



# ΧΡΟΝΙΚΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΕΝΕΡΓΩΝ ΚΕΝΤΡΩΝ ΕΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΜΕΣΩ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΕΩΣ, ΤΟΠΙΚΩΝ ΙΣΟΘΕΡΜΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΕΩΣ, ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΑΕΡΙΟ-ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ ΑΝΑΣΤΡΕΦΟΜΕΝΗΣ ΡΟΗΣ

Σ. Μαργαρίτη, Ι. Μπασιώτης, Β. Σιώκος, Φ. Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου

Τομέας Επιστήμης & Τεχνικής των Υλικών, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

## Αντικείμενο του Έργου:

Προσδιορισμός φυσικοχημικών μεγθών διαφόρων ετερογενών συστημάτων, αερίου / στερεού, κατ' ευθείαν από πειραματικά δεδομένα. Τα τελευταία προκύπτουν με τη μέθοδο της αντίστροφης αεριοχρωματογραφίας (Inverse Gas Chromatography, IGC) και συγκεκριμένα χρησιμοποιώντας μια μορφή της IGC, που καλείται αεριο-χρωματογραφία αναστρεφόμενης ροής (Reversed Flow Gas Chromatography, RF-GC).

## Πλεονεκτήματα της Μεθόδου:

- Επιτυγχάνεται χρονική ανάλυση (Time-Resolved Chromatography).
- Αντιμετωπίζεται το πρόβλημα της ετερογένειας της επιφάνειας.
- Λαμβάνονται υπόψη οι αλληλεπιδράσεις των προσροφημένων μορίων.
- Δεν απαιτείται η ρίσιο αναφορά σε ένα από τα γνωστά είδη ισοθέρμων.
- Προσδιορίζονται για πρώτη φορά νέα φυσικοχημικά μεγέθη πειραματικά.

## Εξετάζομενα Χημικά Συστήματα:

Μελετήθηκαν 80 συνολικά ετερογενείς αντιδράσεις, του τύπου A/X και A/B/X, όπου τα A,B,X ήταν:

i) Για την κατηγορία αντιδράσεων που σχετίζονται με τη μελέτη της αέριας ρύπανσης

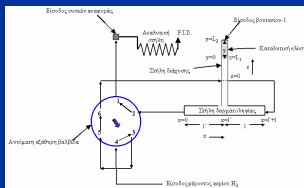
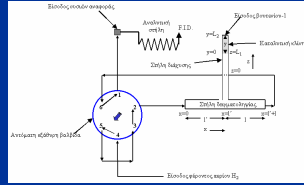
A: ένας εκ των αερίων υδρογονανθράκων, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και 1-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>

B: όζον (O<sub>3</sub>), ή διοξείδιο του αζώτου (NO<sub>2</sub>),

X: ένα από τα στερεά, CdS, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnS, CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>(M300), SiO<sub>2</sub>(M0010), PbO<sub>2</sub> και TiO<sub>2</sub>.

ii) Για την κατηγορία ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων και συγκεκριμένα υδρογονώσεων:

A: 1-βουτένιο, B: υδρογόνο και X: στερεός καταλύτης, οξείδιο του νικελίου (NiO) ή επιτεταροξείδιο του κοβαλτίου (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).



## Προσδιορισθέντα Φυσικοχημικά Μεγέθη

- η τοπική ενέργεια προσρόφησης του αερίου,  $\epsilon$
- η τοπική ισοθερμότητα προσρόφησης,  $\theta_i$
- η μέγιστη τοπική μονοστρωματική συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου,  $c_{s,max}$
- η προσροφημένη συγκέντρωση του αερίου στο στερεό σε χρόνο  $t$ ,  $c_s$
- η συγκέντρωση του αερίου υπέρ των της στερεάς επιφάνειας στον αντίστοιχο χρόνο  $t$ ,  $c_g$
- η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσρόφησης,  $\phi(\epsilon)$  όπου  $\phi(\epsilon) = \theta \cdot f(\epsilon) / C_{s,max} \cdot f(\epsilon)$  η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας για την κατανομή της ενέργειας προσρόφησης  $\epsilon$ .
- οι ενέργειες των πλευρικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ προσροφημένων μορίων στην ετερογενή επιφάνεια των στερεών,  $\beta\theta_i$

## Κύρια Εξίσωση Μαθηματικού Μοντέλου & Πειράματος

$$H^{1/M} = \sum_{i=1}^4 A_i \exp(B_i t)$$

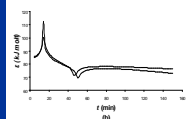
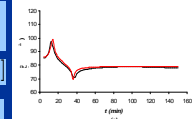


## Προσδιορισμός Φυσικοχημικών Μεγεθών με Εξισώσεις του Προτεινόμενου Μαθηματικού Μοντέλου με Χρήση Υπολογιστικών Προγραμμάτων βασισμένων στη Μέθοδο των μη Γραμμικών Ελαχίστων Τετραγώνων

### Βασικές Εξισώσεις του Μοντέλου

$$\epsilon = RT[\ln(KRT) - \ln(RT) - \ln K^0]$$

$$\theta(p, T) = \int_0^{\infty} \theta_i(p, T, \epsilon) f(\epsilon) d\epsilon$$

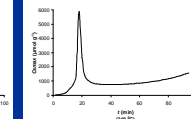
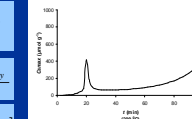


**Συμπέρασμα:**  
Προσδιορίζονται τιμές της τοπικής ενέργειας προσρόφησης  $\epsilon$  πειραματικά. Με την Time-Resolved Ανάλυση των τιμών αυτόν προκύπτουν τρεις διαφορετικές κατηγορίες ενεργών κέντρων προσρόφησης.

### Βασικές Εξισώσεις του Μοντέλου

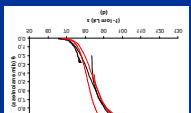
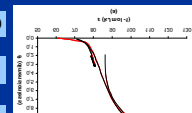
$$c_{s,max}^* = c_s^* + \frac{\partial c_s^*}{\partial c_g}$$

$$c_s^* = \frac{\alpha_s}{\alpha_s + 1} \frac{1}{gD_s} \sum_{i=1}^4 A_i \exp(B_i t) - 1$$



**Συμπέρασμα:**  
Η μέγιστη μονοστρωματική χωρητικότητα  $C_{s,max}$  είναι αύξουσα συνάρτηση της θερμοκρασίας T. Προσδιορίζεται για πρώτη φορά πειραματικά.

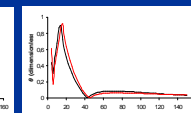
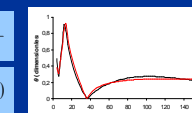
$$\theta(p, T, \epsilon) = 1 - \exp(-K p)$$



**Συμπέρασμα:**  
Οι γραφικές παραστάσεις  $\theta(\epsilon)$  ομοιάζουν με τα αντίστοιχα διαγράμματα που έχουν κατασκευαστεί με τη μέθοδο των Adamson & Ling [Colloid Surface A, 118 (1996), 193-201]. Παρατηρείται σημείο αναστροφής στο  $\theta=0,5$

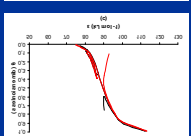
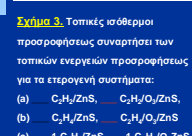
$$\theta_i = \frac{c_s^*}{c_{s,max}^*}$$

$$\frac{\partial c_s^*}{\partial c_g} = \frac{\alpha_s}{\alpha_s + 1} \frac{1}{gD_s} \sum_{i=1}^4 A_i \exp(B_i t)$$



**Συμπέρασμα:**  
Προσδιορίζονται τοπικές ισοθερμότητες  $\theta$ . Με την Time-Resolved Ανάλυση των πειραματικών τιμών της τοπικής ισοθερμότητας προκύπτουν τρεις διαφορετικές κατηγορίες ενεργών κέντρων προσρόφησης.

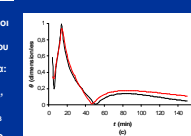
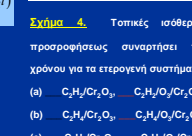
### Σχίσμα 3. Τοπικές ισοθερμίες



**Συμπέρασμα:**  
Η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσρόφησης  $\phi(\epsilon)$  προσδιορίζεται πειραματικά για πρώτη φορά με τη μέθοδο της Αεριοχρωματογραφίας Αναστρεφόμενης Ροής. Τα συμπεράσματα συμφωνούν με τη θεωρητική προσέγγιση των Bakaev-Steele [Langmuir, 8 (1992), 1372-1378]

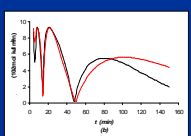
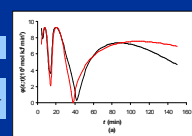
$$\phi(\epsilon; t) = \theta f(\epsilon) / c_{s,max}^*$$

$$f(\epsilon) = \frac{\partial c_s^*}{\partial c_g} = \frac{\partial c_{s,max}^*}{\partial c_g} \frac{\partial \theta}{\partial \epsilon}$$



**Συμπέρασμα:**  
Η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσρόφησης  $\phi(\epsilon)$  συναρτήσει της τοπικής ενέργειας προσρόφησης εμφανίζει κατανομή Gauss. Όλες οι καμπύλες προκύπτουν από πειραματικά δεδομένα.

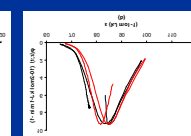
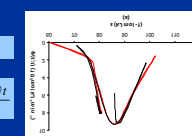
$$\phi(\epsilon; t) = \theta f(\epsilon) / c_{s,max}^*$$



**Συμπέρασμα:**  
Με την Time-Resolved Ανάλυση της ενέργειας των πλευρικών αλληλεπιδράσεων των μορίων,  $\beta\theta$ , διαπιστώνεται ακριβώς αντίστοιχη συμπεριφορά με εκείνη της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας προσρόφησης  $\phi(\epsilon)$ .

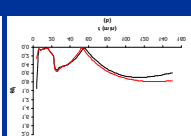
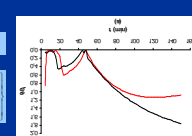
$$\phi(\epsilon; t) = \theta f(\epsilon) / c_{s,max}^*$$

$$f(\epsilon) = \frac{\partial c_s^*}{\partial c_g} = \frac{\partial c_{s,max}^*}{\partial c_g} \frac{\partial \theta}{\partial \epsilon}$$



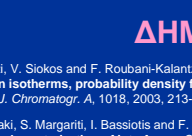
**Συμπέρασμα:**  
Η συνάρτηση κατανομής των ενεργών προσρόφησης σε σχέση με τις τοπικές ενέργειες προσρόφησης, για τα ετερογενή συστήματα:

$$\beta\theta = \theta c\omega / RT$$



**Συμπέρασμα:**  
Το αδιάστατο γινόμενο  $\beta\theta$  συναρτήσει του χρόνου για τα συστήματα:

$$KRT = \frac{RT}{\alpha_s} \frac{\sum_{i=1}^4 A_i \theta_i \exp(B_i t)}{\sum_{i=1}^4 A_i \exp(B_i t)}$$



**Συμπέρασμα:**  
Το αδιάστατο γινόμενο  $\beta\theta$  συναρτήσει του χρόνου για τα συστήματα:

## ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

1. Margariti, V. Sioskos and F. Rouban-Kalantzopoulou, Experimental determination of adsorption energies, adsorption isotherms, probability density functions and lateral molecular interactions on C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/CaO systems. *J. Chromatogr. A*, 1018, 2003, 213-223.
2. H. Tylipaki, S. Margariti, I. Bassiatis and F. Rouban-Kalantzopoulou, Time resolved chromatographic study and characterization of interfaces. *Chromatographia*, 59, 3/4, 2004.
3. F. Rouban-Kalantzopoulou, Determination of isotherms by gas-solid chromatography. *Applications, J. Chromatogr. A*, 1037, 1-2, 2004.
4. H. Tylipaki and F. Rouban-Kalantzopoulou, A time resolved method for the physicochemical characterization of MgO, SiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CdS in the presence of n-heptane. *Colloids and Surface A*, 232, 2-3, 2004.
5. S. Margariti, I. Bassiatis and F. Rouban-Kalantzopoulou, Physicochemical characterization of interfaces. *J. Coll. Interf. Sci.*, 274, 2004.