



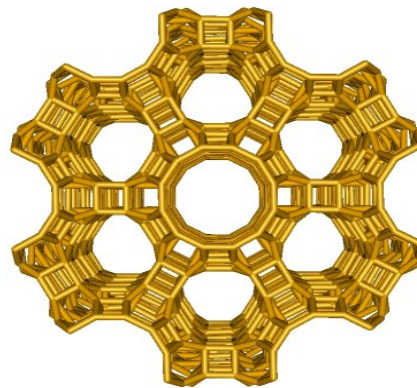
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ  
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

# ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΤΟΥΣ ΓΙΑ ΤΗ ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΤΟΥ CO<sub>2</sub>



a506008 [RM] © www.visualphotos.com



Σπουδαστής : Wisam Maradshi

Επιβλέπων Καθηγητής: Σ. Πολυμένης, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα 2015

# ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Στυλιανό Πολυμένη, Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., στον Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, υπεύθυνου αυτής της διπλωματικής, καθώς και την Δρ. Ελένη Μεταξά, συνεργάτιδα στον παραπάνω Τομέα, για την ανάθεση αυτής της ερευνητικής εργασίας και για την πολύτιμη υποστήριξη και καθοδήγηση που μου προσέφεραν τόσο στην επεξεργασία της βιβλιογραφίας της παρούσης διπλωματικής όσο και κατά την συγγραφή της.

Ευχαριστώ επίσης τα άλλα δύο μέλη της τριμελούς επιτροπής την Καθηγήτρια κα Δήμητρα Δημοτίκαλη και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Λουκά Ζουμπουλάκη, μέλη του παραπάνω Τομέα, για τον πολύτιμο χρόνο που διέθεσαν για την μελέτη και την αξιολόγηση της παρούσης διπλωματικής.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο στόχος της διπλωματικής είναι η συγκριτική μελέτη των ζεολίθων, όσων αφορά την ικανότητα τους να απομακρύνουν μέσω προσρόφησης το διοξείδιο του άνθρακα. Το διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί το κύριο προϊόν καύσης του άνθρακα και των οργανικών ουσιών γενικά. Αποτελεί το κύριο παραπροϊόν πλήθους αντιδράσεων βιομηχανικής σημασίας, που πραγματοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα. Το CO<sub>2</sub> είναι το σημαντικότερο από τα ανθρωπογενή αέρια που προκαλούν την υπερθέρμανση του πλανήτη και προέρχεται από την ανεξέλεγκτη καύση των ορυκτών καυσίμων. Η αύξηση της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα περιορίζει τη δυνατότητα ανάκλασης της ηλιακής ακτινοβολίας, υπό τη μορφή υπέρυθρης ακτινοβολίας από τη Γή, γεγονός που είναι γνωστό ως φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας της Γης οδηγεί στην κλιματική αλλαγή με αποτέλεσμα την επιδείνωση μετεωρολογικών φαινομένων, όπως αλλοπρόσαλλες θερμοκρασιακές μεταβολές, τυφώνες, πλημμύρες και τήξη των πάγων στους πόλους. Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια αναφορά στην γήινη ατμόσφαιρα και μια σύντομη ιστορική αναδρομή. Στη συνέχεια αναφέρονται οι ατμοσφαιρικοί ρύποι και οι κυριότερες πηγές τους. Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και στο ανθρακικό αποτύπωμα. Περιγράφονται οι αιτίες που προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου και οι δράσεις για τον περιορισμό του. Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά σε χρήση ζεολιθων για τον περιορισμό του ανθρακικού αποτυπώματος, μέσω προσρόφησης του εκπεμπόμενου, σε διάφορες διεργασίες, διοξειδίου του άνθρακα. Έπειτα περιγράφονται οι τεχνολογίες αποθηκευσης του CO<sub>2</sub>, οι τεχνολογίες σταθεροποίησης και οι μέθοδοι απομόνωσης. Το τέταρτο κεφάλαιο ασχολείται με τα είδη των ζεολίθων και τα βασικά χαρακτηριστικά τους. Αναφέρονται οι εφαρμογές των ζεολίθων στους διαχωρισμούς

των αερίων και περιγράφονται εκτενέστερα οι διαχωρισμοί αερίων στους οποίους χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι ζεολίθων.

Στο πέμπτο κεφάλαιο μελετάται διεξοδικά ο Ελληνικός φυσικός ζεόλιθος της Θράκης (κλινοπιλόλιθος) και η χρήση του για την απομάκρυνση, μέσω προσρόφησης, του διοξειδίου του άνθρακα. Στη συνέχεια του κεφαλαίου περιγράφονται μελέτες περιπτώσεων προσρόφησης CO<sub>2</sub> από φυσικό ζεόλιθο.

Στο έκτο κεφάλαιο μελετάται ο συνθετικός ζεόλιθος τύπου 13X και η χρήση του για την απομάκρυνση, μέσω προσρόφησης, του διοξειδίου του άνθρακα. Μετέπειτα αναλύονται οι μέθοδοι χρήσης των συνθετικών ζεολίθων στην βιομηχανία διαχωρισμών και πραγματοποιείται συγκριτική μελέτη, επιλεγμένων υλικών προσρόφησης με τους τεχνητούς ζεόλιθους.

Στο έβδομο κεφάλαιο συγκρίνονται οι δυνατότητες του Ελληνικού φυσικού κλινοπιλόλιθου και του συνθετικού ζεόλιθου 13X για την απομάκρυνση, μέσω προσρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα.

Στο όγδοο κεφάλαιο αναφέρονται τα συμπεράσματα της παρούσης εργασίας, όπου υποδεικνύονται τα καταλληλότερα είδη ζεολίθων για τη δέσμευση του CO<sub>2</sub> μέσω προσρόφησης ανάλογα με την χρησιμοποιούμενη μέθοδο.

## ABSTRACT

The objective of this thesis is the comparative study of zeolites as concerning their ability to remove, by adsorption carbon dioxide.

The carbon dioxide constitutes the main product of combustion of coal and organic substances. It constitutes the main by-product for plenty of reactions of industrial importance that take place in big scale. The CO<sub>2</sub> is the most important from all the anthropogenic gases that cause the overheat of our planet and it derives from all kind of combustion of fossil fuels. The increase of CO<sub>2</sub> stocking in the atmosphere, limits the ability of the earth to reflect the solar radiation under the form of infrared radiation (greenhouse effect). The temperature increase of the atmosphere on planet Earth, leads to the climatic change whose result is the multiplication of meteorological phenomena, such as irregular temperature changes, hurricanes, floods and the melting of the polar ice.

In the first chapter an analysis of the Earth's atmosphere is presented and a short historical preview of the pollution problem. Then atmospheric pollutants and their main sources are mentioned.

In the second chapter the phenomenon of greenhouse effect and the carbonic imprint are explained. Then the causes of the phenomenon of greenhouse effect and actions for the restriction of the changes are presented.

In the third chapter the use of zeolite for the restriction of carbonic imprint, by adsorption emitted CO<sub>2</sub> in various activities of carbon dioxide is commented. Then the technologies for storage of CO<sub>2</sub> are described, stabilisation technologies and methods of its isolation.

The fourth chapter deals with the types of zeolites and their basic characteristics. The applications of zeolites are reported in the separation of gases and in separation of air.

In the fifth chapter an extensive examination of the hellenic natural zeolites found in Thrace (cliloptilolite) is carried out and his use for the removal, by adsorption of the carbon dioxide. Furthermore, case studies are described of CO<sub>2</sub> adsorption by natural zeolites.

In the sixth chapter a general examination of synthetic zeolite type 13X is described, and his use for the removal, by adsorption, of carbon dioxide. Also the use of

synthetic zeolites in the industry of separations is analyzed and a comparison of adsorptive, materials to artificial zeolites is presented..

In the seventh chapter the possibilities of the hellenic natural clinoptilolite and the synthetic zeolites 13X for the removal by adsorption of carbon dioxide are compared.

In th e eight chapter the conclusion of the present thesis are presented, where there are indicated the most appropriate kinds of zeolites for the CO<sub>2</sub> adsorption according to the method in use.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

- 1.1 Η γήινη ατμόσφαιρα σελ 11
- 1.2 Σύντομη ιστορική αναδρομή σελ 13

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΚΛΙΜΑΤΙΚΗ ΑΛΛΑΓΗ

- 2.1 Το φαινόμενο του θερμοκηπίου σελ 25
- 2.2 Τα αέρια του θερμοκηπίου σελ 26
- 2.3 Μέτρηση των αερίων του θερμοκηπίου σελ 30
- 2.4 Δράσεις για τον περιορισμό των αλλαγών σελ 33
  - 2.4.1 Το Πρωτόκολλο του Κιότο σελ 34
  - 2.4.2 Δράσεις της Ευρωπαϊκής Ένωσης σελ 36
- 2.5 Αποτύπωμα Άνθρακα σελ 40
  - 2.5.1 Ορισμός σελ 40
  - 2.5.2 Ατομικό ανθρακικό αποτύπωμα σελ 41
  - 2.5.3 Ανθρακικό αποτύπωμα χώρας σελ 42
  - 2.5.4 Φορείς Υπολογισμού Ανθρακικού Αποτυπώματος σελ 43
  - 2.5.5 Υπολογισμός Ανθρακικού Αποτυπώματος – Μεταφορές σελ 43
  - 2.5.6 Η Ευρωπαϊκή πολιτική σελ 45
  - 2.5.7 Οι μηχανισμοί του Κιότο σελ 45
  - 2.5.8 Αέρια Θερμοκηπίου σελ 45
  - 2.5.9 Πρότυπα Υπολογισμού και Πιστοποίησης ενεργειακού αποτυπώματος σελ 47

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΤΟΥ CO<sub>2</sub>

- 3.1 Εισαγωγή σελ 50
  - 3.2 Τεχνολογίες αποθήκευσης του CO<sub>2</sub> σελ 51

- 3.2.1** Αποθήκευση σε ενεργούς ταμειυτήρες πετρελαίου (EOR) σελ 52
- 3.2.2** Αποθήκευση σε κενούς ταμειυτήρες πετρελαίου / φυσικού αερίου και σε αλατούχους υδροφόρους ορίζοντες μεγάλου βάθους σελ 53
- 3.2.3** Αποθήκευση σε κοιτάσματα μη εξορυγμένου γαιάθρακα (ECBMR) σελ 54
- 3.2.4** Αποθήκευση σε ωκεανούς σελ 55
- 3.2.5** Αποθήκευση μέσω ορυκτοποίησης σελ 56
- 3.3** Τεχνολογίες σταθεροποίησης σελ 56
  - 3.3.1** Αναδάσωση σελ 56
  - 3.3.2** Εμπλουτισμός των ωκεανών σελ 56
  - 3.3.3** Διαδικασία Φωτοσύνθεσης σελ 56
  - 3.3.4** Ορυκτολογική ενανθράκωση , φυσική ή βιομημητική σελ 58
- 3.4** Μέθοδοι διαχωρισμού σελ 60
  - 3.4.1** Εισαγωγή- Γενική διάκριση μεθόδων σελ 60
  - 3.4.2** Επί τόπου δέσμευση CO<sub>2</sub> σελ 61
  - 3.4.3** Ένυδροι διαχωρισμοί σελ 61
  - 3.4.4** Μεμβράνες σελ 61
  - 3.4.5** Φυσική απορρόφηση σελ 63
  - 3.4.6** Χημική Απορρόφηση - τεχνολογία Απορρόφηση / διαχωρισμού με αμίνες σελ 64
  - 3.4.7** Υγροποιημένο άλας (Ionic Liquid) σελ 65
  - 3.4.8** Higeε Τεχνολογία σελ 65
  - 3.4.9** Παγίδευση CO<sub>2</sub> με προσρόφηση σελ 66
    - 3.4.9.1** Φυσικά Προσροφητικά σελ 67
    - 3.4.9.2** Μικροπορώδη και μεσοπορώδη υλικά σελ 71
    - 3.4.9.3** Τα ανθρακούχα προσροφητικά σελ 73
    - 3.4.9.4** Οργανικά στερεά σελ 74
    - 3.4.9.5** Μεταλοοργανικές δομές σελ 75
- 3.5** Μέθοδοι για καλύτερη απορρόφηση σελ 78



- 3.5.1 Χημική απορρόφηση με χρήση αμίνης σελ 79
  - 3.5.2 Αμίνο – Εμποτισμένα απορροφητικά σελ 79
  - 3.5.3 Αμινο- εμβολιασμένα προσροφητικά σελ 79
  - 3.5.4 Προσέγγιση Υπερκρίσιμου ρευστού σελ 80
- 3.6 Άλλα προσροφητικά σελ 80

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΖΕΟΛΙΘΟΙ**

- 4.1 Εισαγωγή στους ζεόλιθους σελ 82
- 4.2 Δομή - ιδιότητες - τύποι ζεολίθων σελ 84
  - 4.2.1 Δομή Ζεολίθων σελ 84
  - 4.2.2 Ιδιότητες Ζεολίθων σελ 86
  - 4.2.3 Τύποι Ζεολίθων σελ 89
    - 4.2.3.1. Φυσικοί Ζεόλιθοι σελ 91
    - 4.2.3.2. Συνθετικοί Ζεόλιθοι σελ 95
- 4.3 Εφαρμογές ζεολίθων στους διαχωρισμούς αερίων σελ 98
  - 4.3.1. Διαχωρισμοί Αερίων που Χρησιμοποιούνται οι Φυσικοί Ζεόλιθοι σελ 99

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟΣ ΤΗΣ ΘΡΑΚΗΣ**

- 5.1. Εισαγωγή στους φυσικούς ζεόλιθους σελ 103
  - 5.1.1 Περιοχές κοιτασμάτων – δομή - χρήσεις σελ 103
- 5.2 Μελέτη περιπτώσεων προσρόφησης CO<sub>2</sub> από φυσικό ζεόλιθο σελ 107
  - 5.2.1 Προσροφητικά μέσα για τον προκαθαρισμό του αέρα σε διαχωρισμό αέρα σελ 107
  - 5.2.2 Βελτίωση στην επιλεκτικότητα H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, των μεμβρανών φυσικού κλινοπτιλόλιθου, με τροποποίηση εναλλαγής κατιόντων σελ 111
  - 5.2.3 Κινητική της προσρόφησης των CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> στον κλινοπτιλόλιθο που έχει υποστεί εναλλαγή κατιόντων σελ 117
  - 5.2.4 Χαμπαζίτης που έχει γίνει εναλλαγή κατιόντων αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, για προσρόφηση CO<sub>2</sub> σελ 120

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 – ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΖΕΟΛΙΘΩΝ ΜΕ ΑΠΛΑ ΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ**

**6.1**Εισαγωγή συνθετικοί ζεολίθοι σελ 126

**6.1.1** Δομή- Ιδιότητες-Χρήσεις σελ 126

**6.2** Μεθοδοί χρήσης των συνθετικών ζεολιθων στην βιομηχανία διαχωρισμών σελ 131

**6.2.1** Προεπεξεργασία των αερίων πριν από τον κρυογενικό διαχωρισμό. Σελ 131

**6.2.2** Προσρόφηση εναλλασσόμενης πίεσης (PSA) σελ 132

**6.2.3** Προσρόφηση εναλλασσόμενου κενού (VSA) σελ 138

**6.2.4** Περιορισμός του φαινομένου του θερμοκηπίου από την προσρόφηση διοξειδίου του άνθρακα σε ζεόλιθο 13X σελ 143

**6.3** Σύγκριση επιλεγμένων υλικών προσρόφησης με τους τεχνητούς ζεόλιθους σελ 153

**6.3.1** Συγκριτική μελέτη της ισορροπίας προσρόφησης του CO<sub>2</sub> σε μικροπορώδη εμπορικά υλικά σε χαμηλές πιέσεις σελ 153

**6.3.2** Σύγκριση προσροφητικών ανά κατηγορίες σελ 156

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 – ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΡΟΦΗΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ**

**7.1** Σύγκριση και παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση σελ 162

**7.2** Επιλογή κριτηρίων για βέλτιστο υλικό προσρόφησης σελ 163

**7.3** Βρίσκοντας το καλύτερο προσροφητικό για τον επιθυμητό διαχωρισμό, αποδοτικές και αποτελεσματικές μεθοδοί για την επιλογή προσροφητικών. Σελ 166

**7.4** Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των φυσικών ζεολιθων σελ 172

**7.5** Σχέση μεταξύ ιδιοτήτων , ποικίλων ζεολιθων και της συμπεριφοράς προσρόφησης σελ 174

**7.6** Καθαρισμός και αναβαθμιση βιοαερίου με φυσικούς και συνθετικούς ζεολίθους σελ 178

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 – ΤΕΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ**

**8.1.** Διεργασία Εναλλασσόμενου Κενού (VSA) σελ 180

**8.2.** Διεργασία Εναλλασσόμενης Πίεσης (PSA) σελ 182

**8.3.** Ειδικά ροφητικά χαρακτηριστικά των ζεολιθων σελ 183

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

### 1.1 Η γήινη ατμόσφαιρα

Η ατμόσφαιρα της γης είναι ένα λεπτό αεριώδες περίβλημα το οποίο, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.1, αποτελείται κυρίως από μοριακό άζωτο και οξυγόνο. Οι επιστήμονες υπολογίζουν την ηλικία της γήινης ατμόσφαιρας σε περίπου 4.6 δισεκατομμύρια χρόνια. Η αρχική σύσταση της ατμόσφαιρας διέφερε πολύ από την σημερινή και πιθανότατα θα ήταν τοξική για τα περισσότερα σημερινά έμβια όντα. Αυτή η αφιλόξενη πρώτη ατμόσφαιρα υπέστη μεγάλες αλλαγές από την δράση πολλών χημικών, γεωλογικών και βιολογικών μηχανισμών. Μέσα από μια πολύπλοκη εξελικτική πορεία διαμορφώθηκε πριν περίπου από μισό δισεκατομμύριο χρόνια μια ατμόσφαιρα της οποίας η σύσταση δεν διέφερε πολύ από την σημερινή. Σημαντικές διαφοροποιήσεις στην σύσταση έχουν παρουσιασθεί, κυρίως μετά την βιομηχανική επανάσταση, μόνο στις συγκεντρώσεις κάποιων αερίων τα οποία έχουν μικρή συμμετοχή στην σύσταση της ατμόσφαιρας. Η σημερινή σύσταση της αρρύπαντης ατμόσφαιρας φαίνεται στον Πίνακα 1.1. Η χρήση της έννοιας «αρρύπαντη ατμόσφαιρα» στον πίνακα είναι σχετική λόγω του γεγονότος ότι όταν αποκτήσαμε τα μέσα για τον ακριβή προσδιορισμό της σύστασής της είχαμε αρχίσει η συστηματική επιβάρυνση της ατμόσφαιρας με ρύπους.

Ένας τρόπος να χωρισθεί η ατμόσφαιρα της γης σε στρώματα είναι με βάση την σύστασή της. Η βασική σύσταση της ατμόσφαιρας σε  $N_2$  και  $O_2$  παραμένει σταθερή μέσα στην ομοιόσφαιρα, το ατμοσφαιρικό στρώμα το οποίο εκτείνεται από

το έδαφος μέχρι το ύψος περίπου των 80χιλιομέτρων. Στο στρώμα αυτό, η τυρβώδης ροή του αέρα είναι αρκετά έντονη ώστε το μοριακόμίγμα των κυριοτέρων αερίων να διατηρείται σε σταθερή αναλογία. Η τάση διαχωρισμού τωναερίων σύμφωνα με το μοριακό τους βάρος εξουδετερώνεται μέσα στην ομοιόσφαιρα από τονμηχανισμό μίξης. Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι τα πρώτα 65-80 χιλιόμετρα πάνω από τηνεπιφάνεια της γης περιλαμβάνουν τα 99% της συνολικής μάζας του ατμοσφαιρικού αέρα. Το στρώμα που βρίσκεται πάνω από την ομοιόσφαιρα ονομάζεται ετερόσφαιρα και, όπως υποδηλώνει το όνομά του, η σύστασή του δεν είναι ομοιογενής καθώς τα βαρύτερα άτομα καιμόρια τείνουν να κατακάθονται στο κάτω μέρος του ενώ τα ελαφρύτερα αέρια επιπλέουν στην κορυφή.

**Πίνακας 1.1** Η σημερινή σύσταση της αρρύπαντης ατμόσφαιρας.

Αμετάβλητα αέρια			Μεταβλητά αέρια		
Αέριο	Σύμβολο	Ποσοστό (κατ' όγκο)	Αέριο	Σύμβολο	Ποσοστό (κατ' όγκο)
Μοριακό άζωτο	N <sub>2</sub>	78.08	Υδρατμοί	H <sub>2</sub> O	0-4
Μοριακό οξυγόνο	O <sub>2</sub>	20.95	Διοξ. του άνθρακα	CO <sub>2</sub>	0.036
Αργό	Ar	0.93	Μεθάνιο	CH <sub>4</sub>	0.00017
Νέον	Ne	0.0018	Υποξειδίο του	N <sub>2</sub> O	0.00003
Ήλιο	He	0.0005	αζώτου		
Μοριακό Υδρογόνο	H <sub>2</sub>	0.00006	Όζον	O <sub>3</sub>	0.000004

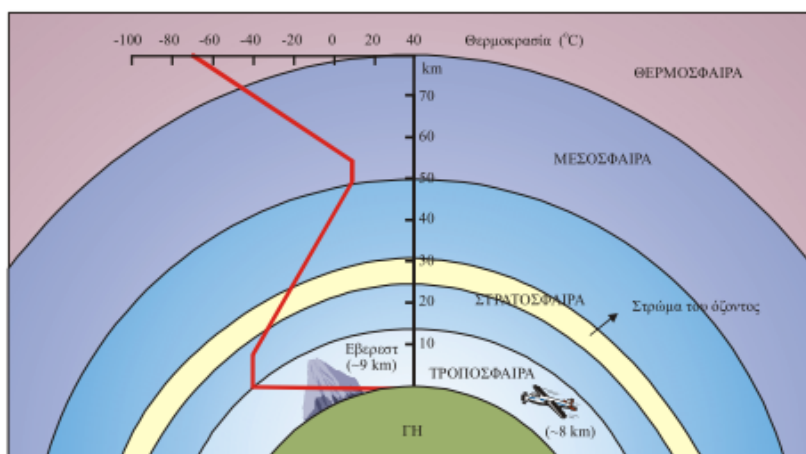
Ένας άλλος τρόπος διαχωρισμού της ατμόσφαιρας στηρίζεται στη μεταβολή της θερμοκρασίας με το ύψος. Κατ' αυτό τον τρόπο η ατμόσφαιρα μπορεί να χωριστεί στις εξής βασικές περιοχές(εικόνα 1.1):

•**Τροπόσφαιρα:** Η κατώτερη περιοχή της ατμόσφαιρας που εκτείνεται από το έδαφος μέχρι το ύψος των 10-12 km. Στην τροπόσφαιρα δημιουργείται ο καιρός. Επίσης εδώ λαμβάνει χώρα σε συντριπτικό ποσοστό η εκπομπή των ρύπων.

•**Στρατόσφαιρα:** Το ατμοσφαιρικό στρώμα το οποίο καταλαμβάνει την περιοχή μεταξύ της τροπόπαυσης (δηλαδή του άνω ορίου της τροπόσφαιρας) και των 50 km από το έδαφος.Είναι η περιοχή όπου βρίσκεται το στρώμα του όζοντος.

•**Μεσόσφαιρα:** Εκτείνεται από την στρατόπαυση μέχρι τα 80 km περίπου και είναι η πιο ψυχρή περιοχή της γήινης ατμόσφαιρας.

•**Θερμόσφαιρα:** Εκτείνεται από την μεσόπαυση μέχρι τα 400 km περίπου και χαρακτηρίζεται από την μεγάλη αραιώση του αέρα.



**Εικόνα 1.1** Στρώματα της ατμόσφαιρας όπως προκύπτουν από την κατακόρυφη μεταβολή της θερμοκρασίας με το ύψος.

## 1.2 Σύντομη ιστορική αναδρομή

### Πριν από την βιομηχανική επανάσταση

Η περιβαλλοντική ρύπανση δεν είναι φαινόμενο της εποχής μας. Ένας από τους λόγους που ανάγκαζαν τις πρώτες φυλές να ζουν ως νομάδες, ήταν η ανάγκη να απομακρύνονται περιοδικά από την δυσσομία την οποία δημιουργούσαν τα απόβλητα των ζώων και των ανθρώπων. Η ανακάλυψη της φωτιάς δημιούργησε πρόσθετα προβλήματα ρυπαίνοντας τον αέρα, στις περιοχές που κατοικούσαν, με προϊόντα ατελούς καύσης. Η ανακάλυψη της καμινάδας μετατόπισε το πρόβλημα προς την ευρύτερη περιοχή και είχε σαν αποτέλεσμα η ατμόσφαιρα σε πυκνοκατοικημένες περιοχές να είναι καπνώδης. Οι κυριότερες δραστηριότητες που συνδέονταν με την ατμοσφαιρική ρύπανση τους αιώνες που προηγήθηκαν της βιομηχανικής επανάστασης, ήταν η μεταλλουργία, η κεραμοποιεία και η διατήρηση κτηνοτροφικών προϊόντων.

### Η βιομηχανική επανάσταση

Η βιομηχανική επανάσταση, τον 19ο αιώνα, οδήγησε στην εντατική χρήση κυρίως τουκάρβουνου και σε μικρότερο βαθμό του πετρελαίου, για την παραγωγή ενέργειας, κίνησης ατμομηχανών και πλοίων, καθώς και οικιακής θέρμανσης, με αποτέλεσμα να υπάρχουν πολύμεγάλα περιβαλλοντικά προβλήματα από τον καπνό και την στάχτη. Το πρώτο σοβαρό επεισόδιο ατμοσφαιρικής ρύπανσης συνέβη το 1875 στο Λονδίνο, όπου σημειώθηκαν αρκετοί θάνατοι ανθρώπων και ζώων. Σε χώρες όπως το Ηνωμένο Βασίλειο και οι ΗΠΑ, αναλαμβάνεται δράση για τον περιορισμό της αέριας ρύπανσης και αναπτύσσονται αντιρρυπαντικές τεχνολογίες.

### **Εικοστός Αιώνας**

Παρόλο, λοιπόν, που η ατμοσφαιρική ρύπανση δεν μπορεί να θεωρηθεί αποκλειστικό προνόμιο της σύγχρονης εποχής, μια σειρά από μεγάλα επεισόδια τις τελευταίες δεκαετίες μας υπενθύμισαν το μέγεθος του προβλήματος και την ανάγκη ελέγχου της ποιότητας του αέρα που αναπνέουμε. Η αιθαλομίχλη, το 1909, στη Γλασκώβη και το Εδιμβούργο θεωρήθηκε η κύρια αιτία για 1000 περίπου θανάτους ανθρώπων. Το 1930, πάλι σε επεισόδιο αιθαλομίχλης, στη βιομηχανική περιοχή της κοιλάδας του Meuse στο Βέλγιο αρρώστησαν εκατοντάδες άτομα, από τα οποία 60 πέθαναν τις επόμενες μέρες. Το 1948 στην πόλη Donora των Ηνωμένων Πολιτειών κατά την διάρκεια ενός τετραήμερου επεισοδίου ρύπανσης σημειώθηκαν 20 θάνατοι και 6,000 ασθενείς οι οποίες συνδέθηκαν με την αέρια ρύπανση. Για να εκτιμηθεί σωστά το μέγεθος του προβλήματος θα πρέπει να λάβουμε υπόψη ότι ο πληθυσμός της πόλης ήταν μόνο 14,000 κάτοικοι. Το μεγαλύτερο, όμως, επεισόδιο συνέβη στο Λονδίνο το 1952 όταν μια εβδομάδα αυξημένων επιπέδων ρύπανσης είχε σαν αποτέλεσμα να συμβούν 4,000 «πλεονάζοντες» θάνατοι (σύγκριση των ρυθμών θανάτου πριν και μετά το επεισόδιο) οι οποίοι αποδόθηκαν στην ρύπανση. Όταν ο άνθρακας αντικαταστάθηκε από το πετρέλαιο και λόγω των αυξημένων αναγκών, το πρόβλημα της ρύπανσης έγινε οξύτερο καθώς και ένας άλλος τύπος ρύπανσης, η φωτοχημική, έκανε την εμφάνισή του, αρχικά στο Λος Άντζελες των ΗΠΑ στις αρχές της δεκαετίας του 1940.

### **Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι και οι κυριότερες πηγές τους**

Ατμοσφαιρική ρύπανση ονομάζεται η παρουσία στην ατμόσφαιρα ρύπων, δηλαδή κάθε είδους ουσιών, θορύβου ή ακτινοβολίας σε ποσότητα, συγκέντρωση ή

διάρκεια τέτοια ώστε να είναι δυνατόν να προκληθούν αρνητικές συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία, στους ζωντανούς οργανισμούς και στα οικοσυστήματα.

Για να εκφράσουμε τα επίπεδα ρύπανσης χρησιμοποιούμε συνήθως δύο μονάδες συγκέντρωσης, είτε  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  είτε μέρη ανά εκατομμύριο όγκου ή απλά μέρη ανά εκατομμύριο (πολλές φορές δανειζόμαστε από την αγγλική βιβλιογραφία την σύντμηση  $\text{ppmv} = \text{Parts Per Million by Volume}$  ή απλά  $\text{ppm}$ ). Συγκέντρωση 1 μέρος ανά εκατομμύριο όγκου σημαίνει ότι αντιστοιχεί μία μονάδα όγκου του ρύπου σε κάθε 10<sup>6</sup> μονάδες όγκου αέρα. Παρ' όλο που συγκέντρωση ίση με 1  $\text{ppm}$  ακούγεται μικρή, για πολλούς αέριους ρύπους υπερβαίνει κατά πολύ τις συνηθισμένες τιμές που συναντώνται στην ατμόσφαιρα. Γι αυτό τον λόγο σε πολλές περιπτώσεις οι συγκεντρώσεις ενός ρύπου μετρώνται σε μέρη ανά δισεκατομμύριο όγκου (ή  $\text{ppb}$ ). Οι

συγκεντρώσεις των σωματιδιακών ρύπων, αλλά και των αερίων ρύπων μετρώνται σε  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .



Σχήμα 1.1 Εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα ανά τομέα (E.E.A, 2009)

Αντίθετα με την κοινή αντίληψη, το μεγαλύτερο ποσοστό των παραγόμενων αερίων ρύπων προέρχεται από καθαρά φυσικές πηγές. Με τον όρο φυσικές πηγές αναφερόμαστε στις πηγές εκπομπών αερίων ρύπων που δεν οφείλονται στην ανθρώπινη δραστηριότητα. Παρόλα αυτά οι ανθρωπογενείς εκπομπές είναι κυρίως

υπεύθυνες για τα μεγάλα περιβαλλοντικά προβλήματα που εμφανίσθηκαν. Αυτό οφείλεται βεβαίως στην ανατροπή της φυσικής ισορροπίας αλλεπίσης και στην μεγάλη πυκνότητα των εκπομπών από ανθρωπογενείς εκπομπές οι οποίες συγκεντρώνονται σε μικρές γεωγραφικές περιοχές (κυρίως αστικές περιοχές και βιομηχανικές ζώνες). Αντίθετα, η καλή διασπορά των φυσικών πηγών ανά την υφήλιο προσφέρει τη δυνατότητα καλύτερης ανάμιξης των ρύπων με τον καθαρό αέρα. Κατά συνέπεια, με κάποιες μικρές εξαιρέσεις, οι εκπομπές αερίων ρύπων από φυσικές πηγές από μόνες τους δεν οδηγούν σε υψηλές συγκεντρώσεις.

### **Φυσικές Πηγές**

Η χλωρίδα της γης αποτελεί την μεγαλύτερη φυσική πηγή εκπομπής αερίων ρύπων. Τα δέντρα και τα φυτά, παρά την συμβολή τους στην μετατροπή, μέσω της φωτοσύνθεσης, του διοξειδίου του άνθρακος της ατμόσφαιρας σε οξυγόνο, αποτελούν τα ίδια τη μεγαλύτερη πηγή υδρογονανθράκων του πλανήτη. Οι ωκεανοί αποτελούν τη δεύτερη σημαντικότερη πηγή «φυσικών» ρύπων. Η δράση των βενθικών και φυτοπλαγκτονικών οργανισμών οδηγεί στην παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων θειούχων ενώσεων. Επιπλέον, η μηχανική δράση των κυμάτων προκαλεί τη διάβρωση των πετρωμάτων και την παραγωγή σωματιδίων με μέγεθος ικανό ώστε να είναι δυνατή η αιώρησή τους στην ατμόσφαιρα. Τέλος, ο άνεμος συμπαρασύρει υδροσταγονίδια που περιέχουν άλατα αποτελώντας, έτσι, συνεχή πηγή ατμοσφαιρικών αιωρημάτων (αεροζόλ).

Ατμοσφαιρικά αιωρήματα δημιουργούνται ωστόσο και από την επίδραση του ανέμου στο έδαφος και τα στοιχεία που βρίσκονται στην επιφάνειά του. Σε κάποιες περιπτώσεις, τα αιωρούμενα σωματίδια είναι δυνατό να φτάσουν ή και να ξεπεράσουν τα θεσπισμένα όρια προστασίας. Αποτέλεσμα των υψηλών συγκεντρώσεων αποτελεί η μείωση της ορατότητας της ατμόσφαιρας. Μια άλλη σημαντική πηγή φυσικών ρύπων αποτελεί και η καύση της βιομάζας. Με τον όρο αυτό αναφερόμαστε στις εκτεταμένες πυρκαγιές που λαμβάνουν χώρα σε δάση και λειβαδικές εκτάσεις και που δεν οφείλονται στις ανθρώπινες δραστηριότητες. Τέτοιες πυρκαγιές συναντάμε συχνά κατά τις θερινές περιόδους του έτους, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που σημειώνονται, είτε μετά από ισχυρές καταιγίδες, λόγω των κεραυνών.

Τέλος, μιλώντας για φυσικές πηγές, δε θα μπορούσαμε να παραλείψουμε τα ηφαίστεια. Η έκρηξη ενός ηφαιστείου παράγει μεγάλες ποσότητες αιωρούμενων σωματιδίων αλλά και αερίων όπως διοξείδιο του θείου, μεθάνιο και υδρόθειο. Τα



σύνεφα που σχηματίζονται από τασωματίδια και τα αέρια εκτοξεύονται σε μεγάλο ύψος και μπορεί να παραμείνουν στηνατμόσφαιρα για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Οι εκπομπές σωματιδίων από την πρόσφατήεκρηξη του Pinatubo είχε σαν αποτέλεσμα να καταγραφεί ελαφρά μείωση στη θερμοκρασία τουπλανήτη.

### **Ανθρωπογενείς Πηγές**

Τρεις είναι οι κυριότερες κατηγορίες ανθρωπογενών πηγών ρύπανσης: η βιομηχανικήδραστηριότητα (συμπεριλαμβανομένου και του τομέα παραγωγής ενέργειας), οι μεταφορές και οι κεντρικές θερμάνσεις.

### **Βιομηχανία**

Η βιομηχανία αποτελεί τη μεγαλύτερη πηγή αερίων ρύπων καθώς το μεγαλύτερο μέρος της αποτελείται από σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Οι μεγάλες ποσότητες ορυκτών καυσίμων πουχρησιμοποιούνται οδηγούν στην παραγωγή εξίσου μεγάλων ποσοτήτων διοξειδίου του θείου καιοξειδίων του αζώτου. Επίσης, είναι η κυριότερη πηγή βαρέων μετάλλων σε ποσοστό πουπλησιάζει το 100%. Στον πίνακα 1.2 παρουσιάζονται αναλυτικότερα τα είδη των ρύπων πουπαράγονται από τις διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες.Στην Ελλάδα είναι χαρακτηριστική η υπερσυγκέντρωση των βιομηχανικών δραστηριοτήτωνστην περιοχή των μεγάλων αστικών κέντρων της Αθήνας και της Θεσσαλονίκης. Ωστόσο, ειδικάγια την Αθήνα, η συμμετοχή της στο πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην πόλη είναιμικρής κλίμακας. Η χωροθέτησή της σε σχέση με το αστικό συγκρότημα σε συνδυασμό με τις επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες δεν επιτρέπουν τη συχνή μεταφορά ρύπων προς τοκέντρο της πόλης.

**Πίνακας 1.2** Εκπεμπόμενοι ρύποι από τις διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες (Πηγή: Masters G.M., Introduction to Environmental Engineering and Science, Prentice Hall Int. Ed., 1991).

Ρύπος	Σταθμοί παραγωγής ενέργειας	Διυλιστήρια Πετρελαίου	Χημικές και φαρμακευτικές βιομηχανίες	Επεξεργασία μετάλλων
Σωματίδια	✓			✓
CO	✓			
CO <sub>2</sub>	✓			
SO <sub>2</sub>	✓	✓		
NO <sub>x</sub>	✓	✓		
VOC	✓	✓	✓	
Μόλυβδος				✓
Υδράργυρος	✓		✓	✓
Χαλκός				✓
Κάδμιο			✓	✓

### Αυτοκίνητο

Μέσα στην πληθώρα των ρυπογόνων δραστηριοτήτων μιας σύγχρονης πόλης, η χρήση του ιδιωτικού αυτοκινήτου αποτελεί την σημαντικότερη συνεισφορά του πολίτη στην ρύπανση της περιοχής. Παρά την μικρή, σχετικά, συνεισφορά κάθε μεμονωμένου αυτοκινήτου, η ρύπανση από τον μεγάλο αριθμό τους προστίθεται για να αποτελέσει την μεγαλύτερη απειλή για την ποιότητα του αέρα στις μεγαλουπόλεις. Η ισχύς που είναι απαραίτητη για την κίνηση του αυτοκινήτου προέρχεται από την καύση του καυσίμου σε μια μηχανή εσωτερικής καύσης. Η ρύπανση προέρχεται τόσο από τα προϊόντα της καύσης (τυπικά από την εξάτμιση του αυτοκινήτου) όσο και από την εξάτμιση του καυσίμου. Κατά την διάρκεια της καύσης σε μια τέλεια μηχανή, το οξυγόνο του αέρα θα μετέτρεπε το υδρογόνο σε νερό και τον άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα. Το άζωτο του αέρα δεν θα επηρεαζόταν. Σχηματικά αυτό θα μπορούσαμε να το παρουσιάσουμε ως εξής:

ΚΑΥΣΙΜΟ (υδρογονάνθρακες) + ΑΕΡΑΣ (οξυγόνο και άζωτο) ==>

ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ + ΝΕΡΟ + άζωτο + θερμότητα

Σε πραγματικές συνθήκες όμως τα πράγματα είναι διαφορετικά. Η καύση στη μηχανή του αυτοκινήτου δεν είναι τέλεια με αποτέλεσμα να εκπέμπονται ρύποι από την εξάτμιση του αυτοκινήτου (κυρίως υδρογονάνθρακες και μονοξείδιο του άνθρακα). Επιπρόσθετα, λόγω των υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών που αναπτύσσονται στην μηχανή το οξυγόνο και το άζωτο του αέρα αντιδρούν σχηματίζοντας οξείδια του αζώτου. Σε μια τυπική περίπτωση έχουμε:

ΚΑΥΣΙΜΟ (υδρογονάνθρακες) + ΑΕΡΑΣ (οξυγόνο και άζωτο) ==>

ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ + νερό + ΑΚΑΥΣΤΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ + ΟΞΕΙΔΙΑ ΑΖΩΤΟΥ + ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ + θερμότητα

Πρέπει εδώ να τονιστεί ότι η καύση στις μηχανές Diesel είναι πιο πλήρης απ' ό,τι στους βενζινοκινητήρες οπότε και οι εκπομπές υδρογονανθράκων και μονοξειδίου του άνθρακα είναι μικρότερες. Αντίθετα οι κινητήρες Diesel έχουν μεγαλύτερη συνεισφορά στην εκπομπή των σωματιδίων και στις οσμές. Εκτός των προϊόντων της καύσης, σημαντικές εκπομπές ρύπων προέρχονται και από την εξάτμιση των υδρογονανθράκων. Λαμβάνοντας μάλιστα υπόψη την πρόοδο που έχει γίνει στην μείωση των εκπομπών από την εξάτμιση του αυτοκινήτου, οι απώλειες υδρογονανθράκων λόγω εξάτμισης είναι υπεύθυνες για την πλειονότητα των εκπομπών αυτών των ρύπων στην ατμόσφαιρα, ιδιαίτερα κατά την διάρκεια ζεστών ημερών. Η εξάτμιση του καυσίμου γίνεται με πολλούς τρόπους:

**Ημερήσια:** Σχετίζεται με την ημερήσια μεταβολή της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος και προκαλείται με την συστολή-διαστολή των ατμών του καυσίμου στο ρεζερβουάρ.

**Κίνησης:** Κατά την διάρκεια της λειτουργίας του, τόσο ο κινητήρας όσο και η εξάτμιση θερμαίνονται με αποτέλεσμα να εξατμίζεται το καύσιμο.

**Ακίνητοποίησης:** Μετά την ακίνητοποίηση του αυτοκινήτου και ενώ τα διάφορα μέρη παραμένουν θερμά, υπάρχει εξάτμιση καυσίμου από το ρεζερβουάρ και το καρμπυρατέρ.

**Ανεφοδιασμού:** Οι ατμοί που υπάρχουν πάντοτε στο ρεζερβουάρ οδηγούνται έξω όταν το αυτοκίνητο ανεφοδιάζεται με βενζίνη. Οι υδρογονάνθρακες και τα οξείδια του

αζώτου που εκπέμπονται από τα αυτοκίνητα, με την παρουσία της ηλιακής ακτινοβολίας, σχηματίζουν το όζον, ίσως το πιο επικίνδυνο συστατικό του φωτοχημικού νέφους των πόλεων. Συμπληρωματικά, το διοξείδιο του άνθρακα, αν και κίνδυνο για την υγεία είναι το σημαντικότερο θερμοκηπικό αέριο με μεγάλη συνεισφορά στην παγκόσμια μεταβολή του κλίματος.

### **Θέρμανση**

Η συνεισφορά της θέρμανσης στα προβλήματα ατμοσφαιρικής ρύπανσης έχει καθαρά εποχικό χαρακτήρα και έγκειται στην παραγωγή καπνού, διοξειδίου του θείου και, σε μικρότερο ποσοστό, οξειδίων του αζώτου. Αν και οι ρύποι, που παράγονται σε ετήσια βάση από τις κεντρικές θερμάνσεις, αποτελούν ένα μικρό ποσοστό σε σχέση με την παραγωγή των ιδίων ρύπων από τις άλλες δύο πηγές, το διοξείδιο του θείου αποτελεί, στις αστικές περιοχές, ρύπο-δείκτη για τη λειτουργία της κεντρικής θέρμανσης. Ακόμη σημαντικό στοιχείο είναι οι πολύχαμηλές καμινάδες που χρησιμοποιούνται οι οποίες αδυνατούν να διασπείρουν τους ρύπους στην ευρύτερη περιοχή με αποτέλεσμα να δημιουργούνται σε πολλές περιπτώσεις αυξημένα τοπικά προβλήματα. Το πρόβλημα πάντως δείχνει μια σταθερή πορεία βελτίωσης λόγω της χρήσης καυσίμων καλύτερης ποιότητας (κυρίως χαμηλότερης περιεκτικότητας σε θείο) αλλά και της επέκτασης της τηλεθέρμανσης (η οποία στην χώρα μας λειτουργεί ακόμα πιλοτικά). Οι αιχμές, στις τιμές των ρύπων, παρουσιάζονται τις πρώτες πρωινές και τις πρώτες βραδινές ώρες. Αν κατά τις ώρες της μέγιστης παραγωγής επικρατούν δυσμενείς μετεωρολογικές συνθήκες (π.χ. άπνοια και θερμοκρασιακή αναστροφή), τότε προκαλείται συσσώρευση του εκπεμπόμενου διοξειδίου του θείου και οδηγούμαστε στο σχηματισμό καπνομίχλης.

### **Ατμοσφαιρικοί ρύποι**

Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι που κατά κύριο λόγο απασχολούν τις ανά τον κόσμο υπηρεσίες προστασίας του περιβάλλοντος είναι οι παρακάτω: το διοξείδιο του θείου, το μονοξείδιο του άνθρακα, τα οξείδια του αζώτου, οι υδρογονάνθρακες, το όζον, ο καπνός, τα αιωρούμενα σωματίδια και ο μόλυβδος. Ο προηγούμενος κατάλογος δεν εξαντλεί τις επιβλαβείς ουσίες που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα αλλά δεν θα γίνει εδώ αναφορά στις υπόλοιπες διότι είτε οισυγκεντρώσεις τους είναι χαμηλές είτε παρουσιάζουν καθαρά τοπικό χαρακτήρα.

## **Διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>)**

Το διοξείδιο του θείου είναι αέριο, άχρωμο, άοσμο σε χαμηλές συγκεντρώσεις αλλά με έντονη ερεθιστική οσμή σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις. Το 80% των ανθρωπογενών εκπομπών διοξειδίου του θείου προέρχεται από την καύση ορυκτών καυσίμων από σταθερές πηγές (βιομηχανία, θέρμανση). Από αυτό, το 85% αποτελεί εκπομπές από σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ενώ μόνο το 2% οφείλεται στις εκπομπές του τομέα των μεταφορών. Σημαντικές πηγές αποτελούν επίσης τα διυλιστήρια πετρελαίου και τα εργοστάσια επεξεργασίας χαλκού. Το διοξείδιο του θείου μπορεί να προκαλέσει σοβαρά αναπνευστικά προβλήματα στον άνθρωπο αλλά και αλλοιώσεις στη βλάστηση και τα μέταλλα. Μειώνει την ορατότητα της ατμόσφαιρας και αυξάνει την οξύτητα των επιφανειακών υδάτων (λιμνών και ποταμών). Τέλος, επιδρά σταδομικά υλικά και προκαλεί σημαντικές φθορές στο πολιτιστικό μας κληρονομιά καθώς το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> προσβάλλει το ανθρακικό ασβέστιο των μαρμάρων και το μετατρέπει σε γύψο.

## **Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)**

Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) είναι άχρωμο, άοσμο και άγευστο. Παράγεται από την ατελή καύση υλικών που περιέχουν άνθρακα αλλά και από ορισμένες βιολογικές και βιομηχανικές διεργασίες. Κύρια πηγή του όμως είναι τα βενζινοκίνητα αυτοκίνητα (70% των εκπομπών CO). Υψηλές συγκεντρώσεις του μπορούμε να συναντήσουμε σε κλειστά μέρη όπως χώροι στάθμευσης, ελλιπώς αεριζόμενες υπόγειες διαβάσεις ή κατά μήκος των δρόμων σε περιόδους κυκλοφοριακής αιχμής. Η διαχρονική πορεία του CO αντανακλά τις κυκλοφοριακά χαρακτηριστικά του σημείου μέτρησης. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις απαντώνται τις πρωινές ώρες και τις μεταμεσημβρινές ώρες. Ανάλογα με τη συγκέντρωσή του στον ατμοσφαιρικό αέρα το CO μπορεί να προκαλέσει καρδιακές και πνευμονικές διαταραχές, διαταραχή της συμπεριφοράς, προσβολή του κεντρικού νευρικού συστήματος και διαταραχές των κινήσεων και της όρασης, πονοκέφαλο, κόπωση, κώμα, αδυναμία αναπνοής, ακόμη και θάνατο. Είναι ιδιαίτερα επικίνδυνο σε κλειστούς χώρους όπου δύσκολα γίνεται αντιληπτή η παρουσία του.

## **Οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>)**

Από τα επτά γνωστά οξειδία του αζώτου ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , και  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) μόνο δύο είναι εκείνα που κατέχουν σπουδαίο ρόλο στα προβλήματα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης: το μονοξείδιο και το διοξείδιο του αζώτου. Για το λόγο αυτό έχει επικρατήσει, ο όρος «οξειδία του αζώτου ( $\text{NO}_x$ )», να χρησιμοποιείται για να δηλώσει μόνο τα δύο αυτά οξειδία. Το  $\text{NO}$  είναι αέριο, άχρωμο και άγευστο ενώ το  $\text{NO}_2$  έχει καστανοκόκκινο χρώμα και ιδιαίτερα οσμή. Τα οξειδία του αζώτου παράγονται από τη χρήση καυσίμων, κυρίως σε αυτοκίνητα αλλά και σεβιομηχανικούς καυστήρες και σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Η παραγωγή των  $\text{NO}_x$  γίνεται είτε από την οξείδωση του ατμοσφαιρικού αζώτου κατά τη διάρκεια της καύσης είτε κατά τη οξείδωση των αζωτούχων ενώσεων που περιέχονται στα καύσιμα. Το μεγαλύτερο μέρος από τις εκπομπές  $\text{NO}_x$  γίνεται με τη μορφή του  $\text{NO}$ , το οποίο όμως οξειδώνεται γρήγορα προς  $\text{NO}_2$ . Το διοξείδιο του αζώτου, υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας, αντιδρά με υδρογονάνθρακες και οδηγεί στην παραγωγή όζοντος και τη δημιουργία φωτοχημικού νέφους. Επίσης, το  $\text{NO}_2$  έχει συμβολή στην όξινη βροχή. Το διοξείδιο του αζώτου, σε μεγάλες συγκεντρώσεις, είναι ερεθιστικό για τον ανθρώπινο οργανισμό. Λόγω της μετατροπής του σε οξύ προκαλεί διάβρωση στα μέταλλα και τα υλικά, ενώ είναι τοξικό και για τη βλάστηση. Τέλος, προκαλεί μείωση της ορατότητας της ατμόσφαιρας καθώς μέσα από φωτοχημικές αντιδράσεις δημιουργεί ένα καστανοκίτρινο νέφος πάνω από τις πόλεις.

### **Όζον ( $\text{O}_3$ )**

Το όζον δεν εκπέμπεται κατευθείαν στην ατμόσφαιρα αλλά παράγεται μετά από μια σειρά αντιδράσεων. Ο συνδυασμός των οξειδίων του αζώτου, των διαφόρων υδρογονανθράκων και του ηλιακού φωτός είναι δυνατό να εκκινήσει μια σειρά πολύπλοκων χημικών αντιδράσεων που σαν προϊόντα έχουν μια σειρά από δευτερογενείς ρύπους, ο κυριότερος από τους οποίους είναι το όζον. Οι διαδικασίες δημιουργίας του όζοντος μπορούν να εκφραστούν με μια απλή ποιοτική αντίδραση:

Υδρογονάνθρακες + Οξειδία του αζώτου + Ηλιακό φως → Φωτοχημικό νέφος

Το όζον είναι ο κυριότερος ρύπος της φωτοχημικής ρύπανσης των πόλεων και γι' αυτό χρησιμοποιείται σαν δείκτης της. Είναι αέριο άχρωμο, με έντονη οσμή και οξειδωτική δράση. Η χρονική κατανομή του ρύπου παρουσιάζει μέγιστο κατά τις πρώτες μεταμεσημβρινές ώρες. Το βράδυ, αντίθετα, παρουσιάζονται οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις κυρίως λόγω της απουσίας φωτός, και συνεπώς αδυναμίας παραγωγής

όζοντος. Οι εποχικές διακυμάνσεις στα επίπεδα του όζοντος έχουν άμεση σχέση με τις αντιδράσεις σχηματισμού του και ιδιαίτερα με την απαιτούμενη ηλιακή ακτινοβολία. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται, λοιπόν, την θερμή περίοδο του έτους όπου τόσο η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας όσο και η διάρκεια της ημέρας είναι μεγαλύτερες. Λόγω των πολύπλοκων χημικών αντιδράσεων που οδηγούν είτε στον σχηματισμό είτε στην καταστροφή του, οι υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος δεν συνδυάζονται με υψηλές συγκεντρώσεις οξειδίων του αζώτου. Χαρακτηριστικά μπορούμε να αναφέρουμε για την Αθήνα, ότι υψηλές συγκεντρώσεις των οξειδίων του αζώτου παρατηρούνται συνήθως στο κέντρο της πόλης (λόγω μεγάλων εκπομπών από τα αυτοκίνητα) ενώ τα υψηλότερα επίπεδα όζοντος καταγράφονται στα βόρεια προάστια.

### **Αιωρούμενα σωματίδια**

Με τον όρο αιωρούμενα σωματίδια, χαρακτηρίζουμε τα, υγρά ή στερεά, σωματίδια που βρίσκονται σε ελεύθερη μορφή στον αέρα και έχουν κατάλληλες διαστάσεις και ειδικό βάρος που τους επιτρέπουν να παραμένουν σε αιώρηση για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Το μέγεθός τους (διάμετρος) κυμαίνεται από 0,0002 μm ως 500 μm ενώ η χημική τους σύσταση ποικίλει και αντανακλά την πηγή από την οποία προέρχονται. Κύριες ανθρωπογενείς πηγές τους είναι οι βιομηχανικές δραστηριότητες και ειδικά η παραγωγή τσιμέντου και γύψου, τα χυτήρια μεταλλευμάτων, οι κατασκευές και οι αγροτικές δραστηριότητες. Σημαντικές φυσικές πηγές αποτελούν η διάβρωση των εδαφών και των πετρωμάτων, η ηφαιστειακή δραστηριότητα, το σπρί της θάλασσας και η καύση της βιομάζας.

### **Καπνός**

Σαν καπνός αναφέρονται τα μικρά σωματίδια τα οποία προέρχονται από ατελείς καύσεις και αποτελούνται κυρίως από άνθρακα και άλλα καύσιμα υλικά. Το μέγεθός τους είναι σχετικά μικρό, μέχρι 1 μm, αλλά είναι ορατά λόγω της μεγάλης ποσότητας τους.

### **Υδρογονάνθρακες**

Μια άλλη κατηγορία ενώσεων, με σημαντική επίδραση στην ανθρώπινη υγεία, είναι οι υδρογονάνθρακες. Με τη συνδρομή τους σχηματίζονται, δευτερογενώς, όζον, φορμαλδεΰδη και διάφορα φωτοχημικά οξειδωτικά. Κύρια πηγή

υδρογονανθράκων είναι η γλωρίδα και κυρίως τα δέντρα, ενώ μόνο το 15% τωνεκπομπών προέρχεται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Το μεγαλύτερο ποσοστό πηγάζει απότην καύση ορυκτών καυσίμων και από τις διαφεύγουσες εκπομπές μηχανών εσωτερικής καύσηςκαι από δυλιστήρια πετρελαίου. Κατά τη διάρκεια του χειμώνα, κύρια πηγή τους είναι οικεντρικές θερμάνσεις και η βιομηχανία ενώ το καλοκαίρι (λόγω αυξημένων εξατμίσεων) τομεγαλύτερο ποσοστό τους προέρχεται από τα αυτοκίνητα.

### **Μόλυβδος (Pb)**

Ο μόλυβδος προστίθεται ως αντικροτικό στα καύσιμα. Με τη αλλαγή της σύστασης του στόλουτων αυτοκινήτων και με τη χρήση της αμόλυβδης βενζίνης παρουσιάζεται σημαντική μείωσηστις συγκεντρώσεις του. Πλην των αυτοκινήτων, άλλες πηγές μολύβδου αποτελούν η χρήσηγαιανθράκων, οι βαριές βιομηχανίες, τα χυτήρια μεταλλευμάτων, τα εργοστάσια μπαταριών καιη καύση των απορριμμάτων [1].

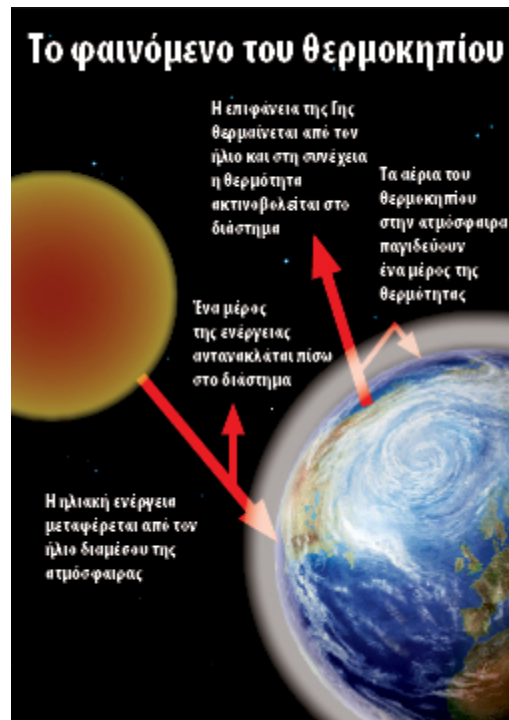


## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2**

### **ΚΛΙΜΑΤΙΚΗ ΑΛΛΑΓΗ**

#### **2.1 ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ**

Η κλιματική αλλαγή αποτελεί αυτή τη στιγμή το νούμερο ένα πρόβλημα του πλανήτη με καταστροφικές συνέπειες. Ο όρος «κλίμα», δε σημαίνει όμως καιρός. Πρόκειται για το μέσο όρο των καιρικών συνθηκών που επικρατούν σε μια ορισμένη περιοχή για μεγάλη χρονική περίοδο. Η ενέργεια του ήλιου θερμαίνει την επιφάνεια της γης και, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, η θερμότητα αντανακλάται στην ατμόσφαιρα ως ενέργεια υπέρυθρης ακτινοβολίας. Ένα μέρος της ενέργειας απορροφάται στην ατμόσφαιρα από τα λεγόμενα «αέρια του θερμοκηπίου». Πιο συγκεκριμένα, η ατμόσφαιρα λειτουργεί όπως τα τοιχώματα ενός θερμοκηπίου, αφήνοντας το ορατό ηλιακό φως να εισέλθει και απορροφώντας την εξερχόμενη ενέργεια υπέρυθρης ακτινοβολίας, διατηρώντας ζεστό το εσωτερικό του. Αυτή η φυσική διαδικασία ονομάζεται "φαινόμενο του θερμοκηπίου". Χωρίς αυτό, η μέση θερμοκρασία στη γη θα ήταν  $-18^{\circ}\text{C}$ , ενώ αυτή τη στιγμή φθάνει τους  $+15^{\circ}\text{C}$ .



Εικόνα 1.2 Το φαινόμενο του θερμοκηπίου

Το κλίμα παρουσίαζε, και θα παρουσιάζει για πάντα, αποκλίσεις που οφείλονται σε φυσικά αίτια. Οι φυσικές αυτές αιτίες συμπεριλαμβάνουν τις ανεπαίσθητες μεταβολές της ηλιακής ακτινοβολίας, τις ηφαιστειακές εκρήξεις, οι οποίες μπορούν να καλύψουν τη γη με σκόνη που αντανακλά την ηλιακή θερμότητα στο διάστημα, καθώς και τις φυσικές αποκλίσεις του ίδιου του κλιματικού συστήματος.

Εντούτοις, οι φυσικές αιτίες μπορούν να εξηγήσουν μόνο ένα μικρό μέρος αυτής της θέρμανσης. Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες συντελούν στην αύξηση της συγκέντρωσης στην ατμόσφαιρα αερίων του θερμοκηπίου, ιδιαίτερα διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), μεθανίου και πρωτοξειδίου του αζώτου, τα οποία ενισχύουν το φυσικό φαινόμενο του θερμοκηπίου και αυξάνουν τη θερμοκρασία. Η βασική ανθρώπινη δραστηριότητα που εντείνει το πρόβλημα είναι η καύση ορυκτών καυσίμων που αυξάνει το ποσό του  $\text{CO}_2$  και άλλων αερίων στην ατμόσφαιρα, οι υδρατμοί των οποίων σχηματίζουν ένα φυσικό διαχωριστικό στρώμα γύρω από τη Γη. Αυτό το στρώμα εμποδίζει ένα ποσοστό μεγαλύτερο από το φυσιολογικό (30%) της ανακλώμενης στην επιφάνεια της Γης ηλιακής ακτινοβολίας να επιστρέψει στο διάστημα και το παγιδεύει στην ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα την υπερθέρμανση του

πλανήτη. Αυτή η υπερθέρμανση που προκαλεί ο ανθρώπινος παράγοντας ονομάζεται "ενισχυμένο" φαινόμενο του θερμοκηπίου.

## **2.2 Τα αέρια του θερμοκηπίου**

### **Υδρατμοί**

Το κυριότερο αέριο του θερμοκηπίου είναι οι υδρατμοί (H<sub>2</sub>O), οι οποίοι ευθύνονται για περίπου τα 2/3 του φυσικού φαινομένου του θερμοκηπίου. Στην ατμόσφαιρα, τα μόρια του νερού δεσμεύουν τη θερμότητα που εκπέμπει η γη και έπειτα εκπέμπουν εκ νέου προς όλες τις κατευθύνσεις, θερμαίνοντας έτσι την επιφάνεια της γης πριν επιστρέψουν τελικά στο διάστημα. Οι υδρατμοί της ατμόσφαιρας αποτελούν τμήμα του υδρολογικού κύκλου, ενός κλειστού συστήματος κυκλοφορίας του νερού από τους ωκεανούς και το έδαφος στην ατμόσφαιρα και από εκεί πίσω στο έδαφος μέσω της εξάτμισης και της διαπνοής, της συμπύκνωσης και της κατακρήμνισης. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες δεν αυξάνουν τους υδρατμούς στην ατμόσφαιρα. Ωστόσο, ο θερμότερος αέρας μπορεί να κατακρατήσει πολύ περισσότερη υγρασία και συνεπώς, οι αυξημένες θερμοκρασίες εντείνουν περαιτέρω τις κλιματικές αλλαγές.

### **Διοξείδιο του άνθρακα**

Ο κυριότερος συντελεστής του «ενισχυμένου» φαινομένου του θερμοκηπίου είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>). Ευθύνεται παγκοσμίως για τουλάχιστον το 60% του φαινομένου. Στις βιομηχανικές χώρες, αποτελεί το 80% των εκπομπών αερίου του θερμοκηπίου. Στη γη υπάρχουν πεπερασμένες ποσότητες άνθρακα, οι οποίες, όπως και το νερό, ανακυκλώνονται με τον κύκλο του άνθρακα. Πρόκειται για ένα ιδιαίτερα πολύπλοκο σύστημα στο οποίο ο άνθρακας κινείται μεταξύ της ατμόσφαιρας, της επίγειας βιόσφαιρας και των ωκεανών. Τα φυτά απορροφούν CO<sub>2</sub> από την ατμόσφαιρα κατά τη φωτοσύνθεση. Χρησιμοποιούν τον άνθρακα για να συνθέσουν τους ιστούς τους και τον απελευθερώνουν στην ατμόσφαιρα όταν ξεραίνονται και αποσυντίθενται. Ο οργανισμός των ζώων και των ανθρώπων περιέχει και αυτός άνθρακα τον οποίο λαμβάνει από τα βρώσιμα φυτά ή από τα ζώα που καταναλώνουν αυτά τα φυτά. Ο άνθρακας απελευθερώνεται ως CO<sub>2</sub> με την αναπνοή, καθώς και με το θάνατο και την αποσύνθεση. Τα ορυκτά καύσιμα είναι τα απολιθωμένα υπολείμματα νεκρών ζώων και φυτών τα οποία συντίθενται υπό

συγκεκριμένες συνθήκες σε διάστημα εκατομμυρίων ετών και συνεπώς έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε άνθρακα. Με την ευρεία έννοια, το κάρβουνο δεν είναι παρά υπολείμματα καμένων δασών, ενώ το πετρέλαιο προέρχεται από τη χλωρίδα των ωκεανών.

Πολλά δισεκατομμύρια τόνοι άνθρακα ανταλλάσσονται με φυσικό τρόπο κάθε χρόνο μεταξύ της ατμόσφαιρας, των ωκεανών και της επίγειας χλωρίδας. Τα επίπεδα διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα παρουσιάζουν αποκλίσεις μικρότερες από 10% κατά τη διάρκεια των 10000 χρόνων που προηγήθηκαν της βιομηχανικής επανάστασης. Ωστόσο, από το 1800 η συγκέντρωσή του έχει αυξηθεί κατά περίπου 30%, καθώς τεράστιες ποσότητες ορυκτών καυσίμων καίγονται για να παραχθεί ενέργεια, κυρίως στις αναπτυγμένες χώρες. Σήμερα εκπέμπουμε στην ατμόσφαιρα τουλάχιστον 25 δισεκατομμύρια τόνους CO<sub>2</sub>, που χρησιμοποιείται σε διαλυμένη μορφή για τη φωτοσύνθεση της θαλάσσιας χλωρίδας.)CO<sub>2</sub> το χρόνο. Πρόσφατα, Ευρωπαίοι ερευνητές ανακάλυψαν ότι οι τρέχουσες συγκεντρώσεις CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα είναι τώρα υψηλότερες από ποτέ τα τελευταία 650000 χρόνια. Πραγματοποιήθηκε πυρηνοληψία πάγου σε βάθος άνω των 3 χιλιομέτρων στους πάγους της Ανταρκτικής οι οποίοι διαμορφώθηκαν εκατοντάδες χιλιάδες χρόνια πριν. Ο πάγος περιέχει φυσαλίδες αέρα, οι οποίες μας δίνουν πληροφορίες για την ατμοσφαιρική σύσταση σε διάφορες εποχές της ιστορίας του πλανήτη. Το CO<sub>2</sub> μπορεί να παραμείνει στην ατμόσφαιρα για 50-200 χρόνια, ανάλογα με τον τρόπο ανακύκλωσης και επιστροφής του στο έδαφος και τους ωκεανούς. Εκτός από το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), του οποίου η περιεκτικότητα στην ατμόσφαιρα παίζει καταλυτικό χαρακτήρα για την απορρόφηση θερμότητας και επομένως αύξησης της θερμοκρασίας και μεγάλη συμβολή στο «φαινόμενο του θερμοκηπίου», υπάρχουν και άλλα αέρια των οποίων το μόριο έχει ανάλογες ιδιότητες απορρόφησης και συγκράτησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας και σημαντικής συμβολής στο φαινόμενο.

### **Μεθάνιο**

Το δεύτερο σημαντικότερο αέριο που ευθύνεται για το ενισχυμένο φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι το μεθάνιο (CH<sub>4</sub>) και το "Φρέον" (Χλωριωμένοι Υδρογονάνθρακες), με πολλαπλάσια ως προς το διοξείδιο του άνθρακα ικανότητα απορρόφησης της θερμότητας, η οποία ξεκινά από 25 φορές για το μεθάνιο, ανέρχεται σε 230 για τα οξείδια του Αζώτου και φθάνει μέχρι 15.000 για το Φρέον.

Από τις απαρχές της βιομηχανικής επανάστασης, οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις μεθανίου έχουν διπλασιαστεί και συμβάλλουν κατά περίπου 20% στην ενίσχυση του φαινομένου. Στις βιομηχανικές χώρες, το μεθάνιο αποτελεί συνήθως το 15% των εκπομπών αερίου του θερμοκηπίου. Το μεθάνιο συντίθεται κατά κύριο λόγο από βακτήρια που ενισχύονται με οργανικές ύλες ελλείπει οξυγόνου. Συνεπώς εκπέμπεται από διάφορες φυσικές πηγές και πηγές που επηρεάζονται από την ανθρώπινη δραστηριότητα, με κυριότερες τις τελευταίες. Οι φυσικές πηγές περιλαμβάνουν υδροτόπους, τερμίτες και ωκεανούς. Οι πηγές που επηρεάζονται από την ανθρώπινη δραστηριότητα περιλαμβάνουν την εξόρυξη και την καύση ορυκτών καυσίμων, την κτηνοτροφία (τα βοοειδή καταναλώνουν φυτά, τα οποία ζυμώνονται στο πεπτικό τους σύστημα και τα οποία εκπέμπουν μεθάνιο μέσω της εκπνοής και των περιττωμάτων τους), τις ρυζοκαλλιέργειες (οι ορυζώνες παράγουν μεθάνιο καθώς οι οργανικές ύλες του εδάφους αποσυντίθενται χωρίς αρκετό οξυγόνο) και τους χώρους ταφής (κι εδώ τα οργανικά απόβλητα αποσυντίθενται χωρίς αρκετό οξυγόνο). Το μεθάνιο στην ατμόσφαιρα δεσμεύει 23 φορές πιο αποτελεσματικά το CO<sub>2</sub>(N. Ωστόσο, η διάρκεια ζωής του είναι μικρότερη και κυμαίνεται από 10 έως 15 χρόνια.

### **Μονοξείδιο του αζώτου**

Το μονοξείδιο του αζώτου N<sub>2</sub>O απελευθερώνεται με φυσικό τρόπο από τους ωκεανούς και τα παρθένα δάση, καθώς και από τα βακτήρια του εδάφους. Οι πηγές που επηρεάζονται από την ανθρώπινη δραστηριότητα περιλαμβάνουν τα αζωτούχα λιπάσματα, την καύση ορυκτών καυσίμων και τη βιομηχανική χημική παραγωγή με χρήση αζώτου, όπως είναι η επεξεργασία λυμάτων. Στις βιομηχανικές χώρες, το N<sub>2</sub>O αποτελεί το 6% των εκπομπών αερίου του θερμοκηπίου. Όπως το CO<sub>2</sub> και το μεθάνιο, έτσι και το μονοξείδιο του αζώτου είναι ένα αέριο του θερμοκηπίου, του οποίου τα μόρια απορροφούν θερμότητα που προσπαθεί να διαφύγει στο διάστημα. Το N<sub>2</sub>O είναι 310 φορές πιο αποτελεσματικό από το CO<sub>2</sub> στην απορρόφηση της θερμότητας. Από τις απαρχές της βιομηχανικής επανάστασης, οι συγκεντρώσεις υποξειδίου του αζώτου στην ατμόσφαιρα έχουν αυξηθεί κατά περίπου 16% και συμβάλλουν κατά 4 – 6 % στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου.

### **Φθοριούχα αέρια θερμοκηπίου (Φρέον)**

Είναι τα μόνα αέρια θερμοκηπίου που δεν έχουν συντεθεί με φυσικό τρόπο, αλλά έχουν δημιουργηθεί από τον άνθρωπο για βιομηχανικούς σκοπούς. Το μερίδιό τους στις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου από τις βιομηχανικές χώρες είναι περίπου 1,5%. Όμως, είναι εξαιρετικά ισχυρά αφού μπορούν να δεσμεύσουν θερμότητα 22000 φορές πιο αποτελεσματικά από το CO<sub>2</sub> και παραμένουν στην ατμόσφαιρα για χιλιάδες χρόνια. Τα φθοριούχα αέρια θερμοκηπίου περιλαμβάνουν τους υδροφθοράνθρακες (HFCs) που χρησιμοποιούνται για την ψύξη και την κατάψυξη συμπεριλαμβανομένων των συστημάτων κλιματισμού, το εξαφθοριούχο θείο (SF<sub>6</sub>) που χρησιμοποιείται για παράδειγμα στην ηλεκτρονική βιομηχανία και τους υπερφθοράνθρακες (PFC) που εκπέμπονται κατά την παραγωγή αλουμινίου και χρησιμοποιούνται στην ηλεκτρονική βιομηχανία. Αδιαμφισβήτητα, τα γνωστότερα από αυτά τα αέρια είναι οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs) που δεν είναι μόνον φθοριούχα αέρια θερμοκηπίου, αλλά καταστρέφουν και το στρώμα του όζοντος. Αποσύρονται σταδιακά από την κυκλοφορία σύμφωνα με το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ του 1987 για τις ουσίες που καταστρέφουν το στρώμα του όζοντος.

### **2.3 Μέτρηση των αερίων του θερμοκηπίου**

Οι συγκεντρώσεις αερίων στην ατμόσφαιρα μπορούν να εκφραστούν σε μέρη ανά εκατομμύριο (ppm) ή δισεκατομμύριο (ppb). Το ppm αντιστοιχεί σε 1 κυβικό εκατοστό αερίου ανά κυβικό μέτρο αέρα. Επίσης, 1 ppm σημαίνει ότι υπάρχει ένα μόριο του εν λόγω αερίου ανά 1.000.000 μόρια όλων των αερίων που περιέχονται στον αέρα. Ωστόσο, ορισμένα αέρια θερμοκηπίου απορροφούν ραδιενέργεια πιο αποτελεσματικά από άλλα, καθώς απορροφούν ραδιενέργεια σε διαφορετικά μήκη κύματος και άλλα αλληλοκαλύπτονται μεταξύ τους. Για να εξηγηθούν οι διαφορές απορρόφησης, έχει υιοθετηθεί η έννοια του δυναμικού πλανητικής υπερθέρμανσης, όπου όλα τα αέρια συγκρίνονται με το CO<sub>2</sub>, του οποίου το δυναμικό υπερθέρμανσης ισούται με 1. Για παράδειγμα, για μια περίοδο 100 ετών το δυναμικό υπερθέρμανσης του μεθανίου είναι 23 φορές μεγαλύτερο του δυναμικού του CO<sub>2</sub>. Το πρωτοξείδιο του αζώτου είναι 296 φορές πιο αποτελεσματικό στην απορρόφηση από το CO<sub>2</sub> και το δυναμικό υπερθέρμανσης του SF<sub>6</sub> είναι τουλάχιστον 22.000 φορές μεγαλύτερο από αυτό του CO<sub>2</sub>.

Είναι σημαντικό το δυναμικό υπερθέρμανσης να ορίζεται για συγκεκριμένη χρονική περίοδο εφόσον η ατμοσφαιρική διάρκεια ζωής των αερίων θερμοκηπίου παρουσιάζει σημαντικές αποκλίσεις. Το CO<sub>2</sub> μπορεί να παραμείνει στην ατμόσφαιρα για 50-200 έτη, ανάλογα με τον τρόπο ανακύκλωσής του στην ξηρά ή στους ωκεανούς, το μεθάνιο έχει διάρκεια ζωής στην ατμόσφαιρα 10-15 έτη, ενώ ορισμένα από τα φθοριούχα αέρια του θερμοκηπίου έχουν διάρκεια ζωής αρκετών χιλιάδων ετών. Από τη βιομηχανική επανάσταση και έπειτα η συγκέντρωση αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα έχει αυξηθεί κατά τουλάχιστον 50%, από 280 σε 360 ppm μόνο για το CO<sub>2</sub>. Σε αυτό προστίθεται αύξηση άλλων αερίων θερμοκηπίου, η οποία εκφράζεται σε ισοδύναμα του CO<sub>2</sub> και φθάνει σήμερα τα 425 μέρη ισοδύναμων του CO<sub>2</sub> ανά εκατομμύριο. Οι συγκεντρώσεις των παραπάνω αερίων στην ατμόσφαιρα λοιπόν είναι:

- α) Διοξείδιο του Άνθρακα 351,3 ppm (μέρη στο εκατομμύριο),
- β) Μεθάνιο 1,675 ppm,
- γ) Οξείδια του Αζώτου 0,31 ppm και
- δ) Φρέον 0,000225 ppm.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ο βαθμός απορρόφησης θερμικής ακτινοβολίας για το καθένα είναι διαφορετικός, ώστε η σχετική συνεισφορά τους στο «φαινόμενο του θερμοκηπίου» να έχει ως ακολούθως: α) Διοξείδιο του Άνθρακα 57%, β) Μεθάνιο 12%, γ) Οξείδια του Αζώτου 6%, και δ) Φρέον 25%. Από τα παραπάνω παρατηρείται μια δυσανάλογη, σχετικά με τη συγκέντρωσή τους, συνεισφορά τους στο «φαινόμενο του θερμοκηπίου», πράγμα που υπαγορεύει την ήδη σε εξέλιξη ευρισκόμενη στρατηγική άμεσης μείωσής τους. Η τύχη όμως των παραπάνω αερίων είναι διαφορετική για το καθένα. Το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), έπειτα από ένα μέσο χρόνο παραμονής 4 ετών στην ατμόσφαιρα απορροφάται από τα φυτά για να εξυπηρετήσει τις διαδικασίες της φωτοσύνθεσης ή αντιδρά με την αλκαλικότητα της θάλασσας παρέχοντας όξινα ανθρακικά, που καταλήγουν σε αναδιάλυση των ιζημάτων ανθρακικού ασβεστίου.

Η συνολική ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που εισήλθε κατά το 1998 στην ατμόσφαιρα ανερχόταν σε 24 δισεκατομμύρια τόνους περίπου, από τα οποία τα 3 δισεκατομμύρια κατακρατήθηκαν τελικώς από τους ωκεανούς, άλλα 18 δισεκατομμύρια απορροφήθηκαν από επίγειες βιολογικές διεργασίες (κυρίως φωτοσύνθεση), ενώ τα υπόλοιπα 3 δισεκατομμύρια συσσωρεύτηκαν στην ατμόσφαιρα. Το μεθάνιο (CH<sub>4</sub>), που προέρχεται κυρίως από βιολογικές διεργασίες

αποδόμησης οργανικών ουσιών καθώς και διαρροές φυσικού αερίου, κατευθύνεται προς την στρατόσφαιρα, όπου συνεισφέρει στο «στρατοσφαιρικό φαινόμενο του θερμοκηπίου». Το μεθάνιο αποτελεί «τελικό προϊόν» βιολογικών διεργασιών και κατά συνέπεια δεν μπορεί να καταναλωθεί από καμία βιολογική διεργασία, όπως συμβαίνει με το διοξείδιο του άνθρακα. Ο μέσος χρόνος παραμονής του στην ατμόσφαιρα ανέρχεται σε 11 χρόνια, οι δε 3,5 δισεκατομμύρια τόνοι που είναι συσσωρευμένοι στην ατμόσφαιρα υφίστανται κάθε χρόνο μια προσθήκη 300 εκατομμυρίων τόνων, από την οποία το μεγαλύτερο μέρος (90% περίπου) καταστρέφεται, επιτρέποντας μια συσσώρευση στην ατμόσφαιρα ίσης με 30-40 εκατομμύρια τόνους ή 1% περίπου ετησίως.

Τα Οξείδια του Αζώτου ( $\text{NO}_x$ ), τα οποία προέρχονται από κάθε είδους καύση και από ορισμένες βιολογικές δραστηριότητες (π.χ. αποσύνθεση λιπασμάτων), εισέρχονται στην ατμόσφαιρα συνεισφέροντας τόσο στο «φαινόμενο θερμοκηπίου» όσο και στη δημιουργία της «τρύπας του όζοντος». Τα Οξείδια του Αζώτου αποδομούνται με ένα βραδύτατο ρυθμό (0,7% το έτος) προς νιτρικά άλατα ή προς Αζωτό και Οξυγόνο, δημιουργώντας έτσι μια συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα του ύψους των 700 εκατομμυρίων τόνων. Ο ρυθμός συσσώρευσης τους είναι 0,2%, δηλαδή κάτι τι μικρότερος από εκείνου του διοξειδίου του άνθρακα. Από πλευράς δε στρατηγικής μείωσης τους ακολουθούνται περίπου αυτόματα τα μέτρα που θα ληφθούν και για το διοξείδιο του άνθρακα. Τέλος, οι Χλωριωμένοι Υδρογονάνθρακες, προέρχονται αποκλειστικά από τις «μοντέρνες» λειτουργίες του πολιτισμού (σπρέι, χημικοί διαλύτες, ηλεκτρικά ψυγεία, αirkοντίσιον, κ.ά.) και κατευθύνονται ταχύτατα στη στρατόσφαιρα, δημιουργώντας τόσο το «στρατοσφαιρικό φαινόμενο του θερμοκηπίου», όσο και τη γνωστή «τρύπα του όζοντος». Σήμερα εκπέμπονται ετησίως άνω των 30.000 τόνων πάσης φύσεως αέρια τύπου Φρέον, τα οποία έχουν συσσωρεύσει μέχρι στιγμής στην ατμόσφαιρα ποσότητα άνω των 500.000 τόνων. Από αυτούς, καταστρέφονται οι 5.000 τόνοι περίπου το χρόνο ενώ οι υπόλοιποι 25.000 εξακολουθούν να συσσωρεύονται.

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου, δημιουργείται από τα αέρια του θερμοκηπίου ως εξής. Αυτά επιτρέπουν τη δίοδο της ακτινοβολίας του Ηλίου προς τη Γη, αλλά δεν επιτρέπουν την ακτινοβολήση θερμότητας από τη Γη προς το διάστημα. Η εισερχόμενη ακτινοβολία έχει μικρό μήκος κύματος και περνάει, ενώ η εξερχόμενη έχει μεγάλο μήκος κύματος και δεν περνάει, όπως σε ένα θερμοκήπιο με τζάμια ή πλαστικό, στο οποίο οφείλεται και το όνομα του φαινομένου.



## Η τάση της θέρμανσης

Τα τελευταία 100 χρόνια, η μέση ατμοσφαιρική θερμοκρασία στην επιφάνεια του πλανήτη αυξήθηκε κατά 0,74 °C παγκοσμίως και κατά σχεδόν 1 °C στην Ευρώπη, γεγονός που συνιστά ασυνήθιστα ταχεία θέρμανση. Πράγματι, ο 20ός αιώνας ήταν ο θερμότερος αιώνας και η δεκαετία του 1990 ήταν η θερμότερη δεκαετία των τελευταίων 1.000 ετών. Αυτή η τάση υπερθέρμανσης συνεχίζεται: τα έντεκα θερμότερα έτη έχουν καταγραφεί την τελευταία δωδεκαετία. Η Διεθνής Ομάδα για την Αλλαγή του Κλίματος (IPCC), ένας οργανισμός του Ο.Η.Ε. που αποτελεί σημείο συνάντησης εκατοντάδων ειδικών επί του κλίματος από ολόκληρο τον κόσμο, προβλέπει ότι μέχρι το 2100 η μέση παγκόσμια θερμοκρασία είναι πολύ πιθανό να αυξηθεί περαιτέρω κατά 1,8°C έως 4°C – και στη χειρότερη περίπτωση έως 6,4°C– εκτός αν οι άνθρωποι αναλάβουν δράση για τον περιορισμό των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Αν και με την πρώτη ματιά η διαφορά δεν μοιάζει σημαντική, στη διάρκεια της τελευταίας εποχής των πάγων, πριν από 11.500 χρόνια, η μέση θερμοκρασία στον πλανήτη ήταν μόνο κατά 5°C χαμηλότερη από τη σημερινή, και παρόλα αυτά το μεγαλύτερο μέρος της Ευρώπης ήταν καλυμμένο από ένα χοντρό στρώμα πάγου. Ενδεικτικά της υπερθέρμανσης του πλανήτη είναι τα παρακάτω γεγονότα. Το 2005 καταγράφηκε επίσημα ως το πιο θερμό έτος των τελευταίων εκατό ετών. Έως το 2005, το πιο θερμό έτος ήταν το 1987. Τον 20ο αιώνα η μέση θερμοκρασία αυξήθηκε κατά 0,4 – 0,8 βαθμούς Κελσίου κατατάσσοντας τον αιώνα ως τον θερμότερο των τελευταίων χιλίων ετών.

Η Διακυβερνητική Επιτροπή για τις Κλιματικές Αλλαγές προβλέπει ότι αν συνεχίσει η εξάρτηση του πλανήτη από τα ορυκτά καύσιμα, τότε η μέση πλανητική θερμοκρασία θα αυξηθεί κατά 1,4 – 5,8 βαθμούς Κελσίου. Η μέση πλανητική θερμοκρασία έχει αυξηθεί σήμερα κατά 0,7 βαθμούς Κελσίου. Πιθανή αύξηση της θερμοκρασίας κατά 3 βαθμούς Κελσίου θα προκαλέσει την αύξηση της στάθμης της θάλασσας κατά 1 μέτρο. Η μέση στάθμη της θάλασσας έχει αυξηθεί κατά 20 εκατοστά τον 20ο αιώνα. Οι συγκεντρώσεις αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα είναι οι υψηλότερες των τελευταίων 420.000 ετών. Η δεκαετία του 1990 ήταν η θερμότερη της χιλιετίας για το Βόρειο ημισφαίριο. Τα οχτώ πιο θερμά έτη που έχουν καταγραφεί στην ιστορία, εμφανίζονται μετά το 1983.

## 2.4 Δράσεις για τον περιορισμό των αλλαγών

Η αλλαγή του κλίματος έχει ήδη εμφανή αποτελέσματα, που εκτείνονται από την αύξηση της θερμοκρασίας έως την άνοδο της στάθμης της θάλασσας σαν αποτέλεσμα της τήξης των πολικών παγετών, καθώς και τη συχνότερη εμφάνιση καταιγίδων και πλημμύρων. Εάν δεν αναλάβουμε δράση, η αλλαγή του κλίματος θα προκαλεί όλο και περισσότερο δαπανηρές ζημιές και θα διαταράσσει τη λειτουργία του φυσικού περιβάλλοντός μας, το οποίο μας παρέχει τροφή, πρώτες ύλες και άλλους ζωτικούς φυσικούς πόρους. Αυτό θα επιδράσει αρνητικά στις οικονομίες μας και θα μπορούσε να αποσταθεροποιήσει τις κοινωνίες σε ολόκληρο τον κόσμο. Το 2005 μόνο, η ασφαλιστική βιομηχανία δαπάνησε 60 δισεκατομμύρια δολάρια για να καλύψουν ζημιές που σχετίζονται με ακραία καιρικά φαινόμενα.

#### **2.4.1 Το Πρωτόκολλο του Κιότο**

Η ένταση του φαινομένου του θερμοκηπίου τα τελευταία χρόνια οδήγησε σε μια νομική δέσμευση των αναπτυγμένων χωρών για μείωση των εκπομπών αερίων, το Πρωτόκολλο του Κιότο. Σύμφωνα με αυτό, τα κράτη που το έχουν συνυπογράψει δεσμεύονται να ελαττώσουν τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου την πρώτη περίοδο ανάληψης υποχρεώσεων (2008-2012) τουλάχιστον κατά 5% σε σχέση με τις εκπομπές του 1990 (ή του 1995 για ορισμένα αέρια) και κατά παραπάνω για συγκεκριμένες χώρες (7% για τις Η.Π.Α. και 8% για την Ε.Ε.) ενώ οι αναπτυσσόμενες χώρες δεν έχουν ποσοτικοποιημένους στόχους. Αυτό επιχειρείται να γίνει με τον πιο οικονομικά αποδοτικό τρόπο, ώστε να μην επιβαρυνθεί η παγκόσμια οικονομία. Έτσι, το Πρωτόκολλο του Κιότο περιλαμβάνει τρεις ευέλικτους μηχανισμούς:

- την Εμπορία Δικαιωμάτων Εκπομπών (ΕΔΕ)
- τα Προγράμματα από Κοινού (ΠΚ)
- το Μηχανισμό Καθαρής Ανάπτυξης (ΜΚΑ)

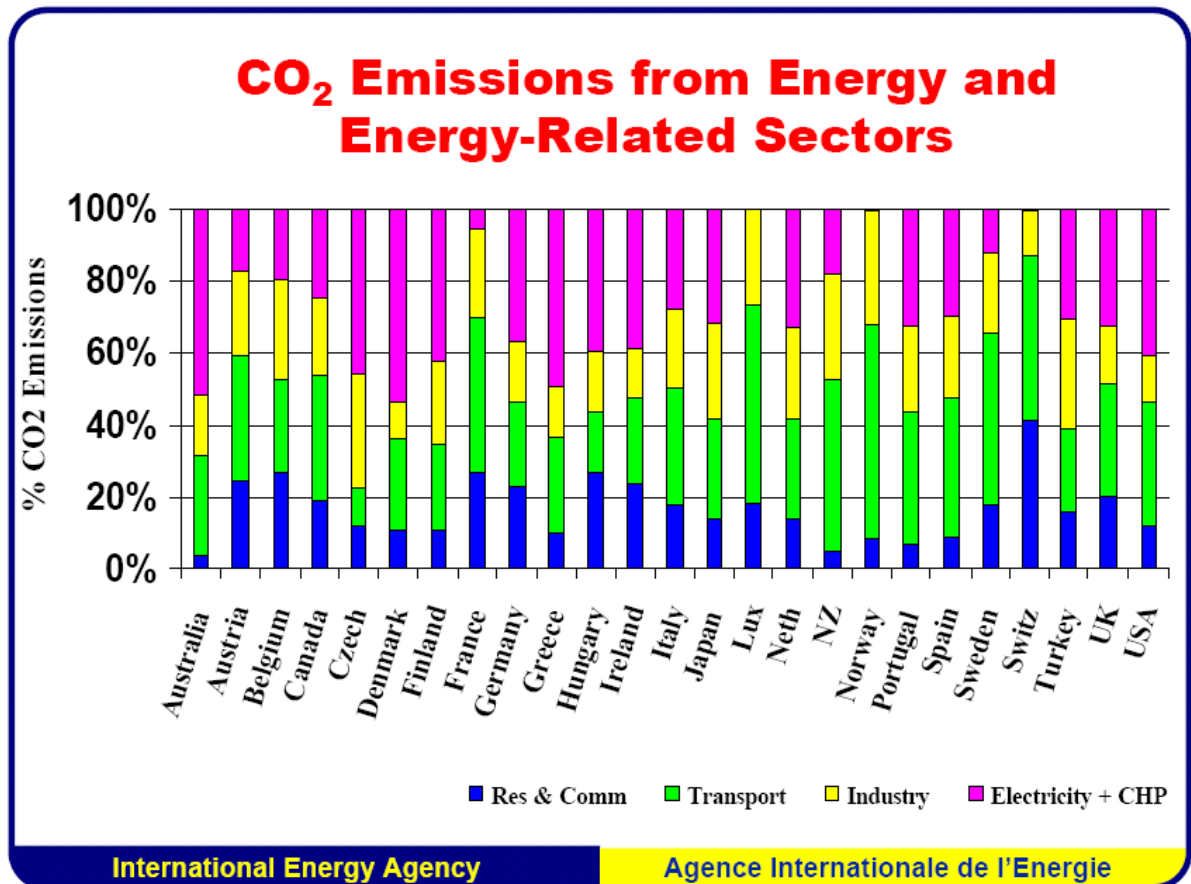
Ο πρώτος μηχανισμός προβλέπει την αγοραπωλησία δικαιωμάτων εκπομπών μεταξύ των ενδιαφερόμενων μερών (χωρών) για να επιτύχουν τις δεσμεύσεις του Κιότο. Αποτελεί εργαλείο της αγοράς που χρησιμοποιείται για την περιβαλλοντική προστασία ώστε να ενισχύσει την αποδοτικότητα της αγοράς αναφορικά με τη

μείωση των εκπομπών του αερίου του θερμοκηπίου. Ένα βέλτιστο σύστημα ΕΔΕ ελαχιστοποιεί τα συνολικά κόστη συμμόρφωσης προς τις απαιτήσεις του Πρωτοκόλλου, εξασφαλίζοντας ότι οι μειώσεις των εκπομπών λαμβάνουν χώρα όπου τα οριακά κόστη ελαχιστοποιούνται. Επιτρέπει στις χώρες να συναλλάσσουν μέρος των δεσμεύσεων εκπομπών και να ανακατανέμουν πρακτικά τις επιτρεπόμενες εκπομπές μεταξύ τους. Αυτό γίνεται αγοράζοντας τα δικαιώματα εκπομπής αερίων του θερμοκηπίου από άλλες χώρες του, που έχουν μειώσει τις εκπομπές τους κάτω από τις δεσμεύσεις τους. Επιτρέπει επίσης τη διακυβερνητική εμπορία δικαιωμάτων εκπομπών.

Ο δεύτερος, τα Προγράμματα από Κοινού (ΠΚ), προβλέπει την πραγματοποίηση έργων από μια χώρα για μείωση των εκπομπών σε κάποια άλλη χώρα. Αυτές οι δράσεις δίνουν στην πρώτη χώρα Μονάδες Μείωσης Εκπομπών αερίων θερμοκηπίου (ΜΜΕ). Ο μηχανισμός αυτός όμως παρουσιάζει κάποιες δυσκολίες όπως τη δημιουργία τεχνητών μειώσεων εκπομπών και γι αυτό προτιμάται συνήθως ο τρίτος μηχανισμός. Ο Μηχανισμός Καθαρής Ανάπτυξης προβλέπει την επένδυση από χώρες σε χώρες αναπτυσσόμενες για την πραγματοποίηση έργων μείωσης εκπομπών. Οι μονάδες μείωσης εκπομπών που προκύπτουν σε ένα έργο ΜΚΑ ονομάζονται Βεβαιωμένες Μειώσεις Εκπομπών αερίων θερμοκηπίου (ΒΜΕ). Όταν μια χώρα επενδύει σε έργα σε κάποια άλλη χώρα κερδίζει μονάδες ΒΜΕ, τις οποίες μπορούν να χρησιμοποιήσουν για τη συμμόρφωση με τις δικές τους δεσμεύσεις. Στόχος του Μηχανισμού Καθαρής Ανάπτυξης είναι να βοηθήσει τα μη μέλη του να επιτύχουν βιώσιμη ανάπτυξη συμβάλλοντας ταυτόχρονα στο στόχο του Κιότο και βοηθάει τα μέλη του να συμμορφωθούν στα όρια εκπομπών με σημαντική μείωση του κόστους. Επίσης συμβάλλει στην προώθηση της χρήσης καθαρών τεχνολογιών στις αναπτυσσόμενες χώρες. Τα αέρια που πραγματεύεται το Πρωτόκολλο του Κιότο είναι έξι:

- διοξείδιο του άνθρακα CO<sub>2</sub>(που αποτελεί το σημαντικότερο αέριο)
- μεθάνιο CH<sub>4</sub>
- υποξείδιο του αζώτου N<sub>2</sub>O
- υδροφθοράνθρακες HFCO
- πλήρως φθοριωμένοι υδρογονάνθρακες ή υπερφθοράνθρακες PFC

- εξαφθοριούχοθειο SF<sub>6</sub>



**Σχήμα 1.2** Εκπομπές CO<sub>2</sub> (ανά χώρα) από την παραγωγή ενέργειας και σχετικούς με αυτή τομείς (όπως οικιακός και εμπορικός τομέας, τομέας συγκοινωνιών, βιομηχανικός τομέας, ηλεκτρισμός και συμπαραγωγή).

Το Πρωτόκολλο του Κιότο δεν έχει επικυρωθεί από τις ΗΠΑ, αν και μια από τις προεκλογικές διακηρύξεις του νυν Προέδρου των Η.Π.Α. Μπαράκ Ομπάμα ήταν η επικύρωσή του. Επιπλέον, δεν προβλέπει δεσμεύσεις μείωσης των αερίων του θερμοκηπίου για τις αναπτυσσόμενες χώρες, με κυριότερες την Κίνα και την Ινδία.

#### 2.4.2 Δράσεις της Ευρωπαϊκής Ένωσης

Ένα από τα σημαντικότερα μέτρα που έχει λάβει η Ε.Ε. για την αντιμετώπιση των κλιματικών αλλαγών είναι η υιοθέτηση του Πρωτοκόλλου του Κιότο ενώ παράλληλα ενθαρρύνει τα κράτη μέλη να εφαρμόσουν τις πρωτοβουλίες σε εθνικό επίπεδο. Προκειμένου να επιτύχει τους στόχους μείωσης της εκπομπής αερίων που έχουν τεθεί από το Πρωτόκολλο του Κιότο, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή έθεσε σε

εφαρμογή το Μάρτιο του 2000 το Ευρωπαϊκό Πρόγραμμα για την Αλλαγή του Κλίματος (EuropeanClimateChangeProgram - ECCP). Σύμφωνα με την Επιτροπή όλες οι χώρες, παγκοσμίως, θα πρέπει να προσπαθήσουν να επιτύχουν δύο στόχους: πρώτον, να περιορίσουν την αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη στους δύο βαθμούς Κελσίου και δεύτερον, να μειώσουν τις βλαβερές για το περιβάλλον εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα κατά 30% ως το 2020 (σ.σ. σύμφωνα με επιστημονικές εκτιμήσεις αν δεν ληφθούν μέτρα, η μέση θερμοκρασία του πλανήτη θα αυξηθεί τον 21ο αιώνα κατά 5 °C).

Στο πλαίσιο του προγράμματος, η Επιτροπή συνεργάζεται με βιομηχανίες, περιβαλλοντικές οργανώσεις και άλλους ενδιαφερόμενους φορείς, για να προσδιοριστούν μέτρα μείωσης των εκπομπών με χαμηλό κόστος. Περισσότερα από 30 μέτρα έχουν ήδη τεθεί σε εφαρμογή. Μια θεμελιώδους σημασίας πολιτική της Ε.Ε. όσον αφορά την αλλαγή του κλίματος είναι το Σύστημα Εμπορίας Δικαιωμάτων Εκπομπών της Ε.Ε., που ξεκίνησε τον Ιανουάριο του 2005. Οι κυβερνήσεις της Ε.Ε. έχουν θέσει όρια στις ποσότητες CO<sub>2</sub>, που μπορούν να εκπέμπουν ετησίως περίπου 10.500 μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και ενεργοβόρα εργοστάσια. Αυτές οι βιομηχανικές μονάδες ευθύνονται για σχεδόν το ήμισυ των εκπομπών CO<sub>2</sub> στην Ε.Ε. Οι μονάδες, οι οποίες εκπέμπουν λιγότερο CO<sub>2</sub> από το επιτρεπόμενο, μπορούν να πωλήσουν τα αναξιοποίητα μερίδια εκπομπών σε άλλα εργοστάσια που δεν τα καταφέρνουν εξίσου καλά. Έτσι, υπάρχει και ένα οικονομικό κίνητρο να μειώσουν τις εκπομπές. Επιπλέον, το σύστημα εξασφαλίζει ότι θα υπάρχουν αγοραστές για τα δικαιώματα εκπομπής, δηλαδή εταιρείες που υπερβαίνουν τα επιτρεπόμενα όρια εκπομπών και θα ήταν υποχρεωμένες να καταβάλλουν υψηλά πρόστιμα, εάν δεν αγόραζαν δικαιώματα εκπομπών από άλλους. Το Σύστημα Εμπορίας Δικαιωμάτων Εκπομπών διασφαλίζει τη μείωση των εκπομπών εκεί όπου αυτό είναι οικονομικά συμφέρον και περιορίζει το συνολικό κόστος μείωσης των εκπομπών.

Άλλα μέτρα στο πλαίσιο του ECCP αποσκοπούν στη βελτίωση της απόδοσης των καυσίμων των αυτοκινήτων και της ενεργειακής απόδοσης των κτιρίων (η καλύτερη μόνωση μπορεί να μειώσει το κόστος θέρμανσης κατά 90%!), την αυξανόμενη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως είναι η αιολική, η ηλιακή, η παλιρροϊκή, η βιομάζα (οργανικές ύλες, όπως ξύλο, υποπροϊόντα άλεσης, φυτά, ζωικά περιττώματα κ.λπ.) και η γεωθερμική ενέργεια (θέρμανση από τις θερμές πηγές ή τα ηφαίστεια), και τη μείωση των εκπομπών μεθανίου από τις χωματερές. Η δεύτερη φάση του ECCP ξεκίνησε τον Οκτώβριο του 2005, με στόχο το σχεδιασμό

περαιτέρω ανάπτυξης μέτρων μείωσης των εκπομπών με χαμηλό κόστος. Η φάση αυτή εστιάζει στην ανάπτυξη προτάσεων με σκοπό την ενίσχυση του Συστήματος Εμπορίας Δικαιωμάτων Εκπομπών της Ε.Ε., την αντιμετώπιση των εκπομπών των επιβατικών αεροπορικών και οδικών μεταφορών, την ανάπτυξη τεχνολογιών δέσμευσης και αποθήκευσης του άνθρακα και το σχεδιασμό μέτρων προσαρμογής στις αναπόδραστες συνέπειες των κλιματικών μεταβολών. Βάσει των εργασιών αυτών, η Επιτροπή πρότεινε πρόσφατα νόμους για την εισαγωγή των αεροπορικών εταιρειών στο Σύστημα Εμπορίας Δικαιωμάτων Εκπομπών της Ε.Ε. και τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου από τα οδικά καύσιμα. Έχει επίσης ανακοινώσει ότι θα προωθήσει νομοθεσία για τη μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub>:

- Να περιοριστούν οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα ως το 2020 κατά 30% παγκοσμίως και ως το 2050 οι εκπομπές άνθρακα θα πρέπει να μειωθούν κατά 50% (σ.σ. με έτος αναφοράς το 1990). από τα καινούρια αυτοκίνητα. Συγκεκριμένα, για να περιοριστεί η αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη στους δύο βαθμούς Κελσίου η Επιτροπή πιστεύει πως θα πρέπει να γίνουν οι εξής προσπάθειες:

- Η ΕΕ θα πρέπει να συνεχίσει τις αυτόνομες προσπάθειές της για μείωση των εκπομπών άνθρακα ως το 2020, τουλάχιστον κατά 20%.

- Πέρα από τις αναπτυγμένες χώρες οι οποίες θα πρέπει να συνεχίσουν να στηρίζουν το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας προσπάθειας για μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, χρειάζεται δράση και από την πλευρά των αναπτυσσόμενων χωρών, οι οποίες θα πρέπει να αρχίσουν να περιορίζουν τις αυξανόμενες εκπομπές τους σε διοξείδιο του άνθρακα

- Να σταματήσει η αποψίλωση τροπικών δασών, στην οποία οφείλεται το 20% της υπερθέρμανσης του πλανήτη, ποσοστό υψηλότερο από αυτό που προκαλεί ο τομέας των μεταφορών.

- Η εφαρμογή ενός Σχεδίου Κατανομής Δικαιωμάτων Εκπομπών Ρύπων σε όλες τις αναπτυγμένες χώρες, όπως αυτό που εφαρμόζεται στην ΕΕ, θα βοηθήσει στην περαιτέρω μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα.

Σε ό,τι αφορά τη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα στην ΕΕ η Επιτροπή προτείνει τα εξής:

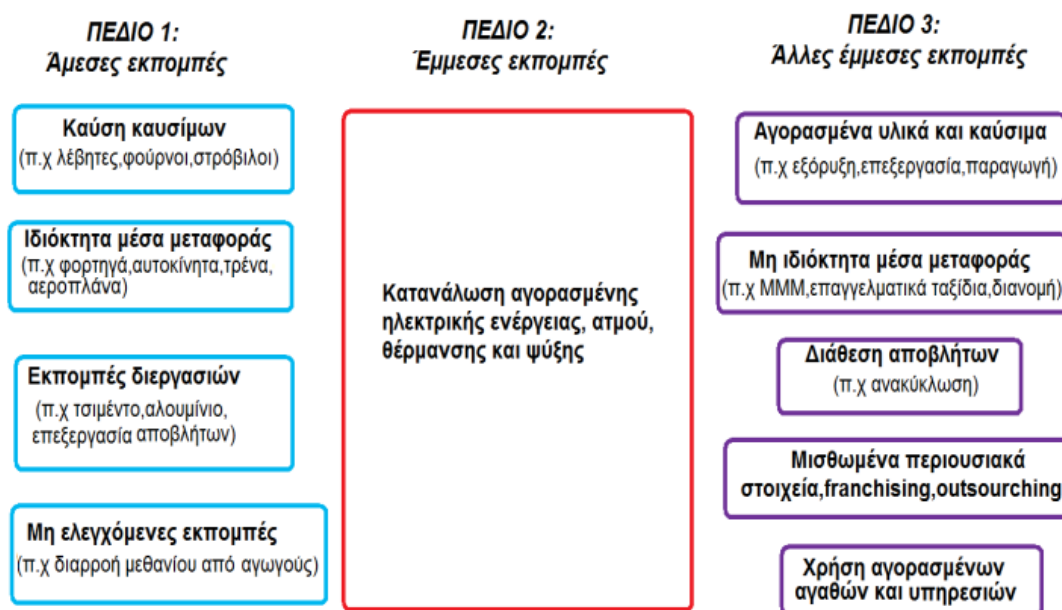
- Βελτίωση της ενεργειακής αποδοτικότητας της ΕΕ κατά 20% μέχρι το 2020
- Αύξηση της χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας κατά 20% μέχρι το 2020
- Ενίσχυση του Ευρωπαϊκού Συστήματος Κατανομής Δικαιωμάτων Εκπομπών για τις βιομηχανίες
- Περιορισμός των ρύπων που προέρχονται από τον τομέα των μεταφορών και κυρίως από τα ιδιωτικά Ι.Χ. και τις αεροπορικές εταιρείες
- Μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα που προέρχονται από την καθημερινή χρήση ενέργειας που κάνουν τα νοικοκυριά, τα εμπορικά κτίρια κτλ.
- Σημαντική αύξηση του ευρωπαϊκού προϋπολογισμού, μετά το 2013, για δράσεις που θα αφορούν το περιβάλλον, την ενέργεια και την έρευνα κυρίως στον τομέα των μεταφορών.

Δεδομένου ότι οι στόχοι του Κιότο εκπνέουν το 2012, η Ευρωπαϊκή Ένωση ασκεί πιέσεις για τη σύναψη νέας διεθνούς συμφωνίας, προκειμένου να διασφαλιστεί η αναχαίτιση της παγκόσμιας θέρμανσης, πριν ξεπεράσει τους 2°C, σε σχέση με τα επίπεδα θερμοκρασίας της προ-βιομηχανικής εποχής. Οι επιστήμονες θεωρούν τους 2°C ως το όριο, πέραν του οποίου, οι κλιματικές αλλαγές θα μπορούσαν να πυροδοτήσουν μη ανατρέψιμες και πιθανότατα καταστροφικές αλλαγές στον πλανήτη. Έχοντας υπ' όψιν αυτό το όριο θερμοκρασίας, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή πρότεινε τον Ιανουάριο του 2007 μια στρατηγική για το κλίμα και την ενέργεια, η οποία συνίσταται σε μια σειρά φιλόδοξων στόχων και μέτρων, τα οποία επικυρώθηκαν από τους ηγέτες της Ε.Ε. δύο μήνες αργότερα. Η Ε.Ε. έχει πλέον δεσμευτεί να μειώσει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου τουλάχιστον κατά 20% σε σχέση με τα επίπεδα του 1990 έως το 2020 και σε περαιτέρω μείωση έως το 30%, εφόσον και οι άλλες βιομηχανοποιημένες χώρες συμφωνήσουν να πράξουν το ίδιο και αναλάβουν δράση και οι αναπτυσσόμενες χώρες. Για πετύχουν τη μείωση κατά 20% τουλάχιστον, τα ήδη υφιστάμενα μέτρα, όπως το Σύστημα ETS, θα πρέπει να συμπληρωθούν με νέα μέτρα, που θα αποσκοπούν ειδικά στην ενίσχυση της ενεργειακής απόδοσης κατά 20% έως το 2020, την αύξηση του μεριδίου των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο 20% έως το 2020 και τον εξοπλισμό των νέων εργοστασίων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με τεχνολογία δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα [2].

## 2.5 Αποτύπωμα Άνθρακα

### 2.5.1 Ορισμός

Το ανθρακικό αποτύπωμα είναι το μέτρο της συνολικής ποσότητας των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα που παράγονται άμεσα ή έμμεσα από μία δραστηριότητα είτε συσσωρεύεται κατά τα στάδια ζωής ενός προϊόντος, δηλαδή ενός αγαθού ή μιας υπηρεσίας.

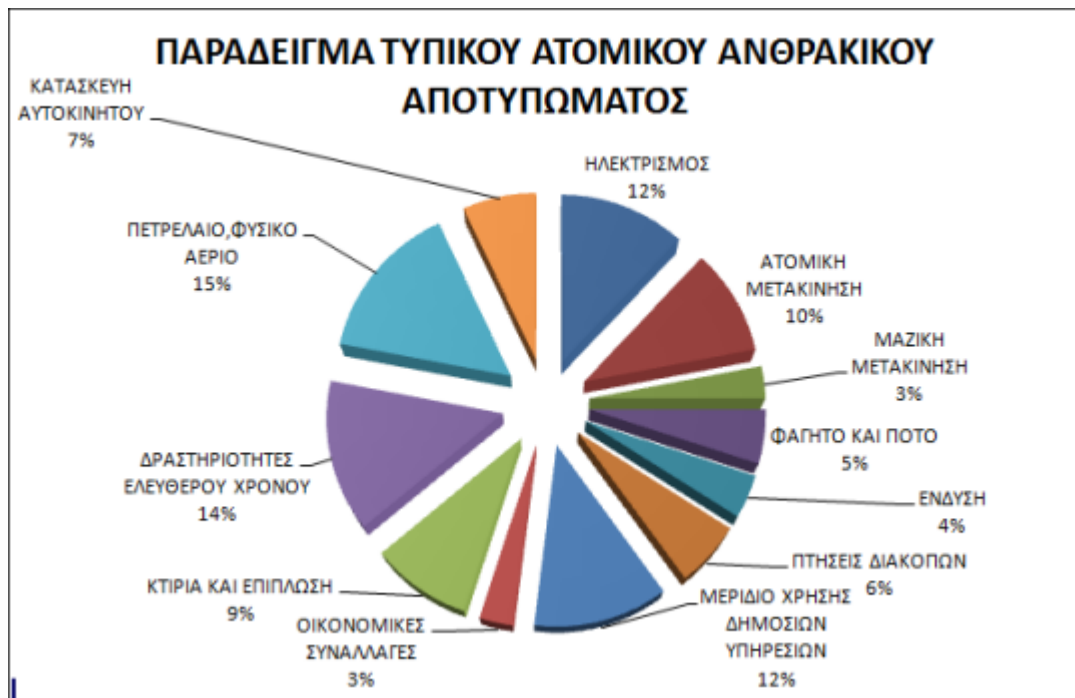


Σχήμα 1.3 Κατηγοριοποιήσεις εκπομπών CO<sub>2</sub>

### 2.5.2 Ατομικό ανθρακικό αποτύπωμα

- ✓ Ποσό και είδος ενέργειας που καταναλώνει το άτομο στην οικία του (ηλεκτρισμός, φυσικό αέριο, υγραέριο κ.α).
- ✓ Τρόπο μετακίνησης (MMM, αυτοκίνητο, τρένο κ.α).
- ✓ Ποσότητα σκουπιδιών και επίπεδα ανακύκλωσης.
- ✓ Είδος και πλήθος οικιακών συσκευών.
- ✓ Είδος ένδυσης.
- ✓ Είδος φαγητού που καταναλώνει.





**Σχήμα 1.4** Παράδειγμα τυπικού ατομικού ανθρακικού αποτυπώματος.

Το ανθρακικό αποτύπωμα επιχειρήσεων και οργανισμών εξαρτάται από:

- ✓ Είδος επιχείρησης.
- ✓ Πλήθος εργαζομένων.
- ✓ Είδος και ποσότητα ενέργειας που καταναλώνει.
- ✓ Εξοπλισμός επιχείρησης.
- ✓ Πλήθος και είδος οχημάτων επιχείρησης, καθώς και αριθμός-τρόπος μετακινήσεων.

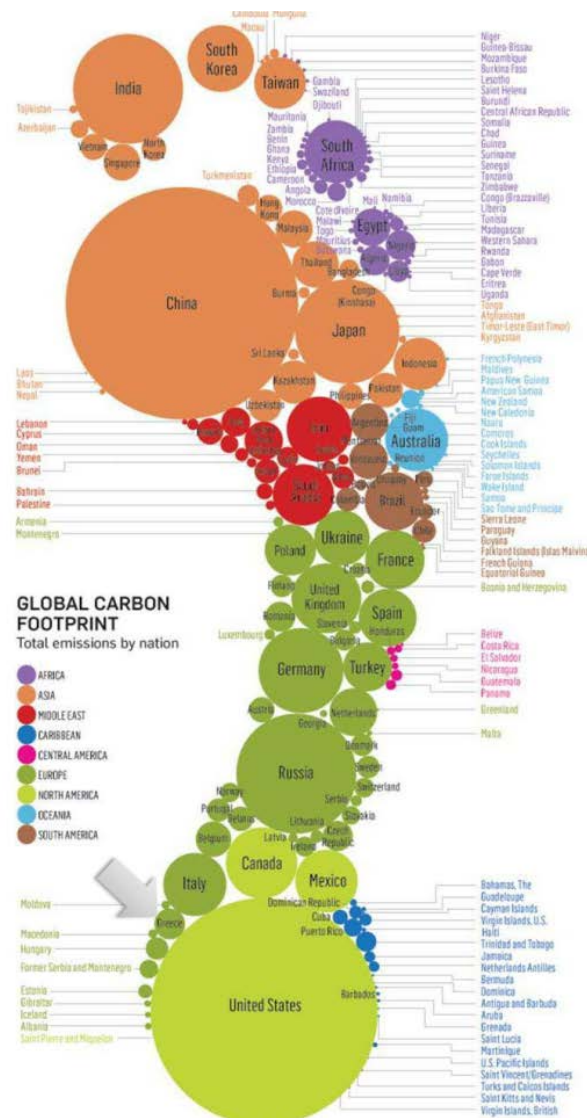
### 2.5.3 Ανθρακικό αποτύπωμα χώρας

Εισαγωγές / Εξαγωγές: Καταγράφονται οι ποσότητες του CO<sub>2</sub> που εκπέμπονται κατά τη διαδικασία των εισαγωγών / εξαγωγών εμπορευμάτων μιας χώρας.

Κεφάλαιο: Καταγράφονται οι ποσότητες CO<sub>2</sub> που αφορούν τον τριτογενή ιδιωτικό τομέα της χώρας.

Κυβέρνηση: Καταγράφονται οι ποσότητες CO<sub>2</sub> που εκπέμπονται από τις δραστηριότητες της κυβέρνησης της χώρας.

□ Νοικοκυριά: Καταγράφονται οι εκπομπές του CO<sub>2</sub> που αφορούν το σύνολο των νοικοκυριών της χώρας. Οι εκπομπές αυτές χωρίζονται σε άμεσες, οι οποίες αφορούν κυρίως τις μεταφορές και τη θέρμανση και τις έμμεσες.



Εικόνα1.3 Το «Ανθρακικό Αποτύπωμα (Carbon-Footprint)», ολικές εκπομπές ανά κράτος

## 2.5.4 Φορείς Υπολογισμού Ανθρακικού Αποτυπώματος

Η CarbonFootprint εδρεύει στο Ηνωμένο Βασίλειο, έχει δυνατότητα υπολογισμού του ανθρακικού αποτυπώματος τόσο σε ιδιώτες όσο και σε μικρές και μεγάλες επιχειρήσεις. Επιτρέπει στους ενδιαφερομένους (ιδιώτες και επιχειρήσεις)

την καταγραφή της ποσότητας διοξειδίου του άνθρακα που θέλουν να αντισταθμίσουν και τους προτείνει αντίστοιχες επενδύσεις.

Η Carbonfund.org εδρεύει στις Ηνωμένες Πολιτείες και έχει ίδιες δυνατότητες με την CarbonFootprint. Επιπλέον, διαθέτει εφαρμογή η οποία παρουσιάζει το μέσο κόστος που απαιτείται για την αντιστάθμιση διαφόρων τομέων δραστηριοτήτων και ενημερώνει το χρήστη σχετικά με το ποσό που απαιτείται για να επιτευχθεί η αντιστάθμιση αυτή.

Η Carbonica εδρεύει στο Ηνωμένο Βασίλειο και έχει ίδιες δυνατότητες με την CarbonFootprint. Επιπλέον, διαθέτει έτοιμα «πακέτα» αντιστάθμισης εκπομπών CO<sub>2</sub> τα οποία μπορούν αν αγοράσουν οι ενδιαφερόμενοι χωρίς να απαιτείται προηγουμένως ο εκτενής υπολογισμός του ανθρακικού αποτυπώματος. Προσφέρεται η δυνατότητα να καθορίσουν οι ενδιαφερόμενοι το πλήθος των ετών για το οποίο επιθυμούν να κάνουν αντιστάθμιση εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα.

Η ClimateCare εδρεύει στο Ηνωμένο Βασίλειο και έχει ίδιες δυνατότητες με την CarbonFootprint. Επιπλέον, διαθέτει δυνατότητα «γρήγορης» αντιστάθμισης εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα τόσο σε ιδιώτες όσο και σε επιχειρήσεις, χωρίς να προαπαιτείται ο υπολογισμός του αντίστοιχου ανθρακικού αποτυπώματος.

Η Terrapass εδρεύει στις Ηνωμένες Πολιτείες και έχει ίδιες δυνατότητες με την CarbonFootprint. Επιπλέον, προσφέρει σε εβδομαδιαίο επίπεδο συμβουλές για τη μείωση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα.

### **2.5.5 Υπολογισμός Ανθρακικού Αποτυπώματος – Μεταφορές**

#### Μετακινήσεις με αυτοκίνητο, βαν και μηχανή

A' Τρόπος

Συνολικές Μονάδες Καυσίμου xKgCO<sub>2</sub> ανά μονάδα καυσίμου = Συνολικά KgCO<sub>2</sub>

B' Τρόπος

Συνολικά Διανύμενη Απόσταση xKgCO<sub>2</sub> ανά μονάδα απόστασης = Συνολικά KgCO<sub>2</sub>

#### Μετακινήσεις με μέσα μαζικής μεταφοράς

□ Βάσει χιλιομετρικής απόστασης που διανύθηκε από το κάθε μέσο μαζικής μεταφοράς.

Συνολικές Μονάδες Καυσίμου \* KgCO<sub>2</sub> ανά μονάδα καυσίμου = Συνολικά KgCO<sub>2</sub>

□ Με βάση τα χιλιόμετρα που διάνυσαν οι επιβάτες για το κάθε μέσο μεταφοράς, όρος που είναι γνωστός και ως διανυθέντα χιλιόμετρα μεταφοράς επιβατών ή απλούστερα ως «επιβατοχιλιόμετρα».

Συνολικά Διανυόμενη Απόσταση Επιβατών (επιβατοχιλιόμετρα) \* KgCO<sub>2</sub> ανά μονάδα επιβατοχιλιόμετρα = Συνολικά KgCO<sub>2</sub>

#### Ανθρακικό Αποτύπωμα σε Αεροπορικά Ταξίδια

□ Εκπομπή 40 500 τόνοι CO<sub>2</sub> κατά τη διάρκεια της διάσκεψης της Κοπεγχάγης (7 έως τις 18 Δεκεμβρίου 2009), 90 % από τις πτήσεις.

□ (Reuters – «The Copenhagen climate talks will generate more carbon emissions than any previous climate conference, equivalent to the annual output of over half a million Ethiopians»)

□ Official off-setter for conferences, □ πω □ η emission. «CarbonOffsetting» γίνεται και σε επίπεδο «aviationindustry».

#### **Υπολογισμός Ανθρακικού Αποτυπώματος – Θέρμανση/Ψύξη**

Κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας για θέρμανση-ψύξη

$$Q_{\text{θερμ, ψυξ}} = Q + \frac{Q_{\text{ηλ, θερμ. ψυξ}}}{n_{\text{ηλ}}}$$

Q<sub>θερμ, ψυξ</sub> : κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας για θέρμανση και ψύξη σε kWh για το υπό μελέτη χρονικό διάστημα

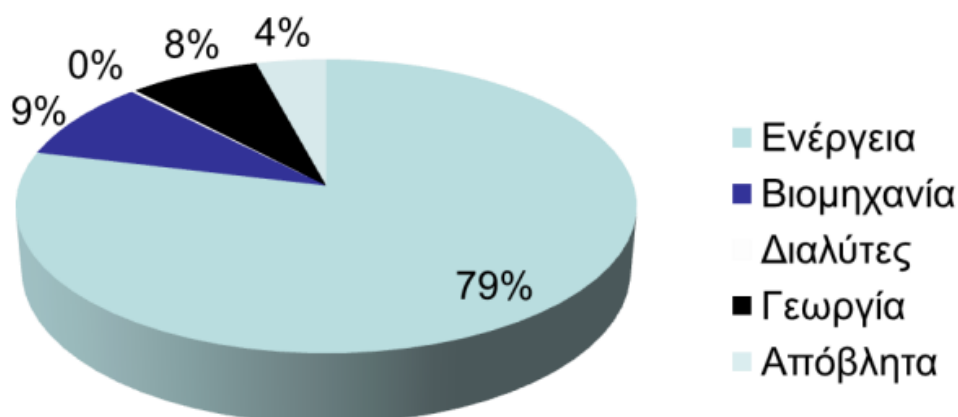
Q: κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας-εκτός ηλεκτρικής- για θέρμανση και ψύξη σε kWh για το υπό μελέτη χρονικό διάστημα

Q<sub>ηλ, θερμ. ψυξ</sub>: κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για θέρμανση και ψύξη σε kWh για το υπό μελέτη χρονικό διάστημα

n<sub>ηλ</sub>: βαθμός απόδοσης σταθμών ηλεκτροπαραγωγής ανάλογα με την περιοχή. Λαμβάνεται n<sub>ηλ</sub> = 0,37 αν η επένδυση πραγματοποιείται σε περιοχή

συνδεδεμένη στο ηπειρωτικό ηλεκτρικό δίκτυο και  $\eta_{\eta\lambda} = 0,29$  αν η επένδυση πραγματοποιείται σε περιοχή μη συνδεδεμένη στο ηπειρωτικό ηλεκτρικό δίκτυο[3].

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται το ανθρακικό αποτύπωμα στην Ελλάδα σήμερα, σύμφωνα με στοιχεία του ΥΠΕΚΑ, 2012.



Σχήμα 1.5 Εκπομπές CO<sub>2</sub> το 2010

Από τα καταγεγραμμένα στοιχεία συμπεραίνονται τα ακόλουθα:

- Οι συνολικές εκπομπές CO<sub>2</sub> στην Ελλάδα είναι σε πτωτική πορεία από το 2007. Σε πτωτική πορεία είναι και οι εκπομπές σε επίπεδο ΕΕ.
- Οι πτώση των εκπομπών στην Ελλάδα οφείλεται κυρίως στην μείωση της ηλεκτροπαραγωγής.
- Η πτώση αυτή είναι συγκυριακή – η ανάκαμψη της οικονομίας αναμένεται να οδηγήσει σε νέα άνοδο των εκπομπών.

### 2.6.1 Η Ευρωπαϊκή πολιτική

Η ΕΕ έχει αναλάβει μονομερή δέσμευση να επιτύχει μείωση των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου τουλάχιστον κατά 20% έως το 2020, σε σχέση με το 1990. Ο στόχος, υπό προϋποθέσεις μπορεί να γίνει και 30%. Τα μέτρα που υιοθετήθηκαν αφορούν (στόχος 20-20-20):

- Μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου κατά τουλάχιστον 20% κάτω από τα επίπεδα του 1990.

- 20% της κατανάλωσης ενέργειας της ΕΕ να προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές.
- Μείωση κατά 20% στη χρήση πρωτογενούς ενέργειας σε σύγκριση με τα προβλεπόμενα επίπεδα μέσω τη βελτίωσης της ενεργειακής απόδοσης.

### 2.6.2 Οι μηχανισμοί του Κιότο

Το Πρωτόκολλο του Κιότο προβλέπει τρεις μηχανισμούς μέσω των οποίων οι χώρες δύνανται να επιτύχουν μείωση των εκπομπών τους. Οι μηχανισμοί αυτοί είναι η εμπορία δικαιωμάτων εκπομπών, τα προγράμματα Κοινής Εφαρμογής (JI) και οι Μηχανισμοί Καθαρής Ανάπτυξης (CDM). Σε Κοινοτικό επίπεδο η εμπορία εκπομπών ξεκίνησε το 2005 με την δημιουργία του Κοινοτικού συστήματος εμπορίας δικαιωμάτων εκπομπών αερίων θερμοκηπίου. Το κοινοτικό σύστημα εμπορίας ξεκίνησε την 1η Ιανουαρίου 2005 και κάλυπτε εκπομπές μόνο CO<sub>2</sub> από μεγάλες σταθερές πηγές. Η πρώτη φάση ολοκληρώθηκε το 2007 ενώ η δεύτερη αφορά την περίοδο 2008-2012. Η τρίτη φάση αφορά τα έτη 2013-2020 και περιλαμβάνει και τις αεροπορικές εταιρείες που εμπίπτουν στα κριτήρια της Οδηγίας.

Με το μηχανισμό κοινής εφαρμογής (jointimplementation) υπάρχει η δυνατότητα υλοποίησης κοινών προγραμμάτων και δραστηριοτήτων μεταξύ των ανεπτυγμένων χωρών της Σύμβασης. Η χώρα που χρηματοδοτεί τις δραστηριότητες αυτές επωφελείται από τη μείωση των εκπομπών που θα προκύψει από την υλοποίηση του προγράμματος στην άλλη συμβαλλόμενη χώρα. Με το μηχανισμό "καθαρής" ανάπτυξης (cleandevlopmentmechanism) υπάρχει επίσης η δυνατότητα υλοποίησης προγραμμάτων από ανεπτυγμένες χώρες σε αναπτυσσόμενες χώρες. Οι ανεπτυγμένες χώρες επωφελούνται από τις μειώσεις των εκπομπών που προκύπτουν, για εκπλήρωση μέρους των υποχρεώσεών τους, ενώ οι αναπτυσσόμενες ωφελούνται από την υλοποίηση των προγραμμάτων (χρηματοδότηση, τεχνολογία κλπ.) [4].

### 2.6.3 Αέρια Θερμοκηπίου

Αέρια θερμοκηπίου ονομάζονται τα αέρια τα οποία έχουν την ικανότητα να παγιδεύουν θερμότητα στην ατμόσφαιρα.

- Διοξείδιο του άνθρακα CO<sub>2</sub>
- μεθάνιο (CH<sub>4</sub>),
- υποξείδιο του αζώτου (N<sub>2</sub>O),

- υδροφθοράνθρακες (HFCs),
- υπερφθοράνθρακες (PFCs),
- εξαφθοριούχο θείο (SF<sub>6</sub>),
- χλωροφθοράνθρακες (CFCs),
- υδροχλωροφθοράνθρακες (HCFCs) και
- τα αλόνια.

Για λόγους απλοποίησης πολλές φορές το ενεργειακό αποτύπωμα εκφράζεται ως η ποσότητα CO<sub>2</sub>, ή των ποσοτικών αναλόγων των αέριων θερμοκηπίου που εκλύονται. Έχει δηλαδή οριστεί για κάθε αέριο μία τιμή GWP(Global Warming Potential), με το CO<sub>2</sub>, να έχει την τιμή GWP=1, το CH<sub>4</sub> GWP=25, το N<sub>2</sub>O GWP=298. Το ενεργειακό αποτύπωμα ενός ατόμου, ενός οργανισμού ή ακόμη και ενός ολόκληρου έθνους είναι δυνατό να μετρηθεί, εάν προσδιοριστούν οι εκπομπές των GHGs. Από τη στιγμή που αυτό θα υπολογιστεί είναι δυνατό να χαραχτεί μία στρατηγική μείωσης του, η οποία θα περιλαμβάνει τεχνολογικές βελτιώσεις, καλύτερη επεξεργασία και διαχείριση προϊόντων, στρατηγική ορθής κατανάλωσης.

## **2.7 Πρότυπα Υπολογισμού και Πιστοποίησης ενεργειακού αποτυπώματος**

### *PAS 2050: 2011*

Πρόκειται για ένα πρότυπο το οποίο είναι διαθέσιμο στο κοινό και το οποίο προετοιμάστηκε από την BSI (British Standards Institution) και συγχρηματοδοτήθηκε από την Carbon Trust και την Defra (Department for Environment, Food and Rural Affairs). Το πρότυπο PAS 2050:2011 χτίστηκε πάνω σε ήδη υπάρχουσες μεθόδους προσδιορισμού κύκλου ζωής, οι οποίες καθιερώθηκαν μέσα από τα πρότυπα BSENISO 14040 και BSENISO 14044, εξειδικεύοντας τις απαιτήσεις τους με στόχο τον

προσδιορισμό των εκπομπών αερίου θερμοκηπίου.

Ο κύκλος ζωής των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου, είναι στην ουσία οι εκπομπές οι οποίες απελευθερώνονται ως μέρος των διαδικασιών της δημιουργίας, της μεταποίησης, της μεταφοράς, της αποθήκευσης, της χρήσης, της παροχής, της ανακύκλωσης και τέλος της απόρριψης προϊόντων.

Μετά τον υπολογισμό του ανθρακικού αποτυπώματος,πραγματοποιείται χάραξη στρατηγικής μείωσης του ανθρακικούαποτυπώματος. Πραγματοποιείται τήρηση αρχείων που έχουν σχέση με τις εκπομπέςαερίων θερμοκηπίου. Μετά από 1 ή 2 χρόνια γίνεται αντιστάθμιση του ανθρακικού αποτυπώματος, δηλαδή εκ νέου υπολογισμός με βάση τα στοιχεία πουπροκύπτουν από τα αρχεία, και διερεύνηση της επίτευξης των στόχων που έχουν τεθεί κατά την χάραξη της στρατηγικής.

Η εικόνα ανθρακικού αποτυπώματος, η οποία αναγράφει την ποσότητα CO<sub>2</sub> που εκλύεται για όλο τον κύκλο ζωής του προϊόντος ανά μονάδα βάρους, μερίδα κ.τ.λ και περιλαμβάνει την δέσμευση για αντιστάθμιση και μείωση, ενώ αφαιρείται σε περίπτωση αποτυχίας μείωσης του ανθρακικού αποτυπώματος.



**Εικόνα 1.4** Ετικέτα ανθρακικού αποτυπώματος σε συμπυκνωμένο χυμό.

*Greenhouse Gas Protocol World Resources Institute (WRI)/ World Business Council for Sustainable Development (WBCSD)*

Υπάρχουν 3 τύποι που απευθύνονται:

1. Σε εταιρείες, φορείς
2. Σε δράσεις
3. Σε προϊόντα

Και σε αυτή την περίπτωση ερευνάται ο κύκλος ζωής και συγκρίνονται οι εκπομπές με αυτές προηγούμενων ετών.

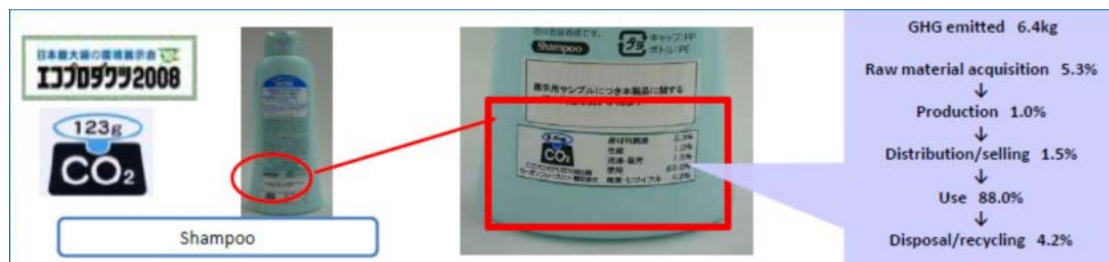
*ISO/TS 14067: 2013*

Το ISO/TS 14067:2013 προσδιορίζει τις αρχές, τις απαιτήσεις και τις οδηγίες για την ποσοτικοποίηση αλλά και την επικοινωνία των αποτελεσμάτων του ανθρακικού αποτυπώματος ενός προϊόντος. Βασίζεται στα ISO 14040 και ISO 14044 για τον Κύκλο Ζωής του Προϊόντος όσον αφορά στο κομμάτι της ποσοτικοποίησης.



Και στα ISO 14020, ISO 14024 και ISO 14025 για τις περιβαλλοντικές ετικέτες και δηλώσεις, όσον αφορά στο κομμάτι της επικοινωνίας.

Το ISO/TS 14067:2013 δίνει την δυνατότητα επιλογής για το πως θα επικοινωνήσεις το αποτέλεσμα της μελέτης που έχεις κάνει για το ανθρακικό αποτύπωμα. Στην περίπτωση που υπάρξει δημοσίευση των αποτελεσμάτων παρέχονται διαδικασίες για την διαφάνεια και την εγκυρότητα τους. Δίνει την δυνατότητα δημιουργίας κανόνων κατηγοριοποίησης του προϊόντος ως προς το ανθρακικό αποτύπωμα. (Παρόμοια με τα productcategoryrules (PCR) που αναπτύσσονται με το ISO 14025). Αφορά μόνο στην περιβαλλοντική επίπτωση της κλιματικής αλλαγής.



Εικόνα 1.5 Ετικέτες ανθρακικών αποτυπωμάτων σε προϊόντα.

Τα πλεονεκτήματα του υπολογισμού του ανθρακικού αποτυπώματος σε τοπικά προϊόντα είναι η αύξηση του αγοραστικού κοινού, η μείωση της κατανάλωσης ενέργειας, η επίτευξη κανονιστικών και άλλων απαιτήσεων (π.χ. απαιτήσεις πελάτη) και η βελτίωση της ανταγωνιστικότητας της εταιρίας μέσω των νέων επενδύσεων και της καινοτομίας [5].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΤΟΥ CO<sub>2</sub>

#### 3.1 Εισαγωγή

Δύο σημεία θα πρέπει πρώτα να προσέξουμε όσον αφορά τα υλικά σύλληψης και τις εν δυνάμει τεχνολογίες δέσμευσης, δεδομένου του μεγάλου μέγεθους των παγκόσμιων εκπομπών CO<sub>2</sub>. Καταρχάς κάθε χημικό που χρησιμοποιείται για να δεσμεύσει το CO<sub>2</sub>, θα εξαντληθεί γρήγορα από τα παγκόσμια αποθέματα, αν χρησιμοποιηθεί με άμεσο τρόπο, και δεύτερον, οποιαδήποτε χημική ουσία που παράγεται από το CO<sub>2</sub> γρήγορα θα κορέσει τις παγκόσμιες αγορές λόγω αφθονίας. Αυτές οι εκτιμήσεις υπογραμμίζουν την ανάγκη να είναι αναγεννήσιμα τα υλικά δέσμευσης. Στην περίπτωση αυτή, η ενέργεια που χρησιμοποιείται για την αναγέννηση είναι ένας από τους βασικούς παράγοντες που καθορίζουν την αποτελεσματικότητα και το κόστος. Τρεις περιπτώσεις δέσμευσης του CO<sub>2</sub> θεωρούνται ότι είναι οι πιο υπόσχόμενες για τη μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub>:

- 1) Στους σταθμούς παραγωγής ενέργειας,
- 2) Στα κοιτάσματα φυσικού αερίου, και
- 3) τον διαχωρισμό από τα αέρια καύσιμα.[6]

#### **Μέθοδοι αποθήκευσης, διαχωρισμού και παγίδευσης του διοξειδίου του άνθρακα**

Υπάρχουν τρεις επιλογές για τη μείωση των συνολικών εκπομπών CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα: ελάττωση της ενεργειακής κατανάλωσης, την μείωση του ρυθμού κατανάλωσης ορυκτών καυσίμων και αύξηση να της δέσμευση του CO<sub>2</sub>.

Η πρώτη επιλογή απαιτεί την αποτελεσματική χρήση της ενέργειας . Η δεύτερη επιλογή απαιτεί στροφή προς τη χρήση μη ορυκτών καυσίμων, όπως υδρογόνο και τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η τρίτη επιλογή την ανάπτυξη των τεχνολογιών δέσμευσης και παγίδευση CO<sub>2</sub> .. Σε διεθνές επίπεδο, μεταξύ όλων των βιομηχανιών που εκπέμπουν το CO<sub>2</sub>, οι εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας από ορυκτά καύσιμα παράγουν το μεγαλύτερο ποσό εκπομπής του CO<sub>2</sub> και αυτά αποτελεί

περίπου το 33-40 τοις εκατό του συνολικού. Το CO<sub>2</sub> πρέπει να αποχωριστεί και να συλλεχθεί από τα αέρια τέτοιων πηγών πριν από την άμεση απομάκρυνση. Για αυτές τις εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας, ο χωρισμός του CO<sub>2</sub> και η συλλογή τις μπορεί να διαιρεθεί σε διάφορα σενάρια: διαδικασίες μετα την καύση, για παράδοσιακές εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας από κάρβουνο, διαδικασίες πριν την καύση για την αεριοποίηση ή τον ανασχηματισμό και διαδικασίες καύσης με καθαρό οξυγόνο. Οι καινούριες τεχνολογίες, όπως η chemical-looping combustion (CLC), μειώνουν σημαντικά την πολυπλοκότητα του χωρισμού του CO<sub>2</sub> από ένα ρεύμα αερίου.

### **Σταθεροποίηση του άνθρακα**

Υπάρχουν φυσικοί και τεχνητοί τρόποι για να σταθεροποιηθεί ή να δεσμευθεί ο άνθρακας για να αποφευχθεί ή να επιβραδυνθεί η εκπομπή του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα, όπως αναδάσωση, ο εμπλουτισμός των ωκεανών, η φωτοσύνθεση, τα ανόργανα ανθρακικά άλατα και η ενυδάτωση [6].

## **3.2 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΤΟΥ CO<sub>2</sub>**

Η εισαγωγή CO<sub>2</sub> σε ταμιευτήρες πετρελαίου για την βελτίωση της ανάκτησης του, έλαβε χώρα για πρώτη φορά την δεκαετία του '70 στις Η.Π.Α. Οι πιο σημαντικοί γεωλογικοί χώροι υπόγειας αποθήκευσης είναι:

- αποθήκευση σε ενεργούς ταμιευτήρες πετρελαίου (EOR)
- αποθήκευση σε ταμιευτήρες πετρελαίου / φυσικού αερίου που ήδη έχουν εκκενωθεί και σε αλατούχους υδροφόρους ορίζοντες μεγάλου βάθους
- αποθήκευση σε κοιτάσματα μη εξορυγμένου γαιάνθρακα (ECBMR)
- αποθήκευση σε ωκεανούς μέσω αγωγού ή μέσω βυτιοφόρου πλοίου
- αποθήκευση μέσω ορυκτοποίησης (mineralization)

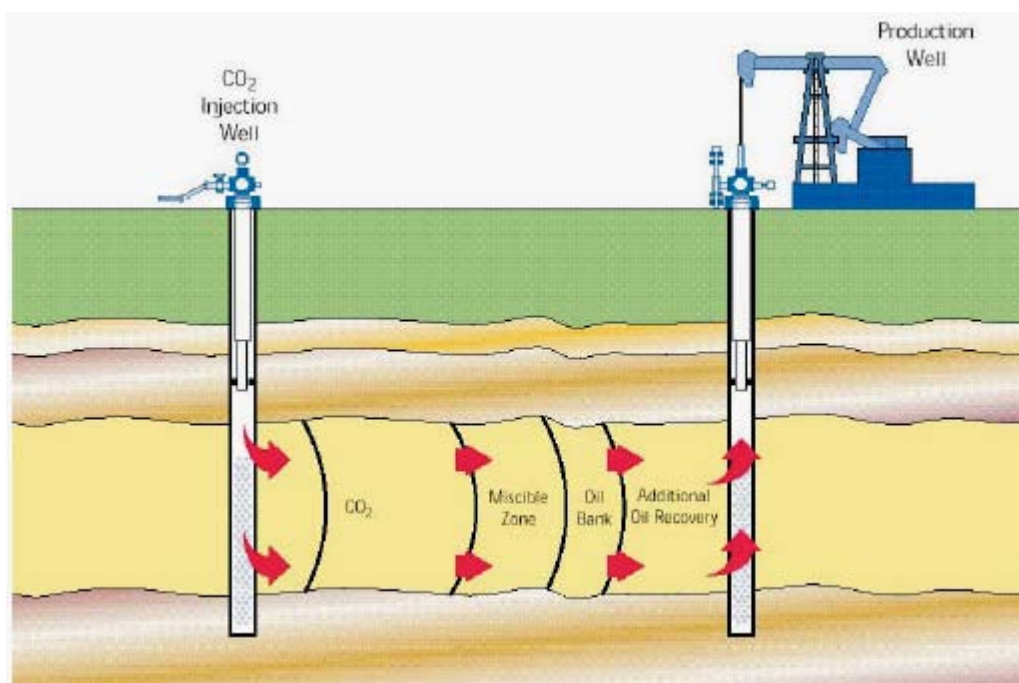
Οι ταμιευτήρες αποθήκευσης CO<sub>2</sub> θα πρέπει να διαθέτουν μεγάλη χωρητικότητα ενώ παράλληλα θα πρέπει να παρέχουν και ένα αποδεδειγμένα ασφαλές και σίγουρο περιβάλλον αποθήκευσης. Η ιδέα της υπόγειας αποθήκευσης σε ταμιευτήρες πετρελαίου και φυσικού αερίου ενισχύεται από το πλεονέκτημα της γνωστής γεωλογικής μορφολογίας αφού ήδη έχουν γίνει γεωτεχνικές μελέτες γι αυτούς. Συνήθως αποτελούνται από πορώδη πετρώματα, έχουν συνήθως σχήμα θόλου και περικλείονται από τέτοια πετρώματα τα οποία απαγορεύουν την μετακίνηση του

αερίου σε οποιαδήποτε κατεύθυνση έτσι ώστε να μην υπάρχει διαρροή προς την ατμόσφαιρα.

Η χωρητικότητα αυτών των ταμιευτήρων παγκοσμίως έχει εκτιμηθεί με κατάλληλες προσομοιώσεις από διάφορα ινστιτούτα και επιστημονικά εργαστήρια. Έτσι υπολογίστηκε η χωρητικότητα για τους υδροφόρους ορίζοντες περίπου στους 400 - 10000 Gt CO<sub>2</sub>, για τους ταμιευτήρες πετρελαίου και φυσικού αερίου περίπου στους 473 -1152 Gt CO<sub>2</sub>, ενώ για τα στρώματα κοιτασμάτων μη εξορυγμένου γαιάνθρακα περίπου στους 5 - 267 Gt CO<sub>2</sub>. Παράλληλα οι εκπομπές του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα παγκοσμίως υπολογίζονται, γύρω στους 24 Gt τον χρόνο ενώ έχουν αυξανόμενη τάση.

### 3.2.1 Αποθήκευση σε ενεργούς ταμιευτήρες πετρελαίου (EOR)

Η τεχνική της βελτιωμένης ανάκτησης πετρελαίου (Enhanced Oil Recovery) χρησιμοποιείται σε ταμιευτήρες που έχουν σχεδόν εκκενωθεί ή σε ταμιευτήρες πετρελαίου υψηλού ιξώδους. Αυτή η τεχνική έχει την δυνατότητα όχι μόνο να αυξάνει την ανάκτηση του πετρελαίου αλλά να αποθηκεύει στον ταμιευτήρα και την ποσότητα του CO<sub>2</sub> που χρησιμοποιείται.

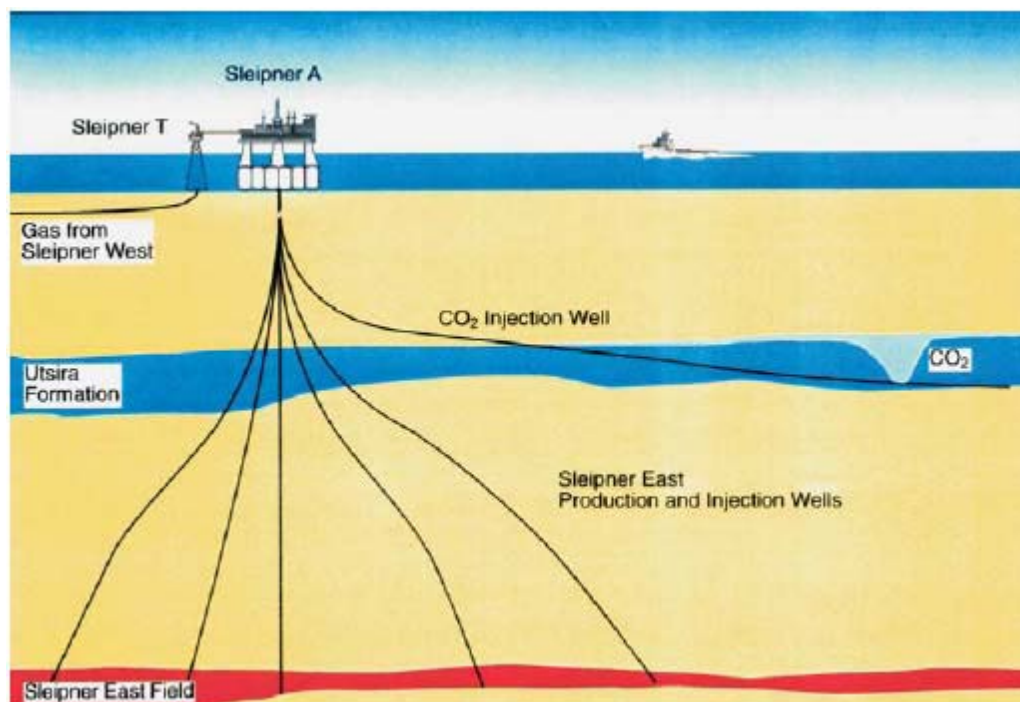


**Εικόνα3.1** Βελτιωμένη ανάκτηση πετρελαίου χρησιμοποιώντας CO<sub>2</sub>.

Πρόκειται για εισαγωγή του CO<sub>2</sub> σε υπερκρίσιμη κατάσταση ( $P > 7.38 \text{ MPa}$  και  $T > -60^\circ\text{C}$ ) σε ενεργούς ταμιευτήρες η οποία προκαλεί αύξηση της κινητικότητας του πετρελαίου και έχει ως αποτέλεσμα την πιο εύκολη ανάκτηση του. Ένα ποσοστό του εισαγόμενου CO<sub>2</sub> θα ανακτηθεί πάλι μαζί με το πετρέλαιο, θα διαχωριστεί απ' αυτό με την κατάλληλη διεργασία και θα εισαχθεί και πάλι στον ταμιευτήρα. Υπάρχουν διεργασίες EOR όπου το CO<sub>2</sub> μπορεί να είναι αναμίξιμο ή όχι. Αυτό εξαρτάται κυρίως από την πίεση με την οποία το CO<sub>2</sub> θα εισαχθεί στον ταμιευτήρα. Στην πρώτη περίπτωση το CO<sub>2</sub> αναμιγνύεται με το ακατέργαστο πετρέλαιο, το αναγκάζει να διογκωθεί και μειώνει το ιξώδες του ενώ παράλληλα αυξάνει ή διατηρεί την πίεση του ταμιευτήρα. Ο συνδυασμός αυτός επιτρέπει το πετρέλαιο να κυκλοφορήσει πιο ελεύθερα προς τον αγωγό απ' όπου και θα γίνει η ανάκτηση του. Στην δεύτερη περίπτωση το πεπιεσμένο CO<sub>2</sub> που εισάγεται, χρησιμοποιείται για να αυξήσει την πίεση του ταμιευτήρα στα αρχικά του στάδια και να παρασύρει το ακατέργαστο πετρέλαιο προς τον αγωγό ώστε να ανακτηθεί με μεγαλύτερη ευκολία. Με τη μέθοδο αυτή (CO<sub>2</sub> EOR) η οποία ονομάζεται τριτογενής εξόρυξη, μπορεί να αυξηθεί η παραγωγή του πετρελαίου κατά προσέγγιση 10% με 15%.

### **3.2.2 Αποθήκευση σε κενούς ταμιευτήρες πετρελαίου / φυσικού αερίου και σε αλατούχους υδροφόρους ορίζοντες μεγάλου βάθους**

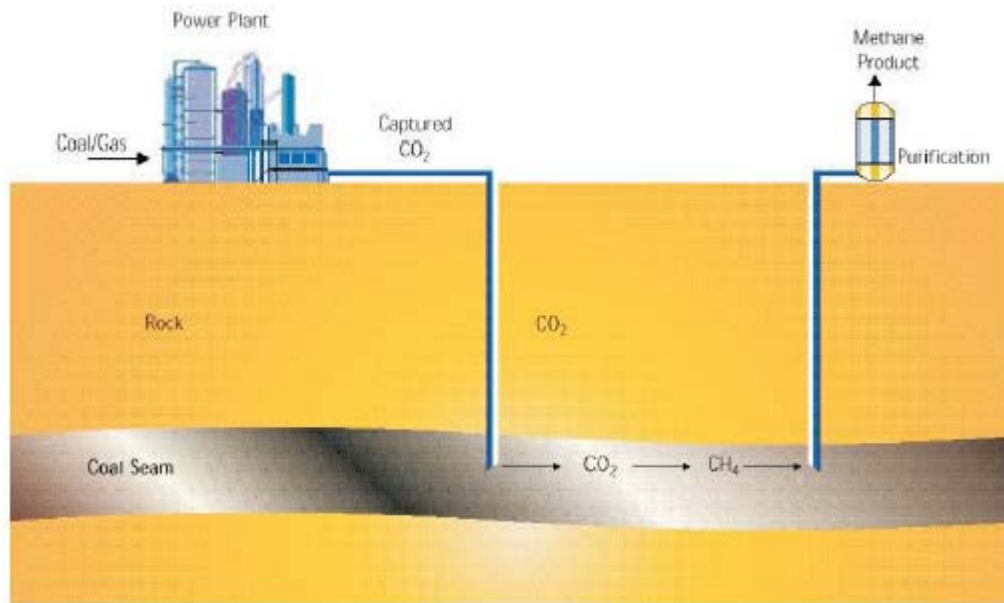
Οι ταμιευτήρες πετρελαίου ή φυσικού αερίου που ήδη έχουν εκκενωθεί παρουσιάζονται ως η πιο ελπιδοφόρα επιλογή αποθήκευσης στο προσεχές μέλλον. Αυτό γιατί οι ταμιευτήρες αυτοί έχουν αποδείξει την ικανότητα τους να διατηρούν υγρά ή αέρια σε υψηλές πιέσεις για μεγάλα διαστήματα χρόνου. Εντούτοις, τα περισσότερα από τα φρεάτια θα έπρεπε να ανοιχτούν πάλι με νέες γεωτρήσεις. Επίσης η πραγματική ικανότητα είναι αβέβαιη λαμβάνοντας υπόψη τις αλλαγές στον ταμιευτήρα που μπορεί να έχουν εμφανιστεί λόγω εισβολής αλατούχου νερού ή λόγω της γεωδομικής αλλαγής. Από την άλλη πλευρά οι αλατούχοι υδροφόροι ορίζοντες έχουν τη μέγιστη δυνατότητα αποθήκευσης του CO<sub>2</sub>, αφού οι ταμιευτήρες αυτοί είναι οι πιο διαδεδομένοι και έχουν την μεγαλύτερη χωρητικότητα.



Εικόνα3.2 Εισαγωγή CO<sub>2</sub> στον αλατούχο υδροφόρο ορίζοντα μεγάλου βάθους Utsira (πηγή: Statoil)

### 3.2.3 Αποθήκευση σε κοιτάσματα μη εξορυγμένου γαιάθρακα (ECBMR)

Το CO<sub>2</sub> εισάγεται σε κοιτάσματα άνθρακα, απορροφάται στις επιφάνειες των στρωμάτων άνθρακα ελευθερώνοντας μεθάνιο το οποίο μπορεί έπειτα να ανακτηθεί σαν ελεύθερο αέριο. Ένα ιδιαίτερο πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι ότι τα κοιτάσματα αυτά μπορούν να αποθηκεύσουν πολύ μεγαλύτερες ποσότητες CO<sub>2</sub> από τον ισοδύναμο όγκο ενός συμβατικού ταμιευτήρα λόγω του ότι ο άνθρακας έχει μεγαλύτερες περιοχές επιφάνειας. Υπάρχουν δύο τέτοια προγράμματα (Enhanced Coal-bed Methane Recovery) στο βορειοδυτικό Μεξικό και στο νοτιοδυτικό Κολοράντο των Η.Π.Α. Η εμπειρία που έχει αποκτηθεί από την μελέτη των προγραμμάτων αυτών χρησιμοποιείται για να ελέγξει και να προτυποποιήσει τους μηχανισμούς αποθήκευσης του CO<sub>2</sub> σε τέτοιους ταμιευτήρες, όπως επίσης και να αξιολογηθεί η δυνατότητα αποθήκευσης σε άλλες λεκάνες τέτοιου είδους.



Εικόνα 3.3 Τεχνολογία ECBMR χρησιμοποιώντας CO<sub>2</sub>.

### 3.2.4 Αποθήκευση σε ωκεανούς

Το CO<sub>2</sub> είναι διαλυμένο στο νερό των ωκεανών, ενώ οι ωκεανοί και απορροφούν αλλά και εκπέμπουν CO<sub>2</sub> μέσω φυσικών διαδικασιών. Το CO<sub>2</sub> μπορεί να εισαχθεί μέσω μίας συσκευής διάχυσης σε βάθη 1.000 έως 2.000 m. Από τα βάθη αυτά, το εισαγόμενο νέφος σταγονιδίων του CO<sub>2</sub> ανέρχεται προς την επιφάνεια και διαλύεται στο νερό προτού φτάσει σε βάθος 500 m όπου τα σταγονίδια παίρνουν πλέον μορφή φυσαλίδων οι οποίες θα φτάσουν στην επιφάνεια. Πειράματα σε εργαστήρια έχουν δείξει ότι μία ταινία ένυδρων ουσιών (hydrate film) μπορεί διαμορφωθεί γύρω από τα σταγονίδια του CO<sub>2</sub> καθιστώντας τα βαρύτερα από το νερό της θάλασσας με αποτέλεσμα να τα ωθεί στον πυθμένα. Έτσι το CO<sub>2</sub> μπορεί να εισαχθεί σε βάθη μεγαλύτερα από 3.000 m, οπότε σε αυτή την περίπτωση το υγρό CO<sub>2</sub> θα γίνει βαρύτερο από το νερό της θάλασσας και θα βυθιστεί στον πυθμένα δημιουργώντας μία λίμνη, όπου και θα παραμείνει.

Η αποθήκευση στους ωκεανούς είναι ακόμη σε αρχικά στάδια ανάπτυξης σε σύγκριση με τις άλλες τεχνολογίες. Οι ωκεανοί έχουν βέβαια τεράστια χωρητικότητα για την απομόνωση του CO<sub>2</sub>, αλλά το επιστημονικό επίπεδο κατανόησης της τεχνολογίας αυτής για να την υποστηρίξουν σαν την πιο σημαντική εναλλακτική λύση, δεν είναι διαθέσιμο τουλάχιστον μέχρι σήμερα.

### **3.2.5 Αποθήκευση μέσω ορυκτοποίησης**

Μία νέα πολλά υποσχόμενη μέθοδος με την οποία το CO<sub>2</sub> αποθηκεύεται υπό μορφή ανθρακικών ορυκτών. Η αντίδραση του CO<sub>2</sub> με οξείδια ώστε να σχηματιστούν ανθρακικά ορυκτά όπως μαγνησίτης ή ασβεστίτης είναι εξώθερμη. Πετρώματα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ορυκτοποίηση του CO<sub>2</sub> είναι υπερβασικά πετρώματα πλούσια σε Mg όπως δουνίτες, περιδοτίτες και σερπεντινίτες. Τέτοιες αντιδράσεις εμφανίζονται στα γεωλογικά χρονικά διαστήματα. Οι μελέτες επικεντρώνονται ώστε να επιταχυνθεί το φυσικό ποσοστό αντίδρασης με αποτέλεσμα να μπορεί να είναι οικονομικά βιώσιμη η αποθήκευση CO<sub>2</sub> ως στερεό ορυκτό ανθρακικό άλας. Τα ανθρακικά άλατα είναι σταθερά θερμοδυναμικά και δεν μπορούν να απελευθερώσουν τις ποσότητες του CO<sub>2</sub>. Υπάρχει η επιχειρηματολογία ότι η αποθήκευση του CO<sub>2</sub> στα ορυκτά είναι πιθανή και ασφαλέστερη από άλλες τεχνολογίες σε υπόγειους ταμιευτήρες σε ωκεανούς. Τα οξείδια ασβεστίου και μαγνησίου που απαιτούνται για τη διαμόρφωση των σταθερών ορυκτών ανθρακικών αλάτων είναι διαθέσιμα στη φύση σε μεγάλες ποσότητες [7].

## **3.3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ**

### **3.3.1 Αναδάσωση**

Εκτιμάται ότι 1,4-0,7 Gt άνθρακα συλλαμβάνεται από επίγεια συστήματα από την ατμόσφαιρα μέσω της φωτοσύνθεσης. Η αύξηση αυτής της ροής άνθρακα επιτυγχάνεται με την αναδάσωση, την αναδάσωση των άγονων εδαφών και φύτευση των ερήμων. Στην αρχή αυτής της παγίδευσης, η εισροή άνθρακα στην επίγεια βλάστηση είναι θετική και το «απόθεμα» του άνθρακα αυξάνεται. Όταν αναπτυχθεί πλήρως, η καθαρή σύλληψη γίνεται μηδέν, εξαιτίας της ισορρόπησης της σύλληψης και απελευθέρωσης. Η δυνητική ικανότητα για την παγίδευση του διοξειδίου του άνθρακα στα επίγεια συστήματα υπολογίζεται ότι είναι 5-10 Gt άνθρακα ετησίως.

### **3.3.2 Εμπλουτισμός των ωκεανών**

Οι ωκεανοί αποθηκεύουν περισσότερο CO<sub>2</sub> από ότι η επίγεια βλάστηση. Ο ωκεανός περιέχει περίπου 38.000 Gt άνθρακα, και περίπου 1,7 Gt 0.5 παραλαμβάνεται σε ετήσια βάση από την ατμόσφαιρα. Η παραγωγή του



φυτοπλαγκτού σε 50-100 Gtcarbon ετησίως είναι πολύ υψηλότερη από εκείνη της επίγειας βλάστησης. Μέρος του άνθρακα απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα από τη διαδικασία της αναπνοής, και το υπόλοιπο θα κατέβει στα βαθύτερο ωκεανό με τη μορφή των σωματιδίων οργανικής ύλης είτε από το θάνατο του φυτοπλαγκτού ή μετά από χώνεψη. Αυτή η διαδικασία παγίδευσης θα μπορούσε να ενισχυθεί με τον εμπλουτισμό των ωκεανών. Ο εμπλουτισμός των ωκεανών αναφέρεται στην πρακτική της αύξησης περιορισμένα θρεπτικά συστατικά για να διεγερθεί η παραγωγή φυτοπλαγκτόν. Ο εμπλουτισμός των ωκεανών παρεμβαίνει στο θαλάσσιο οικοσύστημα πράγμα που θα μπορούσε να οδηγήσει σε καταστροφικές επιπτώσεις. Επιπλέον, η αποσύνθεση των οργανικών υλικών που βύθιζονται θα μπορούσαν να παράγουν άλλα ισχυρότερα αέρια θερμοκηπίου, όπως το μεθάνιο ή το μονοξείδιο του αζώτου. Η μέθοδος αυτή πρέπει να μελετηθεί περαιτέρω, πριν τεθεί σε εφαρμογή.

### **3.3.3 Διαδικασία Φωτοσύνθεσης**

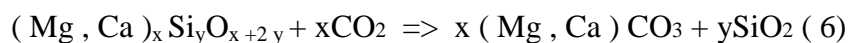
Οι περισσότερες από τις τρέχουσες επιλογές CCS αποτελούν βραχυπρόθεσμες έως μεσοπρόθεσμες λύσεις με σχετικά μειονεκτήματα. Για παράδειγμα, η γεωλογική και ωκεάνια απόθεση μόνο καθυστερεί την απελευθέρωση του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα. Συγγραφείς πιστεύουν ότι μόνο με την αλλαγή με ανανεώσιμα καύσιμα μπορούν να λύσουν το πρόβλημα των εκπομπών CO<sub>2</sub>. Βιολογική δέσμευση του άνθρακα με τη χρήση τεχνολογιών όπως οι ελεγχόμενες φωτοσυνθετικά αντιδράσεις μπορούν να βοηθήσουν να ανακουφιστεί το πρόβλημα των αερίων του θερμοκηπίου κατά τρόπο βιώσιμο. Οι Stewart και συνεργάτες, μελετούν ένα σύστημα που συνδυάζει την συλλογή ηλιακής ενέργειας και την παροχή μέσω ενός συστήματος οπτικών ινών για να διεγείρει την ανάπτυξη των βιολογικών οργανισμών σε μια βιο-γεννήτρια για την παραγωγή χρήσιμων προϊόντων από διοξείδιο άνθρακα.

Το σύστημα του φωτο-βιοαντιδραστήρα κάνει χρήση των φυσικών διαδικασιών της φωτοσύνθεσης για να μετατρέπουν το φως, τη θερμότητα και το διοξείδιο του άνθρακα σε χρήσιμα προϊόντα, όπως υδατάνθρακες, υδρογόνο και οξυγόνο. Ο τύπος του προϊόντος εξαρτάται από τα βιολογικά στελέχη που χρησιμοποιήθηκαν στο φωτο-βιοαντιδραστήρα. Κυανοβακτηρίδια ή μικρο-φύκια έχουν προταθεί για να εκτελέσουν το ρόλο της φωτοσύνθεσης. Προκειμένου να προωθηθεί η ομοιόμορφη ανάπτυξη των οργανισμών, η κατανομή της ροής του φωτός πρέπει να είναι στο εύρος μήκους κύματος από 400-700 nm στο

βιοαντιδραστήρα. Η αποτελεσματική κατανομή του φωτός σε όλο το φωτοβιοαντιδραστήρα θα βελτιώσει τα ποσοστά απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα. Παρά τα 50 χρόνια της ανάπτυξης των συστημάτων φωτο-βιοαντιδραστήρα κλειστού συστήματος, οι εμπορική βιωσιμότητα δεν έχει ακόμη επιτευχθεί. Προς το παρόν, ανοιχτά συστήματα λίμνης παράγουν περίπου 100 τόνους βιομάζας ετησίως με κόστος περίπου USD \$ 10000 / μετρικό τόνο.

### 3.3.4 Ορυκτολογική ενανθράκωση , φυσική ή βιομημητική

Μια άλλη σημαντική διεργασία στερεώσεως του CO<sub>2</sub> στην φύση είναι η χημική αποσάθρωση των πετρωμάτων, όπως πυριτικά άλατα , που περιέχουν ασβέστιο ή μαγνήσιο . Τα πυριτικά πετρώματα θα μπορούσαν να μετατραπούν σε ανθρακικά άλατα αντιδρώντας με CO<sub>2</sub> με αυτό το μηχανισμό:



Τα ορυκτά διοξειδίου του άνθρακα καταλήγουν να αποθήκευουν CO<sub>2</sub> σε στερεά μορφή ως ένα σταθερό , φιλικό προς το περιβάλλον ανθρακικό ορυκτό. Η ενεργειακή κατάσταση του ορυκτού ανθρακικού είναι 60 - 180 kJ/mol χαμηλότερη από το CO<sub>2</sub>, το οποίο είναι 400 kJ/mol χαμηλότερη από του άνθρακα. Κατά συνέπεια, η δέσμευση του με τη μορφή ενός ανθρακικού εξασφαλίζει τη μακροχρόνια δέσμευση του CO<sub>2</sub> και όχι την προσωρινή αποθήκευση. Επίσης αποφεύγεται ο κίνδυνος οποιασδήποτε τυχαίας απελευθέρωσης του αποθηκευμένου CO<sub>2</sub> από υπόγεια διαρροή. Η διάβρωση των πετρωμάτων συμβαίνει στη φύση σε γεωλογική κλίμακα χρόνου. Τεχνητοί τρόποι προτάθηκαν για πρώτη φορά από το 1990 από τον Seifritz για να μιμηθούν αυτή τη φυσική διαδικασία. Δύο μέθοδοι είναι δυνατόν να επιταχύνουν τους ρυθμούς αντίδρασης , όπως να ενισχυθεί η διάλυση των ορυκτών ιόντων χρησιμοποιώντας ισχυρότερα οξέα, ή να αντιδράσει υπό υψηλότερη πίεση CO<sub>2</sub>. Αυτή η τεχνητή διαδικασία ονομάζεται ορυκτοποίηση του CO<sub>2</sub> ή ορυκτολογική ενανθράκωση. Πολλοί ερευνητές μελέτησαν τη διαδικασία ορυκτολογικής ενανθράκωσης. Η ικανότητα αυτής της στερεώσεως είναι τεράστια, παρόλο που η χρήση του οξέος μπορεί να προκαλέσει προβλήματα σε αμφότερες τις εγκαταστάσεις της αντίδρασης και στο περιβάλλον και υψηλότερη πίεση CO<sub>2</sub> καταναλώνει μεγάλη έντασης ενέργειας.

Η ενανθράκωση πυριτικών ορυκτών με μηχανοχημικές διαδικασίες ερευνήθηκε από το Πανεπιστήμιο της Γιούτα και του Πανεπιστημίου του Idaho (Nelson, 2004 και Nelson και Prisbrey, 2004). Φυσικές και συνθετικές ενώσεις πυριτικού αλέσθηκαν για διαφορετικούς χρόνους σε παρουσία αερίου CO<sub>2</sub>. Ταυτικά μελέτης περιλαμβάνουν φυσικά υλικά, όπως forsterite, lizardite και βολλαστονίτη. Μελετήθηκε επίσης το συνθετικό υλικό πυριτικού μαγνησίου. Δείχθηκε ότι μια σημαντική αλλαγή λαμβάνει χώρα στο lizardite ποικιλία σερπεντίνη μετά από 15 έως 20 λεπτά έντονης άλεσης υπό την παρουσία αερίου CO<sub>2</sub>. Αναλύσεις έδειξαν ότι οι μικρές ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα που σταθεροποιούνται από την άλεση lizardite, forsterite και βολλαστονίτη και πυριτικό μαγνήσιο, υπό την παρουσία του αερίου CO<sub>2</sub>. Λαμβάνοντας υπόψη την χρησιμοποιούμενη ενέργεια για να αλέστουν τα υλικά σε ένα μέγεθος που μπορεί να σταθεροποιήσουν το CO<sub>2</sub>, η τεχνολογία αυτή πρέπει να έχει περιορισμένη χρήση στην πράξη. Οι Maroto - Valer et al μελέτησαν ανθρακούχα ορυκτά μέσω της ενεργοποίησης της επιφάνειας για την προώθηση και την επιτάχυνση του ρυθμού αντίδρασης διοξειδίου του άνθρακα και τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας σε μέτριες συνθήκες αντίδρασης. Τα αποτελέσματα τους δείχνουν ότι η αδρήοφιοειδής επιφάνεια εντίδρασης μπορεί να αυξηθεί σημαντικά μέσω μεθόδων φυσικής και χημικής ενεργοποίησης. Οι χημικές ενεργοποιήσεις ήταν πιο αποτελεσματικές από τη φυσική ενεργοποίηση στην αύξηση του εμβαδού επιφάνειας. Το Θειικό οξύ βρέθηκε να είναι το πιο αποτελεσματικό οξύ που χρησιμοποιείται κατά τη διάρκεια της χημικής ενεργοποίησης. Η ενεργοποίηση ατμού προωθεί τη δέσμευση CO<sub>2</sub> από την οφιοειδή επιφάνεια.

Τα πιο υποσχόμενα αποτελέσματα προήλθαν από την ενανθράκωση του διαλύματος Mg(OH)<sub>2</sub>, όπου η απόδοση ενανθράκωσης εκτιμήθηκε να είναι τουλάχιστον 53 %. Ο Liu και συνεργάτες ανέπτυξαν μια βιομηχανική διαδικασία, στην οποία ένας βιολογικός καταλύτης, το ένζυμο ανθρακική ανυδράση, χρησιμοποιήθηκε για την επιτάχυνση μιας διαδρομής υδατικής επεξεργασίας για σχηματισμό ανθρακικών. Το ένζυμο ακινητοποιείται σε σφαιρίδια αλγινικού - χιτοσάνης. Προσομοίωση άλμης που περιέχει ασβέστιο χρησιμοποιήθηκε για να παρέχει κατιόντα για το σχηματισμό ανθρακικών. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η καρβονική ανυδράση είναι ένα υποσχόμενο ένζυμο για την αύξηση του ρυθμού καθίζησης ανθρακικού ορυκτού, με πηγή κατιόντων τα βιομηχανικά λυμάτα.

Σύμφωνα με μια μελέτη που διεξήχθη από τον Haywood και συνεργάτες χωρίς ριζική μεταβολή των διαφόρων οδών της διαδικασίας, φαίνεται απίθανο ότι η

δέσμευση του CO<sub>2</sub> μέσα σε ένα σταθερό ανθρακικό ορυκτό είναι μια ρεαλιστική πρόταση . Η ευρεία εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας θα απαιτήσει μια τεράστια προσφορά μεταλλικών οξειδίων η οποία αρκεί για να προκαλέσει σημαντικές επιπτώσεις στις βιομηχανίες εξόρυξης σιδήρου , μαγγάνιου , χρώμιου και νικέλιου. [6]

### 3.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ

#### 3.4.1 Εισαγωγή- Γενική διάκριση μεθόδων

Σε παγκόσμιο επίπεδο, ανάμεσα σε όλες τις βιομηχανίες που εκπέμπουν CO<sub>2</sub>, οι μονάδες ηλεκτροπαραγωγής ορυκτών καυσίμων παράγουν το μεγαλύτερο ποσό των εκπομπών CO<sub>2</sub> που αντιπροσωπεύει περίπου το 33-40 % του συνόλου. Το CO<sub>2</sub> πρέπει να διαχωρίσθει και να συλληφθεί από τα καυσαέρια από τέτοιο σημείο της πηγής πριν από την άμεση παγίδευση του. Γι 'αυτούς τους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, οι διαδικασίες διαχωρισμού και σύλληψης CO<sub>2</sub> μπορούν να χωριστούν σε διάφορα σενάρια: διαδικασίες μετά την καύση για τις παράδοσιακές μονάδες παραγωγής ενέργειας με καύση άνθρακα, τις διαδικασίες πριν από την καύση για την αεριοποίηση ή βελτιστοποίηση και τις διαδικασίες καύσης με οξυγόνο. Οι διαδικασίες καύσης οξυγόνου μερικές φορές αναφέρονται ως oxy-firing ή oxy-combustion. Νεο-εμφανιζόμενες τεχνολογίες, όπως η καύση χημικής ανάδρασης (CLC), μειώνει σημαντικά την πολυπλοκότητα του διαχωρισμού CO<sub>2</sub> από ένα αέριο ρεύμα [8].

#### 3.4.2 Επί τόπου δέσμευση CO<sub>2</sub>

Οι Hughes και συνεργάτες, διερευνούν τη δέσμευση CO<sub>2</sub> επί τόπου χρησιμοποιώντας μηχανισμούς ενανθράκωσης σε υψηλή θερμοκρασία (700 °C) σε ατμοσφαιρική πίεση, σε μια διπλή ρευστοποιημένη κλίση . Οι ακόλουθες αντιδράσεις λαμβάνουν θέση στο εσωτερικό των αντιδραστήρων  $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$ . Παρόμοια με CLC, υπάρχουν δύο αντιδραστήρες σε αυτό το σύστημα . Η Πρωτοβάθμια καύση καυσίμων γίνεται στο μηχάνημα διαλυτοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα και προσροφητικό CaO αντιδρά με CO<sub>2</sub> στον ίδιο αντιδραστήρα για την επίτευξη επί τόπου δέσμευση CO<sub>2</sub>. Το CaCO<sub>3</sub> θερμαίνεται για να αναγεννηθεί το

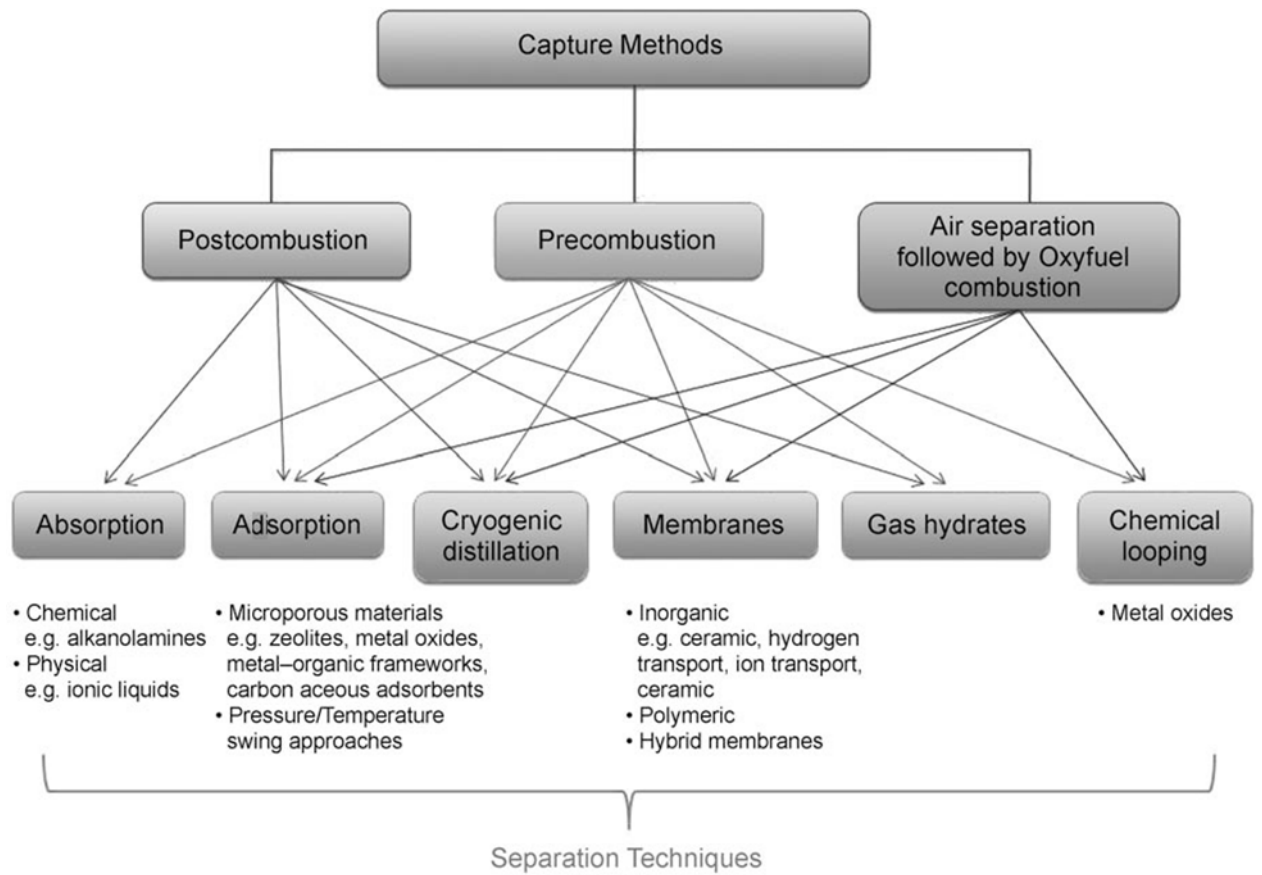
CaO σε διαπυρωτή και η θερμότητα παρέχεται από την καύση ενός δευτερεύοντος καυσίμου, όπως κωκ πετρελαίου. Η συνολική θερμική απόδοσης έχει αποδειχθεί ότι είναι συγκρίσιμη με εκείνη ενός συστήματος καύσης χωρίς τη δέσμευση του CO<sub>2</sub>.

### 3.4.3 Ένυδροι διαχωρισμοί

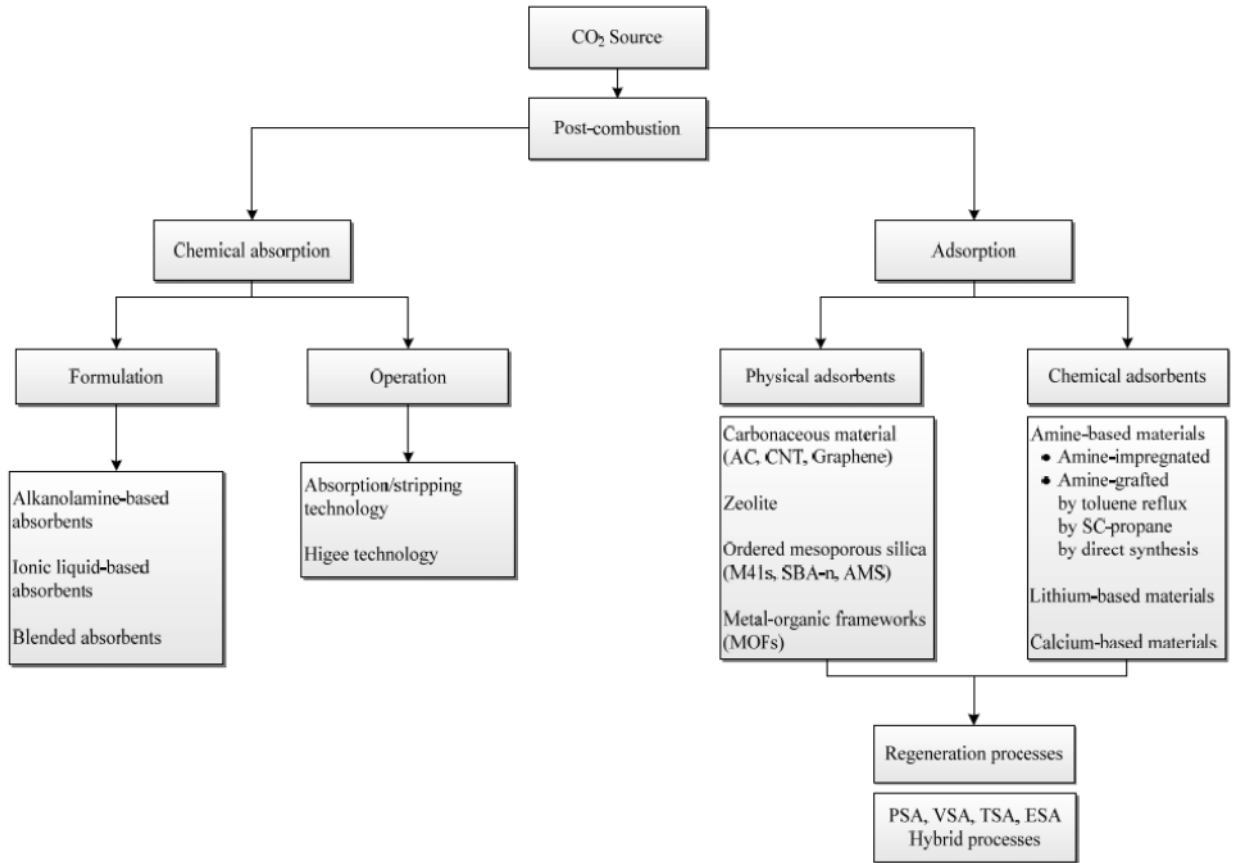
Οι ένυδροι διαχωρισμοί ως μια πολλά υποσχόμενη επιλογή αξίζει να αναφερθεί. Αυτή η διαδικασία αρχίζει με τον σχηματισμό του υδρίτη εκθέτοντας την ροή των καυσαερίων που περιέχουν CO<sub>2</sub> σε νερό υπό υψηλή πίεση. Καθώς οι υδρίτες σχηματίζονται, το CO<sub>2</sub> δεσμεύεται. Οι υδρίτες στη συνέχεια διαχωρίζονται και διασπώνται, απελευθερώνοντας έτσι το CO<sub>2</sub>. Αυτή η τεχνολογία έχει ένα ενεργειακό κόστος περίπου 7%. [6].

### 3.4.4 Μεμβράνες

Οι τεχνολογίες διαχωρισμού μεμβράνης αναμένεται να πετύχουν υψηλή απόδοση για τη δέσμευση CO<sub>2</sub> λόγω της επιλεκτικής εξαγωγής του CO<sub>2</sub> από τα ρεύματα μείγμάτων αερίων, των χαμηλών ενεργειακών τους ανάγκων και την ευελιξία σε πιθανές εφαρμογές τους σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις σε σχέση με τα συμβατικές μεθόδους απορρόφησης/αποβολής αμίνης. Τα συστατικά υλικά κατασκευής συνήθως ταξινομούνται ως: ανόργανα (κεραμικά, μεταλλικά οξειδία, μεταλλοειδή, μοριακά κόσκινα, λεπτού στρώματος Pd σε κεραμικά ή πορώδη κύλινδρους αλουμίνιας ως υποστήριξη, μέταλλο-οργανικές δομές) ή οργανικά (οξικά άλατα κυτταρίνης, πολυμερή όπως πολυσουλφόνη, πολυαμίδιο, πολυιμίδιο, διασυνδεδεμένη polydimethylphenyleneoxide, κοίλες ίνες με μεγάλο εμβαδόν επιφάνειας με αναλογίες όγκου 1500-2000 m<sup>2</sup> m<sup>-3</sup>). Μια σειρά μηχανισμών για τον διαχωρισμό μεμβράνης χρησιμοποιούνται, με την πιο σημαντική τη διάχυση διαλύματος και τη μοριακή διήθηση. Οι παράγοντες αυτοί τυπικά καθορίζονται από την διαπερατότητα του φυσικού αερίου (συντελεστής μεταφοράς) και την επιλεκτικότητα (συντελεστής διαχωρισμού), αντίστοιχα, και αντιστρόφως ανάλογα. Αυτή η κατάσταση συμβιβασμού, είναι παρουσιάζεται γραφικά σε ένα διαγραμμα Robeson από το οποίο, παρατηρείται ένα άνω φράγμα για την απόδοση της μεμβράνης. Ο στόχος των μελετών μεμβράνης έχει έτσι να φτάσει αυτό το ανώτατο όριο για την επίτευξη τόσο υψηλής διαπερατότητας και υψηλής επιλεκτικότητας, εκτός από την επαρκή ευρωστία και τη διάρκεια ζωής του υλικού. [8]



**Σχήμα 3.1** Υλικά για δέσμευση του CO<sub>2</sub> στα πλαίσια των διεργασιών postcombustion, precombustion και oxyfuel. [8]



Σχήμα 3.2 Διάγραμμα ροής απορρόφησης και προσρόφησης εκπομπών CO<sub>2</sub>. [9]

### 3.4.5 Φυσική απορρόφηση

Η λειτουργία της φυσικής απορρόφησης βασίζεται στον Νόμο του Henry. Το CO<sub>2</sub> απορροφάται υπό υψηλή πίεση και χαμηλή θερμοκρασία, και εκροφάται σε ελαττωμένη πίεση και αυξημένη θερμοκρασία. Αυτή η τεχνολογία έχει εφαρμοστεί ευρέως σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες, συμπεριλαμβανομένου του φυσικού αερίου, αερίου σύνθεσης και την παραγωγή υδρογόνου με υψηλή περιεκτικότητα CO<sub>2</sub>. Υπάρχουν πολλές χρησιμοποιούμενες εμπορικές διαδικασίες όπως Selexol, Rectisol, Purisol, Morphysorb και Fluor διαδικασίες. Τα απορροφητικά υλικά είναι διμεθυλαιθέρας ή προπυλενογλυκόλη για Selexol Process, μεθανόλη για Rectisol Process, N-methylpyrrolidone για Purisol Process, μορφολίνη για Morphysorb Διαδικασία και ανθρακικού προπυλενίου για Fluor Διαδικασίες. Η Selexol διαδικασία μπορεί να εφαρμοστεί για την απομάκρυνση CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S για λειτουργία σε χαμηλή θερμοκρασία και την αναγέννηση του απορροφητικού με τη μείωση της πίεσης ή διαχωρισμό). Τα προτερήματα αυτής της διαδικασίας είναι η χαμηλή πίεση ατμού, η χαμηλή τοξικότητα και λιγότερο διαβρωτικός διαλύτης. Η Rectisol διαδικασία εννοείται όταν εφαρμόζεται σε καυσαέρια που περιέχουν θείο. Τα πλεονεκτήματα

περιλαμβάνουν λιγότερο διαβρωτικό και πιο σταθερό απορροφητικό. Το πλεονέκτημα της μεθόδου Purisol είναι η χαμηλή κατανάλωση ενέργειας. Η Morphysorb διαδικασία είναι μια σχετικά νέα διαδικασία. Το κόστος λειτουργίας είναι 30% έως 40% χαμηλότερη από εκείνο για την Selexol διαδικασία. Η Fluor διαδικασία είναι πιο κατάλληλη για αέρια που περιέχουν CO<sub>2</sub> με μερική πίεση υψηλότερη από 60 psi. Η διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> στο διαλύτη είναι υψηλή σε αυτή τη διαδικασία.

### **3.4.6 Χημική Απορρόφηση - τεχνολογία Απορρόφηση / διαχωρισμού με αμίνες**

Μία τυπική διεργασία χημικής απορρόφησης αποτελείται από ένα απορροφητικό και ένα διαχωριστή στον οποίο το απορροφητικό αναγεννάται θερμικά. Σε μία διεργασία χημικής απορρόφησης, το καυσαέριο που περιέχει CO<sub>2</sub> εισέρχεται σε κλίνη πληρωτικού υλικού μεαπορροφητή από το κάτω μέρος και έρχεται σε επαφή με αντιρροή με το απορροφητικό, μετά την απορρόφηση, τα πλούσια σε CO<sub>2</sub> απορροφητικά ρέουν εντός ενός διαχωριστή για θερμική αναγέννηση. Μετά την αναγέννηση τα απορροφητικά υλικά καθαρά από CO<sub>2</sub> αντλούνται πίσω στον απορροφητή για επαναχρησιμοποίηση. Το καθαρό CO<sub>2</sub> που απελευθερώνεται από τον διαχωρισμό συμπιέζεται για την επακόλουθη μεταφορά και αποθήκευση. Η πίεση λειτουργίας είναι περίπου 1,0 bar και οι θερμοκρασίες στον απορροφητή και διαχωριστή είναι γενικά 40-60 °C και 120-140 °C, αντίστοιχα. Η θεωρητικά ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την ανάκτηση CO<sub>2</sub> από καυσαέρια και η συμπίεση του CO<sub>2</sub> στα 150 bar είναι 0,396 GJ / τόνο CO<sub>2</sub>. Για την πρακτική λειτουργία, μια ενέργεια 0,72 GJ/τόνο CO<sub>2</sub> είναι επιθυμητή. Σύμφωνα με το Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ στόχος δέσμευσης CO<sub>2</sub>, είναι η απόδοση της δέσμευσης 90 %, με αύξηση μικρότερη από 35 % του κόστους για την διαδικασία, ως εκ τούτου απαιτούνται οι βελτιώσεις απόδοσης στα απορροφητικά, τη λειτουργία απορρόφησης και τη θερμική αναγέννηση.

Το πλεονέκτημα μιας τεχνολογίας χημικής απορρόφησης είναι ότι είναι η πιο ωριμη τεχνολογία για τη δέσμευση CO<sub>2</sub> και έχει εμπορευματοποιηθεί για πολλές δεκαετίες, όχι όμως για τη δέσμευση CO<sub>2</sub> από μονάδες ηλεκτροπαραγωγής. Ένα άλλο πλεονέκτημα αυτής της τεχνολογίας είναι ότι είναι κατάλληλη για τη μετατροπή των υπάρχοντων εγκαταστάσεων παραγωγής ενέργειας. Ωστόσο, αυτή η τεχνολογία έχει αρκετά μειονεκτήματα:

(1) χαμηλή ικανότητα μεταφοράς CO<sub>2</sub>,



- (2) εξοπλισμό που διαβρώνεται γρήγορα,
- (3) υποβάθμιση τη αμίνης από SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> στα καυσαέρια,
- (4) υψηλή κατανάλωση ενέργειας κατά τη διάρκεια της υψηλής θερμοκρασίας αναγέννησης του απορροφητικού και
- (5) μεγάλο μέγεθος εξοπλισμού.

Οι πιθανές λύσεις για αυτά τα μειονεκτήματα περιλαμβάνουν τη βελτίωση των απορροφητικών και των διαδικασιών. Η τεχνολογία απορρόφησης / διαχωρισμού με αμίνη είναι μια ενεργοβόρα διαδικασία και το συνολικό κόστος μιας διαδικασίας δέσμευσης CO<sub>2</sub> είναι 52-77 US \$ / τόνο CO<sub>2</sub>. Η ανάκτηση της ενέργειας για τη δέσμευση CO<sub>2</sub> από μια συμβατική μονάδα παραγωγής ενέργειας με καύση άνθρακα είναι 3,24 έως 4,2 GJ / τόνο CO<sub>2</sub>. Σε αυτή τη διαδικασία, η περισσότερη κατανάλωση ενέργειας προέρχεται από το στάδιο αναγέννησης του διαλύτη, αποτελώντας περίπου το 60% της απαιτούμενης ενέργειας. Ένα από τα μέσα για την μείωση της ενεργειακής αναγέννηση είναι η βελτίωση της λειτουργίας στο διαχωριστή

### 3.4.7 Υγροποιημένο άλας (Ionic Liquid)

Πρόσφατα, η μέθοδος των ιοντικών υγρών (IL) έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον, λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων της, όπως η πολύ χαμηλή πίεση ατμού, καλή θερμική σταθερότητα, υψηλή πολικότητα, και τη μη τοξικότητα. Τα IL έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα ως διαλύτες για την κατάλυση και τη σύνθεση. Για τη δέσμευση CO<sub>2</sub>, τα IL μπορούν να εφαρμοστούν για να απορροφήσουν το CO<sub>2</sub> είτε με φυσική απορρόφηση ή χημική απορρόφηση. Για φυσική απορρόφηση, οι παράγοντες που επηρεάζουν την διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> στα IL περιλαμβάνουν τον ελεύθερο όγκο και το μέγεθος των IL καθώς και τα ανιόντα και τα κατιόντα. Σε γενικές γραμμές, τα ανιόντα έχουν μεγαλύτερη επίδραση στην διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> από τα κατιόντα. Οι Anthony και συνεργάτες βρήκαν ότι η διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> επηρεάστηκε ελάχιστα από τα κατιόντα όπως αμμώνιο και πυρρολιδινίο. Ωστόσο, η διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> σε bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (Tf<sub>2</sub>N) ήταν υψηλότερες από εκείνες σε τετραφθοροβορικό (BF<sub>4</sub>) και εξαφθοροφωσφορικό (PF<sub>6</sub>), υποδεικνύοντας την πιο σημαντική επίδραση των ανιόντων στη διαλυτότητα του CO<sub>2</sub>. Για χρήση των IL στη χημική απορρόφηση, μπορεί να επιλεγεί η δομή της IL που περιέχει αμινο - λειτουργική ομάδα που μπορεί να αντιδράσει με το CO<sub>2</sub>. Αυτό

το είδος της IL μεθόδου ονομάζεται εστιασμένη εργασία ιοντικού υγρού ( TSIL), επειδή η IL συντίθεται με τις επιθυμητές ιδιότητες .

### **3.4.8 Hígee Τεχνολογία**

Λόγω των τεράστιων ποσών των αερίων εκπομπής από τις μονάδες ηλεκτροπαραγωγής με ορυκτά καύσιμα που πρέπει να κατεργαστούν και επειδή υπάρχουν σημαντικές αντιστάσεις κατά τη μεταφορά μάζας στη διαχωριστική επιφάνεια αερίου-υγρού σε μία συμβατική συσκευή απορρόφησης όπως η κλίνη με πληρωτικό υλικό, η στήλη ψεκασμού, και η στήλη φυσαλίδων, ο όγκος του απορροφητή είναι γενικά αρκετά μεγάλος. Για παράδειγμα, για 600 MW λιγνιτικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιούν τη συμβατική διαδικασία απορρόφησης MEA, η διαμέτρος και το ύψος ενός απορροφητή είναι 4,7 και 44 μ, αντίστοιχα, ενώ το ύψος του διαχωριστή είναι περίπου 25 m. Οι κυριότερες δαπάνες του κεφαλαίου της διαδικασίας απορρόφησης /διαχωρισμού είναι τα απορροφητικά και διαχωριστικά, που καταλαμβάνουν γύρω στα 55 % και 17 % του συνολικού κόστους του κεφαλαίου, αντίστοιχα. Ως εκ τούτου, αναμένεται να μειωθεί το κόστος του εξοπλισμού με τη μείωση των μεγεθών των υλικών απορρόφησης και διαχωρισμού. Για την ενίσχυση του ρυθμού μεταφοράς μάζας μεταξύ αερίου και υγρού, μια περιστρεφόμενη κλίνη με πληρωτικό υλικό προτάθηκε αρχικά από τους Ramshaw και Mallinson (1981). Αυτή η τεχνολογία είναι επίσης θεωρείται ως Hígee. Σε ένα RPB, το υγρό έρχεται σε επαφή με το αέριο επί της επιφανείας πλήρωσης, υπό ισχυρό φυγοκεντρικό πεδίο. Με υψηλή βαρύτητα, το υγρό χωρίζεται σε μικρά σταγονίδια και λεπτό φιλμ κατά την διάρκεια που περνά μέσα από την κλίνη, και κατά συνέπεια η επιφάνεια επαφής αερίου-υγρού και ο ρυθμός μεταφοράς μάζας είναι αυξημένος. Τα RPB μπορούν να ταξινομηθούν σε 2 τύπους, αντίστροφης ροής και εγκάρσιας ροής, ανάλογα με τις κατευθύνσεις ροής αερίου και υγρού [9].

### **3.4.9 Παγίδευση CO<sub>2</sub> με προσρόφηση**

Επειδή οι διαδικασίες απορρόφησης αμίνης σε υδατική φάση παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα όπως η χαμηλή περιοχή επαφής μεταξύ του αερίου και των υγρών, χαμηλή φόρτωση CO<sub>2</sub>, και σοβαρή διάβρωση απορροφητικού μέσου, η διαδικασία στερεάς προσρόφησης μπορεί να είναι μια εναλλακτική λύση για την επίτευξη της δέσμευσης CO<sub>2</sub>. Αν και ο περιοριστικός ρυθμός του στάδιου για την

προσρόφηση με την διάχυση του CO<sub>2</sub> από το καυσαέριο προς το εσωτερικό των πόρων ενός μεσοπορώδους προσροφητικού είναι περίπου 3 τάξεις μεγέθους υψηλότερη από εκείνη για την απορρόφηση υδατικής αμίνης, όταν γίνεται μεταφορά μάζας CO<sub>2</sub> σε όλη την επιφάνεια αερίου-υγρού, ορισμένα από τα υφιστάμενα προβλήματα, όπως η χαμηλή δυνατότητα απορρόφησης CO<sub>2</sub> σε χαμηλές πιέσεις και η επιροή από υδρατμούς και άλλα αέρια, πλην του CO<sub>2</sub>, εξακολουθούν να παρεμποδίζουν την πρακτική εφαρμογή της δέσμευσης με προσρόφηση του CO<sub>2</sub>.

Σε πολλές εξαιρετικές κριτικές για τη δέσμευση του CO<sub>2</sub> με προσρόφηση, μπορεί να γίνει κατανοητό ότι για να αναπτυχθεί ένα κατάλληλο CO<sub>2</sub> προσροφητικό θα πρέπει να πληρεί: (1) χαμηλό κόστος πρώτων υλών, (2) χαμηλή θερμοχωρητικότητα, (3) γρήγορη κινητική, (4) υψηλή ικανότητα προσρόφησης CO<sub>2</sub>, (5) υψηλή επιλεκτικότητα CO<sub>2</sub> και (6) θερμική,χημική και μηχανική σταθερότητα σε εκτεταμένες κυκλικές διαδικασίες. Μια ποικιλία στερεών προσροφητικών έχουν προταθεί έχοντας υπόψη τις δομές και τις συνθέσεις τους, τους μηχανισμούς προσρόφησης, και την αναγέννηση. Σε αυτό το κεφάλαιο εξετάζονται φυσική προσρόφηση, τα μεσοπορώδη προσροφητικά εμποτισμένα και κατεργασμένα με αμίνες, εμβολιασμένα χρησιμοποιώντας υπερκρίσιμο ρευστό, οι τεχνικές (SCF), και η αξιολόγηση αναγέννησης.

#### **3.4.9.1 Φυσικά Προσροφητικά**

Αν και ανθρακούχα προσροφητικά όπως ο ενεργός άνθρακας έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την παγίδευση CO<sub>2</sub> λόγω της ευρείας διαθεσιμότητας τους, το χαμηλό κόστος, η υψηλή θερμική σταθερότητα και η χαμηλή ευαισθησία στην υγρασία, η εφαρμογή τους περιορίζεται στην χρήση αερίων υψηλής πίεσης. Η ασθενής προσρόφηση του CO<sub>2</sub> στα ανθρακούχων υλικών σε ένα εύρος από 50-120°C οδηγεί σε υψηλή ευαισθησία στη θερμοκρασία και σχετικά χαμηλή επιλεκτικότητα στο χειρισμό. Κατά συνέπεια, η τρέχουσα έρευνα εστιάζει στο πώς να βελτιώσει την ικανότητα προσρόφησης CO<sub>2</sub> και την εκλεκτικότητα με δύο τρόπους: βελτίωση της επιφάνειας και της πορώδους δομής του ανθρακούχου προσροφητικού είτε χρησιμοποιώντας διαφορετικές πρόδρομες ουσίες ή κατασκευάζοντας διαφορετικές δομές, όπως διατεταγμένο μεσοπορώδη άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος CNT, γραφενίου για την αύξηση της αλκαλικότητας με χημική τροποποίηση στην επιφάνεια. Οι ζεόλιθοι όπως φυσικά απορροφητικά

μέσα για την δέσμευση CO<sub>2</sub> έχουν επίσης αναφερθεί. Οι αποδόσεις προσρόφησης ζεολιθών επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος τους, την πυκνότητα φορτίου και τη χημική σύνθεση των κατιόντων στις πορώδεις δομές τους. Συνεπώς, ένας αριθμός εκθέσεων έχει επικεντρωθεί σε ζεολίθους με ιδιαίτερα κρυσταλλική δομή, μεγάλη επιφάνεια και τρισδιάστατες δομές πόρων μεταβάλλοντας στη σύνθεσή τους την αναλογία Si/ Al.

Ένα άλλο πεδίο έρευνας εστιάζει στην ανταλλαγή με κατιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών στη δομή των ζεολιθών για την ενίσχυση της προσρόφησης CO<sub>2</sub>. Αν και η προσρόφηση του CO<sub>2</sub> μπορεί να ενισχυθεί με αυτές τις προσεγγίσεις, υπάρχουν αρκετά μειονεκτήματα. Η ικανότητα προσρόφησης CO<sub>2</sub> και η εκλεκτικότητα CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> είναι σχετικά χαμηλή. Εκτός αυτού, η ικανότητα προσρόφησης του CO<sub>2</sub> μειώνεται σε μεγάλο βαθμό με την παρουσία υγρασίας στο αέριο λόγω του εξαιρετικά υδρόφιλου χαρακτήρα τους, έτσι είναι απαραίτητη υψηλή θερμοκρασία αναγέννησης (συντά πάνω από 300 ° C). Το διατεταγμένο μεσοπορώδες διοξείδιο του πυριτίου μπορεί να είναι υποψήφιο, εξαιτίας του μεγάλου εμβαδού επιφάνειας, μεγάλο όγκο πόρων, ρυθμίσιο μέγεθος πόρων και καλή θερμική και μηχανική σταθερότητα. Μέχρι στιγμής μεσοπορώδη πυριτικά συμπεριλαμβανομένων των οικογενειών M41S, Σάντα Barbara υλικό Amorphous τύπου (SBA - n), ανιονικά επιφανειακά-μορφοποιημένα μεσοπορώδη του διοξειδίου του πυριτίου (AMS), κλπ. έχουν αναφερθεί. Ωστόσο, οι δυνατότητες απορρόφησης CO<sub>2</sub> δεν είναι αρκετά υψηλές, ιδιαίτερα, σε ατμοσφαιρική πίεση, για να επιτρέψει την πρακτικότητά τους. Οι μεταλλο- οργανικές δομές (MOFs) έχουν προσελκύσει σημαντικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια λόγω της εξαιρετικά μεγάλης επιφάνειας, της ελεγχόμενης δομής πόρων και ρυθμίσιμες επιφανειακές ιδιότητες πόρων, το οποίο μπορεί να είναι εύκολα ρυθμισίμα με την αλλαγή είτε τα μεταλλικά συσσωματώματα ή την οργανικούς συνδέτες. Η ομάδα του Yaghi αναφερε για πρώτη φορά από MOFs για την παγίδευση το CO<sub>2</sub> σε θερμοκρασία δωματίου.

Από τότε, έχουν αναπτύχθει νέοι τύποι MOFs για δέσμευση. Η ομάδα του Zhou (Kuppler et al, 2009, Li et al, 2009, 2011) μελέτησε την πρόοδο των MOFs για τη δέσμευση CO<sub>2</sub> από την πειραματική στην μοριακή προσομοίωση. Στην ανασκόπησή τους, τα MOFs παρουσιάζουν εξαιρετική ικανότητα απορρόφησης με το καθαρό CO<sub>2</sub> σε υψηλές πιέσεις. Οι ικανότητες προσρόφησης τους μειώνεται δραματικά όταν αυτά είναι εκτεθειμένα σε ένα μίγμα αερίων. Αν και τα MOFs έχουν φανεί να είναι πολλά υποσχόμενες για την παγίδευση προσροφησης CO<sub>2</sub>, σε

εργαστήριο, περισσότερες μελέτες απαιτούνται για την επαλήθευση των πρακτικών εφαρμογών τους. Μπορεί να φανεί ότι η χαμηλή επιλεκτικότητα του CO<sub>2</sub> είναι το σημαντικό μειονέκτημα για τα περισσότερα φυσικά προσροφητικά. Αν και τα ανθρακούχα και τα MOFs υλικά παρουσιάζουν σχετικά μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης του CO<sub>2</sub> και φαίνεται να είναι πολλά υποσχόμενες για την προσροφηση CO<sub>2</sub>, οι διεργασίες γίνονται σε υψηλές πιέσεις και χαμηλές θερμοκρασίες. Αντίθετα, τα πυριτικά υλικά έχουν χαμηλότερη ικανότητα προσρόφησης και εκλεκτικότητα ως προς CO<sub>2</sub>, οι άφθονες ομάδες OH στην επιφάνεια τους μπορούν να διευκολύνουν τη χημική τροποποίηση για τη βελτίωση της ικανότητας προσρόφησης CO<sub>2</sub> και επιλεκτικότητας και έτσι να χρησιμοποιηθεί για καυσαέρια με χαμηλή μερική πίεση CO<sub>2</sub>. [9]

### **Φυσικά Προσροφητικά-Υλικά προσρόφησης**

Τα στερεά φυσικά προσροφητικά (στερεής ή ρευστοποιημένης κλίνης) διαθέτουν σημαντικά πλεονεκτήματα για την ενεργειακή απόδοση σε σχέση με τις χημικές και φυσικές προσεγγίσεις απορρόφησης. Στην περίπτωση των προσροφητικών, ωστόσο, μπορεί να υπάρχουν κάποιες πρακτικές δυσκολίες στην επίτευξη της ίδιας αποδοτικότητας στην ανταλλαγή θερμότητας στον κύκλο μεταξύ των ζεστών και κρύων τμημάτων της διαδικασίας σύλληψης. Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα μόρια του CO<sub>2</sub> διαλύονται στο μεγαλύτερο μέρος του υλικού στην απορρόφηση, η προσρόφηση του CO<sub>2</sub> συνεπάγεται είτε φυσική προσρόφηση (van der Waals) ή χημειορόφηση (ομοιοπολική) μεταξύ των μορίων του αερίου και την επιφάνεια ενός υλικού. Το στερεό που έχει παγιδέψει CO<sub>2</sub> καθαρίζεται σε στάδια χρησιμοποιώντας πίεση υπό κενό ή κύκλους προσρόφησης εναλλασσόμενης θερμοκρασίας για την απομάκρυνση και τη συμπύκνωση του CO<sub>2</sub>. Διάφορα έγκυρα άρθρα ανασκόπησης έχουν συζητήσει τα χαρακτηριστικά και τα παραδείγματα των φυσικών προσροφητικών, εμείς θα εστιάσουμε στις τελευταίες και πιο πολλά υποσχόμενες εξελίξεις στον τομέα κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών. Μια βασική ανησυχία για τα φυσικά προσροφητικά είναι, το να ισορροπηθεί μια μεγάλη ανάγκη για την απομάκρυνση ενός ανεπιθύμητου συστατικού από ένα αέριο μίγμα με την κατανάλωση ενέργειας που απαιτείται για την αναγέννηση τους. Εκτός από την ικανότητα προσρόφησης, η εκλεκτικότητα είναι μια κύρια ιδιότητα σχετική διαχωρισμό αερίων με προσρόφηση. Ενώ και οι δύο παράγοντες εξαρτώνται από την θερμοκρασία λειτουργίας και την πίεση, καθώς και τη φύση του προσροφητικού και

του προσροφούμενου αερίου, οι παράγοντες που επηρεάζουν την επιλεκτικότητα είναι πιο περίπλοκοι.

Οι πιθανοί μηχανισμοί του διαχωρισμού προσρόφησης περιλαμβάνουν:

- 1) το φαινόμενο μοριακού κοσκίνισματος, το οποίο βασίζεται στον αποκλεισμό λόγω μέγεθους / σχήματος ορισμένων συστατικών ενός μίγματος αερίου,
- 2) το φαινόμενο θερμοδυναμικής ισορροπίας, λόγω της επιλεκτικότητας της επιφάνειας προσρόφησης ή τις αλληλεπιδράσεις προσρόφησης στην κλίση και
- 3) την κινητική δράση, λόγω των διαφορών στα ποσοστά διάχυσης των διαφόρων συστατικών ενός μίγματος αερίου.

Μια ποικιλία φυσικών στερεών προσροφητικών για τη δέσμευση του CO<sub>2</sub> θεωρείται ότι συμπεριλαμβάνουν τα μικροπορώδη και μεσοπορώδη υλικά (ροφητές με βάση τον άνθρακα, όπως ενεργοποιημένος άνθρακας και μοριακά κόσκινα άνθρακα, ζεόλιθοι, και χημικώς τροποποιημένα μεσοπορώδη υλικά), οξειδία μετάλλων, και υδροταλκικές ενώσεις, μεταξύ άλλων. Μεταλλικά οξειδία (όπως CaO και MgO) είναι τα πολλά υποσχόμενα υλικά σύλληψης δεδομένη την ικανότητά τους να διατηρούν υψηλές ικανότητες προσρόφησης σε θερμοκρασίες πάνω από 300 °C. Η λειτουργία των υλικών μπορεί να ορίζεται από ένα κύκλο ενανθράκωσης - πύρωσης: η αντίδραση ενανθράκωσης του CO<sub>2</sub> με στερεά CaO στους 600-650 °C καβυθίζει ανθρακικό ασβέστιο (CaCO<sub>3</sub>), ενώ η αντίστροφη αντίδραση πύρωσης αναγεννά το οξείδιο στους 800 - 850 °C.

Από την άλλη πλευρά, έχει παρατηρηθεί η υποβάθμιση του προσροφητικού μετά από αρκετούς κύκλους. Βελτιωμένα υλικά οξειδίου που περιέχουν λίθιο, όπως Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> και Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> έχουν προσελκύσει πρόσφατα την προσοχή για ικανότητες υψηλής προσρόφησης του CO<sub>2</sub>. Η κατηγορία των ανιονικών και βασικών άργιλων, γνωστές ως υδροταλκίτες και τα παράγωγά τους, έχουν επίσης δειχθεί ότι είναι κατάλληλο ως προσροφητικά CO<sub>2</sub> για διεργασίες σε θερμοκρασίες προκαύσεως τόσο υψηλές όσο 400C°. Αυτές οι ενώσεις ανήκουν σε μία κατηγορία στερεών υδροξειδίου με τη γενική στοιχειομετρία  $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2A^{m-}_{x/m} \cdot yH_2O$  όπου το ιόν δισθενούς μετάλλου είναι συνήθως Mg<sup>2+</sup>, το τρισθενές ιόν είναι συνήθως Al<sup>3+</sup>, και το ανιόν (A) είναι Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ή CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Η πλειονότητα των μελετών έχουν επικεντρωθεί στην πιο φθηνή και κοινά συναντούμενη μορφή από τους υδροταλκίτες, Mg-Al-CO<sub>3</sub>, αν και οι πρόσφατες εργασίες έχουν καταδείξει ότι οι υποκατεστημένοι υδροταλκίτες όπως αυτοί που περιέχουν Ga<sup>3+</sup> υποκατεστημένο για κάποιο ποσοστό από το Al<sup>3+</sup> εμφανίζουν ενισχυμένες ιδιότητες προσρόφησης CO<sub>2</sub>. Η "στεγνή

διαδικασία ενανθράκωσης" είναι επί του παρόντος σε πειραματικό στάδιο ανάπτυξης και βρίσκεται στο στάδιο της εφαρμογής για εργοστάσια λιγνίτη μετά την καύση και φυσικού αερίου. Εδώ, τα καυσαέρια αναμιγνύονται με ένα στερεό ξηρό κονιοποιημένο ανθρακικό προσροφητικό (π.χ.,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ή  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) σε μία ρευστοποιημένη κλίνη (με την παρουσία νερού) για να σχηματίσει το αντίστοιχο ανθρακικό άλας υδρογόνου ( $\text{NaHCO}_3$  ή  $\text{KHCO}_3$ ). Η αντίδραση αναγέννησης απανθράκωση μπορεί να επιτευχθεί σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία πχ  $120^\circ\text{C}$ .

### 3.4.9.2 Μικροπορώδη και μεσοπορώδη υλικά

Οι ζεόλιθοι είναι από τα πιο ευρέως αναφερόμενα φυσικά απορροφητικά μέσα για την δέσμευση  $\text{CO}_2$  στα δίπλωματα ευρεσιτεχνίας και τη γραπτή βιβλιογραφία. Αποτελούν το κύριο υλικό προσρόφησης για την εμπορική παραγωγή υδρογόνου (συμπεριλαμβάνοντας τον διαχωρισμό  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ ) χρησιμοποιώντας προσρόφηση μεταβλητής πίεσης, με τους πιο δημοφιλείς από αυτούς, του τύπου ζεόλιθου 13X. Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται τυπικά σε υψηλές πιέσεις (άνω 2 bar) και ικανότητα προσρόφησης τους έχειδειχθεί ότι μειώνεται σε μεγάλο βαθμό από την παρουσία υγρασίας στο αέριο, έτσι απαιτούνται πολύ υψηλές θερμοκρασίες αναγέννησης (συχνά σε περίσσεια  $300^\circ\text{C}$ ). Αυτές οι πρόσθετες δαπάνες αποκατάστασης για την αναγέννηση τους συνιστούν ένα σημαντικό μειονέκτημα.

Πρόσφατα, η προσοχή έχει στραφεί σε πειραματικές και υπολογιστικές μελέτες για να αξιολογήσει την αφαίρεση του  $\text{CO}_2$  από το καυσαέριο χαμηλής πίεσης χρησιμοποιώντας φυσικώς προερχόμενοι ζεόλιθοι, όπως X και Y συστήματα φωγιασίτη, καθώς και συνθετικοί ζεόλιθοι συμπεριλαμβανομένων 5A και 13X. Πειραματικές μελέτες σε διάφορους συνθετικούς ζεόλιθους έχουν δείξει ότι οι πιο πολλά υποσχόμενοι υποψήφιοι για τη δέσμευση  $\text{CO}_2$  από μια προσομοίωση το καυσαερίου μίγματος (που αποτελείται από  $\text{CO}_2$  και  $\text{N}_2$ ) χαρακτηρίζονται από μια σχεδόν γραμμική καμπύλη ισόθερων προσρόφησης του  $\text{CO}_2$ . Ωστόσο, εδώ συμβαίνει μια ανταλλαγή καθώς μια γραμμική καμπύλη ισόθερων είναι ενδεικτική των ασθενών αλληλεπιδράσεων προσροφητή-προσροφόμενου, η οποία δεν είναι συμβατή με μια υψηλή  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  επιλεκτικότητα. Η προσρόφηση μπορεί να ενισχυθεί με έναν χαμηλό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  και την παρουσία κατιόντων στη δομή ζεολίθου οι οποίοι εμφανίζουν ισχυρή αλληλεπιδράση ηλεκτροστατικών δυνάμεων με  $\text{CO}_2$ . Ενώ αυτά τα πιθανά προσροφητικά δείχθηκαν να είναι επαρκής για εφαρμογές

προσρόφησης μεταβαλλόμενης πίεσης, η ενέργεια που απαιτείται για την αναγέννηση τους είναι σημαντική.

Ένα πλεονέκτημα των πορωδών στερεών υλικών είναι η ικανότητα να τροποποιούν τις ιδιότητές τους με εμποτισμό ή πρόσδεση ενεργειακών ομάδων όπως αλκυλαμίνες πάνω στις εσωτερικές επιφανειές τους. Η στρατηγική αυτή έχει συχνά αξιοποιηθεί για τη βελτίωση των ιδιοτήτων ρόφησης αερίου των πορωδών υλικών, για εφαρμογές σύλληψης χαμηλής πίεσης, όπως εκείνες που είναι σχετικές με ροές καυσαερίων και τη σύλληψη από τον αέρα του περιβάλλοντος. Σε αυτό το πλαίσιο, πολλά υλικά αμινοτροποποιημένης σίλικας έχουν παρασκευασθεί. Η τροποποίηση της επιφάνειας με πρωτοταγείς αμίνες διευκολύνει την προσρόφηση του CO<sub>2</sub> μέσω του σχηματισμού καρβαμικών ειδών, που θυμίζει χημείας αμίνης - CO<sub>2</sub> σε συμβατικούς καθαρισμούς υγρής φάσης. Ο καθαρισμός του CO<sub>2</sub> είναι δυνατό να επιτευχθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από εκείνες που απαιτούνται για την αναγέννηση των διαλυτών αμίνης (τυπικά >100°C), μειώνοντας τις ενεργειακές απαιτήσεις της διαδικασίας. Ο εμποτισμός της πολυαιθυλενιμίνης σε περιοδικά MCM- 41 μεσοπορώδη μοριακά κόσκινα έχει επίσης αποδειχθεί ότι οδηγεί σε σημαντική ενίσχυση (24 - πλάσια) στην ικανότητα απορρόφησης CO<sub>2</sub> του στερεού υποστρώματος χρησιμοποιώντας προσέγγιση προσρόφησης μεταβλητής πίεσης. Αυξημένες ικανότητες απορρόφησης παρατηρήθηκαν επίσης σε μια σειρά αμιμών ακινητοποιημένων σε υποστηρίγματα όπως το πολυ (μεθακρυλικό μεθύλιο). Ωστόσο, αυτά τα υλικά εμποτισμένα με φυσικά απορροφημένες αμίνες συχνά υποφέρουν από έλλειψη σταθερότητας μετά από επαναλαμβανόμενους κύκλους.

Για να ξεπεραστούν αυτοί οι περιορισμοί, έχουν ομοιοπολικά προσδεδεμένες αλκυλαμίνες στην επιφάνεια των μεσοπορώδων υποστρώματων σε μια προσπάθεια να αυξηθεί η σταθερότητα τους. Για παράδειγμα, για τον πολυμερισμό αζιριδίνης στην επιφάνεια του οξειδίου του πυριτίου χρησιμοποιήθηκαν μεσοπορώδη για να δημιουργήσουν ένα υπερδιακλαδωμένο υλικό το οποίο δείχθηκε να εμφανίζει αναστρέψιμη δέσμευση CO<sub>2</sub> (με χωρητικότητα 2 mmol CO<sub>2</sub> / g προσροφητικού) και σταθερότητα για πολλαπλούς κύκλους υπό προσομοιωμένες συνθήκες καυσαερίων αερίου χρησιμοποιώντας προσρόφηση εναλλασσόμενης θερμοκρασίας (TSA). Η επίδραση του τύπου της αμίνης και η παρουσία υγρασίας στην απόδοση προσρόφησης του CO<sub>2</sub> έχουν επίσης ερευνηθεί για εμποτισμένο SBA- 5 με μονοαμινο, διαμινο και τριαμινο αιθοξυσιλάνια. Ικανότητες προσρόφησης των 0,52, 0,87 και 1,10 mmol CO<sub>2</sub>/g προσροφητή, αντίστοιχα, επιτεύχθηκαν. Υπό την παρουσία



ενός υγρού ρεύματος CO<sub>2</sub>, η ικανότητα μειώθηκε ελαφρά για την πρωτοταγή αμίνη, αλλά αυξήθηκε κατά περίπου 3 και 10 % για τα υλικά εμποτισμένα με δευτεροταγή και τριτοταγή αμίνη, αντίστοιχα. Ένα σημαντικό συμπέρασμα από αυτές τις μελέτες ήταν η εξάρτηση της απόδοσης προσρόφησης από την πυκνότητα της επιφάνειας των ομάδων αμίνης. Κατά την εξέταση της αποτελεσματικότητας της προσρόφησης των υλικών, τόσο ο βαθμός προσρόφησης όσο και η ικανότητα προσρόφησης πρέπει να είναι η βέλτιστα. Η διαδικασία εμποτισμού αμίνης η οποία χρησιμοποιείται συχνά περιλαμβάνει την προσθήκη μιας περίσσειας του αντιδραστηρίου με εμβολιασμό στο υπόστρωμα. Ωστόσο, το ποσό που τελικά εμποτίζεται στην επιφάνεια μπορεί να μεταβάλλεται με την πάροδο συνεχόμενων συνθέσεων, και δεν μπορούν να οδηγήσουν σε μια βέλτιστη ποσότητα του εμποτισμένου με αμίνη για τη συγκεκριμένη διαδικασία δέσμευσης CO<sub>2</sub>. Αυτό το σκεπτικό καταδεικνύει τη σημασία της μελέτης σχετικά με την επίδραση της ποσότητας του αντιδραστηρίου εμβολιασμού προστίθεται, στην πραγματική ποσότητα αμίνης που συνδέεται ομοιοπολικά με την επιφάνεια. Μόνο με αυτά τα δεδομένα στο χέρι, η απόδοση των νέων στερεών προσροφητικών δέσμευσης CO<sub>2</sub>, και οι εφαρμογές που αναφέρονται εδώ μπορούν να αξιολογηθούν κριτικά.

#### **3.4.9.3 Τα ανθρακούχα προσροφητικά**

Οι μελέτες προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα, κάρβουνο, και τον καθαρό άνθρακα έχουν εστιάσει στην εφαρμογές δέσμευσης CO<sub>2</sub> με υψηλή πίεση δεδομένου ότι οι ικανότητες προσρόφησης αυξάνονται με αύξηση της πίεσης. Ενώ οι επιφανειακές ιδιότητες των προσροφητικών μπορούν να ποικίλουν ευρέως, τα υλικά είναι καταλληλότερα γιατί είναι φθηνά σε σχέση με άλλα στερεά προσροφητικά (όπως ο ζεόλιθος 13X) και είναι ανεπιρέαστα από την υγρασία. Η πλειοψηφία των μελετών για προσροφητικά με βάση τον άνθρακα έχουν ως κίνητρο, τις σημαντικές βιομηχανικές δυνατότητες των εξελιγμένων συστημάτων ανάκτησης του πετρελαίου, οι οποίες περιλαμβάνουν τη μετατόπιση οδηγούμενη από το CO<sub>2</sub> από τα πολύτιμα υπόγεια αποθέματα πετρελαίου. Παρά το γεγονός ότι αυτές οι διαδικασίες ήδη χρησιμοποιούνται σε όλο τον κόσμο, η χρήση του CO<sub>2</sub> (αντί για τη συμβατική τεχνική που απαιτεί τεράστιες ποσότητες νερού) έχει αναφερθεί ως μια πιο περιβαλλοντικά εφικτή και ελκυστική εναλλακτική λύση. Λίγες μελέτες για ανθρακούχα προσροφητικά έχουν μελετήσει την εφικτότητα για εφαρμογές

καυσαερίων χαμηλής πίεσης μέσω προσεγγίσεων αναγέννησης, μεταβολής κενού ή θερμοκρασίας. Σε μια πρόσφατη μελέτη, με ενεργοποιημένο άνθρακα και κάρβουνο δείχθηκαν να εμφανίζουν μέτρια εκλεκτικότητα για την προσρόφηση του CO<sub>2</sub> έναντι του N<sub>2</sub> (που ορίζεται ως ο λόγος των ικανοτήτων ρόφησης των καθαρών συστατικών) σε χαμηλές πιέσεις κάτω από 1atm, ενώ αυξάνοντας την πίεση μειώνεται η επιλεκτικότητα. Σε γενικές γραμμές, η επιλεκτικότητα και η ικανότητα των ανθρακούχων προσροφητικών είναι πολύ χαμηλή για εφαρμογές μετά την καύση, ωστόσο, οι ενεργοποιημένοι άνθρακες είναι ελκυστικοί για τη σύλληψη CO<sub>2</sub> πριν την καύση. Μια τεχνική που κερδίζει όλο και περισσότερο ενδιαφέρον για την παγίδευση του CO<sub>2</sub> με απορροφητικά υλικά με βάση τον άνθρακα είναι η προσρόφηση με μεταβολή ηλεκτρικού φορτίου. Παραδείγματα περιλαμβάνουν αγωγιμα μονολιθικά μεσοπορώδη προσροφητικά άνθρακα, τα οποία γρήγορα προσροφούν και αποβάλλουν το CO<sub>2</sub> με την εφαρμογή και απομάκρυνση του ηλεκτρικού φορτίου.

#### 3.4.9.4 Οργανικά στερεά

Μη πορώδη αυτο-συναρμολογούμενα p-tert-butylcalix αρενιο οργανικά στερεά έχουν επίσης εξεταστεί για τη δέσμευση CO<sub>2</sub>. Η δομή χαρακτηρίζεται από κωνικά μόρια Calixarene που σταθεροποιούνται με ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου, καθώς την παρουσία υδρόφοβων καναλιών με νανοδιαστάσεις. Κατά την έκθεση του στερεού σε υψηλή πίεση CO<sub>2</sub> ( 35 atm ) σε θερμοκρασία δωματίου, το δίκτυο υποβάλλεται σε έναν μετασχηματισμό φάσης οδηγούμενη από το αέριο, από μονό κρύσταλλο –προς μονο κρυσταλλο- από την χωρίς διαμερίσματα θερμοδυναμική μορφή στην κινητική μορφή, περίπου μετά από 2 ώρες. Μια χωρητικότητα CO<sub>2</sub> 6,9 % κ.β. και ενθαλπία προσρόφησης - 16 kJmol<sup>-1</sup> παρατηρήθηκε, ενώ η έκθεση του στερεού σε 20 atm αερίου H<sub>2</sub> δεν οδήγησαν σε καμία ανιχνεύσιμη προσρόφηση. Τα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διαχωρισμούς CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> σε συνθετικό αέριο. Πρόσφατη εργασία κατέδειξε τη δυνατότητα των ομοιοπολικών οργανικών δομών (COFS) για τη δέσμευση CO<sub>2</sub>. Αυτά είναι κρυσταλλικά μικροπορώδη υλικά παρόμοια με των μέταλλο – οργανικών δομών, αλλά με δομές δημιουργήθηκαν μόνο από ελαφριές οργανικές ενώσεις. Τα COF - 102 (C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>B<sub>4</sub>O<sub>8</sub>) αποτελούνται από tetra(4-(dihydroxy)borylphenyl)methane μονάδες και παρουσιάζουν την υψηλότερη πρόσληψη CO<sub>2</sub>, μέχρι σήμερα, σε αυτή την κατηγορία (27 mmol g<sup>-1</sup> στα 55 bar και

298 Κ). Η μοριακή προσομοίωση επιβεβαίωσε τα πειραματικά αποτελέσματα , που πρόβλεπε εξαιρετικά υψηλές προσλήψεις σε αυτά τα υλικά.

#### 3.4.9.5 Μεταλλοργανικές δομές

Τα τελευταία 20 χρόνια έχουν δει αξιοσημείωτη πρόοδο στο σχεδιασμό, τη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό των μετάλλων οργανικών δομών ( MOFs ) λόγω της τεράστιας δομικής και χημικής πολυμορφίας τους και τις πιθανές εφαρμογές τους στην αποθήκευση φυσικού αερίου , την ανταλλαγή ιόντων , τον μοριακό διαχωρισμό και την ετερογενή κατάλυση. Αυτά τα μικροπορώδη κρυσταλλικά στερεά αποτελούνται από οργανικά συνδετικά γεφύρωσης ή δομικά υλικά που αντεχουν σε διαμήκη συμπίεση, συντονισμένη στους μεταλλικούς κόμβους να σχηματίσουν ένα τρισδιάστατο εκτεταμένο δίκτυο με ομοιόμορφες διαμέτρους πόρων τυπικά στην περιοχή από 3 έως 20Å. Οι κόμβοι αποτελούνται γενικά από ένα ή περισσότερα μεταλλικά ιόντα (π.χ. ,  $Al^{3+}$  ,  $Cr^{3+}$  ,  $Cu^{2+}$  ή  $Zn^{2+}$ ) στα οποία τα οργανικά συνδετικά γεφύρωσης προσανατολίζονται μέσω μιας ειδικής λειτουργικής ομάδας (π.χ., καρβοξυλικό, πυριδυλιο). Οι μεγάλες τρέχουσες ερευνητικές προσπάθειες για βιομηχανικές εφαρμογές των MOFs στην αποθήκευση φυσικού αερίου , στο διαχωρισμό και την κατάλυση αποδίδεται στις μοναδικές δομικές ιδιότητες , όπως οι εξής: ευρωστία , υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα , πρωτοφανή εσωτερικά εμβαδά επιφάνειας (έως 5000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), μεγάλους κενούς όγκους (55 - 90% ) , και χαμηλές πυκνότητες (0,21 έως 1,00 gcm<sup>3</sup> -1) , που μπορούν να διατηρούνται κατά την εκκένωση των φιλοξενούμενων μορίων από τους πόρους. Η συνηθισμένη μονο-διασκορπισμένη φύση, της κρυσταλλικής συστοιχίας του μικροπόρους είναι ένα βασικό χαρακτηριστικό που διακρίνει αυτά τα συστήματα από άλλα πορώδη υλικά (π.χ. , πολυμερή, μεσοπορώδη πυριτικά , άνθρακες , κλπ.). Επιπλέον , η ικανότητα να ρυθμίζουν συστηματικά τις διαστάσεις των πόρων και τη χημεία της επιφάνειας εντός των μέταλλο – οργανικών δομών είναι ένα χαρακτηριστικό που έλειπε σε μεγάλο βαθμό από τα ζεόλιθικά υλικά.

Εδώ , έχουμε επικεντρωθεί σε τέσσερις υπο - ομάδες των μεταλλο-οργανικών δομών, δηλαδή εκείνων που περιέχουν ανοιχτές θέσεις μετάλλου, διαπλεκόμενες δομές, ευέλικτων πλαισίων , και επιφανειακά υποκατεστημένες δομές. Η υψηλή αναλογία επιφάνειας-βάρους MOFs είναι τέτοια ώστε να βελτιώνονται οι ικανότητές της για τη δέσμευση CO<sub>2</sub> σε μέτριες πιέσεις σε σχέση με ζεόλιθους. Ενώ οι ζεόλιθοι έχουν υψηλότερες χωρητικότητες αποθήκευσης σε πιέσεις μικρότερες από

10 bar, προβλέπεται ότι οι μέγιστες δυνατότητές τους περιορίζονται στο ένα τρίτο εκείνων των MOFs σε πιέσεις μεγαλύτερες από 10 bar. Οι ικανότητες των μεταλλο-οργανικών δομών στις υψηλές πιέσεις αυξάνεται με την ποσότητα της δραστικής περιοχής ανά μονάδα βάρους : ο ενεργός άνθρακας έχει μία ενεργή περιοχή των 400 - 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> , οι ζεόλιθοι έως 1500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> , και οι δομές από 1.500 - 4.500 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> . Εκτός από την ικανότητα προσρόφησης , η εκλεκτικότητα είναι μια κύρια ιδιότητα σχετική με την προσροφηση στο διαχωρισμό αερίου , και καθορίζεται από την αλληλεπίδραση παραγόντων συμπεριλαμβανομένης της επίδρασης του μοριακού κοσκίνισματος , το θερμοδυναμικό φαινόμενο ισορροπίας , και την κινητική δράση . Αν και ο μηχανισμός για τη συλλήψη και τον διαχωρισμό CO<sub>2</sub> μπορεί συχνά να προσδιορίζεται κατά κύριο λόγο από έναν από αυτούς τους παράγοντες , είναι πιο συχνη η περίπτωση ότι ένας συνδυασμός των επιδράσεων είναι πιο λειτουργικός .

Η υψηλότερη κορυφή κατά τη σταθμική ανάλυση προσρόφησης για το CO<sub>2</sub> έχει αναφερθεί σε δομές με περιοχές μεγάλης επιφάνειας και διαμέτρους πόρων μεγαλύτερη από 15Å. Οι δομές [Zn<sub>4</sub>O(btb)<sub>2</sub>] (MOF-177, btb<sup>3-</sup>= 1,3,5-benzenetribenzoate) με μια επιφάνεια (SA) του 4500 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> παρουσιάζει την υψηλότερη χωρητικότητα για CO<sub>2</sub>, λαμβάνοντας 33,5 mmolg<sup>-1</sup> σε 32 bar. Συγκριτικά, ο δείκτης αναφοράς υλικού, του ζεόλιθου 13X απορροφά 7,4 mmolg<sup>-1</sup> στα 32 bar. Δομές με μεγάλη επιφάνεια , όπως [ Cu<sub>2</sub> ( BpnDC )<sub>2</sub> ( bpy ) ] ( SNU - 6, bpy = 4,4 '-διπυριδίνη , BpnDC<sup>2-</sup>= βενζοφαινόνη - 4 , 4'-δικαρβοξυλικού SA<sub>BET</sub> =2590 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) διαθέτουν επίσης υψηλή ικανότητα απορρόφησης του CO<sub>2</sub> και επιλεκτικότητα για την προσρόφηση CO<sub>2</sub> έναντι CH<sub>4</sub>. Άλλα τερεφθαλικά υλικά έχουν ερευνηθεί εκτενώς σχετικά με τις ιδιότητες δέσμευσης CO<sub>2</sub>. Για παράδειγμα, σε θερμοκρασία δωματίου προσρόφηση του CO<sub>2</sub> έχει αναφερθεί σε μία σειρά δομών isoreticular (με σχεδιασμένα δίκτυα πόρων και ισχυρούς δεσμούς σύνδεσης).

Ειδικότερα, οι ισόθερμες παρουσιάζουν ένα ενδιαφέρον προφίλ σχήματος Στο οποίο η παρουσία των σημείων καμπής υποδεικνύει ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ίδιων των μορίων του CO<sub>2</sub>, οι οποίες κυριαρχούν καθώς αυξάνεται η πίεση. Μετρήσεις της κινητικής της προσροφήσεως για το CO<sub>2</sub> σε [Zn<sub>4</sub>O(bdc)<sub>3</sub>], έδειξε ότι η ενέργεια ενεργοποίησης για τη διάχυση είναι ευθέως ανάλογη προς το λόγο της κινητικής διαμέτρου του μορίου διάχυσης προς το άνοιγμα πόρου της δομής (όπως είναι η περίπτωση των ζεόλιθων). Με βάση αυτό το σκεπτικό, οι δομές με μικρότερους πόρους διαθέτουν ένα υψηλότερο φράγμα στην διάχυση. Το φαινόμενο του μοριακού κοσκίνισματος μπορεί να αξιοποιηθεί για τον διαχωρισμό

μιγμάτων αερίων σε περιπτώσεις όπου τα μεγέθη πόρου είναι επαρκώς μικρά, και είναι στην κλίμακα της κινητικής διάμετροι των προσροφητών. Για παράδειγμα, οι δομές [Zn<sub>4</sub>O (FMA)<sub>3</sub>] (FMA = fumarate) και [Sc<sub>2</sub> (bdc)<sub>3</sub>] κατέχουν μικρότερους πόρους από ό,τι εκείνες στις προαναφερθείσες δομές, όπως [Zn<sub>4</sub>O-(bdc)<sub>3</sub>] που βρίσκονται στο εύρος που απαιτείται για σημαντικούς βιομηχανικούς διαχωρισμούς αερίων. Η αργή κινητική που σχετίζεται με τη διάχυση διαμέσου μικρών πόρων, ωστόσο θα μπορούσε να είναι προβληματική για τα υλικά διαχωρισμού τα οποία έχουν σχεδιαστεί αποκλειστικά βάσει εκτιμήσεων κινητικής μεγέθους.

Εκτός από τις κινητικές επιπτώσεις του μεγέθους, οι ευνοϊκές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ CO<sub>2</sub> και των δομών επίσης αυξάνουν την σύλληψη, όπως στην περίπτωση της [Al(OH)(NDC)] (ndc<sup>-2</sup>=1,4-naphthalenedicarboxylate). Οι μετρήσεις πρόσληψης Αερίων αποκάλυψαν ότι ενώ το CO<sub>2</sub> (κινητική διάμετρος 3.3Å) αποκλείονται από την εισαγωγή σε πόρους διαμέτρου 3.0Å, οι ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ομάδων υδροξυλίου των δομών εξωθούνται προς τα 7,7 Å διαμέτρου κανάλια δημιουργώντας επιλεκτικότητα στην προσρόφηση του CO<sub>2</sub> έναντι του N<sub>2</sub> (κατά ένα συντελεστή 10 περίπου). Η επιλεκτική δέσμευση του CO<sub>2</sub> από μείγματα CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> μπορούν να επιτευχθεί με την αξιοποίηση των ευνοϊκών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δομών και του τετραπόλου του CO<sub>2</sub> (13.4x10<sup>-40</sup> cm<sup>2</sup>, σε σύγκριση με το CH<sub>4</sub> το οποίο είναι μη-πολική).

Ενώ η πλειοψηφία των μελετών προσρόφησης έχουν αναφέρει εκλεκτικότητα με βάση ισόθερμων προσρόφησης ενός συστατικού, η μέθοδος IAST χρησιμεύει ως σημείο αναφοράς για την προσομοίωση και την υπολογιστική ανάλυση διμερούς μείγματος προσρόφησης από τα πειράματα ισόθερμων. Ζεολιθικές δομές imidazolate (ZIFs) αποτελούν μια υποκατηγορία των μέταλλο-οργανικών δομών που μπορούν να υιοθετήσουν τους τύπους δομής ζεολίθου βασίζόμενοι στην αντικατάσταση: 1) τετραεδρικά ιόντα Si<sup>4+</sup> και Al<sup>3+</sup> με τετραεδρικά ιόντα μετάλλων μετάπτωσης όπως Zn<sup>2+</sup> ή Co<sup>2+</sup> και 2) τα ιόντα O<sup>2-</sup> με τους συνδετήρες ιμιδαζολικού. Μια πρόσφατη εκτεταμένη αναθεώρηση ανέδειξε τις εξαιρετικά επιλεκτικές ιδιότητες δέσμευσης και αποθήκευσης CO<sub>2</sub> των ZIFs. Έχουν χρησιμοποιηθεί υψηλής απόδοσης συνθετικές μέθοδοι με μεγάλη χρησιμότητα για την παραγωγή ZIFs με μια σειρά από μετρήσεις ανοίγματος πόρων. Η λειτουργικότητα των ιμιδαζολικού και benzimidazolate συνδετικών υλικών αποδείχθηκε ότι να επιτρέπουν την εξομάλυνση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των πόρων των τοίχωμάτων και τα μόρια επισκεπτες, μεταβάλλοντας έτσι την επιλεκτικότητα της προσρόφησης. Σε αντίθεση τα ZIFs από

πολλές μεταλλο-οργανικές δομές, παρουσιάζουν υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα σε ρέοντα ύδατα και οργανικά μέσα, τα οποία απαιτούνται για πρακτικές διεργασίες διαχωρισμού. Συγκεκριμένα, η σταθερότητα μιας δομής προς μακροχρόνια έκθεση σε υδρατμούς είναι ένα κρίσιμο ζήτημα για τον προσδιορισμό της καταλληλότητας του για τη δέσμευση CO<sub>2</sub> από τα καυσαέρια. [8]

### **3.5 Μέθοδοι για καλύτερη απορρόφηση**

#### **3.5.1 Χημική απορρόφηση με χρήση αμίνης**

Πολλές μελέτες έχουν γίνει για τη βελτίωση της προσρόφησης του CO<sub>2</sub> και της εκλεκτικότητας με χημική τροποποίηση επί της επιφανείας των στερεών υλικών που διαθέτουν μεγάλη επιφάνεια αντίδρασης. Η βασική οργανική ομάδα ( αμίνη) και των ανόργανων οξειδίων μετάλλου (αλκαλικού μετάλλου ή μετάλλου αλκαλικής γαίας) παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των όξινων μορίων CO<sub>2</sub> και των τροποποιημένων βασικών δραστικών θέσεων στην επιφάνεια διευκολύνει την προσρόφηση του CO<sub>2</sub> μέσω του σχηματισμού ομοιοπολικού δεσμού. Προσροφητικά με βάση αμίνη έχουν ευρέως μελετηθεί και παρουσιάζουν πλεονέκτηματα, όπως χαμηλή θερμότητα αναγέννησης έναντι των υδατικών αμίνων λόγω της χαμηλής θερμοχωρητικότητας του στερεού υποστρώματος. Η χαμηλή ικανότητα απορρόφησης του CO<sub>2</sub> και το υψηλό κόστος, ωστόσο, είναι οι μεγάλες προκλήσεις για την εμπορευματοποίηση. Πρόσφατα, η βελτίωση των προσροφητικών με βάση αμίνη προτάθηκε από τις προσεγγίσεις:

- (1) την προετοιμασία των υποστρωμάτων με μεγάλο φόρτιο αμίνης,
- (2) τη χρήση αμίνης με υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο και
- (3) τις αποτελεσματικές μεθόδους για την εισαγωγή της αμίνης.

Ανάλογα με τον τύπο των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αμινών και των υποστρωμάτων, τα προσροφητικά υλικά με βάση αμίνη μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως υλικά αμίνης εμποτισμού και αμίνης εμβολιασμού μέσω ασθενών αλληλεπιδράσεων και ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών, αντίστοιχα. Τα προσροφητικά της αμίνης εμβολιασμού εμφανίζουν συγκριτικά υψηλότερο ποσοστό προσρόφησης και υψηλότερη σταθερότητα σε κυκλικές διαδικασίες από αυτά των

αμίνων εμποτισμένου. Ωστόσο, η εμβολιασμένη ποσότητα αμίνης εξαρτάται από τις ομάδες σιλανόλης στην επιφάνεια και μερικές φορές οδηγεί σε ένα συγκριτικά χαμηλότερο φορτίο αμίνης σε σύγκριση με την ποσότητα εμποτισμού. Αν και οι υψηλότερες ποσότητες αμίνης μπορεί να φορτωθούν μεεμποτισμό, μια μεγάλη αντίσταση στη διάχυση εμφανίζεται επίσης. Εκτός αυτού, τα αποτελέσματα της κινητικής και της θερμότητας είναι απαραίτητα για να αξιολογηθεί η λειτουργικότητα σε πρακτικές συνθήκες σε μονάδα παραγωγής ενέργειας από άνθρακα που περιέχουν 3-5 % νερό και 10-15 % CO<sub>2</sub> στους 55 °C στα καυσαέρια.

### **3.5.2 Αμίνο – Εμποτισμένα απορροφητικά**

Οι Song και οι συνεργάτες του ανέφεραν τα αποτελέσματα της φόρτωσης πολυαιθυλενιμίνης ( PEI), τις συνθήκες αερίου, τη θερμοκρασία, την υγρασία και τις συνθήκες υποστήριξης για την ικανότητα προσρόφησης του CO<sub>2</sub> με την PEI για εμποτισμένα μεσοπορώδη πυριτικά και ανθρακούχα υλικά. Ένα υψηλότερο επίπεδο φόρτωσης PEI, ενισχυει σημαντικά την ικανότητα προσρόφησης του CO<sub>2</sub> μαζί με τις μειώσεις της επιφάνειας, το μέγεθος των πόρων και τον όγκο πόρου του εμποτισμένου υποστρώματος PEI. Η υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης του CO<sub>2</sub> 3.02 mmol / g PEI - εμποτισμένου MCM- 41 ( PEI/MCM-41 ) με 75 % κ.β. φορτίο PEI, παρατηρήθηκε υπό καθαρό CO<sub>2</sub> στους 75°C , ενώ η υψηλότερη απόδοση αμίνης (CO<sub>2</sub> / N μοριακή αναλογία) συνέβη σε 50% κ.β. φορτίου PEI και μειώθηκε με την αύξηση του φορτίου PEI. Σε γενικές γραμμές, η φόρτωση της αμίνης δεν συνδέεται άμεσα με τις αμίνες για την προσρόφηση του CO<sub>2</sub>, επειδή η συσσώρευση αμίνης σε υποστρώματα θα μειώσει την πρόσβαση της αμίνης στο CO<sub>2</sub>.

### **3.5.3 Αμινο- εμβολιασμένα προσροφητικά**

Αν και υψηλή ικανότητα προσρόφησης του CO<sub>2</sub> παρατηρήθηκε σε αμινο - εμποτισμένα υλικά, η έλλειψη της θερμικής σταθερότητας στην εκρόφηση έχει επίσης αναφερθεί. Για να ξεπεραστεί αυτός ο περιορισμός, αμινοσιλάνια προτάθηκαν να εμβολιαστούν ομοιοπολικά πάνω στην επιφάνεια των εσωτερικών καναλιών των μεσοπορώδων πυριτικών μέσω σιλυλίωσης. Σε γενικές γραμμές, υπάρχουν δύο μέθοδοι παρασκευής, η τροποποίηση και η άμεση σύνθεση (ονομάζεται επίσης συν - συμπίκνωση). Αρκετές μελέτες έχουν αναφερθεί για τη σύνθεση της αμινο εμποτισμένες πυριτίες για τη δέσμευση του CO<sub>2</sub> χρησιμοποιώντας αμινοσιλάνια όπως (3-αμινοπροπυλο) τριαιθοξυσιλάνιο (APS), N-[(3-τριμεθοξυσιλυλο)προπυλο]

αιθυλενοδιαμίνη (2N-APS) και N-[(3-τριμεθοξυσιλυλο)προπυλο] διαιθυλενοτριαμίνη (3N - APS) .

### 3.5.4 Προσέγγιση Υπερκρίσιμου ρευστού

Μια άλλη προσέγγιση για τη βελτίωση φόρτωσης αμινο- προσροφητικών είναι να χρησιμοποιήσουμε ένα αποτελεσματικό διαλύτη για να εμποτιστούν περισσότερες αμίνες σε μεσοπορώδη υποστρώματα. Βασικά , οι αμίνες πρέπει να διαχέονται στους πόρους πρώτα και στη συνέχεια να αντιδρούν μέσω ασθενούς αλληλεπίδρασης (εμποτισμού) ή ομοιοπολικού δεσμού (μόσχευμα) μεταξύ των αμινών και της επιφάνειας σιλανόλης. Οργανικοί διαλύτες γενικά έχουν χρησιμοποιηθεί , αλλά έχουν ορισμένα μειονεκτήματα συμπεριλαμβανομένου το υψηλό ιξώδες και την επιφανειακή τάση, χαμηλή ικανότητα διαχύσεως , και υψηλή τοξικότητα. Η αντικατάσταση των οργανικών διαλυτών με υπερκρίσιμο ρευστό (EET) έχει ερευνηθεί εκτεταμένα και απέδειξε ότι είναι μια εναλλακτική λύση , κυρίως λόγω της υψηλής ικανότητας διάχυσης και της αμελητέα επιφανειακής τάσης που έχει το SCF .

### 3.6 Άλλα προσροφητικά

Πορώδη ανόργανα μεταλλικά οξείδια όπως αλκαλικά μέταλλα ή μέταλλα αλκαλικών γαιών που παρέχει αλκαλικότητα έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί ευρέως για να ενσωματωθούν ή να διασπαρούν σε πορώδη υποστρώματα για τη δέσμευση CO<sub>2</sub>. Από τα διάφορα οξείδια μετάλλων, υλικά με βάση το λίθιο κάποτε θεωρούνταν ως τα αποτελεσματικότερα λόγω της υψηλής ικανότητας απορρόφησης τους , αλλά η ύπαρξη σοβαρών αντιστάσεων στη διάχυση παρεμπόδισε την βιομηχανική εφαρμογή τους. Προσροφητικά με βάση το κάλιο διαθέτουν υψηλή ικανότητα απορρόφησης , μακροχρόνια αντοχή , γρήγορη κινητική προσρόφησης/ εκρόφησης, καλή μηχανική αντοχή, μεγάλη διαθεσιμότητα και χαμηλό κόστος.

Τα φυσικά ορυκτά έχουν μελετηθεί ευρέως για τη δέσμευση CO<sub>2</sub>. Το Οξείδιο του ασβεστίου (CaO) μπορεί να αντιδράσει στοιχειομετρικώς με CO<sub>2</sub> σε υψηλές θερμοκρασίες προς σχηματισμό ανθρακικού ασβεστίου (CaCO<sub>3</sub>), το οποίο μπορεί να αναγεννηθεί σε CaO κατά τη θερμική αφαίρεση ανθρακικών αλάτων. Η εξώθερμη αντίδραση ενανθράκωσης και ενδόθερμη απανθράκωση σχηματίζουν μια κυκλική διαδικασία. Η μεγάλη πρόκληση αυτού του κύκλου σε πρακτικές εφαρμογές είναι η



ολική αποδόμηση της συνολικής αναστρεψιμότητα με κύκλους. Η απενεργοποίηση οφείλεται στη μείωση της διαθέσιμης επιφάνειας για ενανθράκωση , οδηγώντας σε μια αύξηση του πάχους του  $\text{CaCO}_3$  σε  $\text{CaO}$ . Σε πρόσφατες δημοσιεύσεις, η βελτίωση της ικανότητας προσρόφησης  $\text{CO}_2$  και κυκλικές απόδοση των προσροφητικών με βάση το ασβέστιο προτείνονται από (1) την επανενεργοποίηση με ενυδάτωση με ατμό, (2) την ενσωμάτωση αδρανών υλικών και (3) τροποποίηση της πορώδους δομής [9]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### 4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΥΣ ΖΕΟΛΙΘΟΥΣ

Ο ζεόλιθος (zeolite) είναι ένα πορώδες φυσικό αργιλοπυριτικό ορυκτό πέτρωμα, που αποτελείται από αλουμίνιο (Al), πυρίτιο (Si) και οξυγόνο (O). Σχηματίζεται με φυσικές διεργασίες, σε αρκετές περιοχές του κόσμου, από την αντίδραση ηφαιστειακών τόφφων και τοφφικών ιζηματογενών πετρωμάτων με ποτάμια, λιμναία, θαλάσσια ή υπεδάφια νερά. Οι ζεόλιθοι απαντούν ως γεωλογικά αποθέματα σε όλο τον κόσμο, ιδίως σε πετρώματα που τμηματικά ή στο σύνολό τους έχουν ηφαιστειογενή προέλευση. Έτσι εξηγείται η συχνή παρουσία τους σε γεωγραφικές περιοχές με πρόσφατη ηφαιστειογενή δραστηριότητα. Ο σχηματισμός των φυσικών ζεολίθων συμβαίνει όταν ηφαιστειακά πετρώματα και στρώματα τέφρας αντιδρούν με αλκαλικά υπόγεια νερά. Επίσης, οι ζεόλιθοι αποκρυσταλλώνονται σεαβαθείς θαλάσσιες λεκάνες, για περιόδους που κυμαίνονται από χιλιάδες σε εκατομμύρια χρόνια . Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι σπάνια καθαροί και μολύνονται σε διαφορετικούς βαθμούς από άλλα ορυκτά, μέταλλα, χαλαζίες ή άλλους ζεόλιθους. Για το λόγο αυτό, οι φυσικοί ζεόλιθοι αποκλείονται από πολλές σημαντικές εμπορικές εφαρμογές, όπου η ομοιομορφία και η καθαρότητα είναι ουσιαστικής σημασίας. Ο σχηματισμός των αργιλικών συστατικών οδηγεί στην απελευθέρωση ιόντων υδροξυλίου ( $\text{HO}^-$ ) στο υπεδάφιο νερό, οπότε το διάλυμα καθίσταται αλκαλικό και εμπλουτίζεται σε νάτριο, κάλιο και ασβέστιο. Μέχρι σήμερα έχουν ανακαλυφθεί περισσότερες από 1000 εμφανίσεις ζεολιθικών κοιτασμάτων, σε 40 περίπου χώρες, εντός ηφαιστειοκλαστικών πετρωμάτων [10]

Ο ζεόλιθος ανακαλύφθηκε το 1756, από το Σουηδό μεταλλειολόγο Axel Baron Fredrick Cronstedt, ενώ τα κοιτάσματα του ζεόλιθου σχηματίστηκαν εκατομμύρια χρόνια πριν, όταν στην διαδικασία των ηφαιστειακών εκρήξεων, λάβα και στάχτη αντέδρασαν με το χλωριούχο νάτριο των ωκεανών. Κατά μία εκδοχή, ο σκύλος του ανέσυρε την "πέτρα" και ο κάτοχός του την ονόμασε "ζεόλιθο", από μια λέξη που σημαίνει "σκύλος" στα σουηδικά. Κατά μία άλλη εκδοχή, ο Σουηδός μεταλλειολόγος διεπίστωσε ότι, όταν ο ζεόλιθος (στην πραγματικότητα, στυλβίτης) θερμάνθηκε παρήγαγε ατμό. Στα ελληνικά, "ζεόλιθος" σημαίνει "πέτρα που βράζει". Ο ζεόλιθος είναι, από τη φύση του, πορώδες υλικό, επειδή έχει μια κυψελοειδή κρυσταλλική δομή με κανάλια/διαύλους (channels), κοιλότητες/κλωβούς (cages) και

υπερκοιλότητες/υπερκλωβούς (supercages). Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι μικροπορώδη στερεά και είναι υδρόφιλοι στο σύνολό τους. Οι ζεόλιθοι έχουν ομοιόμορφο μέγεθος πόρων, γεγονός που οδηγεί στο χαρακτηρισμό τους ως "μοριακά κόσκινα" – περιγράφοντας, τοιουτοτρόπως, την ικανότητά τους να προσροφούν επιλεκτικά μικρά μόρια με βάση το μέγεθός τους –, ενώ ο ενεργός άνθρακας έχει πόρους που οδηγούν σε μικρότερους πόρους και αυτοί με τη σειρά τους οδηγούν σε ακόμα μικρότερους πόρους, επ' άπειρον. Μερικοί συνθετικοί ζεόλιθοι είναι παρόμοιοι με τον ενεργό άνθρακα, δεδομένου ότι και οι δύο μπορούν να θεωρηθούν υδρόφοβοι και μπορούν να προσροφούν ή/και να απορροφούν ατμούς οργανικών ενώσεων, των οποίων τα μόρια έχουν μεγέθη μικρότερα από το μέγεθος των πόρων τους. Επειδή τόσο ο ενεργός άνθρακας όσο και ο ζεόλιθος μπορούν να προσροφήσουν είτε νερό είτε/και οργανικά μόρια, τα μόρια με τη μεγαλύτερη συνάφεια για το στερεό προσροφητή θα εκτοπίσουν τα άλλα μόρια και θα προσροφηθούν εκλεκτικά. Η συνάφεια των ζεολιθών για το νερό εξαρτάται από την αναλογία πυριτίου/αργιλίου (Si/Al). Γενικά, όσο υψηλότερη είναι η αναλογία πυριτίου προς αργίλιο (Si/Al), τόσο περισσότερο υδρόφοβος ο ζεόλιθος. Οι υδρόφοβοι ζεόλιθοι πρέπει να συντίθενται, γιατί δεν υπάρχουν στη φύση.[12]

Η ύπαρξη των μεγάλων κοιλοτήτων στους ζεόλιθους, που γεμίζουν με μόρια νερού, διαφοροποιεί τους ζεόλιθους από τις άλλες ομάδες των τεκτοπυριτικών ορυκτών (αστρίους και αστριοειδή), τα οποία, σε αντίθεση με τους ζεόλιθους, έχουν συμπαγή δομή. Τα μόρια νερού, από κοινού με τα κατιόντα, έχουν την δυνατότητα να μετακινούνται εντός των διαύλων του κρυστάλλου και να ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα, χωρίς να επηρεάζεται σημαντικά η δομή του πλέγματος του ζεολίθου, προσδίδοντας στους ζεόλιθους την ικανότητα της ιοντοεναλλαγής (ion-exchangecapacity). Τα φαινόμενα της αφυδάτωσης και της ιοντοεναλλαγής στους ζεόλιθους είναι αντιστρεπτά, όπως αποδείχτηκε από τους Damour και Eichorn. [10]

Σήμερα έχουν αναγνωρισθεί και περιγραφεί περισσότερα από 45 είδη φυσικών ζεολιθών και άλλα 100, περίπου, έχουν παρασκευαστεί στο εργαστήριο (συνθετικοί ζεόλιθοι). Εντούτοις, μόνο 7 από αυτά και συγκεκριμένα, τα ορυκτά μορντενίτης, κλινοπιτιλόλιθος, φερριερίτης, χαμπαζίτης, εριονίτης, φιλλιψίτης και ανάλκιμο απαντούν σε ικανοποιητικές ποσότητες, ώστε να θεωρούνται εκμεταλλεύσιμα υλικά

Οι αφυδατωμένοι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται σε πληθώρα βιομηχανικών εφαρμογών, όπου η επιλογή του εκάστοτε ζεόλιθου προϋποθέτει τον έλεγχο των ανταλλάξιμων κατιόντων και της θερμοκρασίας. Επίσης, χρησιμοποιούνται για την αύξηση του αριθμού των οκτανίων της βενζίνης και το διαχωρισμό κορεσμένων από τους ακόρεστους υδρογονάνθρακες. Ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται συχνά και σαν φορείς καταλυτών μεγάλης πτητικότητας, για την εκλεκτική προσρόφηση μετάλλων από διαλύματα, στη δέσμευση βαρέων μετάλλων από βιομηχανικά απόβλητα και τη συγκράτηση επικίνδυνων ραδιενεργών στοιχείων από πυρηνικά απόβλητα. Οι συνθετικοί ζεόλιθοι είναι προτιμότεροι από τους φυσικούς στις περισσότερες βιομηχανικές εφαρμογές, εξαιτίας της ενιαίας χημικής τους σύστασης και κρυσταλλικότητας, αλλά μειονεκτούν λόγω του υψηλού κόστους παραγωγής τους, ωθώντας στην αναγκαιότητα της αξιοποίησης των αποθεμάτων των φυσικών ζεόλιθων. [13]

## 4.2. ΔΟΜΗ – ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ – ΤΥΠΟΙ ΖΕΟΛΙΘΩΝ

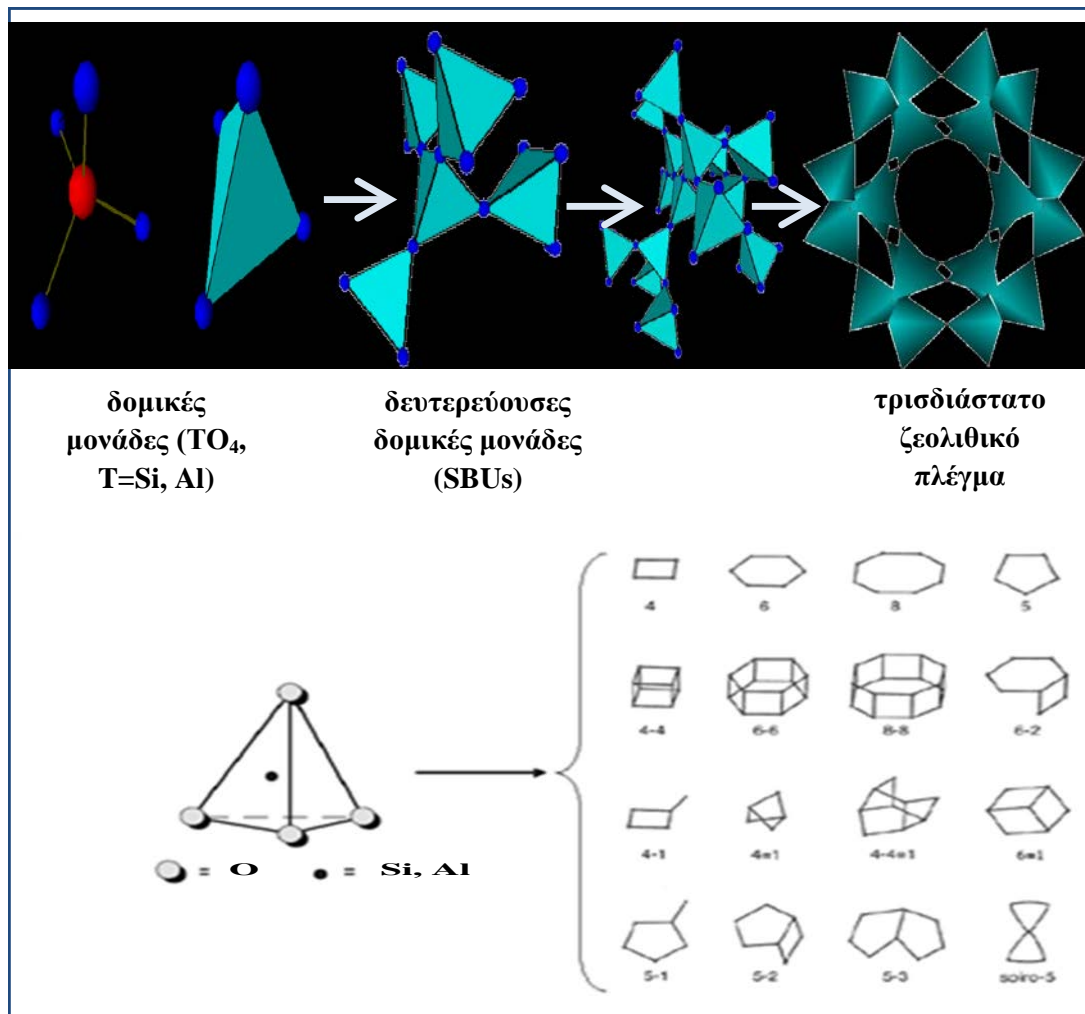
### 4.2.1. Δομή Ζεολίθων

Οι ζεόλιθοι είναι μικροπορώδη κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά ορυκτά, των οποίων η χημική σύνθεση ορίζεται από τον ακόλουθο γενικό τύπο:  $M_{2/n}OAl_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ , όπου το M είναι ένα μεταλλικό κατιόν σθένους n,  $2 < x < 10$  και  $2 < y < 7$ . Ο λόγος  $M_{2/n}O/Al_2O_3$  είναι ίσος με 1, ενώ ο λόγος (Si + Al)/O είναι πάντοτε ίσος με 2. Η θεμελιώδης δομική μονάδα των ζεολίθων είναι το τετράεδρο πυριτίου  $[SiO_4]^{4-}$  ή αργιλίου  $[AlO_4]^{5-}$ . Το κάθε οξυγόνο ανήκει σε δύο τετράεδρα. Πιο συγκεκριμένα, η ζεολιθική δομή σχηματίζεται (βλ. Σχήμα 4.1) από τετραεδρικές δομικές μονάδες  $[SiO_4]^{4-}$  και  $[AlO_4]^{5-}$ , οι οποίες ενώνονται μεταξύ τους μέσω των κοινών οξυγόνων των κορυφών τους και σχηματίζουν πολύεδρα, τα οποία ονομάζονται (δευτερεύουσες δομικές μονάδες (secondary building units, SBUs)). Τα ωσαύτως σχηματιζόμενα πολύεδρα συνδέονται μεταξύ τους και σχηματίζουν τρισδιάστατα πλέγματα με κανάλια/διαύλους και κοιλότητες, στα οποία τα μεταλλικά κατιόντα του ζεολίθου μπορούν να συνταχθούν με τα οξυγόνα του πλαισίου ή/και μόρια νερού, υπό ανταλλάξιμη μορφή. Οι τρόποι συνδυασμού των τετραέδρων  $[(SiO_4)^{4-}$  και  $(AlO_4)^{5-}]$  είναι πάρα πολλοί. Η χρησιμότητα των SBUs είναι ότι οι γωνίες και οι αποστάσεις που περιέχονται σε αυτές τις δευτερεύουσες δομικές

μονάδες συνεισφέρουν, καθοριστικά, στο χαρακτηρισμό της δομής ενός ζεολίθου. Υπάρχουν 16 διαφορετικές SBUs και η δομή του κάθε ζεολίθου μπορεί να περιγραφεί με τη χρήση ενός ή περισσότερων από αυτές τις δευτερεύουσες δομικές μονάδες (SBUs).

Στους ζεόλιθους, η οργάνωση των τετραέδρων ( $\text{TO}_4$ ,  $\text{T}=\text{Si}$  ή  $\text{Al}$ ) μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό δακτυλίων με διαφορετικούς αριθμούς ατόμων T ( $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$ ). Οι πιο κοινοί δακτύλιοι είναι 4-T, 6-T, 8-T, 10-T και 12-T. Ωστόσο, ζεολιθικές δομές που περιέχουν 14, 18 και 30 δακτυλίους έχουν, επίσης, συντεθεί. Οι διάφοροι συνδυασμοί των δευτερευουσών δομικών μονάδων (SBUs) στους ζεόλιθους δημιουργούν συστήματα καναλιών και σχετικά μεγάλων κοιλοτήτων. Στο εσωτερικό των συστημάτων αυτών βρίσκονται ασθενώς συνδεδεμένα κατιόντα και μόρια νερού. Η παρουσία των κατιόντων, που στην πλειοψηφία τους ανήκουν στην ομάδα των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) εξισορροπεί την ύπαρξη αρνητικού φορτίου, που προκύπτει από την υποκατάσταση του τετρασθενούς πυριτίου ( $\text{Si}^{4+}$ ) από το τρισθενές αργίλιο ( $\text{Al}^{3+}$ ) στο πλέγμα των ορυκτών. Κάθε ιόν  $\text{K}^+$  ή  $\text{Na}^+$  μπορεί να εξουδετερώσει ηλεκτρικά το φορτίο ενός τετραέδρου αργιλίου, ενώ κάθε ιόν  $\text{Ca}^{+2}$  ή  $\text{Mg}^{+2}$  δύο. Το μέγεθος των μικροπόρων του ζεολίθου ποικίλλει, ανάλογα με τον αριθμό των μελών στους δακτυλίους, μεταξύ 4 και  $12\text{\AA}$  και το σύστημα καναλιών μπορεί να είναι μιας, δύο ή τριών κατευθύνσεων. Στους δακτυλίους, T–O–T γωνίες διαφέρουν, ως επί το πλείστον, στο διάστημα από  $130^\circ$ – $180^\circ$ . Η ευελιξία αυτής της γωνίας είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που καθορίζουν την τεράστια ποικιλία των υπαρχόντων ζεολίθων. Τα μόρια νερού, από κοινού με τα κατιόντα, έχουν τη δυνατότητα να μετακινούνται εντός των διαύλων του κρυστάλλου και να ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα, χωρίς να επηρεάζεται, σημαντικά, η δομή του πλέγματος. Ανάλογα με το είδος του ζεολίθου έχουμε περισσότερες ή λιγότερες υποκαταστάσεις Si από Al. Η έκταση της υποκατάστασης Si από Al (αναλογία Si/Al) είναι χαρακτηριστική για τα διάφορα είδη ζεολίθων. Όσο περισσότερες υποκαταστάσεις Si από Al έχουμε, τόσο ασθενέστεροι γίνονται οι δεσμοί (δεδομένου ότι οι δεσμοί Si–O είναι ισχυρότεροι από τους δεσμούς Al–O), επομένως τόσο περισσότερο δραστικό γίνεται το υλικό. Ο αριθμός των τετραέδρων που συνδέονται για το σχηματισμό του τρισδιάστατου πλέγματος διαφοροποιεί τα είδη των ζεολίθων. Ανάλογα με τον αριθμό των τετραέδρων,

δημιουργούνται δακτύλιοι με μικρότερα ή μεγαλύτερα ανοίγματα. Το άνοιγμα των διαύλων έχει ιδιαίτερη σημασία για τις ιδιότητες των ζεολίθων.



Σχήμα 4.1. Το "κτίσιμο" της ζεολιθικής δομής.

#### 4.2.2. Ιδιότητες Ζεολίθων

Οι ζεολίθοι μπορούν να δράσουν ως μοριακά κόσκινα, έτσι μία από τις κύριες φυσικές ιδιότητες τους είναι το *πορώδες* (porosity). Το μικροπορώδες των ζεολίθων τους προσδίδει μια εξαιρετικά μεγάλη εσωτερική επιφάνεια σε σχέση με την εξωτερική τους επιφάνεια και όντας ανοικτό προς τα έξω, επιτρέπει τη μεταφορά ύλης μεταξύ του ενδοκρυσταλλικού χώρου του ζεολίθου και του περιβάλλοντος. Τρισδιάστατα δίκτυα από καλά σχηματισμένο μικροπορώδες μπορούν να λειτουργήσουν ως διάλυοι αντίδρασης, των οποίων η δραστηριότητα και η επιλεκτικότητα θα ενισχυθεί με την εισαγωγή ενεργών θέσεων. Η παρουσία ισχυρών ηλεκτρικών πεδίων και οι ελέγξιμες ιδιότητες προσρόφησης εντός των πόρων του

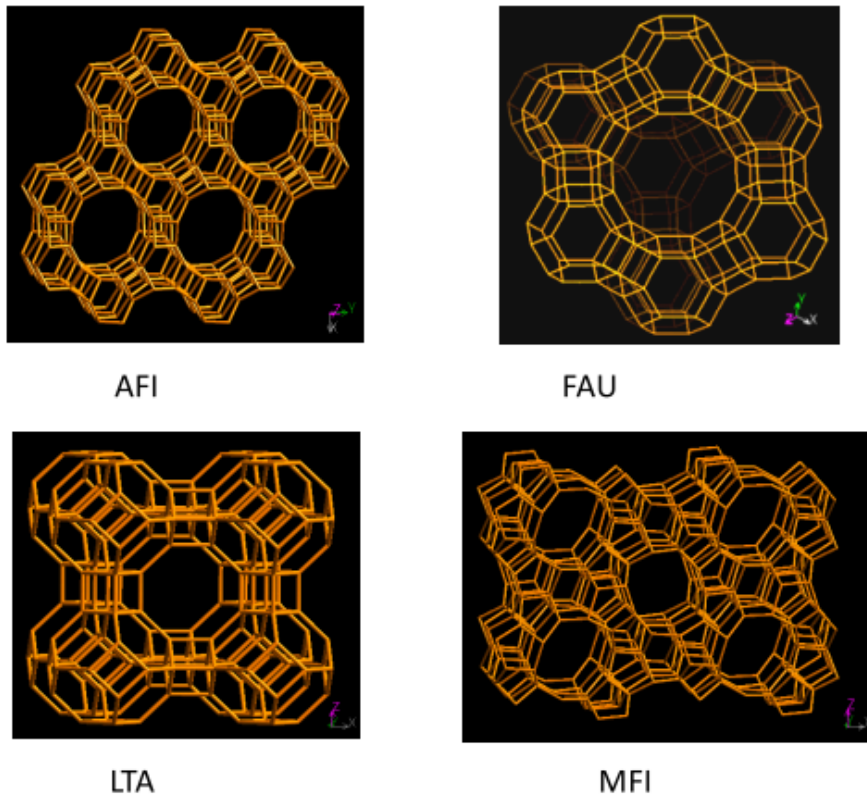
ζεολίθου παράγουν ένα μοναδικό είδος καταλύτη, το οποίο από μόνο του μπορεί να θεωρηθεί ως ένας καταλυτικός μικροαντιδραστήρας. Συνοψίζοντας, οι ζεόλιθοι έχουν τις εξής βασικές ιδιότητες: (i) υψηλό εμβαδό επιφάνειας, (ii) μοριακές διαστάσεις των πόρων, (iii) υψηλή ικανότητα απορρόφησης, (iv) στεγανοποίηση των αντιδρώντων/προϊόντων), (v) δυνατότητα διαμόρφωσης των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των δραστικών θέσεων και (vi) δυνατότητα για προ-ενεργοποίηση των μορίων, όταν οι πόροι διαπερνούνται από ισχυρά ηλεκτρικά πεδία και μοριακές δυνάμεις. [14]

Τα κρυσταλλικά πλέγματα των ζεολίθων μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις ομάδες, βάσει του τρόπου σύνδεσης των τετραέδρων:

1. περισσότεροι δεσμοί προς μία κρυσταλλογραφική διεύθυνση,
2. περισσότεροι δεσμοί σε ένα επίπεδο και
3. παρόμοιο πλήθος δεσμών σε όλες τις διευθύνσεις

Η ποσότητα του νερού που μπορούν να προσροφήσουν οι ζεόλιθοι κυμαίνεται από 10-20% της μάζας του άνυδρου μέλους. Το νερό αυτό αποβάλλεται, συνεχώς, με θέρμανση στους 100-350°C και επαναπροσλαμβάνεται με σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας σε θερμοκρασία δωματίου.

Η κρυσταλλική δομή των ζεολίθων είναι αξιοσημείωτα ανοικτή, με όγκους κενού που φτάνουν το 50% του άνυδρου μέλους. Αγωγοί ή κανάλια διαμέτρου (2-8)Å οδηγούν σε μεγάλες τρισδιάστατες κοιλότητες, όπου είναι δυνατό να προσροφηθούν μεγαλομοριακές ενώσεις αλλά και κατιόντα. Το σύστημα των αγωγών και κοιλοτήτων είναι διαφορετικό σε κάθε ζεολιθική δομή (βλ. Σχήμα 4.2), όπως είναι και τα μεγέθη των ανοιγμάτων εισόδου, επιτρέποντας έτσι σε μεγάλη ποικιλία μορίων να δεσμεύονται στο κρυσταλλικό πλέγμα των ζεολίθων. Όσο πιο ανοιχτά είναι τα κανάλια στα στενότερα σημεία τους, τόσο μεγαλύτερα είναι τα κατιόντα που μπορούν να εισέλθουν στη δομή των ορυκτών, με αποτέλεσμα οι ζεόλιθοι να μπορούν να δράσουν ως μοριακά κόσκινα, ενώ καθένας από αυτούς έχει ένα χαρακτηριστικό ανώτατο όριο για το μέγεθος των μορίων ή ιόντων που μπορεί να δεσμεύει.



**Σχήμα 4.2.** Μοναδιαίες κυψελίδες χαρακτηριστικών ζεολίθων.

Στα περισσότερα ορυκτά της ομάδας των ζεολίθων, τα κατιόντα και τα μόρια νερού μπορούν να μετακινηθούν άμεσα ή να αντικατασταθούν από άλλα, χωρίς να λάβει χώρα διατάραξη του πλέγματος, ενώ παράλληλα οι θέσεις και η χαλαρή δέσμευση αυτών καθιστά εφικτές και ως ένα βαθμό αντιστρέψιμες, τις διεργασίες αφυδάτωσης και ιοντοεναλλαγής. Συνήθης ανταλλαγή ιόντων εντός των καναλιών του πλέγματος των ζεολίθων, είναι η αντικατάσταση του ιόντος  $\text{Ca}^{2+}$  από  $\text{Na}^+$  ή  $\text{K}^+$ . Οι ζεολίθοι είναι λευκοί ή άχρωμοι όταν είναι καθαροί, ενώ η παρουσία προσμίξεων (π.χ., οξειδίων του σιδήρου και του κοβαλτίου) καθιστά πολλούς από αυτούς έγχρωμους. [15]

Η πυκνότητα των ζεολίθων κυμαίνεται από 2-2,3  $\text{g/cm}^3$ , ενώ ποικιλίες ζεολίθων πλούσιες σε βάριο (Ba) έχουν πυκνότητα που κυμαίνεται από 2,5-2,8  $\text{g/cm}^3$ . Η μικρή σχετικά πυκνότητά τους οφείλεται στην παρουσία του νερού, που πληροί τους διαύλους του ζεολιθικού πλέγματος. Η σκληρότητα των ζεολίθων κυμαίνεται από 3,5 ως 5,5 στην κλίμακα Mohs, ενώ το ειδικό βάρος αυτών από 2,0 ως 4,0. Το μικρό σχετικά ειδικό βάρος των ζεολίθων οφείλεται στα διάφορα κενά ή κανάλια του πλέγματος (Πίνακας 4.1). Έχουν μικρούς δείκτες διάθλασης, ενώ γενικά



παρουσιάζουν παρόμοιες οπτικές ιδιότητες. Για το λόγο αυτό, η διάκριση των διαφόρων ειδών ζεολίθων γίνεται με ακτινοσκοπικές μεθόδους .

**Πίνακας 4.1.** Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ζεολίθων.

Όρυκτό	Χημικός Τύπος	SG	H	V	CEC
Ανάκαιο	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{36}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	2,24-2,29	5-5,5	18	4,54
Χαβαζίτης	$(\text{Na}_2\text{Ca})_6(\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}) \cdot 40\text{H}_2\text{O}$	2,05-2,10	4-5	47	3,81
Κλινοπιλόλιθος	$(\text{Na}_4\text{K}_4)(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	2,16	3,5-4	39	2,54
Εριονίτης	$(\text{Na}_4\text{Ca}_3\text{K})_6(\text{Al}_9\text{Si}_{17}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	2,02-2,08	3,5-4	35	3,12
Ευλανδίτης	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	2,10-2,20	3-3,5	39	2,91
Μορδενίτης	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	2,12-2,15	4-5	28	2,29
Φύλλινης	$(\text{Na}_4\text{K})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{11}\text{O}_{65}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	2,15-2,20	4-5	31	3,87

*SG=ειδικό βάρος, H=σκληρότητα Mohs, V=όγκος κενών (%), CEC=ικανότητα ινάλλαξης κατιόντων (meq/g).*

#### 4.2.3. Τύποι Ζεολίθων

Με βάση τη δομή και τη μορφολογία τους, δηλαδή, τον τρόπο σύνδεσης των πυριτικών τετραέδρων και συγκεκριμένα, των δευτερευουσών δομικών μονάδων (SBUs), οι φυσικοί ζεόλιθοι διαιρούνται σε τρεις κύριες ομάδες: τους *ινώδεις* ή *πρισματικούς*, τους *φυλλώδεις* ή *πλακώδεις* και τους *ισομετρικούς*.

Στους *ινώδεις* ζεόλιθους (fibrous) τα πυριτικά τετράεδρα δημιουργούν αλυσίδες παράλληλα στον άξονα c. Οι κορυφές των τετραέδρων ενώνονται με γειτονικές αλυσίδες, δημιουργώντας, έτσι, παράλληλο σχισμό στον άξονα c ( $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{110\}$ ) και ινώδη συσσωματώματα. [16] Γενικά, υπάρχουν τρεις δομικοί τύποι που σχηματίζουν ινώδεις ζεόλιθους. Στον πρώτο τύπο, όλες οι αλυσίδες βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο (εδιγκντονίτης), στο δεύτερο οι αλυσίδες βρίσκονται σε δύο επίπεδα (θομσονίτης) και στον τρίτο τύπο οι αλυσίδες βρίσκονται σε τέσσερα επίπεδα γύρω από τα τετράεδρα (νατρόλιθος). Στις αύλακες και τις κοιλότητες που σχηματίζονται μεταξύ των αλυσίδων, βρίσκονται τα μόρια του νερού, καθώς και τα κατιόντα. Η συμμετρία των αλυσίδων ως προς τον άξονα c, είναι τετραγωνική ή ψευδοτετραγωνική. [16] Χαρακτηριστικό παράδειγμα ινώδους ζεόλιθου αποτελεί ο μορντενίτης, ο οποίος σύμφωνα με τον Meier (1961) δομικά αποτελείται από αλυσίδες με πενταμελείς δακτυλίους, παράλληλους στον άξονα c και συνδεδεμένους με οκταμελείς δακτυλίους στο επίπεδο a-c. Αυτά ενώνονται για να δώσουν κανάλια με δώδεκα δακτυλίους προς την κατεύθυνση του άξονα c, με διπλά πρίσματα οκτώ δακτυλίων, τα οποία ευθυγραμμίζουν το κανάλι προς το επίπεδο a-c. Το κενό που

δημιουργείται προς τη διεύθυνση του άξονα c ( $c/2$ ) είναι περίπου 3,7 Å, ενώ το κανάλι προς το επίπεδο a-c έχει διάμετρο περίπου 2,8 Å. Έτσι η διάχυση είναι περιορισμένη στα μικρότερα μόρια αερίων ή κατιόντα με μέγεθος διαμέτρου  $\leq 4,2$  Å. Οι συνθέσεις των διαφορετικών ειδών μορνενίτη έχουν ένα στενό εύρος αναλογίας Si/Al, το οποίο κυμαίνεται από 4,4-5,5 και γενικά, τα κύρια κατιόντα τους είναι το Ca και το Na και λιγότερο κοινά το K και το Mg. Η υψηλή αναλογία Si/Al καθιστά τον μορνενίτη ως έναν από τους σταθερότερους ζεόλιθους θερμικά και σε παρουσία οξέων. Με τη βοήθεια κάποιων αντιδράσεων, ο μορνενίτης μπορεί να αυξήσει την αναλογία του Si/Al πάνω από 50 και να χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης ή υποκινητής κατάλυσης. [13]

Στους *φωλλώδεις* ζεόλιθους (layered) τα πυριτικά τετράεδρα δημιουργούν φύλλα παράλληλα στο επίπεδο {010} με ενωμένα τα περισσότερα οξυγόνα τους. Σε αυτό το είδος σύνδεσης ανήκουν οι ζεόλιθοι της ομάδας του χιουλανδίτη (χιουλανδίτης, κλινοπιλόλιθος, στιλβίτης, βρεϋστερίτης), καθώς και οι ζεόλιθοι που σχηματίζουν εξαγωνικά φύλλα (επιστιλβίτης, φερριερίτης, βαϊρακίτης). Τα φύλλα συγκρατούνται μεταξύ τους με τη βοήθεια των κοινών οξυγόνων, δημιουργώντας σχισμό κατά {010}. Τα μόρια των μεγάλων κατιόντων αλλά και του νερού βρίσκονται στις κοιλότητες και τις αύλακες μεταξύ των φύλλων, αλλά και στη δομή του κάθε φύλλου, στους τετραεδρικούς δακτυλίους. [16] Ο κλινοπιλόλιθος μοιάζει πάρα πολύ με τον χιουλανδίτη και ο Mumpton (1960) πρότεινε το διαχωρισμό τους με βάση την αναλογία Si/Al και τη θερμοκρασιακή τους σταθερότητα. Η αναλογία του κλινοπιλόλιθου είναι περίπου 5,3 και τα κύρια κατιόντα του είναι το Na, το K και το Ca. Είναι ένα αρκετά κοινό και σταθερό ορυκτό, με σφικτή δομή η οποία αποτελείται από ένα δίκτυο συνδεδεμένων τετραμελών και πενταμελών δακτυλίων ως προς το a-c επίπεδο, γεγονός στο οποίο οφείλεται και ο σχισμός του ορυκτού. Μεταξύ αυτών των φύλλων υπάρχουν ανοιχτά κανάλια με δεκαμελείς και οκταμελείς δακτυλίους παράλληλα στον άξονα c. Ο φερριερίτης ανακαλύφτηκε από τον Graham (1918) και δομικά, σύμφωνα με τους Vaughen (1966) και Kerr (1966), τα κύρια χαρακτηριστικά του είναι τα ελλειπτικού σχήματος κανάλια με τους δώδεκα δακτυλίους, με διαστάσεις (5,4Å·4,2Å), παράλληλα στον άξονα c και τα κανάλια με τους οκτώ δακτυλίους, με διαστάσεις (4,7Å·3,4Å), παράλληλα στον άξονα c. Η αναλογία του Si/Al κυμαίνεται από 3,2-6,2 και είναι επιλεκτικό στο K και το Mg. [13]

Οι *ισομετρικοί* ζεόλιθοι (blocky) αποτελούνται ουσιαστικά από ένα σύστημα πυριτικών τετραέδρων, με δεσμούς παρόμοιας πυκνότητας προς όλες τις κατευθύνσεις, δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο ισόμετρες μορφές. Σε αυτό το είδος σύνδεσης ανήκουν οι ζεόλιθοι που ενώνονται με μονές ή διπλές αλυσίδες τετραδακτυλίων (ανάκιμο, λωμοντίτης, φιλλιψίτης) και μονές ή διπλές αλυσίδες εξαδακτυλίων (γμελινίτης, χαβαζίτης, εριονίτης). Μέσα στους δακτυλίους αυτούς, βρίσκονται κατιόντα και μόρια νερού. [16]

Όσον αφορά στους συνθετικούς ζεόλιθους, είναι ανόργανα υλικά αργιλοπυριτικής σύστασης, τα οποία αποτελούν υποκατάστατα των φυσικών ζεολίθων, γιατί έχουν ανάλογες ιδιότητες. Από την δεκαετία του 50 έχει αρχίσει η παραγωγή συνθετικών ζεολίθων υψηλής χημικής καθαρότητας και καθορισμένης κρυσταλλικής δομής. Διακρίνουμε δύο τύπους συνθετικών ζεολίθων:

**Ζεόλιθος A:** αποτελείται από ομάδες διπλών δακτυλίων ή κύβων. Αυτή η διάταξη δημιουργεί ένα πολύεδρο γνωστό σαν ελιπές οκτάεδρο. Ο ζεόλιθος A έχει χημικό τύπο  $(\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48})\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ .

**Ζεόλιθοι X και Y:** έχουν πλέγμα με διάταξη παραπλήσια του ζεολίθου A, στην οποία οφείλουν τις ιδιαίτερες προσροφητικές και καταλυτικές ικανότητές τους, που είναι το αποτέλεσμα της αυξημένης ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων των ζεολίθων του τύπου αυτού. Τόσο ο ζεόλιθος A όσο και οι ζεόλιθοι X, Y έχουν τρισδιάστατα συστήματα διαύλων. Η κυψελίδα τους αποτελείται από τέσσερις εξαμελείς δακτυλίους και έξι τετραμελείς. Ο ζεόλιθος Y  $(\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}\cdot 250\text{H}_2\text{O})$ , σε σύγκριση με τον ζεόλιθο X  $(\text{Na}_{86}(\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384})\cdot 264\text{H}_2\text{O}$ , έχει μεγαλύτερη αναλογία Si/Al. [17]

#### 4.2.3.1. Φυσικοί Ζεόλιθοι

Οι φυσικοί ζεόλιθοι απαντούν σε περισσότερα από 80 είδη. Για τις διάφορες χρήσεις αποφεύγονται οι ινώδεις ζεόλιθοι (π.χ., εριονίτης, μορδενίτης, σκολεσίτης, μεσόλιθος, νατρόλιθος) και προτείνονται αυτοί που η περιεκτικότητά τους στο πέτρωμα είναι  $\geq 70\%$  κ.β., ενώ χαμηλότερης ποιότητας προτείνονται για χρήσεις ως δομικά υλικά. Ο ζεόλιθος με τις περισσότερες και πολύμορφες περιβαλλοντικές, βιομηχανικές, αγροτικές και υδατικές εφαρμογές είναι ο ζεόλιθος τύπου χιουλανδίτη (HEU). Ο ζεόλιθος τύπου-HEU, περιέχει μικροπόρους σε πλέγμα 10-μελών και 8-μελών δακτυλίων, διαστάσεων  $(7,5\text{\AA}\cdot 3,1\text{\AA})$ ,  $(4,6\text{\AA}\cdot 3,6\text{\AA})$  και  $(4,7\text{\AA}\cdot 2,8\text{\AA})$ .

## Ορυκτολογικά και Χημικά Χαρακτηριστικά του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου

Σύμφωνα με τις μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί, τον τύπο του ζεόλιθου και την περιεκτικότητά του στο πέτρωμα, το επενδυτικό ενδιαφέρον για τον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο επικεντρώνεται, κυρίως, στα κοιτάσματα του Νομού Έβρου και ιδιαίτερα, στις θέσεις Ρέμα Ντρίστα και Μαύρη Πέτρα στα Πετρωτά Έβρου, Κύριες Τούμπες και Τύμπανο στον Πεντάλοφο Έβρου και πιθανώς και σε κάποιες θέσεις στη Νήσο Σάμο, όπως στη Λεκάνη Καρλοβασιού Μαραθόκαμπου. Όσον αφορά στα Εβρική κοιτάσματα στη θέση Ρέμα Ντρίστα Πετρωτών Έβρου (δέσμευση της GEO VET N. Αλεξανδρίδης & Σια Ο.Ε.), το ζεολιθοφόρο κοίτασμα περιέχει κατά μέσο όρο 89% κ.β. ζεόλιθο τύπου-HEU (διακύμανση 84-95% κ.β.) και αποκαλείται ΕΛΦΥΖΕ (Ελληνικός Φυσικός Ζεόλιθος). Ο ΕΛΦΥΖΕ είναι κατάλληλος για χρήση σε πολυάριθμες περιβαλλοντικές, βιομηχανικές, αγροτικές και υδατικές εφαρμογές.

Ο Ελληνικός Φυσικός Ζεόλιθος (ΕΛΦΥΖΕ) περιέχει, κατά μέσο όρο, 89% κ.β. ζεόλιθο τύπου-HEU (διακύμανση 84-95% κ.β.), 3% κ.β. (μαρμαρυγία + αργιλικά ορυκτά), 5% κ.β. αστρίους και 3% κ.β. (χαλαζία + χριστοβαλίτη). Οι πινακοειδείς κρύσταλλοι αυτού του ζεόλιθου έχουν μέγεθος 5-25  $\mu\text{m}$ . Χαρακτηριστικά είναι τα shards, τα οποία στο εσωτερικό τους περιέχουν κρυστάλλους ζεόλιθου τύπου-HEU που περιβάλλονται από πολύ λεπτή ζώνη αργιλικών ορυκτών. Ο χημικός τύπος του ζεόλιθου τύπου χιουλανδίτη (HEU) είναι  $\text{Ca}_{1,5}\text{K}_{1,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Na}_{0,5}\text{Al}_{6,2}\text{Si}_{29,8}\text{O}_{72}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ . Χημικά ο ΕΛΦΥΖΕ αποτελείται κυρίως από 68,6% κ.β.  $\text{SiO}_2$ , 11,8% κ.β.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2,9% κ.β.  $\text{K}_2\text{O}$ , 2,1% κ.β.  $\text{CaO}$ , 1,1% κ.β.  $\text{Na}_2\text{O}$  και 0,8% κ.β.  $\text{MgO}$ . Ο ΕΛΦΥΖΕ έχει την ικανότητα δέσμευσης βακτηρίων, αερίων, ανόργανων, οργανικών και οργανομεταλλικών ενώσεων, καθώς επίσης ρυθμίζει προς το ουδέτερο το pH των όξινων και αλκαλικών. [18]

Οι ημιποσοτικές μικροαναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscope with Energy Dispersion System, SEM-EDS), έδειξαν ότι πρόκειται για πλούσιο σε ασβέστιο (Ca) και κάλιο (K) κλινοπιλόλιθο, με ανταλλάξιμα τα κατιόντα  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  και  $\text{Na}^+$ . Ο Ελληνικός Φυσικός Ζεόλιθος έχει την ικανότητα να δεσμεύει 74% Pb και 79% Ag. Ο Ελληνικός Φυσικός Ζεόλιθος ρυθμίζει προς το ουδέτερο το pH των όξινων (pH 7,4, σε χρόνο 0.5 min) και αλκαλικών (pH 7,4 σε χρόνο 10 min) υδάτων. [18]

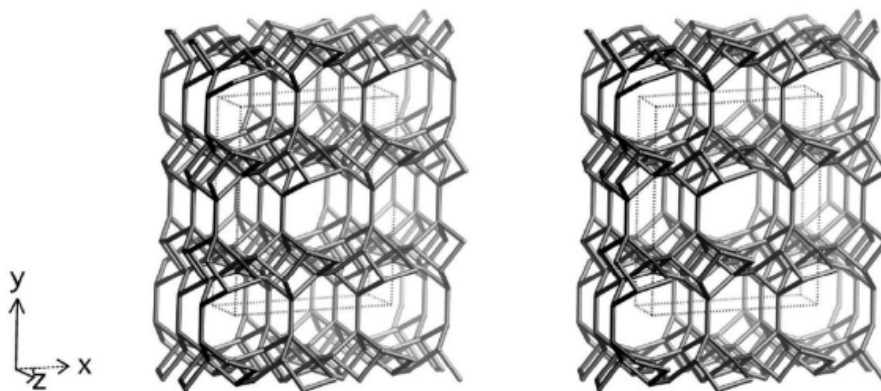
Οι ζεόλιθοι είναι παρόντες σε διαφορετικά πυροκλαστικά πετρώματα, σε πολλές τοποθεσίες στην Ελλάδα και μεγάλα αποθέματα οικονομικού ενδιαφέροντος είναι παρόντα σε τρεις περιοχές: (1) στην περιοχή του Έβρου της Θράκης, στο βορειοανατολικό τμήμα της ελληνικής ηπειρωτικής χώρας, (2) στα νησιά Κίμωλος και Πολίεγος, στο δυτικό Αιγαίο και (3) στο νησί της Σάμου, στο ανατολικό Αιγαίο. Τα αποθέματα στη Θράκη είναι πλούσια σε χιουλανδίτη (heulandite) και/ή κλινοπιλόλιθο. Τα αποθέματα στην Κίμωλο και Πολίεγο είναι πλούσια σε μορντενίτη. Τα αποθέματα στη Σάμο είναι πλούσια σε κλινοπιλόλιθο και/ή ανάλκιμο. Τα αποθέματα στη Θράκη πιστεύεται ότι έχουν σχηματιστεί σε ανοιχτό υδρολογικό σύστημα, με τη δράση του νερού της ατμόσφαιρας και εκείνα στα νησιά του δυτικού Αιγαίου με τον ίδιο τρόπο, αλλά υπό συνθήκες υψηλής ροής θερμότητας, ενώ τα αποθέματα στη Σάμο σχηματίστηκαν σε αλμυρές – αλκαλικές λίμνες. [19]

Ο κλινοπιλόλιθος: Ανήκει στην ομάδα του χιουλανδίτη (HEU) και η πρώτη αναφορά για τον κλινοπιλόλιθο έγινε από τον Pirson το 1890, αλλά τότε άστοχα χαρακτηρίστηκε ως μορντενίτης. Έχει το γενικό τύπο:



Ο λόγος Si/Al ποικίλει από 4,2 έως 5,25 για τον κλινοπιλόλιθο (για το χιουλανδίτη ξεκινάει από ένα ελάχιστο, περίπου 2,7), και έτσι ο κλινοπιλόλιθος χαρακτηρίζεται ως χιουλανδίτης υψηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο. Ο κλινοπιλόλιθος αφυδατώνεται με δυσκολία και η σταθερότητά του αυτή χαρακτηρίζεται από την ικανότητα άμεσης επαναπροσρόφησης νερού και διοξειδίου του άνθρακα. Η συνολική θεωρητική ιοντοεναλλακτική ικανότητα του κλινοπιλόλιθου κυμαίνεται μεταξύ 1,6 και 2,8 meq/g.

Η δομή του κλινοπιλόλιθου χαρακτηρίζεται από τη διαμόρφωση ενός τετραέδρου. Κάθε τετράεδρο του κλινοπιλόλιθου ανήκει από κοινού σε ένα τετραμελή και ένα πενταμελή δακτύλιο από Si και Al, ενώ οι μονάδες (Si, Al, O) είναι διατεταγμένες σε στοιβάδες. Η κάθε στοιβάδα διασταυρώνεται με άλλες μέσω δεσμών Si–O–Si και Si–O–Al. Ανάμεσα στις στοιβάδες υπάρχουν ανοιχτά κανάλια οκταμελών και δεκαμελών δακτυλίων. Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζεται η δομή του κλινοπιλόλιθου.



Σχήμα 4.3. Δομή κλινοπτιλόλιθου.

Όπως αναφέρεται παραπάνω, ο κλινοπτιλόλιθος έχει παρόμοια δομή με το χιουλανδίτη. Το 1960 ο Mumpton πρότεινε να γίνει διαχωρισμός των δύο αυτών ζεολιθικών τύπων, με βάση την αναλογία Si/Al και τη διαφορά στη θερμική τους σταθερότητα. Πιο συγκεκριμένα, όταν η αναλογία Si/Al είναι μεγαλύτερη από 4 τότε είναι κλινοπτιλόλιθος, ενώ στην αντίθετη περίπτωση είναι χιουλανδίτης. Για παράδειγμα, δείγμα Ελληνικού χιουλανδίτη έδωσε αναλογία Si/Al ίση με 3,17, ενώ δείγμα κλινοπτιλόλιθου, επίσης Ελληνικού, έδωσε τιμή ίση με 4,57. Οι Mason και Sand το 1960 πρότειναν έναν άλλο διαχωρισμό, με βάση τα κατιόντα που περιέχονται στο πλέγμα τους. Έτσι, προσδιορίστηκε ότι ο χιουλανδίτης περιέχει, σε μεγαλύτερα ποσά, ιόντα  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$ , ενώ ο κλινοπτιλόλιθος ιόντα  $\text{Na}^+$  και  $\text{K}^+$ . Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, όταν η περιεκτικότητα σε ασβέστιο είναι μεγαλύτερη από το άθροισμα νατρίου και καλίου, τότε είναι χιουλανδίτης, ενώ στην αντίθετη περίπτωση είναι κλινοπτιλόλιθος. Υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο επικρατεί όταν είναι χαμηλή η αναλογία Si/Al, ενώ υψηλή περιεκτικότητα σε κάλιο επικρατεί όταν είναι υψηλή η αναλογία Si/Al. Έτσι, όταν η αναλογία Si/Al αυξάνεται, παρατηρείται αυξημένη σταθερότητα απέναντι στα οξέα και γι' αυτό ο κλινοπτιλόλιθος παρουσιάζει μεγαλύτερη σταθερότητα σε όξινη κατεργασία.

Επίσης, ο κλινοπτιλόλιθος εμφανίζει υψηλή θερμική σταθερότητα, ακόμα και πάνω από τους  $800^{\circ}\text{C}$ , σε αντίθεση με το χιουλανδίτη, που σε θερμοκρασία  $500^{\circ}\text{-}550^{\circ}\text{C}$  καταστρέφεται η δομή του. Και οι δυο ζεόλιθοι, ωστόσο, δίνουν μια πολύ μικρή τάση ανόδου της καμπύλης διαφορικής θερμοανάλυσης (DTA) μετά τους  $600^{\circ}\text{-}700^{\circ}\text{C}$ . Πιο συγκεκριμένα, η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA), δίνει μια κορυφή στην περιοχή των  $140^{\circ}\text{-}160^{\circ}\text{C}$  για τον κλινοπτιλόλιθο, ενώ ο χιουλανδίτης δίνει δύο

κορυφές, μία στους 126°-210°C και μία μικρότερη στους 323°-350°C. Μέγιστο για τον κλινοπιτλόλιθο έχει παρατηρηθεί και για θερμοκρασία χαμηλότερη των 140°C.

#### 4.2.3.2. Συνθετικοί Ζεόλιθοι

Οι συνθετικοί ζεόλιθοι παρασκευάζονται με τέτοιο τρόπο, ώστε να τροποποιείται και να αξιοποιείται όσο το δυνατόν καλύτερα το τρισδιάστατο δίκτυο των καναλιών, ή των συναφών κοιλοτήτων που βρίσκονται στο πλέγμα των δομών των πυριτικών. Υπάρχουν περίπου 120 συνθετικά υλικά, αντιπρόσωποι των ένυδρων αυτών αργιλοπυριτικών υλικών, που είναι γνωστοί σαν συνθετικοί ζεόλιθοι. Αφού το ενδιαφέρον εστιάζεται στα διάκενα αυτών των υλικών, μια χρήσιμη προσέγγιση της δομής τους γίνεται με την έννοια της βασικής δομής σοδαλίτη - σοδάλιθου (sodalite  $\text{Na}(\text{A}_{10}, 5\text{SiO}_2, 5\text{O}_2) \cdot 12\text{C}_{12}$ ), ενός γνωστού ορυκτού από την ομάδα των αστριοειδών. Η δομή αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως ένα συσσωμάτωμα που έχει δομηθεί κυβικά-οκταεδρικά και αποτελείται από 24 τετράεδρα  $\text{AlO}_4$  ή  $\text{SiO}_4$ , τα οποία μπορούν να συνδεθούν κατά μήκος των τετραμελών και εξαμελών δακτυλίων που υπάρχουν σε ένα τέτοιο δικτυωτό πλέγμα.

Όταν οι μονάδες του σοδαλίτη έχουν συνδεθεί με οξυγόνα γέφυρες μεταξύ των τετραέδρων, σχηματίζοντας τετραμελείς δακτυλίους, δημιουργείται η δομή του ζεόλιθου A. Όταν οι μονάδες του σοδαλίτη έχουν συνδεθεί έτσι ώστε τα οξυγόνα που βρίσκονται στην κορυφή των τετραέδρων να σχηματίζουν εξαγωνικούς δακτυλίους, τότε προκύπτει η δομή που είναι γνωστή ως φωγιαζίτης. Οι σημαντικότεροι τύποι συνθετικών ζεολίθων που έχουν παρασκευαστεί μέχρι σήμερα βασίζονται στην καλούμενη "υδροθερμική μέθοδο" (ανάπτυξη κρυστάλλων από υδατικά διαλύματα σε θερμοκρασίες περί τους 100°C ή υψηλότερα). [20]

Οι παραλλαγές περιλαμβάνουν υποκατάσταση Ge για το Si στο σκελετό ή περιλαμβάνουν υποκατάσταση των Fe, Co, Mn, Zn, Ti ή Mg για το Al. Στα αργιλοφωσφορικά ( $\text{AlPO}_4$ ), κάθε αρνητικά φορτισμένο τετράεδρο ( $\text{AlO}_4$ ) εξισορροπείται από ένα θετικά φορτισμένο ( $\text{PO}_4$ ). Περαιτέρω, άλλες παραλλαγές περιλαμβάνουν πυριτιο-αργιλοφωσφορικές δομές, στις οποίες Si υποκαθιστά το P στο σκελετό του ( $\text{AlPO}_4$ ).

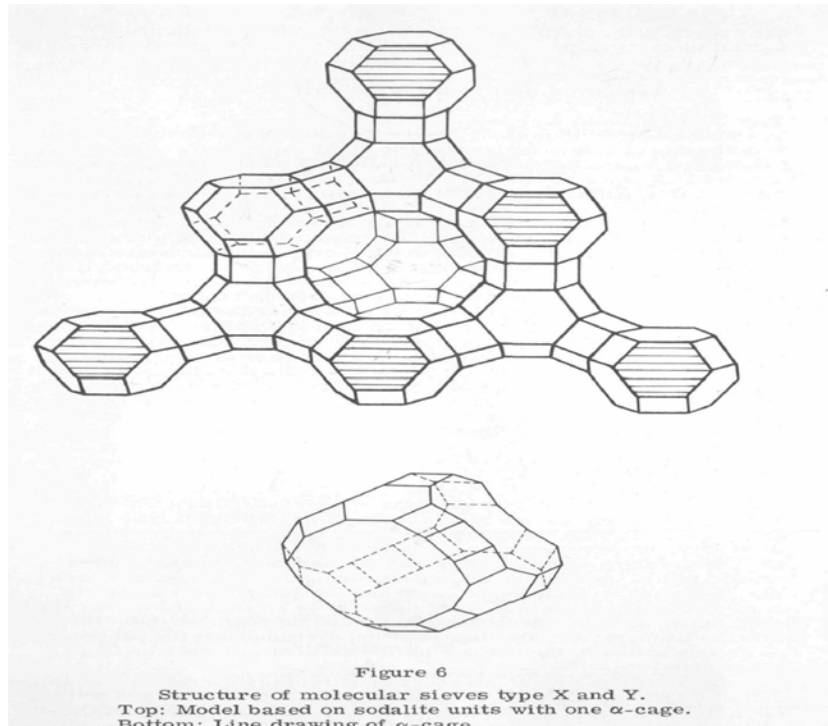
Οι εφαρμογές σε διαδικασίες διαχωρισμού και καθαρισμού αξιοποιούν, συχνά, την ικανότητα των ζεολίθων και άλλων μοριακών κοσκίνων να αποκλείουν στα πολύ μεγάλα μόρια να εισέλθουν στους ζεολιθικούς πόρους και να την

επιτρέπουν στα μικρότερα μόρια. Παρόμοια, η κατάλυση επωφελείται από το πλεονέκτημα των πόρων να επιτρέπουν την είσοδο στα μικρότερα μόρια των αντιδρώντων, την απελευθέρωση των μικρών μορίων των προϊόντων αντίδρασης ή τον περιορισμό, λόγω του μεγέθους τους, στα μεγαλύτερα συκροτήματα να εισέλθουν στο εσωτερικό των μικροπόρων των ζεολίθων. [19]

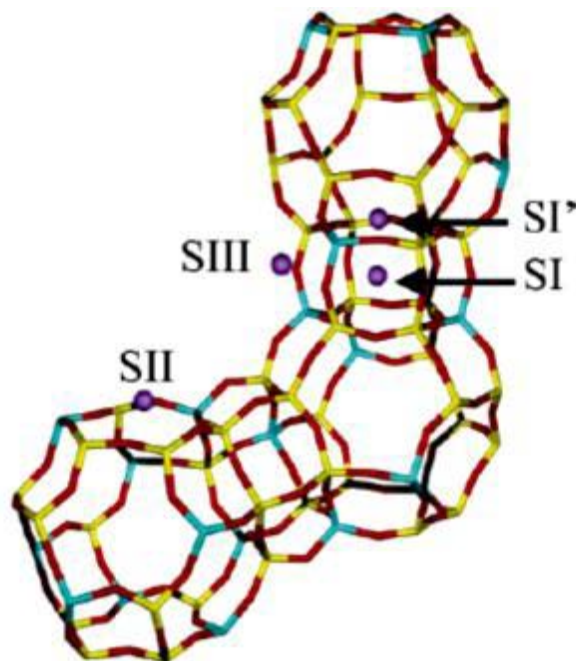
#### Δομή μοριακών κόσκινων τύπου X και Y

Τα συνθετικά μοριακά κόσκινα τύπου X και Y έχουν δομή όμοια με το σπάνιο ορυκτό φωγιαζίτη. Οι αναλογίες Si/Al είναι 1-1,5 (τύπος X), 1,5-3 (τύπος Y) και 2,3 (φυσικός φωγιαζίτης). Η δομή μπορεί να απεικονιστεί με τα ίδια δομικά στοιχεία, ή περικοπτόμενα οκτάεδρα ή μονάδες σοδαλίτη. Με τη σύνδεση κάθε μονάδας σοδαλίτη (που περιέχει μία  $\beta$ -κοιλότητα/κλωβό) με τέσσερις άλλες σοδαλιτικές μονάδες με εξάγωνικά πρίσματα (που περιέχουν  $\gamma$ -κοιλότητες/κλωβούς), σχηματίζεται η δομή που παρουσιάζεται στα Σχήματα 4.4-4.5. [17] Κάθε μεγάλη κοιλότητα ή  $\alpha$ -κοιλότητα περιβάλλεται από δέκα μονάδες σοδαλίτη. Σχηματίζεται, έτσι, ένα τρισδιάστατο σύστημα πόρων, το οποίο μπορεί εύκολα να προσροφά μεγάλα μόρια. Οι θέσεις των κατιόντων στο σκελετό του φωγιαζίτη (βλ. Σχήματα 4.6-4.7), όπως καθορίζεται κυρίως από περίθλαση ακτίνων X, έχουν πρόσφατα μελετηθεί. Οι Τύποι X και Y συνδυάζονται με το νάτριο και σχηματίζουν NaX (13X) και NaY, αντίστοιχα. Η αποτελεσματική διάμετρος πόρου μπορεί να αλλάξει, όταν ιόντα νατρίου ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα. Μια 70% ανταλλαγή του νατρίου σε NaX με ασβέστιο, δίνει CaX (LOX) με κάπως μειωμένη διάμετρο. [21]

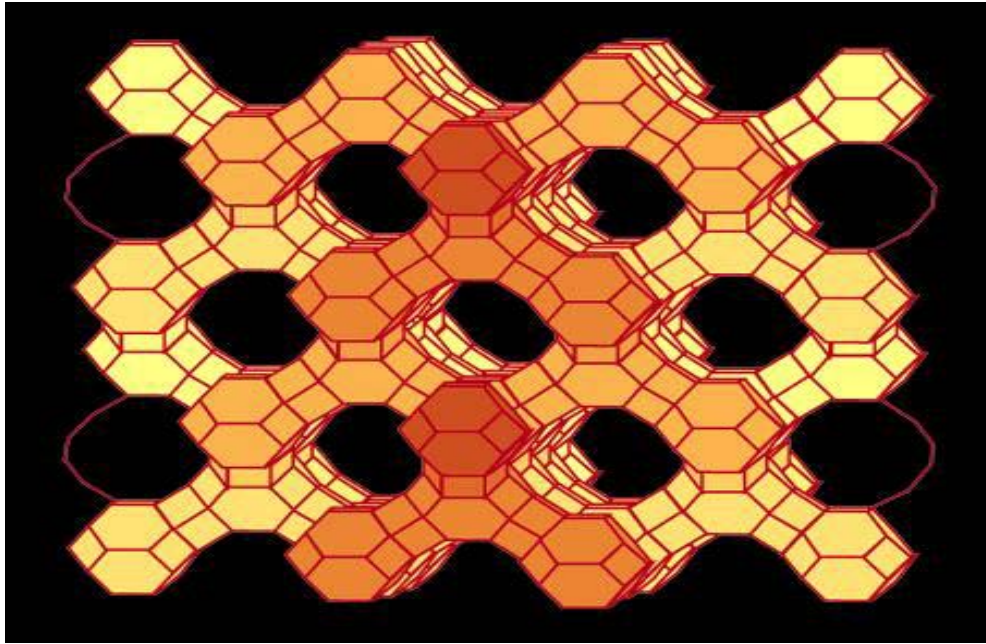




**Σχήμα 4.4.** Δομή των μοριακών κοσκίνων X και Y [Ramôa Ribeiro F. (1984), Zeolites: Science and Technology, Kluwer Academic Publishers Group, Dordrecht, The Netherlands.].



**Σχήμα 4.5** Θέσεις ιόντων με σημείο αναφοράς τα σοδαλιτικά κελιά (8 σοδ. κελιά/μοναδιαία κυψελίδα) [Ramôa Ribeiro F. (1984), Zeolites: Science and Technology, Kluwer Academic Publishers Group, Dordrecht, The Netherlands.].



**Σχήμα 4.6.**Το σύστημα πόρων του φωγιαζίτη [Ramôa Ribeiro F. (1984), Zeolites: Science and Technology, Kluwer Academic Publishers Group, Dordrecht, The Netherlands.].

### **4.3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΖΕΟΛΙΘΩΝ ΣΤΟΥΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥΣ ΑΕΡΙΩΝ**

Οι ζεόλιθοι, λόγω της εγγενούς ικανότητάς τους να προσροφούν πολικές ενώσεις, θεωρούνται εξαιρετικά υποψήφια υλικά για το διαχωρισμό και τον καθαρισμό των αερίων. Οι ζεόλιθοι προσροφούν, κατά προτίμηση, πολικά μόρια. Η δομή του ζεόλιθου διαμορφώνει ένα πολικό περιβάλλον στον πορώδη χώρο. Ως εκ τούτου, τα πολικά μόρια θα αλληλεπιδράσουν ευνοϊκά με αυτό το πολικό περιβάλλον και θα παραμείνουν εκεί, αντί να διαπεράσουν αμέσως το στερεό υλικό. Η δυνατότητα των ζεολίθων να προσροφούν, εκλεκτικά, μόρια, χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία, σε διεργασίες διαχωρισμού και καθαρισμού αερίων. Σημαντικοί βιομηχανικοί διαχωρισμοί αερίων περιλαμβάνουν [22]

- Αναβάθμιση φυσικού αερίου.
- Διαχωρισμός υδρογονανθράκων.
- Καθαρισμός οξυγόνου/αργού.
- Προ-καθαρισμός του αέρα.
- Καθαρισμός αερίων καπνοδόχου και εξάτμισης.
- Καθαρισμός υδρογόνου και σπάνιων αερίων.

Επιπλέον, οι ζεόλιθοι μπορούν να αναγεννηθούν έτσι ώστε να μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν επανειλημμένως. Μόλις χρησιμοποιηθεί ο ζεόλιθος για να διαχωρίσει κάποια ουσία από ένα ρεύμα ρευστού, γίνεται κεκορεσμένος και χάνει την αποτελεσματικότητά του. Εντούτοις, είτε με θέρμανση του ζεόλιθου, είτε με τη διαβίβαση ρευστού ρεύματος που έχει ένα πολύ μικρό ποσό της ουσίας που έχει διαποτίσει το ζεόλιθο, ο ζεόλιθος θα απελευθερώσει την ουσία από τους πόρους του και μπορεί να χρησιμοποιηθεί πάλι. Στη χημεία, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό μορίων διαφορετικών ουσιών, καθόσον δρουν ως παγίδες για τα μόρια, λόγω του μεγέθους και του σχήματος των τελευταίων, καθιστώντας δυνατή την ποιοτική και ποσοτική ανάλυσή τους. Έτσι, οι ζεόλιθοι έχουν την δυνατότητα για τον ακριβή διαχωρισμό συγκεκριμένων αερίων, μεταξύ των οποίων συμπεριλαμβάνονται η απομάκρυνση  $H_2O$ ,  $CO_2$  και  $SO_2$  από ρεύματα φυσικού αερίου χαμηλής ποιότητας. Άλλοι διαχωρισμοί περιλαμβάνουν ευγενή αέρια,  $N_2$ ,  $O_2$ , φρέον και φορμαλδεΐδη. Ωστόσο, προς το παρόν, η πραγματική δυνατότητα για τη βελτίωση της διαχείρισης των αερίων αυτών με τον τρόπο αυτό παραμένει άγνωστη.

#### **4.3.1. Διαχωρισμοί Αερίων που Χρησιμοποιούνται οι Φυσικοί Ζεόλιθοι**

Παρά το γεγονός ότι οι περισσότεροι φυσικοί ζεόλιθοι υπάρχουν σε αφθονία στη φύση και είναι φθινοί, η χρήση των φυσικών ζεολίθων είναι περιορισμένη, σε σύγκριση με εκείνη των συνθετικών ζεολίθων και άλλα προσροφητικά υλικά, στους εμπορικούς διαχωρισμούς αερίων με βάση την προσρόφηση, καθόσον δεν μπορεί να αντισταθμιστεί η επίδραση στην εν λόγω διεργασία της παρουσίας των προσμίξεων που ανευρίσκονται στους φυσικούς ζεολίθους. Ως αποτέλεσμα, οι συνθετικοί ζεόλιθοι υπερτερούν, λόγω της ομοιομορφίας τους, των φυσικών ζεολίθων και διαδραματίζουν εξέχοντα ρόλο στη διαμόρφωση της ανάπτυξης των τεχνολογιών της διεργασίας προσρόφησης για πολλούς διαχωρισμούς αερίων. Παρόλα αυτά, τα χαρακτηριστικά προσρόφησης των φυσικών ζεολίθων έχουν ευρέως μελετηθεί, οδηγώντας σε σημαντική βιβλιογραφία.

Ο κλινοπιλόλιθος έχει μια μοναδική δομή πόρων που επιτρέπει σε μικρότερα μόρια, όπως το  $CO_2$  και  $N_2$ , να διαχέονται γρήγορα, ενώ εμποδίζουν τη διάχυση ελαφρώς μεγαλύτερων μορίων, όπως είναι το  $CH_4$ . Είναι γνωστό ότι η τροποποίηση των προσροφητικών ιδιοτήτων των φυσικών κλινοπιλόλιθων με ιοντοεναλλαγή

μπορεί να βελτιώσει, σημαντικά, τη διαχωριστική τους δυνατότητα και να επεκτείνει τις πιθανές εφαρμογές τους στην προσρόφηση. Η προσρόφηση μπορεί να παρέχει πλεονέκτημα, συγκριτικά με τις οικονομικά και ενεργειακά δαπανηρές εναλλακτικές διεργασίες διαχωρισμού, όπως η κρυογενική τεχνολογία ή άλλες μέθοδοι. Οι διαθέσιμοι στο εμπόριο συνθετικοί ζεόλιθοι παρέχουν, γενικά, μικρό ποσοστό εκλεκτικότητας για το διαχωρισμό των ασυμπέστον αερίων. Φαίνεται ότι οι φυσικοί ζεόλιθοι έχουν μεγαλύτερο δυναμικό για τον καθαρισμό του φυσικού αερίου. Ο καθαρισμός των ελαφρών αερίων όπως αέρα, φυσικού αερίου, υδρογόνου, ηλίου, κ.α., είναι ιδιαίτερου ενδιαφέροντος. Η μοναδική δομή των πόρων και η χημική σύνθεση των μικρών πόρων των φυσικών ζεολίθων, όπως ο κλινοπτιλόλιθος και ο χαμπαζίτης, ταιριάζουν καλά για την απομάκρυνση των μορίων πρόσμιξης και ειδικά, σε ιχνοσυγκεντρώσεις. Η καλή θερμική σταθερότητα και η αντοχή σε οξεία του κλινοπτιλόλιθου και του μορντενίτη είναι ελκυστικά σε εφαρμογές καθαρισμού καυσαερίων. Υπάρχουν αρκετά διπλώματα ευρεσιτεχνίας στη βιβλιογραφία, που αξιολογούν τους φυσικούς κλινοπτιλόλιθους ως πρωταρχικά προσροφητικά υλικά, για έναν συγκεκριμένο διαχωρισμό αερίου. Ως σύνολο, οι πατέντες παρέχουν κάποια ένδειξη της τεχνικής, οικονομικής και εμπορικής βιωσιμότητας ενός διαχωρισμού. Ο αριθμός των πατέντων ευρεσιτεχνίας είναι σχετικά μικρός σε σχέση με το ακαδημαϊκό ενδιαφέρον που δημιουργείται γύρω από αυτά τα προσροφητικά. Οι βιβλιογραφικές αναφορές περιέχουν, συνήθως, περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με τα θεμελιώδη χαρακτηριστικά προσρόφησης και λιγότερες πληροφορίες σχετικά με τη διαδικασία βιωσιμότητας από ότι οι πατέντες ευρεσιτεχνίας. Ο κλινοπτιλόλιθος φαίνεται να είναι ο πλέον ευνοούμενος φυσικός ζεόλιθος για διαχωρισμούς αερίων, ακολουθούμενος από το χαμπαζίτη και τον μορντενίτη.

Η τροποποίηση φυσικών ζεολίθων για τη βελτίωση της διαχωριστικής τους ικανότητας μέσω προσρόφησης: Δεδομένου ότι τα χαρακτηριστικά προσρόφησης ενός ζεολίθου εξαρτώνται από τη λεπτομερή χημική/δομική διαμόρφωση του προσροφητή, η αναλογία Si/Al και το είδος των κατιόντων, το πλήθος και η τοποθέτησή τους επηρεάζουν, καθοριστικά, την προσρόφηση. Η θερμική κατεργασία και το προκύπτον επίπεδο της αφυδάτωσης μπορεί, επίσης, να επηρεάσει τις τελικές ιδιότητες του προσροφητή. [22]

Η αναλογία Si/Al των συνθετικών ζεολίθων προσδιορίζεται από τη χημεία σύνθεσης. Η αναλογία Si/Al των φυσικών ζεολίθων δεν μπορεί να τροποποιηθεί, παρά μόνο με κατεργασία με οξύ, προκειμένου να αποσπάσει το Al από τη δομή του

φυσικού ζεολίθου. Διαφορετικά αποθέματα του ίδιου φυσικού ζεολίθου μπορούν να έχουν διαφορετικές αναλογίες Si/Al, λόγω των ιδιαίτερων συνθηκών που επέτρεψαν το σχηματισμό του στη φύση. Ο ίδιος λόγος Si/Al δεν υπαγορεύει ένα μοναδικό σύνολο θέσεων των κατιόντων του ζεολίθου, καθώς αυτές μπορούν να επηρεαστούν από τη σειρά ή την κατανομή του Al, με αποτέλεσμα διαφορετικά χαρακτηριστικά προσρόφησης. Ως ομάδα, οι φυσικοί ζεόλιθοι έχουν μια υψηλότερη αναλογία Si/Al από εκείνη των εμπορικών τύπων A και X ζεολίθων. Τα χαρακτηριστικά προσρόφησης των ζεολίθων εξαρτώνται, ισχυρά, από τη σύνθεση των κατιόντων τους. Τόσο η ισορροπία όσο και οι κινητικές ιδιότητες της προσρόφησης μπορούν να μεταβάλλονται με ανταλλαγή ιόντων. Μερικοί ερευνητές χρησιμοποιούν την ανταλλαγή ιόντων στους φυσικούς ζεόλιθους για να χειριστούν αυτές τις ιδιότητες ή/και για να εξασφαλιστεί σταθερή χημική σύνθεση. Το αποτελεσματικό άνοιγμα των πόρων σε ιονανταλλαγμένες μορφές κλινοπτιλόλιθου δεν είναι αντιστρόφως ανάλογο προς την ακτίνα κατιόντος, όπως αναμένεται για ορισμένους άλλους ζεολίθους, π.χ. τα ανοίγματα των πόρων των ανταλλασσόμενων κλινοπτινόλιθων αυξάνονται με την ακόλουθη σειρά:  $Ca < Na < Li < Mg < Zn < K < Sr < Ba$ . Το μέγεθος των πόρων δεν είναι ένα απλό θέμα μπλοκαρίσματος των πόρων. Ο τύπος, η θέση και ο αριθμός των κατιόντων μπορούν να αλλάξουν εντελώς τη συμπεριφορά του ζεολίθου στην προσρόφηση, όπως αποδεικνύεται από την αντιστροφή της εκλεκτικότητας ισορροπίας  $CH_4/N_2$  με ανταλλαγή  $Mg_2O$  και  $Ca_2O$  σε κλινοπτινόλιθου. Με βάση τη συμπεριφορά τους κατά την αφυδάτωση, οι ζεόλιθοι ταξινομούνται ως ακολούθως

- Ζεόλιθοι, οι οποίοι δεν υφίστανται αισθητές δομικές αλλαγές κατά τη διάρκεια της αφυδάτωσής τους και στους οποίους αυξανόμενη της θερμοκρασίας, η απώλεια βάρους είναι συνεχής και σταδιακή. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ο κλινοπτιλόλιθος, ο μορντενίτης, ο εριονίτης και ο χαμπαζίτης, όπως επίσης και οι συνθετικές μορφές ζεολίθων (ζεόλιθος-A και ζεόλιθος-X), οι οποίοι είναι χημικά σταθεροί μέχρι τους  $700^\circ C$  ή τους  $800^\circ C$ , αντίστοιχα.
- Ζεόλιθοι, οι οποίοι υφίστανται μεγάλες δομικές αλλαγές κατά τη διάρκεια της αφυδάτωσης και στους οποίους η απώλεια βάρους είναι ασυνεχής κατά την αύξηση της θερμοκρασίας.

Το όξινο πλύσιμο των μικρών πόρων φυσικών ζεολίθων μπορεί να αφαιρέσει ακαθαρσίες που μπλοκάρουν τους πόρους, να εξαλείψουν, προοδευτικά, κατιόντα και τελικά, να διώξουν το Al από τη δομή, ανάλογα με την ισχύ και τη διάρκεια της εφαρμογής. Σε κλινοπτιλόλιθο που υφίσταται κατεργασία με οξύ, μπορεί να αυξηθεί

τόσο το πορώδες όσο και η ικανότητα απορρόφησης, να βελτιωθεί η προσρόφηση όξινων αερίων και να παραταθεί η διάρκεια ζωής του προσροφητικού. Αλκαλικό πλύσιμο έχει αποδειχθεί ότι τροποποιεί τόσο το μέγεθος των πόρων όσο και τον όγκο των πόρων του κλινοπιλόλιθου. Τροποποίηση με ουδέτερες ενώσεις, όπως ο χαλκός, αποδυναμώνει ισχυρές όξινες θέσεις πρόσδεσης και προτάθηκε για να μειωθεί η μη αναστρέψιμη προσρόφηση.

Η μέθοδος και η έκταση της αφυδάτωσης είναι σημαντική στον προσδιορισμό των ιδιοτήτων προσρόφησης και τη δομική σταθερότητα των ενεργοποιημένων ζεολίθων. Η αφυδάτωση και η θερμική επεξεργασία μπορεί να οδηγήσει σε μετακίνηση κατιόντων, επηρεάζοντας, έτσι, τη θέση των κατιόντων και τα ανοίγματα των πόρων. Τόσο η ισορροπία της διεργασίας προσρόφησης-εκρόφησης όσο και οι κινητική της διεργασίας μπορούν να τροποποιηθούν. Οι O' Connor et al. πρότειναν τη δημιουργία μιας "νανο-βαλβίδας ελεγχόμενης ενυδάτωσης" στον κλινοπιλόλιθο, χρησιμοποιώντας μια συστηματική διαδικασία αφυδάτωσης, για να αναγκάσει τα κατιόντα να μετακινηθούν σε προκαθορισμένες θέσεις. Ο ειδικά αφυδατωμένος ζεόλιθος έχει βελτιωμένη κινητική εκλεκτικότητα για τον διαχωρισμό του  $N_2$  από το  $CH_4$ . Οι Arcoya et al. έχουν συσχετίσει την απόδοση του χρωματογραφικού διαχωρισμού  $O_2/N_2$  του κλινοπιλόλιθου με τη θερμοκρασία ενεργοποίησης.

Η μηχανική των πόρων είναι ένας δημοφιλής όρος που αποδίδεται σε μεθόδους τροποποίησης των ζεολίθων, προκειμένου να ελεγχθούν οι κινητικές ιδιότητες διαχωρισμού του προσροφητή. Ωστόσο, αυτές οι μέθοδοι μπορούν να μεταβάλλουν τα χαρακτηριστικά της ισορροπίας προσρόφησης. Η προσαρμογή μπορεί να εκτιμηθεί, ποιοτικά, από τη γεωμετρία του καναλιού, την κινητική του ανοίγματος πόρου και το συνολικό όγκο των πόρων του ζεολίθου. Οι δομικές διαφορές που προκύπτουν από την αναλογία Si/Al ή από τη μέθοδο της αφυδάτωσης και της ανταλλαγής κατιόντων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αποκλείσουν κάποια μέρη από τη δομή του ζεολίθου, να εμποδίσουν τη διάχυση, να μεταβάλλουν τον όγκο των πόρων και να αλλάξουν την ισορροπία της προσροφητικής ικανότητας του υλικού. Ο τύπος και η θέση των κατιόντων, το μέγεθος, η πυκνότητα φορτίου, καθώς και ο βαθμός στον οποίο είναι εκτεθειμένα στον προσροφητή τα προς διαχωρισμό μέρη, αποτελούν παραμέτρους που ασκούν μια ισχυρή επίδραση τόσο στην ικανότητα προσρόφησης όσο και την εκλεκτικότητα του ζεολίθου. Σαφώς, οι χημικές ή/και μηχανικές τροποποιήσεις και οι προκύπτουσες δομικές αλλαγές

επεκτείνουν σημαντικά τις δυνατότητες διαχωρισμού των αερίων από τους φυσικούς ζεολίθους. [22]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΖΕΟΛΙΘΟΙ

#### 5.1.1 ΠΕΡΙΟΧΕΣ – ΔΟΜΗ - ΧΡΗΣΕΙΣ

Ένα από τα πλέον πολύτιμα φυσικά προϊόντα με αρκετές ευεργετικές για τον ανθρώπινο οργανισμό ιδιότητες υπάρχει στην Ελλάδα και στην ευρύτερη περιοχή της Θράκης. Ο λόγος για τον ζεόλιθο, ο οποίος αναφέρεται να έχει μια κρυσταλλική δομή τέτοια η οποία του προσδίδει αρκετά ευεργετικές ιδιότητες που έχουν κυρίως να κάνουν με την φυσιολογία του σώματός μας αλλά και με τις μεταβολικές διαδικασίες του οργανισμού μας

Ο Ζεόλιθος είναι ένα φυσικό ένυδρο αργιλοπυριτικό υλικό με προικισμένες ιδιότητες από πλευράς χημειοσύνθεσης στοιχείων όσο και ικανότητας ιοντοανταλλαγής, δηλαδή ικανότητας να δεσμεύει άλλα στοιχεία και ακόμη ολόκληρες ενώσεις. Η δυνατότητα δέσμευσης ουσιών ανέρχεται έως τριάντα (30) τις εκατό του βάρους του. Στην πραγματικότητα αυτό συμβαίνει επειδή , είναι ένα από τα λίγα αρνητικά φορτισμένα ορυκτα στη φύση. Ακόμη είναι αρκετά σταθερό θερμικά έως τους 600°C.

Ο κλινοπτιλόλιθος, ένυδρο, αργιλοπυριτικό, ορυκτό με κρυσταλλική, μικροπορώδη δομή, αποτελεί μορφή φυσικού ζεόλιθου που βρίσκεται σε αφθονία. Προκαλεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της δυνατότητάς του να χρησιμοποιηθεί σε ποικίλες αγροτικές, περιβαλλοντικές, και βιομηχανικές εφαρμογές.



Η δομική μονάδα των ζεόλιθων είναι ένα περιοδικό πλέγμα ατόμων πυριτίου που περιβάλλονται από τέσσερα άτομα οξυγόνου έτσι ώστε να σχηματίζονται τετράεδρα όπως στην καθαρή μορφή του διοξειδίου του πυριτίου, τον χαλαζία. Η διαφορά είναι ότι στους ζεόλιθους μερικά άτομα πυριτίου έχουν αντικατασταθεί από άτομα αλουμινίου, τα οποία έχουν ένα ηλεκτρόνιο λιγότερο από το πυρίτιο. Για να διατηρηθεί λοιπόν η δομή των τετραέδρων χρειάζεται ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο. Το ηλεκτρόνιο αυτό το συνεισφέρει ένα άτομο νατρίου, το οποίο έτσι καθίσταται θετικά φορτισμένο και «εγκαθίσταται» μέσα στο αρχικό πλέγμα. Τα παραλλαγμένα έτσι τετράεδρα των ζεόλιθων διευθετούνται με ποικίλους τρόπους σε κυκλικές διατάξεις σχηματίζοντας κοιλότητες (πόρους) σε μια ποικιλία διαμέτρων και γεωμετρίας. Στις κοιλότητες αυτές παγιδεύονται ένα ή περισσότερα μόρια νερού, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται ένυδρα μόρια, όπου το νερό δεν βρίσκεται σε συγκεκριμένη αναλογία. Λόγω της πορώδους δομής τους οι ζεόλιθοι μοιάζουν με σφουγγάρια αλλά έχουν μηχανική αντοχή και σκληρότητα ανόργανων υλικών. Θα έλεγε κανείς ότι μοιάζουν με ελαφρόπετρα, μόνο που οι κοιλότητες του ζεόλιθου είναι χιλιάδες φορές μικρότερες από τις κοιλότητες της ελαφρόπετρας.

Οι ζεόλιθοι αποκαλούνται και «μοριακά κόσκινα» επειδή μέσω αυτών μπορούμε να «κοσκινίσουμε ανάποδα» ένα μείγμα μορίων: τα μικρότερα μόρια συγκρατούνται στις κοιλότητες των ζεόλιθων, ενώ τα μεγαλύτερα διέρχονται ελεύθερα. Έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως αφυγραντικά μέσα για την απομάκρυνση της υγρασίας π.χ. από το φυσικό αέριο. Επίσης συγκρατούν διάφορες αέριες ουσίες από βιομηχανικά απόβλητα δρώντας σαν αποσμητικά φίλτρα. Επειδή



μάλιστα είναι τελείως αβλαβείς, προστίθενται σε ζωοτροφές για να δεσμεύουν τοξικές ουσίες μικρής μοριακής μάζας. Οι ζεόλιθοι διατηρούν την ικανότητα δέσμευσης μικρών μορίων ακόμη και μέσα στο νερό. Γι' αυτό τοποθετούνται στα ενυδρεία για να συγκρατούν την αμμωνία που παράγεται από τον μεταβολισμό των ψαριών. Η ευκολία εισόδου ουσιών συνοδεύεται και από σχετική ευκολία εξόδου, με θέρμανση ή μεταβολή της πίεσης, οπότε οι ζεόλιθοι «αδειάζουν» και μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν. Ο ζεόλιθος με τις καλύτερες ιδιότητες είναι ο *κλινοπτιλόλιθος* ή *ευλανδίτης*, που δεσμεύει βακτήρια, μύκητες, αέρια, ανόργανες, οργανικές και οργανομεταλλικές ενώσεις και ρυθμίζει προς το ουδέτερο τα όξινα και αλκαλικά εδάφη. Στην Ελλάδα υπάρχει κλινοπτιλόλιθος πολύ καλής ποιότητας και σε μεγάλες ποσότητες στον Νομό Εβρου.

Οι εφαρμογές των ζεόλιθων στηρίζονται στην ιδιότητά τους να ευνοούν ορισμένες χημικές αντιδράσεις (δράση που ονομάζεται κατάλυση) και στην ιδιότητά τους να κατακρατούν επιλεκτικά ορισμένα μόρια (δράση που ονομάζεται προσρόφηση). Η κυριότερη χρήση των ζεόλιθων είναι στη βιομηχανία των καυσίμων και των απορρυπαντικών. Στη βιομηχανία των καυσίμων εκμεταλλευόμαστε τις καταλυτικές ιδιότητες των ζεόλιθων για να παρασκευάσουμε βενζίνη από ορυκτέλαια, με μια διαδικασία που ονομάζεται *cracking*, καθώς και για να παρασκευάσουμε βενζίνη υψηλού βαθμού οκτανίου από βενζίνη χαμηλού βαθμού οκτανίου. Στη βιομηχανία των απορρυπαντικών, όπου καταναλίσκονται και οι μεγαλύτερες ποσότητες ζεόλιθων, εκμεταλλευόμαστε την ιδιότητά τους να προσροφούν ιόντα ασβεστίου αποδίδοντας ιόντα νατρίου, με αποτέλεσμα να αποσκληρύνεται το νερό του πλυσίματος. Παλαιότερα τον ρόλο αυτόν έπαιζαν τα φωσφορικά άλατα, τα οποία όμως στη συνέχεια κατέληγαν στη θάλασσα ρυπαίνοντας το περιβάλλον, καθώς δημιουργούσαν συνθήκες ευτροφισμού, δηλαδή υπέρμετρης ανάπτυξης μικροσκοπικών φυτικών οργανισμών λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του νερού σε θρεπτικά συστατικά. Οι ζεόλιθοι δεν δημιουργούν τέτοιου είδους προβλήματα.

Άλλες χρήσεις των ζεόλιθων είναι στην κατασκευή καταλυτών αυτοκινήτων, όπου συντελούν στην κατακράτηση και εξουδετέρωση του μονοξειδίου του αζώτου (NO), και στην παραγωγή οξυγόνου για ιατρική χρήση μέσω της επιλεκτικής προσρόφησης του αζώτου της ατμόσφαιρας. Τέλος, έχουν παρασκευαστεί συνθετικά ζεόλιθοι με εξειδικευμένες ιδιότητες, όπως π.χ. ένας τεχνητός ζεόλιθος με μορφή

μεμβράνης, ο οποίος «παγιδεύει» το διοξείδιο του άνθρακα από τα καυσαέρια θερμικών μονάδων παραγωγής ενέργειας. Με αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται η έκλυση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα και η συνεπαγόμενη ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου.

Στην Ελλάδα και ιδιαίτερα στην περιοχή της Θράκης υπάρχουν κοιτάσματα από το ζεόλιθο κλινοπτιλολίτη, του οποίου η καθαρότητα εγγίζει το 95%. Ο ζεόλιθος αυτός από πλευράς ποιότητας σε επίπεδο κόσμου βρίσκεται στην κορυφή. Ακόμα η περιοχή των κοιτασμάτων στα Πετρωτά Έβρου είναι προσπελάσιμη και η εξόρυξή του εύκολη και με πολύ μικρές επιπτώσεις στο φυσικό περιβάλλον. Ο ελληνικός κλινοπτιλολίτης περιέχει μέχρι 68.62% SiO<sub>2</sub>, 11.80% AlO<sub>3</sub>, 2.14 % CaO, 2.92% K<sub>2</sub>O, 1.13% Na<sub>2</sub>O, 0.75% MgO, 0.07% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και άλλα ιχνοστοιχεία. Ο Ζεόλιθος αυτός αποτελείται από 89% τύπου Κλινοπτιλολίτη-εουλανδίτη, 3% μαρμαρυγία και αργιλικά ορυκτά, 4% άστριους, 2% χαλαζία και 2% χριστοβαλίτη. Η δεσμευτική του ικανότητα είναι 196 meq/100 g (χιλιοστοϊσοδύναμα ανά 100 γραμμάρια).

Τα διαφορετικά είδη ζεόλιθων κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τη διάταξη (τοπολογία) του κρυσταλλικού πλέγματος. Έως τώρα, έχουν αναγνωρισθεί βάσει του κρυσταλλικού τους πλέγματος από την Επιτροπή Δομής του Διεθνούς Οργανισμού Ζεόλιθου (Structure Commission of the International Zeolite Association), 191 διαφορετικοί τύποι ζεόλιθων (Kulprathipanja, 2010). Βασικό χαρακτηριστικό των ζεόλιθων αποτελεί το ενεργό πλάτος των καναλιών το οποίο καθορίζει την προσβασιμότητα των εισερχόμενων κατιόντων σε αυτά. Τα κανάλια των ζεόλιθων σχηματίζονται από διαφορετικούς συνδυασμούς συνδεόμενων τετραέδρων. Τα κανάλια τα οποία είναι σχετικά πλατιά στα στενότερα σημεία μπορούν να δεχθούν μεγαλύτερα κατιόντα στη δομή τους (Deer et al., 1992). Οι θέσεις, το μέγεθος και ο αριθμός των κατιόντων που μπορούν να εναλλαχθούν πρέπει να συνυπολογιστούν, αφού μπορεί να αποτελέσουν εμπόδιο στην είσοδο των ιόντων στα κανάλια του ζεόλιθου, καθώς μπορεί να αλλάξουν τις διαστάσεις τους. Διαφορετικές ιοντικές μορφές του ίδιου ζεόλιθου μπορεί να παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά λόγω των διαφορετικών εναλλάξιμων κατιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος (Barrer, 1987). Ο ζεόλιθος έχει διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές και χρησιμοποιείται ευρέως στην επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων λόγω της υψηλής ιοντοεναλλακτικής και προσροφητικής του ικανότητας.

Οι φυσικοί ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη βιομηχανία των υδρογονανθράκων. Συγκεκριμένα μπορούν να βρουν πρακτική εφαρμογή ως καταλύτες στη διύλιση του πετρελαίου και στην παραγωγή καυσίμου με μεγάλη περιεκτικότητα σε οκτάνια. Πολύ ενδιαφέρον παρουσιάζουν επίσης για τον καθαρισμό των πετροχημικών αγωγών, για την παραγωγή και την εξυγίανση του φυσικού αερίου και την απομάκρυνση από αυτό του υδραργύρου, για τον διαχωρισμό των αερίων ενώσεων του διοξειδίου του άνθρακα, του διοξειδίου του θείου, του μεθανίου και του προπανίου- αιθυλενίου, για την αποθείωση και απομάκρυνση των μερκαπτανών από τα έλαια, την κηροζίνη και τα άλλα κλάσματα απόσταξης του πετρελαίου και για την ξήρανση αλκοολών και μιγμάτων υδρογονανθράκων. Ύστερα από πολύχρονες μελέτες είναι πια ξεκαθαρισμένη η σημασία των ζεόλιθων για την προστασία του περιβάλλοντος. Πράγματι τα φυσικά αυτά ορυκτά χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της ποιότητας του πόσιμου νερού και για την απορρύπανση και απομόλυνση διαφόρων αποβλήτων. Είναι χαρακτηριστική η περίπτωση απαλλαγής του νερού από το εξασθενές χρώμιο και το αρσενικό, αφαίρεσης των ραδιενεργών ισοτόπων από τα ραδιενεργά απόβλητα και απομάκρυνσης των βαριών μετάλλων και των ραδιενεργών νουκλεοτιδίων από το έδαφος. Με τους Ζεόλιθους υποβοηθείται η ανάπτυξη των υδρόβιων οργανισμών και η δέσμευση και η απομάκρυνση των κυανοφυκών. Η παρουσία των ζεόλιθων στις λίμνες και σε άλλους υδάτινους όγκους εξισορροπεί την οξύτητα, εμπλουτίζει με οξυγόνο, περιορίζει τα βακτήρια και βελτιώνει την ποσοτική και ποιοτική σύσταση της βιοκοινότητας. Δεν είναι αμελητέα και η συμβολή των ζεόλιθων στην απορρύπανση των εδαφών και των χρησιμοποιημένων νερών στις βιομηχανικές περιοχές και την απόδοσή τους στη γεωργία [23].

## **5.2 ΜΕΛΕΤΗ ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ CO<sub>2</sub> ΑΠΟ ΦΥΣΙΚΟ ΖΕΟΛΙΘΟ**

### **5.2.1 Προσροφητικά μέσα για τον προκαθαρισμό του αέρα σε διαχωρισμό αέρα**

Η τροφοδοσία του αέρα στις μονάδες διαχωρισμού αέρα όπως οι κρυογονικές στήλες απόσταξης πρέπει να είναι προκαθαρισμένη, εξαιτίας των επίπεδων συγκέντρωσης αερομεταφερόμενων προσμίξεων όπως ο υδρατμός, το CO<sub>2</sub>, και οι ελαφροί υδρογονάνθρακες πρέπει να μειωθούν κάτω από τα επιτρεπτά όρια. Αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται συνήθως με τη χρησιμοποίηση των προσροφητικών

μεθόδων όπως η προσρόφηση εναλλασσόμενης πίεσης (PSA) ή η προσρόφηση εναλλασσόμενης θερμοκρασίας (TSA). Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εξέτασης των χαρακτηριστικών προσρόφησης δύο συμβατικών μικροπορώδων προσροφητικών, δηλαδή των μοριακών κοσκίνων ζεόλιθου 13X, και του ενεργοποιημένου  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , δηλαδή φυσικό zeolite (clinoptilolite), και τις ιονικές ανταλλαγμένες μορφές  $\text{K}^+$  και  $\text{Ca}^+$ .

Το οξυγόνο και το άζωτο παράγονται από τον ατμοσφαιρικό αέρα με χρήση δύο μεθόδων ανάλογα με τον όγκο της παραγωγής. Για την υψηλή παραγωγή (περισσότεροι από 200 τόνοι/ημέρα), η κρυογονική απόσταξη του υγροποιημένου αέρα χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο, ενώ για χαμηλός έως μέσο όγκο παραγωγής, ο διαχωρισμός αέρα με μεθόδους όπως η προσρόφηση (PSA) χρησιμοποιείται ως πιο οικονομική εναλλασσόμενη πίεσης βρίσκεται για να είναι πιο οικονομικός (Yang,1997). Είναι ευρέως γνωστό ότι ο ατμοσφαιρικός αέρας περιέχει μέχρι 3% υδρατμούς, και περίπου 350 ppm διοξειδίου του άνθρακα. Επίσης οι ελαφριοί υδρογονάνθρακες όπως το μεθάνιο, το αιθάνιο, το αιθυλένιο και η ασετυλίνη υπάρχουν σε ίχνη (μέχρι μερικά ppm), ειδικά εάν η μονάδα διαχωρισμού αέρα (ASU) βρίσκεται κοντά σε μια άλλη εγκατάσταση παρασκευής χημικών ή ένα διύλιστήριο. Δεδομένου ότι τα σημεία υγροποίησης  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CO}_2$  είναι αρκετά παραπάνω από τις κρυογονικές θερμοκρασίες υγροποιημένου αέρα, υπάρχει μια ευδιάκριτη δυνατότητα των στηλών απόσταξης εάν ο αέρας παρέχεται στην κρυογονική μονάδα απόσταξης με την ακατέργαστη μορφή του.

Σε περίπτωση μη-κρυογονικών διαδικασιών όπως η προσρόφηση εναλλασσόμενης πίεσης (PSA), οι προσμίξεις όπως ο υδρατμός και το διοξείδιο του άνθρακα βρίσκονται να προσροφούνται έντονα, και ως ένα ορισμένο βαθμό, μην αντιστρέψα στα προσροφητικά που χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό του αέρα. Αυτό δραστηρικά επιδρά στην ικανότητα προσρόφησης καθώς επίσης και στην επιλεκτικότητα του προσροφητικού για το διαχωρισμό του αέρα. Εκτός αυτού, αυτές οι προσμίξεις έχουν χαρακτηριστικά υψηλές θερμοότητες προσρόφησης στα προσροφητικά προκαλώντας μεγάλες αποκλίσεις θερμοκρασίας στα βήματα προσρόφησης και εκρόφησης.

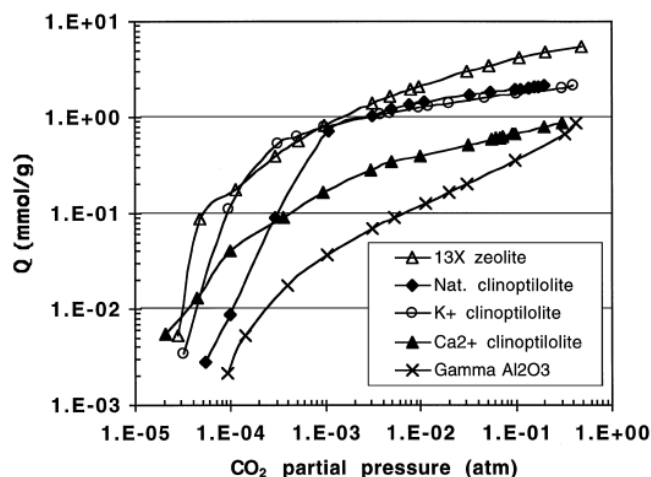
Προκειμένου να αποτραπούν τέτοιες δυσλειτουργίες στις μονάδες διαχωρισμού αέρα (ASU), είναι κρίσιμη η επεξεργασία εκ των προτέρων του αέρα τροφοδοσίας και η μείωση της περιεκτικότητας σε προσμίξεις σε επιτρεπτά επίπεδα. Η λειτουργία για να μειώσει τη συγκέντρωση των προσμίξεων όπως υδρατμοί,

διοξειδίο του άνθρακα και οι υδρογονάνθρακες από τον αέρα τροφοδοσίας των διεργασιών όπως ο διαχωρισμός αέρα στα απαιτούμενα ανεκτά όρια καλείται συνήθως ως προκαθαρισμός αέρα. Διάφορες διαδικασίες έχουν χρησιμοποιηθεί στον προκαθαρισμό του αέρα τροφοδοσίας στο παρελθόν. Πρόσφατα, οι προσροφητικές μέθοδοι όπως η προσρόφηση εναλλασσόμενης θερμοκρασίας (TSA) και προσρόφηση εναλλασσόμενης πίεσης (PSA) βρίσκονται να είναι περισσότερο αποδοτικές στον προκαθαρισμό του αέρα. Αυτές οι μέθοδοι χρησιμοποιούν κλίνες μικροπορώδων προσροφητικών υλικών όπως το  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , silicagel, μοριακά κόσκινα ζεολίθου κ.λπ.. Η επιλογή μεταξύ των διεργασιών PSA και TSA εξαρτάται από το μέγεθος των εγκαταστάσεων, της διαθεσιμότητας του αερίου αναγέννησης και της θερμότητας των αποβλήτων. Συνήθως για τις εγκαταστάσεις με μικρές ικανότητες λειτουργίας, το ο καθαρισμός του αέρα μέσω της διεργασίας PSA είναι περισσότερο οικονομικός.

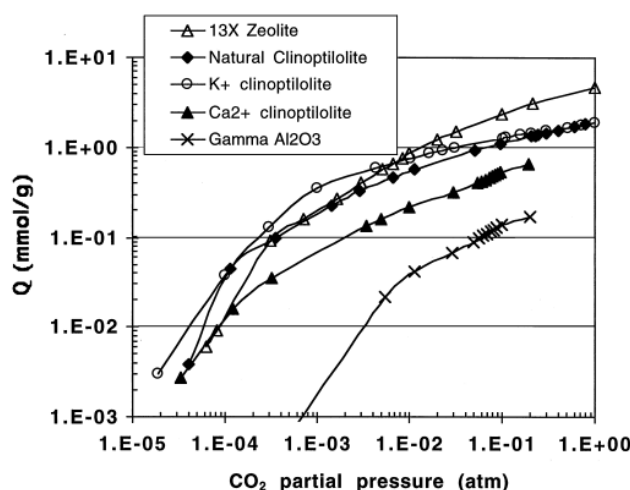
Αυτά τα προσροφητικά που χρησιμοποιούνται στις διαδικασίες PSA/TSA μπορούν να διαμορφωθούν είτε υπό μορφή χωριστών κλινών, μιας κλίνης με στρώματα των δύο προσροφητικών, είτε αυτού που αποτελείται από ένα μίγμα των δύο προσροφητικών. οι περισσότερες διεργασίες προκαθαρισμού αέρα προτιμούν μια διαμόρφωση κλινών σε στρώσεις, που αποτελείται από μια σύνθεση ενός ασθενούς προσροφητικού και ενός ασθενούς ισχυρού προσροφητικού προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες διαφυγής και να περιοριστούν οι αποκλίσεις θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της εναλλασσόμενης πίεσης στο ελάχιστο. Εκτός από τους συνθετικούς ζεολίθους, υπάρχει μια ποικιλία φυσικών ζεολίθων, όπως ο κλινοπτιλόλιθος, οι οποίοι επίσης έχουν αποδειχθεί να έχουν άριστη δυνατότητα διαχωρισμού αερίων και καθαρισμού (Ackley, Giese & Yang, 1992). Με την εκτέλεση της ιοντοεναλλαγής του κλινοπτιλόλιθου, παραδείγματος χάριν, οι Ackley και Yang (1991a, β) έχουν παρατηρήσει ότι τα χαρακτηριστικά προσρόφησης των φυσικών ζεολίθων μπορούν να προσαρμοστούν για να ταιριάξουν σε μια συγκεκριμένη εφαρμογή διαχωρισμού αερίου. Οι Bulow, Dao και Fitch (1996) έχουν υποστηρίξει ότι ο φυσικός κλινοπτιλόλιθος και τα ιοντοεναλλαγμένα παράγωγά του, όπως ο  $\text{Ca}^{2+}$  - κλινοπτιλόλιθος ειδικότερα, είναι κατάλληλα προσροφητικά για μια διεργασία PSA/TSA για τη δέσμευση του  $\text{CO}_2$  ως τμήμα της διαδικασίας προκαθαρισμού. Επίσης οι πρόσφατες μελέτες προσρόφησης για τον κλινοπτιλόλιθο έχουν δείξει ότι η δυνατότητα του ως προσροφητικό υλικό για την αφαίρεση των υδρατμών (Czepirski & Czepirska, 1992, White & Bussey, 1997, Kasture et Al,

1998), του CO<sub>2</sub> (Huesca, Diaz & Armenta, 1999, Triebe & Tezel, 1995), και των υδρογονανθράκων (Arcoya, Gonzalez, Llabre, Seoane, Seoane & Travieso, 1996, Ackley & Yang, 1991a) είναι ενθαρρυντική. Ως εκ τούτου, θα ήταν ενδιαφέρον να μελετηθεί η ικανότητα των φυσικών καθώς επίσης και των ιοντοεναλλαγμένων μορφών clinoptilolite για την αφαίρεση των προσμίξεων του αέρα.

Το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) εμφανίζεται σε εύρος 300 – 400 ppm στον ατμοσφαιρικό αέρα. Οι τυπικές απαιτήσεις για προκαθαρισμένο αέρα είναι κάτω από 1,0 ppm για το CO<sub>2</sub>. Στα σχήματα 5.2 και 5.3 παρουσιάζονται οι ισόθερμοι του CO<sub>2</sub> σε διάφορα προσροφητικά υλικά στους 295 και 343 K, αντίστοιχα. Είναι προφανές από τα σχήματα ότι το καλύτερο προσροφητικό για την δέσμευση του CO<sub>2</sub>, ειδικά στις χαμηλές μερικές πιέσεις, είναι ο ζεόλιθος 13X ενώ το υλικό γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είχε τη χαμηλότερη ικανότητα προσρόφησης μεταξύ των εξεταζόμενων προσροφητικών. Οι ικανότητες προσρόφησης του CO<sub>2</sub> παρατηρήθηκαν με την ακόλουθη σειρά: 13X > K<sup>+</sup>-κλινοπτιλόλιθος > φυσικός κλινοπτιλόλιθος > Ca<sup>2+</sup>-κλινοπτιλόλιθος > γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Αυτό το συμπέρασμα είναι σύμφωνο και με το γεγονός ότι στις βιομηχανικές διεργασίες χρησιμοποιείται συχνά ζεόλιθος όπως ο 13X για να αφαιρέσει τις προσμίξεις του CO<sub>2</sub> κατά τη διάρκεια του προκαθαρισμού του αέρα σε αντιδιαστολή με το γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, όπως είναι προφανές από τη βιβλιογραφία. Η υψηλή ικανότητα προσρόφησης και η απότομη κλίση της ισόθερμου του CO<sub>2</sub> στο ζεόλιθο 13X τον καθιστούν το καταλληλότερο προσροφητικό που χρησιμοποιείται σε μια διεργασία TSA. Η χαμηλότερη κλίση της ισόθερμου του γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> οδηγεί στη χρήση του σε μια διεργασία PSA λόγω της μεγαλύτερης αναγεννησιμότητάς του από την εναλλασσόμενη πίεση. Πρέπει να διαπιστωθεί ότι αν και ο Ca<sup>2+</sup>-κλινοπτιλόλιθος έχει τη χαμηλότερη ικανότητα προσρόφησης του CO<sub>2</sub> στο εύρος υψηλών πιέσεων, έχει τα καλά χαρακτηριστικά προσρόφησης στο εύρος χαμηλών πιέσεων, η οποία θα τον έκανε έναν ιδανικό υποψήφιο για τη σάρωση των ιχνών του CO<sub>2</sub> στο τελικό προϊόν της κλίνης PSA. Αυτό το αποτέλεσμα συνάδει με αυτό που παρατηρείται από τους Bulow et al (1996).



Σχήμα 5.2 Ισόθερμη προσρόφησης του CO<sub>2</sub> στα προσροφητικά υλικά κάτω σε μελέτη στους 295 K.



Σχήμα 5.3 Ισόθερμη προσρόφησης του CO<sub>2</sub> στα προσροφητικά υλικά κάτω σε μελέτη στους 343 K.

Η μελέτη των ισόθερμων προσρόφησης δείχνει ότι οι ζεόλιθοι 13X και ο K<sup>+</sup> clinoptilolite είναι τα ιδανικά προσροφητικά υλικά για την αφαίρεση του CO<sub>2</sub> ενώ το υλικό γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είχε τη λιγότερη ικανότητα προσρόφησης[23].

### 5.2.2 Βελτίωση στην επιλεκτικότητα H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, των μεμβρανών φυσικού κλινοπτιλόλιθου, με τροποποίηση εναλλαγής κατιόντων

Οι σχετικά συμπαγείς μεμβράνες κλινοπτιλόλιθου που αναφέρθηκαν παραπάνω στην εργασία ήταν χημικά τροποποιημένες από την εναλλαγή κατιόντων με τα μέταλλα της ομάδας ΙΑ (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> και K<sup>+</sup>) και της ομάδας ΙΙΑ (Ca<sup>+2</sup>, Sr<sup>+2</sup> και Ba<sup>+2</sup>). Διαπιστώθηκε ότι η διαπερατότητα του υδρογόνου και του CO<sub>2</sub> μέσω των τροποποιημένων μεμβρανών ήταν πολύ ευαίσθητη στον τύπο, το μέγεθος και το

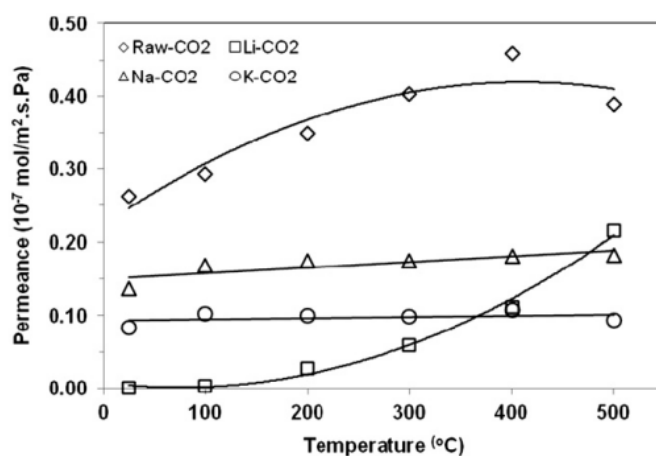
φορτίο των κατιόντων του πρόσθετου πλαισίου. Η διαπερατότητα του υδρογόνου μέσω των μεμβρανών κλινοπτιλόλιθου μειώθηκε όπως το ανταλλαγμένο μέγεθος κατιόντων αυξήθηκε και συσχετίστηκε στην παρεμπόδιση καναλιών από τα εναλλαγμένα κατιόντα. Η διαπερατότητα του CO<sub>2</sub> περισσότερο αφορούσε τις χημικές ιδιότητες των εναλλαγμένων κατιόντων από τα μεγέθη τους. Η ισχυρή εξάρτηση της διαπερατότητας από τη θερμοκρασία του H<sub>2</sub> και του CO<sub>2</sub> που παρατηρούνται με αυτές τις δύο ιοντοεναλλαγμένες μεμβράνες υποδεικνύει ενεργοποιημένη διάχυση του H<sub>2</sub> και του CO<sub>2</sub> μέσω της μεμβράνης. Η υψηλή επιλεκτικότητα H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> για τις ιοντο-εναλλαγμένες μεμβράνες με Ca και Li μπορεί να οφείλεται κυρίως στην συγκάλυψη της προσρόφησης του CO<sub>2</sub> και τις αλλαγές δομών πλαισίου του κλινοπτιλόλιθου λόγω της υψηλής ιοντικής δυναμότητας των πρόσθετων κατιόντων πλαισίου (Ca και Li) κατά τη διάρκεια της θερμικής διεργασίας αφυδάτωσης.

Τα διαφορετικά κατιόντα έχουν τις προνομιακές θέσεις τους στο πλαίσιο καναλιών του κλινοπτιλόλιθου και μερικές βρίσκονται κοντά στις ενάρξεις των πόρων/ καναλιών που έχουν την ισχυρότερη επίδραση στην αλλαγή του αποτελεσματικού μεγέθους πόρων. Είναι επομένως δυνατό να επηρεαστεί η απόδοση της διεργασίας διαχωρισμού μιας μεμβράνης κλινοπτιλόλιθου με την αλλαγή της ισορροπίας των κατιόντων στο ζεόλιθο. Είναι προφανές ότι η παρεμπόδιση των καναλιών είναι ουσιαστική για έναν επιτυχή διαχωρισμό μεμβρανών βασισμένο στη διεργασία του μοριακού κοσκίνου. Οι εναλλαγές κατιόντων αλλάζουν επίσης την πιθανή ενέργεια της επιφάνειας πόρων των υλικών ζεολίθου, και επομένως αλλάζουν την αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων διάχυσης και της επιφάνειας πόρων.

Στο σχήμα 5.3 παρουσιάζεται η διαπερατότητα του CO<sub>2</sub> μέσω των μονοσθενών ιοντοεναλλαγμένων μεμβρανών κλινοπτιλόλιθου. Οι ευδιάκριτες διαφορές στη συμπεριφορά διείσδυσης του H<sub>2</sub> και του CO<sub>2</sub> παρατηρήθηκαν μεταξύ των διαφορετικών μονοσθενών ιοντο-εναλλαγμένων μεμβρανών κλινοπτιλόλιθου. Η διαπερατότητα του CO<sub>2</sub> μειώθηκε με τα εναλλαγμένα κατιόντα με τη σειρά  $Ca > Na > K$ . Πρέπει να σημειωθεί ότι οι διαπερατότητες των H<sub>2</sub> και του αερίου CO<sub>2</sub> μέσω της ιοντο-εναλλαγμένης μεμβράνης με λίθιο επέδειξαν μια εντελώς διαφορετική θερμοκρασιακή εξάρτηση έναντι των άλλων μονοσθενών κατιόντων της ομάδας IA. Μια ισχυρή εξάρτηση θερμοκρασίας και υψηλές επιλεκτικότητες του λόγου H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> με τιμές 34 και 14 παρατηρήθηκαν με τις ιοντο-εναλλαγμένες μεμβράνες στις θερμοκρασίες 300°C και 500°C αντίστοιχα, ενώ οι ακατέργαστες, οι



Na- και οι K- ιοντοεναλλαγμένες μεμβράνες παρουσίασαν την αδύνατη εξάρτηση θερμοκρασίας και χαμηλότερες επιλεκτικότητες  $H_2/CO_2$  στις ίδιες θερμοκρασίες.

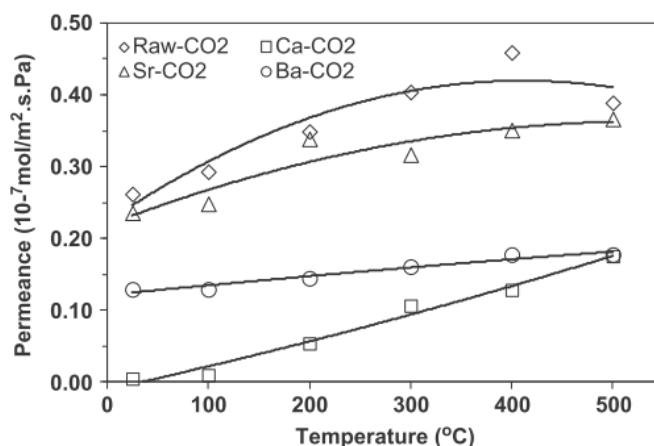


**Σχήμα 5.3** Διαπερατότητα του  $CO_2$  μέσω των ακατέργαστων και μονοσθενών ιοντο-εναλλαγμένων μεμβρανών κλινοπιλόλιθου.

Στο σχήμα 5.4 παρουσιάζεται η διαπερατότητα του  $CO_2$  μέσω των δισθενών ιοντοεναλλαγμένων (Ca, Sr, και Ba). Η διαπερατότητα του  $CO_2$  μέσω των μεμβρανών κλινοπιλόλιθου επηρεάστηκε ήταν από το δισθενές κατιόν, το μέγεθος και τη θέση των κατιόντων στο πλαίσιο. Οι εναλλαγμένες μεμβράνες κλινοπιλόλιθου με Ca παρουσίασαν ευδιάκριτη εξάρτηση θερμοκρασίας για τη διαπερατότητα του  $CO_2$  και υψηλές επιλεκτικότητες του λόγου  $H_2/CO_2$  με τιμές 19 και 15 σε θερμοκρασίες  $300^\circ C$  και  $500^\circ C$ , αντίστοιχα. Με το συσχετισμό του δισθενούς μεγέθους κατιόντων με τη διαπερατότητα του  $CO_2$  παρατηρείται μια παρόμοια τάση όπως στην περίπτωση των μονοσθενών εναλλαγμένων μεμβρανών (σχήμα 5.3. Εντούτοις, υπήρξε μια εξαίρεση από την τάση δεδομένου ότι οι διαπερατότητες του  $CO_2$  για την ασβέστιο-εναλλαγμένη μεμβράνη κλινοπιλόλιθου ήταν χαμηλότερα ακόμη και στους  $500^\circ C$ . Για τις ενεργειακές ευνοϊκές θέσεις, το  $Ca^{2+}$  βρίσκεται κανονικά στα κανάλια Α και β (πχ. M1 ή M1περιοχές) και εξετάζοντας το σχετικό μέγεθός τους έναντι των ανοιγμάτων του καναλιού, τα  $Ca^{2+}$  ιόντα δεν είναι ικανά για μια πλήρους παρεμπόδιση καναλιών όπως τα μεγαλύτερα κατιόντα ( $Sr^{2+}$  και  $Ba^{2+}$ ).

Επομένως, η ισχυρή θερμοκρασιακή εξάρτηση των διαπερατοτήτων των αερίων και της διαπερατότητας του συμπιεσμένου  $CO_2$  φαίνεται να προτείνει μια ισχυρή χημική αλληλεπίδραση μεταξύ των ασβέστιο-εναλλαγμένων περιοχών και του  $CO_2$  με συνέπεια μειωμένη διάχυση του  $CO_2$  μέσω των ασβέστιο-εναλλαγμένων

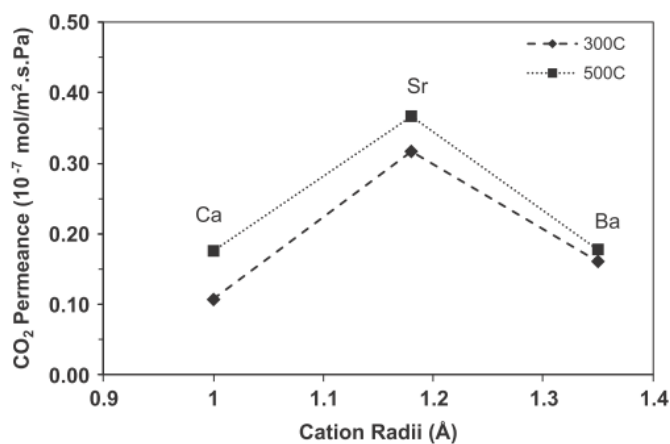
μεμβρανών. Για τις μεμβράνες ζεολίθου, το μέγεθος των καναλιών και η σχέση της επιφάνειας των καναλιών με τα μόρια του αερίου είναι ένας καθοριστικός παράγοντας για την επίτευξη μιας επιθυμητής διαπερατότητας αερίου και ενός επιτυχή διαχωρισμού. Για τις ιοντο-εναλλαγμένες μεμβράνες κλινοπτιλόλιθου με Ba η μείωση της διαπερατότητας του CO<sub>2</sub> δείχνει μια πιθανή παρεμπόδιση καναλιών από τα μεγαλύτερα κατιόντα Ba. Δεδομένου ότι το μέγεθος του κατιόντος Ba<sup>2+</sup> είναι κοντά σε αυτό του K<sup>+</sup>, είναι δυνατό το Ba να είχε επιπτώσεις στο μέγεθος των καναλιών κατά τρόπο παρόμοιο όπως αυτό του K. Τέλος, ιοντο-εναλλαγμένες μεμβράνες κλινοπτιλόλιθου με Sr παρουσιάζουν παρόμοια διαπερατότητα του CO<sub>2</sub> και επιλεκτικότητα H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> στους 300 °C έναντι του ακατέργαστου κλινοπτιλόλιθου.



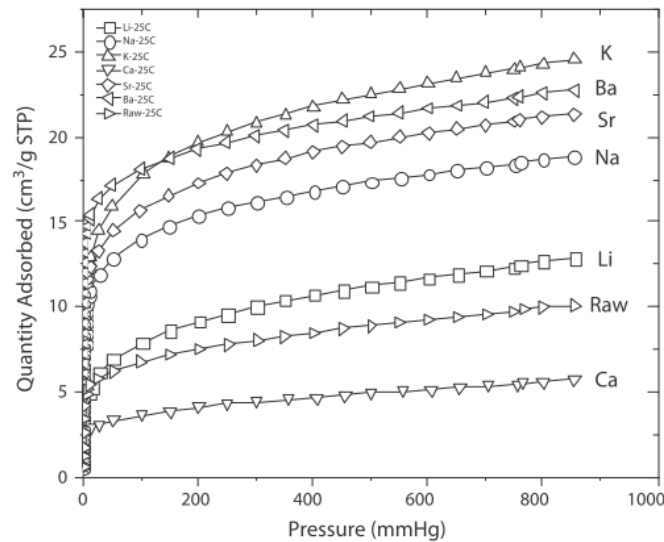
**Σχήμα 5.4** Διαπερατότητα του CO<sub>2</sub> μέσω των ακατέργαστων και δισθενών ιοντοεναλλαγμένων μεμβρανών κλινοπτιλόλιθου.

Προκειμένου να γίνει κατανοητός ο ρόλος της προσρόφησης του CO<sub>2</sub> στη διαπερατότητα/επιλεκτικότητα του CO<sub>2</sub> μέσω των ιοντο-εναλλαγμένων μεμβρανών, γίνεται μελέτη των ισόθερμων του CO<sub>2</sub> στους 25°C και 300°C και για ακατέργαστο και για τα κατιόν-εναλλαγμένα υλικά μεμβρανών (σχήματα 5.6 και 5.7 αντίστοιχα). Η προσρόφηση του CO<sub>2</sub> αυξάνεται με τα αυξανόμενα μεγέθη κατιόντων και στις χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες εκτός από το ακατέργαστο υλικό μεμβράνης. Οι ιοντο-εναλλαγμένες μορφές του κλινοπτιλόλιθου με Li και Ca παρουσιάζουν μια ευδιάκριτα χαμηλή προσρόφηση του CO<sub>2</sub>. Αυτές οι ισόθερμοι του CO<sub>2</sub> φάνηκαν να μην ευνοούν τον προτεινόμενο μηχανισμό της περιορισμένης διάχυσης του CO<sub>2</sub> λόγω των ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του CO<sub>2</sub> και των συμπαγών κατιόντων λιθίου και ασβεστίου. Φαίνεται ότι η θεωρία των αλληλεπιδράσεων μόνο μεταξύ του CO<sub>2</sub>

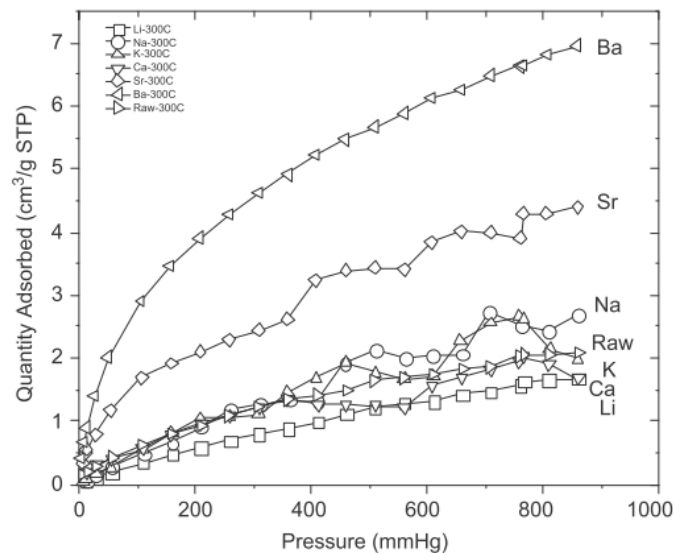
και των εναλλαγμένων κατιόντων δεν μπορεί να εξηγήσει την υψηλή επιλεκτικότητα  $H_2/CO_2$  που παρατηρείται για τις ιοντο-εναλλαγμένες μεμβράνες λιθίου και ασβεστίου. Οι Doebelin και Atmbruster μελέτησαν τη διαδικασία αφυδάτωσης των ιοντο-εναλλαγμένων κλινοπιλόλιθων και ανέφεραν ότι η αλλαγή δομών πλαισίου του κλινοπιλόλιθου είναι συνάρτηση του φορτίου και του μεγέθους του πρόσθετου πλαισίου κατιόντων κατά τη διάρκεια της αφυδάτωσης σε υψηλή θερμοκρασία. Ο Bish εξέθεσε τα αποτελέσματα της εναλλάξιμης σύνθεσης κατιόντων στη θερμική διαστολή/συστολή του κλινοπιλόλιθου. Η σημαντική μείωση του όγκου των κελιών παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια της αφυδάτωσης υψηλής θερμοκρασίας, και η συστολή και η διαστολή των μονάδων των κελιών στις υψηλές θερμοκρασίες ήταν εξαρτώμενες από το φορτίο και το μέγεθος των κατιόντων. Επομένως, το κελί ή η αλλαγή της διάστασης των καναλιών που προκλήθηκαν από την επεξεργασία υψηλής θερμοκρασίας και τα υψηλά ιοντικά κατιόντα (Li και Ca) μπορεί να ευθύνονται για τη χαμηλή προσρόφηση του  $CO_2$  και τη βελτιωμένη επιλεκτικότητα που παρατηρήθηκε για αυτά τα δύο σημαντικά ιοντο-εναλλαγμένα δείγματα μεμβρανών.



**Σχήμα 5.5** Συσχετισμός της διαπερατότητας του  $CO_2$  με τα δισθενή ιόντα.



Σχήμα 5.6 Ισόθερμοι προσρόφησης του CO<sub>2</sub> στους 25° C για τις ιοντο-εναλλαγμένες μεμβράνες.



Σχήμα 5.7 Ισόθερμοι προσρόφησης του CO<sub>2</sub> στους 300° C για τις ιοντοεναλλαγμένες μεμβράνες.

## Συμπεράσματα

Η διαπερατότητα του H<sub>2</sub> και του CO<sub>2</sub> μέσω των ομάδων ΙΑ και ΙΙΑ ιοντοεναλλαγμένων μεμβρανών κλινοπιτλόλιθου επηρεάστηκε ουσιαστικά από τον τύπο, το μέγεθος και το φορτίο των κατιόντων του πρόσθετος πλαισίου. Η διαπερατότητα του H<sub>2</sub> μέσω των μεμβρανών κλινοπιτλόλιθου συσχετίστηκε, πρώτιστα, με την παρεμπόδιση των καναλιών από τα εναλλαγμένα κατιόντα. Η διαπερατότητα του CO<sub>2</sub> επηρεάστηκε επίσης από τις χημικές ιδιότητες των εναλλαγμένων κατιόντων. Η

υψηλότερη επιλεκτικότητα  $H_2/CO_2$  για τις ιοντο-εναλλαγμένες μεμβράνες ασβεστίου και λιθίου μπορούν να αποδοθούν στην καταστολή της προσρόφησης του  $CO_2$  και τις αλλαγές δομών πλαισίου κλινοπτιλόλιθου λόγω της υψηλής ιοντικής δυνατότητας των πρόσθετων κατιόντων πλαισίου (Li και Ca) κατά τη διάρκεια της διαδικασίας θερμικής αφυδάτωσης [24].

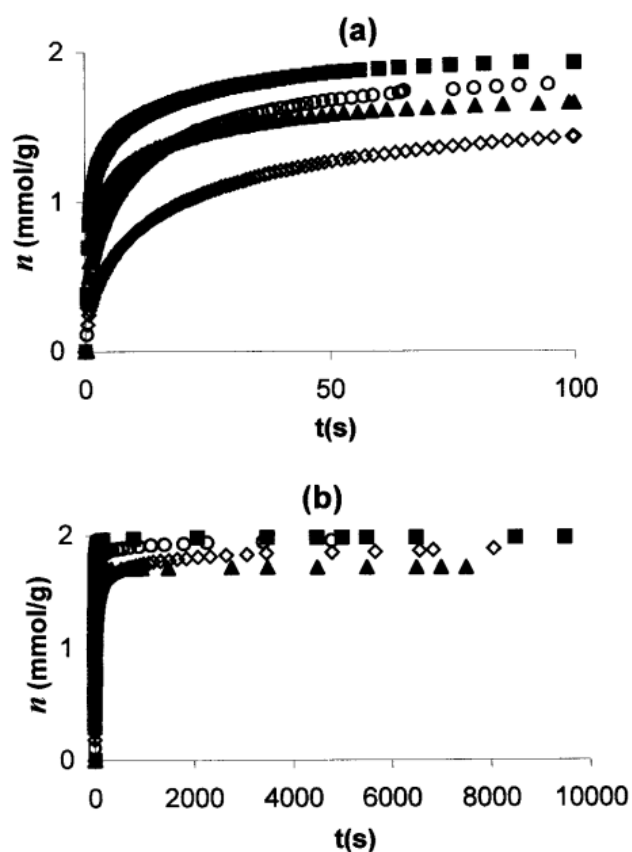
### **5.2.3 Κινητική της προσρόφησης των $CO_2$ , $O_2$ , $N_2$ και $CH_4$ στον κλινοπτιλόλιθο που έχει υποστεί εναλλαγή κατιόντων**

Οι ζεόλιθοι είναι πορώδη, κρυστάλλινα, ενυδατωμένα aluminosilicates των κατιόντων αλκαλίων και αλκαλικών γαιών που έχουν μια τρισδιάστατη δομή. Το πλαίσιο τους αποτελείται από μια συνάθροιση των τετραεδρικών δομών  $SiO_4$  και  $AlO_4$  που ενώνονται μαζί σε διάφορες δομές μέσω των κοινών ατόμων οξυγόνου για να διαμορφώσουν μια ανοικτή δομή κρυστάλλου που περιέχει τους πόρους των μοριακών διαστάσεων στις οποίες τα μόρια φιλοξενούμενων μπορούν να διαπεράσουν. Το αρνητικό φορτίο που δημιουργείται από την αντικατάσταση του τετραεδρικού  $SiO_4$  με το τετραεδρικό  $AlO_4$  ισορροπείται από τα εναλλάξιμα κατιόντα (π.χ.,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ), τα οποία βρίσκονται στα μεγάλες δομικά κανάλια και τις κοιλότητες σε όλη τη δομή. Αυτά τα κατιόντα διαδραματίζουν έναν πολύ σημαντικό ρόλο στον καθορισμό των ιδιοτήτων προσρόφησης και αέριο-διαχωρισμού των ζεόλιθων. Αυτές οι ιδιότητες εξαρτώνται ιδιαίτερα από το μέγεθος, την πυκνότητα του φορτίου και τη διανομή των κατιόντων στην πορώδη δομή. Οι συνθετικοί ζεόλιθοι κατασκευάζονται σε μεγάλη κλίμακα για βιομηχανική χρήση, αλλά οι φυσικοί ζεόλιθοι δεν έχουν βρεί ακόμα την εκτενή εφαρμογή ως εμπορικά μοριακά κόσκινα, ακόμα κι αν μερικά, όπως ο κλινοπτιλόλιθος ιδιαίτερα, είναι άφθονα στους ηφαιστιογενείς ιζηματώδεις βράχους.

Ο κλινοπτιλόλιθος έχει εφαρμοστεί στο καθαρισμό αερίων και ραδιενεργών υδάτινων αποβλήτων, το διαχωρισμό αερίου, και την ξήρανση αερίου και οι Minato et Al και οι Galabova et Al μελέτησαν τη δυνατότητα χρήσης των κλινοπτιλόλιθων για τον διαχωρισμό του οξυγόνου από τον αέρα. Ο Mumpton παρατήρησε ότι οι φυσικοί ζεόλιθοι, πρώτιστα ο χαβαζίτη και ο κλινοπτιλόλιθος, έχουν χρησιμοποιηθεί για να καθαρίσουν το φυσικό αέριο από προσμίξεις μεγάλων ποσοτήτων  $CO_2$ ,  $H_2S$  και  $H_2O$ .

Κινητικές προσρόφησης των καθαρών αερίων.

Το σχήμα 5.8 παρουσιάζει τη προσρόφηση του CO<sub>2</sub> και οι δύο για σύντομο ( $t \leq 100$  s) (α) και πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα ( $t \rightarrow \infty$ ) (β) χρόνοι επαφών αέριου-προσροφητικών. Στα σχήματα παρουσιάζεται η χαρακτηριστική επιρροή του τύπου κατιόντων στη προσρόφηση όλων των αερίων, ειδικά για τους σύντομους χρόνους επαφών. Για να αξιολογηθεί η επίδραση της ιοντοεναλλαγής, η προσρόφηση από το μη επεξεργασμένο δείγμα (Cp) συμπεριλαμβάνεται επίσης σε αυτούς τους αριθμούς. Στην αρχική περιοχή λήψης ( $t \leq 100$  s), το ποσοστό προσρόφησης μειώνεται με την ακόλουθη σειρά Ca - Cp > K - Cp > Cp > Na - Cp. Για τα δείγματα Cp και K - Cp, οι καμπύλες προσρόφησης του O<sub>2</sub> και του CO<sub>2</sub> ήταν πολύ παρόμοιες. Στην ισορροπία, εντούτοις, η προσρόφηση των αερίων συμπεριφέρεται ως εξής για το CO<sub>2</sub>: Ca - Cp  $\approx$  Cp  $\approx$  Na - Cp > K - Cp.



Σχήμα 5.8 Προσρόφηση του CO<sub>2</sub> ■Ca - Cp, ● Cp, ▲ K - Cp, ◇Na - Cp.

Το ποσοστό προσρόφησης αυτών των αερίων στην αρχική περιοχή λήψης ( $t < 100s$ ) σε όλα τα δείγματα, και για το Ca-Na - Cr δείγματα CP για χρόνο  $t \rightarrow \infty$ , μειώνεται με τη σειρά  $CO_2 \gg N_2 > O_2 > CH_4$ . Εντούτοις, η λήψη προσρόφησης για χρόνο  $t \rightarrow \infty$  συμπεριφέρεται με τον ακόλουθο τρόπο για το Ca - Cr:  $CO_2 \gg N_2 \gg CH_4 > O_2$ , και για το K - Cr:  $CO_2 \gg CH_4 > N_2 > O_2$ . Το γεγονός ότι για το Cr και το Na-Cr, τα οποία περιέχουν  $Na^+$  κατιόντα, η προσρόφηση μειώνεται με τη σειρά  $CO_2 \gg N_2 > O_2 > CH_4$  και για μικρούς και για μεγάλους χρόνους επαφών αερίου - προσροφητικών, αυτό υποδεικνύει ότι τα  $Na^+$  τα κατιόντα κατέλαβαν τις θέσεις στη δομή του ζεολίθου που προκάλεσε περιορισμούς στη διάχυση του μεγαλύτερου μορίου  $CH_4$ . Το  $CO_2$  είχε την υψηλότερη έλξη από τις προσροφημένες ουσίες σε όλα τα δείγματα κλινοπιλόλιθου λόγω των ισχυρών αλληλεπιδράσεων ιόντος - τετραεδρικής δομής.

Η εναλλαγή κατιόντων του φυσικού κλινοπιλόλιθου πλούσιας ηφαιστειακής τέφρας (Cr) με υδατικά διαλύματα NaCl, KCl και  $CaCl_2$  επηρέασε ουσιαστικά τις κινητικές προσρόφησης του  $CO_2$ , του  $O_2$ , του  $N_2$  και του  $CH_4$ . Στην αρχική περιοχή λήψης ( $t \leq 100s$ ), το ποσοστό προσρόφησης και των τεσσάρων αερίων στα δείγματα μειώνεται με τη σειρά: Ca - Cr > K - Cr > Cr > Na - Cr. Η προσρόφηση σε όλα τα δείγματα στην αρχική περίοδο ( $t \leq 100s$ ), καθώς επίσης και για το Cr και το Na-Cr στην ισορροπία ( $t \rightarrow \infty$ ), μειώνεται με τη σειρά  $CO_2 \gg N_2 > O_2 > CH_4$ . Για το Ca - Cr και το K - Cr, εντούτοις, η επιλεκτικότητα σε ισορροπία μειώθηκε στις ακολουθίες:  $CO_2 \gg N_2 \approx CH_4 > O_2$  και  $CO_2 \gg CH_4 > N_2 > O_2$ , αντίστοιχα.

Η αργή προσρόφηση του  $CH_4$  οφειλόταν πιθανώς στους περιορισμούς διάχυσης στα κανάλια των ζεολίθων, το οποίο ήταν κυρίως το αποτέλεσμα της παρεμπόδισης καναλιών από τα κατιόντα  $Na^+$ . Η επιρροή αυτής της παρεμπόδισης στο ποσοστό προσρόφησης μειώθηκε με τη μείωση της κινητικής διαμέτρου των μορίων αερίου. Βασισμένη στα αποτελέσματα αυτής της μελέτης, η εναλλαγή κατιόντων του Cr θα μπορούσε ενδεχομένως να προσαρμοστεί για να παραγάγει ένα προσροφητικό για το χωρισμό των μιγμάτων  $N_2/O_2$ ,  $N_2/CH_4$ , και  $CO_2/CH_4$ . Όλα τα δείγματα, συμπεριλαμβανομένου του Cr, μπορούν να εφαρμοστούν στο διαχωρισμό των μιγμάτων του  $CO_2/CH_4$ , αλλά τα δείγματα K-Cr και Ca - Cr θα είναι πιθανώς το αποτελεσματικότερα για το διαχωρισμό των μειγμάτων  $N_2/O_2$  και  $N_2/CH_4$  [26].

#### 5.2.4 Χαβαζίτης που έχει γίνει εναλλαγή κατιόντων αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, για προσρόφηση CO<sub>2</sub>

Σε αυτήν την μελέτη έγινε προετοιμασία και ιοντοεναλλαγή του χαβαζίτη με τα κατιόντα αλκαλίων Li, Na, K και τις αλκαλικές γαίες Mg, Ca, Ba και μελετήθηκαν για να αξιολογήσουν η δυνατότητά τους για τη πρόσληψη του CO<sub>2</sub> από καυσαέρια μέσω της προσρόφησης εναλλασσόμενης ταλάντευσης υπό κενό για θερμοκρασίες κάτω από 120°C. Ο αδιαβατικός παράγοντας διαχωρισμού (ASF) και η τιμή του ποσού πρόσληψης (CFM) προτάθηκε και χρησιμοποιούνται ως δείκτες για την αξιολόγηση της απόδοσης των προσροφητικών και τη σύγκριση με ένα εμπορικό δείγμα NaX- ζεολίθου. Διαπιστώθηκε ότι οι ζεόλιθοι NaCHA και CaCHA έχουν τα συγκριτικά πλεονεκτήματα για το διαχωρισμό του CO<sub>2</sub> σε υψηλή θερμοκρασία ενώ ο NaX παρουσιάζει ανώτερη απόδοση στις σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες.

Η σύλληψη και η αποθήκευση των εκπομπών CO<sub>2</sub> από σημαντικές βιομηχανίες, όπως η χαλυβουργία και η βιομηχανία ενέργειας, έχει προταθεί από πολλές κυβερνήσεις και σημαντικές ενεργειακές αντιπροσωπείες. Η πρόσφατη έρευνα στο τομέα των προσροφητικών, που είναι η σημαντικότερη πτυχή της διαδικασίας προσρόφησης, έχει σημειώσει γρήγορη πρόοδο την περασμένη δεκαετία και οι ζεόλιθοι X, Y, A, ZSM, ο χαβαζίτης, τα μεταλλικά οξείδια, οι διάφοροι άνθρακες κ.λπ. έχουν μελετηθεί ευρέως. Μεταξύ εκείνων των προσροφητικών, ο χαβαζίτης είναι μια υποσχόμενη αλλά συχνά αγνοημένη επιλογή. Ο χαβαζίτης (CHA) είναι μεγάλου ενδιαφέροντος για τις δυνατότητες του στην ιοντοεναλλαγή και στο διαχωρισμό αερίων. Ο φυσικός χαβαζίτης βρίσκεται συχνά σε κοιλάτητες στο βασάλτη, andesite, και άλλους πύρινους βράχους, και ως ένα τροποποιημένο προϊόν του ηφαιστειακού γυαλιού. Ο χαβαζίτης έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στο Όουκ Ριτζ, το Hanford, και τις πυρηνικές εγκαταστάσεις SavannahRiver για να αφαιρέσει ραδιενεργά καίσιο και στρόντιο από τα επεξεργασμένα ύδατα. Ο χαβαζίτης χρησιμοποιείται επίσης εμπορικά ως αποξηραντικό. Είναι σταθερό σε ένα pH 2,5 που καθιστά το κατάλληλο για την απομάκρυνση του νερού από τα ρεύματα αερίου υδροχλωρίου, και την αφαίρεση αερίων ιχθών, όπως η αφαίρεση αζώτου από το αργό, και ο διαχωρισμός οξυγόνου από το αργό.

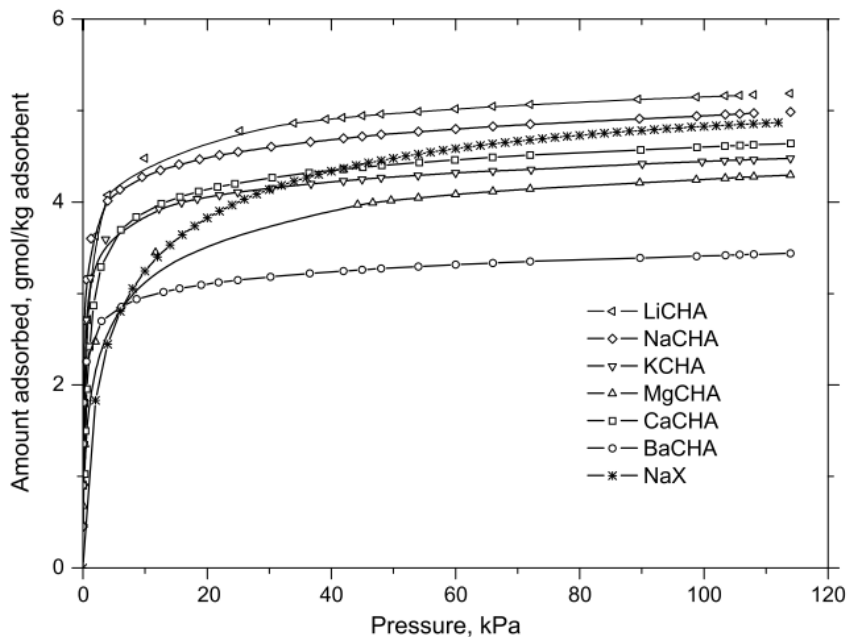
Με βάση τα αποτελέσματα της δομικής μελέτης και τα περαιτέρω θερμοδομετρικά πειράματα σε φυσικό χαβαζίτη και σε ασβέστιο-χαβαζίτη, διαπιστώθηκε ότι η θερμότητα της προσρόφησης στη χαμηλή κάλυψη συσχετίζεται



με το ηλεκτροστατικό πεδίο μέσα στα ενδοκρυσταλλικά κενά. Επίσης διαπιστώθηκε ότι η σημαντικότερη συμβολή στην ενεργητική ετερογένεια της προσρόφησης είναι η αλληλεπίδραση της τετραπολικήςπροσροφημένης ουσίας με τη κλίση του ηλεκτροστατικού πεδίου στο προσροφητικό.

Όσον αφορά την έρευνα της επίδρασης του κατιόντος στην προσρόφηση του CO<sub>2</sub> στο χαβαζίτη, υπάρχουν πολύ λίγες μελέτες. Οι Barrer και Davies πραγματοποίησαν μια μελέτη της προσρόφησης μιας σειράς αερίων με τη μόνιμη τετραεδρική ροπή, συμπεριλαμβανομένου του CO<sub>2</sub>, επάνω σε υδρογονομένο χαβαζίτη και διαπίστωσαν ότι οι αρχικές ισοστερικές θερμότητες της προσρόφησης των αερίων συσχετίζονται καλά με την πολικότητά τους. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα αέρια με τη μόνιμη τετραεδρική ροπή δεσμεύθηκαν από μια αξιόλογη ενέργεια από την κλίση της τετραεδρικής ροπής. Μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τον Khvoshchev et Al έδειξε ότι ο Ca-χαβαζίτης είχε τη μεγαλύτερη θερμότητα προσρόφησης από το Na-χαβαζίτης και η εναλλαγή κατιόντων του Ca-χαβαζίτη με Mg<sup>2+</sup> οδήγησε στην απότομη μείωση της θερμότητας προσρόφησης. Οι Inui, Okugawa και Yasuda μελέτησαν τη συμπεριφορά προσρόφησης διαφορετικών ζεολίθων με τη διεργασία PSA και οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι ο χαβαζίτης και ο ζεολίθος 13X ήταν τα πιο κατάλληλα για το διαχωρισμό του CO<sub>2</sub> μεταξύ των ζεολίθων που μελετήθηκαν, οι οποίοι συμπεριελάμβαναν τους chabazite, clinoptilolite, mordenite, ferrierite, erionite, MS-5A, MS-4A, MS-13X, H-ZSM-5.

Οι ισόθερμοι του CO<sub>2</sub> και του N<sub>2</sub> για όλα τα δείγματα χαβαζίτη και ένα δείγμα pellet NaX (για τη σύγκριση) μετρήθηκαν σε μια σειρά θερμοκρασιών και πιέσεων (0–120kPa). Στο σχήμα 5.9 παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης του CO<sub>2</sub> στους 273K. Επιπλέον στοιχεία λήφθηκαν στη σειρά χαμηλής πίεσης (που δεν παρουσιάζεται) για να βελτιώσει την εκτίμηση των σταθερών νόμου Henry. Στο σχήμα παρουσιάζονται τα στοιχεία και η προσαρμογή της καμπύλης σύμφωνα με τη διπλη-περιοχή Langmuir (CO<sub>2</sub>). Η χρήση των αποσυνδεδεμένων ισόθερμων θα προκαλούσε ορισμένα λάθη στην προσομοίωση λόγω του ανταγωνισμού για τις περιοχές προσρόφησης μεταξύ του CO<sub>2</sub> και του N<sub>2</sub>, εντούτοις, αυτά τα λάθη μπορούν να παραμεληθούν σε μια προκαταρκτική διεργασία του προσροφητικού.



**Σχήμα 5.9** Ισόθερμες προσρόφησης του CO<sub>2</sub> σε ένα εύρος ιοντο-εναλλαγμένου χαβαζίτη στους 273 K.

Η σταθερά του Henry συσχετίζεται άμεσα με την αλληλεπίδραση των μορίων με την επιφάνεια του προσροφητικού δεδομένου ότι στη χαμηλή πίεση, οι δυνάμεις μόριου-επιφάνειας υπερισχύουν. Στην κοντινή-μηδενική κάλυψη, η ακολουθία της ικανότητας προσρόφησης του CO<sub>2</sub> στους 273 K είναι:

BaCHA > CaCHA > NaCHA > MgCHA > KCHA > LiCHA,

η οποία αλλάζει καθώς αυξάνεται η κάλυψη της προσροφημένης ουσίας

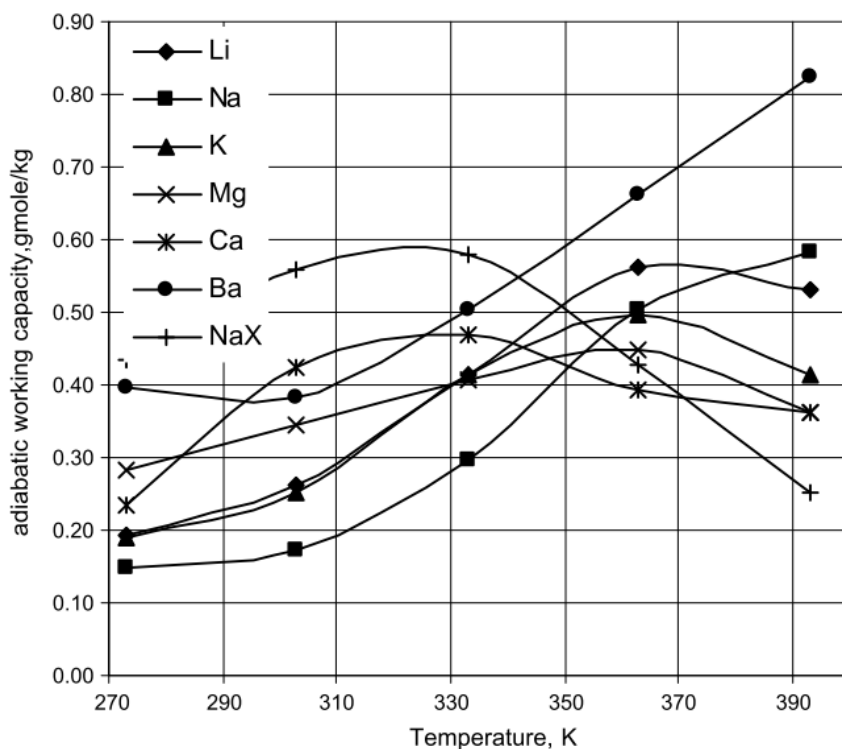
LiCHA > NaCHA > CaCHA > KCHA > MgCHA > BaCHA

Ο βαριο-χαβαζίτης έχει μια πολύ απότομη καμπύλη προσρόφησης στη χαμηλή κάλυψη. Ο LiCHA αφ' ετέρου παρουσιάζει τη χαμηλότερη προσρόφηση στη χαμηλή πίεση αλλά παρουσιάζει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε 100 kPa μεταξύ όλων των δειγμάτων. Αυτή η ακολουθία συμφωνεί επίσης με την ακολουθία ποσών προσρόφησης του CO<sub>2</sub> σε ιοντο-εναλλαγμένους X- ζεόλιθους με Li, Na και K στην περιοχή υψηλής κάλυψης.

Αυτή η συνοχή των αποτελεσμάτων μπορεί να εξηγηθεί από την αλληλεπίδραση της μοριακής ροπής του CO<sub>2</sub> και του ηλεκτροστατικού πεδίου του χαβαζίτη. Η ένταση του ηλεκτροστατικού πεδίου (ειδικότερα η πυκνότητα φορτίου)

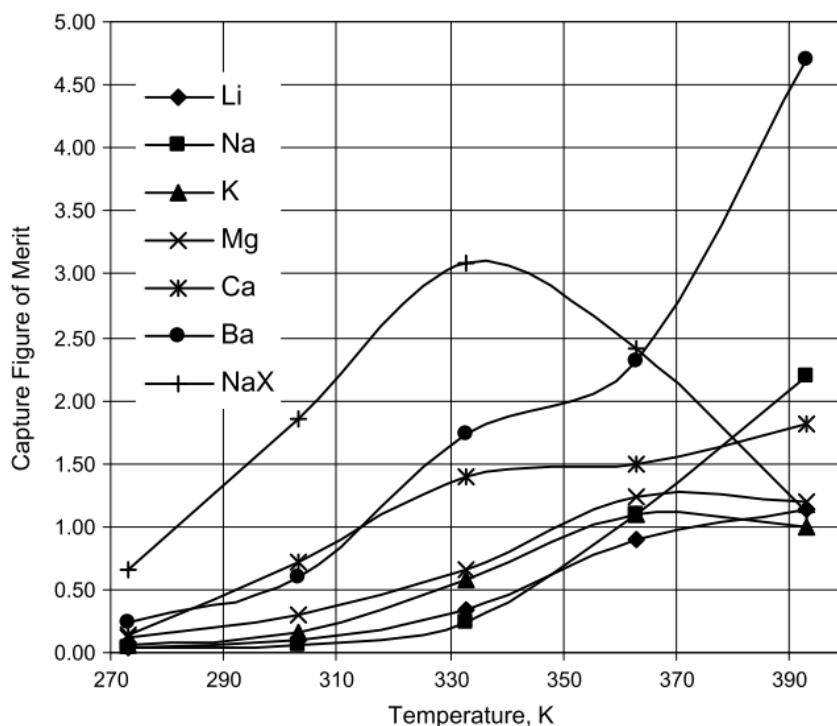
αυξάνεται στην ακολουθία  $K < Na < Li$  με συνέπεια ενισχυμένο ηλεκτροστατικό πεδίο και υψηλότερη ενέργεια προσρόφησης του  $CO_2$ . Επιπλέον, τα μεγέθη πόρων των  $LiCHA$  και  $NaCHA$  είναι μεγαλύτερα από αυτό του  $KCHA$  και αντίστοιχα οι όγκοι των πόρων των  $LiCHA$  και  $NaCHA$  είναι μεγαλύτεροι από του  $KCHA$ , που αυτό αποτελεί την αιτία της μεγαλύτερης ικανότητας προσρόφησης των  $LiCHA$  και  $NaCHA$  σε υψηλότερη πίεση. Αντίθετως, οι ιοντο-εναλλαγμένοι χαβαζίτες με κατιόντα αλκαλικών γαιών έχουν διαφορετικές τάσεις και διαφορετικές αλλαγές ακολουθίας, οι οποίες μπορούν να είναι ένα αποτέλεσμα του προστατευτικού καλύμματος οξυγόνου του πλαισίου του κατιόντος ηλεκτροστατικό πεδίου και κάνουν την εξήγηση της αλληλεπίδρασης του  $CO_2$  και του κατιόντος πολύ περισσότερο περίπλοκη. Στην υψηλή κάλυψη (100 kPa, 273 K), η ικανότητα προσρόφησης είναι  $CaCHA > MgCHA > BaCHA$ . Ο  $CaCHA$  έχει την υψηλότερη πυκνότητα φορτίου από το  $BaCHA$  που εξηγεί τη μεγαλύτερη ικανότητα από τον  $CaCHA$ . Εντούτοις, ο  $MgCHA$  έχει την υψηλότερη πυκνότητα φορτίου αλλά τη λιγότερη ικανότητα προσρόφησης από τον  $CaCHA$ . Ένας πιθανός λόγος είναι ότι λόγω της πολύ υψηλής πυκνότητας φορτίου του, ο  $MgCHA$  δεν ήταν αφυδατωμένος κατά την ενεργοποίησή του, και επομένως στη συνέχεια θα προσροφούσε λιγότερο  $CO_2$ .

Το σχήμα 5.10 δείχνει ότι οι αδιαβατικές ικανότητες προσρόφησης των  $NaX$  και  $CaCHA$  έχουν τη μεγαλύτερη τιμή περίπου στους 320 K ενώ εκείνες των  $LiCHA$ ,  $KCHA$  και  $MgCHA$  έχουν τη μεγαλύτερη τιμή περίπου στους 360 K. Με τους  $BaCHA$  και  $NaCHA$  δεν έχουν επιτευχθεί οι μέγιστες ικανότητες προσρόφησης σε αδιαβατικές συνθήκες, στη σειρά θερμοκρασίας που μελετάται. Δεδομένου ότι η αδιαβατική ικανότητα προσρόφησης στην ακολουθία είναι αρκετά διαφορετική από την ακολουθία ASF, το προϊόν των δύο παραγόντων (CFM), αντιπροσωπεύει μια διαφορετική ταξινόμηση των προσροφητικών χαβαζίτη, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.11. Φαίνεται ότι με όρους CFM, ο  $NaX$  ζεόλιθος είναι ακόμα προτιμητέος μέχρι τους 360 K, αν και ο CFM του  $NaX$  επιτυγχάνει την αιχμή του περίπου στους 330 K.



Σχήμα 5.10 Αδιαβατική ικανότητα προσρόφησης του CO<sub>2</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Ο δείκτης CFM του ζεόλιθου NaCHA αυξάνει με τη θερμοκρασία και υπερβαίνει το CFM των CaCHA και NaX στους 380 K. Επιπλέον, στο σχήμα 5.11 συμπεραίνεται ότι στις χαμηλές θερμοκρασίες, ο NaX προτιμάται από όλα τους χαβαζίτες, εκτός από το BaCHA. Εντούτοις, έχει διαπιστωθεί ότι ο BaCHA χαρακτηρίζεται από τους σχετικά μεγάλους χρόνους προσρόφησης και εκρόφησης και αυτός ο κινητικός περιορισμός (που μπορεί να αποδοθεί στο μέγεθος των κατιόντων Ba και στη συστολή του μεγέθους πόρων) μπορεί να μειώσει την προτίμηση για χρήση του BaCHA ως προσροφητικό. Κάτω από τους 380 K, ο CaCHA παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση και πέρα από τους 380 K, ο NaCHA είναι ανώτερος από άλλα τα προσροφητικά. Εν περιλήψει, οι NaCHA και CaCHA παρουσιάζουν κάποια υπόσχεση για το διαχωρισμό του CO<sub>2</sub> σε υψηλή θερμοκρασία ενώ σε χαμηλή θερμοκρασία ο NaX είναι προτιμητέος.



Σχήμα 5.11 Εξάρτηση του CFM από τη θερμοκρασία.

### Συμπερασματικά

Η θερμότητα της προσρόφησης του CO<sub>2</sub> υπολογίστηκε και διαπιστώνεται ότι οι χαβαζίτες NaCHa και LiCHa είχαν ελαφριές αυξήσεις της θερμότητας προσρόφησης με την κάλυψη ως αποτέλεσμα της ισχυρής αλληλεπίδρασης προσροφητικού –προσροφημένης ουσίας στο υψηλότερο φορτίο, ενώ οι KCHa, BaCHa και MgCHa παρουσίασαν μια απότομη πτώση στη θερμότητα προσρόφησης πέρα από μια ορισμένη κάλυψη. Επιπλέον, η θερμότητα προσρόφησης του CaCHa δεν επηρεάστηκε από το φορτίο (αν και η επιφάνεια δεν ήταν ομοιογενής). Αυτό μπορεί να είναι ένα αποτέλεσμα της ισορροπίας μεταξύ της αύξησης της ενέργειας αλληλεπίδρασης προσροφητικού -προσροφημένης ουσίας και τη μείωση της ενέργειας αλληλεπίδρασης των κατιόντων με την προσρόφηση του CO<sub>2</sub>. Οι ισόθερμες προσρόφησης προσαρμόστηκαν με το πρότυπο Langmuir διπλής περιοχής (CO<sub>2</sub>) και εφαρμόστηκαν στον υπολογισμό του αδιαβατικού παράγοντα διαχωρισμού (ASF) και της τιμής του ποσού πρόσληψης (CFM). Αυτοί οι δείκτες, που συσχετίζονται καλά με την απόδοση της διεργασίας VSA, δείχνουν ότι ο NaCHa και ο CaCHa παρουσιάζουν κάποια δυνατότητα για το διαχωρισμό του CO<sub>2</sub> σε υψηλή θερμοκρασία (>370 K) ενώ σε χαμηλή θερμοκρασία (<370 K) προτιμάται ο ζεόλιθος NaX [27].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΖΕΟΛΙΘΩΝ ΜΕ ΑΠΛΑ ΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

#### 6.1.1 Δομή- Ιδιότητες-Χρήσεις

Μόνο 7 από τα 63 είδη φυσικών ζεόλιθων συναντώνται συχνά σε με μεγάλες ποσότητες : κλινοπτιλόλιθος (clinoptilolite), φιλλιψίτης (phillipsite), χαμπασίτης (chabazite), ανάλκιμο (analcime), μορντενίτης (mordenite), εριονίτης (erionite) και φερριερίτης (ferrierite). Επίσης καθένα από αυτά τα επτά είδη έχει παραχθεί εργαστηριακά, αλλά μόνο ο μορντενίτης (mordenite) και ο φερριερίτης (ferrierite) έχουν παρασκευαστεί σε μεγάλες ποσότητες. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο συνθετικός μορντενίτης έχει μεγάλους πόρους ενώ ο συνθετικός μορντενίτης έχει μικρούς πόρους.

Εκτός από τον μορντενίτη και τον φερριερίτη, οι κυριότεροι συνθετικοί ζεόλιθοι για εμπορική χρήση είναι τύπου A, τύπου X και Y (πλούσιοι σε αργίλιο και πυρίτιο αντίστοιχα) και τύπου B. Όλοι οι τύποι είναι ενώσεις αλουμινοπυριτικές .

Πρόσφατα, νέα μη αλουμινοπυριτικά, συνθετικά μοριακά κόσκινα άρχισαν να διατίθενται στο εμπόριο. Αυτά περιλαμβάνουν αλουμινοφωσφορικά (οικογένειες της δομής  $AlPO_4$ ), πυριτοαλουμινοφωσφορικά (SAPO οικογένεια, από τα αρχικά πυρίτιο Si, αργίλιο Al και φώσφορο P), διάφορα μέταλλα αντικαθίστανται από αλουμινοφωσφορικά (οικογένεια  $MeAPO$  , από τα αρχικά μέταλλο Me, αργίλιο Al και φώσφορο P) και άλλοι μικροπορώδη σκελετοί, όπως κρυσταλλικά πυριτοτιτανικά άλατα.

Οι περισσότερες συχνές εμπορικές εφαρμογές χρησιμοποιούν αλουμινοπυριτικούς ζεόλιθους ή τροποποιημένες μορφές τους. Χωρίς αμφιβολία, οι εμπορικές χρήσεις των ζεόλιθων και άλλων μοριακών κοσκίων θα συνεχίσουν ν' αυξάνονται.

Οι συνθετικοί ζεόλιθοι παρασκευάζονται με τέτοιο τρόπο, ώστε να τροποποιείται και να αξιοποιείται όσο το δυνατόν καλύτερα το τρισδιάστατο δίκτυο των καναλιών, ή των συναφών κοιλοτήτων που βρίσκονται στο πλέγμα των δομών των πυριτικών. Υπάρχουν περίπου 120 συνθετικά υλικά, αντιπρόσωποι των ένυδρων αυτών αργιλοπυριτικών υλικών, που είναι γνωστοί σαν συνθετικοί ζεόλιθοι. Αφού το

ενδιαφέρον εστιάζεται στα διάκενα αυτών των υλικών, μια χρήσιμη προσέγγιση της δομής τους γίνεται με την έννοια της βασικής δομής σοδαλίτη - σοδάλιθου (sodalite  $\text{Na}(\text{Al}_{10},5\text{SiO},5\text{O}_2)_{12}\text{C}_{12}$ ), ενός γνωστού ορυκτού από την ομάδα των αστριοειδών. Η δομή αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως ένα συσσωμάτωμα που έχει δομηθεί κυβικά-οκταεδρικά και αποτελείται από 24 τετράεδρα  $\text{AlO}_4$  ή  $\text{SiO}_4$ , τα οποία μπορούν να συνδεθούν κατά μήκος των τετραμελών και εξαμελών δακτυλίων που υπάρχουν σε ένα τέτοιο δικτυωτό πλέγμα.

Όταν οι μονάδες του σοδαλίτη έχουν συνδεθεί με οξυγόνα γέφυρες μεταξύ των τετραέδρων, σχηματίζοντας τετραμελείς δακτυλίους, δημιουργείται η δομή του ζεόλιθου Α. Όταν οι μονάδες του σοδαλίτη έχουν συνδεθεί έτσι ώστε τα οξυγόνα που βρίσκονται στην κορυφή των τετραέδρων να σχηματίζουν εξαγωνικούς δακτυλίους, τότε προκύπτει η δομή που είναι γνωστή ως φογιασίτης. Οι σημαντικότεροι τύποι συνθετικών ζεόλιθων που έχουν παρασκευαστεί μέχρι σήμερα βασίζονται στην καλούμενη "υδροθερμική μέθοδο" (ανάπτυξη κρυστάλλων από υδατικά διαλύματα σε θερμοκρασίες περί τους  $100^\circ\text{C}$  ή υψηλότερα).

### **Ανάπτυξη των συνθετικών ζεόλιθων**

Όπως έχει αναφερθεί ο πρώτος ζεόλιθος αναφέρθηκε στη Σουηδία από τον Baron Cronstedt το 1756. Τα σημαντικότερα σημεία στην ιστορία των μελετών προσρόφησης των ζεόλιθων αναθεωρήθηκαν από τον Breck. Το 1926, τα χαρακτηριστικά προσρόφησης του χαμπασίτη (chabazite) αποδόθηκαν σε μικροσκοπικούς πόρους ( $<5\text{\AA}$  σε διάμετρο) που επιτρέπουν σε μικρά μόρια να εισέλθουν αλλά αποκλείουν μεγαλύτερα μόρια, και έτσι προήλθε ο όρος «μοριακό κόσκινο». Το 1945, ο Barrer κατέταξε τους ζεόλιθους σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με την ταχύτητα προσρόφησης το μέγεθος των μορίων σε γρήγορα, αργά ή ή αμελετέα προσρογητικούς σε θερμοκρασία δωματίου ή μεγαλύτερη. Ωστόσο, οι ζεόλιθοι δεν είχαν κάποια σημαντική εμπορική χρήση μέχρι που οι συνθετικοί ζεόλιθοι ανακαλύφθηκαν και αναπτύχθηκαν (μεγάλα αποθέματα των φυσικών ζεόλιθων δεν είχαν ανακαλυφθεί μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 50). Κατά το 1948 ο Barrer συνδύασε μικρές ποσότητες μορντενίτη με ένα άλλο είδος ζεόλιθου σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, γεγονός που προανήγγειλε την εποχή των συνθετικών ζεόλιθων.

Από το 1949 μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 1950, οι εμπορικοί ζεόλιθοι τύπου A, X και Y ανακαλύφθηκαν από τους Milton και Breck στην Tonawanda, New York και σε εργαστήρια της Linde Air Products, θυγατρικής της Union Carbide Corporation. Αυτοί οι ζεόλιθοι δημιουργήθηκαν από άμεσα διαθέσιμες πρώτες ύλες σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία και πίεση από ότι είχαν παρασκευαστεί νωρίτερα. Πολλοί από τους νέους συνθετικούς ζεόλιθους είχαν μεγαλύτερο μέγεθος πόρων από ότι οι περισσότεροι από τους γνωστούς φυσικούς ζεόλιθους, καθιστώντας δυνατές εφαρμογές που περιλάμβαναν μεγαλύτερα μόρια. Επιπλέον, πολλοί είχαν μεγαλύτερο όγκο πόρων, προσφέροντας έτσι μεγαλύτερη χωρητικότητα. Το 1953, οι ζεόλιθοι τύπου A έγιναν οι πρώτοι συνθετικοί ζεόλιθοι που κυκλοφόρησαν στο εμπόριο ως προσροφητικά για την απομάκρυνση προσμίξεων οξυγόνου από αργό πετρέλαιο σε εργοστάσιο της Union Carbide. Οι συνθετικοί ζεόλιθοι εισήχθησαν από την Union Carbide ως μια νέα κατηγορία των βιομηχανικών προσροφητικών το 1954 και ως καταλύτες υδρογονανθράκων το 1959. Οι καινούργιοι ζεόλιθοι και οι νέες χρήσεις εμφανίστηκαν σταθερά κατά τη δεκαετία του 1960. Μία μεγάλη ανάπτυξη των δομών και των συνθέσεων των νέων μοριακών κοσκίνων σημειώθηκε κατά τη δεκαετία του 1980 και 1990 από αργιλλοπυριτικούς ζεόλιθους σε συνθέσεις μικροπορώδων πυριτικών πολυμορφιών, μικροπορώδων αργιλοφωσφορικών πολυμορφιών και μεταλλοπυριτικών. Τα μοριακά κόσκινα σήμερα χρησιμοποιούνται ευρέως στη διύλιση του πετρελαίου και σε χημικές διεργασίες βιομηχανιών ως επιλεκτικοί καταλύτες, προσροφητικά και εναλλάκτες ιόντων.

Πολλοί ζεόλιθοι μπορούν να συντεθούν με ποσοστό  $\text{SiO}_2$  υψηλότερο ή χαμηλότερο από ότι υπάρχει στην φύση για τον ίδιο τύπο σκελετού. Το υψηλότερο ποσοστό  $\text{SiO}_2$  δίνει γενικά μια μεγαλύτερη υδροθερμική σταθερότητα, δυνατότερη όξινη καταλυτική δραστηριότητα σε όξινο περιβάλλον και μια καλύτερη υδροφοβικότητα ως προσροφητικό. Αντίθετα, χαμηλότερο ποσοστό  $\text{SiO}_2$  δίνει μεγαλύτερη ικανότητα ανταλλαγής ιόντων και καλύτερη προσρόφηση για πολικά μόρια. Ελέγχοντας τις διεργασίες σύνθεσης επιτυγχάνεται η βελτιστοποίηση του ζεόλιθου για διάφορες εφαρμογές. Πολλοί συνθετικοί ζεόλιθοι έχουν σκελετούς που δεν έχουν παρατηρηθεί μεταξύ των φυσικών ζεόλιθων. Ο φυσικός ζεόλιθος faujasite έχει παρόμοιο σκελετό με τον συνθετικό ζεόλιθο τύπου Y αλλά είναι σπάνιος στη φύση.



Όταν τόσο οι φυσικές όσο και οι συνθετικές μορφές του ίδιου ζεόλιθου είναι διαθέσιμες στο εμπόριο, η μεταβλητή φάση της καθαρότητας του φυσικού ζεόλιθου και των χημικών προσμίξεων, που είναι δαπανηρές για να απομακρυνθούν, μπορεί να κάνουν τον συνθετικό ζεόλιθο πιο ελκυστικό για συγκεκριμένες εφαρμογές. Αντίθετα, όταν η ομοιομορφία και η καθαρότητα δεν είναι σημαντικές, το χαμηλό κόστος του φυσικού ζεόλιθου μπορεί να κάνει προτιμητέα τη χρήση του. Ως εκ τούτου, οι φυσικοί και οι συνθετικοί ζεόλιθοι σπάνια ανταγωνίζονται για τις ίδιες εφαρμογές[28].

### **Δομή και ιδιότητες των συνθετικών μοριακών κοσκίνων**

Ο γενικός χημικός τύπος των ζεόλιθων είναι  $M_{2/n}OAl_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ , όπου Μ είναι η αλκαλική γαία με σθένος κατιόντος n, το x παίρνει τιμές 2 μέχρι 10 και το y είναι τα γραμμομόρια του νερού στα κενά, με τιμές 3 έως 7. Τα τετραεδρικά άτομα Al και Si, ή T-άτομα, αποτελούν ένα τρισδιάστατο σκελετό των  $AlO_4$  και  $SiO_4$  τετράεδρων, συνδεδεμένων μεταξύ τους με κοινά ιόντα οξυγόνου. Αν και τα  $SiO_4$  τετράεδρα είναι ισορροπημένα ως προς το φορτίο, ένα  $AlO_4$  τετράεδρο έχει αρνητικό φορτίο που αντισταθμίζεται από ένα θετικό φορτίο στο κατιόν Μ.

Οι παραλλαγές περιλαμβάνουν την αντικατάσταση του Si από το Ge στο σκελετό ή περιλαμβάνουν αντικατάσταση του Al από τα Fe, Co, Mn, Zn, Ti ή Mg. Στα αργιλοφωσφορικά ( $AlPO_4$ ), κάθε αρνητικά φορτισμένο τετράεδρο  $AlO_4$  ισορροπείται από ένα θετικά φορτισμένο  $PO_4$ . Ακόμα άλλες παραλλαγές περιλαμβάνουν πυριτοαργιλοφωσφορικές δομές στις οποίες άτομα Si υποκαθιστούν άτομα P στο σκελετό  $AlPO_4$ .

Σε εφαρμογές που αφορούν διαδικασίες διαχωρισμού και καθαρισμού χρησιμοποιούνται συχνά η ικανότητα των ζεόλιθων και άλλων μοριακών κοσκίνων να εμποδίζουν πολύ μεγάλα μόρια να εισέλθουν στους πόρους και να επιτρέπουν την είσοδο σε μικρότερα μόρια. Ομοίως, η κατάλυση επωφελείται από το πλεονέκτημα των πόρων να επιτρέπουν την είσοδο σε μικρότερα μόρια των αντιδραστηρίων, την απελευθέρωση των μικρών μορίων των προϊόντων αντίδρασης ή τον περιορισμό του μεγέθους των μεταφερόμενων συμπλόκων στο εσωτερικό των μικροπόρων των ζεόλιθων [28].

## Εφαρμογές διεργασιών διαχωρισμού και καθαρισμού

Τα μοριακά προσροφητικά κόσκινα χρησιμοποιούνται σε πολλές άλλες εφαρμογές διαχωρισμού και καθαρισμού: διαδικασίες καθαρισμού πετρελαίου, που χρησιμοποιούνται:

(i) για να αφαιρέσουν το CO<sub>2</sub>, χλωρίδια και υδράργυρο από ποικίλα ρεύματα αέρα, για να ξηράνουν και να καθαρίσουν τα υγρά και τα αέρια σε διαφορετικές εφαρμογές, για τη διαχείριση τροφοδοσίας μονάδων αλκυλοποίησης για να μειωθεί η όξινη κατανάλωση, η χρήση αναγεννητών, και η διάβρωση, για τη σωστή διαχείριση του υδρογόνου εγκαταστάσεων καθαρισμού και να αποτραπεί η διάβρωση του εξοπλισμού, για την ξήρανση και αποθείωση των τελικών προϊόντων και για τη ξήρανση και το καθαρισμό της τροφοδοσίας και την ανακύκλωση του υδρογόνου στις μονάδες ισομερισμού.

(ii) πετροχημικά, χρησιμοποιούνται για να ξηράνουν τα υγρά υδρογονανθράκων, αέριων διαφυγής και του υδρογόνου, για να ξηράνουν και να καθαρίσουν το υγροποιημένο φυσικό αέριο, τα αέρια πετροχημικής βιομηχανίας αιθανίων και προπανίου στο αιθυλένιο και τις πολυμερείς εγκαταστάσεις, στο αιθυλένιο, το προπυλένιο, το βουταδιένιο, το βουτυλένιο, το αμυλένιο και διάφορους άλλους διαλύτες.

(iii) στην επεξεργασία του φυσικού αερίου, που χρησιμοποιείται για να ξηράνει και να αποθείώσει το φυσικό αέριο για να προστατευθούν οι σωληνώσεις μεταφοράς και για να αφαιρεθούν οι ανεπιθύμητες προσμίξεις του αερίου που προορίζεται για οικιακή χρήση και την αποθείωση του αιθάνιου, του προπάνιου, και του βουτάνιου και για την αφαίρεση του H<sub>2</sub>O και του CO<sub>2</sub> πριν από την κρυογονική επεξεργασία.

(iv) στη βιομηχανική παραγωγή και καθαρισμό αερίων, που χρησιμοποιούνται για την αφαίρεση του H<sub>2</sub>O και του CO<sub>2</sub> από τον αέρα πριν από τη ρευστοποίηση και το διαχωρισμό από την κρυογενική απόσταξη, για το διαχωρισμό μέσω της προσρόφησης εναλλασσόμενης πίεσης (PSA) του αέρα, και στον καθαρισμό του υδρογόνου με τη χρησιμοποίηση ζεόλιθων και άλλων προσροφητικών με τη διεργασία PSA, όπως ο ενεργοποιημένος άνθρακας

(v) σε εξειδικευμένα χημικά και φαρμακευτικές ουσίες, που χρησιμοποιούνται για την ξήρανση για την αφαίρεση των ακαθαρσιών, συμπεριλαμβανομένων των μυρωδιών και για άλλες εφαρμογές στην κατασκευή εξειδικευμένων χημικών ουσιών και φαρμακευτικών ειδών.

## **6.2 Μεθοδοι χρήσης των συνθετικών ζεολιθων στην βιομηχανία διαχωρισμών**

### **6.2.1 Προεπεξεργασία των αερίων πριν από τον κρυογενικό διαχωρισμό.**

Η ενδότερη σε βάθος ξήρανση και αφαίρεση του CO<sub>2</sub> απαιτείται πριν από το κρυογενικό διαχωρισμό των υγρών και την επόμενη επεξεργασία διαχωρισμού για να αποτρέψουν το σχηματισμό του πάγου και του ξηρού πάγου, ο οποίος θα δημιουργόταν επάνω τον κρυογενικό εξοπλισμό επεξεργασίας. Διάφοροι συνθετικοί ζεόλιθοι έχουν μεγάλη συγγένεια με τις πολικές ενώσεις όπως το H<sub>2</sub>O και το CO<sub>2</sub> και έχουν υψηλή ικανότητα προσρόφησης σε περιβαλλοντική θερμοκρασία. Χρησιμοποιούνται εκτενώς στην επεξεργασία του φυσικού αερίου για τη μετατροπή του σε υγροποιημένο φυσικό αέριο ή για να ανακτήσουν τα υγρά ή το ήλιο, στην επεξεργασία του αέρα για να παραχθεί καθαρό O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, και Ar στις κρυογενικές εγκαταστάσεις διαχωρισμού αέρα και στη μεταχείριση του αιθυλενίου και άλλων ολεφινών που διαμορφώνονται από τη παραγωγή ατμών στις εγκαταστάσεις αιθυλενίου πριν από το διαχωρισμό στις κρυογενικές μονάδες απόσταξης. Αυτές οι προ-επεξεργασίες λειτουργούν με μεγάλη αποδοτικότητα. Η διέλευση του περιβαλλοντικού αέρα μέσα από ζεόλιθους για προσρόφηση στη θερμοκρασία δωματίου κάνει τον αέρα πιο ξηρό (το σημείο δρόσου είναι 260°C ή χαμηλότερο) απ' ό,τι στο πιο κρύο μέρος της Αλάσκας τον χειμώνα. Επειδή οι προσροφημένες προσμίξεις συγκρατούνται έντονα στα προσροφητικά από ζεόλιθο, απομακρύνονται για την επόμενη επαναχρησιμοποίηση με χρήση διεργασιών εναλλασσόμενης θέρμανσης που περνούν ένα καυτό αέριο αναγέννησης μέσα από χρησιμοποιημένο ζεόλιθο για να το θερμάνουν και για να μεταφέρουν τα προσροφημένα συστατικά. Ο ζεόλιθος έπειτα κρύνει σε περιβαλλοντική θερμοκρασία και χρησιμοποιείται για να επεξεργαστεί άλλα ρεύματα αερίων [28]

Μεγάλο βάρος της επιστημονικής έρευνας έχει δοθεί τα τελευταία χρόνια στον μη κρυογενικό διαχωρισμό N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> με σκοπό την αναβάθμιση

κοιτασμάτων φυσικού αερίου ή βιοαερίου . Από τις διεργασίες που έχουν εφαρμοστεί, η μέθοδος που είναι γνωστή σαν προσρόφηση εναλλασσόμενης πίεσης (Pressure-Swing-Adsorption PSA) έχει δώσει τα πιο ελπιδοφόρα αποτελέσματα.

Η προσρόφηση εναλλασσόμενης πίεσης (PSA) και η προσρόφηση εναλλασσόμενου κενού (VSA) είναι διεργασίες διαχωρισμού αερίων που έχουν προσελκύσει το αυξανόμενο ενδιαφέρον λόγω των χαμηλών σε ενέργεια αναγκών τους καθώς επίσης και των χαμηλών δαπανών κύριας επένδυσης σε σύγκριση με τις παραδοσιακές διεργασίες διαχωρισμού. Ένα λεπτομερές πλαίσιο διαμόρφωσης για την προσρόφηση εναλλασσόμενης πίεσης (PSA) όσον αφορά τον διαχωρισμό αερίων παρουσιάζεται στη συνέχεια. Η διεργασία PSA έχει εφαρμοστεί στη διεργασία σύλληψης εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) μετά την καύση αερίων. Παρουσιάζεται η ανάπτυξη ενός πλαισίου διαμόρφωσης για τις αποδοτικές στρατηγικές προσομοίωσης και βελτιστοποίησης των διεργασιών PSA/VSA με τα λεπτομερή μοντέλα προσρόφησης και μεταφορών. Ανάλογα με τις γενικές υποθέσεις που περιγράφουν το σύστημα προσροφημένης ουσίας προσροφητικών (πορώδες – στερεό) (μίγμα αερίου), μπορεί να υιοθετηθεί ένα ευρύ φάσμα μαθηματικών προτύπων και εξισώσεων για να περιγραφθεί η διεργασία PSA/VSA.

### **6.2.2 Προσρόφηση εναλλασσόμενης πίεσης (PSA)**

Ο διαχωρισμός και ο καθαρισμός των αερίων μιγμάτων μέσω της προσρόφησης εναλλασσόμενης πίεσης (PSA) είναι ξεχωριστής σημασίας για τις βιομηχανίες επεξεργασίας αερίων λόγω των χαμηλών ενεργειακών απαιτήσεων και των πλεονεκτημάτων στο κόστος συγκριτικά με τις συμβατικές μεθόδους διαχωρισμού.

Ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια, έχει αποτελέσει μια σημαντική λειτουργική μονάδα για την χημική βιομηχανία. Μία μεγάλη ποικιλία δυαδικών και πολυσυστατικών αερίων μιγμάτων διαχωρίζονται εμπορικά χρησιμοποιώντας την τεχνολογία αυτή. Η τεχνολογία PSA αποτελεί μία κυκλική διεργασία διαλείποντος έργου, όπου η προσρόφηση διεξάγεται σε μία σχετικά μεγάλη πίεση και η εκρόφηση (αναγέννηση) πραγματοποιείται σε μία χαμηλότερη πίεση, χρησιμοποιώντας συνήθως ένα μέρος του προϊόντος από το στάδιο της προσρόφησης. Η αρχή του διαχωρισμού χρησιμοποιώντας την διεργασία PSA είναι η παραγωγή αέριας φάσης εμπλουτισμένης με τα λιγότερο επιλεκτικά προσροφημένα συστατικά

του μίγματος τροφοδοσίας, όταν αυτό έρχεται σε επαφή με τον προσροφητή. Τα προσροφημένα συστατικά στη συνέχεια εκροφώνται μειώνοντας τις σχετικές πιέσεις τους για να παραχθεί αέριο εμπλουτισμένο στα πιο επιλεκτικά προσροφημένα συστατικά του μίγματος τροφοδοσίας. Η διαδικασία της εκρόφησης επίσης καθαρίζει τον προσροφητή έτσι ώστε να μπορέσει να ξαναχρησιμοποιηθεί.

Η αφαίρεση του διοξειδίου του άνθρακα που χρησιμοποιείται στη διεργασία προσρόφησης εναλλασσόμενης πίεσης (PSA) έχει ερευνηθεί και θεωρητικά και πειραματικά. Το CO<sub>2</sub> είναι εντονότερα προσροφημένο έναντι του αζώτου ενός ρεύματος αερίου που προσροφήθηκε με τα κατάλληλα μοριακά προσροφητικά κόσκινα. Ο ζεόλιθος 13X έχει βρεθεί πειραματικά ότι είναι ο κατάλληλος για την απομάκρυνση του CO<sub>2</sub> στη δοκιμή διάφορων προσροφητικών για τον διαχωρισμό, βασισμένη στην προσρόφηση. Οι αριθμητικές προσομοιώσεις έχουν δείξει ότι η καθαρότητα του αερίου που ανακτάται μπορεί να αυξηθεί από 30 σε 90% με τη βοήθεια της διεργασίας PSA. Η βέλτιστη παροχή τροφοδοσίας, ο χρόνος κύκλου και η παρουσία αδρανούς αερίου διαπιστώθηκε ότι έχει επιπτώσεις στο διαχωρισμό. Οι υπολογιστικές προβλέψεις συμφωνούν με τα εργαστηριακά πειράματά με πολύ καλά προσδοκώμενα αποτελέσματα στην απόδοση του διαχωρισμού.

Μέσω των προσομοιώσεων και των πειραμάτων, η διεργασία PSA δίνει τη δυνατότητα για την αφαίρεση και την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα από τα καυσαέρια που περιέχουν αδρανή αέρια. Οι προσομοιώσεις για τη ρόφηση μειγμάτων πολλών συστατικών συμβαδίζουν με τα πειραματικά αποτελέσματα. Για το διαχωρισμό του διοξειδίου του άνθρακα που περιέχει διαλυμένα αδρανή μέσα σε ζεόλιθο 13X, η κυκλική σταθερή κατάσταση βρέθηκε να σταθεροποιείται σε περίπου τρεις κύκλους.

Περαιτέρω, η καθαρότητα των προϊόντων αυξήθηκε με μια αύξηση του χρόνου του κύκλου και ο βέλτιστος χρόνος κύκλου βάσει της καθαρότητας των προϊόντων και την απομάκρυνσης ήταν 300s. Κατά συνέπεια αυτό δείχνει ότι ο διαχωρισμός είναι σε ισορροπία παρά ελεγχόμενος κινητικά. Αυτή η τάση παρουσιάστηκε επίσης για να ενισχυθεί και μέσω των πειραμάτων. Η μεγαλύτερη καθαρότητα αποδείχθηκε να είναι επιτεύξιμη με χαμηλότερη παροχή τροφοδοσίας και με χαμηλότερο ποσοστό αδρανούς συστατικού στο μίγμα. Επομένως, η αποδοτικότητα της διεργασίας μπορεί να βελτιωθεί περαιτέρω με τη μείωση των

αδρανών συστατικών και τη βελτιστοποίηση της παροχής τροφοδοσίας για μια δεδομένη ποσότητα προσροφητικού [29].

### **Μεθοδος PSA με Συνθετικό ζεόλιθο τύπου 13X**

Οι ισόθερμες προσρόφησης (απόλυτη ποσότητα που προσροφάται ανά γραμμάριο προσροφητικού υλικού) των CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub> σε ζεόλιθο 13X σε θερμοκρασίες 298, 308 και 323 K φαίνονται στα παρακάτω σχήματα. Οι συμπαγείς γραμμές στα σχήματα αντιστοιχούν στην προσαρμογή των σημείων στις ισόθερμες Toth, ενώ οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στην προσαρμογή των σημείων στο μοντέλο Langmuir. Όλες οι ισόθερμες ήταν πλήρως αναστρέψιμες. Σε όλες τις πιέσεις, το διοξείδιο του άνθρακα ήταν το πιο προσροφημένο αέριο και το αζώτο ήταν το λιγότερο προσροφημένο αέριο. Οι παράμετροι προσαρμογής αναφέρονται στον πίνακα 6.1. Όπως δείχνεται στα Σχήματα 6.1-6.3, το μοντέλο Toth ταιριάζει με τα δεδομένα πολύ καλά. Η περιοχή χαμηλής πίεσης μεγενθύνθηκε για να φανεί ότι το μοντέλο Toth ταιριάζει επίσης πολύ καλά. Μια σωστή προσαρμογή της σειράς χαμηλής πίεσης είναι απαραίτητη για να περιγράψει καλά πολυσύνθετα δεδομένα.

Το μοντέλο Toth έχει πέντε παραμέτρους, αν και η μέγιστη ποσότητα που προσροφάται είναι η ίδια για όλα τα αέρια. Επίσης, η παράμετρος ετερογένειας επιτρέπεται να μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία. Αν και αυτό το μοντέλο είναι εμπειρικό, έχει μια πολύ καλή ευελιξία για να προσαρμόζεται με τα πειραματικά δεδομένα και έχει επέκταση για πολλά συστατικά που είναι εύκολο να εφαρμοστεί στη μοντελοποίηση της PSA (Pressure swing Adsorption).

Μια δεύτερη ανάλυση πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το μοντέλο Langmuir. Αυτό το θεωρητικό μοντέλο προσφέρει μια άμεση επέκταση σε πολυσύνθετα μίγματα κατάλληλα για την μοντελοποίηση της PSA. Η προσαρμογή των δεδομένων χρησιμοποιώντας αυτό το μοντέλο φαίνεται στα Σχήματα 6.1-6.3 (διακεκομμένες γραμμές), και οι παράμετροι προσαρμογής αναφέρονται στον πίνακα 6.2. Δεδομένου ότι η ποιότητα της προσαρμογής είναι επίσης πολύ καλή, το μοντέλο αυτό προτιμάται για εφαρμογές σχεδιασμού προσροφητή. Οι αναφερόμενες τιμές του διοξειδίου του άνθρακα είναι σε συμφωνία με προηγουμένως δημοσιευμένα δεδομένα, αν και οι αναφερόμενες τιμές της προσροφημένης ποσότητας είναι υψηλότερες σε σχέση με την υπάρχουσα βιβλιογραφία. Όπως μπορεί να φανεί από τις ισόθερμες ισορροπίας, το προσροφητικό είναι πολύ επιλεκτικό σε διοξείδιο του

άνθρακα. Η επιλεκτική προσρόφηση του CO<sub>2</sub> σε ζεόλιθο 13X δείχνει ότι το υλικό αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον διαχωρισμό του CO<sub>2</sub> από μίγμα αερίων. Η διακύμανση της ιδανικής επιλεκτικότητας ( $q_i/q_{CO_2}$ ) του διοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με μεθάνιο και άζωτο παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.4.

Η εκτίμηση της ισοστεροχημικής θερμότητας προσρόφησης πραγματοποιήθηκε με τα σημεία χαμηλής πίεσης ( γραμμικό εύρος της ισόθερμου) και οι τιμές εμφανίζονται στο Σχήμα 6.5. Σημειώνεται ότι η τιμή για το CO<sub>2</sub> (37,2 kJ/mol) είναι πολύ υψηλή σε σύγκριση με τις τιμές των άλλων αερίων (15,3 και 12,8 kJ/mol για το CH<sub>4</sub> και το N<sub>2</sub> αντίστοιχα). Οι τιμές αυτές παραλληλίζονται πολύ καλά με βιβλιογραφικές τιμές και στην περίπτωση του διοξειδίου του άνθρακα, θερμοδομετρικές μελέτες αναφέρουν μία μείωση στην ισοστεροχημική θερμότητα προσρόφησης από 45 έως 35 kJ/mol.

Εξαιτίας της υψηλής συνάφειας του διοξειδίου του άνθρακα σε μικρό πεδίο εφαρμογής, η εκτίμηση της ισοστεροχημικής θερμότητας προσρόφησης εμφανίζει μεγάλες αποκλίσεις σε σύγκριση με άλλες μεθόδους, όπως οι θερμοδομετρικές μελέτες.

**Πίνακας 6.1** Παράμετροι προσαρμογής του μοντέλου Toth

gas	$\frac{q_{mi}}{\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}$	$\frac{K_i^0}{\text{MPa}^{-1}}$	$\frac{-\Delta H_i}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$A_i$	$\frac{B_i}{\text{K}^{-1}}$
CH <sub>4</sub>	9.842	$2.50 \times 10^{-3}$	14.234	0.637	0
CO <sub>2</sub>		$6.86 \times 10^{-3}$	30.731	0.658	-0.0013
N <sub>2</sub>		$8.00 \times 10^{-4}$	14.935	0.661	0

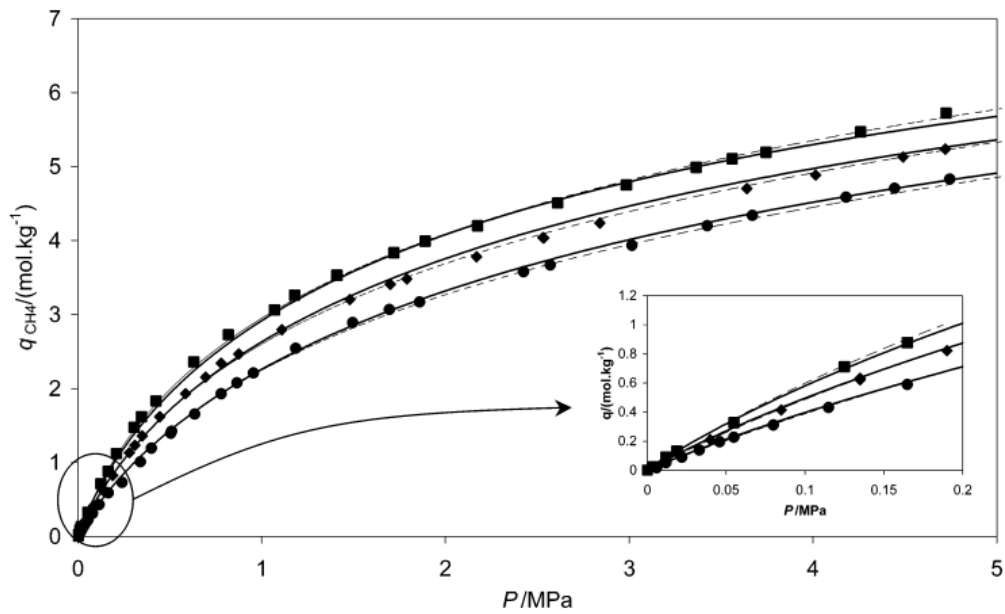
**Πίνακας 6.2** Παράμετροι προσαρμογής του μοντέλου Langmuir

gas	$\frac{q_{mi}}{\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}$	$\frac{K_i^0}{\text{MPa}^{-1}}$	$\frac{-\Delta H_i}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$a_i$
CH <sub>4</sub>	28.871	$4.34 \times 10^{-4}$	15.675	8.136
CO <sub>2</sub>	17.901	$3.20 \times 10^{-8}$	54.729	13.120
N <sub>2</sub>	29.676	$1.79 \times 10^{-4}$	15.716	7.917

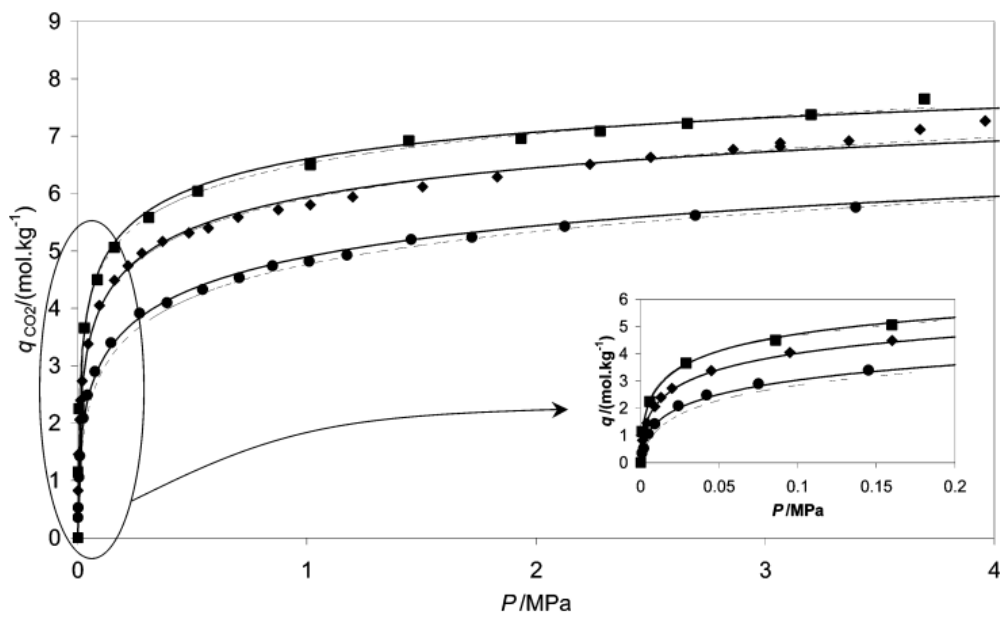
**Πίνακας 6.3** Πειραματικά δεδομένα των ισόθερμων προσρόφησης του CO<sub>2</sub>.

<i>T</i> = 298 K		<i>T</i> = 308 K		<i>T</i> = 323 K	
<i>P</i>	<i>q</i>	<i>P</i>	<i>q</i>	<i>P</i>	<i>q</i>
MPa	mol·kg <sup>-1</sup>	MPa	mol·kg <sup>-1</sup>	MPa	mol·kg <sup>-1</sup>
0.00000	0.000	0.00000	0.000	0.00000	0.000
0.00118	1.147	0.00126	0.825	0.00106	0.356
0.00610	2.249	0.00407	1.458	0.00214	0.529
0.02905	3.659	0.00905	2.060	0.00501	1.060
0.08610	4.500	0.01325	2.400	0.00907	1.430
0.160	5.060	0.02007	2.734	0.02423	2.090
0.310	5.580	0.04515	3.380	0.04220	2.490
0.525	6.040	0.09503	4.050	0.07503	2.900
1.015	6.520	0.160	4.490	0.145	3.400
1.015	6.500	0.220	4.740	0.270	3.915
1.445	6.920	0.280	4.960	0.390	4.100
1.935	6.960	0.370	5.167	0.545	4.329
2.280	7.090	0.485	5.315	0.705	4.532
2.660	7.220	0.570	5.399	0.850	4.740
3.200	7.372	0.700	5.586	1.010	4.820
		0.875	5.718	1.175	4.930
		0.875	5.718	1.455	5.200
		1.015	5.803	1.720	5.240
		1.200	5.942	2.125	5.430
		1.505	6.116	2.695	5.620
		1.830	6.291	3.395	5.762
		2.235	6.510		
		2.500	6.631		
		2.860	6.769		
		3.065	6.885		
		3.065	6.820		
		3.365	6.920		

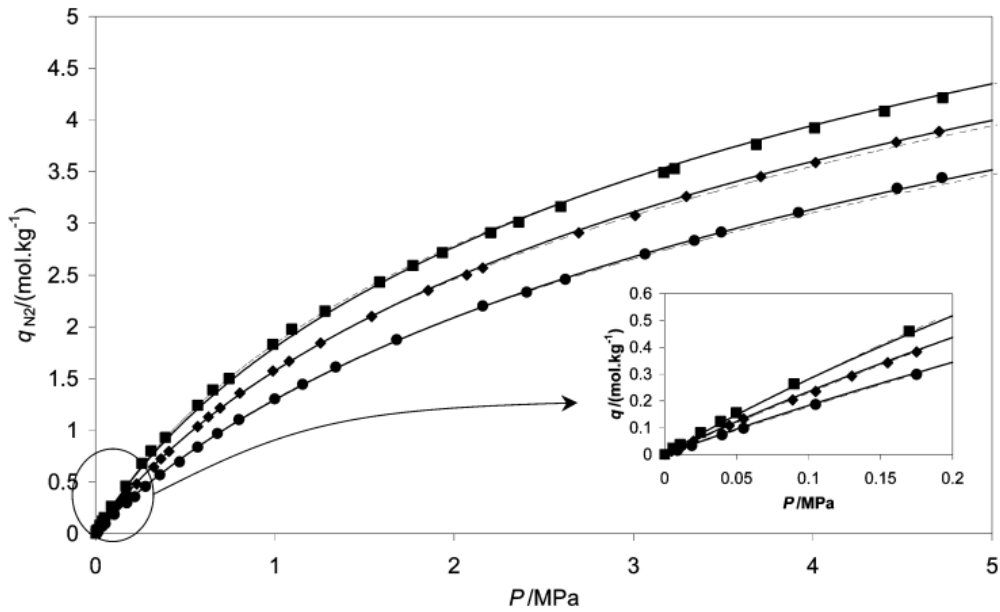




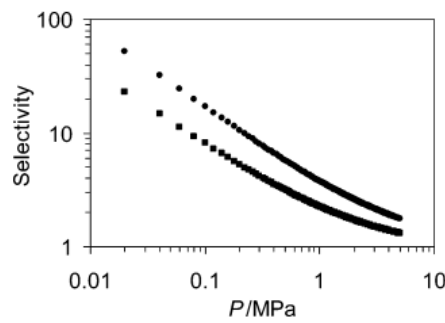
**Σχήμα 6.1** Προσρόφηση CH<sub>4</sub> σε ζεόλιθο 13X. ■ T=298 K, ◇ T=308 K, ο T=323 K. Οι συμπαγείς γραμμές είναι του μοντέλου Toth και οι διακεκομμένες γραμμές του μοντέλου Langmuir.



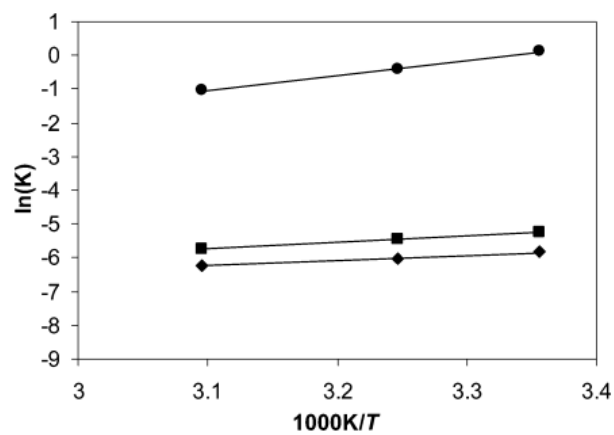
**Σχήμα 6.2** Προσρόφηση CO<sub>2</sub> σε ζεόλιθο 13X. ■ T=298 K, ◇ T=308 K, ο T=323 K. Οι συμπαγείς γραμμές είναι του μοντέλου Toth και οι διακεκομμένες γραμμές του μοντέλου Langmuir.



**Σχήμα 6.3** Προσρόφηση  $N_2$  σε ζεόλιθο 13X. ■  $T=298$  K,  $\diamond T=308$  K,  $\circ T=323$  K. Οι συμπαγείς γραμμές είναι του μοντέλου Toth και οι διακεκομμένες γραμμές του μοντέλου Langmuir.



**Σχήμα 6.4** Ιδανική επιλεκτικότητα του  $CO_2$  συγκριτικά με το μεθάνιο και το άζωτο: ■  $CO_2/CH_4$ ,  $\diamond CO_2/N_2$ .



**Σχήμα 6.5** Ισοστεροχημική θερμότητα προσρόφησης με σχεδιάγραμμα Arrhenius

## Συμπεράσματα

Μετρήθηκε η ισορροπία προσρόφησης σε υψηλή πίεση από πειράματα προσρόφησης για το CO<sub>2</sub>, σε (298, 308 και 323) K με ζεόλιθο 13X. Τα δεδομένα ταίριαζαν καλά με τα μοντέλα Toth και Langmuir. Οι ισοστερικέςθερμότητες προσρόφησης ήταν (12,8, 15,3, και 37,2) kJ / mol για το άζωτο, μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα αντίστοιχα, που δείχνουν μια πολύ ισχυρή προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα. Το προσροφητικό ζεόλιθος 13X είναι πολύ επιλεκτικό σε διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο το καθιστά ένα πολύ καλό υποψήφιο για τον καθαρισμό του μεθανίου από φυσικό αέριο ή για απομόνωση του διοξειδίου του άνθρακα από καυσαέρια. [30]

### **6.2.3 Προσρόφηση εναλλασσόμενου κενού (VSA)**

Η καύση απολιθωμένων καυσίμων παράγει μεγάλα ποσά διοξειδίου του άνθρακα. Το διοξείδιο του άνθρακα είναι επίσης η σημαντικότερη αιτία του φαινομένου του θερμοκηπίου. Εξαιτίας της εκπομπής των αερίων καύσης, το υπερβολικό διοξείδιο του άνθρακα συσσωρεύεται στην ατμόσφαιρα. Η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα αυξάνεται περίπου έξι δεκατομμύρια τόνους ετησίως. Σχεδόν 55% της συμβολής στην άνοδο στην παγκόσμια θερμοκρασία έχει προέλθει από την εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα. Η κατανάλωση ενέργειας και η αύξηση της απαίτησης μεγαλώνουν γρήγορα αυτή τη στιγμή, αλλά δεν είναι ακόμα κανένας ασφαλής και καθαρός τύπος ενέργειας διαθέσιμος για τη χρήση ως πηγή ενέργειας. Επομένως, είναι το περισσότερο σημαντικό ζήτημα η απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα από τα αέρια για να αποφευχθεί η υπερβολική εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα.

Ο Izumi χρησιμοποίησε μια δύο σταδίων διεργασία προσρόφησης εναλλασσόμενης πίεσης (PSA) που θα μπορούσε να συγκεντρώσει το CO<sub>2</sub> από 15% μέχρι 99%. Το πρώτο στάδιο ήταν μια διεργασία διπλής κλίνης, και το δεύτερο στάδιο ήταν μια διεργασία τεσσάρων κλινών. Οι Kikkinides et Al ερεύνησαν την επίδραση των διαφορετικών προσροφητικών, ενεργοποιημένου άνθρακα και μοριακού κοσκίνου άνθρακα, με προσομοίωση. Όταν ο ενεργοποιημένος άνθρακας επιλέχτηκε όπως προσροφητικό, το διοξείδιο του άνθρακα μπόρεσε να είναι συγκεντρωθεί από 17 σε 99,997% με την πρόσληψη του διοξειδίου του άνθρακα να είναι σχεδόν 68.4%. Οι Kim et Al ερεύνησαν την προσρόφηση του N<sub>2</sub> και του CO<sub>2</sub> σε X-τύπους ζεολίθους μέσω πείραματος και προσομοίωσης. Οι Hwang και Lee εξέτασαν τις σημαντικές καμπύλες προσρόφησης και εκρόφησης του CO και του CO<sub>2</sub>

σε ενεργοποιημένη κλίνη άνθρακα πειραματικά και υπολογιστικά. Οι Diagne et Al ανέπτυξαν μια νέα διεργασία προσρόφησης εναλλασσόμενης πίεσης με την ενδιάμεση θέση παροχών τροφοδοσίας που χρησιμοποιήθηκε με τη διπλή παλινδρόμηση. Μελέτησαν την επίδραση της διαφορετικής συγκέντρωσης τροφοδοσίας του CO<sub>2</sub> καθώς και της θέσης της παροχής τροφοδοσίας στη συγκέντρωση των προϊόντων σε διοξείδιο του άνθρακα. Τα πειραματικά αποτελέσματά έδειξαν ότι αυτή η νέα διεργασία προσρόφησης θα μπορούσε να συγκεντρώσει το CO<sub>2</sub> από 20 έως 90%, με πίεση τροφοδοσίας 1,0 atm και πίεση εκρόφησης 0,12 atm. Οι Pugsley et Al μελέτησαν μέσω προσομοίωσης ένα νέο προσροφητή εναλλασσόμενης πίεσης –θερμοκρασίας για την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα. Θα μπορούσε να συγκεντρώσει το CO<sub>2</sub> από 75 έως 90%, και η απομάκρυνση του CO<sub>2</sub> ήταν μεταξύ 65 και 88.5%. Οι Chue et Al υπολόγισαν την ισόθερμο προσρόφησης του CO<sub>2</sub> και του N<sub>2</sub> σε ζεόλιθο 13X και σε ενεργοποιημένο άνθρακα πειραματικά, και μελέτησαν την πρόσληψη του CO<sub>2</sub> από το αέριο μέσω της διεργασίας PSA. Διοξείδιο του άνθρακα υψηλής καθαρότητας (πάνω από 99%) μπορεί να παραχθεί από ζεόλιθο 13X.

Οι Diagne et Al επίσης μελέτησαν τη νέα διεργασία προσρόφησης εναλλασσόμενης πίεσης λεπτομερώς. Βρήκαν την καλύτερη θέση εισόδου τροφοδοσίας μεταξύ 0,4 και 0,6 του μήκους στηλών, και τη καλύτερη αναλογία παλινδρόμησης να είναι μεταξύ 0,3 και 0,6. Τα χαρακτηριστικά αέρια είχαν σύνθεση CO<sub>2</sub> περίπου 17%, N<sub>2</sub> 79%, και O<sub>2</sub> 4%.

Υπάρχουν επίσης μικρές ποσότητες SO<sub>2</sub> και NO<sub>x</sub>, στα αέρια αλλά είναι συνήθως πολύ λιγότερες από 1% στο σύνολο. Στις μελέτες τους, το επιλεγμένο προσροφητικό ήταν ο ζεόλιθος 13X. Αν και ο ζεόλιθος 13X έχει μια υψηλή θερμότητα προσρόφησης, έχει επίσης μια υψηλή ικανότητα προσρόφησης, μια χαμηλή απαίτηση καθαρισμού και μια υψηλή επιλεκτικότητα ισορροπίας. Συνεπώς παράγει υψηλής καθαρότητας προϊόντα και απομάκρυνσης από τον κύκλο PSA. Ο ζεόλιθος 13X έχει επιλεγθεί ως προσροφητικό σε αυτήν την μελέτη και για την απλούστευση του πειραματικού συστήματος, το περιεχόμενο των μιγμάτων τροφών που μιμούνται τα αέρια ορίζεται να είναι 20% N<sub>2</sub> και 80% CO<sub>2</sub>. Αυτή η μελέτη υιοθετεί την προσρόφηση εναλλασσόμενου κενού (VSA) για την σύλληψη CO<sub>2</sub> από τα αέρια και την συγκέντρωσή τους στο ρεύμα εκρόφησης.

Η ταχύτητα λειτουργίας της αντλίας παραγωγής κενού υπολογίζεται από μια γραμμική εξίσωση λειτουργίας της διεργασίας VSA. Αυτή η μελέτη εστιάζει στην

προσπάθεια να αναπτυχθεί μια εφικτή διαδικασία που μπορεί να χρησιμοποιήσει αποδοτικά την απλή γεωμετρία VSA. Η δυνατότητα πραγματοποίησης της διεργασίας VSA επαληθεύεται με τη σύγκριση των αποτελεσμάτων προσομοίωσης με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Δύο τύποι από τις διεργασίες προσρόφησης κενού (VSA) έχουν μελετηθεί, μιας δίκλινης και μιας τρίκλινης. Η προσομοίωση και τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζουν την ίδια τάση συγκέντρωσης των προϊόντων του CO<sub>2</sub> και της απομάκρυνση όσον αφορά τη διακύμανση των χρόνων βημάτων. Η απομάκρυνση του CO<sub>2</sub> είναι υψηλότερη στα πειραματικά αποτελέσματα απ' ό,τι στα αποτελέσματα προσομοίωσης. Αυτό είναι επειδή οι παράμετροι ισόθερμου προσρόφησης από τη βιβλιογραφία χρησιμοποιήθηκαν στην προσομοίωσή. Η απόδοση της διεργασίας μελετάται μέσω προσομοίωσης. Στις διεργασίες διπλής κλίνης, το διοξείδιο του άνθρακα συγκεντρώνεται από 20% σε 30 και 40%, και η ανάκτηση του διοξειδίου του άνθρακα είναι περίπου 90%. Η συγκέντρωση προϊόντων διοξειδίου του άνθρακα στη διεργασία τριών κλιμών είναι υψηλότερη από αυτή στη διεργασία δύο κλιμών, με την αντίστροφη κατάσταση να παρατηρείται όσον αφορά την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα. Η συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα στη διεργασία τριών κλιμών είναι περίπου 60%, και η μείωση της απομάκρυνσης του διοξειδίου του άνθρακα πέφτει μεταξύ 60 και 80%. Η επίδραση της πίεσης τροφοδοσίας είναι περιορισμένη στην διεργασία τριών κλιμών [30].

### **Σύλληψη του CO<sub>2</sub> από ρεύματα καυσαερίων με τη χρήση zeolite 13X μέσω της προσρόφησης εναλλασσόμενου κενού.**

Η διεργασία προσρόφησης εναλλασσόμενου κενού (VSA) του CO<sub>2</sub> από ρεύματα καυσαερίων είναι μια ελπιδοφόρος τεχνολογία για την αντιμετώπιση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Η χρήση επαληθευμένων αριθμητικών μοντέλων της διεργασίας VSA γίνεται για να μελετηθεί η επίδραση μιας σειράς παραμέτρων λειτουργίας και σχεδιασμού στην απόδοση του συστήματος. Το χρησιμοποιούμενο προσροφητικό είναι ο ζεόλιθος 13X και ένα ρεύμα τροφοδοσίας CO<sub>2</sub> 12% και ξηρός αέρας χρησιμοποιείται για να μοιάζει με φυσικό αέριο. Πιέσεις τροφοδοσίας της τάξης των 1,2 bar χρησιμοποιούνται για να ελαχιστοποιήσουν τη συμπίεση του αερίου. Ένας κύκλος 9-βημάτων με διπλή εξισσορρόπηση και ένας κύκλος, συμπεριλαμβανομένης του καθαρισμού των προϊόντων, 12-βημάτων

χρησιμοποιήθηκαν για να κατανοηθεί ο αντίκτυπος διάφορων αλλαγών κύκλων στην απόδοση. Το χαμηλότερο επίπεδο πίεσης για την παραγωγή κενού είναι μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους στην μελέτη της καθαρότητας του CO<sub>2</sub>, της απομάκρυνσης και της κατανάλωσης ισχύος. Για επίπεδα πίεσης 4 kPa και χαμηλότερα, ο στόχος της καθαρότητας CO<sub>2</sub>>90% είναι επιτεύξιμος με μια απομάκρυνση μεγαλύτερη του 70%. Και η καθαρότητα και η απομάκρυνση μειώνονται γρήγορα δεδομένου ότι το επίπεδο πίεσης για παραγωγή κενού μεγαλώνει στα 10 kPa. Η συνολική κατανάλωση ενέργειας μειώνεται καθώς το επίπεδο πίεσης για παραγωγή κενού αυξάνεται, όπως αναμενόταν, αλλά η απομάκρυνση μειώνεται ακόμη πιο γρήγορα οδηγώντας σε μια καθαρή αύξηση της ενέργειας. Η συγκεκριμένη ενέργεια φαίνεται να ελαχιστοποιείται σε μια πίεση παραγωγής κενού περίπου 4 kPa για τις δεδομένες συνθήκες λειτουργίας. Σε συνάρτηση με το χαμηλότερο επίπεδο πίεσης για παραγωγή κενού, ο χρόνος κενού και ο χρόνος τροφοδοσίας επηρεάζουν τα αποτελέσματα για διαφορετικούς λόγους.

Οι πιο μακροχρόνιοι χρόνοι εκκένωσης (στο ίδιο επίπεδο πίεσης) συνεπάγονται χαμηλότερα ποσοστά τροφοδοσίας και λιγότερη πτώση πίεσης που παρέχουν βελτιωμένη απόδοση. Οι μεγαλύτεροι χρόνοι τροφοδοσίας οδήγησαν στη μερική σημαντική ανακάλυψη όσον αφορά το CO<sub>2</sub> συμπεραίνοντας ότι μειώνοντας την απομάκρυνση βελτιώνεται η καθαρότητα. Η αρχική πίεση της εκκένωσης (που δεν είναι απαραίτητως ίση με την πίεση τροφοδοσίας) βρέθηκε επίσης ότι είναι σημαντική δεδομένου ότι η φάση αερίου που εμπλουτίστηκε σε CO<sub>2</sub> πριν από την αφαίρεση από τη δημιουργία κενού οδηγεί σε βελτιωμένη καθαρότητα CO<sub>2</sub>. Ένας κύκλος 12-βημάτων, συμπεριλαμβανομένου του καθαρισμού των προϊόντων, ήταν σε θέση να παραγάγει CO<sub>2</sub> υψηλής καθαρότητας (>95%) με τον ελάχιστο αντίκτυπο στην απομάκρυνση. Τέλος, διαπιστώθηκε ότι για το ζεόλιθο 13X, η βέλτιστη θερμοκρασία τροφοδοσίας ήταν 67°C για να μεγιστοποιήσει η καθαρότητα των συστημάτων. Αυτό είναι μια συνέπεια της εξάρτησης της θερμοκρασίας από την επιλεκτικότητα της διεργασίας και της ικανότητας προσρόφησης του ζεόλιθου 13X. Εν περιλήψει, το αριθμητικό μοντέλο δείχνει ότι υπάρχει ιδιαίτερο πεδίο για τη βελτίωση και η χρήση της διαδικασίας VSA για τη σύλληψη CO<sub>2</sub> από ρεύματα καυσαερίων.

Οι σημαντικότερες μεταβλητές που επηρεάζουν αποφασιστικά την καθαρότητα του CO<sub>2</sub>, την απομάκρυνση και την κατανάλωση ενέργειας (και τα τρία των οποίων η επίδρασή τους επηρεάζει το κόστος πρόσληψης του CO<sub>2</sub>) είναι το

χαμηλότερο επίπεδο πίεσης παραγωγής κενού της αντλίας, το αρχικό επίπεδο πίεσης για παραγωγή κενού, το ποσοστό των αέριων προϊόντων που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό, η θερμοκρασία τροφοδοσίας και τα ποσοστά προσρόφησης και εκρόφησης. Διαπιστώθηκε ότι μια καθαρότητα του CO<sub>2</sub> μεγαλύτερη από 95% είναι επιτεύξιμη με μια ταυτόχρονη απομάκρυνση μεγαλύτερη από 70% με μια παρεχόμενη πίεση παραγωγής κενού τουλάχιστον 3 kPa, με τη χρήση ενός επαρκούς ρεύματος αέρα καθαρισμού.

Η χρήση υψηλών επιπέδων πίεσης για παραγωγή κενού, όπως 10 kPa, οδηγεί σε μια δραματική πτώση της απομάκρυνσης και της καθαρότητας του CO<sub>2</sub>. Για το ζεόλιθο 13X, μια βέλτιστη θερμοκρασία τροφοδοσίας όσον αφορά στην καθαρότητα των προϊόντων εμφανίζεται να είναι περίπου 80°C αν και η πραγματική βέλτιστη τιμή εξαρτάται από άλλους οικονομικούς παράγοντες. Εν περιλήψει, η αριθμητική προσομοίωση είναι μια ισχυρή μέθοδος για την εκτίμηση του αντίκτυπου ενός μεγάλου αριθμού μεταβλητών στην απόδοση του CO<sub>2</sub> VSA, μειώνοντας τελικά το πειραματικό χρόνο και βοηθώντας αποδοτικότερο οικονομικά σχεδιασμό της διεργασίας VSA.

#### **6.2.4 Συγκράτηση του φαινομένου του θερμοκηπίου από την προσρόφηση διοξειδίου του άνθρακα σε ζεόλιθο 13X και συνδυασμένες μεθόδους**

Η σύλληψη του διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) από τις βιομηχανικές εκπομπές έχει γίνει σημαντική στον αγώνα ενάντια στην αλλαγή κλίματος. Σε αυτήν την μελέτη, χρησιμοποιήθηκε ο ζεόλιθος 13X για τη σύλληψη και την απομάκρυνση του CO<sub>2</sub> σε ένα σύστημα ροής όπου το προσροφητικό υποβλήθηκε σε πέντε κύκλους προσρόφησης-εκρόφησης. Το ρεύμα εισόδου περιείχε CO<sub>2</sub> 1,5% σε σταθερές συνθήκες. Η κλίνη προσρόφησης ήταν 1 in. στο μήκος και 1 in. 3/8 διάμετρο και συσκευάστηκε με 10 γραμμάρια ζεόλιθου. Η προσρόφηση εναλλασσόμενης θερμοκρασίας (TSA) υιοθετήθηκε ως μέθοδος αναγέννησης μέσω της θέρμανσης σε περίπου 135°C, με το He να χρησιμοποιείται ως αέριο καθαρισμού. Η ικανότητα προσρόφησης σε κορεσμό 90% βρέθηκε να μειώνεται από 78 σε 60g CO<sub>2</sub>/Kg ζεόλιθου 13X μετά από τον πέμπτο κύκλο. Η αναλογία πρόσληψης του CO<sub>2</sub> ή η μάζα του CO<sub>2</sub> που προσροφήθηκε στη συνολική μάζα που εισήγαγε το σύστημα μειώθηκε από 63% σε μόνο 61% μετά από τον πέμπτο κύκλο. Η διάρκεια ζωής του

προσοφητικού καθορίστηκε να είναι ίση με έντεκα κύκλους σε μια χωρητικότητα 40g του CO<sub>2</sub>/Kg ζεόλιθου 13X.

Τα αυξανόμενα ποσοστά αερίων θερμοκηπίου (GHGs) στην ατμόσφαιρα επιβαρύνουν την υγεία και την ευημερία κάθε οργανισμού, του φυσικού τοπίου, και ακόμη και του τρόπου ζωής μας. Η καύση των απολιθωμένων καυσίμων που χρησιμοποιούνται στην ηλεκτρική παραγωγή θέτει μια περιβαλλοντική ευθύνη στον κόσμο. Γίνεται συνεπώς ζωτικής σημασίας η συνεχής ανάπτυξη των τεχνολογιών για τη μείωση του ποσού των GHGs στην ατμόσφαιρα.

Η διακυβερνητική επιτροπή για την αλλαγή κλίματος (IPCC) υπέδειξε το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) ως τον πιο σημαντικό υδρογονάνθρακα που παράγεται ως αποτέλεσμα των ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Για αυτόν τον λόγο, το ποσοστό εκπομπών CO<sub>2</sub> πρέπει να μειωθεί προκειμένου να εφαρμοστεί η παγκόσμια συνθήκη για τη μείωση του CO<sub>2</sub>. Οι τεχνολογίες σύλληψης των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα που υπάρχουν σήμερα, όπως το sequestration από την άμεση έγχυση στους γεωλογικούς ή ωκεάνειους τόπους, ή η απορρόφηση χημικών διαλυτών (MEA), είναι πολύ ακριβή και μη βιώσιμη. Η προσρόφηση από τα μοριακά κόσκινα (zeolites) αποτελεί μια βιώσιμη εναλλακτική λύση λόγω της επαναχρησιμοποιούμενης φύσης των χρησιμοποιούμενων προσροφητικών.

Μακροπρόθεσμα, εάν τα απολιθωμένα καύσιμα συνεχίσουν να χρησιμοποιούνται ως βασική πηγή καυσίμων, οι εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας που προσλαμβάνουν το CO<sub>2</sub> και οι τεχνολογίες αποθήκευσης θα μπορούσαν να γίνουν αποτελεσματικά μέσα σύλληψης του CO<sub>2</sub>. Η επεξεργασία του CO<sub>2</sub> από τα βιομηχανικά καυσαέρια μέσω της προσρόφησης με ζεόλιθους θα βοηθήσει στην μείωση του ποσοστού των GHGs που εισάγονται στην ατμόσφαιρα μέσω της συγκέντρωσης του φιλτραρισμένου αερίου από την αναγέννηση των προσροφητικών. Ο ατμοσφαιρικός αέρας περιέχει κατά 78% άζωτο, κατά 21% οξυγόνο, κατά 17% CO<sub>2</sub> και τα υπόλοιπα συστατικά του είναι ατμοί νερού, SO<sub>2</sub> και NO<sub>x</sub>.

Διάφορα προσροφητικά απαρτιζόμενα από ζεόλιθους χρησιμοποιούνται για τη σύλληψη του CO<sub>2</sub>, συμπεριλαμβανομένου των ZSM-5-30, ZSM-5-50, ZSM-5-80, ZSM-5-280, HiSiv 3000, H-Y- 5.1, H-Y-30, H-Y-80, HiSiv 1000, NaY-10, NaY, 5A και 13X. Το μοριακό κόσκινο με ζεόλιθο 13X έχει παρουσιάσει μια υψηλή ικανότητα προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα και μια χαμηλή απαίτηση καθαρισμού. Πέρα από αυτό, αυτό το προσροφητικό παρουσιάζει μια επιλεκτική προσρόφηση του CO<sub>2</sub>, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό του CO<sub>2</sub> από τα μίγματα αερίων,



συμπεριλαμβανομένων των μιγμάτων που περιέχουν N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> και He. Σε μια έκθεση των Chue et Al, υψηλής καθαρότητας CO<sub>2</sub> (99%) θα μπορούσε να παραχθεί από ζεόλιθο 13X από ένα ρεύμα αερίου που περιέχει 84% N<sub>2</sub> και 16% CO<sub>2</sub>.

Ένα μεγάλο εύρος κυκλικών διεργασιών προσρόφησης χρησιμοποιούνται εμπορικώς για την αναγέννηση των προσροφητικών, συμπεριλαμβανομένης της προσρόφησης εναλλασσόμενης πίεσης (PSA), την προσρόφηση εναλλασσόμενης πίεσης – κενού (VPSA) και την προσρόφηση εναλλασσόμενης θερμότητας ή θερμοκρασίας (TSA). Στις διεργασίες PSA και VPSA, το προσροφητικό αναπαράγεται με τη μείωση της συνολικής ή της μερικής πίεσης, ενώ οι θερμοκρασίες τροφοδοσίας και αναγέννησης είναι περίπου ίσες. Στη διεργασία TSA, η θερμοκρασία του προσροφητικού αυξάνεται για να αφαιρεθεί η προσροφημένη ουσία, ενώ οι πιέσεις τροφοδοσίας και αναγέννησης κρατιούνται περίπου ίσες. Η μέθοδος αναγέννησης για πολλά μοριακά κόσκινα ζεολίθων είναι η PSA, αν και μερικά πειράματα έχουν χρησιμοποιήσει μια συνδυαστική διεργασία προσρόφησης εναλλασσόμενης πίεσης και θερμοκρασίας (PTSA). Οι Harlick et Al ερεύνησαν την αναμενόμενη ικανότητα προσρόφησης (EWC) για τους κύκλους PSA, TSA και PTSA, η οποία είναι η διαφορά στο ποσοστό που προσροφάται σε δεδομένη πίεση τροφοδοσίας και στη πίεση αναγέννησης που λαμβάνεται από μια ισόθερμη προσρόφησης. Παρατηρήθηκε ότι οι μεγαλύτερες τιμές EWC ήταν στους διαβαθμισμένους κύκλους υψηλής πίεσης PSA, ή στους υψηλής θερμότητας και πίεσης διαβαθμισμένους κύκλους PTSA. Επιπλέον, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι συγκεκριμένες συνθήκες αναφοράς των κύκλων TSA και PSA θα προσέφεραν υψηλότερες τιμές EWC, με μια αύξηση στη θερμοκρασία τροφοδοσίας.

Ο στόχος της εργασίας ήταν να αναπτυχθεί μια διαδικασία στην οποία το CO<sub>2</sub> προσροφάται από ένα ρεύμα καυσαερίου που περιέχει 1,5% CO<sub>2</sub> χρησιμοποιώντας ζεόλιθο 13X που υποβάλλεται σε μια διεργασία TSA, όπου η προσρόφηση γίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και η κλίνη αναγέννησης λειτουργεί σε υψηλή θερμοκρασία με μια συνεχή παροχή καθαρισμού. Οι παράμετροι που ερευνήθηκαν συμπεριλάμβαναν την ικανότητα προσρόφησης, την αναλογία πρόσληψης CO<sub>2</sub>, την ικανότητα απομάκρυνσης του CO<sub>2</sub>, τη σχετική αποκατάσταση του CO<sub>2</sub> και τη διάρκεια ζωής του ζεολίθου 13X.

Σε αυτήν την μελέτη, μια διεργασία προσρόφησης εναλλασσόμενης θερμοκρασίας μονής κλίνης ερευνήθηκε για να μελετηθεί η δυνατότητα του zeolite13X να προσροφήσει το CO<sub>2</sub> κατά προτίμηση από το μείγμα αερίων CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>

και να υποβληθεί σε αναγέννηση με μια κυκλική διεργασία TSA. Η ικανότητα προσρόφησης του CO<sub>2</sub> σε ζεόλιθο 13X λήφθηκε κατά κορεσμό 90% κατά τη διάρκεια του βήματος προσρόφησης και η αναγέννηση του προσροφητικού έγινε σε μια συγκέντρωση εξόδου 130 ppm κατά τη διάρκεια του βήματος εκρόφησης. Η ικανότητα προσρόφησης στους 20°C διοξειδίου του άνθρακα και μια μερική πτώση της πίεσης κατά 0,015 atm παρατηρήθηκε, το οποίο αναμενόταν. Επιπλέον, το CO<sub>2</sub> εκροφήθηκε επαρκώς με μια σχετική απομάκρυνση που ήταν υψηλή (πάνω από 68%), και σχεδόν αμετάβλητη μετά από αρκετούς κύκλους προσρόφησης-εκρόφησης. Μπορεί να συναχθεί ότι ο ζεόλιθος 13X παρουσιάζει καλές προοπτικές ως προσροφητικό με την ουσιαστική ικανότητα προσρόφησης του CO<sub>2</sub> να μπορεί να αυξηθεί, βασισμένο στο ότι η μέση απομάκρυνση του CO<sub>2</sub> είναι 84% μετά από πέντε κύκλους σε μια κυκλική διεργασία TSA. Για την περαιτέρω καθιέρωση του ζεόλιθου 13X ως το καλύτερο προσροφητικό για τις δεδομένες παραμέτρους, μελλοντικές εργασίες θα εξετάσουν το ίδιο σύστημά χρησιμοποιώντας άλλα προσροφητικά.

Εντούτοις, τα ανωτέρω αποτελέσματα για το ζεόλιθο 13X επεξηγούν τη δυνατότητά του ως αποτελεσματικό προσροφητικό για τον επιλεκτικό διαχωρισμό του CO<sub>2</sub> από ρεύμα αερίων CO<sub>2</sub> - N<sub>2</sub> σε μια μέση ή βιομηχανική κλίμακα από καυσαέρια ή άλλες εκπομπές αερίου θερμοκηπίου, και μπορούν να έχουν τις σημαντικές εφαρμογές στους επείγοντες τομείς της βιωσιμότητας και του μετριασμού της αλλαγής του κλίματος. Τα πειράματα σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορούν να επιβεβαιώσουν την καταλληλότητα αυτής της τεχνολογίας ως μίας οικονομικά βιώσιμης τεχνολογίας πρόσληψης του CO<sub>2</sub> [31].

### **Πειραματική και υπολογιστική μελέτη πρόσληψης διοξειδίου του άνθρακα από καυσαέρια με τη χρησιμοποίηση zeolite 13X-APG με χρήση της υβριδικής διεργασία VTSA.**

Ποικίλες τεχνολογίες έχουν ερευνηθεί για τη πρόσληψη και απομάκρυνση του CO<sub>2</sub> από αέρια καύσης, μεταξύ των οποίων οι τεχνολογίες απορρόφησης, προσρόφησης και διαχωρισμού μεμβρανών είναι οι κορυφαίοι υποψήφιοι. Λόγω της επαναχρησιμοποιήσιμης φύσης των προσροφητικών, του χαμηλών κόστους αρχικής επένδυσης και της ευκολίας επίτευξης αυτόματης λειτουργίας, η τεχνολογία προσρόφησης έχει προσελκύσει πολλές ερευνητικές προσπάθειες, ειδικά για τους μικρομεσαίους και μεσαίους εκπομπούς CO<sub>2</sub>. Ιδιαίτερα, οι διεργασίες προσρόφησης

εναλλασσόμενης πίεσης - κενού (PSA/VSA) για τη πρόσληψη του CO<sub>2</sub> από ορυκτά καύσιμα έχουν μελετηθεί εκτενώς. Οι Takamura et al μελέτησαν τη διπλή κλίνη πρόσληψης του CO<sub>2</sub> με τη χρησιμοποίηση ζεόλιθου και τη διεργασία VSA πειραματικά και θεωρητικά. Στην καλύτερη περίπτωση μπορούσαν να λάβουν μια καθαρότητα του CO<sub>2</sub> 58,8% με μια απομάκρυνση CO<sub>2</sub> 91,59% κατά την επεξεργασία μιας τροφοδοσίας που αποτελούνταν από CO<sub>2</sub> 13%. Οι Chou et al πέτυχαν μια καθαρότητα του CO<sub>2</sub> 63% με μια απομάκρυνση 67% με μια διεργασία τριών κλινών VSA χρησιμοποιώντας ζεόλιθο 13X σε ένα ρεύμα τροφοδοσίας που περιείχε 13% CO<sub>2</sub>. Οι NA et al πραγματοποίησαν μια πειραματική μελέτη της διεργασίας VSA χρησιμοποιώντας ενεργοποιημένο άνθρακα για την ανάκτηση του CO<sub>2</sub>. Με μια μονάδα τριών κλινών, το CO<sub>2</sub> μπορεί να συγκεντρωθεί από 13% σε 99% με μια απομάκρυνση 55%.

Εντούτοις, προκειμένου να μειωθεί η κατανάλωση ενέργειας στις ακόλουθες διεργασίες συμπίεσης, ρευστοποίησης και αποθήκευσης του CO<sub>2</sub> απαιτείται η καθαρότητα του CO<sub>2</sub> στο παραγόμενο αέριο να είναι υψηλότερη από 90–95%. Αλλά είναι δύσκολη η πρόσληψη του CO<sub>2</sub> και με υψηλή καθαρότητα και με υψηλή απομάκρυνση CO<sub>2</sub> από τα καυσαέρια με την χρήση μιας διεργασίας VSA ενός σταδίου στις υπάρχουσες εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας λόγω της χαμηλής μερικής πίεσης CO<sub>2</sub> στα εκπεμπόμενα καυσαέρια.

Τα καυσαέρια εκπέμπονται στην αερόσφαιρα από την καπνοδόχο στις υπάρχουσες εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας με μια χαμηλή συγκέντρωση CO<sub>2</sub> (3-20% κλάσμα όγκου). Εάν τα αέρια συμπιέζονταν άμεσα από την ατμοσφαιρική πίεση σε μια υψηλή πίεση ώστε να ενισχυθεί η ικανότητα προσρόφησης του CO<sub>2</sub>, θα απαιτούνταν μεγάλη δύναμη-ενεργειακή κατανάλωση για το συμπιεστή δεδομένου ότι περιέχει N<sub>2</sub> 80%. Και εάν η πίεση παραγωγής κενού μειωθεί σε λιγότερο από 10 kPa για να ενισχυθεί η ικανότητα αναγέννησης των προσροφητικών, απαιτείται μεγάλη ενεργειακή κατανάλωση εξαιτίας της αντλίας λόγω του περιορισμού των αντλιών για ελάττωση της πίεσης σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Έτσι μια διεργασία που αποτελείται από δύο διαφορετικές μονάδες VSA που λειτουργούν στη σειρά έχει ως σκοπό τη συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> από το αέριο σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90% με σχετικά υψηλή αναλογία απομάκρυνσης, κάτι που σημαίνει ότι πρόσθετη ενεργειακή κατανάλωση απαιτείται για την αντλία κενού για τη διεργασία του δεύτερου σταδίου VSA.

Μια άλλη εναλλακτική λύση είναι να συνδυαστεί η θερμική αναγέννηση στην διεργασία VSA ενός σταδίου, αποκαλούμενη ως υβριδική διεργασία VTSA (VSA/TSA). Στην υβριδική διεργασία VTSA, δεν είναι ούτε απαραίτητη η χρησιμοποίηση μιας μεγαλύτερης δυναμικότητας αντλίας κενού για την αναγέννηση των προσροφητικών σε σύγκριση με τη συμβατική διεργασία VSA, ούτε προϋποθέεται η χρησιμοποίηση μιας σχετικά υψηλότερης θερμοκρασίας για την εκρόφηση σε σύγκριση με τη συμβατική διεργασία TSA. Έτσι, οι συνθήκες αναγέννησης των προσροφητικών στην υβριδική διεργασία VTSA γίνονται ευνοϊκότερες σε σύγκριση με τις περιπτώσεις στις διεργασίες VSA και TSA, ενώ η κατανάλωση ενέργειας και το κόστος πρόσληψης μπορούν να μειωθούν. Επιπλέον, εάν η διεργασία VTSA χρησιμοποιηθεί με την τροποποίηση των υπάρχοντων εγκαταστάσεων παραγωγής ενέργειας μέσω της χρησιμοποίησης χαμηλότερου βαθμού ψύξης/θέρμανσης, θα είναι μια τεχνοοικονομικά αποδεκτή διεργασία προσρόφησης για τη σύλληψη εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα.

Οι πληροφορίες για τα κατάλληλα προσροφητικά είναι επίσης μια ουσιαστική απαίτηση για το σχεδιασμό μιας αποδοτικής διεργασίας προσρόφησης. Τα περισσότερα από τα προσροφητικά που χρησιμοποιούνται εμπορικά για να συλλάβουν το CO<sub>2</sub> είναι υλικά από άνθρακα και μοριακά κόσκινα ζεόλιθων, με ιδιαίτερο ενδιαφέρον στο ζεόλιθο 13X. Ο ζεόλιθος 13X αναφέρεται ως το καλύτερο προσροφητικό για την ανάκτηση του CO<sub>2</sub> από ρεύματα καυσαερίων. Εντούτοις, πρέπει να σημειωθεί ότι οι ζεόλιθοι είναι πολύ ευαίσθητοι στο νερό που περιέχεται στα καυσαέρια, προσροφάται πολύ έντονα και είναι δύσκολο στην απομάκρυνση. Ένας νέος εμπορικός ζεόλιθος δημιουργήθηκε για τη πρόσληψη CO<sub>2</sub>, και ονομάστηκε ως 13X-APG, που αναπτύχθηκε από την UOP Company στην Κίνα. Αν και αυτό ο ζεόλιθος είναι επίσης ευαίσθητος στο περιεχόμενο νερό στα καυσαέρια, η ικανότητα προσρόφησης του CO<sub>2</sub> μέσα σε περιβάλλον ατμών είναι σχετικά υψηλότερη από τους τυποποιημένους εμπορικούς ζεόλιθους 13X. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, η ικανότητα προσρόφησης του CO<sub>2</sub> σε ζεόλιθο 13X-APG μειώνεται κατά 20% όταν το καυσαέριο περιέχει υδρατμούς σε ποσοστό μόλις 0,6%. Γι αυτό το λόγο οι Ishibashi et Al μελέτησαν μια λειτουργία δύο σταδίων VPSA σε πειραματικές εγκαταστάσεις για τη πρόσληψη του CO<sub>2</sub> από ρεύμα καυσαερίων με ζεόλιθο 13X και χρησιμοποιήθηκε άργιλος με τη διεργασία TSA για να αφαιρεθεί το ποσοστό του νερού πριν τη πρόσληψη του CO<sub>2</sub>, με την αφυδάτωση να ήταν πλήρης.

## Πείραμα και προσομοίωση στις διαδικασίες προσρόφησης που χρησιμοποιούν zeolite 13X-APG για πρόσληψη του CO<sub>2</sub>

Οι συνθήκες λειτουργίας για το στάδιο αναγέννησης είναι διαφορετικοί μεταξύ των διεργασιών TSA, VSA και VTSA. Στην υβριδική VTSA διεργασία η θέρμανση και η παραγωγή κενού υιοθετούνται για την αναγέννηση των προσροφητικών, ενώ στην παραδοσιακή διεργασία TSA, τα προσροφητικά είναι αναπαραγμένα με την άμεση/έμμεση θέρμανση, και για την διεργασία VSA τα προσροφητικά εκροφώνται υπό πίεση κενού. Οι πειραματικοί συνθήκες για τις διεργασίες VSA, TSA και VTSA συνοψίζονται στον πίνακα 6.4, όπου συμπεριλαμβάνονται αρκετές διαφορετικές συνθήκες αναγέννησης.

**Πίνακας 6.4** Σύγκριση μεταξύ των πειραματικών και αριθμητικών αποτελεσμάτων για τη σύλληψη του CO<sub>2</sub> από καυσαέρια με τις διεργασίες VSA, TSA και VTSA χρησιμοποιώντας ζεόλιθο 13X-APG.

No.	Process	$T_{heatbath}$ , K	$P_{vacu}$ , kPa	$Q_{purge}$ , SLPM	$t_{feed}$ , min	$t_{heating}$ , min	$t_{vacu}$ , min	$t_{cooling}$ , min	CO <sub>2</sub> , rec.%	CO <sub>2</sub> , pur.%	Prod. kgCO <sub>2</sub> /(kg <sub>ads</sub> h)	
1	VTSA	443	3	0.15	11	14.5	5	15	97.2	93.5	0.121	Exp.
									97.9	92.5	0.115	Sim.
2	VTSA	443	10	0.15	11	14.5	4	15	93.8	94.1	0.119	Exp.
									94.9	91.4	0.113	Sim.
3	VTSA	423	3	0.15	11	11	7	14	97.1	93.7	0.118	Exp.
									98.6	92.5	0.127	Sim.
4	VTSA	423	10	0.15	11	11	5	14	92.9	93.9	0.121	Exp.
									94.0	92.0	0.121	Sim.
5	VTSA	403	3	0.15	10	11.5	7	13.5	98.2	94.3	0.122	Exp.
									98.6	91.4	0.120	Sim.
6	VTSA	403	10	0.15	10	11.5	5	13.5	94.0	94.0	0.120	Exp.
									94.3	92.0	0.114	Sim.
7	VTSA	383	3	0.15	10	9.5	7.5	11.5	98.5	94.4	0.120	Exp.
									98.4	91.4	0.124	Sim.
8	VTSA	383	10	0.15	10	9.5	4	11.5	92.2	93.6	0.109	Exp.
									93.1	91.9	0.110	Sim.
9	VTSA	383	10	0.3	10	9.5	4	11.5	95.7	89.3	0.130	Sim.
10	VSA	-	10	0.15	2	0	2	0	57.2	64.1	0.101	Exp.
									60.6	56.5	0.087	Sim.
11	VSA	-	3	0.15	5	0	5	0	78.6	78.4	0.133	Exp.
									76.4	80.3	0.148	Sim.
12	VSA	-	3	0.3	5	0	5	0	78.1	73.8	0.151	Sim.
13	VSA	-	3	0.5	5	0	5	0	79.1	66.5	0.153	Sim.
13	VSA	-	3	0.05	5	0	5	0	73.9	85.0	0.143	Sim.
14	TSA	443	-	0.15	8	8	0	10	78.1	91.6	0.104	Exp.
									76.7	86.9	0.088	Sim.
15	TSA	443	-	0.5	8	8	0	10	79.5	76.5	0.091	Sim.
16	TSA	443	-	0.05	8	8	0	10	70.3	87.4	0.081	Sim.

Exp.: experimental result, sim.: simulated result.

Οι αποδόσεις των διαφορετικών διεργασιών VPSA και TSA για τη πρόσληψη του CO<sub>2</sub>, από τη βιβλιογραφία, παρατίθενται στον πίνακα 6.5. Για τις διεργασίες VSA, συνήθως ένα βήμα έκπλυσης ή ένα βήμα εξίσωσης πίεσης χρησιμοποιείται για να αυξηθεί η καθαρότητα του CO<sub>2</sub>. Ακόμα, είναι πολύ δύσκολο να κρατηθεί και η καθαρότητα του εμπλουτισμένου ρεύματος σε CO<sub>2</sub> και ο λόγος απομάκρυνσης του CO<sub>2</sub> από καυσαέρια πάνω από 90%, όπως φαίνεται στον πίνακα 6.5. Μερικές φορές, στη διεργασία VSA ή TSA, τα αποκτηθέντα αέρια προϊόντα του CO<sub>2</sub> πρέπει να εμπλουτιστούν περαιτέρω προκειμένου να μειωθεί η ενεργειακή κατανάλωση στις ακόλουθες διεργασίες συμπίεσης, ρευστοποίησης, μεταφορές και αποθήκευσης του

CO<sub>2</sub>. Και για να επιτευχθεί υψηλή καθαρότητα και απομάκρυνση CO<sub>2</sub>, μια άλλη μέθοδος μπορεί επίσης να υιοθετηθεί, όπως μια μονάδα δύο σταδίων VPSA στη σειρά. Εντούτοις, το κόστος της μονάδα δύο σταδίων VPSA μπορεί να είναι πολύ ακριβό.

**Πίνακας 6.5** Σύγκριση των αποδόσεων των διεργασιών VPSA/TSA με διαφορετικές ακολουθίες κύκλων για τη πρόσληψη του CO<sub>2</sub>.

Process	Cycle sequences	Absorbent	yCO <sub>2</sub> (% φ)	Absorption/desorption, p (kPa)	Absorption/desorption, T (°C)	Recovery CO <sub>2</sub> (%)	Purity CO <sub>2</sub> (%)
VSA[27]	FP,FD,BD	13X	11.2	118/3	30	78.5	69
PSA[7]	FP,FD, BD,PUR	13X	8.3	303/101.3	25	50	78
VSA[8]	EQ,FP,FD,EQ,BD,PUR	13X	10	111/6.67	30	57	82
VSA[8]	FP,FD,RIN,BD,PUR	13X	10	111/6.67	30	54	83
VSA[43]	FD,PR1,PR2,EQ,RIN, BD,EQ,PR3,PR4	13X	8–15	130/5–6	40	60–70	90–95
VSA[17]	FP,FD,EQ,RIN,DP,BD,EQ	AC	13	202/10.13	30	55	99
VSA[44]	FP,FD,EQ,RIN1,RIN2,BD,EQ	13X	13	172/5.07	30	69	99.5
VSA[45]	FP,FD,DP,EQ,RIN,BD,EQ	AC	17	172/10.13	30	34	99.8
2-stage VPSA[46]	1st-stage: EQ,FP,FD,EQ,BD,PUR	13X	10.5	1st-stage: 6.67	30	80	99
	2st-stage: EQ,FP,FD,EQ,BD			2nd-stage:13.34		78.8	99.7
2-stage VPSA[47]	1st-stage:FP,FD, BD,PUR 2st- stage:FP,FD,EQ,BD,EQ	AC beads	15	5	30	80.42	96.40
TSA[28]	Indirect heating	13X	10	101	15/110	56	Near 100
VTSA (This work)		13X-APG	15	101/3	30/90	98.5	94.4

FP, pressurization with feed; FD, feed; RIN, rinse; EQ, pressure equalization; DP, depressurization; BD, blowdown; PUR, purge; PR, repressurization.

Η παραγωγικότητα στους κύκλους VTSA φαίνεται αποδεκτή σε σύγκριση με τη διεργασία VSA (κύκλοι 9 –10) στον πίνακα 6.5, λόγω της γρήγορης έμμεσης θέρμανσης/ψύξης από το αγωγίμο έλαιο. Στο ίδιο χρόνο, η ικανότητα προσρόφησης του CO<sub>2</sub> παραμένει σταθερή κατά μήκος των διαδοχικών κύκλων προσρόφησης–εκρόφησης, αναδεικνύοντας τις ικανότητες λειτουργίας του προσροφητικού. Για τους κύκλους 7 και 8, εφαρμόζεται μια συντηρητική θερμοκρασία αναπαραγωγής, που μπορεί να τροφοδοτηθεί από τη θερμότητα ατμού από τις εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας, για την περαιτέρω μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης κατά τη διάρκεια πρόσληψης του CO<sub>2</sub>.

Τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν μια υψηλή αναλογία απομάκρυνσης του CO<sub>2</sub> (92,2%) από καυσαέριο και μια υψηλή καθαρότητα του CO<sub>2</sub> (93,6%) στο παραγόμενο αέριο, που μπορούν να επιτευχθούν με τη υβριδική διεργασία VTSA με θερμοκρασία αναγέννησης 363K (θερμική αναγέννηση) και πίεση παραγωγής κενού

10 kPa (αναγέννηση υπό κενό) με τη χρήση ζεολίθου 13X-APG για τη σύλληψη του CO<sub>2</sub>. Διαπιστώνεται ότι η θερμοκρασία θέρμανσης δεν είναι ιδιαίτερα υψηλή και ο χαμηλός βαθμός θέρμανσης/ψύξης στις υπάρχουσες εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ενέργεια για τη θερμική αναγέννηση. Η πίεση παραγωγής κενού που απαιτείται για την αναγέννηση μπορεί να μειωθεί όταν συνδυάζεται η διεργασία VSA με την θερμική αναγέννηση. Επομένως, η διεργασία VTSA αποτελεί μια τεχνοοικονομική διεργασία προσρόφησης για τη σύλληψη του CO<sub>2</sub> από ρεύματα καυσαερίων με εξοικονόμηση ενέργειας, εάν είναι ενσωματωμένη στις υπάρχουσες εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας με τη χρησιμοποίηση χαμηλότερης θέρμανσης/ψύξης.

Η παραγωγικότητα μονάδων με τη διεργασία VTSA είναι παρόμοια με αυτήν στη διεργασία VSA λόγω της χρήσης του αγωγίμου ελαίου για την επιβολή της εναλλασσόμενης θερμοκρασίας. Στην πραγματικότητα, είναι δύσκολο να λειτουργήσει αυτή η μονάδα VTSA σε μια βιομηχανικής κλίμακας μονάδα. Ο σχεδιασμός του απορροφητή με έναν συντελεστή υψηλής θερμότητας μεταφοράς μπορεί να μειώσει το χρόνο εναλλασσόμενης θερμοκρασίας και να ενισχύσει την αποδοτικότητα της διεργασίας. Εντούτοις, ο μεγάλος κλίμακας απορροφητής με εξεζητημένη δομή μπορεί να είναι πολύ ακριβός. Η άλλη εναλλακτική λύση για την εναλλασσόμενη θερμοκρασία είναι η χρήση θερμού/ψυχρού αερίου καθαρισμού. Για να αξιολογηθεί η δυνατότητα αυτής της στρατηγικής, η προσομοίωση εκτελείται για μια διεργασία VTSA που να θερμαίνεται άμεσα από το καυτό αέριο προϊόν (δηλ. βήμα έκπλυσης). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, είναι εφικτό να εκτελεσθεί μια διεργασία VTSA με θέρμανση από το καυτό αέριο προϊόντων και απαιτείται περαιτέρω πειραματική μελέτη.

Για να μειωθεί ο χρόνος θέρμανσης, μια εναλλακτική μέθοδος είναι να χρησιμοποιηθεί το ηλεκτρικό ρεύμα ή μικροκύματα για την άμεση θέρμανση του προσροφητικού εάν το προσροφητικό έχει μια καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Οι Carlos et Al μελέτησαν τη διεργασία ESA για τη σύλληψη του CO<sub>2</sub>. Η διεργασία προσρόφησης πραγματοποιήθηκε με τη διέλευση της ηλεκτρικής ενέργειας μέσω του προσροφητικού για 45s και μια αύξηση θερμοκρασίας 130 K παρατηρήθηκε κάτω από μια τάση 12V. Υπό ορισμένους όρους, το βήμα ψύξης μπορεί να παραλειφθεί και η θερμοκρασία μπορεί να μειωθεί από ρεύμα τροφοδοσίας χαμηλής θερμοκρασίας μεγάλο ποσότητας. Με την ελάττωση του χρόνου εναλλασσόμενης

θερμοκρασίας, η διεργασία VTSA μπορεί να είναι μια πύο ελπιδοφόρα, για μεγάλης κλίμακας συστήματα, τεχνολογία σύλληψης εκπομπών CO<sub>2</sub>.

Συμπερασματικά, ο ζεόλιθος 13X-APG είναι εκλεκτικότερος στο CO<sub>2</sub> σε καυσαέρια. Το ποσό προσρόφησης του CO<sub>2</sub> είναι 4.298 mol/kg σε 303 K και πίεση 100 kPa, ενώ το ποσό προσρόφησης του N<sub>2</sub> είναι 0,278 mol/kg στην ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Η χρήση μοντέλου, λαμβάνοντας υπόψη τις ισορροπίες ενέργειας και ορμής, μπορεί να περιγράψει τις κινητικές προσρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα και του αζώτου σε ζεόλιθο 13X-APG πολύ καλά. Αυτό το μοντέλο προβλέπει επίσης ικανοποιητικά τη κλίση των καμπυλών προσρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα και του αζώτου στη στήλη που συσκευάζεται με ζεόλιθο 13X-APG.

Σύμφωνα με τις έρευνες για τις διεργασίες VSA, TSA και VTSA για τη σύλληψη εκπομπών CO<sub>2</sub> από ρεύματα καυσαερίων που χρησιμοποιούν ζεόλιθο 13X-APG και συγκρινόμενο με δημοσιευμένες μελέτες που χρησιμοποιούν ζεόλιθο 13X και ενεργοποιημένο άνθρακα, διαπιστώνεται ότι η δυνατότητα σύλληψης των εκπομπών CO<sub>2</sub> μέσω της διεργασίας είναι βελτιωμένη σημαντικά σε σύγκριση με αυτή των συμβατικών διεργασιών VSA και TSA. Μια υψηλότερη αναλογία απομάκρυνσης του CO<sub>2</sub> (92,2%) από καυσαέριο και μια καθαρότητα CO<sub>2</sub> (93,6%) στο αέριο προϊόν μπορεί να επιτευχθεί με την υβριδική διεργασία VTSA κάτω από θερμοκρασία αναγέννησης 363 K και πίεση παραγωγής κενού 10 kPa, όταν χρησιμοποιείται ο ζεόλιθος 13X-APG για τη σύλληψη των εκπομπών CO<sub>2</sub>. Το αέριο προϊόν του CO<sub>2</sub> που λαμβάνεται με υψηλή καθαρότητα μπορεί να συμπιεστεί άμεσα, να ρευστοποιηθεί και να αποθηκευτεί χωρίς πρόσθετη κατανάλωση ενέργειας. Εντούτοις, για την απομάκρυνση του CO<sub>2</sub> από τα καυσαέρια χαμηλής συγκέντρωσης (π.χ. CO<sub>2</sub> 15%) σε ατμοσφαιρική πίεση και την αναγέννηση των προσροφητικών με τη χρήση αντλιών κενού σε επίπεδο πίεσης ίσης με 10 kPa ή περισσότερο, είναι δύσκολη η επίτευξη υψηλή καθαρότητας CO<sub>2</sub> με ταυτόχρονη υψηλή απομάκρυνση με την διεργασία VSA ενός σταδίου.

Συμπεραίνεται ότι στην υβριδική διεργασία VTSA, δεν είναι απαραίτητο ούτε να χρησιμοποιηθεί ένα χαμηλότερο επίπεδο πίεσης παραγωγής κενού για την αναγέννηση των προσροφητικών σε σύγκριση με τη συμβατική διεργασία VSA, ούτε προϋποτίθεται η χρήση μια σχετικά υψηλότερη θερμοκρασίας θέρμανσης για την εκρόφιση σε σύγκριση με τη συμβατική διεργασία TSA.



Επομένως, οι συνθήκες αναγέννησης των προσροφητικών στην υβριδική διεργασία VTSA γίνονται ευνοϊκότερες σε σύγκριση με τις διεργασίες VSA και TSA, και η ενεργειακή κατανάλωση μπορεί να μειωθεί σημαντικά. Δεν συνιστάται ο σχεδιασμός συστημάτων σύλληψης εκπομπών CO<sub>2</sub> από καυσαέρια σε υψηλή πίεση και η αναγέννηση των προσροφητικών σε επίπεδο πίεσης παραγωγής κενού λιγότερης από 10 kPa προκειμένου να μειωθεί η δύναμη-ενεργειακή κατανάλωση. Η διεργασία VTSA αποτελεί μια τεχνικοοικονομική διεργασία δέσμευσης του CO<sub>2</sub> από καυσαέρια με μια μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης, εάν εφαρμοστεί στις υπάρχουσες εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας με τη χρησιμοποίηση της χαμηλότερης κλίμακας θέρμανσης/ψύξης[32].

### **6.3 Σύγκριση επιλεγμένων υλικών προσρόφησης με τους τεχνητούς ζεόλιθους**

#### **6.3.1 Συγκριτική μελέτη της ισορροπίας προσρόφησης του CO<sub>2</sub> σε μικροπορώδη εμπορικά υλικά σε χαμηλές πιέσεις**

Η προσρόφηση του CO<sub>2</sub> σε διάφορα μικροπορώδη υλικά έχει μετρηθεί σε διάφορες θερμοκρασίες (263, 273, 283 και 293 K) σε ένα ευρύ φάσμα πιέσεων. Τα δεδομένα που λήφθηκαν προσαρμόστηκαν στις ισόθερμους Freundlich, Langmuir και Toth. Διάφορες μέθοδοι χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση των σταθερών του νόμου Henry. Οι τιμές που βρέθηκαν για τους ζεόλιθους, που κυμάνθηκαν από 8,95 έως 36,02 mmol/kPa·g στους 273 K, ήταν πολύ υψηλότερες από εκείνες για τα μεταλλοργανικά πλαίσια, τον ενεργοποιημένο άνθρακα και τους στύλους αργίλου, οι οποίες κυμάνθηκαν από 0,012 ως 0.200mmol/kPa·g στην ίδια θερμοκρασία. Οι ισοστερικές θερμότητες προσρόφησης του CO<sub>2</sub> στα υλικά υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας την εξίσωση Clausius Clapeyron, και η σχέση του προσροφητικού του CO<sub>2</sub> βρέθηκε να αυξάνεται με τη σειρά Z1200 ≈ 13X ≈ 13A < 5A < Zr-PILC < A100 ≈ AC ≈ Al-PILC σε χαμηλά φορτία.

Αν και η φυσική και χημική απορρόφηση που χρησιμοποιεί υδατικά διαλύματα alkanolamine ή ψυχρής αμμωνίας χρησιμοποιείται αυτήν την περίοδο για τη μεγάλης κλίμακας σύλληψη του CO<sub>2</sub>, αυτή η διαδικασία υστερεί από διάφορα μειονεκτήματα που παρακωλύουν την εφαρμογή της, συμπεριλαμβανομένης της

μεγάλης κατανάλωσης ενέργειας, της διάβρωσης εξοπλισμού, τοξικότητας, φτωχής χημική σταθερότητας, μικρής αποδοτικότητας μεταφοράς μάζας και προβλήματα ροής που προκαλούνται από το ιξώδες. Για να μειωθούν οι δαπάνες σύλληψης CO<sub>2</sub>, οι εναλλακτικές τεχνικές έχουν εστιάσει στην έρευνα καινοτόμων υλικών με υψηλές ικανότητες προσρόφησης και με υψηλή επιλεκτικότητα για χρήση στις τεχνολογίες προσρόφησης με συστήματα εναλλασσόμενου ηλεκτρισμού, πίεσης, θερμοκρασίας ή κενού.

Εντούτοις, συστηματικές συγκρίσεις των διεργασιών σύλληψης του CO<sub>2</sub> με τη χρησιμοποίηση διάφορων προσροφητικών έχουν αναφερθεί σπάνια στη βιβλιογραφία. Μερικές από τις ιδιότητες που τέτοια πορώδη υλικά πρέπει να παρουσιάζουν περιλαμβάνουν μια ιδιαίτερα υψηλή αναστρέψιμη ικανότητα προσρόφησης του CO<sub>2</sub> σε περιβαλλοντική πίεση και θερμοκρασία και τις θερμοκρασίες, γρήγορες κινητικές, μια χαμηλή ικανότητα προσρόφησης H<sub>2</sub>O στις χαμηλές μερικές πιέσεις του H<sub>2</sub>O, υψηλή επιλεκτικότητα για το CO<sub>2</sub> αντί του H<sub>2</sub>O και του N<sub>2</sub>, μεγάλη ικανότητα αναγέννησης με μια χαμηλή θερμότητα προσρόφησης, επιτρέποντας κατά συνέπεια την εύκολη αναγέννηση σε μέτριες θερμοκρασίες, σταθερότητα πέρα από έναν μεγάλο αριθμό κύκλων, καλή υδροθερμική σταθερότητα με την υψηλή αντίσταση τριβής, υψηλή πυκνότητα διόγκωσης και χαμηλότερο κόστος.

Οι ζεόλιθοι και οι ενεργοί άνθρακες έχουν χρησιμοποιηθεί παραδοσιακά στην τεχνολογία διαχωρισμού, ειδικά στις διαδικασίες προσρόφησης εναλλασσόμενης πίεσης (PSA). Ευρύτατα χρησιμοποιημένο τέτοιο υλικό είναι πιθανώς ο zeolite 13X, που είναι το κύριο προσροφητικό για την εμπορική παραγωγή υδρογόνου που χρησιμοποιεί την διεργασία PSA και μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση του CO<sub>2</sub> από ένα δυαδικό μίγμα. Εντούτοις, αν και οι ζεόλιθοι είναι γνωστοί για την καταλληλότητά τους για τις εφαρμογές PSA, η αναγέννησή τους απαιτεί σημαντική ενέργεια, και τείνουν να είναι ακριβότεροι από τα ανθρακούχα προσροφητικά.

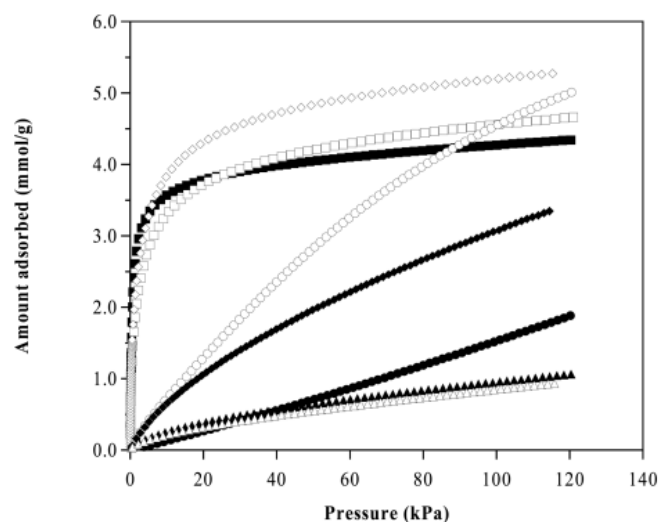
Η ισορροπία προσρόφησης και οι μελέτες των κινητικών είναι σημαντικές κατά τη διάρκεια του σχεδίου, της προσομοίωσης, και της ανάπτυξης των διαδικασιών διαχωρισμού και χρησιμοποιούνται για να παρέχουν τις πληροφορίες κατά το χαρακτηρισμό τον τύπο των αλληλεπιδράσεων προσροφητικού-προσροφημένης ουσίας. Επιπλέον, τέτοιες μελέτες είναι επίσης σημαντικές κατά την τεκμηρίωση και την ανάπτυξη των μοντέλων και των θεωριών για την περιγραφή της

συμπεριφοράς τέτοιων διαδικασιών. Από αυτή την άποψη, η ισορροπία προσρόφησης, η ισοστερική θερμότητα, και τα κινητικά δεδομένα χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση της ικανότητας προσρόφησης, της επιλεκτικότητας, και των παραμέτρων επιλογής προσροφητικών για την αποθήκευση, το διαχωρισμό, και το καθαρισμό των αερίων και των αερίων μιγμάτων.

Αν και τα στοιχεία ισορροπίας προσρόφησης για διάφορα αέρια σε ζεόλιθους, ενεργοποιημένους άνθρακες και MOFs έχουν αναφερθεί εκτενώς, στο καλύτερο της γνώσης μας, πολύ λίγα στοιχεία είναι διαθέσιμα για το CO<sub>2</sub> υπό τους όρους χρησιμοποιούμενους σε αυτή τη μελέτη. Επιπλέον, καμία από τις προηγούμενες εκθέσεις δεν περιέλαβε μια συστηματική μελέτη διάφορων τύπων μικροπορώδων εμπορικών προσροφητικών υπό τους ίδιους όρους.

### **Σύγκριση της απορρόφησης CO<sub>2</sub>**

Οι υψηλής ευκρίνειας ισόθερμοι ισορροπίας προσρόφησης του CO<sub>2</sub> μέχρι πίεσης 1 atm παρουσιάζονται στο σχήμα 6.6. Όπως φαίνεται στο σχήμα 6.6, οι ικανότητες προσρόφησης του CO<sub>2</sub> των προσροφητικών ακολουθούν τη σειρά 13X>13A> 5A>A100 >AC>Z1200 >Al-PILC>Zr-PILC δείχνοντας συνεπώς ότι οι ζεόλιθοι έχουν τις υψηλότερες ικανότητες προσρόφησης του CO<sub>2</sub> από τα άλλα πορώδη στερεά. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι ικανότητες προσρόφησης των υλικών εξαρτώνται και από τις ιδιότητες της δομής, όπως η περιοχή επιφάνειας ή όγκος πόρων και από τη κατανομή του μεγέθους των πόρων και το σχηματισμό των ανθρακικών αλάτων. Διάφοροι τύποι ειδών ανθρακικού άλατος θα μπορούσαν να σχηματιστούν σύμφωνα με την παρουσία ακόρεστων περιοχών στη δομή και έτσι να εξηγηθεί η συμπεριφορά προσρόφησης. Οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν ένα πολύ στενότερο μικροπορώδες στην περιοχή του ουλτραμικροπορώδους. Εξετάζοντας την πειραματική σειρά πίεσης συνολικά, τα πειραματικά σημεία περιγράφονται πολύ καλύτερα από το μοντέλο Toth απ'ό,τι από τις ισόθερμους Freundlich και Langmuir, δείχνοντας κατά συνέπεια ότι ο ισόθερμος Toth, που υποθέτει μια σχεδόν-γκαουσιανή κατανομή της ενέργειας επιφάνειας, είναι καταλληλότερος για τη περιγραφή της διεργασίας.



**Σχήμα 6.6** Προσρόφηση CO<sub>2</sub> σε μικροπορώδη υλικά στους 273 K: (■) 5A, (□) 13A, (◇) 13X, (○) A100, (●) Z1200, (◆) AC, (▲) Al-PILC, and (Δ) Zr-PILC.

Αυτή η εργασία έχει παρουσιάσει μια συγκριτική μελέτη της ισορροπίας προσρόφησης του CO<sub>2</sub> σε οκτώ μικροπορώδη υλικά σε ένα εύρος θερμοκρασιών 263- 293 K και σε ένα ευρύ φάσμα πιέσεων μέχρι 120 kPa. Αποδεικνύεται ότι ο ζεόλιθος 13X παρουσιάζει μια πολύ καλύτερη ικανότητα προσρόφησης του CO<sub>2</sub> σε 273 K και 120 kPa από τα άλλα πορώδη υλικά. Η ικανότητα προσρόφησης αυξάνεται επίσης γρήγορα για το υλικό A100, και σε υψηλές πιέσεις, αυτό το υλικό θα μπορούσε να έχει την υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης. Όλα τα στοιχεία προσρόφησης βρέθηκαν για να περιγράφονται καλύτερα από την εξίσωση Toth και η ισόθερμη Freundlich μπορεί επίσης να περιγράψει τη συμπεριφορά που βρίσκεται για το MOFs, τον ενεργοποιημένο άνθρακα, και τους στήλους αργίλου. Διάφορες μέθοδοι χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των σταθερών του νόμου Henry, με την εξίσωση με τους έξι συντελεστές να βρίσκεται ως η καλύτερη μέθοδος, δεδομένου ότι παρέχει έναν ακριβή υπολογισμό της προσρόφησης σταθερής σε μηδενική επικάλυψη. Οι τιμές που βρέθηκαν για τους ζεόλιθους από αυτήν την μέθοδο, κυμάνθηκαν από 4,26 έως 3030.47 mmol/kPa·g, που ήταν πολύ υψηλότερες από εκείνοι για τα μεταλλοργανικά πλαίσια, τον ενεργοποιημένο άνθρακα και τους στύλους αργίλου, οι οποίες κυμάνθηκαν από 0,007 έως 0,200 mmol/kPa·g.

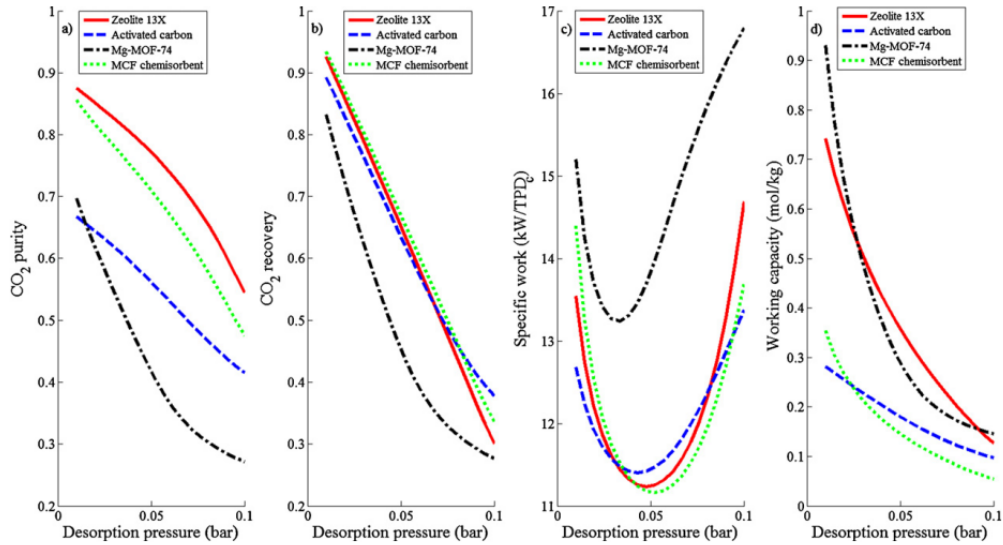
Οι ισοθερμικές θερμότητες προσρόφησης του CO<sub>2</sub> στα υλικά υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας την εξίσωση Clausius Clapeyron, και η αποκτηθείσα εξάρτηση των

ισοστερικών θερμοτήτων στο ποσό του CO<sub>2</sub> που προσροφήθηκε παρείχαν τη διορατικότητα στην ετερογένεια των υλικών. Τελικά, οι ισοστερικές θερμοότητες προσρόφησης σε μηδενική επικάλυψη υπολογίστηκαν άμεσα από την εξάρτηση θερμοκρασίας της σταθεράς Henry, δείχνοντας κατά συνέπεια ότι η σχέση του προσροφητικού; CO<sub>2</sub> αυξάνει με τη σειρά Z1200 ≈ 13X ≈ 13A < 5A < Zr-PILC < A100 ≈ AC ≈ Al-PILC[33].

### 6.3.2 Σύγκριση προσροφητικών ανά κατηγορίες

Υπάρχουν τέσσερις κύριες κατηγορίες προσροφητικών που εξετάζονται αυτήν την περίοδο για την προσρόφηση CO<sub>2</sub> από καυσαέρια: zeolites, ενεργοποιημένοι άνθρακες, μεταλλοργανικά πλαίσια (MOFs) και χημειοροφητές PEI/MCF (Choi et Al, 2009). Οι περισσότεροι ζεολίθιοι έχουν μια πολύ ισχυρή σχέση προσρόφησης του CO<sub>2</sub> και επομένως έχουν μη γραμμικές ισόθερμες και σχετικά υψηλή προσρόφηση σε χαμηλή μερική πίεση. Σε αυτήν την μελέτη, χρησιμοποιήθηκε ο zeolite 13X ως αντιπρόσωπος της οικογένειας ζεολίθων δεδομένου ότι είναι η τρέχουσα συγκριτική μέτρηση επιδόσεων για σύλληψης του CO<sub>2</sub>. Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες έχουν χαρακτηριστικά χαμηλότερη προσρόφηση του CO<sub>2</sub> και φτωχότερη επιλεκτικότητα από τους ζεολίθους αλλά είναι ανεκτικοί στην υγρασία που είναι κρίσιμη κατά την εργασία με καυσαέρια που περιέχουν νερό.

Χρησιμοποιώντας το απλό πρότυπο, η απόδοση της διεργασίας VSA αξιολογήθηκε πέρα από μια σειρά των πιέσεων εκρόφησης για κάθε μια από τις κατηγορίες προσροφητικού. Όπως φαίνεται στο σχήμα 6.7, ο zeolite 13X παρήγαγε την υψηλότερη καθαρότητα που ακολουθήθηκε από τον χημειοροφητή, τα MG-MOF-74, και τον ενεργοποιημένο άνθρακα, για όλο το εύρος μετρήσεων πίεσης υπό κενού.

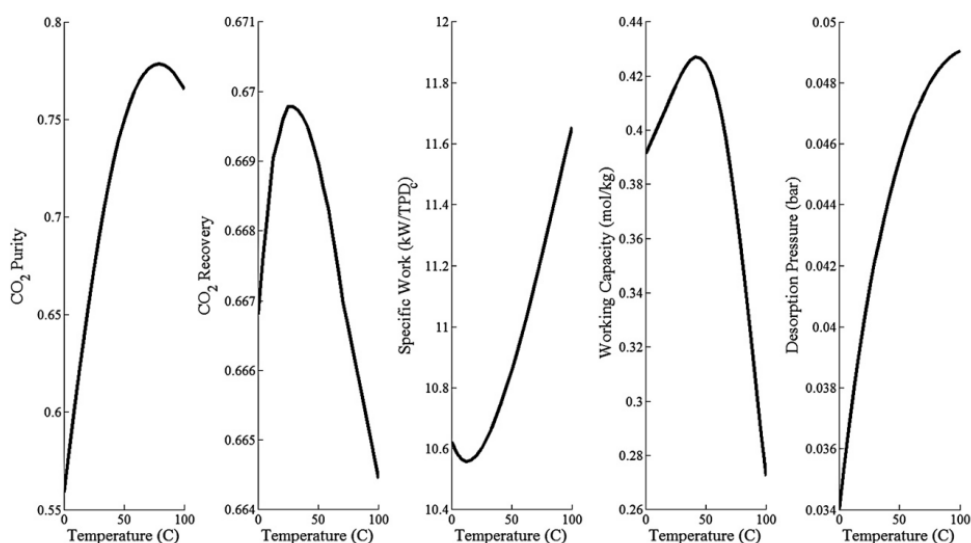


**Σχήμα 6.7.** Αδιαβατικές προσομοιώσεις VSA σε διαφορετικές πιέσεις υπό κενό σε 75°C.

Η αποκατάσταση δεν εξαρτάται πολύ από το χρησιμοποιούμενο προσροφητικό (σχήμα 6.7), αλλά είναι πολύ ευαίσθητη στη πίεση εκρόφησης. Παραδείγματος χάριν, σε μια πίεση εκρόφησης 0,05 bar, η ικανότητα προσρόφησης του MG-Mof-74 αυξάνεται από την αδιαβατική (ρεαλιστικότερη) τιμή 0.4mol/kg(σχήμα 6δ) σε 1.5mol/kg. Το πιο σημαντικό, η ταξινόμηση των προσροφητικών αλλάζει εντελώς από τη ρεαλιστικότερη αδιαβατική περίπτωση που παρουσιάζεται στο σχήμα 6.8, όπου ο ζεόλιθος 13X ήταν το προτιμημένο υλικό. Το υλικό MG-MOF- 74 και ο χημειοροφητής εμφανίζονται τώρα να είναι ανώτερα από το ζεόλιθο 13X ειδικά στην ικανότητα προσρόφησης αλλά ακόμη και στην καθαρότητα του CO<sub>2</sub>. Σε ισόθερμες συνθήκες, το προσροφητικό MG-MOF-74 έχει μια πολύ μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης από το ζεόλιθο 13X. Εντούτοις, οι ικανότητες προσρόφησης είναι παρόμοιες όταν εξετάζονται οι θερμικές επιδράσεις. Επιπλέον, σε αδιαβατικές συνθήκες, το MG-MOF-74 δίνει μια πολύ χαμηλότερη καθαρότητα από ότι ο ζεόλιθος 13X, ακόμα και χαμηλότερη επιλεκτικότητα. Αυτό καταδεικνύει τη ματαιότητα αυτού του μέτρου της επιλεκτικότητας στα προσροφητικά διαλογής. Το N<sub>2</sub>εκροφάται σχεδόν εντελώς κατά τη διάρκεια του βήματος της εκρόφησης ανεξάρτητα από το προσροφητικό αλλά υπάρχει πολύ περισσότερο κατάλοιπο CO<sub>2</sub> στο υλικό MG-MOF- 74 από ότι στο ζεόλιθο 13X επειδή η ισόθερμος του MG- Mof -74 είναι περισσότερο μη γραμμική. Οποιοδήποτε σημαντικό μέτρο της επιλεκτικότητας πρέπει να συμπεριλάβει τις μη-ισόθερμες

ικανότητες προσρόφησης και των δύο ειδών σε αντιδιαστολή με τις απλές ικανότητες προσρόφησης.

Η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει την ικανότητα προσρόφησης, αλλά και μειώνει τη κλίση της ισόθερμου προσρόφησης και οδηγεί σε ένα μεγαλύτερο ποσοστό της εκρόφησης του CO<sub>2</sub>. Στο σχήμα 6.3 φαίνεται ότι υπάρχουν βέλτιστες θερμοκρασίες για την καθαρότητα και για τη ικανότητα απορρόφησης γύρω στους 50°C για το χρησιμοποιούμενο ζεόλιθο 13X.

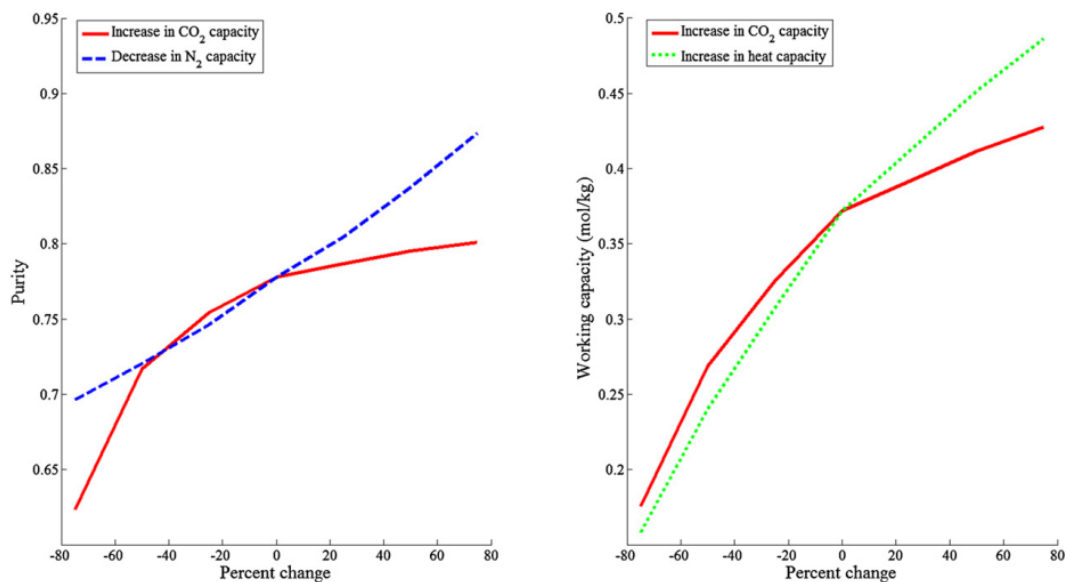


**Σχήμα 6.8** Επίδραση της θερμοκρασίας προσρόφησης στην απόδοση διεργασίας (zeolite 13X προσροφητικό,  $P = 1.2$  bar, βέλτιστη πίεση εκρόφησης που βελτιστοποιείται για ελαχιστοποίηση του έργου  $\gamma$  για κάθε διεργασία).

Η ικανότητα απορρόφησης και η αποκατάσταση μειώνονται με την αυξανόμενη θερμοκρασία ενώ η βέλτιστη πίεση εκρόφησης αυξάνεται. Η βέλτιστη πίεση εκρόφησης λαμβάνεται ως αυτή που ελαχιστοποιεί τη χρησιμοποιούμενη ενέργεια. Αυτή η βέλτιστη θερμοκρασία συμπίπτει πολύ με τα λειτουργούντα συστήματα VSA για τη σύλληψη του CO<sub>2</sub> με τη χρησιμοποίηση ζεολίθου 13X στο οποίο έχει παρατηρηθεί καλύτερη απόδοση μεταξύ 45 και 60°C από την άποψη της καθαρότητας και της ικανότητας προσρόφησης. Το βέλτιστο για τη μείωση της ενέργειας είναι μια χαμηλότερη θερμοκρασία λόγω των δαπανών αύξησης άντλησης καυτών αερίων. Ο ενεργοποιημένος άνθρακας έχει μια χαμηλότερη βέλτιστη θερμοκρασία επειδή ο ισόθερμός του είναι λιγότερο απότομος από το ζεόλιθο 13X, ενώ το MG-MOF- 74 έχουν μια υψηλότερη βέλτιστη θερμοκρασία επειδή ο ισόθερμός του είναι πιά απότομος.

## Επίδραση των βελτιωμένων ιδιοτήτων προσροφητικών στην απόδοση διεργασίας

Ένα μεγάλο μέρος στη μελέτη ανάπτυξης υλικών είναι η βελτίωση της ικανότητας προσρόφησης ακόμα κι αν αυτό δεν είναι απαραίτητως το σημαντικότερο κριτήριο κατά την επιλογή ενός προσροφητικού. Η εκτέλεση μιας ανάλυσης ευαισθησίας δείχνει τη επίδραση που έχουν οι αλλαγές στην ικανότητα προσρόφησης του CO<sub>2</sub>, του N<sub>2</sub> και στην ικανότητα θερμότητας (θερμικές επιδράσεις) στην καθαρότητα της διεργασίας και την ικανότητα προσρόφησης. Παρατηρείται στο σχήμα 6.9, ότι η βελτίωση της επιλεκτικότητας έχει μια μεγαλύτερη επίδραση στην καθαρότητα του CO<sub>2</sub> από ότι η ικανότητα προσρόφησης του CO<sub>2</sub>.



**Σχήμα 6.9** Ανάλυση ευαισθησίας για το θεωρητικό προσροφητικό ενάντια στη συγκριτική μέτρηση επιδόσεων ζεολίθου 13X.

Ομοίως, η αύξηση της ικανότητας θερμότητας του ζεολίθου 13X έχει μια μεγαλύτερη επίδραση στην ικανότητα προσρόφησης από ότι αυξάνοντας την ικανότητα προσρόφησης του CO<sub>2</sub> (Σχήμα 6.9). Συμπεραίνεται από αυτό ότι πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη εστίαση στην ανάπτυξη των προσροφητικών που έχουν καλή ικανότητα προσρόφησης χωρίς ισχυρές θερμικές επιδράσεις, δηλαδή πολλές περιοχές προσρόφησης με μέτρια προσρόφηση. Η ισόθερμη προσρόφησης του N<sub>2</sub> ασκεί αμεσότερη επίδραση στη κατανάλωση ισχύος από την ισόθερμη του CO<sub>2</sub>. Σχεδόν οποιοδήποτε προσροφητικό είναι ιδιαίτερα εκλεκτικό στο CO<sub>2</sub> αντί του N<sub>2</sub> λόγω της



διαφοράς στην ενέργεια αλληλεπίδρασης και ακόμη και ένα μικρό ποσό προσρόφησης N<sub>2</sub> μειώνει σημαντικά την καθαρότητα των τελικών προϊόντων.

Υπογραμμίζεται ότι οι μελέτες που παρουσιάζουν νέα προσροφητικά για το CO<sub>2</sub> πρέπει να εκθέτουν τις ισόθερμους σε τρεις θερμοκρασίες (για να επιτρέψουν την αξιολόγηση των θερμικών επιδράσεων) καθώς επίσης και τις ισόθερμους N<sub>2</sub>. Τα ακόλουθα συμπεράσματα μπορούν να συναχθούν:

- Οι υπάρχουσες μετρικές για την απόδοση προσροφητικών βασισμένη στις επιλεκτικότητες και τις ικανότητες προσρόφησης είναι παραπλανητικές και πρέπει να ληφθούν υπόψη οι θερμικές επιδράσεις και οι προσροφόμενες ποσότητες CO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub> πέρα από το εύρος της ενδιαφερόμενης πίεσης.
- Μια σύγκριση 13X, MG-MOF- 74, του ενεργοποιημένου άνθρακα, και ενός chemisorbent με το πρότυπό μας έδειξε ότι ο ζεόλιθος 13X παραμένει το προτιμημένο προσροφητικό σε μια διεργασία VSA με ξηρό αέριο. Η προφανώς υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης του CO<sub>2</sub> από το προσροφητικό MG-MOF-74 αντισταθμίζεται περισσότερο από την αντίστοιχα υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης N<sub>2</sub> και τη μικρή αναγεννησιμότητα της.
- η βέλτιστη θερμοκρασία για τη σύλληψη του CO<sub>2</sub> με το προσροφητικό 13X με τη λειτουργία της διεργασίας VSA είναι ~50 °C.
- το αέριο τροφοδοσίας (καυσαέριο) στο προσροφητή πρέπει να κρατηθεί κοντά σε 1atm. Η συμπίεση του αερίου και στα 2 bar δεν συστήνεται με τα τρέχοντα προσροφητικά.
- η ανάπτυξη υλικών πρέπει να συγκεντρωθεί στη μείωση της ικανότητας προσρόφησης του N<sub>2</sub> παρά στην αύξηση στην ικανότητα προσρόφησης του CO<sub>2</sub> δεδομένου ότι ασκεί σχετικά υψηλότερη επίδραση στην καθαρότητα.
- η ικανότητα θερμότητας προσροφητικών έχει μια σημαντική επίδραση στην απόδοση της διεργασίας. Οι πολυάριθμες προσεγγίσεις όπως τα διαλυτικά, τα υλικά αλλαγής φάσης κ.λπ. πρέπει να ακολουθηθούν για να μετριάσουν τη θερμική ταλάντευση που συνοδεύει την εναλλασσόμενη πίεση.
- η βέλτιστη θερμότητα της προσρόφησης για το CO<sub>2</sub> εμφανίζεται να βρίσκεται στο εύρος 35-45 kJ/mol ανεξάρτητα από τη θερμότητα προσρόφησης του N<sub>2</sub> στις εφαρμογές της διεργασίας VSA. Η βέλτιστη περιοχή επιφάνειας μειώνεται με την αύξηση της θερμότητας προσρόφησης του N<sub>2</sub> και δεν πρέπει να αυξάνεται απαραίτητως χωρίς όρια.

Η μελλοντική εργασία θα συμπεριλαμβάνει την ανάπτυξη ενός πιο προηγμένου κύριου προτύπου κοστολόγησης καθώς επίσης και του συνυπολογισμού της προσρόφησης εναλλασσόμενης θερμοκρασίας στο μοντέλο και μια μεθοδολογία για το συνυπολογισμό της επίδρασης του νερού [34].

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7**

### **ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΡΟΦΗΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ**

#### **7.1 Σύγκριση και παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση**

Η προσρόφηση του CO<sub>2</sub> επηρεάζεται από ποικίλα δομικά χαρακτηριστικά των ζεολίθων όπως το μέγεθος, η ενέργεια πόλωσης, η κατανομή και ο αριθμός των ανταλλάξιμων κατιόντων στις κοιλότητες τους, το μέγεθος των πόρων και την αναλογία Si/Al. Επιπλέον, τα χαρακτηριστικά των προσροφητικών όπως το μέγεθος και η πολικότητα, ο σχηματισμός ανθρακικών ειδών στην επιφάνεια των ζεολίθων κατά τη διάρκεια της προσρόφησης του CO<sub>2</sub>, η παρουσία νερού και οι συνθήκες προσρόφησης συμπεριλαμβανομένης της πίεσης του αερίου και της θερμοκρασίας μπορούν επίσης να επηρεάσουν την προσρόφηση του CO<sub>2</sub>.

Πιο συγκεκριμένα, η ικανότητα προσρόφησης του CO<sub>2</sub> στους ζεολίθους εξαρτάται καταρχάς από την βασικότητα και την ισχύ του ηλεκτρικού πεδίου που προκαλείται από την παρουσία των ανταλλάξιμων κατιόντων στις κοιλότητες τους, καθώς και το μέγεθος των πόρων και των μορίων προσρόφησης. Γενικά οι ζεολίθοι, οι οποίοι είναι πολύ βασικοί και διαθέτουν ηλεκτροθετικότητα, δείχνουν μια καλύτερη ικανότητα προσρόφησης για τα μόρια που έχουν όξινο χαρακτήρα και μια μεγάλη μόνιμη τετραπολική ροπή όπως το CO<sub>2</sub>. Στην πραγματικότητα, αυτό επιτρέπει σε αυτά να αλληλεπιδρούν έντονα με την μεταβολή του ηλεκτρικού πεδίου των ζεολίθων. Στην περίπτωση αυτή η πολωτική δύναμη των ανταλλάξιμων κατιόντων αντιπροσωπεύει ένα πολύ σημαντικό παράγοντα που επηρεάζει το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο και την πόλωση των μορίων του CO<sub>2</sub> πάνω στους ζεολίθους.

Επιπλέον, η προσρόφηση είναι επίσης αυξημένη με την παρουσία μικρών ανταλλάξιμων κατιόντων που μπορούν να διεισδύουν πιο εύκολα μέσα στις κοιλότητες των ζεολίθων, και έτσι αλληλεπιδρούν ισχυρότερα με το CO<sub>2</sub> ως μεγάλα κατιόντα. Επιπλέον, η προσρόφηση επηρεάζεται από τον αριθμό των μορίων που είναι σε θέση να αλληλεπιδράσουν με το CO<sub>2</sub> και την κατανομή τους, η οποία είναι υπεύθυνη για τον ετερογενή χαρακτήρα της προσρόφησης του CO<sub>2</sub>.

Η προσρόφηση του CO<sub>2</sub> εξαρτάται επίσης από δομή των ζεολίθων. Ειδικότερα, η ικανότητα προσρόφησης και η εκλεκτικότητα του CO<sub>2</sub> ευνοείται σε ζεολίθους που έχουν μικρή αναλογία Si/Al και αυτό οφείλεται στην αύξηση του αριθμού των φορτισμένων χώρων και την βασικότητα στην επιφάνεια, που προκαλείται από την αντικατάσταση των Si<sup>4+</sup> ιόντων από τα ιόντα Al<sup>3+</sup>. Από την άλλη πλευρά, ο σχηματισμός ανθρακικών ειδών στην επιφάνεια των ζεολίθων κατά τη διάρκεια της χημειορόφησης του CO<sub>2</sub> είναι ένας παράγοντας που μπορεί να περιορίσει σημαντικά την προσρόφηση του CO<sub>2</sub> λόγω του αποκλεισμού των κατιόντων επιφάνειας. Η παρουσία του νερού μπορεί επίσης να μειώσει την

ικανότητα προσρόφησης του CO<sub>2</sub> διαφορετικών μορφών κατιονικών ζεολίθων μειώνοντας την ισχύ και την ανομοιογένεια του ηλεκτρικού πεδίου. Επιπλέον, η παρουσία του νερού μπορεί να υποστηρίξει το σχηματισμό διττανθρακικών ενώσεων στην επιφάνεια των ζεολίθων και έτσι να δημιουργήσει ισχυρά δεσμευμένο CO<sub>2</sub> (διττανθρακικά είδη) , που απαιτεί μια υψηλότερη θερμοκρασία για την εκρόφιση τους. Τέλος, η διάχυση του CO<sub>2</sub> στους ζεολίθους ενισχύεται γενικά με την πίεση, και αυτό οδηγεί σε μια αύξηση της προσρόφησης του. Σε αντίθεση, η μείωση της αλληλεπίδρασης προσροφητή - προσροφόμενου (ζεόλιθος-CO<sub>2</sub>) που προκαλείται μέσω της αύξησης της θερμοκρασίας αποτελεί αρνητικό παράγοντα για την προσρόφιση του.

Βάσει αυτής της προηγμένης ανάλυσης των πιο σημαντικών μελετών σχετικά με την προσρόφιση του CO<sub>2</sub> χρησιμοποιώντας φυσικούς και συνθετικούς ζεολίθους, φαίνεται ότι η βασικότητα και το μέγεθος των πόρων των ζεολίθων, καθώς και η δύναμη του ηλεκτρικού πεδίου που προκαλείται από την παρουσία των ανταλλάξιμων κατιόντων σε κοιλότητες τους είναι οι βασικοί παράγοντες για την προσρόφιση του CO<sub>2</sub> σε ζεολίθους. Έτσι, η εξέταση όλων αυτών των παραγόντων φαίνεται να είναι αναγκαίες για την καλύτερη επιλογή του κατάλληλου ζεολίθου για απορρόφιση CO<sub>2</sub>. Ως εκ τούτου, η βελτιστοποίηση όλων αυτών των παραγόντων και των πειραματικών συνθηκών μπορεί να αυξήσει σημαντικά τις δυνατότητες προσρόφησης των ζεολίθων και έτσι να αναπτυχθούν αποτελεσματικές τεχνολογίες για να συλλαμβάνουν τις βιομηχανικές εκπομπές CO<sub>2</sub>[35].

## **7.2 Επιλογή κριτηρίων για βέλτιστο υλικό προσρόφησης**

Τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά ενός προσροφητικού υλικού για κάθε εφαρμογή είναι: η ικανότητα προσρόφησης, η επιλεκτικότητα, η αναγέννηση, η κινητική, η συμβατότητα και το κόστος. Σπάνια ένα προσροφητικό να είναι το βέλτιστο από όλες αυτές τις απόψεις. Συχνά θα είναι δυνατόν να περιοριστεί η επιλογή σε μία ή δύο κατηγορίες προσροφητικών, αλλά εξακολουθεί να αφήνει συνήθως ένα ευρύ φάσμα δυνατοτήτων.

Η ικανότητα προσρόφησης είναι το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό ενός προσροφητή. Είναι η ποσότητα του προσροφούμενου υλικού που προσροφάται από το προσροφητικό, ανά μονάδα μάζας (ή όγκου) του προσροφητικού. Εξαρτάται από την συγκέντρωση της υγρής φάσης, τη θερμοκρασία και άλλες συνθήκες (ιδιαίτερα την

αρχική κατάσταση του προσροφητικού). Τυπικά, τα δεδομένα συγκεντρώνονται για την ικανότητα προσρόφησης σε μία σταθερή θερμοκρασία και για διάφορες συγκεντρώσεις προσροφημένης ουσίας (ή μερικές πιέσεις για ατμό ή αέριο) και παρίστανται γραφικώς σαν μία ισόθερμη (η προσρόφηση συναρτήσσει της συγκέντρωσης σε σταθερή θερμοκρασία). Η ικανότητα προσρόφησης είναι υψίστης σημασίας για το κόστος κεφαλαίου, διότι υπαγορεύει την ποσότητα του προσροφητικού που απαιτείται, η οποία καθορίζει επίσης τον όγκο των δοχείων του προσροφητικού, όπου και τα δύο μαζί είναι πολύ σημαντικά.

Μιλώντας για τις ισόθερμους, υπάρχει μόνο μια χούφτα των μορφών, αλλά υπάρχουν δωδεκάδες εμπειρικών μορφών. Η περιοχή επιφάνειας είναι ένας σχετικός όρος, συνήθως μετρημένος βάσει της μονοστρωματικής κάλυψης μέσα στο προσροφητικό μιας ουσίας με γνωστή τη πυκνότητα και τις μοριακές διαστάσεις. Η περιοχή επιφάνειας δεν είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας επιλογής για ένα προσροφητικό. Η κατανομή του μεγέθους των πόρων είναι ένα σχετικό θέμα που δείχνει το κλάσμα του διαστήματος μέσα σε ένα μόριο που είναι κατειλημμένος από μικροπόρους ( $d_p < 20\text{\AA}$ ), μεσοπόρους ( $20\text{\AA} \leq d_p < 500\text{\AA}$ ) και μακροπόρους ( $d_p \geq 500\text{\AA}$ ). Οι διαστάσεις των πόρων συσχετίζονται διαισθητικά και με την ικανότητα προσρόφησης και με τις κινητικές, αλλά η ακριβής εξάρτηση είναι δυσδιάκριτη.

Η επιλεκτικότητα σχετίζεται με την ικανότητα προσρόφησης, αλλά υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί ορισμοί. Ο απλούστερος είναι ο λόγος της ικανότητας προσρόφησης ενός συστατικού προς εκείνη του άλλου, σε μια δεδομένη συγκέντρωση ρευστού. Όταν ο λόγος αυτός προσεγγίζει γενικά μια σταθερή τιμή η συγκέντρωση πέφτει προς το μηδέν. Φυσικά, οι συγκεντρώσεις που εξετάζονται μπορεί να μην είναι κοντά στο μηδέν, και έτσι ο ορισμός γίνεται δύσκολος. Η πιο κοντινή αναλογία ορισμού είναι με τη σχετική πτητικότητα (π.χ. στην απόσταξη) στο γεγονός ότι για μικρότερες τιμές είναι μεγαλύτερο το κόστος του απαιτούμενου εξοπλισμού. Μια ιδανική κατάσταση εμφανίζεται όταν το κύριο συστατικό δεν προσροφάται πολύ (έτσι ώστε να μπορεί να θεωρηθεί ως αδρανής "φορέας"), που οδηγεί σε μια πολύ μεγάλη επιλεκτικότητα. Μερικοί άνθρωποι προτιμούν μια περιορισμένη επιλεκτικότητα (δηλαδή 0 έως 1) και εφαρμόζουν το αντίστροφο του λόγου που προαναφέρθηκε.

Όλες οι κυκλικές εφαρμογές της προσρόφησης βασίζονται στην ικανότητα αναγέννησης, έτσι ώστε το προσροφητικό να μπορεί να λειτουργήσει σε διαδοχικούς κύκλους με ομοιόμορφη απόδοση. Αυτό σημαίνει ότι κάθε προσροφόμενο συστατικό πρέπει να είναι σχετικά ασθενώς προσροφημένο. Η θερμότητα προσρόφησης παρέχει

ένα μέτρο της ενέργειας που απαιτείται για την αναγέννηση, και γι αυτό παρόμοιες χαμηλές τιμές είναι επιθυμητές. Η αναγέννηση θα μπορούσε να επιτευχθεί με μία θερμική μεταβολή, μεταβολή πίεσης, χημική (π.χ. δια μετατοπίσεως, έκπλυσης ή υπερκρίσιμης εκχύλισης), ή μερικές φορές από ένα συνδυασμό αυτών. Η μετατόπιση συνεπάγεται την εισαγωγή ενός είδους που προσροφάται ισχυρότερα από την ενδιαφερόμενη προσροφόμενη ουσία, ενώ η έκπλυση συνεπάγεται τη διάλυση του υλικού προσρόφησης από ένα διαλύτη που είναι ασθενώς προσροφημένος, αν όχι καθόλου. Όλες οι χημικές μέθοδοι απαιτούν ξεχωριστή διαδικασία διαχωρισμού που μπορεί να είναι δαπανηρή, καθώς πρέπει να βρεθεί ο τρόπος για τον καθαρισμό της κλίνης αναγέννησης. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η αναγέννηση πραγματοποιείται με επαφή του προσροφητικού με ένα ρευστό σε μια άλλη φάση από ό, τι χρησιμοποιείται κατά τη διάρκεια της προσρόφησης. Αυτό απαιτεί την πλήρη εκρόφιση ή μετατόπιση που θα μπορούσε να είναι χρονοβόρα, γι 'αυτό αποφεύγεται όποτε είναι δυνατόν. Η αναγέννηση ενός προσροφητικού επηρεάζει το κλάσμα της αρχικής ικανότητας προσρόφησης που διατηρείται, καθώς και το χρόνο, και την ενέργεια που απαιτούνται για την αναγέννηση. Συχνά παρουσιάζεται, μια βραχυπρόθεσμη απώλεια της ικανότητας προσρόφησης κατά τη διάρκεια των πρώτων κύκλων, που συχνά ακολουθείται από μια σταδιακή φθορά μετά από πολλούς κύκλους, π.χ. λόγω του χρόνου, τη δηλητηρίαση, ή άλλες αιτίες που δεν σχετίζονται με την αναγέννηση, που ορίζει ουσιαστικά τη διάρκεια ζωής του προσροφητικού.

Η κινητική της μεταφοράς μάζας είναι ένας όρος που σχετίζεται με την ενδοσωματιδιακή αντίσταση μεταφοράς μάζας. Είναι σημαντική, διότι ελέγχει το χρόνο του κύκλου μιας διεργασίας προσρόφησης σταθερής κλίνης. Η γρήγορη κινητική παρέχει μια απότομη καμπύλη, ενώ η αργή κινητική παράγει μια διογκωμένη (ανεπτυγμένη κατά πλάτος) καμπύλη. Το αποτέλεσμα μιας διογκωμένης καμπύλης μπορεί να ξεπεραστεί με την προσθήκη προσροφητικού στο τελικό προϊόν, είτε με την αύξηση του χρόνου του κύκλου (η οποία μειώνει την απόδοση ανά μονάδα του προσροφητικού). Οι δύο αυτές επιλογές επηρεάζουν την ποσότητα του προσροφητικού που απαιτείται γιατί όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος του κύκλου, τόσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα προσροφητή που απαιτείται. Παρά το γεγονός αυτό, η κινητική έχει αξιοποιηθεί ως η βάση στους διαχωρισμούς προσρόφησης. Κανονικά όμως, η βραδεία διάχυση οποιασδήποτε ουσίας προσρόφησης είναι ένα μειονέκτημα. Για να αντισταθμιστεί η βραδεία διάχυση, είναι επίσης δυνατή η χρήση μικρών σωματιδίων, αλλά υπάρχει ένα αντίστοιχο κόστος λόγω της αυξημένης

πτώσης πίεσης. Η κοινή λύση στο δίλημμα αυτό είναι να χρησιμοποιηθούν σχετικά μεγάλα σωματίδια και να εφαρμοστεί μια επιπλέον αύξηση του προσροφητή.

Η συμβατότητα καλύπτει διάφορες πιθανές καταστάσεις χημικής και φυσικής προσβολής που θα μπορούσε να μειώσει τη διάρκεια ζωής του προσροφητικού, όπως η βιολογική ρύπανση ή η τριβή. Για παράδειγμα, οι προσροφητικές, συνδετικές και επιφανειακές ομάδες (ανάλογα με τον τύπο του προσροφητικού), πρέπει να είναι αδρανείς προς τον φορέα ή διαλύτη, και δεν πρέπει να αντιδρούν αναντίστρεπτα με τις ουσίες που προσροφώνται ή τις προσμείξεις. Παρομοίως, οι συνθήκες λειτουργίας, όπως η ταχύτητα, η θερμοκρασία, η πίεση και η δόνηση δεν θα πρέπει να προκαλούν αδικαιολόγητη αποσύνθεση των σωματιδίων του προσροφητή. Αυτό θα μπορούσε να συμβεί με σύνθλιψη ή τριβή, και υπάρχουν πρότυπες μέθοδοι για τη μέτρηση αυτών.

Το κόστος είναι ίσως το πιο δύσκολο χαρακτηριστικό να κατανοηθεί γιατί μπορεί να διαφέρει από εβδομάδα σε εβδομάδα και από πωλητή σε πωλητή, ακόμη και για το ίδιο ακριβώς υλικό. Οι τιμές κυμαίνονται από \$0,30 ανά λίβρα έως \$50 ανά λίβρα για υλικά που δεν είναι ασυνήθιστα [36].

### **7.3 Βρίσκοντας το καλύτερο προσροφητικό για τον επιθυμητό διαχωρισμό, αποδοτικές και αποτελεσματικές μεθοδοι για την επιλογή προσροφητικών.**

Οι συνθήκες της τροφοδοσίας, η καθαρότητα και η αξία του επιθυμητού προϊόντος, οι ανταγωνιστικές διαδικασίες και άλλοι σημαντικοί περιορισμοί ποικίλουν ευρέως σε πολλούς διαχωρισμούς αερίων. Σε διαχωρισμούς αέρα, οι πρώτες ύλες τροφοδοσίας είναι δωρεάν και η ανάκτηση των προϊόντων ενδέχεται να είναι δευτερεύουσα στις διεργασίες προσρόφησης. Στον καθαρισμό  $H_2$ , η τροφοδοσία στη συσκευή καθαρισμού έχει ουσιαστική αξία λόγω της επεξεργασίας στην αναμόρφωση και του αντιδραστήρα μετατόπισης. Η πίεση τροφοδοσίας  $H_2$  προσδιορίζεται στις διεργασίες αντίθετης ροής και η υψηλή ανάκτηση του προϊόντος στον διαχωριστή είναι κρίσιμη. Οι παράγοντες αυτοί πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά τη διαδικασία επιλογής προσροφητικού. Το μέγεθος και τα ηλεκτροστατικά χαρακτηριστικά των μορίων του απορροφητή είναι σημαντικά. Αν και οι ισόθερμες επιβεβαιώνουν αυτό το γεγονός, είναι περιττό να συμπεράνουμε την εφαρμογή ζεόλιθωνμέτριας η χαμηλής περιεκτικότητας πυριτίου σε ένα τέτοιο διαχωρισμό. Το

μέγεθος, η διπολική και τετραπολική ροπή και η πόλωση των μορίων δείχνουν συχνά τον πιο κατάλληλο μηχανισμό για το διαχωρισμό με πολικούς ζεόλιθους, όπως η ισορροπία, οι κινητικές ή οι στερικές. Οι διαχωρισμοί ισορροπίας και κινητικής βασίζονται στις διαφορές στην ικανότητα και τους ρυθμούς διάχυσης, αντίστοιχα, ενώ ο στερεοχημικός διαχωρισμός προκύπτει από τον αποκλεισμό ενός ή περισσότερων από τα αέρια στο μίγμα από τους πόρους του ζεολίθου.

Οι μέθοδοι για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας του προσροφητικού για ένα συγκεκριμένο διαχωρισμό ποικίλουν από τη μέτρηση των λίγων ισόθερμων, έως την εκτέλεση της διαδικασίας με λεπτομερή μοντέλα. Οι ισόθερμες επιβεβαιώνουν μόνο την ικανότητα των προσροφητικών να επηρεάσουν στερεοχημικούς διαχωρισμούς, αλλά δεν είναι αρκετή για να επιλέξουμε το καλύτερο προσροφητικό είτε κινητικές ή ισορροπίες διαχωρισμού. Η αναλυτική διαδικασία μοντελοποίησης απαιτεί ακριβή και εκτεταμένα στοιχεία εισόδου για τα χαρακτηριστικά του προσροφητικού. Ως αποτέλεσμα, απλές μέθοδοι απαιτούνται για την κατάταξη των προσροφητικών για ένα συγκεκριμένο διαχωρισμό με σύγκριση των χαρακτηριστικών των προσροφητικών για την επεξεργασία των επιδόσεων τους. Τα δύο πιο σημαντικά χαρακτηριστικά της αποτελεσματικότητας ενός προσροφητικού σε ένα διαχωρισμό φυσικού αερίου είναι η λειτουργική ή η δυναμική ικανότητα και η λειτουργική επιλεκτικότητα. Ο όρος "λειτουργική" χρησιμοποιείται για να δείξει ότι η αξιολόγηση πρέπει να πραγματοποιείται σε συνθήκες αντιπροσωπευτικές της πραγματικής διαδικασίας. Οι πιο κοινές διαδικασίες διαχωρισμού αερίων είναι οι TSA και PSA. Τέτοιες κυκλικές διεργασίες μπορούν να εφαρμόζονται σε ποσοτικό διαχωρισμό ή τον καθαρισμό αερίων ή ατμών. Οι παράμετροι λειτουργικότητας ορίζονται σύμφωνα με τον τύπο του διαχωρισμού, δηλαδή ποσοτική ισορροπία, ποσοτική κινητική, TSA καθαρισμός, κλπ. θεωρείται ένα δυαδικό μίγμα προσροφήσεων A και B. Οι έννοιες μπορούν να επεκταθούν σε πρόσθετα συστατικά, αν και πολυσυστατικοί διαχωρισμοί μπορούν συχνά να χαρακτηριστούν ως μια σειρά δυαδικών διαχωρισμών. Ο ορισμός της λειτουργικής ικανότητας προσρόφησης δίνεται στην Εξ. (1) :

$$\Delta X_A = X_A(y, P, T)_{ADS} - X_A(y, P, T)_{DES}$$

Όπου  $X_A ( y , P , T )_{ADS}$  και  $X_A ( y , P , T )_{DES}$  είναι οι φορτώσεις ισορροπίας του A ( kmol / kg ) που αντιστοιχεί στο κλάσμα mole αερίου φάσεως ( y ) , για συνολική πίεση ( P ) και θερμοκρασία ( T ) στο τέλος των σταδίων προσρόφησης και εκρόφησης ,



αντίστοιχα. Η ικανότητα προσρόφησης αποτελεί το καθαρό ποσό της ανταλλαγής προσροφούμενης ουσίας εντός και εκτός του προσροφητή για κάθε πλήρη κύκλο , παρέχοντας μια καλή ένδειξη για την ποσότητα του προσροφητικού που απαιτείται για τον διαχωρισμό. Ένας Αδιαβατικός παράγοντας διαχωρισμού, ή λειτουργική επιλεκτικότητα του συστατικού A σε σχέση με το συστατικό B , έχει οριστεί στην Εξ.2:

$$\alpha = \frac{\Delta X_A}{\Delta X_B} = \frac{X_A(y, P, T)_{\text{ADS}} - X_A(y, P, T)_{\text{DES}}}{X_B(y, P, T)_{\text{ADS}} - X_B(y, P, T)_{\text{DES}}} \quad (2)$$

Ο αδιαβατικός παράγοντας διαχωρισμού είναι απλά η αναλογία των ικανοτήτων προσρόφησης των συστατικών και αντιπροσωπεύει την ικανότητα διαχωρισμού του προσροφητή σε συνθήκες διεργασίας. Αυτή η παράμετρος είναι στενά συσχετισμένη με την ανάκτηση του προϊόντος στους ποσοτικούς διαχωρισμούς, όπου ένας επιτυχημένος διαχωρισμός απαιτεί  $\alpha > 1$ . Το φορτίο  $X_i$  που ορίζεται στην Εξ. (1) και (2) καθορίζονται με την εφαρμογή ενός μοντέλου ισόθερμων πολλών συστατικών στα στοιχεία ισόθερμωντων καθαρών συστατικών και την αξιολόγηση των συνθηκών στην κλίση προσροφητή στο τέλος των βημάτων της προσρόφησης και εκρόφησης της διαδικασίας. Η θερμοκρασία του προσροφητή κατά το τέλος του σταδίου προσρόφησης,  $T_{\text{ADS}}$ , μπορεί να επιλεγεί αυθαίρετα ή σε σχέση με τη θερμοκρασία τροφοδοσίας. Το  $T_{\text{DES}}$  ορίζεται χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (3) και (4) :

$$T_{\text{DES}} = T_{\text{ADS}} - \Delta T \quad (3)$$

$$\Delta T \approx \frac{-\Delta X_A \Delta H_A}{C_{ps}} \quad (4)$$

όπου  $\Delta T$  αντιπροσωπεύει τη διαφορά στη θερμοκρασία του προσροφητή μεταξύ των σταδίων προσρόφησης και εκρόφησης,  $\Delta H$  είναι η θερμότητα προσρόφησης των πιο ισχυρά προσροφημένων συστατικών και η  $C_{ps}$  είναι η ειδική θερμότητα του προσροφητή. Ένας επαναληπτικός υπολογισμός απαιτείται , αρχίζοντας με μια εικασία για  $\Delta T$  και ακολουθεί ο υπολογισμός της  $T_{\text{DES}}$  και  $\Delta X_A$  χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (3) και (1). Μια διορθωμένη  $\Delta T$  στη συνέχεια υπολογίζεται από την Εξ. (4). Η διαδικασία επαναλαμβάνεται με τη νέα τιμή του  $\Delta T$  έως ότου η διαφορά από

ΔΧ<sub>Α</sub> στους τελευταίους δύο υπολογισμούς να είναι αμελητέα. Τα προσροφητικά μπορούν να επιλεγθούν με τη μέθοδο αυτή για τη δυνατότητά τους στον ποσοτικό διαχωρισμό συστατικών σε μια διαδικασία PSA. Το βέλτιστο προσροφητικό μπορεί να είναι εκείνο για το οποίο το προϊόν της λειτουργικής ικανότητας προσρόφησης και η επιλεκτικότητα γίνονται μέγιστα. Οι τεχνικές αυτές μπορούν να εφαρμοστούν ανεξάρτητα από το εάν η βαριά (πιο ισχυρά προσροφημένη) προσροφούμενη ουσία είναι η κύρια ή το δευτερεύον συστατικό στο μίγμα. Οι Εξ.(1) και (2) εφαρμόζονται άμεσα στην ισορροπία PSA ποσοτικών διαχωρισμών. Η αντίσταση της μεταφοράς μάζας μπορεί να επηρεάσει σημαντικά ένα διαχωρισμό ισορροπίας. Είναι σημαντικό να συμπληρωθούν οι παραπάνω αποτιμήσεις ισορροπίας με τα χαρακτηριστικά του ρυθμού προσρόφησης, δηλαδή όπως καθορίζεται από τις διεξαγόμενες αντιπροσωπευτικές δοκιμές τουλάχιστον του σταδίου προσρόφησης στη διαδικασία.

Επιπλέον, η ενεργοποιημένη διάχυση μπορεί να επιβάλει μια κινητική εκλεκτικότητα στη διαδικασία. Ενώ είναι συνηθισμένο να χαρακτηρίζεται η κινητική εκλεκτικότητα ως ποσοστό διαχυτότητας ή αναλογία συντελεστών διάχυσης που προσδιορίζεται από κλασματικές μετρήσεις πρόσληψης, η μεταβολή του λόγου των γραμμομοριακών ποσοστών πρόσληψης ως προς το χρόνο παρέχει το πιο άμεσο μέτρο της δυναμικής της κινητικής διαχωρισμού. Ο καθαρισμός πρέπει να αντιμετωπίζονται διαφορετικά από τον ποσοτικό διαχωρισμό, αν και εξισώσεις (1) και (2) μπορούν να εξακολουθούν να ισχύουν σε μια τροποποιημένη μορφή. Καθαρισμός και ποσοτικός διαχωρισμός συχνά διακρίνονται από τη συγκέντρωση του μολυσματικού που αφαιρείται από το μίγμα. Επιλέγεται ένα ανώτατο όριο συγκέντρωσης του 3,0-5,0 % κατ'όγκο για το μολυσματικό παράγοντα για το παρακάτω παράδειγμα. Ο ορισμός αυτός είναι αυθαίρετος, ωστόσο, θα πρέπει να αναγνωρισθεί ότι εντελώς διαφορετικές ιδιότητες προσροφητικού απαιτούνται για τον καθαρισμό ενός ρεύματος τροφοδοσίας που περιέχει μέρη ανά δισεκατομμύριο (ppb) επίπεδο μόλυνσης από ένα ρεύμα τροφοδοσίας που περιέχει 3,0 % κατ'όγκο της ίδιας ουσίας. Ο κινητικός μηχανισμός διαχωρισμού μπορεί να ισχύει για διεργασίες καθαρισμού, αν και γίνεται λιγότερο ευνοϊκός όταν ο λόγος της συγκέντρωσης των μεγάλων προς τα μικρότερα συστατικά του φυσικού αερίου αυξάνεται στην τροφοδοσία. Το παράδειγμα σχετικά με τον καθαρισμό περιορίζεται στις περιπτώσεις εκείνες που κυριαρχείται από τον διαχωρισμό ισορροπίας. Οι διεργασίες TSA με σχετικά μεγάλο βάθος κλίσης και μεγάλους χρόνους κύκλου είναι συνηθισμένες, π.χ. προ-καθαρισμός του αέρα πριν

από κρυογονικό διαχωρισμό. Όταν η θερμική αναγέννηση οδηγεί σε πλήρη εκρόφιση των συστατικών, η Εξ. (2) μπορεί να απλοποιηθεί :

$$\alpha = \frac{\Delta X_A}{\Delta X_B} = \frac{X_A(y, P, T)_{ADS}}{X_B(y, P, T)_{ADS}} \quad (5)$$

Όταν το κύριο συστατικό στην τροφοδοσία δεν προσροφάται ουσιαστικά, η ισορροπία φόρτωσης του μικρούσυστατικού είναι ένας άμεσος δείκτης της λειτουργικής ικανότητας προσρόφησης, εφόσον δηλαδή η αντίσταση μεταφοράς μάζας είναι αμελητέα. Παραδείγματα περιλαμβάνουν PSA ή TSA διαδικασίες με ασθενώς προσροφημένα κύρια συστατικά όπως He ή H<sub>2</sub>, σε στερεοχημικούς διαχωρισμούς. Σε τέτοιες περιπτώσεις, ο παρονομαστής της εξίσωσης (5) προσεγγίζει το μηδέν και η επιλεκτικότητα πρέπει να αντιμετωπίζεται με προσοχή. Για πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ακαθαρσιών, η σταθερά του νόμου Henry γίνεται ο κυρίαρχος παράγοντας στην κατάταξη των προσροφητικών. Όταν ένας μολυντής απομακρύνεται σε ένα ρηχό προσροφητικό στρώμα TSA και υφίσταται σημαντική αντίσταση στην μεταφορά μάζας, η εκλεκτικότητα επαναπροσδιορίζεται σύμφωνα με την Εξ. (6) :

$$\alpha = \frac{\Delta X_A}{\Delta X_B} = \frac{\frac{m_{in}}{w_s} \int_0^{t_b} (y_{in} - y_{out}) dt}{X_B(y, P, T)_{ADS}} \quad (6)$$

Ο αριθμητής στην Εξ.(6) αντιπροσωπεύει την ικανότητα λειτουργίας του προσροφητή για την πρόσμειξη. Το  $m_{in}$  αντιπροσωπεύει την μοριακή ροή τροφοδοσίας στην κλίνη,  $y_{in}$  και  $y_{out}$  είναι η είσοδος και η έξοδος του κλάσματος mole των δευτερεύοντων συστατικών, αντίστοιχα, το  $w_s$  είναι η μάζα του προσροφητικού και το  $t_b$  είναι ο χρόνος που αντιστοιχεί σε μία προκαθορισμένη συγκέντρωση. Ο παρονομαστής είναι η ικανότητα ισορροπίας του κύριως συστατικού στις συνθήκες κατά το τέλος του σταδίου προσρόφησης, δηλαδή υποθέτοντας πλήρη εκρόφιση όλων των συστατικών. Αυτή η κατάσταση μπορεί να οδηγήσει κατά τη χρήση ζεόλιθων με μικρούς πόρους σε συνθήκες όπου το βάθος του στρώματος προσροφητικό είναι μικρότερο από το μήκος της ζώνης μεταφοράς μάζας. Όταν το κύριο συστατικό προσροφάται σε σημαντικό βαθμό, οι Εξ. (5) και (6) μπορεί να δώσουν  $\alpha \ll 1$ . Αυτές οι χαμηλές τιμές της δεν υποδεικνύουν απαραίτητα χαμηλό

διαχωρισμό , μόνο ότι η λειτουργική ικανότητα προσρόφησης του συστατικού σε ίχνος είναι αρκετά χαμηλή σε σύγκριση με εκείνη του κυρίως συστατικού. Η υψηλότερη τιμή του  $\alpha$  είναι συνήθως μια ένδειξη του καλύτερου προσροφητικού, υπό την προϋπόθεση ότι η λειτουργική ικανότητα προσρόφησης είναι επαρκής για τον καθαρισμό χρησιμοποιώντας ένα λογικό μέγεθος προσροφητή.

Στην περίπτωση του καθαρισμού της PSA με σχετικά σύντομους κύκλους και σημαντική υπολειμματική φόρτωση κατά το τέλος της εκρόφησης , δηλαδή ατελής εκρόφηση, δεν υπάρχουν απλά μέσα για την αξιολόγηση υποψήφιων προσροφητικών. Σε αυτή την περίπτωση οι τοπικές λειτουργικές ικανότητες προσρόφησης είναι αρκετά χαμηλές και μπορούν να προβλεφθούν από την Εξ. (1) μόνο αν είναι γνωστές με ακρίβεια οι τοπικές συνθήκες στην κλίνη. Η καλύτερη μέθοδος για την αξιολόγηση των προσροφητικών σε αυτή την περίπτωση είναι με τη διαδικασία μοντελοποίησης. Δεδομένα χαρακτηριστικών προσροφητή /προσροφούμενου απαιτούνται για την εφαρμογή των μεθόδων που περιγράφονται παραπάνω. Οι ισόθερμες καθαρού συστατικού πρέπει να μετρηθούν για τουλάχιστον δύο θερμοκρασίες και κατά προτίμηση τέσσερις θερμοκρασίες. Πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στα δεδομένα χαμηλής πίεσης, όταν μας ενδιαφέρει ο καθαρισμός των χαμηλής συγκέντρωσης συστατικών. Τα δεδομένα ισοθερμών των καθαρών συστατικών συνέχεια χρησιμοποιούνται σε ένα μοντέλο πολλών συστατικών όπως η συσχέτιση του ποσοστού φόρτωσης. Οι κινητικές επιδράσεις καθορίζονται είτε μέσω πρόσληψης ή και διεξάγοντας πειράματα. Μετρήσεις ποροσιμότητας για τον προσδιορισμό της πυκνότητας των σωματιδίων, την κατανομή μεγέθους πόρων και το ενδοσωματιδιακό ποσοστό κενού είναι επίσης χρήσιμες. Ελάχιστα δεδομένα, σύμφωνα με κάθε μία από τις μεθόδους αξιολόγησης που περιγράφονται παραπάνω, απαιτούνται για να ταξινομήσουμε και να επιλέξουμε προσροφητικά για ένα συγκεκριμένο διαχωρισμό. Αυτές οι απλές τεχνικές προσφέρουν μεγαλύτερο κίνητρο για να συμπεριληφθούν οι φυσικοί ζεολίθοι σε μελέτες διαχωρισμού αερίων[37] .

#### **7.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των φυσικών ζεολίθων**

Η ποιότητα είναι σημαντική στην παρασκευή συνθετικών ζεολίθων και η καλή συνοχή του προϊόντος είναι ρεαλιστικά εφικτή με τη σύγχρονη τεχνολογία παραγωγής. Τέτοια δυνατότητα αναπαραγωγής είναι σημαντική για την επίτευξη

αποδεκτής και βιώσιμης απόδοσης, σε διαχωρισμούς αερίων. Οι φυσικοί ζεόλιθοι, ωστόσο, έχουν εγγενώς μεταβλητή χημική σύνθεση και καθαρότητα. Οι φυσικοί ζεόλιθοι που λαμβάνονται από διαφορετικές περιοχές του ίδιου ορυχείου μπορεί επίσης να ποικίλουν σε χημική σύνθεση. Ένα φτωχό σε ορυκτό κοίτασμα μπορεί να έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε ζεόλιθο 15-20 %, ενώ ένα κοίτασμα υψηλής καθαρότητας μπορεί να έχει περιεκτικότητα σε ζεόλιθο 90-95 %. Ακαθαρσίες, όπως διαλυτά πυριτικά μπορεί να αναστέλλουν τη συσσώρευση των φυσικών ζεολίθων και η αφαίρεση αυτών ακαθαρσιών μπορεί να είναι οικονομικά απαγορευτική. Η μήτρα στην οποία ο ζεόλιθος είναι δεσμευμένο μπορεί να είναι τόσο πυκνό ώστε να παρεμποδίζει τη διάχυση εντός του κοκκίου του ζεολίθου. Τέλος, ο πιθανός κίνδυνος στην ανθρώπινη υγεία από την εισπνοή των ινών εριονίτη και μορντενίτη μπορεί να αποθαρρύνουν τη χρήση τους ως προσροφητικά.

Οι φυσικοί ζεόλιθοι έχουν γενικά μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα και καλύτερη αντίσταση σε όξινα περιβάλλοντα από ό,τι πολλά κοινά εμπορικά συνθετικά προσροφητικά. Η θερμική σταθερότητα τείνει να είναι υψηλότερη για μεγαλύτερη αναλογία Si / Al και για εκείνους τους ζεόλιθους που περιέχουν αλκαλικά κατιόντα, π.χ. η σίλικα Na,K-PHI είναι σταθερή σε 725 K, ενώ η χαμηλής πυριτίας Ca-PHI αποικοδομείται σε θερμοκρασίες χαμηλές από 575 K. Οι φυσικοί ζεόλιθοι με μικρούς πόρους μπορούν να προσροφούν μόνο αέρια και ατμούς που έχουν κινητική διάμετρο μικρότερη από περίπου 0,5 nm. Σε συνδυασμό με την ικανότητα να προσροφούν πιο έντονα σε χαμηλές μερικές πιέσεις αερίων, αυτό το χαρακτηριστικό των μικρών πόρων παρέχει μοναδικές δυνατότητες διαχωρισμού (κινητικής, ισορροπίας και στερεοχημικές) που μόνο εν μέρει πληρούνται σε τύπου A και άλλους εμπορικά διαθέσιμους συνθετικούς ζεόλιθους. Το χαμηλό κόστος των φυσικών ζεολίθων συχνά αναφέρεται ως ένα σημαντικό κίνητρο για τη χρήση τους. Παρά το γεγονός ότι το κόστος των πρώτων υλών είναι χαμηλό, το προσροφητικό αποστέλλεται σε περιοχή επεξεργασίας, όπου πρέπει τουλάχιστον να πυρωθεί, να διαμορφωθεί το μέγεθος του και να συσκευαστεί πριν από τη χρήση σε οποιαδήποτε εφαρμογή διαχωρισμού αερίων. Η ωφέλιμη απόδοση προσροφητικού από εξορυσσόμενα υλικά μπορεί να είναι μόνο 50-75 % λόγω της εξάτμισης του νερού και το πολύ μεγάλο ή πολύ μικρό μέγεθος αποβλήτων. Το οριακό κόστος αυτής της ελάχιστης επεξεργασία του κλινοπτιλόλιθου, σε ποσότητες μεγαλύτερες από 10.000 kg, έχουν εξομαλυνθεί με το κόστος του εμπορικού 13X ζεόλιθου. Το τελικό κόστος του φυσικού προσροφητικού ζεολίθου είναι 60 % υψηλότερη από του 13X και πάνω

από 10 φορές υψηλότερη από ότι το αρχικό κόστος της πρώτης ύλης. Παρά το γεγονός ότι κάθε εφαρμογή θα πρέπει να κριθεί με βάση τα δικά της οφέλη, αυτό το παράδειγμα δείχνει ότι το "χαμηλό" κόστος των φυσικών ζεολίθων δεν οδηγεί απαραίτητως σε ένα χαμηλότερο κόστος προσροφητικού για διαχωρισμό του φυσικού αερίου. Η χρήση των φυσικών ζεολίθων δεν είναι πιθανό να καθορίζεται είτε από το χαμηλό κόστος των πρώτων υλών ορυκτού ή την ασυνέπεια της χημικής σύστασης αλλά μάλλον από την εκπλήρωση μιας μοναδικής ή ανώτερης ικανότητας να διαχωρίσει τα αέρια του ενδιαφέροντος.

### **Τελικές παρατηρήσεις**

Οι φυσικοί ζεόλιθοι χρειάζονται μεγαλύτερα πλεονεκτήματα από το χαμηλό αρχικό κόστος και την αφθονία για να μπορέσουν να ανταγωνίζονται άλλους απορροφητές σε διεργασίες διαχωρισμού αερίων, δηλαδή πρέπει να επιδεικνύουν ανώτερη απόδοση σε συγκεκριμένους διαχωρισμούς. Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης δείχνουν ότι ο κλινοπιλολιθος διαθέτει μοναδικές ιδιότητες απορρόφησης που μπορεί να υπερέχουν των συνθετικών ζεολίθων για ορισμένους διαχωρισμούς αερίων. Το μεγαλύτερο δυναμικό εφαρμογής φαίνεται να είναι στον καθαρισμό αερίων, ιδίως στην αφαίρεση ίχνων ουσιών από αέρια.

Το αν ή όχι ένας φυσικός ζεόλιθος είναι χρήσιμο για έναν διαχωρισμό εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της προσρόφησης για τα συστατικά του αερίου στο μείγμα και τις ιδιαίτερες συνθήκες της τροφοδοσίας. Με άλλα λόγια, η προσοχή πρέπει να είναι στη διαδικασία ή τον διαχωρισμό επικεντρωμένη, και όχι στην προσροφήση. Τα χαρακτηριστικά προσροφητικών πρέπει να προσδιορίζονται πέρα από τις απλές ισόθερμες και πρέπει να επιτυγχάνονται σε συνθήκες που σχετίζονται με πρακτικές διαδικασίες. Πολλά μπορούμε να μάθουμε από τη σύγκριση των διαφορετικών συμπεριφορών των καλά χαρακτηρισμένων συνθετικών ζεολίθων με εκείνες των φυσικών ζεολίθων. Οι επιστήμονες υλικών και οι μηχανικοί διεργασιών που εργάζονται μαζί είναι πιθανό να είναι πιο παραγωγικοί από ό,τι όταν εργάζονται μόνοι. Το κόστος και οι επιδόσεις είναι πάντα παράγοντες. Βρίσκοντας το ταίριασμα μεταξύ ενός φυσικού ζεόλιθου και ενός διαχωρισμού αερίου είναι μια δύσκολη πρόκληση. Η αντιμετώπιση αυτής της πρόκλησης απαιτεί μια αλλαγή στον τρόπο με τον οποίο έχουν προσεγγιστεί οι διαχωρισμοί αερίων από όλους που εργάζονται στον τομέα των φυσικών ζεολίθων[37].

## Συμπεράσματα

Το προσροφητικό ζεόλιθος 13X είναι πολύ επιλεκτικό σε διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο το καθιστά ένα πολύ καλό υποψήφιο για τον καθαρισμό του μεθανίου από φυσικό αέριο ή για απομόνωση του διοξειδίου του άνθρακα από καυσαέρια.

## 7.5 Σχέση μεταξύ ιδιοτήτων , ποικίλων ζεολίθων και της συμπεριφοράς προσρόφησης

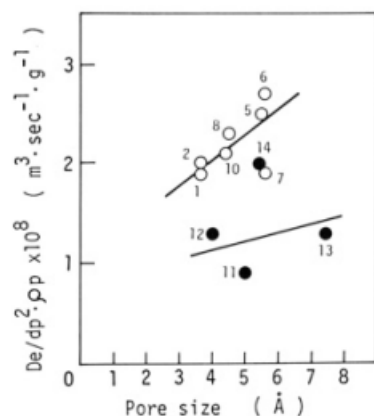
Οι σημαντικότεροι παράγοντες για τη βελτίωση του προσροφητικού πρέπει να είναι οι ακόλουθες ιδιότητες: (i) μια δυνατότητα διαχωρισμού του αερίου από ένα μίγμα αερίων είναι προεξέχουσα σημασίας, (ii) η ικανότητα αντιστρέψιμης προσρόφησης του αερίου να είναι μεγάλη και (iii) η προσρόφηση και η εκρόφηση του αερίου να είναι γρήγορες.

Πίνακας 7.1 Φυσικές ιδιότητες διάφορων ζεολίθων

sample	name	origin	pore size, <sup>a</sup> Å	PC <sup>b</sup>	SEM figure	crystal shape	S <sub>t</sub> <sup>c</sup> m <sup>2</sup> /g	(D <sub>s</sub> /d <sub>p</sub> <sup>2</sup> ρ <sub>p</sub> )10 <sup>8</sup> , m <sup>3</sup> /(s g)	(NH <sub>3</sub> ) <sub>ads</sub> , mg of NH <sub>3</sub> /g
1	chabazite	Oregon	3.6 × 3.7	3	3a	cubic	532	1.9	114
2	chabazite	Oregon, another layer	3.6 × 3.7	3	3a	cubic	409	2.0	92
3	clinoptilolite	Oregon	{4.0 × 4.5 4.4 × 9.2}	1	3a	monoclinic	27	3.7	54
4	clinoptilolite 80%, smectite, Opal C.T.	Idaho	{4.0 × 4.5 4.4 × 9.2}	1	3a	hexagonal	369	3.0	81
5	clinoptilolite	Idaho, another layer	{4.0 × 4.5 4.4 × 9.2}	1	3a	small particle	41	2.5	58
6	mordenite	Oregon	{2.9 × 5.7 6.7 × 7.0}	1	3a	small rod	127	2.7	29
7	mordenite	Nevada	{2.9 × 5.7 6.7 × 7.0}	1	3b	fine pole	51	1.9	23
8	ferrierite	Nevada	{3.4 × 4.8 4.3 × 5.5}	1	3b	fine pole	43	2.3	48
9	mordenite, ferrierite, peilite	Nevada	{2.9 × 5.7 6.7 × 7.0}	1	3b	fine pole	64	2.7	34
10	erionite	Oregon	3.6 × 5.2	3	3b	fine fibrous	189	2.1	48
11	MS-5A	UCC	5	3	3c	sphere	460	0.9	81
12	MS-4A	UCC	4	3	3c	sphere	7	1.3	79
13	MS-13X	UCC	7.4	3	3c	sphere	527	1.3	54
14	H-ZSM-5 <sup>d</sup>	Inui's lab	5.1 × 5.8	3	3c	sphere	387	2.0	18

<sup>a</sup> μέγεθος πόρων σε ένα φυσικό ζεόλιθο. <sup>b</sup> Διάσταση της σύνδεσης δομών πόρων για τον κύριο πόρο.

<sup>c</sup> Φαινόμενη περιοχή επιφάνειας BET που υπολογίζεται από την προσρόφηση N<sub>2</sub> στη θερμοκρασία υγρού αζώτου. <sup>d</sup> Συνολικό ποσό αμμωνίας που εκροφάται. <sup>e</sup> Η ατομική αναλογία Si/Al ήταν 40.



Σχήμα 7.1 Αποτελεσματική διάχυση σε αντιδιαστολή με τη μέση διάμετρο των πόρων ζεολιθών: (ο) φυσικοί ζεόλιθοι, (●) συνθετικοί ζεόλιθοι. Κάθε αριθμός αντιπροσωπεύει τον αριθμό δείγματος που παρουσιάζεται στον πίνακα 7.1.

Στο σχήμα 7.1 παρουσιάζονται οι διαχυτικές ικανότητες  $((D_e)_{app} \cdot D_e/d_p^2 \cdot r_p)$  των δειγμάτων ζεολιθών σε αντιδιαστολή με τις διαμέτρους των πόρων τους. Η διάχυση  $(D_e)_{app}$  για τους φυσικούς ζεόλιθους είναι κατά προσέγγιση ανάλογη προς τη διάμετρο των πόρων. Για τους συνθετικούς ζεόλιθους, εκτός από το δείγμα 14, παρατηρείται μια διαφορετική σχέση με μια μικρότερη κλίση. Σε σύγκριση με τους φυσικούς ζεόλιθους, η  $(D_e)_{app}$  ήταν μικρή. Τα δείγματα 11, 12 και 13 ήταν εμπορικοί ζεόλιθοι και είχαν θρυμματιστεί με τέτοιο τρόπο ο οποίος θα στένευε το διακρυστάλλινο διάκενο και θα απέκλειε το άνοιγμα πόρων του κρυστάλλου.

### Ιδιότητες προσρόφησης-εκρόφησης δειγμάτων ζεολιθών

Το συνολικό ποσό προσρόφησης  $CO_2$  ( $A_T$ ) και το ποσό προφανούς ανεπίστρεπτης προσρόφησης  $CO_2$  ( $A_I$ ) για τα διάφορα δείγματα ζεόλιθου παρατίθενται στον πίνακα 7.2. Σαν καλύτερο προσροφητικό για τη διεργασία PSA, επιδιώκονται όπως αναφέρεται πριν το μεγαλύτερο  $A_T$ , το μικρότερο  $A_I$  και το μικρότερο  $A_I / A_T$ . Από αυτήν την άποψη, τα στοιχεία προσρόφησης για το  $CO_2$  υπολογίζονται ως εξής. Μεταξύ των 10 ειδών φυσικών ζεολιθών, οι χαβαζίτες (δείγματα 1 και 2) παρουσιάζουν μεγαλύτερο  $A_T$  και αρκετά χαμηλότερο το λόγο  $A_I / A_T$ . Ο εριονίτης (δείγμα 10) επίσης παρουσίασε μικρότερο  $A_I / A_T$ , εντούτοις σε αυτήν την περίπτωση τα ποσά  $A_T$  και  $A_I$  ήταν μόνο περίπου το 45% από εκείνων των chabazites. Οικλινοπιτλόλιθοι (δείγματα 3-5) έδωσαν ένα μέσο ποσό  $A_T$  μεταξύ των φυσικών ζεολιθών, και ο λόγος  $A_I / A_T$  ήταν υπερδιπλάσιος των chabazites. Τα δείγματα mordenites και ferrierites (δείγματα 6-9) είχαν μικρό  $A_T$  και μεγάλο  $A_I / A_T$ .

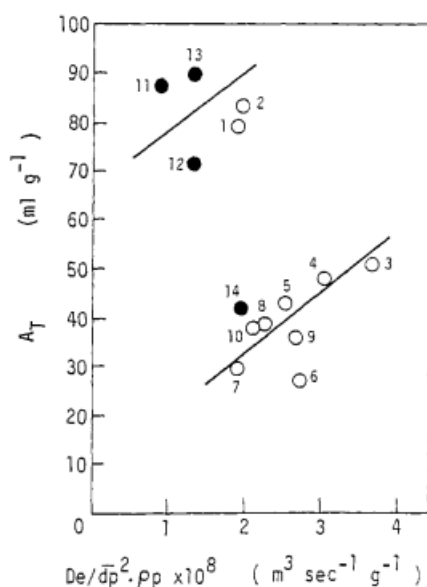


Ο συνθετικός ζεόλιθος ευρύπóρων MS-13X(δείγμα 13), παρουσίασε μεγάλο  $A_T$  εκτός από τις συνθήκες χαμηλής πίεσης και πολύ μικρό  $A_I/A_T$ . Οι συνθετικοί ζεόλιθοι στενών πόρων, MS-5A (δείγμα 11) και MS-4A(δείγμα 12), έδωσαν αρκετά μεγάλο  $A_T$  αλλά και επίσης μεγάλο λόγο  $A_I/A_T$ . Ο συνθετικός ζεόλιθος μεσαίων πόρων, ZSM-5(δείγμα 14), παρουσίασε πολύ μικρό  $A_T$ . Τελικά, τα καλύτερα δείγματα ζεόλιθου για τη προσρόφηση  $CO_2$  στη διεργασία PSA είναι ο χαβαζίτης και ο ζεόλιθος 13X, μεταξύ των φυσικών και συνθετικών ζεολίθων, αντίστοιχα. Αυτά τα δύο είδη ζεολίθων εξέθεσαν σχεδόν την ίδια απόδοση, ειδικά υπό το μέσο όρο πίεσης (περίπου  $6 \text{ kg/cm}^2$ ).

**Πίνακας 7.2** Ιδιότητες προσρόφησης των δειγμάτων ζεολίθων

sample	adsorption pressure, $\text{kg/cm}^2$	$A_T^a$ , $\text{mL/g}$	$A_I^b$ , $\text{mL/g}$	$(A_I/A_T)100$ , %
1	2.5	67.8	13.8	20.4
	6.1	78.3	16.4	20.9
	11.0	79.4	21.5	27.1
2	2.5	71.1	10.2	14.3
	6.1	81.0	15.3	18.9
	11.0	83.9	20.9	24.9
3	2.6	44.6	26.1	58.5
	6.2	44.2	23.4	52.9
	11.1	50.9	25.6	50.3
4	2.5	36.8	21.7	59.0
	6.2	41.9	19.0	45.3
	10.9	48.1	25.1	52.2
5	2.5	32.9	18.4	55.9
	6.0	38.8	20.1	51.8
	11.0	42.8	22.5	52.1
6	2.3	19.0	9.0	47.4
	6.1	23.4	9.4	40.2
	10.9	27.1	12.1	44.6
7	2.5	20.1	8.3	41.4
	6.1	25.7	12.9	50.2
	11.2	29.5	15.6	52.9
8	2.7	32.3	15.4	47.7
	6.3	33.8	15.7	46.4
	11.0	38.8	15.4	39.7
9	2.5	29.4	14.8	50.4
	6.2	36.0	20.6	57.2
	10.8	35.7	20.7	58.0
10	2.5	28.3	4.4	15.5
	6.2	36.2	10.8	29.8
	11.0	37.7	8.9	23.8
11	2.4	70.9	15.0	21.2
	6.6	85.7	38.7	45.2
	11.1	87.3	38.7	44.3
12	2.0	63.8	34.3	53.8
	6.3	67.7	30.4	44.9
	11.4	71.2	25.0	35.1
13	2.6	46.2	5.6	12.1
	6.2	73.3	5.1	7.0
	10.8	89.6	14.4	16.1
14	2.7	22.1	4.8	21.7
	6.2	32.2	3.8	11.8
	10.9	42.0	6.4	15.3

Η απλή αλλαγή του ποσού  $A_T$  της ομάδας ζεολίθων A θα αποδιδόταν φυσικά στη μονοδιάστατη δομή πόρων, επειδή το  $CO_2$  μπορεί να φτάσει εύκολα, υπό τις δεδομένες συνθήκες προσρόφησης, σε όλη την περιοχή πόρων λόγω της μονοδιάστατης δομής των πόρων. Αφ' ετέρου, στην περίπτωση των ζεολίθων που έχουν τρισδιάστατη δομή πόρων, οι συμπεριφορές προσρόφησης-εκρόφησης αγγελιών θα ήταν πολύ σύνθετες λόγω ποικίλων στη δομή των πόρων. Η σχέση μεταξύ της αποτελεσματικής ικανότητας διάχυσης και της συνολικής προσρόφησης  $CO_2$  παρατηρείται στο ακόλουθο σχήμα. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 7.2, αν και φαίνεται να είναι δύο ομάδες, μια θετική εξάρτηση μεταξύ τους μπορεί να φανεί και στις δύο ομάδες.



**Σχήμα 7.2** Συνολική ποσότητα προσροφούμενου  $CO_2$  σε σύγκριση με την αποτελεσματική διάχυση: (ο) φυσικοί ζεόλιθοι, (●) συνθετικοί ζεόλιθοι. Κάθε αριθμός αντιπροσωπεύει τον αριθμό δείγματος που παρουσιάζεται στον πίνακα 7.1.

Τελικά, τα καλύτερα προσροφητικά για το διαχωρισμό του  $CO_2$  από εμπλουτισμένο μίγμα αερίου σε  $CO_2$  με τη μέθοδο PSA ήταν τα ιδιαίτερα κρυσταλλικά δείγματα ζεολίθων που έχουν τρισδιάστατη δομή σύνδεσης πόρων. Μεταξύ των διάφορων εξεταζόμενων φυσικών και συνθετικών ζεολίθων, ο χαβαζίτης και ο 13X ήταν συνήθως κατάλληλα για αυτόν το λόγο. Η ιοντοεναλλαγή με το κατάλληλο κατιόν όπως το  $Cu^{2+}$  ήταν αποτελεσματική για τη βελτίωση της ικανότητας προσρόφησης[38].

## 7.6 Καθαρισμός και αναβάθμιση βιοαερίου με φυσικούς και συνθετικούς ζεολίθους

Η χρήση διαφορετικών μέσων μεγεθών κόκκων του ίδιου προσροφητικού ασκεί επίδραση επάνω στη καμπύλη προσρόφησης του κλινοπτιλόλιθου. Η μεγάλη συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> σε βιοαέριο και η αντίσταση διάχυσης δεν έχει καμία επίδραση στην προσρόφησης του που ελέγχεται από την αντίσταση διάχυσης μέσα στο ζεόλιθο που, στη συνέχεια, εξαρτάται από τη διανομή του μεγέθους των πόρων και το μέγεθος των πόρων. Καμία διαφορά στη προσρόφηση του CO<sub>2</sub> δεν παρατηρείται για τον κλινοπτιλόλιθο. Εντούτοις, οι παρατηρηθείσες διαφορές δεν θα μπορούσαν να είναι μόνο ένα επακόλουθο της διάχυσης στους μικροπόρους των κρυστάλλων του ζεόλιθου, αλλά και στους μακροπόρους λόγω της παρουσίας αργίλου στη δομή. Αν και η διάχυση στους μακροπόρους είναι υψηλότερη απ'ό,τι στους μικροπόρους, τα διαφορετικά μήκη διάχυσης μεταξύ του κρυστάλλου και του κόκκου μπορούν να είναι συγκρίσιμα με την διαφορετική ικανότητα διαχυσης τους, δεδομένου ότι η ακτίνα του κρυστάλλου είναι πολύ μικρή συγκρινόμενη με αυτήν των κόκκων των ζεολίθων.

### Συμπεράσματα

Αν και πολλοί ερευνητές υποστήριξαν ότι οι καλές ιδιότητες των φυσικών ζεολίθων μπορούν να μην αντισταθμίζουν την επίδραση των προσμίξεων και την αστάθεια των ιδιοτήτων τους σε σύγκριση με τις πιο ομοιομορφους συνθετικούς ζεολίθους, είναι σημαντική η επιλογή της βέλτιστης μεθόδου ενεργοποίησης για κάθε ζεόλιθο για να ξεπεραστούν τα προαναφερθέντα μειονέκτηματα. Η θερμική επεξεργασία και το επίπεδο αφυδάτωσης έχουν επιπτώσεις στις τελικές ιδιότητες των προσροφητικών. Στην περίπτωση του κλινοπτιλόλιθου, η αφαίρεση των διαλυτών προσμίξεων με πλύσιμο στους 40 °C είναι κρίσιμη για την ενίσχυση της ικανότητας προσρόφησης του. Έτσι, η επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου ενεργοποίησης, ειδικά για τους φυσικούς ζεολίθους, είναι ο σημαντικότερος παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη προκειμένου να επιτευχθεί ένα ενεργό και σταθερό προσροφητικό.

Η ανασκόπηση που πραγματοποιείται σε αυτή την εργασία ότι η χρήση κλινοπτιλόλιθων για καθαρισμό βιοαερίου και απομάκρυνση των προσμίξεων καθώς και για αναβάθμιση του μεθανίου προσφέρει μοναδικές ικανότητες προσρόφησης, που ξεπερνούν τις πιο ομοιομορφες ιδιότητες των συνθετικών ζεολίθων με το

προστιθέμενο πλεονέκτημα της αφθονίας και της τιμής του. Τέλος, οι αλλαγές που παρατηρούνται σε κρυστάλλινο και το πορώδεις δομές του κλινοπιτιλόλιθου ως συνεπεία των κύκλων ενεργοποίησης και προσρόφησης-εκρόφησης μπορούν να εξηγήσουν τη μεγάλη παρατηρούμενη βελτίωση στην ικανότητα προσρόφησης του CO<sub>2</sub> με την ενίσχυση της δυνατότητας πρόσβασης των μορίων προσροφημένης ουσίας στις περιοχές προσρόφησης πιθανώς με τη βοήθεια ενός χημικού μηχανισμού προσρόφησης[39].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

### ΤΕΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

#### 8.1. Διεργασία Εναλασσόμενου Κενού (VSA)

(α) Η συγκριτική μελέτη των συνθετικών ζεολίθων 13X και MG-MOF-74, του ενεργοποιημένου άνθρακα και του φυσικού ζεόλιθου κλινοπτιλόλιθου Θράκης ως προς τις θερμοδυναμικές και κινητικές σταθερές της ρόφησης έδειξε ότι ο συνθετικός ζεόλιθος 13X υπερτερεί με μικρή διαφορά από τον κλινοπτιλόλιθο Θράκης.

(β) Η βέλτιστη θερμοκρασία για τη δέσμευση του CO<sub>2</sub> από τον προσροφητικό συνθετικό ζεόλιθο 13X είναι περίπου 50 °C.

(γ) Η βέλτιστη ενθαλπία της προσρόφησης για το CO<sub>2</sub> εμφανίζεται να βρίσκεται στο εύρος 35-45 kJ/mol ανεξάρτητα από τη ενθαλπία προσρόφησης του N<sub>2</sub>.

Η βέλτιστη επιφάνεια προσρόφησης του N<sub>2</sub> μειώνεται με την αύξηση της ενθαλπίας προσρόφησης και δεν πρέπει να υπερβαίνει συγκεκριμένα όρια.

(δ) Η συγκεκριμένη διεργασία προσρόφησης του CO<sub>2</sub> εφαρμοζόμενη σε εκπομπές καυσαερίων είναι μια ελπιδοφόρος τεχνολογία για την αντιμετώπιση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Για επίπεδα πίεσης 4 kPa και χαμηλότερα, ο στόχος της καθαρότητας CO<sub>2</sub> > 90% είναι επιτεύξιμος με μια απομάκρυνση αυτού μεγαλύτερη του 70%. Τόσο η καθαρότητα όσο και η απομάκρυνση του CO<sub>2</sub> μειώνονται γρήγορα, όταν η τιμή της πίεσης για παραγωγή κενού μεγαλώνει πάνω από 10 kPa.

(ε) Μια υψηλότερη αναλογία απομάκρυνσης του CO<sub>2</sub> (92,2%) από καυσαέριο και μια καθαρότητα CO<sub>2</sub> (93,6%) στο αέριο προϊόν μπορεί να επιτευχθεί με την υβριδική διεργασία VTSA (= εναλασσόμενου κενού και θερμοκρασίας) σε θερμοκρασία αναγέννησης 363 K και πίεση παραγωγής κενού 10 kPa, όταν χρησιμοποιείται ο ζεόλιθος 13X για τη δέσμευση των εκπομπών CO<sub>2</sub>.

## 8.2. Διεργασία Εναλασσύμενης Πίεσης (PSA)

(α) Ο συνθετικός ζεόλιθος 13X έχει βρεθεί πειραματικά ότι είναι ο καταλληλότερος για την απομάκρυνση του CO<sub>2</sub> συγκρινόμενος με άλλους ροφητές για τον διαχωρισμό αερίων. Οι αριθμητικές προσομοιώσεις έχουν δείξει ότι η καθαρότητα του αερίου που ανακτάται μπορεί να αυξηθεί από 30% σε 90% με τη συγκεκριμένη διεργασία. Η καθαρότητα των προϊόντων αυξήθηκε με μια αύξηση του χρόνου του κύκλου και ο βέλτιστος χρόνος κύκλου επί τη βάση της καθαρότητας των προϊόντων και της απομάκρυνσης ήταν 300 s.

(β) Τα καλύτερα είδη ζεόλιθου για την προσρόφηση του CO<sub>2</sub> στη συγκεκριμένη διεργασία είναι ο χαβαζίτης και ο ζεόλιθος 13X μεταξύ των φυσικών και συνθετικών ζεολίθων αντίστοιχα. Αυτά τα δύο είδη ζεολίθων παρουσίασαν σχεδόν την ίδια απόδοση, ειδικά όταν υποβλήθηκαν στον ίδιο μέσο όρο πίεσης (περίπου 6 kg/cm<sup>2</sup>).

(γ) Ο φυσικός κλινοπτιλόλιθος της Θράκης και τα ιοντοεναλλαγμένα παράγωγά του (με κύριο εκπρόσωπό τους τον ασβεστιούχο κλινοπτιλόλιθο) είναι τα καταλληλότερα φυσικά ροφητικά για τη προσρόφηση CO<sub>2</sub>, όταν εφαρμόζεται μια υβριδική διεργασία PSA/TSA (= διεργασία εναλασσύμενης θερμοκρασίας) για τη δεσμευση του CO<sub>2</sub>. Παρατηρήθηκε η ακόλουθη σειρά ροφητικής ικανότητας:

13X > K<sup>+</sup>-κλινοπ/λιθος > φυσικός κλινοπ/λιθος > Ca<sup>2+</sup>-κλινοπ/λιθος > γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(δ) Μεταξύ των διάφορων εξετασθέντων φυσικών και συνθετικών ζεολίθων όσον αφορά την ιοντοεναλλαγή, ως το καταλληλότερο κατιόν για τη βελτίωση της ροφητικότητας των ζεολίθων υποδεικνύεται το Cu<sup>2+</sup>.

## 8.3. Ειδικά ροφητικά χαρακτηριστικά των ζεολίθων

(α) Το προσροφητικό ζεόλιθος 13X είναι πολύ επιλεκτικό στο διοξείδιο του άνθρακα, γεγονός το οποίο το καθιστά ένα πολύ καλό υποψήφιο για τον καθαρισμό του φυσικού αερίου ή για απομόνωση του διοξειδίου του άνθρακα από καυσαέρια.

**(β)** Η επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου ενεργοποίησης, ειδικά για τους φυσικούς ζεόλιθους, είναι ο σημαντικότερος παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη προκειμένου να επιτευχθεί ένα ενεργό και σταθερό προσροφητικό. Η θερμική επεξεργασία και το επίπεδο αφυδάτωσης έχουν επιπτώσεις στις τελικές ιδιότητες αυτών. Στην περίπτωση του κλινοπτιλόλιθου τη Θράκης, η αφαίρεση των διαλυτών προσμίξεων με πλύσιμο στους 40 °C είναι κρίσιμη για την ενίσχυση της ικανότητας προσρόφησής του.

**(γ)** Οι φυσικοί ζεόλιθοι έχουν γενικά μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα και καλύτερη αντίσταση σε όξινα περιβάλλοντα από ό,τι πολλά κοινά εμπορικά συνθετικά προσροφητικά. Παρά το γεγονός ότι το κόστος των πρώτων υλών είναι χαμηλό, οι φυσικοί ζεόλιθοι πρέπει να υποστούν επεξεργασία, όπου πρέπει τουλάχιστον να πυρωθούν και να διαμορφωθεί το μέγεθος του κόκκου τους πριν από τη χρήση σε οποιαδήποτε εφαρμογή διαχωρισμού αερίων. Η ωφέλιμη απόδοση προσροφητικού από εξορυσσόμενα υλικά μπορεί να είναι μόνο 50-75 % λόγω της εξάτμισης του νερού και της απομάκρυνσης των προσμίξεων. Η χρήση των φυσικών ζεολιθών δεν καθορίζεται τόσο από το χαμηλό κόστος των πρώτων υλών ορυκτού ή την μεταβλητή χημική σύστασή τους αλλά μάλλον από την ικανότητά τους να διαχωρίζουν αέρια ειδικού ενδιαφέροντος.

**(δ)** Οι φυσικοί ζεόλιθοι χρειάζονται μεγαλύτερα πλεονεκτήματα από το χαμηλό αρχικό κόστος και την αφθονία τους για να μπορέσουν να ανταγωνίζονται άλλους ροφητές σε διεργασίες διαχωρισμού αερίων, δηλαδή πρέπει να επιδεικνύουν μεγαλύτερη απόδοση σε συγκεκριμένους διαχωρισμούς. Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης δείχνουν ότι ο κλινοπτιλόλιθος της Θράκης διαθέτει μοναδικές ιδιότητες ρόφησης που μπορεί να υπερέχουν των συνθετικών ζεόλιθων για ορισμένους διαχωρισμούς αερίων. Πλεονεκτεί κυρίως στον καθαρισμό αερίων και ιδιαίτερα στην απομάκρυνση προσμίξεων σε ίχνη από αέρια.

# Βιβλιογραφία

1. Υπουργείο εθνικής παιδείας και θρησκευμάτων διεύθυνση σπουδών δευτεροβάθμιας εκπαίδευσης υπουργείο επεαεκ 1.1.στ.1.γ2 ανάπτυξη εκπαιδευτικού υλικού για την περιβαλλοντική εκπαίδευση, ατμοσφαιρική ρύπανση [Οδηγός εκπαιδευτικών], Αθήνα 2000.
2. Ξηράκης Ν. Ευτύχιος, Συστήματα ψύξης με ηλιακή ενέργεια, διπλωματική εργασία, σχολή μηχανολόγων μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα 2010
3. Καθηγητής Ιωάννης Ψαρράς, Εταιρική Κοινωνική Ευθύνη και Αποτύπωμα Άνθρακα, παρουσίαση, Εργαστήριο Συστημάτων Αποφάσεων & Διοίκησης, Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών & Μηχανικών Υπολογιστών ΕΜΠ.
4. Αποτύπωμα άνθρακα <http://www.exergia.gr/index.aspx>.
5. Μελίδου Μαρία, Ενεργειακό αποτύπωμα τοπικών τροφίμων, PhD, Βιοχημικός Σύμβουλος Επιχειρήσεων σε θέματα Ποιότητας και Περιβάλλοντος.
6. Hongqun Yang, Zhenghe Xu, Maohong Fan, Rajender Gupta, Rachid B Slimane, Alan E Bland, Ian Wright, Progress in carbon dioxide separation and capture: A review, Journal of Environmental Sciences 20(2008).
7. Κούκουζας, Ν., Στογιάννης, Π., Κλήμαντος, Π., Κακαράς, Εμ., Αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα σε υπόγειους γεωλογικούς ταμιευτήρες, Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης / Ινστιτούτο Τεχνολογίας και Εφαρμογών Στερεών Καυσίμων, Πτολεμαΐδα.
8. Deanna M. D'Alessandro,\* Berend Smit,\* and Jeffrey R. Long, Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials, Angew. Chem. Int. Ed. 2010.
9. Cheng-Hsiu Yu, Chih-Hung Huang, Chung-Sung Tan, A Review of CO<sub>2</sub> Capture by Absorption and Adsorption, Department of Chemical Engineering, National Tsing Hua University, Hsinchu 2012.
10. Καμάλη Β. (2005), Σχηματισμός Ζεολιθών και Γεωλογικά Περιβάλλοντα, Α.Π.Θ., Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Γεωλογίας, Θεσσαλονίκη.
11. Μπουλούμπαση Δ. (2007), Μεταπτυχιακή Εργασία: Ανάπτυξη Εκλεκτικών Ζεολιθικών Προσροφητών για την Αναβάθμιση του Φυσικού Αερίου-Περιβαλλοντικές Εφαρμογές Φυσικού Ζεολίθου, Πανεπιστήμιο Πειραιώς, Αθήνα.
12. Van Bekkum H., Flanigen E.M., J.C.Jansen (1991), Introduction to zeolite science and practice, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 58, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
13. Βογιατζάκη Μ. (2013), «Ορυκτοχημική Μελέτη Ζεολιθοποιημένων Τόφων της Νήσου Μήλου», Πτυχιακή Εργασία, Πάτρα.
14. Chica A. (2013), Review Article-Zeolites: Promised Materials for the Sustainable Production of Hydrogen, Hindawi Publishing Corporation, Article ID 907425, 19 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/907425>.
15. Μάλλιου Ε.Δ. (1994), «Απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα με τη χρήση ελληνικών φυσικών ζεολιθών», Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα.
16. Χριστοφίδης Γ. και Σολδάτος Τ. (2011), Οπτική Ορυκτολογία, Τόμος Β, Πετρογενετικά Ορυκτά, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.



17. Ramoa Ribeiro F. (1984), *Zeolites: Science and Technology*, Kluwer Academic Publishers Group, Dordrecht, The Netherlands.
18. Φιλίππιδης Α. και Τσιραμπίδης Α. (2012), *Ποιοτικά Χαρακτηριστικά των Ελληνικών Ζεολίθων, Περιβαλλοντικές, Βιομηχανικές, Αγροτικές και Υδατικές Χρήσεις του Ελληνικού Φυσικού Ζεολίθου: Ανασκόπηση, Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.*
19. Παπαδημητρίου Ε. (2010), «Καθαρισμός βιομηχανικών υγρών αποβλήτων βιομηχανίας μετάλλου με τη χρήση ζεολίθων», *Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα.*
20. Στυλιανού Μ. (2012), «Απομάκρυνση Βαρέων Μετάλλων από Υδατικά Διαλύματα με Χρήση Φυσικών Ορυκτών», *Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα.*
21. Κροκιδάς Π. (2011), «Θεωρητική και πειραματική μελέτη της απόκρισης ζεολίθων σε μεταβολές θερμοκρασίας πίεσης και συγκέντρωσης ροφημένων ουσιών», *Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Επιστημών και Υλικών, Πάτρα.*
22. Ackley M.W., Rege S.U., Saxena H. (2003), Review: Application of natural zeolites in the purification and separation of gases, *Microporous and Mesoporous Materials*, 61(1-3), 25-42.
23. [http://ianisdo-anando2.blogspot.gr/2011\\_12\\_19\\_archive.html](http://ianisdo-anando2.blogspot.gr/2011_12_19_archive.html)  
<http://www.sarc.gr/readmore.php?id=2057868&grp=931613>  
[http://melakijoan.blogspot.gr/2014/06/blog-post\\_8.html](http://melakijoan.blogspot.gr/2014/06/blog-post_8.html)
24. Salil U. Rege , Ralph T. Yang !, , Mark A. Buzanowski, Sorbents for air prepurification in air separation, *Chemical Engineering Science* 55 (2000)
25. Weizhu An, Paul Swenson, Ankita Gupta, Lan Wu, Tetyana M. Kuznicki, Steven M. Kuznicki, Improvement of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> selectivity of the natural clinoptilolite membranes by cation exchange modification, Department of Chemical & Materials Engineering, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada , 2013
26. Gelacio Aguilar-Armenta, Guadalupe Hernandez-Ramirez, Erika Flores-Loyola, Alejandra Ugarte-Castaneda, Rutilo Silva-Gonzalez, Cristobal Tabares-Munoz, Antonio Jimenez-Lopez, and Enrique Rodriguez-Castellon , Adsorption Kinetics of CO<sub>2</sub> , O<sub>2</sub> , N<sub>2</sub> , and CH<sub>4</sub> in Cation-Exchanged Clinoptilolite, *Phys. Chem. B* 105, 2001,
27. Jun Zhang, Ranjeet Singh, Paul A. Webley, Alkali and alkaline-earth cation exchanged chabazite zeolites for adsorption based CO<sub>2</sub> capture , *Microporous and Mesoporous Materials* 111 (2008).
28. Sherman D. John, Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* Vol. 96, 1999
29. Vincent G. Gomes, Kevin W.K. Yee, Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases, *Separation and Purification Technology* 28 (2002)
30. Simone Cavenati, Carlos A. Grande, and Alirio E. Rodrigues J. , Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures, *Chem. Eng. Data* 2004.
31. Cheng-Tung Chou, Chao-Yuh Chen, Carbon dioxide recovery by vacuum swing adsorption, *Separation and Purification Technology* 39 , Taiwan, (2004).
32. Lu Wang, Zhen Liu, Ping Lia, Jianguo Yua, Alirio E. Rodrigues , Experimental and modeling investigation on post-combustion carbon dioxide capture using zeolite 13X-APG by hybrid VTSA process , 2012
33. S. I. Garcés, J. Villarroel-Rocha, K. Sapag, S. A. Korili, and A. Gil , Comparative Study of the Adsorption Equilibrium of CO<sub>2</sub> on Microporous Commercial Materials at Low Pressures , *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013.
34. Brian Joseph Maring, Paul A. Webley, A new simplified pressure/vacuum swing adsorption model for rapid adsorbent screening for CO<sub>2</sub> capture applications, *International Journal of Greenhouse Gas Control* ,15, 2013.

35. Danielle Bonenfant , Mourad Kharoune , Patrick Niquette ,Murielle Mimeault and Robert Hausler , Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites , Sci. Technol. Adv. Mater. 9 , 2008
36. Kent S. Knaebel, adsorbent selection , Adsorption Research, Inc. Dublin, Ohio 43016 ([www.adsorption.com/.../adsorbentsel1b.pdf](http://www.adsorption.com/.../adsorbentsel1b.pdf)).
37. Mark W. Ackley , Salil U. Rege, Himanshu Saxena , Application of natural zeolites in the purification and separation of gases, Microporous and Mesoporous Materials 61 (2003).
38. Tomoyuki Inui, Yoshitaka Okugawa and Masaki Yasuda, 1988 American Chemical Society Relationship between Properties of Various Zeolites and Their CO<sub>2</sub>-Adsorption Behaviors in Pressure Swing Adsorption Operation, Department of Hydrocarbon Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto, Japan
39. A. Alonso-Vicario , José R. Ochoa-Gómez, S. Gil-Río, O. Gómez-Jiménez-Aberasturi, C.A. Ramírez-López, J. Torrecilla-Soria, A. Domínguez , article: Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites, Microporous and Mesoporous Materials 134 (2010).