

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΙΙ**

**Νικόλαος Χαρισίου,**  
**Επικ. Καθηγητής**  
**[ncharisiou@uowm.gr](mailto:ncharisiou@uowm.gr)**

**Γεωργιάδης Αμβρόσιος,**  
**Υποψήφιος Διδάκτορας**  
**[amvro23@gmail.com](mailto:amvro23@gmail.com)**

**Αναστάσιος Τσιότσιας,**  
**Υποψήφιος Διδάκτορας**  
**[tasosfen@gmail.com](mailto:tasosfen@gmail.com)**





ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

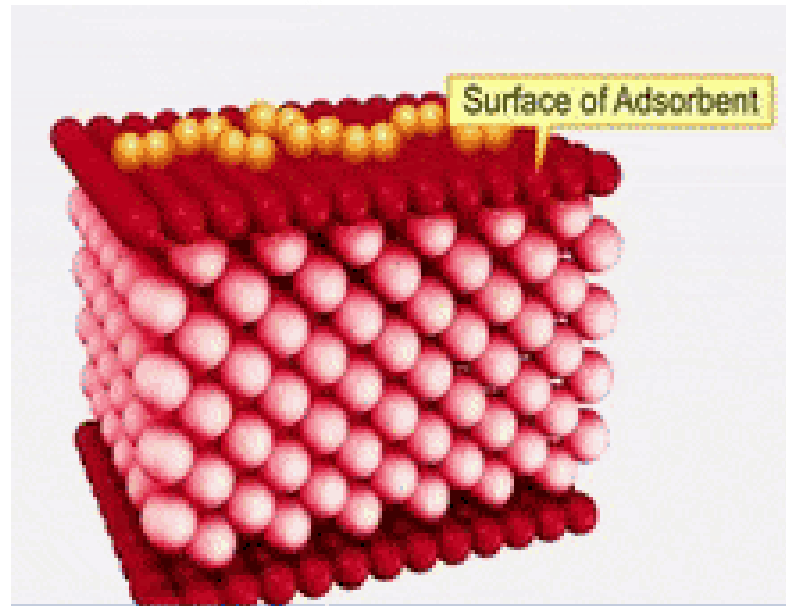
# 9<sup>η</sup> Άσκηση

## Προσρόφηση αερίων



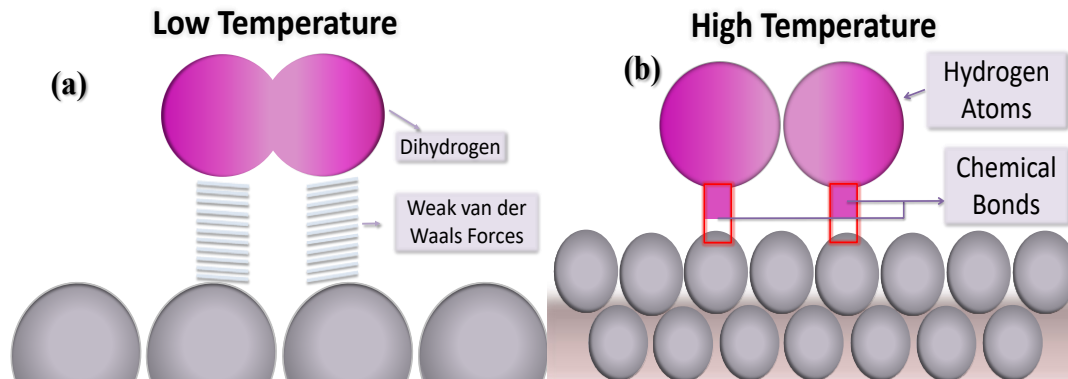
# ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ, ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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.



## 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).

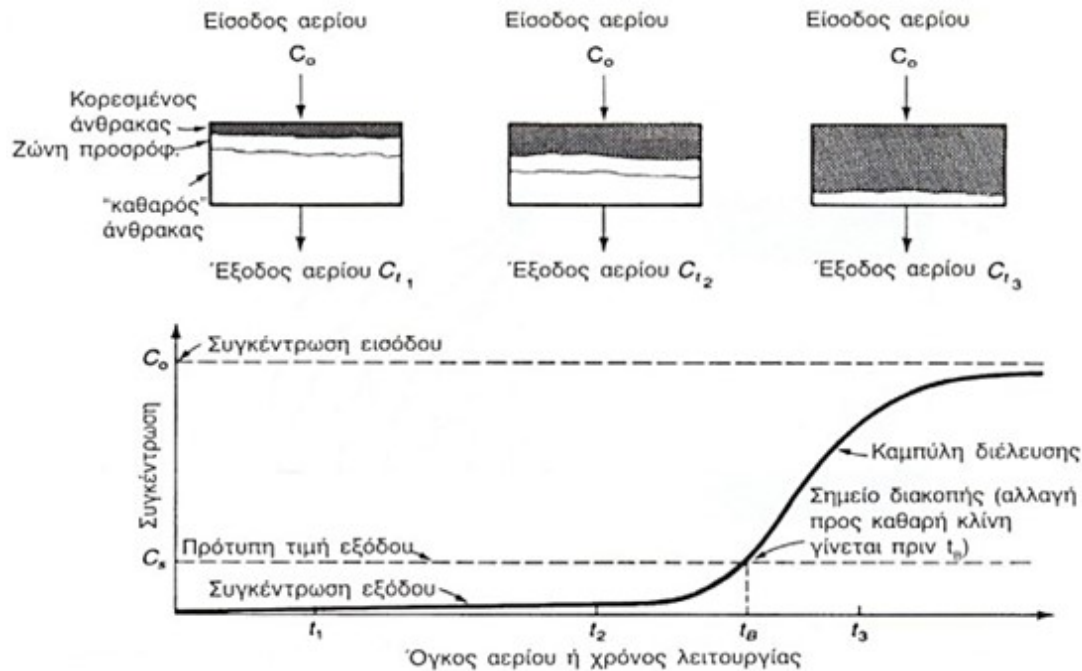


Σχήμα 1. Σχηματική απεικόνιση φυσικής και χημικής προσρόφησης.



# ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ (BREAKTHROUGH CURVES)

Για την κατανόηση των καμπυλών διέλευσης (breakthrough curves) παρουσιάζεται το Σχήμα. Στο πάνω μέρος αυτού, η σταθεροποιημένη κλίνη απεικονίζεται σε τρεις διαφορετικές χρονικές στιγμές. Πιο συγκεκριμένα αναπαριστάται 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 συνάρτηση του χρόνου επαφής/λειτουργίας ή του όγκου εκροής και ονομάζεται καμπύλη διέλευσης.



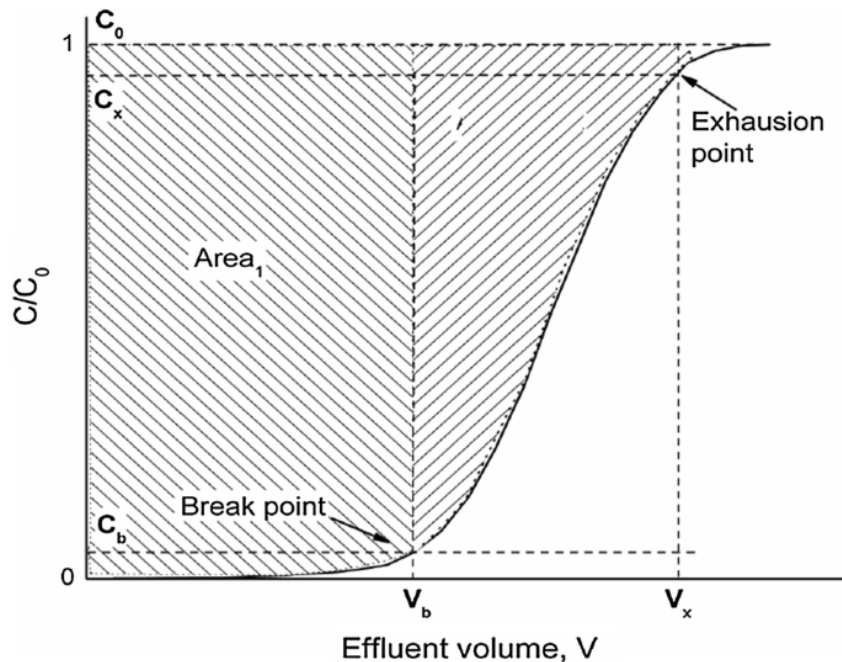
Σχήμα. Το κύμα προσρόφησης και η καμπύλης διέλευσης (breakthrough curves).



## ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ (BREAKTHROUGH CURVES)

Οι καμπύλες διέλευσης σε πιλοτική κλίμακα πρέπει να καθοριστούν σε συνθήκες που να βρίσκονται προσεγγιστικά πιο κοντά σε συνθήκες λειτουργίας βιομηχανιών.

Στο παρακάτω Σχήμα παρουσιάζεται ένα παράδειγμα υπολογισμού της ποσότητας της προσροφημένης ουσίας:



### Τύπος υπολογισμού

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

όπου

$t$ : Ο χρόνος ρόφησης

$\int_0^t \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt$ : Το ζητούμενο ολοκλήρωμα

$F_R$ : ροή ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )

$W_{sorbent}$ : βάρος υλικού (g)

$Mr$ : μοριακό βάρος αερίου ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$y_{in}$ : γραμμομοριακό κλάσμα αερίου στην είσοδο

$R$ :  $0.082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$T$ : θερμοκρασία kelvin

$P$ : πίεση σε atm

$C_0$  και  $C_t$  συγκέντρωση σε είσοδο και έξοδο

Σχήμα. Καμπύλη διέλευσης (breakthrough curve).



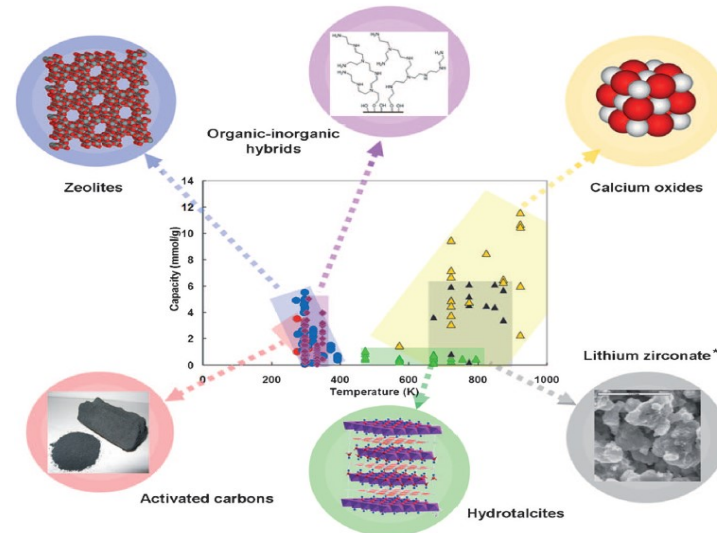
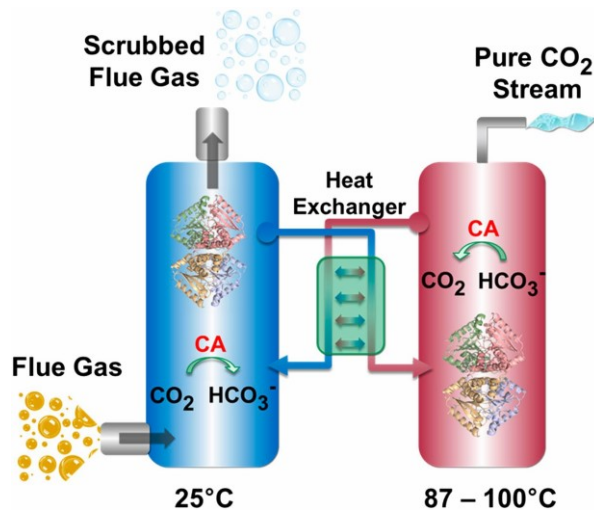


## Δέσμευση του CO<sub>2</sub> (Carbon Capture)

Η αρχική δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα (Carbon Capture) μπορεί να πραγματοποιηθεί:

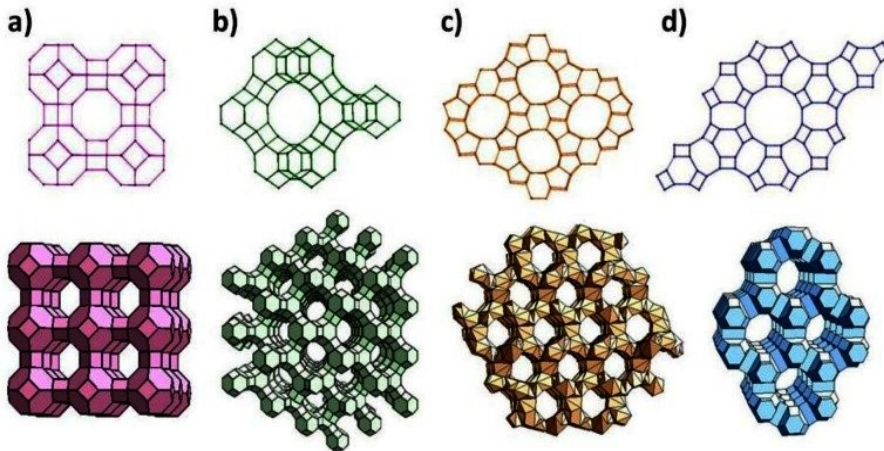
- Είτε μέσω της διαδικασίας της **απορρόφησης του από υγρά διαλύματα (absorption)**, όπως είναι τα υδατικά διαλύματα αμινών
- Είτε μέσω της **προσρόφησης του πάνω σε στερεές επιφάνειες (adsorption)**.

Η προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα σε στερεές επιφάνειες μπορεί να διαχωριστεί σε **φυσική προσρόφηση (physical adsorption)**, αν οι αλληλεπιδράσεις προσροφητικής επιφάνειας και αερίου είναι **ασθενείς** και σε **χημική προσρόφηση ή χημιορρόφηση (chemisorption)** αν υπεισέρχεται **σχηματισμός χημικών δεσμών** μεταξύ CO<sub>2</sub> και ροφητή.



## Φυσική προσρόφηση CO<sub>2</sub>

- Η φυσική προσρόφηση πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με πιο γρήγορη κινητική προσρόφησης. Υλικά που χρησιμοποιούνται για τη φυσική προσρόφηση του CO<sub>2</sub> είναι συνήθως **ζεόλιθοι και ενεργοί άνθρακες**, όπου συμβαίνει **διάχυση και συγκράτηση των μορίων CO<sub>2</sub> στους πόρους των υλικών αυτών**.
- Οι ζεόλιθοι είναι **μικροπορώδη αργιλοπυριτικά υλικά** όπου το αρνητικό φορτίο που υπάρχει λόγω των ατόμων Al, αντισταθμίζονται με την παρουσία αντισταθμιστικών, θετικά φορτισμένων ιόντων (π.χ. αλκάλια, αλκαλικές γαίες).
- Οι **ενεργοί άνθρακες** με τη σειρά τους αποτελούνται από **άτακτα δομημένους μικρο- και μέσοπόρους** και είναι ιδιαίτερα ελκυστικοί στη βιομηχανία λόγω του χαμηλού τους κόστους, καθώς μπορούν να παραχθούν από διάφορες πρώτες ύλες, όπως είναι ο λιγνίτης, υπολείμματα πλαστικών, πίσσα, αλλά και υπολείμματα βιομάζας.



Ζεόλιθοι

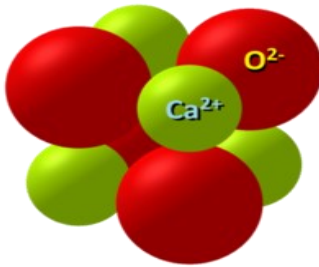


Ενεργοί άνθρακες

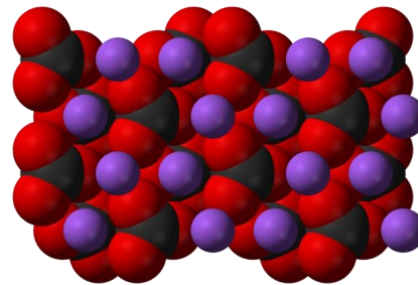


# Χημειορόφηση CO<sub>2</sub>

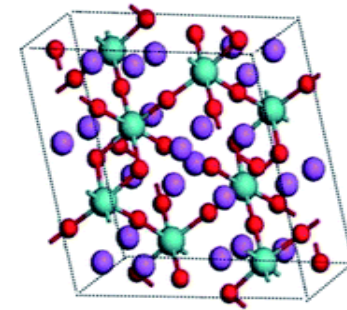
Η χημειορόφηση λαμβάνει χώρα σε υψηλότερες θερμοκρασίες και μπορεί να οδηγήσει σε μεγαλύτερη χωρητικότητα προσρόφησης, που συνήθως μετριέται σε mol ροφημένου CO<sub>2</sub> ανά kg ροφητή. Στα υλικά που χρησιμοποιούνται για τη χημειορόφηση του CO<sub>2</sub> συγκαταλέγονται **μεταλλικά οξείδια** (CaO, MgO), **ανθρακικά άλατα** (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), **κεραμικά υλικά** (Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>), **υδροταλσίτες και υβριδικά υλικά** όπως είναι οι οργανικά τροποποιημένες σίλικες και τα μεταλλοοργανικά πλέγματα.



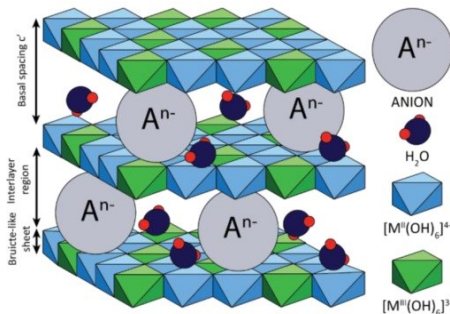
**Οξείδιο του Ασβεστίου**  
(Calcium oxide)



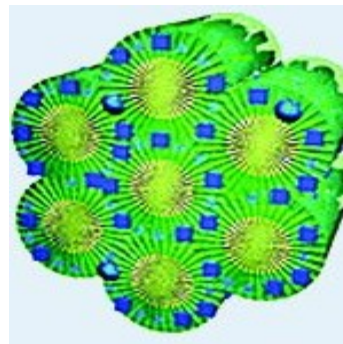
**Ανθρακικό Νάτριο**  
(Sodium carbonate)



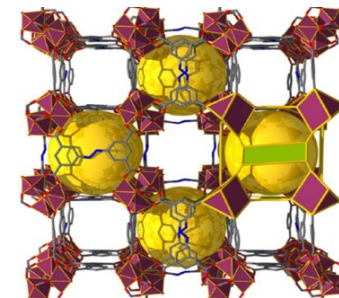
**Ζιρκονικό Λίθιο**  
(Lithium zirconate)



**Υδροταλσίτες** (Hydrotalcites)



**Υβριδικά υλικά**  
(Hybrid Materials)



**Μεταλλοοργανικά πλέγματα**  
(Metal Organic Frameworks)



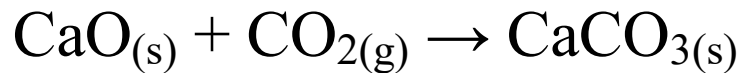


## Χημειορόφηση CO<sub>2</sub> σε υψηλή θερμοκρασία: CaO

---

Το **CaO** είναι ένα από τα σημαντικότερα οξείδια που χρησιμοποιούνται για τη χημειορόφηση του CO<sub>2</sub>

Η δέσμευση του CO<sub>2</sub> από το CaO (ονομάζεται και **ανθρακοποίηση**) είναι μία **εξώθερμη αντίδραση** και πραγματοποιείται μετά από επαφή στερεού CaO με απαέρια καύσης σε υψηλή θερμοκρασία (650 – 750 °C):



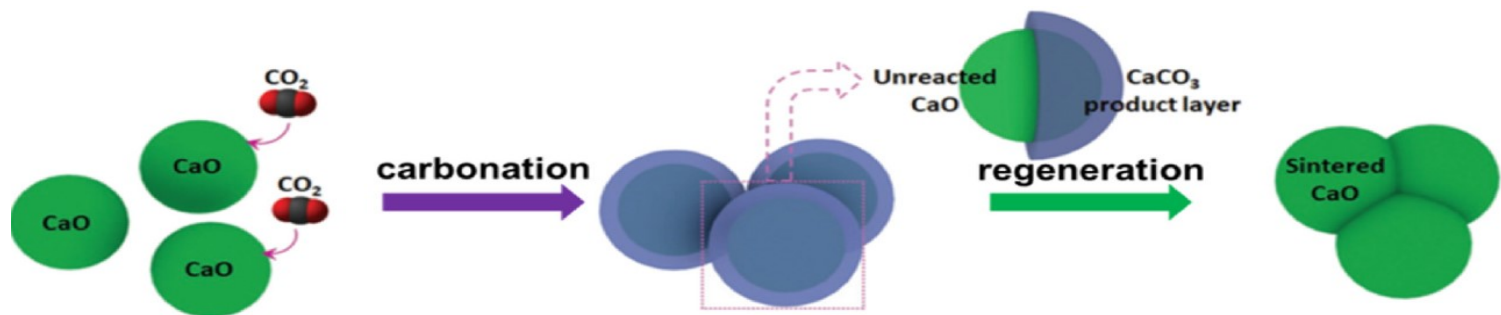
Στη συνέχεια πραγματοποιείται η **ενδόθερμη αντίδραση** της αποδέσμευσης του CO<sub>2</sub> (ονομάζεται και **απανθράκωση**) με αύξηση της θερμοκρασίας στους 800 – 950 °C υπό ροή αέρα:



## Χημειορόφηση CO<sub>2</sub> σε υψηλή θερμοκρασία: CaO

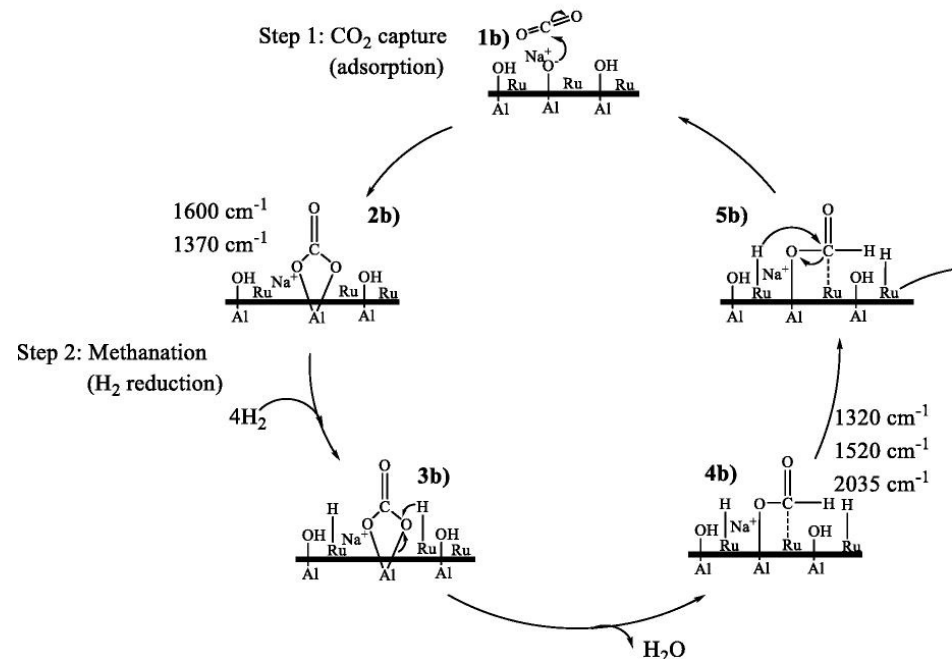
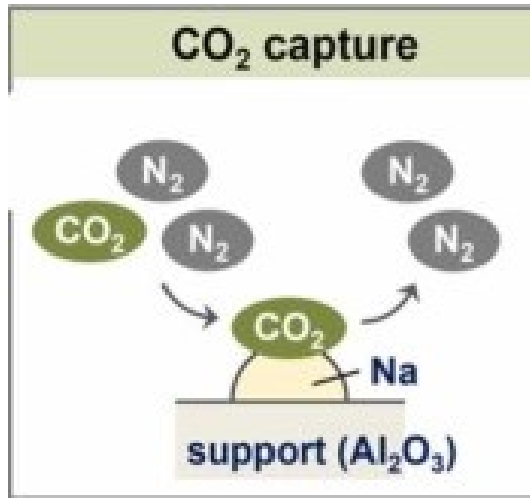
Η χρήση του CaO προσφέρει το πλεονέκτημα της **πολύ υψηλής χωρητικότητας** ρόφησης με θεωρητική τιμή τα **17,8 mol/kg**, ωστόσο έχει το μειονέκτημα της **χαμηλής κινητικής προσρόφησης** και της **υποβάθμισης (degradation)** του ενεργού ροφητή λόγω **πυροσυσσωμάτωσης των κόκκων του CaO** μετά από διαδοχικούς κύκλους προσρόφησης/ αναγέννησης. Ένας τρόπος αντιμετώπισης αυτού του προβλήματος είναι η προσθήκη μετάλλων σταθεροποιητών, όπως το Zr, με στόχο την αύξηση της σταθερότητας του ενεργού ροφητή.

Παρακάτω φαίνεται η διαδικασία ανθρακοποίησης και απανθράκωσης του CaO, με εμφανή το αποτέλεσμα της υποβάθμισης του ροφητή μετά από πυροσυσσωμάτωση των κόκκων CaO.



# Χημειορόφηση CO<sub>2</sub> σε ενδιάμεση θερμοκρασία: Na-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

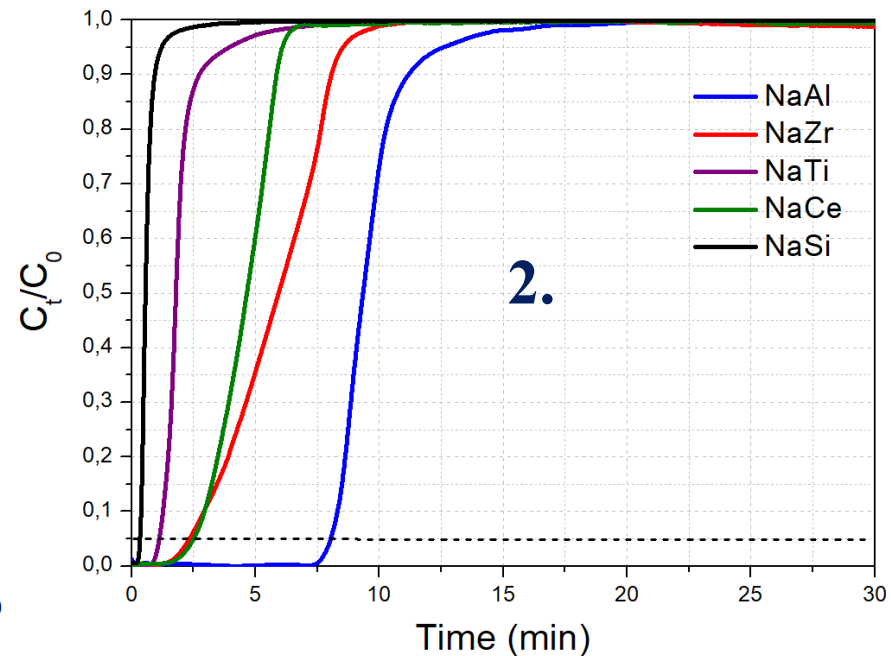
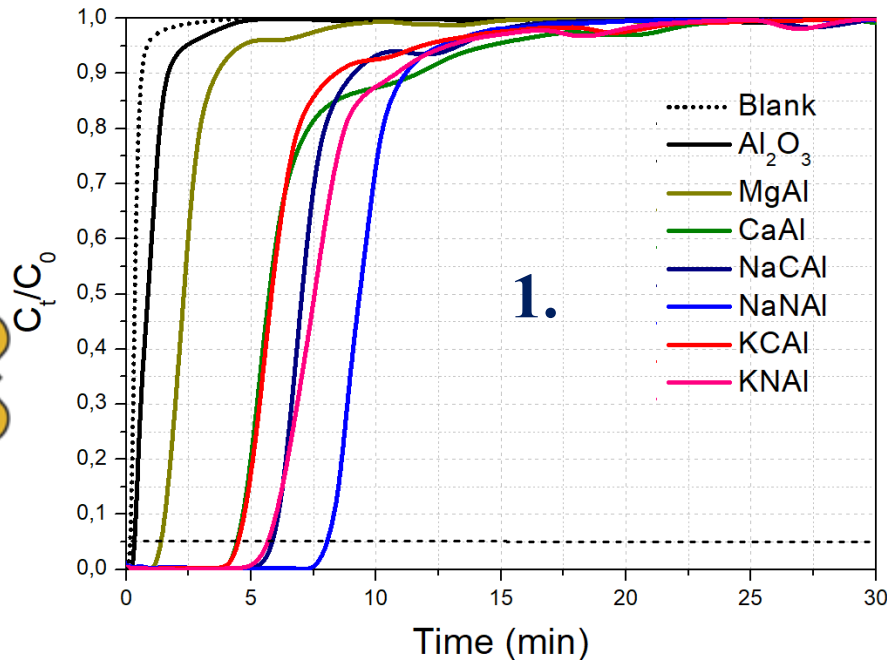
- Αλκάλια και αλκαλικές γαίες είναι αρκετά ενεργά ως προς την προσρόφηση του όξινου μορίου του CO<sub>2</sub>.
- Τυπικά, **ενεργές φάσεις αλκαλίων και αλκαλικών γαιών** (π.χ. CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) μπορούν να υποστηριχθούν σε **υποστρώματα υψηλής ειδικής επιφάνειας** (π.χ. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και να προσροφήσουν CO<sub>2</sub> σε ενδιάμεση θερμοκρασία (π.χ. 300 °C) που δεν μπορεί εύκολα να πραγματοποιηθεί με άλλα υλικά.
- Τα υλικά αυτά μπορούν επίσης να συνδυαστούν με μία καταλυτικά ενεργή φάση και να εφαρμοστούν σε **ροφητικά ενισχυμένες αντιδράσεις** (π.χ. ροφητικά ενισχυμένη αντίδραση μετατόπισης ύδατος), αλλά και ως **διλειτουργικά υλικά** (π.χ. στη συνδυασμένη ρόφηση και μεθανοποίηση του CO<sub>2</sub>).



# Χημειορόφηση CO<sub>2</sub> σε ενδιάμεση θερμοκρασία: Na-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Καμπύλες διέλευσης CO<sub>2</sub> με διαφορετικά υλικά στους 300 °C:

1. CaO, MgO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O υποστηριζόμενα σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
2. Na<sub>2</sub>O υποστηριζόμενο σε διάφορους φορείς Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>

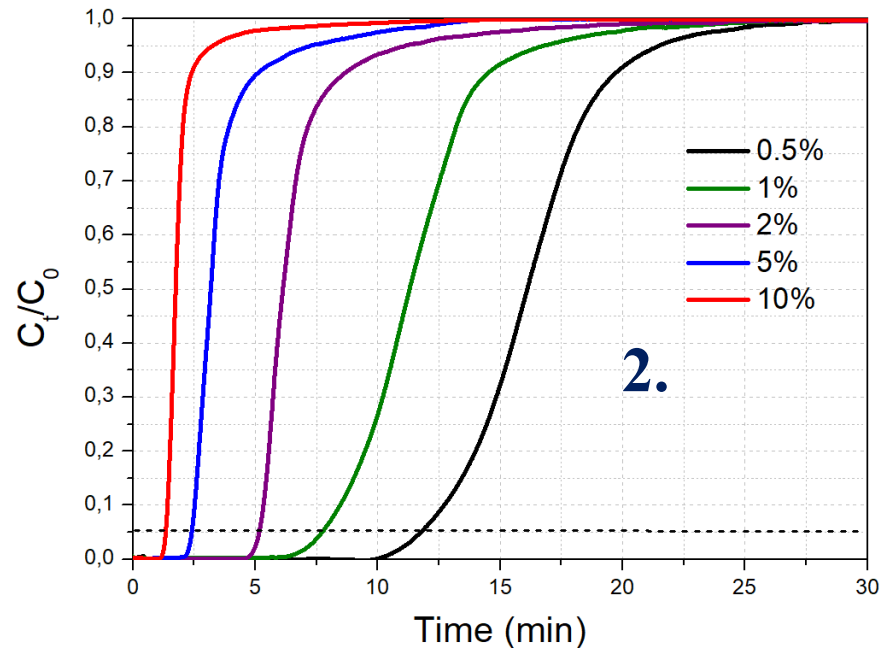
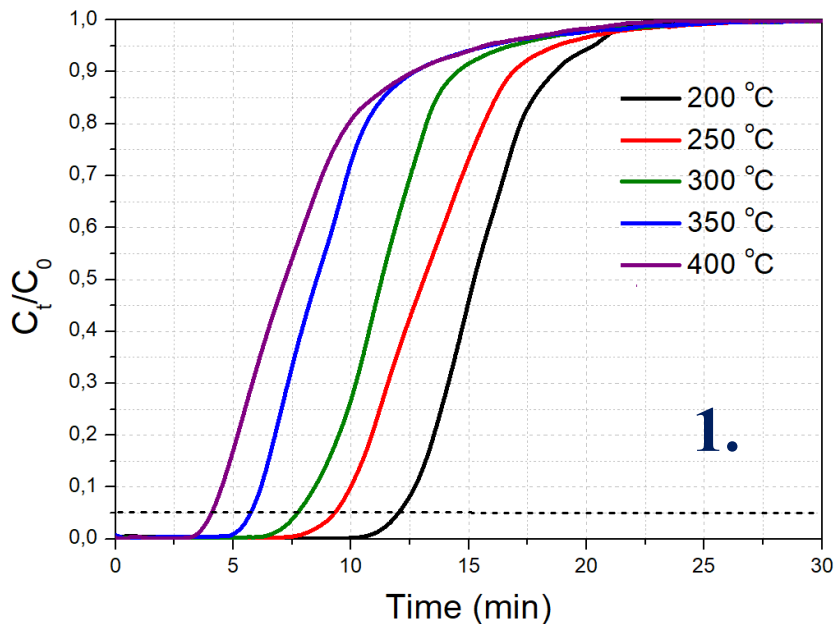




# Χημειορόφηση CO<sub>2</sub> σε ενδιάμεση θερμοκρασία: Na-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

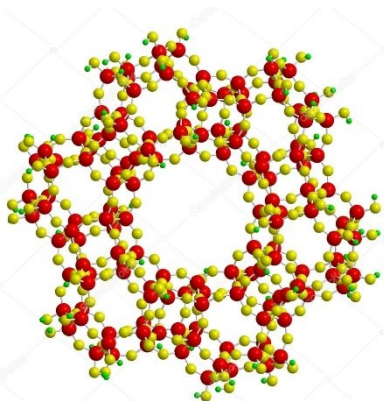
Καμπύλες διέλευσης CO<sub>2</sub> του υλικού Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

1. Σε διαφορετικές θερμοκρασίες με συγκέντρωση 1% CO<sub>2</sub>/Ar (vol%)
2. Στους 300 °C με διαφορετικές συγκεντρώσεις CO<sub>2</sub>/Ar



# Πειραματική διαδικασία προσρόφησης (H<sub>2</sub>S)

Στη συγκεκριμένη εργαστηριακή άσκηση, θα πραγματοποιηθεί προσρόφηση H<sub>2</sub>S με χρήση ενός εμπορικού μοριακού κοσκίνου (ζεόλιθος) με την κωδική ονομασία IMS (Industrial Molecular Sieve). Μερικές από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του προσροφητικού υλικού παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:



Typical structure



Ιδιότητα	Τιμή
Σημείο τήξης	<1600 °C
pH	8-11
Φαινόμενη πυκνότητα	700-750 kg·m <sup>-3</sup>
Πυκνότητα	1.363 g·dm <sup>-3</sup>
Σχήμα	σφαιρικό
Διάμετρος σφαίρας	0.9 mm
Διάμετρος πόρου	0.5 nm

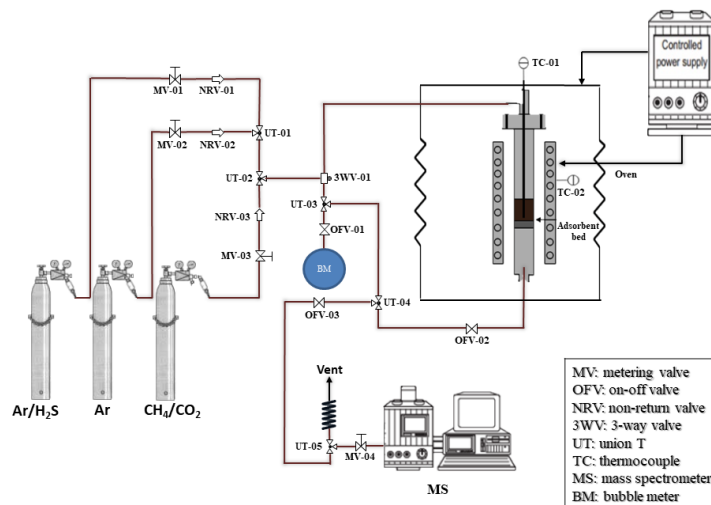


# Πειραματική διαδικασία προσρόφησης (H<sub>2</sub>S)

Τα πειράματα προσρόφησης για τη δέσμευση του H<sub>2</sub>S θα πραγματοποιηθούν σε υάλινο αντιδραστήρα σταθερής κλίνης (9 mm εσωτερική διάμετρος και 400 mm μήκος). Μια σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης που θα χρησιμοποιηθεί παρουσιάζεται στο παρακάτω Σχήμα.

Οι ροές των αερίων μετρούνται σχολαστικά με τη χρήση φυσαλιδομέτρου πριν από την έναρξη κάθε πειράματος. Διαφορετικές συγκεντρώσεις H<sub>2</sub>S (π.χ., 200, 1000, 2000, 3000, 4000, 6000, 8000 και 10000 ppm) μελετήθηκαν.

Η συγκέντρωση του H<sub>2</sub>S στην έξοδο της κλίνης μετριέται με φασματομέτρο μάζας (QMS 300 Prisma of Pfeiffer Group), το οποίο έχει τη δυνατότητα να παρέχει μια απευθείας και συνεχόμενη καταγραφή.





## Πειραματική διαδικασία προσρόφησης (H<sub>2</sub>S)

Πριν από τα πειράματα προσρόφησης, το μοριακό κόσκινο (0.7 g) προθερμαίνεται μέσα στον αντιδραστήρα στους 200 °C κάτω από συνεχή ροή Ar υψηλής καθαρότητας για δύο ώρες, για την απομάκρυνση τυχόν υγρασίας ή υπολειμμάτων που μπορεί να παρουσιάζονταν. Εν συνεχεία, ο αντιδραστήρας ψύχεται στην επιθυμητή θερμοκρασία (25 °C) στην οποία η προσρόφηση του H<sub>2</sub>S διεξάγεται σε πίεση 1 atm. Η συνολική ροή αερίου είναι σταθερή στα 100 mL·min<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> και η συνολική ροή 100 mL·min<sup>-1</sup>. Τα αρχικά πειράματα διεξάγονται σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Ο κύκλος τελειώνει όταν το σύστημα έρχεται σε ισορροπία και ο λόγος C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub> γίνεται ένα.

Η ποσότητα H<sub>2</sub>S (mg·g<sup>-1</sup>) υπολογίζεται από τις καμπύλες διέλευσης χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:

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

όπου t είναι ο χρόνος ρόφησης, F<sub>R</sub> είναι ο συνολικός ρυθμός ροής (mL·min<sup>-1</sup>), W<sub>sorbent</sub> είναι το βάρος του προσροφητή (g), M<sub>r</sub> είναι το μοριακό βάρος του H<sub>2</sub>S (g·mol<sup>-1</sup>), y<sub>in</sub> είναι το γραμμομοριακό κλάσμα H<sub>2</sub>S στην είσοδο και C<sub>0</sub> και C<sub>t</sub> είναι οι συγκεντρώσεις του H<sub>2</sub>S, στην είσοδο και την έξοδο, αντίστοιχα (R = 0.082 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, T = 298 K, P = 1 atm).



# Ασκήσεις προς επίλυση

## Άσκηση 1:

Υπολογίστε την προσροφητική ικανότητα του υλικού ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις εισόδου  $\text{H}_2\text{S}$ .

### *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 παράδειγμα 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 παρακάτω εξίσωσης. Για τον υπολογισμό του ολοκληρώματος προτείνεται η χρήση μαθηματικών υπολογιστικών προγραμμάτων όπως το origin, η python, το matlab, ή/και το excel.

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





## Ασκήσεις προς επίλυση

---

### Άσκηση 2:

Να παραστήσετε γραφικά τις καμπύλες διέλευσης για τις 3 διαφορετικές συγκεντρώσεις εισόδου όπου  $C_t/C_0$  (y-άξονας) και χρόνος προσρόφησης σε λεπτά [min] (x- άξονας).

### Άσκηση 3:

Πόσο της % αυξήθηκε η προσροφητική ικανότητα του υλικού μεταξύ των δύο ακραίων συγκεντρώσεων εισόδου του  $H_2S$  που επιλέξατε (π.χ. μεταξύ 2000 ppm και 8000 ppm).

---



## Ασκήσεις προς επίλυση

### Άσκηση 4:

Υπολογίστε το  $\Delta H^\circ$  και το  $\Delta S^\circ$  λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα με τη βοήθεια του διαγράμματος Van't Hoff (να παρασταθεί γραφικά). Σχολιάστε τα αποτελέσματα.

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

### Μεθοδολογία

Ελέγχεται η γραμμικότητα των αποτελεσμάτων με χρήση της εξίσωσης Van't Hoff 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	Θερμοκρασία σε Kelvin	$K_L$
Πείραμα Α	298.15	1.451
Πείραμα Β	308.15	1.404
Πείραμα Γ	323.15	1.350





## Ασκήσεις προς επίλυση

### Άσκηση 5:

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

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

### Μεθοδολογία

Ελέγχεται η γραμμικότητα των αποτελεσμάτων με χρήση της εξίσωσης Arrhenius. 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	$15.81 \cdot 10^{-3}$



Review

## Removal of Hydrogen Sulfide From Various Industrial Gases: A Review of The Most Promising Adsorbing Materials

Amvrosios G. Georgiadis, Nikolaos D. Charisiou and Maria A. Goula <sup>1,\*</sup>

Laboratory of Alternative Fuels and Environmental Catalysis (LAFEC), Department of Chemical Engineering, University of Western Macedonia, GR-50100 Koila, Greece; amvro23@gmail.com (A.G.G.); ncharisiou@uowm.gr (N.D.C.)

\* Correspondence: mgoula@uowm.gr; Tel.: +30-24610-68296

Received: 23 April 2020; Accepted: 6 May 2020; Published: 8 May 2020



**Abstract:** The separation of hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) from gas streams has significant economic and environmental repercussions for the oil and gas industries. The present work reviews H<sub>2</sub>S separation via nonreactive and reactive adsorption from various industrial gases, focusing on the most commonly used materials i.e., natural or synthetic zeolites, activated carbons, and metal oxides. In respect to cation-exchanged zeolites, attention should also be paid to parameters such as structural and performance regenerability, low adsorption temperatures, and thermal conductivities, in order to create more efficient materials in terms of H<sub>2</sub>S adsorption. Although in the literature it is reported that activated carbons can generally achieve higher adsorption capacities than zeolites and metal oxides, they exhibit poor regeneration potential. Future work should mainly focus on finding the optimum temperature, solvent concentration, and regeneration time in order to increase regeneration efficiency. Metal oxides have also been extensively used as adsorbents for hydrogen sulfide capture. Among these materials, ZnO and Cu-Zn-O have been studied the most, as they seem to offer improved H<sub>2</sub>S adsorption capacities. However, there is a clear lack of understanding in relation to the basic sulfidation mechanisms. The elucidation of these reaction mechanisms will be a toilsome but necessary undertaking in order to design materials with high regenerative capacity and structural reversibility.

**Keywords:** zeolites; activated carbons; metal oxides; adsorption; H<sub>2</sub>S

<https://doi.org/10.3390/catal10050521>

Review

## Hydrogen Sulfide (H<sub>2</sub>S) Removal via MOFs

Amvrosios G. Georgiadis <sup>1</sup>, Nikolaos Charisiou <sup>1</sup>, Ioannis V. Yentekakis <sup>2</sup> and Maria A. Goula <sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Laboratory of Alternative Fuels and Environmental Catalysis (LAFEC), Department of Chemical Engineering, University of Western Macedonia, GR-50100 Koila, Greece; amvro23@gmail.com (A.G.G.); ncharisiou@uowm.gr (N.C.)

<sup>2</sup> Laboratory of Physical Chemistry & Chemical Processes, School of Environmental Engineering, Technical University of Crete, GR-73100 Chania, Greece; yentek@isc.tuc.gr

\* Correspondence: mgoula@uowm.gr; Tel.: +30-246-1068-296

Received: 7 July 2020; Accepted: 13 August 2020; Published: 17 August 2020



**Abstract:** The removal of the environmentally toxic and corrosive hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) from gas streams with varying overall pressure and H<sub>2</sub>S concentration is a long-standing challenge faced by the oil and gas industries. The present work focuses on H<sub>2</sub>S capture using a relatively new type of material, namely metal-organic frameworks (MOFs), in an effort to shed light on their potential as adsorbents in the field of gas storage and separation. MOFs hold great promise as they make possible the design of structures from organic and inorganic units, but also as they have provided an answer to a long-term challenging objective, i.e., how to design extended structures of materials. Moreover, in designing MOFs, one may functionalize the organic units and thus, in essence, create pores with different functionalities, and also to expand the pores in order to increase pore openings. The work presented herein provides a detailed discussion, by thoroughly combining the existing literature on new developments in MOFs for H<sub>2</sub>S removal, and tries to provide insight into new areas for further research.

**Keywords:** H<sub>2</sub>S removal; MOFs; gas separation; isorectical principle; host-guest interactions

<https://doi.org/10.3390/ma13163640>

# PUBLICATIONS



<http://pubs.acs.org/journal/acsodf>

Article


## Adsorption of Hydrogen Sulfide at Low Temperatures Using an Industrial Molecular Sieve: An Experimental and Theoretical Study


Amvrosios G. Georgiadis, Nikolaos D. Charisiou, Safa Gaber, Kyriaki Polychronopoulou, Ioannis V. Yentekakis, and Maria A. Goula\*

 Cite This: ACS Omega 2021, 6, 14774–14787

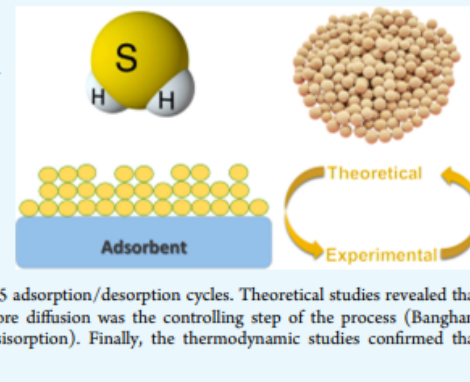
 Read Online

ACCESS |

 Metrics & More

 Article Recommendations

**ABSTRACT:** In the work presented herein, a joint experimental and theoretical approach has been carried out to obtain an insight into the desulfurization performance of an industrial molecular sieve (IMS), resembling a zeolitic structure with a morphology of cubic crystallites and a high surface area of 590 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, with a view to removing H<sub>2</sub>S from biogas. The impact of temperature, H<sub>2</sub>S inlet concentration, gas matrix, and regeneration cycles on the desulfurization performance of the IMS was thoroughly probed. The adsorption equilibrium, sorption kinetics, and thermodynamics were also examined. Experimental results showed that the relationship between H<sub>2</sub>S uptake and temperature increase was inversely proportional. Higher H<sub>2</sub>S initial concentrations led to lower breakpoints. The presence of CO<sub>2</sub> negatively affected the desulfurization performance. The IMS was fully regenerated after 15 adsorption/desorption cycles. Theoretical studies revealed that the Langmuir isotherm better described the sorption behavior, pore diffusion was the controlling step of the process (Bangham model), and that the activation energy was 42.7 kJ mol<sup>-1</sup> (physisorption). Finally, the thermodynamic studies confirmed that physisorption predominated.



<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c06157>

Article

## CO<sub>2</sub> Physisorption over an Industrial Molecular Sieve Zeolite: An Experimental and Theoretical Approach

Anastasios I. Tsiotsias <sup>†</sup>, Amvrosios G. Georgiadis <sup>†</sup>, Nikolaos D. Charisiou <sup>‡</sup> and Maria A. Goula <sup>†\*</sup>

Laboratory of Alternative Fuels and Environmental Catalysis (LAFEC), Department of Chemical Engineering, University of Western Macedonia, GR-50100 Kozani, Greece

\* Correspondence: mgoula@uowm.gr; Tel: +30-461-056-651

<sup>†</sup> These authors contributed equally to this work.

**Abstract:** The present work studies the adsorption of CO<sub>2</sub> using a zeolitic industrial molecular sieve (IMS) with a high surface area. The effect of the CO<sub>2</sub> feed concentration and the adsorption temperature in conjunction with multiple adsorption–desorption cycles was experimentally investigated. To assess the validity of the experimental results, theoretical calculations based on well-established equations were employed and the values of equilibrium, kinetic, and thermodynamic parameters are presented. Three additional column kinetic models were applied to the data obtained experimentally, in order to predict the breakthrough curves and thus facilitate process design. Results showed a negative correlation between temperature and adsorption capacity, indicating that physical adsorption takes place. Theoretical calculations revealed that the Langmuir isotherm, the Bangham kinetic model (i.e., pore diffusion is the rate-determining step), and the Thomas and Yoon–Nelson models were suitable to describe the CO<sub>2</sub> adsorption process by the IMS. The IMS adsorbent material maintained its high CO<sub>2</sub> adsorption capacity (>200 mg g<sup>-1</sup>) after multiple adsorption–desorption cycles, showing excellent regenerability and requiring only a mild desorption treatment (200 °C for 15 min) for regeneration.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> capture; industrial zeolite; breakthrough curves; adsorption isotherm; process modelling



<https://doi.org/10.3390/ma16206656>

## 1 Midtemperature CO<sub>2</sub> Adsorption over Different Alkaline Sorbents 2 Dispersed over Mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

3 Anastasios I. Tsiotsias, Amvrosios G. Georgiadis, Nikolaos D. Charisiou, Aseel G. S. Hussien,  
4 Aasif A. Dabbawala, Kyriaki Polychronopoulou, and Maria A. Goula\*



Cite This: <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c07204>



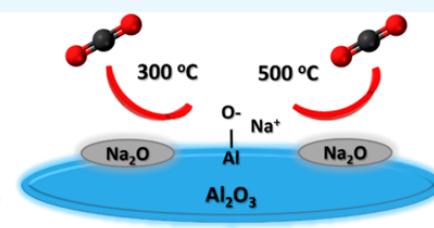
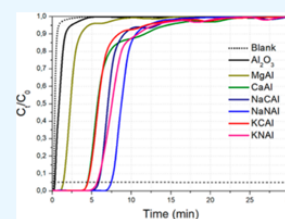
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information



5 **ABSTRACT:** CO<sub>2</sub> adsorbents comprising various alkaline sorption active phases supported on mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were prepared.  
6 The materials were tested regarding their CO<sub>2</sub> adsorption behavior in the midtemperature range, i.e., around 300 °C, as well as  
7 characterized via XRD, N<sub>2</sub> physisorption, CO<sub>2</sub>-TPD, and TEM. It was found that the Na<sub>2</sub>O sorption active phase supported on  
8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (originated following NaNO<sub>3</sub> impregnation) led to the highest CO<sub>2</sub> adsorption capacity due to the presence of CO<sub>2</sub>-philic  
9 interfacial Al–O<sup>-</sup>–Na<sup>+</sup> sites, and the optimum active phase load was shown to be 12 wt % (0.22 Na/Al molar ratio). Additional  
10 adsorbents were prepared by dispersing Na<sub>2</sub>O over different metal oxide supports (ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub>), showing an  
11 inferior performance than that of Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The kinetics and thermodynamics of CO<sub>2</sub> adsorption were also investigated at  
12 various temperatures, showing that CO<sub>2</sub> adsorption over the best-performing Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> material is exothermic and follows the  
13 Avrami model, while tests under varying CO<sub>2</sub> partial pressures revealed that the Langmuir isotherm best fits the adsorption data.  
14 Lastly, Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was tested under multiple CO<sub>2</sub> adsorption–desorption cycles at 300 and 500 °C, respectively. The material was  
15 found to maintain its CO<sub>2</sub> adsorption capacity with no detrimental effects on its nanostructure, porosity, and surface basic sites,  
16 thereby rendering it suitable as a reversible CO<sub>2</sub> chemisorbent or as a support for the preparation of dual-function materials.

In Press