



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНО И СИСТЕМНО ИНЖЕНЕРСТВО

КАТЕДРА „ИНЖЕНЕРНА ХИМИЯ”

инж. Елена Кирилова Кирилова

**АДСОРБЦИОННИ КАПАЦИТЕТИ И ФИЗИКО-ХИМИЧНИ
СВОЙСТВА НА МИКРОПОРЕСТИ АДСОРБЕНТИ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научна специалност 5.10. Химични технологии

(Процеси и апарати в химичната и биохимичната технология)

Научни ръководители: проф. д-р Иван Пенчев
 доц. д-р Евгени Симеонов

Научно жури: 1. доц. д-р С. Чаушев – председател, рецензент
 2. проф. д-р И. Пенчев
 3. проф. д-тн Л. Люцканов
 4. проф. д-тн А. Минчев - рецензент
 5. проф. д-тн Г. Кючуков

София, 2013

Дисертационният труд е написан на 136 страници и съдържа 85 фигури и 15 таблици. Цитирани са 95 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на научен съвет на научното звено на катедра „Инженерна химия”, състояло се на 14.03.2013г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 24.06.2013г. от 14 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

СЪДЪРЖАНИЕ

I. ВЪВЕДЕНИЕ	4
II. ИЗВОДИ ОТ ЛИТЕРАТУРНИЯ ОБЗОР	5
III. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД	5
IV. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ТЕХНИКИ И ПРОЦЕДУРИ	6
I. Адсорбционен капацитет на H_2 , C_2H_4 , CO_2 , N_2	6
II. Микро-съхранение на H_2	8
III. Адсорбенти и адсорбати	9
V. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ	11
I. Охарактеризиране на адсорбентите	11
1. Създаване на таблетки от прахообразни адсорбенти	11
2. Експериментално охарактеризиране на морфологията	12
3. Определяне на електрическото съпротивление	14
4. Рентгено-структурен анализ	15
5. Експериментално определяне на специфична повърхност	16
6. Определяне на плътността на адсорбентите	18
II. Експериментално изследване на адсорбцията на H_2 , C_2H_4 , CO_2 , N_2	18
1. Адсорбция на водород	18
2. Адсорбция на етен	21
3. Адсорбция на въглероден диоксид	22
4. Адсорбция на азот	23
5. Влияние на адсорбцията върху структурата на адсорбента	24
III. Експериментално изследване на адсорбцията на H_2 в микро-резервоар	25
1. Изследване на адсорбцията на H_2 при наличие на адсорбент	25
2. Изследване на адсорбцията на H_2 в отсъствие на адсорбент	27
VI. ИЗВОДИ	30
СПИЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ И ДОКЛАДИТЕ	32

I. ВЪВЕДЕНИЕ

Адсорбцията в твърди микропорести адсорбенти е един от перспективните методи за съхранение на газове, който може да се използва по по-ефективен начин в сравнение с други методи, използвани до момента. Тя е също така широко използван процес при технологиите за пречистване и разделяне на газове. Ето защо обект на настоящия дисертационен труд е изследването на равновесието при адсорбция в газова фаза. Ефикасността на процеса на адсорбция е тясно свързана със свойствата на адсорбентите. Познаването на физико-химичните свойства на адсорбентите е много важно при описването на процеса и практическото му приложение. Направено е изследване за определяне на физико-химичните свойства на основни често използвани микропорести адсорбенти. Това проучване е разделено на няколко части: Таблетиране на материали с микропореста структура – активен въглен AC35 и IRN3, както и зеолит 13X; Охарактеризиране на тези материали; Определяне на адсорбционния капацитет на H_2 , C_2H_4 , CO_2 , N_2 при стайна температура и високи налягания и Определяне на адсорбционния капацитет на H_2 в микро-резервоар.

За таблетиране на микропорести материали е използвано стандартно пресоване с добавка на примеси. Всички материали са охарактеризирани чрез изследване на порьозитета им с хелий, рентгено-структурен анализ, определяне на електричното им съпротивление, електронна микроскопия и BET анализи.

Повечето от процесите за адсорбция на газове от твърди адсорбенти се водят при температури близки до тези на окръжаващата ни околна среда. При тези условия болшинството газове се намират в суперкритично състояние. Адсорбционното равновесие на суперкритичните газове, особено при високи налягания, се отличава по своя характер от това на субкритичните. При тези условия има смисъл дефинирането на т.нар. действително или реално адсорбирано количество, представляващо разликата между абсолютното адсорбирано количество в обема на адсорбираната фаза и количеството което би имало в този обем, ако адсорбата има плътността съответстваща на тази във вътрешността на газовата фаза. Адсорбцията на H_2 , C_2H_4 , CO_2 , N_2 върху тези микропорести адсорбенти е проведена при стайна температура при средни и високи налягания до 700 бара. Адсорбционният капацитет на H_2 в микро-резервоар е изследван при наличие на адсорбент и в отсъствие на такъв при налягане 150 бара. Получените резултати ни дават сведения за капацитета на съхранение на микропорести материали при различни налягания.

Експерименталната работа е осъществена в лабораторията за специални материали и високи налягания LSPM в Университет Paris13, като една част от тази работа е интегрирана в ANR проект, носещ името „CESTAR”.

II. ИЗВОДИ ОТ ЛИТЕРАТУРНИЯ ОБЗОР

Направена е критична систематизация на литературата на теоретичните положения, отнасящи се до адсорбцията на един газ върху твърдо тяло, като в частност са дефинирани състоянието на термодинамично равновесие на физическата адсорбцията и на изостеричната топлина на адсорбция. Показана е разликата между абсолютното и действителното адсорбирано количество. Особено внимание е обърнато на съвременната литература по порьозни твърди тела и видове порьозност и размери на порите.

Направено е обобщение на най-използваните равновесни зависимости т.к. само въз основа на експериментално получена изотерма не може да се определи механизма, по който протича процеса адсорбция.

За да се изясни кой модел или съчетание от модели описва най-добре равновесието при процеса адсорбция е необходимо да бъдат получени данни за структурата на адсорбента, за енергията на адсорбция, за разпределение на газа на повърхността на адсорбента.

III. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Целта на настоящия дисертационен труд е да се разработят таблетирани материали, притежаващи свойства подходящи за разделяне и съхранение на газове при стайна температура и високи налягания, охарактеризирането на тези материали както и изследването на техните капацитети на адсорбция.

За осъществяване на тази цел са формулирани следните задачи:

- Да се създадът таблетки от прахообразни адсорбенти - активен въглен AC35 и IRN3, както и зеолит 13X;
- Да се направи охарактеризиране на тези материали чрез изследване на порьозитета им с хелий, рентгено-структурен анализ, определяне на електричното им съпротивление, електронна микроскопия и BET анализи.
- Да се проектира и изработи експериментална инсталация за изследване на адсорбция при налягания до 2000 бара.
- Да се определи адсорбцията на H_2 , C_2H_4 , CO_2 , N_2 върху активен въглен IRN3 при стайна температура и налягания до 700 бара.
- Да се определи влиянието на процеса адсорбция върху структурата на активните въглени.
- Да се опишат отделените топлини при адсорбция на H_2 в микро-резервоар при наличие и в отсъствие на адсорбент при налягане 150 бара.

IV. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ТЕХНИКИ И ПРОЦЕДУРИ

I. Адсорбционен капацитет на H_2 , C_2H_4 , CO_2 , N_2

За определяне на адсорбционния капацитет е използван обемен метод. Адсорбционният капацитет на зададен обем адсорбент може да бъде получен чрез измерване на налягането, температурата и използване уравнението на състоянието. Известно е, че адсорбция протича, когато се постави в контакт газ с предварително активиран адсорбент. Равновесието при адсорбция се постига, когато температурата и налягането на газа се стабилизират. При наличие на тези условия от уравнението на състоянието на газа се определя плътността на свободния газ (ρ_{Bulk}). Масата на адсорбента (m_{Ads}) се определя при равновесието като разлика между количеството на общата сума на плътността на газа ρ_0 и количеството на свободния газ. При обемния метод обемът на резервоара (V_R), обемът на клетката (V_C), както и обемът на адсорбента (V_{Ads}) трябва да бъдат определени предварително. Ефективният обем на адсорбента може да бъде установен чрез метода, описан в част 3.6 позволявайки установяването на плътността на адсорбента.

На Фиг.1(2.1)¹ е представена схема на инсталацията, която е проектирана и построена в лабораторията LSPM в Университета Париж 13. Инсталацията е предназначена за измерване на адсорбционни изотерми при високи налягания по обемен метод.

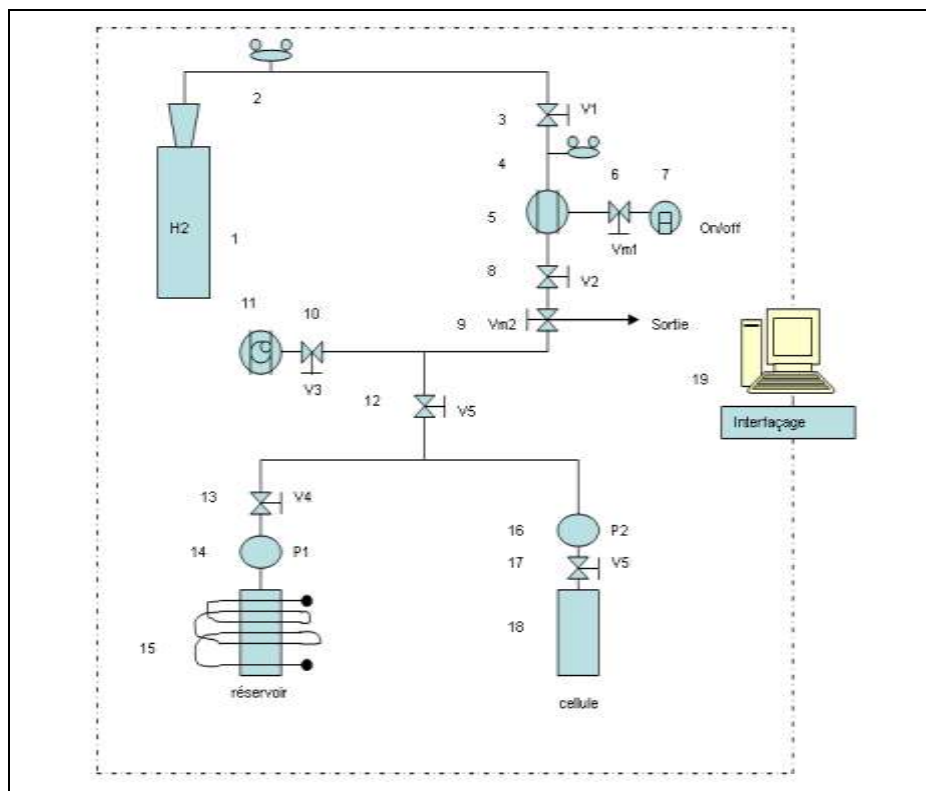
Адсорбентите се активират чрез вакуум. Налягането се измерва в резервоара и в клетката. Газът се въвежда в резервоара, като абсолютното количество може да бъде установено чрез уравненията на термодинамичното състояние. След отваряне на вентила газът се въвежда в клетката. Отварянето на вентила между резервоара (R) и клетката (C) води до понижаване на налягането ($p^0 \rightarrow p^1$) в достъпния обем ($V_R \rightarrow V_R + (V_C - V_{Ads})$).

Материалният баланс на процеса на адсорбция в даден обем може да бъде описан по следния начин:

$$m_{Ads} = V_R \rho_0(p_0, T_0) - (V_C - V_{ads}) \rho_{Bulk}(p_1, T_1) \quad 1 \quad (2.1.1)$$

Дадена адсорбционна изотерма се определя чрез интегриране на разликите между плътността ρ_{Bulk} и m_{Ads} при повишаване на налягането. Основните предимства на обемните измервания са опростената експериментална апаратура и използването на измервания за налягане и температура. Въпреки това, измерването е индиректно като съществува риск от неправилно тълкуване в случай на изтичане на газа. Възможно е и натрупване на грешки.

¹ В скоби е дадена номерацията на фигурите и уравненията, съответстваща на тази в дисертацията.



Фиг.1(2.1): Схема на експериментална апаратура за обемни измервания. 1- Бутилка с газ, 2-Ръчен регулатор за налягане, 3,8,10,12,13,17-Електронни вентили, 4- Фин манометър, 5-Компресор, 6,9-Ръчни вентили, 7-Вкл/Изкл на компресора, 11- Вакуум помпа, 14,16-Датчик за налягане, 15-Резервоар, 18-Адсорбционна клетка.

Основен момент при конструирането на инсталацията е направата на адсорбционната клетка. Тялото на клетката е един цял елемент, като е избегнат вътрешния кожух. Изработена е от висококачествената стомана XN26TW с изключение на винта за затваряне - от стомана 819. Използвано е гумено кръгло уплътнение марка Viton. С цел избягване на възможността от разпрашаване и загуби на адсорбентите по системата е използван микрофилтър поставен в основата на затварящия елемент. Както и при резервоара, отворът през който се пропуска газа е с диаметър 4mm и завършва с конусно разширение. Достъпен обем на адсорбционната клетка 13cm^3 , вътрешен диаметър $d_{\text{int}}=25\text{mm}$ и външен диаметър $d_{\text{ext}}=70\text{mm}$. Коефициент на сигурност при работа 2.

Към клетката е монтиран ръчен вентил (SITEC 21V4M071) за въвеждане на газа (Фиг.2(2.7)). Масата на клетката, капиляра и вентила е 14.8g.

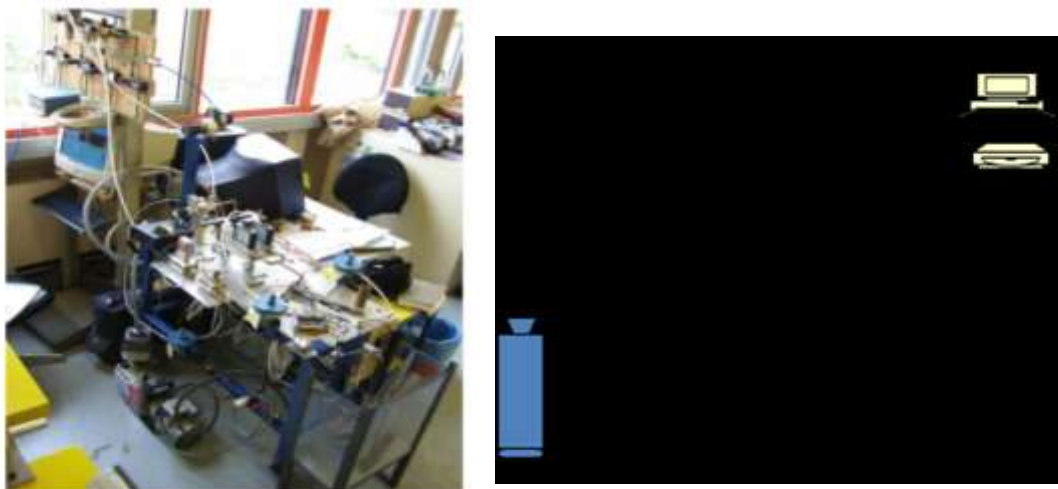


Фиг.2(2.7) : Общ вид на клетката за адсорбция и вентила SITEC

II.Микро-съхранение на H_2

При този метод се изследва ефективността на запълване/изпразване на микро-резервоарът с водород при стайна температура. Тази лабораторна инсталация за допълнителни измервания на адсорбция в микро-резервоар при стайна температура се намира в лаборатория LSPM-Франция. Целта е да се изследва кинетиката на адсорбция върху адсорбента активен въглен AC35 в продължение на дълъг период от 30 часа при 150 бара и стайна температура. Измервана е температурата в адсорбционната клетка с помощта на пет термодвойки, монтирани на различни позиции във вътрешността на апарата.. Наблюдавани са промените на налягането и температурата като функция на времето.

За да се изследва динамиката на процеса на адсорбция при работния адсорбент е използвана инсталация за съхранение на водород чрез адсорбция в микро-резервоар, представена на Фиг.3(2.27).



Фиг.3(2.27) : Общ изглед и схема на лабораторна инсталация за микро-съхранение на водород

Микро-резервоарът за съхранение на водород има цилиндрична форма, с вътрешен диаметър 22mm и дължина 28.8mm. Вътрешният му обем е 11cm³. Изработен е от стомана, издържаща на водород. Резервоарът е запълнен с адсорбент-активен въглен AC35. В двата края на резервоара са монтирани 2 метални решетки за да не се позволи пропускането на адсорбента в системата по време на етапите на запълване и изпразване на резервоара. За да се избегне отдаването на топлина от стената на резервоара към околната среда, той е снабден със серпентина, която позволява да поддържа температурата постоянна дори при контакт с околния въздух.

Температурата е измервана в различни точки на резервоара с 5 термодвойки. Едната двойка е монтирана на дъното на резервоара, три са в средата под права линия и една е извън микро-резервоара Фиг.4(2.28).

На вход на микро-резервоара е монтиран датчик за налягане, което позволява да се проследи изменението на налягането в резервоара във времето.



Фиг.4(2.28): Общ вид на микро-резервоара за съхранение както и вътрешно разположение на термодвойките

III. Адсорбенти и адсорбати

Активен въглен

Активният въглен е порьозен промишлен адсорбент, състоящ се предимно от въглерод и с голяма специфична повърхност. Получава се след активация на въглини, получени от някои видове дървесина.

Табл.1(2.4) : Свойства на активния въглен

Вид	Стойности
Плътност [g/cm ³]	1.88-2.1
Обем на порите [cm ³ /g]	0.2-1.5
Специфична повърхност [m ² /g]	400-2800
Специфичен топлинен капацитет [kJ/(kg K)]	0.76-0.92
Топлопроводност [W/(mK)]	0.65-0.85
Топлинно разширение [K ⁻¹]	1.86 10 ⁻⁶

Зеолити

Зеолитите са алумосиликати, съдържащи окиси на алкалните и алкалоземните метали, отличаващи се със строго подредена структура на порите, които при обикновена температура са запълнени с молекули вода.

Табл.2(2.5) : Свойства на зеолитите.

Вид	Стойности
Плътност [g/cm^3]	2.1-2.6
Обем на порите [cm^3/g]	0.2-0.7
Специфична повърхност [m^2/g]	350-1100
Специфичен топлинен капацитет [$\text{kJ}/(\text{kg K})$]	0.8-1.05
Топлопроводност [$\text{W}/(\text{mK})$]	0.13-0.58
Топлинно разширение [K^{-1}]	$27 \cdot 10^{-6}$

Глини

Глините са естествен минерал, в чийто състав влизат основно дребно смлени алуминиеви силикати. В сухо състояние са прахообразни и добиват лепкава консистенция при овлажняване. Притежават адсорбционни свойства поради разтворените в тях соли.

Адсорбати

Използваните като адсорбати газове в настоящия дисертационен труд са водород, етен, въглероден диоксид и азот с чистота от 99.999%. Тези газове нямат диполярен постоянен момент.

Табл.3(2.6) : Свойства на адсорбатите

Адсорбати	H_2	C_2H_4	CO_2	N_2
Критична точка T_c [$^{\circ}\text{C}$]	-239.91	9.4	31.06	-210.002
Критично налягане p_c [bar]	12.98	50.418	73.825	33.95
Тройна точка T_{Tr} [$^{\circ}\text{C}$]	-252.766	-169	-56.57	-210.002
p_{Tr} [bar]	0.072	0.117	5.185	0.1253
Плътност [g/mol]	2.016	28.05	44.01	28.0134
Поляризация α [10^{-24} cm^3]	0.8	2.6	2.91	1.7
Квадриполен момент Q [10^{-26} cm^2]	0.637	0	-4.3	-1.4

V. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

I. Охарактеризиране на адсорбентите

1. Създаване на таблетки от прахообразни адсорбенти

За таблетирание на образците е използван комплект за таблетирание (Фиг.3.1), с вътрешен диаметър 20мм, диаметър на основата 68.3мм, височина 104.1мм, и сила на натиск 25 тона.

Резултати и анализи

Таблетирани са активен въглен AC35, зеолит 13X и глини при различни налягания. При таблетирането на активен въглен AC35 са изпитани сериозни затруднения, поради ниската му плътност, високата порьозност и дисперсност. Това налага добавянето на определени количества памучни влакна, за да може да се получат компресираните таблетки.

При таблетирането на зеолит 13X не са срещнати трудности и са получени еднородни таблетки. В Табл.3.1 са показани условията на получаване на всички изработени таблетки. Наименованията на част от таблетираниите зеолити е свързано с вече съществуващи таблетки, изработени от лаборатория в Испания, Аликанте.

Табл.4(3.1) : Условия на получаване на таблетираниите образци

Материал	AC35	AC35	Зеолит 13X	Зеолит 13X	Зеолит 13X	Зеолит 13X	Зеолит 13X	Зеолит 13X	Зеолит 13X	Глини
Налягане [бар]	2400	2400	200	400	600	800	1000	1200	1700	2400
Наличие на примеси [g]	Памучни влакна 2:2	Памучни влакна 2:1.3	-	-	-	-	-	-	-	-
Наименование	-	-	BNPC TP05 H	CTL7 MHFH	HCV H	AC609 7H	CTF 5H	SHP32 5H	-	Сепиолит

На Фиг.5(3.3) са представени образците от активен въглен AC35, таблетирани при наличието на 2:2 g памучни влакна (ECH №2) и активен въглен AC35, таблетирани при наличието на 2:1.3 g памучни влакна (ECH №0).



Фиг.5(3.3) : Таблетирани образци от активен въглен AC35

Както посочихме, таблетирането на зеолит 13X не представлява трудност и могат да бъдат получени по-големи или по-малки таблетки. На Фиг.6(3.4) е представен зеолит 13X, получен с налягане на таблетирание $P=1700$ бара и зеолит 13X с налягане $P=800$ бара. Получените по-тънки цилиндри са по-удобни и практични за работа и могат по-лесно да бъдат поставяни и в по-малки апарати, тъй като по този начин те заемат по-малко място.



Фиг.6(3.4) : Таблетирани образци от зеолит 13X

При глините (Фиг.7(3.5)) – подразновидност Сепиолит наблюдаваме отлично таблетирание и леко овлажняване на образца. Това говори за лесно агрегиране на молекулите на образца и наличието на влага в него.



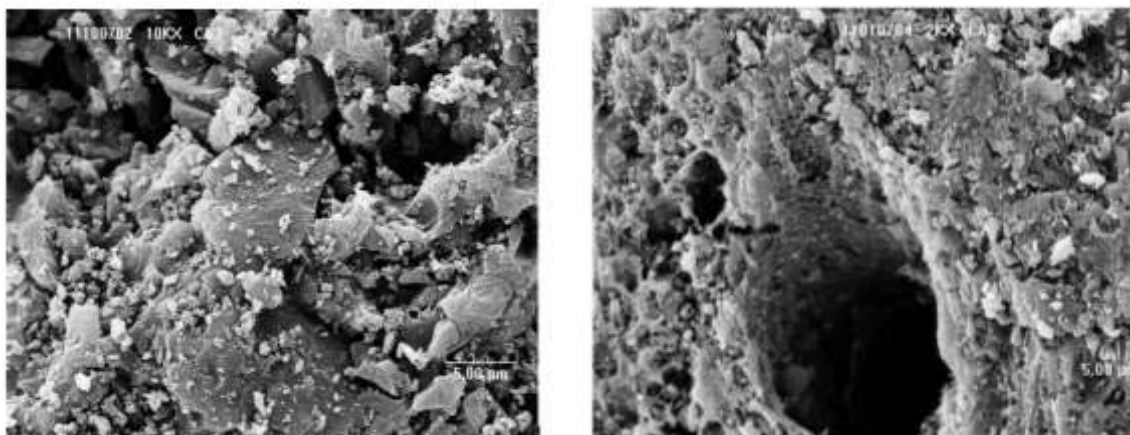
Фиг.7(3.5) : Таблетирани образец от глина-Сепиолит

2. Експериментално охарактеризиране на морфологията

Използваният апарат е конвенционален сканиращ електронен микроскоп (МЕВ)-**Leica Cambridge S 440** (Фиг.3.6).

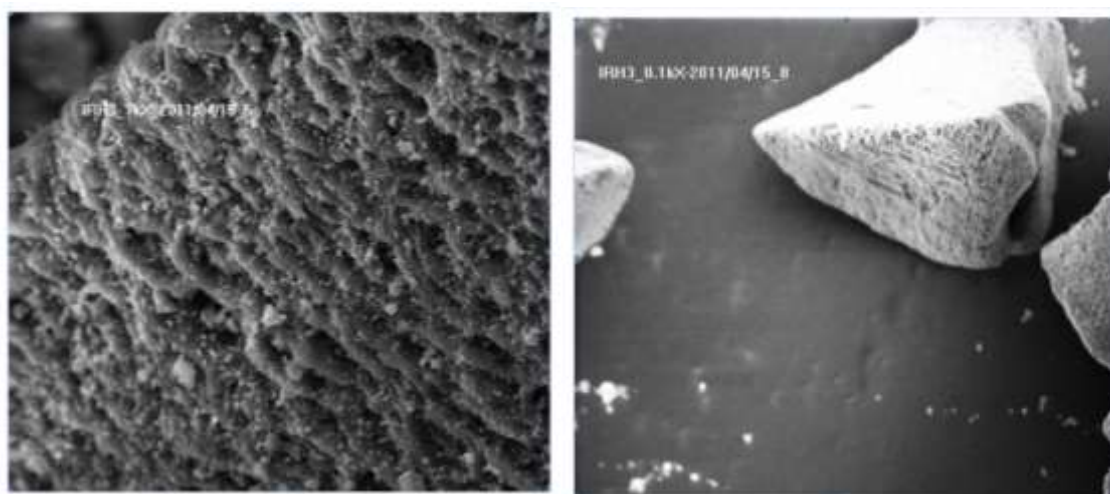
Резултати и анализи

Изображенията на вътрешната структура на активен въглен AC35 са представени на Фиг.8(3.7). Използвани са мащаби 10000х и 2000х. От фигурите е видно, че материала притежава микропореста структура.



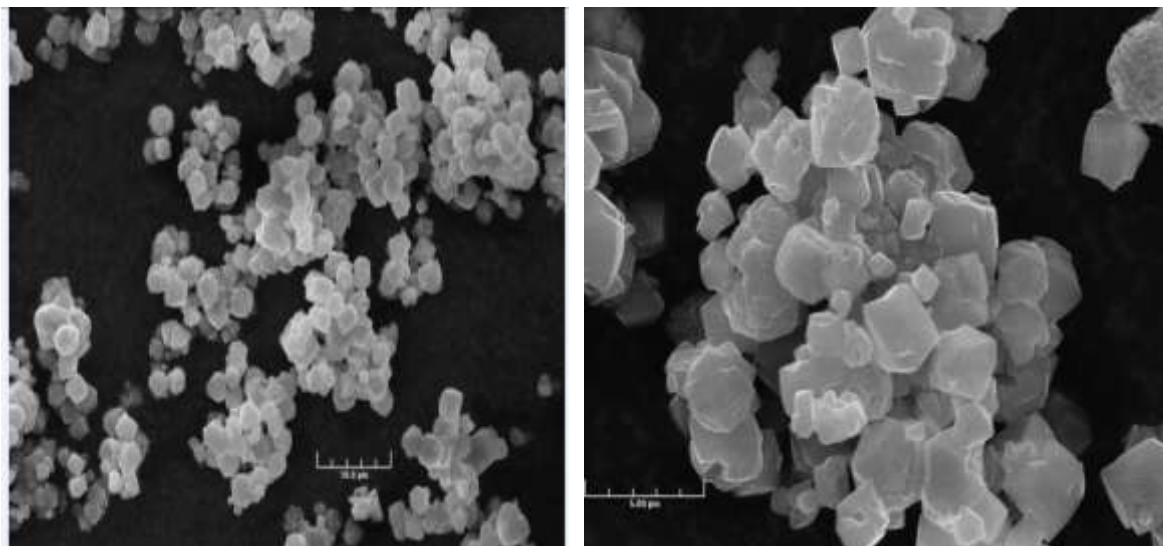
Фиг.8(3.7) : Микропореста структура на активен въглен AC35

При активният въглен IRH3 Фиг.9(3.8) при по-голямо увеличение се виждат ясно микропорите на адсорбента. Частиците адсорбент са под формата на еднородни кристали с приблизителен размер 0,1µm. При този образец се виждат фибрите на материала, които са отворени на повърхността.



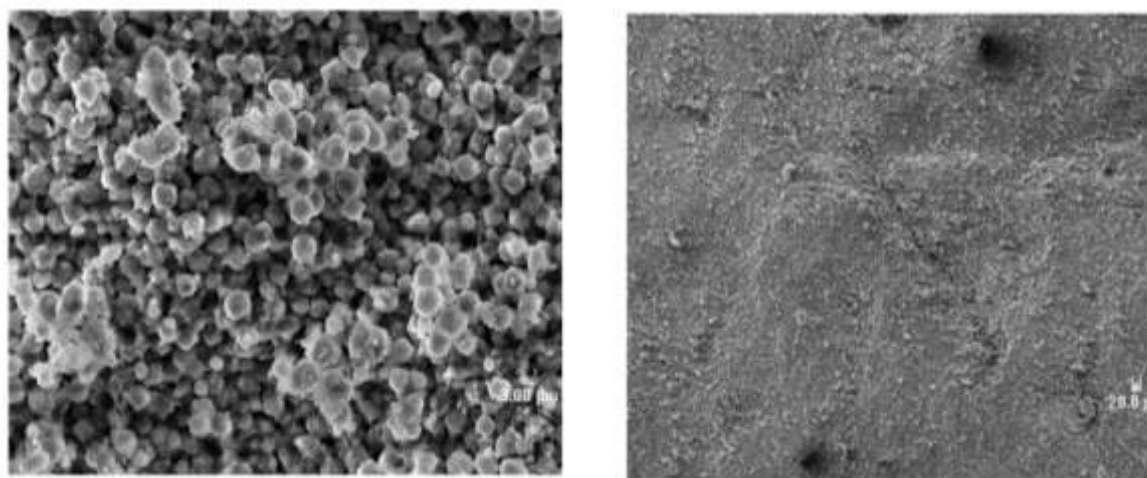
Фиг.9(3.8) : Структура на активен въглен IRH3

На първата снимка на Фиг.10(3.9) се вижда структурата на зеолит 13X прах при 5кх. Кристалите на този зеолит са събрани в компактни групирания. При 30кх, втората снимка, се различава кубична морфология с разлика в големината на кристалите от 1.3 до 3µm.



Фиг.10(3.9) : Структура на зеолит 13X прах

Както вече посочихме зеолит 13X е таблетирани и при много високи налягания $P=1700$ бара (Фиг.11(3.11)). Снимката представя отлично групиране на кристалите, сравнително малко намаляване на размерите на частиците, както и достигане до почти еднаква големина на частиците около $1\ \mu\text{m}$. Ясно се вижда октаедричната морфология на частиците. Налице е запушване и деформация на част от порите поради много високите налягания, приложени при процеса на таблетирание.



Фиг.11(3.11) : Структура на зеолит 13X таблетирани при $P=1700$ бара

3. Определяне на електрично съпротивление

Направено е измерване на съпротивлението по метода в 4 точки. Използвания апарат е марка **Jandel** (Фиг.3.14).

Резултати и анализи

Резултатите от измерванията на съпротивлението по метода 4 точки на образец Зеолит 13X таблетирани при $P=1700$ бара са дадени в Табл.5(3.3). Осъществени са измервания с ток от по-високи стойности към по-ниски до установяване на крайното съпротивление.

Табл.5(3.3) : Измервания на електрично съпротивление на зеолит 13X
таблетиран при P=1700бара

Ток, μA	Съпротивление, mV
0.01	1
0.02	1.4
0.03	0.7
1.00	144.7
Крайно съпротивление между 1-17M $\Omega\cdot\text{cm}$	

От резултатите се вижда, че зеолит 13X е изолатор.

За активният въглен AC35 (Табл.6(3.4)) е установено, че той е отличен проводник.

Табл.6(3.4) : Измервания на електрично съпротивление на активен въглен AC35

Ток, μA	Съпротивление, mV
1.00	3000
Крайно съпротивление между 30-40 $\Omega\cdot\text{cm}$	

4. Рентгено-структурен анализ

Използван е дифрактометър **INEL XRG 300** (Фиг.3.17).

По метода на рентгеноструктурния анализ са изследвани 6 вида зеолити, всичките производни на зеолит 13X, но таблетирани при различни налягания (Табл.7(3.5)).

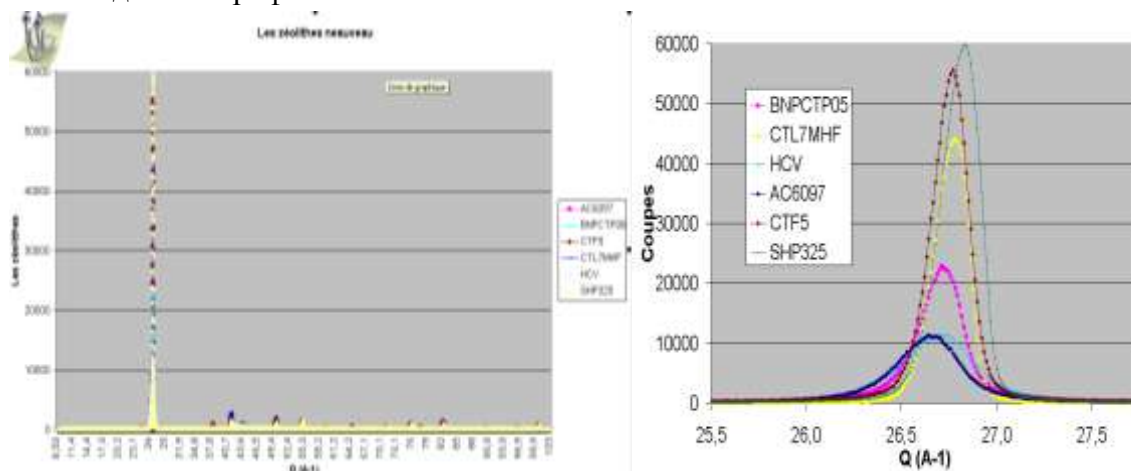
Табл.7(3.5) : Представяне на образците от зеолит 13X таблетирани при различни налягания

№	P таблетирание	Име на Зеолита
1	200	BNPCTP05H
2	400	CTL7MHFH
3	600	HCVH
4	800	AC6097H
5	1000	CTF5H
6	1200	SHP325H

Направени са общи дифрактограми за различните подвидове зеолити 13X, като са изследвани преди и след използването им като адсорбенти в среда на водород.

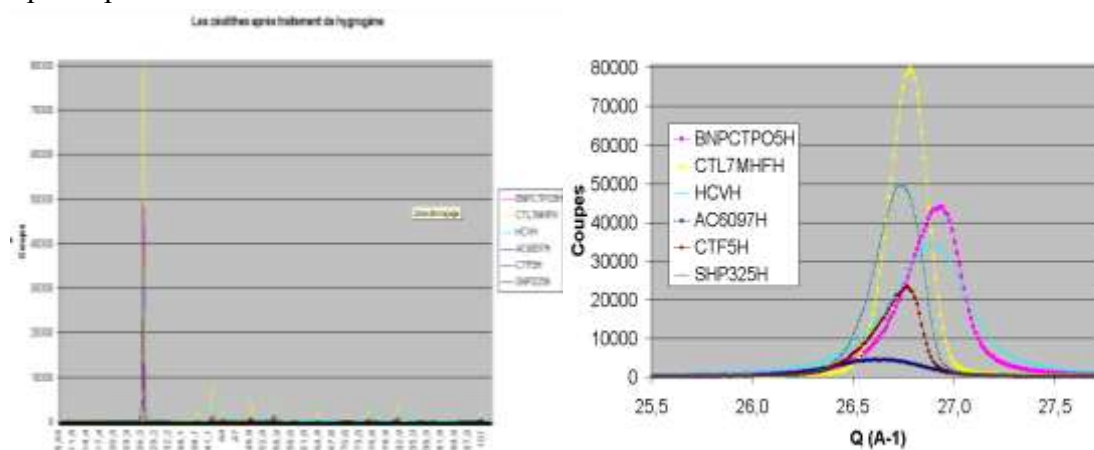
Отлично се вижда (Фиг.12(3.18)) почти съвпадащият пик между 26.4 и 27.1 Q(A-1) при всички подвидове Зеолити 13X преди адсорбцията на водород. Това говори, че разликата при таблетиранието от 200 бара налягане не променя силно дифракционните плоскости, а ги прави по-стабилни и по-удобни за този вид измервания. Съвсем ясно е изразен пикът на подвида Зеолит 13X - SHP325H, таблетирани при най-високо налягане (P=1200бара), като най-голям е профилът 6000. Той е следван от таблетирания при P=1000 бара - CTF5H, при профил около 5500. При профил 4200 е мястото на Зеолит 13X - CTL7MHFH (P=400бара), което говори, че височините на профила не са

подредени спрямо налягането упражнено при процеса на таблетирание. Следван е от Зеолит 13X - BNPCTP05H при профил 2000, а Зеолити 13X HCVH и AC6097H са в почти еднакъв профил от 1000.



Фиг.12(3.18) : Охарактеризиране, получено преди адсорбция на водород

Охарактеризирането, проведено след адсорбцията на водород показва (Фиг.13(3.19)) промяната на местоположението на пика между 26.3 и 27.5 Q(Å-1). Височината на профила 8000 е най-голяма за подвид Зеолит 13X - CTL7MHFH, при което наблюдаваме нарастване с 3000 височина на профил в сравнение с изследванията, проведени в условия на чисти материали. Това говори, че този тип таблетирание при P=400бара е най-удачно. Следван е от подвидове Зеолит 13X - SHP325H, BNPCTP05H, HCVH, CTF5H, които проявяват сравнително еднаква височина на профила от 2000 до 5000. Най-нисък профил показва AC6097H – 500, което може да се приеме за пренебрежимо малко.



Фиг.13(3.19) : Охарактеризиране, получено след адсорбция на водород

5. Експериментално определяне на специфична повърхност

Измерванията са извършени с апарат (Фиг.3.20) COLTER™ SA 3100™, който използва обемен метод за определяне изотермата на адсорбция на азот и изчисляване на специфична повърхност, както и обем на порите на материала.

Резултати и анализи

Чрез метода за измерване на специфичната повърхност са изследвани 8 образци (Табл.8(3.6)). На голяма част от тях са извършени и последващи измервания за наблюдение на възпроизводимостта. Според литературните данни, специфичната повърхност на зеолитите е между 350 и 1100 m²/g. Получените от нас стойности се намират в тези граници. Дори и таблетираният зеолит, различно от очакванията, не показват по-високи стойности за специфична повърхност, поради деформация на порите на адсорбентите.

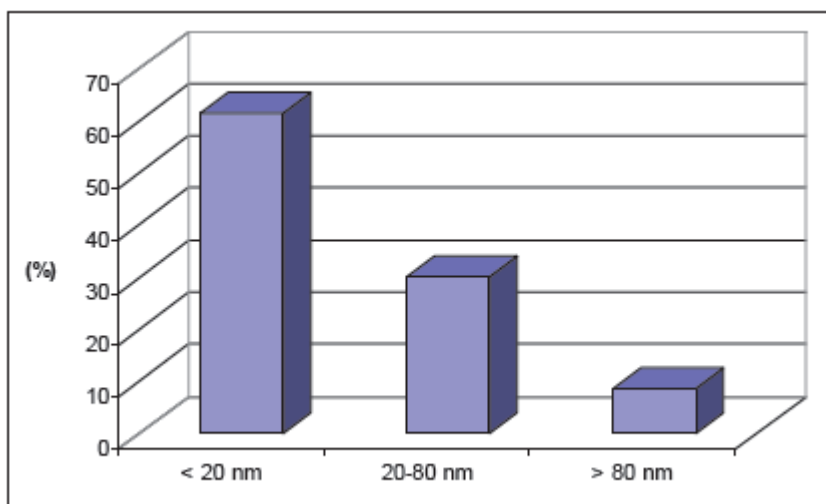
Табл.8(3.6) : Измервания на специфична повърхност върху различни адсорбенти при 77K

Образец	Зеолит 13X	Зеолит 13X P _{комп} =800 bar	Зеолит 13X P _{комп} =170 0bar	AC35 (прах)	AC35 (зърна)	AC35 P _{комп} =2400 bar	IRH3	Глини (прах)
Спец.Повърхност [m ² /g]	550.73 444.09	1067.02 387.23 291.37	325.60 329.00	900.82 840.13	1074.07	244.26	1870 2400	337.51 246.31
Обем на Порите [cm ³ /g]	0.30	0.15	0.18	0.40	0.48	0.12	1.44	0.17
Пълна Повърхност [m ²]	26.30 14.08	11.00 12.08 14.77	10.35 15.36	9.52 17.37	14.2	6.69	15.5	11.4 10.3

Активните въглени имат изключително високи стойности за специфична повърхност IRH3=2400 m²/g, което говори за отличните способности на този материал като адсорбент. Според Mouard е открит прост активен въглен с най-голяма специфична повърхност 2500 m²/g. Стойностите на специфичната повърхност на използваните от нас образци се доближават до тези стойности. За съжаление, таблетираният активен въглен с наличие на 50% памучни влакна в него не показва високи стойности на специфична повърхност 244.26 m²/g, което говори за не толкова добрата комбинация активен въглен и памучни влакна при таблетирание на адсорбента.

Глините са изпитвани с цел да може да се направи сравнение между тях и останалите материали. Те показват ниска специфична повърхност 246.31 m²/g.

Разпределението на размера на порите е показано на Фиг.14(3.21). Повече от 64% от порите имат размер по-малък от 20 nm, което представлява микропори и мезопори, а само 6% имат диаметър по-голям от 80 nm - макропори.



Фиг.14(3.21) : Разпределение на размера на порите в случай на активен въглен AC35 и IRH3

Това показва, че работните образци притежават микропореста структура.

Измерванията за разпределението размера на порите върху активен въглен AC35 и IRH3 потвърждават, че те са приложими за процесите на адсорбция на суперкритични газове. Притежават голяма специфична повърхност и съществена част от порите имат размер по-малък от 20 nm. Това потвърждава факта, че активните въглени са подходящи за използване в процесите на адсорбция на газове.

6. Определяне на плътността на адсорбентите

Стойността на плътността на порьозните материали е особено важна за изясняване на тяхната структура и техните адсорбционни свойства. За да се определи масата на скелета на адсорбента е използван метод с хелий. Работната инсталация за изследване на плътността на материалите е представена на Фиг.3.22.

Резултати и анализи

Приблизителната точност на стойностите на плътността (Табл.9(3.7)), които са измерени, е около 0.5%. Получената стойност за зеолит 13X е 2.22 g/cm³, а за активните въглени резултатите съвпадат с тези, публикувани в литературата.

Табл.9(3.7) : Получени плътности за използваните адсорбенти

Адсорбент	IRH3	AC35	Зеолит 13X
ρ [g/cm ³]	1.89	1.93	2.22

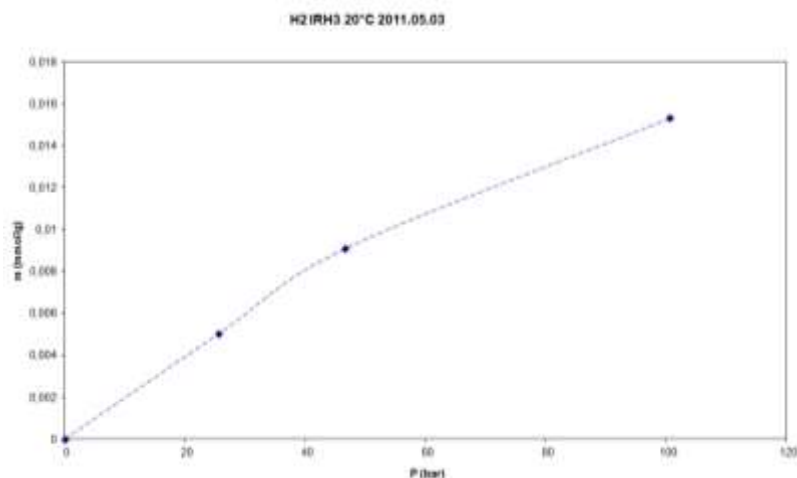
II. Експериментално изследване на адсорбцията на H_2 , C_2H_4 , CO_2 , N_2

1. Адсорбция на H_2

Най-напред са представени резултатите за адсорбция на водород върху активен въглен IRH3. Адсорбента е във вид на гранули. Всички експерименти са проведени при температура 20°C, използвайки обемен метод за измерване. При тези условия,

водородът е в суперкритично състояние, т.е. налице е суперкритична адсорбция на газ върху твърдо тяло.

На Фиг.15(3.24) е представено изменението на адсорбираното количество на H_2 като функция на налягането при ниски налягания до 100 бара.

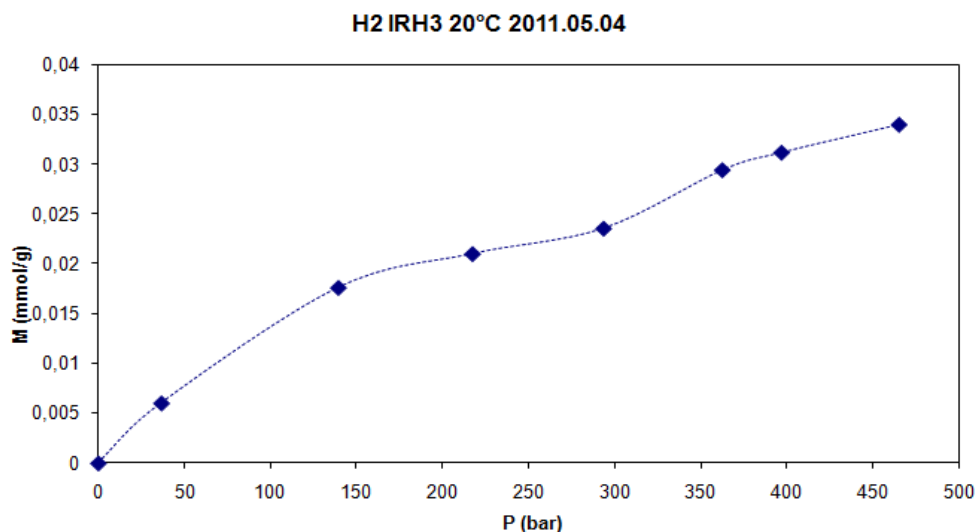


Фиг.15(3.24) : Адсорбирано количество като функция на налягането на H_2 при ниски налягания

От получения резултат, се вижда че при тези условия кривата расте монотонно и е далеч от достигането на максимум.

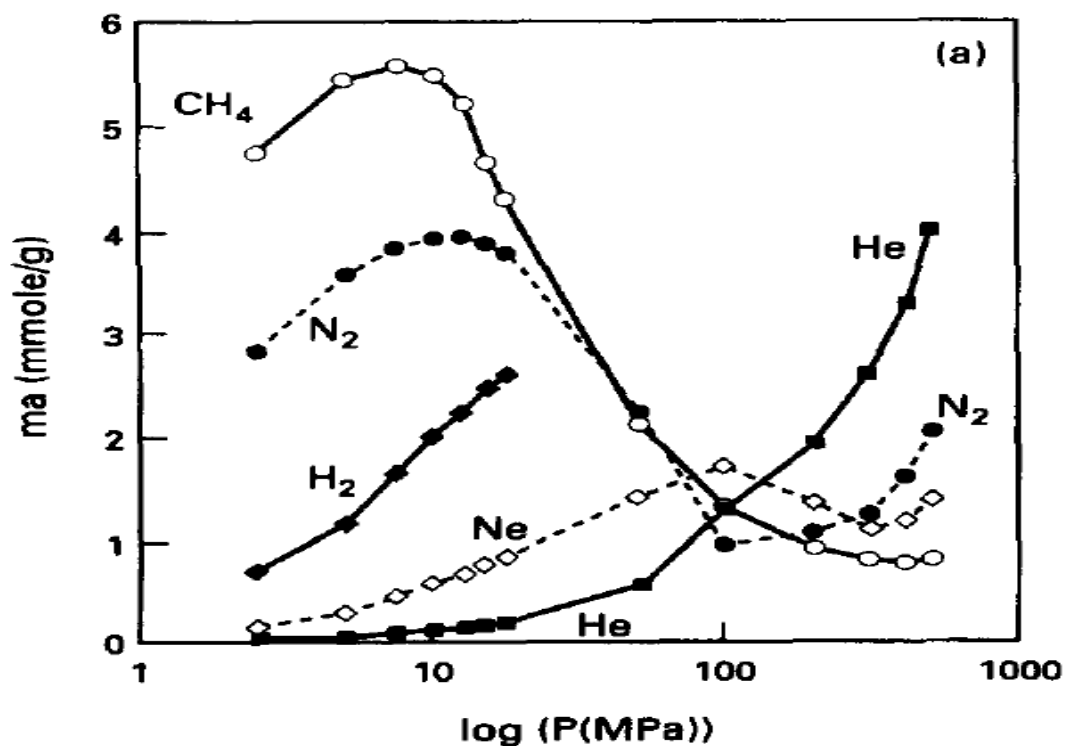
За този диапазон от работни налягания степента на запълване на решетката в газовата фаза за водорода е много малка и това съответства на първата област от изотермата Фиг.15(3.24), т.е. преди появата на максимум в действителното адсорбирано количество. Кривите са близко до характеристиките на I^{VI} тип изотерми според класификацията IUPAC. В този случай разликата между действително и абсолютно адсорбирано количество е минимална и може да се пренебрегне.

На Фиг.16(3.25) също отсъства ясно изразен максимум на адсорбционната кривата, подобен на този описан в литературата при ниски налягания на Фиг.17(3.26). Очевидно това се дължи на факта, че при условията на проведените експерименти водородът все още е твърде далеч от критичната си точка. При по-високите налягания на провеждане на експеримента съществува разлика между действителното и адсорбираното адсорбирано количество.



Фиг.16(3.25) : Адсорбирано количество като функция на налягането на H_2 при високи налягания

За сравнение на получените резултати с тези, известни от литературата, на Фиг.3.26 е представена графика на адсорбционни изотерми за различни газове при налягания до 40 бара и стайна температура.

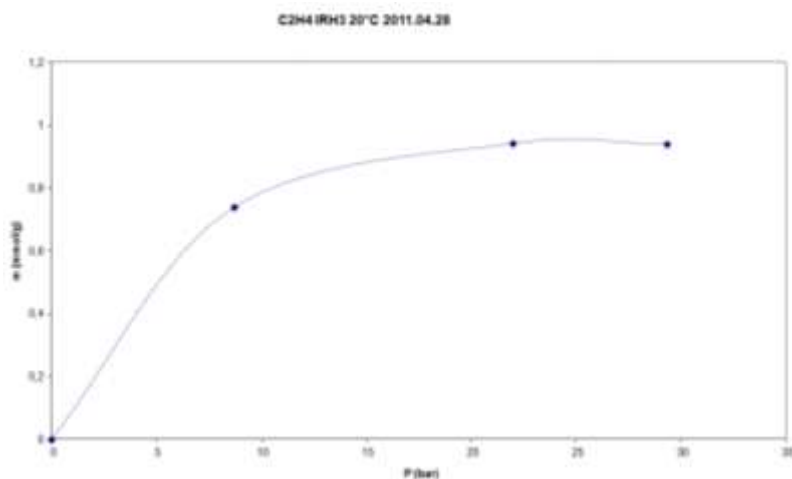


Фиг.17(3.26) : Адсорбционни изотерми за различни газове, описани от Malbrunot [8], Vermesse [14], Vidal [17] и Darkrim [15].

1. Адсорбция на C_2H_4

На Фиг.18-20(3.27-3.29) са представени графично експерименталните резултати за адсорбция на етен върху активен въглен IRN3. Използваният активен въглен IRN3 е под формата на гранули. Измерванията по адсорбция на етен са извършени по обемен метод при температура 20° .

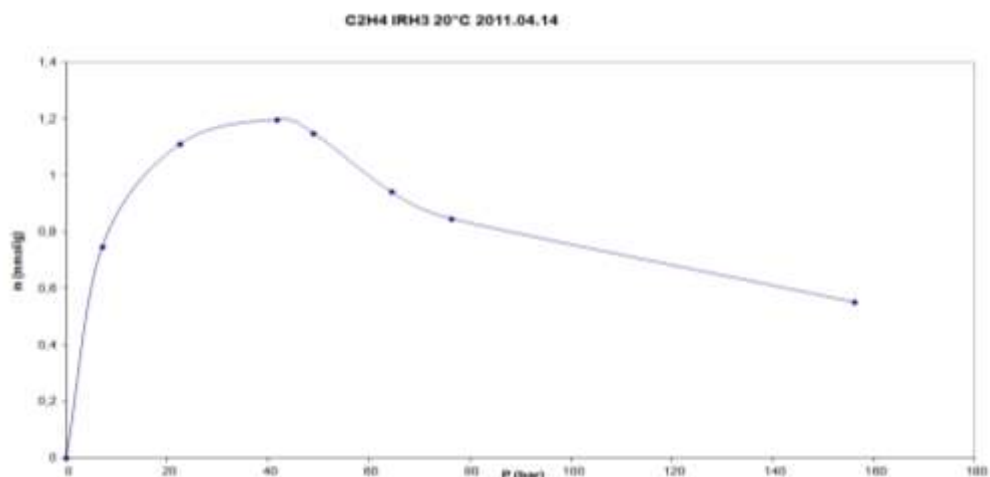
На Фиг.18(3.27) е представено адсорбираното количество C_2H_4 при ниски налягания. Кривата представлява началото на рязко изпъкнала изотерма характерна за адсорбенти, съдържащи транспортни макропори.



Фиг.18(3.27) : Адсорбционна изотерма на C_2H_4 при ниски налягания

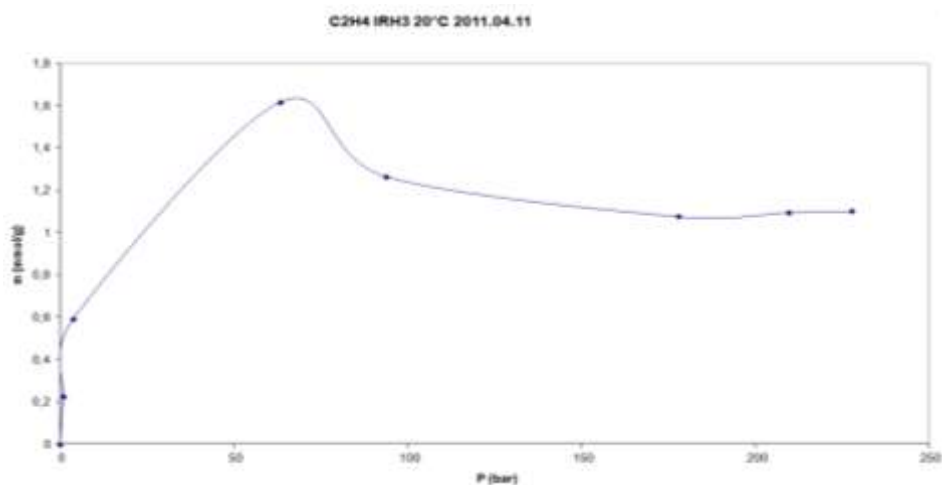
На Фиг.19(3.28) се вижда максимум при 1.2 mmol/g , който се обяснява с факта, че има запълване на микропорите с адсорбат, породено от капилярна кондензация, която се извършва преди относителното налягане да се доближи до единица. Последван е от силно намаляване на адсорбираното количество като последната експериментална точка е далече от инфлексната точка. Следователно влиянието на тази точка върху вида на кривата след максимума е много слабо.

Това би могло да се обясни, ако се приеме хипотезата, че плътността на адсорбираната фаза ρ_{Ads} става почти равна на плътността bulk ρ_B при високи налягания. Действителното адсорбирано количество може дори да стане отрицателно, ако плътността на адсорбираната фаза ρ_{Ads} е по-голяма от плътността на газовата фаза ρ_G . Това се получава в порите при много високо налягане, поради ефект на несвършено подреждане близо до повърхността, във вътрешността на порите.



Фиг.19(3.28) : Адсорбционна изотерма на C_2H_4 при ниски налягания

На Фиг.20(3.29) се вижда характерен максимум при 50 бара, след което адсорбираното количество намалява стремящо се към достигане на плато при по-високи налягания. Това може да се обясни с факта, че до 50.41 бара C_2H_4 е парообразен, а над това налягане става суперкритичен. При C_2H_4 би било интересно да се проведат изследвания при по-високи налягания от 250 бара, за да се проследи достигането на равновесие.



Фиг.20(3.29) : Адсорбционна изотерма на C_2H_4 при високи налягания

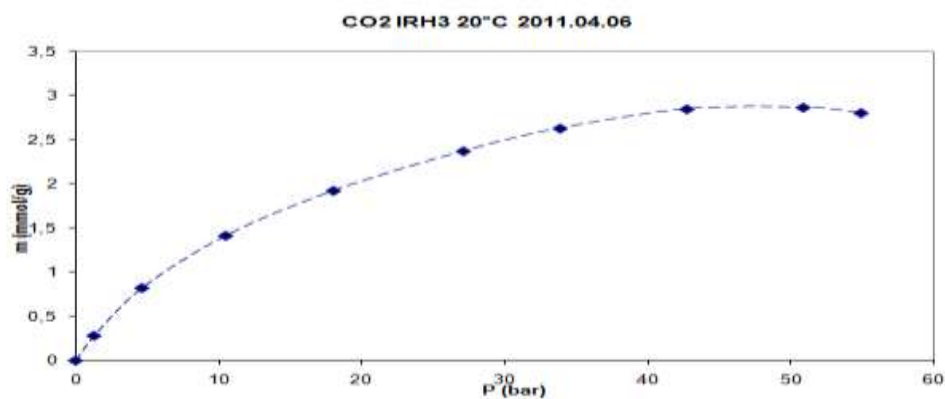
Наблюдаваното нарастване на адсорбираното количество над налягане 180 бара може да се приеме за нереално (Фиг.20(3.29)), т.к. се предвижда само намаляване на действителното адсорбирано количество след максимумът в адсорбционните изотерми.

2. Адсорбция на CO_2

На Фиг.21(3.30) са представени експерименталните резултати за адсорбция на въглероден диоксид върху активен въглен IRH3 в диапазон от налягане от нула до 55 бара при 20°C.

Вижда се добре очертана изпъкнала изотерма, близка до тип 1 според класификацията на IUPAC, с тенденция за образуване на плато, описана при същите

условия от Yakovlev. Типът крива говори, че взаимодействието на молекулите на адсорбата с активните центрове на адсорбента е по-голямо от междумолекулното взаимодействие на молекулите на адсорбата. Ясно изразен максимум обаче не се достига, тъй като до 73.7 бара е парообразен и след тези налягания се втечнява. Това е причината да не са проведени изследвания при по-високи налягания при 20°C. Всичко това говори, че CO₂ не е подходящ като адсорбат за съхранение на газове.

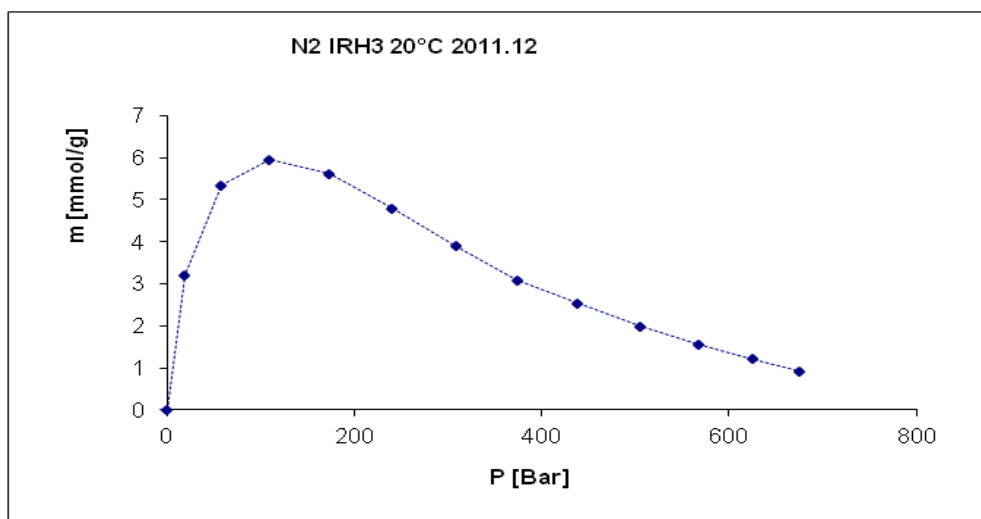


Фиг.21(3.30) : Адсорбционна изотерма на CO₂ при ниски налягания

3. Адсорбция на N₂

При адсорбцията на N₂ като адсорбент е използван активен въглен IRH3 под формата на гранули. Експериментът е проведен при температура 20°C и диапазон от налягания от нула до 700 бара.

Суперкритичното налягане на N₂ е 33.5 бара, макар че критичната му температура е -220 °C. Независимо от това, както се вижда от Фиг.22(3.31) при азота се наблюдава характерен максимум при 127 бара. Вероятно в този случай цялата повърхност на адсорбента се запълва с монослой и се достига насищане. Виждаме, че при по-високи налягания няма внезапна промяна на хода на кривата. За адсорбция на N₂ получената крива се припокрива в началната си част с тази, получена при идентични условия на провеждане на експеримента, но единствено при ниски налягания (40 бара) представена от Yakovlev.

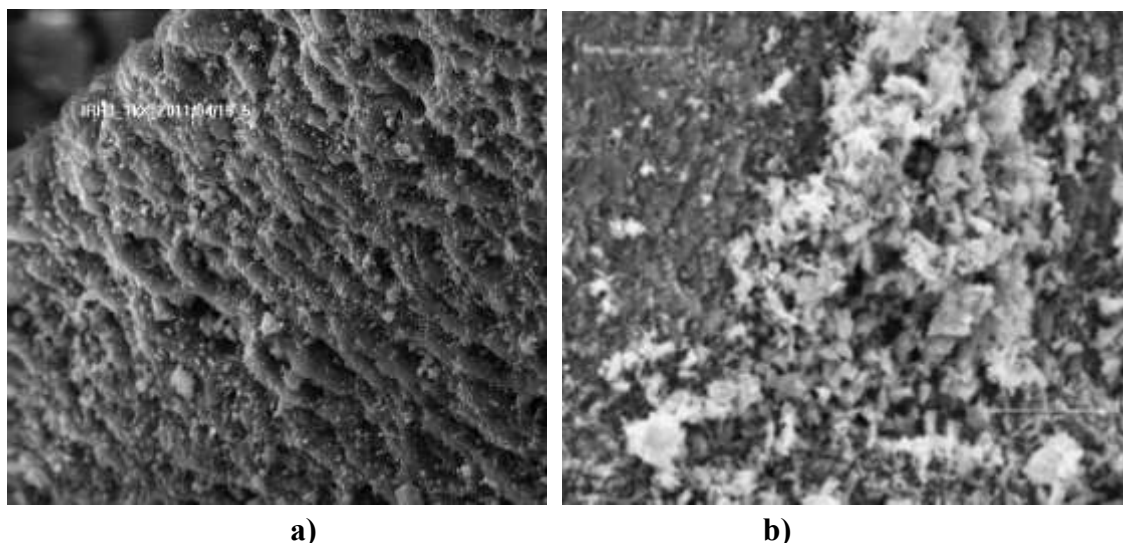


Фиг.22(3.31) : Адсорбционна изотерма на N₂ при високи налягания

4. Влияние на адсорбцията върху структурата на адсорбента

Интерес представлява доколко процесът на адсорбция влияе върху структурата на активните въглини. При адсорбция, проведена при относително ниски налягания, такава промяна не се наблюдава. Не така стоят нещата при средните и високи налягания. При тези условия процесът на адсорбция-десорбция след няколко последователни цикъла би могъл да доведе до промяна на структурата на твърдия адсорбент. Това се потвърждава от Фиг.23(3.32), на която е проследена промяната в структурата на активен въглен IRH3 преди и след процеса на адсорбция. Експериментите са проведени при адсорбция на азот и налягания до 700 бара при стайна температура.

Преди адсорбцията (Фиг.23(3.32 а)) се различават ясно микропорите на адсорбента. След процеса на адсорбция (Фиг.23(3.32 б)) се наблюдава по-ронлива структура. Това се обяснява с факта, че молекулите на газа са проникнали дълбоко в супермикропорите на газа вследствие на приложеното високо налягане.

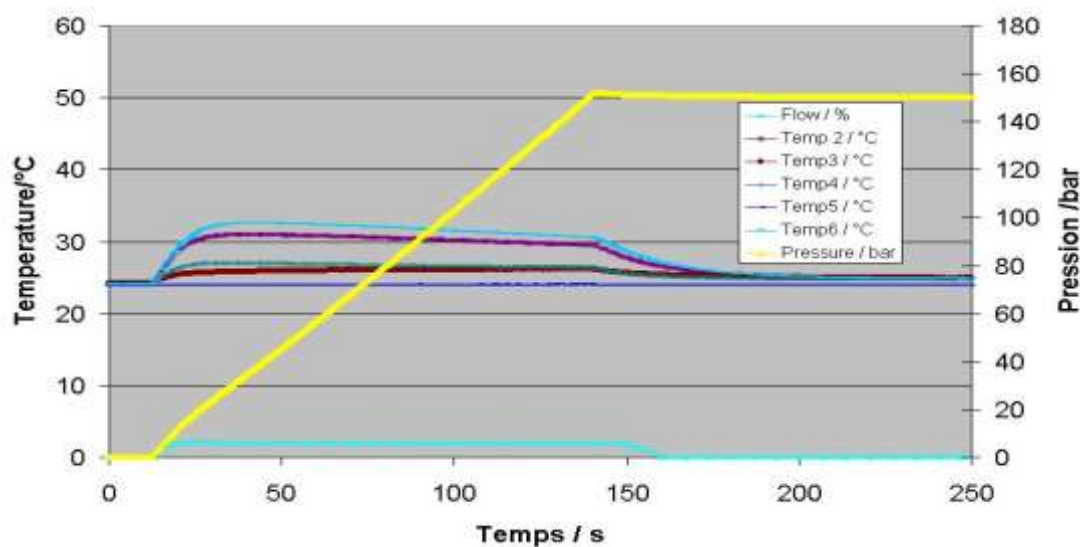


Фиг.23(3.32) : Структура на активен въглен IRH3 преди и след адсорбция

III. Експериментално изследване на адсорбцията на H_2 в микро-резервоар

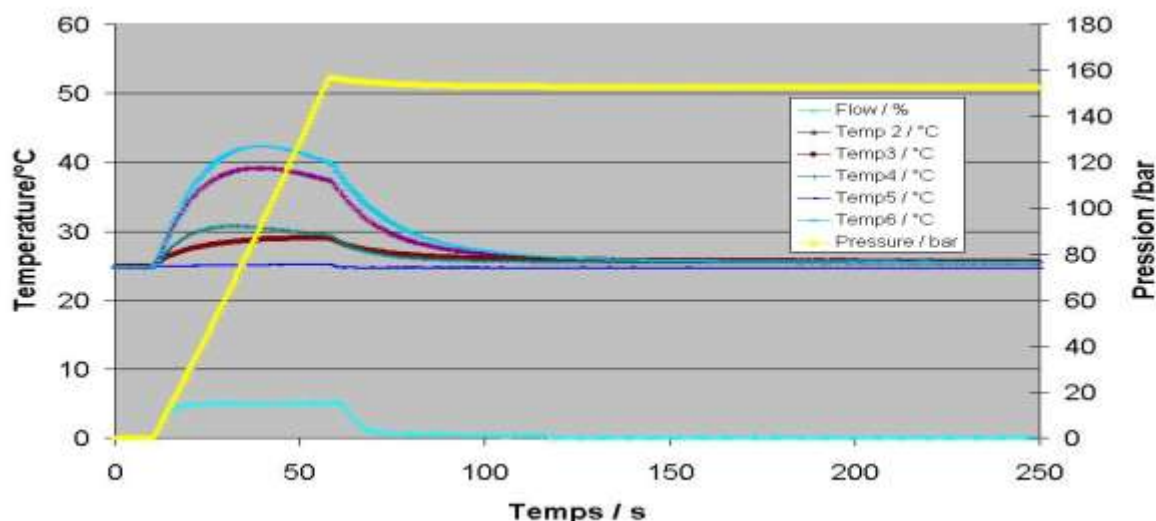
1. Изследване на адсорбцията на H_2 при наличие на адсорбент

На Фиг.24(3.33), Фиг.25(3.34), Фиг.26(3.35) са представени съответно резултатите от експериментите при дебити на запълване на резервоара от 2, 5 и 10 l/min при наличие на адсорбент активен въглен AC35, проведени при налягане $P=150$ бара. Проследено е изменението във времето на налягането и на температурата, измерени с помощта на петте термодвойки.



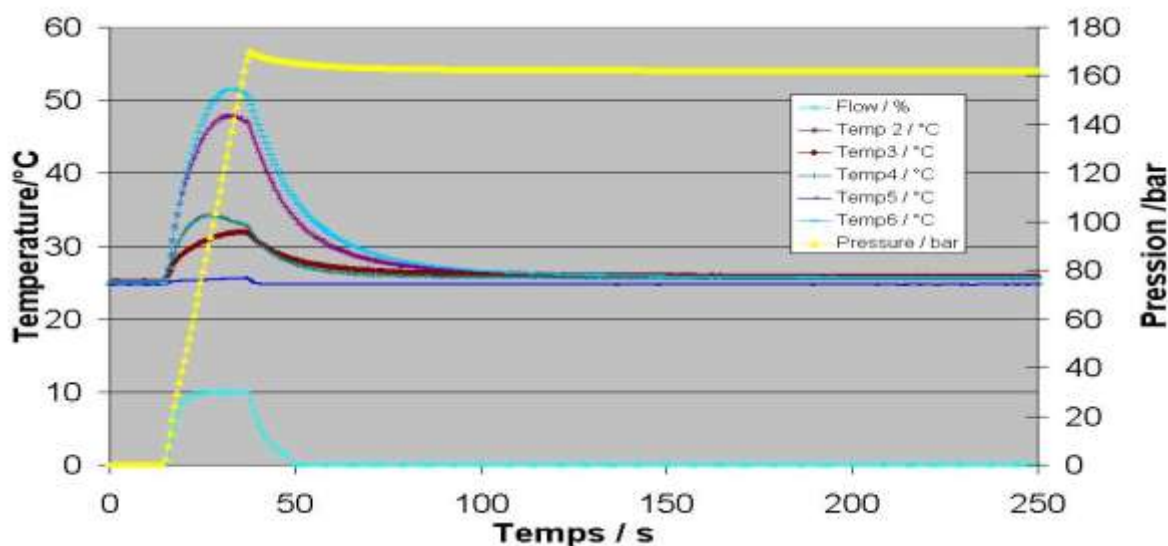
Фиг.24(3.33) : Опитни резултати, получени при дебит 2 l/min, налягане 150 бара, адсорбент AC35

От Фиг.3.33 се вижда, че при дебит 2 l/min максималната температура е отчетена от термодвойка $T_6=34^{\circ}\text{C}$, монтирана отляво в центъра на микро-резервоара. Максималната температурата, измерена в дъното на резервоара, е $T_2=32^{\circ}\text{C}$, докато тези измерени по оста и при стената в централното сечение $T_4=26.5^{\circ}\text{C}$ и $T_3=26^{\circ}\text{C}$ са почти еднакви. Отчетената температура на вход на резервоара $T_5=25^{\circ}$ остава постоянна. Това се дължи от една страна на факта, че най-висока изостерична топлина е отделена в основата на резервоара и централното му сечение, но също така и на обмен на топлина с околната среда, който неизбежно предизвиква градиент на температурата в радиална посока.



Фиг.25(3.34) : Опитни резултати, получени при дебит 5 l/min, налягане 150 бара, адсорбент AC35

При експериментите, проведени при средни дебита на пропускания водород $Q=5$ l/min (Фиг.3.34), се отчитат по-високи максимални и средни температури при процеса на адсорбция в сравнение с по-ниския дебит $Q=2$ l/min. Максимална температура в центъра на резервоара е $T_6=42^\circ\text{C}$, което е с около 20% повече, следвана от температурата, измерена в дъното на резервоара е $T_2=39^\circ$. При този експеримент $T_4=31^\circ\text{C}$ и $T_3=28^\circ\text{C}$ са също по-ниски, но сравнително близки. На вход на резервоара измерената температура слабо се повишава във времето, спрямо началната температура, като максималната ѝ стойност достига $T_5=25.5^\circ\text{C}$.



Фиг.26(3.35) : Опитни резултати, получени при дебит 10 l/min, налягане 150 бара, адсорбент AC35

Вижда се, че при най-високия изследван дебит на запълване на микро-резервоара ($Q=10$ l/min) отделените екзотермични топлини (Фиг.3.35) са далеч по-високи от тези при по-ниските дебита $Q=2$ l/min, и $Q=5$ l/min. В центъра на резервоара отчитаме значително по-висока максимална температура $T_6=52^\circ\text{C}$, следвана от

$T_2=48^{\circ}\text{C}$ (в дъното на резервоара). Ръстът спрямо предишния изследван дебит $Q=5$ l/min отново е от 20%. При този експеримент се наблюдава и голяма разлика между $T_4=34^{\circ}\text{C}$ и $T_3=32^{\circ}\text{C}$, която не е така отчетлива при останалите експерименти. Повишаването на максималната температура на вход в резервоара $T_5=26^{\circ}\text{C}$ също е по-голямо спрямо останалите дебита.

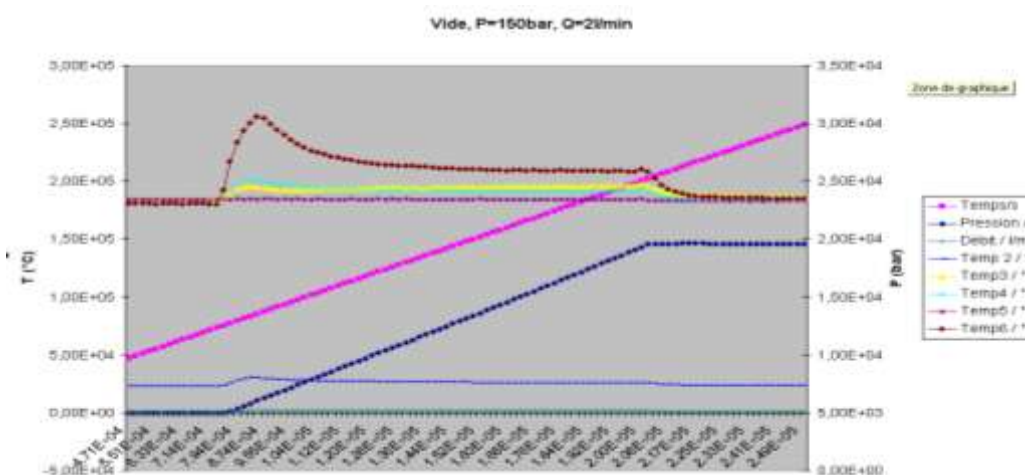
Резултатите показват, че с нарастване на дебита на газа в микро-резервоара нарастват и отделените топлини, което говори за по-интензивен процес на адсорбция на водорода.

2. Изследване на адсорбцията на H_2 в отсъствие на адсорбент

На Фиг.27(3.36), Фиг.28(3.37), Фиг.29(3.38) са представени съответно резултатите от експериментите при дебита на запълване на микро-резервоара от 2, 5 и 10 l/min в отсъствие на адсорбент, проведени при налягане $P=150$ бара.

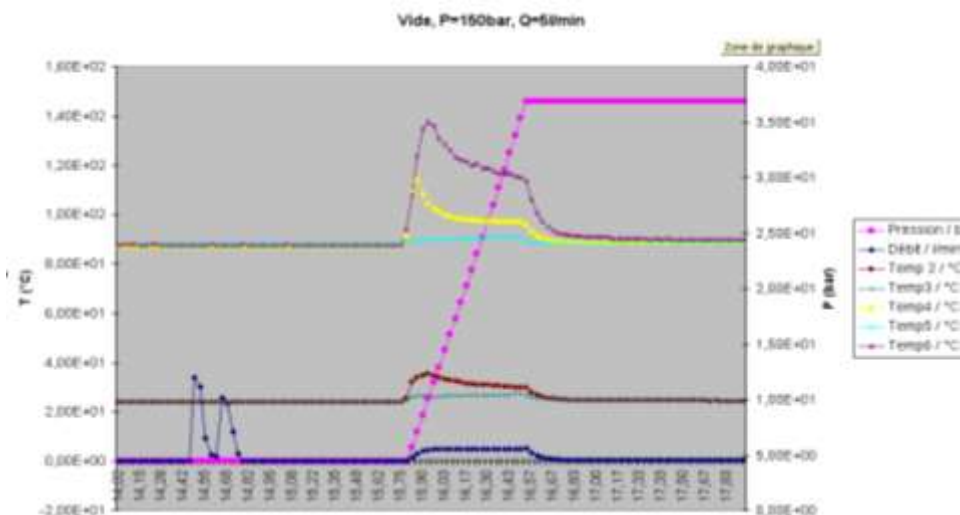
За да се отчете дялът на топлината, отделена от компримирането на газа, са проведени експерименти за адсорбция на празен микро-резервоар с водород при различни дебита 2,5 и 10 l/min.

Отчетената максимална температура е в центъра на микро-резервоара (Фиг.3.36) при дебит $Q=2$ l/min, $T_6=32^{\circ}\text{C}$. Термодвойката в дъното на резервоара и двете термодвойки в централното сечение на резервоара до стената отчитат близки стойности $T_2=25^{\circ}\text{C}$, $T_4=24^{\circ}\text{C}$ и $T_3=23.5^{\circ}\text{C}$.



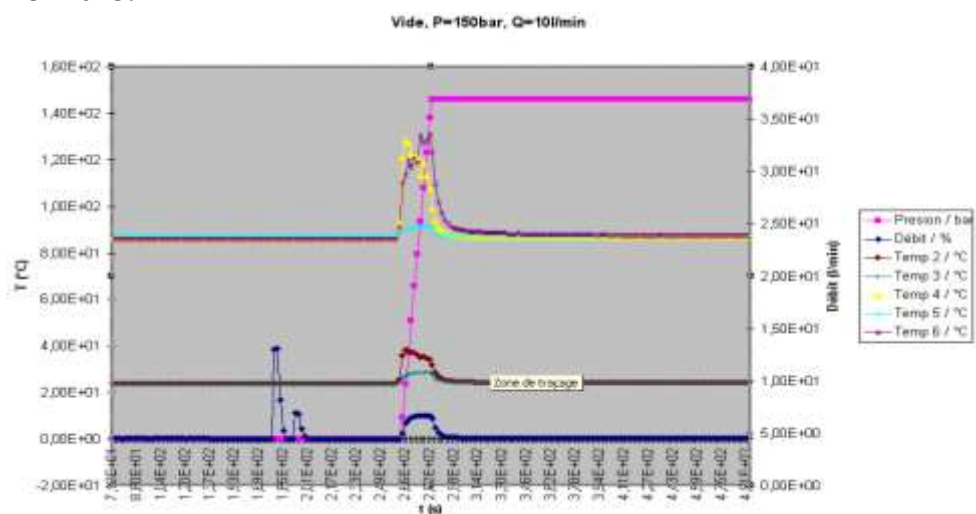
Фиг.27(3.36) : Опитни резултати, получени при дебит 2 l/min, налягане 150бара, без адсорбент

При $Q=5$ l/min (Фиг.3.37), е отчетена максимална температура в центъра на резервоара $T_6=35^{\circ}\text{C}$. Температурите в дъното и централното сечение до стената са съответно $T_2=28^{\circ}\text{C}$ и $T_3=25.5^{\circ}\text{C}$.



Фиг.28(3.37) : Опитни резултати, получени при дебит 5 l/min, налягане 150 бара, без адсорбент

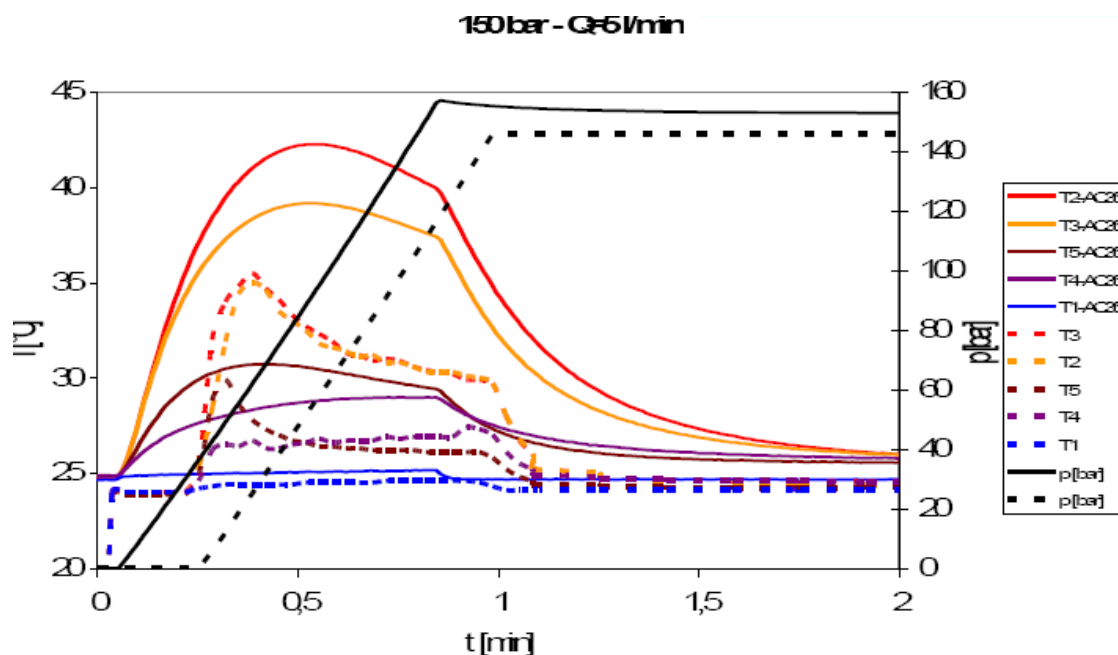
От фиг.3.38 се вижда, че при дебит $Q=10$ l/min няма съществена разлика с отчетената максимална температура от тази при дебит $Q=5$ l/min. В центъра на резервоара $T_6=35^\circ\text{C}$. Температура в дъното на резервоара е доста висока $T_2=34.5^\circ\text{C}$, а тази по оста е $T_3=26^\circ\text{C}$.



Фиг.29(3.38) : Опитни резултати, получени при дебит 10 l/min, налягане 150 бара, без адсорбент

От опитните резултати можем да направим извода, че когато в микро-резервоара няма адсорбент отделените топлини нарастват с нарастването на дебита, но достигат до точка на насищане и не могат да се увеличат повече.

На Фиг.30(3.39) са съпоставени обобщените резултати при постоянно налягане $P=150$ бара и дебит $Q=5$ l/min при наличие и отсъствие на адсорбент.



Фиг.30(3.39) : Обобщени температурни профили при дебит 5 l/min, налягане 150 бара, с и без адсорбент

Вижда се, че отделените температури при наличие на адсорбент са по-високи от тези при отсъствие на такъв. Това говори, че независимо от топлинните ефекти от компримирането на газа, основен дял за повишаване на температурата имат топлинните ефекти на процеса адсорбция.

VI. ИЗВОДИ

Основните изводи от проведените експериментални изследвания могат да бъдат обобщени в няколко направления:

Охарактеризиране на микропорестите адсорбенти

- Изследвана е възможността за таблетирание на активен въглен AC35, зеолит 13X и глина. Резултатите показват, че при два от случаите (зеолит 13X и глина) лесно се получават стабилни компактни форми от цилиндри и таблетки. При активния въглен AC35 получените таблетки са допълнително стабилизиращи чрез добавяне на памучни влакна като слепващ агент. Така чрез регулиране на съотношението адсорбент/памучни влакна са получени стабилни компактни форми. Противно на очакванията, добавянето на памучни влакна намалява порьозността на материала.

- Получените резултати от електронната микроскопия потвърждават микропорестата структура и на трите използвани адсорбента активен въглен AC35, IRN3 и зеолит 13X. Установено е прегрупирането на кристалите на адсорбентите в следствие на направеното таблетирание. Наблюдавана е морфологията на работните образци при различни увеличения между 2кx и 60кx. Поради направеното таблетирание на зеолит 13X е установено намаляване на размера на кристалите му от 0,8 до 1,5 μm или с около 30-40% , което води и до промяна в размера на порите. Това би могло да се дължи на факта, че слепването на частиците на праха е довело до намаляване на вътрешната повърхност на адсорбента и достъпността до активните центрове в обема на порите.

- При определянето на електричното съпротивление на адсорбентите е установено, че при работните условия зеолит 13X се отнася практически като изолатор, докато активният въглен AC35 има значителна проводимост. Това подкрепя възможността да бъдат съчетани два различни метода за съхранение на газове, за да се постигне максимален резултат при процеса на адсорбция, например в структурата на активния въглен да бъдат вградени метали, което ще осигури възможност за комбиниране на физическа адсорбция с хемисорбция чрез образуване на метални хидриди. Този метод на съхранение на водорода може да бъде приложим при автомобилостроенето.

- Експерименталното определяне на специфичната повърхност на образците, направено преди и след процеса на таблетирание, показва че вътрешната повърхност и обема на порите на работните образци намалява в процеса на таблетирание и то толкова повече, колкото по високо налягане е приложено, т.е. колкото по-силно е таблетиранието. Това се дължи на деформация и запушване на част от порите на адсорбентите при обработката им под високо налягане. По този начин адсорбционният капацитет на работните адсорбенти ще намалява при преминаването им от формата на прах в компактни форми от таблетки и цилиндри.

Получените високи стойности за специфична повърхност и добре развитата пореста структура на активния въглен AC35 и IRN3, говорят за отличните способности на тези материали като адсорбент при процесите за съхранение на газове.

- Плътността на твърдия скелет на работните проби е определена чрез измервания с хелий. Показано е, че тя е съпоставима с тази известна от литературата за аналогичните видове адсорбенти.

Експериментално определяне на адсорбцията на H_2 , C_2H_4 , CO_2 и N_2

- Адсорбционният капацитет на активния въглен IRH3 е измерен за суперкритичните газове H_2 , C_2H_4 , CO_2 и N_2 при стайна температура и налягане от 0 до 700 бара. Този тип адсорбент се отличава с хиперактивация, т.е. има много силно развита вътрешна повърхност ($>2400 \text{ m}^2/\text{g}$), което осигурява висок адсорбционен капацитет на адсорбента. Видът на експерименталните изотерми показва, че те са разположени в областта преди инфлексната точка на равновесната крива. При тези условия H_2 е суперкритичен, докато CO_2 и C_2H_4 са в субкритично състояние. Констатирано е, че адсорбционният капацитет на активния въглен IRH3 е достатъчен за своето приложение в технологиите на пречистване, основаващи се на PSA процеси, докато неговото приложение в автомобилната индустрия като агент за съхранение на H_2 е лимитирано от относително малкия му адсорбционен капацитет.

Същевременно с помощта на електронна микроскопия е установено, че процесът на адсорбция при високи налягания оказва влияние върху вътрешната структурата на адсорбента, а оттам и върху адсорбционните му свойства.

Експериментално определяне на адсорбцията на H_2 в микро-резервоар

- Представена е динамиката на процеса на адсорбция на водород върху активен въглен AC35 при ниски и средни налягания и стайна температура. Измерено е изменението на температурата като функция на времето в пет различни точки в микро-резервоарът. Сравнението на температурните профили, получени в микро-резервоар, при наличие на адсорбент и в отсъствие на адсорбент, дават основание да заключим, че основните топлинни ефекти се дължат на топлината на адсорбция.

- Получените резултати и анализи от адсорбция на H_2 в микро-резервоар при наличие на адсорбент показват, че с нарастване на дебита на газа в микро-резервоара нарастват и отделените топлини, което говори за по-интензивен процес на адсорбция на водорода.

- От получените резултати може да се заключи, че от икономическа гледна точка адсорбцията би била добра алтернатива, както по отношение на съхранението, така и по отношение на безопасността на експлоатацията на водород. Обаче възможностите на използваните в настоящия момент активни въглини са все още недостатъчни, за да се осигури необходимата независимост на автомобила. Необходимо е в бъдеще да се търсят възможности за допълнително увеличаване на адсорбционния капацитет, за да може активният въглен да се докаже като ефективен материал за съхранение на водород чрез адсорбция.

СПИЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ И ДОКЛАДИТЕ

ПУБЛИКАЦИИ В ЧУЖДЕСТРАНИ СПИСАНИЯ С ИМПАК ФАКТОР

1. Ch. Chilev, Lamari F. D., Kirilova E., Pentchev I., Comparison of gas excess adsorption models and high pressure experimental validation, *Chemical Engineering Research and Design*, April 2012.
2. E.Kirilova, Lamari F. D., Chilev Ch., Simeonov E., Pentchev I., Examination of different types of micro porous adsorbents regarding the influence of their structure and physico-chemical properties on adsorption capacity, *under submission*.

ПУБЛИКАЦИИ В БЪЛГАРСКИ СПИСАНИЯ С РЕДАКТОР

1. E.Kirilova, Chilev Ch., Lamari F.D., Simeonov E., Penchev I., Hydrogen Storage of Supercritical Gases with Adsorption in Activated carbon at High Pressure, *Food Science, Engineering and Technologies*, Plovdiv, 2011.
2. E.Kirilova, Subra-Paternau P., Diankov S., Simeonov E., Penchev I., Study of Behavior of commonly used polymers in supercritical CO₂-acetone medium, *Food Science, Engineering and Technologies*, Plovdiv, 2009.
3. E.Kirilova, Prognosis for development of hydrogen technologies in the 21 century and their market penetration, *Ekologia*, 3-4, 2012.

ДОКЛАДИ И ПОСТЕРНИ СЪОБЩЕНИЯ

1. E.Kirilova, Lamari F.D., Hydrogen at High Pressure: Purification&Storage Process, *Gordon Research Conference*, Ventura, USA, January 16-21 2011.
2. E.Kirilova, BioFuels from micro algae, *Work shop*, Denver, USA, April 16-18 2012.
3. E.Kirilova, Pentchev I., Simeonov E., Thermal effects in case of Hydrogen Adsorption, *VI Scientific Poster Session UCTM*, Sofia, 2009.
4. E.Kirilova, Lamari F. D., Chilev Ch., Simeonov E., Pentchev I., Изследване на микропорести адсорбенти върху адсорбционния им капацитет, *IX Scientific Poster Session UCTM*, Sofia, 2012.