυναμικό Lennard-Jones³⁶. Η γενική μορφή της καμπύλης $\varepsilon(r)$ ως προς r , δίνεται στο Σχήμα A.1.



Σχήμα Α.1 Μεταβολή της δυναμικής ενέργειας $\varepsilon(r)$ δύο ατόμων σε συνάρτηση με την απόσταση μεταξύ των κέντρων τους.

Για τον υπολογισμό της παραμέτρου C_{LJ} έχουν αναπτυχθεί εκφράσεις που την συνδέουν με τις μοριακές ιδιότητες των ατόμων που συμμετέχουν στο φαινόμενο της ρόφησης. Από αυτές γνωστότερες είναι η σχέση των Kirkwood και Müller³⁷:

$$C_{LJ} = \frac{6m_e c^2 \alpha_A \alpha_B}{(\alpha_A / \chi_A) + (\alpha_B / \chi_B)} \quad \text{A.7}$$

και London³⁸:

$$C_{LJ} = \frac{(3/2)h\nu_A^o \nu_B^o \alpha_A \alpha_B}{(\nu_A^o + \nu_B^o)} \quad \text{A.8}$$

- όπου m_e : Η μάζα του ηλεκτρονίου (g),
 c : Η ταχύτητα του φωτός (cm/s),
 ν : Χαρακτηριστική συχνότητα του μορίου (s^{-1}),
 h : Η σταθερά Planck (erg·s),
 χ : Η μαγνητική επιδεκτικότητα (cm^3) και
 α : Ο όγκος πολωσιμότητας (cm^3) = $10^6 \cdot p_\mu / (4\pi\epsilon_0)$ με p_μ την πολωσιμότητα ($C \cdot m^2 \cdot V^{-1}$) και ϵ_0 τη διηλεκτρική σταθερά του κενού ($C \cdot m^{-1} \cdot V^{-1}$)

1.2.2 Ηλεκτροστατικές δυνάμεις.

Όταν το στερεό είναι πολικό, δηλαδή αν αποτελείται από ιόντα, ή όταν περιέχει πολικές ομάδες ή π-ηλεκτρόνια, δημιουργεί γύρω του ηλεκτρικό πεδίο το οποίο επάγει διπολική ροπή σε οποιοδήποτε μόριο βρεθεί στην περιοχή του. Η προκύπτουσα ενέργεια αλληλεπίδρασης δίνεται από μία σχέση της ακόλουθης μορφής:

$$\phi_{\mu} = -\frac{1}{2} p_{\mu} E^2 \quad \text{A.9}$$

όπου E ($J \cdot C^{-1} \cdot m^{-1}$) η ένταση του πεδίου στο κέντρο του μορίου και p_{μ} ($C \cdot m^2 \cdot V^{-1}$) η πολωσιμότητα του μορίου.

Επιπρόσθετα, αν το μόριο έχει μόνιμη διπολική ροπή μ_d , η αλληλεπίδρασή της με το πεδίο συνεισφέρει έναν ακόμη ενεργειακό όρο που περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\phi_{F\mu} = -E\mu_d \cos\varphi \quad \text{A.10}$$

Στην παραπάνω εξίσωση το μ_d ($C \cdot m$) συμβολίζει την διπολική ροπή του μορίου και φ είναι η γωνία μεταξύ του ανύσματος της έντασης και του άξονα του διπόλου. Τέλος, αν το μόριο του αερίου έχει τετραπολική ροπή (σαν παράδειγμα αναφέρονται τα αέρια CO, CO₂, N₂), η αλληλεπίδρασή της με τη βαθμίδα του πεδίου E συνεισφέρει έναν ακόμη ενεργειακό όρο που συμβολίζεται ϕ_{FQ} και δίνεται από την σχέση A11.

$$\phi_{FQ} = -\frac{1}{2} Q \frac{\partial E}{\partial r} \quad \text{A.11}$$

όπου Q ($C \cdot m^2$) η τετραπολική ροπή του μορίου.

1.2.3 Υπολογισμός της συνολικής ενέργειας αλληλεπίδρασης.

Η ολική ενέργεια αλληλεπίδρασης, $\phi(z)$, ενός μορίου σε απόσταση z από την επιφάνεια δίνεται από τη γενική έκφραση:

$$\phi(z) = \varepsilon(r) + \phi_{F\mu} + \phi_{FQ} + \phi_{\mu} \quad \text{A.12}$$

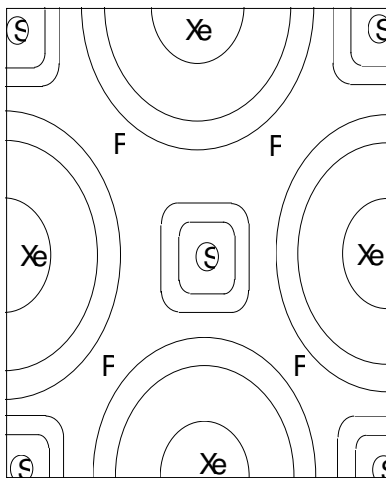
Όπως προαναφέρθηκε, ο πρώτος όρος της παραπάνω εξίσωσης είναι παρών για όλες τις περιπτώσεις φυσικής ρόφησης, ενώ η συνεισφορά των ηλεκτροστατικών δυνάμεων εξαρτάται από τη φύση του αερίου που ροφάται και του μέσου ρόφησης. Για την εφαρμογή των ανωτέρω εξισώσεων θα πρέπει να ληφθούν υπόψη οι αλληλεπιδράσεις κάθε ατόμου του αερίου μορίου με κάθε άτομο ή ιόν των επιφανειακών στρωμάτων του στερεού. Η άθροιση των αλληλεπιδράσεων αυτών για κάθε άτομο του αερίου δίνει τη συνολική ενέργεια ρόφησης. Επομένως για τον πρώτο όρο της εξίσωσης A.12, ισχύει:

$$\varepsilon(r) = \sum_i (-C_{ij} \sum_j r_{ij}^{-6} + B_{ij} \sum_j r_{ij}^{-12}) \quad \text{A.13}$$

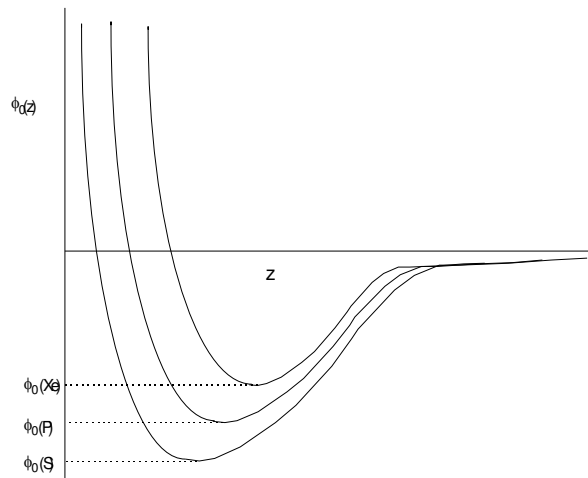
όπου r_{ij} , η απόσταση μεταξύ του αερίου μορίου i (ή για σύνθετο μόριο, του κέντρου του ατόμου i) και του κέντρου του ατόμου j της επιφάνειας του στερεού. Αν θεωρήσουμε μία συγκεκριμένη επιφάνεια κάποιου κρυσταλλικού στερεού, οι διαφορετικές τιμές των r_{ij} μπορούν να εκφραστούν από την απλή ποσότητα z , η οποία αντιπροσωπεύει την απόσταση μεταξύ του κέντρου του αερίου μορίου (ή ενός δεδομένου ατόμου ή ομάδας ατόμων) και του επιπέδου που ορίζεται από τα κέντρα των ατόμων στο εξωτερικό στρώμα του στερεού. Για πρακτικούς λόγους, το παραπάνω άθροισμα αρκεί να υπολογιστεί για έναν περιορισμένο αριθμό ατόμων του στερεού, λόγω μεγάλης πτώσης του δυναμικού με την απόσταση, όπως υποδεικνύεται από την εξίσωση A.13.

Θεωρητικά, η εξίσωση A.12 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της δυναμικής ενέργειας οποιουδήποτε αερίου μορίου, σαν συνάρτηση της απόστασης z από τη επιφάνεια κάποιου στερεού. Στην πραγματικότητα όμως ακόμη και για την περίπτωση συστήματος απλών αερίων μορίων και στερεών απλού σχετικά πλέγματος, η αβεβαιότητα στους υπολογισμούς είναι τόσο μεγάλη ώστε το τελικό αποτέλεσμα να αποτελεί μία χονδρική προσέγγιση. Αυτό συμβαίνει γιατί τόσο η

έκφραση για το δυναμικό Lennard-Jones, $\epsilon(r)$, είναι καθαρά προσεγγιστική, όσο και γιατί η απόσταση z υπολογίζεται με βάση αυθαίρετες υποθέσεις σε ό,τι αφορά την ακριβή θέση της επιφάνειας του στερεού. Εντούτοις η καμπύλη $\phi(z)$ ως προς z , που προκύπτει από την εξίσωση A.12, έχει την ίδια μορφή με αυτή που προκύπτει για την αλληλεπίδραση δύο μεμονωμένων ατόμων (Σχήμα A.1). Πρέπει να σημειωθεί ότι η δυναμική ενέργεια γίνεται τόσο μεγαλύτερη όσο μικραίνουν τα άτομα της επιφάνειας του στερεού σε σχέση με το μέγεθος των ατόμων του αερίου. Αυτό συμβαίνει γιατί ο αριθμός των ατόμων του στερεού σε απόσταση z από ένα άτομο αερίου, γίνεται τόσο μεγαλύτερος όσο πιο πυκνή γίνεται η δομή του. Η δυναμική ενέργεια $\phi(z)$ εκτός από την απόσταση z εξαρτάται και από την θέση του μορίου παράλληλα με την επιφάνεια του στερεού. Για τον λόγο αυτό για κάθε σημείο της επιφάνειας καθώς $z \rightarrow 0$, όπως στο παράδειγμα ρόφησης He στο κρυσταλλικό πλέγμα στερεού Xe³⁹ (Σχήμα A.2α), η $\phi(z)$ παίρνει μία ελάχιστη τιμή ϕ_0 που εξαρτάται από τις συντεταγμένες x και y της θέσης προσρόφησης (Σχήμα A.2β).



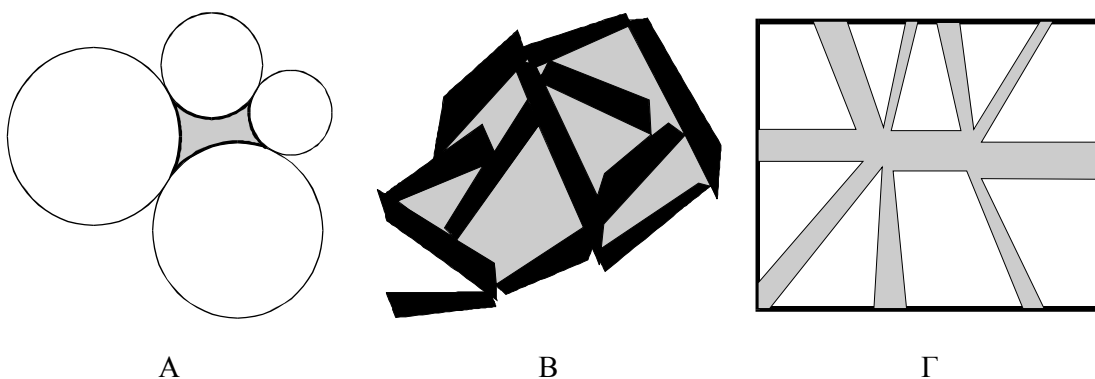
Σχήμα A.2α Ισοδυναμικές καμπύλες ρόφησης He σε στερεό Xe



Σχήμα A.2β Μεταβολή της δυναμικής ενέργειας κάθετα προς την επιφάνεια στις θέσεις S, P και Xe.

1.3 Πορώδη στερεά

Οι προσροφητικές ιδιότητες των πορωδών υλικών καθορίζονται από την πορώδη δομή τους, δηλαδή το σχήμα, τη μορφή, τον αριθμό και το μέγεθος των κενών χώρων (πόρων) του στερεού υποστρώματος. Οι πόροι είναι δυνατόν να προέρχονται από τα κενά, τα οποία δημιουργούνται είτε μεταξύ των σωματιδίων που αποτελούν το υπόστρωμα είτε μεταξύ συσσωματωμάτων των σωματιδίων αυτών (Σχήμα Α.3). Επίσης, ορισμένοι πόροι οφείλονται σε ατέλειες του κρυσταλλικού στερεού. Τέλος, υπάρχουν πόροι, οι οποίοι σχηματίζονται από την απομάκρυνση ατόμων από το πλέγμα με τη βοήθεια χημικών αντιδράσεων⁴⁰.



Σχήμα Α.3 Πόροι προερχόμενοι από Α: Σφαιρικά σωματίδια, Β: Πλάκες (slit like pores) και Γ: υπόδειγμα δικτύου πόρων

Η IUPAC υιοθέτησε μια ταξινόμηση των πόρων ανάλογα με το μέσο εύρος τους w , δεδομένου ότι ο καθορισμός της γεωμετρίας των πόρων δεν είναι εύκολος. Σύμφωνα με την IUPAC³¹ οι πόροι χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- α) τους μακροπόρους, $w > 50$ nm
- β) τους μεσοπόρους, $2 < w < 50$ nm
- γ) τους μικροπόρους, $w < 2$ nm

Τα μεγέθη αυτά υπολογίζονται από την προσρόφηση N_2 στους 77 K, η οποία πραγματοποιείται μέσω διαφορετικών μηχανισμών όπως: πολυστοιβαδική κάλυψη για τους μακροπόρους, τριχοειδής συμπίκνωση για τους μεσοπόρους και πλήρωση για τους μικροπόρους. Τα κρίσιμα μεγέθη των 50 και 2 nm επιλέχθηκαν με εμπειρικά

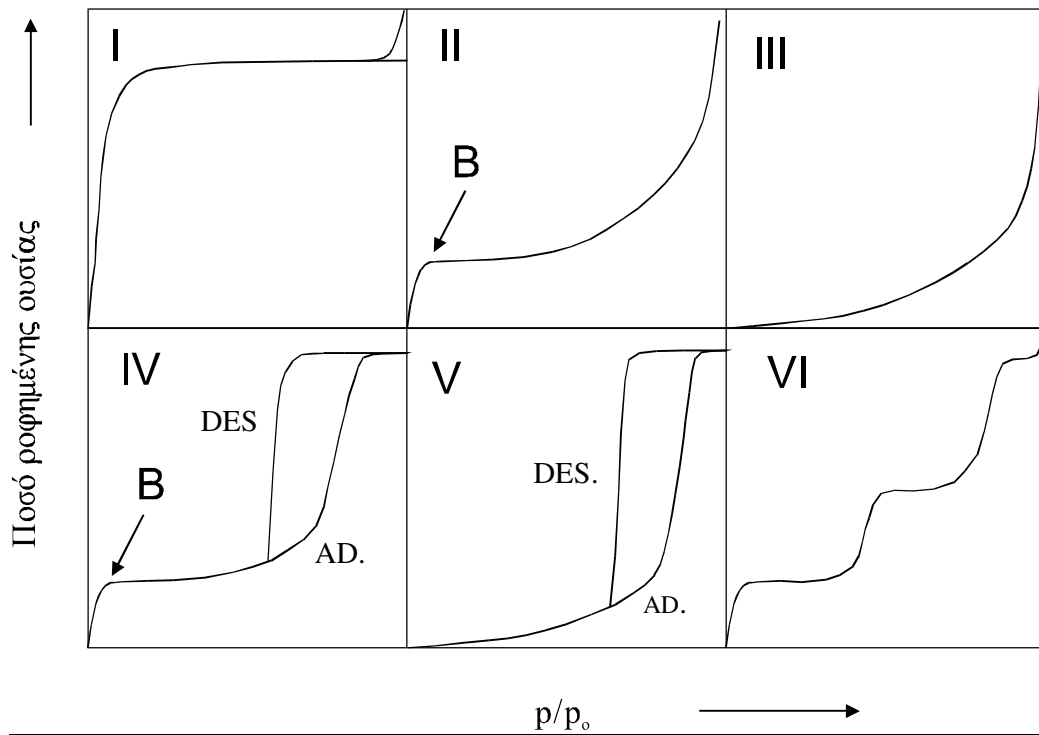
και φυσικά κριτήρια. Εύρος πόρων 50 nm αντιστοιχεί σε $P/P_0=0.96$ για την ισόθερμο N_2 .

Πειράματα προσροφήσεως σε σχετικές πιέσεις μεγαλύτερες από $P/P_0=0.96$ παρουσιάζουν δυσκολίες και η εφαρμογή της θεωρίας της τριχοειδούς συμπυκνώσεως δεν έχει ικανοποιητικά ελεγχθεί. Το μικρότερο κρίσιμο εύρος των 2 nm αντιστοιχεί σε $P/P_0=0.39$ - από την εξίσωση Kelvin (§ 1.7) - όπου οι προσροφημένες στοιβάδες του N_2 είναι ασταθείς. Η θεωρία της τριχοειδούς συμπυκνώσεως δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε πόρους μικρότερους των 2 nm. Οι μικροπόροι διαιρούνται σε δύο υποκατηγορίες: τους ultra-μικροπόρους⁴¹ ($w < 0.7$ nm) και τους υπέρ-μικροπόρους⁴² ($0.7 \text{ nm} < w < 2 \text{ nm}$). Λαμβάνοντας υπόψη ότι το στατιστικό πάχος⁴³ της στοιβάδας του προσροφημένου N_2 είναι 0.354 nm, είναι φανερό ότι το μέγιστο μέγεθος των ultra-μικροπόρων αντιστοιχεί στην προσρόφηση δύο στοιβάδων N_2 .

1.4 Τύποι ισόθερμων

Στην βιβλιογραφία έχουν καταγραφεί δεκάδες χιλιάδες ισόθερμες προσρόφησης, μετρημένες σε τεράστια ποικιλία υλικών. Η πλειοψηφία όμως των ισόθερμων που αφορούν την φυσική προσρόφηση εντάσσονται σε πέντε κατηγορίες, σύμφωνα με την κατάταξη που πρότειναν οι Brunauer, Deming, Deming και Teller⁴⁴ (BDDT). Το 1985 η IUPAC πρόσθεσε ένα ακόμα τύπο ισόθερμου, αυτόν της «κλιμακωτής» (Σχήμα A.4).

Η ισόθερμος I (Langmuir) δηλώνει την παρουσία μικροπορωδών υλικών. Τα μόρια του αερίου, μέσα σε πόρους πολύ μικρών διαστάσεων, υπόκεινται στην επίδραση ενός ενισχυμένου δυναμικού λόγω της αλληλοεπικαλύψεως των δυναμικών από τα τοιχώματα του πόρου. Αποτέλεσμα των ισχυρών αλληλεπιδράσεων είναι η αύξηση της ποσότητας του αερίου, η οποία προσροφάται σε χαμηλές σχετικές πιέσεις. Σε υψηλότερες πιέσεις, η κλίση της ισόθερμου σχεδόν μηδενίζεται (παρουσιάζει «plateau»), δηλώνοντας ότι η πορεία της προσροφήσεως σχεδόν σταματά, δηλαδή ότι οι μικροπόροι έχουν πληρωθεί.



Σχήμα A.4 Κατάταξη ισόθερων κατά BDDT

Η ισόθερμος II παρουσιάζεται σε μη πορώδη συστήματα. Το προσροφημένο αέριο σχηματίζει αρχικά μονοστοιβάδα, που καλύπτει όλη την επιφάνεια του στερεού, και στην συνέχεια πολυστοιβάδες. Το σημείο B αντιστοιχεί στην πλήρη μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας.

Η ισόθερμος III παρουσιάζεται σε μη πορώδη συστήματα, όταν υπάρχουν εξαιρετικά ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ στερεού και αερίου. Στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχει ευκρινές σημείο B (μονομοριακή κάλυψη), λόγω του ότι οι δυνάμεις μεταξύ των μορίων του αερίου είναι ισχυρότερες από τις δυνάμεις μεταξύ μορίων στερεού και αερίου.

Η ισόθερμος IV, λαμβάνεται από μεσοπορώδη υλικά και έχει ως κύριο χαρακτηριστικό τον βρόχο υστέρησης, που είναι ενδεικτικός της εμφάνισης του φαινομένου της τριχοειδούς συμπύκνωσης του αερίου στους πόρους. Σε χαμηλές σχετικές πιέσεις έχει ίδια μορφή με την ισόθερμο II, αλλά σε υψηλότερες η καμπύλη παρουσιάζει μεγαλύτερη κλίση. Σε υψηλές σχετικές πιέσεις η κλίση μειώνεται σταθεροποιούμενη πλησίον της μονάδας.

Η ισόθερμος V (που σε μικρές πιέσεις έχει ίδια μορφή με την ισόθερμο III) αφορά πορώδη στερεά, στα οποία αναπτύσσονται εξαιρετικά ασθενείς

αλληλεπιδράσεις μεταξύ στερεού και αερίου αλλά παρόλα αυτά λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της τριχοειδούς συμπύκνωσης.

Τέλος η ισόθερμος VI είναι χαρακτηριστική μη πορωδών στερεών με εξαιρετικά ομοιόμορφη επιφάνεια. Το κάθε βήμα της καμπύλης μπορεί να συμβολίζει είτε το σχηματισμό μιας επιπρόσθετης μονομοριακής στοιβάδας (δηλαδή πρώτο στρώμα, δεύτερο στρώμα κλπ) είτε την κάλυψη θέσεων στην επιφάνεια του στερεού με διαφορετική ενεργότητα (διαφορετικά ενεργά κέντρα).

1.5 Προσρόφηση αερίων από μικροπορώδη υλικά-Ισόθερμος I

Σε μικροπορώδη υλικά, των οποίων οι πόροι έχουν εύρος μερικών μοριακών διαμέτρων, τα δυναμικά πεδία που αναπτύσσονται στα τοιχώματα συμπλέκονται και η ενέργεια αλληλεπίδρασης του στερεού με τα μόρια του αερίου είναι εξαιρετικά αυξημένη⁴⁵. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε αυξημένη προσρόφηση, σε τέτοιο βαθμό, που γίνεται πλήρωση των πόρων σε αρκετά χαμηλές σχετικές πιέσεις.

Η ισόθερμη τύπου I χαρακτηρίζεται από το τμήμα του “plateau” που είναι παράλληλο ή σχεδόν παράλληλο στον άξονα των σχετικών πιέσεων ενώ είναι δυνατόν να παρουσιάσει “ουρά” καθώς οι σχετικές πιέσεις πλησιάζουν την μονάδα. Το φαινόμενο της υστέρησης, αν και δεν είναι τυπικό, δεν είναι σπάνιο στα μικροπορώδη υλικά και είναι δυνατόν να παρουσιαστεί με πολλές μορφές⁴⁶.

Σύμφωνα με την παλαιότερη κλασσική άποψη, η οριακή τιμή (plateau) που παρουσιάζεται στην ισόθερμη τύπου I οφείλεται στο γεγονός ότι οι πόροι είναι τόσο στενοί που κορέννυνται μόλις αποτεθεί μία μονομοριακή στοιβάδα αερίου στα τοιχώματα τους. Με βάση την άποψη αυτή το plateau αντιστοιχεί σε πλήρη κάλυψη του υλικού από μονοστοιβάδα, το δε σχήμα της ισοθέρμου αρχικώς ερμηνεύθηκε με βάση την εξίσωση Langmuir.

1.5.1 Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας και όγκου μικροπόρων

Η εξίσωση Langmuir βασίζεται σε συγκεκριμένες παραδοχές και είναι η απλούστερη και η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη για την περιγραφή της προσρόφησης από μικροπορώδη υλικά. Οι παραδοχές αυτές αναφέρονται ακολούθως:

1. Τα μόρια κατά την προσρόφηση καταλαμβάνουν συγκεκριμένες θέσεις.

2. Σε κάθε θέση προσροφήσεως μπορεί να τοποθετηθεί ένα μόνο μόριο.
3. Η ενέργεια προσροφήσεως είναι η ίδια για όλες τις θέσεις και δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ προσροφημένων μορίων σε γειτονικές θέσεις.

Η εξίσωση της ισόθερμου λαμβάνεται θεωρώντας δυναμική ισορροπία μεταξύ των ρυθμών ροφήσεως (συμπυκνώσεως) και εκροφήσεως (εξατμίσεως). Ορίζοντας ως θ_I το κλάσμα των κατειλημμένων θέσεων σε μία στοιβάδα και θ_0 το κλάσμα των κενών θέσεων ($\theta_I + \theta_0 = 1$), ο ρυθμός συμπυκνώσεως θα ισούται με :

$$R_{cond} = P\alpha_1 k_{Lang} \theta_0 \quad A.14$$

Όπου α_1 : Ο συντελεστής συμπυκνώσεως

P : Η πίεση

k_{Lang} : Σταθερά η οποία παρέχεται από την κινητική θεωρία των αερίων και

$$\text{δίνεται από τη σχέση } k_{Lang} = \frac{N_{av}}{(2\pi MTR)^{1/2}}$$

N_{av} : Ο αριθμός Avogadro

R : Η σταθερά των αερίων

M : Το μοριακό βάρος του προσροφούμενου μορίου

T : Η απόλυτη θερμοκρασία

Ο ρυθμός εκροφήσεως ισούται με:

$$R_{evap} = N_m \theta_1 \nu_1 e^{-q_1/RT} \quad A.15$$

Όπου N_m : Ο αριθμός των κενών θέσεων ανά μονάδα επιφάνειας

ν_1 : Η συχνότητα ταλαντώσεως

q_1 : Η θερμότητα προσροφήσεως

Συνεπώς, κατά την ισορροπία θα ισχύει:

$$P\alpha_1 k_{Lang} \theta_0 = N_m \theta_1 \nu_1 e^{-q_1/RT} \quad A.16$$

από την οποία λαμβάνεται η:

$$\theta_1 = \frac{n}{n_m} = \frac{k_{Lang} P a_1}{k_{Lang} P a_1 + N_m v_1 e^{-q_1/RT}} \quad \text{A.17}$$

όπου n_m η χωρητικότητα της μονοστοιβάδας σε mol/g και n η συνολικά προσροφημένη ποσότητα σε mol/g. Με απλή ανακατάταξη η εξίσωση A.17 παίρνει την μορφή:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{bP}{1+bP} \quad \text{ή} \quad \frac{n}{n_m} = \frac{c_{Lang} (P/P_0)}{1+c_{Lang} (P/P_0)} \quad \text{A.18}$$

με $b = \frac{k_{Lang} a_1}{N_m v_1 e^{-q_1/RT}}$. Η σταθερά b , αν και έχει θεωρητική βάση, εμπεριέχει σταθερές

που είναι άγνωστες ή αδύνατον να υπολογιστούν και γι' αυτό συνήθως προσδιορίζεται πειραματικά. Η παραπάνω σχέση, για μικρές τιμές του P , λαμβάνει την μορφή $\theta_1 = n/n_m = bP$ (νόμος Henry). Η εξίσωση Langmuir μπορεί να γραφεί υπό την μορφή:

$$\frac{P/P_0}{n} = \frac{1}{c_{Lang} n_m} + \frac{P/P_0}{n_m} \quad \text{A.19}$$

Η γραφική παράσταση του $(P/P_0)/n$ ως προς P/P_0 πρέπει να είναι ευθεία με κλίση $1/n_m$. Σύμφωνα με την θεωρία του Langmuir το n_m είναι ουσιαστικά η χωρητικότητα μονοστοιβάδος (mol/g) και επομένως μέσω της εξίσωσης A.20 προκύπτει εύκολα η ειδική επιφάνεια του στερεού, A_s :

$$A_s = \alpha_m n_m N_{AV} \times 10^{-20} \quad \text{A.20}$$

Όπου A_s : Η ειδική επιφάνεια (m^2/g στερεού)

α_m : Η μέση επιφάνεια των προσροφημένων μορίων στην συμπληρωμένη μονοστοιβάδα ($\text{\AA}^2/\text{μόριο}$)

N_{AV} : ο αριθμός Avogadro (μόρια/mol).

Εναλλακτικά, εάν η χωρητικότητα της μονοστοιβάδας εκφραστεί σε όγκο προσροφημένου αερίου (ανηγμένο σε κανονικές συνθήκες) u_m , τότε η ειδική επιφάνεια θα δίνεται από τη σχέση:

$$A_s = \frac{u_m}{22414} \alpha_m N_{AV} \times 10^{-20} \quad \text{A.21}$$

Οι Dubinin και Radushkevitch⁴⁷ βασιζόμενοι στην θεωρία προσρόφησης Polanyi⁴⁸, θεωρώντας ότι ο μηχανισμός προσρόφησης αερίων από μικροπορώδη υλικά είναι κορεσμός των πόρων και όχι ανάπτυξη προσροφημένου υμενίου στα τοιχώματα τους, διατύπωσαν μία εξίσωση για τον υπολογισμό του όγκου των μικροπόρων από την ισόθερμη προσρόφησης. Στην θεωρία που ανέπτυξε ο Dubinin χρησιμοποιούνται δύο παράγοντες:

α) το διαφορικό μοριακό έργο προσρόφησης \tilde{A} που εκφράζεται από την εξίσωση:

$$\tilde{A} = RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad \text{A.22}$$

β) ο βαθμός κορεσμού, θ , των μικροπόρων που ορίζεται ως:

$$\theta = \frac{V}{V_0} \quad \text{A.23}$$

όπου V_0 : ο συνολικός όγκος των μικροπόρων

V : ο όγκος αερίου που έχει προσροφηθεί στην σχετική πίεση P/P_0

Το βασικό αξίωμα της θεωρίας είναι το ότι ο βαθμός κορεσμού, θ , είναι συνάρτηση του \tilde{A} , δηλαδή:

$$\theta = f(\tilde{A}/\beta) \quad \text{A.24}$$

όπου β είναι ένας συντελεστής (σταθερά ομοιότητας) που “ρυθμίζει” τις χαρακτηριστικές καμπύλες του θ ως προς \tilde{A} έτσι ώστε να συμπίπτουν με την αντίστοιχη καμπύλη ατμού αναφοράς (ο Dubinin επέλεξε το βενζόλιο). Μία επιπλέον παραδοχή της θεωρίας είναι ότι ο λόγος $\tilde{A}_1 / \tilde{A}_2$ για τους ατμούς δύο διαφορετικών ουσιών 1 και 2 αντίστοιχα είναι ανεξάρτητος του θ και επομένως το β είναι χαρακτηριστική σταθερά του ατμού.

Κάνοντας την παραδοχή ότι η κατανομή μεγέθους των πόρων είναι τύπου Gauss, οι Dubinin και Radushkevich κατέληξαν στην σχέση:

$$\theta = \exp \left[-k \left(\frac{\tilde{A}}{\beta} \right)^2 \right] \quad \text{A.25}$$

όπου k είναι χαρακτηριστική παράμετρος. Συνδυάζοντας τις εξισώσεις A.22, A.23 και A.25, προκύπτει η σχέση:

$$\frac{V}{V_0} = \exp \left[-(2.303)^2 k \left(\frac{RT}{\beta} \right)^2 \log^2(P_0/P) \right] \quad \text{A.26}$$

που αποτελεί την εξίσωση Dubinin-Radushkevich (DR). Η εξίσωση μπορεί να γραφεί σε λογαριθμική μορφή:

$$\log V = \log V_0 - D_{DR} \log^2(P_0/P) \quad \text{A.27}$$

όπου

$$D_{DR} = 2.303k \left(\frac{RT}{\beta} \right)^2 \quad \text{A.28}$$

Ο ολικός όγκος των μικροπόρων V_0 υπολογίζεται εύκολα από την τεταγμένη της γραφικής παράστασης του $\log V$ ως προς $\log^2(P_0/P)$ (DR-plot).

Ο Kaganer⁴⁹ πρότεινε ότι η εξίσωση DR, με ελαφρώς τροποποιημένη μορφή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας μικροπορωδών

υλικών. Συγκεκριμένα διατήρησε την αρχή της χαρακτηριστικής καμπύλης και της κατά Gauss κατανομής, αλλά αντικατέστησε την έννοια του κορεσμού των μικροπόρων με αυτήν της επιφανειακής κάλυψης, αντικαθιστώντας τον βαθμό κορεσμού, V/V_0 , με τον βαθμό κάλυψης n/n_m . Η σχέση που προέκυψε είναι γνωστή ως εξίσωση Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DRK):

$$\log n = \log n_m - D_{DR} \log^2(P_0/P) \quad \text{A.29}$$

1.5.2 Κατανομή εύρους μικροπόρων

Η κατανομή εύρους μικροπόρων χρησιμοποιώντας δεδομένα προσρόφησης αποτελεί πεδίο εκτεταμένων ερευνών^{50, 51, 52}. Οι Dubinin και Astakov πρότειναν μία τροποποιημένη μορφή της εξίσωσης DR, που βασίζεται σε κατανομή Weibull⁵³ και όχι Gauss, για στερεά με ετερογενή κατανομή μικροπόρων. Η νέα εξίσωση είναι γνωστή ως Dubinin-Astakov (DA) και έχει την μορφή⁵⁴:

$$V = V_0 \exp \left[- \left(\frac{RT \ln(P_0/P)}{E_a} \right)^{n_{DA}} \right] \quad \text{A.30}$$

όπου E_a : χαρακτηριστική ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης και
 n_{DA} : εμπειρική σταθερά.

Οι παράμετροι n_{DA} και E_a της εξίσωσης A.30 υπολογίζονται με μη γραμμική προσαρμογή καμπύλης στα πειραματικά δεδομένα. Οι τιμές που προκύπτουν εισάγονται στην εξίσωση⁵⁵:

$$\frac{d(V/V_0)}{dr} = 3n_{DA} \left(\frac{k'}{E_a} \right)^{n_{DA}} r^{-(3n_{DA}+1)} \exp \left[- \left(\frac{k'}{E_a} \right)^{n_{DA}} r^{-3n_{DA}} \right] \quad \text{A.31}$$

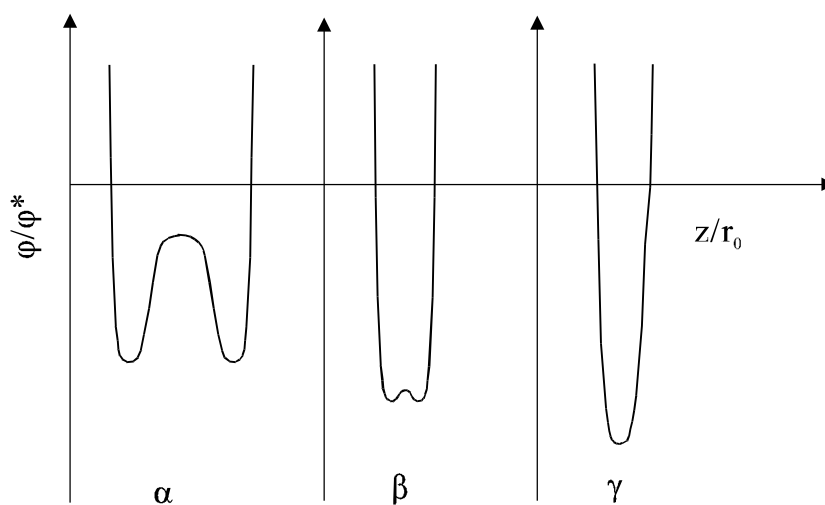
όπου k' : σταθερά αλληλεπίδρασης με τιμή 2.96 kJ nm³/mol για το N₂.

Η καμπύλη $dV/dr = f(r)$ δίνει την κατανομή εύρους μικροπόρων.

1.5.3 Δυναμικό Πεδίο Μικροπόρων

Η προσρόφιση ενός μορίου πάνω σε μια επιφάνεια προσομοιάζεται με την αλληλεπίδραση ενός σφαιρικού μορίου με τα άτομα της επιφάνειας, όπου οι δυνάμεις που εμπλέκονται είναι Van der Waals. Η αλληλεπίδραση αυτή περιγράφεται από το δυναμικό Lennard - Jones (εξίσωση A.6).

Αργότερα οι Everett και Powl⁵⁶ εξήγαγαν την ενέργεια αλληλεπιδράσεως μεταξύ ενός μορίου και των τοιχωμάτων κυλινδρικού πόρου και πόρου που σχηματίζεται μεταξύ παραλλήλων επιπέδων (slit-like pore). Κρίσιμη παράμετρος για τον υπολογισμό της ενέργειας αλληλεπιδράσεως δεν είναι το μέγεθος των πόρων (εύρος πόρων), αλλά ο λόγος του μεγέθους των πόρων σε σχέση με το μέγεθος του μορίου που προσροφάται, z/r_0 , όπου z το μισό εύρος των πόρων και r_0 η ακτίνα του μορίου. Για μεγάλες τιμές z/r_0 , ο λόγος του δυναμικού αλληλεπιδράσεως ενός μορίου σε πόρο (φ), προς το δυναμικό αλληλεπιδράσεως του μορίου σε ελεύθερη επιφάνεια (φ^*), παρουσιάζει δύο ελάχιστα (Σχήμα A.5α).

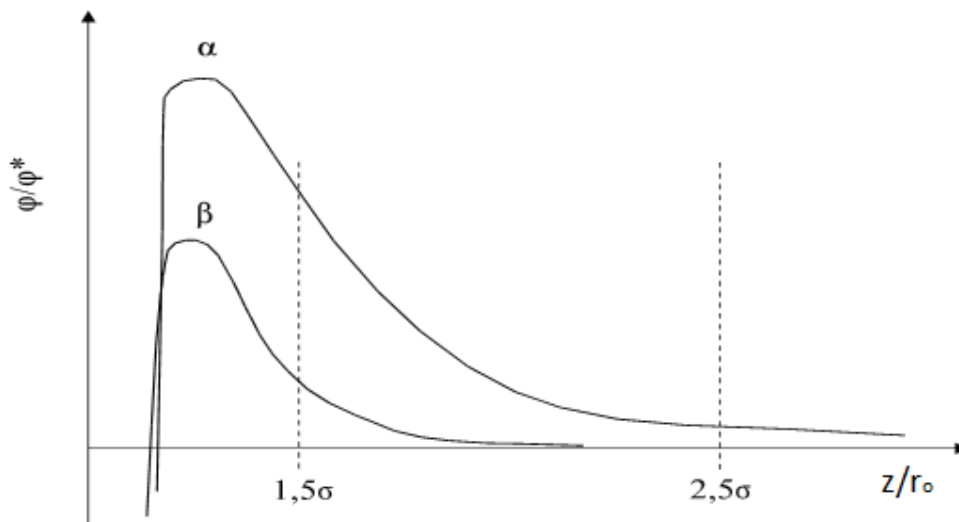


Σχήμα A.5 Σχηματική παράσταση του δυναμικού αλληλεπιδράσεως, φ/φ^* , συναρτήσεως του λόγου z/r_0 για πόρο τύπου σχισμής⁵⁶ (slit like pore).

Αντίστοιχα, για μικρότερες τιμές του λόγου z/r_0 ο λόγος φ/φ^* παρουσιάζει ένα μόνο χαμηλότερο ελάχιστο (Σχήμα A.5γ). Ο λόγος φ/φ^* , ο οποίος είναι το μέτρο της αυξήσεως της ενέργειας προσροφήσεως σε μικροπόρους, σε σχέση με την

προσρόφηση σε ελεύθερη επιφάνεια, είναι σημαντικός ακόμα και για τιμή $z=1.5r_0$, ενώ η επίδρασή του σχεδόν εξαφανίζεται, για τιμή $z=2r_0$. Η αύξηση του δυναμικού αλληλεπιδράσεως, φ , ουσιαστικά ανταποκρίνεται στην αύξηση του χρόνου παραμονής των μορίων της προσροφημένης ουσίας κοντά στην επιφάνεια του προσροφητή, με αποτέλεσμα να αυξάνει η πιθανότητα προσροφήσεως και άλλων μορίων σε γειτονικές θέσεις του πόρου.

Οι υπολογισμοί αυτοί οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η προσρόφηση σε πόρους μοριακών διαστάσεων ακολουθεί διαφορετικό μηχανισμό από την προσρόφηση σε μεγαλύτερους πόρους. Σύμφωνα με τα μέχρι τώρα δεδομένα, υπάρχει, ανάλογα με το σχήμα των πόρων, ένα χαρακτηριστικό άνω όριο μεγέθους - εκφρασμένο σε μοριακούς διαμέτρους σ των προσροφημένων μορίων - στο οποίο οι πόροι παρουσιάζουν χαρακτηριστικά ανάλογα των μικροπόρων. Έτσι, για πόρους μεταξύ παραλλήλων επιπέδων (slit-like) το κρίσιμο αυτό μέγεθος είναι 1.5σ , ενώ για κυλινδρικούς πόρους περίπου 2.5σ (Σχήμα Α.6).



Σχήμα Α.6 Το δυναμικό αλληλεπιδράσεως, φ/φ^* , σε σχέση με το λόγο z/r_0 : α) για κυλινδρικό πόρο και β) για πόρο σχηματιζόμενο από παράλληλες πλάκες⁵⁰ (slit like pore).

1.6 Προσρόφηση σε μη πορώδη υλικά-Ισόθερμος II

Η φυσική ρόφηση αερίου από μη πορώδη υλικά (δηλαδή υλικά χωρίς πόρους η με πόρους τέτοιας διαμέτρου που δεν μπορούν να εισέλθουν τα μόρια των αερίων),

στις περισσότερες των περιπτώσεων δίνει ισόθερμη τύπου II. Από μία τέτοια ισόθερμη είναι δυνατός ο υπολογισμός της μονοστρωματικής χωρητικότητας n_m , η οποία χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας A_s , δηλαδή της επιφάνειας σε m^2 , που κατέχει ποσότητα 1g του στερεού μέσω της εξίσωσης A.20. Ο υπολογισμός του n_m , στην περίπτωση των μη πορωδών υλικών, γίνεται με βάση τη θεωρία των Brunauer, Emmett και Teller. Παρά το ότι η θεωρία αυτή βασίζεται σε ένα απλουστευμένο μοντέλο που εισάγει πολλές παραδοχές, τελικά οδηγεί σε μία έκφραση γνωστή και ως εξίσωση BET, από την οποία υπολογίζεται με ακρίβεια, στις περισσότερες των περιπτώσεων, η ειδική επιφάνεια στερεού.

Ένας απλός τρόπος για να ελεγχθεί η αξιοπιστία της προσδιοριζόμενης από την μέθοδο BET μονοστρωματικής χωρητικότητας, και επομένως της ειδικής επιφάνειας, είναι να συγκριθούν οι τιμές της, για διάφορα ροφητικά μέσα, με αυτές που προκύπτουν από κάποια ανεξάρτητη μέθοδο. Η πλειοψηφία τέτοιων ελέγχων γίνεται συνήθως με άζωτο στη θερμοκρασία βρασμού του, 77K, με την τιμή του α_m να υπολογίζεται⁵⁷ από την πυκνότητα ρ_L του υγρού αζώτου με βάση τη σχέση:

$$\alpha_m = f \left(\frac{M}{\rho_L N_{AV}} \right)^{2/3} \quad A.32$$

Η χρήση της ανωτέρω σχέσης γίνεται με την υπόθεση ότι η διευθέτηση των μορίων στην επιφάνεια είναι η ίδια με αυτή που θα συνέβαινε σε επίπεδη επιφάνεια τοποθετημένα μέσα σε υγρό, χωρίς να συμβαίνει παραμόρφωση της αρχικής διευθέτησης. Το f ονομάζεται παράγοντας πάκτωσης και παίρνει την τιμή 1.091 για 12 γειτονικά μόρια στο υγρό και 6 γειτονικά μόρια επάνω σε επίπεδη επιφάνεια ενώ το M και N_{AV} είναι το μοριακό βάρος του αζώτου και ο αριθμός Avogadro αντίστοιχα.

Ο πιο άμεσος τρόπος σύγκρισης είναι ο υπολογισμός της γεωμετρικής επιφάνειας του στερεού, παρόλο που υπάρχουν πειραματικές δυσκολίες, οι οποίες πηγάζουν από την μεγάλη ευαισθησία που απαιτείται για την πραγματοποίηση ισόθερμου σε μονοκρυσταλλούς, με καλά ορισμένη επιφάνεια. Εναλλακτικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεγάλες επιφάνειες (μικρές πλάκες, στενοί κύλινδροι, μικρές σφαίρες), με τον κίνδυνο οι τραχύτητες των επιφανειών να οδηγούν σε πραγματική επιφάνεια κατά πολύ μεγαλύτερη της γεωμετρικής.

1.6.1 Μέθοδος BET

Η μέθοδος BET βασίζεται στο μοντέλο Langmuir⁵⁸, στο οποίο η επιφάνεια ενός στερεού εκλαμβάνεται σαν ένα σύνολο θέσεων ρόφησης. Εφαρμόζοντας το μοντέλο αυτό, οι Brunauer, Emmett και Teller κατέληξαν σε μία εξίσωση, χρησιμοποιούμενη ευρέως σε όλες τις περιπτώσεις πολυστρωματικής ρόφησης. Οι παραδοχές που έκαναν είναι οι ακόλουθες:

1. Για όλα τα ροφημένα στρώματα εκτός από το πρώτο, η θερμότητα ρόφησης q_l ισούται με τη μοριακή θερμότητα συμπίκνωσης q_L .
2. Σε όλα τα στρώματα εκτός από το πρώτο οι συνθήκες εξάτμισης - συμπίκνωσης είναι ίδιες, δηλαδή $v_2 = v_3 = \dots = v_l$ και $\alpha_2 = \alpha_3 = \dots = \alpha_l$ (Εξ A.14, A.15).
3. Όταν η πίεση P φτάνει την τάση ατμών του υγρού, P_o , για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία, η ροφούμενη ουσία συμπυκνώνεται πάνω στην επιφάνεια του στερεού με αποτέλεσμα ο αριθμός των σχηματιζόμενων στρωμάτων να γίνεται άπειρος.

Η εξίσωση BET, έχει την ακόλουθη μορφή:

$$\frac{P}{n(P_o - P)} = \frac{1}{n_m c_{BET}} + \frac{c_{BET} - 1}{n_m c_{BET}} \frac{P}{P_o} \quad \text{A.33}$$

Η παράμετρος c_{BET} ορίζεται ως εξής:

$$c_{BET} = \frac{\alpha_1 v_2}{\alpha_2 v_1} e^{(q_1 - q_L)/RT} \quad \text{A.34}$$

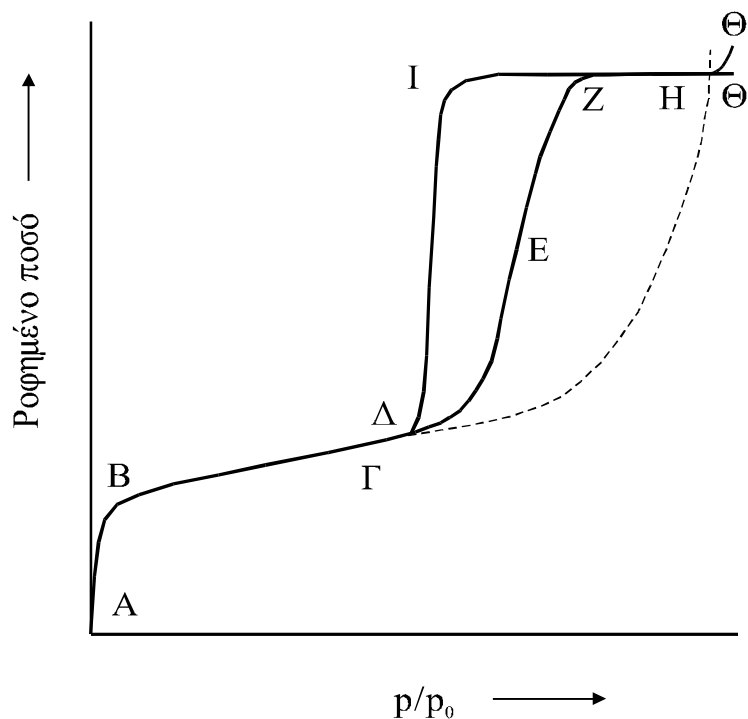
Στην πράξη όμως χρησιμοποιείται η απλοποιημένη της μορφή $c_{BET} = e^{(q_1 - q_L)/RT}$, όπου $(q_1 - q_L)$ η καθαρή θερμότητα ρόφησης. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να δοθεί έμφαση στην καθαρά προσεγγιστική φύση της απλοποιημένης μορφής της εξίσωσης A.33. Είναι γνωστό ότι η θερμότητα ρόφησης του πρώτου στρώματος μεταβάλλεται με το κλάσμα επικάλυψης θ . Επίσης, από θεωρητικές μελέτες και ανάλυση πειραματικών αποτελεσμάτων, έχει διαπιστωθεί ότι ο παράγοντας $\alpha_1 v_2 / \alpha_2 v_1$ μπορεί να αποκλίνει σημαντικά από την τιμή 1. Οι συνήθεις τιμές κυμαίνονται από 0.02 έως 20 ενώ αναφέρονται και τιμές στο εύρος από 10^{-5} έως 10^{59} .

Το γράφημα $P/(n(P_o-P))$ ως προς P/P_o , είναι μία ευθεία γραμμή με κλίση $s=(C_{BET}-1)/n_m C_{BET}$ και αποτέμνουσα $i=1/n_m C_{BET}$. Η ταυτόχρονη επίλυση των δύο εξισώσεων δίνει τις τιμές της χωρητικότητας μονοστοιβάδας n_m και της σταθεράς C_{BET} .

Αρχικά έγινε η υπόθεση ότι η γραμμική περιοχή της εξίσωσης BET περιορίζεται στο εύρος σχετικών πιέσεων από 0.05 έως 0.35. Έχουν όμως αναφερθεί παραδείγματα ισόθερμων, όπως η ρόφηση N_2 από καθαρό χλωριούχο νάτριο, όπου η γραμμικότητα περιορίζεται στο εύρος σχετικών πιέσεων από 0.01-0.1 και η ρόφηση N_2 από μη γραφιοποιημένο άνθρακα⁶⁰, όπου η γραμμικότητα περιορίζεται στο εύρος σχετικών πιέσεων από 0.005-0.15, ενώ υπάρχουν και παραδείγματα όπως η ρόφηση κυκλοεξανίου από αργιλία στους 0 °C, όπου δεν υπάρχει γραμμικό τμήμα σε καμία περιοχή πιέσεων.

1.7 Προσρόφηση αερίων από μεσοπορώδη υλικά-Ισόθερμος IV.

Η μελέτη των μεσοπορωδών υλικών συνδέεται άμεσα με την ανάλυση της ισόθερμου ρόφησης τύπου IV.



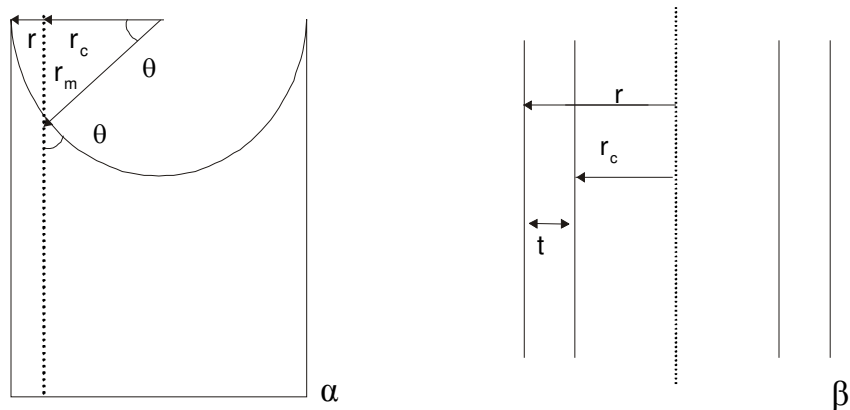
Σχήμα Α.7 Ισόθερμος του τύπου IV (—) και του τύπου II (.....). Τμήμα ΔΕΖ – προσρόφηση. Τμήμα ΖΙΔ - εκρόφηση

Όπως φαίνεται στο Σχήμα Α.7, σε χαμηλές πιέσεις (περιοχή ΑΒΓ), παρατηρείται ταύτιση των ισόθερμων τύπου ΙΙ και ΙV, ενώ από κάποιο σημείο πίεσης και επάνω η ισόθερμη ΙV αρχίζει να αποκλίνει αυξητικά, τάση που αποδίδεται στο φαινόμενο της τριχοειδούς συμπίκνωσης, περιοχή ΓΕΖ, και τελικά σε πιέσεις κοντά στον κορεσμό, περιοχή ΖΗΘ, το ποσό που ροφάται δεν δείχνει να παρουσιάζει σημαντική μεταβολή. Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των ισόθερμων τύπου ΙV είναι ο βρόχος υστέρησης, του οποίου το σχήμα εξαρτάται κάθε φορά από το σύστημα ροφητικής και ροφούμενης ουσίας. Ο βρόχος υστέρησης είναι αναπαραγωγίσιμος, αρκεί η εκρόφηση να ξεκινά από την περιοχή ΖΗΘ. Από την ανάλυση των ισόθερμων τύπου ΙV (κυρίως για άζωτο στους 77Κ), προκύπτουν αρκετά λογικές τιμές για την ειδική επιφάνεια A_s , ενώ υπάρχει η δυνατότητα να εκτιμηθεί προσεγγιστικά η κατανομή μεγέθους πόρων. Η πρώτη προσπάθεια ανάλυσης έγινε από τον Zsigmondy⁶¹ ο οποίος παρουσίασε τη θεωρία της τριχοειδούς συμπίκνωσης. Ο Zsigmondy στηρίχθηκε σε βασικές θερμοδυναμικές αρχές του W. Tomson (Lord Kelvin), σύμφωνα με τις οποίες η πίεση ατμού σε ισορροπία με την υγρή φάση, για κοίλο μηνίσκο, είναι μικρότερη από την πίεση κορεσμού, P_o , στην ίδια θερμοκρασία, πράγμα που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι μπορεί να συμβεί συμπίκνωση στους πόρους κάποιου στερεού σε σχετική πίεση μικρότερη της μονάδας. Η εξίσωση που χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα για την ανάλυση πειραμάτων ρόφησης σε μεσοπορώδη υλικά είναι γνωστή ως εξίσωση Kelvin και έχει τη μορφή:

$$\ln \frac{P}{P_o} = \frac{-2\gamma V_L}{RT} \frac{1}{r_m} \cos \varphi \quad \text{A.35}$$

όπου P/P_o , η σχετική πίεση του ατμού σε ισορροπία με μηνίσκο υγρού ο οποίος έχει μέση ακτίνα καμπυλότητας $1/r_m = [(1/r_1) + (1/r_2)]/2$, με r_1, r_2 τις κύριες ακτίνες καμπυλότητας και γ, V_L η επιφανειακή τάση και ο γραμμομοριακός όγκος του υγρού σε [(dyn/cm)≡(erg/cm²)] και (cm³/mol) αντίστοιχα. Η γωνία διαβροχής, φ , θεωρείται συνήθως μηδενική (πλήρης διαβροχή). Η εξίσωση αυτή ισχύει με την προϋπόθεση ότι το V_L είναι ανεξάρτητο της πίεσης, δηλαδή ότι το υγρό είναι ασυμπίεστο. Σύμφωνα με τη θεωρία του Zsigmondy, στο αρχικό τμήμα της ισόθερμης, (ΑΒΓ, Σχήμα Α.7), η ρόφηση περιορίζεται στη δημιουργία ενός λεπτού στρώματος πάνω στα τοιχώματα των πόρων μέχρι το σημείο Δ, όπου και κλείνει ο βρόχος υστέρησης. Από την πίεση αυτή αρχίζει τριχοειδής συμπίκνωση, πρώτα στους πόρους μικρότερου μεγέθους ενώ

στη συνέχεια, καθώς το υλικό εκτίθεται σε υψηλότερες πιέσεις, γεμίζουν όλο και μεγαλύτεροι πόροι, με αποτέλεσμα στην πίεση κορεσμού το όλο σύστημα να είναι πλήρες συμπυκνώματος. Με την υπόθεση κυλινδρικών πόρων και μηδενικής γωνίας επαφής, δηλαδή ημισφαιρικού μηνίσκου, η ακτίνα καμπυλότητας ταυτίζεται με την φαινόμενη ακτίνα r_c των πόρων, που εκφράζει την ακτίνα των πόρων μείον το πάχος του λεπτού ροφημένου στρώματος στα τοιχώματα, δηλαδή $r_m = r_c = r - t$, (Σχήμα Α.8α).



Σχήμα Α.8α Ημισφαιρικός μηνίσκος σε κορεσμένο πόρο κυλινδρικού σχήματος. **Σχήμα Α.8β** Πολυστρωματική ρόφηση σε πόρο κυλινδρικού σχήματος.

Η εφαρμογή της εξίσωσης Kelvin, με τις παραπάνω προϋποθέσεις, οδηγεί στην εκτίμηση της ελάχιστης ακτίνας πόρου από την οποία αρχίζει το φαινόμενο της τριχοειδούς συμπύκνωσης. Η εφαρμογή της εξίσωσης Kelvin και γενικά των κλασσικών εξισώσεων που ισχύουν για τριχοειδή, περιορίζεται σε εύρος μεγέθους πόρων (ακτίνας) από 10-250 Å. Η πειραματική εμπειρία⁶² έχει δείξει ότι η ελάχιστη ακτίνα μπορεί να ποικίλλει από σύστημα σε σύστημα αλλά ποτέ δεν πέφτει κάτω από το όριο των 10 Å.

1.7.1 Τριχοειδής συμπύκνωση.

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, κατά την έκθεση μεσοπορώδους υλικού σε συνεχώς αυξανόμενες ποσότητες ατμού ή αερίου πραγματοποιείται σταδιακή μετάβαση από πολυστρωματική ρόφηση σε τριχοειδή συμπύκνωση, κατά τη διάρκεια της οποίας οι μικρότεροι πόροι γεμίζουν πλήρως με υγρό. Αυτό συμβαίνει γιατί σε μικρούς πόρους μειώνεται η πίεση κορεσμού του ατμού, λόγω της επίδρασης της επιφανειακής τάσης, (εξίσωση Kelvin). Η εξίσωση

Kelvin προκύπτει μέσω απλής θερμοδυναμικής και μηχανικής θεώρησης. Θεωρώντας ένα υγρό (α) που σχηματίζει καμπύλη επιφάνεια και το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς του (β) η μηχανική ισορροπία αποδίδεται από την εξίσωση των Young – Laplace:

$$P^\beta - P^\alpha = \gamma C^{\alpha\beta} = \frac{2\gamma}{r_m} = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{A.36a}$$

Όπου γ : η επιφανειακή τάση του υγρού σε [(N/m)≡(J/m²)]

P^α, P^β : Οι πιέσεις των δύο φάσεων αντίστοιχα (Pa)

$C^{\alpha\beta}$: Η καμπυλότητα της επιφάνειας του υγρού (m⁻¹),

r_m : Η μέση ακτίνα καμπυλότητα της επιφάνειας του υγρού (m) και

r_1, r_2 : Οι κύριες ακτίνες καμπυλότητας της επιφάνειας του υγρού (m)

ενώ η θερμοδυναμική ισορροπία από την εξίσωση των χημικών δυναμικών των δύο φάσεων:

$$\mu^\beta = \mu^\alpha \quad \text{A.37a}$$

Διαφορίζοντας τις A.36a και A.37a προκύπτουν οι ακόλουθες εξισώσεις:

$$dP^\beta - dP^\alpha = d \left(\frac{2\gamma}{r_m} \right) \quad \text{A.36}\beta$$

$$d\mu^\beta = d\mu^\alpha \quad \text{A.37}\beta$$

Επίσης για κάθε μία από τις συνυπάρχουσες φάσεις ισχύει η εξίσωση των Gibbs – Duhem:

$$s^\alpha dT + V^\alpha dP^\alpha + d\mu^\alpha = 0 \quad \text{A.38a}$$

$$s^\beta dT + V^\beta dP^\beta + d\mu^\beta = 0 \quad \text{A.38}\beta$$

Όπου s : Η γραμμομοριακή εντροπία (J·K⁻¹·mol⁻¹)

V : Ο γραμμομοριακός όγκος (cm³/mol)

Υπό σταθερή θερμοκρασία ο συνδυασμός των εξισώσεων A.38α, A.38β και A.37β δίνει την:

$$V^\alpha dP^\alpha = V^\beta dP^\beta \quad \text{ή} \quad \text{A.39α}$$

$$dP^\alpha = \frac{V^\beta}{V^\alpha} dP^\beta \quad \text{A.39β}$$

Η εξίσωση A.36β μπορεί, μέσω της A.39β, να ξαναγραφεί ως:

$$d\left(\frac{2\gamma}{r_m}\right) = \frac{V^\alpha - V^\beta}{V^\alpha} dP^\beta \quad \text{A.36γ}$$

Επειδή ο γραμμομοριακός όγκος του υγρού είναι πολύ μικρότερος από αυτόν του αερίου, και αν υποθεθεί ότι ο ατμός συμπεριφέρεται σαν τέλειο αέριο, η εξίσωση A.36γ μετατρέπεται στην:

$$d\left(\frac{2\gamma}{r_m}\right) = -\frac{RT}{V^\alpha} \frac{dP^\beta}{P^\beta} \quad \text{ή} \quad \text{A.36δ}$$

$$d\left(\frac{2\gamma}{r_m}\right) = -\frac{RT}{V^\alpha} d \ln P^\beta \quad \text{A.36ε}$$

Ολοκληρώνοντας την A.36ε από ∞ σε r_m και από P_0 σε P προκύπτει τελικά η εξίσωση Kelvin.

Σχετικά με το βρόχο υστέρησης, που εμφανίζεται πάντα στην περιοχή τριχοειδούς συμπύκνωσης, έχουν ήδη δοθεί κάποιες λογικές εξηγήσεις. Σε μία από αυτές⁶³ υποστηρίζεται ότι, κατά τη διάρκεια της ρόφησης σε μεσοπορώδες υλικό, πραγματοποιείται σχηματισμός διαδοχικών στρωμάτων πάνω στα τοιχώματα των πόρων. Ολοκληρωμένος μηνίσκος σχηματίζεται μόνο όταν φτάσουμε σε κορεσμό, δηλαδή όταν γεμίσει όλος ο πόρος. Συμπερασματικά, η σχέση της πίεσης με τη συγκέντρωση της ροφημένης φάσης κατά τη διάρκεια της ρόφησης διέπεται από τον κατάλληλο τύπο πολυστρωματικής ρόφησης, που περιγράφεται από την εξίσωση

BET, παρόλο που αυτή δεν ισχύει για σχετικές πιέσεις μεγαλύτερες του 0.35. Από τη στιγμή που, με διαδοχικές αυξήσεις της πίεσης, έχει προσεγγιστεί το όριο κορεσμού για τριχοειδή κάποιου συγκεκριμένου μεγέθους, η εκρόφιση πραγματοποιείται πλέον από κυλινδρικούς μηνίσκους και η πίεση ισορροπίας δίνεται από την εξίσωση Kelvin. Σύμφωνα με την παραπάνω θεωρία, το ροφημένο στρώμα βρίσκεται σε μετασταθή κατάσταση, ενώ το σύστημα θεωρείται ισορροπημένο όταν έχει δημιουργηθεί υγρό συμπύκνωμα στους πόρους. Η φαινόμενη σταθερότητα του πολυστρωματικού υμενίου εξαρτάται από την παρουσία ή απουσία πυρήνων οι οποίοι διευκολύνουν την μετατροπή σε υγρό.

Μία άλλη ερμηνεία⁶⁴ για το βρόχο υστέρησης στηρίζεται στο διαφορετικό σχήμα του μηνίσκου κατά τη ρόφιση και την εκρόφιση. Κατά τη διάρκεια της ρόφισης οι κυλινδρικοί πόροι γεμίζουν ακτινικά με αποτέλεσμα το σχηματισμό κυλινδρικού μηνίσκου, (Σχήμα A.8β). Στην περίπτωση αυτή το $2/r_m$ (εξίσωση A.36α) ισούται με $1/r_c$. Έτσι η εξίσωση Kelvin γράφεται ως ακολούθως:

$$\ln \frac{P_{ad}}{P_o} = \frac{-\gamma V_L}{RT} \frac{1}{r_c} \quad \text{A.40α}$$

Κατά τη διάρκεια της εκρόφισης ο μηνίσκος έχει σχήμα ημισφαιρίου και η εξίσωση Kelvin έχει τη μορφή:

$$\ln \frac{P_{des}}{P_o} = \frac{-2\gamma V_L}{RT} \frac{1}{r_c} \quad \text{A.40β}$$

Από τη διαίρεση κατά μέλη των εξισώσεων A.40α και A.40β, προκύπτει:

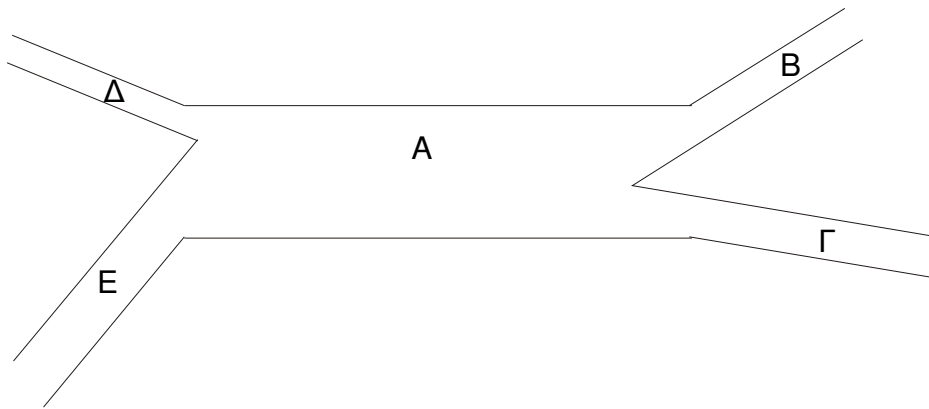
$$\left(\frac{P_{ad}}{P_o} \right)^2 = \left(\frac{P_{des}}{P_o} \right) \quad \text{A.40γ}$$

όπου τα P_{ad} και P_{des} αντιπροσωπεύουν τις πιέσεις για το ίδιο ροφημένο ποσό κατά το στάδιο ρόφισης και εκρόφισης αντίστοιχα.

Οι περισσότερες από τις ισόθερμες σε μεσοπορώδη υλικά δείχνουν εξαιρετική συμφωνία με την παραπάνω εξίσωση A.40γ. Τυχόν αποκλίσεις μπορεί να οφείλονται

είτε σε αποκλίσεις από την απλή κυλινδρική γεωμετρία, είτε στο ότι η ρόφηση πραγματοποιείται με εντελώς διαφορετικό μηχανισμό.

Μία άλλη αιτία της ύπαρξης βρόχου υστέρησης είναι η παρουσία πόρων που επικοινωνούν μεταξύ τους μέσω στενώσεων (Σχήμα A.9). Στον πόρο A και κατά τη διάρκεια της ρόφησης η συμπίκνωση αρχίζει σε σχετική πίεση $(P/P_o)_{ad}$, που αντιστοιχεί σε ακτίνα r_A σύμφωνα με την εξίσωση A.40a. Κατά τη διάρκεια τις εκρόφησης, για να αρχίσει να απομακρύνεται το συμπύκνωμα από τον ίδιο πόρο θα πρέπει πρώτα να αδειάσει η μεγαλύτερη από τις στενώσεις (E). Αυτό θα συμβεί σε πίεση $(P/P_o)_{des}$ που αντιστοιχεί σε ακτίνα $r_E < r_A$ και επομένως $(P/P_o)_{des} < (P/P_o)_{ad}$.



Σχήμα A.9 Κυλινδρικός πόρος (A), που περιορίζεται από στενώσεις (B, Γ, Δ, E).

Επίσης πρέπει να αναφερθεί ότι έχουν αναπτυχθεί θεωρίες^{65,66}, που ερμηνεύουν το φαινόμενο του βρόχου υστέρησης σε διάφορα είδη πρότυπων πόρων όπως πόροι τύπου “μελανοδοχείου”, πόροι μεταξύ σφαιρικών σωματιδίων, πόροι μεταξύ παράλληλων πλακών και πόροι σχήματος στερεάς γωνίας ή κώνου. Τέλος έχουν προταθεί θεωρητικά υποδείγματα που αναπτύσσονται με βάση τις μοριακές δυνάμεις προσρόφησης.

1.7.2 Κατανομή εύρους πόρων κυλινδρικού σχήματος.

Μέσω της εξίσωσης Kelvin, είναι δυνατή η εξαγωγή της κατανομής εύρους των πόρων για κάποιο μεσοπορώδες υλικό. Στις πρώτες προσπάθειες⁶⁷, το ήδη ροφημένο στα τοιχώματα ποσό θεωρούνταν αμελητέο, λόγω της μέχρι τότε έλλειψης βάσιμων πληροφοριών σχετικών με το πάχος t^{ad} του ροφημένου στρώματος. Από

κάθε σημείο της ισοθέρμου ($n_i, P_i/P_o$), υπολογίζονταν ο όγκος V_p των πόρων με ακτίνες $r_m \geq r_{m,i}$, μέσω της απλής σχέσης $V_p = n_i V_L$. Λόγω της υπόθεσης κυλινδρικού μοντέλου, το r_m (ακτίνα καμπυλότητας του μηνίσκου) ταυτίζονταν με την ακτίνα r του πόρου. Με τη διαφορίση της καμπύλης V_p ως προς r προέκυπτε η κατανομή εύρους πόρων dV_p/dr . Στην πραγματικότητα η παραπάνω κατανομή χαρακτηρίζει το μέγεθος του εσωτερικού τμήματος των πόρων r_c (core size), δηλαδή της ακτίνας των πόρων μείον το πάχος του ήδη ροφημένου στρώματος. Με την υπόθεση ότι το στατιστικό πάχος του ροφημένου στρώματος, t^{ad} , δεν εξαρτάται από την ακτίνα των πόρων, μπορεί να γίνει ο υπολογισμός του για το πορώδες υλικό, με βάση την ισόθερμη ρόφησης αερίου σε μη πορώδη σκόνη από το ίδιο υλικό. Η σχέση που χρησιμοποιείται είναι η ακόλουθη⁶⁸:

$$t^{ad} = \sigma_m \left(\frac{n}{n_m} \right) \quad \text{A.41}$$

Όπου σ_m : Το πάχος της μονομοριακής στοιβάδας (Å)

n : Η προσροφημένη ποσότητα στο μη πορώδες υλικό (mol/g) σε σχετική πίεση P/P_o

n_m : Η χωρητικότητα μονοστοιβάδας (mol/g), του μη πορώδους υλικού

Στη συνέχεια περιγράφεται η διασπορά του εύρους των πόρων με την κανονικοποιημένη συνάρτηση κατανομής, $g(r)dr$. Η συνάρτηση αυτή δηλώνει το ποσοστό του συνολικού μήκους των πόρων, ανά μονάδα μάζας του υλικού, που αντιστοιχεί σε πόρους με ακτίνα μεταξύ r και $r+dr$. Η αντίστοιχη κατανομή όγκου των πόρων είναι η συνάρτηση $\Phi(r) = \pi^2 L g(r)$, όπου L το συνολικό μήκος των πόρων και δηλώνει τον όγκο που αντιστοιχεί σε πόρους μεταξύ r και $r+dr$. Η ανάλυση γίνεται με βήματα dV_i ροφημένης ποσότητας αερίου εκφραζόμενης ως όγκος υγρού στην ισόθερμη ρόφησης, ακολουθώντας πάντα την πορεία από την μεγαλύτερη προς την μικρότερη σχετική πίεση και στους δύο κλάδους, (ρόφηση-εκρόφηση). Θεωρώντας την ισορροπία στη σχετική πίεση $(P/P_o)_i$, όπου υπάρχει συμπύκνωμα σε όλους τους πόρους με $r \leq r_i$, ο όγκος της ροφημένης ουσίας σε πόρους που δεν έχουν συμπύκνωμα ($r > r_i$) είναι:

$$V_i^t = \int_{r_i}^{\infty} \pi \left[(r^2 - (r - t_i^{ad})^2) \right] \cdot g(r) dr =$$

$$\int_{r_i}^{\infty} \pi \left[2r \cdot t_i^{ad} - (t_i^{ad})^2 \right] \cdot g(r) dr = t_i^{ad} \cdot A_i - \pi (t_i^{ad})^2 L_i$$
A.42

Όπου r_i : Η ακτίνα των πόρων που αντιστοιχεί στην πίεση $(P/P_o)_i$

t_i^{ad} : Το στατιστικό πάχος της πολυστοιβάδας που αντιστοιχεί στην πίεση $(P/P_o)_i$

A_i : Η επιφάνεια των τοιχωμάτων των πόρων ακτίνας $r > r_i$

L_i : Το συνολικό μήκος των πόρων ακτίνας $r > r_i$

Έτσι για μετάπτωση από $(P/P_o)_i$, σε $(P/P_o)_{i+1}$, έχουμε ότι η μείωση όγκου δV_i^t , λόγω μείωσης του t είναι:

$$\delta V_i^t = A_i \delta t_i^{ad} - 2\pi L_i t_i^{ad} \delta t_i^{ad}$$
A.43

Ο όγκος πόρων που κατά το ίδιο βήμα έχασαν το συμπύκνωμα, δV_{i+1}^p είναι:

$$\delta V_{i+1}^p = \left(\frac{\bar{r}_{i+1}}{\bar{r}_{i+1} - t_{i+1}^{ad}} \right)^2 (\delta V_{i+1} - \delta V_i^t)$$
A.44

Όπου δV_{i+1} : Η ολική μείωση του όγκου κατά το βήμα $(P/P_o)_i$ σε $(P/P_o)_{i+1}$ όπως προκύπτει από την ισόθερμη

$\bar{r}_{i+1} = (r_{i+1} + r_i)/2$: Η μέση ακτίνα της ομάδας i των πόρων

Γενικεύοντας την ανάλυση και υπό την προϋπόθεση κυλινδρικής γεωμετρίας των πόρων, προκύπτει από συνδυασμό των εξισώσεων A.43 και A.44, ότι:

$$\delta V_{i+1}^p \equiv \left(\frac{\bar{r}_{i+1}}{\bar{r}_{i+1} - t_{i+1}^{ad}} \right)^2 \left(\delta V_{i+1} - \left(\sum_{j=1}^i \frac{2\delta V_j^p}{\bar{r}_j} - 2t_i^{ad} \sum_{j=1}^i \frac{\delta V_j^p}{\bar{r}_j^2} \right) \delta t_i^{ad} \right)$$
A.45

2. Διάχυση

2.1 Συντελεστές διάχυσης

Είναι γνωστό ότι η ύλη έχει την τάση να μετακινείται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να εξαλείφει τις τοπικές ανισοκατανομές στη σύσταση, και να οδηγεί το σύστημα σε κατάσταση ισορροπίας. Η συμπεριφορά αυτή της ύλης ονομάζεται διάχυση και είναι απλά μια έκφραση της τάσεως προς μεγαλύτερη εντροπία ή μέγιστη αταξία. Κατά τη διάχυση, η μεταφορά κάποιου ή κάποιων συστατικών σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά ενός συστήματος αποδίδεται από την ακόλουθη σχέση⁶⁹:

$$J_i = c_i \left(\bar{u}_i - \bar{u} \right) \quad \text{A.46}$$

Όπου J_i : Η ροή διάχυσης του συστατικού i ανά μονάδα επιφανείας ($\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$),

c_i : Η συγκέντρωση του συστατικού i (mol/cm^3),

\bar{u}_i : Η μέση ταχύτητα των μορίων του συστατικού i (cm/s),

$\bar{u} = \sum_i^N y_i \bar{u}_i$: Η μέση ταχύτητα των μορίων όλων των συστατικών N του συστήματος (cm/s),

y_i : Το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i .

Η διάχυση είναι εγγενής ιδιότητα της ύλης, σε κάθε θερμοκρασία άνω του απολύτου μηδενός⁷⁰. Το φαινόμενο της διάχυσης εκδηλώνεται με δύο διαφορετικούς τρόπους:

α) σαν αποτέλεσμα της ύπαρξης βαθμίδας συγκέντρωσης υπό ισοβαρείς και ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, όπου ονομάζεται διάχυση μεταφοράς (transport diffusion) και εκφράζεται από την εξίσωση του Fick^{71,72}:

$$\vec{J} = -D \text{grad}(q) \quad \text{A.47}$$

Όπου \vec{J} : Το άνυσμα της ροής διάχυσης του συστατικού ανά μονάδα επιφανείας ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$),

D : Ο συντελεστής διαχύσεως (cm^2/s),

q : Η συγκέντρωση του διαχεόμενου συστατικού στο μέσο (mol/cm^3)

μέσου).

Το αρνητικό πρόσημο δηλώνει ότι η ροή είναι σε αντίθετη κατεύθυνση από αυτή της αύξησης της συγκέντρωσης.

β) σαν αυτοδιάχυση (self diffusion), απόρροια της τυχαίας θερμικής κίνησης των στοιχειωδών σωματιδίων (ατόμων ή μορίων) που απαρτίζουν το σύστημα υπό συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας, οριζόμενη από την σχέση⁷³:

$$\langle r^2(t) \rangle = 6D_{sd}t \quad \text{A.48}$$

Όπου $\langle r^2(t) \rangle$: Η μέση τιμή του τετραγώνου της απόστασης (cm^2) που διανύεται από ένα στατιστικώς επαρκή αριθμό στοιχειωδών σωματιδίων του υπό μελέτη συστήματος σε συγκεκριμένη χρονική περίοδο t (sec),

D_{sd} : Ο συντελεστής αυτοδιάχυσης (cm^2/s) (σταθερά αναλογίας εξαρτώμενη από την κινητικότητα των διαχεόμενων μορίων στο μέσο).

Ο συντελεστής αναλογίας στην εξίσωση A.47 ή A.48 (D ή D_{sd} αντίστοιχα) εξαρτάται συνήθως από την συγκέντρωση και / ή τις χωροχρονικές συντεταγμένες. Συστήματα στα οποία ο συντελεστής διάχυσης είναι ανεξάρτητος από την συγκέντρωση και τις χωροχρονικές συντεταγμένες χαρακτηρίζονται ως “ιδανικά”. Επειδή η παρούσα διατριβή πραγματεύεται κυρίως φαινόμενα μεταφοράς μάζας σε πορώδη υλικά λόγω διαφοράς συγκέντρωσης, από εδώ και πέρα ο όρος διάχυση θα αναφέρεται στην διάχυση μεταφοράς όπως ορίζεται από την εξίσωση A.47.

2.2 Θερμοδυναμικός συντελεστής διάχυσης

Ο πρώτος νόμος του Fick (όπως εκφράζεται για μονοδιάστατη ροή) που αποτελεί παράλληλα και τον ορισμό του συντελεστή διάχυσης, παρουσιάζει σαν κινητήρια δύναμη της διάχυσης την βαθμίδα της συγκέντρωσης. Εμβαθύνοντας όμως στο φαινόμενο της διάχυσης και θεωρώντας το απλώς σαν μία μακροσκοπική εκδήλωση της τάσης προς ισορροπία, καθίσταται προφανές ότι η πραγματική κινητήρια δύναμη είναι η βαθμίδα του χημικού δυναμικού (μ), γεγονός που είχε

αναγνωριστεί αρχικά από τον Einstein⁷⁴. Αν το φαινόμενο της μεταφοράς μάζας με διάχυση αντιμετωπιστεί σαν ροή που οφείλεται στην βαθμίδα χημικού δυναμικού, ισχύει η εξίσωση

$$u = -L_a \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad \text{A.49}$$

όπου u είναι η ταχύτητα του διαχεόμενου συστατικού και L_a συντελεστής αναλογίας. Ο ρυθμός ροής του συστατικού ανά μονάδα επιφάνειας J ισούται με $u \cdot q$, όπου q η συγκέντρωση της ροφημένης φάσης (mol/cm^3). Εξάλλου στην αέρια φάση⁷⁵ ισχύει ότι $\mu = \mu^0 + RT \ln(f_g)$, όπου f_g είναι η τάση διαφυγής της αέριας φάσης που βρίσκεται σε ισορροπία με την συγκέντρωση q της ροφημένης φάσης. Ο ρυθμός ροής τότε μπορεί να γραφεί ως:⁷⁶

$$J = u \cdot q = -RTL \cdot \frac{\partial \ln(f_g)}{\partial \ln q} \cdot \frac{\partial q}{\partial x} \quad \text{A.50}$$

Συγκρίνοντας την παραπάνω εξίσωση με την εξίσωση A.47 καταλήγουμε στη σχέση:

$$D = RTL \cdot \frac{\partial \ln(f_g)}{\partial \ln q} = D_o \cdot \frac{\partial \ln(f_g)}{\partial \ln q} \quad \text{A.51}$$

όπου $D_o = RTL$ η διορθωμένη διαχυτότητα ή συντελεστής Darken⁷⁷. Για ιδανικό αέριο ή σε χαμηλές πιέσεις η πτητικότητα είναι ίση με την πίεση και η σχέση A.51 μετατρέπεται στην:

$$D = D_o \frac{\partial \ln P}{\partial \ln q} \quad \text{A.52}$$

Από την εξίσωση A.52 γίνεται φανερό ότι η εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης από την συγκέντρωση οφείλεται είτε στον όρο D_o είτε στον θερμοδυναμικό παράγοντα διόρθωσης ($d \ln P / d \ln q$). Ειδικότερα στα προσροφητικά υλικά - αφ' ενός γιατί στην περιοχή κορεσμού η ισόθερμος γίνεται σχεδόν οριζόντια με αποτέλεσμα το

$d\ln P/d\ln q \rightarrow \infty$, αφ' ετέρου στις χαμηλές πιέσεις (περιοχή Henry) το $d\ln P/d\ln q \rightarrow 1$ - η εξάρτηση του θερμοδυναμικού παράγοντα διόρθωσης από την συγκέντρωση είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή του όρου D_o . Μάλιστα σε πολλές περιπτώσεις έχει παρατηρηθεί πειραματικά ότι η διορθωμένη διαχυτότητα είναι πρακτικώς ανεξάρτητη από την συγκέντρωση.

Η παραπάνω συλλογιστική έχει επεκταθεί και στην περίπτωση μειγμάτων πολλών συστατικών βασιζόμενη στις αρχές της θερμοδυναμικής μη αντιστρεπτών διεργασιών^{78,79,80}. Βασικό αξίωμα της συγκεκριμένης θεωρίας είναι ότι η ροή μιας φυσικής ποσότητας είναι απόρροια όλων των δυνάμεων (με την μορφή δυναμικών) που ασκούνται στο σύστημα. Τα παραπάνω εκφράζονται μαθηματικά από την σχέση:

$$J_i = -\sum_{j=1}^N L_{ij} X_j \quad \text{A.53}$$

Όπου J_i : Η γενικευμένη ροή της φυσικής ποσότητας i (π.χ. μάζα, θερμότητα, φορτίο κλπ.),

X_j : Τα δυναμικά που επηρεάζουν το υπό μελέτη σύστημα,

L_{ij} : Οι φαινομενολογικοί συντελεστές του Onsager.

Για την περίπτωση διάχυσης πολυσυστατικού μείγματος σε πορώδη υλικά υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες η εξίσωση A.53 για ένα συγκεκριμένο συστατικό i παίρνει την μορφή:

$$J_i = -\sum_{j=1}^N L_{ij} \text{grad } \mu_j \quad \text{A.54}$$

Λαμβάνοντας υπ' όψη ότι το χημικό δυναμικό του κάθε συστατικού j είναι συνάρτηση των ροφημένων ποσοτήτων όλων των συστατικών του μείγματος ($\mu_j = \mu_j^o + RT \ln P_j(q_1, q_2, \dots, q_N)$)⁸¹, η A.54 μετασχηματίζεται στην:

$$J_i = -\sum_{j=1}^N D_{ij} \text{grad } q_j \quad \text{A.55}\alpha$$

$$D_{ij} = \sum_{k=1}^N RT L_{ik} \frac{\partial \ln P_k}{\partial q_j}, (q_1, \dots, q_N) \quad \text{A.55}\beta$$

Τα πειραματικά ευρήματα έχουν δείξει ότι σε πολλές περιπτώσεις οι μικτοί φαινομενολογικοί συντελεστές L_{ij} ⁸² είναι αμελητέοι με αποτέλεσμα η εξίσωση A.55β να απλοποιείται στην:

$$\frac{D_{ij}}{D_i^{sd}} = \frac{q_i}{q_j} \frac{\partial \ln P_i}{\partial \ln q_j} = \frac{q_i}{q_j} \frac{\frac{\partial P_i}{P_i}}{\frac{\partial q_j}{q_j}} = \frac{q_i}{P_i} \frac{\partial P_i}{\partial q_j} \quad \text{A.56α}$$

όπου $D_i^{sd} = \frac{RTL_i}{q_i}$ ο συντελεστής αυτοδιάχυσης του συστατικού i , ο οποίος θεωρείται

ανεξάρτητος της συγκέντρωσης.

Ως χαρακτηριστικό παράδειγμα για την εφαρμογή των παραπάνω σε πραγματικά συστήματα, λαμβάνεται η περίπτωση δυαδικού μείγματος που οι ισόθερμες ισορροπίας υπακούουν στην γενικευμένη εξίσωση του Langmuir:

$$\theta_A = \frac{q_A}{q_s} = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad \text{A.57α}$$

$$\theta_B = \frac{q_B}{q_s} = \frac{b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad \text{A.57β}$$

Με κατάλληλη αναδιάταξη των παραπάνω εξισώσεων λαμβάνεται η εξίσωση A.57γ :

$$1 - \theta_A - \theta_B = \frac{1}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad \text{A.57γ}$$

Με βάση την A.57γ οι A.57α και A.57β παίρνουν την ακόλουθη μορφή :

$$\frac{\theta_A}{1 - \theta_A - \theta_B} = b_A P_A \quad \text{A.57δ}$$

$$\frac{\theta_B}{1 - \theta_A - \theta_B} = b_B P_B \quad \text{A.57ε}$$

Τώρα, αν στην A.56α διαιρεθεί αριθμητής και παρανομαστής με το q_s η A.56α μετατρέπεται στην A.56β για τον προσδιορισμό του D_{AA} και στην A.56γ για τον προσδιορισμό του D_{AB} ⁸³:

$$\frac{D_{AA}}{D_A^{sd}} = \frac{\theta_A}{P_A} \frac{\partial P_A}{\partial \theta_A} \quad \text{A.56β}$$

$$\frac{D_{AB}}{D_A^{sd}} = \frac{\theta_A}{P_A} \frac{\partial P_A}{\partial \theta_B} \quad \text{A.56γ}$$

Από την A.57δ μπορεί να προσδιοριστεί τόσο ο λόγος θ_A/P_A όσο και οι παράγωγοι $\partial P_A / \partial \theta_A$ και $\partial P_A / \partial \theta_B$:

$$\frac{\theta_A}{P_A} = b_A (1 - \theta_A - \theta_B) \quad \text{A.57στ}$$

$$\frac{\partial P_A}{\partial \theta_A} = \frac{1}{b_A} \frac{1 - \theta_B}{(1 - \theta_A - \theta_B)^2} \quad \text{και} \quad \text{A.57ζ}$$

$$\frac{\partial P_A}{\partial \theta_B} = \frac{1}{b_A} \frac{\theta_A}{(1 - \theta_A - \theta_B)^2} \quad \text{A.57η}$$

Απλή αντικατάσταση των A.57στ, A.57ζ και A.57η στις A.56β και A.56γ δίνουν τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\frac{D_{AA}}{D_A^{sd}} = \frac{1 - \theta_B}{1 - \theta_A - \theta_B} \quad \text{A.58α}$$

$$\frac{D_{AB}}{D_A^{sd}} = \frac{\theta_A}{1 - \theta_A - \theta_B} \quad \text{A.58β}$$

Αντίστοιχες εκφράσεις για τους D_{BB} και D_{BA} προκύπτουν όταν χρησιμοποιηθεί η εξίσωση A.57ε. Ο συντελεστής αυτοδιάχυσης D_i^{sd} θεωρείται ανεξάρτητος της συγκέντρωσης όπως αναφέρθηκε παραπάνω και είναι το ανάλογο της διορθωμένης διαχυτότητας Darken για την περίπτωση πολυσυστατικού μείγματος. Οι συντελεστές διάχυσης μεταφοράς D_{ij} υπεισέρχονται στην εξίσωση A.55α ώστε να υπολογιστεί η ροή του κάθε συστατικού του μείγματος.

Αυτό που πρέπει να τονισθεί από τα παραπάνω είναι ότι κατά την διάχυση ενός πολυσυστατικού μείγματος σε πορώδες υλικό, στην ροή του οποιουδήποτε συστατικού συνεισφέρουν και τα χημικά δυναμικά των υπολοίπων συστατικών.

2.3 Μηχανισμοί διάχυσης

Αρκετοί μηχανισμοί έχουν προταθεί για την περιγραφή του φαινομένου της διάχυσης, με το σύνολό τους να κατατάσσονται σε δύο κύριες κατηγορίες:

- α) αυτούς που ισχύουν για διάχυση σε μικροπορώδη υλικά και
- β) αυτούς που ισχύουν για μέσο – μακροπόρους.

Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι ο διαχωρισμός αυτός είναι εντελώς συμβολικός και έχει σαν στόχο την διευκόλυνση της παρουσίασης της σχετικής θεωρίας. Είναι γεγονός ότι πολλά μοριακά είδη, που παρουσιάζουν ενδιαφέρον σε βιοχημικά συστήματα, είναι μεγαλύτερα των 20 Å με αποτέλεσμα να μην μπορούν να εισέλθουν στους αποκαλούμενους μικροπόρους. Για αυτά τα μόρια, η διάχυση σε μεσοπόρους παρουσιάζει πολλά από τα χαρακτηριστικά που σχετίζονται με αυτά της διάχυσης σε μικροπόρους όπως: έντονες στερεοχημικές παρεμποδίσεις αλλά και ισχυρή εξάρτηση της διαχυτότητας από την θερμοκρασία.

Οι μηχανισμοί που έχουν προταθεί για την μελέτη της διάχυσης έχουν προκύψει από παρατηρήσεις κυρίως σε τριχοειδείς αγωγούς (που θεωρείται ότι έχουν σταθερές διαστάσεις και εντελώς λεία τοιχώματα). Οι ίδιοι κατά βάση μηχανισμοί ισχύουν και στα μέσο/μάκρο πορώδη υλικά. Παρ' όλα αυτά, η εκδήλωση του φαινομένου στα τελευταία είναι αρκετά πιο πολύπλοκη λόγω του γεγονότος ότι υπεισέρχονται και δομικοί παράγοντες (όπως π.χ. μέγεθος, κατανομή και προσανατολισμός των πόρων, δαιδαλώδες κ.α.). Οι κυριότεροι μηχανισμοί παρατίθενται ακολούθως:

α) Μοριακή Διάχυση (Molecular Diffusion)

Όταν η διάμετρος του πόρου είναι μεγάλη σε σχέση με την μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων, οι συγκρούσεις μεταξύ των διαχεόμενων μορίων θα είναι πολύ πιο συχνές μεταξύ τους παρά με τα τοιχώματα των πόρων. Κάτω από αυτές τις συνθήκες η επίδραση των τοιχωμάτων είναι αμελητέα, με αποτέλεσμα να επικρατεί η

μοριακή διάχυση όπου ο μηχανισμός της περιγράφεται από την κινητική θεωρία των αερίων⁸⁴. Οι ακόλουθες δύο σχέσεις αποδίδουν την μέση ελεύθερη διαδρομή:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi c_m \sigma^2} = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi P \sigma^2} \quad \text{A.59}$$

- Όπου λ : Η μέση ελεύθερη διαδρομή (cm),
 c_m : Η μοριακή συγκέντρωση (μόρια/cm³),
 σ : Η διάμετρος του μορίου (cm),
 k_B : Η σταθερά Boltzmann (1,3807E-16 erg/K),
 T : Η θερμοκρασία (K),
 P : Η πίεση (dyn/cm²).

και τον συντελεστή μοριακής αυτοδιάχυσης:

$$D_{ms} = \frac{3}{8\sigma^2} \frac{k_B T}{P} \left(\frac{k_B T}{m_g \pi} \right)^{1/2} \quad \text{A.60}$$

- Όπου D_{ms} : Ο συντελεστής μοριακής αυτοδιάχυσης (cm²/s),
 m_g : Η μοριακή μάζα του αερίου (g).

Αν και η παραπάνω εξίσωση δίνει μια καλή εκτίμηση για τον συντελεστή αυτοδιάχυσης, εντούτοις για δυαδικό μείγμα αερίων A και B σε ισοβαρείς και ισοθερμοκρασιακές συνθήκες οδηγεί στο εσφαλμένο συμπέρασμα ότι ο συντελεστής διάχυσης D_{AB} εξαρτάται ισχυρά από τις σχετικές αναλογίες των δύο συστατικών. Στην περίπτωση αυτή για τον υπολογισμό του συντελεστή μοριακής διάχυσης χρησιμοποιείται είτε η εξίσωση των Stefan – Maxwell⁸⁵:

$$D'_{AB} = \frac{3}{8\sqrt{2}\sigma_{AB}^2} \frac{k_B T}{P} \left(\frac{k_B T}{m^* \pi} \right)^{1/2} \quad \text{A.61}$$

- Όπου D'_{AB} : Ο συντελεστής μοριακής διάχυσης (cm²/s),
 k_B : Η σταθερά Boltzmann (1,3807E-16 erg/K),
 T : Η θερμοκρασία (K),
 P : Η πίεση (dyn/cm²),

σ_{AB} : Η μέση μοριακή διάμετρος ($\sigma_{AB}=(\sigma_A+\sigma_B)/2$, cm),

m^* : Η μοριακή μάζα ($1/m^*=1/m_A+1/m_B$).

είτε η εξίσωση των Chapman – Enskog⁸⁶, που παρέχει μεγαλύτερη ακρίβεια:

$$D_{AB} = \frac{0.00266}{\sigma_{AB}^2 M_{AB}^{1/2} \Omega_D} \frac{T^{3/2}}{P} \quad \text{A.62}$$

Όπου D_{AB} : είναι ο συντελεστής μοριακής διάχυσης (cm^2/s),

Ω_D : Αδιάστατος παράγοντας, συνάρτηση της θερμοκρασίας,

T : Η θερμοκρασία (K),

P : Η πίεση (bar),

σ_{AB} : Η μέση μοριακή διάμετρος ($\sigma_{AB}=(\sigma_A+\sigma_B)/2$, Å),

M_{AB} : Το μέσο μοριακό βάρος των συστατικών A και B
($2/M_{AB}=1/M_A+1/M_B$).

Και οι δύο εκφράσεις (A.61 και A.62) ουσιαστικά υπολογίζουν το συντελεστή μοριακής διάχυσης. Διαφέρουν όμως ως προς την μορφή εξαιτίας της διαφορετικής προσέγγισης και του θεωρητικού μοντέλου που βασίστηκαν για να ερμηνεύσουν το συγκεκριμένο φαινόμενο. Από τις παραπάνω σχέσεις γίνεται φανερό ότι ο συντελεστής διάχυσης για ένα δυαδικό σύστημα είναι ανεξάρτητος από την συγκέντρωση. Για πολυσυστατικό αέριο μείγμα όμως το προαναφερόμενο συμπέρασμα δεν ισχύει. Γενικεύοντας την θεωρία των Stefan – Maxwell για την περίπτωση μειγμάτων με παραπάνω από δύο συστατικά και μετά από ορισμένες απλοποιήσεις προκύπτει η ακόλουθη σχέση του συντελεστή μοριακής διάχυσης που ισχύει για κάθε συστατικό⁸⁷:

$$\frac{D_i}{1-y_i} = \left[\sum_{j \neq i} \frac{y_j}{D_{ij}'} \right]^{-1} \quad \text{A.63}$$

Όπου D_i : Ο συντελεστής μοριακής διάχυσης του συστατικού i στο μείγμα (cm^2/s),

y_i, y_j : Τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών i, j στο μείγμα ,

D_{ij}' : Οι δυαδικοί συντελεστές μοριακής διάχυσης Stefan – Maxwell

του συστατικού i σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα συστατικά του μείγματος (cm^2/s).

β) Διάχυση Knudsen

Στην περίπτωση πόρων μικρού μεγέθους ή σε συνθήκες χαμηλής πίεσης, η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων (Εξίσωση A.59) μπορεί να γίνει συγκρίσιμη ή μεγαλύτερη από τη διάμετρο των πόρων. Συμβαίνει τότε οι συγκρούσεις των μορίων με τα τοιχώματα να είναι συχνότερες από τις διαμοριακές συγκρούσεις. Κάθε μόριο αερίου, προσκρούοντας στα τοιχώματα του πόρου, ανταλλάσσει ενέργεια με τα άτομα ή μόρια της επιφάνειας και ανακλάται προς τυχαία κατεύθυνση, με ταχύτητα ανεξάρτητη της ταχύτητας πρόσκρουσης. Επίσης, τα διάφορα συστατικά ενός μίγματος αερίων ρέουν ανεξάρτητα το ένα από το άλλο. Ο παραπάνω μηχανισμός διάχυσης είναι γνωστός ως μηχανισμός Knudsen. Στην περιοχή Knudsen ο ρυθμός μεταφοράς ορμής από το ένα αέριο μόριο στο άλλο είναι αμελητέος, σε σύγκριση με τον ρυθμό μεταφοράς ορμής από τα διαχεόμενα μόρια στα τοιχώματα του πόρου. Λαμβάνοντας υπόψη την κινητική θεωρία των αερίων για τον υπολογισμό της κατανομής ταχυτήτων των μορίων, λαμβάνεται η ακόλουθη έκφραση για τον συντελεστή διάχυσης Knudsen (D_K)⁸⁸:

$$D_K = \frac{4r}{3} \left(\frac{2k_B T}{m_g \pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{2 - f_K}{f_K} = 9700r \sqrt{\frac{T}{M}} \quad \text{A.64}$$

Όπου D_K : Ο συντελεστής διάχυσης Knudsen (cm^2/s),

k_B : Η σταθερά Boltzmann ($1,3807\text{E}-16$ erg/K),

T : Η θερμοκρασία (K),

r : Η ακτίνα του πόρου (cm),

f_K : Αδιάστατος συντελεστής που εκφράζει την αναλογία των προσπιπτόντων μορίων στα τοιχώματα των πόρων που ανακλώνται τυχαία (συνήθως παίρνει την τιμή 1),

m_g : Η μοριακή μάζα του αερίου (g),

M : Το μοριακό βάρος του αερίου.

Από την παραπάνω σχέση γίνεται φανερό ότι ο συντελεστής διάχυσης Knudsen, (D_K), μεταβάλλεται ασθενώς με την θερμοκρασία και είναι ανεξάρτητος της πίεσης, καθώς ο μηχανισμός διάχυσης δεν περιλαμβάνει διαμοριακές συγκρούσεις. Η εξάρτησή του από τη μοριακή μάζα είναι παρόμοια με αυτή του συντελεστή μοριακής διάχυσης.

γ) Περιοχή Μετάβασης (Transition Region)

Όταν η μέση ελεύθερη διαδρομή, λ , γίνεται συγκρίσιμη με τη διάμετρο του πόρου, η διαμοριακή μεταφορά ορμής είναι εξίσου σημαντική με τη μεταφορά ορμής από τα μόρια στα τοιχώματα. Σε αυτή την περίπτωση, η διάχυση εξελίσσεται ως συνδυασμός του μοριακού μηχανισμού και του μηχανισμού Knudsen. Θεωρώντας ένα μείγμα αερίων Α και Β, η πτώση πίεσης που προκαλείται λόγω μεταφοράς ορμής από το αέριο Α στο τοίχωμα του πόρου δίνεται από τη σχέση:

$$-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{dP_A}{dz} \right)_{wall} = \frac{N_A}{D_K} \quad \text{A.65}$$

- Όπου D_K : Ο συντελεστής διάχυσης Knudsen (cm^2/s),
 k_B : Η σταθερά Boltzmann ($1,3807\text{E}-16 \text{ erg/K}$),
 T : Η θερμοκρασία (K),
 P_A : Η μερική πίεση του συστατικού Α (dyn/cm^2),
 N_A : Ο ρυθμός μοριακής ροής του συστατικού Α ανά επιφάνεια ($\text{μόρια}/(\text{cm}^2 \text{ sec})$),
 z : Διεύθυνση κάθετη στο τοίχωμα (cm).

Ο ρυθμός μεταφοράς ορμής από το συστατικό Α στο συστατικό Β δίνεται από μία αντίστοιχη σχέση:

$$-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{dP_A}{dz} \right)_{gas} = \frac{N_A - y_A N}{D_{AB}} = \frac{N_A - y_A (N_A + N_B)}{D_{AB}} \quad \text{A.66}$$

- Όπου D_{AB} : Ο συντελεστής μοριακής διάχυσης (cm^2/s),
 y_A, y_B : Τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών Α, Β στο μείγμα.

με τα υπόλοιπα σύμβολα να έχουν την ίδια ερμηνεία με την προηγούμενη εξίσωση. Υποθέτοντας ότι τα δύο φαινόμενα είναι προσθετικά προκύπτει:

$$\frac{N_A}{D_p} = -\frac{1}{k_B T} \left(\frac{dP_A}{dz} \right)_{total} = \frac{N_A}{D_K} + \frac{N_A - y_A (N_A + N_B)}{D_{AB}} \quad \text{A.67}$$

Όπου D_p : Ο συνολικός συντελεστής διάχυσης στον πόρο στην περιοχή μετάβασης (cm²/s).

Ο ολικός συντελεστής διάχυσης, D_p , δίνεται τότε από τη σχέση^{89, 90}:

$$\frac{1}{D_p} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_{AB}} \left[1 - y_A \left(1 + \frac{N_B}{N_A} \right) \right] \quad \text{A.68}$$

Ο παράγοντας $1 - y_A(1 + N_B/N_A)$, αντιπροσωπεύει απλά τον λόγο της ροής διάχυσης προς τη συνολική ροή. Για ισομοριακή αντιδιάχυση ισχύει $N_B = -N_A$ και η παραπάνω εξίσωση ανάγεται σε απλό άθροισμα αντίστροφων κλασμάτων:

$$\frac{1}{D_p} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_{AB}} \quad \text{A.69}$$

που ισχύει και στην περίπτωση που το y_A είναι αρκετά μικρό γιατί τότε ο όρος $y_A \left(1 + \frac{N_B}{N_A} \right)$ είναι πολύ μικρός σε σχέση με τη μονάδα.

Επειδή $D_K \propto r$ και $D_{AB} \propto 1/P$, η παραπάνω έκφραση δείχνει καθαρά τη μετάβαση από την ροή Knudsen σε μικρούς πόρους και χαμηλές πιέσεις προς μοριακή ροή σε μεγαλύτερους πόρους και μεγαλύτερες πιέσεις.

δ) Επιφανειακή Διάχυση (Surface Diffusion)

Οι δύο μηχανισμοί που αναφέρθηκαν μέχρι τώρα περιγράφουν τη διάχυση στην ρευστή φάση, η οποία εντοπίζεται στην κεντρική περιοχή του πόρου. Αν πραγματοποιείται ρόφηση στα τοιχώματα, υπάρχει η πιθανότητα εμφάνισης μίας πρόσθετης ροής, εξαιτίας της διάχυσης μέσα από την ροφημένη φάση.

Το φυσικώς ροφημένο στρώμα παρουσιάζει και αυτό μία σχετική κινητικότητα, η οποία είναι σαφώς μικρότερη από αυτή των μορίων που βρίσκονται στην αέρια κατάσταση. Οι ροές στη ροφημένη και στην αέρια φάση είναι κατά μία πρώτη προσέγγιση ανεξάρτητες μεταξύ τους. Σε μια τέτοια περίπτωση η συνολική διαχυτότητα (για ένα μόνο πόρο) εκφράζεται από την εξίσωση A.70⁹¹:

$$D_{ov} = D_p + K' D_s \quad \text{A.70}$$

Όπου D_s : Η επιφανειακή διάχυση (cm^2/s),

K' : η αδιάστατη σταθερά ισορροπίας ρόφησης εκφρασμένη σε μονάδες όγκου πόρου (γραμμομόρια στην ροφημένη φάση ανά μονάδα όγκου πόρου / γραμμομόρια στην αέρια φάση ανά μονάδα όγκου πόρου).

όπου το D_p περιλαμβάνει την συνεισφορά από την διάχυση Knudsen και τη μοριακή διάχυση (Εξίσωση A.69). Εάν ευνοείται η ρόφηση (favorable), η μοριακή πυκνότητα στο ροφημένο στρώμα είναι σχετικά μεγάλη. Ο βαθμός συνεισφοράς του κάθε όρου της παραπάνω εξίσωσης καθορίζεται από την σταθερά ισορροπίας μεταξύ ροφημένης και αέριας φάσης.

Αν η ισόθερμος ρόφησης δεν είναι γραμμική, τότε το K' δεν είναι σταθερά αλλά συνάρτηση της συγκέντρωσης και εκφράζεται από την κλίση της ισοθέρμου ($\partial q / \partial P$). Για κάποιον πόρο μέσα σε στερεά μήτρα είναι πιο σωστό να εκφραστεί η σταθερά ισορροπίας σε όρους ολικού όγκου του στερεού, οπότε η εξίσωση A.70 αντικαθίσταται από την:

$$D_{ov} = D_p + K' \left(\frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} \right) D_s \quad \text{A.71}$$

όπου ε_p το πορώδες του σωματιδίου. Από την εξίσωση A.70 γίνεται φανερό ότι η συνεισφορά της επιφανειακής διάχυσης εξαρτάται από τον λόγο $K' D_s / D_p$. Η επιφανειακή διάχυση είναι μία ενεργοποιημένη διεργασία, αλλά η ενέργεια ενεργοποίησης είναι μικρότερη από την θερμότητα ρόφησης, οπότε ο παράγοντας $K' D_s$ αυξάνει με την πτώση της θερμοκρασίας. Η επιφανειακή διάχυση γίνεται επομένως ασήμαντη σε θερμοκρασίες που είναι υψηλές σε σχέση με το κανονικό σημείο ζέσεως του ροφούμενου μέσου. Για τον συντελεστή επιφανειακής διάχυσης

έχουν προταθεί διάφορες θεωρητικές και ημιεμπειρικές σχέσεις. Από αυτές η πιο διαδεδομένη είναι του Higashi^{92,93}:

$$D_s = D_s^o \exp\left(\frac{-\alpha_o}{RT}\right) \frac{1}{1-\theta} \quad \text{A.72}$$

Όπου D_s^o : Η ειδική σταθερά επιφανειακής διάχυσης (cm^2/s),

α_o : η ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης (J/mol),

$\theta=q/q_s$: Το ποσοστό κάλυψης του πορώδους υλικού από την προσροφούμενη ουσία (αδιάστατο).

Πιο προσεκτικές αναλύσεις πάντως έδειξαν ότι η εξάρτηση από την συγκέντρωση της ροφημένης φάσης (*ο όρος* $(1-\theta)^{-1}$) του συντελεστή επιφανειακής διάχυσης θα μπορούσε να αποδοθεί στον θερμοδυναμικό παράγοντα διόρθωσης (A.52). Στην περίπτωση μάλιστα που η ισόθερμος ρόφησης περιγράφεται από την εξίσωση Langmuir, οι δύο εξισώσεις A.52 και A.72 είναι ταυτόσημες.

ε) Συντελεστές διάχυσης σε πορώδη υλικά

Όλοι οι παραπάνω μηχανισμοί ισχύουν, όπως προαναφέρθηκε, για τριχοειδή πόρο με ομοιόμορφη διάμετρο και λεία τοιχώματα. Στα πορώδη υλικά όμως η κατάσταση είναι αρκετά πιο σύνθετη λόγω του πολύπλοκου δικτύου που σχηματίζεται από αλληλοσυνδεόμενους αγωγούς με διαφορετική γεωμετρία και προσανατολισμό. Τα παραπάνω ουσιαστικά προκαλούν μείωση της βαθμίδας συγκέντρωσης, με αποτέλεσμα η θεωρητική ροή διάχυσης που υπολογίζεται για ένα πορώδες υλικό βάσει των συντελεστών από τους προαναφερόμενους μηχανισμούς να είναι στην πραγματικότητα μεγαλύτερη από την πραγματική. Για να αντισταθμιστεί αυτή η ασυμφωνία χρησιμοποιείται τελικά ένας «διορθωμένος», σε σχέση με το θεωρητικό, συντελεστής διάχυσης D_p^{cor} που δίνεται από τη σχέση :

$$D_p^{cor} = \varepsilon_p D_{ov} / \tau_p \quad \text{A.73}$$

όπου το ε_p εκφράζει το γεγονός ότι η διάχυση λαμβάνει χώρα μέσω των πόρων και όχι της στερεής μήτρας, ενώ το δαιδαλώδες τ_p περιλαμβάνει την συνεισφορά όλων των υπολοίπων δομικών παραμέτρων. Πειραματικές μετρήσεις δείχνουν ότι η τιμή

του δαιδαλώδους κυμαίνεται μεταξύ του 2 και του 5⁹⁴ χωρίς πάντως να αποκλείονται και μεγαλύτερες τιμές. Μια τυπική τιμή που λαμβάνεται είναι συνήθως 3⁹⁵. Διάφορα μοντέλα έχουν αναπτυχθεί για τον θεωρητικό υπολογισμό του δαιδαλώδους. Ένα από αυτά το συνδέει με τον αριθμό διασύνδεσης (N), δηλαδή το μέσο αριθμό πόρων που συνδέονται σ' ένα κόμβο σύμφωνα με την σχέση⁹⁶:

$$\tau_p = 3 \frac{N+1}{N-1} \quad \text{A.74}$$

Σύμφωνα με την παραπάνω σχέση για ένα αριθμό διασύνδεσης μεταξύ 4 και 6 το δαιδαλώδες κυμαίνεται από 4 έως 5.

στ) Διάχυση σε μικροπόρους (Micropore Diffusion)

Η διάχυση σε μικροπόρους καθορίζεται από αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαχεόμενων μορίων και των τοιχωμάτων των αγωγών. Οι στερεοχημικές παρεμποδίσεις είναι ιδιαίτερος σημαντικές, με αποτέλεσμα η διάχυση να είναι μια ενεργοποιημένη διαδικασία η οποία πραγματοποιείται μέσω μιας ακολουθίας αλμάτων μεταξύ θέσεων χαμηλής σχετικά δυναμικής ενέργειας. Σαν παράδειγμα αναφέρεται το πλέγμα του ζεόλιθου A το οποίο αποτελείται από σχετικά μεγάλους κλωβούς (διαμέτρου ~11.2 Å) συνδεδεμένους σε κυβική διάταξη μέσω σχετικά μικρών οκταμελών δακτυλίων οξυγόνου. Έτσι ένα μόριο ευρισκόμενο σε έναν κλωβό καταλαμβάνει μια θέση χαμηλής δυναμικής ενέργειας, ενώ η διέλευση μέσω των οκταμελών δακτυλίων αποτελεί το ενεργειακό άλμα που πρέπει να υπερβεί το μόριο για να διαχυθεί (κατάσταση μεταβάσεως). Συνεπώς πολλά χαρακτηριστικά της διάχυσης σε μικροπορώδη υλικά ομοιάζουν με αυτά της επιφανειακής διάχυσης ή της διάχυσης σε στερεά. Επίσης, επειδή τα μόρια που διαχέονται στους μικροπόρους δεν διαφεύγουν ποτέ από το δυναμικό πεδίο των τοιχωμάτων των αγωγών δεν υπάρχει ξεκάθαρη διάκριση μεταξύ ροφημένης και αέριας φάσης στο εσωτερικό των πόρων. Έτσι θεωρείται ότι σε ένα μικροπορώδες υλικό υπάρχει μια συνολικά ενδοκρυσταλλικά προσροφημένη ποσότητα που συμβολίζεται με q . Τα μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί για τη περιγραφή της μικροπορώδους διάχυσης καταλήγουν συνήθως σε σχέσεις της μορφής A.52 (σελ. 41) με τον συντελεστή διορθωμένης διαχυτότητας $D_o(q)$ να υπακούει σε μια σχέση τύπου Arrhenius. Σε αρκετές

περιπτώσεις ο D_o , ανάλογα με τον υιοθετούμενο μηχανισμό, ταυτίζεται με τον συντελεστή αυτοδιάχυσης D_{sd} ενώ σε άλλες πάλι ισούται με το γινόμενο του συντελεστή αυτοδιάχυσης D_{sd} επί μία συνάρτηση της συγκέντρωσης της ροφημένης ποσότητας q όπως προκύπτει βάσει θεωρητικών αναλύσεων⁹⁷.

2.4 Μέτρηση συντελεστή διάχυσης

Ο προσδιορισμός του συντελεστή διάχυσης γίνεται κυρίως πειραματικά. Τα τελευταία χρόνια όμως, αφ' ενός εξαιτίας της αύξησης της ταχύτητας των ηλεκτρονικών υπολογιστών και αφ' ετέρου λόγω της εμφάνισης νέων ισχυρότερων αλγόριθμων, κατέστη δυνατή και η θεωρητική πρόβλεψη του συντελεστή διάχυσης ή ακριβέστερα του συντελεστή αυτοδιάχυσης. Υπολογιστικές τεχνικές, όπως η εξομοίωση Monte Carlo και η Μοριακή Δυναμική (Molecular Dynamics), παρέχουν την δυνατότητα όχι μόνο του υπολογισμού αλλά και της διερεύνησης της επίδρασης διαφόρων παραγόντων (π.χ. συγκέντρωση, πορώδες πλέγμα κλπ.) επί της διαχυτότητας. Οι θεωρητικές μέθοδοι βασίζονται, επί το πλείστον, στην εύρεση της μέσης τιμής του τετραγώνου της απόστασης (cm^2) που διανύεται από ένα στατιστικώς επαρκή αριθμό στοιχειωδών σωματιδίων του υπό μελέτη συστήματος σε συγκεκριμένη χρονική περίοδο t , είτε μέσω στοχαστικών διαδικασιών (Monte Carlo) είτε μέσω επίλυσης των στοιχειωδών εξισώσεων της κίνησης (Molecular Dynamics), και κατόπιν υπολογισμού του συντελεστή αυτοδιάχυσης από την εξίσωση A.48.

Αναφορικά με τον πειραματικό προσδιορισμό του συντελεστή διάχυσης, μια σύντομη περιγραφή των χρησιμοποιούμενων τεχνικών δίνεται στον Πίνακα A.1.

Πίνακας A.1 Πειραματικές τεχνικές προσδιορισμού διαχυτότητας σε πορώδη υλικά

Μέθοδος	Μετρούμενο Μέγεθος	Κλίμακα χώρου	Κλίμακα χρόνου
Φασματοσκοπία	Κατανομή μεμονωμένων		
Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)	μορίων ή ατόμων και χρόνος.	$\sim \text{\AA}$	$10^{-10} - 10^{-1} \text{ s}$
Σκέδαση νετρονίων	Απόσταση και χρόνος.	$\leq \text{nm}$	$\leq 10^{-8} \text{ s}$

Τεχνικές Ιχνηθέτησης	Κατανομή ιχνηθετών και χρόνος.	$\geq \mu\text{m}$	$\geq \text{min}$
Pulsed Field Gradient NMR	Απόσταση και χρόνος.	$\mu\text{m} \dots \text{mm}$	$\text{ms} \dots \text{s}$
Μετρήσεις σε μεταβατική ή μόνιμη κατάσταση	Μεταβολή μάζας / συγκέντρωσης και χρόνος	$\geq \mu\text{m}$	$\geq \text{s}$

Οι πρώτες τέσσερις μέθοδοι εφαρμόζονται σε συνθήκες ισορροπίας για τον προσδιορισμό του συντελεστή αυτοδιάχυσης (εξίσωση A.48). Εν αντιθέσει, η τελευταία τεχνική χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης μεταφοράς, αφού είναι απαραίτητη η ύπαρξη βαθμίδα συγκέντρωσης. Αυτού του είδους οι μετρήσεις μπορεί να γίνουν είτε σε μόνιμη είτε σε μεταβατική κατάσταση. Και οι δύο τύποι έχουν αντίστοιχα πλεονεκτήματα και περιορισμούς. Η μέθοδος της μόνιμης κατάστασης περιλαμβάνει μετρήσεις ροής διαμέσου μεμβράνης υπό καθορισμένη βαθμίδα συγκέντρωσης. Στον αντίποδα, οι μεταβατικές μέθοδοι έχουν ευρύτερο πεδίο εφαρμογής και περιλαμβάνουν τόσο άμεσες μετρήσεις μέσω της μελέτης της κινητικής ρόφησης (όπως εκφράζεται από την μεταβολή της μάζας του δείγματος σε μια διαφορική βηματική μεταβολή της πίεσης) όσο και έμμεσες όπως η χρωματογραφία. Η παρούσα διατριβή εστιάστηκε στις μεταβατικές μεθόδους και ειδικότερα στις σταθμικές (μέτρηση της κινητικής ρόφησης σε διάφορες πιέσεις) και στις χρωματογραφικές.

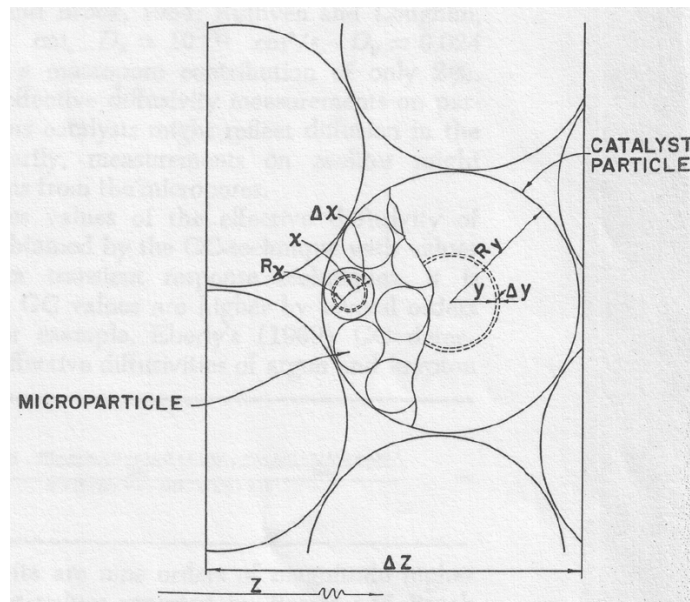
α) Σταθμικές Μέθοδοι (Gravimetric Methods)

Αναλυτικότερα, στις μεταβατικές άμεσες μεθόδους (σταθμικές) επιβάλλεται μια βηματική επιβολή στην πίεση και ακολούθως καταγράφεται η χαλάρωση της μάζας. Ο προσδιορισμός του συντελεστή διάχυσης βασίζεται στην προσαρμογή στα πειραματικά κινητικά αποτελέσματα (καμπύλη χαλάρωσης) μιας θεωρητικής καμπύλης που αποτελεί την λύση της εξίσωσης διάχυσης για τις κατάλληλες οριακές συνθήκες. Η ακρίβεια της υπολογιστικής λύσης εξαρτάται από το μαθηματικό μοντέλο το οποίο θα χρησιμοποιηθεί, βάσει των ακόλουθων κριτηρίων:

- Ρυθμού Μεταφοράς Θερμότητας – Ισοθερμοκρασιακό (γρήγορη μεταφορά θερμότητας) ή μη φαινόμενο,

- Γραμμικότητας της σχέσης Ισορροπίας - Γραμμική (που συνήθως εξασφαλίζεται αν επιβληθεί διαφορική αλλαγή της συγκέντρωσης) ή μη,
- Αντίστασης που ελέγχει τον ρυθμό μεταφοράς μάζας:
 - A. Επιφανειακή αντίσταση (οριακό στρώμα),
 - B. Αντίσταση λόγω διάχυσης σε μικροπορώδες,
 - C. Αντίσταση λόγω διάχυσης σε μακροπορώδες,
 - D. Συνδυασμός δύο ή και των τριών παραπάνω αντιστάσεων,
- Οριακών συνθηκών στην επιφάνεια του σωματιδίου:
 - A. Βηματική αλλαγή ακολουθούμενη από σταθερή συγκέντρωση,
 - B. Βηματική αλλαγή ακολουθούμενη από μεταβαλλόμενη χρονικά συγκέντρωση,
 - C. Περιοδική (ημιτονοειδής) μεταβολή συγκέντρωσης.

Αν θεωρηθεί ότι το σωματίδιο (μακροσωματίδιο) αποτελείται από την συνάθροιση πολλών μικρότερων πορώδων σωματιδίων (μικροκρυσταλλίτες), όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα Α.10, τότε για την περίπτωση ισοθερμοκρασιακού συστήματος όπου



Σχήμα Α.10 Γραφική αναπαράσταση σύνθετου σωματιδίου.

περιλαμβάνονται και τα τρία είδη αντιστάσεων στην μεταφορά μάζας, οι εξισώσεις που απαρτίζουν το μαθηματικό μοντέλο^{98,105} που περιγράφει την διάχυση ενός συστατικού είναι οι εξής:

$$\frac{\partial q(r,t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 D_c \frac{\partial q(r,t)}{\partial r} \right] \quad \text{A.75}$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial c(R,t)}{\partial t} = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left[R^2 D_p^* \frac{\partial c(R,t)}{\partial R} \right] - \frac{3(1-\varepsilon_p)}{r_c} D_c \frac{\partial q(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=r_c} \quad \text{A.76}$$

Όπου $q(r,t)$: Η συγκέντρωση της ροφημένης ποσότητας στο μικροσωματίδιο (mol/cm^3),

$c(R,t)$: Η συγκέντρωση της αέριας φάσης στους μακροπόρους (mol/cm^3),

ε_p : Το πορώδες του σωματιδίου,

D_c : Ο συντελεστής διάχυσης για το μικροσωματίδιο (cm^2/s),

D_p^* : Ο συντελεστής διάχυσης για το μακροσωματίδιο = $\varepsilon_p D_p / \tau_p$ (cm^2/s),

r_c : Η ακτίνα του μικροσωματιδίου (cm),

R_p : Η ακτίνα του μακροσωματιδίου (cm),

t : Ο χρόνος (s).

Οι οριακές και αρχικές συνθήκες για το μικροσωματίδιο είναι:

$$\frac{\partial q}{\partial r}(0,t) = 0 \quad \text{A.75α}$$

$$q(r_c,t) = Q[c(R,t)] \quad \text{A.75β}$$

$$q(r,0) = 0$$

ή

$$q(r,0) = Q(C^o) = q_0 \quad \text{A.75γ}$$

Όπου $Q(c)$: Η συνάρτηση που εκφράζει την ισόθερμο ρόφησης,

C^o : Η αρχική συγκέντρωση της αέριας φάσης (mol/cm^3).

Ενώ για το μακροσωματίδιο οι αντίστοιχες:

$$\frac{\partial c}{\partial R}(0,t) = 0 \quad \text{A.76α}$$

$$k_f [C - c(R_p, t)] = D_p^* \frac{\partial c(R, t)}{\partial R} \Big|_{R=R_p} \quad \text{A.76β}$$

ή

$$c(R_p, t) = C \quad (\text{για αμελητέα αντίσταση στο οριακό στρώμα})$$

$$c(R, 0) = 0$$

ή

$$c(R, 0) = C_0$$

A.76γ

Όπου C : Η συγκέντρωση της αέριας (bulk) φάσης ($C=f(t)$ σε mol/cm³),

k_f : Ο συντελεστής μεταφοράς (αγωγιμότητα) του οριακού στρώματος στην επιφάνεια του μακροσωματιδίου (cm/s).

Το παραπάνω μοντέλο είναι τελείως γενικό και δεν προϋποθέτει καμία παραδοχή ως προς τον τύπο της ισοθέρμου ρόφησης ή την συναρτησιακή εξάρτηση των συντελεστών διάχυσης από την συγκέντρωση. Για την περίπτωση κλειστού συστήματος υπεισέρχεται μία επιπλέον εξίσωση που εκφράζει το ισοζύγιο μάζας⁹⁹ για την αέρια φάση:

$$-V_f \frac{dC}{dt} = \frac{3V_s}{R_p} D_p^* \frac{\partial c(R, t)}{\partial R} \Big|_{R=R_p} \quad \text{A.76δ}$$

Όπου V_f : Ο όγκος της αέριας φάσης (cm³),

V_s : Ο συνολικός όγκος των σωματιδίων (cm³).

Οι εξισώσεις A.75 και A.76 με τις αντίστοιχες αρχικές και συνοριακές συνθήκες έχουν λυθεί αναλυτικά για κλειστό ισοθερμοκρασιακό σύστημα, για βηματική επιβολή στην συγκέντρωση της αέριας φάσης και με τις παραδοχές της αμελητέας αντίστασης στο οριακό στρώμα και γραμμικής σχέσης για την ισόθερμο ρόφησης. Παρ' όλα αυτά, οι λύσεις που προκύπτουν είναι εξαιρετικά πολύπλοκες με αποτέλεσμα πολύ συχνά να καθίσταται ελκυστικότερη η αριθμητική επίλυση των παραπάνω εξισώσεων, η οποία παρουσιάζει αφενός και τα πλεονεκτήματα ότι ο ή οι συντελεστές διάχυσης μπορούν να εκφραστούν συναρτήσει της συγκέντρωσης, να χρησιμοποιηθεί οποιαδήποτε μορφή για την καμπύλη ρόφησης (όχι μόνο γραμμική)

καθώς και να διαμορφωθούν, με τις κατάλληλες τροποποιήσεις, οι παραπάνω εξισώσεις και για την περίπτωση μειγμάτων. Έτσι για μείγμα του οποίου οι ισόθερμες ρόφησης των συστατικών του δεν εκφράζονται από γραμμικές σχέσεις ($q_i = K_{ci}c_i$), οι εξισώσεις A.75 και A.76 παίρνουν την ακόλουθη μορφή:

$$\frac{\partial q_i(r,t)}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 J_{ri}(r,t) \right] \quad \text{A.77}$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial c_i(R,t)}{\partial t} = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left[R^2 D_{pi}^* \frac{\partial c_i(R,t)}{\partial R} \right] + \frac{3(1-\varepsilon_p)}{r_c} J_{ri}(r,t) \Big|_{r=r_c} \quad \text{A.78}$$

Όπου $q_i(r,t)$: Η συγκέντρωση της ροφημένης ποσότητας στο μικροσωματίδιο (mol/cm^3) του συστατικού i ,

$c_i(R,t)$: Η συγκέντρωση της αέριας φάσης στους μακροπόρους (mol/cm^3) του συστατικού i ,

J_{ri} : Η συνιστώσα της ροής του συστατικού i κατά την ακτινική διεύθυνση ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) όπως δίνεται από τις εξισώσεις E.55α και E.56α,

D_{pi}^* : Ο συντελεστής διάχυσης για το μακροσωματίδιο $= \varepsilon_p D_{pi} / \tau_p$ (cm^2/s) του συστατικού i .

ενώ οι οριακές και αρχικές συνθήκες A.75α-γ και A.76α-γ εφαρμόζονται πλέον για κάθε συστατικό ξεχωριστά

β) Χρωματογραφικές Μέθοδοι (Chromatographie methods)

Παρόμοια συλλογιστική επικρατεί και στην περίπτωση των χρωματογραφικών μεθόδων όπου επιβάλλεται μια βηματική μεταβολή στη συγκέντρωση ενός ή περισσοτέρων συστατικών και καταγράφονται οι καμπύλες διάρρηξης. Οι συγκεντρώσεις των διαφόρων συστατικών στην έξοδο της στήλης αποτελούν τα πειραματικά δεδομένα επί των οποίων θα γίνει η προσαρμογή του θεωρητικού μοντέλου. Αναλυτικά, η εξίσωση συνέχειας για την μάζα του κάθε συστατικού έχει την ακόλουθη μορφή:

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial(uC_i)}{\partial z} + \varepsilon_b D_{Li} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - (1 - \varepsilon_b) N_i, \forall z \in (0, L), i = 1, \dots, N \quad \text{A.79}$$

Όπου N_i : Ο ρυθμός ρόφησης του συστατικού i ανά όγκο σωματιδίων ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$),

C_i : Η συγκέντρωση του συστατικού i στο ρευστό (mol/cm^3),

ε_b : Το πορώδες της κλίνης,

u : Η ταχύτητα (superficial velocity) του ρευστού (ογκομετρική παροχή / επιφάνεια κλίνης, cm/s),

D_{Li} : Ο συντελεστής αξονικής διασποράς για το συστατικό i (cm^2/s),

z : Η αξονική διάσταση (cm),

L : Το συνολικό μήκος της κλίνης (cm),

t : Ο χρόνος (s),

n : Ο συνολικός αριθμός συστατικών.

Οι οριακές συνθήκες για τα άκρα της κλίνης καθώς και η αρχική συνθήκη είναι:

$$\varepsilon_b D_{Li} \left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=0} = -u(C_i|_{z=0^-} - C_i|_{z=0^+})$$

με

$$C_i|_{z=0^-} = C_i^\infty \text{ (βηματική επιβολή)}$$

$$C_i|_{z=0^-} = C_i^\infty e^{-\frac{t}{\tau}} \text{ (παλμική επιβολή)}$$

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=L} = 0$$

$$C_i(z, 0) = C_i^0$$

ή

$$C_i(z, 0) = 0$$

Όπου C_i^∞ : Η συγκέντρωση του συστατικού i στην αέρια φάση της κλίνης μετά την επιβολή,

C_i^0 : Η αρχική συγκέντρωση του συστατικού i στην αέρια φάση της κλίνης,

τ : Η χρονική διάρκεια του παλμού (s).

Ο αριθμός των προς επίλυση εξισώσεων που τελικά θα προκύψουν εξαρτάται από τις σχέσεις που χρησιμοποιούνται για να περιγραφεί ο ρυθμός ρόφησης N_i . Το πιο γενικό ενδεχόμενο αποτελεί αυτό ενός πολυσυστατικού μείγματος του οποίου οι ισόθερμες ρόφησης των συστατικών του εκφράζονται από μη γραμμικές σχέσεις ενώ είναι συγκρίσιμες και οι τρεις αντιστάσεις στη διάχυση, οπότε η έκφραση για το N_i δίνεται τότε από την εξίσωση A.80

$$N_i = \frac{3k_{fi}}{R_p} (C_i - c_i) \Big|_{r=R_p} = \frac{3}{R_p} D_{pi}^* \frac{\partial c_i(R,t)}{\partial R} \Big|_{R=R_p} \quad \text{A.80}$$

σε συνδυασμό με τις εξισώσεις A.77 και A.78. Για παράδειγμα παρατίθενται οι εκφράσεις για την περίπτωση μείγματος δύο συστατικών A και B, όπου οι ισόθερμες ρόφησης αποδίδονται από μια γενικευμένη εξίσωση Langmuir (Εξίσωση A.57) και που είναι σημαντικές οι αντιστάσεις στο οριακό στρώμα και στους πόρους των μικροκρυσταλλιτών:

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_A}{\partial t} = & \frac{D_{AO}}{1-\theta_A-\theta_B} \left[(1-\theta_B) \left(\frac{\partial^2 q_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) + \theta_A \left(\frac{\partial^2 q_B}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_B}{\partial r} \right) \right] \\ & + \frac{D_{AO}}{(1-\theta_A-\theta_B)^2} \left[(1-\theta_B) \frac{\partial \theta_A}{\partial r} + \theta_A \frac{\partial \theta_B}{\partial r} \right] \left(\frac{\partial q_A}{\partial r} + \frac{\partial q_B}{\partial r} \right) \end{aligned} \quad \text{A.81}\alpha$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_B}{\partial t} = & \frac{D_{BO}}{1-\theta_A-\theta_B} \left[(1-\theta_A) \left(\frac{\partial^2 q_B}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_B}{\partial r} \right) + \theta_B \left(\frac{\partial^2 q_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \right] \\ & + \frac{D_{BO}}{(1-\theta_A-\theta_B)^2} \left[(1-\theta_A) \frac{\partial \theta_B}{\partial r} + \theta_B \frac{\partial \theta_A}{\partial r} \right] \left(\frac{\partial q_A}{\partial r} + \frac{\partial q_B}{\partial r} \right) \end{aligned} \quad \text{A.81}\beta$$

$$\frac{D_{AO}}{1-\theta_A-\theta_B} \left[(1-\theta_B) \left(\frac{\partial q_A}{\partial r} \right) + \theta_A \left(\frac{\partial q_B}{\partial r} \right) \right] \Big|_{r=r_c} = k_{fA} (C_A - c_A) \quad \text{A.81}\gamma$$

$$\frac{D_{BO}}{1-\theta_A-\theta_B} \left[(1-\theta_A) \left(\frac{\partial q_B}{\partial r} \right) + \theta_B \left(\frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \right] \Big|_{r=r_c} = k_{fB} (C_B - c_B) \quad \text{A.81}\delta$$

$$\frac{q_i \Big|_{r=r_c}}{q_{is}} = \theta_i \Big|_{r=r_c} = bc_i \left(1 - \sum_{i=1}^n \theta_i \right) \Big|_{r=r_c} \quad \text{A.81}\epsilon$$

$$\left. \frac{\partial q_i}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad \text{A.81στ}$$

Πολλές φορές χρησιμοποιούνται διάφορες παραδοχές που απλοποιούν κατά πολύ το πρόβλημα. Οι κυριότερες από αυτές είναι:

I) αυτή της γραμμικής κινούσας δύναμης (Linear Driving Force LDF) :

$$N_i = \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad \text{A.82α}$$

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_i(q_i^* - \bar{q}_i) = k_i K_{ci}(C_i - C_i^*) \quad \text{A.82β}$$

Όπου \bar{q}_i : Η μέση συγκέντρωση του συστατικού i στην στερεή φάση (mol/cm³ σωματιδίου),

q_i^* : Η ροφημένη συγκέντρωση του συστατικού i (mol/cm³ σωματιδίου) σε ισορροπία με την συγκέντρωση C_i ,

C_i^* : Η συγκέντρωση στην αέρια φάση του συστατικού i (mol/cm³ σωματιδίου) σε ισορροπία με την ροφημένη συγκέντρωση \bar{q}_i ,

K_{ci} : Η φαινόμενη σταθερά ισορροπίας για το συστατικό i με βάση τον όγκο του μικροσωματιδίου ($q_i = K_{ci}C_i$),

k_i : Ο συντελεστής ρυθμού (s⁻¹) βασισμένος στην συγκέντρωση της ροφημένης φάσης.

και II) αυτής που προκύπτει για διάχυση σε μικροπόρους με σταθερό συντελεστή διάχυσης σε συνδυασμό με επιφανειακή αντίσταση:

$$N_i = \frac{3k_{fi}}{R_p} (C_i - c_i|_{r=R_p}) \quad \text{A.83α}$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = D_{ci} \left(\frac{\partial^2 q_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_i}{\partial r} \right) \quad \text{A.83β}$$

Το μαθηματικό μοντέλο, πλέον των εκφράσεων για το N_i και των ισοζυγίων μάζας των συστατικών (Εξίσωση A.79), συμπληρώνεται από:

- την εξίσωση που εκφράζει την ισόθερμο ρόφησης (π.χ. μια γενικευμένη εξίσωση Langmuir ή μια γραμμική σχέση):

$$\frac{q_i^*}{q_{is}} = \frac{b_i c_i}{1 + \sum_{i=1}^n b_i c_i} \quad \text{ή} \quad A.84$$

$$q_i^* = K_{ci} c_i$$

Όπου q_{is} : Η ροφημένη συγκέντρωση κορεσμού του συστατικού i (mol/cm³ μικροσωματιδίου).

- μια συνάρτηση που περιγράφει την PVT συμπεριφορά της αέριας φάσης και που συνήθως αποδίδεται από την καταστατική εξίσωση των τελείων αερίων :

$$\frac{P}{RT} = \sum_{i=1}^n C_i \quad A.85$$

Όπου P : Η πίεση (bar),

T : Η θερμοκρασία (K),

R : Η σταθερά των αερίων (83.1447 bar*cm³/(mol*K)).

- μία σχέση που εκφράζει την πτώση πίεσης μέσα στην κλίνη σε συνάρτηση με την ταχύτητα ροής του αερίου (συνήθως χρησιμοποιείται η εξίσωση Carman - Kozeny)¹⁰⁰

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -180 \frac{\mu_v u (1 - \varepsilon_b)^2}{(2R_p)^2 \varepsilon_b^3}$$

ή για συμβατότητα με τις ήδη χρησιμοποιούμενες μονάδες A.86

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -1.8^{-4} \frac{\mu_v u (1 - \varepsilon_b)^2}{(2R_p)^2 \varepsilon_b^3}$$

Όπου μ_v : Το δυναμικό ιξώδες του ρευστού (poise).

- και τέλος από τις εξισώσεις που εκτιμούν τα D_{Li} ¹⁰¹ και k_{fi} ¹⁰²

$$Sh = \frac{2k_f R_p}{D_{mi}} = 2.0 + 0.6Sc^{1/3} Re^{1/2} \quad A.87$$

$$D_{Li} = \frac{20}{\varepsilon_b} D_{mi} + \frac{uR_p}{\varepsilon_b} \quad A.88$$

Όπου D_{mi} : Ο συντελεστής μοριακής διάχυσης του συστατικού i στο αέριο μείγμα (cm^2/s),

D_{Li} : Ο συντελεστής αξονικής διασποράς του συστατικού i στο αέριο μείγμα (cm^2/s),

k_f : Ο συντελεστής μεταφοράς (αγωγιμότητα) του συστατικού i για το οριακό στρώμα στην επιφάνεια του μακροσωματιδίου (cm/s),

R_p : Η ακτίνα του μακροσωματιδίου (cm),

Sc : Ο αριθμός Schmidt = $\frac{\mu_v}{\rho_f D_{mi}}$,

Re : Ο αριθμός Reynolds = $\frac{2R_p u \rho_f}{\mu_v}$,

ρ_f : Η πυκνότητα της ρευστής φάσης (g/cm^3).

Αναφορικά με τη ρόφηση ενός μόνο αερίου ή ενός αερίου από μείγμα με αδρανές μη ροφούμενο αέριο, υπάρχουν αναλυτικές λύσεις για όλες τις προαναφερόμενες περιπτώσεις με τις παραδοχές ισοθερμοκρασιακού συστήματος, γραμμικής έκφρασης της ισορροπίας ($q_i = K_i c_i$), σταθερής ταχύτητας ροής του αερίου, συντελεστών διάχυσης ανεξάρτητων από την συγκέντρωση και βηματικής επιβολής για την συγκέντρωση στην είσοδο της κλίνης.

Οι λύσεις που προκύπτουν είναι εξαιρετικά πολύπλοκες και δεν εφαρμόζονται εύκολα στην πράξη για τον προσδιορισμό των συντελεστών διάχυσης. Βάσει των παραπάνω παραδοχών, μία εναλλακτική προσέγγιση αποτελεί η επίλυση των σχετικών εξισώσεων στον χώρο Laplace και εν συνεχεία η συσχέτισή τους με τις πειραματικώς προσδιορισθείσες ροπές ($1^{\text{η}}$ και $2^{\text{η}}$) μέσω του θεωρήματος van der Laan

$$\mu_p = \bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} C t dt}{\int_0^{\infty} C dt} = -\lim_{s \rightarrow 0} \frac{\partial \tilde{C}}{\partial s} \frac{1}{C^o} \quad \text{A.89}$$

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} C (t - \mu_p)^2 dt}{\int_0^{\infty} C dt} = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial s^2} \frac{1}{C^o} - \mu_p^2 \quad \text{A.88}$$

Όπου μ_p : Η πρώτη ροπή (s),

σ^2 : Η δεύτερη ροπή (s²),

t : Ο χρόνος (s),

C : Η συγκέντρωση εξόδου από την στήλη (mol/cm³),

$\tilde{C}(s)$: Η μετασχηματισμένη κατά Laplace συγκέντρωση εξόδου από την στήλη

C_o : Το μέγεθος της παλμικής επιβολής που ορίζεται ως η ποσότητα της ροφούμενης ουσίας που εγχέεται διαιρεμένη με την συνολική χωρητικότητα της στήλης (mol/cm³)

ρ_f : Η πυκνότητα της ρευστής φάσης (g/cm³).

για παλμική επιβολή και:

$$\mu_p = \bar{t} = \int_0^{\infty} (1 - C / C^{\infty}) dt \quad \text{A.91}$$

$$\sigma^2 = 2 \int_0^{\infty} (1 - C / C^{\infty}) t dt - \mu_p^2 \quad \text{A.92}$$

για βηματική επιβολή¹⁰⁴.

Από την εφαρμογή των παραπάνω εξισώσεων για την περίπτωση που είναι σημαντικές και οι τρεις αντιστάσεις προκύπτουν οι ακόλουθες σχέσεις^{105,106,107}:

$$\mu_p = \frac{L}{u} [\varepsilon_b + (1 - \varepsilon_b) K] \quad \text{A.93}$$

$$\frac{\sigma^2}{2\mu_p^2} = \frac{\varepsilon_b D_L}{uL} + \frac{u}{L(1 - \varepsilon_b)} \left[\frac{R_p}{3k_f} + \frac{R_p^2}{15D_p^*} + \frac{r_c^2 (K - \varepsilon_p)}{15K^2 D_c} \right] \left[1 + \frac{\varepsilon_b}{(1 - \varepsilon_b) K} \right]^{-2} \quad \text{A.94}$$

Όπου K : Η φαινόμενη αδιάστατη σταθερά ισορροπίας με βάση τον όγκο του μακροσωματιδίου = $\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p)K_c$.

Αν ακολουθηθεί η ίδια μέθοδος και στην περίπτωση που ο ρυθμός ρόφησης N_i εκφράζεται από τις εξισώσεις A.82α και A.82β (LDF) προκύπτει η εξίσωση A.95:

$$\frac{\sigma^2}{2\mu_p^2} = \frac{\varepsilon_b D_L}{uL} + \frac{u}{L(1-\varepsilon_b)} \frac{1}{kK} \left[1 + \frac{\varepsilon_b}{(1-\varepsilon_b)K} \right]^{-2} \quad \text{A.95}$$

Από την σύγκριση των εξισώσεων A.94 και A.95 και με την προϋπόθεση ότι η τιμή του $K \gg \varepsilon_p$ προκύπτει η έκφραση που είναι γνωστή σαν προσέγγιση Glueckauf^{108,109}:

$$\frac{1}{kK} = \left[\frac{R_p}{3k_f} + \frac{R_p^2}{15D_p^*} + \frac{r_c^2}{15KD_c} \right] \quad \text{A.96}$$

3. Διεργασία προσρόφησης με διακύμανση πίεσης (P.S.A.)

3.1 Εισαγωγή

Η διεργασία P.S.A. πρωτοπαρουσιάστηκε σε βιομηχανική κλίμακα το 1957 – 1958 από τους Skarstrom¹¹⁰ και Guerin de Montgareuil και Domine¹¹¹. Παρόλα αυτά, πολλά από τα κύρια χαρακτηριστικά αυτής της διεργασίας είχαν σκιαγραφηθεί από παλαιότερα τόσο με τις εργασίες του Kahle¹¹² όσο και με τις ευρεσιτεχνίες των Hasche και Dargan¹¹³, Perley¹¹⁴ και Finlayson και Sharp¹¹⁵. Η P.S.A. θεωρείται σήμερα μια παγιωμένη διεργασία και χρησιμοποιείται ήδη σε αρκετές βιομηχανικές εφαρμογές όπως πχ. για την παραγωγή αζώτου και οξυγόνου από τον αέρα, για τον διαχωρισμό υδρογόνου από τα αέρια του αναμορφωτή, για τον διαχωρισμό γραμμικών / διακλαδισμένων υδρογονανθράκων κ.α.

3.2 Κύκλα λειτουργίας

Βασικό κριτήριο σε μία διεργασία P.S.A. είναι η ικανότητα του ροφητή να κατακρατεί ένα συστατικό (ή μια οικογένεια παρεμφερών συστατικών) από ένα αέριο μείγμα. Η εκλεκτικότητα αυτή μπορεί να βασίζεται είτε σε θερμοδυναμικούς παράγοντες (έκφραση των οποίων αποτελούν οι ισόθερμες ρόφησης) είτε σε κινητικούς (διαφορετικοί συντελεστές διάχυσης). Όλες οι διεργασίες ρόφησης και επομένως και η P.S.A. περιλαμβάνουν δύο στάδια: α) της φόρτισης ή ρόφησης (sorption cycle), κατά την διάρκειά του οποίου κατακρατούνται εκείνα τα συστατικά του προς διαχωρισμό μείγματος που παρουσιάζουν την μεγαλύτερη συνάφεια με το ροφητικό υλικό (π.χ. αυτά που ροφούνται ισχυρότερα ή διαχέονται γρηγορότερα στο ροφητή) και β) της εκρόφησης ή αναγέννησης (desorption or regeneration cycle), όπου τα κατακρατηθέντα συστατικά απελευθερώνονται ώστε να καθαριστεί το προσροφητικό υλικό. Το στάδιο της φόρτισης συνήθως τερματίζεται όταν η συγκέντρωση, στο ρεύμα εξόδου, των ουσιών που επιθυμούμε να παρακρατούνται από την κλίνη ξεπεράσει ένα προκαθορισμένο όριο, το οποίο καθορίζεται βάσει οικονομοτεχνικών κριτηρίων. Το αέριο προϊόν που διέρχεται από την κλίνη κατά την ρόφηση είναι γνωστό σαν «διήθημα» ή «απόσταγμα» (raffinate) ενώ το προϊόν που λαμβάνεται κατά την αναγέννηση χαρακτηρίζεται με τον όρο «εκχύλισμα» (extract). Οι επιθυμητές ουσίες μπορούν να περιέχονται είτε στο διήθημα είτε στο εκχύλισμα.

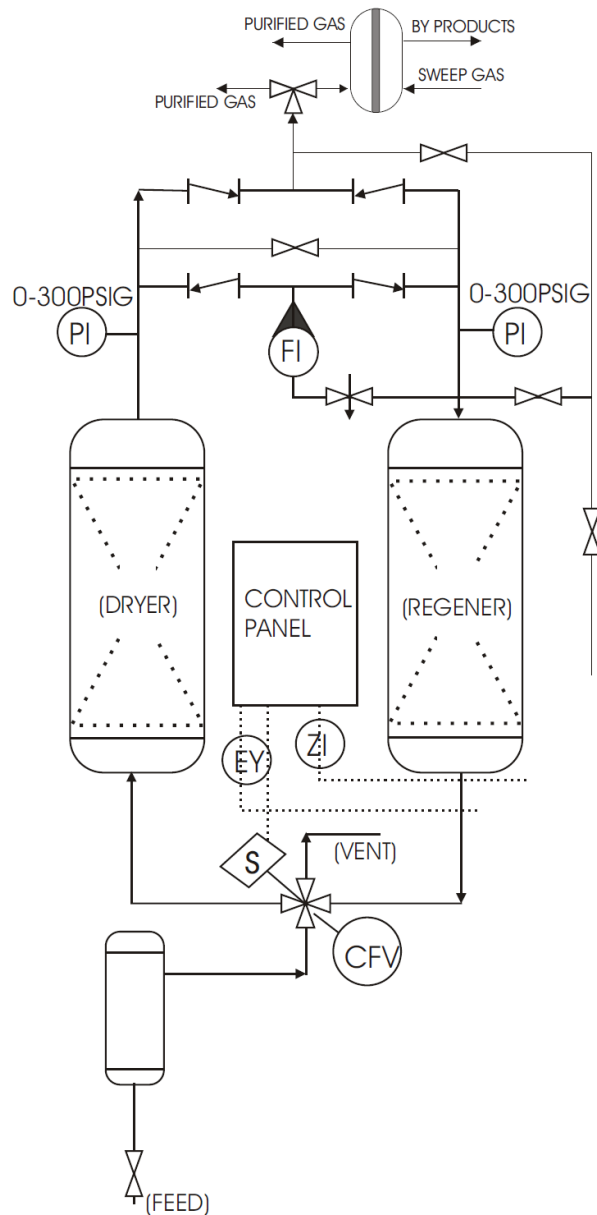
Το κύριο πλεονέκτημα της P.S.A. σε σχέση με άλλες διεργασίες ρόφησης (όπως η T.S.A., Temperature Swing Adsorption) είναι ότι η πίεση μπορεί να μεταβληθεί σχετικά γρήγορα με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο ρυθμός παραγωγής προϊόντος ανά μονάδα όγκου κλίνης. Ο κυριότερος περιορισμός είναι ότι η P.S.A. δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε περιπτώσεις όπου κάποια από τα συστατικά του μείγματος προσροφούνται ισχυρά από το ροφητή.

Μια διεργασία P.S.A. περιλαμβάνει δύο ή περισσότερες κλίνες ρόφησης (Σχήμα A.11).

Κάθε κλίνη υποβάλλεται σε μια ακολουθία από στοιχειώδη βήματα, τα πιο κοινά από τα οποία είναι τα ακόλουθα¹¹⁶:

- Συμπύεση στην πίεση λειτουργίας (με την τροφοδοσία ή το διήθημα).
- Ρόφηση σε υψηλή πίεση με ταυτόχρονη παραγωγή διηθήματος.

- Αποσυμπίεση (κατ' ομορροή ή κατ' αντισροή σε σχέση με το ρεύμα τροφοδοσίας).

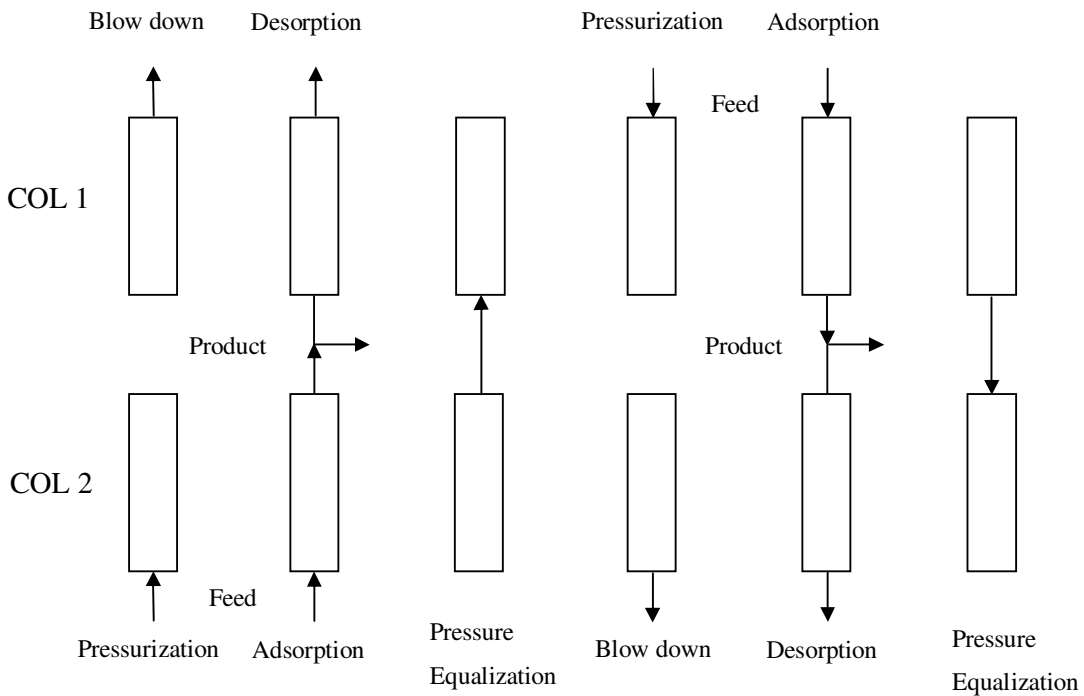


Σχήμα Α.11 Γραφική αναπαράσταση μονάδας P.S.A.

- Εκρόφιση ή αναγέννηση. Το στάδιο αυτό μπορεί να συνοδεύεται από εκκένωση, καθαρισμό της κλίνης με διέλευση διηθήματος ή, σε κινητικώς ελεγχόμενες διεργασίες, από αργή εξισορρόπηση ώστε να απομακρυνθούν τα συστατικά που διαχέονται πιο αργά.

- Εξισορρόπηση πίεσης (η οποία χρησιμοποιείται σε πολλές παραλλαγές της P.S.A. πριν την αποσυμπίεση, για εξοικονόμηση ενέργειας).
- Έκπλυση σε υψηλή πίεση (που ακολουθεί αμέσως μετά το βήμα ρόφησης, για τον καθαρισμό της κλίνης μέσω διέλευσης του συστατικού που ροφάται ισχυρότερα από τον ροφητή).

Ο μηχανισμός του διαχωρισμού (θερμοδυναμικός ή κινητικός) καθώς και το στάδιο απ' όπου θα ανακτηθούν τα επιθυμητά προϊόντα (φόρτιση ή αναγέννηση) καθορίζουν τον αριθμό αλλά και την σειρά των βημάτων, τα οποία θα εφαρμοστούν σε μία διεργασία P.S.A. Έτσι τα δυνατά κύκλα λειτουργίας, όπως προκύπτουν από τον συνδυασμό των παραπάνω παραγόντων, είναι τελικά τέσσερα. Ως παράδειγμα αναφέρουμε το τροποποιημένο κύκλο Skarstrom που εφαρμόζεται σε περιπτώσεις όπου τα επιθυμητά προϊόντα ανακτώνται κατά την φόρτιση ενώ ο διαχωρισμός καθορίζεται από θερμοδυναμικές παραμέτρους. Το συγκεκριμένο κύκλο χρησιμοποιεί δύο στήλες ρόφησης που υποβάλλονται εναλλάξ σε μια ακολουθία έξι βημάτων (Σχήμα A.12) έτσι ώστε να υπάρχει μια συνεχόμενη παραγωγή προϊόντος.



Σχήμα A.12 Γραφική αναπαράσταση σταδίων διεργασίας P.S.A.

Αναλυτικότερα, κατά την διάρκεια του πρώτου βήματος οι έξοδοι των δύο στηλών έχουν απομονωθεί, το ρεύμα τροφοδοσίας εισέρχεται στην είσοδο της κλίνης No.2 με αποτέλεσμα να αυξάνεται σταδιακά η πίεσή της στην τιμή λειτουργίας ενώ παράλληλα η κλίνη No.1 υφίσταται αποσυμπίεση (σε ατμοσφαιρική πίεση) επίσης από το άκρο εισαγωγής. Στο επόμενο βήμα το ρεύμα τροφοδοσίας εξακολουθεί και εισάγεται στην στήλη No.2, με ταυτόχρονη όμως παραγωγή προϊόντος από το άκρο εξόδου της. Ένα μέρος του προϊόντος χρησιμοποιείται για τον κατ' αντιροή καθαρισμό της στήλης No.1. Εν συνεχεία τα άκρα εισόδου των δύο κλινών αποσυνδέονται ενώ τα άκρα εξόδου τους συνδέονται μεταξύ τους, ώστε να επέλθει εξισορρόπηση των πιέσεων. Με τον τρόπο αυτό εξοικονομείται ενέργεια αφού η πίεση στη μία στήλη αυξάνεται μερικώς μέσω της αποσυμπίεσης της άλλης. Ακολούθως το ρεύμα τροφοδοσίας συνδέεται στην εισαγωγή της στήλης No.1 για την περαιτέρω αύξηση της πίεσής της στο επιθυμητό επίπεδο ενώ η στήλη No.2 αποσυμπιέζεται στην ατμόσφαιρα. Τέλος, τα δύο εναπομένοντα στάδια είναι όμοια με τα προαναφερόμενα δεύτερο και τρίτο, μόνο που η παραγωγή προϊόντος και η εξισορρόπηση της πίεσης γίνονται πλέον μέσω της κλίνης No.1.

3.2 Μαθηματικό μοντέλο P.S.A.

Το μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει την διεργασία P.S.A. βασίζεται στις ακόλουθες παραδοχές:

- Δεν υπάρχει ακτινική διακύμανση της ροής
- Ο νόμος των ιδανικών αερίων ισχύει για την αέρια φάση
- Αξονική διασπορά λαμβάνει χώρα στην κλίνη
- Η πτώση πίεσης κατά μήκος της κλίνης μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά από την εξίσωση των Carman – Kozeny

Οι εξισώσεις που απαρτίζουν το μαθηματικό μοντέλο της P.S.A. περιλαμβάνουν το ισοζύγιο μάζας για το κάθε συστατικό (Εξίσωση A.79), την έκφραση που περιγράφει την προσρόφηση από το ροφητικό μέσο (Εξίσωση A.82), την σχέση που αποδίδει την ισόθερμο ρόφησης (Εξίσωση A.84 ή κάποια άλλη αντίστοιχη), την εξίσωση των τελείων αερίων (Εξίσωση A.85), την εξίσωση Carman – Kozeny (Εξίσωση A.86) για τον υπολογισμό της πτώσης πίεσης συναρτήσει της ροής στην κλίνη καθώς και τις εμπειρικές συσχετίσεις A.86 και A.87 που δίνουν μια εκτίμηση των συντελεστών

μεταφοράς μάζας D_{Li} και k_{fi} . Οι οριακές συνθήκες που επιβάλλονται καθορίζονται από το κύκλο λειτουργίας που έχει επιλεγεί καθώς και το στάδιο (συμπύεση, ρόφηση, αποσυμπύεση κλπ) στο οποίο βρίσκεται η στήλη την κάθε χρονική στιγμή. Για παράδειγμα, στο κύκλο Skarstrom οι οριακές συνθήκες για το στάδιο της συμπύεσης είναι οι:

$$\varepsilon_b D_{Li} \left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=0} = -u(C_i|_{z=0^-} - C_i|_{z=0^+}) \quad \text{A.97α}$$

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad \text{A.97β}$$

$$u|_{z=0} = f(P) \quad \text{A.97γ}$$

$$u|_{z=L} = 0 \quad \text{A.97δ}$$

Στην περίπτωση που η διεργασία δεν μπορεί να θεωρηθεί ισοθερμοκρασιακή και με την προϋπόθεση ότι η θερμοκρασίες τόσο του τοιχώματος της κλίνης όσο και των σωματιδίων είναι ομοιόμορφες, στο μαθηματικό μοντέλο περιλαμβάνονται επιπλέον οι εξισώσεις διατήρησης της ενέργειας για τα σωματίδια και την κλίνη καθώς και μια έκφραση που περιγράφει την εξάρτηση της ροφημένης ποσότητας από την θερμοκρασία:

$$-\varepsilon_b K_L \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + C_p^g \frac{\partial uT}{\partial z} + \varepsilon_b C_p^g \frac{\partial T}{\partial t} + (1 - \varepsilon_b) C_p^s \frac{\partial T_s}{\partial t} \quad \text{A.98}$$

$$-(1 - \varepsilon_b) \sum_{i=1}^n (-\Delta H_i) N_i + \frac{2h_{in}}{R_{bin}} (T - T_w) = 0$$

$$C_p^s \frac{\partial T_s}{\partial t} - \frac{3h}{R_p} (T - T_s) = \sum_{i=1}^n (-\Delta H_i) N_i \quad \text{A.99}$$

$$C_{pw} A_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = 2\pi R_{bin} h_{in} (T - T_w) - 2\pi R_{bout} h_{out} (T_w - T_{atm}) \quad \text{A.100}$$

$$\frac{\dot{q} - \dot{q}_0}{q_0 - \dot{q}_0} = 1 + \left(\frac{\partial q^*}{\partial T} \right)_p \left(\frac{T - T_0}{q_0 - \dot{q}_0} \right) \quad \text{A.101}$$

Όπου $-\Delta H_i$: Η θερμότητα ρόφησης (J/mol),

- K_L : Ο φαινόμενος αξονικός συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας ($\text{J.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-1}$),
- T_s : Η θερμοκρασία των σωματιδίων (K),
- T : Η θερμοκρασία της αέριας φάσης (K),
- T_0 : Η αρχική θερμοκρασία της αέριας φάσης (K),
- T_w : Η θερμοκρασία του τοιχώματος (K),
- T_{atm} : Η θερμοκρασία της ατμόσφαιρας (K),
- C_p^s : Η θερμοχωρητικότητα του στερεού ανά μονάδα όγκου σωματιδίου ($\text{J.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$),
- C_p^g : Η θερμοχωρητικότητα του αερίου ανά μονάδα όγκου ($\text{J.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$),
- C_{pw} : Η θερμοχωρητικότητα του τοιχώματος ανά μονάδα όγκου ($\text{J.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$),
- h : Ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας από το σωματίδιο προς το ρευστό ($\text{J.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$),
- h_{in} : Ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας από το ρευστό προς το τοίχωμα ($\text{J.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$),
- h_{out} : Ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας από το τοίχωμα προς την ατμόσφαιρα ($\text{J.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$),
- R_{in} : Η εσωτερική ακτίνα της κλίνης (cm),
- R_{out} : Η εξωτερική ακτίνα της κλίνης (cm),
- A_w : $= \pi(R_{bout}^2 - R_{bin}^2)$ (cm^2),
- $(\partial q^* / \partial T)_p$: Η κλίση της ισοβαρούς, η οποία θεωρείται σταθερή για το συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών ,
- q' : Η συγκέντρωση της ροφημένης φάσης (mol/cm^3 σωματιδίου).

με αντίστοιχες οριακές και αρχικές συνθήκες:

$$\varepsilon_b K_L \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = -u C_{pg} (T|_{z=0^-} - T|_{z=0^+})$$

με

$$T|_{z=0^-} = T_{in}$$

A.102α

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad \text{A.102β}$$

$$T(z, 0) = T_0$$

και

$$T_s(z, 0) = T_0$$

A.102γ

Ο προσδιορισμός των διαφόρων συντελεστών θερμότητας γίνεται μέσω εμπειρικών ή ημιεμπειρικών σχέσεων που υπάρχουν στην βιβλιογραφία. Ενδεικτικά αναφέρονται οι συσχετίσεις του N. Wakao, για την εκτίμηση των h ¹¹⁷ και K_L ¹¹⁸, του Leva για το h_{in} ¹¹⁹:

$$\frac{h_{in} d}{\lambda_f} = 0.813 \text{Re}^{0.19} e^{-12R_p/d} \quad \text{A.103}$$

Όπου d : Η διάμετρος της κλίνης (cm),

λ_f : Ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας του ρευστού ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$),

R_p : Η διάμετρος του σωματιδίου (cm).

καθώς και του Nusselt για το h_{out} ¹²⁰:

$$h_{out} (\text{BTU} / \text{hr} * \text{ft}^2 * ^\circ F) = 0.27 \Delta T (^\circ F) \quad \text{A.104}$$

4. Ζεόλιθοι - Κλινοπιλόλιθος

Οι ζεόλιθοι ανήκουν στην ευρύτερη κατηγορία των αργιλοπυριτικών ορυκτών και ειδικότερα - μαζί με τους άστριους (feldspars) και τους χαλαζίες (quartz) - στην υποκατηγορία των τεκτοπυριτικών (tectosilicates). Η ταξινόμηση τους αυτή προκύπτει από το γεγονός ότι οι βασικές δομικές μονάδες τους, που αποτελούνται από τετράεδρα SiO_4 και AlO_4 , συνδέονται με τέτοιο τρόπο ώστε κάθε άτομο οξυγόνου να μοιράζεται μεταξύ δύο γειτονικών τετραέδρων σχηματίζοντας έτσι τρισδιάστατα ανιονικά δίκτυα. Από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι στα τεκτοπυριτικά υλικά η αναλογία $(\text{Si} + \text{Al}) / \text{O}$ είναι 1 : 2, ενώ για κάθε Si^{4+} που αντικαθίσταται μέσα στο πλέγμα από Al^{3+} δημιουργείται περίσσεια ενός αρνητικού φορτίου η οποία αντισταθμίζεται από ένα ηλεκτροχημικώς ισοδύναμο κατιόν.

Πιο συγκεκριμένα, για τους ζεόλιθους η διασύνδεση των δομικών τους μονάδων γίνεται βάσει ενός συνεχώς επαναλαμβανόμενου μοτίβου, ξεχωριστό για κάθε τύπο ζεόλιθου, έτσι ώστε το προαναφερόμενο ανιονικό δίκτυο να έχει τη μορφή κρυσταλλικού πλέγματος, του οποίου τα διάκενα σχηματίζουν πόρους μοριακών διαστάσεων όπου υπεισέρχονται διάφορα μόρια (συνήθως μόρια νερού) καθώς και τα θετικώς φορτισμένα αντισταθμιστικά ιόντα. Επειδή η μικροπορώδης αυτή δομή προσδιορίζεται από το κρυσταλλικό πλέγμα, είναι εξαιρετικά ομοιόμορφη χωρίς να παρουσιάζει κατανομή μεγέθους όπως συμβαίνει στα υπόλοιπα πορώδη υλικά. Επιπρόσθετα τα αντισταθμιστικά κατιόντα τείνουν να καταλαμβάνουν καθορισμένες θέσεις μέσα στο πλέγμα, αν και διατηρούν σημαντική ελευθερία κινήσεως, παίζοντας έτσι ένα σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό των ροφητικών ιδιοτήτων των συγκεκριμένων υλικών. Ειδικότερα, οι ροφητικές ιδιότητες των ζεόλιθων εξαρτώνται από τρεις κυρίως παράγοντες: α) από τον λόγο Si / Al , β) από το κρυσταλλικό πλέγμα και γ) από τον αριθμό και το είδος των κατιόντων που εμπεριέχονται στη δομή τους.

Ειδικότερα, ο λόγος Si / Al σε ένα ζεόλιθο δεν είναι ποτέ μικρότερος από 2 ενώ δεν υπάρχει άνω όριο, με αποτέλεσμα να έχουν παρασκευαστεί σε ορισμένα είδη ζεόλιθων τα καθαρά πυριτικά τους ανάλογα. Οι ροφητικές ιδιότητές τους μεταβάλλονται συστηματικά, ξεκινώντας από τις πλούσιες σε αργίλιο μορφές που παρουσιάζουν μεγάλη χημική συγγένεια με το νερό και άλλες πολικές ενώσεις και καταλήγοντας στις μικροπορώδεις πυριτίες όπως ο σιλικαλίτης (Silicalite), που είναι ουσιαστικά υδρόφοβες και απορροφούν κατά προτίμηση τις κανονικές παραφίνες

έναντι του νερού. Η μετάβαση από την υδρόφιλη προς την υδρόφοβη συμπεριφορά συνήθως συμβαίνει σε λόγο Si / Al μεταξύ 8 και 10¹²¹.

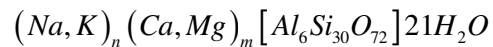
Σε σχέση με το κρυσταλλικό πλέγμα των ζεόλιθων, αυτό είναι απόρροια της σύνδεσης των αργιλοπυριτικών τετραέδρων μέσω δεσμών – O – . Σε πρώτο στάδιο τα προαναφερθέντα τετράεδρα σχηματίζουν τις δευτεροταγείς δομικές μονάδες που συνήθως περιλαμβάνουν δακτυλίους (τριμελείς έως δωδεκαμελείς), πρίσματα καθώς και πιο σύνθετα σχήματα. Σε δεύτερο στάδιο οι δευτεροταγείς ομάδες σχηματίζουν τις τριτοταγείς δομές που συνήθως περιλαμβάνουν πολύεδρα ή αλυσίδες. Τέλος η σύζευξη των τελευταίων με καθορισμένο επαναλαμβανόμενο τρόπο είναι υπεύθυνη για τον σχηματισμό του κρυστάλλου και επομένως του πορώδους δικτύου. Με τον τρόπο αυτό, συνεπώς, οι ζεόλιθοι δρουν ως μοριακοί ηθμοί επιτρέποντας να διέλθουν μόρια καθορισμένων διαστάσεων και σχήματος.

Αναφορικά με τα κατιόντα, αυτά επιδρούν στις ιδιότητες των ζεόλιθων με διττό τρόπο: α) επηρεάζοντας το ηλεκτροστατικό πεδίο της επιφάνειάς τους και β) καταλαμβάνοντας συγκεκριμένες θέσεις μέσα στους πόρους, παρεμποδίζοντας έτσι την διέλευση των μεγάλων μορίων και επιτρέποντας αυτή των μικρότερων. Το σθένος και ο αριθμός των κατιόντων είναι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την ροφητική συμπεριφορά των ζεόλιθων, η οποία μπορεί επομένως να τροποποιηθεί μέσω κατάλληλης ιοντοεναλλαγής.

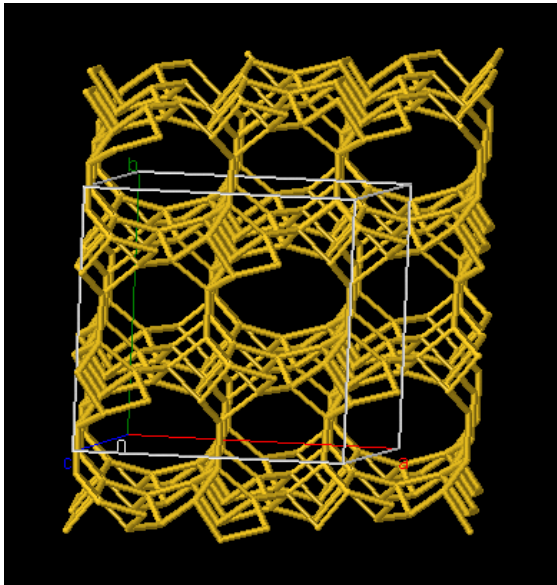
Έως αυτή τη στιγμή έχουν παρασκευασθεί περίπου 150 συνθετικοί ζεόλιθοι με κύριους εκπρόσωπους τους A, X, Y και ZSM-5, ενώ επίσης έχουν καταγραφεί παραπάνω από 40 διαφορετικοί τύποι φυσικών ζεολίθων με πιο γνωστά είδη τους καμπαζίτες (chabazite), τους μορντενίτες (mordenite), τους χοϊλανδίτες (heulandite), τους κλινοπτιλόλιθους (clinoptilolite) και τους φαουτσασίτες (faujasite).

Πιο συγκεκριμένα, ο κλινοπτιλόλιθος ανήκει στην οικογένεια του χοϊλανδίτη και είναι ισομορφικός με αυτόν. Παρουσιάζει υαλώδη λάμψη και σχηματίζει πλακώδεις κρυστάλλους, άχρωμους σε λεπτή τομή, αλλά κίτρινους, ρόδινους, κόκκινους ή καστανούς σε δείγματα μεγαλύτερου πάχους. Έχει σκληρότητα 3.5 – 4.0 (Mohs) καθώς και μεγάλη αντοχή τόσο στα οξέα, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε πυρίτιο, όσο και στη θερμοκρασία (το πλέγμα του παραμένει σταθερό μέχρι τους 450 °C περίπου). Κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα με αντιπροσωπευτικά μεγέθη κρυστάλλου a=1.762 nm, b=1.791 nm, c=0.739 nm, β=2.029 rad (ακτίνια) και όγκο

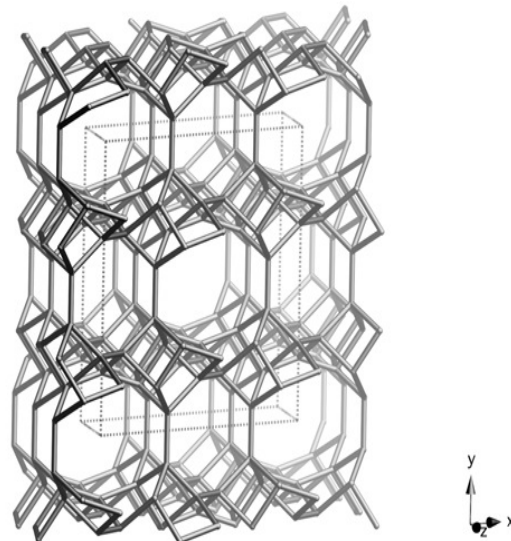
$V=2.091 \text{ nm}^3$ ¹²². Η τυπική χημική σύσταση του στοιχειώδους κελιού δίνεται από τον παρακάτω τύπο:



με $n+2m = 6$, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι στο φυσικό πέτρωμα δεν μπορούν να υπάρχουν και άλλα είδη κατιόντων, όπως Li^+ , Sr^{2+} ή Ba^{2+} . Στο Σχήμα A.13 απεικονίζεται προοπτικά η κρυσταλλική δομή του κλινοπιλόλιθου σε σχέση με τους κρυσταλλογραφικούς άξονες και το στοιχειώδες κελί, ενώ στο Σχήμα A.14 προβάλλεται η αντίστοιχη εικόνα ως προς τρισσορθογώνιο σύστημα αξόνων.



Σχήμα A.13 Προοπτική κρυστάλλου κλινοπιλόλιθου.



Σχήμα A.14 Κρύσταλλος κλινοπιλόλιθου ως προς τρισσορθογώνιο σύστημα αξόνων

Η δευτεροταγής δομή του είναι γνωστή ως 4-4-1 και περιλαμβάνει δύο διασυνδεδεμένους τετραμελείς δακτυλίους μέσω ενός πρόσθετου συνδετικού ατόμου πυριτίου ή αργιλίου (Σχήμα A.15, οι μικρές σφαίρες αντιπροσωπεύουν άτομα Si ή Al). Οι μονάδες αυτές συνδέονται σε σειρά η μία πίσω από την άλλη σχηματίζοντας αλυσίδες. Οι «κρίκοι» αυτών των αλυσίδων αποτελούν την τριτοταγή δομή γνωστή ως bre 10T (Σχήμα A.16).

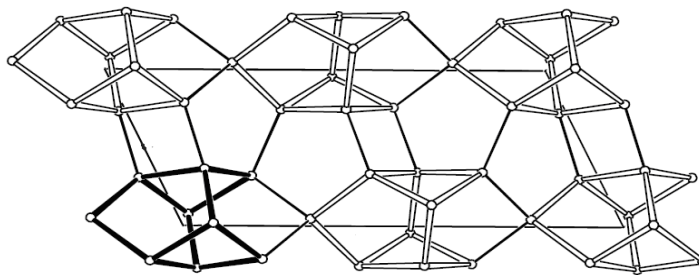


Σχήμα A.15 Δευτεροταγής δομή κλινοπτιλόλιθου



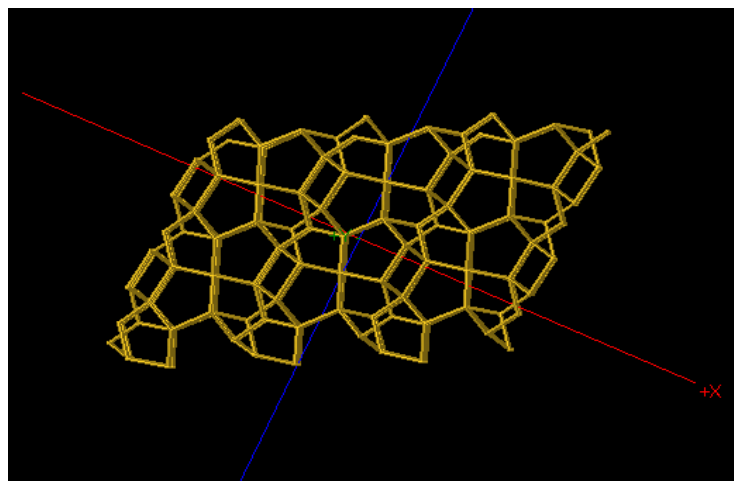
Σχήμα A.16 Τριτοταγής δομή κλινοπτιλόλιθου

Τέλος, αυτές οι αλυσίδες συνδέονται, μέσω 4-μελών και 5-μελών δακτυλίων, με γειτονικές τους ώστε να σχηματίσουν επίπεδα παράλληλα με το XZ. Τα παραπάνω αποδίδονται με πιο σαφή και κατανοητό τρόπο στο Σχήμα A.17.

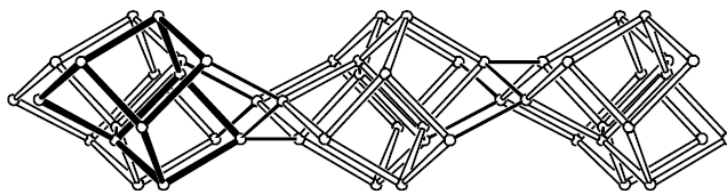


Σχήμα A.17 Σχηματισμός των επιπέδων XZ του κλινοπτιλόλιθου

Στα Σχήματα A.18 και A.19 απεικονίζονται αντίστοιχα η κάτοψη και η πρόσοψη (όπως φαίνεται κατά μήκος του άξονα X) του επιπέδου XZ.

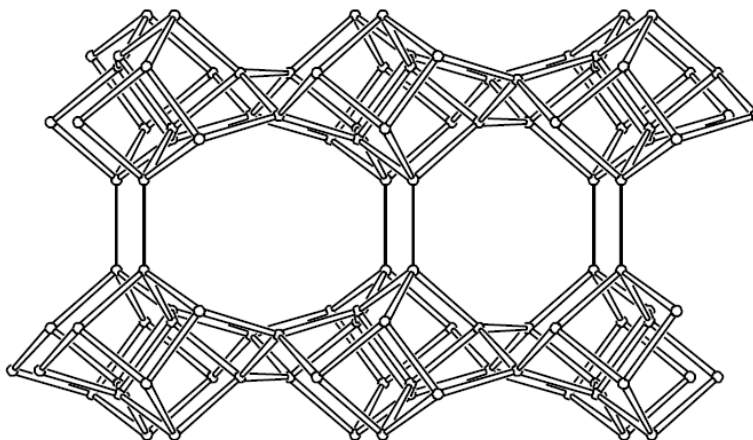


Σχήμα A.18 Κάτοψη του επιπέδου XZ



Σχήμα A.19 Πρόσοψη (όπως φαίνεται κατά μήκος του άξονα X) του επιπέδου XZ.

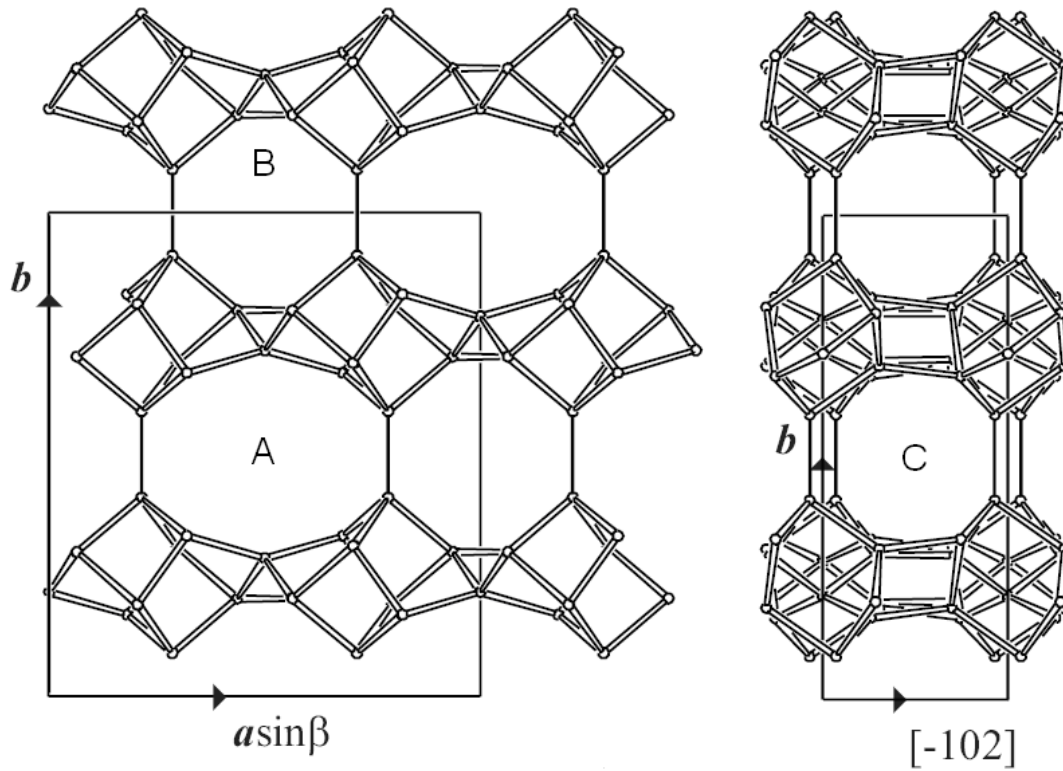
Τα συγκεκριμένα επίπεδα διατάσσονται κατακόρυφα (κάθετα ως προς τον άξονα Y) ενώ το κάθε ένα από αυτά έχει περιστραφεί γύρω από τον Y κατά 180° σε σχέση με το προηγούμενό του. Η διασύνδεσή τους με απλούς δεσμούς T – T (όπου το T συμβολίζει Si ή Al) έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία του κρυσταλλικού πλέγματος του κλινοπιτόλιθου (Σχήμα A.20)¹²³.



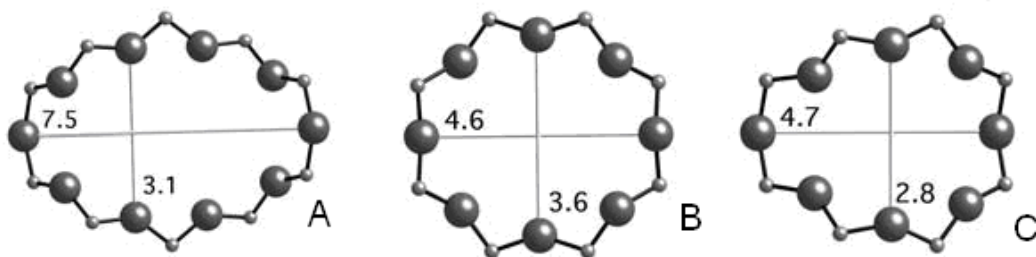
Σχήμα A.20 Σχηματισμός κρυσταλλικού πλέγματος του κλινοπιτόλιθου

Το πορώδες δίκτυο που σχηματίζει το κρυσταλλικό πλέγμα, αποτελείται από τρεις συνεπίπεδες σειρές καναλιών (επίπεδο XZ) που τέμνονται μεταξύ τους. Οι δύο από αυτές, με την ονομασία A και B, είναι παράλληλες, εκτείνονται κατά μήκος του άξονα Z και εναλλάσσονται μεταξύ τους. Η διατομή των καναλιών τύπου A έχει την μορφή δεκαμελούς δακτυλίου ενώ αυτή των καναλιών τύπου B την μορφή οκταμελούς δακτυλίου. Τέλος η τρίτη σειρά (κανάλια τύπου C) τέμνει τις άλλες δύο υπό γωνία 55° και αποτελείται επίσης από οκταμελείς δακτυλίους¹²⁴. Τα διάφορα

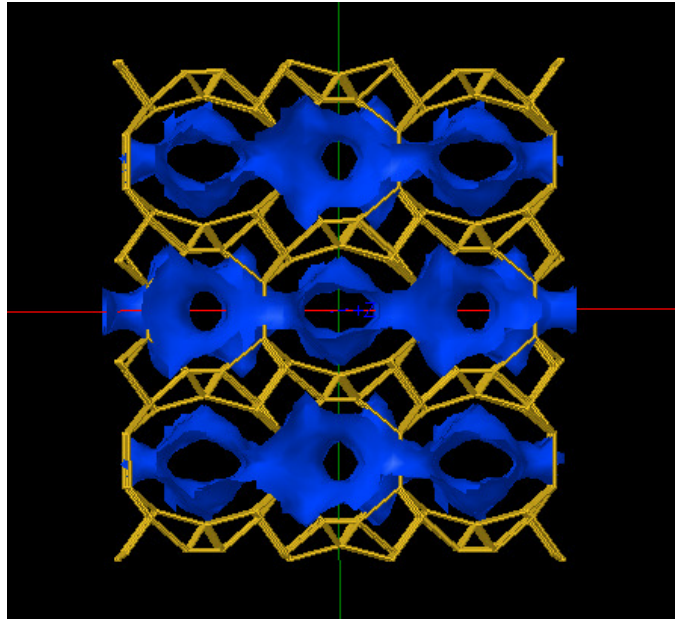
μόρια υπεισέρχονται στην δομή του κλινοπιλόλιθου κατά το επίπεδο XZ ενώ δεν υπάρχει διάχυση κατά την κατεύθυνση του άξονα Y. Προβολές των καναλιών (σε σύγκριση με το στοιχειώδες κελί), οι σχετικές διαστάσεις τους καθώς και ολογραφικές προοπτικές τους δίνονται στα παρακάτω Σχήματα (A.21, 22, 23 και 24).



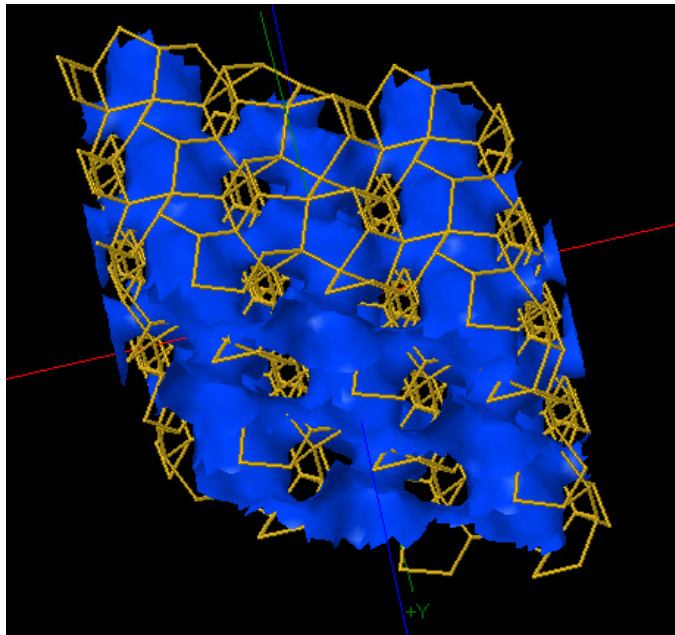
Σχήμα A.21 Γραφική αναπαράσταση δακτυλίων κλινοπιλόλιθου σε σχέση με το στοιχειώδες κελί



Σχήμα A.22 Διαστάσεις (Å) δακτυλίων κλινοπιλόλιθου (Οι μικρές σφαίρες αναπαριστούν τα άτομα Πυριτίου και οι μεγάλες τα άτομα Οξυγόνου).

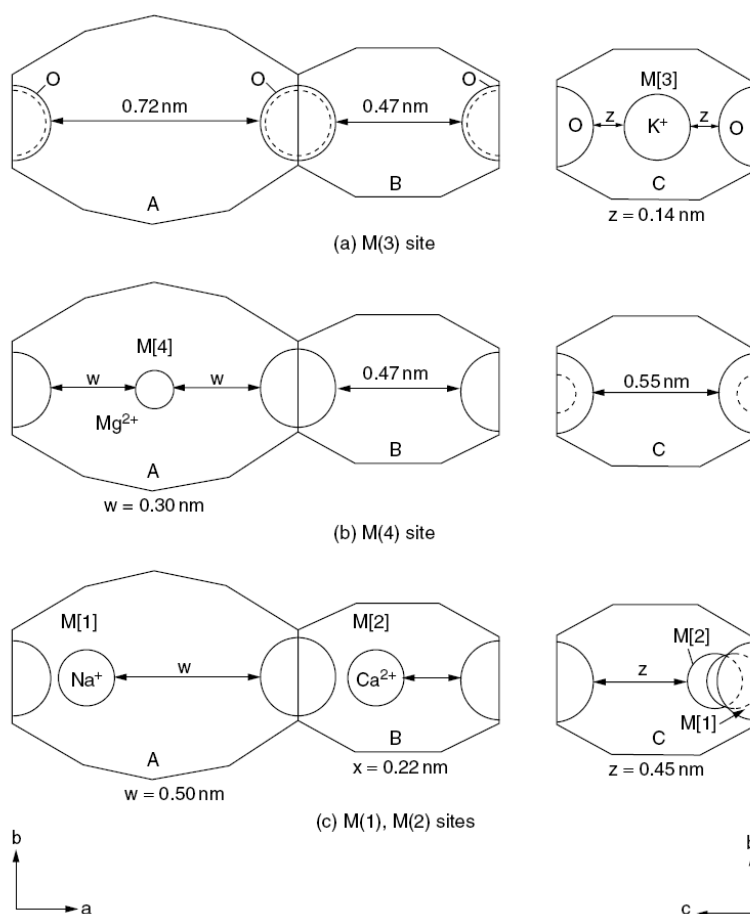


Σχήμα A.23 Ολογραφική προοπτική των καναλιών τύπου A και B του κλινοπιλόλιθου (πρόσοψη επιπέδου XY).



Σχήμα A.24 Ολογραφική προοπτική των καναλιών του κλινοπιλόλιθου (κάτοψη επιπέδου XZ).

Αναφορικά με τα αντισταθμιστικά κατιόντα, αν και έχουν μεγάλη κινητικότητα, συνήθως προτιμούν να καταλαμβάνουν συγκεκριμένες θέσεις στο πορώδες πλέγμα του κλινοπιλόλιθου που είναι γνωστές ως M(1), M(2), M(3) και M(4) όπως φαίνεται και από το παρακάτω Σχήμα (A.25). Κάθε στοιχειώδες κελί περιλαμβάνει 4 θέσεις M(1) / M(2), 4 θέσεις M(3) και 2 θέσεις M(4), ήτοι δηλαδή ένα σύνολο δέκα θέσεων¹²⁴. Ως πιο προτιμητέα θέση για τα ιόντα καλίου είναι το κέντρο των οκταμελών δακτυλίων που σχηματίζουν τα κανάλια τύπου C [θέση M(3)], ενώ για τα ιόντα μαγνησίου είναι αντίστοιχα το κέντρο των δεκαμελών δακτυλίων των καναλιών τύπου A [θέση M(4)].



Σχήμα A.25 Προβολές των καναλιών ως προς τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα ab και bc καθώς και σχετικές θέσεις των αντισταθμιστικών κατιόντων ως προς τους δακτυλίους του κλινοπιλόλιθου.

Οι θέσεις M(1) και M(2) είναι ισοδύναμες και καταλαμβάνονται εξίσου από τα ιόντα νατρίου και ασβεστίου. Οι θέσεις αυτές βρίσκονται έκκεντρα τοποθετημένες

τόσο ως προς τους δακτυλίους των καναλιών τύπου A και B όσο και ως προς αυτούς του τύπου C. Έτσι π.χ. σε έναν πλήρως ιοντοεναλλαγμένο K^+ - κλινοπιλόλιθο τα 4 K^+ - ιόντα θα καταλάβουν τις M(3) θέσεις ενώ τα υπόλοιπα 2 θα καταλάβουν 2 θέσεις M(2). Επομένως η διάχυση σε έναν πλήρως ιοντοεναλλαγμένο K^+ - κλινοπιλόλιθο, και μόνο σε μια τέτοια περίπτωση, θα λαμβάνει χώρα προς μία μόνο διάσταση μέσω των καναλιών A και B (εφόσον τα κανάλια τύπου C έχουν γίνει απροσπέλαστα). Από τα παραπάνω γίνεται ολοφάνερο το πόσο σημαντική είναι η επίδραση τόσο του είδους όσο και του αριθμού των κατιόντων στις κινητικές και ροφητικές ιδιότητες του κλινοπιλόλιθου¹⁶.

Ο κλινοπιλόλιθος υπάρχει σε μεγάλη αφθονία ως πέτρωμα. Στην Ελλάδα απαντάται στη Θράκη, στο Ιόνιο & στο Αιγαίο (Σάμος, Λέσβος, Μήλος κ.α.). Τα κοιτάσματα που κρίνονται αξιοποιήσιμα προς το παρόν εντοπίζονται μόνο στη Θράκη επειδή είναι πιο μεγάλα, πιο προσβάσιμα και σε γενικές γραμμές έχουν πιο υψηλή καθαρότητα. Τα τελευταία χρόνια έχουν παρασκευαστεί επίσης δείγματα συνθετικού κλινοπιλόλιθου - μέσω υδροθερμικής κατεργασίας σε αυτόκλειστα - τα οποία παρουσιάζουν τις ίδιες ιδιότητες με τα αντίστοιχα φυσικά..

Ο κλινοπιλόλιθος χρησιμοποιείται σε διάφορες βιομηχανικές (κατάλυση, ρόφηση) και περιβαλλοντικές εφαρμογές (καθαρισμός υδάτων). Πιο αναλυτικά, σαν καταλύτης έχει χρησιμοποιηθεί σε διάφορες αντιδράσεις όπως ενδεικτικά για τον ισομερισμό ξυλενίου και η-βουτενίου, για την απομεθυλίωση του τολουολίου με υδρογόνο, για την μετατροπή της μεθανόλης σε διμεθυλαιθέρα και του ακετυλενίου σε ακεταλδεΐδη καθώς και την καταλυτική αναγωγή του NO. Επίσης έχει χρησιμοποιηθεί σε διεργασίες ρόφησης για τον διαχωρισμό του αέρα σε N_2 και O_2 , τον διαχωρισμό CO_2 και N_2 από ρεύμα υδρογονανθράκων καθώς και την απομάκρυνση SO_2 από τον αέρα.

Άλλες εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιείται ο κλινοπιλόλιθος είναι οι εξής:

- Ως συμπληρωματικό υλικό στη χαρτοβιομηχανία (filler χαρτοπολτού). Βελτιώνει την αντοχή σε όλους σχεδόν τους τύπους χαρτιού. Στο χαρτί εφημερίδας βρέθηκε ότι βελτιώνει την ευκρίνεια κατά την εκτύπωση φωτογραφιών.
- Ως πρόσθετο σε τσιμέντα (ποζολανικές ιδιότητες & καλύτερη μόνωση).
- Ως συμπλήρωμα (filler) στην παραγωγή πολυμερών.
- Στην εκλεκτική προσρόφηση ατμών / αερίων / υγρών (ξήρανση αερίων ρευμάτων, εκλεκτική προσρόφηση οργανικών διαλυτών (για ανάκτηση ή καταστροφή) από

αέρια ρεύματα, διαχωρισμός προπανίου – αιθυλενίου, ξήρανση αλκοολών & μειγμάτων υδρογονανθράκων, αποθείωση και απομάκρυνση μερκαπτανών από έλαια, κηροζίνη και άλλα κλάσματα απόσταξης πετρελαίου, αφυδάτωση χλωροϋδρογονανθράκων ψυκτικών κύκλων, αποσμητικά για οικιακούς κάδους απορριμάτων).

- Στην ιοντοεναλλαγή & ρόφηση ιόντων: έλεγχος συγκέντρωσης αμμωνιακών σε ιχθυοκαλλιέργειες, ιοντοεναλλακτικές στήλες παραγωγής απιονισμένου νερού, απομάκρυνση αρσενικού από υπόγεια ύδατα, άμμος για κατοικίδια.
- Ως καταλύτης ή μήτρα για μεταλλικούς καταλύτες (καταλυτικές οξειδώσεις, αλκυλίωση, ισομερίωση, αντιδράσεις υποκατάστασης).
- Στην καπνοβιομηχανία: Ως πληρωτικό υλικό σε φίλτρα τσιγάρων για κατακράτηση καρκινογόνων ουσιών ή ως πρόσθετο στον καπνό ώστε να καταλύεται η οξείδωση τέτοιων ενώσεων in situ.

Επιπλέον έχει βρει εφαρμογή στην επεξεργασία των αστικών λυμάτων (απομάκρυνση αμμωνίας), για τον καθαρισμό υδάτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}) ή ραδιενεργά ισότοπα (^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{90}Sr και ^{89}Sr) καθώς και ως βελτιωτικό εδάφους. Τέλος εισάγεται ως πρόσθετο (σε αναλογία 1-5 %) σε ζωοτροφές που προορίζονται για χοίρους, μηρυκαστικά και κοτόπουλα – όπου λειτουργεί σαν αντιδιαρροϊκό – ενώ πρόσφατα έχουν αναφερθεί και χρήσεις του στην ιατρική είτε σαν αντικαρκινικό σκεύασμα είτε ως φορέας βραδείας αποδέσμευσης άλλων φαρμάκων¹²⁵.

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Το πειραματικό έργο που απαιτήθηκε για την υλοποίηση των στόχων της διατριβής επιμερίστηκε σε τρεις ενότητες / βήματα. Ακολούθως παρουσιάζονται συνοπτικά οι ανωτέρω ενότητες, προκειμένου να υπάρχει μια σαφής αντίληψη της πειραματικής πορείας.

Η πρώτη ενότητα αφορά στην παρασκευή και τον χαρακτηρισμό των υλικών. Οι κατεργασίες που χρησιμοποιήθηκαν περιελάμβαναν: α) την θραύση και κοσκίνιση του αρχικού πετρώματος για την απομόνωση των κλασμάτων με την επιθυμητή κοκκομετρία, β) τον καθαρισμό, ώστε να εμπλουτιστεί το ορυκτό σε κλινοπτιλόλιθο, γ) την επεξεργασία με διάφορα μέσα (διαλύματα) σκοπεύοντας αφενός στο να ενισχυθεί ο υδρόφοβος χαρακτήρας του υλικού, αφετέρου δε στο να βελτιωθούν τα πορώδη χαρακτηριστικά του και δ) ιοντοεναλλαγές των δειγμάτων με στόχο την δημιουργία όσο το δυνατό πιο ομοιόντικων μορφών ώστε σε περαιτέρω στάδιο να μπορεί να εκτιμηθεί η όποια επίδραση των κατιόντων στις ροφητικές ιδιότητες των κρυστάλλων. Ιοντοεναλλαγές πραγματοποιήθηκαν επίσης και σε συνθετικό κλινοπτιλόλιθο με τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως και στο φυσικό. Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι ο αριθμός των δειγμάτων που τελικώς παρασκευάστηκαν ήταν αρκετά μεγάλος λόγω της πληθώρας των πειραματικών συνθηκών και των διαλυμάτων που δοκιμάστηκαν. Εν συνεχεία τα υλικά εξετάστηκαν με τη βοήθεια συγκεκριμένων τεχνικών με στόχο την μελέτη των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι εξής: α) ποροσιμετρία αζώτου (77 K) όπου λαμβάνονται δεδομένα που σχετίζονται με την πορώδη δομή όπως ειδική επιφάνεια, όγκος πόρων, κατανομή όγκου πόρων κλπ. β) περίθλαση και φθορισμός ακτίνων X (XRD – XRF, Παράρτημα E.I.1) ώστε να προσδιοριστούν παράμετροι του κρυσταλλικού πλέγματος, ποσοστά καθαρότητας καθώς και χημική σύσταση των δειγμάτων, γ) ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας (SEM) για τον χαρακτηρισμό της μορφολογίας και δ) φασματομετρία υπέρυθρου (FTIR, Παράρτημα E.I.2) από όπου παρέχονται στοιχεία για το κρυσταλλικό πλέγμα και τον υδρόφοβο χαρακτήρα των υλικών.

Στη δεύτερη ενότητα διεξήχθησαν σταθμικά πειράματα ρόφησης ώστε να διαπιστωθεί κυρίως η ροφητική συμπεριφορά των δειγμάτων ως προς το μεθάνιο και το άζωτο σε διάφορες θερμοκρασίες. Από αυτά τα αποτελέσματα μπορούν να υπολογιστούν διάφορα θερμοδυναμικά και κινητικά μεγέθη όπως ισόθερμες και θερμότητες ρόφησης καθώς και συντελεστές διάχυσης.

Στην τελική ενότητα κατασκευάστηκε κλίνη με το υλικό που κρίθηκε ότι παρουσίασε τις καλύτερες ιδιότητες (αναφορικά με το προηγούμενο στάδιο). Σε αυτή

την κλίνη έγιναν πειράματα διάρρηξης (breakthrough). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις δυναμικές (χρωματογραφικές) και σταθμικές μεθόδους χρησιμοποιήθηκαν, σε συνδυασμό με τα κατάλληλα θεωρητικά μοντέλα για την μελέτη των μηχανισμών διάχυσης της αέριας φάσης μέσα από το πορώδες δίκτυο του υλικού καθώς και για την αποτίμηση της απόδοσής του σε κινητική διεργασία διαχωρισμού αζώτου – μεθανίου με PSA.

Ακολουθεί αναλυτική περιγραφή των υλικών καθώς και των πειραματικών διαδικασιών και διατάξεων για κάθε ενότητα ξεχωριστά.

1. Παρασκευή δειγμάτων – Όργανα χαρακτηρισμού

1.1 Υλικά

- α) Ορυκτός κλινοπιλόλιθος που χορηγήθηκε από την εταιρεία S&B (Αργυρομεταλλευμάτων και Βαρυτίνης)
- β) Χλωριούχα άλατα Ca, Mg, Na, K, Li, Cu (καθαρότητας > 99%, προ ανάλυσης)
- γ) Αέρια υψηλής καθαρότητας :
 - 1. Ήλιο (He) 99.999 %
 - 2. Άζωτο (N₂) 99,999 %
 - 3. Διοξείδιο του Άνθρακα (CO₂) 99.998 %
 - 4. Μεθάνιο (CH₄) 99.95 %
- δ) Απιονισμένο και Υπερκαθαρό Νερό (18.2 ΜΩ/cm)

1.2 Πειραματική διαδικασία παρασκευής δειγμάτων

Σαν βάση για την παρασκευή όλων των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε κλινοπιλόλιθος προερχόμενος από τα κοιτάσματα του Πεντάλοφου (Θράκη). Το ορυκτό υπέστη κατεργασία σε θραυστήρες και κατόπιν κοσκινίστηκε με μηχανικό τρόπο έτσι ώστε να ληφθούν σωματίδια ορισμένης κοκκομετρίας. Τρία κλάσματα με περιοχές διαμέτρων 2.38-2.00 mm (mesh 8-10), 1.41-1.19 mm (mesh 14-16) και 0.841-0.707 mm (mesh 20-25) καθώς και ένα με διάμετρο μικρότερη των 0.088 mm

(mesh > 170) απομονώθηκαν για να χρησιμοποιηθούν στις διάφορες πειραματικές μετρήσεις. Από αυτά μόνο το τελευταίο (mesh > 170) υπεβλήθη σε περαιτέρω επεξεργασίες.

Η ακολουθία των κατεργασιών περιελάμβανε αρχικώς βρασμό με απιονισμένο νερό (περίπου 100 ml νερού ανά 1 g κλινοπτιλόλιθου) για 4 h με στόχο την απομάκρυνση των εμπεριεχομένων υδατοδιαλυτών προσμίξεων (ορυκτές άργιλοι, διαλυτά άλατα και άμορφες ουσίες) και τον εμπλουτισμό του ορυκτού. Η όλη διαδικασία καθαρισμού επαναλήφθηκε συνολικά δύο φορές, με διήθηση υπό κενό (σε διάταξη τύπου Buchner εφοδιασμένη με ηθμό Whatman No5 fine crystallite) και έκπλυση με 100 ml απιονισμένου νερού ύστερα από κάθε στάδιο.

Για να ενισχυθεί ο υδρόφοβος χαρακτήρας του «εμπλουτισμένου» κλινοπτιλόλιθου πραγματοποιήθηκε περαιτέρω κατεργασία με διάλυμα HCl 0.2N (περίπου 10 g κλινοπτιλόλιθου σε 200 ml διαλύματος) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό ήπια ανάδευση (μαγνητική ανάδευση 100 r.p.m.) για 24 h. Η προαναφερόμενη διεργασία επαναλήφθηκε τέσσερις φορές με ενδιάμεσες διηθήσεις και εκπλύσεις με απιονισμένο νερό. Μετά την ολοκλήρωση της παραπάνω επεξεργασίας το υλικό ξηραίνονταν, αρχικώς σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και εν συνεχεία σε ξηραντήριο στους 110 °C για τουλάχιστον 48 h.

Για την προετοιμασία των ιοντοεναλλαγμένων μορφών χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα συγκέντρωσης 1M χλωριούχων αλάτων των μετάλλων Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Na^+ , K^+ και Li^+ (20 ml διαλύματος ανά 1 g κλινοπτιλόλιθου), σε θερμοκρασία 90 °C \pm 1 °C υπό ανάδευση (μαγνητική ανάδευση 400 r.p.m.) για περίπου 30 h. Μετά το πέρας της ιοντοεναλλαγής το κάθε δείγμα υποβαλλόταν σε διήθηση και έκπλυση με απιονισμένο νερό (όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα). Η αποτελεσματικότητα των εκπλύσεων επιβεβαιωνόταν από την απουσία ιόντων χλωρίου στα διηθήματα με χρήση νιτρικού αργύρου (AgNO_3). Τέλος, ακολουθούσε ξήρανση των δειγμάτων αρχικώς σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και εν συνεχεία σε ξηραντήριο στους 110 °C για τουλάχιστον 48 h. Πολλές από τις ιοντοεναλλαγές επαναλήφθηκαν (από τρεις έως πέντε φορές) με τον ίδιο ακριβώς τρόπο ώστε να διαπιστωθεί η επαναληπτικότητα της μεθόδου. Εδώ πρέπει να τονιστεί ακόμα μια φορά ότι όλη η παραπάνω πειραματική πορεία αποτελεί μια βέλτιστη λύση, ένα συγκερασμό εργαστηριακών δοκιμών και βιβλιογραφικών «συνταγών» με στόχο να

παρασκευαστούν όσο το δυνατό πιο ομοιόμορφα δείγματα στο μικρότερο χρονικό διάστημα^{15, 126, 127}.

Ιοντοεναλλαγές (με την ίδια διαδικασία που ακολουθήθηκε για τα δείγματα φυσικού κλινοπιλόλιθου) πραγματοποιήθηκαν επίσης σε δείγμα Na^+/K^+ - συνθετικού κλινοπιλόλιθου που χορηγήθηκε από τον καθηγητή L. Kevan, αφού μετατράπηκε πρώτα σε μορφή H^+ ύστερα από κατεργασία με διάλυμα NH_4Cl 4M και έψηση στους 350 °C. Ο συνθετικός κλινοπιλόλιθος συντίθεται μέσω υδροθερμικής κατεργασίας μείγματος (στο οποίο έχουν προστεθεί κρύσταλλοι φυσικού κλινοπιλόλιθου ως πυρήνες ανάπτυξης) - που περιέχει 10 g διαλύματος κολλοειδούς πυριτίας, 0.78 g άνυδρου $\text{Al}(\text{OH})_3$, 0.59 g διαλύματος NaOH 6M και 2.8 g διαλύματος KOH 6M - σε αυτόκλειστο στους 180 °C για 60 h. Περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με την σύνθεση δίδονται στην βιβλιογραφία^{128,129,130}.

1.3 Περίθλαση και φθορισμός Ακτίνων Χ

Για να είναι η μέτρηση αντιπροσωπευτική του δείγματος, αλλά και για να αποφευχθούν φαινόμενα σκέδασης από την επιφάνεια, θα πρέπει τα υλικά που προορίζονται για περίθλαση (XRD) καθώς και για φθορισμό ακτίνων Χ (XRF) να είναι όσο το δυνατόν πιο λειοτριβημένα (κατά προτίμηση σωματίδια μικρότερα από 200 mesh). Η άλεση έγινε σε κυλινδρόμυλο συγκεκριμένου τύπου (Εικόνα Β.1) της εταιρείας RETSCH με χρήση ειδικού πρόσθετου (grinning aid / lubricants) που αφενός υποβοηθά την όλη διαδικασία και αφετέρου παρεμποδίζει ή εξαλείφει τυχόν επιμόλυνση του δείγματος με υλικό προερχόμενο από τα εξαρτήματα του κυλινδρόμυλου¹³¹.



Εικόνα Β.1 Μύλοι τύπου δακτυλίων (ring and puck type)

Ενδεικτικά αναφέρεται ότι οι συνθήκες λειοτριβησης που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή ήταν: α) χρόνος άλεσης 90 s, β) πρόσθετο Dupont Vertral XF (2,3 Dihydroperfluoropentane) σε αναλογία 7 ml ανά 10 g κλινοπιλόλιθου, και γ) μύλος και εξαρτήματα από σκληρυμένο χάλυβα. Η συσκευή άλεσης ήταν η RS 200 επίσης της εταιρείας RETSCH.

Η κρυσταλλική δομή καθώς και η καθαρότητα των υλικών που παρασκευάστηκαν πιστοποιήθηκε μέσω περίθλασης ακτίνων X (XRD). Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για μέτρηση προέρχονταν από κάθε στάδιο κατεργασίας (πρωτογενές ορυκτό, εμπλουτισμένο, κατεργασμένο με HCl και ιοντοεναλλαγμένο). Τα φάσματα μετρήθηκαν σε ένα όργανο Philips X'Pert (Εικόνα Β.2).

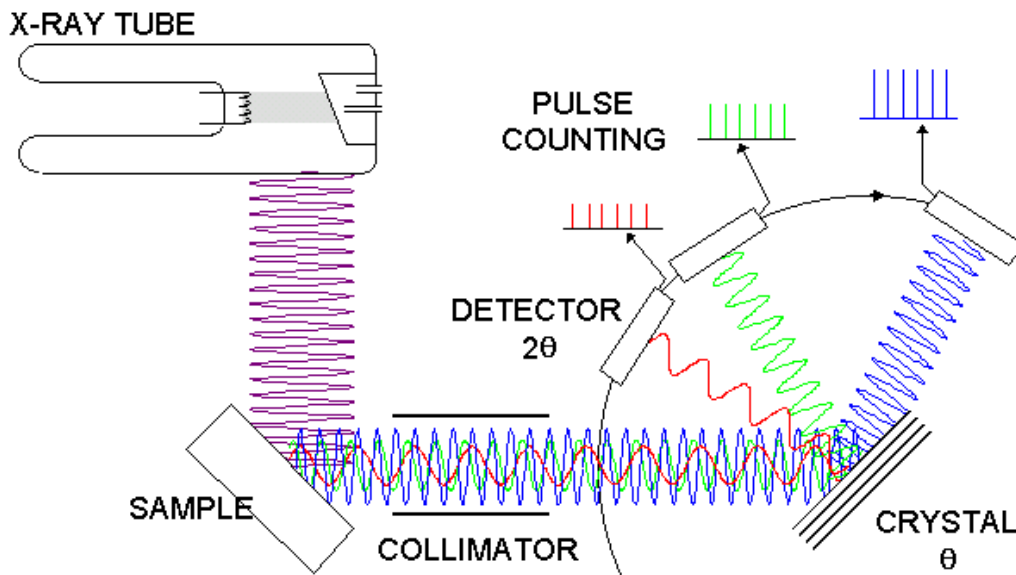


Εικόνα Β.2 Όργανο περίθλασης ακτίνων X Phillips X'Pert

Ομογενοποιημένη σκόνη από κάθε δείγμα (σύμφωνα με την προαναφερόμενη διαδικασία λειοτριβησης), χωρίς περαιτέρω προετοιμασία, τοποθετείτο σε κατάλληλο δειγματοφορέα και εν συνεχεία εισάγονταν στο όργανο. Τα δείγματα μετρήθηκαν, βάσει βιβλιογραφικών πρακτικών, μεταξύ 4° και 45° (2θ) με βήμα 0.025° και χρόνο μέτρησης 2 s/βήμα.

Η στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε φασματοφωτόμετρο φθορισμού ακτίνων X (Wavelength dispersive X-ray fluorescence WD-XRF) Phillips PW-2400, σχηματική αναπαράσταση του οποίου δίνεται στο Σχήμα Β.1. Το συγκεκριμένο όργανο διαθέτει δύο ανιχνευτές (αερίου και

σπινθηρισμού), οκτώ διαφορετικούς κρυστάλλους ανάλυσης καθώς και σωλήνα ακτίνων X υψηλής ισχύος (60 KV, 125 mA, 3000 W max). Έχει τη δυνατότητα να δεχθεί δείγματα σε υγρή ή στερεή μορφή καθώς και σε σκόνη με κατάλληλη προετοιμασία, ενώ μπορεί να αναλύσει οποιοδήποτε αριθμό και συνδυασμό στοιχείων από Be(4) έως U(92) και σε συγκεντρώσεις από ppm έως 100%. Τέλος μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο για ποιοτική όσο και για ποσοτική ανάλυση.



Σχήμα B.1 Σχηματική αναπαράσταση φασματοφωτόμετρου φθορισμού ακτίνων X Phillips PW 2400

Για την ποσοτική ανάλυση, καθοριστικό παράγοντα για την ορθότητα και την ακρίβεια των αποτελεσμάτων αποτελεί η σωστή προπαρασκευή του δείγματος. Δύο είναι οι κύριες μέθοδοι προετοιμασίας στην φασματομετρία φθορισμού ακτίνων X: η σύντηξη (fusion), όπου είναι και αυτή που χρησιμοποιήθηκε, καθώς και η δημιουργία δοκιμίων (pellets) με συμπίεση.



Εικόνα Β.3 Φασματοφωτόμετρο φθορισμού ακτίνων X Phillips PW 2400

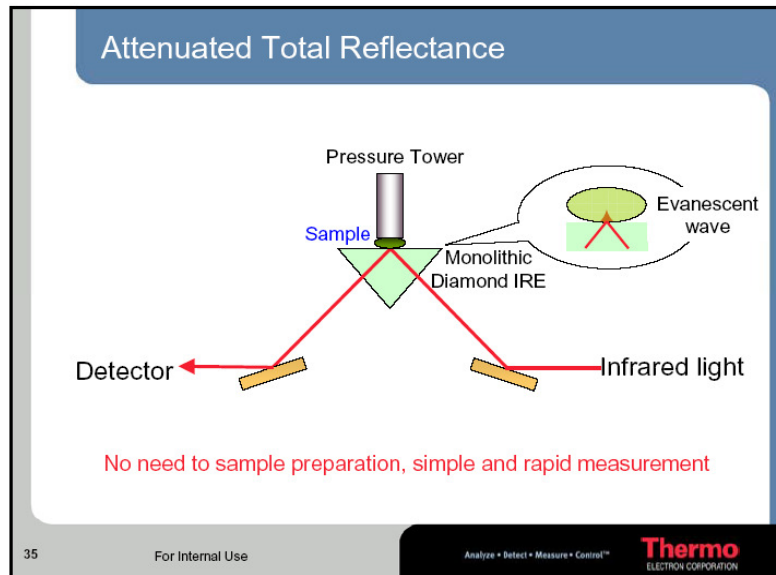
Αναλυτικότερα 1.4 g λειοτριβημένου ζεόλιθου (όπως περιγράφηκε λεπτομερέστερα παραπάνω) αναμιγνύονται με 7.0 g εμπορικού συλλιπάσματος τήξεως (Spectroflux 100, τετραβορικό λίθιο $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Το μείγμα ακολουθώς συντήκεται σε χωνευτήρια λευκοχρύσου στους 1100 °C για 20 min σε ειδική συσκευή (Fluxy Claisse) και τέλος τοποθετείται σε ειδικά εκμαγεία, επίσης λευκοχρύσου, για μορφοποίηση σε κατάλληλες για το όργανο διαστάσεις^{132,133}. Όλες οι παράμετροι μέτρησης όπως ενδεικτικά η τάση της πηγής ακτίνων X, το βήμα της γωνίας περιστροφής του ανιχνευτή, η περιοχή σάρωσης, ο τύπος κρυστάλλου που χρησιμοποιείται για την ανάλυση του φάσματος, το είδος του ανιχνευτή και ο χρόνος μέτρησης καθορίζονται αυτόματα από το λογισμικό του οργάνου (SUPER Q) ανάλογα με τα προσδιοριστέα χημικά στοιχεία. Φυσικά όλες οι παραπάνω παράμετροι μπορούν να τροποποιηθούν καταλλήλως από τον χρήστη για βελτιστοποίηση του αποτελέσματος. Η βαθμονόμηση του φασματοφωτόμετρου γίνεται με ειδικά αργιλοπυριτικά πρότυπα (NIST standards) ώστε να περιοριστούν όσο το δυνατόν περισσότερο οι αλληλεπιδράσεις υποστρώματος (matrix effects). Όλες οι απαραίτητες διορθώσεις για την αντιστάθμιση των παρεμβολών (φασματικών ή μήτρας) πραγματοποιούνται αυτόματα από το λογισμικό του οργάνου ενώ παράλληλα παρέχονται και τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης.

1.4 Φασματοφωτόμετρο υπερύθρου (FTIR)

Για τη λήψη των φασμάτων υπερύθρου χρησιμοποιήθηκε ένα φασματοφωτόμετρο Nicolet 6700 FTIR (Εικόνα Β.4). Το όργανο ήταν εφοδιασμένο με κρύσταλλο διαμαντιού ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflection accessory, Σχήμα Β.2) παρέχοντας έτσι τη δυνατότητα μέτρησης φασμάτων σε λειοτριβημένα δείγματα. Επίσης διέθετε ανιχνευτή MCT-B (Mercuric Cadmium Telluride), ψυχόμενο με υγρό άζωτο, ο οποίος παρουσιάζει 4-10 φορές υψηλότερη ευαισθησία και καλύτερη γραμμικότητα σε σχέση από τους συμβατικούς DTGS ανιχνευτές. Τα φάσματα κάθε υλικού αποτελούσαν το μέσο όρο 32 σαρώσεων στην περιοχή 4000–400 cm^{-1} με ανάλυση 4 cm^{-1} .



Εικόνα Β.4 Φασματοφωτόμετρο υπερύθρου Nicolet 6700



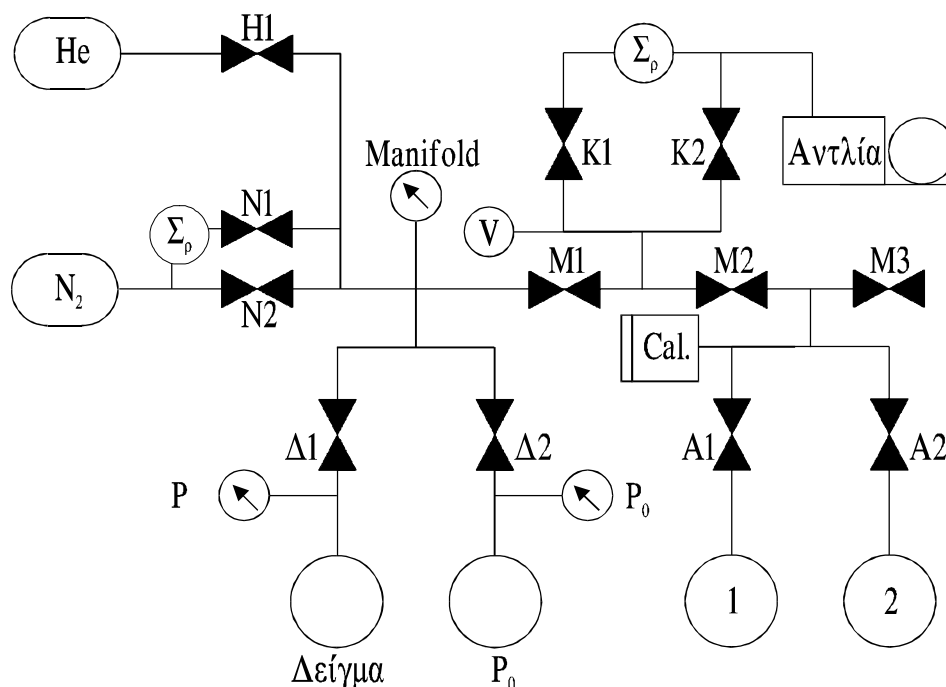
Σχήμα Β.2 Σχηματική αναπαράσταση κρύσταλλου διαμαντιού απλής ανάκλασης (Attenuated Total Reflection accessory)

1.5 Ποροσίμετρο αζώτου

Για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας καθώς και άλλων χαρακτηριστικών μεγεθών (π.χ. συνολικός όγκος πόρων, κατανομή μεγέθους πόρων κλπ) της πορώδους δομής των υλικών χρησιμοποιήθηκε ποροσιμετρία N_2 σε θερμοκρασία 77 K. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε αυτόματο ποροσίμετρο αερίων του οίκου Quantachrome τύπου Autosorb-1, με αναβάθμιση MP/Kr (Σχήμα Β.3). Η συγκεκριμένη αναβάθμιση περιλαμβάνει περιστροφική αντλία λαδιού (Edwards E2M5) σε συνδυασμό με μοριακή αντλία (turbo molecular - Edwards EXC 300) καθώς και δύο επιπλέον απόλυτα πιεσόμετρα υψηλής ευαισθησίας (εύρος 0-10 torr) που βρίσκονται τοποθετημένα, από ένα, στο χώρο του δείγματος και στο χώρο προετοιμασίας δόσης (manifold). Με τον παραπάνω πρόσθετο εξοπλισμό μπορούν να επιτευχθούν μετρήσεις σε πολύ χαμηλούς λόγους P/P_0 ($\sim 1 \cdot 10^{-5}$), που απαιτούνται συνήθως για τη μελέτη μικροπορωδών υλικών.

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει αρχικώς την τοποθέτηση των δειγμάτων σε κατάλληλες υάλινες κυβελίδες και στη συνέχεια την απαέρωσή τους

στους αντίστοιχους σταθμούς, υπό υψηλό κενό (10^{-5} torr) και θερμοκρασία $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 24-48 ώρες. Η θερμοκρασία απαέρωσης των $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ επιλέχθηκε για δύο βασικούς λόγους: α) είναι το όριο ασφαλείας των θερμαντικών μανδύων του οργάνου για συνεχή λειτουργία και β) πάνω από τους $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ παρατηρείται μερική απαργιλίωση του δικτύου και μια μετακίνηση των Al προς τις εξωτερικές θέσεις του κρυστάλλου^{134,135}.



Σχήμα Β.3 Ποροσίμετρο αερίων Autosorb-1.

H-He, N-N₂, Δ-Δείγμα, M-Manifold (Κεντρικό τμήμα συσκευής), Cal.-Calibration (Χώρος ογκομετρήσεως), Α-Απαέρωση, Σ_p-Ρυθμιστική στρόφιγγα, V-Μετρητής κενού (Pirani), P-Μέτρηση πίεσεως, P₀-Μέτρηση τάσεως ατμών.

Η απαιτούμενη μάζα δείγματος, για την πραγματοποίηση ακριβούς ανάλυσης, καθορίζεται από την αναμενόμενη ειδική επιφάνεια, (m^2/gr), και την αναλυτική ικανότητα του οργάνου, ($>1.0\text{ m}^2$). Η διαδικασία εκτελέσεως των πειραμάτων είναι πλήρως αυτοματοποιημένη, αφού καθοριστούν πρώτα τρεις κύριοι παράμετροι: α) τα επιθυμητά πειραματικά σημεία ισορροπίας P/P_0 , β) ο χρόνος ισορροπίας (εύρος 0-99 min) που μπορεί να είναι διαφορετικός για κάθε σημείο και γ) το όριο ανοχής (όπως

προκύπτει από σχετικούς πίνακες του οργάνου), δηλαδή το πόσο κοντά επιτρέπεται να είναι τελικά οι πραγματικές τιμές του P/P_0 σε σχέση με τις επιθυμητές.

Η μέτρηση σε ένα συγκεκριμένο σημείο P/P_0 πραγματοποιείται ως εξής: αρχικώς μετρείται η πίεση P στο χώρο του δείγματος και ακολούθως η πίεση στον χώρο δόσης (manifold) αυξάνεται σε μια τέτοια τιμή έτσι ώστε όταν η βαλβίδα $\Delta 1$ ανοίξει η σχετική πίεση στο χώρο του δείγματος να γίνει ίση με την επιθυμητή τιμή P/P_0 συν το άνω όριο ανοχής που έχει καθοριστεί για το συγκεκριμένο σημείο, με την προϋπόθεση ότι δεν συμβαίνει ρόφηση. Για παράδειγμα, αν έχει οριστεί σημείο μέτρησης σε $P/P_0 = 0.1$ με εύρος ανοχής ίσο με $0.001-0.003$ τότε η πίεση στο manifold θα ρυθμιστεί σε τέτοιο επίπεδο ώστε μετά την εκτόνωση στο χώρο του δείγματος και υποθέτοντας ότι δεν πραγματοποιείται ρόφηση, η σχετική πίεση να λάβει την τιμή 0.103.

Όταν η πίεση στο manifold φθάσει στο καθορισμένο επίπεδο, ανοίγει η βαλβίδα $\Delta 1$ για οχτώ δευτερόλεπτα επιτρέποντας το δείγμα να προσροφήσει από το συνδυασμένο όγκο δείγματος – manifold. Στην συνέχεια ο χώρος του δείγματος απομονώνεται και μετράται η πίεσή του μετά από δεκαπέντε δευτερόλεπτα. Αν η σχετική πίεση έχει πέσει κάτω από την καθορισμένη τιμή ανοχής (για παράδειγμα κάτω από $0.1-0.003 = 0.097$, σε σχέση με το προαναφερόμενο παράδειγμα) τότε προγραμματίζεται νέα δόση στο manifold με βάση τα παραπάνω. Σε αντίθετη περίπτωση, και αφού παρέλθει ένα λεπτό, η συσκευή περνάει σε κατάσταση ελέγχου ισορροπίας. Κατά τον έλεγχο ισορροπίας η πίεση στο χώρο του δείγματος μετράται ανά έξι δευτερόλεπτα. Τα κριτήρια ισορροπίας είναι αφενός η σχετική πίεση να μην πέσει κάτω από την προκαθορισμένη τιμή μείον το κάτω όριο ανοχής ($0.1 - 0.001 = 0.099$ για το συγκεκριμένο παράδειγμα) και αφετέρου η μεταβολή της πίεσης να είναι μικρότερη από 0.0008 atm για το χρόνο ισορροπίας που έχει καθοριστεί.

Αν δεν ικανοποιείται κάποια από τις παραπάνω συνθήκες, επαναπρογραμματίζεται νέα δόση. Σε αντίθετη περίπτωση το δείγμα θεωρείται ισορροπημένο και το όργανο προχωράει για τον προσδιορισμό του επόμενου σημείου της ισοθέρμου. Η συνολικώς ροφημένη ποσότητα για το κάθε σημείο προκύπτει από τη σχέση:

$$n_k^a = \sum_{i=1}^N \Delta n_i^m + \Delta n_k^s \quad \text{B.1}$$

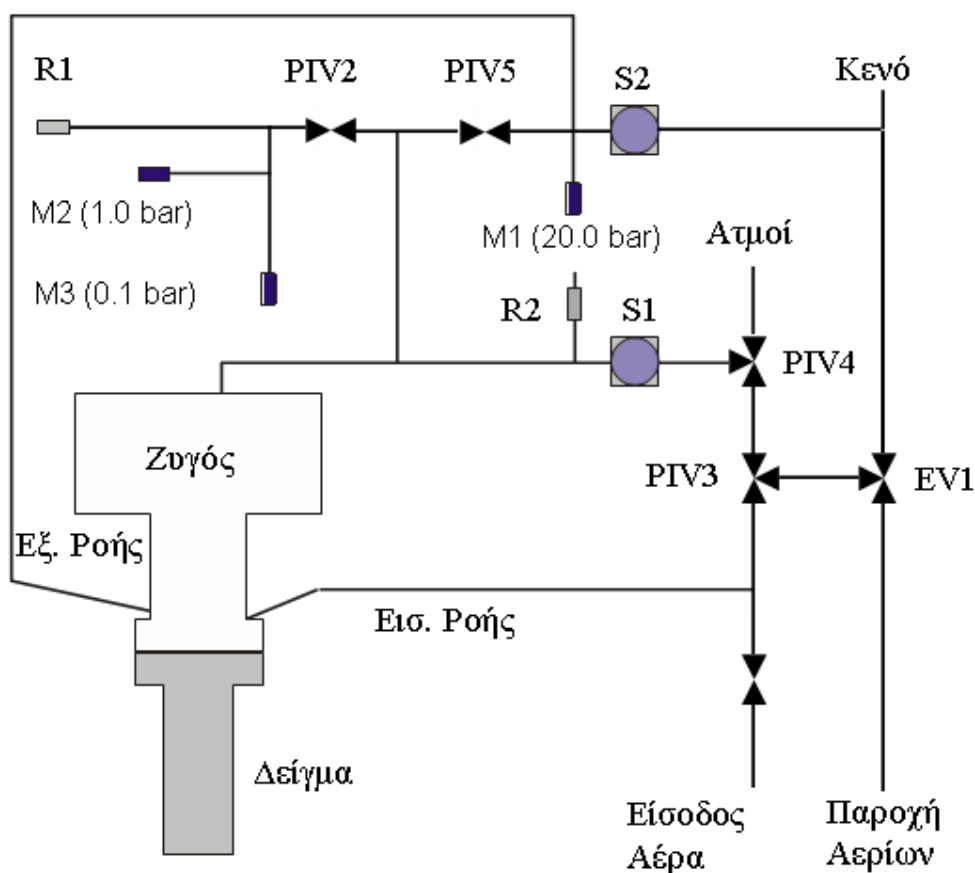
- Όπου n_k^a : Η συνολικώς ροφημένη ποσότητα (mol) για το σημείο k της ισοθέρμου,
- Δn_i^m : Η διαφορά των γραμμομορίων που υπάρχουν στο manifold πριν και μετά την εκτόνωση στο χώρο του δείγματος για την i δόση (mol),
- N : Ο συνολικός αριθμός των δόσεων που απαιτήθηκαν για τον προσδιορισμό του k σημείου της ισοθέρμου και
- $\Delta n_k^s = n_{k-1}^s - n_k^s$: Τα γραμμομόρια που υπάρχουν στην αέρια φάση στον χώρο του δείγματος πριν ξεκινήσει η μέτρηση για το σημείο k καθώς και αμέσως μετά από την επίτευξη της ισορροπίας για το συγκεκριμένο σημείο (mol), με $k_0 = 0$.

Αφού προσδιοριστεί πλήρως η ισόθερμος ακολουθεί η επεξεργασία των αποτελεσμάτων για τον υπολογισμό παραμέτρων όπως η ειδική επιφάνεια, ο όγκος πόρων, η κατανομή τους, κλπ. Η θεωρητική ανάλυση απαιτεί την εφαρμογή της θεωρίας που αναπτύχθηκε στα Κεφάλαια A.1.5.1, A.1.5.2, A.1.6.1 & A.1.7.2. Το ποιες ακριβώς εξισώσεις θα χρησιμοποιηθούν καθορίζεται από το σχήμα της καμπύλης ρόφησης (Κεφάλαιο A.1.4).

2. Σταθμική συσκευή προσδιορισμού ισοθέρμων ρόφησης

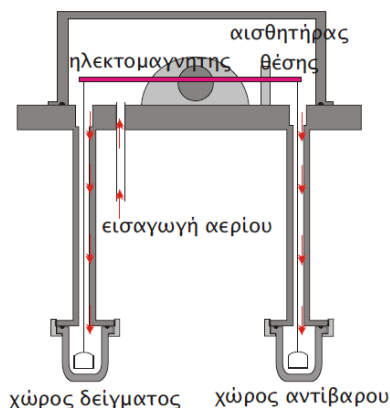
2.1 Περιγραφή του οργάνου

Ισόθερμες ρόφησης αζώτου (N_2) και μεθανίου (CH_4) σε δύο θερμοκρασίες, 0 °C (273 K) και 25 °C (298 K), προσδιορίστηκαν με την σταθμική μέθοδο για το σύνολο των δειγμάτων, ενώ σε κάποια από αυτά και στους -20 °C (253 K), ώστε να διαπιστωθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στο συντελεστή διάχυσης. Δειγματοληπτικά μετρήθηκαν επίσης ισόθερμες διοξειδίου του άνθρακα στις παραπάνω θερμοκρασίες για ορισμένα δείγματα.



Σχήμα Β.4 Σταθμικό σύστημα μέτρησης (όπου R ασφαλιστική βαλβίδα και S στρόφιγγα προσαρμοσμένη σε βηματικό κινητήρα)

Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας ένα αυτόματο όργανο υψηλής πίεσης (Intelligent Gravimetric Analyser IGA-001 της εταιρείας HIDEN ISOHEMA) συνδεδεμένο σε Η/Υ. Όπως φαίνεται και από το παραπάνω Σχήμα (Β.4) η συσκευή περιλαμβάνει ένα μικροζυγό ακριβείας (ανάλυση $\pm 0.1 \mu\text{g}$) με βραχίονα διπλής ανάρτησης (για το δείγμα και το αντίβαρο αντίστοιχα, βλ. Σχήμα Β.5).



Σχήμα B.5 Λεπτομέρεια του μικροζυγού

Η αρχή λειτουργίας του μικροζυγού βασίζεται στο φαινόμενο της επαγωγής. Πιο συγκεκριμένα, ο βραχίονας του μικροζυγού (που είναι σχεδόν απόλυτα ζυγισμένος ως προς το κέντρο του) αποτελεί το ρότορα, ο οποίος περιστρέφεται στο εσωτερικό ενός ηλεκτρομαγνήτη (στάτορας). Μέσα από τον ηλεκτρομαγνήτη διέρχεται ρεύμα τέτοιας εντάσεως ώστε ο βραχίονας να διατηρείται σε οριζόντια θέση, η οποία ανιχνεύεται μέσω ενός αισθητήρα. Αν υπάρχει μεταβολή του βάρους είτε στο χώρο του δείγματος είτε στον αντίβαρου ο βραχίονας τείνει να περιστραφεί. Η κίνηση αυτή ανιχνεύεται από τον αισθητήρα, ο οποίος δίνει εντολή σε ένα PID ρυθμιστή να μεταβάλει την ένταση του ρεύματος που διαρρέει τον ηλεκτρομαγνήτη με τέτοιο τρόπο ώστε ο βραχίονας να επανέλθει στην οριζόντια θέση. Αυτή η αλλαγή στην ένταση του ρεύματος, μέσω του επαγωγικού φαινομένου, μεταφράζεται σε μεταβολή βάρους από τα ηλεκτρονικά κυκλώματα του ζυγού.

Μαζί με τον μικροζυγό στην ίδια διάταξη περιλαμβάνονται επίσης τρία πιεσόμετρα 0.1, 1 και 20 bar αντίστοιχα καθώς και δύο βαλβίδες - μία εισαγωγής και μία εξαγωγής - προσαρμοσμένες σε βηματικούς κινητήρες. Όλα τα παραπάνω στοιχεία βρίσκονται σε ειδικό θάλαμο υπό σταθερή θερμοκρασία (50 °C), ώστε να ελαχιστοποιείται ο ηλεκτρονικός θόρυβος.

Τέλος, η συσκευή είναι εξοπλισμένη με σύστημα κενού αποτελούμενο από διαφραγματική αντλία (Vacumbrand MZ-2D) σε συνδυασμό με μοριακή αντλία (turbo molecular - PFEIFFER TMU 60) και μετρητή κενού (Edwards Penning CP25-K) καθώς και μονάδα θερμοστάτησης για την απαέρωση / θέρμανση των δειγμάτων.

2.2 Πειραματική διαδικασία

Η εισαγωγή του δείγματος στο ζυγό πραγματοποιείται μέσω μιας ημιαυτόματης διαδικασίας που περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

α) Ανάρτηση όλων των παρελκόμενων στοιχείων (όπως πχ. των αντίβαρων, του δειγματοφορέα κλπ.) πλην του δείγματος και καταγραφή της αρχικής ένδειξης του ζυγού L_{ini} .

β) «Φόρτωση» του δείγματος, καταγραφή της νέα ένδειξης L_{fin} και υπολογισμό της αρχικής μάζας του (L_s) από την διαφορά των δύο διαδοχικών ενδείξεων ($L_s = L_{fin} - L_{ini}$).

γ) Απαέρωση του υλικού εντός του ζυγού (in situ) περίπου για 12-24 h στους 350 °C υπό υψηλό κενό (10^{-7} mbar). Καθ' όλη τη διάρκεια αυτού του σταδίου η μάζα του δείγματος καταγραφόταν από το λογισμικό του οργάνου ανά τακτά χρονικά διαστήματα (η συχνότητα δειγματοληψίας ρυθμίζεται αυτόματα από το πρόγραμμα). Η απαέρωση θεωρούνταν ότι είχε επιτευχθεί όταν η μάζα του δείγματος δεν μεταβάλλονταν.

δ) Προσδιορισμός (αυτόματα από το ίδιο το όργανο) της αρχικής απαερωμένης μάζας του δείγματος (M_o) λαμβάνοντας υπ' όψη και τα φαινόμενα άνωσης του αέρα.

Πιο συγκεκριμένα η μάζα του δείγματος (L_s) που εισάγεται αρχικώς στον ζυγό είναι το άθροισμα της καθαρής μάζας του υλικού (M_o) με πυκνότητα ρ_o καθώς και των προσροφημένων από την ατμόσφαιρα ενώσεων, μάζας m_2 και πυκνότητας ρ_2 όπως ζυγίζονται στον αέρα πυκνότητας ρ_{air} :

$$L_s = M_o \left(1 - \frac{\rho_{air}}{\rho_o}\right) + m_2 \left(1 - \frac{\rho_{air}}{\rho_2}\right) \quad \text{B.2}$$

Μετά την απαέρωση η διαφορά μάζας (Dm_o) που προκύπτει περιλαμβάνει εκτός από την απώλεια της μάζας m_2 και όλες τις συνεισφορές από τις ανώσεις των διαφόρων στοιχείων που είναι αναρτημένα στον ζυγό. Αν συμβολίσουμε με m_3 , m_4 κλπ τα αντικείμενα που είναι αναρτημένα στην πλευρά του δείγματος και με m_1' , m_2' κλπ τα αντικείμενα που είναι αναρτημένα στην πλευρά του αντίβαρου τότε η απώλεια μάζας λόγω της απαέρωσης δίνεται από την σχέση

$$|Dm_o| = m_2 \left(1 + \frac{\rho_{air}}{\rho_2}\right) + M_o \frac{\rho_{air}}{\rho_o} + m_3 \frac{\rho_{air}}{\rho_3} + \dots - m_1' \frac{\rho_{air}}{\rho_1} - m_2' \frac{\rho_{air}}{\rho_2} - \dots \quad B.3$$

Λύνοντας την εξίσωση B.2 ως προς M_o και αντικαθιστώντας την στην B.3 παίρνουμε με αναδιάταξη των όρων την εξίσωση B.4

$$m_2 = \frac{\left(L_s \frac{\rho_{air}}{\rho_o - \rho_{air}} - |Dm_o| + m_3 \frac{\rho_{air}}{\rho_3} + \dots - m_1' \frac{\rho_{air}}{\rho_1} - m_2' \frac{\rho_{air}}{\rho_2} - \dots\right)}{\left\{ \frac{\rho_{air} \left(1 - \frac{\rho_{air}}{\rho_2}\right)}{(\rho_o - \rho_{air})} - \frac{\rho_{air}}{\rho_2} - 1 \right\}} \quad B.4$$

Κατόπιν με απλή αντικατάσταση της τιμής m_2 στην B.2 υπολογίζουμε την τιμή M_o . Παρόμοιες σχέσεις ισχύουν και για τον υπολογισμό της διόρθωσης για τα φαινόμενα άνωσης σε κάθε σημείο της ισοθέρμου. Ειδικότερα, αν με Dma συμβολισθεί η μεταβολή της μάζας μεταξύ δύο διαδοχικών σημείων της ισοθέρμου, όπως δίνεται απευθείας από τον ζυγό ως πρωτογενής μέτρηση, και με $rg_o, rg_3 \dots rg_1', rg_2'$ ($rg_o = rg_2$) οι πυκνότητες του αερίου που περιβάλλει το κάθε στοιχείο του ζυγού (λόγω διαφορετικών θερμοκρασιών που μπορούν να επικρατούν σε κάθε τμήμα του ζυγού: αν, για παράδειγμα, μια ισόθερμος προσδιορίζεται σε θερμοκρασία $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ τότε το αέριο στο χώρο του δείγματος βρίσκεται σε αυτή την θερμοκρασία και άρα έχει διαφορετική πυκνότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα τμήματα του ζυγού) τότε η διορθωμένη μάζα $Dmab$ δίνεται από τη σχέση:

$$|Dmab| = \frac{|Dma| + M_o \frac{rg_o}{\rho_o} + m_3 \frac{rg_3}{\rho_3} + \dots - m_1' \frac{rg_1'}{\rho_1} - m_2' \frac{rg_2'}{\rho_2} - \dots}{\left(1 - \frac{rg_o}{\rho_2}\right)} \quad B.5$$

Οι πυκνότητες του αερίου υπολογίζονται από μια καταστατική εξίσωση της μορφής

$$rg = \frac{MW * P}{R * T * z(P, T)} \quad \text{B.6}$$

Όπου $z(P, T)$: Ο συντελεστής συμπίεστικότητας του συγκεκριμένου αερίου σε πίεση P και θερμοκρασία T ,

MW : Το μοριακό βάρος,

R : Η σταθερά των αερίων.

Για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας στους -20 °C (253 K), 0 °C (273 K) και 25 °C (298 K) χρησιμοποιήθηκαν κορεσμένο λουτρό πάγου/NaCl, λουτρό πάγου και θερμοστατούμενο ελαιόλουτρο (Julabo MW-2) αντίστοιχα. Η ρύθμιση της πίεσης στα προκαθορισμένα σημεία επιτυγχάνεται μέσω ενός αναλογικού-ολοκληρωτικού-διαφορικού (PID) ρυθμιστή που οδηγεί τους βηματικούς κινητήρες των δύο βαλβίδων.

Η πειραματική διαδικασία ξεκινούσε αφού είχαν καθοριστεί όλες οι απαραίτητες πειραματικές παράμετροι (όπως ενδεικτικά το αέριο που θα χρησιμοποιηθεί, τα σημεία πίεσης για τα οποία θα προσδιοριστούν οι τιμές της ισοθέρμου, η ελάχιστη και μέγιστη χρονική διάρκεια ισορροπίας για το κάθε σημείο) και παράλληλα η θερμοκρασία μέσα στο χώρο του δείγματος είχε σταθεροποιηθεί στα επιθυμητά επίπεδα. Το κριτήριο ισορροπίας σε κάθε σημείο ήταν η μάζα του δείγματος να έχει φθάσει στο 99.9% της θεωρητικά υπολογισμένης τιμής που προκύπτει από την προσαρμογή μιας εκθετικής καμπύλης στα πειραματικά κινητικά δεδομένα. Η εκθετική συνάρτηση επιλέχθηκε για το λόγο ότι σε μεγάλους χρόνους η γραφική της παράσταση προσομοιάζει αυτή μιας κινητικής καμπύλης. Η εκθετική σχέση έχει τη μορφή

$$m(t) = M_{init} + dM (1 - \exp(-kt)) \quad \text{B.7}$$

Όπου $m(t)$: Η μάζα του δείγματος την τυχαία χρονική στιγμή t ,

$dM = M_{final} - M_{init}$: M_{final} η τελική μάζα ισορροπίας στην οποία «χαλαρώνει» το δείγμα ύστερα από μια βηματική επιβολή της πίεσης), M_{init} η αρχική μάζα ισορροπίας του δείγματος,

k : Μια αυθαίρετη σταθερά χρόνου.

Η παραπάνω εξίσωση εμπεριέχει δύο παραμέτρους, τις k και dM οι οποίες προσδιορίζονται μέσω ελαχίστων τετραγώνων. Για κάθε καινούργιο κινητικό πειραματικό σημείο που προστίθεται, οι δύο παράμετροι επαναπροσδιορίζονται. Με τη συσσώρευση όλο και περισσότερων πειραματικών σημείων οι παράμετροι σταθεροποιούνται και συγκλίνουν προς κάποιες τελικές τιμές που θεωρούνται και οι βέλτιστες. Ο τελικός χρόνος ισορροπίας, με την προϋπόθεση ότι το κριτήριο ισορροπίας είναι η μάζα του δείγματος να έχει φθάσει στο 99.9% της θεωρητικής τιμής, υπολογίζεται από τη σχέση:

$$1 - 0.999 = \exp(-kt) \Rightarrow t = \frac{6.91}{k} \quad \text{B.8}$$

Ο ζυγός προχωρεί στο επόμενο σημείο της ισοθέρμου αν έχει ικανοποιηθεί το κριτήριο ισορροπίας μάζας ή αν ο χρόνος ισορροπίας υπερβεί ένα προκαθορισμένο από τον χρήστη όριο. Με στόχο να εξομοιωθούν οι συνθήκες που επικρατούν σε μια κινητική διεργασία PSA, ο μέγιστος χρόνος ισορροπίας για κάθε σημείο καθορίστηκε στα 10 min. Η ροφημένη ποσότητα προκύπτει από την ένδειξη του ζυγού αφού διορθωθεί ως προς την άνωση. Η πλειονότητα των ισοθέρμων N_2 προσδιορίστηκε για πιέσεις έως 20 bar (μερική πίεση N_2 στα κοιτάσματα φυσικού αερίου). Το δείγμα στη συνέχεια απαερωνόταν ξανά (3 h, 350 °C) και αφού επανερχόταν στην αρχική του μάζα ακολούθως προσδιοριζόταν η ισόθερμη CH_4 έως 20 bar και με τον ίδιο μέγιστο χρόνο ισορροπίας για κάθε σημείο (10 min).

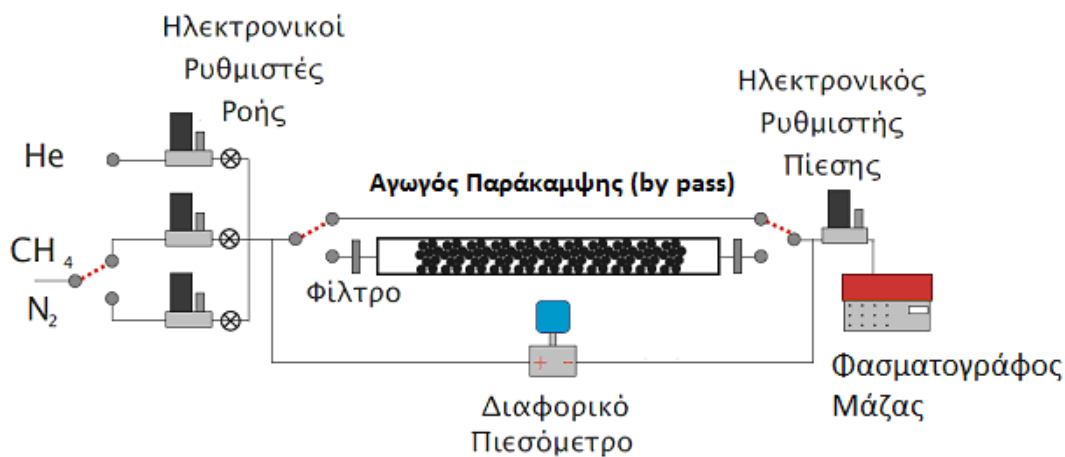
3. Πειράματα προσδιορισμού καμπυλών διάρρηξης - (Breakthrough Curves)

3.1 Πειραματική διάταξη

Η διάταξη μελέτης καμπυλών διάρρηξης (breakthrough curves) έχει τη δυνατότητα εκτελέσεως πειραμάτων υπό ροή σε υψηλές πιέσεις (μέχρι 20 bar) και θερμοκρασίες μέχρι 350 °C, με τη βοήθεια ειδικού θερμαντικού μανδύα. Είναι κατασκευασμένη εξ ολοκλήρου από ανοξείδωτο χάλυβα (σωλήνες 1/4 " και 1/8 " τύπου

SS 316) και η σύνδεση των διαφόρων τμημάτων γίνεται με συνδέσμους Swagelok® και VCR®. Τα βασικά μέρη από τα οποία αποτελείται η συσκευή (Σχήμα Β.6) είναι:

- 1) Ο χώρος ανάμειξης αερίων
- 2) Το τμήμα της κλίνης και
- 3) Ο αναλυτής.



Σχήμα Β.6 Συσκευή μελέτης καμπυλών διάρρηξης (breakthrough curves)

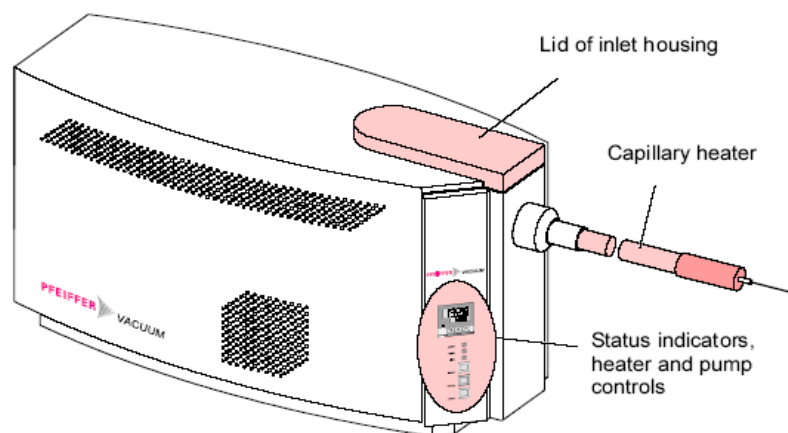
Αναλυτικότερα, ο χώρος ανάμειξης αερίων περιλαμβάνει τρεις ηλεκτρονικούς ρυθμιστές ροής (Bronkhorst EL-FLOW F-201CV, digital mass flow controllers), εργοστασιακά βαθμονομημένους για διάφορα αέρια (όπως πχ. N₂, CH₄, He, H₂, CO₂ κλπ.). Ο ενδιάμεσος έχει δυναμικότητα από 0.1 - 5 ml NTP / min ενώ οι υπόλοιποι δύο από 4 - 200 ml NTP / min. Οι έξοδοι των παραπάνω ρυθμιστών ενώνονται σε ένα σύνδεσμο τύπου σταυρού (Swagelok®), ενώ ενδιάμεσως σε κάθε ρεύμα παρεμβάλλονται βαλβίδες απομόνωσης. Σε κάθε όργανο, πριν την είσοδό του έχει τοποθετηθεί ειδικό φίλτρο σωματιδίων (Swagelok® F-series 2 μm). Το άζωτο και το μεθάνιο εισέρχονται μέσω μιας τριόδης βαλβίδας μέσω της οποίας μπορεί να επιλεγεί το ποιος ρυθμιστής ροής θα χρησιμοποιηθεί (ο εύρους 0.1 - 5 ή 4 - 200 ml NTP / min). Επιπλέον, στη γραμμή παροχής ηλίου υπάρχουν τοποθετημένα εν σειρά χρωματογραφικά φίλτρα υγρασίας και οργανικών της εταιρείας Alltech έτσι ώστε το αέριο αυτό να είναι όσο το δυνατό καθαρότερο.

Το τμήμα κλίνης περιλαμβάνει: α) την ίδια την κλίνη, β) τον αγωγό παράκαμψης (by pass) γ) από ένα φίλτρο σωματιδίων (Swagelok® F-series 0.5 μm) στην είσοδο και στην έξοδο της κλίνης, δ) δύο τριοδικές στρόφιγγες ώστε να υπάρχει

η δυνατότητα παράκαμψης της ροής ε) ένα διαφορικό πιεσόμετρο (ABB 2600 T, 0-260 in H₂O) και στ) έναν ηλεκτρονικό ρυθμιστή πίεσης (back pressure regulator EL-Press, 0-20 bar, 400 ml/min, της εταιρείας Bronkhorst).

Η κλίνη είναι κατασκευασμένη από σωλήνα ανοξείδωτου χάλυβα (τύπου SS 316) μήκους 29.5 cm και εσωτερικής διαμέτρου 2.7 cm. Στις άκρες του έχουν συγκολληθεί φλάντζες τύπου UF 40. Στο κέντρο κάθε φλάντζας έχει διανοιχθεί οπή διαμέτρου 2.0 cm η οποία έχει διαμορφωθεί κατάλληλα για να προσαρμόζεται δακτύλιος του οποίου η μία του επιφάνεια είναι καλυμμένη με μεταλλικό πλέγμα 45 mesh έτσι ώστε να μην διαφεύγει το πληρωτικό υλικό της κλίνης. Οι δακτύλιοι «κουμπώνουν» στην θέση τους μέσω ειδικής περόνης ασφαλείας σχήματος Ω. Η στήλη συνδέεται με τη συσκευή μέσω συνδέσμων VCR (με παρεμβύσματα – φλάντζες από Νικέλιο).

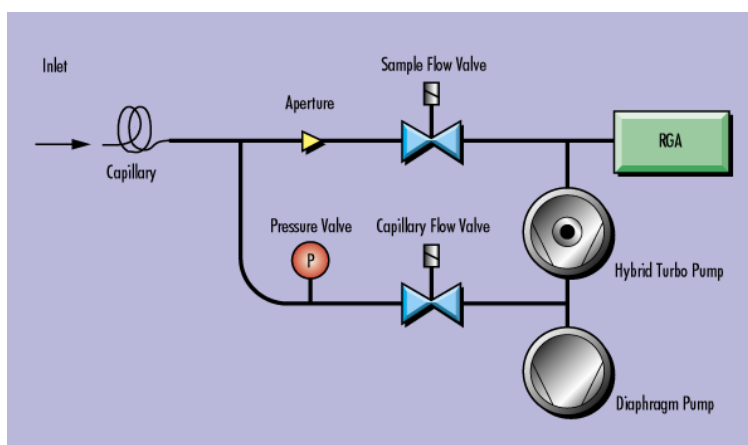
Τέλος ο αναλυτής είναι ένας φασματογράφος μάζας αερίων (PFEIFFER OMNISTAR™ GSD 301 O₂ gas analysis system), ο οποίος συνδέεται στην όλη διάταξη μετά τον ρυθμιστή πίεσης μέσω ενός συνδέσμου τύπου T (Swagelok®) και περιγράφεται λεπτομερέστερα στη συνέχεια.



Εικόνα B.5 Φασματογράφος μάζας αερίων PFEIFFER OMNISTAR™ GSD 301 O₂

3.2 Αναλυτής Αερίων (αέριος φασματογράφος μάζας)

Το όργανο ανάλυσης είναι ένας αέριος φασματογράφος μάζας της εταιρείας PFEIFFER. Αποτελείται από τρία μέρη: α) το σύστημα εισαγωγής, β) το τμήμα κενού και γ) τον αναλυτή μαζών με τις κατάλληλες ηλεκτρονικές διατάξεις.

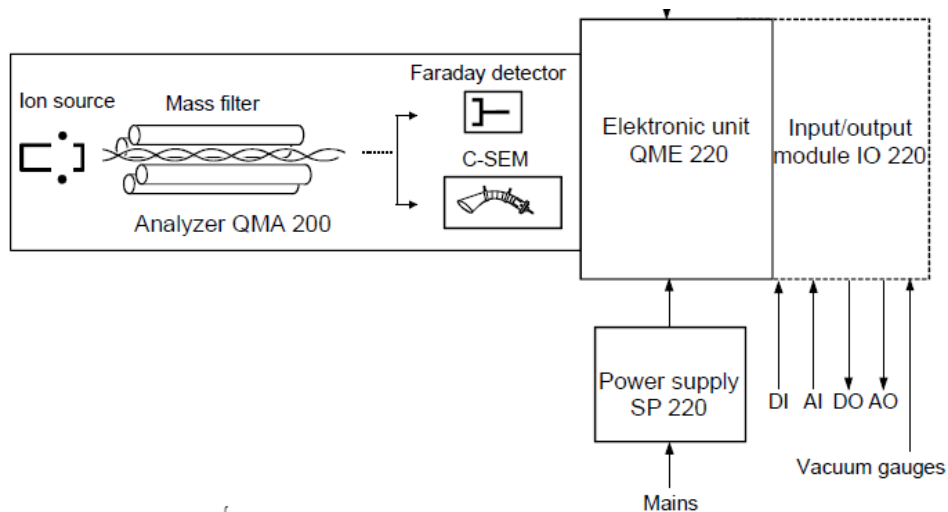


Σχήμα B.7 Σύστημα εισαγωγής φασματογράφου μάζας

Το τμήμα εισαγωγής εικονίζεται στο Σχήμα B.7 και περιλαμβάνει ένα θερμοστατούμενο ανοξείδωτο τριχοειδή σωλήνα διαμέτρου 1/16 " μήκους 1 m, δύο ηλεκτρομαγνητικές βαλβίδες και ένα διάφραγμα. Το αέριο εισέρχεται μέσω του τριχοειδούς σωλήνα, ο οποίος θερμαίνεται στους 120 °C για να αποφεύγεται η υγροποίηση των υδρατμών, με ροή 1-2 ml/min (όταν γίνεται εισαγωγή σε ατμοσφαιρική πίεση). Από αυτή, μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό διέρχεται τελικά – μέσω ενός διαφράγματος (aperture) διαμέτρου 0.02 μm – προς τον αναλυτή ενώ το υπόλοιπο απομακρύνεται μέσω της δεύτερης ηλεκτρομαγνητικής βαλβίδας από την αντλία κενού. Η συνθήκη αυτή είναι αναγκαία ώστε η πίεση μέσα στο φασματογράφο μάζας να είναι μικρότερη από $1 \cdot 10^{-5}$ mbar.

Το τμήμα κενού περιλαμβάνει μία αντλία διαφράγματος (PFEIFFER MVP 006) σε συνδυασμό με μοριακή αντλία (turbo molecular - PFEIFFER TMU 071) καθώς και έναν μετρητή κενού με εύρος από $1 \cdot 10^{-9}$ έως 1000 mbar (PFEIFFER Compact Full Range Gauge PKR 251). Ο αναλυτής παρουσιάζεται διαγραμματικά στο Σχήμα B.8.

Αποτελείται από την πηγή ιονισμού, ένα τετραπολικό φίλτρο μάζας και από δύο ανιχνευτές: α) έναν τύπου Faraday (Faraday Cup) και β) έναν πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων (C-SEM Channeltron Secondary Electron Multiplier). Ο τελευταίος παρουσιάζει τουλάχιστον 100 φορές μεγαλύτερη ευαισθησία από τον πρώτο.



Σχήμα B.8 Διαγραμματική απεικόνιση αναλυτή μάζας QMA 200 M

Ο φασματογράφος μάζας μπορεί να δουλέψει με οποιονδήποτε συνδυασμό ανιχνευτών. Η ηλεκτρονική διάταξη είναι υπεύθυνη για τη λειτουργία του αναλυτή ενώ υπάρχει και η δυνατότητα εισαγωγής και επεξεργασίας αναλογικών και ψηφιακών σημάτων. Τέλος, η σύνδεση με H/Y μέσω σειριακής θύρας εξασφαλίζει τόσο την αποθήκευση των δεδομένων όσο και το χειρισμό όλου του φασματογράφου. Για τη διεξαγωγή μιας μέτρησης είναι απαραίτητη η δημιουργία της κατάλληλης μεθόδου. Οι κύριες παράμετροι που πρέπει να εισαχθούν είναι: α) ο καθορισμός του εύρους μαζών ή των μεμονωμένων μαζών προς προσδιορισμό, β) το χρονικό διάστημα της μέτρησης και γ) ο τύπος του ανιχνευτή που θα χρησιμοποιηθεί. Με το που αναπτυχθεί η μέθοδος, ο αναλυτής είναι έτοιμος να χρησιμοποιηθεί για την συγκεκριμένη μέτρηση.

3.3 Πειραματική διαδικασία προσδιορισμού καμπυλών διάρρηξης

Αρχικώς συνδέεται απευθείας το ήλιο στον ένα ρυθμιστή ροής (εύρος 4 - 200 ml NTP / min) ενώ στην τρίοδη βαλβίδα κατά περίπτωση το μεθάνιο ή το άζωτο. Με τον παραπάνω τρόπο σύνδεσης είναι δυνατόν να επιτευχθούν αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις σε μεθάνιο ή άζωτο, καθώς η τρίοδη έχει άμεση πρόσβαση στον ρυθμιστή ροής με εύρος 0.1 - έως 5 ml NTP / min. Στην περίπτωση διεξαγωγής πειράματος με μείγμα ηλίου - αζώτου - μεθανίου η τρίοδη βαλβίδα εισαγωγής παρακάμπτονταν και το κάθε αέριο συνδεόταν απευθείας σε κάθε έναν από τους τρεις ρυθμιστές ροής (το άζωτο στον ρυθμιστή με εύρος 0.1 - έως 5 ml NTP / min). Σε όλες τις φιάλες των αερίων υπάρχουν τοποθετημένοι μειωτήρες διπλής εκτόνωσης ρυθμισμένοι στα 5 bar.

Στη συνέχεια το σύστημα κλίνης, τριοδικών βαλβίδων, φίλτρων και αγωγού παράκαμψης ζυγίζεται, πληρώνεται η κλίνη με το ροφητικό υλικό (κλάσμα κλινοπτιλόλιθου συγκεκριμένης κοκκομετρίας) και το όλο σύστημα προσαρμόζεται ξανά πάνω στην συσκευή. Ακολουθεί απαέρωση πάνω στην συσκευή (in situ) υπό ροή ηλίου (15-20 ml/min) μέσα από τη στήλη και θέρμανσή της στους 350 °C. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα (10 min) λαμβάνεται δείγμα από τα απαέρια και αναλύεται από το φασματογράφο μάζας, έτσι ώστε να διαπιστωθεί το πέρας της απαέρωσης. Εναλλακτικά, η κλίνη μπορεί επίσης να απαερωθεί και εκτός της διάταξης, σε υψηλό κενό ($<10^{-6}$ mbar) και θέρμανση στους 350 °C για 24 ώρες.

Με το πέρας της απαέρωσης και αφού η θερμοκρασία επανέλθει στα επίπεδα περιβάλλοντος, διακόπτεται η ροή ηλίου, η κλίνη απομονώνεται μέσω των προαναφερθεισών τριοδων βαλβίδων και στη συνέχεια απομακρύνεται (μαζί με τις βαλβίδες, τα φίλτρα και τον αγωγό παράκαμψης) από την συσκευή για να ζυγιστεί εκ νέου. Αυτό γίνεται για να προσδιοριστεί το καθαρό βάρος του υλικού. Στη συνέχεια επανατοποθετείται στην πειραματική διάταξη και οι τρίοδες βαλβίδες (by pass) στρέφοντας με τέτοια φορά ώστε τα αέρια να διέρχονται μέσω του παρακαμπτήριου αγωγού και όχι μέσω της κλίνης, ακριβώς όπως απεικονίζει το Σχήμα Β.5.

Για τα πειράματα σε ατμοσφαιρική πίεση η πειραματική διαδικασία ξεκινά θέτοντας συγκεκριμένη ροή ηλίου (μέσω του αντίστοιχου ρυθμιστή) η οποία αρχικώς διέρχεται από τον παρακαμπτήριο αγωγό ώστε να καθαριστεί η συσκευή. Ακολούθως το ήλιο οδηγείται μέσα από την κλίνη και παράλληλα καταγράφεται το σήμα

υποβάθρου του φασματογράφου μάζας. Τέλος εισάγονται οι τιμές για τις ροές αζώτου ή/και μεθανίου στους ρυθμιστές ροής και ταυτόχρονα ανοίγονται οι κατάλληλες βαλβίδες απομόνωσης. Η στιγμή που ανοίγονται οι βαλβίδες απομόνωσης θεωρείται και ο χρόνος έναρξης του πειράματος. Η παραπάνω πειραματική διαδικασία διαφοροποιείται ελαφρώς κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων υπό πίεση όπου κατά το στάδιο της ροής ηλίου μέσα από την κλίνη ρυθμίζεται η πίεση, μέσω του αντίστοιχου ρυθμιστή, στην τιμή που θα διεξαχθεί το πείραμα. Με το που η πίεση φθάσει στα επιθυμητά επίπεδα τότε εισάγονται όπως παραπάνω περιγράφηκε, και οι ροές των υπολοίπων αερίων.

Ανάλογα με τη συνολική ροή και τη σύσταση του μείγματος καθορίζεται και ο ρυθμός ανάλυσης του φασματογράφου μάζας. Συνήθως υψηλές ογκομετρικές παροχές απαιτούν και μεγάλους ρυθμούς ανάλυσης (περίπου ανά ένα με δύο δευτερόλεπτα) ώστε να ληφθεί μια ευκρινής καμπύλη διάρρηξης.

Η βαθμονόμηση του αναλυτή έχει προηγηθεί της έναρξης των πειραματικών μετρήσεων με τη διέλευση αερίων μειγμάτων ηλίου, μεθανίου και αζώτου γνωστής σύστασης. Το πείραμα θεωρείται ότι έχει τελειώσει όταν στην έξοδο της κλίνης η σύσταση του αερίου είναι η ίδια με αυτήν της τροφοδοσίας.

Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

1. Φυσικοχημικές αναλύσεις

1.1 Χαρακτηρισμός πρωτογενούς (ανεπεξεργαστου) ορυκτού

Από τους φυσικούς, πλούσιους σε πυρίτιο, ζεόλιθους ο κλινοπτιλόλιθος (της οικογένειας του Χοϊλανδίτη) είναι αυτός που βρίσκεται σε μεγαλύτερη αφθονία¹³⁶. Οι φυσικές και χημικές του ιδιότητες εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το κοίτασμα από το οποίο προέρχεται. Έτσι, για να υπάρξει μια σταθερή βάση αναφοράς και ένα μέτρο σύγκρισης, κρίθηκε σκόπιμο να χαρακτηρισθεί εκτενώς το πρωτογενές ορυκτό ώστε να προσδιοριστούν με ακρίβεια τα διάφορα χαρακτηριστικά του, τα οποία παρουσιάζονται ακολούθως. Στον Πίνακα Γ.1 αναφέρονται διάφορες φυσικές ιδιότητες του υλικού.

Πίνακας Γ.1 Φυσικές ιδιότητες του πρωτογενούς κλινοπτιλόλιθου.

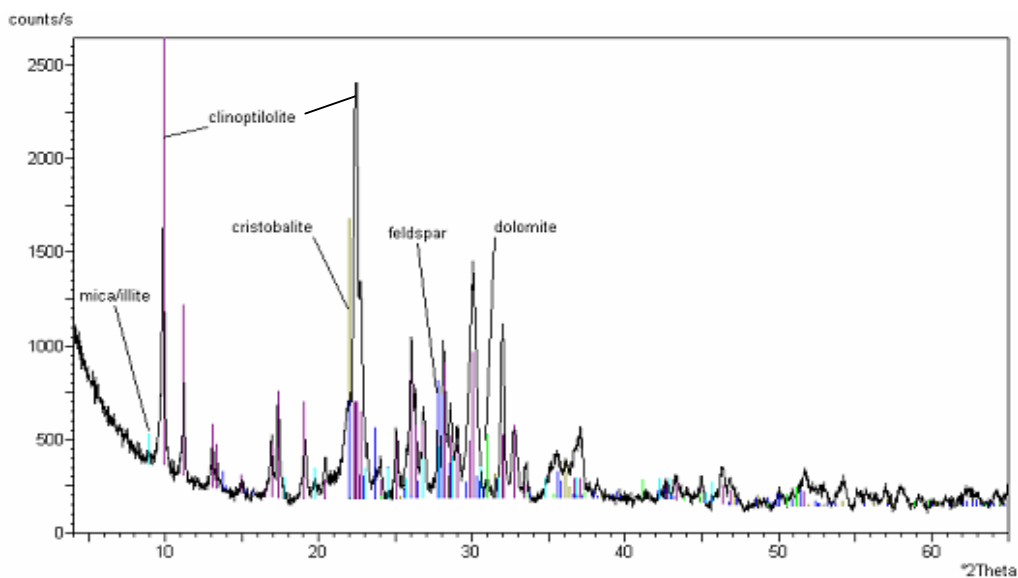
Ιδιότητα	Μονάδες	Τιμή
Χρώμα	-	Ανοιχτό κίτρινο
Ειδική Επιφάνεια BET	m ² /g	29 ± 2
Ειδικός Όγκος Μικροπόρων (Dub. – Rad.)	cm ³ /g	0.012 ± 0.002
Κατανομή Μεγέθους Σωματιδίων (για το κλάσμα με mesh > 170)	μm	Μέγιστα στα 40-50 & 3-5

Το πιο αξιοπρόσεκτο στα αποτελέσματα αυτά είναι οι τιμές της ειδικής επιφάνειας BET (29 m²/g) καθώς και του ειδικού όγκου μικροπόρων (0.012 cm³/g) - όπως προσδιορίστηκαν με βάση τις εξισώσεις BET (A.33, Κεφάλαιο A.6.1) και Dubinin - Radushkevich (A.27, Κεφάλαιο A.5.1) αντίστοιχα - οι οποίες είναι αναπάντεχα χαμηλές για ένα μικροπορώδες υλικό όπως ο κλινοπτιλόλιθος (μεγαλύτερη διάμετρος πόρων : 7.5 Å). Αυτό αποδίδεται στη δυσκολία των μορίων του αζώτου (κινητική διάμετρος 3.64 Å) να διέλθουν στους πόρους του υλικού (κανάλια A, B, C με διαστάσεις 7.5x3.1 Å, 4.6x3.6 Å και 4.7x2.8 Å αντίστοιχα, Κεφάλαιο A.4) αφού λόγω μειωμένης διαχυτότητας - απόρροια της χαμηλής θερμοκρασίας (77 K) στην οποία διεξάγεται η ποροσιμετρία - δεν δύνανται πλέον να υπερνικήσουν τις έντονες στερεοχημικές παρεμποδίσεις από το κρυσταλλικό πλέγμα που ασκούνται μέσω των αντισταθμιστικών κατιόντων.

Η ταυτοποίηση του υλικού καθώς και ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής του σύνθεσης (Πίνακας Γ.2) πραγματοποιήθηκαν μέσω πειραμάτων περίθλασης ακτίνων X (Σχήμα Γ.1).

Πίνακας Γ.2 Ορυκτολογική σύνθεση του ανεπεξέργαστου ορυκτού

Κλινοπιλόλιθος (Clinoptilolite)	Σμεκτίτες (Smectite)	Χαλαζία, Άστριοι, Μίκες, Δολομίτες (Quartz, Feldspar, Mica, Dolomites)
80 – 90 %	< 10 %	<10 %



Σχήμα Γ.1 Φάσμα περίθλασης ακτίνων X του ανεπεξέργαστου κλινοπιλόλιθου

Το πέτρωμα χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα σε κλινοπιλόλιθο (> 85% κ.β.) ενώ οι εμπεριεχόμενες προσμίξεις αποτελούνται κυρίως από άργιλους (οικογένεια Σμεκτίτη), Χαλαζία, Άστριους, Μίκες και Δολομίτες. Τόσο ο χοϊλανδίτης όσο και ο κλινοπιλόλιθος, σαν ισομορφικά ορυκτά, εμφανίζουν παρόμοια φάσματα με χαρακτηριστικές κορυφές στις 9.5° ($\sim 9.3 \text{ \AA}$) και 22.5° ($\sim 3.95 \text{ \AA}$), που προέρχονται από ανακλάσεις στα κρυσταλλικά επίπεδα 020 και 004 αντίστοιχα.

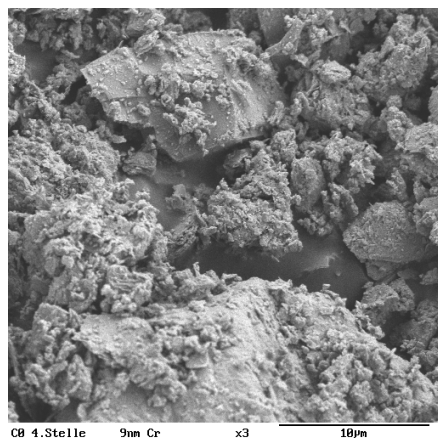
Η διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι για τον κλινοπιλόλιθο η εντονότερη κορυφή παρουσιάζεται στις 22.5° , όπως παρατηρείται και στο Σχήμα Γ.1, σε αντίθεση με τον χοϊλανδίτη που έχει ισχυρότερη κορυφή στις 9.5° ¹³⁷.

Η χημική σύσταση (% κ.β.) του υλικού με βάση το στοιχειώδες κελί (unit cell) αποδίδεται από τον εμπειρικό τύπο $(\text{Na,K})_4(\text{Ca,Mg})[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \times 14\text{H}_2\text{O}$ με βάση τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης (Πίνακας Γ.3).

Πίνακας Γ.3 Χημική σύσταση (XRF) πρωτογενούς ορυκτού

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	LOI	Σύνολο
69.80	11.80	0.17	1.41	1.14	0.76	4.12	1.66	9.14	100.00

Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι η περιεκτικότητα σε νερό προέκυψε θεωρώντας ότι όλη η απώλεια μάζας, όπως προσδιορίζεται από την μέθοδο LOI (Παράρτημα Ε.Ι.4), οφείλεται αποκλειστικά και μόνο στην απομάκρυνση του ενδοκρυσταλλικού ύδατος. Σε αυτό συνηγορεί και το γεγονός ότι παρόμοιες τιμές απώλειας μάζας (από 8 έως 12 % κ.β.) παρατηρήθηκαν επίσης κατά το στάδιο προετοιμασίας (απαέρωση στους 350 °C) των δειγμάτων για τη διεξαγωγή μετρήσεων ποροσιμετρίας αζώτου.



Σχήμα Γ.2 Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM)

Στο Σχήμα Γ.2 απεικονίζεται εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Είναι εμφανές ότι το ορυκτό αποτελείται από μία συσσωμάτωση κρυστάλλων ανομοιογενούς μορφολογίας, των οποίων το μέγεθος κυμαίνεται από δέκατα του µm έως μερικές δεκάδες µm.

1.2 Χαρακτηρισμός εμπλουτισμένων (κατεργασμένων) υλικών

Το ακατέργαστο υλικό μετά τον αρχικό καθαρισμό του (βρασμό με απιονισμένο νερό) που είχε ως επακόλουθο την απομάκρυνση μέρους των προσμίξεων, ξεπέρασε σε καθαρότητα το 93% κ.β., όπως υπολογίστηκε από τα φάσματα περίθλασης. Με στόχο να βελτιωθούν τα πορώδη χαρακτηριστικά του (αύξηση ειδικής επιφάνειας και όγκου πόρων) ο εμπλουτισμένος κλινοπτιλόλιθος υπεβλήθη σε μια σειρά κατεργασιών με οξέα (οξαλικό, φωσφορικό, νιτρικό, θειικό και υδροχλωρικό), άλατα (χλωριούχο αμμώνιο) ή και συνδυασμό των παραπάνω. Διαλύματα βάσεων δεν χρησιμοποιήθηκαν αφού προσβάλλουν αρκετά πιο έντονα το δομικό πλέγμα, σε σχέση με τα αντίστοιχης κανονικότητας οξέα¹³⁸. Από όλες τις προαναφερόμενες κατεργασίες που δοκιμάστηκαν τέσσερις ήταν αυτές που έδωσαν τα καλύτερα αποτελέσματα (Πίνακας Γ.4) αναφορικά με την πορώδη δομή:

- α) επαναλαμβανόμενες εκπλύσεις (τέσσερις) με 0.2 N HCl οξέος
- β) ιοντοεναλλαγές (μία και δύο επαναλήψεις) με διάλυμα 4 M NH₄Cl και
- γ) έκπλυση με 0.25 N HCl οξέος ακολουθούμενη από ιοντοεναλλαγή με διάλυμα 4M NH₄Cl

Πίνακας Γ.4 Ειδικές επιφάνειες BET και όγκοι πόρων

Δείγμα	Κατεργασία	Επιφάνεια BET (N ₂) m ² /g	Ειδ. Όγκος Μικροπόρων (Dub.-Rad.) cm ³ /g	Ολικός Ειδ. Όγκος Πόρων cm ³ /g
C0	Πρωτογενές Ορυκτό	29	0.012	0.087
C134	4M NH ₄ Cl	180	0.096	0.144
C153	0.25 N HCl, 4 M NH ₄ Cl	198	0.100	0.143
C168	2 x 4 M NH ₄ Cl	190	0.110	0.141
C195D	4 x 0.2N HCl	188	0.100	0.134

Με βάση τα στοιχεία του Πίνακα Γ.4, γίνεται φανερό ότι οι κατεργασίες αυτές προκάλεσαν αύξηση της ειδικής επιφάνειας και του όγκου των πόρων σε σχέση με τον ανεπεξέργαστο κλινοπτιλόλιθο. Έτσι η ειδική επιφάνεια σχεδόν εξαπλασιάστηκε, ο ειδικός όγκος μικροπόρων οκταπλασιάστηκε ενώ ο όγκος των μέσο/μάκρο πόρων (υπολογιζόμενος σαν η διαφορά μεταξύ ολικού και όγκου μικροπόρων) περίπου διπλασιάστηκε. Η αύξηση αυτή του όγκου των μέσο/μάκρο πόρων αποδίδεται στη συμβολή από την διάνοιξη κενών περιοχών που σχηματίζονται μεταξύ των

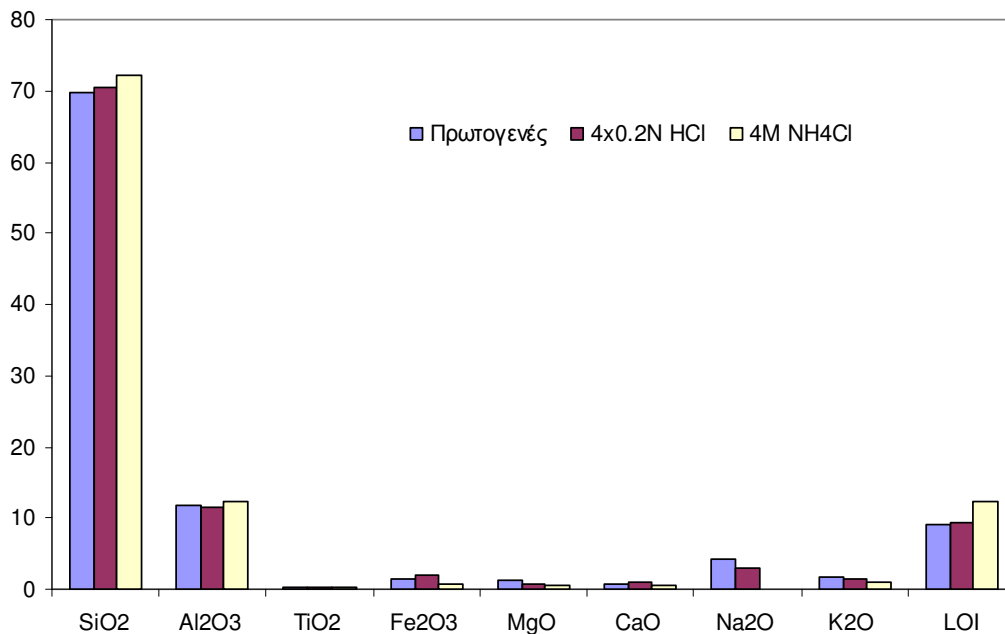
μικροκρυστάλλων (interparticle porosity) και που πριν την κατεργασία δεν ήταν προσβάσιμες λόγω παρεμβολής των διαφόρων προσμίξεων. Οι μεταβολές στα υπόλοιπα πορώδη χαρακτηριστικά σχετίζονται άμεσα με τον τρόπο που αλληλεπιδρούν τόσο το υδροχλωρικό οξύ όσο και το αμμωνιακό άλας με τις δομικές μονάδες (άτομα Si και Al) του ζεόλιθου.

Αναλυτικότερα, ο κλινοπιλόλιθος εκδηλώνει μια ιδιαίτερη «προτίμηση» προς τα κατιόντα NH_4^+ με συνέπεια η ιοντοεναλλαγή με το αντίστοιχο χλωριούχο άλας να μπορεί να πραγματοποιηθεί σε ένα μόνο στάδιο και με σχετικά μεγάλη απόδοση (> 80 %). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να απομακρύνεται μεγάλο μέρος των αρχικώς ευρισκόμενων αντισταθμιστικών ιόντων, όπως γίνεται φανερό και στα αποτελέσματα των στοιχειακών αναλύσεων που παρουσιάζονται στον Πίνακα Γ.5 και σε μορφή ραβδογράμματος στο Σχήμα Γ.3.

Πίνακας Γ.5 Στοιχειακές αναλύσεις ανεπεξέργαστου και κατεργασμένων κλινοπιλόλιθων

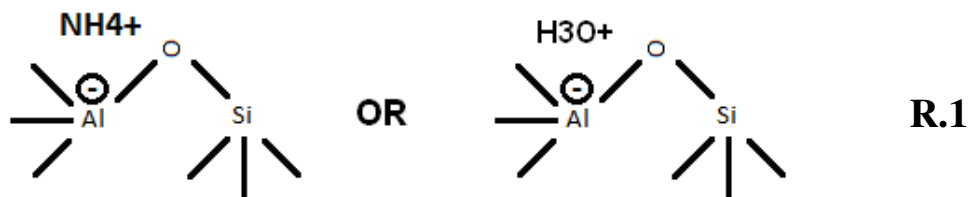
Δείγμα	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	LOI (%)	ΣΥΝΟΛΟ
Πρωτογενές	69.80	11.80	0.17	1.41	1.14	0.76	4.12	1.66	9.14	100.00
4x0.2N HCl	70.40	11.65	0.26	2.02	0.7	1.08	3.03	1.44	9.42	100.00
NH ₄ Cl 4M	72.15	12.26	0.13	0.82	0.60	0.52	0.11	1.02	12.39	100.00

Η εκλεκτικότητα αυτή οφείλεται αφενός στο μικρό μέγεθος των ενυδατωμένων ιόντων NH_4^+ ($\sim 3.3 \text{ \AA}$) που τους επιτρέπει να διέλθουν στο πορώδες δίκτυο με σχετική ευκολία και αφετέρου στην ανάπτυξη τόσο ιοντικών δεσμών με τα παρακείμενα άτομα όσο και δεσμών υδρογόνου με τα μόρια νερού του πλέγματος.

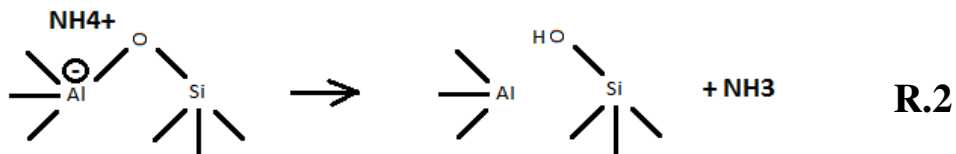


Σχήμα Γ.3 Στοιχειακές αναλύσεις ανεπεξέργαστου και κατεργασμένων κλινοπιλόλιθων

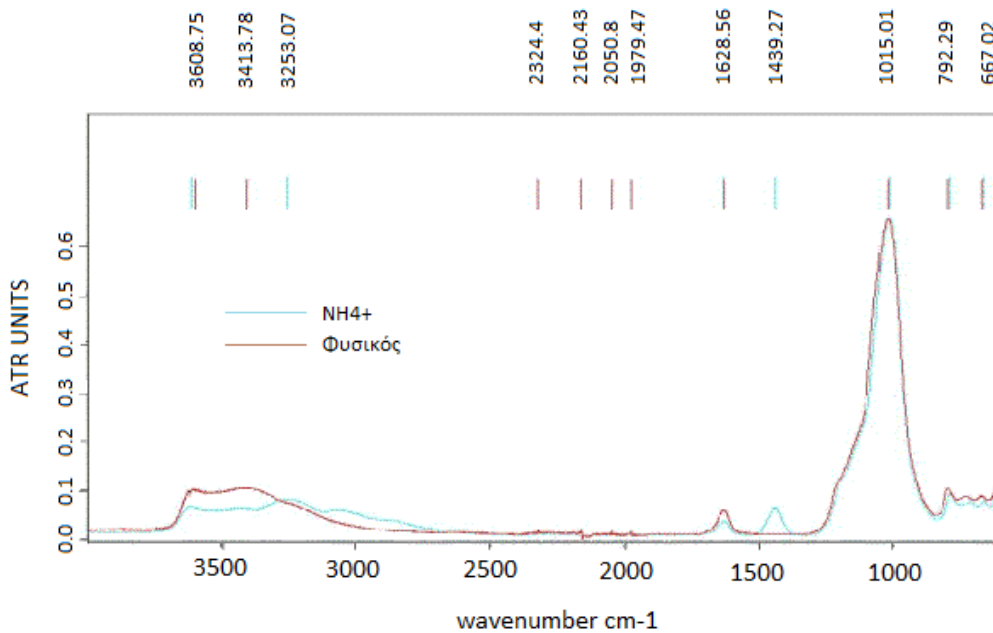
Ειδικότερα οι σιλανομάδες που γειτονεύουν με τρισθενή άτομα αργιλίου είναι ιδιαίτερος δραστικές, δημιουργώντας έτσι ηλεκτροστατικά πεδία που ελκύουν ιόντα NH_4^+ και πιθανώς μόρια νερού¹³⁹, όπως φαίνεται στην «αντίδραση» R.1.



Επίσης, στους τρεις τύπους καναλιών (A, B και C, κεφάλαιο A.4) του κλινοπιλόλιθου εμπεριέχονται και μόρια νερού με τα οποία τα αμμωνιακά κατιόντα σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου¹³⁴. Η θέρμανση αυτών των αμμωνιακών μορφών υπό κενό ή παρουσία αέρα, βάσει της αντίδρασης R.2:



οδηγεί στην απελευθέρωση αμμωνίας και στη δημιουργία σιλανοϋδροξυλομάδων που, αν και πολικές, παράγουν ωστόσο ασθενέστερα ηλεκτροστατικά πεδία σε σχέση με τον πρωτογενή ζεόλιθο¹⁴⁰. Η παραπάνω αντίδραση λαμβάνει χώρα μετά τους 200 °C ενώ πλήρης απομάκρυνση των αμμωνιακών επιτυγχάνεται περίπου στους 500 °C. Συνεπώς η αύξηση της ειδικής επιφάνειας και του όγκου μικροπόρων αποδίδεται τόσο στην απομάκρυνση της πλειονότητας των αρχικώς ευρισκόμενων αντισταθμιστικών κατιόντων όσο και της αλλαγής της κατανομής των εναπομείναντων μέσα στο πορώδες πλέγμα με αποτέλεσμα το δίκτυο του κλινοπιτλόλιθου να γίνεται πλέον εύκολα προσβάσιμο από τα μόρια του αζώτου ακόμα και στις χαμηλές θερμοκρασίες που επικρατούν στην ποροσιμετρία. Φάσματα FTIR ελήφθησαν τόσο για το φυσικό όσο και για τον NH_4^+ κλινοπιτλόλιθο και απεικονίζονται σε υπέρθεση στο Σχήμα Γ.4.



Σχήμα Γ.4 Φάσματα FTIR φυσικού και NH_4^+ κλινοπιτλόλιθου

Γενικά σε ένα FTIR φάσμα ζεολίθου μπορούμε να διακρίνουμε τις εξής περιοχές¹³⁷:

I) Περιοχή 1300-700 cm^{-1} . Οι παρατηρούμενες κορυφές είναι οι εντονότερες και είναι αποτέλεσμα δονήσεων των ατόμων που συμμετέχουν στους δεσμούς Si-O-Si και Si-O-Al των δομικών τετραέδρων (TO_4 , όπου T = $^{\text{IV}}\text{Si}$ ή $^{\text{IV}}\text{Al}$). Ειδικότερα η κορυφή στα 1080 cm^{-1} οφείλεται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των δεσμών T-O ενώ η κορυφή στα 790 cm^{-1} στις αντίστοιχες συμμετρικές¹⁴¹.

II) Περιοχή 420-500 cm^{-1} όπου αντιστοιχεί στις δονήσεις κάμψης των προαναφερόμενων δεσμών.

III) Περιοχή 3700 – 1600 cm^{-1} όπου εμφανίζονται τρεις κορυφές χαρακτηριστικές της παρουσίας νερού ως ακολούθως : α) στα 3444 cm^{-1} που σχετίζονται με τους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ υδροξυλίων και ιόντων οξυγόνου των δομικών τετραέδρων, β) στα 3626 cm^{-1} για τις δονήσεις έκτασης των δεσμών O-H των υδροξυλίων και γ) στα 1637 cm^{-1} για τις δονήσεις κάμψης των μορίων του νερού.

IV) Περιοχή 500-700 cm^{-1} οι κορυφές της οποίας αποδίδονται σε δονήσεις του πλέγματος και δεν εξαρτώνται από την φύση των αντισταθμιστικών κατιόντων ή το λόγο Si/Al του υλικού^{128,137}.

Με βάση τα παραπάνω και από τη σύγκριση των δύο φασμάτων προκύπτουν οι εξής βασικές παρατηρήσεις:

I) Πιστοποιείται η ύπαρξη των αμμωνιακών μέσω των κορυφών στα 3253 και 1439 cm^{-1} , χαρακτηριστικές των δονήσεων έκτασης και κάμψης αντίστοιχα του δεσμού N-H, που εμφανίζονται στο φάσμα του NH_4^+ - κλινοπιλόλιθου.

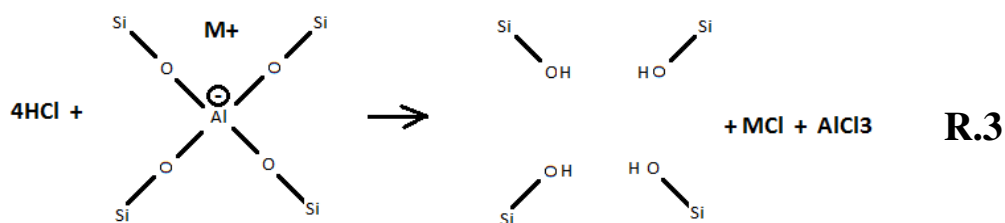
II) Επιβεβαιώνεται η μειωμένη ποσότητα νερού που εμπεριέχουν οι NH_4^+ κλινοπιλόλιθοι μέσω της μείωσης των εντάσεων των τριών κορυφών στην περιοχή 3700 – 1600 cm^{-1} ¹³⁴ και τέλος

III) Δεν διαπιστώνεται κάποια αξιοσημείωτη παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος καθώς οι κορυφές στην περιοχή 1300-600 cm^{-1} παραμένουν ουσιαστικά αμετάβλητες στα δύο φάσματα.

Η συγκέντρωση των αμμωνιακών στο επεξεργασμένο στερεό προσδιορίστηκε με την μέθοδο Kjeldalh (Παράρτημα E.I.5, παράγραφος 3) και βρέθηκε ίση με 182 $\text{meq} / 100 \text{ g}$ δείγματος ή 4.73 % κ.β. (εκφρασμένη σαν $[\text{NH}_4^+]_2\text{O}$). Το ότι δεν χρησιμοποιήθηκε ανάλυση φθορισμού ακτίνων X (XRF) οφείλεται στο γεγονός ότι

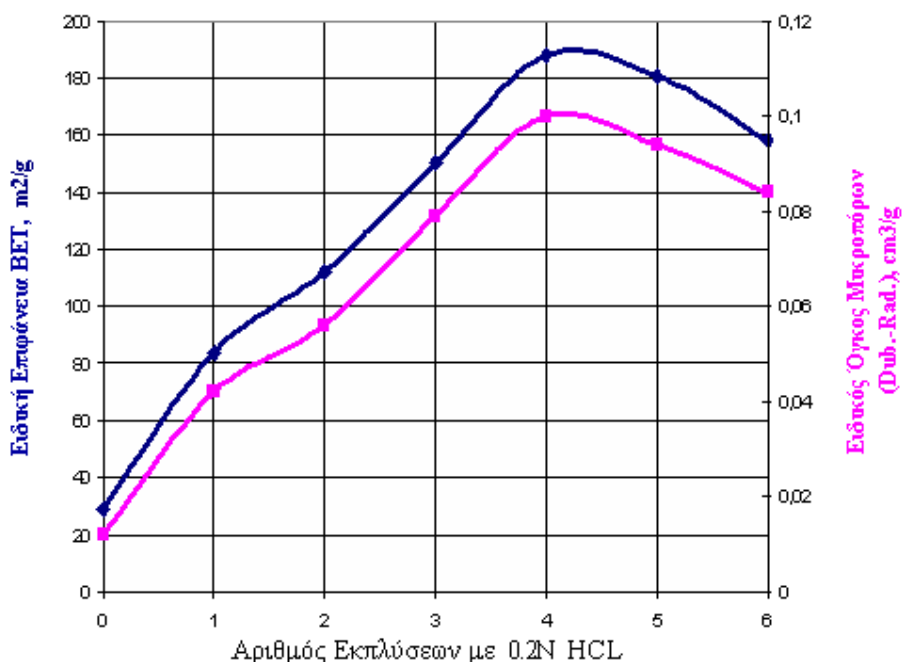
στις υψηλές θερμοκρασίες της σύντηξης (1100 °C) – απαραίτητο στάδιο προετοιμασίας για την ανάλυση XRF – τα ιόντα NH_4^+ διασπώνται σε αμμωνία (με βάση την αντίδραση R.2) με αποτέλεσμα η συγκεκριμένη μέθοδος να μην μπορεί να ανιχνεύσει τα άτομα αζώτου. Για να διαπιστωθεί ο βαθμός υποκατάστασης των κατιόντων από τα ιόντα NH_4^+ χρειάζεται να είναι γνωστή η ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα (Cation Exchange Capacity, CEC) του κλινοπτιλόλιθου, που εκφράζει την συνολική ποσότητα των κατιόντων του πλέγματος που μπορούν να ιοντοεναλλαχθούν. Αυτή μπορεί να βρεθεί είτε πειραματικά με διάφορες μεθόδους (στην παρούσα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του οξικού αμμωνίου, Παράρτημα E.1.5) είτε θεωρητικά από την στοιχειακή ανάλυση μέσω του αριθμού των ατόμων αργιλίου (αναλυτική περιγραφή του θεωρητικού τρόπου δίνεται σε επόμενη παράγραφο). Η έκταση της ιοντοεναλλαγής για τα ιόντα NH_4^+ υπολογίστηκε σε 0.92 % (CEC = 198 meq / 100 g δείγματος) με βάση την πειραματική προσέγγιση ή 0.80 % (CEC = 227 meq / 100 g δείγματος) με βάση την θεωρητική προσέγγιση.

Από την άλλη πλευρά, οι κατεργασίες με HCl προσφέρουν μια αυξημένη υδροφοβικότητα στον κλινοπτιλόλιθο που προκαλείται από την απαργιλίωση του ζεόλιθου σύμφωνα με την αντίδραση R.3¹⁴⁰:



που συνοδεύεται από παράλληλη απώλεια κρυσταλλικότητας. Στο στάδιο της απαέρωσης οι υδροξυλομάδες διασπώνται και σχηματίζονται δύο δεσμοί Si-O-Si. Όσο πιο πυκνό είναι το οξύ τόσο πιο έντονη είναι η απαργιλίωση που υφίσταται το υλικό και κατά συνέπεια μεγαλύτερη και η παραμόρφωση που παρατηρείται στον κρύσταλλο. Για παράδειγμα, βάσει των στοιχειακών αναλύσεων, ο λόγος Si/Al από 5.0 που είναι περίπου για τον ανεπεξέργαστο ζεόλιθο γίνεται 5.3 και 15.9 για κατεργασίες με 0.5N και 5N HCl αντίστοιχα. Παραταύτα, η χρήση HCl 0.2N, ενώ

αυξάνει την υδρόφοβη συμπεριφορά, δεν επηρεάζει ιδιαίτερα τη δομή του υλικού (όπως διαπιστώνεται από τα φάσματα περίθλασης ακτίνων Χ που παρατίθενται παρακάτω) ταυτόχρονα δε έχει το πλεονέκτημα ότι με επαναλαμβανόμενες εκπλύσεις μπορούν να βελτιωθούν τα πορώδη χαρακτηριστικά του υλικού. Αυτό γίνεται ολοφάνερο από το Σχήμα Γ.5 όπου απεικονίζεται η μεταβολή της ειδικής επιφάνειας BET και του ειδικού όγκου μικροπόρων συναρτήσει του αριθμού εκπλύσεων με 0.2 N HCl.



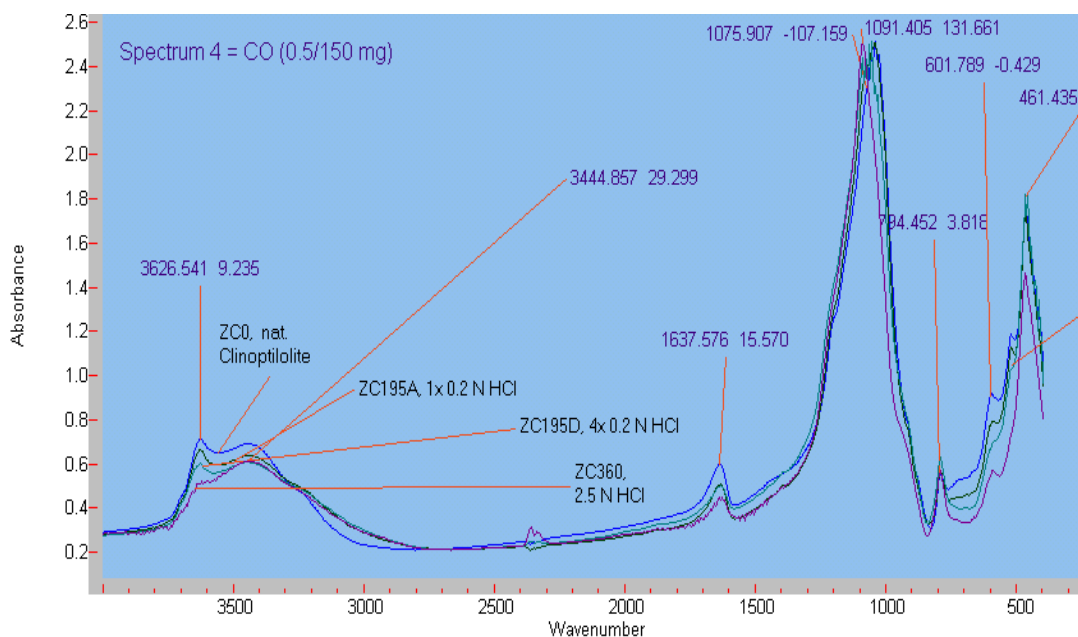
Σχήμα Γ.5 Διάγραμμα ειδικής επιφάνειας BET κλινοπιτόλιθου σε συνάρτηση με τον αριθμό κατεργασιών με 0.2 N HCl

Το μέγιστο και για τις δύο παραμέτρους παρουσιάζεται στις τέσσερις εκπλύσεις και ήταν ο λόγος για τον οποίο επιλέχθηκε ο συγκεκριμένος αριθμός κατεργασιών που περιγράφεται και στο πειραματικό μέρος. Η περαιτέρω μείωση της ειδικής επιφάνειας και του όγκου μικροπόρων οφείλεται πιθανώς στο γεγονός ότι η συνεχόμενη απαργιλίωση οδηγεί σε μερική αποδόμηση του πορώδους δικτύου. Στο Σχήμα Γ.6 παρατίθενται τα FTIR φάσματα τόσο για το φυσικό κλινοπιτόλιθο όσο και για δείγματα που έχουν επεξεργαστεί με HCl. Από το Σχήμα αυτό μπορούν να συναχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα:

I) Η μείωση που παρατηρείται στις εντάσεις των κορυφών στην περιοχή 3700 -1600 cm^{-1} αποδίδεται στη μείωση του περιεχόμενου νερού και κατά συνέπεια στην αύξηση του υδρόφοβου χαρακτήρα του κλινοπτιλόλιθου.

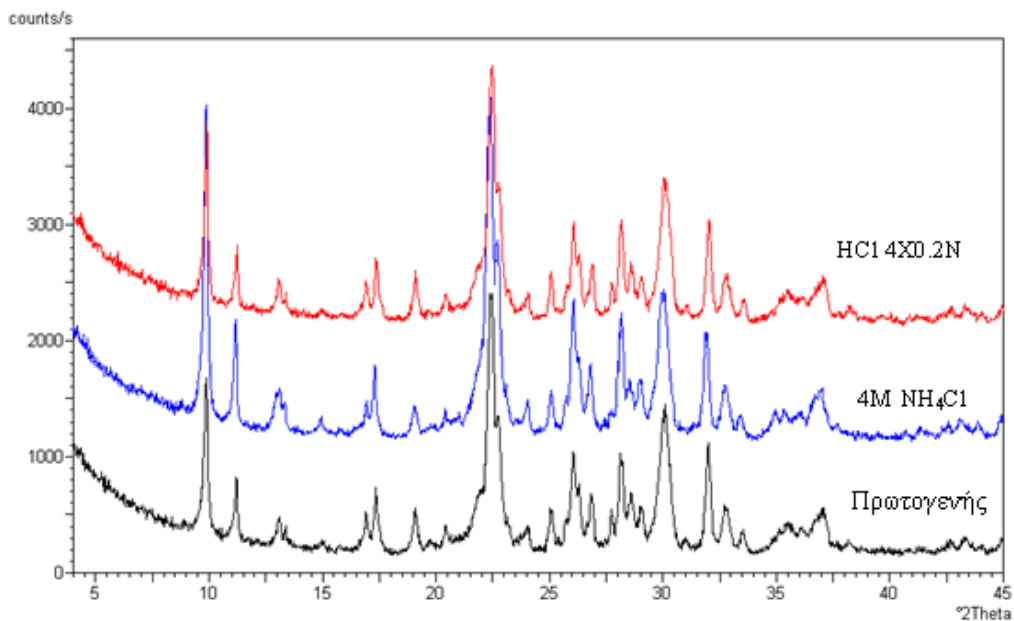
II) Οι κορυφές στην περιοχή 1300-700 cm^{-1} παρουσιάζουν μία μετατόπιση προς τα αριστερά (ήτοι προς μικρότερα μήκη κύματος) καθώς η κατεργασία με το HCl γίνεται εντονότερη (είτε λόγω αύξησης του αριθμού των εκπλύσεων είτε λόγω αύξησης της συγκέντρωσης του διαλύματος). Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, όσο εντονότερη γίνεται η κατεργασία με το HCl τόσο πιο μεγάλη είναι και η απαργιλίωση που υφίσταται ο κλινοπτιλόλιθος. Με αυτόν τον τρόπο μειώνεται ο αριθμός των δεσμών O-Al στα δομικά τετράεδρα και αυξάνεται αντίστοιχα ο αριθμός των δεσμών O-Si οι οποίοι είναι ισχυρότεροι και άρα απαιτούν ακτινοβολία μεγαλύτερης ενέργειας για να διεγερθούν.

III) Οι κορυφές στην περιοχή 700 – 400 cm^{-1} δεν εμφανίζουν κάποια μετατόπιση. Η έντασή τους όμως αυξάνει σε σχέση με την δριμύτητα της κατεργασίας. Οι κορυφές αυτές οφείλονται στις δονήσεις των τετραμελών και πενταμελών δακτυλίων των δευτεροταγών δομικών ομάδων. Με την απαργιλίωση οι δακτύλιοι αυτοί γίνονται περισσότερο «ομοιόμορφοι» και άρα πιθανώς συντονίζονται σε μεγαλύτερο βαθμό στα συγκεκριμένα μήκη κύματος¹⁴².



Σχήμα Γ.6 Φάσματα IR για τον φυσικό και για διάφορους κατεργασμένους με HCl κλινοπτιλόλιθους

Εν κατακλείδι, τόσο για τις κατεργασίες με το διάλυμα 0.2 N HCl όσο και για τις ιοντοεναλλαγές με το διάλυμα 4 M NH_4^+Cl γίνεται φανερό, με βάση τα φάσματα υπέρυθρου, ότι δεν παρατηρείται κάποια ουσιαστική αλλοίωση της κρυσταλλικής δομής. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται επίσης από τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X που ελήφθησαν από τα υλικά που υπέστησαν τις παραπάνω κατεργασίες (Σχήμα Γ.7 και Πίνακας Γ.6).



Σχήμα Γ.7 Συγκριτικά φάσματα περίθλασης ακτίνων X μεταξύ ανεπεξέργαστου και κατεργασμένων κλινοπιλόλιθων (Τα φάσματα έχουν μετατοπιστεί κατά 1000 μονάδες για λόγους ευκρίνειας)

Πίνακας Γ.6 Δομικές παράμετροι (XRD) του φυσικού και των κατεργασμένων κλινοπιλόλιθων

Δείγμα	Παράμετροι Στοιχειώδους Κελίου				
	a (nm)	b (nm)	c (nm)	β °	V (nm ³)
Πρωτογενές	1.762	1.791	0.739	116.25	2.091
HCl 4X0.2N	1.765	1.800	0.739	116.25	2.105
NH ₄ Cl 4M	1.768	1.804	0.740	116.07	2.121

Επίσης γίνεται φανερό ότι με τις προαναφερόμενες μεθόδους «καθαρισμού» επιτυγχάνεται μια αύξηση του μικροπορώδους που οφείλεται αφενός στην απομάκρυνση των κατιόντων που παρεμπόδιζαν την διέλευση των μορίων του αζώτου (για την θερμοκρασία των 77K) μέσα από το πορώδες δίκτυο του υλικού και αφετέρου στις ενδοκρυσταλλικές διόδους που δημιουργούνται από την απομάκρυνση των ατόμων αργιλίου (τουλάχιστον για τις κατεργασίες με το HCl)¹²⁶.

Τέλος οι NH_4^+ κλινοπτιλόλιθοι διαθέτουν το πλεονέκτημα ότι μπορούν να υποβληθούν σε περαιτέρω ιοντοεναλλαγές στερεάς κατάστασης (solid state ion exchange, SSIE) με διαφορετικά κατιόντα, καθιστώντας την επιλογή αυτή από οικολογικής και οικονομικής απόψεως ελκυστικότερη. Τουναντίον, τα υλικά που κατεργάστηκαν με HCl εκδηλώνουν αυξημένη υδροφοβικότητα. Η τελευταία ιδιότητα είναι ιδιαίτερης σπουδαιότητας για ένα ροφητικό υλικό το οποίο πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σε μια διεργασία ρόφησης εμπλουτισμού του φυσικού αερίου, έτσι ώστε να μπορέσει να αντεπεξέλθει στην τυπική συγκέντρωση νερού (100 kg/Mm³ STP) που θα υπάρχει στην τροφοδοσία. Αυτή ήταν άλλωστε και η αιτία που τελικά επιλέχθηκαν για να υποβληθούν σε ιοντοεναλλαγή τα δείγματα που κατεργάστηκαν με την μέθοδο των τεσσάρων διαδοχικών εκπλύσεων με 0.2 N HCl.

1.3 Χαρακτηρισμός ιοντοεναλλαγμένων μορφών

Επειδή ο φυσικός κλινοπτιλόλιθος περιέχει πλήθος ιόντων (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+}), κρίθηκε επιβεβλημένη η δημιουργία μορφών που να περιέχουν ένα μόνο κατιόν, ώστε να καταστεί έτσι δυνατή η διερεύνηση της επίδρασης που αυτά έχουν στις ροφητικές ιδιότητες του υλικού. Αυτό πραγματοποιήθηκε μέσω ιοντοεναλλαγών, όπως αναφέρθηκε και πρωτύτερα, στο υλικό που υπέστη κατεργασία τεσσάρων διαδοχικών εκπλύσεων με 0.2N HCl. Η έκταση της ιοντοεναλλαγής επηρεάζεται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία, ο χρόνος, η συγκέντρωση και το pH των διαλυμάτων, το είδος του κατιόντος καθώς και η κοκκομετρία του υλικού. Οι ακριβείς συνθήκες που τελικά επιλέχθηκαν (μετά από πλήθος δοκιμών) για την συγκεκριμένη διαδικασία περιγράφονται με λεπτομέρεια στο Πειραματικό Μέρος

(Κεφάλαιο Β.1.2) και αποτελούν ένα συγκερασμό, μια χρυσή τομή μεταξύ χρονικής διάρκειας και «αποτελεσματικότητας» της ιοντοεναλλαγής. Εκτός από τον καθορισμό των πειραματικών συνθηκών, βάρος δόθηκε και στον έλεγχο της επαναληπτικότητας της μεθόδου. Έτσι για πολλά κατιόντα οι ιοντοεναλλαγές επαναλήφθηκαν αρκετές φορές (από τρεις έως πέντε) στις επιλεγμένες συνθήκες ώστε να διαπιστωθεί αν υπάρχει επαναληπτικότητα. Τα αποτελέσματα των στοιχειακών αναλύσεων έδειξαν αμελητέα διακύμανση, της τάξης του 1.5-2%. Ενδεικτικά παρουσιάζονται (Πίνακας Γ.7 και Σχήμα Γ.8) μόνο τα αποτελέσματα της ιοντοεναλλαγής με Κάλιο, η οποία επαναλήφθηκε πέντε φορές για τις ακόλουθες συνθήκες: χρόνος κατεργασίας = 30 h, διάλυμα KCl 1N, θερμοκρασία = 90 °C.

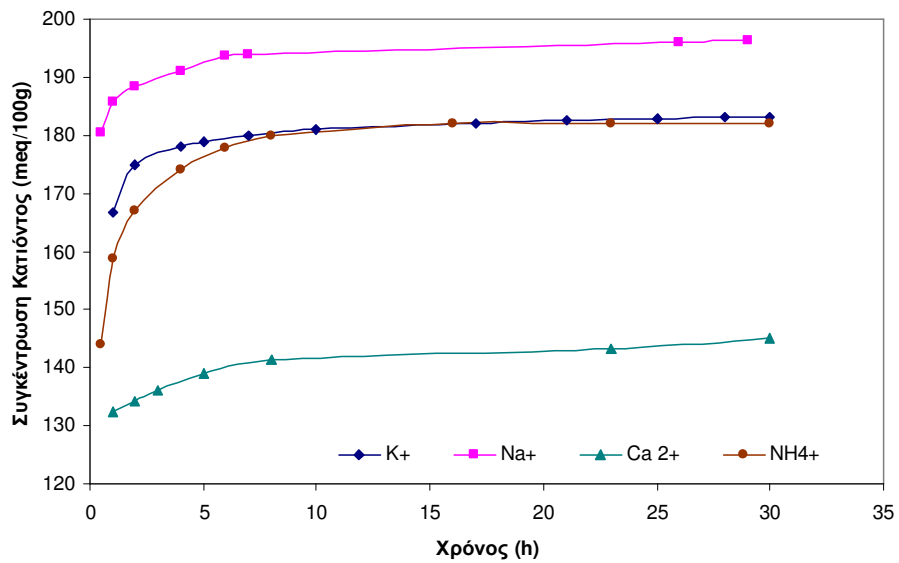
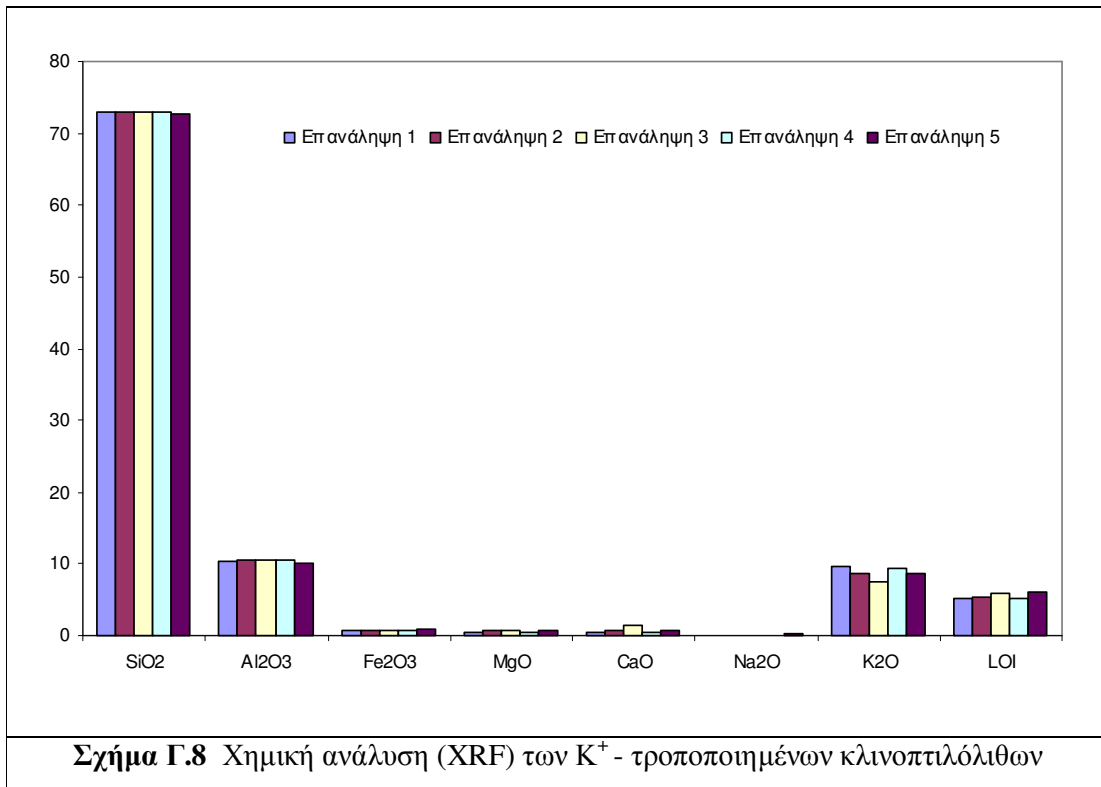
Πίνακας Γ.7 Χημική ανάλυση (XRF) των K⁺ - τροποποιημένων κλινοπτιλόλιθων
(όλες οι τιμές παρουσιάζουν απόκλιση ±1.5%)

Δείγμα	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	LOI (%)	Σύνολο
Επανάληψη 1	73.05	10.28	0.12	0.77	0.48	0.37	0.11	9.67	5.15	100.00
Επανάληψη 2	72.96	10.46	0.12	0.78	0.62	0.70	0.12	8.74	5.50	100.00
Επανάληψη 3	73.04	10.67	0.13	0.76	0.68	1.31	0.10	7.55	5.76	100.00
Επανάληψη 4	72.96	10.54	0.13	0.74	0.52	0.42	0.12	9.49	5.09	100.00
Επανάληψη 5	72.67	10.07	0.13	0.85	0.60	0.70	0.12	8.69	6.17	100.00

Για όλες τις ιοντοεναλλαγές που πραγματοποιήθηκαν, σαν γενικές παρατηρήσεις αναφέρονται τα κάτωθι:

- α) Ο χρόνος της ιοντοεναλλαγής δεν ξεπέρασε το διάστημα των 30 ωρών
- β) Καμία ιοντοεναλλαγή για τα εξεταζόμενα ιόντα και για τις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων δεν πραγματοποιήθηκε κατά 100% και
- γ) Τα μονοσθενή κατιόντα παρουσίασαν μεγαλύτερη ευκολία στην ιοντοεναλλαγή, με εξαίρεση το λίθιο, από ό,τι τα δισθενή.

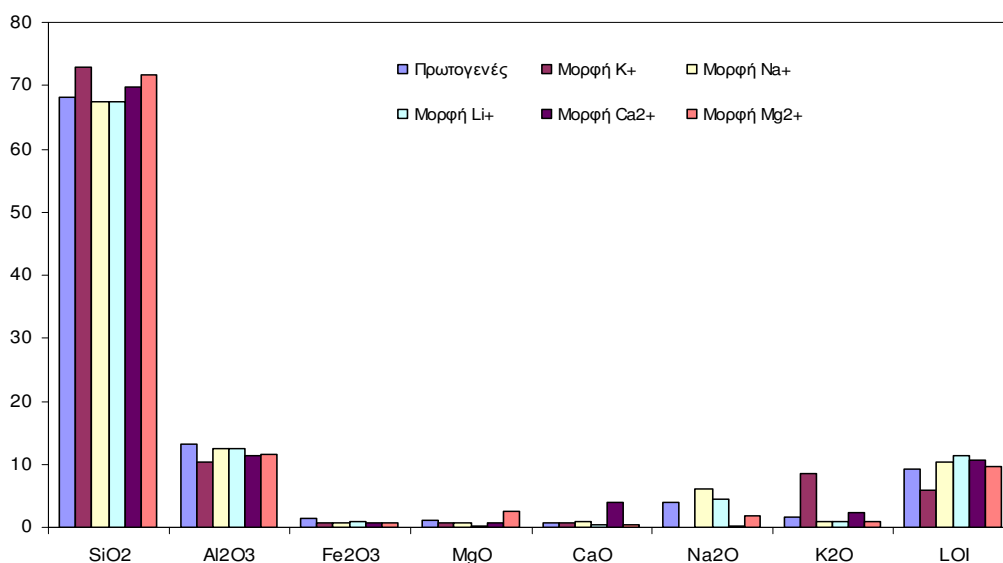
Έτσι, η επιλογή του χρόνου κατεργασίας δεν ήταν τυχαία αλλά προέκυψε από την παρακολούθηση της κινητικής των ιοντοεναλλαγών (Σχήμα Γ.9). Από το σχήμα αυτό γίνεται φανερό ότι οι όλες ιοντοεναλλαγές είχαν σχεδόν ολοκληρωθεί στο πλαίσιο των 30 h.



Η χημική σύσταση των διαφόρων μορφών κλινοπιλόλιθων που προέκυψαν μετά το πέρας των ιοντοεναλλαγών παρουσιάζεται στον Πίνακα Γ.8 και στο Σχήμα Γ.10.

Πίνακας Γ.8 Χημική ανάλυση (XRF) του φυσικού και των ιοντοεναλλαγμένων κλινοπιλόλιθων (όλες οι τιμές παρουσιάζουν απόκλιση $\pm 1.5-2\%$)

Δείγμα	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	LOI (%)	Σύνολο
Πρωτογενές	69.80	11.80	0.17	1.41	1.14	0.76	4.12	1.66	9.14	100.00
Μορφή K ⁺	72.81	10.39	0.12	0.77	0.60	0.77	0.11	8.63	5.80	100.00
Μορφή Na ⁺	67.56	12.48	0.19	0.81	0.64	0.84	6.07	0.95	10.46	100.00
Μορφή Li ⁺	67.43	12.62	0.2	0.91	0.29	0.36	4.54	1.02	11.47	98.84
Μορφή Ca ²⁺	69.82	11.39	0.12	0.77	0.62	4.11	0.17	2.39	10.62	100.00
Μορφή Mg ²⁺	71.8	11.52	0.18	0.77	2.65	0.46	1.93	1.06	9.63	100.00
Μορφή Cu ²⁺	69.25	11.20	0.12	0.77	0.35	0.70	1.13	0.75	10.27	100.00
CuO (%) =	5.46									



Σχήμα Γ.10 Χημική ανάλυση (XRF) του φυσικού και των ιοντοεναλλαγμένων κλινοπιλόλιθων

Από τα παραπάνω δεδομένα μπορούν να προσδιοριστούν στοιχεία όπως η έκταση της ιοντοεναλλαγής, η χωρητικότητα ιοντοεναλλαγής (cation exchange capacity CEC)

καθώς και το σφάλμα ισοζυγίου φορτίου (charge balance error), τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα Γ.9.

Πίνακας Γ.9 Στοιχεία ιοντοεναλλαγής (XRF) των τροποποιημένων κλινοπιτλόλιθων

Δείγμα	Si:Al	CEC (meq/100g)	Έκταση Ιοντοεναλλαγής %	Έλλειμμα Φορτίου %
Μορφή K^+	5.95	213	86.0	-14.6
Μορφή NH_4^+	5.63	227	80.0	-12.5
Μορφή Na^+	4.60	255	77.0	-9.00
Μορφή Li^+	4.54	259	30.0	-5.37
Μορφή Ca^{2+}	5.21	233	63.0	-0.40
Μορφή Cu^{2+}	5.30	232	60.0	-1.34
Μορφή Mg^{2+}	5.30	236	56.0	1.17

Η «θεωρητική» χωρητικότητα ιοντοεναλλαγής, εκφρασμένη ως γραμμοϊσοδύναμα ανά 100 γραμμάρια υλικού (ή εναλλακτικά ανά γραμμάριο), μπορεί να υπολογιστεί με δύο τρόπους:

α) από το άθροισμα των ιόντων Al^{3+} και Fe^{3+} που υπάρχουν στο στερεό, αφού η παρουσία κάθε ενός τέτοιου ατόμου δημιουργεί περίσσεια ενός αρνητικού φορτίου που πρέπει να αντισταθμιστεί από κάποιο κατιόν έτσι ώστε το υλικό να παραμένει ηλεκτρικώς ουδέτερο,

β) από το άθροισμα των γραμμοϊσοδύναμων όλων των αντισταθμιστικών κατιόντων που υπάρχουν στον κλινοπιτλόλιθο.

Το σφάλμα ισοζυγίου φορτίου ορίζεται ως η διαφορά αυτών των δύο τιμών. Τέλος, το πηλίκο των γραμμοϊσοδύναμων του κατιόντος με το οποίο πραγματοποιήθηκε η ιοντοεναλλαγή προς την συνολική δυναμικότητα ιοντοεναλλαγής αντιπροσωπεύει και την έκταση της ιοντοεναλλαγής. Η έκταση της ιοντοεναλλαγής για κάποιο κατιόν αποτελεί ορισμό της εκλεκτικότητας του υλικού ως προς το κατιόν αυτό. Από τα δεδομένα του Πίνακα Γ.9 προκύπτει ότι η εκλεκτικότητα του κλινοπιτλόλιθου ως προς τα κατιόντα που δοκιμάστηκαν ακολουθεί τη σειρά $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Cu^{2+} > Mg^{2+} > Li^+$, η οποία συμφωνεί με τα βιβλιογραφικά δεδομένα^{125,143,144,145}. Η μη επίτευξη πλήρους ιοντοεναλλαγής σε καμμία από τις εξεταζόμενες περιπτώσεις

μπορεί να οφείλεται σε αρκετούς λόγους με επικρατέστερους τους παρακάτω : α) η ιοντική ισχύς του διαλύματος ιοντοεναλλαγής είναι ανεπαρκής για να υποκατασταθούν κάποια από τα κατιόντα που είναι ισχυρώς προσροφημένα στο πλέγμα και β) το μέγεθος και η θέση ορισμένων κατιόντων είναι τέτοια που δεν τους επιτρέπεται η έξοδος από το κρυσταλλικό δίκτυο. Μια μερική εξήγηση, που σχετίζεται με το μέγεθος των κατιόντων, μπορεί να δοθεί αν ληφθεί υπόψη η ακτίνα ενυδάτωσης των υπό εξέταση κατιόντων καθώς και η ισχύς με την οποία τα μόρια του νερού προσκολλούνται πάνω σε αυτά.

Ο Πίνακας Γ.10 παραθέτει τις ιοντικές ακτίνες, τις ακτίνες ενυδάτωσης καθώς και τις θερμότητες ενυδάτωσης για το K^+ , NH_4^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} και Mg^{2+} ^{146,147,148}.

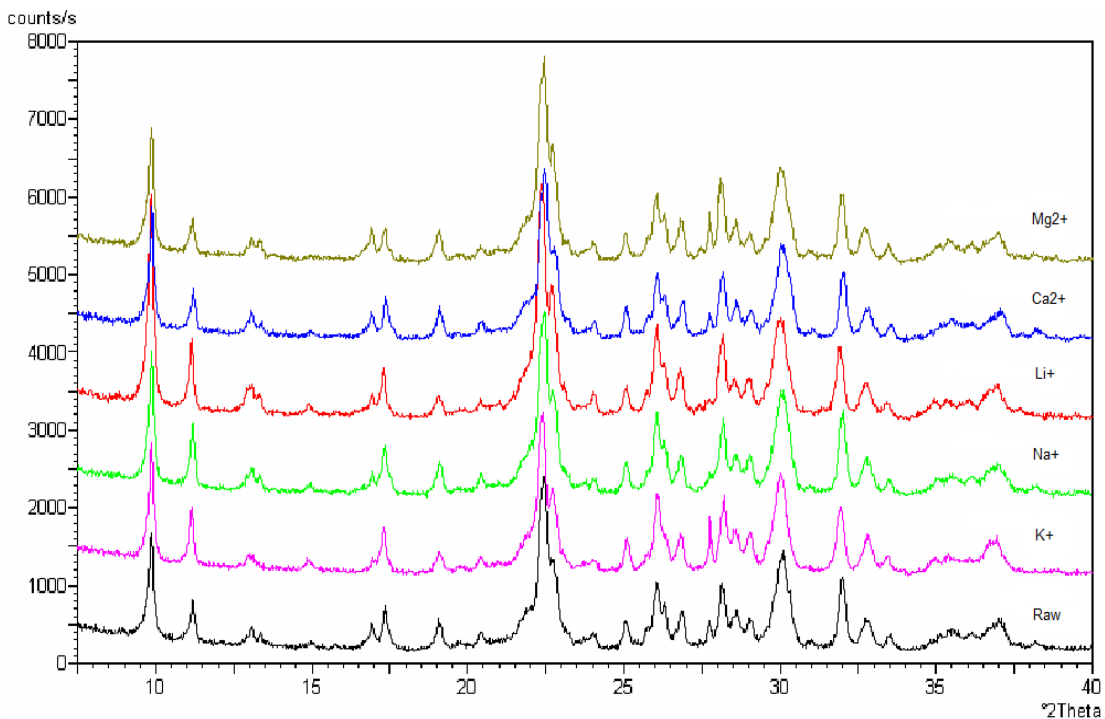
Πίνακας Γ.10 Ακτίνες και θερμότητες ενυδάτωσης για τα κατιόντα K^+ , NH_4^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} και Mg^{2+} (25 °C, 1 bar)

Κατιόν	Ιοντική Ακτίνα (Å)	Ακτίνα Ενυδάτωσης (Å)	Θερμότητα Ενυδάτωσης (kcal/mol)
K^+	1.33	3.32	79
NH_4^+	1.48	3.33	-
Na^+	0.97	3.57	97
Li^+	0.68	3.82	124
Ca^{2+}	0.99	4.12	373
Cu^{2+}	0.87	4.19	502
Mg^{2+}	0.66	4.27	459

Όπως φαίνεται από τον παρακάτω πίνακα υπάρχει μια αντίστροφη σχέση μεταξύ της ακτίνας ενυδάτωσης και της ιοντικής ακτίνας. Επίσης είναι φανερό ότι τα μονοσθενή ιόντα συνδέονται ασθενέστερα (όπως προκύπτει από τις θερμότητες ενυδάτωσης) με τα μόρια νερού σε σχέση με τα δισθενή. Αν και ο πίνακας αφορά τιμές για θερμοκρασία 25 °C, η τάση αυτή αναμένεται να ισχύει και για τους 90 °C, θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι ιοντοεναλλαγές.

Συνεπώς τα μονοσθενή ιόντα, με λιγότερα και χαλαρότερα συνδεδεμένα μόρια νερού, είναι στην πραγματικότητα μικρότερα και πιο ευκίνητα από ό,τι τα δισθενή. Τέλος, το γεγονός ότι τα δισθενή κατιόντα κινούνται με δυσκολία στο

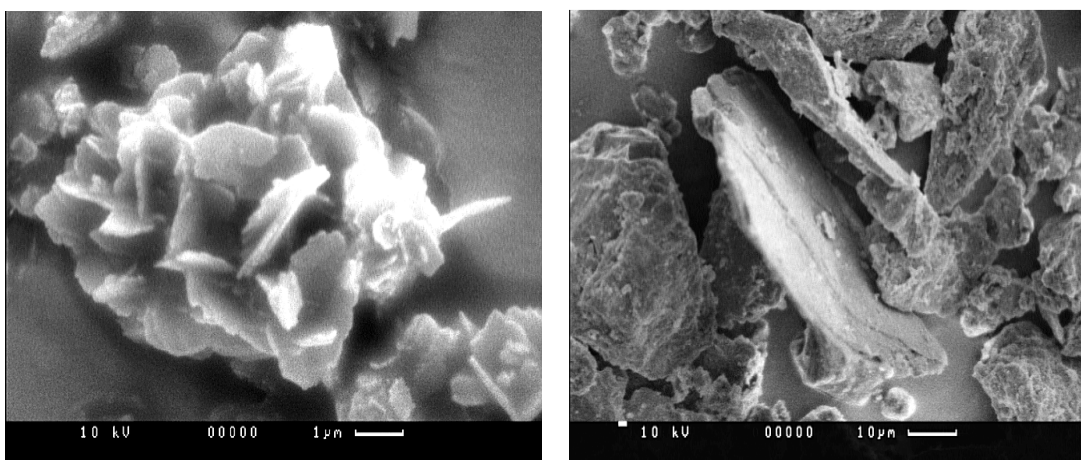
πορώδες πλέγμα, γίνεται ακόμα πιο κατανοητό αν ληφθεί υπ' όψιν ότι το μέγεθος της ακτίνας ενυδάτωσής είναι συγκρίσιμο με τις αντίστοιχες διαστάσεις ($3.0 \times 7.6 \text{ \AA}$, $3.3 \times 4.6 \text{ \AA}$ και $2.6 \times 4.7 \text{ \AA}$) που παρουσιάζουν οι τρεις τύποι καναλιών A, B και C του κλινοπιλόλιθου¹⁴⁹. Εξαιρέση στα παραπάνω αποτελεί το λίθιο, του οποίου η ιοντοεναλλαγή επιτεύχθηκε μόνο κατά 30%. Παρόμοια συμπεριφορά για το λίθιο αναφέρεται και από τους A. Jayaraman et al.¹⁸ όπου η απόδοση της ιοντοεναλλαγής ήταν 39%, με άλλες όμως συνθήκες (0.2 M διάλυμα λιθίου σε αυτόκλειστο στους $134 \text{ }^\circ\text{C}$ και 3 atm πίεση για 24 h). Στις πιο πιθανές αιτίες που μπορούν να εξηγήσουν αυτήν την απόκλιση περιλαμβάνονται: α) ότι η στοιχειακή ανάλυση πιθανώς να μην είναι απολύτως ακριβής αναφορικά με το λίθιο, αφού το τελευταίο δεν προσδιορίζεται άμεσα αλλά από την διαφορά στο ισοζύγιο μαζών των άλλων στοιχείων και β) ότι το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής για το λίθιο είναι πιο πολύπλοκο και υπεισέρχονται και άλλοι παράγοντες με κύριο ενδεχόμενο το λίθιο να περιορίζεται μόνο στα εξωτερικά τμήματα του πορώδους δικτύου και να μην διεισδύει στα ενδότερα των καναλιών.



Σχήμα Γ.11 Φάσματα περίθλασης ακτίνων X για τον πρωτογενή κλινοπιλόλιθο καθώς και για τις τροποποιημένες μορφές. (Κάθε φάσμα είναι μετατοπισμένο κατά 1000 counts/s σε σχέση με το προηγούμενο για λόγους ευκρίνειας)

Για τα ιοντοεναλλαγμένα υλικά ελήφθησαν φάσματα XRD (Σχήμα Γ.11), με σκοπό να διερευνηθούν τυχόν μεταβολές στην κρυσταλλικότητα καθώς και στις παραμέτρους του στοιχειώδους κελίου, που θα μπορούσαν να προκύψουν από την ίδια την διαδικασία της ιοντοεναλλαγής. Η σύγκριση των δειγμάτων σε σχέση με το ανεπεξέργαστο ορυκτό δεν απεκάλυψε καμιά σημαντική διαφοροποίηση στα δομικά χαρακτηριστικά τους.

Εκτός από το «οξεισμένο» φυσικό ορυκτό, ιοντοεναλλαγές επιτελέστηκαν και σε συνθετικό δείγμα, οι οποίες οδήγησαν στην παρασκευή τροποποιημένων μορφών Ca^{2+} και Mg^{2+} (Κεφάλαιο Β.1.2). Στο Σχήμα Γ.12 παρουσιάζεται εικόνα από ηλεκτρονική μικροσκοπία του συνθετικού Na^+/K^+ υλικού καθώς και του ιοντοεναλλαγμένου Na^+ φυσικού κλινοπιλόλιθου για λόγους σύγκρισης.

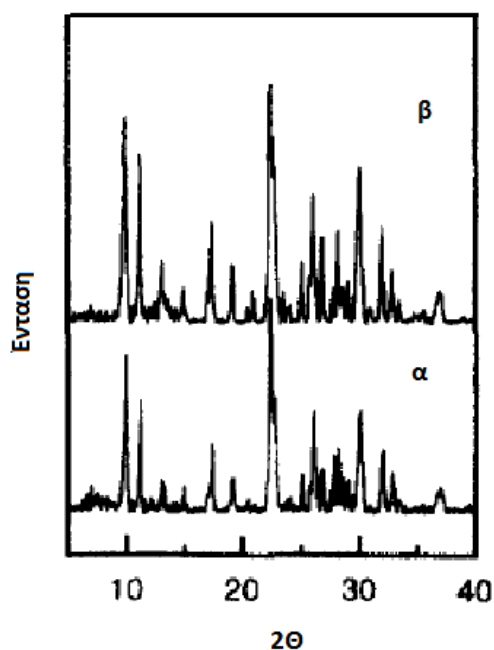


Σχήμα Γ.12 Φωτογραφία SEM Na^+/K^+ συνθετικού (αριστερά) και Na^+ φυσικού (δεξιά) κλινοπιλόλιθου

Από τις εικόνες αυτές διαπιστώνεται ότι η κατανομή του μεγέθους των ζεολιθικών κρυστάλλων στο φυσικό δείγμα είναι αρκετά ευρεία (από μερικά δέκατα του μm έως αρκετές δεκάδες μm) σε αντίθεση με το συνθετικό δείγμα του οποίου η κατανομή είναι αρκετά στενή (της τάξης των μερικών μm).

Επίσης η μορφή των συνθετικών σωματιδίων είναι πιο ανοικτή με τους μικροκρύσταλλους να έχουν φυλλόμορφο σχήμα εν αντιθέσει με τους αντίστοιχους του φυσικού κλινοπιλόλιθου που είναι συμπαγείς και έχουν την τάση να σχηματίζουν συσσωματώματα. Με βάση τα παραπάνω αναμένεται ότι τα δύο είδη δειγμάτων θα παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά ως προς την διάχυση των διαφόρων αερίων συστατικών.

Αν εξαιρεθούν οι μορφολογικές διαφορές από την ηλεκτρονική μικροσκοπία, το συνθετικό (Na^+/K^+) καθώς και τα φυσικά δείγματα εμφανίζονται όμοια τόσο ως προς τη χημική σύσταση όσο και ως προς την φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X, όπως διαπιστώνεται από το Σχήμα Γ.13 όπου παρουσιάζονται αντίστοιχα τα φάσματα XRD του φυσικού (α) και του συνθετικού (β) κλινοπιτλόλιθου και τον Πίνακα Γ.11 όπου δίνεται η χημική σύνθεση καθώς και οι παράμετροι του στοιχειώδους κελίου για τα προαναφερόμενα υλικά.



Σχήμα Γ.13 Φάσματα περίθλασης ακτίνων X για τον πρωτογενή (α) και για τον Na^+ / K^+ συνθετικό κλινοπιτλόλιθο (β)

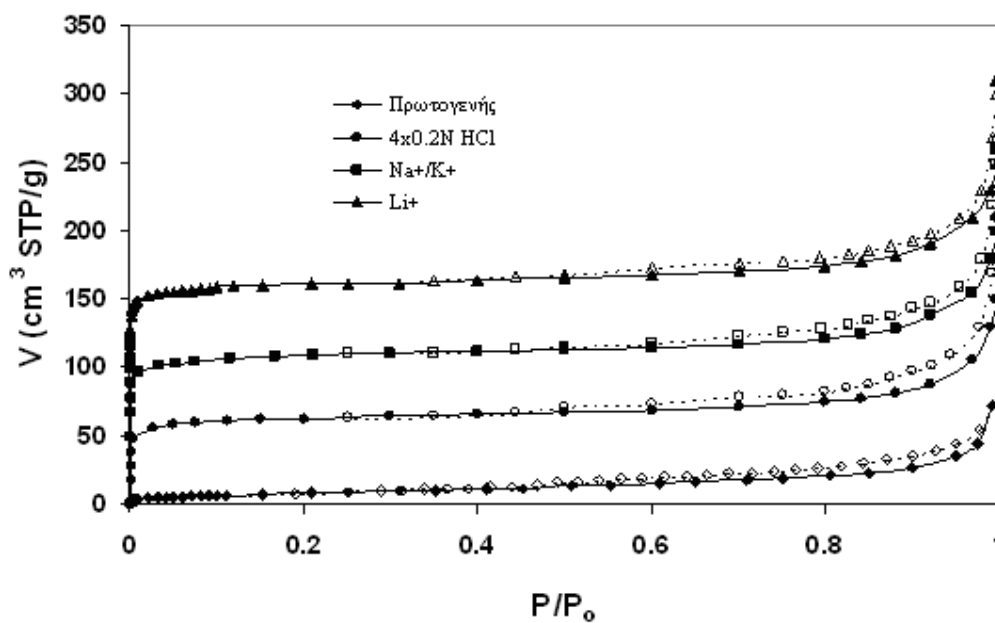
Πίνακας Γ.11 Χημική ανάλυση (XRF) και δομικές παράμετροι (XRD) του φυσικού και συνθετικού κλινοπιτλόλιθου

Δείγμα	Σύσταση Στοιχειώδους Κελίου	Παράμετροι Στοιχειώδους Κελίου				Si/Al
		a (nm)	b (nm)	c (nm)	β°	
Ανεπεξέργαστος	$(\text{K},\text{Na})_4(\text{Mg},\text{Ca}) [\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]$	1.762	1.791	0.739	116.25	4.14
Συνθετικός Na^+/K^+	$\text{K}_{4.45}\text{Na}_{1.40}[\text{Al}_{5.73}\text{Si}_{30.27}\text{O}_{72}]$	1.761	1.782	0.738	116.00	5.14

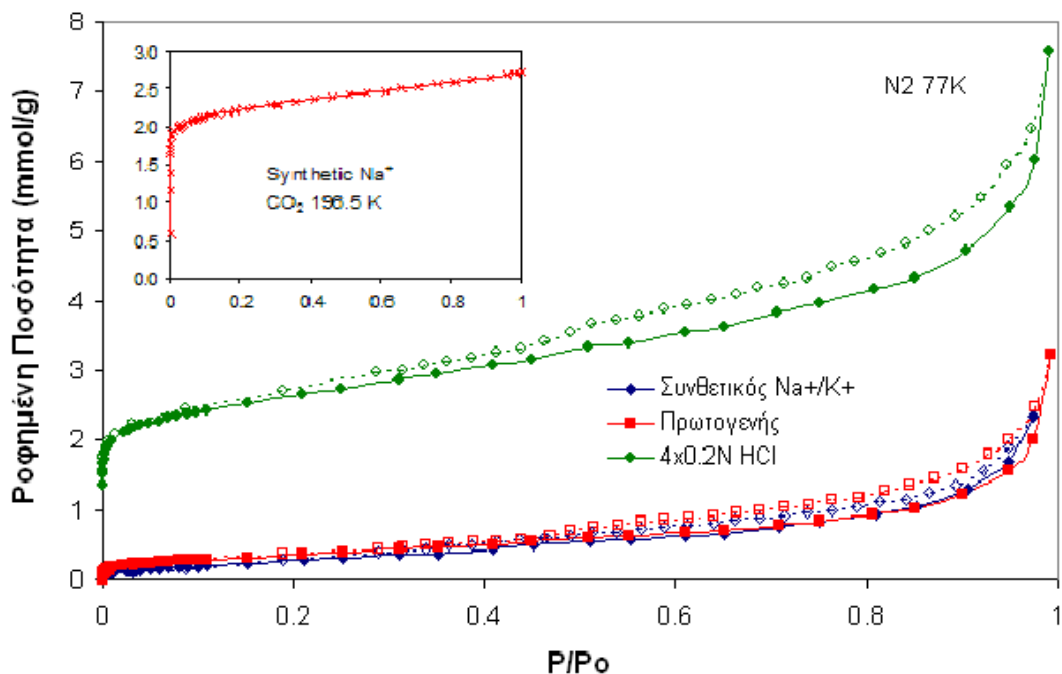
Οι ειδικές επιφάνειες για όλα τα ιοντοεναλλαγμένα δείγματα (φυσικά και συνθετικά) όπως υπολογίζονται από τις ισόθερμες N₂ στους 77 K παρατίθενται στον Πίνακα Γ.12, ενώ ενδεικτικές καμπύλες παρουσιάζονται στα Σχήματα Γ.14 και Γ.15.

Πίνακας Γ.12 Αποτελέσματα ισοθέρμων N₂ στους 77 K

Δείγμα	Ιοντοεναλλαγή	BET (m ² /g)	Ειδικός Όγκος πόρων (Dub.-Rad.), cm ³ /g	Συνολικός Όγκος πόρων, cm ³ /g
CO	Πρωτογ. ορυκτό	29	0.012	0.087
C111	K ⁺	188	0.074	0.143
C206	Na ⁺	172	0.092	0.134
C207	Ca ²⁺	146	0.078	0.115
C220	Mg ²⁺	174	0.092	0.121
C222b	Cu ²⁺	144	0.076	0.113
C310	Li ⁺	113	0.061	0.078
CsynNa	Συνθετικός Na ⁺ /K ⁺	32	0.016	0.076
CsynH	Συνθετικός H ⁺	299	0.16	0.18
CsynLi	Συνθετικός Li ⁺	36	0.024	0.034
CsynMg	Συνθετικός Mg ²⁺	230	0.13	0.145
CsynCa	Συνθετικός Ca ²⁺	210	0.11	0.128



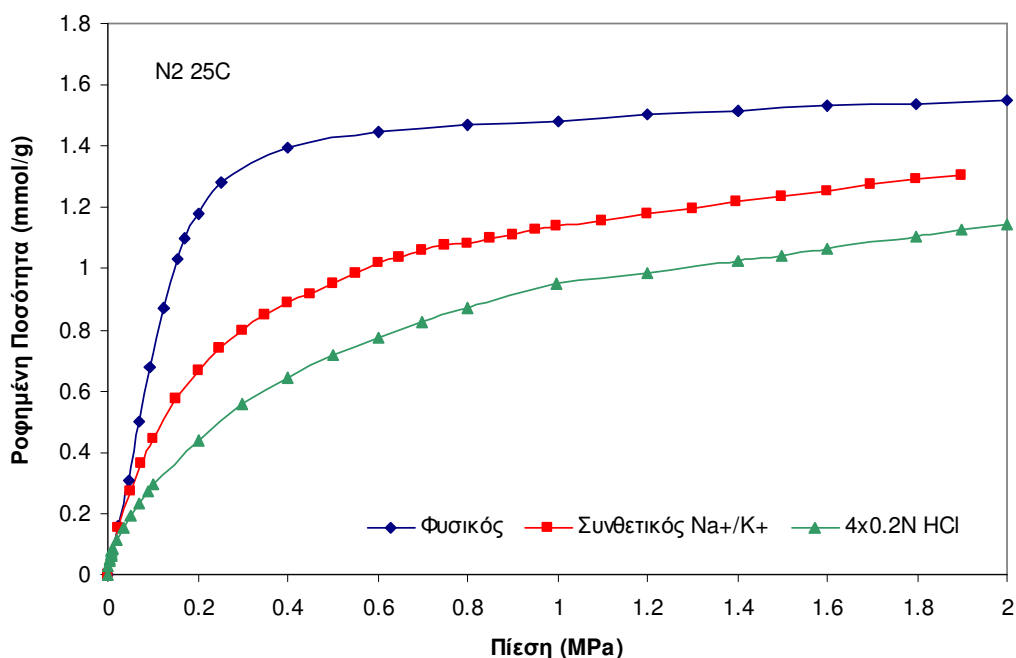
Σχήμα Γ.14 Ισόθερμες ρόφησης N₂ στους 77K. Οι καμπύλες για τις ιοντικές μορφές Na⁺/K⁺ και Li⁺ είναι μετατοπισμένες κατά 50 και 100 cm³/g για λόγους ευκρίνειας.



Σχήμα Γ.15 Ισόθερμες ρόφησης N₂ στους 77K.

Όλες οι καμπύλες εμφανίζουν βρόχο υστέρησης τύπου H3 (σύμφωνα με την ταξινόμηση της IUPAC) που είναι χαρακτηριστικός για πόρους μεταξύ παραλλήλων πλακών, στην περιοχή 0.5-1 P/P₀. Η ύπαρξη αυτού του είδους βρόχου εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα κλινοπιτλόλιθου και είναι σε συμφωνία με την μορφολογία του (Σχήμα Γ.12) που περιλαμβάνει την συνάθροιση φυλλόμορφων μονοκλινών κρυστάλλων, οφείλεται δε είτε σε πολυστρωματική προσρόφηση είτε σε τριχοειδή συμπύκνωση που λαμβάνει χώρα στα διάκενα που σχηματίζονται μεταξύ αυτών των κρυστάλλων ή ακόμα και στους μεσοπόρους των προσμίξεων (χαλαζίες, άστριους). Επίσης στο ίδιο σχήμα (Γ.14) και για όλα τα υπό μελέτη δείγματα (με εξαίρεση το πρωτογενές ορυκτό και το συνθετικό ανάλογο) παρατηρείται μια απότομη αύξηση της προσρόφησης αζώτου στην περιοχή των πολύ χαμηλών σχετικών πιέσεων (P/P₀ < 0.1). Κατά βάση αυτή η αύξηση στην συγκεκριμένη περιοχή σχετικών πιέσεων είναι ενδεικτική της ύπαρξης μικροπορώδους που προέκυψε από το γεγονός ότι οι διεργασίες καθαρισμού ή/και ιοντοεναλλαγής οδήγησαν σε απομάκρυνση ακαθαρσιών ή/και κατιόντων (τουλάχιστον μερική), που παρεμπόδιζαν την διάχυση του N₂ στο πορώδες δίκτυο. Υπό αυτή την έννοια η έκφραση «μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια» δεν σημαίνει την δημιουργία νέας αλλά απλώς ευκολότερη πρόσβαση

στην ήδη υπάρχουσα. Το συγκεκριμένο συμπέρασμα υποστηρίζεται και από το γεγονός ότι σε μετρήσεις ρόφησης σε υψηλή θερμοκρασία (Σχήμα Γ.16) τόσο το πρωτογενές ορυκτό όσο και ο Na^+/K^+ συνθετικός κλινοπιλόλιθος - που έχουν και τις μικρότερες ειδικές επιφάνειες (Σχήμα Γ. 15) - παρουσίασαν και την μεγαλύτερη ροφητική ικανότητα σε σχέση με τα άλλα δείγματα. Επίσης γίνεται φανερό ότι τα διάφορα κατιόντα επηρεάζουν σε διαφορετικό βαθμό το πορώδες καθώς και τις επιφανειακές ιδιότητες των δειγμάτων.



Σχήμα Γ.16 Ισόθερμες ρόφησης N_2 στους 298 K.

Ανακεφαλαιώνοντας, τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν σε σχέση με τις χημικές κατεργασίες στις οποίες υπεβλήθη ο κλινοπιλόλιθος είναι τα εξής:

α) Οι διάφορες διεργασίες «καθαρισμού» τόσο με υδροχλωρικό οξύ (4 διαδοχικές εκπλύσεις με διάλυμα 0.2N) όσο και με χλωριούχο αμμώνιο (1 ή 2 εκπλύσεις με διάλυμα 4M) καθώς και οι ιοντοεναλλαγές, κάνουν ευκολότερα προσβάσιμο το μικροπορώδες του κρυστάλλου ή τουλάχιστον ένα μέρος του. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, βάσει των μετρήσεων ποροσιμετρίας αζώτου, τα επεξεργασμένα δείγματα να εμφανίζουν κατά έξι φορές μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες και κατά

οκτώ φορές μεγαλύτερο ειδικό όγκο μικροπόρων σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές του πρωτογενούς ορυκτού. Επιπρόσθετα ο όγκος των μέσο/μάκρο πόρων (υπολογιζόμενος σαν η διαφορά μεταξύ ολικού και όγκου μικροπόρων) περίπου διπλασιάστηκε.

β) Τα υλικά που κατεργάστηκαν με HCl εκδηλώνουν επιπλέον αυξημένη υδροφοβικότητα (όπως διαπιστώνεται από τα λαμβανόμενα φάσματα FTIR), ιδιότητα που είναι ιδιαίτερης σπουδαιότητας για ένα ροφητικό υλικό το οποίο πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σε μια διεργασία ρόφησης για τον εμπλουτισμό του φυσικού αερίου, έτσι ώστε να μπορέσει να αντεπεξέλθει στην τυπική συγκέντρωση νερού (100 kg/Mm³ STP) που θα υπάρχει στην τροφοδοσία.

γ) Για τις πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν τόσο στις διάφορες διεργασίες «καθαρισμού» όσο και στις ιοντοεναλλαγές δεν παρατηρήθηκε, βάσει των φασμάτων περίθλασης ακτίνων X (XRD), ιδιαίτερη επίδραση στην κρυσταλλική δομή των ζεολιθικών δειγμάτων.

δ) Η σειρά εκλεκτικότητας ως προς τα κατιόντα που χρησιμοποιήθηκαν στις διεργασίες ιοντοεναλλαγής είναι η ακόλουθη : $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Cu^{2+} > Mg^{2+} > Li^+$ (με αυξανόμενη βαθμίδα δυσκολίας από αριστερά προς τα δεξιά), και είναι σύμφωνη με τις βιβλιογραφικές αναφορές. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί εν μέρει αν ληφθούν υπόψη οι ακτίνες ενυδάτωσης των ιόντων και όχι αυτές καθαυτές οι ιοντικές τους ακτίνες.

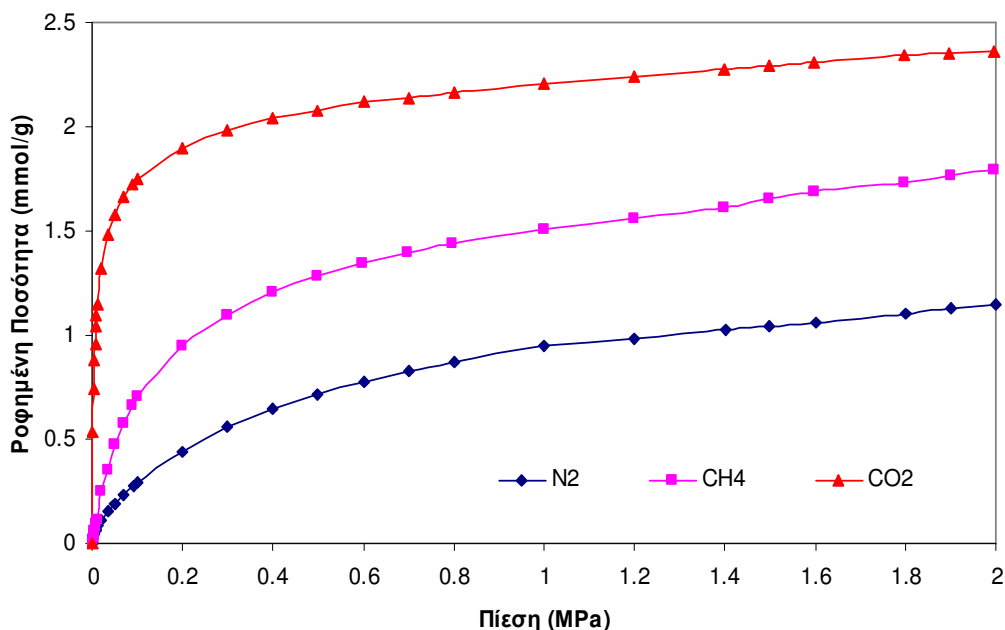
ε) Όλες οι διεργασίες ιοντοεναλλαγής ήταν επαναλήψιμες (η διακύμανση που υπολογίστηκε από τις στοιχειακές αναλύσεις ήταν της τάξεως του 1.5-2%), ενώ καμία ιοντοεναλλαγή δεν επιτεύχθηκε κατά 100% (τόσο βάσει της πειραματικώς όσο και της θεωρητικώς προσδιοριζόμενης ιοντοεναλλακτικής χωρητικότητας, CEC), γεγονός που επίσης συμφωνεί με τα βιβλιογραφικά δεδομένα.

2. Σταθμικά πειράματα ρόφησης

2.1 Ισόθερμες ρόφησης

Μετά τον δομικό χαρακτηρισμό των υλικών που παρασκευάστηκαν, ακολούθησε η διερεύνηση της δυνατότητάς τους να χρησιμοποιηθούν για τον εμπλουτισμό του φυσικού αερίου μέσω μιας διεργασίας ρόφησης (με επικρατέστερη την P.S.A.). Σε μια τέτοια διεργασία, οι δύο βασικές παράμετροι που καθορίζουν την απόδοση ενός υλικού είναι αφενός η ποσότητα της ουσίας που μπορεί να παρακρατηθεί σε συγκεκριμένες συνθήκες συγκέντρωσης (πίεσης) και θερμοκρασίας, στοιχείο που αποδίδεται από την ισόθερμο ρόφησης, και αφετέρου ο ρυθμός προσρόφησης αυτής της ουσίας, μέγεθος που εκφράζεται από το συντελεστή διάχυσης. Και οι δύο αυτοί παράγοντες μπορούν να καθοριστούν ταυτόχρονα μέσω της σταθμικής μεθόδου και πειραματικής διάταξης που περιγράφονται αναλυτικά στο Πειραματικό Μέρος (Κεφάλαια B.2.1 και B.2.2).

Αρχικά κρίθηκε απαραίτητο να προσδιορισθούν για κάθε δείγμα οι ισόθερμες ρόφησης για τα καθαρά αέρια: CO₂, N₂, και CH₄ (οι κύριες προσμίξεις που εμπεριέχονται στο φυσικό αέριο). Από τα πρώτα πειράματα όμως διαπιστώθηκε ότι η απομάκρυνση του CO₂ από το φυσικό αέριο δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη δυσκολία καθότι για όλα τα δείγματα (φυσικό, τροποποιημένα και συνθετικά) και σε όλες τις θερμοκρασίες η ρόφησή του, τόσο από θερμοδυναμικής όσο και από κινητικής απόψεως, ευνοείται έναντι αυτής του N₂ και του CH₄ (ενδεικτικά παρουσιάζονται οι σχετικές καμπύλες για τα καθαρά αέρια στο Σχήμα Γ.17). Το γεγονός αυτό μπορεί να ερμηνευτεί εύκολα αν ληφθεί υπόψη ότι το CO₂ εμφανίζει αυξημένες τιμές τετραπολικής ροπής σε σχέση με το N₂ ή το CH₄ (που δεν διαθέτει κανενός είδος πολικότητα) με αποτέλεσμα να ενισχύεται το δυναμικό ρόφησης και άρα να προσροφάται σε μεγαλύτερες ποσότητες. Επίσης η κινητική διάμετρος του μορίου του CO₂ (3.4 Å) είναι μικρότερη των υπολοίπων και έτσι διεισδύει στο κρυσταλλικό πλέγμα του κλινοπιλόλιθου ταχύτερα και με μεγαλύτερη ευκολία. Επιπρόσθετα σε θερμοκρασία δωματίου το N₂ και το CH₄ είναι υπερκρίσιμα σε αντίθεση με το CO₂, με αποτέλεσμα η ρόφηση του τελευταίου να είναι ευκολότερη (λόγω και της συμπύκνωσης που λαμβάνει χώρα).



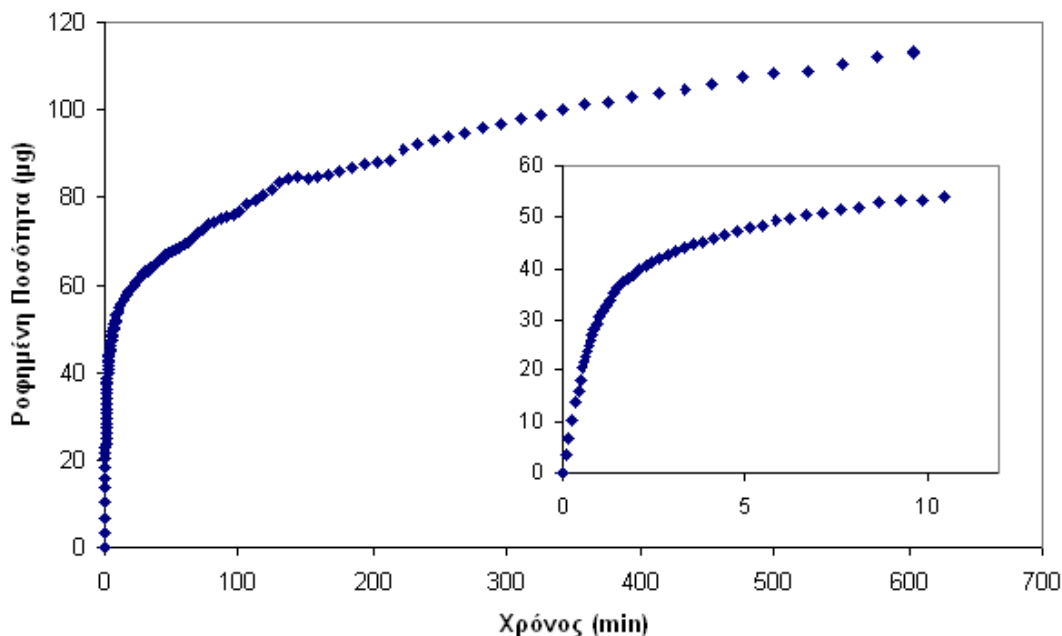
Σχήμα Γ.17 Ισόθερμες ρόφησης στους 25 °C (298 K) σε δείγμα κλινοπιλόλιθου κατεργασμένου με 4X0.2N HCl.

Η ανάλυση αυτών των πρώτων ισοθέρων οδήγησε σε δύο βασικές διαπιστώσεις:

α) Όπως και τα υπόλοιπα πορώδη υλικά (αργιλίες, άνθρακες κλπ)¹⁵⁰ έτσι και ο κλινοπιλόλιθος ευνοεί, από θερμοδυναμικής απόψεως, τη ρόφηση του CH₄ και όχι αυτή του N₂ και

β) ο προσδιορισμός μιας «πραγματικής» ισόθερης προσρόφησης (όπου κάθε σημείο περιγράφει θερμοδυναμική ισορροπία), τόσο για το N₂ όσο και για το CH₄, αποτελούσε μια εξαιρετικά χρονοβόρα διαδικασία αφού η επίτευξη ισορροπίας σε κάθε σημείο πίεσης ξεπερνούσε στην πλειοψηφία των περιπτώσεων τα 600 λεπτά, όπως ενδεικτικά φαίνεται στο Σχήμα Γ.18, όπου απεικονίζεται η κινητική καμπύλη (relaxation curve) για καθαρό CH₄ σε μια βηματική αύξηση της πίεσης από 0 σε 200 mbar (0 – 0.02 MPa) σε δείγμα φυσικού κλινοπιλόλιθου τροποποιημένου με Na⁺.

Στο συγκεκριμένο σχήμα παρατηρείται μια απότομη αύξηση της μάζας του δείγματος στα πρώτα 100 λεπτά, ο ρυθμός της οποίας (οριζόμενος ως dm/dt – διαφορά μάζας προς χρόνο) σταδιακά μειώνεται σε μια περίπου σταθερή τιμή.



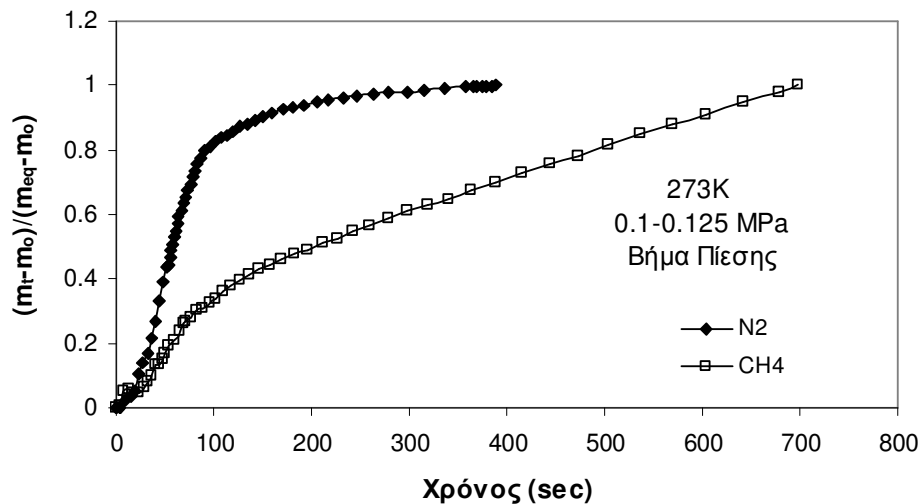
Σχήμα Γ.18 Κινητική ρόφησης CH_4 στους $25\text{ }^\circ\text{C}$ (298 K) για βήμα πίεσης $0\text{-}200\text{ mbar}$ ($0\text{--}0.02\text{ MPa}$) σε δείγμα ιοντοεναλλαγμένου Na^+ κλινοπιτλόλιθου

Η πειραματική αυτή διαπίστωση μπορεί να ερμηνευτεί αν υποθεθεί ότι τα μόρια των αερίων εισέρχονται αρχικά στους μεγάλους πόρους του κλινοπιτλόλιθου (που σχηματίζονται από τους δεκαμελείς δακτυλίους) και στη συνέχεια διαχέονται και στους μικρότερους (οκταμελείς δακτυλίους). Μια άλλη εναλλακτική εξήγηση, που πιθανώς μπορεί να ισχύει, είναι να θεωρηθεί ότι υπάρχει μια γρήγορη διάχυση των αερίων στα εξωτερικά τμήματα των μικροκρυσταλλιτών - όπου η παρουσία των αντισταθμιστικών κατιόντων και συνεπώς η παρεμπόδιση που αυτά ασκούν ενδεχομένως είναι μικρότερη - η οποία επιβραδύνεται προχωρώντας προς το εσωτερικό καθώς εκεί η συγκέντρωση των ιόντων του πλέγματος είναι πλέον μεγαλύτερη (πιθανώς λόγω μειωμένης διαχυτότητας των ιόντων κατά το στάδιο καθαρισμού – ιοντοεναλλαγής).

Για να αποκλειστεί το γεγονός ότι η παραπάνω συμπεριφορά είναι απόρροια ηλεκτρονικής ολίσθησης (drift) του ζυγού, διενεργήθηκαν δύο σειρές τυφλών πειραμάτων με την ίδια ακριβώς διαδικασία και στις ίδιες συνθήκες όπως και η κανονική μέτρηση, μόνο που στη μεν πρώτη αντί για N_2 ή CH_4 χρησιμοποιήθηκε ως προσροφούμενη ουσία He , στη δε δεύτερη τοποθετήθηκε ως δείγμα ένα μη πορώδες ανάλογο (απλό γυαλί). Και στις δύο περιπτώσεις η ολίσθηση του ζυγού ήταν σχεδόν μηδενική, γεγονός που απέκλεισε την πιθανότητα πειραματικού σφάλματος. Πρέπει

να τονιστεί πάντως ότι παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και από άλλες ερευνητικές ομάδες¹⁵¹. Επίσης έγινε έλεγχος για να διαπιστωθεί αν αυτή η παρατηρούμενη αργή αυξητική τάση στις κινητικές καμπύλες οφείλεται σε προσρόφιση των προσμίξεων (πχ. υγρασίας) που υπάρχουν στα αέρια. Κατόπιν των σχετικών υπολογισμών προέκυψε ότι η μέγιστη θεωρητική τιμή που θα προέκυπτε από την προσρόφιση των προσμίξεων είναι τουλάχιστον τρεις φορές χαμηλότερη από την πειραματικώς διαπιστωθείσα.

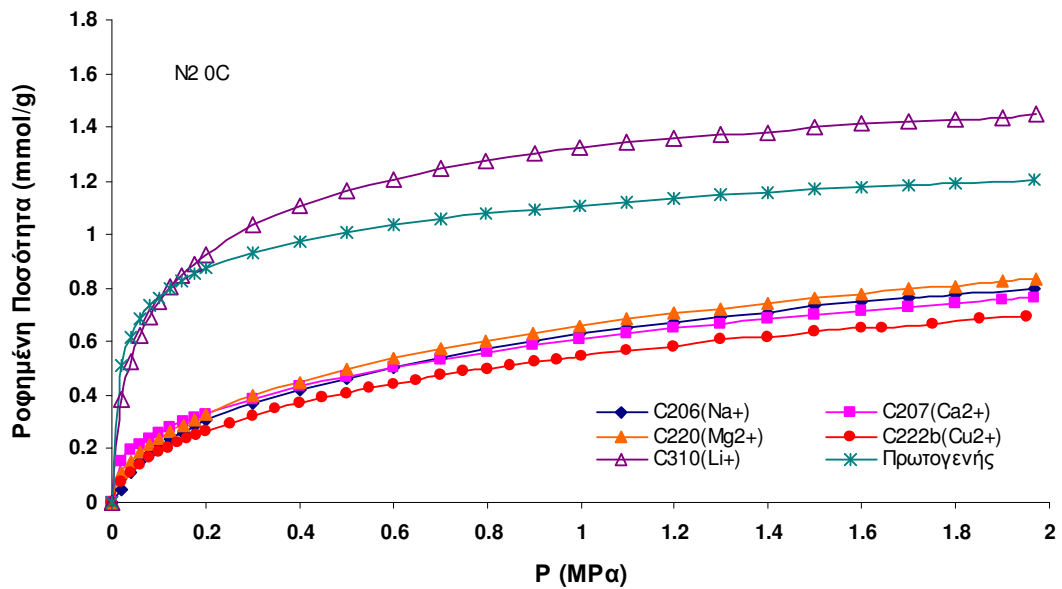
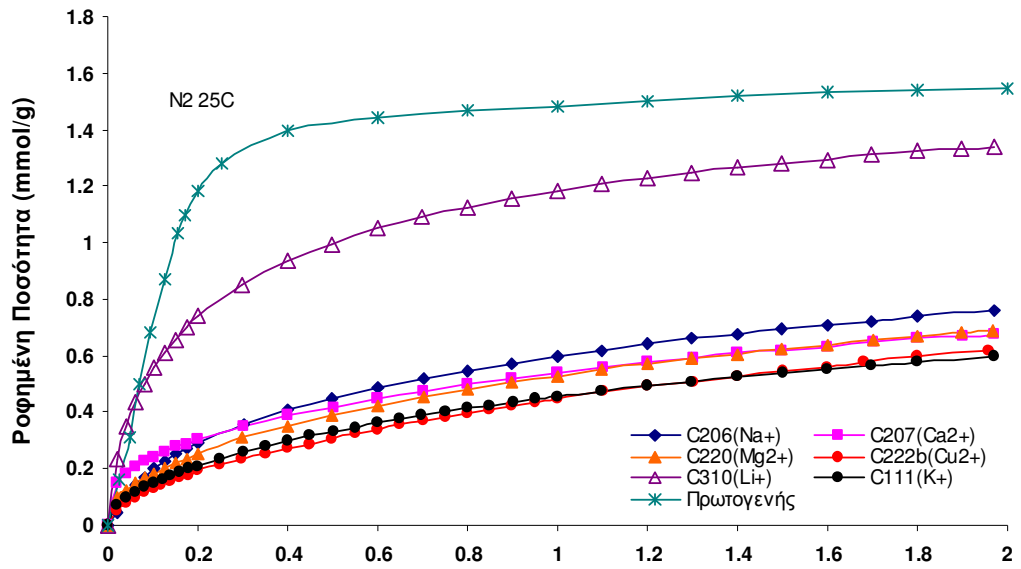
Από τα προαναφερόμενα διαπιστώνεται ότι η επιλεκτική κατακράτηση του N₂ από το φυσικό αέριο, που είναι και το ζητούμενο, δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί βάσει ιδιοτήτων ισορροπίας (θερμοδυναμική εκλεκτικότητα) τουλάχιστον σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Έτσι, η μόνη εναλλακτική προσέγγιση που υπήρχε ήταν να διερευνηθεί η δυνατότητα εκμετάλλευσης των κινητικών παραμέτρων για την επίτευξη του προαναφερόμενου διαχωρισμού. Στη στροφή προς αυτή την κατεύθυνση συνέβαλαν και οι παρατηρήσεις που προήλθαν από την απευθείας σύγκριση των κινητικών καμπυλών του N₂ και CH₄. Για παράδειγμα, το Σχήμα Γ.19 απεικονίζει τις κινητικές καμπύλες αζώτου - μεθανίου, σε αδιάστατη μορφή, για το πρωτογενές υλικό στους 0 °C (273 K) και για βήμα πίεσης από τα 1000 στα 1250 mbar (0.1 - 0.125 MPa).



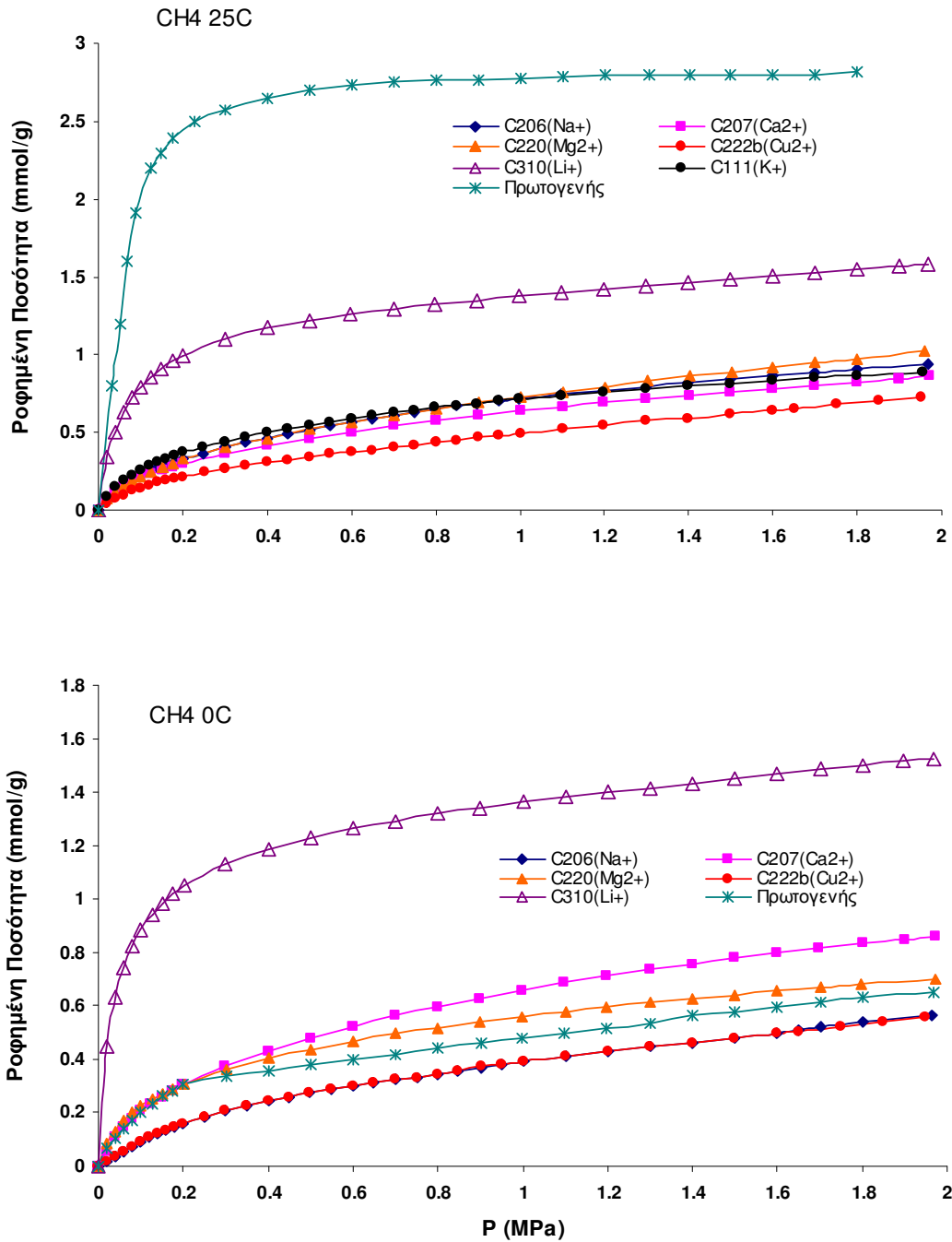
Σχήμα Γ.19 Αδιάστατες κινητικές καμπύλες N₂/CH₄ στους 0 °C (273 K) στο δείγμα φυσικού κλινοπιλόλιθου.

Είναι φανερό ότι η καμπύλη του N₂ προσεγγίζει την ισορροπία πολύ ταχύτερα απ' ό,τι η αντίστοιχη του CH₄, υποδεικνύοντας ότι μια διεργασία ρόφησης με αρκετά γρήγορο κύκλο (πχ. μικρότερο από 3 λεπτά) θα μπορούσε να οδηγήσει σε έναν αποδοτικό διαχωρισμό. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα που αναφέρθηκαν από άλλους ερευνητές¹⁸.

Το συμπέρασμα ότι ο διαχωρισμός του N₂ πρέπει τελικώς να βασίζεται σε κινητικά κριτήρια σε συνδυασμό με τους μεγάλους χρόνους ισορροπίας οδήγησε στην αναγκαιότητα να βρεθεί ένας πιο αντιπροσωπευτικός τρόπος «αξιολόγησης» των δειγμάτων. Λαμβάνοντας επίσης υπόψη ότι αφενός η διάρκεια ενός τυπικού κύκλου σε μια διεργασία ρόφησης είναι της τάξης των μερικών λεπτών (περίπου 3-5 λεπτά) και αφετέρου ότι ένα μεγάλο ποσοστό της μάζας ισορροπίας (περίπου 60-70%) σε συγκεκριμένο σημείο πίεσης προσροφάται από το υλικό στα πρώτα 10 με 15 λεπτά (ένθετο διάγραμμα στο Σχήμα Γ.18), αποφασίστηκε τελικά να μην προσδιοριστούν «κλασικές» ισόθερμες ισορροπίας, εγχείρημα που θα καθίστατο εξαιρετικά χρονοβόρο να πραγματοποιηθεί λόγω της πληθώρας των μετρήσεων που θα έπρεπε να διεξαχθούν σε μεγάλο αριθμό δειγμάτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες και για διάφορα αέρια, και τελικά χωρίς πρακτικό ενδιαφέρον. Αντ' αυτού ελήφθησαν τελικά (οιονεί) καμπύλες ρόφησης, στις οποίες το κύριο χαρακτηριστικό ήταν ότι ο μέγιστος χρόνος ισορροπίας για κάθε σημείο πίεσης δεν υπερέβαινε τα 10 λεπτά. Στα σχήματα που ακολουθούν (Γ.20 και Γ.21) παρατίθενται οι «ισόθερμες» προσρόφησης N₂ και CH₄ για δύο θερμοκρασίες: 25 °C (298 K) και 0 °C (273 K).

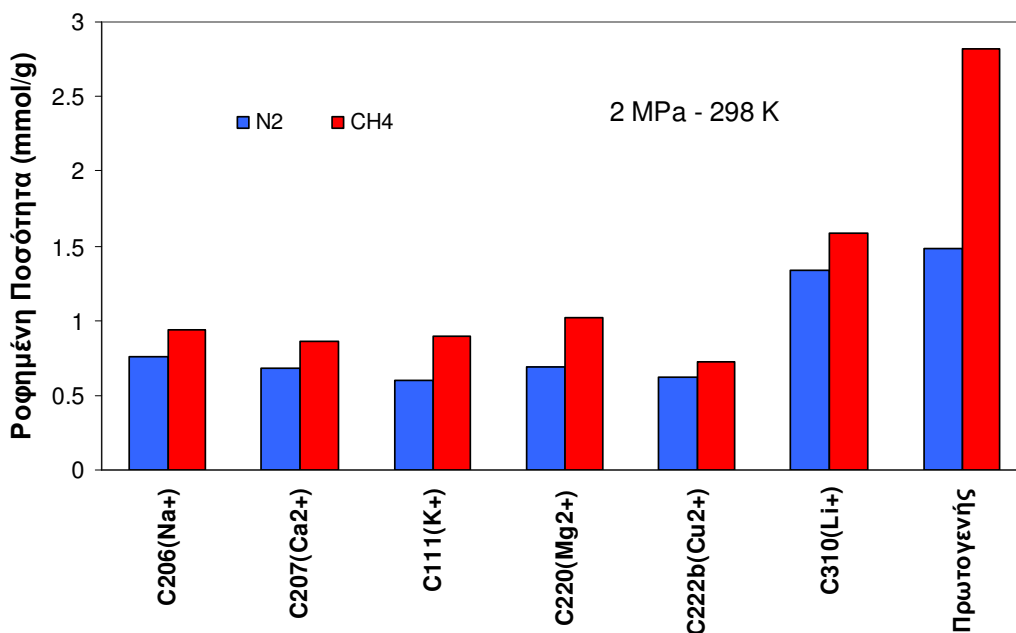


Σχήμα Γ.20 «Ισόθερμες» ρόφησης N₂ στους 25 °C (298 K) και 0 °C (273 K) σε δείγματα φυσικού και τροποποιημένων κλινοπιλόλιθων.



Σχήμα Γ.21. «Ισοθερμες» ρόφησης CH₄ στους 25 °C (298 K) και 0 °C (273 K) σε δείγματα φυσικού και τροποποιημένων κλινοπιτλόλιθων.

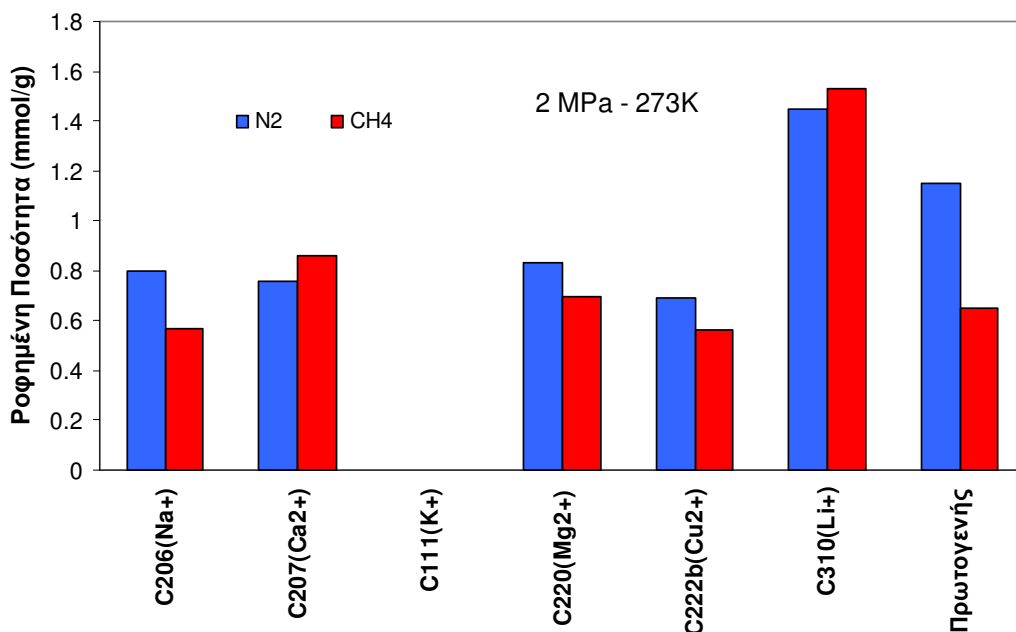
Όλες οι καμπύλες είναι τυπικές για μικροπορώδη υλικά, με το σχήμα τους να μοιάζει αυτό του τύπου Langmuir, χωρίς όμως να υπάρχει το χαρακτηριστικό οριζόντιο πλατώ. Μεταξύ όλων των δειγμάτων, ο ακατέργαστος κλινοπιλόλιθος εμφάνισε την υψηλότερη ροφητική ικανότητα στους 25 °C (298 K) τόσο για το μεθάνιο όσο και για το άζωτο (Σχήμα Γ.22).



Σχήμα Γ.22 Ροφημένες Ποσότητες N₂ και CH₄ στους 25 °C (298 K) σε δείγματα φυσικού και τροποποιημένων κλινοπιλόλιθων.

Το πρωτογενές ορυκτό είναι ένας πολύπλοκος ζεόλιθος που περιέχει μια ποικιλία από ιόντα τοποθετημένα σε διαφορετικές θέσεις μέσα στο πορώδες δίκτυο. Έτσι η επίδραση των κατιόντων τόσο στην κινητική όσο και στην θερμοδυναμική συμπεριφορά του υλικού δεν μπορεί να εκτιμηθεί άμεσα. Τα μερικώς ιοντοεναλλαγμένα δείγματα Li⁺ παρουσίασαν την μεγαλύτερη χωρητικότητα ρόφησης στους 25 °C (298 K), ενώ τα δείγματα της Cu²⁺ μορφής την μικρότερη για τα δύο αέρια και για τις δύο θερμοκρασίες. Μια πιθανή εξήγηση στο γεγονός αυτό είναι ότι τα ιόντα Cu²⁺ καταλαμβάνουν τέτοιες θέσεις μέσα στο πορώδες δίκτυο του κλινοπιλόλιθου, ώστε να προκαλούν μια πιο αποτελεσματική φραγή των καναλιών του με αποτέλεσμα μια πιο αργή διάχυση των μελετώμενων αερίων λόγω στερεοχημικών παρεμποδίσεων.

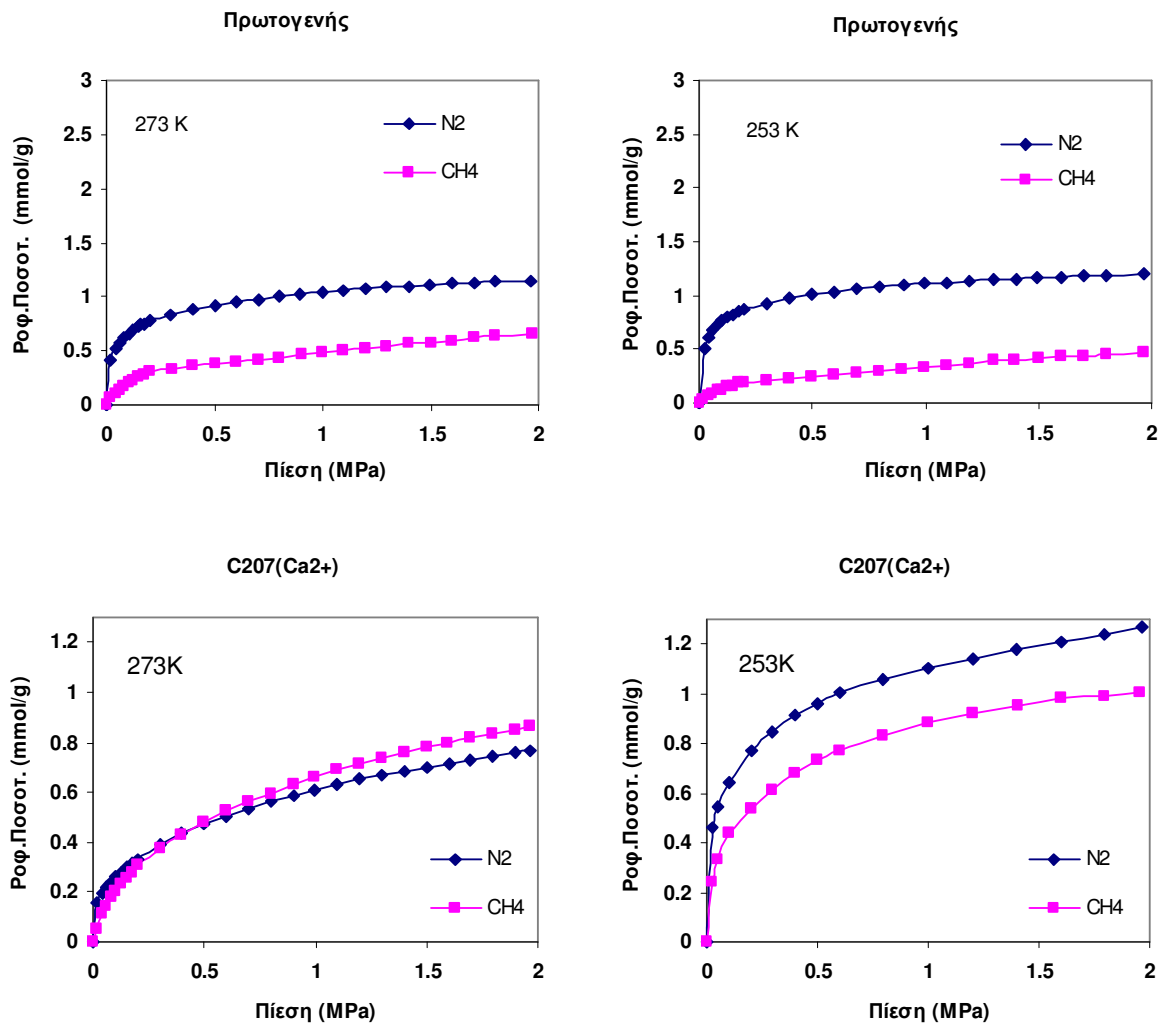
Όλα τα δείγματα φαίνεται να ροφούν περισσότερο CH₄ από N₂ στους 25 °C (298 K) (Σχήμα Γ.22). Παρόλα αυτά η τάση αυτή αντιστρέφεται πλήρως στους 0 °C (273 K) (Σχήμα Γ.23) για το πρωτογενές ορυκτό καθώς και για τις Na⁺, Mg²⁺ και Cu²⁺ μορφές.



Σχήμα Γ.23. Ροφημένες Ποσότητες N₂ και CH₄ στους 0 °C (273 K) σε δείγματα φυσικού και τροποποιημένων κλινοπτιλόλιθων.

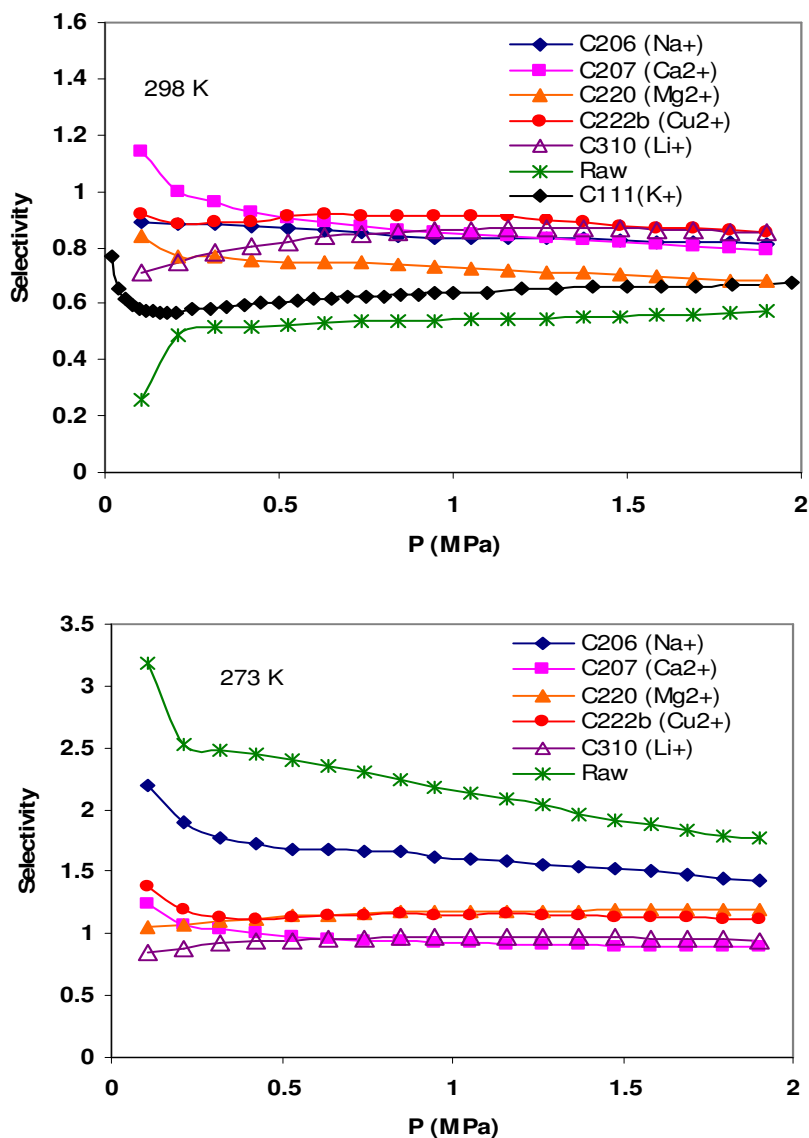
Επίσης μπορεί να παρατηρηθεί ότι οι ροφημένες ποσότητες είναι μειωμένες σε χαμηλότερη θερμοκρασία γεγονός που έρχεται σε αντίθεση με την θερμοδυναμική της ρόφησης. Εδώ πρέπει να τονιστεί πάλι ότι οι πειραματικές τιμές που καταγράφηκαν δεν αντιπροσωπεύουν πραγματικές τιμές ισορροπίας αφού το χρονικό διάστημα της τάξης των 10 λεπτών που είχε οριστεί σαν ο μέγιστος χρόνος ισορροπίας για το κάθε σημείο (με σκοπό να εξομοιωθεί η διεργασία PSA) απείχε κατά πολύ από την πραγματική τιμή που απαιτούνταν για να ισορροπήσει το δείγμα, και που σε πολλές περιπτώσεις ξεπερνούσαν τα 600 λεπτά. Λαμβάνοντας υπ' όψη τα παραπάνω το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξηγηθεί με έναν ευθύ τρόπο: Οι παραπάνω καμπύλες (Σχήματα Γ.20 και Γ.21) είναι το αποτέλεσμα του συνδυασμού δύο παραγόντων, της ρόφησης και της διάχυσης, για τους οποίους οι θερμοκρασιακές μεταβολές έχουν αντίθετη επίδραση. Δηλαδή, καθώς η θερμοκρασία μειώνεται, η ροφημένη ποσότητα στην ισορροπία πρέπει να αυξάνεται (η προσρόφηση είναι μια

εξώθερμη διεργασία) ενώ η διαχυτότητα πρέπει να μειώνεται (επειδή η μοριακή κινητικότητα μειώνεται). Υπό αυτή την έννοια είναι φανερό ότι ο κινητικός όρος (διάχυση) υπερτερεί και ότι η επιβράδυνση της κινητικής εξαιτίας των χαμηλότερων θερμοκρασιών οδηγεί σε μικρότερες ροφημένες ποσότητες (μέσα στο πλαίσιο του επιτρεπόμενου χρόνου ισορροπίας). Η κινητική επίδραση είναι εμφανώς περισσότερο ισχυρή για το CH₄ απ' ό,τι για το N₂ οδηγώντας έτσι σε αυτήν την αντιστροφή εκλεκτικότητας που παρατηρείται. Μάλιστα τα αποτελέσματα αυτά γίνονται ακόμη πιο εμφανή σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα, για πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στον φυσικό ακατέργαστο κλινοπιλόλιθο καθώς και στον τροποποιημένο με Ca²⁺ στους -20 °C (253 K) η αναστροφή υπήρξε ακόμη εντονότερη (Σχήμα Γ.24).

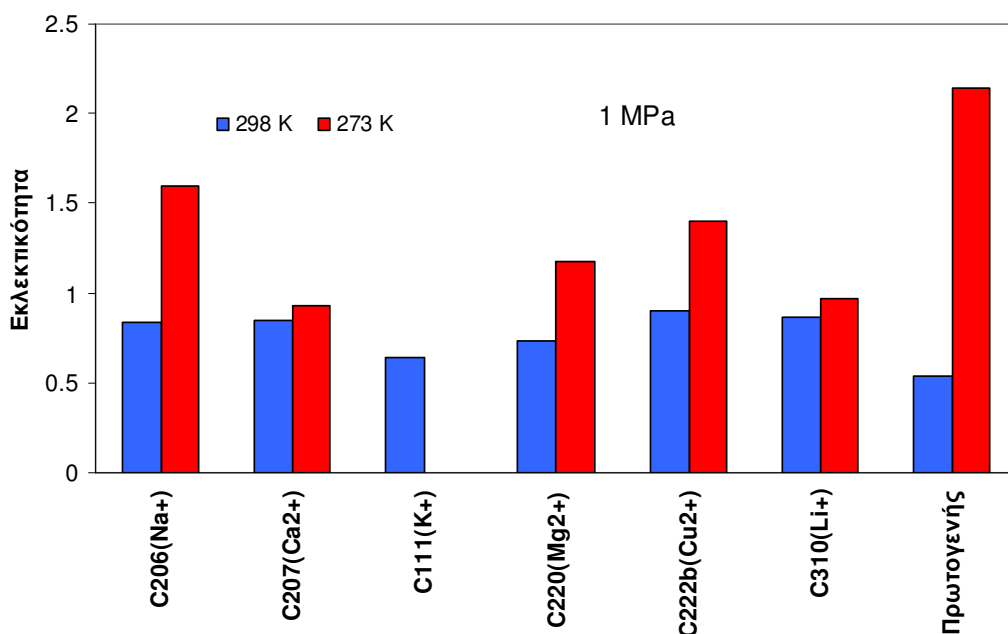


Σχήμα Γ.24 Ροφημένες Ποσότητες N₂ και CH₄ στους 0 °C (273 K) και -20 °C (253 K) σε δείγματα φυσικού και τροποποιημένων κλινοπιλόλιθων.

Με βάση τις ισόθερμες προσρόφησης υπολογίστηκαν ιδανικές τιμές εκλεκτικότητας συναρτήσει της πίεσης για ισομοριακά μείγματα N_2 και CH_4 (Σχήματα Γ.25 & Γ.26). Ως ιδανική εκλεκτικότητα ορίζεται ο λόγος της προσροφημένης μάζας N_2 προς την αντίστοιχη του CH_4 για την ίδια πίεση.



Σχήμα Γ.25 Τιμές εκλεκτικότητας εκφρασμένες ως ο λόγος της προσροφημένης μάζας N_2 προς την αντίστοιχη του CH_4 για την ίδια πίεση στους 25 °C (298 K) και 0 °C (273 K) σε δείγματα φυσικού και τροποποιημένων κλινοπτιλόλιθων.

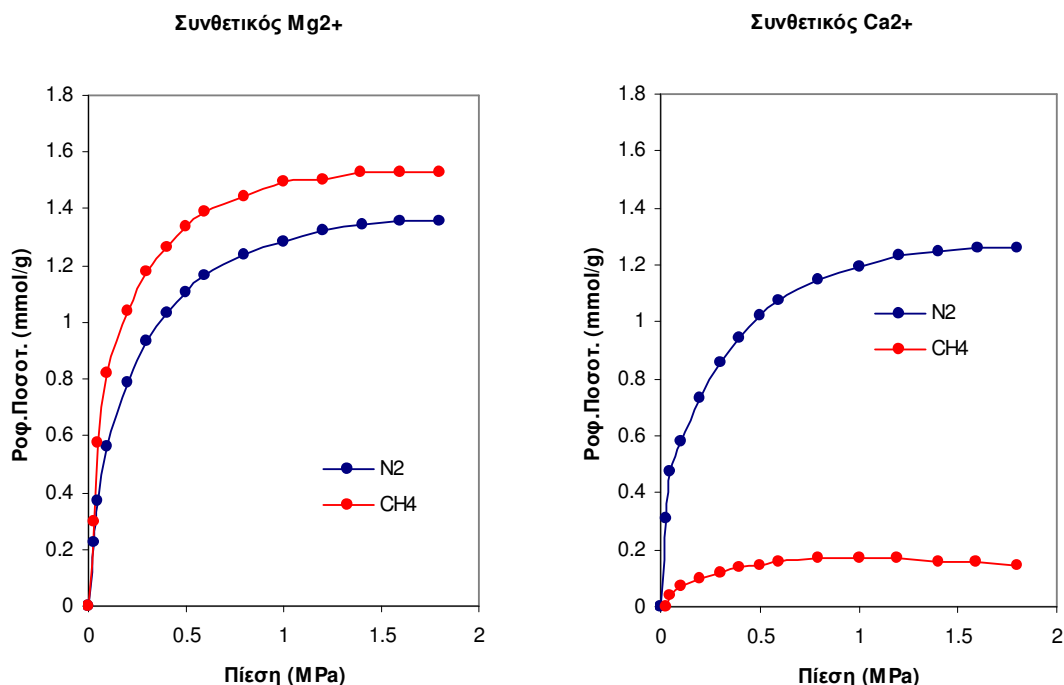


Σχήμα Γ.26 Τιμές εκλεκτικότητας N_2/CH_4 για πίεση 10 bar (1MPa) στους 25 °C (298 K) και 0 °C (273 K) σε δείγματα φυσικού και τροποποιημένων κλινοπιτρίλιθων

Λόγω του απλουστευμένου χαρακτήρα της παραπάνω μεθόδου (αφού η εκλεκτικότητα υπολογίζεται στις ροφημένες ποσότητες των καθαρών συστατικών ξεχωριστά και όχι ως μείγμα), τέτοιες ιδανικές τιμές δεν αντιπροσωπεύουν την πραγματική απόδοση των υλικών σε συνθήκες διεργασίας (π.χ. κύκλο PSA). Παρόλα αυτά, τέτοιοι υπολογισμοί έχουν αξία για συγκριτικούς κυρίως λόγους, ενώ παράλληλα δίνουν μια εκτίμηση της δυνατότητας του υλικού να χρησιμοποιηθεί στο διαχωρισμό N_2 / CH_4 , καθώς οι τιμές των «ισοθέρμων» συνδυάζουν θερμοδυναμικές και κινητικές πληροφορίες. Επίσης πρέπει να τονιστεί ότι η πραγματική εκλεκτικότητα των δειγμάτων για το μείγμα N_2 / CH_4 αναμένεται να είναι στην πραγματικότητα αρκετά καλύτερη, επειδή η ρόφηση των δύο μορίων είναι ανταγωνιστική (αφού οι διατιθέμενες θέσεις ρόφησης είναι συγκεκριμένες) και έτσι το ταχύτερα ροφούμενο N_2 μπορεί να αποκλείσει το πιο αργό CH_4 . Όπως μπορεί να γίνει αντιληπτό από το Σχήμα Γ.26, στους 25 °C (298 K) όλα τα δείγματα είναι εκλεκτικά ως προς το CH_4 . Η εκλεκτικότητα αντιστρέφεται στους 0 °C (273 K). Όπως εξηγήθηκε και προηγουμένως, η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται σε μια αλληλεπίδραση μεταξύ κινητικής και θερμοδυναμικής. Λεπτομερέστερα, η ρόφηση CH_4 ευνοείται «θερμοδυναμικώς» αλλά παρεμποδίζεται κινητικώς. Από αυτή την

άποψη, επειδή η κινητική παρεμπόδιση ελαχιστοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες, η «θερμοδυναμική» εκλεκτικότητα επικρατεί. Από την άλλη μεριά, με τη μείωση της θερμοκρασίας ο κινητικός όρος κυριαρχεί επιβάλλοντας ισχυρούς περιορισμούς στα μόρια CH₄ καθιστώντας έτσι το πορώδες δίκτυο του ζεόλιθου πρακτικώς μη προσβάσιμο (για τους χρόνους που επιτράπηκαν για ισορροπία).

Επίσης διεξήχθησαν πειράματα ρόφησης N₂ και CH₄ στους -20 °C (253 K) με τον προαναφερόμενο τρόπο (μέγιστος επιτρεπτός χρόνος ισορροπίας για κάθε σημείο 10 min) και για τα συνθετικά δείγματα, αφού η κινητική συμπεριφορά τους ήταν παρόμοια με αυτή των φυσικών δειγμάτων, με χρόνους ισορροπίας που επίσης ξεπερνούσαν τα 600 λεπτά. Οι σχετικές καμπύλες για τους συνθετικούς Ca²⁺ και Mg²⁺ κλινοπιλόλιθους παρουσιάζονται στο Σχήμα Γ.27.



Σχήμα Γ.27 Ροφημένες ποσότητες N₂ και CH₄ στους -20 °C (253 K) σε δείγματα συνθετικών κλινοπιλόλιθων.

Η εκλεκτικότητα ως προς το N₂ του Ca²⁺ συνθετικού κλινοπιλόλιθου είναι η καλύτερη από όλα τα δείγματα που μετρήθηκαν σε οποιαδήποτε θερμοκρασία.

Συνοψίζοντας φαίνεται ότι το πρωτογενές ορυκτό παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση σε σχέση με τα άλλα δείγματα (εξαιρουμένου του Ca²⁺ συνθετικού) ως ένας δυνητικός ροφητής για κινητικές διεργασίες PSA διαχωρισμού αζώτου / μεθανίου. Οι

διάφοροι τύποι κατιόντων που είναι παρόντες στο πορώδες δίκτυο καθώς και η κατανομή τους είναι ο κύριος παράγοντας που προσδιορίζει τις ροφητικές και κινητικές ιδιότητες του ανεπεξέργαστου ζεόλιθου. Απ' όσα αναφέρθηκαν έως τώρα, φαίνεται ότι οι διάφορες κατεργασίες και ιοντοεναλλαγές διαταράσσουν τόσο την κατανομή των κατιόντων όσο και το ηλεκτροστατικό πεδίο στο εσωτερικό των πόρων του κλινοπιλόλιθου, με αποτέλεσμα οι προαναφερόμενες ιδιότητες να μεταβάλλονται με τέτοιο τρόπο ώστε ο διαχωρισμός αζώτου / μεθανίου να καθίσταται ακόμα δυσχερέστερος.

2.2 Συντελεστές διάχυσης

Αναφορικά με τα κινητικά δεδομένα πρέπει να τονιστούν τα εξής: Όπως φαίνεται από το Σχήμα Γ.18 (σελίδα 137), ο χρόνος των δέκα λεπτών δεν επαρκεί για την επίτευξη θερμοδυναμικής ισορροπίας. Όσες φορές μάλιστα επιβλήθηκαν, στα πλαίσια δοκιμών, μεγάλοι χρόνοι χαλάρωσης (> 100 λεπτά) μετά από μια βηματική επιβολή στην πίεση, η μεταβολή της μάζας ακολουθούσε την ίδια συμπεριφορά· δηλαδή απότομη αύξηση στα πρώτα πέντε λεπτά, μια σταθεροποίηση για τα επόμενα τριάντα λεπτά και ακολούθως μια συνεχιζόμενη βραδεία αύξηση. Παρόλα αυτά τα δεδομένα που συλλέγονται ακόμα και για τον χρόνο των δέκα λεπτών κρίνονται ικανοποιητικά για να υπολογιστούν συντελεστές διάχυσης και να αντληθούν έτσι πολύτιμα συμπεράσματα για την κινητική συμπεριφορά τόσο του μεθανίου όσο και του αζώτου στα διάφορα δείγματα.

Ο υπολογισμός του συντελεστή διάχυσης των μικροκρυσταλλιτών – ή ορθότερα της σταθεράς χρόνου διάχυσης (D_c / r_c^2 , time diffusion constant) αφού είναι άγνωστη η ακτίνα r_c των μικροκρυσταλλιτών – γίνεται κατά βάση μέσω της προσαρμογής στα πειραματικά κινητικά δεδομένα μιας θεωρητικής καμπύλης που αποτελεί την λύση της εξίσωσης διάχυσης (Εξίσωση Α.75) για βηματική επιβολή. Στην περίπτωση που θεωρήσουμε τη διάχυση εντός των πόρων των ζεολιθικών μικροκρυσταλλιτών (μικροπορώδης διαχυτότητα), που συνθέτουν το μακροσκοπικό σωματίδιο, ως την κύρια αντίσταση που καθορίζει την ροή των μορίων εντός του κλινοπιλόλιθου, η λύση της δεύτερης εξίσωσης του Fick για βηματική επιβολή δίνεται από την σχέση Γ.1:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 D_c t / r_c^2) \quad \Gamma.1$$

όπου r_c η ακτίνα του μικροκρυσταλλίτη. Αν και η παραπάνω εξίσωση ισχύει για σφαίρες, εντούτοις μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για σωματίδια διαφορετικού σχήματος με την προϋπόθεση ότι η r_c θα αντικατασταθεί από την ισοδύναμη ακτίνα \bar{r} που ορίζεται ως η ακτίνα σφαίρας που έχει τον ίδιο λόγο εξωτερικής επιφάνειας προς όγκο με το θεωρούμενο σωματίδιο. Στην περίπτωση του κλινοπιλόλιθου, τόσο του συνθετικού όσο και του φυσικού, οι μικροκρυσταλλίτες έχουν φυλλόμορφο σχήμα (πλάκες) και άρα $\bar{r} = 3l$ όπου $2l$ το πάχος της πλάκας¹⁵².

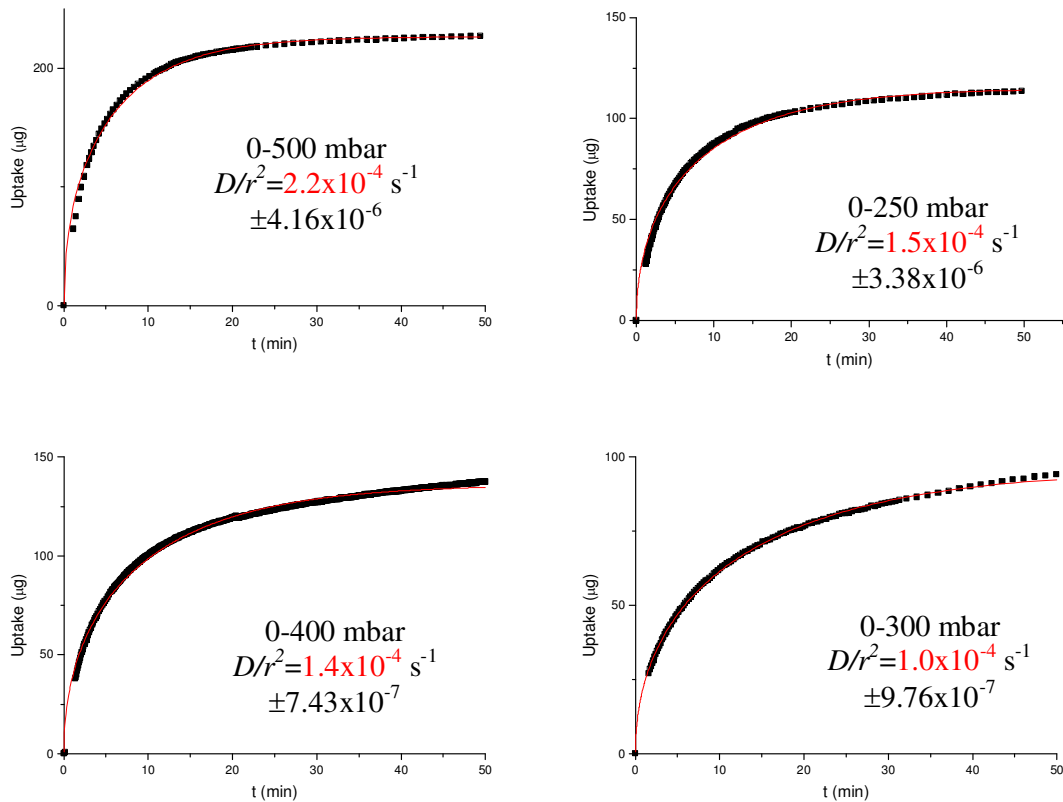
Η παραπάνω εξίσωση, για να μπορέσει να εφαρμοστεί στα υπό εξέταση υλικά, θα πρέπει αφενός να διασφαλιστεί ότι ο συντελεστής διάχυσης παραμένει σταθερός (ανεξάρτητος της συγκέντρωσης για κάθε βήμα), τουλάχιστον κατά την διάρκεια της μέτρησης της κινητικής (άρα για κάθε σημείο της ισοθέρμου), και αφετέρου να αποκλειστεί η ύπαρξη άλλων αντιστάσεων στη διάχυση (όπως πχ. αντίσταση οριακού στρώματος ή διάχυση σε μάκρο/μεσοπόρους).

Για την ικανοποίηση της πρώτης απαίτησης επιλέχθηκαν όσο το δυνατό μικρότερου εύρους βηματικές επιβολές στην πίεση, με την προϋπόθεση όμως ότι παρατηρούνται μετρήσιμες μεταβολές στη μάζα. Για να ελεγχθεί η παραπάνω προσέγγιση, πραγματοποιήθηκαν τέσσερα «δοκιμαστικά» πειράματα με διαφορετικά βήματα πίεσης σε δείγμα Mg^{2+} συνθετικού κλινοπιλόλιθου και αέριο μεθάνιο. Η επιλογή του συγκεκριμένου συνδυασμού έγινε γιατί αφενός το συνθετικό δείγμα παρουσιάζει πιο ομοιόμορφη και «ανοιχτή» δομή από τα φυσικά (Σχήμα Γ.12, σελ. 129) και αφετέρου γιατί το μεθάνιο έχει την μεγαλύτερη κινητική διάμετρο. Τα αποτελέσματα των παραπάνω πειραμάτων απεικονίζονται στο Σχήμα Γ.28.

Οι σταθερές χρόνου διάχυσης (D_c / r_c^2) – οι οποίες υπολογίστηκαν μέσω του Origin® 8 λαμβάνοντας υπόψη τους πενήντα πρώτους όρους της εξίσωσης Γ.1 και με προς αριστοποίηση παραμέτρους τις m_∞ , D/r^2 - κυμάνθηκαν στην περιοχή $1-2.2 \times 10^{-4} s^{-1}$, αποδεικνύοντας ότι δεν υπάρχει σημαντική εξάρτηση από την πίεση.

Για να διαπιστωθεί εάν η αντίσταση των μέσο/μάκρο πόρων έχει κάποια συνεισφορά, διεξήχθησαν ξανά πειράματα ρόφησης σε πρωτογενές υλικό αλλά αυτή τη φορά με σωματίδια μεγαλύτερης κοκκομετρίας (1.2 mm) σε σχέση με εκείνα του αρχικώς

χρησιμοποιηθέντος (0.050 mm). Για βήμα πίεσης 0 – 200 mbar(0-0.02 MPa) και θερμοκρασία 25 °C (298 K) οι σταθερές χρόνου διάχυσης τόσο για το άζωτο όσο και για το μεθάνιο δεν διαφοροποιήθηκαν αισθητά μεταξύ των δύο κοκκομετριών και κυμάνθηκαν για το μεν άζωτο στην τιμή του $9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ για δε το μεθάνιο στην τιμή του $1.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.



Σχήμα Γ.28 Κινητικά αποτελέσματα CH₄ στους 25 °C (298 K) σε δείγμα Mg²⁺ συνθετικού κλινοπτιλόλιθου.

Έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση Γ.1 με αρκετή ασφάλεια για να υπολογιστούν οι σταθερές χρόνου διάχυσης του μεθανίου και του αζώτου στα διάφορα υλικά που παρασκευάστηκαν. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα Γ.13. Από τη μελέτη του πίνακα φαίνεται ότι οι σταθερές χρόνου διάχυσης για το μεθάνιο είναι μεγαλύτερες από αυτές του αζώτου για τους 25 °C (298 K). Το αντίστροφο συμβαίνει στους 0 °C (273 K). Επίσης από τους 25 °C (298 K) στους 0 °C (273 K) οι σταθερές χρόνου διάχυσης τόσο του μεθανίου όσο και του αζώτου μειώνονται.

Πίνακας Γ.13 Σταθερές χρόνου διάχυσης (D_c / r_c^2) (s^{-1})

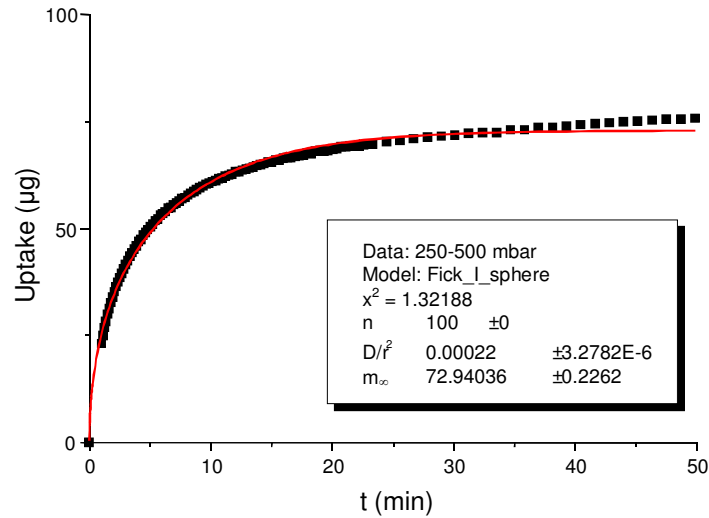
Δείγμα	Ιοντοεναλλαγή	298 K		273 K	
		N ₂	CH ₄	N ₂	CH ₄
C0	Πρωτογ. ορυκτό	9.3E-04	1.3E-03	6.5E-04	2.7E-05
C111	K ⁺	1.7E-03	3.8E-03	-	-
C206	Na ⁺	1.0E-03	1.2E-03	7.7E-04	1.4E-04
C207	Ca ²⁺	1.6E-03	2.5E-03	1.3E-03	1.1E-03
C220	Mg ²⁺	2.7E-03	3.3E-03	2.3E-03	4.7E-04
C222b	Cu ²⁺	1.6E-03	4.0E-03	7.0E-04	1.2E-04
C310	Li ⁺	3.3E-03	4.1E-03	2.8E-03	1.6E-03
CsynNa	Συνθετικός Na ⁺ / K ⁺	1.4E-03	1.9E-04	-	-

Η μείωση μάλιστα είναι μεγαλύτερη για το μεθάνιο σε σχέση με αυτή του αζώτου. Αυτό είναι απολύτως λογικό, αν αναλογιστούμε ότι το μέγεθος του μορίου του μεθανίου είναι μεγαλύτερο από αυτό του αζώτου (κινητική ακτίνα CH₄ ίση με 3.8 Å έναντι 3.64 Å του N₂) και άρα οι στερεοχημικές παρεμποδίσεις που ασκούνται σε αυτό είναι εντονότερες. Όλα αυτά έρχονται σε πλήρη συμφωνία και επιβεβαιώνουν τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω περί αντιστροφής της εκλεκτικότητας με την μείωση της θερμοκρασίας (Σχήμα Γ.25 σελ. 145).

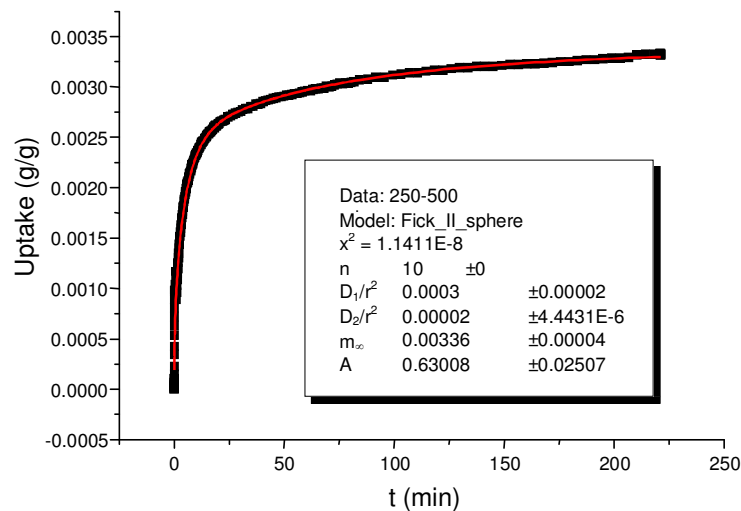
Ανάλυση των κινητικών αποτελεσμάτων έγινε και στα «δοκιμαστικά» πειράματα, για τα οποία ο χρόνος ισορροπίας επιτράπη να ξεπεράσει τα 100 λεπτά. Σε αυτές τις περιπτώσεις η εξίσωση Γ.1 αποδείχθηκε αναποτελεσματική να περιγράψει το φαινόμενο, ιδίως στην περιοχή των μεγάλων χρόνων ($t > 100$ min). Για να μπορέσει να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, η εξίσωση Γ.1 τροποποιήθηκε κατάλληλα ώστε να περιγράψει πιο πιστά τον όλο μηχανισμό. Έτσι, αν υποθεθεί ότι η διάχυση συμβαίνει παράλληλα αλλά ανεξάρτητα στα δύο είδη (από πλευράς μεγέθους) «καναλιών», που διαθέτει ο κρύσταλλος του κλινοπτιλόλιθου, αλλά με διαφορετικό ρυθμό, τότε η μορφή που παίρνει η εξίσωση Γ.1 για το μοντέλο των δύο πόρων είναι η ακόλουθη:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \left\{ A_r \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[\frac{-n^2 \pi^2 D_1 t}{r^2} \right] + (1 - A_r) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[\frac{-n^2 \pi^2 D_2 t}{r^2} \right] \right\} \quad \Gamma.2$$

όπου A_r είναι ο συντελεστής βαρύτητας προς προσδιορισμό από το μοντέλο. Μια σύγκριση των δύο εξισώσεων για βήμα πίεσης 250 – 500 mbar (0.025 -0.05 MPa) με CH_4 στους $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (253 K) και σε δείγμα Mg^{2+} συνθετικού κλινοπτιλόλιθου δίνεται στα Σχήματα Γ.29 και Γ.30.



Σχήμα Γ.29 Κινητική καμπύλη CH_4 στους $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (253 K) σε δείγμα Mg^{2+} συνθετικού Κλινοπτιλόλιθου (εξίσωση Γ.1).



Σχήμα Γ.30 Κινητική καμπύλη CH_4 στους $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (253 K) σε δείγμα Mg^{2+} συνθετικού Κλινοπτιλόλιθου (εξίσωση Γ.2).

Για την προσαρμογή της εξίσωσης Γ.2 στα πειραματικά δεδομένα χρησιμοποιήθηκε επίσης το πρόγραμμα Origin® 8 με n=50 και προς αριστοποίηση παραμέτρους τις m_0 , D_1/r^2 , D_2/r^2 και A. Είναι φανερό ότι στην δεύτερη περίπτωση η εξίσωση Γ.2 περιγράφει με μεγάλη ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα. Οι δύο σταθερές χρόνου διάχυσης που υπολογίζονται από την εξίσωση Γ.2 διαφέρουν μεταξύ τους τουλάχιστον κατά μία τάξη μεγέθους και με βαρύτητα 60 / 40, γεγονός που δείχνει ότι όντως υπάρχει μια διαφοροποίηση στο ρυθμό διάχυσης του μεθανίου μέσα στα διαφορετικά κανάλια του κρυσταλλικού πλέγματος. Παρόμοια συμπεράσματα ισχύουν και για το άζωτο, αλλά σε μικρότερο βαθμό. Ο Πίνακας Γ.14 δίνει τις δύο σταθερές χρόνου διάχυσης καθώς και τον συντελεστή βαρύτητας για ορισμένα δείγματα στα οποία πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε μεγάλους χρόνους ισορροπίας όπου και διαφαίνεται η ίδια τάση.

Πίνακας Γ.14 Σταθερές χρόνου διάχυσης (Εξίσωση Γ.2, βήμα 0.025 – 0.05 MPa)

Δείγμα	$D_1/r^2 (s^{-1})$	A %	$D_2/r^2 (s^{-1})$	(1-A) %
Συνθετικός Ca^{2+} , N_2 , T=253K	3×10^{-3}	71	5×10^{-4}	29
Συνθετικός Mg^{2+} , CH_4 , T=253K	3×10^{-4}	63	2×10^{-5}	37
C310 Li^+ , N_2 , T=273K	3.6×10^{-3}	78	4.2×10^{-4}	22

Ως τελευταία παρατήρηση επισημαίνεται ότι οι τιμές που προσδιορίστηκαν τόσο για τις ροφημένες ποσότητες αζώτου και μεθανίου όσο και για τις σταθερές χρόνου διάχυσης των δύο αυτών αερίων είναι συγκρίσιμες με αυτές της βιβλιογραφίας, τουλάχιστον για την περιοχή των χαμηλών πιέσεων (έως 1 atm) όπου υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα από σταθμικές μεθόδους. Στους πίνακες που ακολουθούν (Γ.15, Γ.16 και Γ.17) δίνονται συγκριτικά οι βιβλιογραφικές καθώς και οι πειραματικές τιμές για τις ροφημένες ποσότητες αζώτου, μεθανίου και σταθερών χρόνου διάχυσης αντίστοιχα. Όπως φαίνεται από τους παρακάτω πίνακες, για 1 atm και 25 °C, οι βιβλιογραφικές τιμές για την ροφημένη ποσότητα αζώτου κυμαίνονταν από 0.22 – 0.65 mmol/g ενώ για του μεθανίου από 0.07 – 0.93 mmol/g, για τα διάφορα είδη ιοντοεναλλαγμένων κλινοπτιλόλιθων. Οι αντίστοιχες τιμές που προέκυψαν από την παρούσα εργασία είναι από 0.19 – 0.70 και 0.22 - 2.0 mmol/g.

Επίσης οι βιβλιογραφικές σταθερές χρόνου διάχυσης που αναφέρονται παρουσιάζουν για το άζωτο διακύμανση από 5.6×10^{-4} έως $2.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ενώ για το μεθάνιο από 2.0×10^{-5} έως $1.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Οι αντίστοιχες τιμές που προσδιορίστηκαν πειραματικά είχαν πολύ μικρότερη διακύμανση και ήταν της τάξης 9.3×10^{-4} έως $4.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ τόσο για το άζωτο όσο και για το μεθάνιο.

Πίνακας Γ.15 Συγκριτικός πίνακας ροφημένων ποσοτήτων αζώτου (P=1atm)

(Οι δύο τελευταίες γραμμές του πίνακα αναφέρονται σε P=7atm)

Δείγμα	Πειραματικές τιμές @ 25°C		Βιβλιογραφικές ¹⁸ τιμές @ 22°C		Βιβλιογραφικές ¹⁵ τιμές @ 27°C	
	%	N ₂	%	N ₂	%	N ₂
	Ιοντοεναλ.	mmol/g	Ιοντοεναλ.	mmol/g	Ιοντοεναλ.	mmol/g
Πρωτογ.	-	0.70	-	0.56	-	0.65
K ⁺	86	0.41	-	0.52	104	0.48
Na ⁺	77	0.20	70	0.6	102	0.51
Ca ²⁺	63	0.24	66	0.41	89	0.22
Mg ²⁺	56	0.19	59	0.45	72	0.45
Li ⁺	30	0.56	39	0.44	-	-
Πρωτογ.	-	1.45	-	1.04	-	-
Mg ²⁺	56	0.45	59	0.98	-	-

Πίνακας Γ.16 Συγκριτικός πίνακας ροφημένων ποσοτήτων μεθανίου (P=1atm)

(Οι δύο τελευταίες γραμμές του πίνακα αναφέρονται σε P=7atm)

Δείγμα	Πειραματικές τιμές @ 25°C		Βιβλιογραφικές ¹⁸ τιμές @ 22°C		Βιβλιογραφικές ¹⁵ τιμές @ 27°C	
	%	CH ₄	%	CH ₄	%	CH ₄
	Ιοντοεναλ.	mmol/g	Ιοντοεναλ.	mmol/g	Ιοντοεναλ.	mmol/g
Πρωτογ.	-	2.0	-	0.70	-	0.87
K ⁺	86	0.70	-	0.93	104	0.93
Na ⁺	77	0.20	70	0.27	102	0.27
Ca ²⁺	63	0.22	66	0.19	89	0.07
Mg ²⁺	56	0.22	59	0.79	72	0.83
Li ⁺	30	0.79	39	0.72	-	-
Πρωτογ.	-	2.75	-	0.82	-	-
Mg ²⁺	56	0.60	59	1.29	-	-

Πίνακας Γ.17 Συγκριτικός πίνακας σταθερών χρόνου διάχυσης

Δείγμα	Πειραματικές τιμές @ 25°C		Βιβλιογραφικές ¹⁸ τιμές @ 22°C	
	N ₂	CH ₄	N ₂	CH ₄
Πρωτογ.	9.3E-04	1.3E-03	1.1E-03	2.0E-05
K ⁺	1.7E-03	3.8E-03	2.2E-02	5.8E-04
Na ⁺	1.0E-03	1.2E-03	5.6E-04	4.1E-04
Ca ²⁺	1.6E-03	2.5E-03	6.5E-04	1.1E-03
Mg ²⁺	2.7E-03	3.3E-03	1.8E-02	6.0E-05
Li ⁺	3.3E-03	4.1E-03	6.2E-03	3.8E-04

Τα κύρια συμπεράσματα που προκύπτουν από τα σταθμικά πειράματα ρόφησης είναι τα παρακάτω:

α) Η απομάκρυνση του CO₂ από το φυσικό αέριο δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη δυσκολία, καθότι για όλα τα δείγματα (φυσικό, τροποποιημένα και συνθετικά) και σε όλες τις θερμοκρασίες η ρόφησή του, τόσο από θερμοδυναμικής όσο και από κινητικής απόψεως, ευνοείται έναντι αυτής του N₂ και του CH₄. Η παρατήρηση αυτή αποδίδεται στις αυξημένες τιμές τετραπολικής ροπής που εμφανίζει το CO₂ σε σχέση με το N₂ ή το CH₄ (που δεν διαθέτει κανενός είδους πολικότητα), στη μικρότερη – έναντι των άλλων δύο αερίων - κινητική διάμετρο του μορίου του καθώς και στο γεγονός ότι στις θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων το N₂ και το CH₄ είναι υπερκρίσιμα σε αντίθεση με το CO₂, με αποτέλεσμα η ρόφηση του τελευταίου να είναι ευκολότερη (λόγω και της συμπύκνωσης που λαμβάνει χώρα).

β) Η ρόφηση του μεθανίου ευνοείται «θερμοδυναμικώς» αλλά όχι κινητικώς έναντι εκείνης του αζώτου. Επιπλέον η διάχυση τόσο του μεθανίου όσο και του αζώτου είναι έντονα ενεργοποιημένα φαινόμενα λόγω των στερεοχημικών παρεμποδίσεων από τα κατιόντα του κρυσταλλικού πλέγματος του κλινοπιλόλιθου. Μείωση της θερμοκρασίας προκαλεί μείωση της διαχυτότητας. Η επίδραση αυτή είναι εντονότερη στο μεθάνιο λόγω και του μεγαλύτερου μεγέθους του μορίου του.

γ) Η επίτευξη ισορροπίας σε κάθε σημείο πίεσης κατά τον προσδιορισμό των ισόθερων προσρόφησης (όπου κάθε σημείο περιγράφει θερμοδυναμική ισορροπία), τόσο για το N₂ όσο και για το CH₄, αποτελούσε μια εξαιρετικά χρονοβόρα διαδικασία αφού ξεπερνούσε στην πλειοψηφία των περιπτώσεων τα 600 λεπτά. Έτσι, λαμβάνοντας υπόψη ότι αφενός η διάρκεια ενός τυπικού κύκλου σε μια διεργασία ρόφησης είναι της τάξης των μερικών λεπτών (περίπου 3-5 λεπτά) και αφετέρου ότι

ένα ποσοστό της τάξης του 65% περίπου της πραγματικής μάζας ισορροπίας είχε προσροφηθεί από τα προς μελέτη υλικά στα πρώτα 10 με 15 λεπτά, αποφασίστηκε τελικά να μην προσδιοριστούν «κλασικές» ισόθερμες ισορροπίας. Αντ' αυτού ελήφθησαν τελικά (οιονεί) καμπύλες ρόφησης, στις οποίες το κύριο χαρακτηριστικό ήταν ότι ο μέγιστος χρόνος ισορροπίας για κάθε σημείο πίεσης δεν υπερέβαινε τα 10 λεπτά.

δ) Για τον περιορισμένο χρόνο ισορροπίας των δέκα λεπτών που επιτράπηκε για κάθε σημείο των ισοθέρμων, το μεθάνιο ροφάται περισσότερο από το άζωτο για όλα τα δείγματα (ανεπεξέργαστο, χημικώς κατεργασμένα, ιοντοεναλλαγμένα και συνθετικά) στους 25 °C. Μια αναστροφή αυτής της εκλεκτικότητας υπέρ της κατακράτησης αζώτου παρατηρείται με την μείωση της θερμοκρασίας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ρόφηση και διάχυση είναι δύο παράγοντες για τους οποίους οι θερμοκρασιακές μεταβολές έχουν αντίθετη επίδραση. Έτσι, επειδή η κινητική παρεμπόδιση ελαχιστοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες, η «θερμοδυναμική» εκλεκτικότητα επικρατεί. Από την άλλη μεριά, με τη μείωση της θερμοκρασίας ο κινητικός όρος κυριαρχεί επιβάλλοντας ισχυρούς περιορισμούς, κυρίως στα μόρια CH₄. Αυτό υποδεικνύει ότι μια διεργασία ρόφησης (PSA) με γρήγορο κύκλο πιθανώς να οδηγούσε σε έναν αποτελεσματικό διαχωρισμό του αζώτου ως προς το μεθάνιο.

ε) Ο ρυθμός διάχυσης είναι αρκετά έντονος στα αρχικά στάδια μιας βηματικής διαταραχής, στη συνέχεια όμως μειώνεται σε μια χαμηλή τιμή, η οποία διατηρείται για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Μια ερμηνεία σε αυτό το φαινόμενο δίνεται αν θεωρήσουμε ότι τα μόρια των αερίων εισέρχονται αρχικά στους μεγάλους πόρους του κλινοπιλόλιθου (που σχηματίζονται από τους δεκαμελείς δακτυλίους) και στη συνέχεια διαχέονται και στους μικρότερους (οκταμελείς δακτυλίους). Εναλλακτικά, τα αντισταθμιστικά κατιόντα μπορεί να έχουν περιοριστεί στο εσωτερικό του κρυστάλλου και άρα να επικρατεί μια γρήγορη διάχυση των αέριων μορίων στα εξωτερικά τμήματα, η οποία κατόπιν επιβραδύνεται καθώς αυτά προωθούνται προς το εσωτερικό αφού παρεμποδίζονται πλέον από τα ιόντα του πλέγματος.

στ) Ο ρυθμός του κινητικού φαινομένου καθορίζεται από την διάχυση στους μικροπόρους των κρυσταλλιτών, από τους οποίους απαρτίζεται το μακροσκοπικό σωματίδιο του κλινοπιλόλιθου. Η επίδραση της διάχυσης στους μέσο/μάκρο πόρους καθώς και αυτής στο οριακό στρώμα είναι ανεπαίσθητη.

ζ) Την καλύτερη εκλεκτικότητα αζώτου προς μεθάνιο επέδειξε ο Ca^{2+} συνθετικός κλινοπτιλόλιθος. Το αμέσως καλύτερο δείγμα ήταν ο φυσικός ανεπεξέργαστος κλινοπτιλόλιθος, μάλιστα η ροφητική του ικανότητα ήταν εξίσου μεγάλη και για τα δύο αέρια.

Με βάση όλα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, θα έπρεπε να επιλεγεί ο Ca^{2+} συνθετικός κλινοπτιλόλιθος για τα πειράματα μελέτης καμπυλών διάρρηξης. Η αναγκαιότητα όμως ειδικού εργαστηριακού εξοπλισμού καθώς και το υψηλό κόστος παρασκευής του συνθετικού δείγματος στις ποσότητες που απαιτούνταν για την διεξαγωγή των προαναφερόμενων πειραμάτων είχε σαν αποτέλεσμα να χρησιμοποιηθεί τελικά το δεύτερο υποψήφιο υλικό που είναι ο φυσικός ανεπεξέργαστος κλινοπτιλόλιθος.

3. Πειράματα καμπυλών διάρρηξης

3.1 Πειράματα καμπυλών διάρρηξης αζώτου (σε μείγμα με ήλιο)

Με τα πειράματα διάρρηξης (Breakthrough) αποτιμάται η απόδοση του υλικού σε συνθήκες που προσεγγίζουν αυτές μιας διεργασίας διαχωρισμού (ρόφηση). Τα κύρια μεγέθη που υπολογίζονται σε αυτού του είδους τα πειράματα, με κατάλληλη επιλογή των πειραματικών συνθηκών, είναι ο μέσος χρόνος παραμονής μ_p ή \bar{t} (Εξίσωση A91) και η διασπορά σ^2 (Εξίσωση A92). Με βάση αυτές τις τιμές μπορούν να εξαχθούν πολύτιμα συμπεράσματα αναφορικά με την ικανότητα ρόφησης (adsorption capacity, equilibrium constant) αλλά και τους μηχανισμούς διάχυσης που λαμβάνουν χώρα στο πορώδες δίκτυο του κλινοπτιλόλιθου. Σε όλα τα πειράματα που εκτελέστηκαν χρησιμοποιήθηκε κλίνη που περιείχε ανεπεξέργαστο / πρωτογενή κλινοπτιλόλιθο και της οποίας τα χαρακτηριστικά στοιχεία δίνονται στον Πίνακα Γ.18.

Πίνακας Γ.18 Χαρακτηριστικά στοιχεία κλίνης

ΜΕΓΕΘΟΣ	ΜΟΝΑΔΑ	ΤΙΜΗ
Μήκος κλίνης (L)	(cm)	29.5
Εσωτερική διάμετρος κλίνης (D_b)	(cm)	2.70
Επιφάνεια κλίνης (A_b)	(cm ²)	5.73
Όγκος κλίνης (V_b)	(cm ³)	168.9
Μάζα κλίνης (m_b)	(g)	136.50
Πυκνότητα κλίνης (d_b)	(g/cm ³)	0.81
Πορώδες κλίνης (ϵ_b)	-	0.51
Μέση ακτίνα μακροσωματιδίων (R_p)	(cm)	0.065
Κρυσταλλική πυκνότητα σωματιδίων (d_c)	(g/cm ³)	2.313
Φαινόμενη πυκνότητα μικροκρυστάλλων (d_{ca})	(g/cm ³)	1.862
Όγκος μέσο/μάκρο πόρων μακροσωματιδίου (\bar{V}_m)	(cm ³ /g)	0.07
Φαινόμενη πυκνότητα μακροσωματιδίων (d_a)	(g/cm ³)	1.647
Πορώδες σωματιδίου (ϵ_p)	-	0.12
Συνολικό πορώδες κλίνης (ϵ_i)	-	0.57

Πολλά από τα μεγέθη που παρατίθενται στον συγκεκριμένο Πίνακα μπορούν να μετρηθούν άμεσα ή προκύπτουν από την εφαρμογή απλών γεωμετρικών σχέσεων. Για τα υπόλοιπα κρίνεται σκόπιμο να δοθούν κάποιες περαιτέρω λεπτομέρειες για τον τρόπο υπολογισμού τους. Έτσι, η μάζα της κλίνης μετρήθηκε αφού πρώτα το υλικό απαερώθηκε *in situ* με ροή He (15 ml NPT/min) και θέρμανση στους 350 °C (Κεφάλαιο Β.3.3), ώστε να μη ληφθεί υπόψη η υγρασία που αυτό εμπεριέχει. Η πυκνότητα της κλίνης ορίζεται από το λόγο της μάζας προς τον όγκο της (m_b/V_b). Η κρυσταλλική πυκνότητα του κλινοπιτλόλιθου προσδιορίστηκε με πυκνομετρία ηλίου στο ποροσίμετρο αζώτου. Η φαινόμενη πυκνότητα των μικροκρυστάλλων υπολογίστηκε από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα. Ο ειδικός όγκος των μέσο/μάκρο πόρων από τα στοιχεία της ποροσιμετρίας αζώτου, ως η διαφορά μεταξύ του συνολικού ειδικού όγκου μείον τον ειδικό όγκο των μικροπόρων (Πίνακας Γ.4, σελίδα 113). Τέλος τα διάφορα πορώδη και η φαινόμενη πυκνότητα των σωματιδίων δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$d_a = 1/(\overline{V}_m + 1/d_{ca}) \quad \Gamma.3$$

$$\varepsilon_b = 1 - d_b / d_a \quad \Gamma.4$$

$$\varepsilon_p = \overline{V}_m / (\overline{V}_m + 1/d_{ca}) \quad \Gamma.5$$

$$\varepsilon_t = \varepsilon_b + (1 - \varepsilon_b)\varepsilon_p \quad \Gamma.6$$

Εδώ πρέπει να διευκρινιστεί ότι ως πορώδες σωματιδίου αναφέρεται μόνο αυτό που σχετίζεται με τον όγκο των μέσο/μάκρο πόρων.

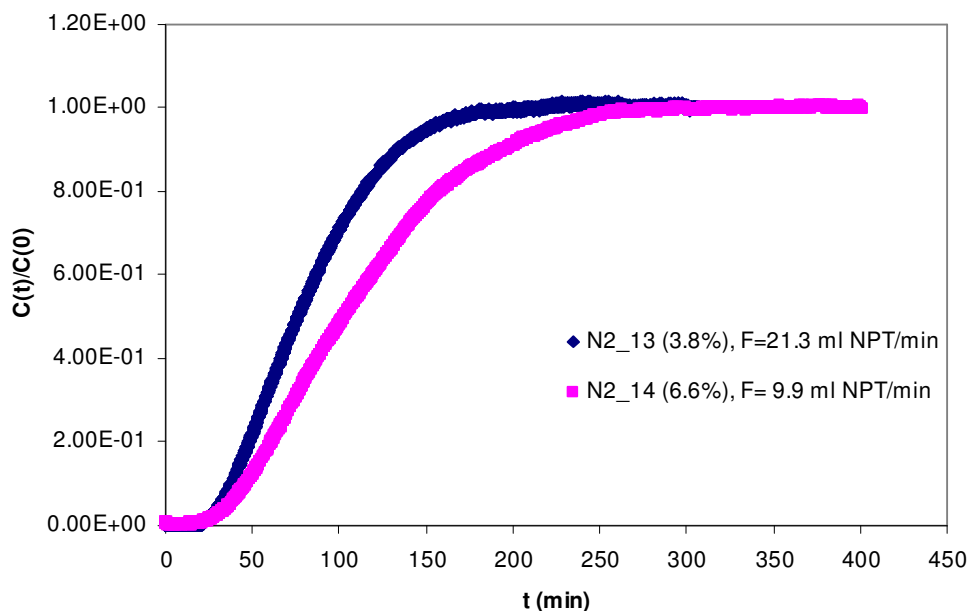
Αρχικώς εκτελέστηκαν πειράματα ρόφησης αζώτου στους 25 °C (298 K) και σε συνολική πίεση ίση με την ατμοσφαιρική (0.099 MPa). Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν μείγματα ηλίου – αζώτου με την μερική πίεση του αζώτου να καθορίζεται από την σχετική του αναλογία. Το ήλιο επιλέχθηκε ως φέρον αέριο επειδή στη θερμοκρασία των 25 °C (298 K) δεν ροφάται από τον κλινοπιλόλιθο, όπως προέκυψε από τις δοκιμές που διεξήχθησαν στη σταθμική διάταξη για να διαπιστωθεί η ηλεκτρονική ολίσθηση του ζυγού (Βλέπε Κεφάλαιο Γ.2.1, § 5). Οι αναλογίες αζώτου κυμάνθηκαν από περίπου 2 έως 50.1 % (κ.ο.) και οι συνολικές ογκομετρικές παροχές από περίπου 10 – 22 ml NPT/min. Οι κύριες πειραματικές παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν παρατίθενται στον Πίνακα Γ.19.

Πίνακας Γ.19 Πειράματα προσδιορισμού καμπυλών διάρρηξης

Αρ. Πειράματος	Συνολική Ροή (ml NPT/min)	% N2
N2_10	17.0	3.8
N2_11	12.8	3.8
N2_12	8.5	3.8
N2_13	21.3	3.8
N2_14	17.4	6.6
N2_15	16.7	2.0
N2_16	9.9	4.4
N2_17	13.1	50.1

Από τον παραπάνω πίνακα γίνεται φανερό ότι οι πειραματικές συνθήκες επικεντρώθηκαν κυρίως προς τις χαμηλές αναλογίες αζώτου, καθώς η επεξεργασία

των αποτελεσμάτων είναι ευκολότερη, ενώ υπάρχουν και μικρότερα περιθώρια σφάλματος. Πιο συγκεκριμένα, το γραμμομοριακό κλάσμα του αζώτου περιορίστηκε σε χαμηλά επίπεδα (<0.1 , εκτός από το πείραμα N2_17) ώστε α) να εξασφαλιστεί ότι οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στην γραμμική περιοχή της καμπύλης ισορροπίας και β) ότι η ταχύτητα ροής παραμένει ουσιαστικώς σταθερή κατά μήκος της κλίνης και δεν επηρεάζεται αισθητά από την ρόφιση του αζώτου. Επιπλέον οι συνολικές ογκομετρικές ροές δεν ξεπέρασαν τα 22 ml NPT/min αφενός για να περιοριστούν φαινόμενα «ολίσθησης» (channeling) του αερίου στα τοιχώματα της κλίνης αφετέρου για να υπάρξει όσο το δυνατόν μικρότερη πτώση πίεσης εντός της κλίνης. Μάλιστα το τελευταίο ενδεχόμενο ελέγχθηκε μετρώντας την διαφορά πίεσης (μέσω διαφορικού πιεσόμετρου) στα δύο άκρα της κλίνης και βρέθηκε ότι ήταν αμελητέα (<0.1 mbar). Τέλος πρέπει να τονιστεί ότι οι χρόνοι σε όλες τις καμπύλες διάρρηξης που παρουσιάζονται έχουν διορθωθεί ως προς τους «νεκρούς» όγκους (όπου «νεκροί» όγκοι θεωρούνται το τμήμα της συσκευής που παρεμβάλλεται μεταξύ των ρυθμιστών ροής και του σημείου εισόδου της κλίνης καθώς και αυτό από την έξοδο της κλίνης έως το σημείο δειγματοληψίας του φασματογράφου μάζας. Λεπτομέρειες δίνονται στο Παράρτημα Ε.ΙΙ).



Σχήμα Γ.31 Καμπύλες διάρρηξης N₂ στους 25 °C (298 K) και 990 mbar (0.099 MPa)

Στο Σχήμα Γ.31 παρουσιάζονται ενδεικτικά οι καμπύλες διάρρηξης, σε αδιαστατοποιημένη μορφή, για δύο μείγματα ηλίου – αζώτου με σύσταση ως προς το άζωτο 3.8 και 6.6 % και συνολικές ογκομετρικές ροές 21.3 και 9.9 ml NPT/min αντίστοιχα (Πειράματα N2_13 και N2_14 στον Πίνακα Γ.19).

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, από τις καμπύλες διάρρηξης μπορούν να προσδιοριστούν ο μέσος χρόνος παραμονής / πρώτη ροπή μ_p (Εξίσωση A91) και η διασπορά / δεύτερη κεντρική ροπή σ^2 (Εξίσωση A92). Από αυτά τα στοιχεία και μέσω των εξισώσεων A.93 και A.94 μπορούν να υπολογιστούν αντίστοιχα η σταθερά ισορροπίας K για το άζωτο, με βάση τον όγκο του σωματιδίου (αδιάστατο μέγεθος που εκφράζεται ως η συγκέντρωση της ροφημένης φάσης προς τη συγκέντρωση της αέριας φάσης) και η αθροιστική συνεισφορά των τριών αντιστάσεων στη διάχυση του αζώτου (διάχυση εντός οριακού στρώματος, διάχυση στους μέσο/μάκρο πόρους και διάχυση στους μικροπόρους). Τα παραπάνω μεγέθη υπολογίστηκαν από τα δεδομένα των πειραμάτων που διεξήχθησαν με μείγμα ηλίου - αζώτου συγκέντρωσης 3.8% και δίνονται συγκεντρωμένα στον Πίνακα Γ.20.

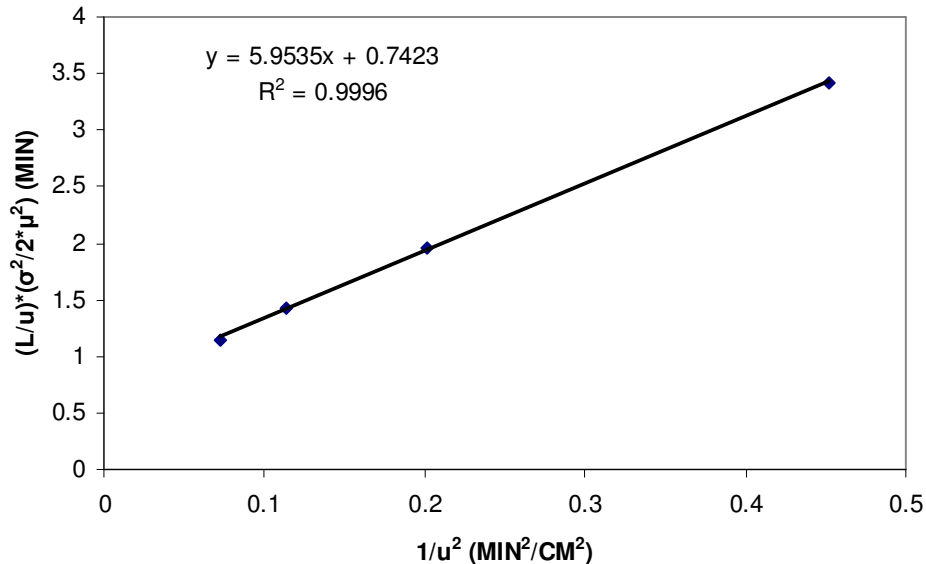
Πίνακας Γ.20 Αποτελέσματα επεξεργασίας καμπυλών διάρρηξης (3.8 % N₂)

Exp. No.	F (ml/min)	μ_p (min)	K	σ^2 (min ²)	u (cm/min)	$1/u^2$ (min ² /cm ²)	$L\sigma^2 / 2u\mu_p^2$ min
N2_10	17.0	94.9	18.5	2585	3.0	0.11	1.4
N2_11	12.8	113.2	16.4	3801	2.2	0.20	2.0
N2_12	8.5	166.5	16.1	9577	1.5	0.45	3.4
N2_13	21.3	81.4	19.9	1919	3.7	0.07	1.2

Για τον υπολογισμό των συντελεστών διάχυσης, η εξίσωση A.94 με αναδιάταξη των όρων της παίρνει την ακόλουθη μορφή:

$$\frac{L}{u} \frac{\sigma^2}{2\mu_p^2} = \frac{\varepsilon_b D_L}{u^2} + \frac{1}{1-\varepsilon_b} \left[\frac{R_p}{3k_f} + \frac{R_p^2}{15\varepsilon_p D_p} + \frac{r_c^2 (K - \varepsilon_p)}{15K^2 D_c} \right] \left[1 + \frac{\varepsilon_b}{(1-\varepsilon_b)K} \right]^{-2} \quad \Gamma.7$$

Με βάση την παραπάνω εξίσωση και τα στοιχεία του προηγούμενου πίνακα κατασκευάζεται το διάγραμμα του Σχήματος Γ.32, όπου η κλίση αντιπροσωπεύει το $\varepsilon_b D_L$ ενώ η αποτέμνουσα τον δεύτερο όρο του δεξιού σκέλους της Γ.7.



Σχήμα Γ.32 Διάγραμμα $L\sigma^2 / 2u\mu_p^2$ ως προς $1/u^2$, $\{T = 298 \text{ K}, y_{N_2} = 0.038, P = 0.099 \text{ MPa} (990 \text{ mbar})\}$.

Η σταθερά ισορροπίας του αζώτου κυμαίνεται περίπου από 16 έως 20 με μέσο όρο 18.2 και απόκλιση $\pm 10\%$ που είναι στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος. Επίσης ο συντελεστής αξονικής διασποράς D_L προσδιορίστηκε από τα πειραματικά δεδομένα σε $11.7 \text{ cm}^2/\text{min}$ ($0.2 \text{ cm}^2/\text{s}$).

Ο όρος $\left[\frac{R_p}{3k_f} + \frac{R_p^2}{15\varepsilon_p D_p} + \frac{r_c^2(K - \varepsilon_p)}{15K^2 D_c} \right]$ υπολογίστηκε από την αποτέμνουσα του

διαγράμματος στο Σχήμα Γ.32 και βρέθηκε ίσος με 0.4 min.

Με σκοπό να εκτιμηθεί η σχετική βαρύτητα της κάθε αντίστασης που περιλαμβάνεται στον παραπάνω όρο, υπολογίστηκε από την εξίσωση Α.87 και από την ακτίνα R_p του μακροσωματιδίου η σταθερά χρόνου ($R_p/3k_f$) για τη διάχυση του αζώτου στο οριακό στρώμα και από τις εξισώσεις Α.62, Α.64 και Α.69 η σταθερά χρόνου ($R_p^2/15\varepsilon_p D_p$) για τη διάχυση του αζώτου στους μέσο/μάκρο πόρους. Το άθροισμά των δύο αυτών όρων ήταν 0.01 min και από αυτό διαπιστώνεται ότι η

κύρια αντίσταση στη διάχυση του αζώτου μέσα στον κλινοπιλόλιθο προέρχεται από τους μικροπόρους, γεγονός που βρίσκεται σε αντιστοιχία με το ανάλογο συμπέρασμα που προέκυψε από τα σταθμικά πειράματα. Η τιμή του D_c/r_c^2 υπολογίστηκε σε $9.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($1.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) που, αν και ίδιας τάξης μεγέθους, είναι εντούτοις μικρότερος από αυτόν της σταθμικής μεθόδου ($9.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, σελίδα 151) καθώς και από τις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία ($1.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)¹⁸.

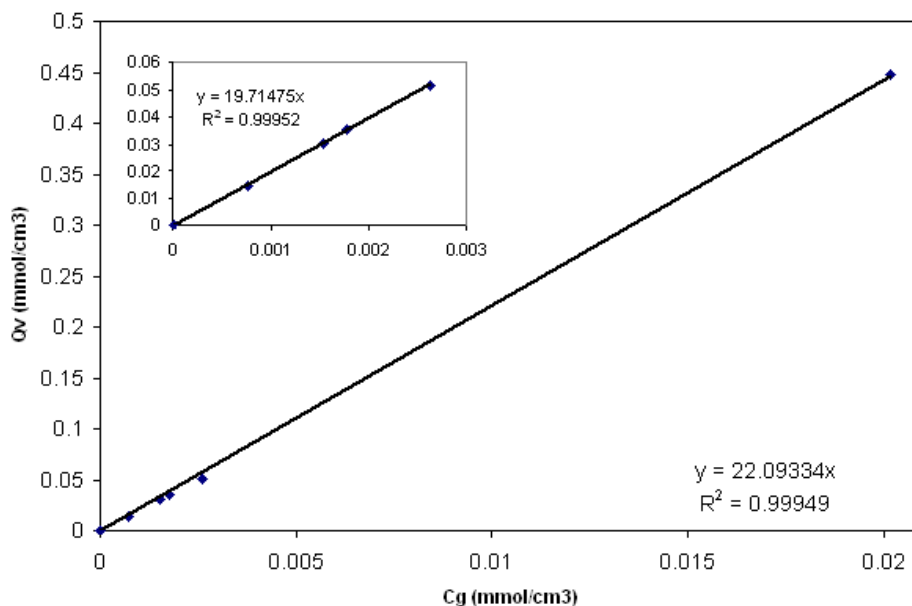
Όλα τα πειράματα που παρατίθενται στον πίνακα Γ.20 διεξήχθησαν σε σταθερή συγκέντρωση αζώτου (3.8%) αλλά σε διαφορετικές ροές, έτσι ώστε με αυτό τον τρόπο να υπολογιστούν ο συντελεστής αξονικής διασποράς καθώς και το ελέγχον στάδιο της κινητικής. Η παραπάνω ανάλυση εμπεριέχει την σιωπηλή παραδοχή ότι η σχέση ισορροπίας, στην περιοχή συγκεντρώσεων που επιτελέστηκαν τα πειράματα αυτά είναι γραμμική. Ο έλεγχος αυτής της υπόθεσης έγινε πραγματοποιώντας μετρήσεις με μείγματα ηλίου - αζώτου διαφορετικών συγκεντρώσεων, των οποίων τα αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα Γ.21

Πίνακας Γ.21 Αποτελέσματα πειραμάτων καμπυλών διάρρηξης σε διάφορες συγκεντρώσεις N₂

Exp. No.	% N ₂	P _{N₂} (mbar)	C _{N₂} (mmol/cm ³)	N _t (mmol)	N _a (mmol)	q _v (mmol/cm ³)	q _s (mmol/g)	K
N2_15	1.95	19	0.000767	1.28	1.21	0.0146	0.0089	19.1
N2_13	3.82	38	0.001534	2.66	2.53	0.0305	0.0185	19.9
N2_16	4.36	44	0.001776	3.12	2.97	0.0358	0.0217	20.2
N2_14	6.60	65	0.002623	4.51	4.29	0.0517	0.0314	19.7
N2_17	50.5	500	0.02018	39.23	37.26	0.4497	0.2730	22.3

όπου: P_{N₂} και C_{N₂} ($P_{N_2} = C_{N_2} RT$) είναι αντίστοιχα η μερική πίεση και συγκέντρωση στην αέρια φάση του αζώτου σε ολική πίεση $P = 990 \text{ mbar}$ (0.099 MPa) και θερμοκρασία $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298 K), N_t η ολική ποσότητα αζώτου που κατακρατήθηκε από την κλίνη, N_a η ολική ροφημένη ποσότητα αζώτου που κατακρατήθηκε από την κλίνη ($N_a = N_t - \epsilon_b C_{N_2}$), q_s η ροφημένη ποσότητα αζώτου ανά γραμμάριο υλικού (N_a / m_b), q_v η ροφημένη ποσότητα αζώτου ανά cm³ σωματιδίου ($q_s \times d_a$) και τέλος K η αδιάστατη σταθερά ισορροπίας (q_v / C_{N_2}). Η σχέση μεταξύ q_s ή q_v και P_{N₂} ή C_{N₂} αντίστοιχα είναι γραμμική, όπως προκύπτει από το Σχήμα Γ.33 και έτσι επαληθεύεται

η προαναφερόμενη παραδοχή. Οι αντίστοιχες τιμές του K από τις σταθμικές μεθόδους κυμάνθηκαν μεταξύ 26 και 29.

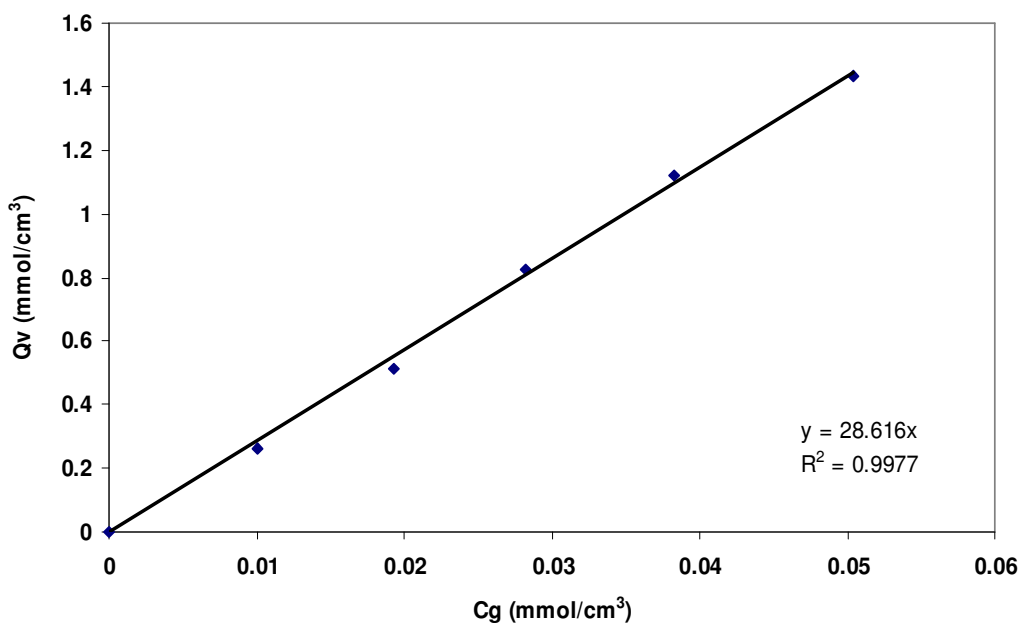


Σχήμα Γ.33 Διάγραμμα συγκέντρωσης ροφημένης φάσης ως προς τη συγκέντρωση της αέριας φάσης. Το ένθετο διάγραμμα αποδίδει την περιοχή των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων {μείγμα He-N₂, T = 298 K, P = 0.099 MPa (990 mbar)}.

Για να διευκολυνθεί ο αναγνώστης, όλα τα απαραίτητα δεδομένα της ρόφησης αζώτου από τον ακατέργαστο κλινοπιλόλιθο (μέσω της σταθμικής μεθόδου) στους 25 °C (298K) και σε πιέσεις έως 0.125 MPa (1250 mbar) δίνονται στον Πίνακα Γ.22 ενώ στο Σχήμμα Γ.20 απεικονίζεται η αντίστοιχη σχέση συγκέντρωσης – ροφημένης ποσότητας.

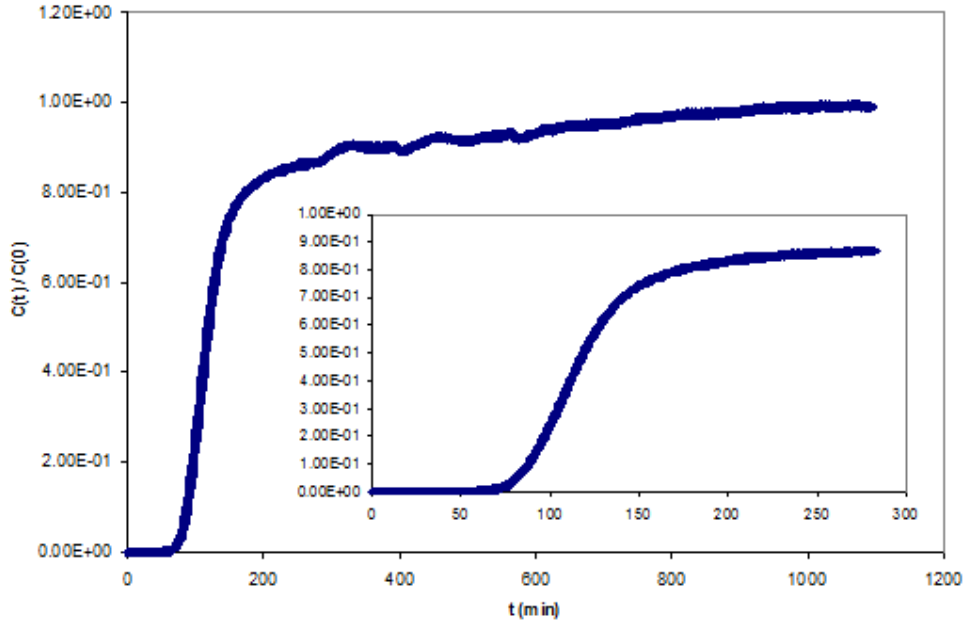
Πίνακας Γ.22 Αποτελέσματα ρόφησης N₂ από τον ακατέργαστο κλινοπιλόλιθο (Σταθμική μέθοδος, T = 25 °C (298K))

P_{N_2} (mbar)	C_{N_2} (mmol/cm ³)	q_s (mmol/g)	q_v (mmol/cm ³)	K
0	0	0	0	-
250	0.0101	0.16	0.26	26.2
480	0.0194	0.31	0.51	26.4
700	0.0282	0.5	0.83	29.2
950	0.0383	0.68	1.12	29.3
1250	0.0504	0.87	1.44	28.5



Σχήμα Γ.34 Διάγραμμα συγκέντρωσης ροφημένης φάσης ως προς τη συγκέντρωση της αέριας φάσης. Σταθμική μέθοδος (N₂ σε ακατέργαστο κλινοπιτόλιθο, T = 298 K).

Στη συνέχεια, στο Σχήμα Γ.35 παρατίθεται η καμπύλη διάρρηξης από το πείραμα αζώτου αναλογίας 50%, από όπου διαπιστώνεται ότι η καμπύλη διάρρηξης παρουσιάζει ανάλογη συμπεριφορά με τις καμπύλες χαλάρωσης που παρατηρήθηκαν σε μεγάλους χρόνους στα σταθμικά πειράματα. Όπως παρατηρείται, στα πρώτα 300 περίπου λεπτά η συγκέντρωση στο άκρο της στήλης έχει φθάσει στο 85% της συγκέντρωσης εισόδου. Μετά το σημείο αυτό η συγκέντρωση εξόδου αυξάνει με αργό ρυθμό και χρειάζονται άλλα επιπλέον 800 λεπτά για να ανέλθει στην τιμή κορεσμού (ίση με τη συγκέντρωση εισόδου). Επειδή το μείγμα είναι σχετικά πυκνό, δεν ικανοποιείται πλέον η προϋπόθεση της σταθερής ταχύτητας κατά μήκος της στήλης και άρα απαιτούνται άλλες εξισώσεις από αυτές που προαναφέρθηκαν για τον υπολογισμό της ροφημένης ποσότητας αζώτου.



Σχήμα Γ.35 Καμπύλη διάρρηξης N_2 { $y_{N_2} = 0.505$, $T = 298$ K, $P = 0.099$ MPa (990 mbar)}. Το ένθετο διάγραμμα αναπαριστά την περιοχή των χαμηλών χρόνων

Η εξίσωση Γ.8 εκφράζει το ολοκληρωτικό ισοζύγιο μάζας για το άζωτο

$$N_t = \int_{t_1}^{t_2} F^{in} C_{N_2}^{in} dt - \int_{t_1}^{t_2} F^{out}(t) C_{N_2}^{out}(t) dt = F^{in} C_{N_2}^{in} \Delta t - \int_{t_1}^{t_2} F^{out}(t) C_{N_2}^{out}(t) dt \quad \Gamma.8$$

όπου με F και C συμβολίζονται αντίστοιχα η ογκομετρική παροχή και η συγκέντρωση. Ο εκθέτης in συμβολίζει τα μεγέθη στην είσοδο της κλίνης (που είναι σταθερά με τον χρόνο) ενώ ο εκθέτης out συμβολίζει τα μεγέθη στην έξοδο της κλίνης (που είναι μεταβλητά με τον χρόνο). Οι δείκτες αναφέρονται στο αέριο (άζωτο ή ήλιο). Λαμβάνοντας υπόψη ότι η ολική συγκέντρωση στην κλίνη είναι σταθερή (επειδή η πίεση και η θερμοκρασία παραμένουν σταθερές), καθώς και ότι η ποσότητα του ηλίου που εισέρχεται είναι ίση με εκείνη που εξέρχεται, λαμβάνονται οι εξισώσεις Γ.9 & Γ.10

$$C_{N_2}^{out}(t) + C_{He}^{out}(t) = C_{N_2}^{in} + C_{He}^{in} = C_{total} = \frac{P_{total}}{RT} = const. \quad \Gamma.9$$

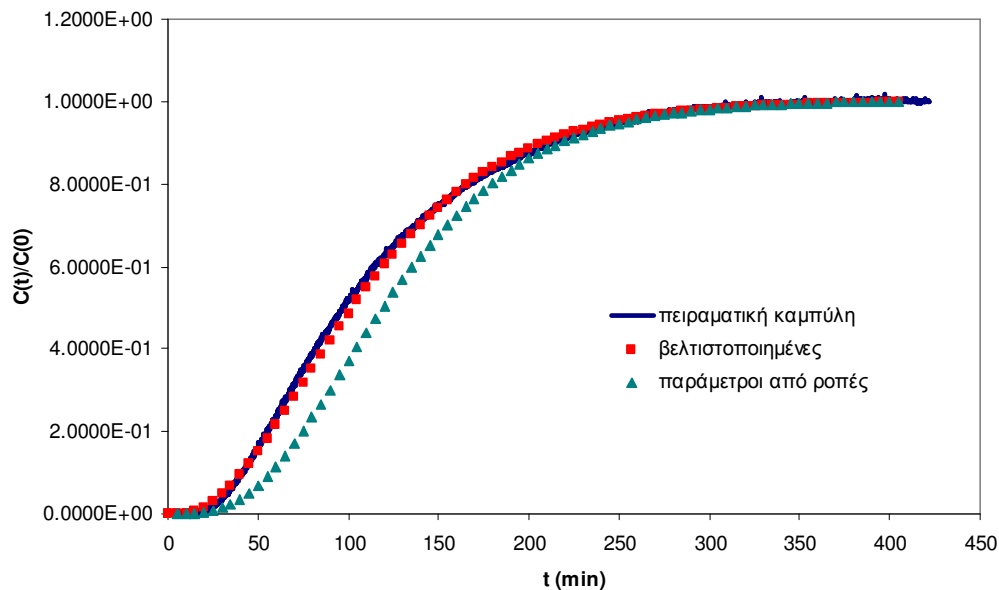
$$F^{in} C_{He}^{in} = F^{out}(t) C_{He}^{out}(t) \quad \Gamma.10$$

Αν συμβολιστεί με $I(t)$ ο λόγος της συγκέντρωσης εξόδου προς τη συγκέντρωση εισόδου του αζώτου (που για γραμμική απόκριση του φασματογράφου μάζας είναι επίσης ίσος προς το λόγο των σχετικών εντάσεων) και αντικαθιστώντας τις Γ.9 και Γ.10 στην Γ.8, προκύπτει η σχέση Γ.11 που δίνει την συνολική ροφημένη ποσότητα αζώτου από την κλίνη για το χρονικό διάστημα $\Delta t = t_2 - t_1$.

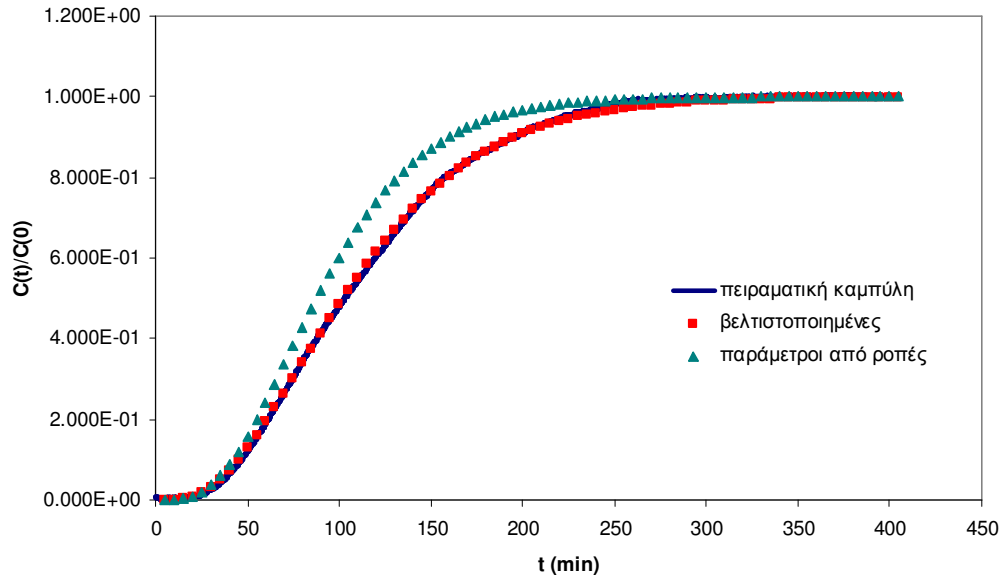
$$N_t = F^{in} C_{N_2}^{in} \left\{ \Delta t - y_{He}^{in} \int_{t_1}^{t_2} \frac{I(t)}{1 - y_{N_2}^{in} I(t)} dt \right\} \quad \Gamma.11$$

Με βάση την Γ.11, οι τιμές της ροφημένης ποσότητας αζώτου στα 300 και στα 1100 λεπτά υπολογίστηκαν σε 39.2 mmol (0.287 mmol/g) και 72.45 mmol (0.53 mmol/g). Συνοψίζοντας τα πειραματικά αποτελέσματα, αναφορικά πάντα με τη ρόφηση αζώτου, παρατηρείται ότι οι ροφημένες ποσότητες που υπολογίστηκαν από τις καμπύλες διάρρηξης ήταν κατά περίπου 15 - 30 % χαμηλότερες σε σχέση με αυτές των σταθμικών, με την απόκλιση να είναι μεγαλύτερη στην περιοχή των πολύ χαμηλών πιέσεων. Το ποσοστό αυτό μειώνεται με την αύξηση της πίεσης και στα 0.05 MPa (500 mbar) είναι μικρότερο του 15%. Η απόκλιση αυτή μπορεί να αποδοθεί εύλογα στην διαφοροποίηση που υπάρχει μεταξύ της σταθμικής και της χρωματογραφικής πειραματικής διαδικασίας. Έτσι στη μεν σταθμική μέθοδο όλος ο όγκος των μικροκρυστάλλων είναι διαθέσιμος να καταληφθεί μόνο από το άζωτο. Αντίθετα, στα πειράματα διάρρηξης, το ήλιο παρόν αρχικώς σε όλο το κρυσταλλικό πορώδες, αν και δεν ροφάται με την θερμοδυναμική έννοια του όρου, δρα εν τούτοις ανταγωνιστικά ως προς το άζωτο και μάλιστα με διπλό τρόπο : α) παρεμποδίζοντας την διάχυση του αζώτου στα διάφορα κανάλια του κλινοπιλόλιθου και β) μειώνοντας τον διαθέσιμο για ρόφηση χώρο. Μια άλλη εξήγηση που μπορεί να δοθεί σχετίζεται με τη μικρότερη ευαισθησία, που πιθανώς έχει ο φασματογράφος μάζας σε σχέση με το μικροζυγό που χρησιμοποιείται στις σταθμικές μεθόδους. Αν και στην πραγματικότητα κοντά στο πλατώ της καμπύλης διάρρηξης η συγκέντρωση στην έξοδο της κλίνης εξακολουθεί να αυξάνει με αργό ρυθμό, στην πράξη η μεταβολή αυτή δεν γίνεται αντιληπτή από τον ανιχνευτή του φασματογράφου μάζας, με αποτέλεσμα να παρουσιάζεται μια υποεκτίμηση της ροφημένης ποσότητας. Το φαινόμενο αυτό γίνεται ιδιαίτερα έντονο στις χαμηλές συγκεντρώσεις και όσο προσεγγίζεται πιο κοντά το σημείο κορεσμού.

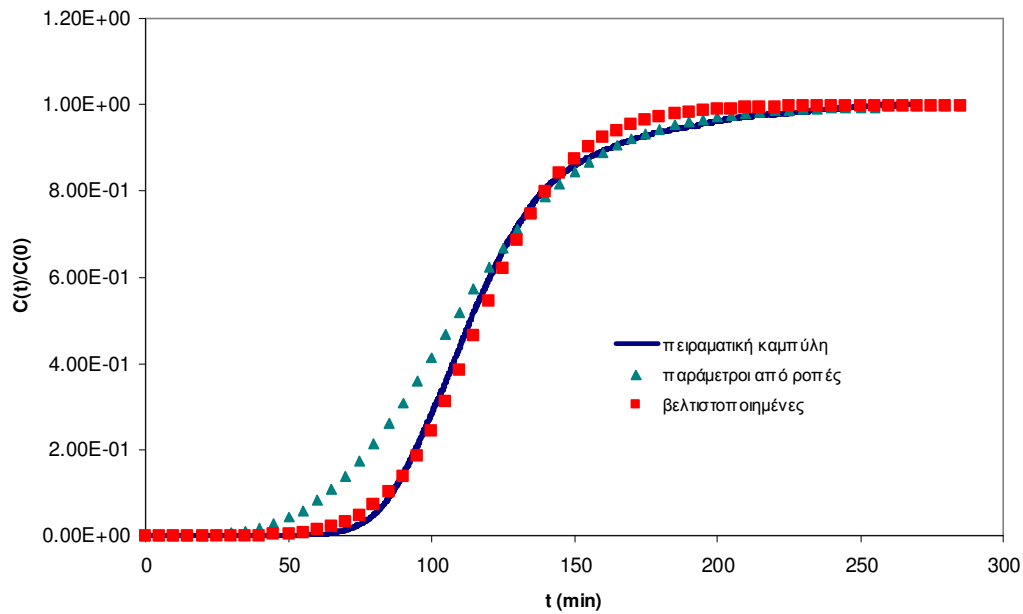
Παράλληλα με την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων καταστρώθηκε και ένα μοντέλο για να διαπιστωθεί αν υπάρχει η δυνατότητα πρόβλεψης των καμπυλών διάρρηξης. Οι εξισώσεις που το απαρτίζουν καθώς και λεπτομέρειες που αφορούν στην επίλυσή τους δίνονται στο Παράρτημα Ε.ΙΙΙ. Το μοντέλο περιλαμβάνει τρεις παραμέτρους - τη σταθερά ρόφησης K , το συντελεστή αξονικής διασποράς D_L και τη σταθερά χρόνου διάχυσης στους μικροπόρους D_c / r_c^2 - οι οποίες μπορούν να μεταβληθούν ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή ταύτιση των πειραματικών καμπυλών διάρρηξης με αυτές που προκύπτουν υπολογιστικά. Καμπύλες διάρρηξης, με τις παραμέτρους να λαμβάνουν τόσο τις προσδιορισθείσες με τη μέθοδο των ροπών τιμές [$K=22.1$ (ως η κλίση στο διάγραμμα Γ.33), $D_L=11.7 \text{ cm}^2/\text{min}$ και $D_c / r_c^2 = 0.0094 \text{ min}^{-1}$ (όπως προέκυψαν από την ανάλυση των πειραμάτων του Πίνακα Γ.20)] όσο και τις βελτιστοποιημένες (όπως καθορίζονται από το μοντέλο), υπολογίστηκαν για τα πειράματα με αναλογία αζώτου 3.8% (N2_11), 6.60% (N2_14) και 50.05% (N2_17) και οι οποίες απεικονίζονται αντίστοιχα στα Σχήματα Γ.36, 37 και 38.



Σχήμα Γ.36 Καμπύλη διάρρηξης N_2 ($y_{N_2}=0.038$, $F=12.8 \text{ ml NPT}/\text{min}$, $T=298\text{K}$, $P=0.099 \text{ MPa}$). Βέλτιστες τιμές παραμέτρων $K=17.0$, $D_L = 11.7 \text{ cm}^2/\text{min}$ και $D_c / r_c^2 = 0.0054 \text{ min}^{-1}$.



Σχήμα Γ.37 Καμπύλη διάρρηξης N_2 ($y_{N_2} = 0.06$, $F=17.4$ ml NPT/min, $T = 298$ K, $P = 0.099$ MPa). Βέλτιστες τιμές παραμέτρων $K=23.0$, $D_L = 9.7$ cm^2/min και $D_c / r_c^2 = 0.0054$ min^{-1} .



Σχήμα Γ.38 Καμπύλη διάρρηξης N_2 ($y_{N_2} = 0.505$, $F=13.1$ ml NPT/min, $T = 298$ K, $P = 0.099$ MPa). Βέλτιστες τιμές παραμέτρων $K=20.0$, $D_L = 4.7$ cm^2/min και $D_c / r_c^2 = 0.0104$ min^{-1} .

Οι βελτιστοποιημένες τιμές (αναφέρονται σε κάθε ένα σχήμα χωριστά) προσδιορίστηκαν από το λογισμικό επίλυσης, με χρήση μεθόδων αριστοποίησης (Παράρτημα Ε.ΙΙΙ.2), ώστε να υπάρχει η καλύτερη δυνατή σύμπτωση μεταξύ των «θεωρητικών» (δηλαδή αυτών που προσδιορίζονται από το μοντέλο) και πειραματικών καμπυλών. Επίσης πρέπει να τονιστεί ότι η πρόβλεψη του μοντέλου για το πείραμα συγκέντρωσης 50% και μόνο, ήταν επιτυχής μέχρι περίπου τα 300 λεπτά, ενώ από εκεί και πέρα αποτύγχανε να προσομοιώσει την πραγματική συμπεριφορά.

Από τα παραπάνω Σχήματα διαπιστώνεται ότι οι καμπύλες που προκύπτουν με χρήση των παραμέτρων από τη μέθοδο των ροπών υποεκτιμούν ή υπερεκτιμούν τη συγκέντρωση εξόδου στους αρχικούς χρόνους ενώ ταυτίζονται με τις πειραματικές καμπύλες στους τελικούς χρόνους. Μια εξήγηση για αυτό το φαινόμενο σχετίζεται με το συντελεστή αξονικής διασποράς και δίνεται στη συνέχεια.

Σε σχέση με τις βελτιστοποιημένες τιμές σημειώνονται τα εξής:

α) οι βελτιστοποιημένες τιμές των συντελεστών ρόφησης K που υπολογίστηκαν από το μοντέλο κυμαίνονται από 17 έως 23 και είναι πολύ κοντά στις πειραματικές τιμές (19-22, Πίνακας Γ.21) που υπολογίστηκαν από τα πειράματα διάρρηξης.

β) οι σταθερές χρόνου διάχυσης στους μικροπόρους D_c / r_c^2 , όπως προέκυψαν από το μοντέλο, κυμάνθηκαν από 0.0054 – 0.0104 min⁻¹ και είναι επίσης πολύ κοντά στην τιμή από την μέθοδο των ροπών (0.0094 min⁻¹). Αν και βρισκόμαστε στην γραμμική περιοχή της ισοθέμου, οπότε ο θερμοδυναμικός συντελεστής διόρθωσης $\frac{\partial \ln p}{\partial \ln q}$ (συντελεστής Darken, Εξίσωση Α.52) είναι ίσος με την μονάδα, δεν αποκλείεται το ενδεχόμενο ο συντελεστής Darken να είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης και άρα οι μικρές διαφοροποιήσεις της σταθεράς χρόνου διάχυσης στους μικροκρυσταλλίτες να οφείλονται στο γεγονός αυτό. Σε κάθε περίπτωση, οι μεταβολές αυτές είναι μικρές και απόλυτα αποδεκτές όσον αφορά τους συντελεστές διάχυσης.

γ) ο συντελεστής αξονικής διασποράς που προέκυψε από την αριστοποίηση μειώθηκε από 11.7 σε 4.7 cm²/min καθώς αυξάνονταν η αναλογία του αζώτου από 3.8 σε 50.1 %. Ακόμη και η τιμή των 11.7 cm²/min που προσδιορίστηκε από τη μέθοδο των ροπών είναι 145 φορές μικρότερη σε σχέση με αυτή που υπολογίζεται

από την Εξίσωση A.88 και τρεις φορές μικρότερη σε σχέση με την τιμή που δίνει η εξίσωση Γ.12¹⁵³

$$D_L = 0.73D_m + \frac{2uR_p}{3.35R_p \varepsilon_b \left(1 + 9.5 \frac{\varepsilon_b D_m}{2uR_p}\right)} \quad \Gamma.12$$

[όπου χρειάστηκε, ο συντελεστής μοριακής διάχυσης D_m υπολογίστηκε από την σχέση Chapman - Enskog (εξίσωση A.62) και για το μίγμα ηλίου αζώτου σε ολική πίεση $P = 0.099$ MPa (990 mbar) και θερμοκρασία $T = 25$ °C (298 K) βρέθηκε ότι έχει τιμή 42.7 cm²/min (0.7 cm²/s) και είναι ανεξάρτητος από την σύσταση]. Τόσο από την εξίσωση A.88 όσο και από την Γ.12, είναι εμφανές ότι ο συντελεστής αξονικής διασποράς είναι συνάθροιση δύο όρων. Ο πρώτος εκφράζει την επίδραση της μοριακής διάχυσης και ο δεύτερος, που είναι συνάρτηση της ταχύτητας και των χαρακτηριστικών της κλίνης, εκφράζει την επίδραση της τύρβης. Στα αρχικά στάδια των πειραμάτων το άζωτο ροφάται από τον κλινοπιλόλιθο εξ ολοκλήρου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η συνεισφορά των δύο όρων να είναι μειωμένη (αφού δεν υπάρχει μοριακή διάχυση του αζώτου ως προς το ήλιο και επιπλέον, για τις μεγάλες συγκεντρώσεις σε άζωτο, η ογκομετρική παροχή είναι μειωμένη αφού παρακρατείται πλήρως το άζωτο) και έτσι ο συντελεστής αξονικής διασποράς στην πραγματικότητα είναι μικρότερος από αυτόν τον ενιαίο χρονικά σε όλη την κλίνη, που χρησιμοποιεί ως παράμετρο το μοντέλο. Έτσι εξηγείται και η υπερεκτίμηση της συγκέντρωσης στην έξοδο της κλίνης, που φαίνεται στα Σχήματα Γ.37 και 38. Με το πέρασμα του χρόνου, και καθώς αρχίζει σιγά σιγά να εξέρχεται από την κλίνη το άζωτο, οι συνθήκες ροής που λαμβάνονται υπόψη στις προαναφερόμενες εξισώσεις αποκαθίστανται σταδιακά και έτσι ο συντελεστής αξονικής διασποράς προσεγγίζει την τιμή που βρέθηκε μέσω της μεθόδου των ροπών. Επίσης, πρέπει να επισημανθεί ότι οι περισσότερες από τις προαναφερόμενες συσχετίσεις έχουν προκύψει για μη πορώδη σωματίδια ή για αέρια που δεν προσροφούνται, οπότε οι συνθήκες διασποράς είναι σταθερές καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος.

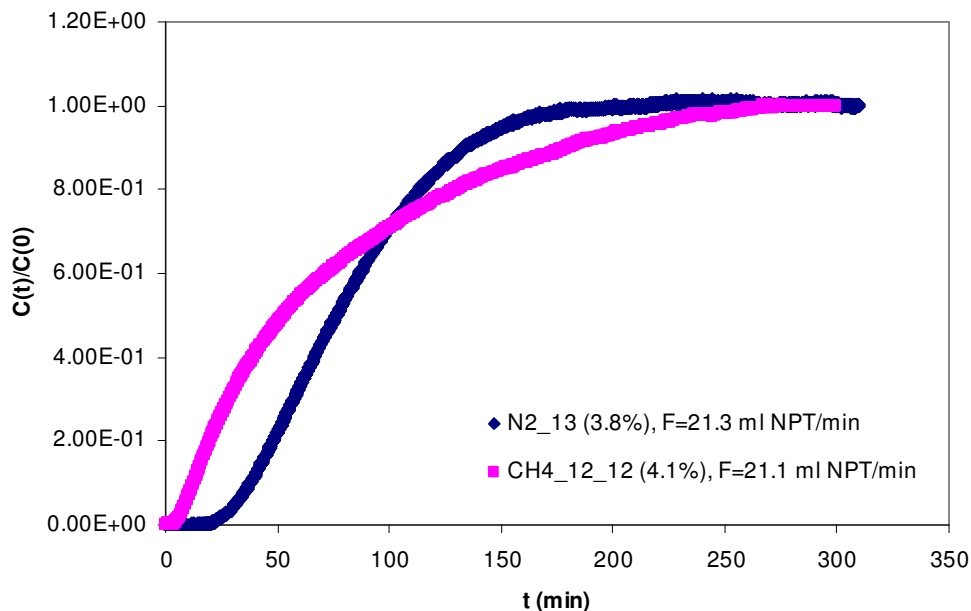
3.2 Πειράματα καμπυλών διάρρηξης μεθανίου (σε μείγμα με ήλιο)

Παρόμοια μέθοδος ακολουθήθηκε και στην περίπτωση του μεθανίου, όπου οι συστάσεις και οι συνολικές ροές που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε πείραμα αναφέρονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα Γ.23.

Πίνακας Γ.23 Πειράματα προσδιορισμού καμπυλών διάρρηξης

Αρ. Πειράματος	Συνολική Ροή (ml NPT/min)	% CH ₄
CH4_10_10	17.1	4.1
CH4_15_15	25.6	4.1
CH4_20_20	34.2	4.1
CH4_12_12	21.1	4.1
CH4_16	32.6	24.5
CH4_17	32.4	49.4

Από τις πρώτες κιάλας μετρήσεις παρατηρήθηκαν δύο σημαντικές διαφοροποιήσεις στη συμπεριφορά της στήλης απέναντι στο μεθάνιο. Η πρώτη σχετίζεται με την ευκολία εξόδου του μεθανίου από την κλίση σε σύγκριση με το άζωτο, για παρεμφερείς ογκομετρικές παροχές. Αυτό φαίνεται καλύτερα στο Σχήμα Γ.39, όπου απεικονίζονται οι καμπύλες διάρρηξης για άζωτο (σύσταση 3.8%, συνολική ροή 21.3 ml NPT/min) και μεθάνιο (σύσταση 4.1%, συνολική ροή 21.1 ml NPT/min). Αν και, αυστηρά, άμεση σύγκριση δεν μπορεί να υπάρξει, αφού οι πειραματικές συνθήκες δεν είναι ακριβώς οι ίδιες μεταξύ των δύο περιπτώσεων, εντούτοις η συνολική γραμμομοριακή παροχή του μεθανίου είναι μικρότερη από αυτή του αζώτου και άρα το γεγονός ότι το μεθάνιο, τουλάχιστον στους αρχικούς χρόνους, εξέρχεται από την στήλη πιο γρήγορα από ό,τι το άζωτο είναι πραγματικό.



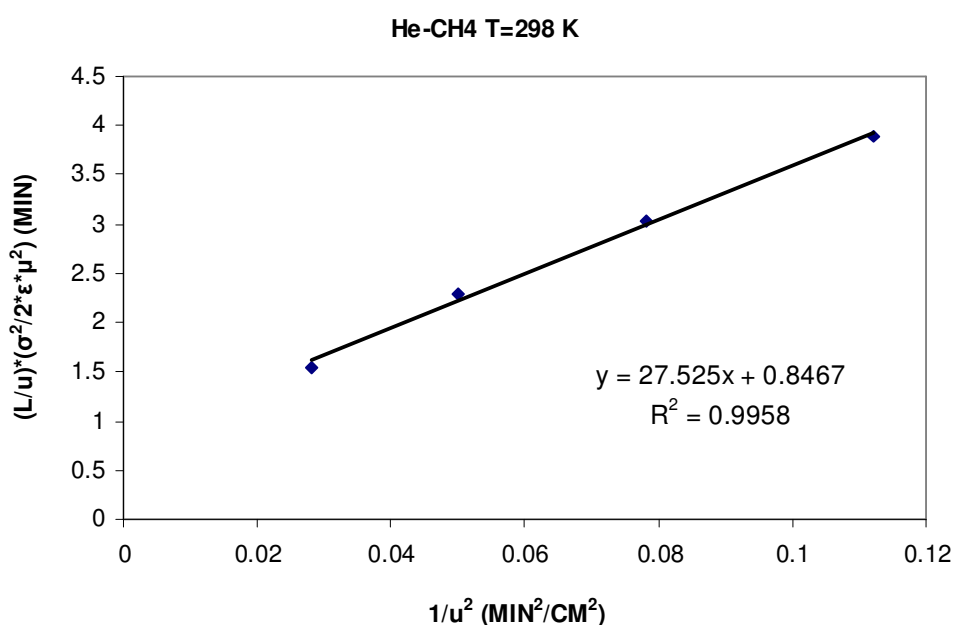
Σχήμα Γ39 Καμπύλες διάρρηξης N_2 , CH_4 στους 298 K και 990 mbar (0.099 MPa)

Η δεύτερη διαφορά έγκειται στην πολύ μεγαλύτερη δυσκολία να «καθαριστεί» η στήλη μετά τον κορεσμό της από το μεθάνιο. Ειδικότερα, ενώ η εκρόφιση του αζώτου ήταν μια διαδικασία που μπορούσε να πραγματοποιηθεί πολύ εύκολα με ροή καθαρού ηλίου (περίπου 15 ml NPT/min για 4-6 ώρες), για το μεθάνιο το στάδιο της αναγέννησης απαιτούσε πολύ εντονότερες συνθήκες, που περιελάμβαναν θέρμανση στους 350 °C και υψηλότερες ροές ηλίου για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα (20 ml/min για 24-30 ώρες).

Η ίδια συλλογιστική, πάνω στην οποία βασίστηκε η διαμόρφωση του Πίνακα Γ.20 και του Σχήματος Γ.32 για την περίπτωση του αζώτου, χρησιμοποιήθηκε και για την δημιουργία κατ' αντιστοιχία του Πίνακα Γ.24 και του Σχήματος Γ.40 για το μεθάνιο. Η σταθερά ισορροπίας κυμαίνεται περίπου από 60 έως 87 με μέσο όρο 73 και απόκλιση $\pm 15\%$, που είναι στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος. Ο συντελεστής αξονικής διασποράς D_L προσδιορίστηκε από την κλίση και βρέθηκε ίσος με 54 cm^2/min (0.90 cm^2/s).

Πίνακας Γ.24 Αποτελέσματα επεξεργασίας καμπυλών διάρρηξης (4.1 % CH₄)

Exp. No.	F (ml/min)	μ _p (min)	K	σ ² (min ²)	u (cm/min)	1/u ² (min ² /cm ²)	Lσ ² / 2uμ _p ² (min)
CH4_10_10	17.1	297	60.3	69439	3.0	0.11	3.9
CH4_15_15	25.6	250	73.4	40279	4.5	0.05	2.3
CH4_20_20	34.2	214	87.3	28774	6.0	0.03	1.6
CH4_12_12	20.5	280	68.2	57870	3.6	0.08	3.1



Σχήμα Γ.40 Διάγραμμα $L\sigma^2 / 2u\mu_p^2$ ως προς $1/u^2$, {T = 298 K, $y_{CH_4} = 0.041$, P = 0.099 MPa (990 mbar)}.

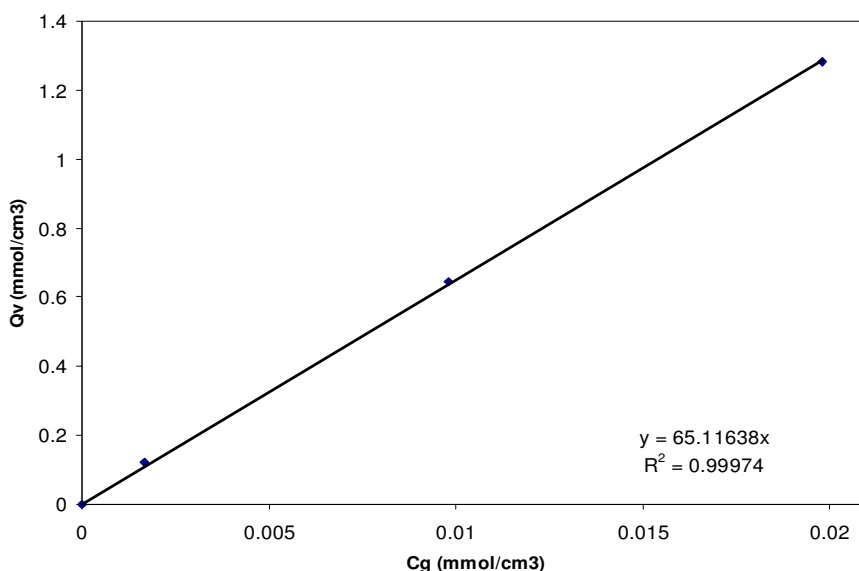
Ο όρος $\left[\frac{R_p}{3k_f} + \frac{R_p^2}{15\varepsilon_p D_p} + \frac{r_c^2 (K - \varepsilon_p)}{15K^2 D_c} \right]$ υπολογίστηκε από την αποτέμνουσα του

παραπάνω διαγράμματος και βρέθηκε ίσος με 0.43 min^{-1} . Με τον ίδιο τρόπο, όπως και για το άζωτο, εκτιμήθηκε η σχετική βαρύτητα τόσο της αντίστασης του οριακού στρώματος όσο και της αντίστασης των μέσο/μάκρο πόρων. Το άθροισμά τους ήταν 0.006 min^{-1} και από αυτό διαπιστώνεται ότι η κύρια αντίσταση στη διάχυση του μεθανίου μέσα στον κλινοπιτλόλιθο επίσης προέρχεται από τους μικροπόρους,

γεγονός που βρίσκεται σε αντιστοιχία με το ανάλογο συμπέρασμα που προέκυψε από τα σταθμικά πειράματα. Η τιμή του D_c / r_c^2 υπολογίστηκε σε $2.17 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($3.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) που είναι όμως 36 φορές μικρότερος από αυτόν της σταθμικής μεθόδου ($1.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) αλλά αρκετά κοντά στην τιμή που αναφέρεται στην βιβλιογραφία ($3.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)¹⁸. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν με μείγματα ηλίου - μεθανίου διαφορετικών συγκεντρώσεων δίνονται στον Πίνακα Γ.25, με τα σύμβολα να έχουν αντίστοιχη σημασία με εκείνα της περίπτωσης του αζώτου. Η σχέση μεταξύ q_s ή q_v και P_{CH_4} ή C_{CH_4} αντίστοιχα είναι γραμμική, όπως προκύπτει από το Σχήμα Γ.41. Οι αντίστοιχες τιμές του K από τις σταθμικές μεθόδους κυμάνθηκαν μεταξύ 95 και 103.

Πίνακας Γ.25 Αποτελέσματα πειραμάτων καμπυλών διάρρηξης σε διάφορες συγκεντρώσεις CH_4

Exp. No.	% CH_4	P_{CH_4} (mbar)	C_{CH_4} (mmol/cm ³)	N_a (mmol)	q_v (mmol/cm ³)	q_s (mmol/g)	K
CH4_15_15	4.1	41	0.001655	10.1	0.12	0.07	73.4
CH4_16	24.5	243	0.009807	53.6	0.65	0.39	65.9
CH4_17	49.5	490	0.019776	106.3	1.28	0.78	64.9

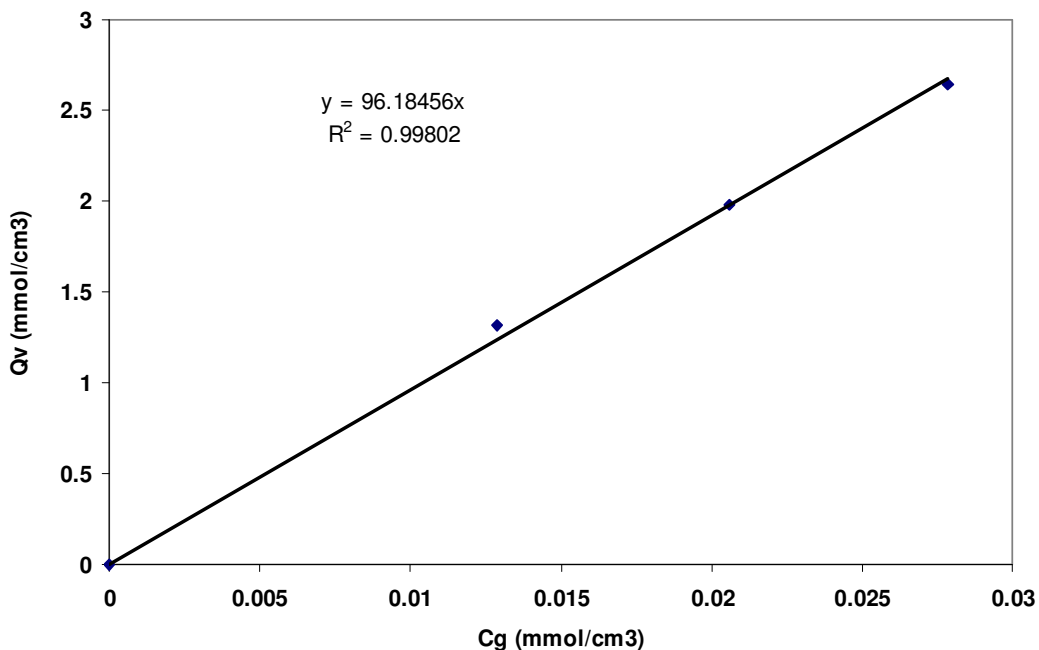


Σχήμα Γ.41 Διάγραμμα συγκέντρωσης ροφημένης φάσης ως προς τη συγκέντρωση της αέριας φάσης. {μείγμα He- CH_4 , $T = 298 \text{ K}$, $P = 0.099 \text{ MPa}$ (990 mbar)}.

Ο Πίνακας Γ.26 και το Σχήμα Γ.42 περιέχουν πληροφορίες για τη ρόφηση μεθανίου από τον ακατέργαστο κλινοπιτλόλιθο (μέσω της σταθμικής μεθόδου) στους 25 °C (298K) και σε πιέσεις έως 0.069 MPa (690 mbar), κατ' αντιστοιχία με τον Πίνακα Γ.22 και το Σχήμα Γ.34 για την περίπτωση του αζώτου.

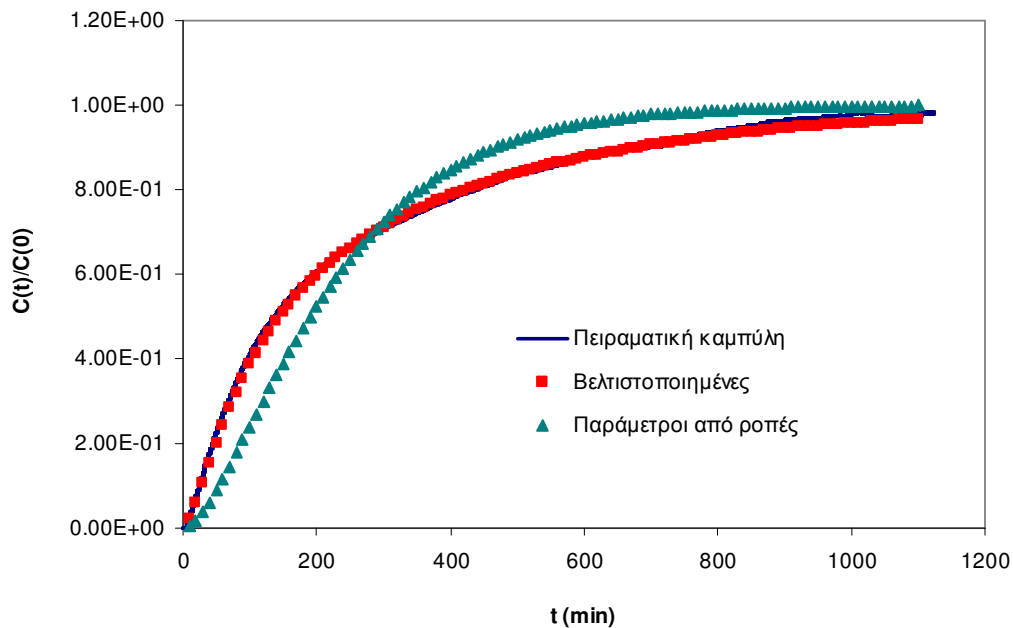
Πίνακας Γ.26 Αποτελέσματα ρόφησης CH₄ από τον ακατέργαστο κλινοπιτλόλιθο (Σταθμική μέθοδος, T = 25 °C (298K))

P_{CH_4} (mbar)	C_{CH_4} (mmol/cm ³)	q_s (mmol/g)	q_v (mmol/cm ³)	K
0	0	0	0	-
320	0.0129	0.8	1.32	102.3
510	0.0206	1.2	1.98	96.2
690	0.0278	1.6	2.64	94.9

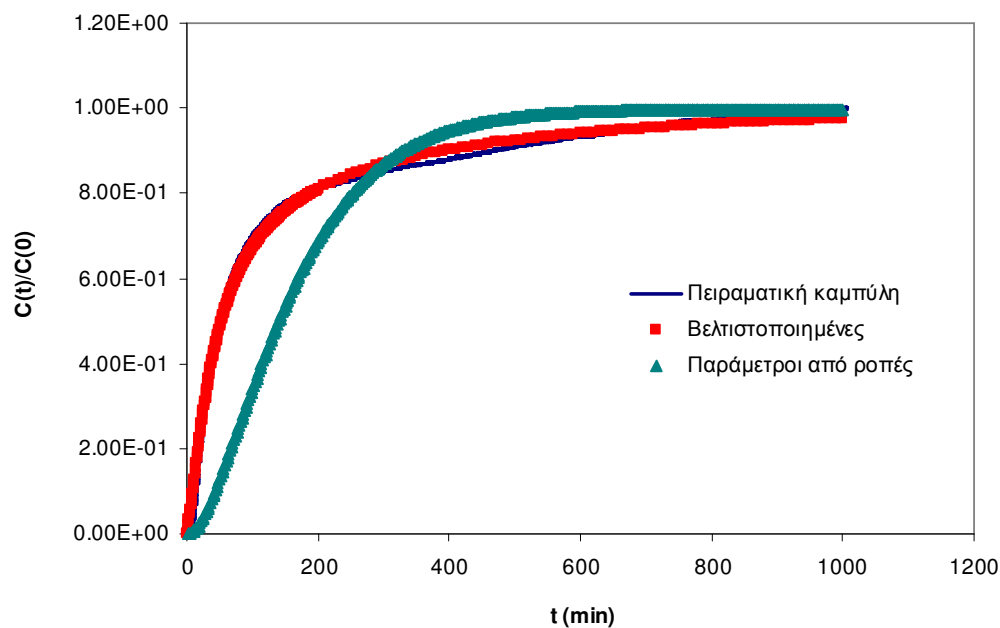


Σχήμα Γ.42 Διάγραμμα συγκέντρωσης ροφημένης φάσης ως προς τη συγκέντρωση της αέριας φάσης. Σταθμική μέθοδος (CH₄ σε ακατέργαστο κλινοπιτλόλιθο, T = 298 K).

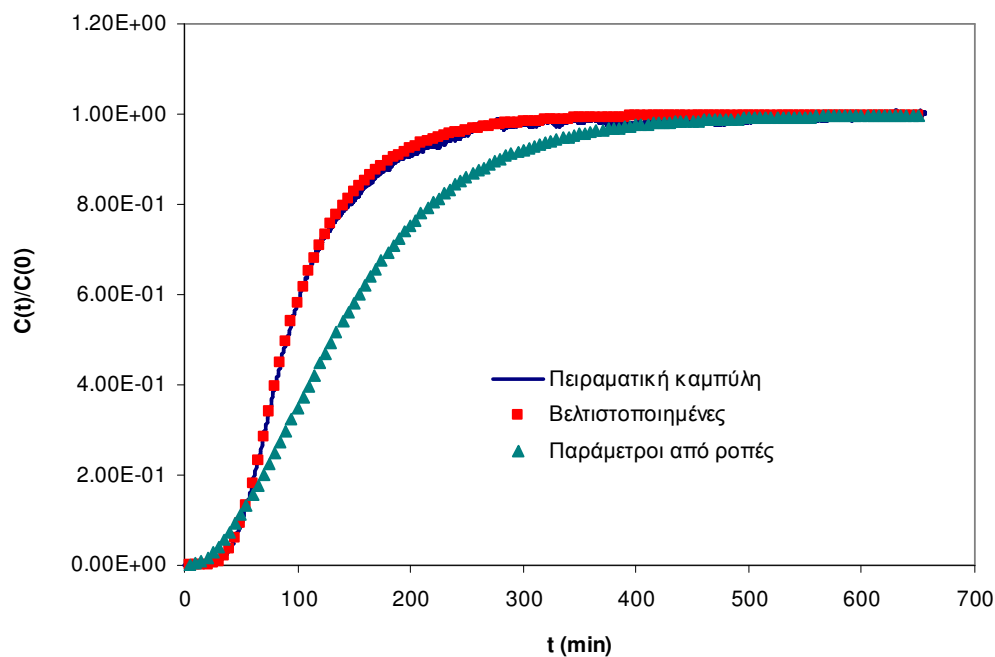
Τα αποτελέσματα από την εφαρμογή της μεθόδου των ροπών για τη ρόφηση μεθανίου δείχνουν ότι οι τιμές τόσο για τις ροφημένες ποσότητες (περίπου 25 - 30 %) όσο και για το συντελεστή διάχυσης που υπολογίστηκαν από τα πειράματα των καμπυλών διάρρηξης είναι κατά πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες των σταθμικών. Με βάση τα παραπάνω εκτιμάται ότι η επίδραση του ηλίου είναι εντονότερη για το μεθάνιο απ' ό,τι για το άζωτο, γεγονός που ήταν αναμενόμενο λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους του. Το ίδιο μοντέλο, στο οποίο βασίστηκε η πρόβλεψη των καμπυλών διάρρηξης στην περίπτωση του αζώτου, χρησιμοποιήθηκε και για την περίπτωση του μεθανίου. Καμπύλες διάρρηξης με τις παραμέτρους του μοντέλου (σταθερά ρόφησης K , συντελεστής αξονικής διασποράς D_L και σταθερά χρόνου διάχυσης στους μικροπόρους D_c / r_c^2) να λαμβάνουν τόσο τις προσδιορισθείσες βάσει της μεθόδου των ροπών τιμές ($K=65$, $D_L=54.0 \text{ cm}^2/\text{min}$ και $D_c / r_c^2 = 0.00217 \text{ min}^{-1}$) όσο και τις βελτιστοποιημένες, υπολογίστηκαν για τα πειράματα με αναλογία μεθανίου 4.1% (CH4_15_15), 24.50% (CH4_16) και 49.40% (CH4_17) και οι οποίες απεικονίζονται αντίστοιχα στα Σχήματα Γ.43, 44 και 45.



Σχήμα Γ.43 Καμπύλη διάρρηξης CH_4 ($y_{\text{CH}_4} = 0.041$, $F=25.6 \text{ ml NPT}/\text{min}$, $T = 298 \text{ K}$, $P = 0.099 \text{ MPa}$). Βέλτιστες τιμές παραμέτρων $K=74.7$, $D_L = 34.72 \text{ cm}^2/\text{min}$ και $D_c / r_c^2 = 0.000514 \text{ min}^{-1}$.



Σχήμα Γ.44 Καμπύλη διάρρηξης CH_4 ($y_{\text{CH}_4} = 0.245$, $F=32.6$ ml NPT/min, $T = 298$ K, $P = 0.099$ MPa). Βέλτιστες τιμές παραμέτρων $K=70.0$, $D_L = 14.2$ cm^2/min και $D_c / r_c^2 = 0.000207$ min^{-1}).



Σχήμα Γ.45 Καμπύλη διάρρηξης CH_4 ($y_{\text{CH}_4} = 0.494$, $F=32.4$ ml NPT/min, $T = 298$ K, $P = 0.099$ MPa). Βέλτιστες τιμές παραμέτρων $K = 50.0$, $D_L = 4.72$ cm^2/min και $D_c / r_c^2 = 0.00207$ min^{-1}).

Από τα παραπάνω Σχήματα διαπιστώνεται ότι οι καμπύλες που προκύπτουν με χρήση των παραμέτρων από τις ροπές κυρίως υποεκτιμούν τη συγκέντρωση εξόδου στους αρχικούς χρόνους. Σε σχέση με τις βελτιστοποιημένες τιμές σημειώνονται τα εξής:

α) οι τιμές των συντελεστών ρόφησης K που υπολογίστηκαν κυμαίνονται από 50 έως 75 που, αν και παρεμφερείς με τις πειραματικές τιμές (65 - 73, Πίνακας Γ.18), εντούτοις παρουσιάζουν μεγαλύτερο εύρος διακύμανσης σε σχέση με τις τελευταίες.

β) οι σταθερές χρόνου διάχυσης στους μικροπόρους D_c / r_c^2 κυμάνθηκαν από $2.1 \times 10^{-4} - 2.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Παρότι η μέγιστη τιμή σχεδόν ταυτίζεται με την τιμή που προκύπτει από την εφαρμογή της μεθόδου των ροπών ($2.17 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) και σε αυτή την περίπτωση η διακύμανση των τιμών των εκτιμήσεων είναι πολύ μεγάλη.

γ) ο συντελεστής αξονικής διασποράς που προέκυψε από την αριστοποίηση προσδιορίστηκε από 34.72 σε $4.72 \text{ cm}^2/\text{min}$ καθώς αυξάνονταν η αναλογία του αζώτου από 4.1 σε 49.4 %, που κατά μέσο όρο είναι τουλάχιστον 3 φορές μικρότερη από την αντίστοιχη των ροπών ($54.0 \text{ cm}^2/\text{min}$). Η τιμή των $54 \text{ cm}^2/\text{min}$ που προσδιορίστηκε πειραματικά είναι 30 φορές μικρότερη σε σχέση με αυτή που υπολογίζεται από την Εξίσωση A.88 και δύο φορές μεγαλύτερη σε σχέση με την τιμή που δίνει η εξίσωση Γ.12 [όπου χρειάστηκε, ο συντελεστής μοριακής διάχυσης D_m υπολογίστηκε από την σχέση Charman - Enskog (εξίσωση A.62) και για το μίγμα ηλίου μεθανίου σε ολική πίεση $P = 0.099 \text{ MPa}$ (990 mbar) και θερμοκρασία $T = 298 \text{ K}$ βρέθηκε ότι έχει τιμή $42.48 \text{ cm}^2/\text{min}$ ($0.708 \text{ cm}^2/\text{s}$) και είναι ανεξάρτητος από την σύσταση].

Η σύγκριση των πειραμάτων διάρρηξης μεταξύ αζώτου και μεθανίου που διεξήχθησαν στους 298 K κατέδειξε τα ακόλουθα:

α) οι πειραματικές τιμές των σταθερών ρόφησης K του αζώτου είναι κατά τέσσερις φορές μικρότερες από εκείνες του μεθανίου, ενώ οι αριστοποιημένες τιμές που προέκυψαν από την χρήση του υπολογιστικού μοντέλου είναι περίπου τρεισήμισι φορές μικρότερες.

β) οι συντελεστές χρόνου διάχυσης του αζώτου, όπως προσδιορίστηκαν από τις ροπές, είναι πενταπλάσιοι από εκείνους του μεθανίου. Οι αντίστοιχες «θεωρητικές» τιμές είναι αντίστοιχα από 5 έως 25 φορές μεγαλύτερες.

γ) οι συντελεστές αξονικής διασποράς όπως προέκυψαν από τις ροπές διαφέρουν κατά ένα παράγοντα 5, με τη μεγαλύτερη τιμή να παρατηρείται στην περίπτωση του μεθανίου. Οι «θεωρητικές» τιμές που υπολογίστηκαν παρουσίασαν μικρότερη διαφοροποίηση. Ειδικότερα για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε αναλογίες 50 %, τόσο για το μεθάνιο όσο και για το άζωτο, οι «θεωρητικοί» συντελεστές αξονικής διασποράς είχαν ακριβώς την ίδια τιμή (4.7 cm²/min) ενώ οι τιμές άρχιζαν να αποκλίνουν περισσότερο προς την περιοχή των χαμηλών αναλογιών. Η «ταύτιση» των τιμών των συντελεστών αξονικής διασποράς για μεθάνιο και άζωτο βρίσκεται σε συμφωνία και με τις σχέσεις A.88 και Γ.12. Βάσει αυτών των συσχετίσεων, αφού οι συντελεστές μοριακής διάχυσης στους 298 K είναι παρόμοιοι για το άζωτο και το μεθάνιο και εφόσον οι συνθήκες ροής που χρησιμοποιήθηκαν στα διάφορα πειράματα ήταν παρεμφερείς, είναι αναμενόμενο - τουλάχιστον από θεωρητικής απόψεως - οι συντελεστές αξονικής διασποράς για τα δύο αέρια να εξισώνονται.

3.3 Πειράματα καμπυλών διάρρηξης αζώτου - μεθανίου (σε μείγμα με ήλιο)

Η τελική αποτίμηση του κλινοπιλόλιθου για πιθανή χρησιμοποίηση σε διεργασίες διαχωρισμού μέσω ρόφησης έγινε πραγματοποιώντας πειράματα διάρρηξης με μείγμα αζώτου – μεθανίου σε ήλιο στους 25 °C (298 K) και στους -20 °C (253 K). Οι συστάσεις τόσο του αζώτου όσο και του μεθανίου επιλέχθηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε, αν δεν υπήρχε το ήλιο, η σχετική τους αναλογία N₂/CH₄ να ήταν περίπου 30/70, προσομοιάζοντας έτσι περιπτώσεις ιδιαίτερας «δύσκολων» κοιτασμάτων. Οι συνθήκες των πειραμάτων δίνονται στον Πίνακα Γ.27.

Οι ροφημένες ποσότητες N₂ και CH₄ προσδιορίστηκαν μέσω μιας τροποποιημένης μορφής της εξίσωσης Γ.11, που εφαρμόζεται για την περίπτωση του δυαδικού μίγματος. Έτσι, οι εξισώσεις Γ.8 (αντίστοιχα για άζωτο και για μεθάνιο) και Γ.10 εξακολουθούν και ισχύουν. Η εξίσωση Γ.9 παίρνει πλέον την μορφή :

$$C_{N_2}^{out}(t) + C_{CH_4}^{out}(t) + C_{He}^{out}(t) = C_{N_2}^{in} + C_{CH_4}^{in} + C_{He}^{in} = C_{total} = \frac{P_{total}}{RT} = const. \quad \Gamma.13$$

Πίνακας Γ.27 Πειράματα προσδιορισμού καμπυλών διάρρηξης

Αρ. Πειράματος	Συνολική Ροή (ml/min)	T (K)	% N ₂	% CH ₄	% He
CH4_70_N2_30_2	34.0	298	14.7	35.3	50.0
CH4_70_N2_30_3	17.0	298	14.7	35.3	50.0
CH4_70_N2_30_4	25.6	298	14.7	35.3	50.0
CH4_70_N2_30_N20	25.6	253	14.7	35.3	50.0
CH4_70_N2_30_N20_4	41.6	253	12.0	29.0	59.0
CH4_70_N2_30_N20_5	25.2	253	20.0	47.6	32.4

Συνδυασμός των εξισώσεων Γ.8, Γ.10 και Γ.13 δίνει τις εξισώσεις Γ.14 και Γ.15, που εκφράζουν τις συνολικώς παρακρατηθείσες από την κλίνη ποσότητες αζώτου και μεθανίου αντίστοιχα, οι οποίες ισχύουν με την προϋπόθεση ότι η πτώση πίεσης στην στήλη είναι αμελητέα..

$$N_t^{N_2} = F^{in} C_{N_2}^{in} \left\{ \Delta t - y_{He}^{in} \int_{t_1}^{t_2} \frac{\frac{y_{N_2}^{out}}{y_{N_2}^{in}}}{1 - y_{N_2}^{out} - y_{CH_4}^{out}} dt \right\} \quad \Gamma.14$$

$$N_t^{CH_4} = F^{in} C_{CH_4}^{in} \left\{ \Delta t - y_{He}^{in} \int_{t_1}^{t_2} \frac{\frac{y_{CH_4}^{out}}{y_{CH_4}^{in}}}{1 - y_{N_2}^{out} - y_{CH_4}^{out}} dt \right\} \quad \Gamma.15$$

Οι ροφημένες ποσότητες που υπολογίστηκαν από τις παραπάνω σχέσεις δίνονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα Γ.28.

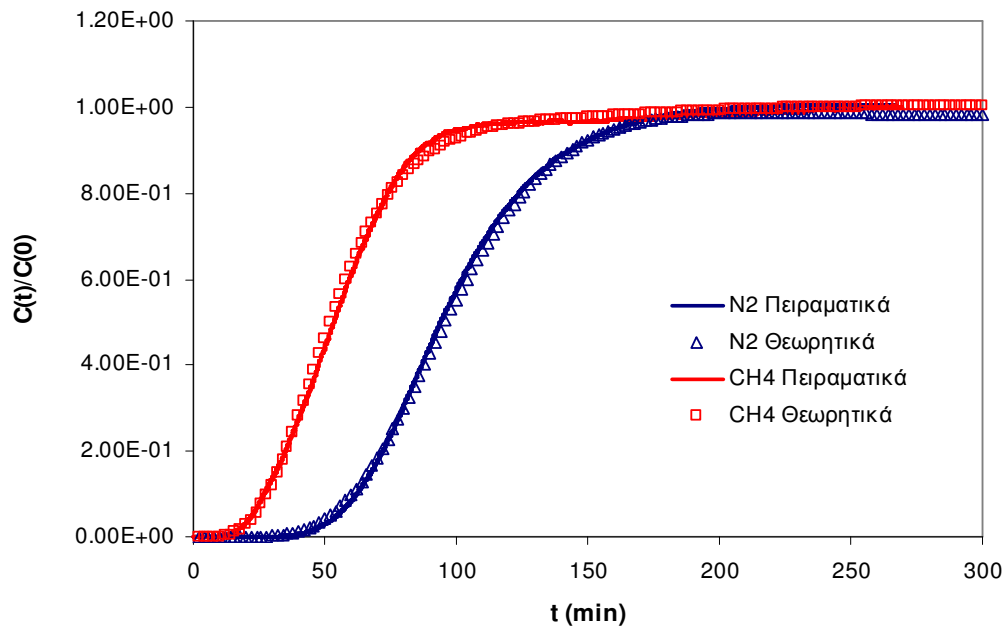
Πίνακας Γ.28 Αποτελέσματα πειραμάτων καμπυλών διάρρηξης για N₂ και CH₄ σε μείγμα με He για συνολική πίεση 990 mbar (0.099 MPa)

Αρ. Πειράματος	$N_t^{N_2}$ (mmol)	$N_a^{N_2}$ (mmol)	$q_s^{N_2}$ (mmol/g)	$N_t^{CH_4}$ (mmol)	$N_a^{CH_4}$ (mmol)	$q_s^{CH_4}$ (mmol/g)
CH4_70_N2_30_2	10.4	9.9	0.073	22.4	21.1	0.154
CH4_70_N2_30_3	10.8	10.3	0.075	18.3	17.1	0.125
CH4_70_N2_30_4	11.0	10.5	0.077	26.5	25.3	0.185
CH4_70_N2_30_N20	34.6	34.0	0.249	38.8	37.2	0.273
CH4_70_N2_30_N20_4	26.5	26.0	0.19	30.2	28.9	0.21
CH4_70_N2_30_N20_5	42.0	41.1	0.30	47.0	44.9	0.328

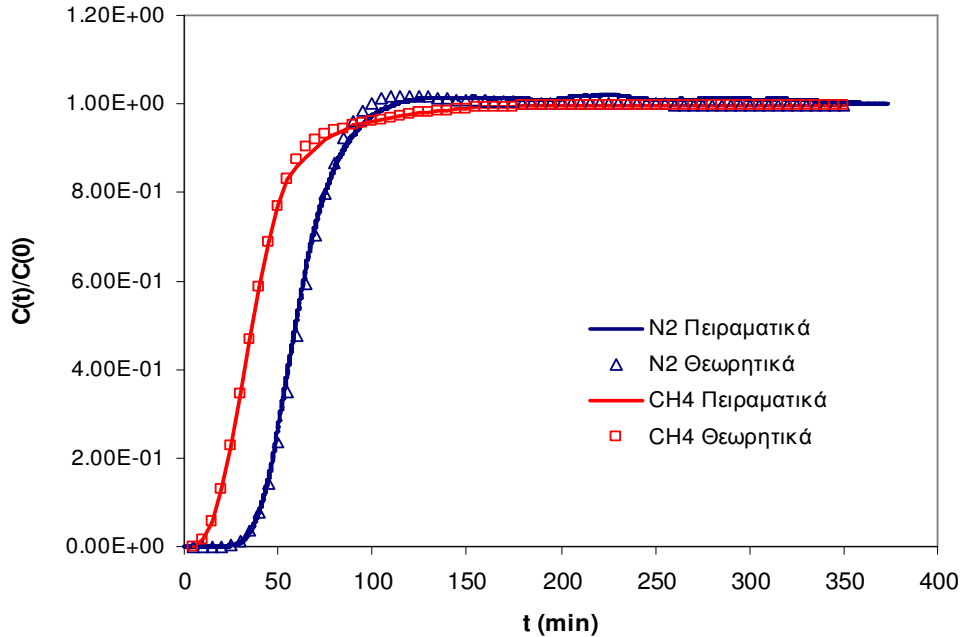
Από τα στοιχεία του παραπάνω πίνακα προκύπτουν ενδιαφέροντα συμπεράσματα. Ειδικότερα, για τους 25 °C (298 K) η ροφημένη ποσότητα του αζώτου (ως μέσος όρος των τριών πειραμάτων) προσδιορίστηκε ίση με 0.075 mmol/g, με μια απόκλιση $\pm 5\%$, τιμή η οποία είναι σε συμφωνία με αυτή των αντίστοιχων χρωματογραφικών πειραμάτων αζώτου – ηλίου (0.079 mmol/g). Επίσης, η προσροφούμενη ποσότητα αζώτου δεν φαίνεται να επηρεάζεται αισθητά (όπως δείχνει η απόκλιση) από την συνολική ροή, τουλάχιστον στο εύρος των ογκομετρικών παροχών που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα διάρρηξης. Αντίθετα, η ποσότητα μεθανίου που ροφάται (0.155 mmol/g \pm 0.03 mmol/g) είναι αισθητά μικρότερη (περίπου τρεισήμισι φορές) από την αντίστοιχη μερικής πίεσης τιμή (0.56 mmol/g) που προέκυψε από τα πειράματα με μείγμα μεθανίου – ηλίου, ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις σε σχέση με την ροή. Αυτό πιθανώς οφείλεται στο γεγονός ότι τα ταχύτερα διαχεόμενα μόρια του αζώτου εισέρχονται γρήγορα μέσα στο πορώδες δίκτυο του κλινοπιλόλιθου καταλαμβάνοντας πρώτα τις υπάρχουσες θέσεις ρόφησης, με αποτέλεσμα αυτές που μένουν πλέον διαθέσιμες για το μεθάνιο να είναι πολύ λιγότερες. Το γεγονός ότι η ποσότητα του μεθανίου που ροφάται είναι διπλάσια από εκείνη του αζώτου, δεν πρέπει να δημιουργεί την εσφαλμένη εντύπωση ότι υπάρχει μια έντονη εκλεκτικότητα του κλινοπιλόλιθου ως προς αυτό το αέριο, αφού η συγκέντρωσή του στην αέρια φάση είναι επίσης δύομιση φορές μεγαλύτερη από εκείνη του αζώτου. Άρα ως μέτρο σύγκρισης θα έπρεπε να χρησιμοποιηθεί η σταθερά ισορροπίας και όχι οι απόλυτες τιμές των ροφημένων ποσοτήτων. Υπό αυτό το πρίσμα, οι σταθερές ισορροπίας που προκύπτουν από τα πειράματα στους 25 °C

(298 K) με μείγμα αζώτου – μεθανίου είναι για μεν το άζωτο $K_{N_2} = 21.0$ και για δε το μεθάνιο $K_{CH_4} = 19.2$. Οι τιμές αυτές είναι παρεμφερείς, υποδεικνύοντας ότι τουλάχιστον για την περίπτωση του μείγματος στους 25 °C (298 K) δεν εκδηλώνεται κάποια θερμοδυναμική εκλεκτικότητα ως προς τα δύο αέρια. Αυτό έρχεται κατά κάποιο τρόπο σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των σταθμικών μεθόδων που υποδήλωναν ότι υπάρχει μια σαφώς μεγαλύτερη εκλεκτικότητα ως προς το μεθάνιο έναντι του αζώτου. Ενδεχομένως τα μόρια του αζώτου που προσδένονται πρώτα στις θέσεις ρόφησης, λόγω της μικρής τετραπολικής ροπής που παρουσιάζουν, να μην απομακρύνονται στην συνέχεια εύκολα ώστε να αντικατασταθούν από τα μόρια μεθανίου με αποτέλεσμα το τελευταίο να ροφάται σε μικρότερες από τις προβλεπόμενες ποσότητες.

Στα Σχήματα Γ.46 και Γ.47 απεικονίζονται ενδεικτικά οι καμπύλες διάρρηξης για τα πειράματα CH4_70_N2_30_3 και CH4_70_N2_30_4 αντίστοιχα. Η σύγκριση των δύο σχημάτων (Γ.46 και Γ.47) αποκαλύπτει ότι η αύξηση της παροχής αυξάνει την κλίση των σιγμοειδών καμπυλών. Το γεγονός αυτό είχε παρατηρηθεί επίσης στα πειράματα αζώτου – ηλίου (πειράματα N2_10, N2_11, N2_12 και N2_13) καθώς και μεθανίου – ηλίου (CH4_10_10, CH4_12_12, CH4_15_15 και CH4_20_20)



Σχήμα Γ.46 Καμπύλη διάρρηξης N₂ - CH₄ ($y_{N_2} = 0.147$, $y_{CH_4} = 0.353$, $T = 298$ K, $P = 0.099$ MPa, $F_{tot} = 17$ ml/min).



Σχήμα Γ.47 Καμπύλη διάρρηξης $N_2 - CH_4$ ($y_{N_2} = 0.147$, $y_{CH_4} = 0.353$, $T = 298$ K, $P = 0.099$ MPa, $F_{tot} = 25.6$ ml/min).

Επίσης τα σημεία στα οποία αρχίζουν να εξέρχονται τα δύο αέρια (το σημείο εξόδου του αερίου ορίστηκε αυθαίρετα ως ο χρόνος στον οποίο η συγκέντρωση εξόδου στην κλίνη είναι ίση με το 1% της τελικής, έτσι ώστε να υπάρχει ένα σταθερό μέτρο σύγκρισης) μετατοπίζονται προς την αρχή των αξόνων. Τέλος και στα δύο σχήματα παρατηρείται μια χρονική υστέρηση στην έξοδο του αζώτου ως προς αυτή του μεθανίου της τάξης των είκοσι περίπου λεπτών.

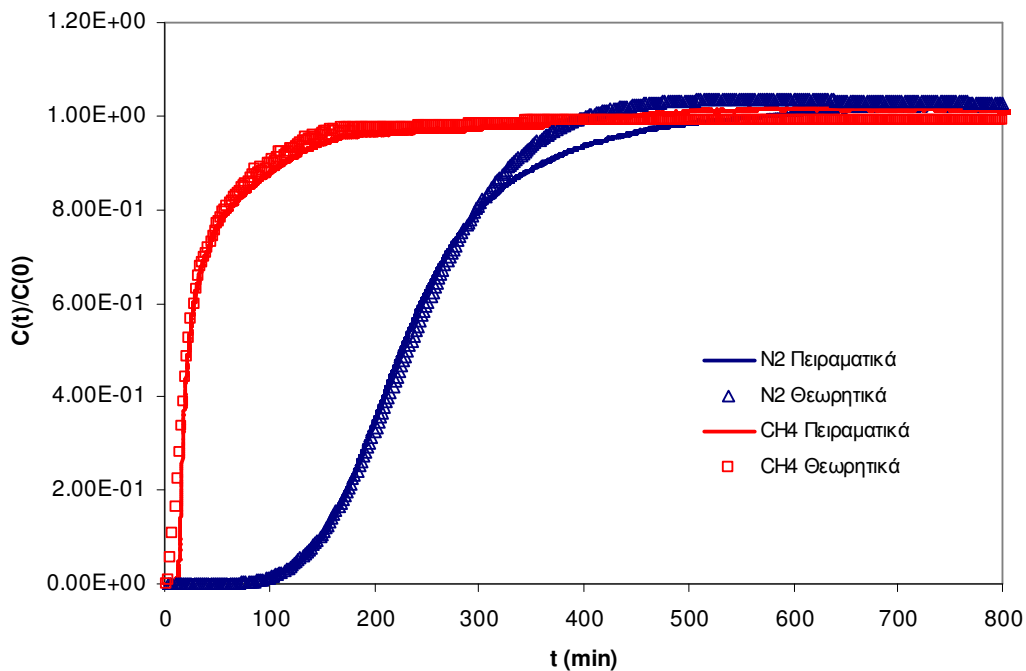
Στην παρούσα σειρά πειραμάτων προσδιορισμού των καμπυλών διάρρηξης, τα γραμμομοριακά κλάσματα τόσο του αζώτου όσο και του μεθανίου ήταν αρκετά υψηλά με αποτέλεσμα η προσρόφησή τους από τον κλινοπιτόλιθο να μειώνει την συνολική ογκομετρική παροχή μέσα στην κλίνη. Συνέπεια αυτού ήταν η μέθοδος που υιοθετήθηκε για τα χαμηλής συγκέντρωσης πειράματα αζώτου – ηλίου και μεθανίου – ηλίου να μην μπορεί πλέον να εφαρμοστεί, και έτσι να είναι αδύνατος ο άμεσος (με την μέθοδο των ροπών) προσδιορισμός τόσο των σταθερών χρόνου διάχυσης όσο και των συντελεστών αξονικής διασποράς για τα παραπάνω αέρια. Οι τιμές αυτών εν τέλει υπολογίστηκαν θεωρητικά ως οι βέλτιστες τιμές, όπως αυτές προκύπτουν από την προσαρμογή του μαθηματικού μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα. Η μόνη

διαφορά σε σχέση με τις προηγούμενες περιπτώσεις είναι ότι οι συντελεστές ισορροπίας που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο δεν αφέθηκαν να μεταβάλλονται ελεύθερα, αλλά «κλειδώθηκαν» στις πειραματικές τους τιμές ($K_{N_2} = 21.0$ και $K_{CH_4} = 19.2$) έτσι ώστε να υπάρχει μια σταθερή βάση αναφοράς. Οι συντελεστές αξονικής διασποράς για το πείραμα CH4_70_N2_30_3 (Σχήμα Γ.46) τόσο για το άζωτο όσο και για το μεθάνιο υπολογίστηκαν σε 11.7 και 4.7 cm²/min αντίστοιχα, ενώ οι σταθερές χρόνου διάχυσης στους μικροπόρους D_c / r_c^2 βρέθηκαν ίσοι με $2.4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($4.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) και $2.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($4.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Παρόμοιες ήταν και οι τιμές για το πείραμα CH4_70_N2_30_4 (Σχήμα Γ.47) με $DL_{N_2} = 11.7 \text{ cm}^2/\text{min}$, $DL_{CH_4} = 12.7 \text{ cm}^2/\text{min}$, $D_c / r_c^2_{N_2} = 4.04 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($6.73 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) και $D_c / r_c^2_{CH_4} = 5.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($8.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Οι συντελεστές αξονικής διασποράς καθώς και οι σταθερές χρόνου διάχυσης (για το άζωτο και το μεθάνιο) για τα πειράματα με μείγμα αζώτου – μεθανίου είναι παρεμφερείς με τους αντίστοιχους που προκύπτουν από τα πειράματα διάρρηξης των καθαρών συστατικών. Αυτό ενισχύει το συμπέρασμα ότι η μείωση στην ροφημένη ποσότητα του μεθανίου οφείλεται σε θερμοδυναμικούς παράγοντες και όχι σε κινητικούς. Επίσης, οι σταθερές χρόνου διάχυσης είναι μικρότερες σε σχέση με αυτές των σταθμικών, όπως άλλωστε συνέβαινε και για τα μείγματα ηλίου – αζώτου και ηλίου - μεθανίου. Πιθανώς η παρουσία του ηλίου στους μικροπόρους παρεμποδίζει την ελεύθερη διάχυση των υπολοίπων αερίων.

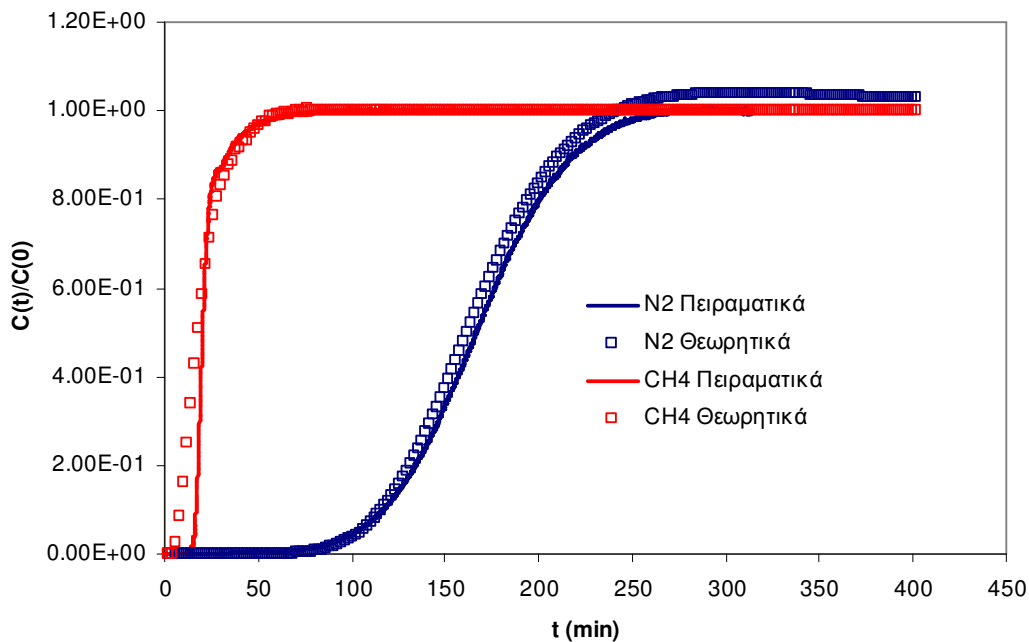
Τα πειράματα στους -20 °C (253 K) πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικές συστάσεις, ώστε να διαπιστωθεί αν η συγκέντρωση του ηλίου στο μείγμα επηρεάζει, και αν ναι σε ποιο βαθμό, τις ροφημένες ποσότητες του αζώτου και του μεθανίου. Η σύγκριση των συντελεστών ισορροπίας (58, 53 και 55 για το άζωτο και 27, 24 και 25 για το μεθάνιο) – όπως προκύπτουν αντίστοιχα από τα αποτελέσματα για τα τρία πειράματα που διεξήχθησαν στη συγκεκριμένη θερμοκρασία (CH4_70_N2_30_N20, CH4_70_N2_30_N20_4 και CH4_70_N2_30_N20_5, Πίνακας Γ.27) - αποκαλύπτει ότι υπάρχει μια διακύμανση στη ρόφηση τόσο του αζώτου όσο και του μεθανίου, που μπορεί όμως να οφείλεται και στη διακύμανση της συνολικής ροής. Επίσης, για τις ίδιες σχετικές πιέσεις, η ροφημένη ποσότητα του αζώτου στους -20 °C (253 K) υπερτριπλασιάστηκε σε σχέση με αυτή στους 25 °C (298 K) ενώ του μεθανίου περίπου διπλασιάστηκε, γεγονός απόλυτα συνεπές με την θερμοδυναμική της ρόφησης, που επιβάλλει αύξηση των ροφημένων ποσοτήτων με την μείωση της

θερμοκρασίας (με την προϋπόθεση ότι δεν υπεισέρχονται άλλοι παράγοντες που παρεμποδίζουν το φαινόμενο της ρόφησης).

Στα Σχήματα που ακολουθούν (Γ.48 και Γ.49) απεικονίζονται οι καμπύλες διάρρηξης για τα πειράματα CH₄_70_N₂_30_N20 και CH₄_70_N₂_30_N20_5 αντίστοιχα, όπου παρατηρείται μια χρονική υστέρηση στην έξοδο του αζώτου ως προς αυτή του μεθανίου της τάξης των πενήντα περίπου λεπτών. Οι σταθερές ισορροπίας που χρησιμοποιήθηκαν στο μαθηματικό μοντέλο ελήφθησαν ως ο μέσος όρος των τριών πειραμάτων (CH₄_70_N₂_30_N20, CH₄_70_N₂_30_N20_4 και CH₄_70_N₂_30_N20_5) που για μεν το άζωτο ήταν $K_{N_2} = 55.5$ (59.4, 55.4 και 51.5) για δε το μεθάνιο $K_{CH_4} = 25.6$ (27.0, 25.5 και 24.2). Έτσι οι συντελεστές αξονικής διασποράς για το πείραμα CH₄_70_N₂_30_N20 (Σχήμα Γ.48) τόσο για το άζωτο όσο και για το μεθάνιο υπολογίστηκαν σε 16.7 και 2.7 cm²/min αντίστοιχα ενώ οι σταθερές χρόνου διάχυσης στους μικροπόρους D_c / r_c^2 βρέθηκαν ίσοι με $9.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($1.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) και $1.5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ($2.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$). Παρόμοιες ήταν και οι τιμές για το πείραμα CH₄_70_N₂_30_N20_5 (Σχήμα Γ.49) με $DL_{N_2} = 2.7 \text{ cm}^2/\text{min}$, $DL_{CH_4} = 2.7 \text{ cm}^2/\text{min}$, $D_c / r_c^2_{N_2} = 7.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($1.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) και $D_c / r_c^2_{CH_4} = 3.5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ($5.9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$).



Σχήμα Γ.48 Καμπύλη διάρρηξης N₂ - CH₄ ($y_{N_2} = 0.147$, $y_{CH_4} = 0.353$, $T = 253 \text{ K}$, $P = 0.099 \text{ MPa}$, $F_{\text{tot}} = 25.6 \text{ ml/min}$).



Σχήμα Γ.49 Καμπύλη διάρρηξης $N_2 - CH_4$ ($y_{N_2} = 0.20$, $y_{CH_4} = 0.476$, $T = 253$ K, $P = 0.099$ MPa, $F_{tot} = 25.2$ ml/min).

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν γενικά από τα πειράματα διάρρηξης μπορούν να συνοψιστούν στα παρακάτω:

α) Για το μείγμα αζώτου – μεθανίου υπάρχει μια σημαντική διαφορά μεταξύ των χρόνων εξόδου του μεθανίου σε σχέση με αυτή του αζώτου, γεγονός που υποδεικνύει ότι υπάρχει δυνατότητα διαχωρισμού μέσω μιας διεργασίας ρόφησης. Μάλιστα όσο η θερμοκρασία μειώνεται τόσο αυτή η διαφορά αυξάνει.

β) Τόσο η θερμοκρασία όσο και η παροχή είναι οι δύο κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τον διαχωρισμό. Η μείωση της θερμοκρασίας τον ευνοεί, ενώ η επίδραση της ροής είναι πιο περίπλοκη αφού σχετίζεται με τον χρόνο παραμονής των συστατικών στην κλίνη. Έτσι η βέλτιστη τιμή της ροής μπορεί να προσδιοριστεί κατά κύριο λόγο μέσω εξομοιώσεων και στη συνέχεια να επιβεβαιωθεί πειραματικά.

γ) Οι ροφημένες ποσότητες του αζώτου και του μεθανίου, όπως προέκυψαν από τα πειράματα διάρρηξης αζώτου – ηλίου και μεθανίου – ηλίου, ήταν μικρότερες (κατά περίπου 20 με 30 %) από τις αντίστοιχες των σταθμικών για ανάλογες μερικές πιέσεις. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε δύο λόγους. Ο πρώτος είναι η παρουσία του ηλίου, το οποίο, αν και δεν ροφάται με την κλασσική έννοια, εντούτοις καταλαμβάνει

χώρο μέσα στους πόρους του κλινοπιλλόλιθου παρεμποδίζοντας έτσι την ρόφηση αλλά και την διάχυση των δύο άλλων αερίων. Ο άλλος λόγος μπορεί να αποδοθεί στις συνθήκες απαέρωσης. Στη μεν σταθμική μέθοδο η απαέρωση γίνεται υπό κενό ενώ στην χρωματογραφική μέθοδο η απαέρωση γίνεται *in situ* υπό ροή ηλίου. Στην τελευταία περίπτωση κάποιοι αρχικοί «ρυπαντές» πιθανώς δεν απομακρύνονται και παραμένουν ροφημένοι με αποτέλεσμα οι διαθέσιμες θέσεις ρόφησης να είναι λιγότερες σε σχέση με αυτές των σταθμικών.

δ) Η σύγκριση των πειραμάτων διάρρηξης που διεξήχθησαν στους 25 °C (298 K) για τα καθαρά συστατικά (δηλαδή μείγμα αζώτου – ηλίου και μείγμα μεθανίου – ηλίου) σε σχέση με το αντίστοιχης θερμοκρασίας πείραμα για το μείγμα αζώτου – μεθανίου – ηλίου αποκάλυψε ότι η ρόφηση του αζώτου επηρεάζεται σε μικρό βαθμό από την παρουσία του μεθανίου ενώ το αντίθετο συμβαίνει για το μεθάνιο. Αν και το άθροισμα των μερικών πιέσεων του αζώτου και του μεθανίου βρίσκεται εντός της γραμμικής περιοχής της ισοθέρμου, οπότε και η ρόφηση του κάθε συστατικού δεν θα έπρεπε να επηρεάζεται από την παρουσία του άλλου, εντούτοις τα πειραματικά αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι μάλλον πρόκειται για ανταγωνιστική ρόφηση, που για το μεθάνιο εκδηλώνεται ιδιαίτερα έντονα. Ο ακριβής μηχανισμός δεν κατέστη δυνατόν να αποσαφηνιστεί, αφού για αυτό απαιτούνται πειραματικά δεδομένα ρόφησης για το μείγμα αζώτου – μεθανίου που λαμβάνονται ως επί το πλείστον με ιδιαίτερες τεχνικές (πχ. χρωματογραφία κλίνης μηδενικού μήκους, Zero Length Chromatography – ZLC).

ε) Αναφορικά με τους συντελεστές χρόνου διάχυσης, ένα γενικό σχόλιο είναι ότι οι τιμές τους που υπολογίστηκαν από τα πειράματα διάρρηξης, τόσο για το μεθάνιο όσο και για το άζωτο, είναι μικρότερες από αυτές των σταθμικών. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η παρουσία του ηλίου στο πορώδες δίκτυο του κλινοπιλλόλιθου πιθανώς παρεμποδίζει την ελεύθερη διάχυση των συγκεκριμένων αερίων. Επίσης, από τα πειράματα διάρρηξης που πραγματοποιήθηκαν με καθαρά συστατικά (δηλαδή για τα μείγματα αζώτου – ηλίου και μεθανίου – ηλίου) βρέθηκε από τις προσομοιώσεις με βάση το μαθηματικό μοντέλο, ότι υπάρχει μια μικρή εξάρτηση του συντελεστή χρόνου διάχυσης από τη συγκέντρωση, και πιο συγκεκριμένα ο συντελεστής χρόνου διάχυσης αυξάνεται με τη συγκέντρωση. Για το μείγμα αζώτου – μεθανίου - ηλίου στους 25 °C (298 K) ο συντελεστής χρόνου διάχυσης του αζώτου ήταν από 5 έως 20 φορές μεγαλύτερος από αυτόν του μεθανίου. Η αναλογία για το αντίστοιχο πείραμα στους -20 °C (253 K) ήταν από 20 έως 50 φορές.

στ) Ο συντελεστής αξονικής διασποράς, αν και εξαρτάται από την θερμοκρασία, την σύσταση και την ροή, δεν αποτελεί κρίσιμη παράμετρο στα πειράματα διάρρηξης, όπως φάνηκε από τις προσομοιώσεις. Το εύρος των τιμών του, όπως υπολογίστηκε από το μοντέλο, κυμάνθηκε από 2.7 έως 34.72 cm²/min εξίσου για το άζωτο και το μεθάνιο, χωρίς αυτή η διακύμανση πάντως να επηρεάζει αισθητά την μορφή της καμπύλης διάρρηξης.

Το γενικό συμπέρασμα από τα μέχρι τώρα πειραματικά δεδομένα είναι ότι ο κλινοπιλόλιθος θα μπορούσε να αποτελέσει ένα εν δυνάμει κατάλληλο ροφητικό υλικό για τον εμπλουτισμό του φυσικού αερίου που θα βασίζεται στην απομάκρυνση του αζώτου σε υψηλή πίεση μέσω μιας «κινητικής» διεργασίας PSA. Αυτό απαιτεί όμως περαιτέρω πειράματα σε συσκευή PSA πιλοτικής κλίμακας.

Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν σε σχέση με τις χημικές κατεργασίες στις οποίες υπεβλήθη ο κλινοπιλόλιθος είναι τα εξής:

α) Οι διάφορες διεργασίες «καθαρισμού» τόσο με υδροχλωρικό οξύ (4 διαδοχικές εκπλύσεις με διάλυμα 0.2N) όσο και με χλωριούχο αμμώνιο (1 ή 2 εκπλύσεις με διάλυμα 4M) καθώς και οι ιοντοεναλλαγές, κάνουν ευκολότερα προσβάσιμο το μικροπορώδες του κρυστάλλου ή τουλάχιστον ένα μέρος του. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, βάσει των μετρήσεων ποροσιμετρίας αζώτου, τα επεξεργασμένα δείγματα να εμφανίζουν κατά έξι φορές μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες και κατά οκτώ φορές μεγαλύτερο ειδικό όγκο μικροπόρων σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές του πρωτογενούς ορυκτού. Επιπρόσθετα ο όγκος των μέσο/μάκρο πόρων (υπολογιζόμενος σαν η διαφορά μεταξύ ολικού και όγκου μικροπόρων) περίπου διπλασιάστηκε.

β) Τα υλικά που κατεργάστηκαν με HCl εκδηλώνουν επιπλέον αυξημένη υδροφοβικότητα (όπως διαπιστώνεται από τα λαμβανόμενα φάσματα FTIR), ιδιότητα που είναι ιδιαίτερης σπουδαιότητας για ένα ροφητικό υλικό το οποίο πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σε μια διεργασία ρόφησης για τον εμπλουτισμό του φυσικού αερίου, έτσι ώστε να μπορέσει να αντεπεξέλθει στην τυπική συγκέντρωση νερού (100 kg/Mm³ STP) που θα υπάρχει στην τροφοδοσία.

γ) Για τις πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν τόσο στις διάφορες διεργασίες «καθαρισμού» όσο και στις ιοντοεναλλαγές δεν παρατηρήθηκε, βάσει των φασμάτων περίθλασης ακτίνων X (XRD), ιδιαίτερη επίδραση στην κρυσταλλική δομή των ζεολιθικών δειγμάτων.

δ) Η σειρά εκλεκτικότητας ως προς τα κατιόντα που χρησιμοποιήθηκαν στις διεργασίες ιοντοεναλλαγής είναι η ακόλουθη : $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Cu^{2+} > Mg^{2+} > Li^+$ (με αυξανόμενη βαθμίδα δυσκολίας από αριστερά προς τα δεξιά), και είναι σύμφωνη με τις βιβλιογραφικές αναφορές. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί εν μέρει αν ληφθούν υπόψη οι ακτίνες ενυδάτωσης των ιόντων και όχι αυτές καθαυτές οι ιοντικές τους ακτίνες.

ε) Όλες οι διεργασίες ιοντοεναλλαγής ήταν επαναλήψιμες (η διακύμανση που υπολογίστηκε από τις στοιχειακές αναλύσεις ήταν της τάξεως του 1.5-2%), ενώ καμία ιοντοεναλλαγή δεν επιτεύχθηκε κατά 100% (τόσο βάσει της πειραματικής όσο και της θεωρητικής προσδιοριζόμενης ιοντοεναλλακτικής χωρητικότητας, CEC), γεγονός που επίσης συμφωνεί με τα βιβλιογραφικά δεδομένα.

Σταθμικά πειράματα ρόφησης διεξήχθησαν σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (0 και 25 °C) και σε πιέσεις από 0-20 bar, με σκοπό να μελετηθούν τόσο οι ροφητικές και κινητικές ιδιότητες των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν σε σχέση με τα αέρια που κυρίως απατώνται στο φυσικό αέριο (CO₂, N₂ και CH₄), όσο και για να διερευνηθεί τυχόν εξάρτηση των ιδιοτήτων αυτών με την δομή των υλικών. Τα κύρια συμπεράσματα παρατίθενται παρακάτω:

α) Η απομάκρυνση του CO₂ από το φυσικό αέριο δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη δυσκολία καθότι για όλα τα δείγματα (φυσικό, τροποποιημένα και συνθετικά) και σε όλες τις θερμοκρασίες η ρόφησή του, τόσο από θερμοδυναμικής όσο και από κινητικής απόψεως, ευνοείται έναντι αυτής του N₂ και του CH₄. Η παρατήρηση αυτή αποδίδεται στις αυξημένες τιμές τετραπολικής ροπής που εμφανίζει το CO₂ σε σχέση με το N₂ ή το CH₄ (που δεν διαθέτει κανενός είδος πολικότητα), στη μικρότερη – έναντι των άλλων δύο αερίων – κινητική διάμετρο του μορίου του καθώς και στο γεγονός ότι στις θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων το N₂ και το CH₄ είναι υπερκρίσιμα σε αντίθεση με το CO₂, με αποτέλεσμα η ρόφηση του τελευταίου να είναι ευκολότερη (λόγω και της συμπύκνωσης που λαμβάνει χώρα).

β) Η ρόφηση του μεθανίου ευνοείται «θερμοδυναμικώς» αλλά όχι κινητικώς έναντι εκείνης του αζώτου. Επιπλέον η διάχυση τόσο του μεθανίου όσο και του αζώτου είναι έντονα ενεργοποιημένα φαινόμενα λόγω των στερεοχημικών παρεμποδίσεων από τα κατιόντα του κρυσταλλικού πλέγματος του κλινοπιλόλιθου. Μείωση της θερμοκρασίας προκαλεί μείωση της διαχυτότητας. Η επίδραση αυτή είναι εντονότερη στο μεθάνιο λόγω και του μεγαλύτερου μεγέθους του μορίου του.

γ) Η επίτευξη ισορροπίας σε κάθε σημείο πίεσης κατά τον προσδιορισμό των ισόθερων προσρόφησης (όπου κάθε σημείο περιγράφει θερμοδυναμική ισορροπία), τόσο για το N₂ όσο και για το CH₄, αποτελούσε μια εξαιρετικά χρονοβόρα διαδικασία αφού ξεπερνούσε στην πλειοψηφία των περιπτώσεων τα 600 λεπτά. Έτσι, λαμβάνοντας υπόψη ότι αφενός η διάρκεια ενός τυπικού κύκλου σε μια διεργασία ρόφησης είναι της τάξης των μερικών λεπτών (περίπου 3-5 λεπτά) και αφετέρου ότι ένα ποσοστό της τάξης του 75% περίπου της πραγματικής μάζας ισορροπίας είχε προσροφηθεί από τα προς μελέτη υλικά στα πρώτα 10 με 15 λεπτά, αποφασίστηκε τελικά να μην προσδιοριστούν «κλασικές» ισόθερμες ισορροπίας. Αντ' αυτού ελήφθησαν τελικά (οιονεί) καμπύλες ρόφησης, στις οποίες το κύριο χαρακτηριστικό ήταν ότι ο μέγιστος χρόνος ισορροπίας για κάθε σημείο πίεσης δεν υπερέβαινε τα 10 λεπτά.

δ) Για τον περιορισμένο χρόνο ισορροπίας των δέκα λεπτών που επιτράπηκε για κάθε σημείο των ισοθέμων, το μεθάνιο ροφάται περισσότερο από το άζωτο για όλα τα δείγματα (ανεπεξέργαστο, χημικώς κατεργασμένα, ιοντοεναλλαγμένα και συνθετικά) στους 25 °C. Μια αναστροφή αυτής της εκλεκτικότητας υπέρ της κατακράτησης αζώτου παρατηρείται με την μείωση της θερμοκρασίας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ρόφηση και διάχυση είναι δύο παράγοντες για τους οποίους οι θερμοκρασιακές μεταβολές έχουν αντίθετη επίδραση. Έτσι, επειδή η κινητική παρεμπόδιση ελαχιστοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες, η «θερμοδυναμική» εκλεκτικότητα επικρατεί. Από την άλλη μεριά, με τη μείωση της θερμοκρασίας ο κινητικός όρος κυριαρχεί επιβάλλοντας ισχυρούς περιορισμούς, κυρίως στα μόρια CH₄. Αυτό υποδεικνύει ότι μια διεργασία ρόφησης (PSA) με γρήγορο κύκλο πιθανώς να οδηγούσε σε έναν αποτελεσματικό διαχωρισμό του αζώτου ως προς το μεθάνιο.

ε) Ο ρυθμός διάχυσης είναι αρκετά έντονος στα αρχικά στάδια μιας βηματικής διαταραχής, στη συνέχεια όμως μειώνεται σε μια χαμηλή τιμή η οποία διατηρείται για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Μια ερμηνεία σε αυτό το φαινόμενο δίνεται αν θεωρήσουμε ότι τα μόρια των αερίων εισέρχονται αρχικά στους μεγάλους πόρους του κλινοπιτλόλιθου (που σχηματίζονται από τους δεκαμελείς δακτυλίου) και στη συνέχεια διαχέονται και στους μικρότερους (οκταμελείς δακτυλίου). Εναλλακτικά, τα αντισταθμιστικά κατιόντα μπορεί να έχουν περιοριστεί στο εσωτερικό του κρυστάλλου και άρα να επικρατεί μια γρήγορη διάχυση των αέριων μορίων στα εξωτερικά τμήματα η οποία κατόπιν επιβραδύνεται καθώς αυτά προωθούνται προς το εσωτερικό αφού παρεμποδίζονται πλέον από τα ιόντα του πλέγματος.

στ) Ο ρυθμός του κινητικού φαινομένου καθορίζεται από την διάχυση στους μικροπόρους των κρυσταλλιτών από τους οποίους απαρτίζεται το μακροσκοπικό σωματίδιο του κλινοπιτλόλιθου. Η επίδραση της διάχυσης στους μέσο/μάκρο πόρους καθώς και αυτής στο οριακό στρώμα είναι ανεπαίσθητη.

ζ) Οι τιμές που προσδιορίστηκαν τόσο για τις ροφημένες ποσότητες αζώτου και μεθανίου όσο και για τις σταθερές χρόνου διάχυσης των δύο αυτών αερίων είναι συγκρίσιμες με αυτές της βιβλιογραφίας, τουλάχιστον για την περιοχή των χαμηλών πιέσεων (έως 1 atm) όπου υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι για 1 atm και 25 °C, οι βιβλιογραφικές τιμές για την ροφημένη ποσότητα αζώτου κυμαίνονταν από 0.22 – 0.65 mmol/g ενώ για του μεθανίου από 0.07 – 0.93 mmol/g, για τα διάφορα είδη ιοντοεναλλαγμένων κλινοπιτλόλιθων. Οι αντίστοιχες τιμές που προέκυψαν από την παρούσα εργασία είναι από 0.19 – 0.70 και 0.22 - 2.0 mmol/g.

Επίσης οι βιβλιογραφικές σταθερές χρόνου διάχυσης που αναφέρονται παρουσιάζουν για το άζωτο διακύμανση από 5.6×10^{-4} έως $2.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ενώ για το μεθάνιο από 2.0×10^{-5} έως $1.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Οι αντίστοιχες τιμές που προσδιορίστηκαν πειραματικά είχαν πολύ μικρότερη διακύμανση και ήταν της τάξης 9.3×10^{-4} έως $4.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ τόσο για το άζωτο όσο και για το μεθάνιο. Τέλος

η) Την καλύτερη εκλεκτικότητα αζώτου προς μεθάνιο επέδειξε ο Ca^{2+} συνθετικός κλινοπιλόλιθος. Το αμέσως καλύτερο δείγμα ήταν ο φυσικός ανεπεξέργαστος κλινοπιλόλιθος, μάλιστα η ροφητική του ικανότητα ήταν εξίσου μεγάλη και για τα δύο αέρια.

Πειράματα μελέτης καμπυλών διάρρηξης εκτελέστηκαν στο πρωτογενές ορυκτό για μείγματα ηλίου-αζώτου, ηλίου-μεθανίου και ηλίου-αζώτου-μεθανίου σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία (990 mbar, 25 °C). Για το μείγμα ηλίου-αζώτου-μεθανίου πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα και στους -20 °C. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν γενικά από τα πειράματα διάρρηξης μπορούν να συνοψιστούν στα παρακάτω:

α) Από την ανάλυση των καμπυλών διάρρηξης υπολογίστηκαν πειραματικές τιμές για τις ροφημένες ποσότητες αζώτου ή / και μεθανίου για όλες τις περιπτώσεις των προαναφερόμενων μειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν. Επίσης για τα μείγματα ηλίου-αζώτου και ηλίου-μεθανίου κατέστη δυνατό να προσδιοριστούν τιμές των συντελεστών αζονικής διασποράς καθώς και του χρόνου διάχυσης στους μικροπόρους και για τα δύο αέρια. Οι τιμές αυτών των παραμέτρων όπως προέκυψαν με βάση την βέλτιστη προσαρμογή του μαθηματικού μοντέλου στις πειραματικές καμπύλες ήταν σε καλή συμφωνία με τις αντίστοιχες πειραματικές και στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος.

β) Οι ροφημένες ποσότητες του αζώτου και του μεθανίου από τα πειράματα διάρρηξης αζώτου – ηλίου και μεθανίου – ηλίου ήταν συστηματικά μικρότερες (κατά περίπου 20 με 30 %) από τις αντίστοιχες των σταθμικών για ανάλογες μερικές πιέσεις. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε δύο λόγους. Ο πρώτος είναι η παρουσία του ηλίου το οποίο αν και δεν ροφάται με την κλασσική έννοια, εντούτοις καταλαμβάνει χώρο μέσα στους πόρους του κλινοπιλόλιθου παρεμποδίζοντας έτσι την ρόφιση αλλά και την διάχυση των δύο άλλων αερίων. Ο άλλος λόγος αποδίδεται στις συνθήκες απαέρωσης. Στη μεν σταθμική μέθοδο η απαέρωση γίνεται υπό κενό ενώ στην χρωματογραφική μέθοδο η απαέρωση γίνεται in situ υπό ροή ηλίου. Στην

τελευταία περίπτωση κάποιοι «ρυπαντές» που αρχικά ήταν προσροφημένοι στο υλικό πιθανώς δεν απομακρύνονται τελείως και παραμένουν ροφημένοι με αποτέλεσμα οι διαθέσιμες θέσεις ρόφησης να είναι λιγότερες σε σχέση με αυτές των σταθμικών.

γ) Η σύγκριση των πειραμάτων διάρρηξης που διεξήχθησαν στους 25 °C (298 K) για τα καθαρά συστατικά (δηλαδή μείγμα αζώτου – ηλίου και μείγμα μεθανίου – ηλίου) σε σχέση με το αντίστοιχης θερμοκρασίας πείραμα για το μείγμα αζώτου – μεθανίου – ηλίου αποκάλυψε ότι η ρόφηση του αζώτου επηρεάζεται σε μικρό βαθμό από την παρουσία του μεθανίου ενώ το αντίθετο συμβαίνει για το μεθάνιο. Αν και το άθροισμα των μερικών πιέσεων του αζώτου και του μεθανίου έγκειται εντός της γραμμικής περιοχής της ισοθέριου, οπότε και η ρόφηση του κάθε συστατικού δεν θα έπρεπε να επηρεάζεται από την παρουσία του άλλου, εντούτοις τα πειραματικά αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι μάλλον πρόκειται για ανταγωνιστική ρόφηση, που για το μεθάνιο εκδηλώνεται ιδιαίτερα έντονα. Ο ακριβής μηχανισμός δεν κατέστη δυνατόν να αποσαφηνιστεί αφού για αυτό απαιτούνται πειραματικά δεδομένα ρόφησης για το μείγμα αζώτου – μεθανίου που λαμβάνονται ως επί το πλείστο με ιδιαίτερες τεχνικές (πχ. χρωματογραφία κλίσης μηδενικού μήκους, Zero Length Chromatography – ZLC).

δ) Αναφορικά με τους συντελεστές χρόνου διάχυσης ένα γενικό σχόλιο είναι ότι οι τιμές τους που υπολογίστηκαν από τα πειράματα διάρρηξης, τόσο για το μεθάνιο όσο και για το άζωτο, είναι μικρότερες από αυτές των σταθμικών. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η παρουσία του ηλίου στο πορώδες δίκτυο του κλινοπτιλόλιθου πιθανώς παρεμποδίζει την ελεύθερη διάχυση των συγκεκριμένων αερίων. Επίσης από τα πειράματα διάρρηξης που πραγματοποιήθηκαν με καθαρά συστατικά (δηλαδή για τα μείγματα αζώτου – ηλίου και μεθανίου – ηλίου) βρέθηκε από τις προσομοιώσεις με βάση το μαθηματικό μοντέλο, ότι υπάρχει μια μικρή εξάρτηση του συντελεστή χρόνου διάχυσης από τη συγκέντρωση, και πιο συγκεκριμένα ο συντελεστής χρόνου διάχυσης αυξάνεται με τη συγκέντρωση. Για το μείγμα αζώτου – μεθανίου - ηλίου στους 25 °C (298 K) ο συντελεστής χρόνου διάχυσης του αζώτου ήταν από 5 έως 20 φορές μεγαλύτερος από αυτόν του μεθανίου. Η αναλογία για το αντίστοιχο πείραμα στους -20 °C (253 K) ήταν από 20 έως 50 φορές.

ε) Ο συντελεστής αξονικής διασποράς, αν και εξαρτάται από την θερμοκρασία, την σύσταση και την ροή, δεν αποτελεί κρίσιμη παράμετρο στα πειράματα διάρρηξης, όπως φάνηκε από τις προσομοιώσεις. Το εύρος των τιμών του, όπως υπολογίστηκε από το μαθηματικό μοντέλο, κυμάνθηκε από 2.7 έως 34.72 cm²/min εξίσου για το

άζωτο και το μεθάνιο, χωρίς αυτή η διακύμανση πάντως να επηρεάζει αισθητά την μορφή της καμπύλης διάρρηξης.

στ) Για το μείγμα αζώτου – μεθανίου υπάρχει μια σημαντική διαφορά μεταξύ των χρόνων εξόδου του μεθανίου (εξέρχεται πρώτο) σε σχέση με αυτή του αζώτου, γεγονός που υποδεικνύει ότι υπάρχει δυνατότητα διαχωρισμού μέσω μιας διεργασίας ρόφησης. Μάλιστα καθώς η θερμοκρασία μειώνεται από τους 25°C στους -20 °C η διαφορά αυτή αυξάνει από τα 20 στα 80 λεπτά περίπου.

ζ) Τόσο η θερμοκρασία όσο και η παροχή είναι οι δύο κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τον διαχωρισμό. Η μείωση της θερμοκρασίας τον ευνοεί, ενώ η επίδραση της ροής είναι πιο περίπλοκη αφού σχετίζεται με τον χρόνο παραμονής των συστατικών στην κλίνη. Έτσι η βέλτιστη τιμή της ροής μπορεί να προσδιοριστεί κατά κύριο λόγο μέσω εξομοιώσεων και στη συνέχεια να επιβεβαιωθεί πειραματικά.

Το γενικό συμπέρασμα από τα μέχρι τώρα πειραματικά δεδομένα είναι ότι ο κλινοπιτλόλιθος θα μπορούσε να αποτελέσει ένα εν δυνάμει κατάλληλο ροφητικό υλικό για τον εμπλουτισμό του φυσικού αερίου που θα βασίζεται στην απομάκρυνση του αζώτου σε υψηλή πίεση μέσω μιας «κινητικής» διεργασίας PSA. Αυτό απαιτεί όμως περαιτέρω πειράματα σε συσκευή PSA πιλοτικής κλίμακας.

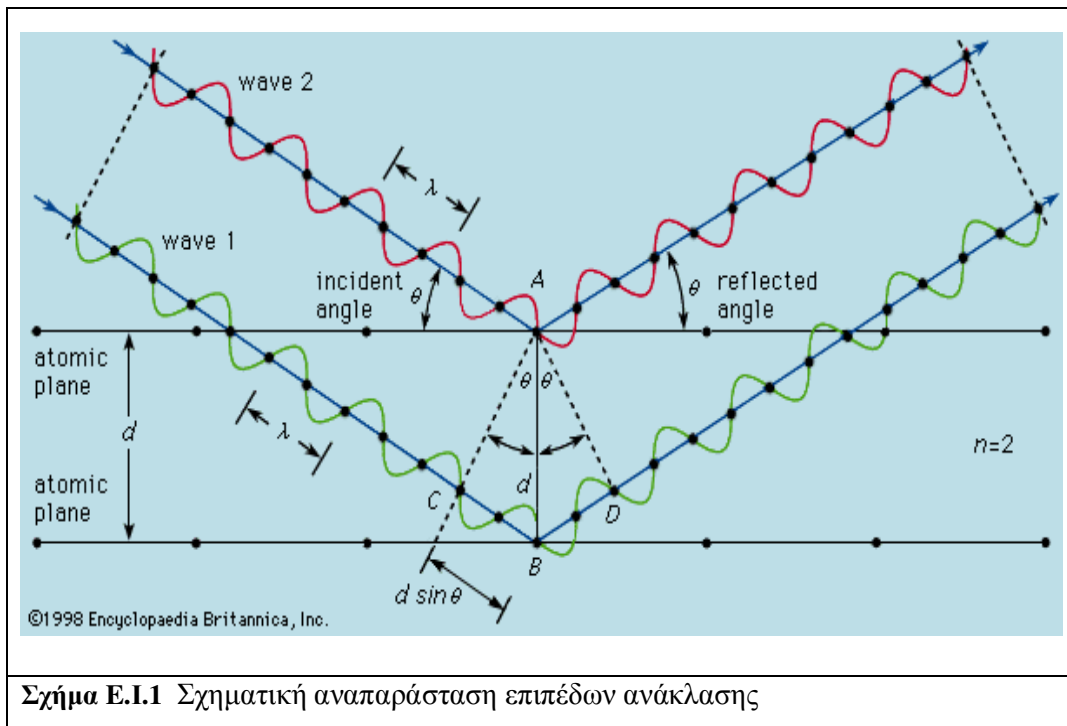
Ε. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

I. Αναλυτικές τεχνικές

I.1 Περίθλαση και φασματομετρία φθορισμού ακτίνων X (XRD-XRF)

Οι ακτίνες X (1898 W.C Roentgen) είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος από 0.01 - 100 Å. Στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα η ακτινοβολία X εκτείνεται μεταξύ της περιοχής των ακτίνων γ και του υπεριώδους και αποτελεί το κύριο εργαλείο για τον χαρακτηρισμό στερεών και τη μελέτη κρυσταλλικών δομών. Η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας X με την ύλη εκδηλώνεται με δύο τρόπους : α) απορρόφηση και β) σκέδαση. Αν καμμία από τις πιο πάνω διεργασίες δεν συμβεί τότε η ακτινοβολία απλά διαπερνάει το δείγμα. Το ποιο φαινόμενο θα επικρατήσει εξαρτάται από το πάχος και την υφή του δείγματος, την πυκνότητα και την σύστασή του καθώς και από την ενέργεια και την ένταση των ακτίνων X.

Η σκέδαση μπορεί να είναι μη συνεκτική (incoherent), με απώλεια ενέργειας (φαινόμενο Compton), ή συνεκτική (coherent). Ένα είδος ελαστικής συνεκτικής σκέδασης είναι η περίθλαση, όπου, οι ακτίνες X που προσπίπτουν στο δείγμα ανακλώνται με γωνία ίση με τη γωνία πρόσπτωσης (Σχήμα E.I.1).



Σχήμα E.I.1 Σχηματική αναπαράσταση επιπέδων ανάκλασης

Αν η ανακλώμενη ακτινοβολία είναι σε φάση, τότε παρατηρείται το φαινόμενο της συμβολής με ενίσχυση. Σε αντίθετη περίπτωση τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα αλληλοεξουδετερώνονται (συμβολή με απόσβεση). Για να λάβει χώρα περίθλαση με συμβολή ενίσχυσης, θα πρέπει τα άτομα που απαρτίζουν μια ουσία να έχουν μια κανονικώς επαναλαμβανόμενη δομή στο χώρο (δηλαδή να μην είναι άμορφη) και επιπλέον να ισχύει ο νόμος του Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{E.I.1}$$

Όπου n : Ακαίρεος θετικός αριθμός (διάφορος του μηδενός)

λ : Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας (Å)

d : Η απόσταση μεταξύ των επιπέδων ανάκλασης (Å)

θ : Η γωνία πρόσπτωσης

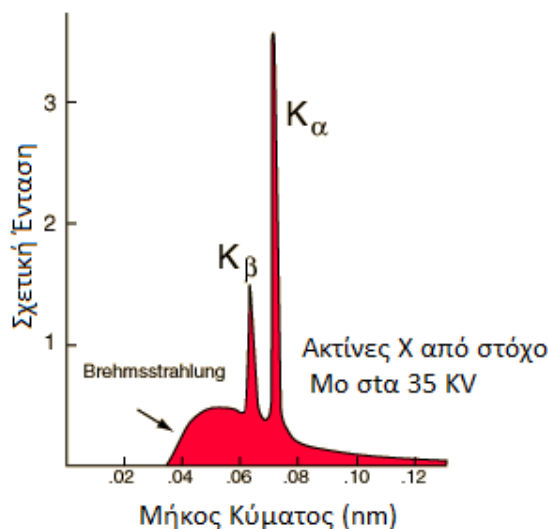
Με την σχέση αυτή εκφράζεται ότι η «διαφορά πορείας» ($2d\sin\theta$) μεταξύ ακτίνων που ανακλώνται από διαδοχικά επίπεδα πρέπει να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο (n) του μήκους κύματος (λ) της ακτινοβολίας.

Η οργανολογία ενός περιθλασίμετρου περιλαμβάνει την πηγή εκπομπής ακτίνων X, τα φίλτρα και τους ευθυγραμμιστές ακτινοβολίας, τον δειγματοφορέα και τέλος τον ανιχνευτή.

Η παραγωγή ακτίνων X για εργαστηριακούς σκοπούς γίνεται με την χρήση της λυχνίας κενού (λυχνία εκκένωσης, που επινοήθηκε από τον Coolidge το 1913). Πιο συγκεκριμένα, ένα ηλεκτρόδιο (συνήθως νήμα βολφραμίου) θερμαίνεται μέσω διέλευσης ηλεκτρικού ρεύματος και εκπέμπει ηλεκτρόνια, τα οποία επιταχύνονται προς την άνοδο / στόχο (συνήθως πλάκα χαλκού ή μολυβδαινίου) με την επιβολή υψηλής τάσης ($V = 5000 - 80000$ Volts). Με τον τρόπο αυτό εκπέμπεται μια ακτινοβολία πέδης (ακτινοβολία Bremsstrahlung) με τη μορφή συνεχούς φάσματος το οποίο παρουσιάζει μια, χαρακτηριστική για κάθε τάση, μέγιστη ενέργεια (μήκος κύματος αποκοπής λ_{\min}). Το μήκος κύματος αποκοπής αντιστοιχεί στην πλήρη μετατροπή της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων ($V \cdot e$) σε ακτινοβολία ($h \cdot \nu$). Η ενέργεια αυτή καθορίζεται από τη διαφορά δυναμικού στη λυχνία. Έτσι, σύμφωνα με τα παραπάνω, ισχύει :

$$V \cdot e = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \Rightarrow \lambda_{\min} = h \cdot c / V \cdot e \Rightarrow \lambda_{\min} \approx 12400 / V \text{ \AA} \quad \text{E.I.2}$$

Τα συνεχή αυτά φάσματα έχουν παρόμοιο σχήμα για τα διάφορα μεταλλικά στοιχεία, εντούτοις το ολοκλήρωμα της έντασης της ακτινοβολίας στις διάφορες ενέργειες αυξάνεται με τον ατομικό αριθμό. Όταν η τάση είναι αρκετά υψηλή, προκαλείται ιονισμός εσωτερικών ηλεκτρονίων. Τα κενά που δημιουργούνται καλύπτονται από την μετάπτωση ηλεκτρονίων ανωτέρων στοιβάδων με αποτέλεσμα να λαμβάνονται κορυφές εκπομπής, με πιο χαρακτηριστικές τις K_{α} και K_{β} (Σχήμα E.I.2), που υπερτίθενται στην ακτινοβολία πέδη, παράγοντας έτσι ένα γραμμικό φάσμα. Η μορφή του γραμμικού φάσματος πλέον, εξαρτάται από τη φύση του μετάλλου της ανόδου.

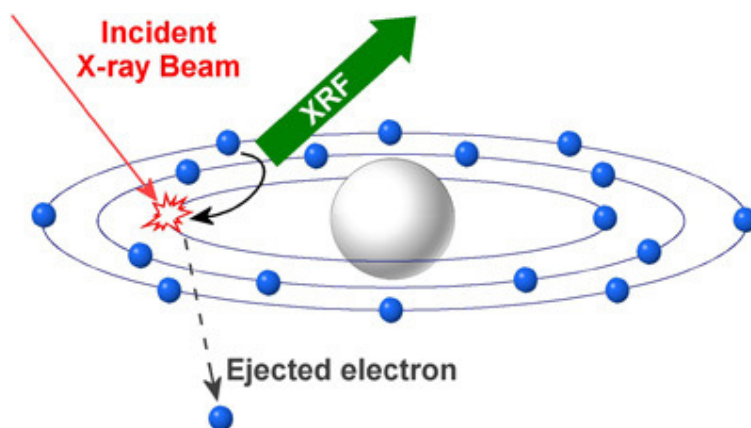


Σχήμα E.I.2 Γραμμικό φάσμα Mo

Στην συνέχεια η ακτινοβολία από την πηγή φιλτράρεται, ώστε να μετατραπεί σε μονοχρωματική, και ευθυγραμμίζεται. Η ακτινοβολία που περιθλάται προσπίπτει στον ανιχνευτή, όπου και προσδιορίζεται η έντασή της. Από τα πιο σημαντικά στοιχεία ενός οργάνου περίθλασης είναι το γωνιόμετρο. Αυτό είναι μια διάταξη που συντονίζει την περιστροφή του ανιχνευτή σε σχέση με αυτή του δείγματος. Τα γωνιόμετρα μπορεί να είναι πολύ σύνθετα (όπως τα 3 ή 4 κύκλων για περίθλαση απλού κρυστάλλου) ή πιο απλά, όπως αυτά που υπάρχουν στα περιθλασίμετρα όπου

το δείγμα εισάγεται με την μορφή κόνεως. Τα τελευταία διακρίνονται σε γωνιόμετρα τύπου $\theta - 2\theta$ (όπου το δείγμα περιστρέφεται κατά γωνία θ και ο ανιχνευτής κατά 2θ) και στα τύπου $\theta - \theta$ (όπου το δείγμα είναι ακίνητο ενώ η πηγή και ο ανιχνευτής περιστρέφονται κατά την ίδια γωνία αλλά με αντίθετη φορά).

Η απορρόφηση ακτίνων X εκδηλώνεται είτε σαν φθορισμός (που αποτελεί την βάση της φασματοσκοπίας XRF) είτε με την εκπομπή ηλεκτρονίων Auger. Ο φθορισμός ακτίνων X μπορεί να θεωρηθεί ως μια διαδικασία που πραγματοποιείται σε τρία απλά βήματα σε ατομικό επίπεδο (Σχήμα E.I.3):

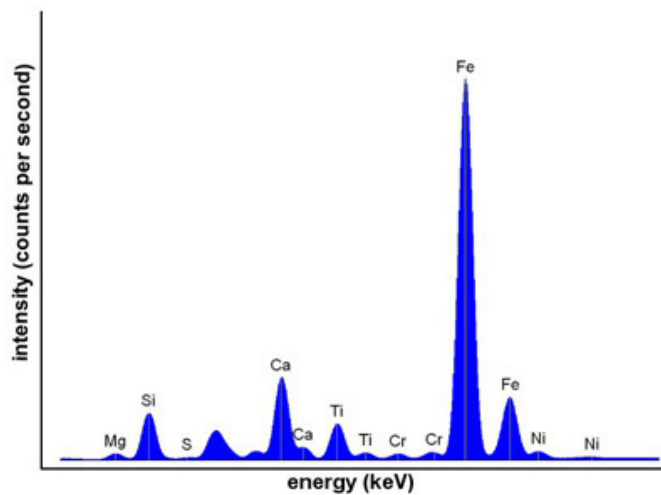


Σχήμα E.I.3 Γραφική αναπαράσταση διεργασίας φθορισμού

1. Η εισερχόμενη ακτινοβολία εκδιώχνει ένα ηλεκτρόνιο από τις εσωτερικές στοιβάδες του ατόμου.
2. Το κενό τροχιακό που εμφανίζεται έχει σαν αποτέλεσμα να δημιουργηθεί μια ασταθής διαμόρφωση υψηλής ενέργειας για το άτομο.
3. Για την αποκατάσταση της ισορροπίας, ένα ηλεκτρόνιο από στοιβάδα υψηλότερης ενέργειας καταλαμβάνει την θέση του κενού τροχιακού. Η διαφορά ενέργειας που υπάρχει μεταξύ των δύο στοιβάδων ακτινοβολείται με την μορφή φθορισμού.

Η ενέργεια αυτή είναι χαρακτηριστική για το κάθε στοιχείο και είναι ανεξάρτητη από την χημική του κατάσταση (πχ. η κορυφή ασβεστίου που λαμβάνεται από το CaCO_3 , CaO και CaCl_2 θα βρίσκεται ακριβώς στην ίδια φασματική θέση και για τις τρεις ενώσεις). Επειδή τα περισσότερα άτομα διαθέτουν αρκετές

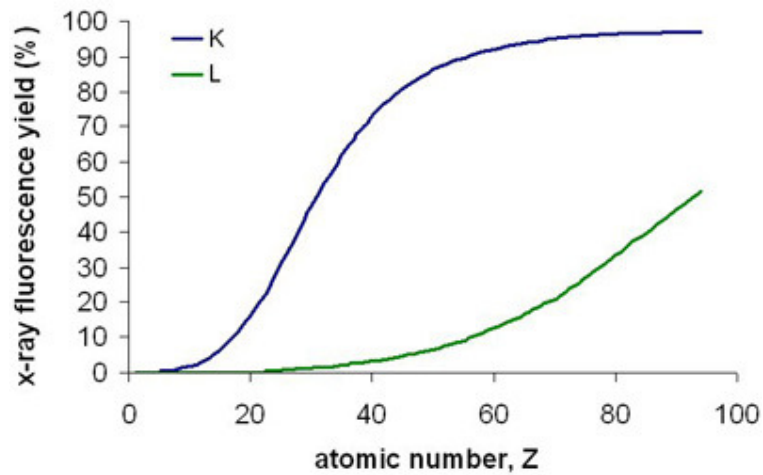
ηλεκτρονιακές στοιβάδες, είναι δυνατός ένας αριθμός διαφορετικών μεταπτώσεων. Ενδεικτικά, η αλληλεπίδραση των ακτίνων X με ένα άτομο που περιέχει K, L και M στοιβάδες θα μπορούσε να είχε ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση ενός K ηλεκτρονίου, το οποίο στην συνέχεια αντικαθίσταται μέσω μετάβασης ενός L ή M ηλεκτρονίου (K μετάβαση). Επίσης πιθανό θα ήταν, το κενό τροχιακό να είχε δημιουργηθεί στην L στοιβάδα οπότε η θέση θα καταλαμβάνονταν από ένα M ηλεκτρόνιο (L μετάπτωση). Έτσι για ένα συγκεκριμένο στοιχείο είναι δυνατό να εμφανιστεί στο φάσμα ένας αριθμός κορυφών φθορισμού με διαφορετικές εντάσεις, που αντιστοιχούν στις διαφορετικές μεταπτώσεις, (Σχήμα E.I.4).



Σχήμα E.I.4 Φάσμα φθορισμού ακτίνων X

Επομένως, το φάσμα φθορισμού ακτίνων X αποτελεί ένα χαρακτηριστικό «αποτύπωμα» για το κάθε στοιχείο. Η απορρόφηση των ακτίνων X από ένα στοιχείο είναι συνάρτηση της ενέργειάς τους. Για να απομακρυνθεί ένα ηλεκτρόνιο από μια εσωτερική στοιβάδα του ατόμου, θα πρέπει η ενέργεια των ακτίνων X που προσπίπτουν να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια ιονισμού. Αν η διαφορά αυτή είναι πολύ μεγάλη, τότε λίγα μόνο ηλεκτρόνια θα εκδιωχθούν. Καθώς η ενέργεια των ακτίνων X μειώνεται και προσεγγίζει αυτή του ιονισμού, όλο και περισσότερα ηλεκτρόνια θα απομακρύνονται από την στοιβάδα τους. Τέλος, αν η ενέργεια είναι χαμηλότερη, τότε παρατηρείται μια απότομη πτώση του φθορισμού καθώς η ενέργεια δεν είναι ικανή να απομακρύνει τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων, ενώ παράλληλα είναι πολύ υψηλή για να εκπέμψει τα ηλεκτρόνια των απώτερων τροχιακών. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, δεν παράγει φθορισμό όλη η

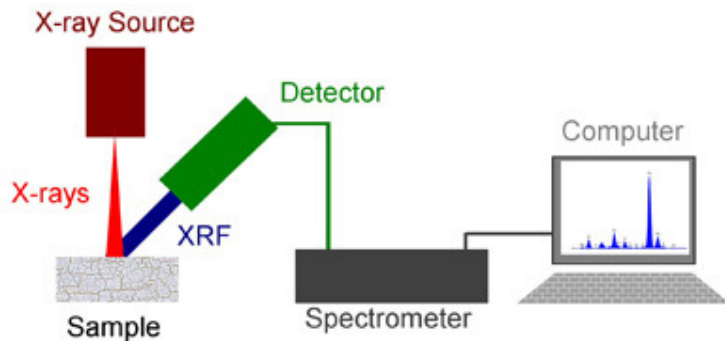
προσπίπτουσα ακτινοβολία. Η απόδοση φθορισμού ορίζεται ως ο λόγος της φθορίζουσας προς την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Το παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα E.I.5) απεικονίζει την απόδοση K και L φθορισμού σαν συνάρτηση του ατομικού αριθμού, όπου φαίνεται καθαρά ότι η απόδοση για τα ελαφρά στοιχεία είναι πολύ χαμηλή.



Σχήμα E.I.5 Απόδοση K και L φθορισμού

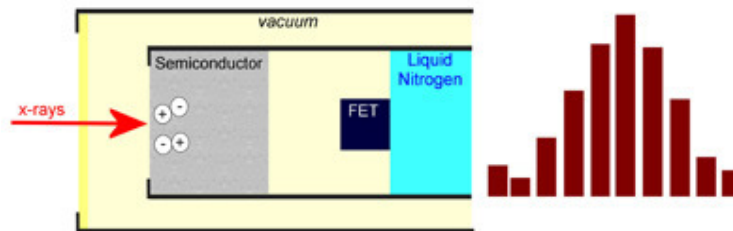
Η φασματοσκοπία XRF είναι μια τεχνική για την ανάλυση της φθορίζουσας ακτινοβολίας X, με στόχο να συλλέξουμε πληροφορίες για την στοιχειακή σύνθεση ενός υλικού. Τα κύρια στοιχεία ενός φασματόμετρου XRF είναι (Σχήμα E.I.6):

1. Η πηγή ακτίνων X που χρησιμοποιείται για την ακτινοβόληση του δείγματος
2. Το δείγμα και
3. Ο ανιχνευτής της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.



Σχήμα E.I.6 Διαγραμματική απεικόνιση φασματοφωτόμετρου ακτίνων X

Το λαμβανόμενο φάσμα απεικονίζει την ένταση της φθορίζουσας ακτινοβολίας (σε counts/s) συναρτήσει της ενέργειας (συνήθως σε eV). Υπάρχουν δύο κύριοι τύποι φασματοφωτόμετρων: τα Διασποράς Ενέργειας (Energy Dispersive XRF, EDXRF) και τα Διασποράς Μήκους Κύματος (Wavelength Dispersive XRF, WDXRF), τα οποία διαφέρουν κυρίως στον τρόπο με τον οποίο η φθορίζουσα ακτινοβολία ανιχνεύεται και αναλύεται. Σε ένα φασματοφωτόμετρο EDXRF προσδιορίζονται απευθείας οι διάφορες ενέργειες των εκπεμπόμενων ακτίνων X. Από την απαρίθμηση των σχετικών αριθμών φωτονίων με συγκεκριμένη ενέργεια προκύπτει το φάσμα φθορισμού ακτίνων X. Η αρχή λειτουργίας των ανιχνευτών ED (Σχήμα E.1.7) βασίζεται στην παραγωγή ζευγών ηλεκτρονίων – οπών σε ένα ημιαγώγιμο υλικό (συχνά πυρίτιο).

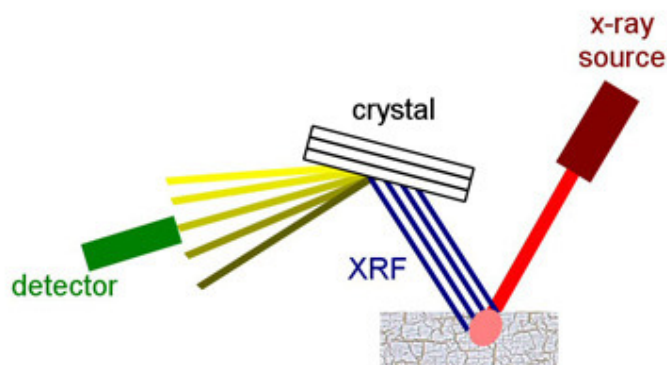


Σχήμα E.1.7 Ανιχνευτής ακτίνων X τύπου ED

Ένα φωτόνιο με ενέργεια E^X απορροφάται από το υλικό του ανιχνευτή και προκαλεί τον σχηματισμό ενός ή περισσοτέρων ζευγών ηλεκτρονίων – οπών. Η ενέργεια που απαιτείται για το σχηματισμό ενός τέτοιου ζεύγους είναι καθορισμένη για κάθε υλικό και ίση με E^{EHP} . Άρα ο αριθμός των ζευγών που θα σχηματιστούν για κάθε φωτόνιο που προσπίπτει είναι ίσος με το λόγο E^X / E^{EHP} . Τα ζεύγη ηλεκτρονίων – οπών που παράγονται δημιουργούν ένα ηλεκτρικό ρεύμα, το οποίο είναι ανάλογο με την ενέργεια του φωτονίου. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται με ταχείς ρυθμούς και το αποτέλεσμα αποθηκεύεται για την δημιουργία του φάσματος.

Ένα φασματοφωτόμετρο WDXRF (Σχήμα E.1.8) διαχωρίζει τις ακτίνες X ανάλογα με το μήκος κύματός τους, όπως προκύπτει από το νόμο του Bragg (εξίσωση E.1.1). Οι ακτίνες X, που εκπέμπονται από το δείγμα, οδεύουν σε ένα μονοχρωμάτορα (κρύσταλλος), όπου και περιθλώνται σύμφωνα με το μήκος κύματός τους (ενέργεια). Στα κοινά όργανα ο ανιχνευτής είναι σε σταθερή θέση, ενώ ο κρύσταλλος περιστρέφεται έτσι ώστε να ανιχνεύονται κάθε φορά διαφορετικά μήκη κύματος.

Υπάρχουν επίσης και όργανα που διαθέτουν καθορισμένα ζεύγη ανιχνευτών / κρυστάλλων, όπου το κάθε τέτοιο ζεύγος είναι κατάλληλο για την ανίχνευση ενός μόνο στοιχείου. Με την διάταξη αυτή ο αριθμός των στοιχείων που μπορούν να ανιχνευθούν ταυτόχρονα είναι ίσος με τον αριθμό των ζευγών ανιχνευτών / κρυστάλλων που υπάρχουν εγκατεστημένα στο όργανο.



Σχήμα E.I.8 Σχηματική διάταξη φασματοφωτόμετρου WDXRF

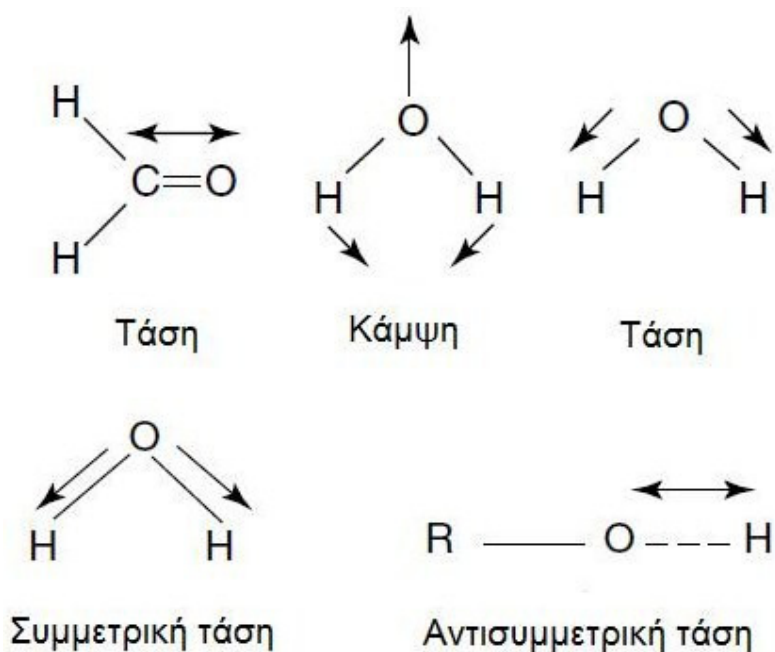
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. E.Lifshin, X-Ray Characterization of Materials, Wiley-VCH Verlag GmbH, Germany 1999
2. W.L. Bragg , Proc. Cambridge Phil. Soc. 1913,43
3. R.L. Pecsok, L.D. Shields, T. Cairns and I.G. McWilliam, Σύγχρονες μέθοδοι στη χημική ανάλυση 2nd (ed.), Εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικός (1980) Αθήνα

1.2 Φασματομετρία υπερύθρου (FTIR)

Οι δεσμοί των ατόμων σε ένα οργανικό μόριο στην πραγματικότητα δεν είναι σταθεροί ούτε ως προς τα μήκη ούτε ως προς τις γωνίες που σχηματίζουν μεταξύ τους, αλλά αντίθετα δονούνται γύρω από μία «μέση» θέση. Οι δονήσεις αυτές είναι κβαντισμένες και εκτελούνται σε συγκεκριμένες συχνότητες, ανάλογα με το ατομικό βάρος των ατόμων και την ισχύ του μεταξύ τους δεσμού. Συνεπώς, όταν τα μόρια

εκτεθούν σε κατάλληλης συχνότητας ακτινοβολία, απορροφούν ενέργεια την οποία και μετατρέπουν σε ενέργεια δόνησης. Τα μήκη κύματος που οδηγούν σε «διέγερση» των δεσμών εκτείνονται στην υπέρυθη περιοχή του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Οι παραμορφώσεις / ταλαντώσεις που δίνουν απορρόφηση μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κύριες κατηγορίες : α) αυτές που περιλαμβάνουν μεταβολές στο μήκος των δεσμών και διακρίνονται σε συμμετρικές και ασύμμετρες και β) αυτές που χαρακτηρίζονται από μεταβολές στην γωνία μεταξύ των δεσμών και περιλαμβάνουν τις δονήσεις κάμψης, συστροφής, σείσης, ψαλιδισμού και αώρησης (όπως φαίνεται ενδεικτικά στο Σχήμα Ε.Ι.9).



Σχήμα Ε.Ι.9 Μερικές μορφές δόνησης και κάμψης

Στην φασματοσκοπία υπέρυθρου η απορρόφηση ή η διαπερατότητα μετρώνται συναρτήσει των κυματαριθμών (το αντίστροφο του μήκους κύματος λ) ενώ η συνήθης μονάδα είναι cm^{-1}

$$\text{Κυματαριθμός : } \tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 1 / \lambda(\text{cm}) \qquad \text{Ε.Ι.3}$$

Όσο μεγαλύτερη η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των ατόμων που απαρτίζουν τον δεσμό τόσο μεγαλύτερη η ισχύς του, με συνέπεια η απορρόφηση να μετατοπίζεται σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς. Οι δεσμοί O-H, C-H, N-H οι οποίοι

έχουν την μεγαλύτερη ισχύ και την μικρότερη ανηγμένη μάζα εμφανίζονται στις υψηλότερες συχνότητες ($>3000\text{cm}^{-1}$). Οι σχέσεις που συνδέουν την συχνότητα απορρόφησης του μορίου με την ισχύ του δεσμού k (πρόκειται περισσότερο για μια σταθερά δύναμης που προκύπτει από τον νόμο του Hooke) και την ανηγμένη μάζα του μορίου μ , είναι οι παρακάτω :

$$v = (1/2\pi)\sqrt{k/m} \quad \text{E.I.4}$$

$$\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2) \quad \text{E.I.5}$$

$$c = \lambda v \quad \text{E.I.6}$$

Όπου v : Η συχνότητα της απορρόφησης (s^{-1})

m : Η μάζα του ατόμου (kg)

μ : Η ανηγμένη μάζα (kg)

k : Η ισχύς του δεσμού (kg/s^2)

c : Η ταχύτητα του φωτός ($2.997\,925 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$)

Στην κλασσική φασματομετρία υπερύθρου τα φάσματα λαμβάνονται στην περιοχή $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Ένα τέτοιο φάσμα αποτελεί το αποτύπωμα ενός δείγματος, με τις κορυφές απορρόφησης να αντιστοιχούν στις συχνότητες ταλάντωσης των δεσμών που απαρτίζουν το μόριο. Επειδή κάθε οργανική ένωση αποτελεί ένα μοναδικό συνδυασμό ατόμων, δεν υπάρχει πιθανότητα δύο ουσίες να εμφανίσουν το ίδιο φάσμα. Έτσι η φασματοσκοπία υπερύθρου αποτελεί ένα μέσο ταυτοποίησης των διαφόρων ουσιών. Επιπρόσθετα, το μέγεθος των κορυφών αποτελεί ένα μέτρο της ποσότητας του υλικού, οπότε, με την κατάλληλη επεξεργασία των αποτελεσμάτων, μπορεί η μέθοδος αυτή να χρησιμοποιηθεί και για ποσοτική ανάλυση

Η σχέση μεταξύ της έντασης του φωτός που διαπερνά το δείγμα και της συγκέντρωσής της δίνεται από τον νόμο των Beer-Lambert :

$$-\log T = A = ecl \quad \text{E.I.7}$$

Όπου A : Η απορρόφηση του δείγματος (αδιάστατη)

c : Η συγκέντρωσή του δείγματος (σε διάλυμα, mol/cm^3)

l : Το πάχος του δείγματος (cm)

T : Η διαπερατότητα

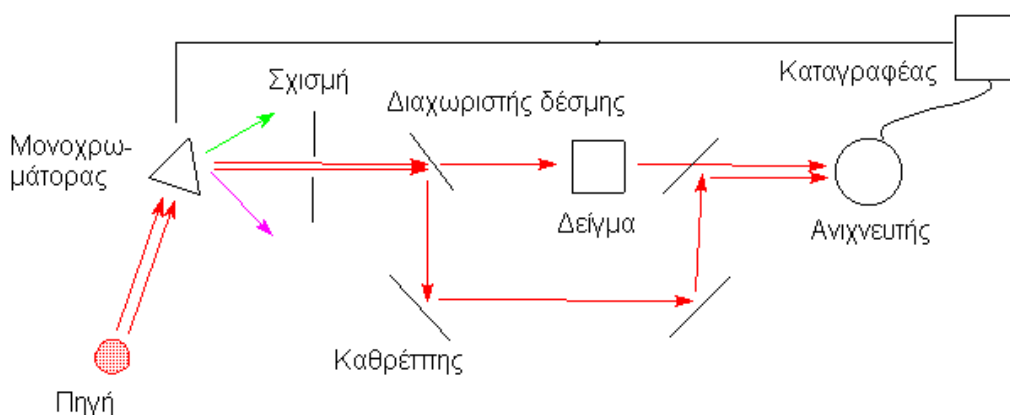
e : Η σταθερά μοριακής απορροφητικότητας (molar absorptivity) που είναι χαρακτηριστική του απορροφώντος μορίου σε ορισμένο διαλύτη και μήκος κύματος (cm²/mol)

Η διαπερατότητα (transmittance) ορίζεται ως ο λόγος των εντάσεων εξερχομένης προς εισερχομένη δέσμη:

$$T = I / I_0 \quad \text{ή} \quad \%T = 100 \cdot T \quad \text{E.I.8}$$

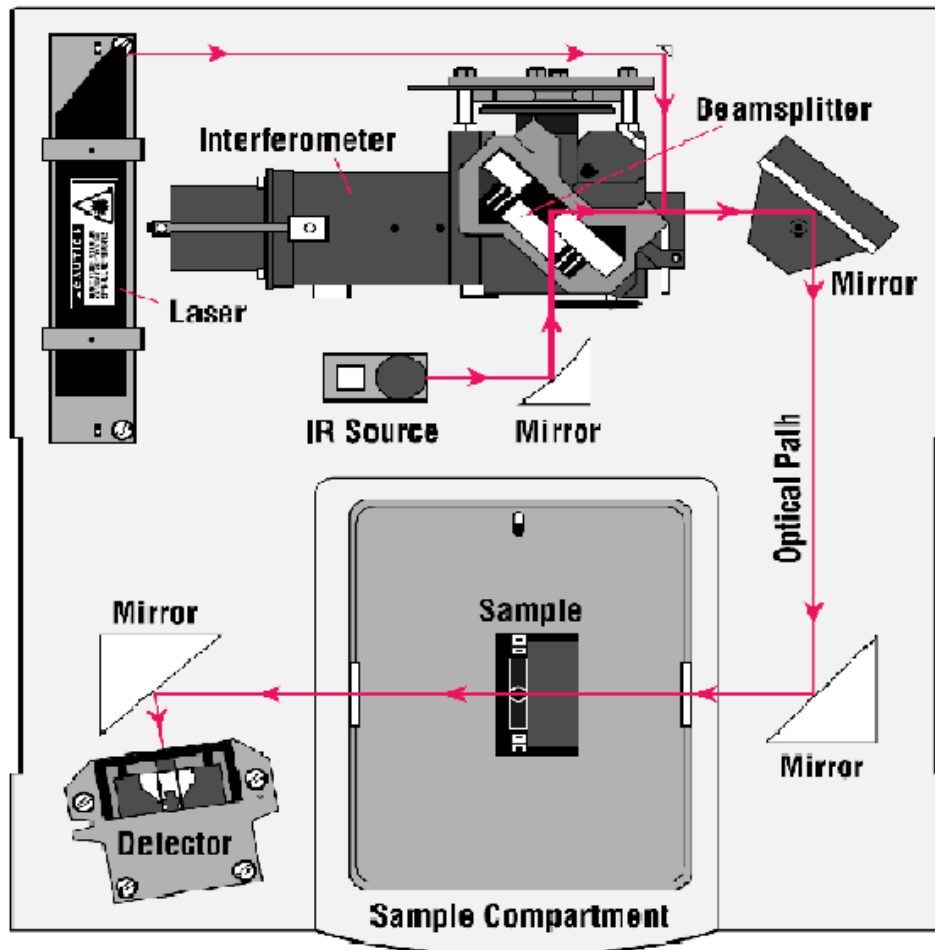
Ο νόμος των Beer-Lambert ισχύει γενικά για διαλύματα με συγκεντρώσεις μικρότερες από 10⁻² M ενώ το χαμηλότερο όριο περιορίζεται από την ικανότητα του ανιχνευτή και είναι περίπου 10⁻⁷ M.

Ένα κλασικό φασματόμετρο υπέρυθρου (Dispersive or Continuous Wave CW) περιλαμβάνει την πηγή της ακτινοβολίας, τον μονοχρωμάτορα, το δείγμα και τέλος τον ανιχνευτή. Τα μεταγενέστερα όργανα διέθεταν μια διάταξη διαχωρισμού της δέσμης (beamsplitter) σε δύο τμήματα (Σχήμα E.I.10). Το ένα τμήμα διερχόταν μέσα από το δείγμα ενώ το άλλο από το δείγμα αναφοράς (τυφλό). Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνονταν μεγαλύτερη ακρίβεια στις μετρήσεις αφού εξαλείφονταν πηγές σφάλματος που προέρχονταν από διακυμάνσεις της πηγής ή / και του ανιχνευτή.



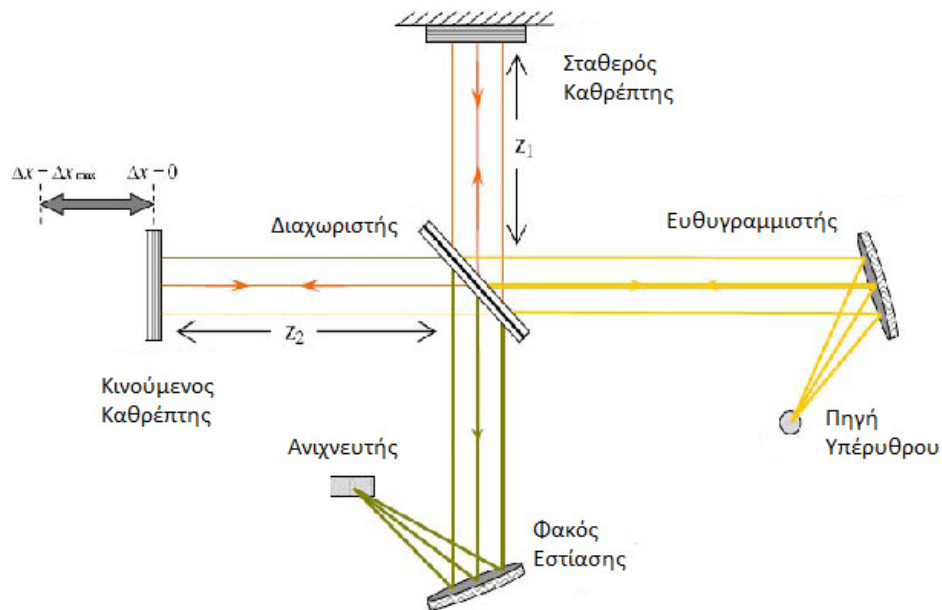
Σχήμα E.I.10 Φασματόμετρο υπέρυθρου διπλής δέσμης (dispersive)

Τα σύγχρονα όργανα (Σχήμα Ε.Ι.11) δεν περιέχουν μονοχρωμάτορα αλλά μια νέα διάταξη που λέγεται συμβολόμετρο (Interferometer).



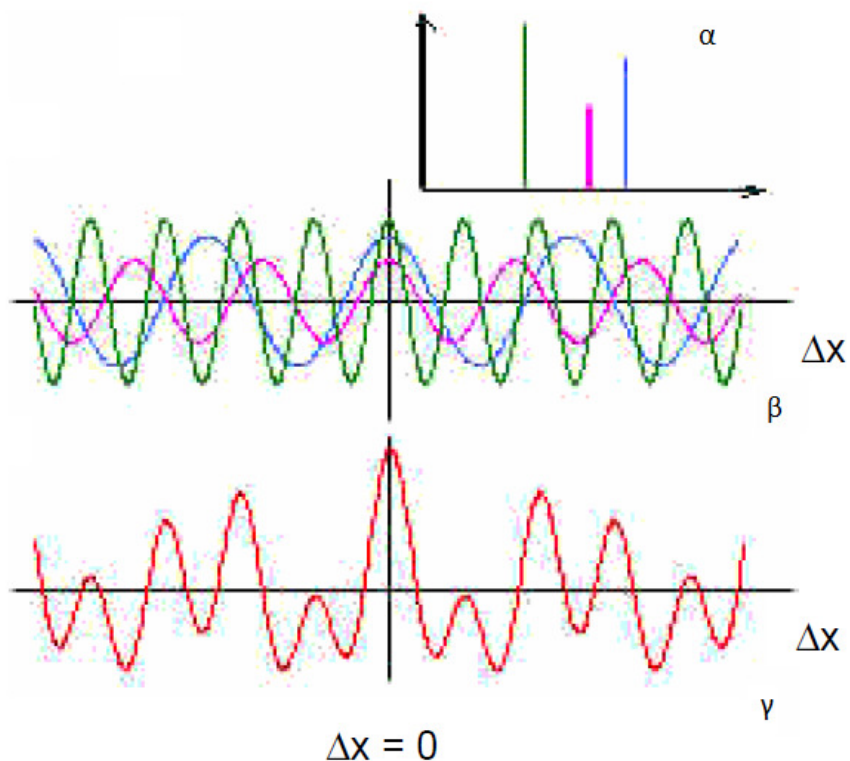
Σχήμα Ε.Ι.11 Σύγχρονο όργανο FTIR

Καρδιά της διάταξης είναι ο διαχωριστής δέσμης που στην ουσία είναι ένας ημιεπαργυρωμένος καθρέπτης. Ο διαχωριστής επιτρέπει να διέλθει η μισή από την προσπίπτουσα ακτινοβολία ενώ η άλλη μισή ανακλάται. Η μία από οδεύει προς ένα σταθερό καθρέπτη ενώ η άλλη προς ένα κινούμενο (ως προς τη θέση του διαχωριστή) καθρέπτη. Οι δέσμες ανακλούνται στους καθρέπτες και μετά επιστρέφουν στον διαχωριστή όπου εκεί ξανά η κάθε μία ανακλάται κατά το ήμισυ και διέρχεται κατά το άλλο μισό. Τελικά παράγονται δύο εξερχόμενες δέσμες με κατεύθυνση προς το δείγμα και την πηγή αντίστοιχα (Σχήμα Ε.Ι.12).



Σχήμα E.I.12 Σχηματική αναπαράσταση συμβολόμετρου σε ένα όργανο FTIR

Με αυτό τον τρόπο παράγεται ένα μοτίβο, γνωστό ως συμβολόγραμμα, το οποίο αποδίδει την ένταση της ακτινοβολίας συναρτήσει της θέσης του κινούμενου καθρέπτη. Η κύρια ιδιότητα του συμβολογράμματος είναι ότι κάθε σημείο του περιέχει πληροφορίες για όλη την περιοχή συχνοτήτων που προέρχονται από την πηγή. Για να γίνουν τα παραπάνω περισσότερο κατανοητά, θα εξεταστεί η περίπτωση που υπάρχει αυστηρώς μονοχρωματική ακτινοβολία. Σε ένα τέτοιο ενδεχόμενο, το συμβολόγραμμα θα είχε την μορφή συνημιτονοειδούς σήματος, καθότι η κίνηση του καθρέπτη επιφέρει στις δύο συνιστώσες, που αποτελούν την δέσμη εξόδου προς τον ανιχνευτή, συμβολή με ενίσχυση ή με απόσβεση, ανάλογα κάθε φορά με την θέση του καθρέπτη. Σε μια πιο σύνθετη κατάσταση, που υπάρχουν τρεις ακτινοβολίες με διαφορετική συχνότητα και πλάτος (Σχήμα E.I.13.α) τότε το συμβολόγραμμα για την κάθε μία χωριστά θα ήταν όπως αυτό που παρουσιάζεται στο Σχήμα E.I.13.β ενώ το συνδυασμένο συμβολόγραμμα θα ήταν σαν αυτό του σχήματος E.I.13.γ.



Σχήμα Ε.Ι.13 Ενδεικτικά συμβολογράμματα ημιτονοειδών κυμάτων

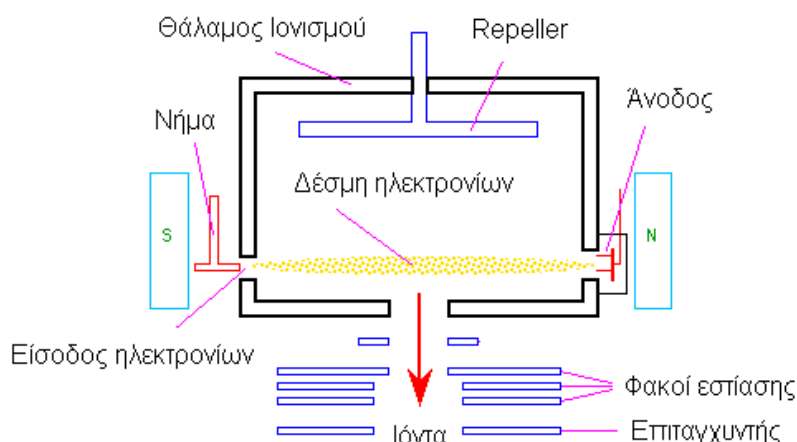
Η τελική επεξεργασία αφορά τον μετασχηματισμό του συμβολογράμματος μέσω ενός αλγόριθμου που αναπτύχθηκε από τους Cooley-Tukey (Fast Fourier Transform) στο γνωστό φάσμα υπέρυθρου όπου αποτυπώνεται η ένταση ως συνάρτηση του κυματαριθμού. Τα πλεονεκτήματα των οργάνων FTIR σε σχέση με τα απλά, είναι ο γρήγορος χρόνος μέτρησης, η μεγάλη ευαισθησία καθώς και η καλύτερη ανάλυση και ακρίβεια αφού πλέον η βαθμονόμηση του οργάνου γίνεται εσωτερικά μέσω ενός Λέιζερ Ηλίου – Νέου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Thermo Nicolet Corporation, Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry (2001)
2. H.N. Hsieh, FTIR Instrumentation, New Jersey Institute of Technology <http://www-ec.njit.edu/~hsieh/ene669/FTIR.html>

1.3 Φασματομετρία μάζας

Η φασματομετρία μάζας είναι μία μέθοδος, η οποία περιλαμβάνει την παραγωγή ιόντων και στη συνέχεια το διαχωρισμό τους σύμφωνα με το λόγο της μάζας προς το φορτίο τους (m/q). Ο διαχωρισμός αυτός βασίζεται στο γεγονός ότι τα ιόντα αποκλίνουν, όταν περνούν μέσα από μαγνητικά ή ηλεκτρικά πεδία. Ένας φασματογράφος μάζας περιλαμβάνει τρία βασικά στοιχεία: την πηγή ιονισμού, τον διαχωριστή ιόντων και τον ανιχνευτή. Υπάρχουν δύο μέθοδοι ιονισμού: ο χημικός ιονισμός και ο ιονισμός με συγκρούσεις ηλεκτρονίων (electron impact EI) που είναι και ο πιο συνηθισμένος. Σε μια πηγή EI (Σχήμα E.I.14) ένα ηλεκτρικά θερμαινόμενο



Σχήμα E.I.14 Σχηματική αναπαράσταση πηγής ιονισμού EI

μεταλλικό νήμα παράγει ηλεκτρόνια, τα οποία επιταχύνονται από την άνοδο και έτσι δημιουργείται μια δέσμη ηλεκτρονίων, η οποία διασταυρώνεται με τη ροή των μορίων του δείγματος παράγοντας έτσι θετικά φορτισμένα ιόντα σύμφωνα με την αντίδραση:

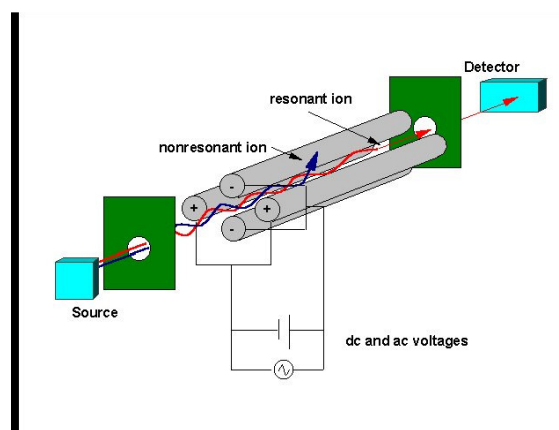


Τα ιόντα κινούνται από το ηλεκτρικό πεδίο που ασκεί το ηλεκτρόδιο απώθησης (repeller). Οι ενδιάμεσες πλάκες εστιάζουν τη δέσμη των ιόντων, ενώ οι τελευταίες πλάκες προκαλούν την επιτάχυνση των ιόντων της δέσμης. Η ενέργεια της δέσμης των ηλεκτρονίων ρυθμίζεται από το δυναμικό της ανόδου. Αυξάνοντας την

ενέργεια της ηλεκτρονιακής δέσμης, θα προκύψει ένα περισσότερο διεγερμένο ιόν, το οποίο θα διασπαστεί εάν είναι σύνθετο. Στις περισσότερες εφαρμογές η δέσμη των ηλεκτρονίων έχει ενέργεια από 50 έως 70 eV. Η δέσμη αυτή δίνει τα πιο αναπαραγωγίσιμα φάσματα. Η δημιουργία ιόντων με φορτίο +2 είναι σπάνια ακόμη και σε αυτό το δυναμικό. Η τάση στο ηλεκτρόδιο απόθησης είναι λίγα μόνο volts, αλλά είναι αρκετή για να απομακρύνει τα θετικά ιόντα από τη δέσμη των ηλεκτρονίων. Η όλη επιτάχυνση προκαλείται από το ηλεκτρόδιο του επιταχυντή, το οποίο έχει μια διαφορά δυναμικού μερικών χιλιάδων volts. Σε δεδομένο δυναμικό επιτάχυνσης όλα τα απλά φορτισμένα ιόντα έχουν την ίδια κινητική ενέργεια, που εκφράζεται από την σχέση :

$$\mu^2/2 = eV \quad \text{E.I.10}$$

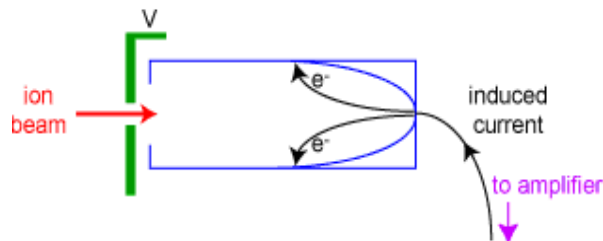
όπου m είναι η μάζα του ιόντος, u η ταχύτητά του, e το ηλεκτρονικό φορτίο και V το δυναμικό επιτάχυνσης. Για ένα καλό διαχωρισμό είναι απαραίτητη μια μονοενεργειακή δέσμη ιόντων. Ο διαχωρισμός των ιόντων σύμφωνα με τις μάζες τους γίνεται στο τμήμα του οργάνου που λέγεται και αναλυτής. Υπάρχουν διάφορα είδη αναλυτών όπως: μαγνητικής απόκλισης απλής ή διπλής εστίασης, χρόνου πτήσης και τετραπολικού φίλτρου μάζας. Οι τελευταίοι είναι και οι πιο διαδεδομένοι. Το τετραπολικό φίλτρο μάζας αποτελείται από τέσσερις παράλληλα διατεταγμένες μεταλλικές ράβδους, όπως φαίνεται και στο Σχήμα E.I.15.



Σχήμα E.I.15 Διαγραμματική απεικόνιση τετραπολικού φίλτρου

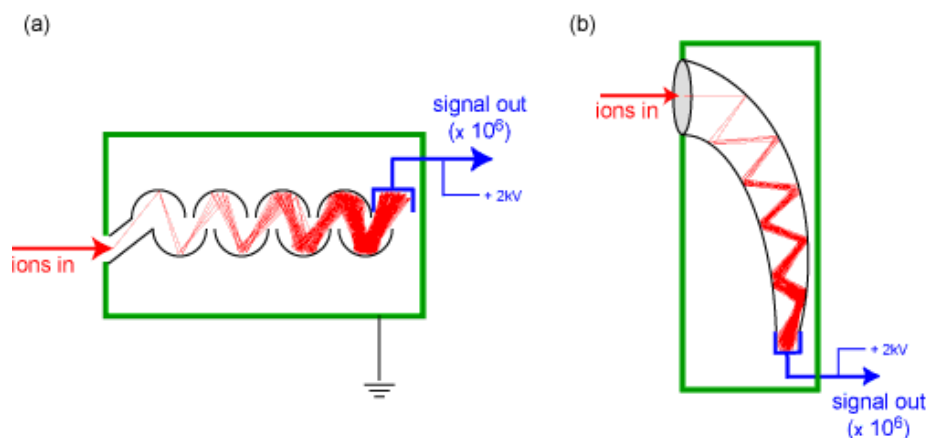
Στις δύο διαγώνιες ράβδους εφαρμόζεται δυναμικό $[U+V\cos(\omega t)]$ ενώ στις δύο άλλες εφαρμόζεται δυναμικό $[-U+V\cos(\omega t)]$, όπου U είναι μια συνεχής τάση και $V\cos(\omega t)$ είναι μια εναλλασσόμενη τάση. Οι εφαρμοζόμενες τάσεις επηρεάζουν τις τροχιές των ιόντων. Για δεδομένες συνεχή και εναλλασσόμενη τάση μόνο ιόντα με συγκεκριμένο λόγο μάζας προς φορτίο μπορούν να διέλθουν από το τετράπολο. Το φάσμα μάζας λαμβάνεται είτε μεταβάλλοντας τη φάση ω και διατηρώντας τα U και V σταθερά είτε μεταβάλλοντας τα U και V (U/V) με σταθερή τη φάση ω .

Ο ανιχνευτής τύπου Faraday ή κυλινδρικού ηλεκτροδίου (Σχήμα E.I.16) είναι ο απλούστερος ανιχνευτής μάζας. Η βασική αρχή λειτουργίας του στηρίζεται στο γεγονός ότι κατά την πρόσπτωση ιόντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εκπέμπονται ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να επάγεται ηλεκτρικό ρεύμα, το οποίο ενισχύεται και καταγράφεται. Το υλικό της επιφάνειας κατασκευάζεται από CsSb, GaP ή BeO. Ο ανιχνευτής Faraday δεν είναι πολύ ευαίσθητος (όριο ανίχνευσης για άζωτο / μεθάνιο περίπου 2 %) αλλά είναι συμπαγής και πολύ αξιόπιστος.



Σχήμα E.I.16 Διαγραμματική απεικόνιση ανιχνευτή Faraday

Οι πολλαπλασιαστές ηλεκτρονίων είναι πιθανόν οι πιο κοινές διατάξεις για την ανίχνευση ηλεκτρονίων, ιδιαίτερα στην περίπτωση που πρέπει να ανιχνευτούν θετικά και αρνητικά ιόντα με το ίδιο όργανο. Υπάρχουν δύο είδη πολλαπλασιαστών ηλεκτρονίων. Και οι δύο τύποι έχουν κοινή αρχή λειτουργίας (Σχήμα E.I.17), διαφέρουν όμως ως προς τη γεωμετρική τους διάταξη.



Σχήμα E.I.17 Διαγραμμιατική απεικόνιση πολλαπλασιαστών ηλεκτρονίων

Ο ένας τύπος (Σχήμα E.I.17.a) περιλαμβάνει μια σειρά από ηλεκτρόδια ενώ ο άλλος τύπος (Σχήμα E.I.17.b) έχει μια καμπυλωμένη συνεχή επιφάνεια σε σχήμα κέρατος. Σε κάθε περίπτωση, το αρχικό ιόν, που προσκρούει στην επιφάνεια του ανιχνευτή, δημιουργεί ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται μέσω του επιβαλλόμενου δυναμικού και προσκρούουν στο απέναντι τοίχωμα όπου παράγουν δευτερογενώς μεγαλύτερο αριθμό ηλεκτρονίων, τα οποία με τη σειρά τους συγκρούονται και αυτά για να δημιουργήσουν ακόμα περισσότερα ηλεκτρόνια και ούτω καθεξής, ώσπου η τελική ενίσχυση να είναι της τάξης του ενός εκατομμυρίου προς ένα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

R.L. Pecsok, L.D. Shields, T. Cairns and I.G. McWilliam, Σύγχρονες μέθοδοι στη χημική ανάλυση 2nd (ed.), Εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικός (1980) Αθήνα

I.4 Μέθοδος απώλειας μέσω πύρωσης (Loss of Ignition Method, LoI)

Με την συγκεκριμένη μέθοδο προσδιορίζεται το περιεχόμενο ενός ορυκτού σε πτητικά (κυρίως κρυσταλλικό νερό και ανθρακικά άλατα). Η βασική αρχή της μεθόδου βασίζεται στην πύρωση του δείγματος στους 1000 °C περίπου και τον προσδιορισμό των πτητικών από την απώλεια βάρους.

Αναλυτικότερα σε προζυγισμένο (m_1) και καλά καθαρισμένο χωνευτήριο λευκόχρυσου τοποθετείται μάζα δείγματος (m_2) που έχει ξηρανθεί στους 105 °C για τουλάχιστον 24 h. Το χωνευτήριο μετά του δείγματος εισάγεται κατόπιν σε πυριαντήριο του οποίου η θερμοκρασία αυξάνεται σταδιακά στους 1000 °C (± 50 °C) μέσα σε διάστημα περίπου δύο ωρών. Στην συνέχεια το δείγμα παραμένει σε αυτή τη θερμοκρασία για δύο ώρες. Με το πέρας της διαδικασίας το σύστημα χωνευτηρίου - δείγματος αφήνεται να ψυχθεί σε ατμοσφαιρική θερμοκρασία εντός ξηραντήρα και στην συνέχεια προσδιορίζεται η μάζα του (m_3). Η απώλεια βάρους σαν ποσοστό υπολογίζεται από την σχέση:

$$\text{L.O.I (\%)} = 100 \cdot (m_1 + m_2 - m_3) / m_2$$

E.I.11

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Gardner WH (1986) Water content. In Methods of Soil Analysis, Part 1, Kluteed. Am. Soc. Agronomy, Soil Sci. Soc. Am., pp. 493–544
2. Reeuwijk, LP van (2002) – Editor. Procedures for Soil Analysis. 6th edition. – Technical Paper/International Soil Reference and Information Centre, Wageningen, The Netherlands.
3. ASTM D7348-08. Standard Test Methods for Loss on Ignition (LOI) of Solid Combustion Residues

1.5 Πειραματική μέθοδος προσδιορισμού ιοντοεναλλακτικής χωρητικότητας (Cation Exchange Capacity, CEC)

Οι ζεόλιθοι λόγω της ύπαρξης των ατόμων αργιλίου στο πλέγμα τους είναι αρνητικά φορτισμένοι. Για να αντισταθμιστεί αυτή η περίσσεια αρνητικού φορτίου, ελκύουν και προσροφούν θετικά κατιόντα όπως ενδεικτικά K^+ , Na^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+} . Ένα μέτρο των περιεχόμενων κατιόντων αποτελεί και η ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα (Cation Exchange Capacity, CEC). Ο πειραματικός προσδιορισμός της ιοντοεναλλακτικής χωρητικότητας μπορεί να γίνει με διάφορες μεθόδους (Rhoades 1982) όλες όμως στηρίζονται στην ίδια βασική αρχή: τον αρχικό κορεσμό του στερεού με ένα κατιόν - δείκτη (όπως πχ NH_4^+) και στην συνέχεια την υποκατάσταση του από ένα άλλο κατιόν (πχ. K^+) και μέτρηση του κατιόντος - δείκτη στο τελικό εκχύλισμα.

Στην παράγραφο αυτή περιγράφεται λεπτομερώς η μέθοδος προσδιορισμού ιοντοεναλλακτικής χωρητικότητας Chapman (βλέπε βιβλιογραφία) η οποία εφαρμόστηκε και στην παρούσα διατριβή. Αναλυτικά, σε κωνική φιάλη των 250 ml προστίθενται περίπου 3 g ορυκτού μαζί με 100 ml διαλύματος οξικού αμμωνίου (NH_4OAC) 1 N (pH = 7.0). Το περιεχόμενο ανακινείται καλά για 10 λεπτά και ακολούθως η φιάλη αφήνεται σε ηρεμία για 16 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια το μείγμα διηθείται υπό κενό σε διάταξη Büchner με ηθμό No. 2 προσθέτοντας μικρές ποσότητες (25 ml) κάθε φορά. Το στερεό υπόλειμμα εκπλύεται ακόμα μια φορά με 100 ml (σε δόσεις των 25 ml περίπου) από το ίδιο διάλυμα οξικού αμμωνίου. Μετά το πέρας αυτού του σταδίου, γίνεται έλεγχος για να διαπιστωθεί η ύπαρξη ασβεστίου ως εξής: Διακόπτεται το κενό, ανασηκώνεται προσεκτικά το χωνί Büchner και λαμβάνονται τρεις σταγόνες υγρού από το άκρο του που μεταφέρονται σε δοκιμαστικό σωλήνα. Στον ίδιο σωλήνα προστίθενται 3 σταγόνες 1:1 NH_4OH και 3 σταγόνες 10% οξαλικό αμμώνιο. Αν καταβυθιστεί ίζημα επαναλαμβάνεται η έκπλυση, εάν όχι συνεχίζεται η υπόλοιπη διαδικασία. Το διήθημα που λαμβάνεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των κατιόντων K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , και Mg^{2+} που απελευθερώθηκαν από τον κλινοπιλόλιθο κατά την διάρκεια αυτής της διαδικασίας, μέσω ατομικής απορρόφησης (AA) ή φασματοσκοπίας εκπομπής πλάσματος (ICP).

Το δείγμα που έχει εναπομένει στον ηθμό εκπλύεται επίσης με 150 -200 ml (σε οχτώ περίπου ισόποσες δόσεις) ισοπροπυλικής αλκοόλης ώστε να απομακρυνθεί κάθε ίχνος οξικού αμμωνίου. Τέλος, τα αμμωνιακά που έχουν ροφηθεί από το στερεό εκχυλίζονται χρησιμοποιώντας 200 ml (σε οχτώ δόσεις των 25 ml) διαλύματος 1M KCl.

Ο προσδιορισμός των αμμωνιακών γίνεται με την μέθοδο Kjeldahl. Πιο συγκεκριμένα, 20 ml από το εκχύλισμα μαζί με συγκεκριμένη ποσότητα MgO μεταφέρονται σε ειδική φιάλη για ανάλυση σε συσκευή μικρο Kjeldahl (Labconco RapidStill II). Κατά τη διάρκεια της απόσταξης συλλέγεται το απόσταγμα σε ποτήρι ζέσεως, στο οποίο έχουν προστεθεί 5 ml διαλύματος βορικού οξέως (H_3BO_3) 2% . Το διάλυμα του βορικού οξέως παρασκευάζεται διαλύοντας 20g H_3BO_3 σε νερό, προσθέτοντας 10 ml διαλύματος δεικτών (μείγμα 200 mg δείκτη methyl red σε 100 ml διαλύματος 95% αιθυλικής ή ισοπροπυλικής αλκοόλης και 100 mg δείκτη methylene blue σε 50 ml διαλύματος 95% αιθυλικής ή ισοπροπυλικής αλκοόλης) και τελικώς αραιώνοντας με νερό σε τελικό όγκο 1 L. Η απόσταξη διακόπτεται όταν έχουν παραληφθεί 40 ml αποστάγματος. Το απόσταγμα τιτλοδοτείται με διάλυμα H_2SO_4 0.01 N. Η τιτλοδότηση περατώνεται όταν το χρώμα από πράσινο αλλάζει σε απαλό ροζ ή μωβ. Η ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα δίνεται από την σχέση:

$$CEC \text{ (meq./100 g.στερεού)} = 100 \text{ g} \times V \times 0.01 \text{ N} \times 200 \text{ ml} / 20\text{ml} / M_s \text{ g} \quad \text{E.I.12}$$

Όπου V : Όγκος του διαλύματος 0.01 N H_2SO_4 που δαπανήθηκε στην τιτλοδότηση (ml)

200 ml : Ολικός όγκος του διαλύματος 1 M KCl, που χρησιμοποιήθηκε για την υποκατάσταση των NH_4^+ .

20 ml : Ο όγκος του εκχυλίσματος που χρησιμοποιήθηκε για απόσταξη και

M_s : η μάζα του ορυκτού g που χρησιμοποιήθηκε στην ανάλυση

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Chapman, H.D. 1965. Cation-exchange capacity. *In*: C. A. Black (ed.) Methods of soil analysis - Chemical and microbiological properties. Agronomy 9: 891-901.
2. Gillman, G.P. 1979. A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils. *Aust. J. Soil. Res.* 17:129-139.

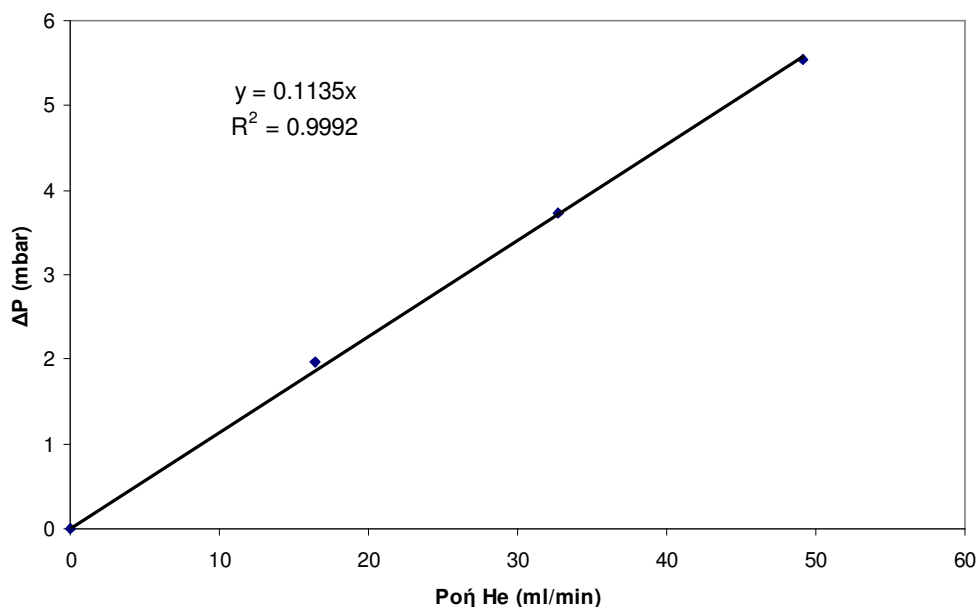
3. Gillman, G.P. and E.A. Sumpter. 1986. Modification to the compulsive exchange method for measuring exchange characteristics of soils. *Aust. J. Soil Res.* 24:61-66.
4. Hendershot, W.H. and M. Duquette. 1986. A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50:605-608.
5. Magdoff, F.R. and R.J. Bartlett. 1985. Soil pH buffering revisited. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49:145-148.
6. Mehlich, A. 1938. Use of triethanolamine acetate-barium hydroxide buffer for the determination of some base exchange properties and lime requirement of soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 29:374-378.
7. Rhoades, J.D. 1982. Cation exchange capacity. *In: A.L. Page (ed.) Methods of soil analysis, Part 2 Chemical and microbiological properties, 2nd edition. Agronomy* 9: 149-157.
8. Schollenberger, C.J. 1927. Exchangeable hydrogen and soil reaction. *Sci.* 35:552-553.
9. Sumner, M. E. and W. P. Miller. 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficients. *In: D. L. Sparks (ed.) Methods of soil analysis. Part 2: Chemical properties, (3rd ed.) ASA, SSSA, CSSA, Madison, WI.*
10. Thomas, G.W. 1982. Exchangeable cations. *In: A.L. Page (ed.) Methods of soil analysis, Part 2 Chemical and microbiological properties, 2nd edition. Agronomy* 9: 159-165.

II. Μεθοδολογία υπολογισμού «νεκρών» όγκων και πτώσης πίεσης στην κλίνη Αναλυτικές Τεχνικές

II.1 Προσδιορισμός πτώσης πίεσης

Η πτώση πίεσης που δημιουργείται μεταξύ εισόδου και εξόδου της κλίνης, λόγω της ροής αερίου, μετρήθηκε με ένα διαφορικό πιεσόμετρο. Το διαφορικό πιεσόμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας ABB τύπος 2600 T με εύρος μέτρησης 0 - 647 mbar (0 – 260 in H₂O @ 20 °C). Για τον προσδιορισμό της πτώσης πίεσης διοχετεύθηκε αέριο He, επειδή αφενός δεν ροφάται από τον κλινοπιτλόλιθο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και αφετέρου γιατί το ιξώδες του στην θερμοκρασία των 25 °C έχει σχεδόν την ίδια τιμή με αυτή του αζώτου και του μεθανίου. Ακόμη και με ροές της τάξεως των 60 ml/min η πτώση πίεσης στην κλίνη που μετρήθηκε ήταν αμελητέα. Έτσι μπορεί να θεωρηθεί ότι η πίεση μέσα στην κλίνη παραμένει σταθερή.

Στη συνέχεια ελέγχθηκε η πτώση πίεσης μεταξύ του άκρου εξόδου της κλίνης και του άκρου εξόδου του αερίου από την συσκευή στην ατμόσφαιρα (εξαιτίας του γεγονότος ότι μεταξύ των δύο αυτών άκρων παρεμβάλλονται ένα φίλτρο σωματιδίων και μια τρίοδη βάνα).



Σχήμα Ε.Π.1 Διάγραμμα πτώσης πίεσης σε σχέση με την παροχή

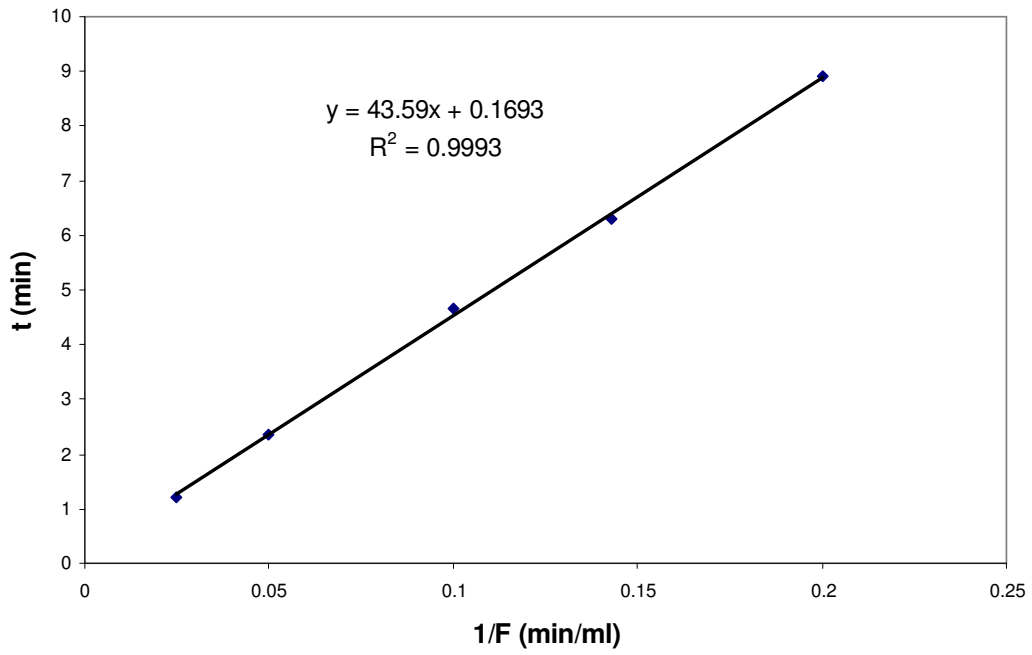
Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα (Σχήμα E.II.1) υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ της πτώσης πίεσης και της ροής, η οποία δεν υπερβαίνει τα 6 mbar σε ροή 50 ml/min, και άρα μπορεί με αρκετά καλή προσέγγιση να θεωρηθεί ότι η πίεση στο εσωτερικό της κλίνης είναι περίπου ίση με την ατμοσφαιρική

Τα παραπάνω συμπεράσματα αν και προέκυψαν από μετρήσεις που διενεργήθηκαν με καθαρό ήλιο, θεωρείται (βάσει εξισώσεων υπολογισμού του ιξώδους) ότι ισχύουν και στην περίπτωση των μειγμάτων.

II.2 Προσδιορισμός «νεκρών» όγκων

Ο μέσος χρόνος παραμονής \bar{t} όπως υπολογίζεται από την εξίσωση A.89 ή A.91 είναι μια παράμετρος που περιλαμβάνει και την συνεισφορά από τους «νεκρούς όγκους», ήτοι δηλαδή των όγκων που παρεμβάλλονται μεταξύ του σημείου εισαγωγής του αερίου στη συσκευή και του σημείου εισόδου της κλίνης καθώς και αυτών από την έξοδο της κλίνης έως τον ανιχνευτή του φασματογράφου μάζας. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για να προσδιοριστούν οι νεκροί όγκοι έχει ως εξής. Αρχικά η κλίση αφαιρέθηκε από τη συσκευή και στη θέση της τοποθετήθηκε μεταλλικός σωλήνας γνωστού όγκου (4.84 cm³). Ακολούθως διοχετευόταν άζωτο με συγκεκριμένη παροχή και μετρούταν ο χρόνος που χρειαζόταν για να ανιχνευτεί. Τέλος η γραμμή καθαριζόταν με ήλιο και η διαδικασία επαναλαμβάνονταν με διαφορετική ροή αζώτου. Το διάγραμμα του χρόνου παραμονής με το αντίστροφο της παροχής (Σχήμα E.II.2) είναι ευθεία γραμμή της οποίας η κλίση αντιπροσωπεύει το συνολικό νεκρό όγκο της συσκευής ενώ η αποτέμνουσα αντιπροσωπεύει τον χρόνο που απαιτείται για να διανύσει το αέριο τον όγκο που παρεμβάλλεται μεταξύ του σημείου δειγματοληψίας και του ανιχνευτή του φασματογράφου μάζας. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι ο χρόνος παραμονής ως προς τον οποίο πρέπει να είναι διορθωμένες οι καμπύλες διάρρηξης δίνεται από την σχέση E.II.1

$$t \text{ (min)} = [43.59 - 4.84] \text{ (ml)} / F \text{ (ml/min)} + 0.17 \text{ (min)} \quad \text{E.II.1}$$



Σχήμα Ε.Π.2. Διάγραμμα χρόνου παραμονής ως προς την παροχή

III. Θεωρητικό μοντέλο και διαδικασία επίλυσής του

III.1 Εξισώσεις

Το μαθηματικό μοντέλο που καταστρώθηκε για την πρόβλεψη των καμπυλών διάρρηξης απαρτίζεται από τις παρακάτω εξισώσεις:

A) το ισοζύγιο μάζας για τα ροφούμενα αέρια άζωτο ή / και μεθάνιο (εκτός δηλαδή του ηλίου), αναλόγως του χρησιμοποιούμενου μείγματος

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial(uC_i)}{\partial z} + \varepsilon_b D_{Li} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - (1 - \varepsilon_b) N_i, \forall z \in (0, L), i = N_2, CH_4 \quad A.79$$

Όπου $N_i(z, t)$: Ο ρυθμός ρόφησης του συστατικού i ανά όγκο μακροσωματιδίων ($\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$)

$C_i(z, t)$: Η συγκέντρωση (bulk) του συστατικού i στο ρευστό (mmol/cm^3)

ε_b : Το πορώδες της κλίνης.

$u(z)$: Η ταχύτητα (superficial velocity) του ρευστού (ογκομετρική παροχή / επιφάνεια κλίνης cm/min)

D_{Li} : Ο συντελεστής αξονικής διασποράς για το συστατικό i (cm^2/min)

z : Η αξονική διάσταση (cm)

L : Το συνολικό μήκος της κλίνης (cm)

t : Ο χρόνος (min)

Οι οριακές συνθήκες στα δύο άκρα της κλίνης καθώς και η αρχική συνθήκη είναι:

$$\varepsilon_b D_{Li} \left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=0} = -u(C_i|_{z=0^-} - C_i|_{z=0^+}) \quad A.79\alpha$$

όπου $C_i|_{z=0^-} = C_i^\infty$ (βηματική επιβολή)

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad A.79\beta$$

$$C_i(z, 0) = 0 \quad A.79\gamma$$

Όπου C_i^∞ : Η συγκέντρωση του συστατικού i στην αέρια φάση της κλίνης μετά την επιβολή

B) την έκφραση που περιγράφει το ρυθμό ρόφησης N_i . Από την ανάλυση των πειραματικών στοιχείων προέκυψε ότι οι αντιστάσεις τόσο στο οριακό στρώμα όσο και στους μέσο/μάκρο πόρους του μακροσωματιδίου είναι αμελητέες σε σχέση με την αντίσταση στους μικροπόρους των μικροκρυσταλλιτών. Έτσι το N_i δίνεται από τη σχέση:

$$N_i = \varepsilon_p \frac{\partial C_i}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{3}{r_c} J_i \Big|_{r=r_c}, i = N_2, CH_4 \quad \text{E.III.1}$$

Όπου J_i : Η ροή του ροφημένου συστατικού i στην επιφάνεια του μικροκρυσταλλίτη ($\text{mmol.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$).

r_c : Η ακτίνα του μικροκρυσταλλίτη (cm)

r : Η ακτινική διάσταση (cm)

ε_p : Το πορώδες του μακροσωματιδίου

Επειδή οι συγκεντρώσεις (στην αέρια φάση) που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα διάρρηξης τόσο του αζώτου όσο και του μεθανίου ήταν εντός της γραμμικής περιοχής της ισοθέρμου (όχι μόνο ξεχωριστά του καθενός αλλά ακόμα και αθροιστικά), μπορεί να θεωρηθεί ότι η ροή J_i του κάθε συστατικού είναι ανεξάρτητη από την ροή των άλλων. Επίσης οι συντελεστές διάχυσης D_{ci} των ροφημένων φάσεων των συστατικών μέσα στον μικροκρυσταλλίτη είναι ανεξάρτητοι της συγκέντρωσης. Επομένως η εξίσωση E.III.1 μετασχηματίζεται στην:

$$N_i = \varepsilon_p \frac{\partial C_i}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{3}{r_c} D_{ci} \frac{\partial q_i}{\partial r} \Big|_{r=r_c}, i = N_2, CH_4 \quad \text{E.III.2}$$

Όπου $q_i(r,z,t)$: Η συγκέντρωση της ροφημένης φάσης του συστατικού i ανά όγκο μικροκρυσταλλίτη (mmol.cm^{-3})

D_{ci} : Ο συντελεστής διάχυσης D_{ci} της ροφημένης φάσης του συστατικού i μέσα στον μικροκρυσταλλίτη (cm^2/min)

Επιπλέον, αφενός επειδή η ακτίνα του μικροκρυσταλλίτη είναι άγνωστη και αφετέρου όλα τα αποτελέσματα που αφορούν συντελεστές διάχυσης στα διάφορα δείγματα

έχουν εκφραστεί σαν σταθερές χρόνου διάχυσης D_c / r_c^2 , η Ε.ΙΙΙ.2 εκφράζεται σε αδιαστατοποιημένη μορφή ως προς την ακτινική διάσταση:

$$N_i = \varepsilon_p \frac{\partial C_i}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) 3 \frac{D_{ci}}{r_c^2} \frac{\partial q_i}{\partial r^*} \Big|_{r^*=1}, i = N_2, CH_4 \quad \text{ή} \quad \text{Ε.ΙΙΙ.3}$$

$$N_i = \varepsilon_p \frac{\partial C_i}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) 3 D_{ci}^* \frac{\partial q_i}{\partial r^*} \Big|_{r^*=1}, i = N_2, CH_4 \quad \text{Ε.ΙΙΙ.4}$$

Όπου r^* : Η αδιαστατοποιημένη ακτινική διάσταση (r/r_c)

D_{ci}^* : Η σταθερά χρόνου διάχυσης D_{ci} / r_c^2 της ροφημένης φάσης του συστατικού i μέσα στον μικροκρυσταλλίτη (1/min)

Γ) Το ισοζύγιο μάζας για το ροφούμενο συστατικό i στον μικροκρυσταλλίτη

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = D_{ci} \left(\frac{\partial^2 q_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_i}{\partial r} \right)$$

ή σε αδιαστατοποιημένη μορφή Α.83

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = D_{ci}^* \left(\frac{\partial^2 q_i}{\partial r^{*2}} + 2 \frac{\partial q_i}{\partial r^*} \right)$$

Οι οριακές και αρχικές συνθήκες για το μικροσωματίδιο είναι:

$$\frac{\partial q_i}{\partial r^*}(0, z, t) = 0 \quad \text{Α.75α}$$

$$q(1, z, t) = K_c C(z, t) \quad \text{Α.75β}$$

$$q(r^*, z, 0) = 0 \quad \text{Α.75γ}$$

Δ) το συνολικό ισοζύγιο μάζας για την αέρια φάση στην κλίνη, εφόσον το ήλιο δεν ροφάται, γράφεται ως εξής:

$$\varepsilon_b \frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial(uC)}{\partial z} - (1 - \varepsilon_b) \sum_i^n N_i, \forall z \in (0, L], i = N_2, CH_4 \quad \text{Ε.ΙΙΙ.5}$$

Όπου C : Η συνολική συγκέντρωση της αέριας φάσης στην κλίνη (mmol / cm³ κλίνης)

n : Ο συνολικός αριθμός των ροφούμενων συστατικών

Η οριακή συνθήκη για την ταχύτητα είναι

$$u(0,t) = \dot{V} / A \quad \text{E.III.6}$$

Όπου \dot{V} : Η συνολική ογκομετρική παροχή στην είσοδο της κλίνης ανηγμένη στις συνθήκες πίεσης P (mbar) και θερμοκρασίας T (K) του πειράματος

$$\{ \dot{V}(\text{cm}^3 / \text{min}) = \dot{V}(\text{cm}^3 \text{NPT} / \text{min}) \frac{T}{293} \frac{1013}{P} \} .$$

A : Η επιφάνεια της κλίνης (cm^2)

Επειδή η πτώση πίεσης είναι μηδενική μέσα στην κλίνη και η θερμοκρασία παραμένει σταθερή, η ολική συγκέντρωση στην αέρια φάση δεν μεταβάλλεται με τον χρόνο ή το μήκος, επομένως:

$$C \frac{\partial u}{\partial z} + (1 - \varepsilon_b) \sum_{i=1}^n N_i = 0, \forall z \in (0, L], i = N_2, CH_4 \quad \text{E.III.7}$$

Τέλος

Ε) το μοντέλο συμπληρώνεται με την καταστατική εξίσωση των τελείων αερίων, από την οποία υπολογίζεται η συγκέντρωση του ηλίου σε κάθε σημείο της κλίνης

$$\frac{P}{RT} = \sum_{i=1}^n C_i, i = N_2, CH_4, He \quad \text{A.85}$$

Όπου P : Η πίεση (mbar)

T : Η θερμοκρασία (K)

R : Η σταθερά των αερίων ($83.1447 \text{ mbar} \cdot \text{cm}^3 / (\text{mmol} \cdot \text{K})$)

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται συνοπτικά όλες οι εξισώσεις του μοντέλου έχοντας αντικαταστήσει την E.III.4 στην A.79 και E.III.7

$$\varepsilon_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial(uC_i)}{\partial z} + \varepsilon_b D_{Li} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - 3(1-\varepsilon_b)(1-\varepsilon_p) D_{ci}^* \frac{\partial q_i}{\partial r^*} \Big|_{r^*=1} \quad \text{E.III.8}$$

$$\forall z \in (0, L), i = N_2, CH_4$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = D_{ci}^* \left(\frac{\partial^2 q_i}{\partial r^{*2}} + 2 \frac{\partial q_i}{\partial r^*} \right) \quad \text{E.III.9}$$

$$C \frac{\partial u}{\partial z} + 3(1-\varepsilon_b)(1-\varepsilon_p) \sum_{i=1}^n D_{ci}^* \frac{\partial q_i}{\partial r^*} \Big|_{r^*=1}, \forall z \in (0, L], i = N_2, CH_4 \quad \text{E.III.10}$$

$$\frac{P}{RT} = \sum_{i=1}^n C_i, i = N_2, CH_4, He \quad \text{E.III.11}$$

Όπου ε_i : Το συνολικό πορώδες της κλίνης $[\varepsilon_b + (1-\varepsilon_b)\varepsilon_p]$

III.2 Μέθοδος επίλυσης

Το σύνολο των τεσσάρων διαφορικών και αλγεβρικών εξισώσεων E.III.8 – E.III.11, μαζί με τις απαιτούμενες συνοριακές και αρχικές συνθήκες, επιλύθηκαν με το λογισμικό gPROMs της εταιρείας Process System Enterprise Ltd. Το πρόγραμμα διαθέτει δικό του κειμενογράφο (editor) και σύνολο εντολών που επιτρέπουν την εισαγωγή των προς επίλυση εξισώσεων καθώς και τον ορισμό των διαφόρων παραμέτρων και μεταβλητών. Με το που ολοκληρωθεί η εισαγωγή όλων των στοιχείων και γίνει ο απαραίτητος έλεγχος ως προς τη συνέπειά τους (πχ. αν υπάρχουν στις εξισώσεις άγνωστοι που δεν έχουν οριστεί ως μεταβλητές ή υπάρχουν συντακτικά λάθη κλπ), το πρόγραμμα προχωράει πλέον στην επίλυση του προβλήματος.

Σε πρώτο στάδιο καλείται ένας αλγόριθμος, ο οποίος διακριτοποιεί τις χωρικές μερικές παραγώγους που εμφανίζονται στις εξισώσεις είτε μέσω πεπερασμένων διαφορών είτε μέσω orthogonal collocation. Το ποια μέθοδος θα χρησιμοποιηθεί ορίζεται από τον χρήστη. Επίσης υπάρχει η δυνατότητα η μέθοδος διακριτοποίησης να μην είναι κοινή για όλες τις χωρικές (space domain) συντεταγμένες (πχ. για το συγκεκριμένο πρόβλημα θα μπορούσε η διακριτοποίηση ως προς z να γίνει με πεπερασμένες διαφορές ενώ η διακριτοποίηση ως προς r^* να γίνει με orthogonal collocation). Στην παρούσα περίπτωση για την διακριτοποίηση τόσο

των μερικών παραγώγων ως προς z όσο και αυτών ως προς r^* χρησιμοποιήθηκαν κεντρικές πεπερασμένες διαφορές 2^{nd} τάξης σε πλέγμα 50 και 20 σημείων αντίστοιχα. Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι οι μερικές παράγωγοι ως προς το χρόνο δεν διακριτοποιούνται σε αυτό το στάδιο αλλά παραμένουν ως έχουν. Με αυτό τον τρόπο οι μερικές διαφορικές εξισώσεις του προβλήματος μετατρέπονται σε συνήθεις διαφορικές εξισώσεις ως προς το χρόνο. Έτσι προκύπτει ένα σύστημα που περιλαμβάνει τις N συνήθεις διαφορικές εξισώσεις ως προς το χρόνο, που προήλθαν από την διακριτοποίηση των μερικών διαφορικών εξισώσεων καθώς και τις αρχικές M αλγεβρικές εξισώσεις του προβλήματος.

Σε δεύτερο στάδιο επιλύεται το σύστημα των διαφορικών – αλγεβρικών εξισώσεων με προϊόυσα ολοκλήρωση στο χρονικό διάστημα ενδιαφέροντος. Για το σκοπό αυτό υπάρχουν διαθέσιμοι δύο αλγόριθμοι, ο SRADAU που βασίζεται στη μέθοδο Runge – Kutta και είναι κατάλληλος για εξισώσεις που παρουσιάζουν ασυνέχειες ή έντονες διακυμάνσεις καθώς και ο DASOLV που βασίζεται στη μέθοδο Backward Differentiation Formulae μεταβλητού χρονικού βήματος / μεταβλητής τάξης, και που είναι αυτός που χρησιμοποιήθηκε. Πάντως, η επιλογή του αλγόριθμου μπορεί να καθοριστεί ελεύθερα από τον χρήστη.

Από την εφαρμογή του ενός εκ των δύο προαναφερόμενων αλγόριθμων το σύστημα των $N+M$ διαφορικών – αλγεβρικών εξισώσεων μετασχηματίζεται σε ένα σύστημα μη γραμμικών αλγεβρικών εξισώσεων. Πάλι για την επίλυση αυτού του συστήματος υπάρχουν διαθέσιμοι εναλλακτικά δύο αλγόριθμοι, ο SPARSE που χρησιμοποιεί τη μέθοδο Newton – Ramson και ο BDNLSOL (Block Decomposition NonLinear SOLver) ο οποίος επιλύει το σύστημα των μη γραμμικών αλγεβρικών εξισώσεων αναδιατάσσοντάς το σε τριγωνική μορφή. Όπως όλοι οι λύτες συστημάτων μη γραμμικών αλγεβρικών εξισώσεων, έτσι και οι παραπάνω έχουν σαν κατάληξη την δημιουργία ενός συστήματος αποτελούμενου από γραμμικές αλγεβρικές εξισώσεις. Στο τελευταίο στάδιο της επίλυσης καλείται ένας αλγόριθμος για την επίλυση του συστήματος γραμμικών εξισώσεων που προκύπτει. Το gPROMs διαθέτει για τον σκοπό αυτό τους αλγόριθμους MA28 and MA48. Και οι δύο στηρίζονται στη μέθοδο direct LU-factorisation και είναι σχεδιασμένοι για να διαχειρίζονται μεγάλα, αραιά και ασύμμετρα συστήματα γραμμικών αλγεβρικών εξισώσεων.

Τα αποτελέσματα για όλες τις άγνωστες μεταβλητές, σε όλο το χρονικό και χωρικό πεδίο που είναι ορισμένες, παρουσιάζονται σε μορφή πινάκων οι οποίοι μπορούν να

αντιγραφούν και να επικολληθούν σε άλλες εφαρμογές (πχ. Excel, Word) ή να σωθούν σε κάποιο αρχείο για περαιτέρω επεξεργασία. Επίσης το gPROMs διαθέτει δικό του γραφικό περιβάλλον όπου όλα τα αποτελέσματα μπορούν να παρουσιαστούν σε μορφή διαγραμμάτων.

Σχετικά με τον προσδιορισμό των βέλτιστων τιμών των προς αριστοποίηση παραμέτρων - σταθερά ρόφησης K , συντελεστή αξονικής διασποράς D_L και σταθερά χρόνου διάχυσης στους μικροπόρους D_c / r_c^2 - έτσι ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή ταύτιση των πειραματικών καμπυλών διάρρηξης με αυτές που προκύπτουν υπολογιστικά, το gPROMs χρησιμοποιεί για τον σκοπό αυτό τον αλγόριθμο MXLKHD. Εκτός από τον υπολογισμό των βέλτιστων τιμών των προαναφερόμενων παραμέτρων, το λογισμικό πραγματοποιεί επίσης και πλήρη στατιστική ανάλυση για αυτές, που περιλαμβάνει την εύρεση των διαστημάτων εμπιστοσύνης, των συντελεστών αυτοσυσχέτισης κλπ.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1 Nitrogen Removal Requirements from Natural Gas, Report prepared by Purvin & Gertz, Inc., Dallas, Texas, for Kellogg Brown & Root, Inc. published by the Gas Research Institute, May 1999
- 2 Brown, B.D., O'Brien, J.V., Use of Ryan Holmes Technology for CO₂ and NGL Recovery, 77th Annual Gas Processors Association Convention, Dallas, TX. March 16-18, 1998.
- 3 B.C. Price, A.F. Zey, J.M. Ryan, Sour Gas Processing for Gas Sales and LNG Production, SPE Paper 14057, International Meeting on Petroleum Engineering, Beijing, China March 17-20, 1986.
- 4 Chevron Buckeye CO₂ plant treating of natural gas using the Ryan/Holmes separation process. Senior project report prepared by Tejay Simpson and Mark Garner.
- 5 R.E. Babcock, R.W. Spillman, C.S. Goddin, T.E. Cooley, Energy Progress 8, (3), 135, (1988).
- 6 Technical and Economic Assessment of Potential to Upgrade Gob Gas to Pipeline Quality. Coalbed Methane Outreach Program, Atmospheric Pollution Prevention Division, U.S. Environmental Protection Agency. 430-R-97-012 December 1997.
- 7 N. Haq, D.M. Ruthven, J. Colloid Interf. Sci. 112 (1986) p:154.
- 8 N. Haq, D.M. Ruthven, J. Colloid Interf. Sci. 112 (1986) p:164.
- 9 D.M. Ruthven, AIChE J. 22 (1976) p:753.
- 10 F.H. Tezel, G. Apolonatos, Gas Sep. Purif. 7(1993) p:11.
- 11 H.W. Habgood, Canadian J. Chem. 42 (1964) p:2340.
- 12 .W. Ackley, R.T. Yang, AIChE J. 36 (1990) p:1229.
- 13 R.T. Yang, Adsorbents : fundamentals and applications, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003, p. 335
- 14 J.A. Delgado, M.A. Uguina, J.M. Gomez, Molecular sieves: from basic research to industrial applications, J. Cejka, N. Zilkova, P. Nachtigall (editors), Elsevier B.V., 2005, p. 1065
- 15 M.W. Ackley, R.T. Yang, Ind. Eng. Chem. Res. 30 (1991) p:2523.
- 16 M.W. Ackley, R.T. Yang, AIChE J. 37 (1991) p:1645.
- 17 M.W. Ackley, R.F. Giese, R.T. Yang, Zeolites, 12 (1992) p:780.

-
- 18 A. Jayaraman, A.J. Hernandez-Maldonado, R.T. Yang, D. Chinn, C.L. Munson, D.H. Mohr, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) p:2407.
- 19 M.W. Ackley, S.U. Rege, H. Saxena, *Microporous and Mesoporous Materials* 61 (2003) p:25.
- 20 T.C. Frankiewicz, R.G. Donnelly, in: T.E. Whyte, C.M. Yon, E.H. Wagener (Eds.), *Methane/Nitrogen Gas Separation over the Zeolite Clinoptilolite by Selective Adsorption of Nitrogen*, Industrial Gas Separation, American Chemical Society, Washington, DC, 1983, p. 213.
- 21 Chao, C. C. U.S. Patent 4,964,889 (1990).
- 22 Sing K.S.W., «*Historical perspectives of physical adsorption*», NATO ASI Series C-491, ed. J. Fraissard, Kluwer Academic Publishers, 1997.
- 23 Kayser H., *Wied. Ann.*, 14 (1881) p:451.
24. Mc Bain J.W., *Z. Phys. Chem.* 38 (1909) p:471.
25. Polanyi M., *Verh. Ges.dt.Phys.*, 18 (1916) p:55.
26. Langmuir I., *J.Amer.Chem.Soc.*, 38 (1916) p:2221.
27. Brunauer S., P.H. Emmett and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) p:309.
28. Zsigmondy Á., *Z. Anorg. Chem.* 71 (1911) p:356.
29. Dubinin I.Ì.and E.D.Zaverina, *Zhur.Fiz.Khim.*, 23 (1949) p:1129.
30. Σαββάκης Κ.Ε., «*Μελέτη διαχύσεως και ροφήσεως απλών αερίων σε μικροπορώδη υποστρώματα γραφίτη σε σχέση με την μακροπορώδη δομή τους*», Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 1979.
- 31.IUPAC «*Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry,Part I*», D.H.Everett, *Pure and Appl. Chem.*, vol.31, no4 (1972) p: 579.
32. Γιαννακόπουλου Θ., «*Χημική Θερμοδυναμική*», Αθήνα, 1974, κεφ. 14.3.
33. J. U. Keller, R. Staudt and M. Tomalla, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 96, 28 (1992).
- 34 D. M. Young and A. D. Crowell, “*Physical Adsorption of Gases*”, Butterworths, London (1962)
- 35 A. A. Abrahamson, *Phys. Rev.* 130 (1963) p:693.
- 36 J. E. Lennard-Jones, *Physica (Eindhoven)* 4 (1937) p:941.
- 37 J. G. Kirkwood, *Phys. Zeits.* 33, 57 (1932); A. Muller, *Proc. Roy. Soc.* 154A (1936) p:624.

-
- 38 F. London, *Z. Physik* 63, 245 (1930); *Z. Physik Chem.* 11 (1930) p:222.
- 39 S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, London Academic Press (1982).
- 40 Kaneko K., *J. Mem. Sci.*, 96 (1994) p:59.
- 41 Brunauer S., «*Surface Area Determination*» Proc. Int. Symp. 1969 (eds. D. H. Everett and R. H. Ottewill), p. 90, Butterworths, London (1970).
- 42 Dubinin M. M., «*Characterisation of Porous Solids*», Proc. Int. Symp. 1978 (eds. S. J. Gregg, K.S. Sing and H. F. Stoeckli), p. 1, Soc. Chem. Ind., London (1979).
- 43 Adsorption by powders and porous solids, F Rouquerol, J. Rouquerol & K Sing, Academic Press, 1999, London p:175
- 44 S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* 62, (1940) p:1723.
- 45 B. Mc Enaney, *Carbon* 26 (1988) p:267.
- 46 D. A. Cadenhead and D. H. Everett, *Conf. on Industrial Carbon and Graphite*, p. 272, Society of Chemical Industry (1958).
- 47 M. M. Dubinin, *Russ. J. Phys. Chem.* 39 (1965) p:697.
- 48 M. Polanyi, *Verb. Deutsch. Physik. Ges.* 16 (1914) p:1012.
- 49 M. G. Kaganer, *Zhur. Fis. Khim.* 33 (1959) p:2202.
- 50 B. Mc Enaney and T. J. Mays in “*Characterisation of Porous Solids*”, Ed. K. K. Unger et al, Elsevier Sci. P. C., Amsterdam (1988).
- 51 G. Horvath and K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Japan* 16 (1983) p:470.
- 52 D. Dollimore and G. R. Heal, *J. Appl. Chem.* 14 (1964) p:109.
- 53 W. Weibull, *J. Appl. Mech.* 18 (1951) p:293.
- 54 M. M. Dubinin and V. A. Astakov, *Adv. Chem. Ser.* No 102 (1971) p. 69.
- 55 M. J. G. Janssen and C. W. M. Van Oorschot, “The Characterisation of Zeolites by Gas Adsorption, in *Zeolites: Fact, Figures, Future*”, P. A. Jacobs and R. A. Van Santen, Elsevier (1989).
- 56 Everett D.H. and J.C. Powl, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 72 (1976) p:619.
- 57 P. H. Emmett and S. Brunauer, *J. Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) p:1553.
- 58 I. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.* 38 (1916) p:2221.
- 59 C. Kemball and G. D. L. Schreiner, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) p:5605.
- 60 Yu. F. Berezkina, M. M. Dubinin and A.I. Sarakhov, *Akad. Nauk S.S.S.R. Ser. Khim.* 2653 (1969 (*Bull. Akad. Sci. USSR, Chem. Sci.* 2495 (1969))).

-
- 61 A. Zsigmondy, *Z. Anorg. Chem.* 71 (1911) p:356.
- 62 J. S. Anderson, *Z. Phys. Chem.* 88 (1914) p:191.
- 63 A. G. Foster, *J. Chem. Soc.* (London), 1806 (1952).
- 64 L. H. Cohan, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) p:433.
- 65 R. Defay, I. Progogine, A. Bellemans and D. H. Everett, “*Surface Tension and Adsorption*”, p.218, Longmans, London (1966).
- 66 J. W. Mc Bain, *J. Amer. Chem. Soc.* 57 (1935) p:699.
- 67 A. G. Foster, *Trans. Faraday Soc.* 28 (1932) p:645.
- 68 B. C. Lippens and J. H. de Boer, *J. Catalysis* 4 (1965) p:319.
- 69 (R. E. Cunningham and R. J. J. Williams, *Diffusion in Gases and Porous Media*, Plenum Press (1980) New York, p: 27)
- 70 Karger J., D. Rutven, “*Diffusion in Zeolites and other Microporous Materials*”, John Wiley & Sons, inc., 1991
- 71 Crank J., “*The Mathematics of Diffusion*”, Oxford University Press, 1975
- 72 Fick A., *Ann. Phys. Lpz.*, 170 (1885) p:59.
- 73 A. Einstein, *Ann. Phys.* 17 (1905) p: 349.
- 74 Einstein A., *Ann. Phys.*, 19 (1906) p:371.
- 75 Γιαννακόπουλος Θ., “*Χημική Θερμοδυναμική*”, Αθήναι, 1974.
- 76 Darken L. S., *Trans. AIME* 175 (1948) p:184.
- 77 L.S. Darken, *Trans. AIME*, 175 (1948) p: 184.
- 78 L.Onsager, *Phys. Rev.*, 37 (1931) p: 2265.
- 79 S.R. De Groot and P.Mazur, *Non Equilibrium Thermodynamics*, Elsevier (1962) Amsterdam,
- 80 I. Prigogine, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, Wiley (1967) New York.
- 81 D.D. Do, X. Hu and P.L.J. Mayfield, *Gas Separation & Purification*, 5 (1991) p: 35.
- 82 J. Karger and M. Bulow, *Chem.Eng. Sci.*, 24 (1975) p: 893.
- 83 J. Karger and D.M. Ruthven, *Diffusion in Zeolites*, Wiley (1991) p: 81.
- 84 R. D. Present, *Kinetic Theory of Gases*, McGraw-Hill (1958) New York.
- 85 J.C. Maxwell, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 157 (1867) p: 49, J. Stefan, *Wien. Ber.*, 65 (1872) p:323.
- 86 R. C. Reid, J. M. Prausnitz and B. E. Polling, *Properties of Gase & Liquids*, 4th Ed., McGraw-Hill (1987) New York, p: 581.

-
- 87 J. Karger and D.M. Ruthven, Diffusion in Zeolites, Wiley (1991) p: 92.
- 88 E. H. Hirsch, J. Appl. Phys., 32 (1961) p: 977.
- 89 D. S. Scott and F. A. L. Dullien, *AIChE J.* 8 (1962) p:113.
- 90 R. B. Evans, G. M. Watson, and E. A. Mason, *J. Chem. Phys.* 33 (1961) p:2076.
- 91 J. Karger and D.M. Ruthven, Diffusion in Zeolites, Wiley (1991) p: 101.
- 92 K. Higashi, H. Ito and J. Pishi, J. Japan Atom Eng. Soc., 5 (1963) p: 846.
- 93 K. Higashi, H. Ito and J. Pishi, J. Nucl. Sci. Tech., 1 (1964) p: 293.
- 94 C. N. Satterfield and P. J. Candle, *Ind. Eng. Chem. Process Design Dev.*, 7 (1968) p: 215.
- 95 F. A. I. Dullien, *AIChE J.*, 21 (1975) p: 299.
- 96 J. Karger and D.M. Ruthven, Diffusion in Zeolites, Wiley (1991) p: 346.
- 97 J. Karger and D.M. Ruthven, Diffusion in Zeolites, Wiley (1991) p: 79,84,113.
- 98 N. S. Raghavan and D. M. Ruthven, *Chem. Eng. Sci.*, 40 (1985) p: 699.
- 99 J. Karger and D.M. Ruthven, Diffusion in Zeolites, Wiley (1991) p: 18.
- 100 P.C. Carman, *Transactions, Institution of Chemical Engineers, London*, 15 (1937) p:150.
- 101 N. Wakao and T. Funazkri, *Chem. Eng. Sci.*, 33 (1978) p: 1375.
- 102 W. E.Ranz and W. R. Marshall, *Chem. Eng. Prog.*, 48 (1952) p: 173.
- 103 E. R. Van der Laan, *Chem. Eng. Sci.*, 7 (1958) p: 187.
- 104 R. D. Ammons, N. A. Dougharty and J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 16 (1977) p: 363.
- 105 H. W. Haynes and P. N. Sarma, *AIChE J.*, 19 (1973) p: 1043.
- 106 N. Hashimoto and J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 12 (1973) p: 353.
- 107 Y. H. Ma and C. Mancel, *Adv. Chem.*, 121 (1973) p: 392.
- 108 E. Clueckauf and J. E. Coates, *J. Chem. Soc.* (1947) p:1315.
- 109 E. Clueckauf, *Trans. Faraday Soc.*, 51 (1955) p:1540.
- 110 C. W. Skarstrom, U.S. Patent 2,944,627 (Feb. 1958) to Esso Research and Engineering Company.
- 111 P. Guerin de Montgareuil and D. Domine, French Patent 1,223,261 (Dec. 1957) to Air Liquide.
- 112 H. Kahle *Chemie Ing. Technik* 23, 144 (1953) και *Chemie Ing. Technik* 26 (1954) p:754.
- 113 R.L. Hasche and D.N. Dargan, U.S. Patent 1,794,377 (1931).

-
- 114 G.A. Perley, U.S. Patent 1,896,916 (1933).
- 115 D. Finlayson and A.J. Sharp, U.K. Patent 365,092 (Oct. 15, 1930) to British Celanese Corp.
- 116 D. M. Ruthven. S. Farooq and K. S. Knaebel, Pressure Swing Adsorption, VCH Publishers (1994) New York.
- 117 D. M. Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Wiley (1984) New York, p: 218.
- 118 N. Wakao and S. Kaguei, Heat and Mass Transfer in Packed Beds, Gordon and Breach Scienc Publishers Ltd (1982) NewYork.
- 119 M. Leva, Chem. Eng. 56 (1949) p:115.
- 120 J. H. Perry, Chemical Engineer's Handbook, 5th ed. McGraw-Hill (1950) New York.
- 121 D. M. Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Wiley (1984) New York, p: 12.
- 122 G. Cottardi and E. Galli, Natural Zeolites, Springer – Verlag (1985) Berlin.
- 123 Atlas of Zeolites, International Zeolite Association.
- 124 R. T Yang, Adsorbents – Fundamentals and Applications, Wiley Interscience (2003) New Jersey, p: 180.
- 125 T. Armbruster, Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research, Studies in Surface Science and Catalysis 135, Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century, A. Galarnau, F. Di Renzo, F. Faujula and J. Vedin (Editors) (2001) Elsevier Science B.V.
- 126 R.M Barrer and M.B. Makki, Canadian Journal of Chemistry, 42 (1964) p:1481.
- 127 L.L Ames, The American Mineralogist 46 (1961) p:1120.
- 128 D. Zhao, K. Cleare, C. Oliver, C. Ingram, D. Cook, R. Szostak and L. Kevan, Microporous and Mesoporous Materials, 21 (1998) p: 371.
- 129 Dongyuan Zhao, Rosemarie Szostakb and Larry Kevan, J. Mater. Chem., 8(1) (1998) p:233.
- 130 Dongyuan Zhao, Rosemarie Szostak and Larry Kevan, Zeolites 19 (1997) p:366.
- 131 JCPDS - International Centre for diffraction Data, Advances in X-Ray Analysis, 44 (2001) 368 -373 Approaching a universal sample preparation method for xrf analysis of powder materials John Anzelmo, Alexander Seyfarth and Larry Arias.

-
- 132 Corporation Scientifique Claisse Inc. Advances in XRF sample preparation by fusion Sainte-Foy, Quebec, Canada, 2001.
- 133 Bennet H, Oliver G., XRF Analysis of Ceramics, Minerals and Applied Materials John Wiley and Son, New York, United States of America (1992) p:67-93.
- 134 B.Tomazović, T. Čeranić and G. Sijarić, Zeolites, 16 (1996) p: 301.
- 135 B. Tomazović, T. Čeranić and G. Sijarić, Zeolites, 16 (1996) p:309.
- 136 D.W. Ming, J.L. Boettinger, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45/1 (2001) p: 323.
- 137 T. Perraki, A. Orfanoudaki, *Appl. Clay Sci.*, 25 (2004) p: 9.
- 138 R.M. Barrer, R. Papadopoulos and L.V.C. Rees, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) p: 2047.
- 139 R.M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press (1978) p: 172.
- 140 R.M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press (1978) p: 216.
- 141 A. Moirou, A. Vaxevanidou, G.E. Christidis and I. Paspaliaris, *Clays and Clay Minerals*, 48/5 (2000) p: 563.
- 142 W. Mozgawa, *Journal of Molecular Structure*, 596 (2001) p: 129.
- 143 V.J. Inglezakis, M.M. Loizidou and H.P. Grigoropoulou, *Journal of Colloid and Interface Science*, 275 (2004) p.570.
- 144 M.J. SEMMENS and W.P. MARTIN, *Wat. Res.*, 22/5 (1988) p: 537
- 145 L.L. Ames, *Am. Mineral.*, 45 (1960) p: 689.
- 146 P.M. Dove and C.J. Nix, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (1997) p: 3329.
- 147 Conway B. E., *Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics* (1981) Elsevier.
- 148 L.B. Railsback, Department of Geology, University of Georgia, Athens, Georgia 30602-2501 U.S.A., *Some Fundamentals of Mineralogy and Geochemistry* electronic book.
- 149 Meier, W.M. and D.H. Olson, 1992. *Atlas of Zeolite Structure Types*. 3rd Edn., Butterworth-Heineman and Co., Guildford.
- 150 R.T. Yang, *Adsorbents : fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003, p. 335.
- 151 R. Hernandez-Huesca, L. Diaz, G. Aguilar-Armenta, *Sep. Purif. Technol.* 15 (1999) p:163.

152 J. Karger and D.M. Ruthven, Diffusion in Zeolites, Wiley (1991) p: 238.

153 M.F. Edwards and J.F. Richardson Chem. Eng. Sci. 23 (1968) p:109.