

Άσκηση 13. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΣΕ ΚΛΙΝΗ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΣΤΕΡΕΟΥ

1.Σκοπός

Σκοπός της άσκησης αυτής είναι: (i) Ο ποσοτικός προσδιορισμός της προσρόφησης ατμών οργανικών μορίων (υδρογονανθράκων) από ρεύμα αέρα σε κλίνη ενεργού άνθρακα ως συνάρτηση του χρόνου, (ii) Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων με κατάλληλες κινητικές σχέσεις και ο υπολογισμός των αντίστοιχων σταθερών, (iii) Η ποσοτική μέτρηση της εκρόφησης των ίδιων οργανικών μορίων (υδρογονανθράκων) από τον άνθρακα και (iv) Η συσχέτιση των αποτελεσμάτων με τις επιφανειακές ιδιότητες του προσροφητικού.

2.Εισαγωγή στην προσρόφηση σε μόνιμες κλίνες προσροφητικού

Σε χημικές βιομηχανίες, σε διάφορα χημικά εργαστήρια που χρησιμοποιούνται μέθοδοι αέριας χρωματογραφίας και σε υπερ-καθαρούς θαλάμους που χρησιμοποιούνται στην φαρμακευτική βιομηχανία και στη βιομηχανία παρασκευής ημιαγωγών είναι συχνά απαραίτητο να απομακρυνθούν από τον αέρα ανεπιθύμητες προσμίξεις που προκαλούν προβλήματα στη παραγωγή ή στην υγεία. Σε τέτοιες περιπτώσεις η **προσρόφηση σε μόνιμη κλίνη προσροφητικού** είναι η οικονομικότερη και συχνότερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος όχι μόνο για την απομάκρυνση κάποιου συστατικού που υπάρχει στον αέρα αλλά και για τον διαχωρισμό δύο ή περισσότερων συστατικών A, B, Κατά την διαδικασία αυτή το μίγμα ρευστών (A + B + ...) διέρχεται δια μέσου μιας μόνιμης κλίνης

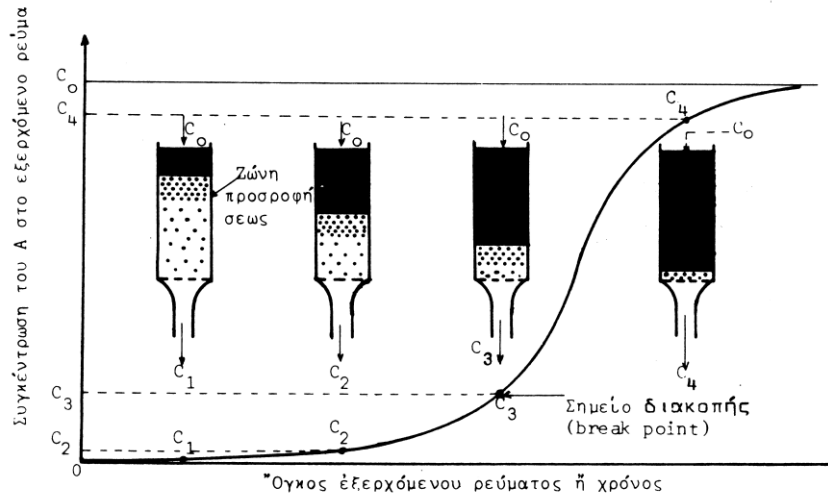
προσροφητικού S. Με πάροδο του χρόνου η ποσότητα του προσροφούμενου στο προσροφητικό αυξάνεται έως κάποιο σημείο κορεσμού, οπότε η κλίνη πρέπει να αντικατασταθεί ή να καθαρισθεί και η διεργασία να επαναληφθεί από τη αρχή. Τυπικές τέτοιες κλίνες καθαρισμού είναι τα διάφορα φίλτρα που εφαρμόζονται σε βιομηχανικές φιάλες αέριων αέριας χρωματογραφίας όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.



Σχήμα 1. Φίλτρα που χρησιμοποιούνται σε φιάλες αέριων αέριας χρωματογραφίας.

Άσκηση 1. Οι διεργασίες καθαρισμού αερίων χρωματογραφίας από ανεπιθύμητες προσμίξεις είναι ενίοτε εξαιρετικά απαιτητικές. Σε μια τέτοια περίπτωση απαιτείται η μείωση της υγρασίας από 1ppm σε 10ppb υπό ροή 1lit/min για δώρες /ημέρα επί ένα έτος χωρίς να παρατηρηθεί αύξηση της επιμόλυνσης. Ένα ζεόλιθος, τοποθετημένος σε ένα φίλτρο όπως στο Σχήμα 1, συγκρατεί 10mg ύδατος/gr. Ποιά ποσότητα ζεόλιθου πρέπει να περιέχει το φίλτρο;

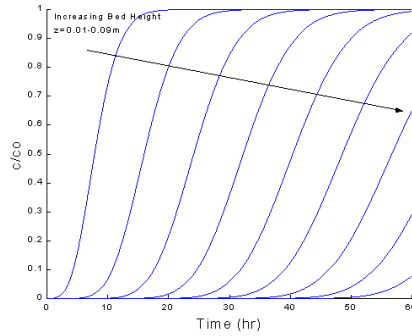
Στο Σχήμα 2 φαίνεται η εξέλιξη και οι συνθήκες που επικρατούν σε μια τέτοια διεργασία. Μίγμα ρευστών, με αρχική συγκέντρωση C_0 του A, τροφοδοτείται στη σταθερή κλίνη του προσροφητικού S. Πρωταρχική σημασία έχει η γνώση της **καμπύλης ή του κύματος της προσρόφησης**, δηλαδή της συγκέντρωσης του A στο εξερχόμενο από την συσκευή ρεύμα ως συνάρτηση είτε του όγκου του ρεύματος είτε του χρόνου της διεργασίας. Παρατηρείται ότι η ζώνη προσρόφησης κινείται συνεχώς προς τα κάτω, καθώς η ζώνη του στερεού προσροφητικού πάνω από αυτήν κορέννυται με το προσροφούμενο A. Όταν η ζώνη προσρόφησης πλησιάσει τον πυθμένα της κλίνης τότε η συγκέντρωση του εξερχόμενου από τη στήλη ρεύματος θα λάβει μια τιμή C_3 που δεν είναι πλέον αμελητέα και καλείται **μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση**.



Σχήμα 2. Το κύμα προσρόφησης, ή αλλιώς καμπύλη διέλευσης, κατά την προσρόφηση σε μόνιμη κλίνη προσροφητικού.

Στο σημείο αυτό C_3 , που καλείται **σημείο διακοπής** (break point), πρέπει να διακοπεί η λειτουργία της κλίνης, γιατί πέρα από αυτό η συγκέντρωση C του A στο εξερχόμενο ρεύμα αυξάνεται απότομα (καμπύλη C_3C_4 - **καμπύλη διέλευσης** - **breakthrough**). Στο σημείο 4, μάλιστα, η ζώνη προσρόφησης έχει φθάσει στον πυθμένα και η συγκέντρωση του ρεύματος C_4 ισούται πρακτικά με την αρχική C_0 . Έχουμε δηλαδή κορεσμό της κλίνης και η συνέχιση της διεργασίας δεν θα είχε καμιά πρακτική σημασία, αφού αμελητέες πλέον ποσότητες του A θα προσροφούνταν, λόγω επιτεύξεως ισορροπίας μεταξύ της τροφοδοσίας και του προσροφητικού.

Οι μορφή των καμπυλών του Σχήματος 2 διαφέρει από σύστημα σε σύστημα. Εξαρτώνται δε αυτές από πολλούς παράγοντες, όπως την αρχική συγκέντρωση C_0 , την θερμοκρασία, το ύψος της κλίνης Z , τον χρόνο που απαιτείται για να επιτευχθεί η ισορροπία προσρόφησης, τον ρυθμό μεταφοράς μάζας, την ταχύτητα διελεύσεως του ρευστού, την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων της κλίνης (προσροφητικού), τις συνθήκες διεξαγωγής της διεργασίας (ισόθερμες, αδιαβατικές), κ.ά. Στο Σχήμα 3 φαίνεται πως μεταβάλλεται η καμπύλη διέλευσης όταν αυξάνεται στο ύψος της κλίνης. Η αύξηση της κλίσης οφείλεται στην αυξημένη αξονική διάχυση του προσροφούμενου κατά μήκος της συνεχώς αυξανόμενης πορείας της ροής αυτού. Για κάθε δεδομένο σύστημα $A - S$ οι καμπύλες διελεύσεως προσδιορίζονται **πειραματικά**. Η γνώση των καμπυλών διελεύσεως υπό μορφή της συνάρτησης $(\text{Μάζα } A / \text{Μάζα } S) = f(t)$ είναι απαραίτητη για το σχεδιασμό μόνιμων κλινών προσρόφησης.



Σχήμα 3. Μεταβολή της καμπύλης διέλευσης με αύξηση του ύψους της κλίνης.

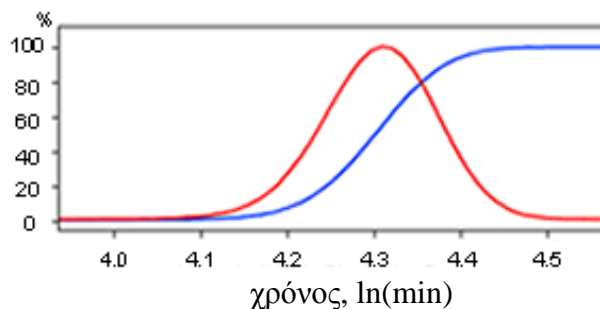
Οι μόνιμες κλίνες χρησιμοποιούνται συνήθως για την ανάκτηση ατμών οργανικών ουσιών (C_2H_5OH , ακετόνης, CS_2 , C_6H_6 κλπ) από τα μίγματα αυτών με τον αέρα, για την ξήρανση διαφόρων αερίων από την περιεχόμενη υγρασία, και τον αποχρωματισμό διαφόρων ουσιών όπως των ελαίων και της ζάχαρης .

Τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται σε στήλες προσρόφησης περιέχουν ανάλογα με την περίπτωση ενεργό άνθρακα, σίλικα, αλουμίνα, μοριακά κόσκινα (ζεολίθους) και clays (πηλοί). Το **προσροφητικό καλείται και φίλτρο**.

Μετά την προσρόφηση, ακολουθεί η εκρόφηση με θέρμανση με κάποιο ρευστό –υγρό ή αέριο κατά περίπτωση. Για τον σκοπό αυτό σε συστήματα συνεχούς λειτουργίας συχνά χρησιμοποιούνται δύο κλίνες σε εναλλασσόμενο ρόλο, μία για την προσρόφηση και μία για την αναγέννηση του προσροφητικού.

Εάν η εκρόφηση της προσροφημένης Α γίνει με κάποιο διαλύτη (elutant), τότε η διεργασία καλείται έκπλυση ή έκλουση (elution). Οι καμπύλες διέλευσης του Σχήματος 3 δίδουν την **αθροιστική κατανομή** του αρχικά προσροφηθέντος και στην συνέχεια εκλουόμενου Α από την κλίνη.

Η **διαφορικές κατανομές** της συγκέντρωσης του Α στην έξοδο της στήλης λέγονται **καμπύλες εκρόφησης** και έχουν γενικά την μορφή που φαίνεται στο Σχήμα 4. Το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη εκρόφησης αντιπροσωπεύει την συνολική ποσότητα του Α που εκροφήθηκε.



Σχήμα 4 Αθροιστική (μπλέ) και διαφορική (κόκκινη) καμπύλη εκρόφησης από μόνιμη κλίνη.

Άσκηση 2. Για τις (αθροιστικές) καμπύλης διέλευσης του Σχήματος 3 να σχεδιάσετε τις αντίστοιχες διαφορικές καμπύλες

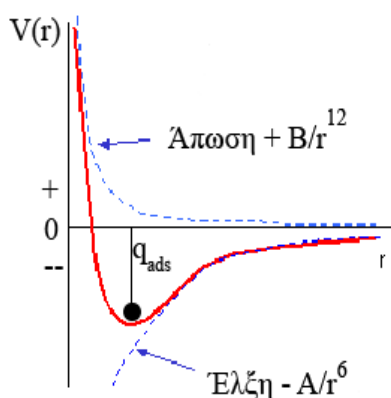
3. Φυσική και χημική προσρόφηση και θερμότητα προσρόφησης.

Η δέσμευση των μορίων σε στερεές επιφάνειες μπορεί να οφείλεται σε φυσικές ή χημικές δυνάμεις, οπότε μιλάμε για *φυσική ή χημική προσρόφηση* αντίστοιχα.

Συγκεκριμένα όταν ένα μόριο από την υγρή ή την αέρια φάση πλησιάσει σε μια δραστική θέση της επιφάνειας, τότε είναι δυνατόν να προσροφηθεί σε αυτήν σύμφωνα με το δυναμικό Lennard –Jones (Σχήμα 5) το οποίο δίδεται από την σχέση (1)

$$V(r) = -A/r^6 + B/r^{12} \quad (1)$$

Η σχέση (1) εκφράζει την ενέργεια $V(r)$ του συστήματος προσροφούμενο-προσροφητικό ως συνάρτηση της απόστασης r μεταξύ αυτών. Το δυναμικό L–J είναι το άθροισμα δύο επί



Σχήμα 5. Το δυναμικό αλληλεπίδρασης Lennard –Jones $V(r)=f(r)$. Το συνολικό δυναμικό (μαύρη γραμμή) αποτελεί την συνισταμένη των δύο δυναμικών έλξης ($-A/r^6$) και απώθησης ($+B/r^{12}$). Το προσροφούμενο μόριο (●) ισορροπεί στο ελάχιστο του δυναμικού.

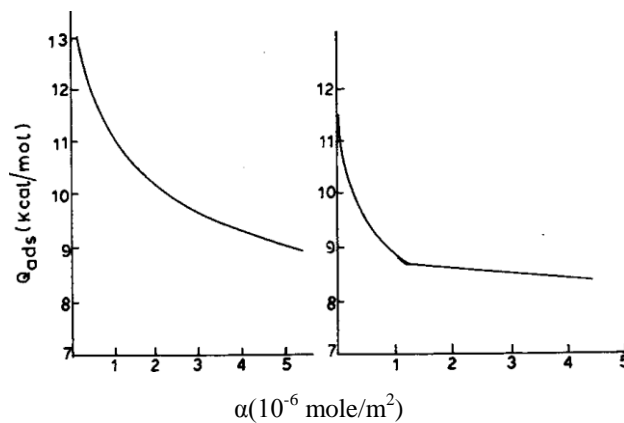
μέρους δυναμικών, ενός δυναμικού έλξης [$-A/r^6$] που οφείλεται σε δυνάμεις Van der Waals και ενός δυναμικού απώθησης [$+B/r^{12}$] που οφείλεται στην απαγορευτική αρχή του Pauli. Το προσροφούμενο μόριο καθώς πλησιάζει στην επιφάνεια ισορροπεί σε απόσταση μερικών Å από αυτήν που καθορίζεται από το ελάχιστο σημείο της καμπύλης του δυναμικού. Η απόσταση από τον οριζόντιο άξονα αντιστοιχεί στην ισχύ της προσρόφησης που εκφράζεται από την *ενθαλπία ή θερμότητα προσρόφησης* ($-\Delta H_{ads}$) = q_{ads} .

Στη *φυσική προσρόφηση* οι δεσμοί που δημιουργούνται μεταξύ του στερεού και των προσροφούμενων μορίων οφείλονται σε δυνάμεις Van der Waals και είναι ασθενείς δεσμοί της τάξεως 20-50kJ/mole. Αντίθετα, στη *χημική προσρόφηση* (ή χημειορόφηση)

οι δεσμοί που δημιουργούνται μεταξύ των προσροφούμενων μορίων και της επιφάνειας είναι ισχυροί χημικοί δεσμοί της τάξεως των 200-400kJ/mole. Στην περίπτωση αυτή, η απόσταση ισορροπίας αντιστοιχεί στο μήκος του χημικού δεσμού γύρω στα 1-2 Å.

Άσκηση 3. Να βρείτε στην κατάλληλη βιβλιογραφία τις διαφορές που υπάρχουν μεταξύ της φυσικής και της χημικής προσρόφησης

Η προσρόφηση είναι εξώθερμο φαινόμενο και έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ποσού θερμότητας q_{ads} , Η θερμότητα προσρόφησης στην αρχή της διαδικασίας, δηλαδή σε μικρή κάλυψη θ ($0 < \theta < 1$) της επιφάνειας του προσροφητικού από το προσροφούμενο, είναι μεγάλη και μειώνεται με την αύξηση της κάλυψης. Στο Σχήμα 6 δίδεται η μεταβολή της θερμότητας προσρόφησης ως συνάρτηση της βαθμιαίας προόδου της προσρόφησης του βενζολίου και του εξανίου σε Silica gel.



Σχήμα 6. Μεταβολή της θερμότητας προσρόφησης Q_{ads} βενζολίου (αριστερά) και n- C_6H_{14} (δεξιά) ως συνάρτηση της ποσότητας των προσροφούμενων μορίων σε Silica gel.

Στον Πίνακα 1 δίνονται τυπικές πειραματικές τιμές για τις αρχικές θερμότητες προσρόφησης διαφόρων ουσιών σε άνθρακα, όταν δηλαδή $\theta \rightarrow 0$.

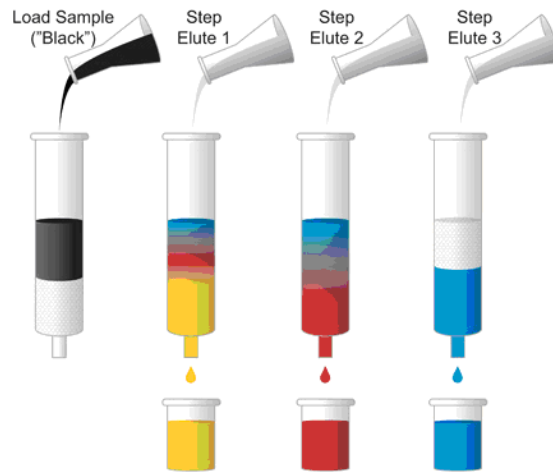
Πίνακας 1. Αρχικές θερμότητες προσρόφησης q_{ads} διαφόρων ουσιών σε άνθρακα

Προσροφούμενο	H ₂	N ₂	n-C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	n-C ₅ H ₁₂	n-C ₆ H ₁₄	n-C ₇ H ₁₆	n-C ₈ H ₁₈	Βενζόλιο	Τολουόλιο
Q_{ads} σε $\theta \rightarrow 0$ (kJ/mol)	4	10	25	32	42	60	68	75	45	53

Άσκηση 4. Να διερευνήσετε σε κατάλληλες βιβλιογραφικές πηγές την φυσική αιτία που οδηγεί σε μείωση της θερμότητας προσρόφησης Q_{ads} με την αύξηση της κάλυψης της επιφάνειας από το προσροφούμενο.

4. Χρωματογραφία: Η ισχύς προσρόφησης, ο μέσος χρόνος παραμονής και ο χρωματογραφικός διαχωρισμός.

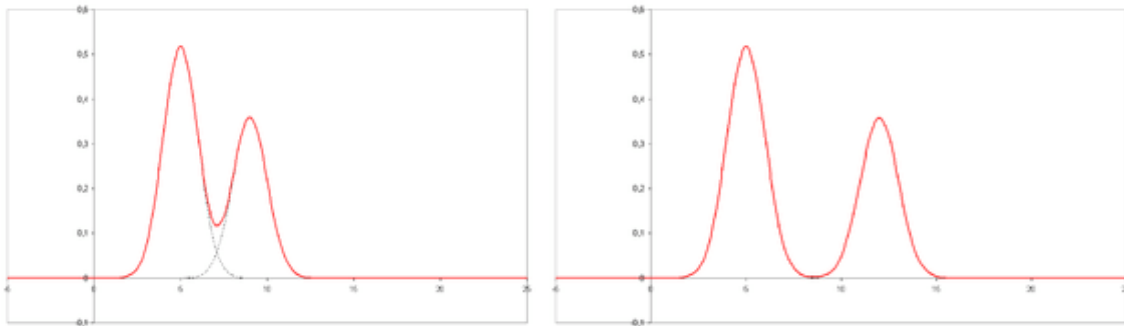
Κατά τη χρωματογραφία μια **μικρή ποσότητα διαλύματος**, που περιέχει δύο ή περισσότερες ουσίες $A + B + C + \dots$, από τις οποίες το A προσροφάται ισχυρότερα του B, το B ισχυρότερα του C κ.ο.κ., αναγκάζεται να διέλθει δια μέσου της κλίνης του προσροφητικού. Τότε τα συστατικά A, B, C, προσροφούνται στο επάνω τμήμα της κλίνης του προσροφητικού S όπως φαίνεται στο Σχήμα 7



Σχήμα 7. Τρεις διαφορετικές χρωστικές τροφίμων, μια κίτρινη (C), μια κόκκινη (B) και μια μπλε (A), διαχωρίζονται καθώς διέρχονται μέσω μιας στήλης που περιέχει ένα κατάλληλο προσροφητικό. Η κίτρινη ουσία, που προσροφάται ασθενέστερα εκλύεται πρώτη και η μπλέ ουσία, που προσροφάται ισχυρότερα από τις άλλες, εκλύεται τελευταία.

Στη συνέχεια, δια μέσου της κλίνης διαβιβάζεται ένας διαλύτης, ο οποίος θα προκαλέσει την βαθμιαία έκλυση/εκρόφιση. Επειδή το συστατικό C(κίτρινο) θα εκτοπίζεται ευκολότερα, και επομένως γρηγορότερα των B(κόκκινο) και A(μπλέ) ενώ το B θα εκτοπίζεται βραδύτερα από το C αλλά γρηγορότερα του A, θα παρατηρείται η εικόνα του Σχήματος 7 με αποτέλεσμα το διαχωρισμό των A, B, C,.... Ο διαχωρισμός αυτός θα είναι τόσο ευκολότερος, όσο στενότερες είναι οι ζώνες της προσρόφησης (ή της εκρόφισης) σε σύγκριση με το ύψος της κλίνης και όσο μεγαλύτερη είναι η επιλεκτικότητα του προσροφητικού. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται ευρύτατα σε όλα τα εργαστήρια για την

ανάλυση αερίων και υγρών μιγμάτων. Η συγκέντρωση των ουσιών A, B, C, ... στην έξοδο της στήλης προσρόφησης μετράται με κάποια κατάλληλη μέθοδο (οπτική απορρόφηση, ηλεκτρική αγωγιμότητα, μέτρηση μάζας, κλπ). Τα αποτελέσματα τέτοιων μετρήσεων ονομάζονται **χρωματογραφήματα και παριστάνουν την συγκέντρωση ως συνάρτηση του χρόνου** όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.



Σχήμα 8. Το χρωματογράφημα είναι το οπτικό αποτέλεσμα της χρωματογραφίας και παριστάνει την συγκέντρωση (κάθετος άξονας) ως συνάρτηση του χρόνου. Καθώς οι προσροφημένες ουσίες οδεύουν εκκλονόμενες προς την έξοδο (t_1 αριστερά < t_2 δεξιά) διαχωρίζονται συνεχώς περισσότερο. Στην έξοδο της στήλης η ποσότητα αυτών ανιχνεύεται και με κατάλληλο ανιχνευτή και καταγράφεται σε Η/Υ για περαιτέρω επεξεργασία.

Άσκηση 5. Η αρχή της χρωματογραφίας (chromatography- από τις ελληνικές λέξεις χρώμα και γράφω) ανάγεται στον βοτανολόγο Mikhail Tsvet ο οποίος την ανακάλυψε το 1901 στην προσπάθειά του να διαχωρίσει φυσικές χρωστικές όπως χλωροροφύλλη και καροτινοειδή. Χρησιμοποίησε μια στήλη με κιμωλία (ανθρακικό ασβέστιο) ως προσροφητικό και μίγματα πετρελαϊκού αιθέρα και αιθανόλης για την διαδικασία έκλυσης. Η πρωτοποριακή δουλειά του Tsvet (που το όνομά του στα ρωσικά σημαίνει χρώμα!) παρέμεινε στην αφάνεια για αρκετές δεκάδες χρόνια. Σήμερα υπάρχουν τουλάχιστον μια ντουζίνα χρωματογραφικές μέθοδοι. Να ανατρέξετε σε κατάλληλες πηγές και να γράψετε μια εργασία για την πρόοδο της χρωματογραφίας από τον Tsvet έως τις ημέρες μας.

Η διαφορετική **ισχύς της προσρόφησης** των διαφόρων μορίων σε στερεές επιφάνειες οφείλεται στην διαφορετική **ενθαλπία προσρόφησης**. Είναι δε μια από τις σημαντικότερες αιτίες που επιτρέπουν τον διαχωρισμό αυτών με μεθόδους υγρής ή αέριας χρωματογραφίας καθώς και στην εκχύλιση από στερεή φάση (Solid Phase Extraction-SPE).

Συγκεκριμένα τα προσροφημένα μόρια βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία με τα

διαλελυμένα μόρια στην ρευστή φάση και μετά κάποιο χρονικό διάστημα εκροφώνται και παρασύρονται από το ρευστό, δεσμεύονται σε μια νέα θέση προσρόφησης κοκ. Στην δε κενή θέση προσροφάται κάποιο άλλο μόριο από την ρευστή φάση το οποίο ακολουθεί την ίδια επαναλαμβανόμενη διαδικασία: Εκρόφηση → Μετακίνηση → Προσρόφηση → Παραμονή στην επιφάνεια → Εκρόφηση κοκ. Εάν η ρευστή φάση κινείται με μια ταχύτητα u (cm/sec), τότε στην μονάδα του χρόνου (sec) το μόριο θα προσροφάται σε κάποια νέα θέση που θα απέχει u (cm) από την αρχική θέση - εάν θεωρήσουμε ότι δεν υπάρχουν άλλου είδους εμπόδια κατά μήκος της διαδρομής. Ο μέσος χρόνος παραμονής τ που ένα προσροφημένο μόριο παραμένει στην θέση του πριν εκροφηθεί εξαρτάται από την ενθαλπία προσρόφησης σύμφωνα με την σχέση

$$\tau = \tau_0 \exp (q_{\text{ads}}/RT) \quad (2)$$

Η σταθερά τ_0 εξαρτάται από την συχνότητα δόνησης των μορίων και είναι περίπου 10^{-12} sec.

Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος $\sim 300\text{K}$, όπου $RT \approx 3$ kJ/mol, και για αυξημένες τιμές $q_{\text{ads}} > 70-80$ kJ/mol, ο μέσος χρόνος παραμονής των προσροφημένων μορίων φθάνει το 1 sec.

Ας θεωρήσουμε τώρα δύο μόρια A και B με μια σχετικά μικρή διαφορά στην θερμότητα προσρόφησης π. χ. $q_A = 15$ kJ/mol και $q_B = 10$ kJ/mol, τα οποία τοποθετούνται στην αρχή μιας στήλης που περιέχει ένα στερεό προσροφητικό υλικό. Ας θεωρήσουμε επίσης ότι μέσω της στήλης ρέει ένα ρευστό με ταχύτητα u (cm/sec), στο οποίο τα μόρια A και B είναι πλήρως διαλυτά. Τότε $\ln(\tau_A/\tau_B) = 1,5$. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος $RT \approx 2,5$ kJ/mol και $\tau_A = \tau_B \exp(1,5) = 4,5 \cdot \tau_B$. Επομένως το μόριο A θα παραμένει προσροφημένο 5 πλάσιο χρόνο σε σχέση με το μόριο B. Στο ίδιο χρονικό διάστημα το B θα απομακρύνεται σε 5 πλάσια απόσταση από την αρχή της στήλης σε σύγκριση με το A και αποτέλεσμα τον διαχωρισμό αυτών καθώς προχωρούν προς την έξοδο της στήλης. Φυσικά σε τέτοιες περιπτώσεις μεγάλη σημασία έχει το υγρό έκλουσης και η διαλυτότητα της εκλούμενης ουσίας σε αυτό.

5. Προσροφητικά υλικά.

Η προσρόφηση είναι επιφανειακό φαινόμενο, συνεπώς τα διάφορα προσροφητικά υλικά για να είναι ικανά να συγκρατούν μεγάλες ποσότητες προσροφούμενων πρέπει να διαθέτουν μεγάλη επιφάνεια.. Τα διάφορα προσροφητικά που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία και στα εργαστήρια διαθέτουν ειδικές επιφάνειες $300-1000\text{m}^2/\text{g}$, που οφείλονται όχι τόσο στην εξωτερική όσο στην *εσωτερική επιφάνεια* των πόρων που

υπάρχουν σε αυτά. Οι πόροι γενικά διακρίνονται ανάλογα με το άνοιγμα/διάμετρο D_p αυτών σε τρεις κατηγορίες.

-**Μακροπόρους** ($D_p > 50 \text{ nm}$)

-**Μεσοπόρους** ($50 > D_p > 2 \text{ nm}$)

-**Μικροπόρους** ($D_p < 2 \text{ nm}$).

Οι πόροι κοινών προσροφητικών υλικών όπως της **αλουμίνας** Al_2O_3 , της **σίλικας** SiO_2 και του **ενεργού άνθρακα C**, έχουν **τυχαία διευθέτηση** στον χώρο και προκύπτουν από μόρια H_2O , ή πτητικά οργανικά συστατικά στην περίπτωση του άνθρακα, τα οποία υπήρχαν στην ένυδρη αρχική δομή και τα οποία απομακρύνθηκαν με θέρμανση. Υπάρχουν όμως υλικά με **κανονική διευθέτηση των πόρων** στον χώρο, όπως οι **μικροπορώδεις ζεόλιθοι** και τα **μεσοπορώδη υλικά MCM**. Στους ζεόλιθους η μικροπορώδης πορώδης δομή οφείλεται σε αυτήν καθεαυτήν χημική σύσταση του μορίου. Αντίθετα στα υλικά MCM αυτή είναι αποτέλεσμα της μεθόδου παρασκευής αυτών. Στον Πίνακα 2 φαίνονται τα χαρακτηριστικά μερικών τυπικών στερεών που χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά.

Πίνακας 2. Ιδιότητες τυπικών πορώδων στερεών που χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά.

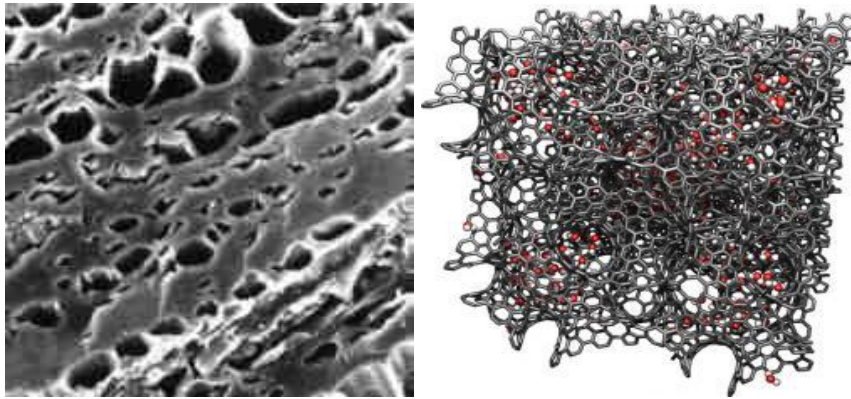
Προσροφητικό	Ειδική επιφάνεια $S_p(m^2/g)$	Μέση ακτίνα $r_p(nm)$	Είδος πορώδους
Ενεργός άνθρακας	500-3000	1-2	Τυχαίο μικρο-& μέσο-πορώδες
Σίλικα SiO_2	200-600	1.5-10	Τυχαίο μικρο-& μέσο-πορώδες
Αλουμίνα Al_2O_3	150-300	4- 5	Τυχαίο μικρο-& μέσο-πορώδες
Ζεόλιθοι	500-1000	0.5-1.5	Κανονικό μικροπορώδες
Υλικά MCM	1000-1500	2-5	Κανονικό μέσοπορώδες

*Άσκηση 6. Τα υλικά τύπου MCM ανακαλύφθηκαν το 1992 από μια ερευνητική ομάδα της εταιρείας Mobil (Mobil Composition of Matter). Τα πρώτα άρθρα στο θέμα αυτό είναι τα ακόλουθα (α) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. J. Am. Chem. Soc. **1992**, 114, 10834, (β) Monnier, A.; Schuth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. F. Science **1993**, 261, 1299.*

Να μελετήσετε τα άρθρα αυτά και να γράψετε μια εργασία 3-4 σελίδων για τον τρόπο σύνθεσης και τα χαρακτηριστικά τους.

6.Οι πολλαπλές και θαυμαστές δομές του άνθρακα

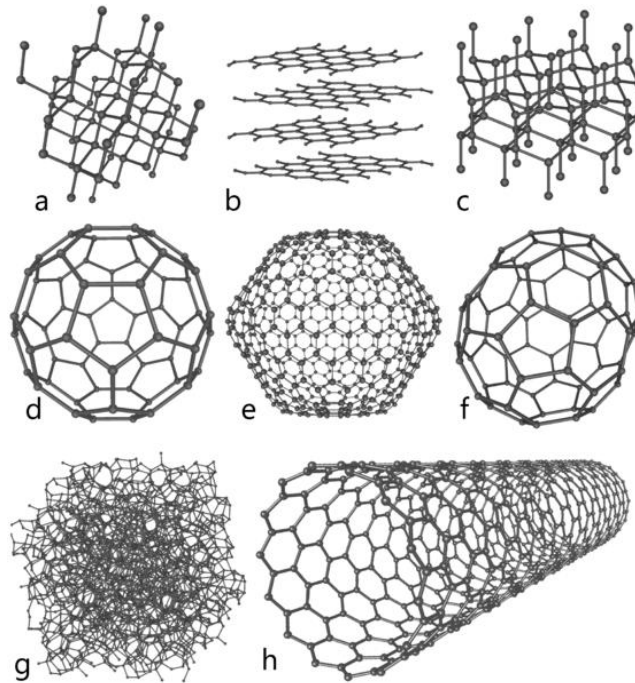
Ο άνθρακας είναι ίσως το αποτελεσματικότερο, το φθηνότερο και το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο προσροφητικό σε κλίνες καθαρισμού αερίων και υγρών. Στο Σχήμα 9 φαίνεται η πραγματική μικροδομή πορώδους άνθρακα που χρησιμεύει ως προσροφητικό καθώς και η προσομοίωση της δομής με σύγχρονες υπολογιστικές μεθόδους.



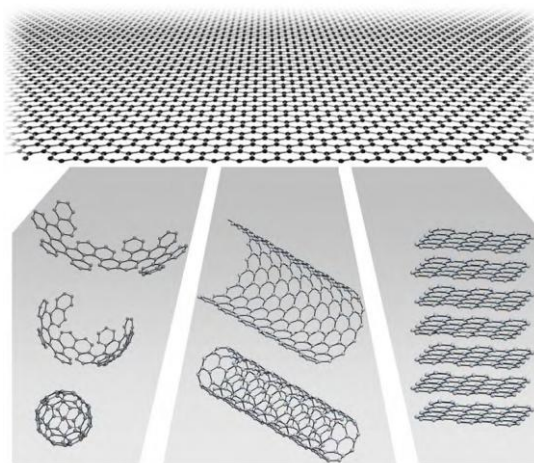
Σχήμα 9. Αριστερά - Ηλεκτρονική φωτογραφία πορώδους άνθρακα. Δεξιά- Προσομοίωση σε σύγχρονο υπερ-υπολογιστή της πορώδους δομής του άνθρακα σε μοριακό επίπεδο (προσέξτε τα εξάγωνα της δομής).

Στο Σχήμα 10 φαίνονται οι οκτώ αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα μερικές από τα οποίες – όπως τα *Φουλλερένια*, οι *Νανοσωλήνες άνθρακα μονού ή πολλαπλού τοιχώματος* και τα *Γραφένια* (βλέπε Σχήμα 11) εμφανίζουν εξαιρετικές προσροφητικές ιδιότητες.

Μια νέα δομή του άνθρακα , το *Γραφένιο*, ανακαλύφθηκε γύρω στο 2004-2005. Πρόκειται επίπεδα δισδιάστατα (2D) φύλλα άνθρακα όπως φαίνεται στο Σχήμα 11. Το Γραφένιο μπορεί να θεωρηθεί ως η μητρική μορφή άλλων οργανωμένων μορφών άνθρακα όπως τα Φουλλερένια (0D), οι μονοδιάστατοι Νανοσωλήνες άνθρακα (1D) και ο τρισδιάστατος Γραφίτης (3D).



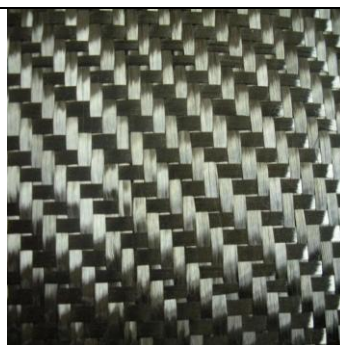
Σχήμα 10. Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα. (a) Διαμάντι (b) Γραφίτης (c) Λονσταλίτης (Lonsdaleite- μια εξαγωνική αλλοτροπική μορφή της δομής του διαμαντιού) (d) Φουλλερένιο- C_{60} (Buckminsterfullerene ή buckyball), (e) C_{540} , (f) C_{70} , (g) Άμορφος άνθρακας και (h) Νανοσωλήνας άνθρακα μονού τοιχώματος (single-walled carbon nanotube).



Σχήμα 11. Το Γραφένιο είναι μονοατομική δισδιάστατη (2D) μορφή του άνθρακα (επάνω). Θεωρείται ως η μητρική μορφή άλλων οργανωμένων μορφών άνθρακα με διαστάσεις 0, 1 και 3 όπως των μηδενικών διαστάσεων Φουλλερενίων (0D- αριστερά), των μονοδιάστατων Νανοσωλήνων άνθρακα (1D- κέντρο) και του τρισδιάστατου Γραφίτη (3D- δεξιά)

Άσκηση 7. Να μελετήσετε τα άρθρα «The Rise of Graphene» by A. K. Geim and K. S. Novoselov in *Nature Materials*, Vol. 6, pages 183–191; 2007 και «Carbon Wonderland” by A. K. Geim and P. Kim, in *Scientific American*, page 92, March 2008 και να συντάξετε μια εργασία 4-5 σελίδων για το θέμα αυτό

Άσκηση 8. Έχουν αναπτυχθεί υφάσματα από νήματα πορώδους άνθρακα, πολύ υψηλής επιφάνειας $1500-2000 \text{ m}^2/\text{g}$, που χρησιμοποιούνται – μεταξύ άλλων - για κατασκευή στρατιωτικών στολών προστασίας. Να γράψετε μια εργασία 2-3 σελίδων από κατάλληλες πηγές για τέτοια υφάσματα από άνθρακα

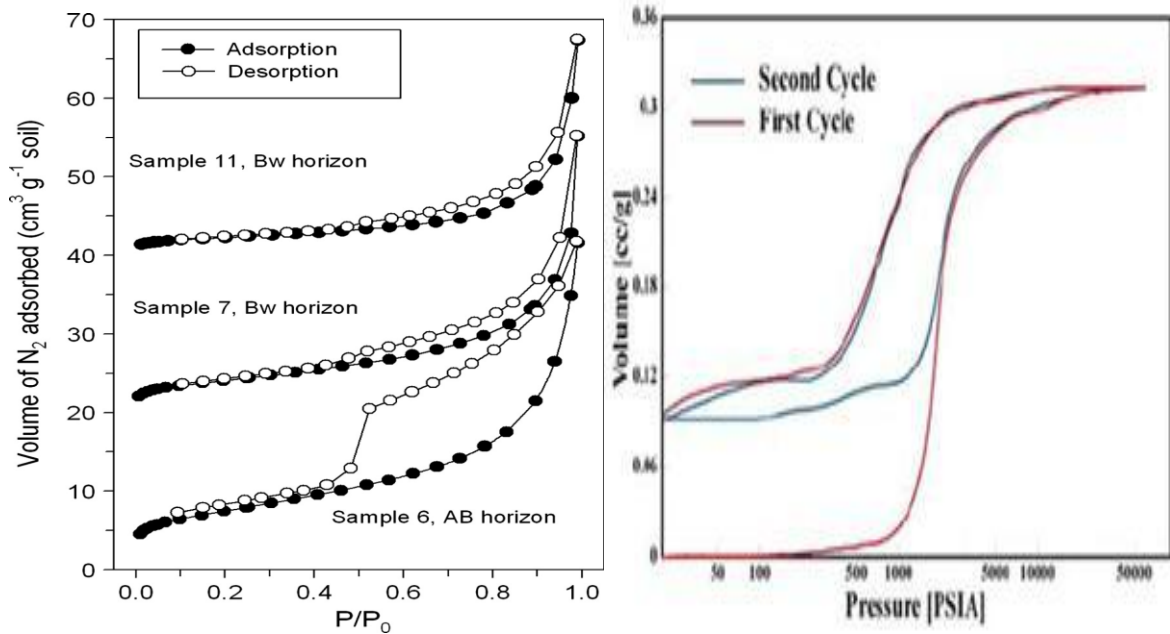


7. Η υστέρηση προσρόφησης -εκρόφησης

Πειραματικά παρατηρείται ότι κατά την διαδικασία εκρόφησης σε πορώδη στερεά εμφανίζονται **φαινόμενα υστέρησης** σε σύγκριση με την προσρόφηση. Δηλαδή σε μια ορισμένη πίεση P και θερμοκρασία T κάποια ποσότητα του προσροφούμενου παγιδεύεται στους πόρους του προσροφητικού και δεν μπορεί να επανακτηθεί. Σε μικροπορώδη και μεσοπορώδη στερεά τα φαινόμενα αυτά μελετώνται με προσρόφηση N_2 σε περιοχές πιέσεων $0 < P < 1 \text{ atm}$. Αντίθετα σε μακροπορώδη υλικά η μελέτη γίνεται με προσρόφηση Hg σε $1 < P < 300-400 \text{ atm}$.

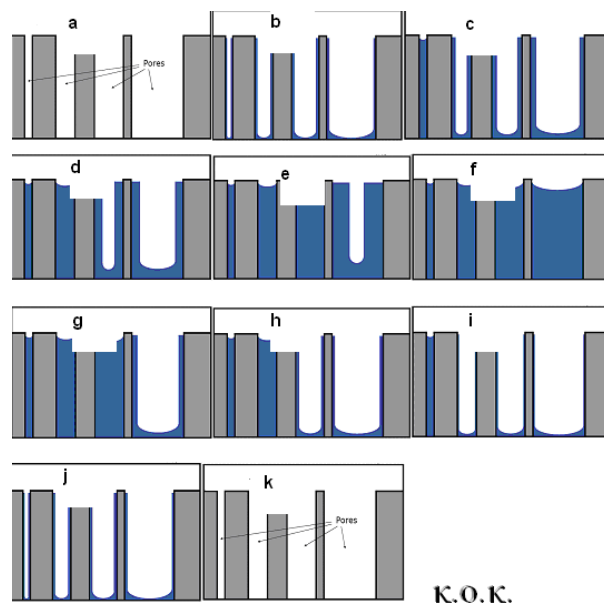
Η αδυναμία απόληψης κάποιου ρευστού που έχει παγιδευθεί μέσα στον λαβύρινθο των πόρων ενός στερεού έχει πολύ μεγάλη πρακτική και οικονομική σημασία: Φαντασθείτε το εν δυνάμει κέρδος από τις ποσότητες αργού πετρελαίου που υπάρχουν παγιδευμένες στο υπέδαφος ή τους εν δυνάμει κινδύνους που δημιουργεί η παγίδευση κάποιου μολυντή σε κάποια υπόγεια φυσικό απόθεμα/ορίζοντα νερού.

Στο Σχήμα 12 φαίνονται τυπικοί **βρόγχοι υστέρησης** για συστήματα N_2 -στερεού (αριστερά) και Hg -στερεού (δεξιά). Οι μορφή τέτοιων βρόγχων διαφέρει από σύστημα σε σύστημα και προσδιορίζεται πειραματικά σε συσκευές που **ποροσίμετρα αζώτου ή υδραργύρου**. Παρατηρούμε ότι στην πρώτη περίπτωση το προσροφημένο άζωτο μπορεί να παραληφθεί ποσοτικά με μείωση της πίεσης. Αντίθετα στην περίπτωση του Hg κάποια ποσότητα παγιδεύεται μόνιμα στο εσωτερικό των πόρων και για την παραλαβή του απαιτούνται ιδιαίτερες τεχνικές π.χ θέρμανση ή κάποια χημική μέθοδος



Σχήμα 12. Βρόγχοι υστέρησης για συστήματα N_2 -στερεού (αριστερά) και Hg-στερεού (δεξιά)

Στην περίπτωση *προσρόφησης-εκρόφησης σε απλούς ευθύγραμμους πόρους* το φαινόμενο αποδίδεται στο γεγονός ότι η προσρόφηση-συμπύκνωση προχωρεί ακτινικά στους πόρους ενώ η εκρόφηση-εξάτμιση αξονικά όπως φαίνεται στο Σχήμα 13. Παρατηρούμε ότι κατά την εκρόφηση μια ποσότητα του ρευστού παραμένει προσροφημένη στα παράπλευρα τοιχώματα.



Σχήμα 13. Η προσρόφηση-συμπύκνωση (a → b → c → d → e → f) προχωρεί ακτινικά στους πόρους ενώ η εκρόφηση-εξάτμιση (f → g → h → i → j → k = a) αξονικά .

Δεδομένου πάντως ότι οι πόροι σπανίως διαθέτουν τέτοια ιδανική γεωμετρία, έχουν αναπτυχθεί πολύ ακριβέστερες και πολυπλοκότερες προσεγγίσεις για την επεξήγηση των φαινομένων της υστέρησης.

8. Η εξάρτηση της μερικής πίεσης ατμών από την θερμοκρασία και η σχέση Antoine.

Κατά την διαδικασία της προσρόφησης από την αέρια φάση πολλές φορές είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε την μερική πίεση των ατμών του προσροφούμενου. Η πληροφορία αυτή μπορεί να προκύψει από την ημι-εμπειρική *σχέση Antoine* ως εξής: Η μεταβολή της σχετικής πίεσης (P/P_0) των ατμών διαφόρων ουσιών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας δίδεται από τη σχέση Clausius-Clapeyron

$$dP/dT = \Delta H / (T \cdot \Delta V) = \Delta H / [(RT^2/P) \cdot \Delta Z] \quad (3)$$

όπου Z -είναι ο συντελεστής συμπιεστότητας. Η σχέση αυτή κατόπιν ολοκλήρωσης, λογαρίθμησης και διαφορίσης δίνει:

$$d(\ln P)/d(1/T) = \Delta H / (R \cdot \Delta Z) \quad (4)$$

Θεωρώντας ότι $\Delta H / (R \cdot \Delta Z) = B$ (σταθ.) προκύπτει:

$$d \ln P = - d(1/T) \cdot B \quad (5)$$

και

$$\ln P = - (B/T) + A \quad (6)$$

όπου A -είναι η σταθερά ολοκλήρωσης. Η σχέση (6) ελαφρά τροποποιημένη υπό την μορφή:

$$\ln P = A - \frac{B}{T + C} \quad (7)$$

αντιστοιχεί στην λεγόμενη *σχέση Antoine* και δίνει με ικανοποιητική προσέγγιση την τάση ατμών διαφόρων ουσιών σε διάφορες θερμοκρασίες. Στον Πίνακα 3 δίνοντας τιμές των σταθερών A και B και C για διάφορες ουσίες με βάση τις οποίες είναι δυνατόν να υπολογισθεί η μερική πίεση P σε mmHg εάν η θερμοκρασία υπολογισθεί σε βαθμούς Kelvin.

Πίνακας 3. Σταθερές A, B και C της εξίσωσης Antoine για διάφορες ουσίες.

Ουσία	A	B	C	Όρια θερμοκρασίας (K) που ισχύει η σχέση Antoine
H ₂ O	18.3036	3816.44	-46.13	284-441
CHCl ₃	15.9732	2696.79	-46.16	260-370
CH ₃ OH	18.5875	3626.55	-34.29	257-364
C ₂ H ₅ OH	18.9119	3803.98	-41.68	270-369
n-C ₄ H ₉ OH	17.2160	3137.02	-94.43	288-404
n-C ₅ H ₁₂	15.8333	2477.07	-39.94	220-330
n-C ₆ H ₁₄	15.8366	2697.55	-48.78	370-245
n-C ₇ H ₁₆	15.8737	2911.32	-56.51	270-400
n-C ₈ H ₁₈	15.9426	3120.29	-63.63	292-425

Δυναμική της προσρόφησης

Η διαδικασία της προσρόφησης των μορίων κάποιου προσροφούμενου που υπάρχει σε ένα ρεύμα ρευστού που διέρχεται μέσω μιας κλίνης στερεού προσροφητικού δεν επέρχεται αυτόματα αλλά απαιτεί κάποιον χρόνο. Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι η όλη διαδικασία λαμβάνει χώρα σύμφωνα με τα ακόλουθα διαδοχικά βήματα.

- 1) **Φυσική μεταφορά (εξωτερική διάχυση)** του προσροφούμενου από το κυρίως ρεύμα του ρευστού (υγρού, αερίου), δια μέσου της περατωτικής στιβάδας, προς την εξωτερική επιφάνεια του στερεού προσροφητικού.
- 2) **Μοριακή (εσωτερική) διάχυση ή/και διάχυση τύπου Knudsen** από την εξωτερική επιφάνεια του στερεού προς τους εσωτερικούς πόρους αυτού.
- 3) **Προσρόφηση** (φυσική ή χημική) πάνω στην επιφάνεια του στερεού.

Εάν η διαδικασία της προσρόφησης ακολουθηθεί από εκρόφιση τότε τα ιχύνουν τα παραπάνω βήματα με αντίστροφη πορεία (**Εκρόφιση** → **Μοριακή (εσωτερική) διάχυση προς την εξωτερική επιφάνεια του στερεού** → **Φυσική μεταφορά (εξωτερική διάχυση) μακριά από το στερεό**

Τα στάδια 1 και 2 είναι φυσικές διεργασίες ενώ το στάδιο 3 έχει χημικό κυρίως χαρακτήρα. Το στάδια 1 εξαρτάται κυρίως από τις υδροδυναμικές συνθήκες που επικρατούν στο σύστημα, δηλαδή το είδος της ροής (στρωτή ή τυρβώδης). Φυσικά την ειδική περίπτωση μη πορώδους στερεού το στάδιο 2 δεν υφίστανται.

Η ολική ταχύτητα (ρυθμός) της διεργασίας θα καθορίζεται από την ταχύτητα του βραδύτερου βήματος. Αυτό μπορεί να είναι είτε ένα από τα στάδια της φυσικής μεταφοράς (1, 2) είτε το στάδιο της επιφανειακής δράσεως (3) και εκφράζεται ανά μονάδα επιφάνειας

S του προσροφητικού δηλαδή (μάζα/χρόνο.m²).

Οι σχέσεις που εκφράζουν τις επί μέρους ταχύτητες είναι οι ακόλουθες:

1) Ρυθμός της εξωτερικής διάχυσης.

$$N_{\text{ext}} = (k_g a) (C_0 - C_s) \quad (8)$$

όπου k_g - συντελεστής μεταφοράς μάζας, a - ειδική (ανά μονάδα όγκου) επιφάνεια του προσροφητικού και C_0, C_s - οι συγκεντρώσεις του αντιδρώντος στην αέρια φάση και στην επιφάνεια του στερεού αντίστοιχα

2) Ο ρυθμός της διάχυσης στους πόρους δίδεται από τον πρώτο νόμο του Fick

$$N_{\text{int}} = D_{\text{eff}} (dC/dz) \quad (9)$$

Όπου D_{eff} - ο δρών/φαινόμενος συντελεστής διάχυσης στους πόρους, (dC/dz) -η κλίση/μεταβολή της συγκέντρωσης C του προσροφούμενου εντός του πόρου ως συνάρτηση της απόστασης z (μήκος του πόρου). Σημειώνεται ότι $1/D_{\text{eff}} = 1/D + 1/D_K$ όπου D - συντελεστής διάχυσης στην φάση του ρευστού που λαμβάνει υπόψη τις συγκρούσεις μεταξύ των μορίων στην ρευστή φάση και D_K - συντελεστής διάχυσης Knudsen που λαμβάνει επί πλέον υπόψη τις συγκρούσεις με τα τοιχώματα των πόρων του στερεού.

3) Ρυθμός της προσρόφησης θα δίδεται από μια απλή κινητική n -τάξης.

$$R = k C_s^n \quad (10)$$

Υπό μόνιμες/σταθερές συνθήκες ισορροπίας θα ισχύει

$$\begin{aligned} R &= N_{\text{ext}} = N_{\text{int}} = \\ &= k_g a (C_0 - C_s) = D_{\text{eff}} (dC/dz) = k C_s^n \end{aligned} \quad (11)$$

από όπου εύκολα προκύπτει η αρχή της αθροιστικότητας των αντιστάσεων στην μεταφορά μάζας

$$1/k_t = 1/(k_g a) + 1/D_{\text{eff}} + 1/k \quad (12)$$

και

$$R = dC/dt = k_t C_s^n \quad (13)$$

Όπου k_t η ολική (total) ή φαινόμενη σταθερά ταχύτητας.

Σημειώνεται ότι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας k_g σύμφωνα με τη θεωρία του λεπτού στρώματος δίνεται από τη σχέση:

$$k_g = D/\delta \quad (14)$$

Όπου D - συντελεστής διάχυσης στην φάση του ρευστού και δ - πάχος του λεπτού εξωτερικού στρώματος Whitman όπου είναι συσσωρευμένη η αντίσταση στην διάχυση. Επομένως η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας k_t στην σχέση (13) θα περιλαμβάνει είτε κάποιον συντελεστή διάχυσης D , είτε την σταθερά k της ταχύτητας προσρόφησης είτε και τους δύο αυτούς όρους οι οποίοι όμως είναι πολύ δύσκολο να υπολογισθούν χωριστά.

10. Κινητική περιγραφή της προσρόφησης

Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης: Εάν στην σχέση (13) θεωρηθεί ότι $n = 1$, καθώς επίσης ότι η διαδικασία της προσρόφησης λαμβάνει χώρα σε σταθερή επιφάνεια, τότε η μεταβολή/αύξηση της επιφανειακής συγκέντρωσης (μάζα/επιφάνεια) αντιστοιχεί στην προσροφούμενη μάζα. Σε αυτή την περίπτωση μπορούμε να γράψουμε

$$dm/dt = k_{t1}(m_e - m) \quad (15)$$

όπου m_e - η προσροφούμενη μάζα στην ισορροπία (mg/g) η οποία αντιστοιχεί σε μια σταθερή τιμή και m - η μάζα που προσροφάται σε κάθε χρονική στιγμή. Ολοκλήρωση της σχέσης (15) σε οριακές συνθήκες από $t = 0$ και $m = 0$ έως $t = t$ και $m = m$ ακολουθούμενη από λογαρίθμηση οδηγεί στο αποτέλεσμα

$$\ln(m_e - m) = \ln(m_e) - k_{t1} t \quad (16)$$

Γραφική παράσταση της σχέσης (16) υπό την μορφή $\ln(m_e - m) = f(t)$ θα δίδει ευθεία με τεταγμένη $\ln(m_e)$ και κλίση ίση προς k_{t1} που αντιστοιχεί στην σε μια σταθερά ψευδο-πρώτης τάξης.

Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης: Στην περίπτωση αυτή θεωρούμε ότι $n = 2$ οπότε η διαφορική σχέση είναι

$$dm/dt = k_{t2}(m_e - m)^2 \quad (17)$$

και η ολοκληρωμένη μορφή αυτής

$$t/m = 1/(k_{t2} m_e)^2 + t/m_e \quad (18)$$

Γραφική παράσταση της σχέσης (18) υπό την μορφή $(t/m) = f(t)$ θα δίδει ευθεία με κλίση ίση προς $(1/m_e)$ και τεταγμένη $1/(k_{t2} m_e)^2$. Ο όρος k_{t2} αντιστοιχεί σε μια σταθερά ψευδο-δεύτερης τάξης.

11. Κινητική περιγραφή της εκρόφησης

Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης:

Σε αυτή την περίπτωση μπορούμε να γράψουμε

$$r = -dc/dt = kC \rightarrow dC/dt = -kt \quad (19)$$

όπου m_e – η προσροφούμενη μάζα στην ισορροπία (g) η οποία αντιστοιχεί σε μια σταθερή τιμή και m – η μάζα που παραμένει προσροφημένη σε κάθε χρονική στιγμή. Ολοκλήρωση της σχέσης (19) σε οριακές συνθήκες από $t = 0$ και $m = 0$ έως $t = t$ και $m = m$ ακολουθούμενη από λογαρίθμηση οδηγεί στο αποτέλεσμα:

$$[\ln C]_{m_e}^m = -kt \quad (20)$$

$$\ln(m) - \ln(m_e) = -k_{t1}t \rightarrow \ln(m/m_e) = -k_{t1}t \quad (21)$$

Γραφική παράσταση της σχέσης (21) υπό την μορφή $\ln(m/m_e) = f(t)$ θα δίδει ευθεία με τεταγμένη $\ln(m_e)$ και κλίση ίση προς k_{t1} που αντιστοιχεί στην σε μια σταθερά ψευδο-πρώτης τάξης.

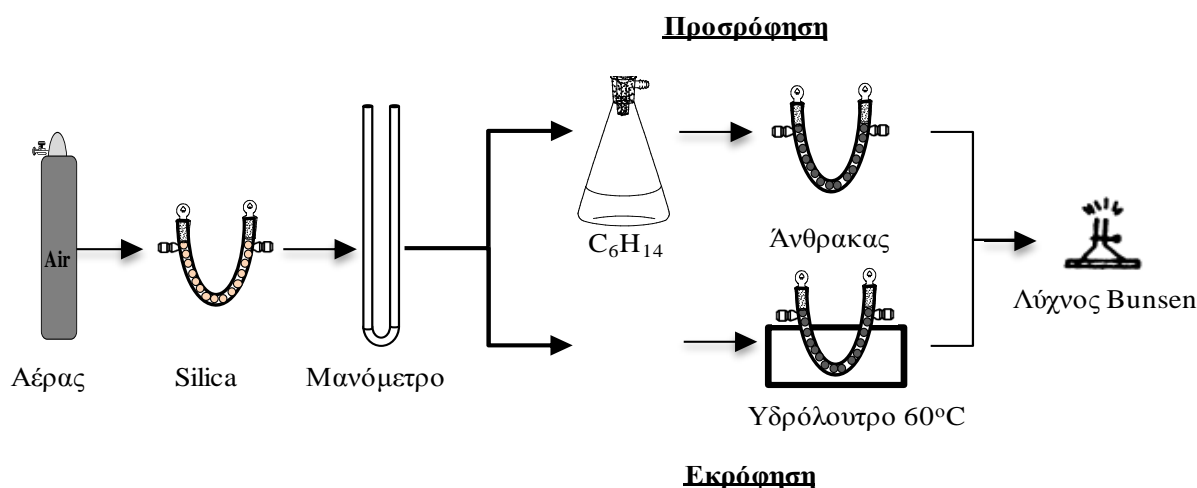
12. Πειραματικό Μέρος

Κατά την πειραματική διαδικασία που ακολουθεί μελετάται η **προσρόφηση** από ρεύμα αέρα κάποιας από τις χημικές ουσίες του Πίνακα 3 (συνήθως κάποιου *υδρογονάνθρακα* όπως C_6H_{14} , C_7H_{16} , C_8H_{18} .) σε **ενεργό άνθρακα ως συνάρτηση του χρόνου**.

Στην συνέχεια γίνεται εκρόφηση με ρεύμα αέρα που δεν περιέχει ατμούς της ουσίας. Από τα πειραματικά αποτελέσματα υπολογίζονται στοιχεία της κινητικής της εκρόφησης σύμφωνα με την σχέση (21). Επίσης από την απομένουσα/μη-εκροφηθείσα ποσότητα είναι δυνατόν να υπολογισθεί ο όγκος των πόρων που παραμένει πληρωμένος στην θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος.

Πειραματική διάταξη και τρόπος διενέργειας του πειράματος

Η διάταξη της συσκευής που χρησιμοποιείται στο πείραμα φαίνεται στο Σχήμα 14 και αποτελείται από τα ακόλουθα τμήματα: Πηγή πεπιεσμένου αέρα, Παγίδα υγρασίας silica-gel, Υοειδές μανόμετρο υγρού, Πλυντρίδα όπου τοποθετείται η προσροφούμενη ουσία, Κυψελίδα προσροφήσεως όπου τοποθετείται το προσροφητικό μέσο αποτελούμενη από υοειδή σωλήνα που φέρει δύο στρόφιγγες στα άκρα αυτού, Θερμοστατούμενο υδρόλουτρο και Λύχνο Bunsen. Το πείραμα διεξάγεται ως εξής:



Σχήμα 14: Συσκευή για τη μελέτη της προσρόφησης σε πορώδες στερεό.

Προσρόφηση: Τοποθετούνται στον υοειδή σωλήνα περίπου 10 g ξηρού άνθρακα μεγέθους κόκκων 2-5mm. Ο άνθρακας πρέπει να έχει ξηρανθεί επί δύο ώρες στους 140°C. Ανοίγονται οι στρόφιγγες της κυψελίδας και διαβιβάζεται μέσω αυτής μίγμα αέρα-ατμών H/C με κατάλληλη σταθερή παροχή ενώ σημειώνεται ταυτόχρονα ο χρόνος και η πίεση του μανομέτρου. Μετά ολιγόλεπτη διαβίβαση αερίου μίγματος διακόπτεται η διοχέτευση, εξάγεται η κυψελίδα προσρόφησης από την συσκευή και ζυγίζεται. Η αύξηση του βάρους

της οφείλεται στην προσρόφηση του H/C από τον ενεργό άνθρακα.

Επαναλαμβάνεται η παραπάνω διαδικασία μέχρις ότου το βάρος της κυβελίδας παραμένει σταθερό παρά την διοχέτευση του μίγματος. Στο σημείο αυτό ο άνθρακας έχει κορεσθεί με ατμούς του H/C.

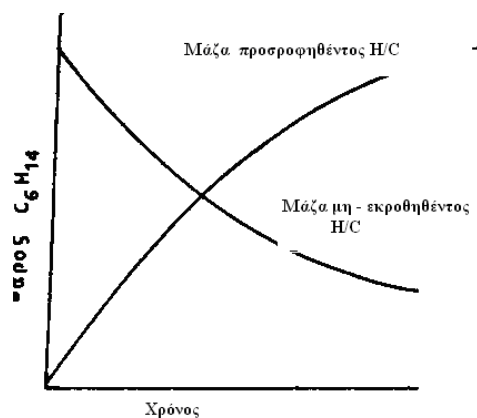
Εκρόφηση: Ρυθμίζονται οι στρόφιγγες έτσι ώστε να διοχετεύεται καθαρός αέρας (χωρίς ατμούς H/C) μέσω της στήλης. Ρυθμίζεται η θερμοκρασία του υδατόλουτρου στους 60°C και αρχίζει η διαβίβαση αέρα. Παρακολουθείται η ελάττωση του βάρους της κυβελίδας μετά από κάθε ολιγόλεπτη διαβίβαση αέρα μέσα από αυτή.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του πειράματος της προσρόφησης και της εκρόφησης σημειώνονται όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4. Αποτελέσματα μετρήσεων προσρόφησης –εκρόφησης σε κλίνη άνθρακα.

Μάζα άνθρακας..... (gr)			
Προσρόφηση			
α/α	Χρόνος(min)	Μάζα μικτή(gr)	Μάζα υδρ/κα(gr)
1	0		
2	5.0		
3	10.0		
4	15.0		
5	20.0		
6	25.0		
Εκρόφηση			
α/α	Χρόνος(min)	Μάζα μικτή(gr)	Μάζα υδρ/κα(gr)
1	0		
2	5.0		
3	10.0		
4	15.0		
5	20.0		
6	25.0		

Με βάση τα στοιχεία του Πίνακα 4 κατασκευάζεται το διάγραμμα βάρος= f(χρόνου) όπως φαίνεται στο Σχήμα 15.



Σχήμα 15. Γραφική παράσταση των αποτελεσμάτων του πίνακα 4.

Υπολογισμός αποτελεσμάτων.

-Από την σχέση Antoine υπολογίζουμε την τάση των ατμών του Η/С στους 20°C και την μερική πίεση αυτού κατά το πείραμα κορεσμού του άνθρακα.

-Επαναλαμβάνουμε τους ίδιους υπολογισμούς για τους 60°C κατά το πείραμα εκρόφησης.

-Από τα στοιχεία του Πίνακα 4 υπολογίζεται η συγκέντρωση κορεσμού % κατά την προσρόφιση και την εκρόφιση από την σχέση.

$$\text{Συγκέντρωση κορεσμού \%} = (\text{Μάζα Η/С} / \text{Μάζα προσροφητικού}) \cdot 100 \quad (22)$$

-Υπολογίζεται ο όγκος των πόρων του προσροφητικού που αντιστοιχεί στην παραμένουσα ποσότητα Η/С (σε υγρή μορφή) στο στερεό. Συγκρίνεται ο όγκος αυτός με τον όγκο της ουσίας η οποία προσροφήθηκε αρχικά στον άνθρακα. Το αποτέλεσμα της σύγκρισης αυτής σχολιάζεται. Στους υπολογισμούς απαιτείται ο υπολογισμός του υγρού μοριακού όγκου του Η/С από την πυκνότητα και το μοριακό βάρος αυτού.

-Τα αποτελέσματα του Πίνακα 4 παριστάνονται γραφικά σύμφωνα με την σχέση (21) και υπολογίζονται η σταθερά της εκρόφησης και ο χρόνος ημιζωής. Το αποτέλεσμα της σύγκρισης αυτής σχολιάζεται.