

RAPORTARE ȘTIINȚIFICĂ

□ RST - Raport științific și tehnic în extenso

○ Cuprins

Acest raport științific și tehnic prezintă rezultatele obținute în anul 2017 în cadrul proiectului: *Materiale adsorbante printate tridimensional pentru creșterea productivității procesului de captare a dioxidului de carbon* (acronim: 3D-CAPS), cod proiect: COFUND-ACT ERANET 3D-CAPS, nr. contract: 87/2017.

○ Obiective an 2017

Pentru anul 2017 s-a prevăzut o singură activitate care s-a realizat integral:

- *Stabilirea ipotezelor simplificatoare, a proprietăților fizico-chimice a substanțelor implicate în proces (densitate, coeficienți de difuzie, vâscozitate, călduri specifice etc.), și a parametrilor de operare a sistemului (temperatură, presiune, debite de gaze, compoziție etc.) în vederea dezvoltării și implementării modelului matematic.*

○ Rezumatul etapei 2017 (maxim 2 pagini) – gradul de atingere a rezultatelor estimate

Raportului științific și tehnic al proiectului cu titlul "*Materiale adsorbante printate tridimensional pentru creșterea productivității procesului de captare a dioxidului de carbon*"(acronim: 3D-CAPS), cod proiect: COFUND-ACT ERANET 3D-CAPS, nr. contract: 87/2017 elaborat în cadrul activității prezentate mai sus prevăzute pentru anul 2017 cuprinde următoarele secțiuni:

- *introducere* - cu prezentarea elementelor de bază (reacții, obiectivele proiectului, avantajele urmărite, structura de bază a adsorbentului utilizat);
- *studiul proceselor de adsorbție* - cu accent pe identificarea și reprezentarea izotermelor de adsorbție;
- *modelul cinetic al procesului* - prezentare exhaustivă, pe bază de studiu de literatură, a modelului cinetice de reprezentare a procesului de conversie a monoxidului de carbon cu vapori de apă pentru diverși catalizatori în condiții variate de temperatură și presiune;

- *proprietățile fizico-chimice ale componentelor masei de reacție și secțiunea cu prezentarea proprietăților sorbentului* utilizat - hidrotalcit - prezintă pe baza unui studiu de literatură principalele proprietăți raportate în aceste surse de informare privind atât amestecul gazos implicat în proces (format din: CO, H₂, CO₂, H₂O) precum și proprietățile de bază ale sorbentului;
- *ipoteze simplificatoare* - cu prezentarea principalelor ipoteze ce vor sta la baza dezvoltării modelului matematic al procesului, secțiune elaborată pe baza cerințelor specificate de partenerii din proiect;
- *parametri de operare a sistemului* - ce cuprinde și prezintă condițiile de operare precum și caracteristicile de bază ale reactorului și ale materialelor utilizate în proces așa cum au fost stabilite împreună cu partenerii din proiect.

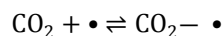
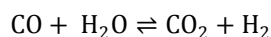
Toate informațiile și relațiile matematice identificate și prezentate în cadrul acestui raport vor fi incluse și vor sta la baza modelului matematic al procesului dezvoltat în următoarele faze ale acestui proiect.

Astfel, toate activitățile prevăzute și convenite pentru anul 2017 au fost realizate integral.

○ **Descrierea științifică și tehnică, cu punerea în evidență rezultatelor etapei și gradul de realizare a obiectivelor**

Procesele de captare a CO₂ au potențialul de a reduce emisiile de gaze cu efect de seră, într-un mod rapid și semnificativ. Una dintre tehnologiile propuse în literatură cu un potențial ridicat de reducere a costului de capturare a CO₂ este integrarea procesului de captarea pre-combustie cu producția de hidrogen prin conversia catalitică cu vapori de apă (Sorption Enhanced WaterGas Shift - SEWGS).

Tehnologia SEWGS combină reacția de schimb a gazului de apă cu adsorbția în situ a CO₂ pe hidrotalcit îmbunătățit cu potasiu (K-HTC - K-promoted hydrotalcite) și permite producerea H₂ la temperaturi și presiuni înalte din gaz de sinteză, într-un singur proces. SEWGS este un proces ciclic alcătuit din adsorbție la presiune înaltă, spălare/purjare, egalizarea presiunii, iar în final, purjare la presiune scăzută. Catalizatorul (K-HTC) folosit în reacția de conversie a CO cu vapori de apă are și proprietatea de a adsorbi reversibil CO₂, la presiune ridicată (10-40 bari) și temperatură ridicată 300-550°C.



Proiectul 3D-CAPS vizează o creștere a productivității cu un ordin de mărimea tehnologiilor de adsorbție a dioxidului de carbon, utilizând imprimarea 3D, ceea ce va duce la o scădere substanțială a dimensiunii echipamentelor și a costurilor (Figura 1). În cadrul proiectului se vor dezvolta două tipuri de sorbenți structurați pentru captarea dioxidului de carbon. În cadrul acestui proiect UBB are ca și obiectiv principal modelarea și simularea 3D a unei geometrii complexe, pentru 5 tipuri de canale de curgere, a sorbentului hidrotalcit pentru captarea dioxidului de carbon în condiții de presiune și temperatură ridicată (tehnologia SEWGS).

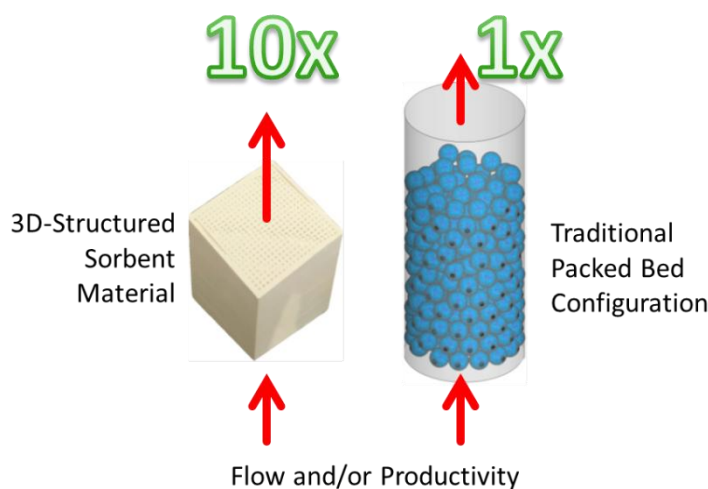


Figura 1. Reprezentarea schematică a structurii de sorbent (3D-printed)

Materialul adsorbant utilizat în acest studiu este hidrotalcitul: $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. Hidrotalcitul are o structură lamelară stratificată formată din straturi cationice de brucit între care este intercalat un strat anionic și molecule de apă prinse între straturi, ceea ce conferă o suprafață de adsorbție foarte mare. Structura hidrotalcitului este reprezentată în Figura 2. În această structură, ionii Mg^{2+} alternează cu cei de Al^{3+} formând un singur strat cu sarcină pozitivă. Această sarcină pozitivă este compensată cu anionii CO_3^{2-} prezenți în regiunea dintre straturi. Stratul intermediar conține și molecule de apă legate de ionii OH^- și/sau de anionii prezenți în aceeași regiune intermediară, într-un mod aleator. O astfel de aranjare aleatorie a stratului intermediar face ca prezicerea structurii să fie una complexă. Totodată, stratul intermediar este legat de straturile octaedrice din exterior printr-o combinație de legături de hidrogen cu moleculele de apă și prin efectul electrostatic al anionilor din stratul intermediar (Sikander, et al., 2017).

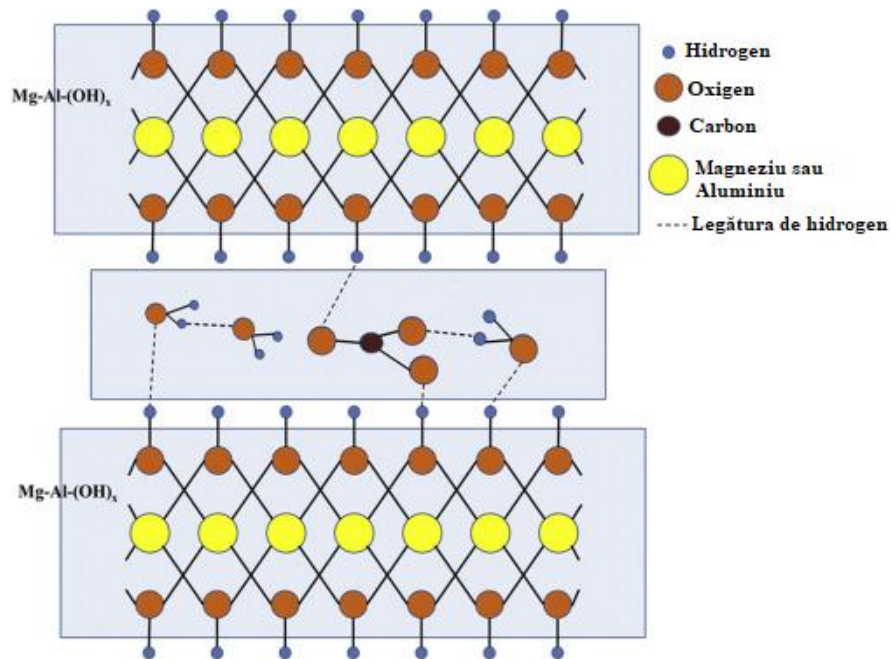


Figura 2. Structura hidrotalcit (Sikander, et al., 2017)

Studiul proceselor de adsorbție

SEWGS este un proces ciclic alcătuit din adsorbție la presiune înaltă și spălare, egalizarea presiunii, iar în final, purjare la presiune scăzută. Pentru a proiecta procesul SEWGS, echilibrul și cinetica adsorbției trebuie cunoscute pe întregul domeniu de presiune. O serie de lucrări relativ recente pe această temă (Ding&Alpay, 2000; Lee, et al., 2007 și Wu, et al., 2013) prezintă rezultate experimentale și modele matematice dezvoltate pentru descrierea proceselor de adsorbție concurentă a CO_2 și H_2O pe hidrotalcit, în special pe domeniul presiunilor joase (< 3 bar).

Rezultatele experimentale raportate pot fi descrise satisfăcător cu ajutorul ipotezei care susține că izoterma este formată dintr-o componentă de adsorbție la suprafață la presiune parțială scăzută și o parte de adsorbție la nivelul nanoporilor la presiune parțială ridicată. (Boon, et al., 2014)

Adsorbția la suprafață are loc în situri specifice și diferite pentru CO_2 sau H_2O . În contrast cu aceasta, mecanismul adsorbției la nivelul nanoporilor este unul concurent și explică interacțiunile observate în datele de capacitate ale adsorbției la presiuni parțiale de peste 5 bar.

Izoterme de adsorbție

Izotermele de adsorbție se realizează pe baza proceselor fizice implicate în interacțiunile adsorbant-adsorbit. În cazul izotermelor de tip Langmuir și Freundlich, adsorbția are loc în poziții specifice la suprafață. Interacțiunea dintre oxidul de aluminiu și carbonatul de potasiu la suprafața hidrotalcitului determină formarea centrilor activi, puternic bazici, pentru adsorbția CO₂. Acest fapt nu demonstrează că pozițiile active la suprafața K-HTC ar fi omogene sau că fiecare centru poate adsorbi o singură moleculă. Alături de centri activi de la suprafață, nanoporii ar putea avea un rol important la presiuni înalte, contribuind la capacitatea de adsorbție a CO₂. Adsorbția la nivelul nanoporilor are loc peste o anumită valoare a presiunii parțiale, când adsorbția la suprafață devine umplerea porilor. Pentru H₂O se cunosc puține detalii despre adsorbția pe suport de K-HTC.

Boon și colab. au dezvoltat un model pentru adsorbția CO₂ și H₂O pe baza contribuțiilor la suprafață și în nanopori (Boon, et al., 2014). În cazul adsorbției la suprafață, centri activi sunt specifici și adsorb fie CO₂ sau H₂O, iar pentru nanopori se presupune existența unei adsorbții concurente. Adsorbția la suprafață pentru CO₂ este descrisă de o izotermă de tip Langmuir, iar pentru H₂O se alege izoterma de tip Freundlich. Contribuția nanoporilor se descrie folosind ecuația Dubinin-Astakhov bazată pe teoria umplerii volumelor porilor.

Astfel, pentru CO₂ cantitatea adsorbită la echilibru, $q_{CO_2}^{eq}$ (mol/kg), este descrisă de expresia:

$$q_{CO_2}^{eq} = \frac{q_{CO_2}^s K_{CO_2} p_{CO_2}}{1 + K_{CO_2} p_{CO_2}} + \frac{A_{CO_2} (V_0 - V_0 A_{H_2O})}{v_{m,CO_2} (1 - A_{CO_2} A_{H_2O})} \quad (1)$$

iar pentru H₂O, $q_{H_2O}^{eq}$ (mol/kg), de expresia:

$$q_{H_2O}^{eq} = K_{H_2O} p_{H_2O}^{1/n} + \frac{A_{H_2O} (V_0 - V_0 A_{CO_2})}{v_{m,H_2O} (1 - A_{CO_2} A_{H_2O})} \quad (2)$$

unde:

$$A_i = \exp\left(-\left[\frac{RT}{E_i} \ln\left(\frac{p_{0,i}}{p_i}\right)\right]^{m_i}\right) \quad (3)$$

$$p_{0,i} = p_{c,i} \left(\frac{T}{T_{c,i}}\right)^2 \quad (4)$$

$$v_{m,i} = \frac{RT_{c,i}}{8p_{c,i}} \left(\frac{T}{T_{c,i}}\right)^{0,6} \quad (5)$$

expresii în care: $q_{CO_2}^s$ reprezintă cantitatea maximă adsorbită de CO₂; K_i este parametrul de interacțiune dintre sorbatul i și sorbent; p_i este presiunea parțială a componentei i (Pa); A_i reprezintă parametrul de interacțiune nanopor-componentul i ; V_0 este volumul limită al nanoporilor (cm³/kg); $v_{m,i}$ este volumul molar pentru componenta i (cm³/mol); E_i este

energia de interacțiune nanopor-sorbatul i (J/mol); $p_{0,i}$ reprezintă presiunea de saturație (Pa); m_i este parametrul de distribuție al porilor; T reprezintă temperatura (K) iar $T_{c,i}$ este temperatura critică a componentei i unde i este CO_2 , H_2O , iar R este constanta universală a gazelor (J/(mol*K)).

Capacitățile de străpungere pentru CO_2 , H_2O și pentru amestecul acestora

Capacitățile de adsorbție pentru CO_2 și H_2O au rezultat din măsurătorile de străpungere. Figura 3 prezintă capacitățile de adsorbție ale componentelor puri, iar Figura 4 cele ale amestecului.

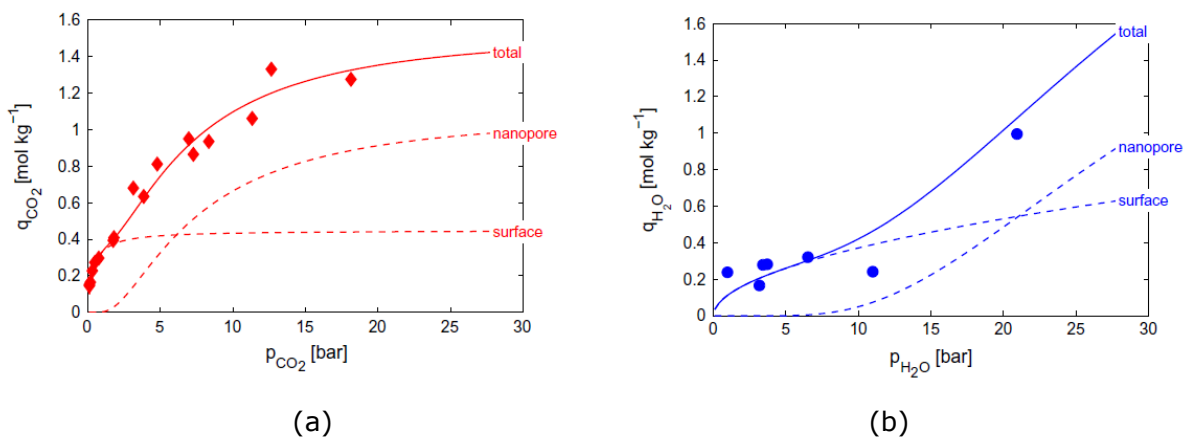


Figura 3. Capacitățile de străpungere ale componentelor pure funcție de presiunea parțială a acestora (valori experimentale marcate cu puncte) și capacitățile descrise prin modelul matematic prezentat cu contribuțiile celor două mecanisme - adsorbția la suprafață și adsorbția prin nanopori (a - CO_2 ; b - H_2O) (Boon, et al., 2014)

Capacitățile componentului pur CO_2 pot fi atribuite unui mecanism de adsorbție care are loc în doi pași. Prima etapă a adsorbției are loc în siturile de la suprafață și este responsabilă de până la 0,4 mol/kg, iar restul, la presiuni parțiale de peste 3 bar, corespunde adsorbției nanoporilor. În cazul H_2O , situația este similară. Până la o presiune parțială de 12 bar, capacitățile măsurate pentru H_2O arată o valoare la suprafață de 0,3 mol/kg. Rezultatele experimentale obținute la peste 20 bar sugerează un mecanism adițional de adsorbție la nivelul nanoporilor. Evoluția datelor experimentale de adsorbție pentru H_2O pe întreg domeniul de presiuni parțiale studiat susține ipoteza unui mecanism binar.

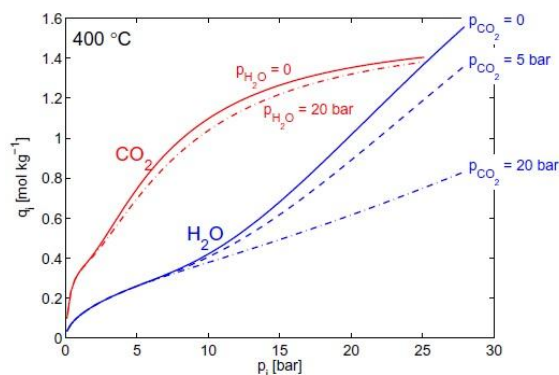


Figura 4. Izoterma de adsorbție pentru CO_2 și H_2O pe suport de K-HTC la o temperatură de 400°C și presiune parțială între 0,5-24 bar, rezultată din integrarea curbelor de străpungere determinate experimental, mare atenție fiind acordată interacțiunii la presiune înaltă (Boon, et al., 2014)

Setul de date experimentale a fost folosit pentru a construi două izoterme duble care descriu comportamentul la suprafață și în nanopori pentru componentele CO_2 și H_2O . Tendințele de adsorbție pentru CO_2 și H_2O pe suport de K-HTC observate în izoterme (Figura 3) se regăsesc și în articolele altor autori, dar există unele deosebiri importante datorate diferențelor de presiuni parțiale pentru componentii adsorbiți. Spre deosebire de rezultatele obținute de Boon și colab. (Boon, et al., 2014), capacitatea pentru CO_2 crește pentru presiuni parțiale scăzute ale aburului în comparație cu condițiile uscate (Ding&Alpay, 2000; Ram Reddy, et al., 2008). Este sugerat faptul că prezența aburului creează centri de adsorbție prin formarea hidroxizilor care duc la activarea centrilor (Ding&Alpay, 2000) și formează bicarbonați (Ram Reddy, et al., 2008) în prezența CO_2 .

La presiuni parțiale ridicate se observă o adsorbție concurentă. În cazul adsorbției CO_2 , au fost sugerate diferite mecanisme care contribuie la capacitatea de adsorbție. Un posibil mecanism este o combinație de fizisorbție și chemisorbție pentru CO_2 (Wu, et al., 2013; Ebner, et al., 2007; Oliveira, et al., 2008). Lee și colab. au observat un mecanism binar ce implică chemisorbție și complexare la suprafață până la presiunea parțială CO_2 de 3 bar (Lee, et al., 2007). Boon și colab. afirmă că H_2O la presiune ridicată contribuie la desorbția urmelor de CO_2 care rămân pe sorbent în urma regenerării la presiune scăzută, după străpungerea H_2O și înaintea străpungerii CO_2 (Boon, et al., 2014). Acest comportament indică o interacțiune între presiunea ridicată H_2O și cantități mici de CO_2 adsorbite, astfel devine probabil faptul că contribuția la suprafață pentru CO_2 în ecuația (1) și H_2O în (2) să fie suma contribuțiilor mai multor mecanisme diferite unde interacțiunea prezintă o influență.

De asemenea, se reafirmă importanța nanostructurii sorbentului (Boon, et al., 2014), în special la presiuni parțiale ridicate. Un indicator clar este impactul mai puternic al CO₂ asupra capacității H₂O față de vice-versa. Se observă în modelul nanoporilor (Figura 4) că volumul molar mai mare CO₂ ($v_{m,CO_2} = 69 \text{ cm}^3/\text{mol}$) comparativ cu H₂O ($v_{m,H_2O} = 31 \text{ cm}^3/\text{mol}$) asigură o ocupare mai puternică de către CO₂ decât H₂O a volumului disponibil în nanopori.

Modelul cinetic al procesului

În literatura de specialitate sunt prezentate expresii ale vitezei procesului de conversie a monoxidului de carbon cu vapori de apă, pentru diferiți catalizatori și diferite condiții de temperatură și presiune.

Modelele cinetice dezvoltate de Choi și Stenger și Germani și colaboratorii sunt cele mai des utilizate. Pe baza experienței acumulate, în domeniu, de către partenerii din proiect aceste două modele pot fi adaptate condițiilor de desfășurare a procesului SEWGS utilizând hidrotalcit activat.

- Modelul cinetic al lui Choi și Stenger (Ecuția (6) - Choi&Stenger, 2003):

$$r_{WGS} = k \cdot e^{-\frac{E_{WGS}}{RT}} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{EGS}} \right) \quad (6)$$

unde T este temperatura în K și P_i este presiunea parțială a fiecărui component în atm. Valorile factorului preexponențial k , a energiei de activare E_{WGS} și a constantei de echilibru K_{WGS} sunt prezentate în Tabel 1.

Tabel 1. Parametrii vitezei de reacție (Choi & Stenger, 2003)

k	$2.96 \cdot 10^5$	[mol/g _{cat} · atm ² · h]
E_{WGS}	47.4	[kJ/mol]
$K_{WGS} = \exp\left(\frac{4577.8}{T} - 4.33\right)$		

- Modelul cinetic al lui Germani și colaboratori (Ecuția (7) - Germani, et al., 2005)

$$R_{WGS} = k \cdot e^{-\frac{E_{WGS}}{RT}} p_{CO}^{0.13} p_{H_2O}^{0.49} p_{CO_2}^{-0.12} p_{H_2}^{-0.45} \left(1 - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O} K_{WGS}} \right) \quad (7)$$

unde T este temperatura în K, iar p_i este presiunea parțială a fiecărui component exprimată în Pa. Valorile factorului preexponențial (k), energie de activare (E_{WGS}) și a constantei de echilibru (K_{WGS}) sunt prezentate în Tabel 2.

Tabel 2. Parametrii vitezei de reacție (Germani, et al., 2005)

k	$1,3 \cdot 10^6$	$[\text{mol}/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{Pa}^{0.05} \cdot \text{s}]$
E_{WGS}	$8,6 \cdot 10^4$	$[\text{J}/\text{mol}]$
	$K_{WGS} = \exp\left(\frac{4577.8}{T} - 4.33\right)$	
sau	$K_{WGS} = \exp(Z(Z(-0.18210Z + 0.563176) + 4.289249) + 0.341737)$	
	$Z = \frac{1000}{T} - 1$	

Proprietăți fizico-chimice ale componentelor masei de reacție

În vederea dezvoltării și implementării modelului matematic stabilirea proprietăților fizico-chimice a substanțelor implicate în proces (densitate, coeficienți de difuzie, vâscozitate, călduri specifice etc.) și a parametrilor de operare a sistemului (temperatură, presiune, debite de gaze, compoziție etc) este un prim pas foarte important.

În Tabelul 3 sunt prezentate proprietățile termodinamice ale componentelor gazoși implicați în procesul de conversie a monoxidului de carbon cu vapori de apă.

Tabel 3. Proprietăți termodinamice ale speciilor masei de reacție (Nenițescu & Ioan, 1952)

Specie	M [kg/kmol]	H_f° [kJ/mol]	S_f° [J/molK]	Căldura specifică, c_{p_i} [J/mol·K]
CO	28	-110,53	197,66	$26,15 + 8,748 \cdot 10^{-3}T - 1,92 \cdot 10^{-6}T^2$
H ₂	2	0	130,07	$28,78 + 0,027 \cdot 10^{-3}T + 1,167 \cdot 10^{-6}T^2$
CO ₂	44	-393,52	213,68	$28,57 + 35,7 \cdot 10^{-3}T - 10,35 \cdot 10^{-6}T^2$
H ₂ O	18	-241,82	1898,77	$28,82 + 13,73 \cdot 10^{-3}T - 1,435 \cdot 10^{-6}T^2$

Determinarea entalpiei de reacție are loc pe baza relațiilor:

$$\Delta H_{r,T} = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (8)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum H_{f,p} - \sum H_{f,r} \quad (9)$$

Entropia se calculează conform ecuațiilor:

$$\Delta H_{r,T} = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (10)$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum S_{f,p} - \sum S_{f,r} \quad (11)$$

Entalpia liberă se calculează conform următoarei ecuații:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (12)$$

Vâscozitatea fiecărui component al masei de reacție, în funcție de temperatură, se calculează cu ajutorul ecuației(13), în care η° reprezintă vâscozitatea la 0°C, C este constanta lui Sutherland, iar T este temperatura în K. Prin introducerea constantei lui Sutherland și a vâscozității la temperatura de 0°C se obțin ecuațiile ce descriu variația vâscozității cu temperatură (**Tabel 4**).

$$\eta = \eta^{\circ} \frac{273 + C}{T + C} \left(\frac{T}{273} \right)^{3/2} \quad (13)$$

Tabel 4. Variația vâscozității cu temperatura (Nenițescu & Ioan, 1952)

Specie	Vâscozitate, η_i [N·s/m ²]
CO	$13,72 \cdot \frac{T^{3/2}}{T + 100} \cdot 10^{-6}$
H ₂	$6,42 \cdot \frac{T^{3/2}}{T + 71,5} \cdot 10^{-6}$
CO ₂	$16,7 \cdot \frac{T^{3/2}}{T + 273} \cdot 10^{-6}$
CH ₃ OH	$14,68 \cdot \frac{T^{3/2}}{T + 487} \cdot 10^{-6}$
H ₂ O	$18,17 \cdot \frac{T^{3/2}}{T + 650} \cdot 10^{-6}$

Vâscozitatea amestecului gazos se calculează cu ajutorul ecuației (14), în care y_i reprezintă fracția molară, M_i masa molară a componentului i , iar \bar{M}_{am} este masa molară a amestecului gazos, care se calculează cu ajutorul ecuației (15).

$$\bar{\eta} = \frac{\bar{M}_{am}}{\sum \frac{y_i \cdot M_i}{\eta_i}} \quad (14)$$

$$\bar{M}_{am} = \sum y_i \cdot M_i \quad (15)$$

Densitatea amestecului gazos sau a fiecărui component se calculează cu ajutorul legii gazelor ideale, ecuația (16):

$$\rho_g = M_{am} \cdot \frac{P}{R \cdot T} \quad (16)$$

Coeficienții de difuzie

În literatura de specialitate sunt prezentate diferite corelații pentru estimarea coeficienților de difuzie pentru amestecuri binare:

- Corelația lui Fuller-Schettler-Giddings (Ecuția (17) - Reijers, et al., 2009):

$$D_{ij} = \frac{10^{-2} T^{1.75} \sqrt{\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}}}{p \left((\sum v)_i^{1/3} + (\sum v)_j^{1/3} \right)^2} \quad (17)$$

unde M_i este masa moleculară a componentului i , p e presiunea totală și $\sum v_i$ volumul de difuzie al componentului i . Valoarea lui $\sum v_i$ este calculată pe baza valorilor atomilor componenți ai fiecărei specii chimice. Valorile de difuzie pentru moleculele simple implicate în procesul SEWGS sunt următoarele: $H_2 - 6,12$; $CO - 18$; $CO_2 - 26,90$; $H_2O - 13,10$.

- Corelația Chapman-Enskog:

$$D_{ij} = 0,0186 \frac{T^{\frac{3}{2}}}{P \sigma_{ij} \Omega_D} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2} \quad (18)$$

unde T este temperatura (K), P este presiunea (Pa), σ_{ij} is diametrul de coliziune (Å), Ω_D este integrala de coliziune, și M_i este masa moleculară a speciilor i .

- Corelația lui Gilliland (Gilliland & Sherwood, 1934):

$$D_{ij} = 0,043 \frac{T^{\frac{3}{2}}}{P \left(V_i^{1/3} + V_j^{1/3} \right)} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2} \quad (19)$$

unde V_i este volumul molar la punctul de fierbere ($cm^3 \cdot mol^{-1}$).

- Corelația lui Huang (Huang, și alții, 1972)

$$D_{ij} = 5,06 \frac{T^{1.75}}{P^{1,286} \left(V_i^{1/3} + V_j^{1/3} \right)} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2} \quad (20)$$

- Corelația lui Slattery-Bird (Slattery & Bird, 1958)

$$D_{ij} = 2,745 \frac{T^{1.823} (P_{c,i} P_{c,j})^{1/3} (T_{c,i} T_{c,j})^{5/12}}{P (T_{c,i} T_{c,j})^{1,823}} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{-1/2} \quad (21)$$

unde T_c și P_c sunt temperatura critică (K) și presiunea critică (Pa).

Valorile coeficienților de difuzie binară estimați utilizând metoda Chapman-Enskog sunt prezentați în Tabel 5.

Tabel 5. Coeficienții difuziei binare (cm²/s)(metoda Chapman-Enskog)

	Aer	CO	H ₂	H ₂ O	CO ₂
Aer	-	0,681	2,510	0,796	0,521
CO	0,681	-	2,500	0,792	0,523
H ₂	2,510	2,500	-	2,860	2,090
H ₂ O	0,796	0,792	2,860	-	0,583
CO ₂	0,521	0,523	2,090	0,583	-

Coeficientul de difuzie moleculară, D_i a unui component i într-un amestec gazos multicomponent poate fi calculat cu legea lui Blanc:

$$D_i = \left(\sum_{j \neq i} \frac{y_j}{D_{ij}} \right)^{-1} \quad (22)$$

S-au estimat valorile acestor coeficienți la 673 K și $1,01325 \cdot 10^5$ Pa, pentru o compoziție medie în reactor sunt foarte apropiate valoarea medie având valoarea $D_m = 7.4 \cdot 10^{-5}$ m²/s. Efectul presiunii și a temperaturii asupra coeficientului de difuzie moleculară este următorul:

$$D_i = D_m \left(\frac{T}{673.15} \right)^{1.75} \left(\frac{101325}{p} \right) \quad (23)$$

Coeficientul de difuzie în pori, D_p este dată de:

$$\frac{1}{D_p} = \tau \left(\frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_m} \right) \quad (24)$$

unde τ e tortuozitatea, D_K este coeficientul de difuzie Knudsen al adsorbantului.

În cazul procesului de adsorbție a CO₂ coeficientul de difuzie Knudsen se poate estima cu relația:

$$D_{K,ads} = \frac{2}{3} d_p \sqrt{\frac{2RT}{\pi M_{CO_2}}} \quad (25)$$

unde d_p este diametrul mediu al particulelor de adsorbant.

Coeficientul de difuzie pe suprafață a adsorbantului este dat de următoarea ecuație:

$$D_s = \frac{D_s^\circ}{(1 - \theta)} \quad (26)$$

unde θ reprezintă suprafața acoperită și D_s° e coeficientul de difuzie pe suprafață la $\theta = 0$. Suprafața de acoperire se poate calcula:

$$\theta = \frac{q_{CO_2}}{q_{CO_2}^{max}} \quad (27)$$

Pentru micropori și mezopori, valorile lui D_K și D_p au fost determinate utilizând D_m . O valoare medie a lui D_p a fost calculată utilizând relația:

$$D_p = \frac{V_p^{micro} D_p^{micro} + V_p^{meso} D_p^{meso}}{V_p^{micro} + V_p^{meso}} \quad (28)$$

Coeficientul de difuzie la suprafață are următoarea expresie:

$$D_s^\circ = A \cdot \exp\left(-\frac{a\Delta H_{ads}^\circ}{RT}\right) \quad (29)$$

unde $a=0,45$, $A=1,6 \cdot 10^{-6}$ m²/s și ΔH_{ads}° are o valoare medie determinată 115 kJ/mol și se obține $D_s^\circ=1,5 \cdot 10^{-10}$ m²/s la 673 K.

Valori obținute în literatură (Reijers H. T., și alții, 2009) pentru adsorbția CO₂ în cadrul procesului de conversie catalitică a monoxidului de carbon cu vapori de apă sunt prezentate tabelul următor:

Tabel 6. Valorile coeficienților difuzie a CO₂ (valori estimate pe baza relațiilor de corelație)

	d_p (nm)	τ (-)	D_K (10 ⁻⁶ m ² /s)	D_m (10 ⁻⁶ m ² /s)	D_p (10 ⁻⁶ m ² /s)	V_p (cm ³ /g)
Micropori	0,96	3	0,18	73,7	0,06	0,007
Mesopori	21,9	3	4,15	73,7	1,31	0,069

Proprietățile sorbentului HTC

O serie de lucrări publicate în literatură (Reijers et al., 2009; Lee et al., 2010; Hutson și Attwood, 2008; Soares et al., 2010) prezintă rezultate experimentale pentru caracterizarea sorbentului (HTC). Caracterizarea sorbentului fiind realizată prin o gama largă de tehnici de analiză: microscopia electronică, dispersia cu raze X, porozimetria cu mercur și adsorbția N₂. În urma măsurătorilor s-au găsit următoarele valori: aria specifică medie 150 g/m²; diametrul mediu a porilor 0,55 nm, volumul mediu a porilor de 0,065 cm³/g. Soares și colaboratorii au raportat cele mai multe date experimentale: pentru trei tipuri comerciale de hidrotalcit, în diferite condiții de temperatură (150-350°C), la trei debite de alimentare diferite (30, 50, 70 cm³/min) (Tabel 7).

Tabel 7. Caracterizare hidrotalcit (Soares, et al., 2010)

	MG 30	MG50	MG70
Geometria stratului	Cilindru	Cilindru	Cilindru
MgO:Al ₂ O ₃ (%) *from Condea (SASOL)	30:70	50:50	70:30
MgO:Al ₂ O ₃ (%) * EDAX analysis	28,5:71,5	46,7:53,3	63,5:36,5
Lungime granulă (cm)	0,46	0,45	0,45
Diametru granulă (cm)	0.39	0,37	0,38
Volum granulă (cm ³)	0,055	0,048	0,051
Umiditate solid (%)	0,64	0,63	0,68
Densitate solid (g/cm ³)	2,45	3,07	2,80
Densitate granulă (g/cm ³)	0,88	1,13	0,91
Porozitate solid	0,64	0,63	0,68
Aria suprafeței BET (m ² /g)	199,4	154,0	144,1
Aria micropori DR (m ² /g)	206,3	161,5	145,9
Volumul micropori DR (cm ³ /g)	0,0733	0,0574	0,0519
Diametru pori metoda HK(nm)	0,5575	0,5525	0,5625

În Tabel 8 sunt prezentate valorile medii ale parametrilor procesului de difuzie a CO₂, determinați pentru probe de hidrotalcit comercial tip Puralox MG30, MG50 și MG70 la temperaturi cuprinse între 423-623 K.

Rezultatele obținute în urma studiilor cinetice efectuate au indicat că procesul de transfer de masă în interiorul probelor este controlat de difuzia prin micropori, valorile raportului adimensional dintre constantele de timp ale proceselor de difuzie prin micropori și macropori, $\gamma(1+K)$ fiind $<0,5$. Reciproca constantelor de timp pentru difuzia prin micropori, D_c/l^2 (unde: D_c este difuzivitatea prin micropori iar l reprezinta dimensiunea probei de hidrotalcit/2) are valori cuprinse între: $8,5 \cdot 10^3$ - $15,3 \cdot 10^3$ sec⁻¹ pentru MG30; $8,2 \cdot 10^3$ - $10,4 \cdot 10^3$ sec⁻¹ pentru MG50 si între $6,8 \cdot 10^3$ - $11,3 \cdot 10^3$ sec⁻¹ pentru MG70 iar constanta de echilibru a procesului K descrește în ordinea MG50>MG30>MG70.

Tabel 8. Valorile medii ale parametrilor ce caracterizează procesului de difuzie a CO₂ prin hidrotalcit (Soares, et al., 2010)

$T(K)$	$K (-)$	$D_c/l^2 \cdot 10^3 (\text{sec}^{-1})$	$\gamma(1+K) (-)$
MG30			
423	40,6±1,6	8,5±3,3	0,38
523	32,8±1,8	10,9±2,8	0,27
623	30,1±1,9	15,3±4,1	0,26
MG50			
423	46,6±0,3	8,2±1,9	0,42
523	40,2±1,1	8,0±1,5	0,24
623	39,1±1,9	10,4±1,5	0,23
MG70			
423	33,9±3,2	6,8±0,1	0,25
523	29,9±0,8	9,3±0,8	0,21
623	21,3±1,9	11,3±0,7	0,14

Ipoteze simplificatoare

În vederea dezvoltării modelului matematic se propune utilizarea unui singur canal (cu geometrie rectangulară, cilindrică și/sau complexă) pentru a reprezenta întreg reactorul monolitic, presupunând că toate canalele sunt identice. În Figura 5 este reprezentat schematic un reactor monolitic cu un singur canal rectangular. Figura 5(a) arată structura 3D a monolitului, unde coordonatele x și y delimitează aria transversală, iar z direcția de curgere a gazului. În figura 5(b) este reprezentată secțiunea transversală a unui canal și peretele de adsorbant, presupunând că întreg peretele monolitului are funcția de adsorbant. Configurația canalului de monolit este reprezentată de lățimea canalului dh și grosimea peretelui tw .

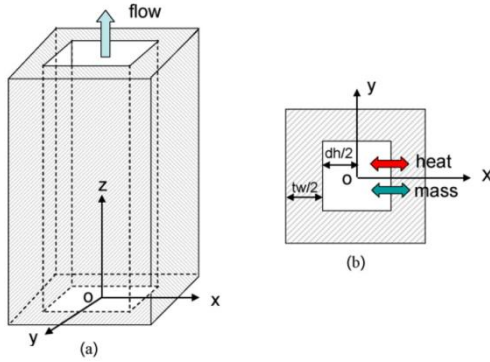


Figura 5. Reactor monolitic cu un singur canal
a) Reprezentare 3D, b) secțiunea radială cu peretele de absorbant

Luând în considerare această structură a monolitului se propun următoarele ipoteze simplificatoare:

- Geometria canalelor este uniformă;
- Gazul este uniform distribuit pe lungimea canalelor;
- Curzerea gazului prin canalele monolitului este unidirecțională și poate fi descrisă pe baza legilor fluidelor incompresibile;
- Variația parametrelor pe secțiunea radială a monolitului se neglijează;
- Activitatea absorbantului este uniformă în întreaga masă a monolitului;
- Căderea de presiune este mică și neglijabilă;
- Transferul de căldură prin radiație este neglijabil;
- Pierderile de căldură prin peretele de monolit în mediul înconjurător sunt neglijate.

Parametrii de operare a sistemului

În vederea dezvoltării și implementării modelului matematic, se propun următoarele condiții de operare și caracteristici ale absorbentului (Tabel 9).

Tabel 9. Parametrii de operare a sistemului

Temperatura, T [°C]	300–550
Presiunea, P [bar]	10–30
Debitul, F [L/min]	20–200
Compoziția gazului de sinteză, [%] (v/v)*	

H ₂	25-30
CO	30-60
CO ₂	5-15
H ₂ O	2-3
CH ₄	< 1
Dimensiune reactor [m]	
Diametrul, <i>D</i>	0,02-0,04
Lungimea bucată, <i>L_b</i>	0,05-0,10
Lungimea totală reactor, <i>L</i>	2
Fracția de goluri în solid, ϵ	0,401-0,68
Volumul porilor, <i>V_p</i> [cm ³ /g]	0,0519-0,076
Diametrul porilor, <i>d_p</i> [nm]	
Micropori	0,55-0,96
Mezopori	10,6-21,9

* (Mondal et al., 2011)

- **Anexe (documentatie de executie, caiet de sarcini, teme de proiectare, buletine de incercari, atestari, certificari, etc. – dupa caz)**

Nu este cazul

- **Prezentare rezultate verificabile etapă – parametrii, nivel de performanță parametrii**

Nu este cazul

- **Concluzii**

În cadrul etapei curente, având titlul "*Stabilirea ipotezelor simplificatoare, a proprietăților fizico-chimice a substanțelor implicate în proces (densitate, coeficienți de*

difuzie, vâscozitate, călduri specifice etc.), și a parametrilor de operare a sistemului (temperatură, presiune, debite de gaze, compoziție etc.) în vederea dezvoltării și implementării modelului matematic" au fost prezentate, pe baza unui studiu de literatură precum și pe baza informațiilor puse la dispoziția noastră de partenerii din proiect, în conformitate cu cerințele proiectului: ipotezele simplificatoare ce vor sta la baza modelului matematic ce va fi elaborat în etapele ulterioare ale proiectului; parametri de operare ai sistemului precum și proprietățile fizico-chimie ale substanțelor implicate în proces.

Toate informațiile și relațiile matematice identificate și prezentate în cadrul acestui raport vor fi incluse și vor sta la baza modelului matematic al procesului dezvoltat în următoarele faze ale acestui proiect.

Bibliografie

- Boon, J., Cobden, P., Van Dijk, H., Hoogland, C., Van Selow, E., & Van Sint Annaland, M. (2014). Isotherm model for high-temperature, high-pressure adsorption of CO₂ and H₂O on K-promoted hydrotalcite. *Chemical Engineering Journal*, 248, 406-414.
- Choi, Y., & Stenger, H. (2003). Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen. *Journal of Power Sources*, 124(2), 432-439.
- Ding, Y., & Alpay, E. (2000). Equilibria and kinetics of CO₂ adsorption on hydrotalcite adsorbent. *Chemical Engineering Science*, 55(17), 3461-3474.
- Ebner, A., Reynolds, S., & Ritter, J. (2006). Understanding the Adsorption and Desorption Behavior of CO₂ on a K-promoted Hydrotalcite-like Compound (HTlc) through Nonequilibrium Dynamic Isotherms. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(18), 6387-6392.
- Ebner, A., Reynolds, S., & Ritter, J. (2007). Nonequilibrium Kinetic Model That Describes Reversible Adsorption and Desorption Behavior of CO₂ in K-promoted Hydrotalcite-like compound. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(6), 1737-1744.
- Germani, G., Alphonse, P., Courty, M., Schuurman, Y., & Mirodatos, C. (2005). Platinum/ceria/alumina catalyst on microstructures for carbon monoxide conversion. *Catalyst Today*, 110(1-2), 114-120.
- Gilliland, E., & Sherwood, T. (1934). Diffusion of Vapors into Air Streams. *Industrial & Engineering Chemistry*, 26(5), 516-523.
- Huang, T., Yang, F., Huang, C., & Kuo, C. (1972). Measurements of diffusion coefficients by the method of gas chromatography. *Journal of Chromatography*, 70, 13-24.

- Hutson, N., & Attwood, B. (2008). High temperature adsorption of CO₂ on various hydrotalcite-like compounds. *Adsorption*, 14(6), 781-789.
- Jansen, D., Van Selow, E., Cobden, P., Manzolini, G., Macchi, E., Gazzani, M., Wright, A. (2013). SEWGS technology is now ready to scale-up! *Energy Procedia*, 37, 2265-2273.
- Lee, J., Min, Y., Lee, K., Jeon, S., Na, J., & Ryu, H. (2010). Enhancement of CO₂ Sorption Uptake on Hydrotalcite by Impregnation with K₂CO₃. *Langmuir*, 26(24), 18788-18797.
- Lee, K. B., Verdooren, A., Caram, H. S., & Lee, K. B. (2007). Chemisorption of carbon dioxide on potassium-carbonate-promoted hydrotalcite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 308(1), 30-39.
- Mondal, P., Dang, G., & Garg, M. (2011). Syngas production through gasification and cleanup for downstream applications - Recent developments. *Fuel Process Technology*(92), 1395-1410.
- Moreira, R., Soares, J., Casarin, G. E., & Rodrigues, A. (2007). Adsorption of CO₂ on Hydrotalcite-like compound in a Fixed Bed. *Separation Science and Technology*, 41(2), 341-357.
- Nenițescu, C., & Ioan, V. (1952). *Manualul Inginerului Chimist*. București: Editura Tehnică.
- Oliveira, E., Grande, C., & Rodrigues, A. (2008). CO₂ sorption on hydrotalcite and alkali-modified (K and Cs) hydrotalcites at high temperatures. *Separation and Purification Technology*, 62(1), 137-147.
- Ram Reddy, M., Xu, Z., Lu, G., & Diniz da Costa, J. (2008). Influence of water on high-temperature CO₂ capture using layered double hydroxide derivatives. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(8), 2630-2635.
- Reijers, H. T., Boon, J., Elzinga, G. D., Cobden, P. D., Haije, W. D., & van den Brink, R. W. (2009). Supporting Information.
- Reijers, H. T., Boon, J., Elzinga, G. D., Cobden, P., Haije, W., & Van den Brink, R. (2009). Modeling Study of the Sorption-Enhanced Reaction Process for CO₂ Capture. I. Model Development and Validation - Supporting Information. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(15), 6966-6974.
- Sikander, U., Sufian, S., & Salam, M. (2017). A review of hydrotalcite based catalyst for hydrogen production systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(31), 19851-19868.

Slattery, J., & Bird, R. (1958). Calculation of the diffusion coefficient of dilute gases and of the self coefficient of dense gases. *American Institute of Chemical Engineering Journal*, 4, 137-142.

Soares, J. L., Moreira, R. F., Jose, H. J., Grande, C. A., & Rodrigues, A. R. (2010). Hydrotalcite Materials for Carbon Dioxide Adsorption at High Temperatures: Characterization and Diffusivity Measurements. *Separation Science and Technology*, 39(9), 1989-2010.

Wu, Y.-J., Li, P., Yu, J.-G., Cunha, A., & Rodrigues, A. (2013). K-promoted hydrotalcites for CO₂ capture in sorption enhanced reactions. *Chemical Engineering Technology*, 36(4), 567-574.

Xu, J., & Froment, G. (1989). Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 35(1), 88-96.

- **Scurt raport despre deplasarea (deplasările) în străinătate privind activitatea de diseminare și/sau formare profesională**

Nu este cazul

Director de proiect
Prof. Dr. Ing. Călin-Cristian Cormoș

