







UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului



STUDIUL TRANSFERULUI DE MASĂ LA SEPARAREA AMESTECURILOR GAZOASE PRIN ADSORBȚIE

- Rezumatul tezei de doctorat -

Conducător de doctorat: Prof. univ. dr. Ioan Mămăligă

> Doctorand: Ing. Ioan Solomon







Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului "Burse Doctorale pentru Performanța în Cercetare la Nivel European (EURODOC)".

Proiectul "Burse Doctorale pentru Performanța în Cercetare la Nivel European (EURODOC)", POSDRU/88/1.5/S/59410, ID 59410, este un proiect strategic care are ca obiectiv general "Dezvoltarea capitalului uman pentru cercetare prin programe doctorale pentru îmbunătățirea participării, creșterii atractivității și motivației pentru cercetare. Dezvoltarea la nivel european a tinerilor cercetători care să adopte o abordare interdisciplinară în domeniul cercetării, dezvoltării și inovării.".

Proiect finanțat în perioada 2009 - 2012.

Finanțare proiect: 18.943.804,97 RON

Beneficiar: Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

Partener: Universitatea "Babeş Bolyai" din Cluj-Napoca

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Mihaela-Luminița LUPU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Alexandru OZUNU

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" IAȘI

RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că în ziua de 12.10.2012 la ora 11⁰⁰, în sala Proiecte Europene, etaj 6 a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

"STUDIUL TRANSFERULUI DE MASĂ LA SEPARAREA AMESTECURILOR GAZOASE PRIN ADSORBȚIE"

elaborată de d-ul doctorand **IOAN SOLOMON** în vederea conferirii titlului ştiințific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

 Prof. univ. dr. ing. DAN CAŞCAVAL Universitatea Tehnica "Gheorghe .Asachi" din Iaşi 	președinte
 Prof.univ.dr.ing. IOAN MĂMĂLIGĂ Universitatea Tehnica "Gheorghe .Asachi" din Iaşi 	conducător științific
 Prof.univ.dr.ing. GAVRILĂ LUCIAN Universitatea "Vasile Alecsandri", Bacău 	membru
- Prof.univ.dr.ing. PUI AUREL Universitatea "A. I. Cuza", Iași	membru
 Prof.univ.dr.ing. IONEL MARCEL POPA Universitatea Tehnica "Gheorghe .Asachi" din Iaşi 	membru

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica,

în scris, aprecierile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.



Secretar universitate, July Ing.Cristina Nagîț





Mulțumiri

Cele mai calde mulțumiri și maximă recunoștință domnului Prof. Univ. Dr. Ing. Stelian Petrescu pentru încrederea acordată în cei doi ani în care cu suflet, competență și exigență m-a îndrumat în realizarea acestei lucrări. Mulțumiri pentru formarea mea ca om şi inginer chimist.

Alese gânduri de mulțumire și recunoștință domnului Prof. Univ. Dr. Ing. Ioan Mămăligă pentru susținerea și ajutorul acordat în vederea definitivării acestei lucrări și în formarea mea stiințifică.

Deosebite mulțumiri pe această cale cadrelor didactice de la Universidade do Porto, "Laboratory of Separation and Reaction Engineering", Faculdade de Engenharia, Portugal: Alirio E. Rodrigues, Jose Miguel Loureiro, Ana Mafalda Ribeiro Peixoto, pentru sprijinul acordat în determinarea Joao C. Santos, izotermelor de adsorbție și studiul cineticii procesului de separare a CO_2 și CH_4 .

Mulțumiri domnului dr.ing. Marius Sebastian Secula, pentru colaborare pe parcursul celor trei ani de doctorat.

Multumiri prietenilor și colegilor de doctorat, pentru sprijin și încurajări.

Multumesc familiei și logodnicei mele pentru toată întelegerea manifestată și sprijinul acordat în decursul acestor ani.

CUPRINS

INTRODUCERE
PARTEA I. SINTEZĂ BIBLIOGRAFICĂ9
Capitolul 1. Stadiul actual al cercetărilor în domeniul transferului de masă în procese de
adsorbție gaz – solid
1. 1. Noțiuni generale privind procesele de adsorbție în strat fix de material adsorbant10
1. 2. Hidrodinamica straturilor granulare de material adsorbant
1. 3. Echilibrul proceselor de adsorbție în sisteme gaz-solid
1. 4. Cinetica proceselor de adsorbție în sisteme gaz-solid
1.4.1. Difuzia și coeficienții de difuziune
1.4.2. Transfer de masă în strat fix de material adsorbant
1. 5. Modelarea matematică a proceselor de adsorbție
PARTEA alla. STUDIUL EXPERIMENTAL AL TRANSFERULUI DE MASĂ ÎN
Capitalul 2 Sanavaraa CO si CU prin adaarktia na matariala adaarkanta da tin
Capitolui 2. Separarea CO_2 și CH_4 prin ausorbție pe materiale ausorbante de tip
2 1 Studiul echilibrului procession de adsorbtie a CO2 si CH4 pe CuBTC 60
2.1. Studiul commonului procession de adsorbite à CO2 și CH4 pe CuBTC
2.1.1. Deservere a instalației experimentale
2.1.2. Watchate și discutii 62
2.1.5. Rezultate și discuții
2 2 Studiul cineticii proceselor de adsorbtie a CO ₂ și CH ₄ pe CuBTC 66
2.2. Statutal emetien procession de ausoroșie a CO ₂ și CH4 pe Cubre
2.2.1. Desenerea instalației experimentale
2.2.2. Watchate și hictore
2.2.3. Rezultate și discuții
Capitolul 3. Separarea vaporilor de apă prin adsorbtie pe materiale compozite
3. 1. Obtinerea si caracterizarea materialelor adsorbante compozite
3. 2. Studiul hidrodinamic al straturilor granulare de material compozit
3.2.1. Descrierea instalatiilor experimentale
3.2.2. Materiale si metode
3.2.3. Rezultate si discutii
3.2.4. Concluzii
3. 3. Studiul echilibrului proceselor de adsorbție a vaporilor de apă pe materiale compozite107
3.3.1. Descrierea instalației experimentale
3.3.2. Materiale și metode
3.3.3. Rezultate și discuții

3.3.4. Concluzii	114
3. 4. Studiul cineticii proceselor de adsorbție a vaporilor de apă pe materiale compozite	115
3.4.1. Descrierea instalației experimentale	116
3.4.2. Materiale și metode	117
3.4.3. Rezultate și discuții	118
3.4.4. Concluzii	130
3. 5. Modelarea statistică a proceselor de adsorbție a vaporilor de apă pe materiale compo	zite131
CONCLUZII GENERALE	137
ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ ÎN CADRUL TEZEI DE DOCTORAT	141
BIBLIOGRAFIE	144

Notă: Acest rezumat cuprinde principalele rezultate originale obținute. La redactarea rezumatului s-au păstrat aceleași notații pentru cuprins, capitole, figuri, tabele, ecuații și referințe bibliografice utilizate în textul tezei de doctorat corespunde cu cea din teza de doctorat.

Introducere

Creșterea continuă pe plan internațional a consumului de energie, a condițiilor de confort, a calității produselor, dar și a restricțiilor impuse de normele de protecție a mediului au determinat găsirea de soluții care să rezolve această gamă de cerințe. Utilizarea gazelor naturale ca sursă de energie, condiționarea aerului în vederea asigurării confortului în locuințe și clădiri industriale, uscarea gazelor în vederea obținerii produșilor cu calitate superioară și reținerea emisiilor în vederea protejării mediului [K. Okada et al, 2010; I. Mamaliga et al, 2009; M. Tagliabue et al, 2009; L.W. Wang et al, 2009; Z. Liang et al, 2010] se prezintă ca alternative.

Separarea și purificarea amestecurilor gazoase prin adsorbție prezintă o importanță deosebită în aceste opțiuni având în vedere faptul că gazele naturale conțin o serie de contaminanți ce trebuie îndepărtați [J.U. Keller et al, 1999], iar condiționarea aerului și creșterea calității produșilor industriali presupune îndepărtarea vaporilor de apă din amestecurile gazoase [S. Cavenati et al, 2004].

Modernizarea tehnologiilor deja existente sau dezvoltarea altora noi care să fie mai competitive este strâns legată de materialul adsorbant utilizat în procesele de adsorbție, selectarea acestuia depinzând de natura amestecului gazos ce urmează a fi separat și de tipul produșilor ce vor fi obținuți și de gradul de separare impus.

Deși, pe piață, sunt disponibili mulți adsorbanți, încă mai există cerere de materiale adsorbante care să fie mai robuste, mai ieftine și mai eficiente energetic astfel încât să facă față tehnologiilor viitoare [M. Tagliabue et al, 2009]. De aceea este nevoie să se obțină materiale adsorbante noi, fie prin modificarea celor deja existente, așa cum sunt materialele compozite obținute prin impregnarea unor matrici de bază, fie prin sintetizarea unor noi materiale adsorbante, așa cum sunt compușii organo-metalici obținuți prin metoda izoreticulară sau tehnica sol-gel [S. Deng, 2006; I.S. Glaznev et al, 2010].

Procesele de adsorbție sunt cu atât mai performante cu cât selectivitatea și capacitatea de adsorbție a materialului adsorbant este mai mare, cantitatea de material utilizată este mai mică și timpii de operare sunt mai mici. Conform unor studii recente [I.S. Glaznev et al, 2010; I. Mamaliga et al, 2009; H.Zhang et al, 2009] toate aceste aspecte sunt în relație directă cu dimensiunea granulelor utilizate în proces. Determinarea tuturor acestor caracteristici se realizează cu ajutorul studiilor experimentale privind echilibrul și cinetica proceselor de adsorbție pe o gamă variată de condiții experimentale [M. Tagliabue et al, 2009; M.B. Kim et al, 2005; B. Mu et al, 2011].

De asemenea, cunoașterea problemelor legate de hidrodinamica straturilor granulare de material adsorbant este utilă din punct de vedere al economicității procesului de adsorbție. Hidrodinamica studiază curgerea fazei fluide prin stratul de adsorbant și vizează determinarea diferenței de presiune (sau căderii de presiune) între vârful coloanei și baza acesteia. Aceasta este influențată de diferiți factori, cum ar fi: forma particulelor ce alcătuiesc stratul granular, mărimea particulelor, porozitatea sau fracția de goluri, factorul de fricțiune și efectul pereților coloanei, influență ce poate fi observată prin reprezentarea grafică a datelor experimentale obținute,

privind căderea de presiune, și compararea acestora cu datele teoretice obținute aplicând diferite relații de calcul [R.E. Critoph et al, 1996; D.C.K. Ko et al, 1999; N.C. Deyong, 2003; R.D. Felice et al, 2004; Y.L. Ding et al, 2005; D. Weng et al, 2006; F. Rezaei et al, 2009; F. Augier, 2010].

Căderea de presiune influențează în mod direct design-ul reactorului în care are loc procesul, consumul de energie necesar realizării operației de separare (pomparea fazei fluide) și performanțele transferului de masă. În același timp, hidrodinamica oferă informații importante privind acuratețea sistemului experimental [R.Z. Tudose, 2000; A. Cybulski et al, 2001; K.S. Hwang et al, 2009; P. Magnico, 2009; F. Rezaei et al, 2009; F. Rogiers et al, 2010].

Performanțele sistemelor de adsorbție pot fi prezise cu ajutorul modelelor matematice ce se bazează pe transferul de masă difuzional al gazului în materialul adsorbant. Modelele matematice aproximează datele de proiectare, pe baza acestora putându-se astfel determina profilele concentrației în cele două faze (faza fluidă ce străbate stratul granular și faza solidă pe care se adsoarbe componentul vizat) și influența pe care o au diferiți parametri asupra distribuției concentrației în procesele de adsorbție. Complexitatea modelului matematic depinde de nivelul concentrației vitezei de adsorbție și alegerea modelului de curgere [M. Huggahalli et al, 1996; A.C. Lua et al, 2007; M. Gholami et al, 2010].

Lucrarea de față își propune să studieze separarea metanului și a dioxidului de carbon pe un material adsorbant de tip MOF (metalo-organic-framework) reprezentat de CuBTC și separarea vaporilor de apă din curenți de aer umed pe materiale adsorbante compozite.

În ceea ce privește separarea metanului și a dioxidului de carbon pe CuBTC, studiile vor viza echilibrul și cinetica proceselor de adsorbție, evidențiind influența temperaturii, debitului și dimensiunii particulelor asupra capacității de adsorbție și a coeficienților de difuzie. În același timp se aduc în discuție și selectivitatea materialului adsorbant față de gazele separate din amestecurile gazoase.

Separarea vaporilor de apă pe materiale compozite se realizează în strat granular fix de material adsorbant, iar studiul constă în parcurgerea unui număr mai mare de etape în ceea ce privește proiectarea sistemului de adsorbție gaz-solid. O primă etapă presupune obținerea materialelor compozite, urmată de studiul hidrodinamic al stratului granular de material adsorbant în vederea determinării căderii de presiune în coloana de adsorbție. Studiile de echilibru și cinetică au ca scop determinarea capacității și vitezei de adsorbție a noilor materiale obținute, precum și determinarea coeficienților de transfer de masă. În final se realizează modelarea matematică în vederea stabilirii unui model care să prezică procesul dinamic de adsorbție.

Teza este structurată în două părți, fiecare conținând o serie de capitole și subcapitole ce descriu amănunțit tema abordată atât din punct de vedere teoretic cât și experimental.

În prima parte a lucrării este prezentată o *sinteză bibliografică* privind studiul transferului de masă la separarea amestecurilor gazoase prin adsorbție. Această parte este divizată în 5 subcapitole ce urmăresc definirea proceselor și a sistemelor de adsorbție în strat fix de material

adsorbant și stadiul actual al cercetărilor în domeniul abordat sub aspectul hidrodinamicii stratului granular, echilibrului și cineticii procesului de adsorbție.

A doua parte a tezei este consacrată *studiului experimental al transferului de masă în procese de adsorbție gaz-solid*, cuprinzând 2 capitole ample divizate în 2 și respectiv 5 subcapitole.

În capitolul 2 este prezentat un studiu experimental al separării CO₂ și CH₄ prin adsorbție pe CuBTC. Capitolul cuprinde 2 subcapitole ce vizează studiul echilibrului și cineticii proceselor de separare, prezentarea instalațiilor experimentale utilizate, a materialelor și metodelor de lucru, iar în continuare sunt discutate rezultatele obținute. Capitolul se termină cu prezentarea unor concluzii privind performanța metodelor de lucru și a materialului utilizat precum și influența diferiților parametri asupra procesului de separare.

Capitolul 3 este dedicat studiului experimental privind separarea vaporilor de apă prin adsorbție pe materiale compozite și conține 5 subcapitole în care sunt prezentate metoda de obținere a noilor materiale compozite, caracterizarea acestora, studiul hidrodinamic al stratului granular fix de material adsorbant, studiul echilibrului și al cineticii proceselor de adsorbție, precum și determinarea coeficienților de transfer de masă. În final se realizarează modelarea și optimizarea procesului de uscare a gazelor. De asemenea, sunt prezentate instalațiile experimentale, materialele, metodele de lucru și respectiv discuțiile pe marginea rezultatelor obținute.

Concluziile generale, referințele din cadrul tezei și anexele sunt prezentate la finalul tezei de doctorat.

Studiile experimentale din cadrul acestei teze au fost efectuate în "Laboratorul de Fenomene de Transfer" din cadrul Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" din Iași, România precum și în cadrul "Laboratory of Separation and Reaction Engineering", Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Portugal, în cadrul unui stagiu extern de cercetare. Diseminarea și valorificarea rezultatelor s-a realizat prin publicarea de articole în reviste cotate ISI, în reviste recunoscute CNCSIS, precum și prin participarea la numeroase workshop-uri, conferințe naționale și internaționale.

Cap. 2. Separarea CO₂ și CH₄ prin adsorbție pe materiale adsorbante de tip CuBTC

2.1. Studiul echilibrului proceselor de adsorbție a CO₂ și CH₄ pe CuBTC

2.1.1. Descrierea instalației experimentale

Experimentele pentru determinarea echilibrului procesului de adsorbție au fost realizate utilizând instalația experimentală prezentată în Figura 26. Instalația este formată dintr-o balanță cu suspensie magnetică și precizie de 0,01 mg (Rubotherm, Bochum, Germania), suspensia fiind formată din doi magneți: unul permanent (aflat în camera de adsorbție, de care se suspendă un coș în care se introduc aproximativ 2 grame de material adsorbant) și un electromagnet conectat la o balanță analitică.



Figura 26. Instalația experimentală utilizată pentru măsurarea echilibrului de adsorbție a CO₂ și CH₄ pe CuBTC.

2.1.2. Materiale și metode

Experimentele urmăresc determinarea capacității de adsorbției a CuBTC-ului pentru CO₂ și CH₄ și evidențierea selectivității materialului pentru aceste gaze.

În acest scop s-au utilizat granule sferice de CuBTC, procurat comercial, cu diametrul granulei, $d_g = 2.3 \div 3.8$ mm, adsorbatul fiind introdus în camera de adsorbție sub formă de amestecuri, de tip He/CO₂ și He/CH₄.

Realizarea experimentelor a avut loc la trei valori ale temperaturii (308, 343, 373 K) și pe un interval de presiune cuprins între 0 și 7 bar. Datele experimentale au fost ulterior potrivite folosind curba modelului matematic Langmuir.

2.1.3. Rezultate și discuții

Datele experimentale obținute la adsorbția CO₂ pe CuBTC sunt reprezentate în Figura 28 pentru valori ale temperaturii de 308, 343 și 373 K.

Izotermele de adsorbție obținute sunt de Tip I, conform IUPAC, un tip clasic de izotermă Langmuir ce prezintă o alură liniară la valori mici ale presiunii și ulterior concavă în raport cu axa presiunii, indicând interacțiuni adsorbant-adsorbat ce se desfășoară în micropori.



Figura 28. Echilibrul de adsorbție a CO₂ pe CuBTC: ◆, ▲, ■ reprezintă datele experimentale, linia continuă reprezintă izoterma Langmuir.

Diagrama evidențiază de asemenea influența temperaturii asupra capacității de adsorbție, creșterea temperaturii conducând la scăderea cantității de adsorbat reținută pe suprafața materialului. Datele experimentale obținute au fost ulterior comparate cu datele calculate cu ajutorul modelului Langmuir, au fost determinați parametrii modelului și prezentați în Tabelul 1.

Tabel 1. F	Parametrii	modelului	Langmu	ir obținuți	la adsor	bția CO ₂	₂ pe CuBT	С.

	<u> </u>	/ =1
q, $[mol kg^{-1}]$	b, [bar ⁻¹]	- Δ H, [kJ·mol ⁻¹]
15.0324	3.74×10^{-5}	22.997

În Figura 29 sunt reprezentate datele experimentale obținute la adsorbția CH_4 pe CuBTC la aceleași trei valori ale temperaturii (308, 343 și 373 K). Se obțin izoterme de Tip I, corespunzătoare izotermei Langmuir, prezentând același comportament ca și CO_2 pentru diferite valori ale presiunii și temperaturii.



Figura 29. Echilibrul de adsorbție a CH₄ pe CuBTC: ◆, ▲, ■ reprezintă datele experimentale, linia continuă reprezintă izoterma Langmuir

Parametrii modelului Langmuir au fost determinați și sunt prezentați în Tabelul 2.

Tabel 2. Falameun	modelului Langilluli Oojilluji I	a ausoloția CI14 pe CubIC.
q, [mol·kg ⁻¹]	b, [bar ⁻¹]	- Δ H, [kJ·mol ⁻¹]
6.102403	20.29 x 10 ⁻⁵	17.13

Tabel 2. Parametrii modelului Langmuir obținuți la adsorbția CH4 pe CuBTC

2.2. Studiul cineticii proceselor de adsorbție a CO2 și CH4 pe CuBTC

2.2.1. Descrierea instalației experimentale

Instalația experimentală utilizată pentru studiul cineticii procesului de adsorbție este prezentată în Figura 31. În centrul acesteia se află un gaz cromatograf (Varian GC CP-3800,

Olanda) în interiorul căruia s-a montat celula de tip ZLC, aceasta găzduind CuBTC-ul, obținut comercial. Amestecul gazos a fost obținut prin aceeași modalitate ca în secțiunea 2.1.2. introdus în coloană, pe la partea superioară a acesteia, prin deshiderea valvei multiport (Mv). De la ieșirea din coloană, efluentul este trecut printr-un detector de conductivitate termică (TCD) montat direct deasupra etuvei și care măsoară concentrația de adsorbat la ieșirea din coloană.



Figura 31. Instalația experimentală utilizată pentru studiul cinetic al proceselor de adsorbție a CO_2 și CH_4 pe materiale adsorbante de tip CuBTC.

2.2.2. Materiale și metode

Experimentele au fost realizate utilizând granule sferice de CuBTC, în Tabelul 3 sunt prezentate principalele caracteristici ale coloanei, adsorbantului și adsorbatului.

		CELUL	A		
Tipul		Dimensiuni			
ZLC	Diametrul	interior [m]		Lungimea [m	ı]
	4.15	$\cdot 10^{-3}$		$8.55 \cdot 10^{-3}$	
		ADSORB A	1NT		
Tipul		Carao	cteristici		
	Diametrul particulei	Masa particulei	Volumul	Porozitatea	Raza
CuBTC	[m]	[m]	solidului [m ³]	particulei	porului [m]
(sfere)	$23.58 \cdot 10^{-4}$	$7.44 \cdot 10^{-3}$	$4.12 \cdot 10^{-8}$	0.49	$1.4 \cdot 10^{-7}$
	$37.75 \cdot 10^{-4}$	$25.3 \cdot 10^{-3}$	$5.65 \cdot 10^{-8}$		
		ADSORB.	AT		
Tipul	Tipul Concentrația [%]				
CO ₂					
CH ₄			0.5		

Tabel 3. Condiții experimentale.

Analiza curbelor cinetice s-a realizat din punct de vedere al răspunsului pe timp îndelungat (long time response – LTR), ecuația curbei de desorbție este scrisă în funcție de coeficientul aparent de difuzie:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{2 \cdot L^*}{\beta^2 + L^* \cdot (L^* - 1)} \exp\left(-\beta^2 \cdot D_{ap} \cdot t/R^2\right)$$
(109)

$$L^* = \frac{F}{3 \cdot K^* \cdot V_s} \cdot \frac{R^2}{D_{ap}} \tag{110}$$

în care: C – concentrația adsorbatului în efluent; C₀ – concentrația adsorbatului cu care proba este adusă la echilibru; D_{ap} – coeficinetul aparent de difuzie; F – debitul fluidului; L^{*} –

parametrul ZLC; R – raza echivalentă a cristalului; $K^* = \epsilon_p + (1 - \epsilon_p) \cdot K_{ech}$; K_{ech} – constanta adimensională de echilibru Henry; V_s – volumul solidului; ϵ_p – porozitatea particulei; t - timpul.

 β este obținut din rădăcina ecuației:

$$\beta \cdot \cot\beta + L^* - 1 = 0 \tag{111}$$

Reprezentând grafic $ln(C/C_0)$ în funcție de timp se obține o asimptotă în regiunea LTR iar din panta $(-\beta_1^2 \cdot D \cdot t/R^2)$ și segmentul $(2 \cdot L/[\beta_1^2 + L \cdot (L-1)])$ se obține coeficientul de difuzie și constanta Henry.

2.2.3. Rezultate și discuții

În Figura 32 sunt prezentate curbele cinetice obținute la desorbția CO_{2} , iar în Figura 33 curbele obținute la desorbția CH_4 din porii CuBTC, la trei valori ale ale temperaturii (308, 343, 373 K), debit de $4.85 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$ și două valori ale diametrului particulei (2.36 mm și 3.78 mm).



Figura 32. Curbele ZLC obținute la desorbția CO₂ de pe suprafața CuBTC-ului la trei valori ale temperaturii (308, 343, 373 K) și o valoare a debitului egală cu 4.85·10⁻⁷ m³/s: a) diametrul mediu al granulei egal cu 2.36 mm; b) diametrul mediu al granulei egal cu 3.78 mm.



Figure 33. Curbele ZLC obținute la desorbția CH₄ de pe suprafața CuBTC-ului la trei valori ale temperaturii (308, 343, 373 K) și o valoare a debitului egală cu 4.85·10⁻⁷ m³/s: a) diametrul mediu al granulei egal cu 2.36 mm; b) diametrul mediu al granulei egal cu 3.78 mm.

În diagramele prezentate mai sus, cu puncte sunt reprezentate datele experimentale iar linia dreaptă reprezintă asimptota din regiunea LTR.

În Tabelul 4 sunt prezentate valorile tuturor coeficienților de difuziune obținuți atât pentru CO_2 cât și pentru CH_4 folosind tehnica ZLC, pentru debitul fazei gazoase egal cu cu $4.85 \cdot 10^{-7}$ m³/s, trei valori ale temperaturii și două granulații.

	Suprarața C			
Specia	Diametrul particulei	Debitul fazei fluide*	Т	D/R^2
adsorbită	[mm]	$[m^3/s]$	[K]	$[s^{-1}]$
			308	$0.84 \cdot 10^{-4}$
	2.36		343	$2.4 \cdot 10^{-4}$
CO ₂			373	$4.03 \cdot 10^{-4}$
			308	$1.05 \cdot 10^{-4}$
	3.78	7	343	$2.07 \cdot 10^{-4}$
		$4.85 \cdot 10^{-7}$	373	$2.78 \cdot 10^{-4}$
			308	$0.41 \cdot 10^{-4}$
	2.36		343	$1.27 \cdot 10^{-4}$
CH ₄			373	$2.66 \cdot 10^{-4}$
			308	$0.33 \cdot 10^{-4}$
	3.78		343	$1.33 \cdot 10^{-4}$
			373	$2.36 \cdot 10^{-4}$

Tabel 4. Coeficienții de difuziune determinați la desorbția CO₂ și CH₄ de pe suprafața CuBTC-ului folosind tehnica ZLC.

*măsurat la 298 K și 1 bar

Se poate observa că indiferent de dimensiunea granulei sau de temperatură materialul adsoarbe preferențial dioxidul de carbon, comparativ cu metanul, acest lucru fiind în concordanță și cu datele obținute la echilibru.

Cap. 3. Separarea vaporilor de apă prin adsorbție pe materiale compozite

3.1. Obținerea și caracterizarea materialelor adsorbante compozite

În experimente s-au folosit două tipuri de adsorbanți, obținerea acestora realizându-se plecând de la două materiale poroase de bază, procurate comercial și reprezentate de cărbune activ (CA) și alumină activată (AA). Ulterior acestea au fost impregnate cu o sare anorganică (CaCl₂) obținându-se astfel materialele compozite MCC1 (cărbune impregnat cu soluție CaCl₂ 15% masic) și respectiv MCA1 (alumină impregnată cu soluție CaCl₂ 15% masic).

Distribuția sării în porii și pe suprafața externă a materialului s-a determinat cu ajutorul analizelor SEM (spectrometrie electronică de baleiaj). În Figura 37 și 38 sunt prezentate imaginile SEM obținute la analiza AA, MCA1, CA și respectiv MCC1.









Figure 38. Imagini SEM pentru: a) cărbune activ și b) cărbune impregnat.

Principalele caracteristici ale noilor materiale compozite au fost determinate utilizând izotermele de adsorbție/desorbție cu azot, la o temperatură de 77 K.

Izotermele obținute pentru cele două materiale compozite sunt prezentate în Figura 40. Așa cum se poate observa, în cazul MCA1 se obține o izotermă de adsorbție de Tip IV, conform IUPAC (Figura 40a). Acesta prezintă o adsorbție mai accelerată la valori mici ale presiunii relative urmând ca volumul de adsorbat reținut să crească progresiv odată cu presiunea relativă. La valori ale presiunii relative cuprinse între 0.4 și 1, izoterma prezintă un hysteresis pronunțat între ramura de adsorbție și cea de desorbție ca urmare a condensării capilare ce are loc în pori, indicând astfel prezenta mezoporozității.

Cărbunele impregnat prezintă în schimb o izotermă de adsorbție de Tip I, conform IUPAC (Figura 40b). Alura izotermei prezentă o creștere mai bruscă la valori mici ale presiunii relative și atinge un platou aproape constant la valori mai mari ale presiunii. Acest lucru indică o suprafață externă mică, specifică materialelor microporoase.



Figure 40. Izotermele de adsorbție/desorbție cu azot la 77 K pentru: a) alumină impregnată și b) cărbune impregnat.

Principalele caracteristici ale materialelor compozite sunt prezentate în Tabelul 6.

p		
Caracteristici	MCA1	MCC1
Volumul microporilor, cm ³ /g	0.06	0.36
Diametrul mediu al porilor, Å	23.8	23.1
Suprafața specifică BET, m ² /g	190	765
Suprafața specifică externă, m ² /g	216	56.1
Suprafața specifică microporoasă,m ² /g	50	708.6

Tabel 6. Principalele caracteristici ale materialelor compozite.

3.2. Studiul hidrodinamic al straturilor granulare de material compozit

3.2.1. Descrierea instalațiilor experimentale

Instalația experimentală pentru studiul hidrodinamic al stratului granular fix este prezentată în Figura 41, instalația experimentală pentru studiul hidrodinamic al stratului granular fluidizat în Figura 42 iar instalația experimentală pentru studiul hidrodinamic al stratului granular



fluidizat în Figura 43.

Figura 42. Instalația experimentală pentru studiul hidrodinamic al stratului granular fluidizat de material adsorbant.

DPM



Figura 43. Instalația experimentală pentru studiul hidrodinamic al stratului granular străpuns de material adsorbant.

3.2.2. Materiale si metode.

Figura 41. Instalația

experimentală pentru studiul

hidrodinamic al stratului

granular fix de material

adsorbant.

Determinarea căderii de presiune în stratul granular fix se realizează pentru diferite tipuri de straturi granulare fixe alcătuite din: CA (cu $d_g = 1.5 \text{ mm}$ și respectiv 3.15 mm), MCC1 (cu $d_g = 1.5 \text{ mm}$ și respectiv 3.15 mm), AA (cu $d_g = 1.2 \text{ mm}$ și respectiv 5 mm) și MCA1 (cu $d_g = 1.2 \text{ mm}$ și respectiv 3.5 mm).

Hidrodinamica stratului granular fluidizat s-a studiat experimental la diferite valori ale debitului fazei gazoase. Se citesc valorile căderii de presiune atât la debite crescătoare cât și descrescătoare, diferențele constând în faptul că, la întoarcere, căderea de presiune va avea la un moment dat valori mai mici, datorită rearanjării granulelor în stratul fix, într-o formă mai expandată. Experimentele se realizează pentru diferite tipuri de strat fluidizat alcătuit din CA (cu $d_g = 1.5 \text{ mm}$) sau din AA (cu $d_g = 1.5 \text{ mm}$) și la diferite înălțimi ale stratului granular fix.

Diferența de presiune în stratul granular străpuns s-a studiat pentru diferite valori ale debitului fazei gazoase, valorile căderii de presiune se citesc atât la debite crescătoare cât și

descrescătoare. Particulele solide ce compun umplutura coloanei sunt reprezentate de CA (cu $d_g = 1.5 \text{ mm}$) și AA (cu $d_g = 1.5 \text{ mm}$). Experimentele au fost realizate pentru diferite înălțimi ale stratului fix de granule din coloană.

3.2.3. Rezultate și discuții

Stratul granular fix

Determinările experimentale au fost realizate utilizând o coloană cu diametrul interior egal cu 0.015 m și respectiv 0.037 m, în funcție de diametrul particulelor utilizate în determinări. Din punct de vedere teoretic se determină valoarea căderii de presiune cu ajutorul ecuației Ergun [R.Z. Tudose, 2000].

În Figura 46 este evidențiată influența dimensiunii granulelor asupra căderii de presiune. Așa cum se poate observa, un diametru mai mare al granulelor conduce la apariția unei discrepanțe între datele obținute teoretic și cele determinate experimental, acest lucru datorânduse formei și orientării particulelor în stratul de material.

De asemenea, valorile căderii de presiune determinate în cazul granulelor cu diametru mai mic sunt mai mari comparativ cu valorile căderii de presiune obținute în cazul granulelor cu diametru mai mare, datorită compactării stratului.



Figura 46. Influența granulației materialului asupra căderii de presiune.

În ceea ce privește influența porozității materialului din coloană (Figura 47), comparând datele obținute experimental cu datele calculate cu ajutorul ecuației Ergun, se observă că porozitatea materialului nu prezintă nici o influență asupra căderii de presiune.



Figura 47. Influența porozității materialului asupra căderii de presiune: a) coloana cu diametrul egal cu 0.037m; b) coloana cu diametrul egal cu 0.015m.

Natura materialului adsorbant este de asemenea un aspect care influențează căderea de presiune din stratul de material adsorbant, cu cât densitatea materialului este mai mare, cu atât căderere de presiune în coloana cu umplutură va fi mai ridicată (Figura 48).



Figura 48. Influența densității materialului asupra căderii de presiune.

Stratul granular fluidizat

Determinările experimentale au fost realizate utilizând o coloană cu diametrul interior egal cu 0.057 m, prevăzută la partea inferioară cu o sită ce susține stratul de material granular și un difuzor de formă conică prin care se introduce faza fluidă în strat.

Variația căderii de presiune în funcție de înălțimea stratului fix de material adsorbant, precum și influența acesteia asupra fluidizării este ilustrată în Figura 51.



Figura 51. Influența înălțimii stratului fix de material adsorbant (CA) asupra fluidizării.

Așa cum se poate observa, valoarea căderii de presiune crește odată cu înălțimea stratului. În același timp, fluidizarea se realizează mai greu pe măsura ce înălțimea stratului este tot mai mare.

Natura materialului granular este de asemenea un alt factor care influențează valoarea căderii de presiune. Din Figura 52 se poate observa faptul că, deși înălțimea stratului fix de material reprezentat de cărbune activ (H=6 cm) este mai mare comparativ cu înălțimea stratului fix de material reprezentat de alumina activată (H=4 cm), căderea de presiune este mai ridicată în cazul aluminei activate. Explicația constă în valoarea densității solidului, alumina activată având o densitatea de apropae două ori mai mare decât cea a cărbunelui activ.

De asemenea, viteza minimă de fluidizare este influențată de natura materialului, aceasta fiind mai mare în cazul aluminei activate.



Figura 52. Influența naturii materialului granular asupra fluidizării.

Stratul granular străpuns

Determinările experimentale au fost realizate utilizând o coloană confecționată din plexiglas, cu diametrul interior egal cu 0.057 m, prevăzută la partea inferioară cu un difuzor de formă conică, cu un unghi de înclinare egal cu 60^{0} și cu diametrul orificiului de intrare a gazului egal cu 0.0135m. Coloana este umplută pe rând cu material granular reprezentat de CA și AA cu diametrul mediu al particulei egal cu 1.5 mm.

Influența înălțimii stratului fix de material granular asupra caracterului hidrodinamic al stratului străpuns de material adsorbant este prezentată în Figura 55. Se observă că, odată cu creșterea înălțimii stratului fix are loc și o creștere a valorii căderii maxime de presiune și a valorii vitezei minime de străpungere.



Figura 55. Influența înălțimii stratului fix de material granular asupra străpungerii.

Influența naturii materialului este prezentată în Figura 56. Din această diagramă se observă că AA, având o densitate a solidului de aproximativ două ori mai mare decât CA, impune un consum energetic mai ridicat astfel încât forma stratului să poată fi realizată.



Figura 56. Influența naturii materialului din structura stratului granular fix asupra străpungerii.

3.3. Studiul echilibrului proceselor de adsorbție a vaporilor de apă pe materiale compozite3.3.1. Descrierea instalației experimentale

Studiul echilibrului proceselor de adsorbție a fost realizat prin metoda gravimetrică utilizând în acest scop o instalație experimentală prezentată în Figura 57.



Figura 57. Instalația experimentală utilizată pentru studiul echilibrului procesului de adsorbție a vaporilor de apă pe materiale compozite.

3.3.2. Materiale și metode

Studiul experimental a fost realizat la două valori ale temperaturii (303 K și 313 K) și pană la o valoare umidității de 90 %, folosind vapori puri de apă și două tipuri de materiale adsorbante comerciale: CA și AA, cu diametrul mediu al granulei, $d_g = 1.5$ mm. Aceste materiale au fost ulterior impregnate cu CaCl₂ în vederea obținerii noilor materiale compozite.

Datele experimentale au fost potrivite cu ecuația Dubinin-Astakov [D.D. Do, 1998] pentru CA, AA și Amcal și ecuația Langmuir pentru MCC1.

3.3.3. Rezultate și discuții

Datele experimentale obținute la adsorbția vaporilor de apă pe AA și respectiv MCA1, pentru două valori ale temepraturii (303 și respectiv 313 K) sunt prezentate în Figura 58 și 59. Izotermele de adsorbție obținute fiind de Tip IV, conform IUPAC.

Se observă influența puternică pe care temperatura o are asupra capacității de adsorbție a materialului. Cu cât temperatura este mai mare cu atât cantitatea de adsorbat reținută de material va fi mai mică.



Figura 58. Izotermele de adsorbție a vaporilor de apă pe alumină activată la ♦ 303 K; ▲ 313 K (punctele – datele experimentale; liniile – ecuația Dubinin-Astakhov).



Figura 59. Izotermele de adsorbție a vaporilor de apă pe alumină impregnată la ♦ 303 K; ▲ 313 K (punctele – datele experimentale; liniile – ecuația Dubinin-Astakhov).

Parametrii modelului Dubinin-Astakhov corespunzători echilibrului de adsorbție a vaporilor de apă pe AA și respectiv MCA1, la 303 K și 313 K, au fost obținuți și prezentați în Tabelul 13 și respectiv 14.

Tabel 13. Parametrii modelului Dubinin-Astakhov corespunzători echilibrului de adsorbție a
vaporilor de apă pe alumină activată la 303 K și 313 K.

Material	q _m (mol/ kg)	m	E (J/mol)
Alumină activată	21.28	0.49	702

Tabel 14. Parametrii modelului Dubinin-Astakhov corespunzători echilibrului de adsorbție a vaporilor de apă pe alumină impregnată la 303 K și 313 K.

Material	q _m (mol/kg)	m	E (J/mol)
Alumină impregnată	44.86	0.42	730

În Figura 61 sunt prezentate datele experimentale pentru echilibrul de adsorbție a vaporilor de apă pe CA, iar în Figura 62 pentru MCC1, la temperatura de 303 K.

În cazul CA, se obține o izotermă de adsorbție de Tip III, conform IUPAC, descrisă cu ajutorul ecuației Dubinin-Astakhov, parametrii modelului sunt determinați și prezentați în Tabelul 15.

În cazul MCC1, se obține o izotermă de de Tipul I, conform IUPAC, alura diferită a acestei curbe comparativ cu cea a CA datorându-se conținutului de sare din porii materialului. Descrierea izotermei se realizează cu ecuația Langmuir, parametrii acesteia sunt determinați și prezentați în Tabelul 16.



Figura 61. Izotermele de adsorbție a vaporilor de apă pe cărbune activ la 303 K (punctele – datele experimentale; liniile – ecuația Dubinin-Astakhov).



Figura 62. Izotermele de adsorbție a vaporilor de apă pe cărbune impregnat la 303 K (punctele – datele experimentale; liniile – Lamgmuir).

Tabel 15. Parametrii modelului Dubinin-Astakhov corespunzători echilibrului de
adsorbție a vaporilor de apă pe cărbune activ la 303 K.

q _m (mol/kg)	m	E (J/mol)
288.9	0.55	128

Tabel 16. Parametrii modelului Langmuir corespunzători echilibrului de adsorbție a vaporilorde apă pe cărbune impregnat la 303 K.

q _{sat} (mol/kg)	b_{∞} (bar ⁻¹)	Q (J/mol)
66.41	4.15E-05	32382

În Figura 64 este realizată o comparație între toate cele patru materiale adsorbante, folosind datele experimentale obținute la temperatura de 303 K.

Se pune în discuție afinitatea materialele adsorbante pentru vapori de apă și se evidențiază superioritatea materialelor compozite comparativ cu matricile de bază, acest lucru datorându-se conținutului de sare higroscopică.

De asemenea, se observă că materialul microporos, reprezentat de CA, are o capacitate de adsorbție mai mare decât materialele mezoporoase reprezentate de AA și respectiv MCA1.



3.4. Studiul cineticii proceselor de adsorbție a vaporilor de apă pe materiale compozite3.4.1. Descrierea instalației experimentale

Pentru studiul cineticii și al transferului de masă în timpul procesului de separare a vaporilor de apă din aer se utilizează o instalație prezentată în Figura 66.



Figura 66. Instalația experimentală utilizată pentru studiul cineticii proceselor de adsorbție a vaporilor de apă pe materiale compozite.

3.4.2. Materiale și metode

În experimentări s-au utilizat două materiale adsorbante compozite, MCC1 și MCA1, obținute prin impregnarea unor granule, cu diametrul de 1.5 mm, de CA și AA, cu o soluție $CaCl_2$, 15 % masic.

Experimentele au fost efectuate în regim izoterm, la temperatură de 30 ⁰C și presiune atmosferică. Faza gazoasă este reprezentată de aer umed, cu diferite valori ale umidității relative: 40, 60 și 80%. Studiul cinetic s-a realizat la mai multe valori ale debitului fazei gazoase

Utilizând ecuația de bilanț de masă pentru componentul care se adsoarbe s-a calculat concentrația apei din materialul adsorbant:

$$M_{s} \cdot (X - X_{0}) = M_{v} \cdot \int_{0}^{t} (C_{0} - C) dt$$
(129)

în care: M_s - masa adsorbantului absolut uscat; t – timpul; X_0 - concentrația apei din adsorbant la momentul t = 0; X - concentrația apei din adsorbant la momentul t = t; Mv - debitul volumetric de fază gazoasă; C_0 - concentrația vaporilor de apă la intrarea în coloană; C - concentrația vaporilor de apă la ieșirea din coloană.

Concentrația vaporilor de apă din faza gazoasă s-a calculat utilizând relația (130):

$$C = 0.622 \cdot \rho \cdot \frac{\varphi \cdot P_s}{P - \varphi \cdot P_s}$$
(130)

în care: ρ - densitatea aerului umed; φ - umiditatea relativă; P_s - presiunea de vapori la saturație.

Viteza de adsorbție s-a calculat cu relația (131):

$$v_a = \frac{M_v \cdot (C_0 - C)}{V_{ST} \cdot (1 - \epsilon)} \tag{131}$$

în care: V_{ST} - volumul stratului fix de adsorbant; ϵ - porozitatea stratului fix.

3.4.3. Rezultate și discuții

Variația în timp a concentrației vaporilor de apă din faza fluidă la ieșirea din stratul de material adsorbant compozit

Variația C/C₀=f(timp), pentru diferite valori ale debitului aerului umed și umiditate relativă de 60%, în cazul utilizării MCC1 ca material adsorbant este prezentată în Figura 67.

Se poate observa cum curba de străpungere descrie o creștere în timp a concentrației C, aceasta ajungând în final să atingă valoarea concentrației C_0 . Variația debitului aerului umed influențează durata necesară atingerii punctului de străpungere, aceasta fiind semnificativ mai îndelungată la valori mai mici ale debitului, comparativ cu debitele cu valori mai mari.

Variația în timp a concentrației vaporilor de apă din faza fluidă la ieșirea din stratul de MCA1 se comportă în aceeași manieră.



Figura 67. Variația în timp a concentrației vaporilor de apă din faza fluidă la ieșirea din stratul de MCC1, în funcție de timp și la diferite valori ale debitului de aer umed.

Influența umidității relative a aerului asupra raportului C/C_0 este ilustrată în Figura 69, în cazul utilizării MCC1 și respectiv Figura 70 pentru MCA1. Se poate observa că o umiditate mai mare conduce la atingerea punctelor de străpungere într-un timp mai îndelungat.



Figura 69. Variația în timp a concentrației vaporilor de apă din faza fluidă la ieșirea din stratul de MCC1, în funcție de timp și la diferite valori umidității relative a aerului.



Figura 70. Variația în timp a concentrației vaporilor de apă din faza fluidă la ieșirea din stratul de MCA1, în funcție de timp și la diferite valori umidității relative a aerului.

Variația în timp a concentrației apei din faza solidă

Variația în funcție de timp a concentrației apei din faza solidă (MCC1) la mai multe valori ale debitului aerului umed și la mai multe valori ale umidității relative a aerului este perzentată în Figura 72.





Variația concentrației apei din MCA1 în funcție de timp și la diferite valori ale debitului și umidității relative a aerului se comportă în aceeași manieră ca și în cazul MCC1.

Cantitatea de apă reținută pe suprafața materialului adsobant este puternic influențată de natura materialului adsorbant, acest lucru fiind ilustrat în Figura 74.

Se observă că materialul MCC1 adsoarbe o cantitate semnificativ mai mare comparativ cu MCA1. Acest lucru se află în bună concordanță și cu datele obținute la echilibru.



Figura 74. Variația în timp a concentrației vaporilor de apă din faza solidă reprezentată de materialul MCC1 și respectiv MCA1.

Variația în timp a vitezei de adsorbție

Variația $v_a=f(timp)$ la diferite valori ale debitului aerului umed și a umidității relative a acestuia este prezentată în Figura 75, utilizând ca material adsorbant MCC1. Experimentele s-au realizat la mai multe valori ale debitului și umidități relative a aerului.



Figura 75. Variația în timp a vitezei de adsorbție pe MCC1 în funcție de timp și la diferite valori ale: a) debitului de aer umed și b) umidității relative a aerului.

Analizând diagramele de mai sus se constată faptul că la valori mai mici ale debitului și umidității, durata necasară formării zonei saturate este mult mai mare comparativ cu timpul necesar formării acesteia atunci când se folosesc debite si umidități de valori mai mari.

Acest lucru este valabil și în cazul utilizării aluminei impregnate ca material adsorbant.

Variația în timp a coeficientului de transfer de masă.

În Figura 78 este prezentată influența debitului fazei fluide și a umidității relative a aerului asupra coeficientului de transfer a vaporilor de apă pe MCC1. Diagramele evidențiază faptul că odată cu mărirea debitului fazei fluide, la aceleași valori ale temperaturii și umidității relative a aerului, coeficientul de transfer este mai mare.

Umiditatea relativă a aerului influențează și ea coeficientul de transfer, într-o manieră de asemenea pozitivă. Se observă că odată cu creșterea umidității aerului, va crește și concentrația la echilibru și implicit coeficientul volumic de transfer de masă.



Figura 78. Variația în timp a coeficientului volumic de transfer de masă pe MCC1 în funcție de timp și la diferite valori ale debitului de aer umed (a) și a umidității relative a aerului (b).

Variația în timp a coeficientului de transfer de masă a vaporilor de apă pe MCA1 este prezentată îm Figura 79. Așa cum se poate observa, aceasta se comportă la fel ca și în cazul MCC1.





În Figura 80 este redată influența naturii materialului adsorbant asupra coeficientului volumic de transfer de masă.





Valorile coeficientului de transfer determinat la adsorbția vaporilor de apă pe MCC1 este vizibil mai mare decât în cazul MCA1 (Tabelul 17).

pe MCC1 și respectiv MCA1.							
Material	M _v [l/h]	T [⁰ C]	U [%]	K _{mediu} [s ⁻¹]			
MCC1	10.0	• •		0.928			
MCA1	400	30	40	0.852			

Tabel 17. Coeficienții volumici de transfer de masă la separarea vaporilor de apă

3.5. Modelarea statistică a proceselor de adsorbție a vaporilor de apă pe materiale compozite

Modelarea procesului de adsorbție a vaporilor de apă în strat fix de material compozit s-a realizat statistic utilizând *Metoda Răspunsului la Suprafață (RSM)*, proiectarea experimentală fiind realizată cu ajutorul proiecției *Central Composite Design (CCD)*. Variabilele la intrare sunt reprezentate de timpul de staționare, raportul dintre înălțimea stratului fix și diametrul coloanei și umiditatea relativă a aerului, în timp ce variabila la ieșire (sau răspunsul) este reprezentată de timpul de străpungere. În final se sugereazaă un model empiric care va fi validat utilizând date experimentale.

Instalația experimentală utilizată în investigații este prezentată în secțiunea 3.4.1. iar materialul compozit este reprezentat de alumina impregnată cu CaCl₂.

Experimentele au fost realizate la presiune atmosferică, temperatură constantă (30° C), debitul fazei gazoase egal cu 0.2÷0.4 m³/h și o umiditate relativă a aerului ce ia, pe rând, valori cuprinse între 40 și 80%. Înălțimea stratului fix de material adsorbant va fi de 0.2, 0.24 și respectiv 0.3 m iar diametrul coloanei de adsorbție de 1.5 · 10⁻² m.

Se consideră că răspunsul la suprafață (timpul de străpungere, t_b) este obținut atunci când valoarea raportului $C/C_0 = 0.15$, valoarea care conform [J.M. Loureiro și M.T. Kartel, 2006] corespunde unei eficiențe în uscare de 85%. În acest raport, C₀ reprezintă concentrația inițială a vaporilor de apă în aer, iar C reprezintă concentrația vaporilor de apă în aer la ieșirea din coloană și se determină cu relația (130).

Proiectarea experimentală

Proiectarea și regresia datelor experimentale s-a realizat cu ajutorul unui software, Design-Expert (State-Ease, Demo Version 7.1.5.) [www.statease.com]. În Tabelul 18 sunt prezentate nivelul variabilelor independente și domeniile de operare.

Sursa variației	Simbol	Nivelul inferior	Nivelul intermediar	Nivelul superior
$V \cdot M_v^{-1}$, s	X 1	-1	0	1
	z_1	0.477	0.557	0.636
$D \cdot L^{-1}$, a.u.	x ₂	-1	0	1
	Z ₂	0.05	0.0625	0.075
U, %	X 3	-1	0	1
	Z3	40	60	80

Tabelul 18. Variabile prezise cu codul lor de nivel și valorile actuale folosite în proiectarea

Variabilele naturale (z_i) au fost utilizate în calculele statistice sub formă de valori codificate, adimensionale (x_i) , vezi relația (132), astfel încât să se poată realiza o comparație între diferite unități și factorii de natură diferită. În acest mod, erorile rezultate în urma potrivirii modelului polinomial vor fi mai mici.

$$x_i = \frac{z_i - z_i^0}{\Delta z_i} \tag{132}$$

în care: $i = 1 \div 4$; z_i^0 – valorile variabile *i* în centrul domeniului ($x_i = 0$); Δz_i – diferența între nivelul maxim al variabilei și z_i^0 .

Rezultate și discuții

Curbele de străpungere obținute la uscarea aerului umed prin adsorbție în strat fix de MCA1 sunt prezentate în Figura 81.



Figura 81. Variația în timp a concentrației vaporilor de apă din aer la ieșirea din stratul fix al coloanei.

În Tabelul 19 sunt prezentate datele experimentale obținute și analizate statistic cu ajutorul software-ului Design-Expert astfel încât să potrivească ecuația polinomială de ordin doi [R.H. Myer și D.C. Montgomery, 2002]:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j>i}^4 \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$
(133)

în care: *Y* - valoarea calculată de răspuns; $\beta_{0,i,ii,ij}$ - coefcienți de regresie (β_0 = constant, β_i - termen ce ține cont de efectul liniar, β_{ii} - termenul efectului pătratic, β_{ij} - termenul efectului interacțiunii).

Proiecția CCD presupune plasarea axială a punctelor pe fețele unui cub, fiecare factor prezentând trei nivele. Matricea rezultantă va fi constituită din combinațiilor tuturor factorilor și conține 7 puncte centrale și 8 puncte situate pe suprafața porțiunilor cubului. Proiecția permite modelarea răspunsului cu ajutorul relației (133). Suma $2^{k} + 2k + n$, în care k este numărul factorilor și n este numărul punctelor centrate, indică numărul experimentelor necesare programului (k = n = 3). Tabelul 19 ilustrează datele experimentale obținute și cele prezise de program, în acest tabel notându-se cu F-punctele factoriale ale programului, S-puncte axiale, C-puncte centrale.

Nr. crt Tin		Variabile independente			Răspunsuri		
crt.	пр	X ₁	X2	X3	t _b , mi	n	
					Experimental	Calculat	
1	F1	-1	-1	-1	83	83.45	
2	F2	1	-1	-1	107	105.25	
3	F3	-1	1	-1	68	68.40	
4	F4	1	1	-1	88	90.20	
5	F5	-1	-1	1	56	55.20	
6	F6	1	-1	1	78	77	
7	F7	-1	1	1	57	56.65	
8	F8	1	1	1	76	78.45	
9	S1	-1	0	0	65	65.92	
10	S2	1	0	0	89	87.72	
11	S3	0	-1	0	76	80.22	
12	S4	0	1	0	77	73.42	
13	S5	0	0	-1	88	86.82	
14	S6	0	0	1	67	66.82	
15	C1	0	0	0	74	76.82	
16	C2	0	0	0	77	76.82	
17	C3	0	0	0	80	76.82	

 Tabel 19. Valorile experimentale și cele prezise de programul CCD

De asemenea, softul Design-Expert permite determinarea coeficienților caracteristici relației (133) și analizarea acestora utilizând diferite criterii statistice reprezentate de valorile-p ale coeficienților modelului și valorile reziduale ale răspunsurilor prezise. Acești coeficienți sunt prezentați în Tabelul 20, din care s-au înlăturat termenii x_1x_2 și respectiv x_1x_3 pentru că prezintă valori mai mari de 0.1, ceea ce din punct de vedere statistic înseamnă 90%.

X 7 • 1 • 1	Termen	T (1		Valoarea-p
Variabila		Estimat	Valoarea-F	Prob > F
Constant	Intercept	76.82	106.6	< 0.0001
$V \cdot M_v^{-1}$	X 1	10.9	207.7	< 0.0001
$D \cdot L^{-1}$	X2	-3.4	20.2	0.0007
u	X3	-10	174.8	< 0.0001
$D \cdot L^{-1} \cdot u$	X2X3	4.12	23.8	0.0004

Tabel 20. Estimarea regresiei RSM pentru t_b

În final, modelul regresiei exprimat în factori codați poate fi scris sub forma:

 $\hat{Y} = 76.82 + 10.9 \cdot x_1 - 3.4 \cdot x_2 - 10 \cdot x_3 + 4.125 \cdot x_2 \cdot x_3$ (134) în care: $-1 \le x_i \le 1, i = 1 \div 3$.

Răspunsul la suprafață în termeni actuali va lua forma:

 $t_b = 109.4 + 137.1 \cdot V \cdot M_v^{-1} - 1262 \cdot D \cdot L^{-1} - 1.531 \cdot R + 16.5 \cdot D \cdot L^{-1} \cdot R$ (135) în care: $0.477 \le V \cdot M_v^{-1} \le 0.636$; $0.05 \le D \cdot L^{-1} \le 0.075$; $40 \le R \le 80$.

În Tabelul 21 sunt prezentate rezultatele obținute în urma testului ANOVA realizat pentru a determina semnificația modelului obținut. Cu ^a s-a notat $F_{regresie/rezidual}$; $F_{(0.05, 4, 12)} = 2.48$, cu ^b s-a notat $F_{eroarea modelului}$; $F_{(0.05, 10, 2)} = 9.31$, iar $R^2 = 0.973$; $R^2_{adj} = 0.963$.

Sursa	Gradul de	Suma	Media	Fcalculat	Valoarea-
variației	libertate	pătratelor	pătratică		р
Regresia	4	2440	610	106.6 ^a	< 0.0001
Reziduală	12	68.65	5.72		
Eroarea	10	50.65	5.06	0.56 ^b	0.781
modelului					
Eroarea	2	18	9		
repetărilor					
Total corectat	16	2508			

Tabelul 21. Rezultatele testului ANOVA pentru RSM

Seminificația statistică a regresiei RSM a fost evidențiată cu ajutorul testului-F având un interval de încredere de 95%. Analiza arată că variația valorii-F ($F_{regresie} = 106.6$) a regresiei este mai mare comparativ cu valoarea-F tabelată, cu același grad de libertate a celor două surse de varianță ($F_{(0.05, 8.5)} = 2.48$), indicând o diferență semnificativă. Valoarea-p a erorii de potrivire a modelului este de 0.781 și confirmă modelul (Figura 82).





Evidențierea efectelor factorilor uscării aerului asupra parametrilor fundamentali, precum și evidențierea interacțiunilor dintre aceștia s-a realizat prin reprezentarea grafică a răspunsurilor suprafețelor, utilizând în acest scop softul Design-Expert (Figura 83).

Experimente de confirmare au fost realizate, altele decât cele folosite de programul central CCD, datele obținute sunt prezentate în Tabelul 22, pentru a valida modelul propus.

N .7	Variabile de intrare		Răspuns					
Nr.				t _b , min				
crt.	X 1	X ₂	X3	Valoare	Valoare			
				calculată	Limită	Limită	experimentală	
					joasă	ridicată		
1	-0.33	0	-1	63.15	61.02	65.32	65	
2	0	-1	0.5	73.46	71.04	75.87	72	
3	1	0.5	0	86.02	83.79	88.26	87	

Tabel 22. Valori experimentale și prezise ce validează modelul propus.



Figura 83. Răspunsul suprafeței și conturul graficelor în funcție de: a) x_1 , pentru x_2 , $x_3 = 0$; b) x_1 , pentru x_3 , $x_2 = 0$; c) x_2 , pentru x_3 , $x_1 = 0$.

CONCLUZII GENERALE

Teza de doctorat abordează un domeniu actual și atractiv al ingineriei chimice și anume evaluarea posibilităților de utilizare a unor materiale adsorbante performante la separarea dioxidului de carbon, a metanului și respectiv a vaporilor de apă, cu aplicații directe în industria chimică și protecția mediului înconjurător.

Creșterea consumului energetic pe plan mondial face necesară găsirea de alternative care să completeze gama combustibililor utilizați pană la ora actuală. O idee recentă presupune utilizarea gazelor naturale obținute prin separarea gazelor de sondă. Procesul de separare se realizează prin adsorbția pe materiale adsorbante. De asemena, înăsprirea normelor de protecție a mediului face necesară separarea dioxidului de carbon din emisiile industriale și nu numai, prin adsorbția pe materiale adsorbante. Recent s-a descoperit o nouă clasă de materiale adsorbante reprezentate de MOF (metalo-organic-framework) care reține selectiv atât metanul cât și dioxidul de carbon, conform unor autori cu performanțe mai ridicate decât adsorbanții clasici.

În același timp, obținerea produșilor industriali cu o calitate superioară, uscarea și respectiv condiționarea aerului sunt o altă problemă de actualitate. Separarea apei prin adsorbție pe materiale adsorbante a fost îndelung studiată în literatură, o clasă nouă de adsorbanți selectivi pentru apă fiind descoperită. Aceștia au fost obținuți prin impregnarea materialelor poroase clasice cu o sare anorganică. Materialele obținute poartă denumirea de materiale adsorbante compozite și prezintă o capacitate de adsorbție îmbunătățită comparativ cu materialele clasice.

Studiul experimental al lucrării de față vizează:

1. Separarea metanului și a dioxidului de carbon din amestecuri gazoase pe un material adsorbant de tip MOF, reprezentat de CuBTC. În acest scop s-au avut în vedere următoare aspecte:

• *Studiul echilibrului proceselor de adsorbție a* CO_2 *și* CH_4 *pe* CuBTC: principalul obiectiv fiind determinarea izotermelor de adsorbție.

În acest scop s-a utilizat o instalație experimentală în centrul căreia se află o balanță cu suspensie magnetică și o precizie de 0,01 mg (Rubotherm, Bochum, Germania) în care s-a menținut regimul izoterm.

Experimentele au fost efectuate la trei valori ale temperaturii (308, 343 și 373 K) și pe un interval de presiune cuprins între 0 și 7 bar.

S-a arătat influența acestor parametri asupra capacității de adsorbție a materialului și s-a determinat selectivitatea CuBTC vis-a-vis de cele două gaze. S-a constatat că adsorbția CO_2 este mai mare comparativ cu cea a CH_4 .

Datele experimentale obținute au fost ulterior comparate cu datele determinate teoretic cu ajutorul ecuațiilor modelului Langmuir observându-se o bună concordanță între acestea.

• *Studiul cineticii proceselor de adsorbție a* CO_2 *și CH*₄ *pe CuBTC:* principalul obiectiv fiind determinarea coeficientului de difuzie a moleculelor de CO₂ și CH₄ în porii adsorbantului.

În acest scop, o tehnică simplă dar precisă pentru măsurarea difuzivității, reprezentată de ZLC (zero-length-column) a fost utilizată. Experimentele au fost efectuate la un debit al fazei

gazoase de $4.85 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, trei valori ale temperaturii (308, 343 și 373 K) și două dimensiuni ale granulelor (2.36 și 3.78 mm).

Curbele de desorbție obținute au fost analizate utilizând metoda LTR (long-timeresponse), valoarea coeficienților de difuzie fiind determinată din panta asimptotei caracteristice regiunii LTR.

S-a arătat influența temperaturii și a granulației asupra curbelor de desorbție și se concluzionează faptul că o creștere a temperaturii conduce la o difuzie mai rapidă datorită creșterii vitezei moleculelor. În același timp, creșterea dimensiunii granulei conduce la creșterea timpului de desorbție.

În ceea ce privește coeficineții de difuziune a celor două faze gazoase, dioxidul de carbon prezintă coeficieți de difuziune mai mari comparativ cu metanul. De asemenea, rezultatele obținute la echilibru arată că materialul are o mai bună capacitate de adsorbție pentru dioxid de carbon comparativ cu metanul.

2. Separarea vaporilor de apă din aer umed pe materiale adsorbante compozite reprezentate de MCC1 și respectiv MCA1. În acest scop s-au avut în vedere următoarele aspecte:

• *Obținerea și caracterizarea materialelor adsorbante compozite:* s-au prezentat metodele de obținere și caracterizare a noilor materiale compozite ce vor fi utilizate la separarea vaporilor de apă din aerul umed, prin adsorbție.

Materialele au fost obținute prin impregnarea materialelor poroase reprezentate de cărbune activ și alumină activată, obținute comercial, cu o sare puternic higroscopică reprezentată de clorura de calciu.

Determinarea conținutului de sare a materialelor compozite s-a realizat prin metoda conductometrică, conductivitatea soluției obținută în urma extracției sării din material fiind măsurată cu un conductometru de tip WTW Cond 315i, iar apoi cantitatea de sare a fost determinată din curba de etalonare.

Cu ajutorul analizelor de tip SEM-EDX s-au obținut imagini atât ale materialelor de bază cât și ale materialelor compozite. Acestea au permis vizualizarea distribuției sării higroscopice atât pe suprafața exteriorară a materialului cât și în interiorul porilor. De asemenea, s-a determinat compoziția noilor materiale obținute.

În ceea ce privește caracteristicile materialelor compozite, acestea au fost determinate cu ajutorul izotermelor de adsorbție/desorbție a azotului. În urma analizelor s-a evidențiat caracterul mezoporos al aluminei impregnate și respectiv caracterul microporos al cărbunelui impregnat.

• *Studiul hidrodinamic al straturilor granulare de material compozit:* s-au realizat studii hidrodinamice la curgerea fazei fluide printr-un strat de material granular fix, fluidizat și străpuns. În acest scop, s-au utilizat coloane cilindrice sau cilindro-conice și material granular cu diametrul particulei luând diferite valori (1.5 mm, 3.15 mm și 5.8 mm).

Datele obținute în urma experimentelor efectuate în această lucrare evidențiază influența granulației materialului, naturii materialului granular, porozității acestuia și înălțimii stratului de material asupra desfășurării din punct de vedere hidrodinamic a procesului.

Astfel, s-a observat că utilizarea unor granule cu diametrul mai mare conduce la apariția unor discrepanțe între datele calculate și cele determinate experimental, acest lucru datorându-se formei granulelor și așezarea acestora în strat. De asemenea, asemenea s-a observat un consum mai mare de energie în cazul utilizării granulelor de dimensiuni mai mici, datorită compactării stratului.

În ceea ce privește impregnarea materialului s-a constatat că aceasta nu prezintă nici o influență asupra căderii de presiune.

Densitatea materialului granular din care este format stratul de umplutură prezintă o influență semnificativă asupra consumului de energie necesar realizării procesului. În cazul straturilor granulare fluidizate și străpunse densitatea materialului influențează de asemenea viteza minimă de fluidizare și respectiv de străpungere, acestea fiind mai mari cu cât densitatea este mai mare. Aceeași influență o prezintă și înălțimea stratului.

Dintre toate cele trei tipuri de straturi granulare, de preferat rămane însă stratul fix, acesta prezentând o serie de avantaje în fața straturilor fluidizate și respectiv străpunse. Dintre acestea menționăm: uniformitatea stratului de material granular, dimensiunea utilajului, complexitatea instalației experimentale, control mai ușor al procesului, menținerea regimului termic.

• *Studiul echilibrului proceselor de adsorbție a vaporilor de apă pe materiale compozite:* s-a prezentat studiul experimental al echilibrului proceselor de adsorbție a vaporilor de apă pe o clasă nouă de materiale adsorbante obșinute prin impregnarea unor materiale poroase, ce joacă rol de matrice de bază, cu o sare puternic higroscopică.

Rezultatele obținute arată faptul că aceste materiale compozite prezintă performanțe mai ridicate comparativ cu matricea de bază, prezența sării în porii și pe suprafața materialului conducând la creșterea capacității de adsorbție.

De asemenea s-a studiat influența temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialelor și s-a observat că odată cu creșterea temperaturii, capacitatea de adsorbție scade.

În cazul aluminei activate și impregnate s-au determinat atât datele experimentale la adsorbție cât și la desorbție și s-a constatar apariția unei bucle de hysteresis între cele două ramuri, datorată condensării capilare. Forma buclei s-a dovedit a fi diferită pentru cele două materiale, prezența sării higroscopice conducând la îngustarea hysteresis-ului.

În ceea ce privește afinitatea materialelor față de vaporii de apă, s-a constat că materialele microporoase prezintă o afinitate mai mare comparativ cu materialele mezoporoase.

Datele experimentale obținute pentru toate cele patru materiale vau fost comparate cu o serie de date calculate folosind ecuațiile modelului Dubinin-Astakhov, în cazul aluminei activate, aluminei impregnate și cărbunelui activ, și respectiv ecuațiile modelului Langmuir pentru cazul cărbunelui impregnat. S-a observat o bună concordanță între acestea.

• *Studiul cinetici proceselor de adsorbție a vaporilor de apă pe materiale compozite:* s-a realizat studiul cineticii procesului de separarea a vaporilor de apă prin adsorbție pe materialele compozite MCC1 și respectiv MCA1.

S-au prezentat variațiile în timp ale concentrației apei din faza gazoasă la ieșirea din coloană, a concentrației apei din faza solidă, vitezei de adsorbție și coeficientului volumic de transfer de masă.

S-a studiat influența debitului fazei fluide, a umidității relative a aerului și a naturii materialului asupra mărimilor mia sus menționate și s-a observat că odată cu creșterea debitului de gaz, timpii de operare sunt sunt mai mici, cu creșterea umidității relative crește cantitatea de apă reținută pe suprafața adsorbantului, iar coeficienții de transfer sunt mai avantajoși.

Din punct de vedere al naturii materialului s-a constat că materialul MCC1 prezintă timpi de operare mai mici, capacități de adsorbție și coeficienți de transfer de masă mai mari comparativ cu materialul MCA1.

• Modelarea statistică a proceselor de adsorbție a vaporilor de apă pe materiale compozite: s-a realizat modelarea și optimizarea proceselor de adsorbție a vaporilor de apă pe material adsorbant compozit MCA1 utilizând în acest scop metoda RSM, pentru proiectarea experimentală utilizându-se proiecția Central Composite Design (CCD). În final s-a sugerat un model empiric care a fost validat utilizând date experimentale.

S-au comparat datele obțiute experimental cu cele determinate teoretic utilizând modelul propus, o bună concordanță între acestea fiind evidențiată.

Ulterior au fost realizate o serie de experimente, altele decât cele utilizate de CCD, care au validat modelul matematic propus, iar în final s-a realizat optimizarea procesului.

Diseminarea și valorificarea rezultatelor s-a realizat prin publicarea a 7 articole (3 în reviste cotate ISI, 4 în reviste recunoscute CNCSIS), 1 brevet de inveție, precum și prin participarea la numeroase workshop-uri, 3 conferințe naționale și 5 conferințe internaționale.

ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ DIN CADRUL TEZEI DE DOCTORAT

I. Articole publicate

I.1. Articole publicate în reviste cotate ISI

- ✓ M.S. Secula, M. Spiridon, <u>I. Solomon</u>, S. Petrescu Response Surface Modelling of Water Vapor Adsorption in Fixed Bed of Impregnated Alumina Grains, Revista de Chimie (Bucharest), 2011, 62(12), 1175-1179.
- ✓ <u>I. Solomon</u>, A.M. Ribeiro, J.C. Santos, J.M. Loureiro, A.E. Rodrigues, I. Sandu, I. Mămăligă Adsorption equilibrium of water vapor onto activated carbon, activated alumina, carbon and alumina impregnated with hygroscopic salt, în curs de evaluare.
- ✓ <u>I. Solomon</u>, O.R. Haută, M.S. Secula, I. Mămăligă *Study of pressure drop in fixed, fluidized and spouted bed of adsorbent materials*, în curs de evaluare.

I.2. Articole publicate în reviste BDI (B+)

- ✓ S. Petrescu, M.S. Secula, M.Spiridon, <u>I.Solomon</u> *Study of gas separation process by dynamic adsorption in fixed bed*, Scientific Study & Research Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, 2010, 11(3), 329–340.
- ✓ I.Solomon, M.S. Secula, S. Petrescu Study of hydrodynamics in fixed bed of composite granular materials, Scientific Study & Research Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, 2010, 11 (4), 403–410.
- ✓ M. Spiridon, <u>I. Solomon</u>, S. Petrescu *Utilisation of Composite Materials for the Study of Gas Drying by Adsorption*, Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi, Section Chemistry and Chemical Engineering, 2011, 57 (3).
- ✓ O.R. Haută, M.S. Secula, <u>I. Solomon</u>, I. Mămăligă Gas drying based on''selective water sorbents'' based on alumina, Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi, Section Chemistry and Chemical Engineering, 2012, 58 (2), 99-104.

I.3. Articole publicate în volume ale manifestărilor științifice naționale și internaționale

✓ O.R. Haută, M.S. Secula, B. Cagnon, <u>I. Solomon</u>, I. Mamaliga - *Equilibrium and Kinetics of Water Vapor Sorption on Some Carbon-Based, Water-Selective Composites*, The Annual World Conference on Carbon 2012, 102.

II. Brevet de invenție

✓ S. Petrescu, M. Spiridon, <u>I. Solomon</u>, M.S. Secula - *Utilaj pentru uscarea gazelor*, Cerere Brevet de invenție, Nr. înregistrare OSIM București, nr.a.201001227/29.11.2010

III. Comunicări științifice

III.1. Comunicări științifice internaționale

✓ M. Spiridon, <u>I. Solomon</u>, S. Petrescu - Mass transfer kinetics at gas drying by adsorption on Al₂O₃ catalyst support impregnated with CaCl2, Conferința Internațională de Chimie şi Inginerie Chimică, Timişoara, 27-29 Mai 2010

- ✓ S. Petrescu, M.S. Secula, <u>I. Solomon</u>, M. Spiridon *Modeling of gas separation by adsorption in fixed bed*, Conferința Internațională de Chimie şi Inginerie Chimică, Timişoara, 27-29 Mai, 2010
- ✓ <u>I. Solomon</u>, M. Spiridon, M.S. Secula, S. Petrescu *Study of gas drying by adsorption on composite materials*, The Eight International Congress in Materials Science and Engineering, Iaşi, 26-29 Mai 2011
- ✓ O.R. Haută, M. Spiridon, I. Solomon, S. Petrescu New composite materials for water vapour adsorption: preparation and characterization, 9th International Congress of Young Chemists, "YoungChem 2011", Cracovia, 12-16 Octombrie 2011
- ✓ O.R. Haută, M.S. Secula, B. Cagnon, <u>I. Solomon</u>, I. Mămăligă A study on the equilibrium and kinetics of water vapor sorption on some carbon-based, water-selective composites, The Annual World Conference on Carbon, Cracovia, 17-22 June 2012.
- ✓ O.R. Hauta, M.S. Secula, <u>I. Solomon</u>, I. Mamaliga "A study on water vapor sorption equilibrium and kinetics onto alumina and silica-based composite materials", International Conference CHIMIA 2012 "New trends in applied chemistry", Constanta, 24-26 Mai 2012.

III.2. Comunicări științifice naționale

- ✓ M. Spiridon, <u>I. Solomon</u>, I. Mămăligă, S. Petrescu *Cinetica transferului de masă la uscarea aerului prin adsorbție pe materiale compozite*, Conferința Națională Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului "Noi frontiere în chimie și inginerie chimică", Ediția a VI-a, Iași, 18-20 Noiembrie 2009.
- ✓ S. Petrescu, M.S. Secula, M. Spiridon, <u>I. Solomon</u> Studiul separării gazelor prin adsorbție, Conferința Națională Zilele Facultății de Inginerie Chimică şi Protecția Mediului "Noi frontiere în chimie şi inginerie chimică", Ediția a VI-a, Iaşi, 18-20 Noiembrie 2009.
- ✓ M. Spiridon, <u>I. Solomon</u>, S. Petrescu *Studiul cineticii uscării gazelor prin adsorbție pe alumina impregnată cu CaCl2*, Conferința Națională Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului "90 de ani de la nașterea Academicianului Cristofor Simionescu", Ediția a-VII-a, Iași, 17-19 Noiembrie 2010.
- ✓ <u>I. Solomon</u>, O. Haută, S. Petrescu *Hydrodynamics of adsorption columns with fixed bed*, Zilele Facultății de Inginerie Chimică şi Protecția Mediului, Ediția a-VIII-a, Iaşi, Noiembrie, 2011.

IV. Alte activități

- ✓ "Burse Doctorale pentru Performanța în Cercetare la Nivel European (EURODOC)", POSDRU/88/1.5/S/59410, 2009 – 2012
- ✓ Membru în colectivul proiectului de cercetare PN II IDEI nr.63/2007 cu titlul "Cercetări privind uscarea gazelor prin adsorbție pe materiale compozite cu matrice poroasă", Director proiect: Prof.dr.ing. Stelian Petrescu
- ✓ Stagiu de cercetare la Universidade do Porto, "Laboratory of Separation and Reaction Engineering", Faculdade de Engenharia, Portugal, 1 Septembrie 2011 – 29 Februarie 2012

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Augier, F., Idoux, F., Delenne, J.Y., Numerical simulations of transfer and transport properties inside packed beds of spherical particles, Chemical Engineering Science, 65, 1055-1064, 2010.
- Dantas, T.L.P., Luna, F.M.T., Silva Jr., I.J., Torres, A.E.B., Azevedo, D.C.S., Rodrigues, A.E., Moreira, R.F.P.M., Modeling of the fixed-bed adsorption of carbon dioxide and a carbon dioxide-nitrogen mixture on zeolite 13X, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 28, 3, 533-544, 2011.
- Ferreira, D., Magalhães, R., Taveira, P., Mendes, A., Effective adsorption equilibrium isotherms and breakthroughsof water vapor and carbon dioxide on different adsorbents, Industrial & Engineering Chemistry Research, 50, 10201-10210, 2011.
- Furukawa, H., Ko, N., Go, Y.B., Aratani, N., Choi, S.B., Choi, E., Yazaydin, A.D., Snurr, R.Q., O'Keeffe, M, Ultrahigh porosity in metal- organic frameworks. Science, 329, 424, 2010.
- Gholami, M., Talaie, M.R., Roodpeyma, S., Mathematical modeling of gas dehydration using adsorption process, Chemical Engineering Science, 65, 5942-5949, 2010.
- Glaznev, I.S., Koptyug, I.V. and Aristov, Y.I., "A compact layer of alumina modified by CaCl2: The influence of composition and porous structure on water transport", Microporous and Mesoporous Materials, 131, 358–365, 2010.
- Grajciar, L., Wiersum, A.D., Llewellyn, P.L., Chang, J.S., Nachtigall, P., Undarstanding CO₂ adsorption in Cu-BTC MOF: comparing combined DFT-ab initio calculations with microcalorimetry experiments, The J. of Physical Chemistry C, 115, 36, 17925-17933, 2011.
- Hamon, L., Jolimaître, E., Pirngrober, G.D., CO₂ and CH₄ separation by adsorption using Cu-BTC metal-organic framework. Ind. Eng. Chem. Res., 49, 7497-7503, 2010.
- Henderson, N., Brêttas, J.C., Sacco, W.F., A three-parameter Kozeny-Carman generalized equation for fractal porous media, Chemical Engineering Science, 65, 4432-4442, 2010.
- Hilton, J.E., Mason, L.R., Cleary, P.W., Dynamics of gas-solid fluidized beds with non-spherical particle geometry, Chemical Engineering Science, 65, 1584-1556, 2010.
- Ibrahim, H.M., Elkhidir, E.E., Response surface method as an efficient tool for medium optimisation, Trends in Applied Sciences Research, 6, 2, 121-129, 2011.
- Karimipour, S., Pugsley, T., Study of gas streaming in a deep fluidized bed containing Geldart's group A particles, Chemical Engineering Science, 65, 3508-3517, 2010.
- Khuri, A.I., Mukhopadhyay, S., Response surface methodology, John Willey & Sons Inc., 2, 2010.
- Liang, Z., Marshall, M., Chaffee, A.L., CO₂ adsorption, selectivity and water tolerance of pillared-layer metal organic frameworks, Microporous and mesoporous materials, 132, 305, 310, 2010.

- Lijie, Y., Shuyan, W., Huilin, L., Shuai, W., Pengfei, X., Lixing, W., Yurong, H., Flow of gas and particles in a bubbling fluidized bed with a filtered two-fluid model, Chemical Engineering Science, 65, 2664-2679, 2010.
- Liu, M., Zhang, Y., Bi, H., Grace, J.R., Zhu, Y., Non-industrive determination of buble size in a gas-solid fluidized bed: An evaluation, Chemical Engineering Science, 65, 3485-3493, 2010.
- Mu, B., Walton, K.S., High-pressure adsorption equilibrium of CO₂, CH₄ and CO on an impregnated activated carbon, J. Chem. Eng. Data, 56, 390-397, 2011.
- Nakabayashi, S., Nagano, K., Nakamura, M., Togawa, J., Kurokawa, A., Improvement of water vapor adsorption ability of natural mesoporous material by impregnating with chloride salts for development of a new dessicant filter, Adsorption, 17, 675-686, 2011.
- Okada, K., Nakanome, M., Kameshima, Y., Isobe, T., Nakajima, A., Water vapor adsorption of CaCl₂-impregnated activated carbon, Materials Research Bulletin, 45, 1549-1553, 2010.
- Petrescu, S., Secula, M.S., Spiridon, M., Solomon, I., Study of gas separation process by dynamic adsorption in fixed bed, Scientific Study & Research, Chemical & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, 11, 3, 329-340, 2010.
- Rezaci, F., Webley, P., Structured adsorbents in gas separation processes, Separation and Purification Technology, 70, 243-256, 2010.
- Rogiers, F.,Baelmans, M., Towards maximal treat transfer rate densities for small-scale high effectiveness parallel-plate heat exchangers, International Journal of Heat and Mass Transfer, 53, 605-614, 2010.
- Sau, D.C., Mohanty, S., Biswal, K.C., Experimental studies and empirical models for the prediction of bed expansion in gas-solid tapered fluidized beds, Chemical Engineering and processing, 49, 418-424, 2010.
- Secula, M.S., Spiridon, M., Solomon, I., Petrescu, S., "Response surface modelling of water vapor adsorption in fixed bed of impregnated alumina grains", Revista de Chimie, 62, 1175-1179, 2011.
- Sowinski, A., Miller, L., Mehrani, P., Investigation of electrostatic charge distribution in gassolid fluidized beds, Chemical Engineering Science, 65, 2771-2781, 2010.
- Wang, F., Zhao, Y., Marashdeh, Q., Fan, L.S., Horizontal gas and gas/solid jet penetration in a gas-solid fluidized bed, Chemical Engineering Science, 65, 3394-3408, 2010.
- Wells, B.A., Chaffee, A.L., Modeling gas separation in metal-organic frameworks. Adsorption, 17, 255-264, 2011.