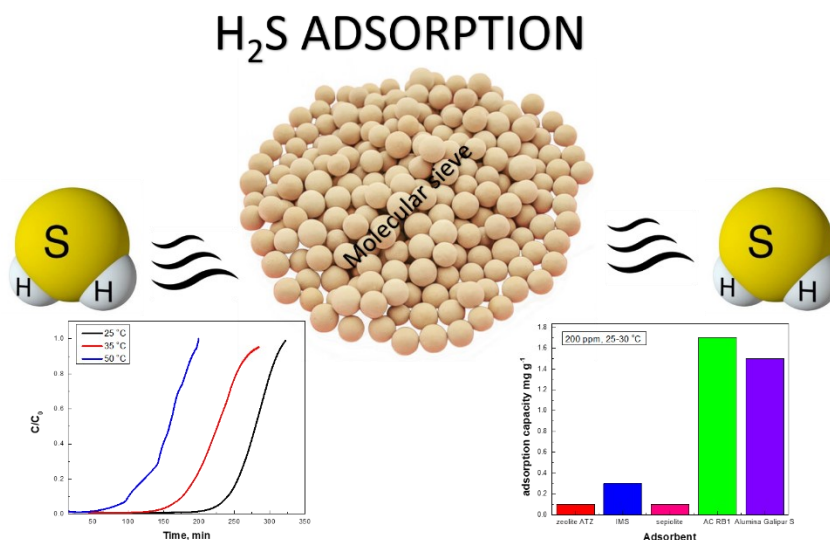


9



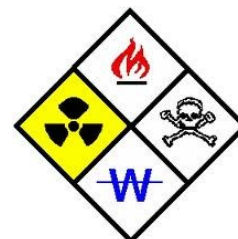
ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΑΕΡΙΩΝ

(Εργαστηριακή Άσκηση 9)

Αντικείμενο Μελέτης: Αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργαστηριακής άσκησης είναι η εμβάθυνση του φοιτητή στη μέθοδο της προσρόφησης αερίων.

Βασικές Έννοιες: Φυσική Προσρόφηση, Χημική Προσρόφηση, Ισόθερμες Προσρόφησης, Ενεργοποίηση Προσροφητή, Καμπύλες Διέλευσης, Προσροφητική Ικανότητα, Αναγεννησιμότητα Προσροφητή, Κινητική της Ρόφησης, Θερμοδυναμική της Ρόφησης

Επισημάνση: Ακολουθούνται αυστηρά οι οδηγίες χρήσης του εξοπλισμού, καθώς και οι τυποποιημένες διαδικασίες ασφαλείας του εργαστηρίου.



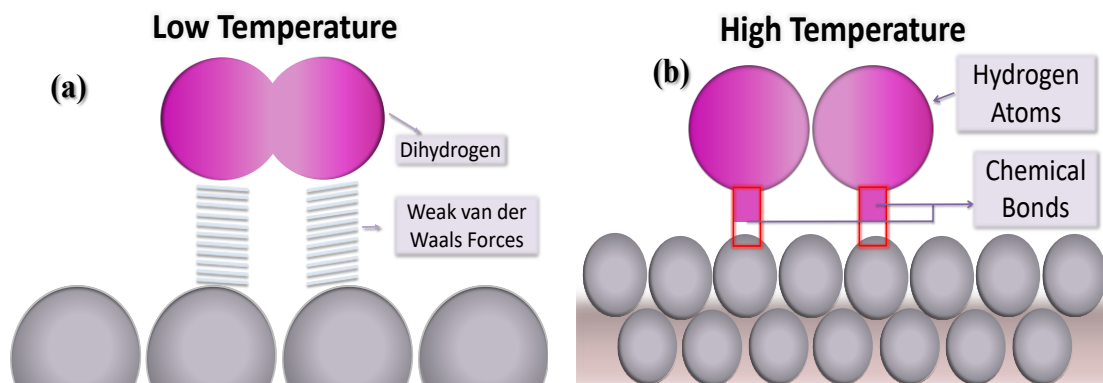
1.1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ, ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κατά τη διαδικασία της προσρόφησης (adsorption), ένα ή περισσότερα αέρια συστατικά απομακρύνονται από το ρυπασμένο αέριο ρεύμα προσκολλούμενα στην επιφάνεια ενός στερεού. Τα μόρια του αερίου που απομακρύνονται αναφέρονται ως προσροφούμενα συστατικά ή προσροφημένες ουσίες (adsorbate), ενώ το στερεό που πραγματοποιεί την προσρόφηση ονομάζεται προσροφητικό υλικό ή προσροφητικό στερεό (adsorbent). Τα προσροφητικά υλικά είναι εξαιρετικά πορώδη, ενώ η προσρόφηση κατά κύριο λόγο λαμβάνει χώρα στην εσωτερική τους επιφάνεια.

Συγκεκριμένα, κατά την διαδικασία της προσρόφησης, αναπτύσσονται διαμοριακές δυνάμεις ανάμεσα στα άτομα, μόρια ή ιόντα της προσροφημένης ένωσης και της στερεής επιφάνειας λόγω της “χημικής συγγένειας” που υπάρχει μεταξύ τους, προκαλώντας την προσρόφηση μορίων ή ιόντων με τα άτομα της επιφάνειας του στερεού. Η μέθοδος της προσρόφησης αερίων σε επιφάνειες στερεών αποτελεί μια από τις πιο αποδοτικές μεθόδους διαχωρισμού παρουσιάζοντας εκτεταμένο εύρος εφαρμογών στον τομέα της βιομηχανίας και στην τεχνολογία προστασίας περιβάλλοντος όπως η απομάκρυνση ρύπων (π.χ. βαρέων μετάλλων, φαινόλες, παρασιτοκτόνα, αλογονομένες ενώσεις κ.α.) κ.α.. Επιπλέον, η διεργασία της προσρόφησης εφαρμόζεται στον αποχρωματισμό αποβλήτων από διάφορες χρωστικές, στην επανάκτηση ουσιών από τα απόβλητα των βιομηχανικών διεργασιών, καθώς επίσης στην ετερογενή κατάλυση.

1.2 ΔΥΝΑΜΕΙΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ, ΧΗΜΙΚΗ & ΦΥΣΙΚΗ

Η διεργασία της προσρόφησης μπορεί να είναι είτε φυσική είτε χημική. Η βασική διαφορά ανάμεσα στη φυσική και στη χημική προσρόφηση είναι ο τρόπος με τον οποίο τα μόρια του αερίου δεσμεύονται στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου. Στην φυσική προσρόφηση τα μόρια του αερίου δεσμεύονται στην επιφάνεια του στερεού μέσω ασθενών διαμοριακών δυνάμεων. Η χημική φύση του προσροφούμενου αερίου παραμένει αμετάβλητη, επομένως, η φυσική προσρόφηση είναι μια εύκολα αντιστρέψιμη διεργασία. Αντιθέτως, στην χημική προσρόφηση, ο δεσμός που σχηματίζεται μεταξύ των μορίων του αερίου και του προσροφητικού υλικού είναι πολύ ισχυρός. Η χημική προσρόφηση δεν είναι μια εύκολα αντιστρέψιμη διαδικασία καθώς ηλεκτρόνια ανταλλάσσονται ή μοιράζονται, όπως συμβαίνει και σε έναν χημικό δεσμό (Σχήμα 1).



Σχήμα 1. Σχηματική απεικόνιση φυσικής και χημικής προσρόφησης.

Οι δυνάμεις που δρουν στη φυσική προσρόφηση είναι ηλεκτροστατικής φύσεως. Αυτές οι δυνάμεις είναι παρούσες σε όλες τις καταστάσεις της ύλης (αέρια, υγρή και στερεή). Είναι οι ίδιες δυνάμεις έλξης που προκαλούν τη συμπύκνωση των αερίων και την απόκλιση των πραγματικών αερίων από την ιδανική συμπεριφορά. Η φυσική προσρόφηση μερικές φορές αναφέρεται και ως προσρόφηση van der Waals. Η ηλεκτροστατική επίδραση που προκαλεί τις δυνάμεις van der Waals εξαρτάται από την πολικότητα των μορίων και του αερίου και του στερεού. Σε κάθε φυσική κατάσταση τα μόρια είναι είτε πολικά (polar) είτε μη πολικά (non polar), ανάλογα με την χημική τους δομή. Πολικές ενώσεις είναι εκείνες στις οποίες εμφανίζεται τοπική συγκέντρωση θετικών και αρνητικών φορτίων στο εσωτερικό του μορίου και αναφέρονται ως μόνιμες διπολικές ενώσεις (permanent dipoles). Το νερό είναι ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα μιας πολικής ένωσης. Οι μη πολικές ενώσεις έχουν και τα θετικά και τα αρνητικά φορτία τους σε ένα κέντρο, έτσι ώστε να μην αποτελούν μόνιμα δίπολα. Οι περισσότερες οργανικές ενώσεις, λόγω της συμμετρίας τους, είναι μη πολικές.

Η φυσική ή van der Waals προσρόφηση μπορεί να προκύψει από τρία διαφορετικά φαινόμενα: το φαινόμενο του προσανατολισμού (orientation), της διασποράς (dispersion) ή της επαγωγής (induction). Για πολικά μόρια, η έλξη μεταξύ τους προκύπτει εξαιτίας του φαινομένου του προσανατολισμού, που περιγράφει την έλξη που εμφανίζεται μεταξύ των διπόλων δύο πολικών μορίων. Η αρνητική περιοχή του ενός έλκεται από τη θετική περιοχή του άλλου. Ένα παράδειγμα αυτού του τύπου προσρόφησης είναι η απομάκρυνση υδρατμών (πολική ένωση) από ένα ρυπασμένο αέριο ρεύμα με τη χρήση σίλικα τζελ (silica gel, επίσης πολική ένωση).

Η χημική προσρόφηση (chemical adsorption ή χημειορόφηση (chemisorption)) προκύπτει από χημική αντίδραση μεταξύ ενός αερίου και της επιφάνειας ενός στερεού. Το αέριο δεσμεύεται στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου σχηματίζοντας χημικό δεσμό. Τα προσροφητικά μέσα που χρησιμοποιούνται στη χημειορόφηση μπορεί να είναι είτε καθαρές χημικές ενώσεις είτε χημικές ενώσεις που έχουν εναποτεθεί στην επιφάνεια ενός φορέα που είναι αδρανές υλικό. Ένα παράδειγμα είναι η χρήση ζεολιθών για την προσρόφηση υδρόθειου (H_2S). Ένα άλλο

παράδειγμα είναι η χρήση ενεργού άνθρακα (activated carbon) εμποτισμένου με θείο, για την απομάκρυνση ατμών υδραργύρου.

Όλες οι γνωστές διεργασίες προσρόφησης είναι εξώθερμες (exothermic), ανεξαρτήτως του αν η προσρόφηση προκαλείται από χημικές ή φυσικές δυνάμεις. Στην προσρόφηση, τα μόρια μετακινούνται από το αέριο ρεύμα προς την επιφάνεια του στερεού. Η κινητική ενέργεια των ταχέως κινούμενων μορίων του αερίου μετατρέπεται σε θερμότητα στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Στην χημειορόφηση, η θερμότητα της προσρόφησης είναι συγκρίσιμη με τη θερμότητα που εκλύεται σε μια χημική αντίδραση, συνήθως πάνω από $10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Η θερμότητα που εκλύεται από την φυσική προσρόφηση είναι πολύ χαμηλότερη, περίπου $100 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, η οποία είναι συγκρίσιμη με τη θερμότητα της συμπύκνωσης (ή εξάτμισης). Τέλος παρουσιάζεται ο Πίνακας 1 με σκοπό την σύγκριση μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης.

Πίνακας 1. Σύγκριση Φυσιορόφησης, Χημειορόφησης.

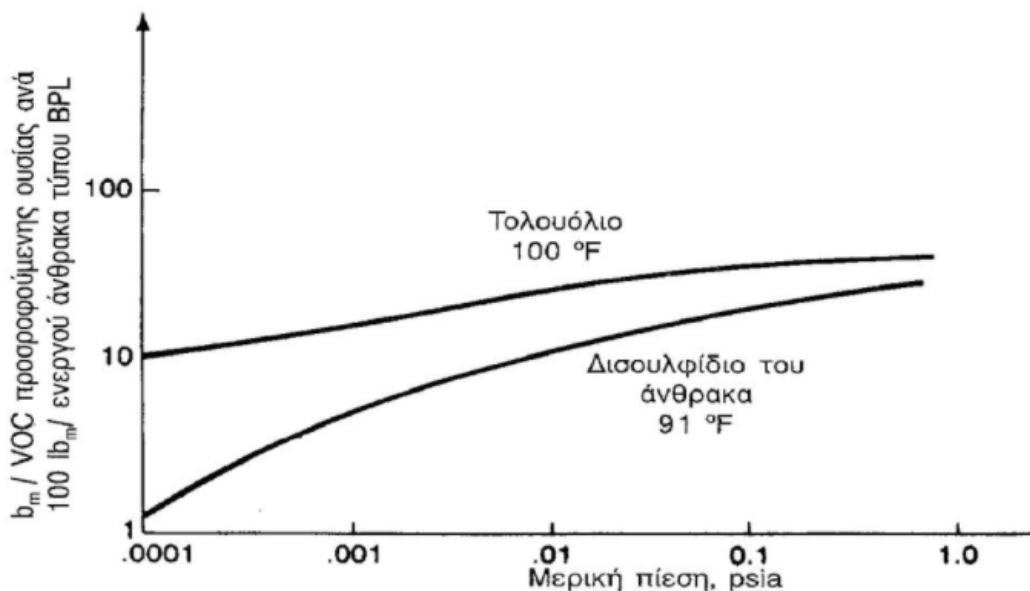
αα	Παράμετρος	Φυσιορόφηση	Χημειορόφηση
1	Είδος στερεού	Όλα	Μερικά
2	Είδος ροφημένου	Όλα τα αέρια κάτω από την T_c	Μερικά χημικώς ενεργά αέρια
3	Θερμοκρασία	Χαμηλή	Συνήθως υψηλή
4	Ενθαλπία ρόφησης	$< 5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	$10\text{-}100 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
5	Ρυθμός ρόφησης και Ενέργεια ενεργοποίησης	Μεγάλος Συνήθως μηδαμινή ($<0.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Ποικίλλει ανάλογα με την ενέργεια ενεργοποίησης
6	Κάλυψη επιφάνειας	Πολυστρωματική/Πολυστιβαδική	Μονοστρωματική/Μονοστιβαδική
7	Αντιστρεπτότητα	Πάντα αντιστρεπτή	Μερικές φορές αντιστρεπτή
8	Εκλεκτικότητα	Μη-εκλεκτική	Εκλεκτική

1.3 ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Κατά την διεργασία της προσρόφησης στην επιφάνεια ενός προσροφητικού, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας αυξάνεται μέχρι μια ορισμένη τιμή στην οποία επέρχεται μια θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της ουσίας στο διάλυμα και αυτής στην επιφάνεια του προσροφητικού. Περαιτέρω προσρόφηση μορίων συνεπάγεται αποδέσμευση ίσου αριθμού ήδη προσροφημένων μορίων. Η θέση της ισορροπίας του συστήματος εξαρτάται από βασικούς παράγοντες όπως είναι τα χαρακτηριστικά του προσροφητικού μέσου και της προσροφημένης ένωσης, η θερμοκρασία, το pH, κ.α. Τα χαρακτηριστικά της προσροφημένης ένωσης όπως η

διαλυτότητα, η μοριακή δομή, το μοριακό βάρος και η πολικότητα, τα οποία θα περιγραφούν αναλυτικότερα στην συνέχεια, είναι πρωτεύουσας σημασίας για την κινητική και την έκταση της προσρόφησης.

Η ικανότητα ενός προσροφητικού υλικού να δεσμεύσει ένα συγκεκριμένο αέριο μπορεί να παρουσιαστεί ως ισόθερμος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.



Σχήμα 2. Παράδειγμα προσρόφησης σε ενεργοποιημένο άνθρακα.

Ένα σημείο που βρίσκεται πάνω στην ισόθερμο αναπαριστά τη μάζα της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή υπό συνθήκες ισορροπίας σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και συγκέντρωση αερίου. Παρόλα αυτά, οι ισόθερμες σε συστήματα αερίου-στερεού δύναται να έχουν και άλλες μορφές, όπως για παράδειγμα καμπυλών S και καμπυλών με διαφορετικά επίπεδα τμήματα.

Δύο από τα πιο επιτυχημένα μαθηματικά μοντέλα για την περιγραφή της ισορροπίας προσρόφησης είναι η ισόθερμος Langmuir και Freundlich.

Πίνακας 2. Εξισώσεις των ισόθερμων Langmuir και Freundlich.

Ισόθερμες	Μη-γραμμική μορφή	Γραμμική μορφή	Αναφορές
Langmuir	$q_s = \frac{Q_m K_L C_s}{1 + K_L C_s}$	$\frac{C_s}{q_s} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_s}{Q_m}$	Langmuir et al. (1918)
Freundlich	$q_s = K_f C_s^{1/n}$	$\log q_s = \log K_f + \frac{1}{n} C_s$	Freundlich et al. (1906)

Περαιτέρω πληροφορίες για τις ισόθερμες προσρόφησης δεν θα αναλυθούν στην συγκεκριμένη εργαστηριακή άσκηση.

1.4 ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Τα υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά ως προσροφητικά μέσα είναι ποικίλα. Τα πιο κοινά υλικά προσρόφησης που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία είναι ο ενεργός άνθρακας, η σίλικα τζελ, η ενεργός αλουμίνα (activated alumina γνωστή και ως οξειδίο του αργιλίου alumina oxide) και οι ζεόλιθοι (zeolites ή αλλιώς μοριακά κόσκινα (molecular sieves)). Τα προσροφητικά υλικά χαρακτηρίζονται από την χημική τους σύσταση, το μέγεθος της ειδικής επιφάνειας τους, την κατανομή του μεγέθους των πόρων τους και το μέγεθος των σωματιδίων τους. Στην φυσική προσρόφηση το σημαντικότερο χαρακτηριστικό για την κατηγοριοποίηση των προσροφητικών μέσων είναι η επιφανειακή πολικότητα τους. Όπως έχει προαναφερθεί, η επιφανειακή πολικότητα καθορίζει το είδος των ατμών με τους οποίους ένα συγκεκριμένο προσροφητικό μέσο θα έχει τη μεγαλύτερη συγγένεια (affinity). Από τα προαναφερθέντα προσροφητικά υλικά, ο ενεργός άνθρακας είναι ο πρωταρχικός μη πολικός προσροφητής. Η παρασκευή άλλων υλικών προσρόφησης με μη πολικές επιφάνειες είναι δυνατή, αλλά καθώς οι τιμές της ειδικής τους επιφάνειας είναι πολύ μικρότερες από εκείνη του ενεργού άνθρακα, δεν έχουν ευρεία εμπορική χρήση. Τα πολικά προσροφητικά υλικά θα προσροφήσουν επιλεκτικά υδρατμούς που πιθανόν να υπάρχουν σε ένα αέριο ρεύμα.

1.4.1 Ενεργός Άνθρακας

Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να παραχθεί από μια ποικιλία πρώτων υλών όπως ξύλο, κάρβουνο, καρύδα, κελύφη και προϊόντα με βάση το πετρέλαιο. Η διεργασία ενεργοποίησης (activation process) λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια. Αρχικά, η πρώτη ύλη απαυθρακώνεται. Η απαυθράκωση περιλαμβάνει την θέρμανση του υλικού (συνήθως απουσία αέρα) σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες (600 °C) ώστε να απομακρυνθούν όλες οι πτητικές ενώσεις. Έτσι, ο άνθρακας είναι ουσιαστικά το μόνο που απομένει. Στη συνέχεια, για την επίτευξη μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας, ο άνθρακας «ενεργοποιείται» με τη χρήση υδρατμού, αέρα, ή διοξειδίου του άνθρακα σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αυτά τα αέρια «προσβάλλουν» τον άνθρακα και αυξάνουν τον όγκο της πορώδους δομής. Οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται, η περιεκτικότητα σε οξυγόνο καθώς και το είδος της πρώτης ύλης αποτελούν παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά την ικανότητα προσρόφησης του άνθρακα. Οι παραπάνω παράμετροι ποικίλουν αναλόγως της διεργασίας για την οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ο ενεργός άνθρακας. Σε έντυπα πωλήσεων, η «ενεργότητα» (activity) και η «χωρητικότητα» (retentivity) του άνθρακα βασίζονται στην ικανότητα του να προσροφά ένα πρότυπο διαλύτη, όπως ο τετραχλωράνθρακας (CCl₄).

Λόγω της μη πολικής επιφάνειας, ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται για τον έλεγχο εκπομπών από οργανικούς διαλύτες, οσμές, τοξικά αέρια και ατμούς βενζίνης. Οι άνθρακες που χρησιμοποιούνται σε συστήματα προσρόφησης αερίων κατασκευάζονται υπό μορφή κόκκων, με το μέγεθος τους να κυμαίνεται συνήθως από

mesh έως mesh (mesh είναι ένα άνοιγμα στο οποίο θα περάσει ο άνθρακας διαμέσω 4 συρμάτων ανά ίντσα, τύπου Tyler, αλλά θα κατακρατηθεί διαμέσω 6 συρμάτων ανά ίντσα). Η πυκνότητα της κλίνης (bulk density) του άνθρακα μπορεί να κυμαίνεται από 0.5 έως 0.08 g·cm⁻³ ανάλογα με το εσωτερικό πορώδες του άνθρακα. Η πυκνότητα κλίνης ορίζεται ως ο λόγος της μάζας του ενεργού άνθρακα προς τον όγκο που καταλαμβάνει ο άνθρακας προσθέτοντας σε αυτόν τα διάκενα μεταξύ των σωματιδίων του άνθρακα. Η ειδική επιφάνεια του άνθρακα μπορεί να κυμαίνεται από 600 έως 1600 m²·g⁻¹. Αυτό σημαίνει ότι ένα γραμμάριο άνθρακα μπορεί να έχει τόση επιφάνεια όση καταλαμβάνουν δύο έως πέντε γήπεδα ποδοσφαίρου.

1.4.2 Σίλικα Τζελ

Η σίλικα τζελ παρασκευάζεται από πυριτικό νάτριο το οποίο αναμειγνύεται με θειϊκό οξύ, με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός ιζήματος που μοιάζει με γέλη (τζελ) από όπου προέρχεται και το όνομα «τζελ». Στη συνέχεια, το ίζημα ξηραίνεται και πυρώνεται. Αναλόγως των διεργασιών που εφαρμόστηκαν κατά την παρασκευή της, η σίλικα τζελ μπορεί να είναι διαφορετικής ποιότητας. Η ειδική επιφάνεια της είναι συνήθως 750 m²·g⁻¹ και χρησιμοποιείται κυρίως για την απομάκρυνση της υγρασίας από ρυπασμένα αέρια ρεύματα. Πρέπει να σημειωθεί ότι είναι αναποτελεσματική σε θερμοκρασίες άνω των 260 °C.

1.4.3 Μοριακά Κόσκινα (Ζεόλιθοι)

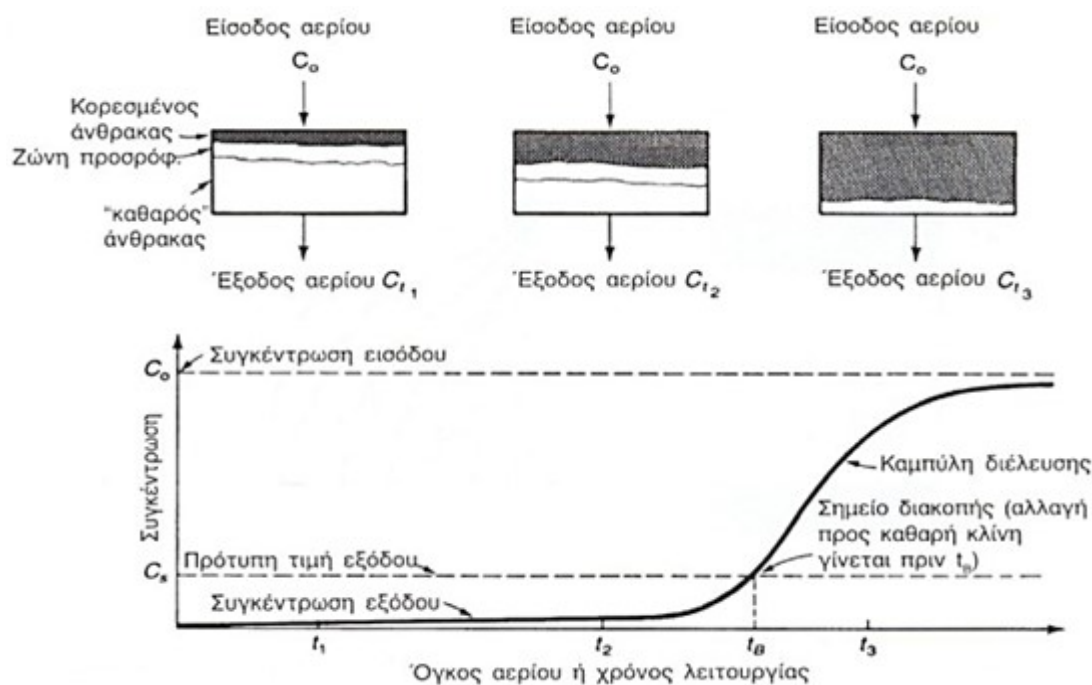
Αντίθετα με τα υπόλοιπα προσροφητικά μέσα, τα οποία είναι άμορφα (μη κρυσταλλικά) ως προς τη δομή τους, τα μοριακά κόσκινα έχουν κρυσταλλική δομή. Επομένως, οι πόροι έχουν σχετικά ομοιόμορφη διάμετρο. Τα μοριακά κόσκινα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατακράτηση ή το διαχωρισμό αερίων με βάση το μοριακό μέγεθος και σχήμα. Ένα παράδειγμα αυτού είναι οι διεργασίες διύλισης, οι οποίες μερικές φορές χρησιμοποιούν μοριακά κόσκινα για το διαχωρισμό παραφινών με ευθείες αλυσίδες από παραφίνες με διακλαδισμένες αλυσίδες και από κυκλικές ενώσεις. Ωστόσο, τα μοριακά κόσκινα χρησιμοποιούνται κυρίως για την απομάκρυνση της υγρασίας από ρυπασμένα αέρια ρεύματα. Η ειδική επιφάνεια των μοριακών κοσκίων κυμαίνεται από 600 έως 700 m²·g⁻¹.

1.4.4 Οξείδιο του Αργιλίου (Ενεργός Αλουμίνα)

Τα οξείδια του αργιλίου (ενεργός αλουμίνα) παρασκευάζονται μέσω θερμικής ενεργοποίησης αλουμίνας ή βωξίτη σε αδρανή ατμόσφαιρα για τη δημιουργία πορώδους. Τα οξείδια του αργιλίου δεν χρησιμοποιούνται ευρέως σε εφαρμογές αέριας ρύπανσης. Χρησιμοποιούνται κυρίως για την ξήρανση αερίων, ιδίως κάτω από συνθήκες υψηλής πίεσης, και ως φορείς στηριζόμενων καταλυτικών συστημάτων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ο εμποτισμός της ενεργού αλουμίνας με πλατίνα ή παλλάδιο για χρήση σε καταλυτική μετάκαυση. Η ειδική επιφάνεια της ενεργού αλουμίνας κυμαίνεται από 200 έως 300 m²·g⁻¹.

1.5 ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ (BREAKTHROUGH CURVES)

Για την κατανόηση των καμπυλών διέλευσης (breakthrough curves) παρουσιάζεται το Σχήμα 3. Στο πάνω μέρος αυτού, η σταθεροποιημένη κλίνη απεικονίζεται σε τρεις διαφορετικές χρονικές στιγμές. Πιο συγκεκριμένα αναπαρίσταται το μεσοδιάστημα από την είσοδο του αερίου στην κλίνη έως τον χρόνο κατά τον οποίο σημαντική συγκέντρωση του αερίου διαφεύγει από αυτή. Στο κάτω μέρος του σχήματος, η γραφική παράσταση απεικονίζει τη συγκέντρωση εξόδου της κλίνης ως συνάρτησης του χρόνου επαφής/λειτουργίας ή του όγκου εκροής και ονομάζεται καμπύλη διέλευσης.



Σχήμα 3. Το κύμα προσρόφησης και η καμπύλης διέλευσης (breakthrough curves).

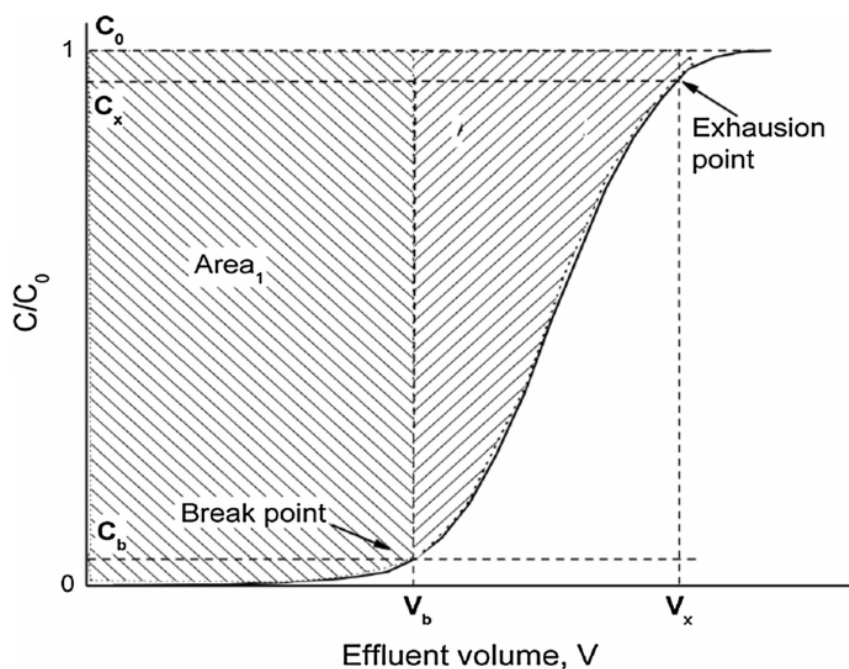
Όσο λαμβάνει χώρα η σταδιακή εξάντληση της κλίνης, μια ενεργή ζώνη προσρόφησης (AZ) μετακινείται εντός αυτής. Πίσω από τη ζώνη AZ, το προσροφητικό υλικό θεωρείται κορεσμένο, ενώ μπροστά από την ενεργή ζώνη προσρόφησης δεν έχει προσροφηθεί καθόλου αέριο. Το ύψος/μήκος της ζώνης εξαρτάται από το ρυθμό μεταφοράς της προσροφούμενης ουσίας από την αέρια φάση στον προσροφητή. Η καλή χρήση του προσροφητή συνοδεύεται από μια αβαθής ζώνη AZ και από απότομη καμπύλη διέλευσης. Αντίθετα, μια ευρεία ζώνη AZ δείχνει κακή χρήση της κλίνης και δηλώνεται με βαθμιαία κλίση στην καμπύλη διέλευσης. Το μήκος AZ είναι αυτό που καθορίζει το ελάχιστο βάθος της κλίνης προσρόφησης.

Σε βιομηχανικό επίπεδο, η προσροφητική ικανότητα συνήθως δεν υπερβαίνει το 30 με 40% εκείνου που δηλώνεται από την ισόθερμη ισορροπία. Γενικότερα, οι παράγοντες που επηρεάζουν την προσροφητική ικανότητα του προσροφητή είναι:

- i. Ο θεωρητικός κορεσμός σε συνθήκες ισορροπίας.
- ii. Η απώλεια που οφείλεται στην ζώνη προσρόφησης.
- iii. Η απώλεια που οφείλεται σε κάποιο θερμικό κύμα.
- iv. Η απώλεια που οφείλεται στην υγρασία του αερίου.
- v. Η απώλεια που οφείλεται στην υπολειμματική υγρασία που παραμένει στην κλίνη μετά την αναγέννηση.

Είναι δύσκολο να προβλεφθούν όλες οι παραπάνω απώλειες με απόλυτη ακρίβεια. Οι καμπύλες διέλευσης σε πιλοτική κλίμακα πρέπει να καθοριστούν σε συνθήκες που να βρίσκονται προσεγγιστικά πιο κοντά σε συνθήκες λειτουργίας βιομηχανιών.

Στο Σχήμα 4 παρουσιάζεται ένα παράδειγμα περιοχής που αντιστοιχεί στην προσροφούμενη ουσία.



Σχήμα 4. Το κύμα προσρόφησης και η καμπύλη διέλευσης (breakthrough curve).

1.5 ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗ

Ουσίες που προσροφώνται σε προσροφητικά υλικά όπως για παράδειγμα οι ζεόλιθοι μπορούν να απομακρυνθούν με:

- i. Επαφή με θερμό αδρανές αέριο (μπορεί να χρησιμοποιηθεί αέρας εάν η προσροφημένη ουσία δεν είναι εύφλεκτη).
- ii. Επαφή με ατμό σε χαμηλή πίεση.
- iii. Μείωση της πίεσης πάνω από την κλίνη (Pressure Swing Adsorption ή PSA).

Η πρώτη και η δεύτερη μέθοδοι είναι πανομοιότυπες. Εντούτοις, για τους περισσότερους διαλύτες, η αναγέννηση με ατμό είναι περισσότερο αποτελεσματική απ' ό,τι η αναγέννηση με αδρανές αέριο, η οποία χρησιμοποιείται μόνον σε εκείνες τις περιπτώσεις όπου το νερό θα ρύπαινε τον ανακτώμενο διαλύτη είτε με χημική αντίδραση είτε με το σχηματισμό μίγματος που ο διαχωρισμός του είναι δύσκολος. Η αναγέννηση με μείωση της πίεσης συχνά δεν είναι οικονομική σε συστήματα ανάκτησης ή ελέγχου αέριας ρύπανσης με προσρόφηση, αλλά έχει χρησιμοποιηθεί στην ανάκτηση ατμών βενζίνης από δραστηριότητες φορτοεκφόρτωσης βυτίων σε δεξαμενές.

Οι περισσότερες σταθεροποιημένες κλίνες σχεδιάζονται για αναγέννηση με ατμό. Η ποσότητα ατμού που απαιτείται για την αναγέννηση είναι συνάρτηση της φόρτισης του υλικού, της ευκολίας απομάκρυνσης της προσροφημένης ουσίας και της γεωμετρίας της κλίνης.

Ο χαμηλής πίεσης κορεσμένος ατμός επιφέρει γρήγορη θέρμανση του δοχείου προσρόφησης και της κλίνης του προσροφητικού υλικού. Λιγότερο από 10% της συνολικής εισερχόμενης θερμότητας χρησιμοποιείται στη διεργασία της εκρόφησης. Περίπου το 70% της θερμότητας εξέρχεται ως ατμός και περίπου το 20% θερμαίνει το δοχείο και το προσροφητικό υλικό. Η αποτελεσματική χρήση του ατμού αναγέννησης έχει το πρόσθετο όφελος της ελαχιστοποίησης του μεγέθους του συμπυκνωτή.

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την επαφή της κλίνης προσρόφησης με τον ατμό είναι ένα σημαντικό ζήτημα κατά το σχεδιασμό. Η γρήγορη θέρμανση της κλίνης είναι επιθυμητή, αλλά απαιτείται προσοχή για την αποφυγή της «υπερθέρμανσης» των ρύπων στην κλίνη (η υπερθέρμανση μειώνει συνεχώς τη χωρητικότητα του προσροφητή). Ένα από τα αποτελέσματα της υπερθέρμανσης είναι ο σχηματισμός πολυμερών χαμηλής πτητικότητας. Η ροή του ατμού στην κλίνη συνήθως είναι από την αντίθετη κατεύθυνση από αυτήν που εισέρχεται το αέριο, έτσι οι ρύποι δεν οδηγούνται ακόμα πιο μέσα στην κλίνη.

1.6 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ H₂S ΜΕΣΩ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Το υδρόθειο (H₂S) είναι άχρωμο, διαβρωτικό, υδατοδιαλυτό, υψηλής τοξικότητας και εύφλεκτο όξινο αέριο, το οποίο έχει τη χαρακτηριστική αποκρουστική μυρωδιά κλούβιου αυγού. Λόγω του ότι είναι βαρύτερο από τον αέρα, συνήθως συσσωρεύεται

σε χαμηλές περιοχές, που δεν αερίζονται καλά. Το όριο ανίχνευσης του είναι 4.7 ppb στον αέρα, η συγκέντρωση στην οποία το 50% των ανθρώπων, μπορεί να ανιχνεύσει την μυρωδιά του κλούβιου αυγού. Ο βασικός τρόπος έκθεσης του ανθρώπου είναι η αναπνοή, μέσω της οποίας το αέριο ταχύτατα, απορροφάται από τους πνεύμονες, ενώ η δερματική απορρόφηση είναι μικρή. Το υδρόθειο προσβάλλει τα μάτια, τη μύτη και το λαιμό σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (5 ppm) και είναι θανατηφόρο πάνω από τα 1000 ppm. Έτσι, αποτελεί ένα πολύ θανατηφόρο εισπνεόμενο αέριο, πίσω μόνο από το μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Ένα ποσοστό θνησιμότητας της τάξης του 6%, έχει αναφερθεί από έκθεση σε συγκεντρώσεις που υπερβαίνουν το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο. Συνεχόμενη έκθεση σε χαμηλά επίπεδα (περίπου 30 ppm), ή σε υψηλές συγκεντρώσεις (100-150 ppm), μπορεί να προκαλέσει απώλεια της όσφρησης, καθώς το οσφρητικό όργανο παραλύει με συνέπεια να μην γίνεται πλέον αντιληπτή η παρουσία του αερίου. Λαμβάνοντας υπόψη, τους κινδύνους για την υγεία, που προκαλεί το H₂S, είναι υψίστης σημασίας για την βιομηχανία, να θεσπίσει αυστηρά προστατευτικά μέτρα και να δώσει ιδιαίτερη βαρύτητα στην εκπαίδευση του προσωπικού. Επίσης, οι εγκαταστάσεις και ο εξοπλισμός θα πρέπει να πληρούν τις προϋποθέσεις που ορίζουν τα σύγχρονα ευρωπαϊκά πρότυπα ασφάλειας. Γενικά, το H₂S παράγεται από βιομηχανικές διεργασίες όπως η διύλιση του πετρελαίου, το φυσικό αέριο, επεξεργασίες υγειονομικής ταφής και βιοαερίου, την αεριοποίηση του κάρβουνου, και τις εργασίες εξυγίανσης των λυμάτων. Λόγω της τοξικής και διαβρωτικής του φύσης καταστρέφει τον ατσάλινο εξοπλισμό, δηλητηριάζει τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται σε κελιά καυσίμου, και συμβάλλει στο σχηματισμό της όξινης βροχής. Τα αποδεκτά όρια H₂S μπορεί να διαφέρουν, ανάλογα με την τελική χρήση. Για παράδειγμα, για την εκμετάλλευση του βιοαερίου σε υψηλών θερμοκρασιών κελιά καυσίμου, απαιτείται συγκέντρωση H₂S χαμηλότερη από 1 ppm, καθώς τα ηλεκτρόδια είναι ευαίσθητα στην επαφή με θείο.

Επομένως, η απομάκρυνση του H₂S από τα βιομηχανικά αέρια είναι απαραίτητη και διάφορες φυσικοχημικές μέθοδοι όπως η χημική οξείδωση, η βιολογική επεξεργασία, η καταλυτική μετατροπή, η κατακρήμνιση (precipitation), η ηλεκτροχημική μέθοδος απομάκρυνσης (electrochemical abatement), η καταλυτική προσρόφηση, η αποτέφρωση και ο χημικός καθαρισμός (chemical scrubbing) έχουν αναπτυχθεί και έχουν υιοθετηθεί εμπορικά. Η απομάκρυνση H₂S, μέσω βιολογικής επεξεργασίας είναι αποτελεσματική και οικονομικά συμφέρουσα, αλλά απαιτεί μεγάλο κεφάλαιο για την επένδυση, συγκριτικά με διεργασίες ξηρού τύπου. Οι υγρού τύπου και οι τεχνικές μεμβρανών εξασφαλίζουν κατάλληλες διεργασίες αναγέννησης, ωστόσο, εκτός από το γεγονός ότι υπάρχει περιορισμένη προσροφητική ικανότητα H₂S ιδιαίτερα σε χαμηλές συγκεντρώσεις, αυτές οι μέθοδοι δεν είναι οικονομικά αλλά και ενεργειακά βιώσιμες. Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος, για μεγάλης και μικρής κλίμακας εφαρμογές, είναι η προσρόφηση, η οποία είναι αποδοτική και σε χαμηλές συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες.

Οι προσροφητές που χρησιμοποιούνται συνήθως στην απομάκρυνση του H₂S είναι φυσικοί ή συνθετικοί ζεόλιθοι (μοριακά κόσκινα), ενεργοί άνθρακες και οξείδια μετάλλων. Αυτά τα υλικά μπορεί να έχουν κρυσταλλική (ζεόλιθοι) ή άμορφη (ενεργοί

άνθρακες) δομή, ενώ μπορούν να τροποποιηθούν περαιτέρω ώστε να αλλάξουν οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες, αναβαθμίζοντας έτσι την προσροφητική τους ικανότητα προς συγκεκριμένα μόρια. Ωστόσο, υπάρχουν αρκετά θέματα που πρέπει να διευκρινιστούν. Για παράδειγμα, για το φυσικό αέριο που περιέχει πολικά ($\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$) και μη πολικά μόρια (CH_4), απαιτείται μια προσροφητική επιφάνεια με πολικές ιδιότητες ώστε, να επιτευχθεί ο διαχωρισμός ($\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$). Η παρουσία του H_2O , με διπολική ροπή δύο φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το H_2S , θέτει προκλήσεις σχετικά με τον διαχωρισμό $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$ που βασίζεται στη διαφορά πολικότητας. Συγκριτικά με το H_2O , το H_2S είναι ισχυρότερο οξύ, έτσι, η χρήση αμινοτροποποιημένων ομάδων, είναι μια βιώσιμη εναλλακτική για την απομάκρυνση του H_2S . Παρόλα αυτά, αυτή η χρήση αμινών δεν είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στον διαχωρισμό $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ λόγω του ότι το CO_2 έχει μεγαλύτερη οξύτητα συγκριτικά με το H_2S . Τόσο το H_2S όσο και το CO_2 είναι δέκτες ηλεκτρονίων (θεωρία του Lewis για οξέα), και αλληλεπιδρούν από κοινού με τις αμίνες. Ως εκ τούτου, με φυσική προσρόφηση δεν μπορεί να επιτευχθεί ικανοποιητικός διαχωρισμός $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ καθώς το H_2S πρέπει να προσροφάται εκλεκτικά.

1.7 ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΙΝΗΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΡΟΦΗΣΗΣ

Η κινητική ανάλυση δεν επιτρέπει μόνο τον προσδιορισμό του ρυθμού της ρόφησης, αλλά από αυτήν είναι δυνατό να προκύψουν πληροφορίες, οι οποίες με την κατάλληλη ερμηνεία, επιτρέπουν τη διατύπωση λογικών υποθέσεων για τον πιθανό μηχανισμό που λαμβάνει χώρα και τα στάδια μέσω των οποίων σχηματίζονται τα τελικά προϊόντα. Σε ένα σύστημα είναι δυνατό να δρουν ταυτόχρονα περισσότερες από μία διεργασίες, κάτι που καθιστά τον προσδιορισμό του ολικού κινητικού μοντέλου περίπλοκο. Κατά κανόνα γίνεται παραδοχή ότι μία από τις διεργασίες κυριαρχεί σε σχέση με τις άλλες και αποτελεί το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό (Rate Determining Step ή RDS). Για τον προσδιορισμό του πιθανού μηχανισμού ρόφησης διάφορα μοντέλα έχουν προταθεί. Με σκοπό να βρεθεί κατάλληλη μαθηματική έκφραση της εξαρτήσεως της πορείας του φαινομένου από το χρόνο, εξετάζεται δυνατότητα προσαρμογής των κινητικών εξισώσεων στα πειραματικά δεδομένα του προσροφητικού συστήματος.

Στη συγκεκριμένη άσκηση θα εξεταστούν τα μοντέλα πρώτης (pseudo-first-order PFO) και δεύτερης τάξης (pseudo-second-order PSO), το μοντέλο ενδο-διασωματικής διάχυσης Weber-Morris (WM), και το μοντέλο Bangham (Εξισώσεις 5, 6, 7, 8).

Δύο παράμετροι καθορίζουν αν το μοντέλο μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά τη διεργασία; ο **συντελεστής συσχέτισης (R^2)**, ο οποίος θα πρέπει να πλησιάζει τη μονάδα, και η **θεωρητικά υπολογιζόμενη προσροφητική ικανότητα**, η οποία πρέπει να είναι κοντά στην πειραματικά υπολογιζόμενη τιμή. Για τον συντελεστή συσχέτισης προτείνεται η χρήση «φόρμουλας» του excel (formula = rsq).

Η εξίσωση για το μοντέλο PFO εκφράζεται με τον παρακάτω τρόπο, σε μη γραμμική μορφή:

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (1)$$

όπου, q_t και q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ορίζονται ως τα ποσά του προσροφημένου H_2S σε χρόνο t (min) και σε χρόνο ισορροπίας αντίστοιχα, και k_1 είναι η σταθερά ταχύτητας της εξίσωσης PFO.

Από την κλίση της γραφικής παράστασης $\ln(q_e - q_t)$ συναρτήσεως του χρόνου t (χρόνος), μπορεί να προσδιορισθεί η φαινόμενη σταθερά κινητικής πρώτης τάξης, k_1 (χρόνος^{-1}), ενώ από την αποτέμνουσα προσδιορίζεται η μέγιστη ποσότητα q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) των ρύπων που προσροφούνται στην ισορροπία q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) και μετά από χρόνο t .

Σχετικά με το μοντέλο PSO, η εξίσωση παρουσιάζεται παρακάτω, σε μη γραμμική μορφή:

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 q_e t) \quad (2)$$

όπου, k_2 είναι η σταθερά ταχύτητας της εξίσωσης του μοντέλου δεύτερης τάξης.

Από την κλίση του διαγράμματος t/q_t συναρτήσεως του χρόνου t (χρόνος) υπολογίζεται η μέγιστη προσροφημένη ποσότητα στην ισορροπία q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) και από τη αποτέμνουσα η φαινόμενη σταθερά κινητικής δεύτερης τάξης k_2 (χρόνος^{-1}).

Τέλος, το μοντέλο MW εκφράζεται με την ακόλουθη εξίσωση, σε γραμμική μορφή:

$$q_t = k_i t^{0.5} + C \quad (3)$$

όπου, k_i είναι η σταθερά ταχύτητας της εξίσωσης MW και το C αναφέρεται στη σταθερά που σχετίζεται με το φαινόμενο οριακού στρώματος.

Από την κλίση του διαγράμματος q_t συναρτήσεως του $t^{0.5}$ προσδιορίζεται η φαινόμενη σταθερά ενδοσωματιδιακής διάχυσης k_i (λεπτά^{-1}) και από την αποτέμνουσα προσδιορίζεται η σταθερά C ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) η οποία είναι ανάλογη με το πάχος του οριακού στρώματος.

Τέλος, το μοντέλο Bangham, εφαρμόζεται επιτυχώς όταν η διάχυση στους πόρους αποτελεί το βήμα ελέγχου της διεργασίας της προσρόφησης.

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_b t^n)] \quad (4)$$

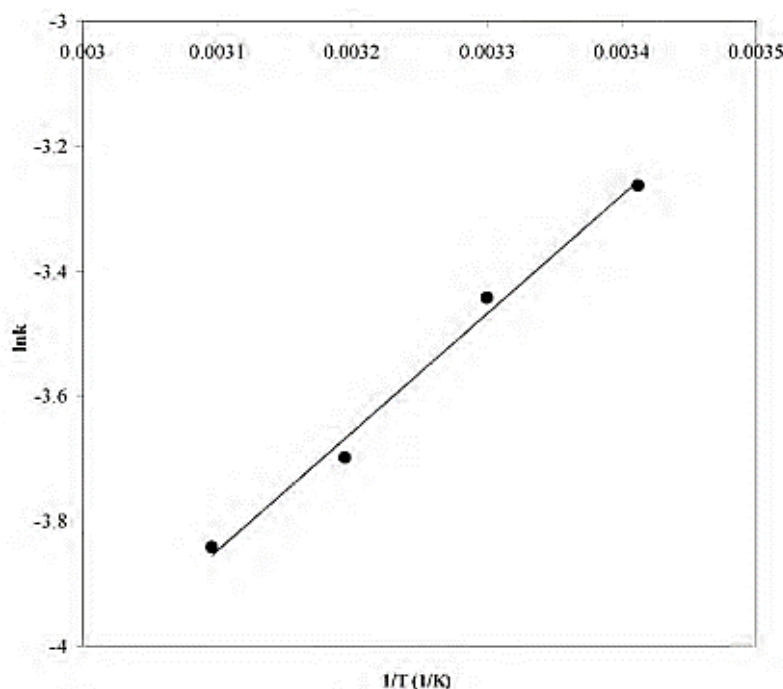
Στο σημείο αυτό τονίζεται πως η μη γραμμική προσέγγιση οδηγεί σε πιο ασφαλή συμπεράσματα καθώς ελαχιστοποιεί τη μετάδοση του σφάλματος τόσο στην εξαρτημένη όσο και την ανεξάρτητη μεταβλητή.

1.7.1 Ενέργεια Ενεργοποίησης

Η ενέργεια ενεργοποίησης E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) καθορίζει τον ρυθμό αντίδρασης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και πρακτικά αντιπροσωπεύει την ενέργεια που πρέπει να υπερκεραστεί ώστε να πραγματοποιηθεί μια χημική αντίδραση. Η ενέργεια ενεργοποίησης για την προσρόφηση ενός ιόντος/μορίου σε ένα προσροφητικό υλικό μπορεί να προσδιοριστεί από πειραματικές μετρήσεις της σταθεράς ταχύτητας της προσρόφησης σε διαφορετικές θερμοκρασίες σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius ως εξής (Εξ. 5):

$$\ln K = \ln A - E_a/RT \quad (5)$$

όπου k είναι η σταθερά ταχύτητας της προσρόφησης, A είναι ο παράγοντας συχνότητας που εξαρτάται από τις συνθήκες της αντίδρασης και το σχήμα, μέγεθος των αντιδρώντων, E_a είναι η ενέργεια ενεργοποίησης ανά mol αντιδρώντων ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), το R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) και T είναι η θερμοκρασία (K). Από την κλίση και το σημείο τομής ενός τυπικού διαγράμματος Arrhenius $\ln k = f(1/T)$ που ακολουθεί (Σχήμα 5) υπολογίζονται οι τιμές της E_a και της σταθεράς A . Η ενέργεια ενεργοποίησης στην περίπτωση της φυσιορόφησης συνήθως είναι μεγάλη αφού οι δυνάμεις που λαμβάνουν χώρα δεν έχουν τόσο μεγάλη ισχύ όπως συμβαίνει στην χημειορόφηση.



Σχήμα 5. Διάγραμμα Arrhenius.

1.8 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Για την μελέτη συστημάτων προσρόφησης ο προσδιορισμός θερμοδυναμικών παραμέτρων όπως η ενέργεια ενεργοποίησης, των παραμέτρων ενεργοποίησης, η πρότυπη ενθαλπία (ΔH°), η πρότυπη εντροπία (ΔS°) και η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs (ΔG°) είναι απαραίτητος για τον χαρακτηρισμό του μηχανισμού ρόφησης και την φύση της προσρόφησης.

1.8.1 Ενθαλπία, Εντροπία, Ενέργεια Gibbs

Ως ενθαλπία της προσρόφησης ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ορίζεται η θερμότητα που απορροφάται ή εκλύεται κατά την χημική αντίδραση σε συνθήκες πρότυπης κατάστασης. Η ενθαλπία της προσρόφησης (ΔH) χαρακτηρίζει το είδος της αλληλεπίδρασης μεταξύ του συστήματος της προσροφητικής επιφάνειας και της προσροφημένης ουσίας. Θετικές τιμές της μεταβολής της ενθαλπίας ($\Delta H > 0$) δηλώνουν απορρόφηση της θερμότητας από το σύστημα (ενδόθερμη αντίδραση), ενώ αρνητικές τιμές ($\Delta H < 0$) δηλώνουν έκλυση της θερμότητας (εξώθερμη αντίδραση). Η μεταβολή της ενθαλπίας υπολογίζεται από την μεταβολή της σταθεράς ισορροπίας K με την θερμοκρασία $T(\text{K})$ χρησιμοποιώντας την εξίσωση Van't Hoff (Εξ. 9).

Η εντροπία ως θερμοδυναμική ιδιότητα σχετίζεται με τον βαθμό αταξίας ενός συστήματος. Η μεταβολή της πρότυπης εντροπίας ΔS° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) είναι αντιστρόφως ανάλογη με την θερμοκρασία και υπολογίζεται από την εξίσωση 7. Θετικές τιμές της ΔS δηλώνουν αύξηση της αταξίας του συστήματος κατά τη ρόφηση, ενώ αρνητικές τιμές δηλώνουν μείωση της αταξίας του.

Η μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας Gibbs ΔG° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) κατά τη ρόφηση υπολογίζεται σε κάθε θερμοκρασία T από την εξίσωση 6. Από τον δεύτερο νόμο (Εξ. 7) προκύπτει ότι για να είναι η διεργασία της προσρόφησης αυθόρμητη πρέπει η μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας ΔG° του συστήματος να είναι αρνητική. Αυτό σημαίνει ότι είτε η ενθαλπία πρέπει να είναι αρνητική είτε η εντροπία του συστήματος να είναι θετική, με τη προσρόφηση να είναι αρκετά εξώθερμη ή να συνοδεύεται από μεγάλη αύξηση της εντροπίας, αντίστοιχα. Γενικά, ο εξώθερμος χαρακτήρας είναι αποτέλεσμα διαφόρων αλληλεπιδράσεων μεταξύ φορτισμένων ομάδων της ουσίας και αντίθετα φορτισμένων ομάδων της επιφάνειας όπως είναι οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, η δημιουργία ιοντικού δεσμού ή δεσμού υδρογόνου, ενώ, η αύξηση της εντροπίας σε αρκετές περιπτώσεις συνδέεται με την υδροφοβικότητα των μορίων.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (6)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (7)$$

$$K_L = \frac{q_s}{C_s} \quad (8)$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (9)$$

όπου T η θερμοκρασία (K) και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($8.314 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), K_L η αδιάστατη σταθερά ισορροπίας προσρόφησης. Με βάση την εξίσωση van't Hoff (Εξ. 9), οι τιμές του ΔH° και ΔS° υπολογίζονται από την κλίση και την αποτέμνουσα του διαγράμματος $\ln K_L$ ως προς $1/T$.

2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στη συγκεκριμένη εργαστηριακή άσκηση, θα πραγματοποιηθεί προσρόφηση H_2S με χρήση ενός εμπορικού μοριακού κοσκίνου (ζεόλιθος) με την κωδική ονομασία IMS (Industrial Molecular Sieve) 0.5 nm. Μερικές από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του προσροφητικού υλικού παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 3. Φυσικοχημικές ιδιότητες του IMS.

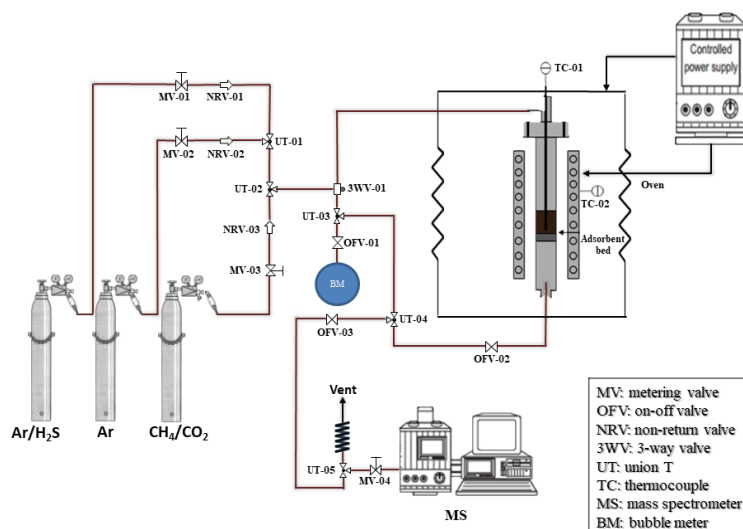
Ιδιότητα	Τιμή
Σημείο τήξης	<1600 °C
pH	8-11
Φαινόμενη πυκνότητα	700-750 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Πυκνότητα	1.363 $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$
Σχήμα	σφαιρικό
Διάμετρος σφαίρας	0.9 mm
Διάμετρος πόρου	0.5 nm

2.1.1 Πειραματική Διάταξη

Τα πειράματα προσρόφησης για τη δέσμευση του H_2S θα πραγματοποιηθούν σε γυάλινο αντιδραστήρα σταθερής κλίνης (9 mm εσωτερική διάμετρος και 400 mm μήκος) υπό συνθήκες περιβάλλοντος: μια σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης που θα χρησιμοποιηθεί παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.

Η γεωμετρία της κλίνης (h/D) ήταν ίση με 2.22, όπου h το ύψος της κλίνης και D η διάμετρος. Η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα, μετρούνταν με ένα θερμοστοιχείο τύπου K, το οποίο είχε τοποθετηθεί στο κέντρο του. Η θερμοκρασία του φούρνου του αντιδραστήρα, ο οποίος μπορεί να παρέχει ένα ευρύ φάσμα πειραματικών θερμοκρασιών (έως 800 °C), επίσης ελέγχονταν από ένα θερμοστοιχείο τύπου K.

Το αέριο μίγμα τροφοδοσίας παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας 3,000 ppm H₂S σε Ar, το οποίο αραιώθηκε περαιτέρω με υψηλής καθαρότητας Ar (5.0). Οι ροές των αερίων ελέγχονταν μέσω ανοξειδωτων βαλβίδων μέτρησης, από την Parker. Οι ροές των αερίων μετρούνταν σχολαστικά με τη χρήση φυσαλιδόμετρου πριν από την έναρξη κάθε πειράματος. Διαφορετικές συγκεντρώσεις H₂S (π.χ., 200, 1000, 2000, 3000, 4000, 6000, 8000 και 10000 ppm) μελετήθηκαν. Για λόγους ασφαλείας, το αέριο μίγμα στην έξοδο, που περιείχε H₂S, αποβάλλονταν σε μια περιοχή μακριά από το εργαστήριο χρησιμοποιώντας πλαστικούς σωλήνες των 15 m, οι οποίοι κάλυπταν τις δύο πιθανές εξόδους (φυσαλιδόμετρο και έξοδο αντιδραστήρα). Όλες οι υπόλοιπες γραμμές σωλήνων και τα εξαρτήματα στην πειραματική διάταξη ήταν από ανοξειδωτο ατσάλι τα οποία είχαν επεξεργαστεί με Sulfinert, με σκοπό να εμποδιστεί η προσρόφηση ppm H₂S στις επιφάνειες που λάμβαναν μέρος. Η συγκέντρωση του H₂S στην έξοδο του της κλίνης μετρούνταν με φασματόμετρο μάζας (QMS 300 Prisma of Pfeiffer Group), το οποίο είχε τη δυνατότητα να παρέχει μια απευθείας και συνεχόμενη καταγραφή.



Σχήμα 6. Σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης προσρόφησης-εκρόφησης υδρόθειου.

Η κλίνη του προσροφητή (20 mm ύψος κλίνης) αποτελείται από 0.7 g υλικού, το οποίο στερεώνεται με στην κλίνη μαλλί χαλαζία (Σχήμα 7).



Σχήμα 7. Το προσροφητικό υλικό στερεωμένο σε μαλλί χαλαζία, «φορτωμένο» στον γυάλινο αντιδραστήρα.

2.1.2 Μεθοδολογία

Για τη μελέτη της προσρόφησης στο IMS, διάφορα πειράματα έλαβαν χώρα, σε διάφορες πειραματικές συνθήκες. Οι παράμετρος θα εξεταστεί είναι η συγκέντρωση H_2S στο ρεύμα τροφοδοσίας, η αναγεννησιμότητα και το κινητικό και θερμοδυναμικό μοντέλο της διεργασίας.

Πριν από τα πειράματα προσρόφησης το μοριακό κόσκινο (0.7 g) προθερμαίνεται μέσα στον αντιδραστήρα στους $200\text{ }^\circ\text{C}$ κάτω από συνεχή ροή Ar υψηλής καθαρότητας με τη ροή στα $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ για δύο ώρες, για την απομάκρυνση τυχόν υγρασίας ή υπολειμμάτων που μπορεί να παρουσιάζονταν. Εν συνεχεία, ο αντιδραστήρας ψύχεται στην επιθυμητή θερμοκρασία ($25\text{ }^\circ\text{C}$) στην οποία η προσρόφηση του H_2S διεξάγεται σε πίεση 1 atm. Η συνολική ροή αερίου είναι σταθερή στα $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ για όλα τα πειράματα. Για την αξιολόγηση της επίδρασης κάθε παραμέτρου, ξεκινώντας από συνθήκες αναφοράς, διαφοροποιείται μια παράμετρος τη φορά, ενώ οι υπόλοιπες παραμένουν σταθερές. Η ωριαία ταχύτητα χώρου του αερίου (GSHV) είναι 8571 h^{-1} και η συνολική ροή $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Τα αρχικά πειράματα διεξάγονται σε συνθήκες, πίεσης και θερμοκρασίας, περιβάλλοντος. Ο κύκλος τελειώνει όταν το σύστημα έρχεται σε ισορροπία και ο λόγος C/C_0 γίνεται ένα.

Η ποσότητα H_2S ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) υπολογίζεται από τις καμπύλες διέλευσης χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση 10:

$$q = \frac{F_R \cdot \frac{P \cdot Mr}{R \cdot T} \cdot y_{in} \cdot \int_0^t \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt}{W_{\text{sorbent}}} \quad (10)$$

όπου t είναι ο χρόνος ρόφησης, F_R είναι ο συνολικός ρυθμός ροής ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), W_{sorbent} είναι το βάρος του προσροφητή (g), Mr είναι το μοριακό βάρος του H_2S ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), y_{in} είναι το γραμμομοριακό κλάσμα H_2S στην είσοδο και C_0 και C_t είναι οι

συγκεντρώσεις του H_2S , στην είσοδο και την έξοδο, αντίστοιχα ($R = 0.082 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$).

2.1.3 Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

1. Υπολογίστε την προσροφητική ικανότητα του υλικού σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις εισόδου H_2S .

Μεθοδολογία

Κάθε φοιτητής θα πρέπει να επιλέξει 3 διαφορετικές συγκεντρώσεις εισόδου. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσρόφησης παρέχονται υπό μορφή excel, όπως αυτά προέκυψαν από τον αναλυτή μάζας (MS). Οι φοιτητές καλούνται να διαλέξουν από 3 διαφορετικές καρτέλες. Κάθε καρτέλα αντιστοιχεί σε διαφορετική συγκέντρωση, για παραδειγμα 200 ppm, 2000 ppm, 3000 ppm, 4000 ppm, 6000 ppm, 8000 ppm, 10000 ppm. Στη συνέχεια θα πρέπει να υπολογιστεί η προσροφητική ικανότητα του υλικού στις συγκεντρώσεις αυτές. Η προσροφητική ικανότητα υπολογίζεται από το ολοκλήρωμα της εξίσωσης (10). Για τον υπολογισμό του ολοκληρώματος προτείνεται η χρήση μαθηματικών υπολογιστικών προγραμμάτων όπως το origin, η python, το matlab, ή/και το excel.

2. Να παραστήσετε γραφικά τις καμπύλες διέλευσης για τις 3 διαφορετικές συγκεντρώσεις εισόδου όπου C/C_0 (y-άξονας), και χρόνος επαφής σε min (x-άξονας).
3. Πόσο της % αυξήθηκε ή μειώθηκε η προσροφητική ικανότητα του υλικού μεταξύ των δύο ακραίων συγκεντρώσεων εισόδου του H_2S που επιλέξατε (π.χ. μεταξύ 2000 ppm και 8000 ppm).
4. Υπολογίστε το ΔH° και το ΔS° λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα με τη βοήθεια των εξισώσεων 6-9 και με τη βοήθεια του διαγράμματος Van't Hoff (να παρασταθεί γραφικά). Σχολιάστε τα αποτελέσματα.

Μεθοδολογία

Ελέγχεται η γραμμικότητα των αποτελεσμάτων με χρήση της εξίσωσης Van't Hoff (Εξ. 9) και υπολογισμό του συντελεστή συσχέτισης. Εφόσον υπάρχει γραμμικότητα, από την κλίση της ευθείας και από την τομή με τον άξονα των τεταγμένων υπολογίζονται τα ζητούμενα αποτελέσματα. Δίνεται $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Αριθμός πειράματος	Kelvin	K _L
Πείραμα Α	298.15	1.451
Πείραμα Β	308.15	1.404
Πείραμα Γ	323.15	1.350

5. Υπολογίστε την ενέργεια ενεργοποίησης και τον προεκθετικό παράγοντα με τη βοήθεια του παρακάτω πίνακα και της εξίσωσης 5.

Μεθοδολογία

Ελέγχεται η γραμμικότητα των αποτελεσμάτων με χρήση της εξίσωσης Arrhenius (Εξ. 5). Συμβουλευτείτε και το Σχήμα 6. Εφόσον υπάρχει γραμμικότητα, από την κλίση της ευθείας και από την τομή με τον άξονα των τεταγμένων υπολογίζονται τα ζητούμενα αποτελέσματα. Δίνεται $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Επίσης μπορεί ο φοιτητής να χρησιμοποιήσει και μη γραμμική μέθοδο επίλυσης αν το επιθυμεί, και στη συνέχεια να συγκρίνει τις δύο μεθόδους.

Αριθμός πειράματος	Θερμοκρασία σε Κελσίου	k _b (Σταθερά)
Πείραμα Α	25	$1.02 \cdot 10^{-3}$
Πείραμα Β	35	$1.08 \cdot 10^{-3}$
Πείραμα Γ	50	$1.52 \cdot 10^{-3}$
Πείραμα Δ	100	$15.81 \cdot 10^{-3}$

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Truong, L.V.A.; Abatzoglou, N. A H₂S reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a bioenergy vector. *Biomass and Bioenergy* **2005**, *29*, 142–151, doi:10.1016/j.biombioe.2005.03.001.
2. Bandosz, T.J.; Bagreev, A.; Adib, F.; Turk, A. Unmodified versus caustics-impregnated carbons for control of hydrogen sulfide emissions from sewage treatment plants. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 1069–1074, doi:10.1021/es9813212.
3. Melo, D.M.A.; De Souza, J.R.; Melo, M.A.F.; Martinelli, A.E.; Cachima, G.H.B.; Cunha, J.D. Evaluation of the zinox and zeolite materials as adsorbents to remove H₂S from natural gas. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2006**, *272*, 32–36, doi:10.1016/j.colsurfa.2005.07.005.
4. Barelli, L.; Bidini, G.; Micoli, L.; Sisani, E.; Turco, M. 13X Ex-Cu zeolite performance characterization towards H₂S removal for biogas use in molten carbonate fuel cells. *Energy* **2018**, *160*, 44–53, doi:10.1016/j.energy.2018.05.057.
5. Pourzolfaghar, H.; Ismail, M.H.S. Study of H₂S removal efficiency of virgin zeolite in POME biogas desulfurization at ambient temperature and pressure. In *Developments in Sustainable Chemical and Bioprocess Technology*; Springer US, 2013; pp. 295–301 ISBN 9781461462088.
6. Fang, H. Bin; Zhao, J.T.; Fang, Y.T.; Huang, J.J.; Wang, Y. Selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur over activated carbon-supported metal oxides. In *Proceedings of the Fuel*; Elsevier Ltd, 2013; Vol. 108, pp. 143–148.
7. McCabe, W.L.; Smith, J.C.; Harriott, P.; Βασικές Φυσικές Διεργασίες Μηχανικής, Εκδόσεις Τζιόλας, 6^η έκδοση, (2002)