

UNIVERSITATEA TEHNICA TIMISOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALA

Inginer TODINCA I.TEODOR

MODELAREA MATEMATICA A PROCESELOR
DE ABSORBTIE - DESORBTIE

Teza de doctorat

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

Conducator științific :
prof.dr.ing. ZENO GROPSIAN

576739

363 F

I. MODELAREA MATEMATICĂ A PROCESELOR DE TRANSFER DE MASA GAZ - LICHID.

Transferul de masă gaz - lichid este astăzi o componentă esențială a multor procese tehnologice moderne. Se vorbește de absorbție atunci cînd unul sau mai mulți componenți dintr-un amestec gazos sînt separați prin dizolvare într-un lichid. Operația inversă absorbției este desorbția. Cînd dizolvarea componentului (componenților) este însoțită de reacție chimică, operația se numește chemosorbție (absorbție însoțită de reacție chimică). Utilajul în care se desfășoară astfel de procese se denumește absorber (chemosorber) în cazul separării gazelor după o schemă ciclică cu regenerarea absorbantului, sau reactor în cazul în care se urmărește obținerea unor produse chimice. Prezenta lucrare va aborda cu precădere problematica modelării matematice și a intensificării proceselor de chemosorbție gaz-lichid. Tendințele actuale în cercetarea și dezvoltarea tehnologică a acestor procese cuprind o largă arie de probleme (Axelrod [9]):

folosirea unor aparate de mare eficacitate, cu mare putere unitară, adesea la presiuni ridicate;

- creșterea nivelului reversibilității procesului și mărirea randamentului energetic;

realizarea unui coeficient suficient de mare de selectivitate a separării;

intensificarea componentei chimic pure a proceselor de

chemodesorbție pentru mărirea eficienței desorberelor;

- realizarea modelului procesului industrial pe baza cercetărilor fizico-chimice;

- creșterea preciziei modelării în vederea micșorării coeficientului de siguranță al transpunerii la scară;

Complexitatea proceselor care au loc în cazul absorbției însoțite de reacție chimică (număr mare de parametri, modificarea concentrației reactanților în raport cu înălțimea, uneori cu 5-6 ordine de mărime, avînd drept consecință modificarea regimului cinetic, etc.) explică dificultățile ce se întîlnesc în modelarea matematică a acestor procese. Din acest motiv, monografiile apărute (Astarita [5], Danckwerts [29], Kohl [60], Ramm [89]) nu conțin recomandări suficient de sigure cu privire la metodele de calcul ingineresc și de modelare matematică a aparatelor industriale destinate acestor procese. În ultimii ani, această lipsă parțial s-a lichidat. Evoluția spectaculoasă în domeniul tehnicii de calcul a stimulat dezvoltarea unor metode numerice performante atît sub aspectul preciziei cît și al timpului de calcul, soluționarea numerică a modelelor matematice formate din sisteme de ecuații cu derivate parțiale nemaifiind astăzi o problemă de nerezolvat.

I.1. Aspecte generale privind modelarea matematică a proceselor chimice.

Modelul matematic al unui sistem este un ansamblu de relații matematice, ecuații și inecuații, care caracterizează și descriu interdependențele dintre parametrii constructivi și funcționali ai sistemului. Prezența inecuațiilor în model se datorează unor restricții cu caracter fizico-chimic, tehnologic sau constructiv.

Modelul matematic este util în toate fazele de dezvoltare a unei tehnologii (Luyben [64], pag.15):

cercetare-dezvoltare: evaluări ale parametrilor cinetici și termodinamici pe baza datelor obținute în laborator sau pe instalații pilot, ca ajutor în calculele legate de transpunerea

la scară și dimensionarea utilajelor industriale, etc.

- proiectare: studierea efectului modificărilor în diametru sau în aranjarea utilajelor în flux, evaluări ale diferitelor strategii de conducere, etc.

- operarea unităților industriale: optimizarea exploatarei instalației, îndrumător al operatorului, etc.

În cazul instalațiilor complexe, este necesară descompunerea întregului sistem (instalații) în subsisteme, stabilirea modelului pentru fiecare subsistem și a relațiilor dintre subsisteme.

În construcția modelului se merge, în general, pe o linie de compromis între cerințele legate de o descriere riguroasă a procesului (ecuații complexe) și posibilitățile de soluționare numerică. Iată câteva din problemele care se pot pune la elaborarea unui model:

este necesară descrierea interdependenței dintre variabile și în regim dinamic sau este suficient regimul staționar?

- ce considerații tehnico-economice trebuie avute în vedere?

cum se pot folosi cunoștințele despre proces și cum se pot obține cele care lipsesc?

- care va fi criteriul de apreciere a calității modelului?

- cum pot fi simplificate relațiile?

Din punct de vedere al modului de deducere al relațiilor dintre variabile, se deosebesc (Himmelblau [46], pag.4):

modele bazate pe ecuații de conservare denumite și modele analitice;

- modele bazate pe distribuția duratelor de staționare;

- modele empirice sau experimentale

modele deduse mixt.

În cele mai multe cazuri, deducerea modelului se face mixt (Eykhoﬀ [34]). Figura I.1. relevă corelarea dintre cunoștințele teoretice și cele obținute pe bază de experiment la deducerea modelului matematic. Pe baza legilor fizico-chimice ce caracterizează procesul se stabilește structura modelului (forma ecuațiilor ce descriu relațiile dintre variabilele procesului). Nu este de dorit ca structura relațiilor să fie prea complexă (de exemplu dacă modelul este folosit pentru conducerea cu calcu-

latorul a instalației). Din acest motiv, dacă ecuațiile ce descriu relațiile dintre variabile sînt ecuații cu derivate parțiale neliniare (cazul instalațiilor de absorbție, al celor de distilare, etc.) se efectuează liniarizarea și reducerea ecuațiilor pentru a obține ecuații diferențiale ordinare.

Liniarizarea poate fi realizată prin dezvoltare în serie Taylor-Lagrange în jurul punctului de funcționare normală, ea fiind valabilă pe un domeniu restrîns de operare (Stephanopoulos [103], pag.121). Prin reducere, ecuațiile cu derivate parțiale sînt transformate de regulă în sisteme de ecuații diferențiale ordinare (de exemplu, prin scrierea lor în mai multe puncte din domeniul coordonatei axiale (Eykhoff [34]).

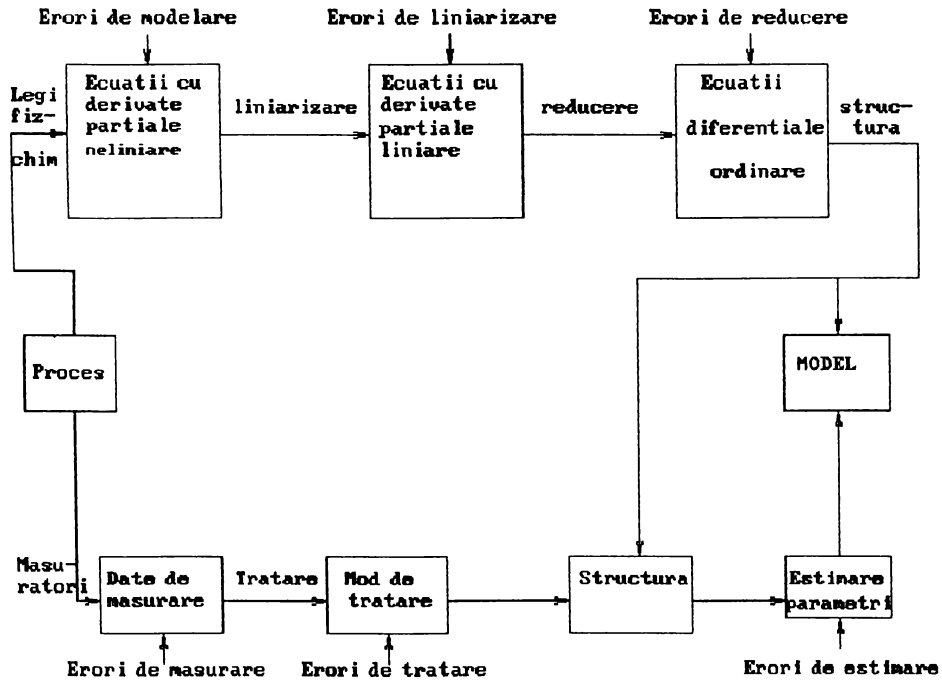


Fig.1.1. Corelarea dintre cunoștințele analitice și cele obținute pe bază de experiment în elaborarea modelului matematic

Coeficienții ecuațiilor modelului se pot obține prin prelucrarea datelor rezultate din efectuarea de măsurători asupra variabilelor procesului. Procesul de estimare a valorilor parametrilor modelului (coeficienții din ecuații) este prezentat în secvența de jos. Estimarea se poate face numai dacă structura modelului este cunoscută, iar modelul este valabil numai în limitele în care s-au modificat variabilele.

I.1.1. Bazele modelării analitice a proceselor

La baza deducerii modelelor analitice stă principiul bilanțului proprietății (Himmelblau [46], pag.10):

Acumularea	Transportul	Transportul	Generarea	Dispariția
în	spre inte-	spre exte-	în	în
interiorul =	rior prin -	rior prin +	interiorul -	interiorul
sistemului	suprafața	suprafața	sistemului	sistemului
	sistemului	sistemului		

Acumularea = Intrări - Ieșiri + Generare - Dispariție (I.1.1.)

Dacă în elaborarea modelului se pornește de la o descriere moleculară, considerînd sistemul ca fiind format din entități separate, proprietățile și variabilele de stare ale sistemului fiind obținute prin însumarea celor ale entităților ce-l compun, se obțin modele deosebit de complexe (este necesară utilizarea mecanicii cuantice, a mecanicii statistice, etc.) (Himmelblau [46], pag.10). Pentru studiile ingineresti, asemenea modele se justifică în puține cazuri (studiul efectului temperaturilor foarte înalte sau foarte scăzute în gaze rarefiate).

Descrierea microscopică pornește de la a considera sistemul ca un mediu continuu; interacțiunile moleculare sînt ignorate; pot fi dezvoltate ecuații de bilanț pentru masă, moment și ener-

gie pornind, de exemplu, de la un element infinitezimal de volum. Se pot obține astfel ecuațiile generale ale reactorului (Mihail [71], pag.83). Dacă se fac următoarele presupuneri simplificatoare:

- densitatea, vîscozitatea, coeficienții de difuzie moleculară, conductivitatea termică și căldura specifică sînt constante;

- fluidul este newtonian;
 - disipația vîscoasă este neglijabilă;
 - efectul forțelor externe este același pentru toți componenții;

atunci, aceste ecuații au forma (Himmelblau [46], pag.14):

ecuația de bilanț molar pentru componentul A (în sistem binar):

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + v_x \frac{\partial C_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial C_A}{\partial y} + v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) + r_A \quad (I.1.2.)$$

- ecuația bilanțului masei totale:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (I.1.3.)$$

ecuația de bilanț a impulsului pe direcția x (la fel și pe celelalte direcții):

$$\rho \left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) = - \frac{\partial p}{\partial x} + \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) + \rho g_x \quad (I.1.4.)$$

- ecuația de bilanț a energiei:

$$\rho c_p \left(\frac{\delta T}{\delta t} + v_x \frac{\delta T}{\delta x} + v_y \frac{\delta T}{\delta y} + v_z \frac{\delta T}{\delta z} \right) = \lambda \left(\frac{\delta^2 T}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 T}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 T}{\delta z^2} \right) + S_R \quad (I.1.5.)$$

Pentru a micșora complexitatea relațiilor (I.1.2.)-(I.1.5.), se pot adopta (în funcție de proces) condiții idealizate pentru modul de parcurgere a sistemului de către fluxul de proprietate. Cea mai largă utilizare o au modelul de amestecare ideală (concentrația și temperatura este aceeași în întreg volumul sistemului ca urmare a amestecării perfecte), modelul de deplasare ideală (curgere tip piston) și modelul difuzional - monoparametric (gradientul de proprietate în direcția deplasării cauzează apariția difuziei axiale).

I.1.2. Determinarea experimentală a modelului

Elaborarea experimentală a modelului matematic se impune fie atunci cînd procesul este insuficient cunoscut fie cînd el este prea complex și se dorește un model mai simplu, bazat pe corelarea datelor experimentale. Operația de determinare experimentală a modelului mai poartă numele și de identificare. Zadeh [119] definește identificarea ca fiind determinarea, pe baza unor seturi de valori ale mărimilor de intrare și a celor de ieșire, a unui sistem dintr-o clasă de sisteme față de care sistemul care se încearcă este echivalent. In cazul identificării proceselor, sistemul care se încearcă este procesul iar elementele ce compun clasa de sisteme sînt modele ale procesului. Echivalența modelelor se definește de obicei pe baza unei funcții de eroare. Funcția de eroare depinde de mărimile de ieșire ale procesului și modelului.

In general, etapele de desfășurare a identificării sînt următoarele:

a.) stabilirea structurii modelului; în cazul regimului staționar, forma de bază a modelului este cea a unui sistem de

ecuații algebrice, iar în cazul regimului dinamic a unui sistem de ecuații diferențiale. Pentru stabilirea acestor forme nu se pot indica reguli fixe (se poate utiliza, de exemplu, analiza dimensională (Bratu [22], pag. 51) sau un model analitic).

b.) organizarea și realizarea experimentărilor pe instalația tehnologică. Dacă este posibil, este de dorit o planificare a experimentelor, de exemplu prin programare factorială (Kafarov [55], pag.205, Mihail [72]). În cazul instalațiilor industriale, nefiind posibilă o planificare a experimentelor, este necesar să se urmărească procesul un timp mai îndelungat (6 luni, 1 an).

c.) interpretarea și prelucrarea datelor experimentale. Această etapă poate include aspecte referitoare la testarea reproductibilității datelor, verificarea omogenității dispersiilor, a normalității distribuțiilor, respectarea ecuațiilor de conservare (bilanț de materiale, termic) în cadrul fiecărui experiment, reconcilierea datelor de operare, reconciliere ce poate implica corectarea datelor preluate din instalație minimizînd erorile în raport cu clasa de precizie a sistemelor de măsurare și calculul mărimilor nemăsurate (Marinoiu, [68], pag.179).

d.) calculul parametrilor modelului (coeficienții modelului). Cel mai cunoscut estimator al coeficienților modelului este **estimatorul celor mai mici pătrate** (metoda celor mai mici pătrate). Aplicarea lui impune variabilelor de intrare și celor de ieșire o serie de condiții (regim staționar, mărimile de intrare nu sînt variabile aleatoare și sînt reciproc independente, iar cele de ieșire sînt variabile aleatoare de repartiție normală și cu dispersie constantă) a căror îndeplinire trebuie testată. Dacă:

$$y = a_0 + a_1 \cdot u_1 + \dots + a_m \cdot u_m \quad (I.1.6.)$$

este forma modelului matematic (o ieșire și m intrări), determinarea coeficienților a_0, \dots, a_m se efectuează minimizînd suma abaterilor pătratice ale valorilor măsurate ale ieșirii y_i față de cele calculate pe baza relației (I.1.6.).

$$F(a_0, \dots, a_m) = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2 = \min \quad (I.1.7.)$$

Dacă U este matricea valorilor măsurate ale variabilelor de intrare și Y este vectorul valorilor măsurate ale variabilei de ieșire:

$$U = \begin{bmatrix} 1 & u_{11} & u_{21} & \dots & u_{m1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & u_{1n} & u_{2n} & \dots & u_{mn} \end{bmatrix}; \quad Y = \begin{bmatrix} \hat{y}_1 \\ \vdots \\ \hat{y}_n \end{bmatrix}$$

atunci vectorul parametrilor modelului se calculează pe baza relației (Călin, [27], pag.101):

$$A = (U^T \cdot U)^{-1} \cdot U^T \cdot Y \quad (I.1.8.)$$

O utilizare corectă a estimatorului celor mai mici pătrate implică o repartizare uniformă a valorilor variabilelor independente în domeniul lor de definiție și un număr însemnat de date experimentale.

Uneori regresia multiplă sau polinomială nu se poate aplica datorită faptului că determinantul matricei $(U^T \cdot U)$ este apropiat de zero. În acest caz se folosesc polinoame ortogonale (Carnahan, [26]).

În cazul în care structura modelului este neliniară în raport cu parametrii, punând din nou condiția de minim a sumei abaterilor pătratice ale valorilor măsurate față de cele calculate pe baza ecuației de regresie, se obține un sistem de ecuații algebrice neliniare. Rezolvarea unor astfel de sisteme este posibilă numeric utilizând tehnici specifice: algoritmul Newton Raphson, algoritmul Broyden, etc.

Brandon ([20],[55], pag.203) a prezentat un algoritm pentru stabilirea ecuației de regresie de forma:

$$y = a \cdot f_1(u_1) \dots f_i(u_i) \dots f_m(u_m) \quad (I.1.9.)$$

unde $f_i(u_i)$ este o funcție oarecare în raport cu u_i , funcție ai căror parametri urmează a fi determinați. Pentru variabilele de intrare, ordinea de dispunere nu este indiferentă (variabila cu ponderea cea mai mare trebuie să fie u_1 , etc.). Se începe prin a construi o linie de regresie:

$$Y_{u1} = f_1(u_1)$$

Apoi se recompune eșantionul (n seturi de date):

$$\hat{Y}_{1j} = \frac{\hat{Y}_j}{f_1(u_{1j})} ; \quad j = 1, \dots, n$$

și, în consecință:

$$y_1 = a \cdot f_2(u_2) \dots f_m(u_m) \quad (I.1.9.a.)$$

Procedura de determinare a funcțiilor $f_i(u_i)$ continuă pînă la calcularea ecuației de regresie pentru ultima variabilă.

Un procedeu de determinare a "celeia mai bune ecuații de regresie" este "algoritmul schimburilor" descris de Wieszorke [122]. Cea mai bună ecuație de regresie este aceea pentru care abaterea medie pătratică este cea mai mică. Se utilizează două procedee: cel al creșterii maxime a coeficientului de determinație totală și cel al scăderii minime a coeficientului de determinație totală (în cazul primului, variabilele de intrare se introduc pe rînd în ecuație, iar la cel de-al doilea caz ele se scot pe rînd).

Între premisele care stau la bază estimatorului celor mai mici pătrate, este și aceea că dispersia σ^2 este constantă (eroarea în determinarea variabilei dependente y nu depinde de valoarea ei absolută).

Dacă dispersia lui y depinde de valoarea sa absolută, pentru a lua în considerare acest lucru, se poate introduce o mărime w

care să cuantifice "importanța" punctelor luate în calcul. Cu cât dispersia măsurătorii este mai mare, cu atât "importanța" sa trebuie să fie mai mică. Pentru calculul parametrilor modelului, în cazul unui sistem linear monovariabil, trebuie minimizată funcția:

$$F(a_0, a_1) = \sum_{i=1}^n [y_i - (a_0 + a_1 \cdot u_i)]^2 \cdot w_i \quad (I.1.10.)$$

Se ajunge astfel la estimatorul celor mai mici pătrate generalizate. În cazul regresiei multiple, valoarea parametrilor modelului se obține din următoarea ecuație matricială (W este matricea "importanțelor"), (Richalet [91], pag.80):

$$A = [U^T \cdot W \cdot U]^{-1} \cdot U^T \cdot W \cdot Y \quad (I.1.11.)$$

Estimatorul celor mai mici pătrate recursiv este un estimator secvențial: vectorul parametrilor modelului se obține ca o combinație lineară între estimația anterioară și un termen de corecție care depinde de eroarea dintre ultima măsurătoare și valoarea estimată a acesteia (se pornește fie cu un set de valori de start, fie primele seturi de date sînt utilizate pentru a obține vectorul de start - de exemplu cu ajutorul estimatorului celor mai mici pătrate generalizate - după care estimarea decurge secvențial).

Alți estimatori, cum ar fi cel al verosimilității maxime și Bayes, impun definirea densității de probabilitate a lui y condiționată de parametrii modelului și respectiv densitatea de probabilitate a parametrilor înșiși (Richalet [91], Mihail [73], pag.43).

În ceea ce privește dinamica sistemelor o prezentare exhaustivă a tehnicilor de identificare a acestora este făcută de Eykhoff [34].

e.) testarea modelului implică verificarea adecvanței acestuia, a semnificației coeficienților. Drept indicatori ai adecvanței modelului se pot lua dispersia de adecvanță a ecuației de regres-

sie, indicatorul preciziei modelului, testul F a lui Fischer, coeficientul multiplu de corelație, etc.

O excelentă prezentare a problemelor ce le ridică identificarea modelului matematic în cercetarea chimico-inginerească, prezentare însoțită de pachete de programe și aplicații o face Pexidr și Kondelik într-un grupaj de șapte articole: criteriul concordanței [80], regresia liniară [81], transformarea modelelor neliniare în formă liniară [82], metode de gradient [83], metode de căutare directă a extremei [84] și aspecte privind unele probleme ce apar în identificarea modelelor neliniare [85], importanța planificării experimentelor în reducerea numărului experimentelor pentru același nivel de încredere în model [87].

În ceea ce privește unicitatea valorilor parametrilor modelului (indiferent dacă este vorba de ecuații algebrice sau ecuații diferențiale ordinare), nu există procedură universal valabilă pentru a stabili dacă identificarea lor este unică. Această problemă este importantă pentru modelele neliniare care pot avea mai mult de o soluție. Teste local și global de identificabilitate unică sînt propuse de Park și Himmelblau [76], prezentîndu-se totodată și limitele lor de aplicare.

O procedură de proiectare a experimentelor secvențiale pentru a alege cel mai bun model dintre modelele rivale, în cazul sistemelor cu mai multe intrări și mai multe ieșiri, este prezentată de Buzzi Ferraris și Forzatti [25].

Proiectarea secvențială a experimentelor pentru o estimare precisă a parametrilor modelului (cu orientare spre modele cinetice) prin utilizarea reparametrizării modelului și a unor criterii de proiectare a experimentelor (criteriul volumului minim al domeniului de încredere al parametrilor modelului, criteriul pantei - contracția maximă a axei principale a hiperelipsoidului de încredere) este prezentată de Agarwal și Brisk [1], [2].

Tehnicile de identificare on-line a proceselor au devenit din ce în ce mai importante, pe măsura extinderii aplicațiilor de conducere a proceselor cu calculatorul. Parametrii modelului, indiferent dacă este vorba de ecuații algebrice sau diferențiale, se schimbă odată cu schimbarea condițiilor de operare, uzurii

utilajelor, etc. Unul din obiectivele tehnicilor de identificare on-line este acela de a identifica parametrii modelului din timp în timp pentru a putea ajusta și parametrii regulatorului dacă este necesar. O astfel de procedură, aplicabilă proceselor chimice și suficient de generală, este descrisă de Brantley [21].

Tehnici de ajustare internă a modelului pentru procese multivariabile sînt prezentate de Garcia și Morari [40], [41].

I.2. Modelarea matematică a proceselor de absorbție însoțită de reacție chimică.

I.2.1. Absorbție fizică. Absorbție însoțită de reacție chimică.

Este cunoscut faptul că viteza cu care un proces se apropie de starea de echilibru poate fi exprimată prin două componente:

forța motrice care cauzează procesul;

factorul de rezistență care controlează viteza cu care are loc procesul la o forță motrice dată.

În forma cea mai generală, forța motrice se exprimă ca diferența între potențialele chimice ale componentelor din cele două faze aflate în contact. În practica inginerescă, pentru caracterizarea echilibrului, se folosesc mărimi care se pot determina: concentrația, presiunea parțială, fugacitatea. În cazul sistemelor gaz-lichid, forța motrice se exprimă ca și presiune parțială pentru faza gazoasă, respectiv ca și concentrație pentru faza lichidă.

Deplasarea moleculară a componentelor unui amestec, difuziunea moleculară, este guvernată de legea lui Fick : cantitatea de substanță care difuzează în unitatea de timp, prin unitatea de arie, corespunde unui vector proporțional cu gradientul concen-

trației, cu direcția și sensul în care se face difuziunea:

$$N = -D \cdot \text{grad } c = -D \frac{dc}{dx} \quad (1.2.1.)$$

În afara difuziei moleculare, la omogenizarea concentrației contribuie și difuziunea de turbulență cauzată de deplasarea unor porțiuni macroscopice de fluid în mișcare turbulentă. Ea este întotdeauna însoțită de difuziunea moleculară. Difuziunea poate avea loc într-o singură fază sau între două faze cu traversarea interfeței.

În cazul absorbției fizice, dacă se consideră că la interfața gaz-lichid compoziția fazei lichide este în echilibru cu compoziția fazei gazoase, fluxul molar din componentul A, transferat din faza gazoasă în unitatea de timp prin unitatea de suprafață de contact, este:

$$N = k_g \cdot (p_A - p_A^i) \quad (1.2.2.)$$

unde k_g este coeficientul parțial de transfer de masă raportat la faza gazoasă, p_A și p_A^i presiunile parțiale ale componentului A în miezul fazei gazoase și respectiv la interfață.

Dacă C_A^0 și C_A^i sînt concentrațiile componentului A în miezul fazei lichide și respectiv la interfață, același flux poate fi scris și în forma:

$$N = k_l^0 \cdot (C_A^i - C_A^0) \quad (1.2.3.)$$

Dacă legea lui Henry este aplicabilă (H_e - constanta lui Henry):

$$p_A^i = H_e \cdot C_A^i \quad (1.2.4.)$$

Combinînd relațiile (I.2.2.) - (I.2.4.) se obține:

$$N = \frac{\frac{P_A}{He} - C_A^\circ}{\frac{1}{k_1^\circ} + \frac{1}{He \cdot k_G}} \quad (I.2.5.)$$

Examinînd relația (I.2.5.) se constată că există două situații limită:

- dacă $\frac{k_1^\circ}{He \cdot k_G} \gg 1$, relația (I.2.5.) poate fi aproximată prin:

$$N = k_G \cdot (P_A - He \cdot C_A^\circ) \quad (I.2.6.)$$

și deci transferul de masă este controlat de faza gazoasă.

- dacă $\frac{k_1^\circ}{He \cdot k_G} \ll 1$, relația (I.2.5.) devine:

$$N = k_1^\circ \cdot \left(\frac{P_A}{He} - C_A^\circ \right) \quad (I.2.7.)$$

În acest caz transferul de masă este controlat de faza lichidă.

Relațiile (I.2.2.) - (I.2.5.) sînt valabile și în cazul desorbției, fluxul molar va fi însă un număr negativ.

În cazul unei reacții chimice în fază lichidă se disting două efecte. Consumarea componentului A printr-o reacție chimică duce la scăderea concentrației sale C_A° din miezul lichidului. În cazul desorbției, reacția chimică produce continuu componentul ce va fi desorbit, mărindu-i concentrația în lichid. Deci, în ambele cazuri, un prim efect al reacției chimice constă în mărirea forței motrice sub care se desfășoară procesul.

Un al doilea efect constă în mărirea coeficientului de transfer de masă raportat la faza lichidă (putîndu-se merge pînă la două ordine de magnitudine sau chiar mai mult). Amplificarea

poate fi atât de mare încît controlul transferului de masă să fie trecut asupra fazei gazoase.

Factorul de amplificare a transferului de masă de către reacția chimică se definește ca raportul dintre coeficientul de transfer de masă pentru faza lichidă în prezența reacției chimice, k_1 și cel obținut în cazul absorbției fizice, k_1^0 :

$$E = \frac{k_1}{k_1^0} \quad (I.2.8.)$$

În timp ce k_1 și k_1^0 sînt puternic influențate de hidrodinamica fluidului, raportul lor, factorul de amplificare a absorbției de către reacția chimică, este practic independent față de ea.

I.2.2. Modelul local de transfer de masă

Fenomenul absorbției însoțite de reacție chimică poate fi exprimat ca o secvență de pași care pot sau nu să interfereze (Astarita, [5], pag.1):

- a.) difuzia reactantului (reactanților) din miezul fazei gazoase la interfața dintre cele două faze;
- b.) difuzia reactantului (reactanților) dela interfață spre interiorul fazei lichide;
- c.) reacția chimică în fază lichidă ;
- d.) difuzia reactanților inițial prezenți în faza lichidă și/sau a produșilor de reacție în interiorul fazei lichide datorită gradientilor de concentrație creați prin reacția chimică.

Etapele (b) - (d), care pot să interfereze, pot fi considerate în serie cu (a).

Fenomenul simultan al difuziei și al reacției chimice în fază lichidă, este descris, pentru fiecare din speciile reactante, de ecuația diferențială :

976739
363 F

$$D_i \nabla^2 c_i = v \nabla c_i + \frac{\delta c_i}{\delta t} + r \quad (I.2.9.)$$

transport convecție acumulare reacție
molecular

Ecuția (I.2.9.) este dedusă în raport cu un sistem de coordonate care se mișcă împreună cu porțiunea de lichid considerată; $v = 0$ înseamnă că, pe perioada vieții sale, elementul de lichid are un corp rigid, ceea ce nu înseamnă că poziția lui în spațiu nu se poate schimba. În aceste condiții t este timpul scurs din momentul aducerii la interfață a porțiunii de lichid considerate. În acest sens ecuația (I.2.9.), care descrie un fenomen nestaționar, poate fi aplicată la procesele care sînt staționare la scară microscopică.

Ecuția (I.2.9.) se simplifică considerabil în teoria filmului dublu (Whitman). Dacă are loc o singură reacție, pentru reactantul A se poate scrie:

$$D_A \frac{d^2 c_A}{dx^2} = r \quad (I.2.10.)$$

În cazul teoriei penetrației (Higbie) și a teoriei reînnoirii suprafeței (Danckwerts):

$$D_A \frac{\delta^2 c_A}{\delta x^2} = \frac{\delta c_A}{\delta t} + r \quad (I.2.11.)$$

În general r este o funcție de concentrațiile a mai mult de un reactant și atunci, din punct de vedere matematic, problema constă în integrarea unui set de ecuații diferențiale de tipul (I.2.10.) sau (I.2.11.).

I.2.2.1. Regimuri cinetice

Raportul relativ dintre procesele de transfer de masă și reacția chimică este sistematizat în literatură prin așa-numitele regimuri cinetice.

Astarita ([8], pag.100) definește aceste regimuri pe baza raportului adimensional dintre timpul difuziei și timpul reacției:

$$\Phi = \frac{t_D}{t_r} \quad (I.2.12.)$$

Timpul difuziei, t_D , este definit pe baza relației:

$$k_1^0 = \sqrt{(D/t_D)} \quad (I.2.13.)$$

El poate fi determinat fie direct, pe baza specificului hidrodinamic al fazei lichide, fie prin calculul lui k_1^0 pe baza corelațiilor empirice uzuale și a calculului coeficientului de difuziune.

Legătura dintre el și parametrii empirici specifici celor trei teorii (δ - grosimea filmului în cazul teoriei filmului dublu; t^* - durata staționării la suprafață a elementului de volum în cazul teoriei penetrației; s - viteza reînnoirii suprafeței în cazul teoriei reînnoirii suprafeței) este ([8], pag.110):

$$t_D = \frac{\delta^2}{D} = \frac{\pi t^*}{4} = \frac{1}{s} \quad (I.2.14.)$$

Valorile uzuale sînt în domeniul (Astarita[8], pag.110):

$$4 \cdot 10^{-3} \text{m} \quad t_D \quad 4 \cdot 10^{-2} \text{sec}$$

Timpul reacției, t_r , este definit ca timpul necesar reacției chimice pentru a schimba concentrației pe intervalul $c_A^i - c_A^o$ dacă reacția s-ar desfășura la valoarea medie a vitezei pe acest interval. Deoarece valoarea medie a vitezei de reacție este ([8], pag.114):

$$r_m = \frac{1}{c_A^i - c_A^o} \cdot \int_{c_A^o}^{c_A^i} r \cdot dc_A \quad (I.2.15.)$$

ecuație care definește timpul reacției (factorul 2 este introdus pentru ca în cazul reacției de ordinul 1 el să devină valoarea inversă a constantei cinetice) este:

$$t_r = \frac{c_A^i - c_A^o}{2 \cdot r_m} = \frac{(c_A^i - c_A^o)^2}{2 \cdot \int_{c_A^o}^{c_A^i} r \cdot dc_A} \quad (I.2.16.)$$

Dacă $\Phi \ll 1$ (I.2.17.)

se vorbește de reacția chimică lentă (rolul reacției chimice este numai de a mări forța motrice a procesului).

Se poate considera că forța motrice totală $c_A^i - c_A^*$ este divizată în două părți:

$c_A^i - c_A^o$ este forța motrice pentru transferul de masă de la interfață spre miezul lichidului;

$c_A^o - c_A^*$ este forța motrice pentru reacția chimică (care are loc în masa lichidului).

Raportul acestor două forțe este:

$$\frac{c_A^o - c_A^*}{c_A^i - c_A^o} = \frac{t_r}{t_{fS}} \quad (I.2.18.)$$

unde t_{fS} este timpul saturației fizice (Astarita[8], pag.133).

Dacă $t_r \gg t_{fs}$ se vorbește de **subregimul cinetic**, reacția chimică fiind elementul determinant al procesului de absorbție. În acest subregim, viteza totală a transferului de masă este proporțională cu volumul lichidului și nu depinde de k_1^0 și de suprafața de contact gaz-lichid.

Dacă $t_D \ll t_r \ll t_{fs}$ se vorbește de **subregimul difuzional**; reacția chimică este suficient de lentă pentru a nu produce un efect de amplificare al transferului de masă, dar suficient de rapidă pentru a menține echilibrul chimic în miezul lichidului. Viteza totală a transferului de masă depinde de intensitatea amestecării (deci de k_1^0), este proporțională cu suprafața de contact gaz-lichid și este independentă de volumul lichidului.

Fie B reactantul din faza lichidă, c_B^i și c_B^0 concentrațiile sale la interfață și în miezul lichidului. Dacă sînt îndeplinite condițiile:

$$\Phi \gg 1$$

$$c_B^i \ll c_B^0 \ll c_B^* \quad (I.2.19.)$$

se vorbește de **regimul reacției chimice rapide**. În acest regim, în miezul lichidului prevalează echilibrul chimic, iar concentrația reactantului B este constantă în toată faza lichidă (această condiție este impusă de o desfășurare cu viteză mare a reacției). Factorul de amplificare al transferului de masă de către reacția chimică are expresia (Astarita[8], pag.146):

$$E = \sqrt{\Phi} = \sqrt{(t_D/t_r)} \quad (I.2.20.)$$

Dacă reacția chimică este de pseudoordin unu și Δc_A este forța motrice a procesului (c_A^0 practic coincide cu c_A^*):

$$\Delta c_A = c_A - c_A^0$$

$$r(\Delta c_A) = k_0 \cdot \Delta c_A$$

atunci, întrucît $t_r = \frac{1}{k_0}$, se obține (Astarita[8], pag.149):

$$k_1 = \sqrt{(D \cdot k_0)} \quad (I.2.21.)$$

deci viteza transferului de masă este:

$$N = \sqrt{(D \cdot k_0)} \cdot \Delta c_A \quad (I.2.22.)$$

În regimul reacției chimice rapide, transferul de masă este independent de intensitatea amestecării fazei lichide și de volumul lichidului, dar depinde puternic de temperatură și de forța motrice a procesului.

Fie c_a concentrația totală a componentului A (suma dintre cantitatea dizolvată fizic și cea reținută chimic). În general, la interfață, lichidul nu este în echilibru chimic cu faza gazoasă. Dacă însă reacția chimică este extrem de rapidă ($\Phi \rightarrow \infty$), echilibrul chimic este stabilit instantaneu și din acest motiv $c_a^i = c_a^{i*}$. Acesta este cazul regimului de reacție chimică instantanee.

Dacă toți coeficienții de difuziune sînt egali, viteza transferului de masă se poate exprima prin (Astarita [8], pag.121):

$$N = k_1^0 (c_a^{i*} - c_a^0) \quad (I.2.23.)$$

Factorul de amplificare a absorbției de către reacția chimică este:

$$E_{\infty} = \frac{(c_i^* - c_a^{\circ})}{(c_A^i - c_A^{\circ})} \quad (I.2.24.)$$

Dacă raportul:

$$\psi = \frac{c_A^i}{c_A^{\circ}} \quad (I.2.25.)?$$

raport ce coincide cu raportul dintre presiunea parțială a lui A la interfață și presiunea parțială care corespunde echilibrului cu compoziția miezului lichidului, este foarte mare:

$$\psi \gg 1$$

se vorbește de subregimul de reacție instantanee cu mare forță motrice de absorbție ($1 \gg \psi$ în cazul desorbției).

Cînd ψ este apropiat de 1, este vorba de subregimul de reacție instantanee cu forța motrice foarte mică.

I.2.2.2. Metode de calcul a factorului de amplificare

Pe baza teoriei filmului dublu [relația (I.2.10.)], Astarita ([8], cap.3-9) prezintă o metodologie general valabilă de calcul al factorului de amplificare a absorbției de către reacția chimică pe baza unei scheme implicite. Soluții numerice obținute de alți autori pe baza teoriei penetrației duc la discrepanțe de maximum 8% față de teoria filmului dublu. Calcule, atît pentru absorbție cît și pentru desorbție, ce iau în considerare reacții reversibile, făcute pe baza teoriei penetrației duc la discrepanță de maximum 10% față de teoria filmului dublu.

O relație explicită de calcul a coeficientului de amplifi-

care a absorbției este propusă de De Coursey [32] și apoi prezentată într-o formă generalizată de Joshi ([54],[8], pag.181):

$$E = \left[\left(1 + \frac{n^{n/(n-1)}(E_{\infty}-1)^{1/(n-1)}E_{\infty}}{(1+\Omega)^{n/(2n-2)}} \right)^{1/n-1} \right] \cdot \frac{(1+\Phi)^{n/(2n-2)}}{n^{1/(n-1)}(E_{\infty}-1)^{1/(n-1)}} \quad (I.2.26.)$$

Parametrul n depinde de cinetica reacției ($n = 2$ este o foarte bună aproximație pentru o reacție simplă bimoleculară, $n = 3$ este cazul sistemului CO_2 - soluții de carbonați, etc.).

Expresii pentru factorul de amplificare al absorbției în cazul reacției instantanee, atât pentru reacții ireversibile cât și reversibile, cuprinzând și diverse scheme cinetice, sînt furnizate în monografiile lui Danckwerts [29] și Astarita [5], [8]. Condiții pentru încadrarea într-un anumit regim cinetic, cât și pentru încadrarea într-un anumit ordin de reacție (pseudoordin din unu, ordinul doi, etc.) sînt furnizate pentru diverse cazuri de aceeași autori.

O altă modalitate de calcul a factorului de amplificare a absorbției de către reacția chimică a fost prezentată de Van Krevelen și Hoffijzer [61]. Ea se bazează pe numărul Hatta și pe un parametru Z de difuzie - concentrație. În cazul unei reacții ireversibile de ordinul doi ($A + B \rightarrow C$), expresiile sînt:

$$Ha = \frac{(k \cdot D_A \cdot c_B^0)^{1/2}}{k_1^0}; \quad Z = \frac{D_A \cdot c_A^i}{D_B \cdot c_B^0} \quad (I.2.27.)$$

$$E = \frac{Ha[1 - (E - 1)Z]^{1/2}}{\tanh\{Ha[1 - (E - 1)Z]^{1/2}\}} \quad (I.2.28.)$$

Porter [88] și Kishinevschi [59] deduc expresii explicite pentru E bazate pe Ha și E_{∞} în situația unei reacții ireversibile de ordinul doi în regim de reacție chimică rapidă, reactantul B consumîndu-se și el în cantitate însemnată în filmul lichid,

reacția desfășurându-se numai în acest film.

Pentru cazul reacțiilor de ordin general, Brian [24] exprimă factorul de amplificare în funcție de Z și de numărul Hatta generalizat. Acest număr, pentru o expresie a vitezei de reacție de forma:

$$r = k \cdot c_A^n \cdot c_B^m$$

se calculează pe baza relației (Strătuță, [106], pag.67):

$$Ha = \frac{\left[\frac{2}{n+1} \cdot k \cdot (c_B^0)^m \cdot (c_A^i)^{n-1} \cdot D_A \right]^{1/2}}{k_1^0} \quad (I.2.29.)$$

În cazul absorbției unui gaz A care reacționează în soluție cu doi componenți B și C, dacă reacțiile sînt de ordinul doi ireversibile:



modelul local de transfer de masă, pe baza teoriei filmului dublu, este (Giavarini[42]):

$$D_A \cdot \frac{d^2 c_A}{dx^2} = k_1 \cdot c_A \cdot c_B + k_2 \cdot c_A \cdot c_C \quad (I.2.30.)$$

$$D_B \cdot \frac{d^2 c_B}{dx^2} = b \cdot k_1 \cdot c_A \cdot c_B \quad (I.2.31.)$$

$$D_C \cdot \frac{d^2 c_C}{dx^2} = c \cdot k_2 \cdot c_A \cdot c_C \quad (I.2.32.)$$

Dacă reacțiile sînt suficient de rapide pentru ca ele să se petreacă în filmul lichid, factorul de amplificare a absorbției de către reacțiile chimice se pot obține prin încercări în vederea eliminării erorilor dintre valorile obținute pe baza relațiilor:

$$E = 1 + \frac{D_B \cdot c_B^0 - c_B^i}{D_A \cdot b \cdot c_A^i} + \frac{D_C \cdot c_C^0 - c_C^i}{D_A \cdot c \cdot c_A^i} \quad (I.2.33.)$$

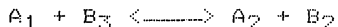
$$E = \frac{\sqrt{\Phi}}{\tanh \sqrt{\Phi}} \quad (I.2.34.)$$

$$\Phi = [(k_1 \cdot c_B^i + k_2 \cdot c_C^i) \cdot D_A] / (k_1^0)^2 \quad (I.2.35.)$$

Problematika absorbției simultane a două gaze care reacționează în fază lichidă cu un reactant este prezentată de Danckwerts ([29], pag.46) și Astarita ([5], pag.118). Absorbția simultană a două gaze A_1 și A_2 care reacționează cu reactantul B_1 dînd produșii de reacție B_2 și B_3 (reacții reversibile instantanee):



În prezența unei reacții de deplasare (care are loc lîngă interfață):



(I.2.e.)

este prezentată de Astarita și Savage [6]. Se demonstrează că direcția transferului de masă poate să-și schimbe sensul în raport cu forța motrice a absorbției fizice deoarece forța motrice a absorbției chimice poate să nu fie pozitivă pentru ambele faze (această situație se întâlnește când pentru un gaz forța motrice a absorbției fizice este foarte mare, iar pentru celălalt foarte mică; cel de-al doilea gaz poate să se desoarbă).

Soluționarea numerică a ecuațiilor diferențiale care descriu cazul specific al absorbției simultane a două gaze care reacționează în fază lichidă (amoniac și dioxid de carbon), modelul avînd la bază teoria penetrației și o comparație între valorile calculate și cele obținute experimental pentru factorul de amplificare a absorbției de către reacția chimică, este efectuată de Mănciulescu [69].

Dacă reactantul din faza lichidă este volatil, acest lucru va duce la o micșorare a factorului de amplificare a absorbției; excepție fac regimurile de reacție lentă și instantanee. Expresia factorului de amplificare în cazul unei reacții ireversibile de ordinul doi este furnizată de Shaikh și Varma [95].

În ceea ce privește absorbția multicomponent, soluții aproximative ale ecuațiilor diferențiale ce descriu transferul de masă se bazează pe teoria liniarizării acestor ecuații, considerîndu-se matricea coeficienților de difuziune constantă (Toor [116], Stewart și Prober [105]). O astfel de soluționare necesită calcule iterative. Soluții aproximative explicite au fost dezvoltate de Krishna [58] și Taylor și Smith [108]. Ultimii doi efectuează și o comparație între cele două grupuri de metode aproximative cu soluțiile exacte. Se constată (Smith [100]) o bună concordanță a metodelor bazate pe teoria liniarizării și metodei explicite dezvoltate de Taylor și Smith, pe cînd metoda dezvoltată de Krishna oferă o bună concordanță numai la viteze mici de transfer de masă.

I.2.2.3. Influența modificării temperaturii

În ceea ce privește modificarea temperaturii în zona interfeței ca urmare a absorbției însoțite de reacție chimică, Danckwerts ([29], pag.106), prezintă soluții analitice aproximative pentru creșterea temperaturii la interfață atât pentru teoria filmului dublu cât și pentru teoria penetrației și a înnoirii suprafeței. Mann și Mayes [66] obțin, pe baza teoriei filmului dublu, expresii atât pentru creșterea temperaturii în zona interfeței cât și pentru factorul de amplificare a absorbției de către reacția chimică pentru reacții de pseudoordin unu. Posibilele soluții multiple ale ecuațiilor diferențiale sînt examinate de Allan și Mann [3]. White și Johns [121], utilizînd modelul lui Allan și Mann, găsește cinci soluții posibile pentru modificarea temperaturii.

În general, se consideră că o creștere a temperaturii la interfață reduce solubilitatea, dar mărește viteza reacției chimice, iar viteza transferului de masă este hotărîtă de ceea ce rezultă din combinarea acestor două efecte.

Considerarea reacției ca fiind de pseudoordin unu este o aproximare relativ forțată datorită faptului că o creștere a temperaturii în zona interfeței duce și la o scădere a concentrației reactantului din faza lichidă la interfață. Bhattacharya, Gholap și Chandari prezintă, pe baza teoriei filmului dublu, un model pentru reacții de ordinul doi ireversibile, exoterme [17]:

$$D_A \cdot \frac{d^2 c_A}{dx^2} = k_2(T_{bk}) \exp\left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_k^*} - \frac{1}{T_{bk}}\right)\right] \cdot c_A \cdot c_B \quad (I.2.36.)$$

$$D_B \frac{d^2 c_B}{dx^2} = b \cdot k_2 (T_{bk}) \exp\left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_k^*} - \frac{1}{T_{bk}}\right)\right] \cdot c_A \cdot c_B \quad (1.2.37.)$$

(reacția fiind $A + b \cdot B \longrightarrow$ produși).

O diagramă a modelului filmului pentru absorbția însoțită de reacție chimică cu luarea în considerare a modificării temperaturii este prezentată în figura 1.2.

Faza gazoasă interfata Faza lichidă
găz-lichid

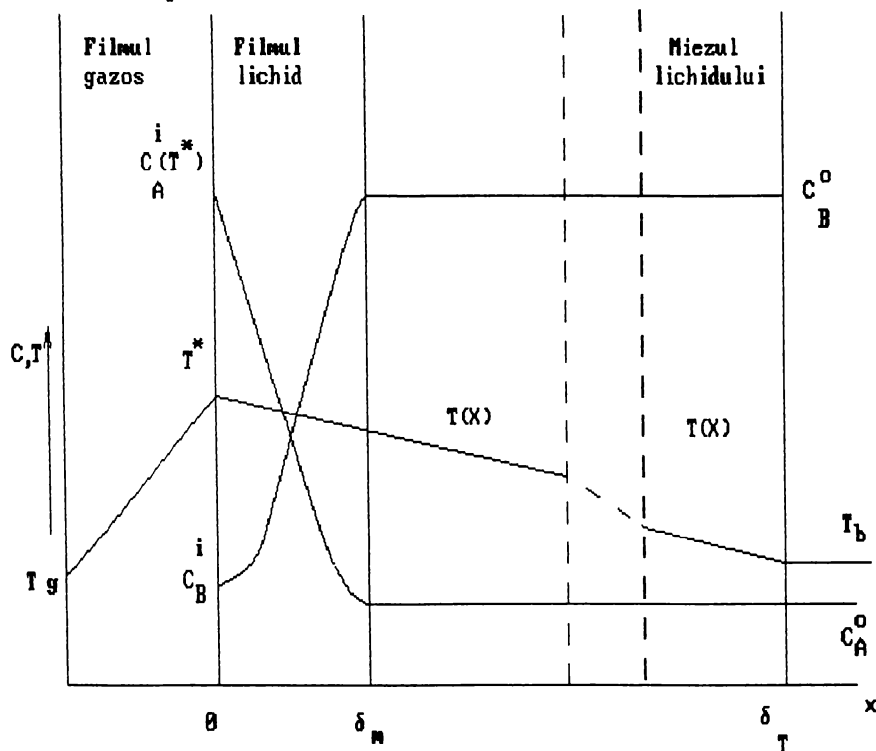


Figura 1.2. Diagrama modelului filmului pentru absorbție însoțită de reacție chimică incluzând și modificarea temperaturii

Condițiile la limită la interfața gaz-lichid sînt:

$$x = 0; \quad c_A = c_A^i(T_{bk}) \exp\left[-\frac{\Delta H_S}{R} \left(\frac{1}{T_k^*} - \frac{1}{T_{bk}}\right)\right]; \quad \frac{dc_B}{dx} = 0$$

$$x = \delta_m; \quad c_A = c_A^0; \quad c_B = c_B^0; \quad -a \cdot D_A \cdot \frac{dc_A}{dx} = r_A(T, c_A^0, c_B^0)$$

(I.2.38.)

Formularea completă a problemei este încheiată prin scrierea unui bilanț termic ce leagă temperaturile în miezul gazului și al lichidului de temperatura la interfață:

$$\left(-D_A \frac{dc_A}{dx} \Big|_{x=0}\right) \cdot (-\Delta H_S) + (-\Delta H_R) \cdot \left[-D_A \frac{dc_A}{dx} \Big|_{x=0} - D_A \frac{dc_A}{dx} \Big|_{x=\delta_m}\right] =$$

$$a_L \cdot (T^* - T_B) + a_g \cdot (T^* - T_g) \quad (I.2.39.)$$

Sistemul prezintă în general soluții multiple dar pentru unele situații referitoare la căldura disipată în urma absorbției și la parametrii vitezei de reacție, soluția este unică. Pentru aceste cazuri factorul de amplificare diferă substanțial de cel obținut în cazul absorbției izoterme. Atît în cazul soluțiilor multiple (ceea ce înseamnă că, în funcție de condițiile inițiale, se poate ajunge în alte regimuri de absorbție) cît și în cazul celei unice la valori foarte mari ale numărului Ha (sau a raportului adimensional Φ) valoarea asimptotică obținută pentru factorul de amplificare este aceeași cu cea obținută în cazul absorbției izoterme în regim de reacție instantanee [17].

I.2.2.4. Rezistența la transfer de masă a interfeței.

În general, modelele tradiționale consideră că interfața gaz-lichid se saturează instantaneu cu gazul care se absoarbe ignorându-se astfel orice rezistență la transfer a interfeței. Această rezistență a fost pusă în evidență de Higbie [42], care a constatat că la absorbția CO₂ în apă viteza de absorbție este mai redusă decât cea rezultată în urma presupunerii unei saturări instantanee a interfeței. Ward [120] exprimă fluxul de gaz care trece prin unitatea de suprafață de contact ca fiind:

$$N = k_R \cdot \left(\frac{c_i^*}{c_i} - \frac{c_i}{c_i^*} \right) \quad (\text{I.2.40.})$$

formă care concordă bine cu rezultatele experimentale ale lui Higbie.

Gupta și Sridhar [43] deduc soluția ecuației de difuzie pentru cazul absorbției gaz-lichid cu faze staționare luând în considerare și rezistența interfeței.

Același fenomen al micșorării vitezei de absorbție față de valoarea calculată teoretic este explicat de Reistskii și Sajin [90] prin prezența unui echilibru metastabil între cele două faze: mărimea forței motrice a procesului este determinată de mărimea abaterii nu de la echilibrul real ci de la cea a echilibrului metastabil dintre fazele gazoasă și lichidă. Constanta lui Henry calculată pe baza echilibrului metastabil (obținută din profilul compoziției în lungul axei) este de 3 - 5 ori mai mică decât cea calculată în condițiile echilibrului real (absorbția dioxidului de carbon în apă).

I.2.2.5. Influența difuziei axiale moleculare.

Includerea difuziei axiale în modelul local de transfer de masă este luată în considerare de diverși autori. Apelblat [4] prezintă soluții analitice în cazul unei reacții de ordinul unu pentru cazul unui flux cu profil uniform al vitezei (modelul de deplasare ideală), a unui flux cu un gradient constant al vitezei la interfață (flux Couette) și al unui flux Couette cu interfață în mișcare.

O soluție aproximativă ce ia în considerare existența difuziunii în direcția axială pentru o reacție reversibilă de forma:



cînd expresia vitezei de reacție este:

$$r = k_D \cdot (c_A)^a \cdot (c_B)^b - k_i \cdot c_C \cdot c_D$$

este prezentată de Axelrod [10].

Pentru un reactant i , modelul local ce include și difuzia axială este dat de ecuația diferențială:

$$D_i \frac{\delta^2 c_i}{\delta x^2} - v_z^{ef} \frac{\delta c_i}{\delta z} - r = 0 \quad (\text{I.2.41.})$$

$$v_z^{ef} = v_z^o + v_z^p + v_x^p \cdot \left(\frac{\delta c_i}{\delta x} \right) / \left(\frac{\delta c_i}{\delta z} \right) \quad (\text{I.2.42.})$$

unde v_z^{ef} este viteza efectivă, v_x^p și v_z^p sînt vitezele efective

pulsatorii pe direcțiile transversală (x) și axială (z).

Rezultatele rezolvării analitice și numerice a sistemului (I.2.41.) concordă bine între ele și cu rezultate experimentale.

I.2.3. Desorbția însoțită de reacție chimică.

Un gaz se desoarbe atunci când presiunea parțială a gazului, care se află în echilibru cu compoziția lichidului, este mai mare decât presiunea parțială a gazului la interfața gaz-lichid. Dacă diferența este foarte mare, se formează bule de gaz. Acest fapt duce la o creștere a suprafeței de contact a fazelor. Bulele formate se ridică pe înălțimea stratului de lichid. În același timp, gazul difuzează din soluție, ceea ce duce la creșterea bulelor.

Procesul este deci, sub acest aspect, diferit de absorbție.

Dacă gradul de saturație este mic, nu se formează bule de gaz și desorbția este analoagă absorbției ([29], pag.264).

O descriere matematică a desorbției cu formare de bule se găsește în Kafarov [56]. Volodin și Brandt [118] folosesc următoarele relații pentru:

Încărcarea cu gaz a stratului barbotat:

$$\Phi_g = 1 - \exp\left(\frac{-0,2(v/v_0)(\rho_1/\rho_g)^{0,2}}{1+0,00875(v/v_0)^{0,95}(\rho_1/\rho_g)^{0,75}}\right) \quad (I.2.43.)$$

unde v este viteza liniară a amestecului gaz-vapori iar v_0 este viteza de barbotare a bulei singulare ($v_0 = 0,3$ m/s).

- diametrul bulelor:

$$d_b = 0,00072 \cdot \sqrt{0,135 \cdot \left(\frac{\dots}{\rho_1}\right)^{0,45}} \quad (I.2.44.)$$

- suprafața de contact interfazic:

$$A = 0,06 \cdot \Phi_g \cdot V_1 / d_b \quad (I.2.45.)$$

unde V_1 este volumul de lichid în care are loc barbotarea.

Astarita și Savage [7] stabilesc condițiile care se cer satisfăcute pentru ca teoria generală a absorbției însoțită de reacție chimică să se poată aplica și desorbției. În desorbție, reversibilitatea reacției chimice trebuie întotdeauna luată în considerare. Dacă viteza de reacție este de ordinul unu în raport cu componentul care se desoarbe, teoria absorbției este aplicată și desorbției cu condiția ca viteza de reacție să fie mare (reacție rapidă și peste).

Dacă deplasarea de la echilibru se exprimă prin:

$$\Delta c_A = c_A - c_A^0 \quad (I.2.46.)$$

această valoare fiind negativă în cazul desorbției, atunci ecuația vitezei de reacție se poate exprima printr-o nouă ecuație cinetică:

$$\bar{r}(\Delta c_A) = \bar{r}(c_A, c_{B1}^0, c_{B2}^0, \dots, c_{BN}^0) \quad (I.2.47.)$$

Astarita ([8], pag.147), demonstrează că, la o valoare dată a forței motrice, factorul de amplificare a absorbției de către reacția chimică este egal în absorbție și desorbție dacă și numai dacă:

$$\bar{r}(\Delta c_A) = -\bar{r}(-\Delta c_A) \quad (1.2.48.)$$

Este posibil în principiu ca în același desorber să fie necesar a conduce calculul după ambele modele deoarece procesul de desorbție cu formare de bule are loc atîta timp cît presiunea în miezul lichidului a componentului care se desoarbe (presiunea sa parțială în echilibru cu compoziția lichidului) este mai mare decît presiunea din desorber.

I.3. Modelul utilajului de contactare gaz-lichid.

Modelele propuse pentru coloanele de absorbție-desorbție pot fi grupate în două clase: discrete și continui.

Modelul discret de reprezentare cel mai des utilizat este modelul celulelor de amestecare. Fiecare celulă de amestecare este descrisă printr-un set de variabile incluzînd și temperaturi și concentrații. Astfel de modele au fost folosite și pentru coloanele cu umplură de Shulman [98], Bardi și Sicardi [11].

În ceea ce privește modelele continui pentru coloanele cu umplură, una dintre cele mai vechi reprezentări ale hidrodinamicii coloanei este cea propusă de Shulman [97] care separă lichidul din coloană într-o componentă statică și una dinamică, între cele două componente avînd loc transferuri. Bennet și Goodridge [15] includ în model și difuzia axială în componenta dinamică a lichidului.

Dacă următoarele presupuneri sînt încorporate în model:

coloana este izotermă atît în direcție axială cît și radială;

- modelul de flux este difuzional - monoparametric (există difuzie axială cauzată, atît în gaz cît și în lichid, de gradientul de concentrație în direcție axială);

debitul de lichid este constant în lungul axei absorberului;

atunci efectuînd bilanțul de materiale pentru un element de volum de înălțime dh (figura 1.3.):

$$\frac{\delta}{\delta t} [f_g S dh Y] = G Y - D_G S \frac{\delta Y}{\delta h} - G (Y + \frac{\delta Y}{\delta h} dh) +$$

$$+ D_g S \frac{\delta}{\delta h} (Y + \frac{\delta y}{\delta h} dh) - K_g a S dh (Y-Y^*)$$

$$\frac{\delta}{\delta t} [f_l S dh X] = L (X + \frac{\delta X}{\delta h} dh) - D_L S \frac{\delta X}{\delta h} - L X +$$

$$+ D_L S \frac{\delta}{\delta h} (X + \frac{\delta X}{\delta h} dh) + K_g a S dh (Y-Y^*)$$

După gruparea termenilor ($G_0 = G/S$, $L_0 = L/S$, $z = h/H$), se obține (Todinca, [110], [109], pag.322):

$$\frac{H f_g}{G_0} \frac{\delta Y}{\delta t} = \frac{D_G}{G_0 H} \frac{\delta^2 Y}{\delta z^2} - \frac{\delta Y}{\delta z} - \frac{K_g a H}{G_0} (Y-Y^*) \quad (1.3.1.)$$

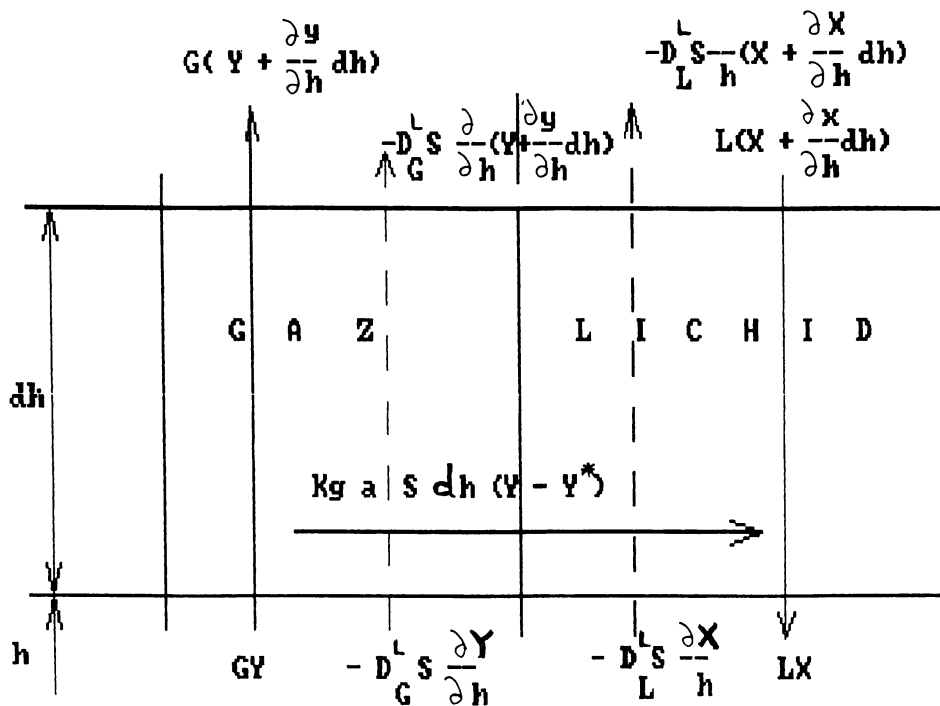


Figura I.3. Bilanțul de materiale în regim dinamic în jurul unui element de volum de înălțime dh .

- Notății:
- I debitul de inert, [kmol/s];
 - Y raportul molar al componentei care se absoarbe în gaz, [kmol/kmol inert];
 - L debitul de lichid, [m^3/s];
 - X concentrația componentei care se absoarbe în lichid, [kmol/ m^3];
 - K_G = coeficientul total de transfer de masă raportat la faza gazoasă, [kmol/ $m^2 \cdot s$];
 - a aria udată dintr-un m^3 de umplutură, [m^2/m^3];
 - S = suprafața secțiunii transversale, [m^2];
 - D_G^L, D_L^L = coeficienții de difuzie longitudinală, [m^2/s].

$$\frac{H f_1}{L_0} \frac{\delta X}{\delta t} = \frac{D_L}{H L_0} \frac{\delta^2 X}{\delta z^2} + \frac{\delta X}{\delta z} + \frac{K_g a H}{L_0} (Y - Y^*) \quad (1.3.2.)$$

Avînd în vedere faptul că:

$$Pé_G = \frac{G_0 \cdot H}{D_G L} \text{ și } Pé_L = \frac{L_0 \cdot H}{D_L L},$$

condițiile la limită asociate celor două ecuații diferențiale cu derivate parțiale sînt:

$$(-Y)_{z=0} + \frac{1}{Pé_G} \cdot \left(\frac{\delta Y}{\delta z} \right)_{z=0} = -Y_0$$

$$\left(\frac{\delta Y}{\delta z} \right)_{z=1} = 0$$

(1.3.3.)

$$(X)_{z=1} + \frac{1}{Pé_L} \cdot \left(\frac{\delta X}{\delta z} \right)_{z=1} = X_1$$

$$\left(\frac{\delta X}{\delta z} \right)_{z=0} = 0$$

Suenson și colaboratorii [107] folosesc un model similar pentru a cărui rezolvare utilizează metoda cologației ortogonale (Finlayson, [36]) și, comparînd rezultatele obținute experimental pe o coloană cu umplutură, constată o bună concordanță cu cele

obținute prin simulare. Diferențele față de modelul ce nu include difuzia axială nu sînt mari.

Lindner [63] include în același model atât o retenție statică ca cit și o difuzie axială și compară rezultatele obținute în absorbția fizică (CO_2 și apă) și absorbția însoțită de reacție chimică (CO_2 , H_2S și metildietanolamina). Se constată superioritatea modelelor bazate pe difuzia axială:

- retenția statică este dificil să fie estimată ca și suprafața de contact interfazică asociată cu ea;

- modelele de dispersie axială conțin mai puțini parametri (cele bazate pe retenția statică cer concentrațiile în lichid atât pentru componenta lor statică cît și pentru cea dinamică);

parametrii ceruți de dispersia axială se pot măsura mai ușor iar baza de date deja existentă pentru ele este mai mare.

Hidrodinamica s-a dovedit importantă la dimensiuni mici ale umpluturii pentru absorbția fizică și chemosorbția în regim de reacție instantanee.

Un pachet de programe de simulare în regim dinamic al chemosorbției multicomponent (restricții: coloana este adiabatică, căderea de presiune neglijabilă, fluxurile de gaz și lichid nu au elemente de amestecare axială și radială) este prezentat de Hitch [47]. Modelul include:

- bilanțul de materiale în regim dinamic pentru fiecare component;

- relațiile pentru transferul de masă și cele de echilibru;

- bilanțul energetic adiabatic în regim dinamic;

- bilanțurile termice pentru partea de gaz și de lichid.

Efectuînd determinări în regim dinamic pe bază de semnale treptă (aplicate pe debitele de gaz și lichid) Jiricny și Stonek [53] obțin, pentru constantele de timp, valori sensibil mai mari decît cele calculate pe baza măririi cantității de lichid în coloană și creșterea debitului de lichid. Mecanismul real al creșterii și descreșterii cantității de lichid din coloană pare a fi mai complex decît cel prezis de curgerea tip piston. Experiențele au fost efectuate într-o coloană cu inele Pall și utilizînd ca lichid numai apă. Modelul matematic construit din

ecuații diferențiale de ordinul întâi ce descriu dinamica retenției lichidului în coloană, a căderii de presiune și a greutății aparente a coloanei este infirmat de aceste determinări.

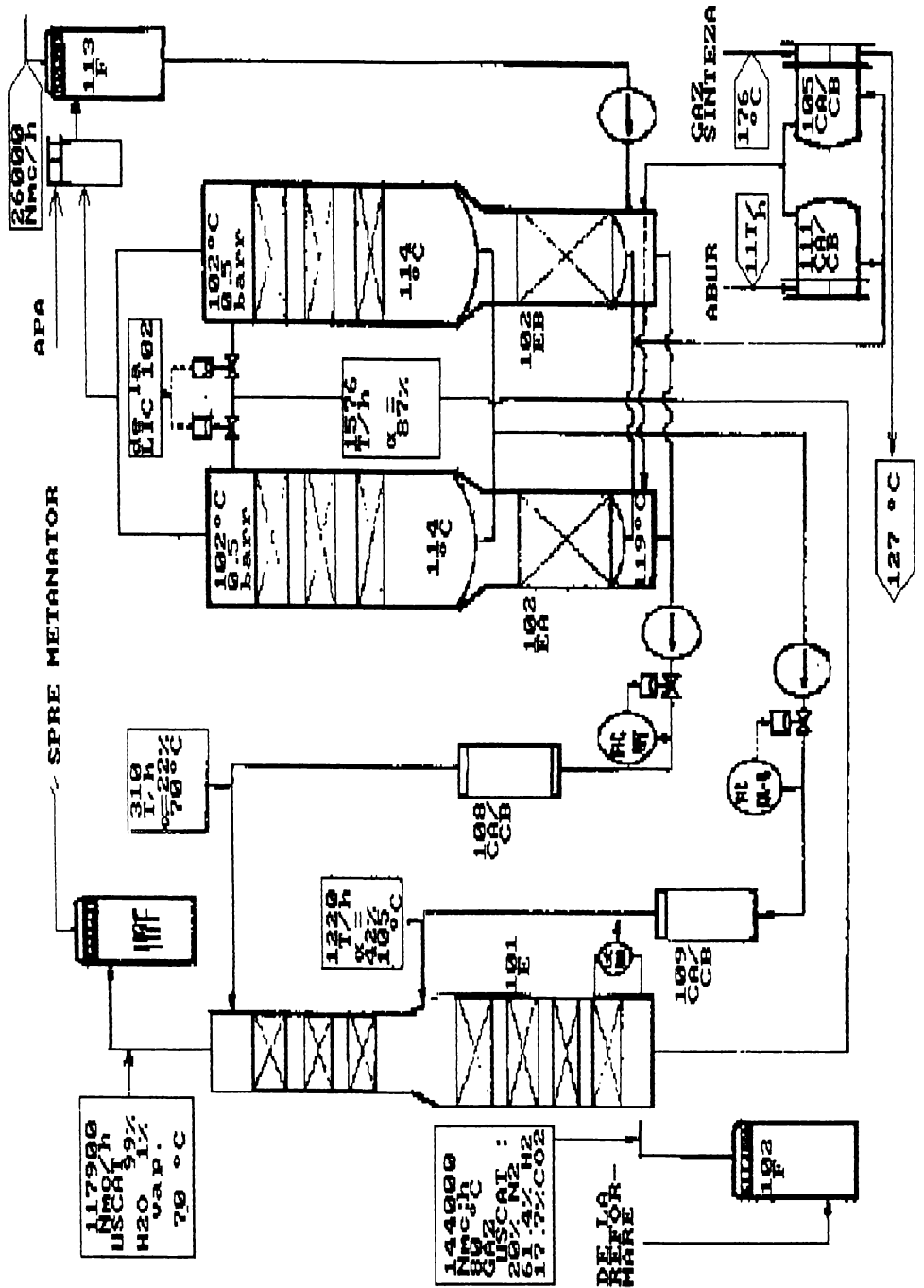
În ceea ce privește împrăștierea fluxului de lichid în coloană, împrăștiere care are drept consecință o creștere a fluxului lichid în zona peretelui (de aici și necesitatea redistribuirii lichidului la coloanele mari), o comparație între unele modele propuse (Dutkai - Ruckenstein și Gunn) o face Furzer pe baza unor date experimentale proprii [38], [39]. Se constată că modelul Dutkai Ruckenstein exprimă cu o eroare acceptabilă împrăștierea în direcție axială și radială a fluxului lichid cu excepția coloanelor de mică înălțime, în timp ce rezultatele obținute în simulare pe baza modelului Gunn diferă apreciabil de cele experimentale. Diferența majoră între cele două situații a constituit-o distribuitorul de lichid (1400 puncte/m² în cazul determinărilor lui Gunn și 70 puncte/m² în cazul determinărilor lui Furzer).

Danckworth și Sundaresan [31] prezintă un model pentru fluxurile gaz și lichid, model bazat pe ecuațiile continuității și momentului scrise în termenii fracției volumice medii ocupate de fiecare fază. Pe baza soluționării lui se pot explica fenomene ca: punctul de înecare, apariția maldistribuțiilor spontane, etc.

II. MODEL ANALITIC AL INSTALATIEI DE PURIFICARE A GAZULUI DE SINTEZA DE DIOXID DE CARBON CU SOLUTII CALDE DE CARBONATI DE POTASIU ACTIVATE CU DIETANOLAMINA.

În purificarea industrială a gazului de sinteză de la fabricarea amoniacului sau a metanolului de dioxid de carbon sînt utilizate astăzi mai multe procedee, cele mai răspîndite fiind procedeele bazate pe absorbția în soluții de etanolamine și cele bazate pe absorbția în soluții calde de carbonați activate cu dietanolamină (procedeele Benfield, Carsol). Descrieri ale diverselor procedee de purificare a gazelor se găsesc în Kohl și Riesenfield [60], Semenova și colaboratorii [93] și Strătuță [106].

În cazul procedeeului Carsol, utilizat în cadrul fabricilor de amoniac "Kellog", ca absorbant se folosește o soluție de carbonați de potasiu (25-28% echivalent total) activată cu dietanolamină (1,8%). Ca inhibitor de coroziune se folosește pentaoxidul de vanadiu (V_2O_5). În figura II.1. este prezentată schema de principiu a instalației Carsol și valorile principalelor parametri. Gazul de sinteză cu o temperatură de 80°C, o



presiune de 27,5 bar și un conținut de 17,7% CO₂ (volum), se introduce la baza absorberului parcurgând zona inferioară a acestuia în contracurent cu soluția semiregenerată (diametrul zonei inferioare 3,75 m; umplutura și Intalox 38 mm; înălțimea totală a umpluturii 22 m), conținutul său în CO₂ scăzând la 0,5%. O purificare mai avansată a gazului de sinteză se realizează în zona superioară a absorberului pe seama soluției regenerate (diametrul zonei superioare este 2,5 m, iar înălțimea umpluturii 15 m), care are un conținut redus de bicarbonat și temperatura în jur de 70°C. Conținutul în CO₂ al gazului scade sub 0,07% (volum).

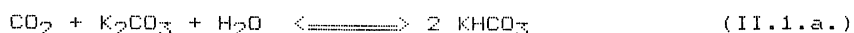
Soluția uzată (gradul de carbonatare în jur de 85 -88%) este trimisă spre zona superioară a celor două desorbere unde pierde o parte din dioxidul de carbon prin depresurizare (la 0,5 barr); soluția parcurge zona superioară (diametrul 2,7 m; înălțimea umpluturii fiecărei zone 21 m) în contracurent cu vaporii de apă și dioxidul de carbon ce vin din zona inferioară a desorberelor. Cea mai mare parte a soluției de la baza zonei superioare este preluată cu ajutorul pompelor și, după o răcire în răcitoarele 109 CA/CB (temperatura soluției scade de la 114°C la 105°C), este trimisă la mijlocul absorberului. O regenerare avansată se realizează în zona inferioară a celor două desorbere (diametrul 2,9 m; înălțimea umpluturii 7 m), gradul de carbonatare fiind aici redus la 20 - 22%.

De la baza zonei inferioare soluția ajunge la fierbătoarele de leșie Carsol 111 CA/CB (abur) și 105 CA/CB (gaz de sinteză) de unde amestecul de soluție, vaporii de apă și dioxid de carbon se reîntoarce la baza desorberelor. Pentru stropirea zonei superioare a absorberului, soluția este preluată cu pompe și răcită pînă la 70°C în răcitoarele 108 CA/CB.

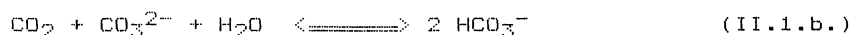
II.1. Chimismul procesului.

II.1.1 Absorbția

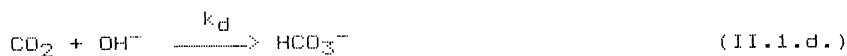
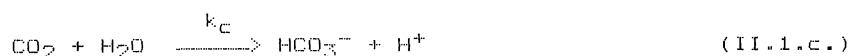
Reacția generală care exprimă absorbția CO₂ într-o soluție de carbonați de potasiu este:



Intrucât sărurile sînt electroliți puternici, reacția de mai sus poate fi scrisă în forma:

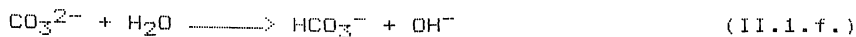


Reacția (II.1.b.) este trimoleculară și ea se desfășoară în realitate printr-o secvență de reacții. În cazul absorbției, dioxidul de carbon poate da două reacții directe în soluțiile alcaline (Astarita [5], pag.131):



Ambele reacții de mai sus sînt urmate de reacții care decurg instantaneu:





Pentru valori ridicate ale pH-ului, reacția (II.1.d.) este dominantă. Dacă se ia în considerare faptul că ea este reversibilă:



viteza de reacție are expresia Danckwerts ([29], pag.243):

$$r_g = k_{\text{OH}} \cdot [\text{OH}^-] \cdot ([\text{CO}_2] - [\text{CO}_2^*]) \quad (\text{II.1.1.})$$

Concentrația ionilor de hidroxil este determinată de echilibrul reacției (II.1.f.):

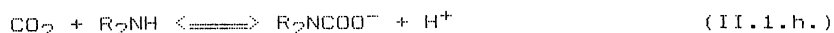
$$[\text{OH}^-] = \frac{K_W}{K_{\text{II}}} \cdot \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (\text{II.1.2.})$$

unde K_W și K_{II} sînt constante de disociere a apei și respectiv a doua constantă de disociere a acidului carbonic. În ceea ce privește concentrația de echilibru a CO_2 , ea are expresia [51]:

$$[\text{CO}_2^*] = \frac{K_{\text{II}} \cdot [\text{HCO}_3^-]}{K_{\text{I}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]} \quad (\text{II.1.3.})$$

unde K_{I} este prima constantă de disociere a acidului carbonic.

În cazul folosirii dietanolaminei ca activator, concomitent cu reacția (II.1.b.) are loc și reacția:



Pentru concentrațiile utilizate în cazul procedeelor de

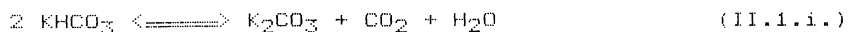
purificare utilizând soluții de carbonați de potasiu activate cu dietanolamină, este probabil că reacția dominantă la interfață să fie (II.1.h.) căci $[R_2NH] \gg [OH^-]$.

Producția de reacție ai reacției (II.1.h.) difuzează înspre miezul lichidului unde se desfășoară reacția (II.1.b.) - limitată de (II.1.g.) mai lentă decât (II.1.h.), dar cu o stare de echilibru deplasată mai mult la dreapta. Reducerea concentrației de CO_2 exercitată de desfășurarea reacției (II.1.b.) provoacă inversarea mersului reacției (II.1.h.). Anionul R_2NCOO^- se descompune în CO_2 și amină liberă care, după ce ajunge în zona concentrațiilor ridicate de CO_2 (la suprafața lichidului), poate reacționa din nou cu dioxidul de carbon (Jodko [53]).

În legătură cu cinetica reacției dintre CO_2 și DEA, problemele sînt încă neclare (Barth [14], Blauwhoff [18]). Valorile constantei de viteză determinate de diverși autori diferă chiar și pentru $25^\circ C$. Deși se observă o apropiere între valorile determinate în ultimii ani, extrapolarea lor în alte domenii de temperatură este riscantă. Date referitoare la echilibrul carbonat-bicarbonat pentru DEA, în soluții de K_2CO_3 de concentrație 30% echivalent total, la temperaturi în jur de $100^\circ C$, sînt furnizate de Mahajani și Danckwerts [65].

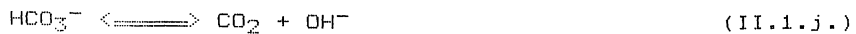
II.1.2 Desorbția

În ceea ce privește desorbția, survine o reacție chimică de eliberare a CO_2 din carbonat:

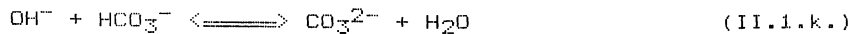


precum și difuzia CO_2 eliberat prin interfața lichid-gaz. Echilibrul reacției de mai sus se deplasează puternic spre dreapta chiar și numai prin reducerea presiunii. Transformarea bicarbonatului în carbonat poate surveni pe două căi (Pohorecki [87]):

se formează ionii OH^-

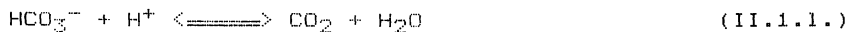


și apoi:



Reacția (II.1.k.) este practic instantanee.

- se formează moleculele de apă:



și apoi, printr-o reacție instantanee:



Reacția dominantă este (II.1.j.). Viteza de reacție este (Pohorecki și Kucherschi [87]):

$$r_j = k_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-] \cdot ([\text{CO}_2^*] - [\text{CO}_2]) \quad (\text{II.1.4.})$$

În prezența dietanolaminei, cinetica desorbției se îmbunătățește (Suenson [107]).

?

11.2. Soluția Carso1

Procedeul de eliminare a CO_2 din gazul de sinteză cu ajutorul soluțiilor calde de carbonați este prezentat pentru prima dată de Benson [16]. Date referitoare la echilibrul în sistemul K_2CO_3 , KHCO_3 , CO_2 și H_2O sînt furnizate de Tosh și colaboratorii [117]. Cîteva date și un mecanism pentru procedeul utilizînd soluții calde de carbonați activate cu dietanolamină sînt prezentate de Shrier și Danckwerts [96]. Bocard și Mayland [19] furnizează date referitoare la o serie de proprietăți fizico-chimice ale soluției: căldura de reacție dintre dioxidul de carbon și soluția de carbonați, solubilitatea carbonatului și bicarbonatului de potasiu în soluție, densitatea, vîscozitatea și căldura specifică a soluției. O sinteză a datelor disponibile este făcută și în monografiile de specialitate (Kohl și Riesenfeld [60], Strätulă [106]).

Inhibitorii de coroziune și antispumanții sînt componenți importanți ai soluției. Ca inhibitor de coroziune se folosește pentaoxidul de vanadiu. Vanadiul pentavalent (KVO_3) inhibă atît coroziunea electrochimică cît și cea generală (Handley [44]).

Printre agenții de reducere a vanadiului de la pentavalent la tetravalent pot fi hidrogenul, CO , CH_3OH (de la convertorul de joasă temperatură) și în special H_2S care poate acționa îndeosebi la pornirea instalației (Hltchock [48]). Intrucît aerarea poate duce la degradarea DEA, se recomandă pentru refacerea vanadiului pentavalent, ca agent oxidant, KNO_2 [44].

Are loc, în decursul exploatării instalației, și o degradare a DEA. La temperaturi normale acest proces este foarte lent dar încălziri locale, presiuni parțiale mari ale CO_2 și concentrațiile ridicate în DEA pot favoriza acest lucru (Kennard și Melsen [57]).

Antispumanții sînt și ei un rău necesar pentru soluția de carbonați [48]. Unele soluții au fost degradate chiar și de rămășițe de agenți de ungere care conțineau suficienți compuși nesaturați care să se saponifice cu alcaliile.

II.3. Prelucrarea statistică a datelor preluate din proces.

În vederea realizării unui model statistic, bazat pe corelarea datelor experimentale, s-au preluat din proces (instalația de purificare "Carsol" din cadrul fabricii de amoniac Kellog III, C.I.C. Azo-Mureș, Tîrgu Mureș), timp de peste un an de zile, 98 seturi de date de exploatare.

Un prim test la care au fost supuse seturile de date a constat în efectuarea bilanțului de materiale :

Intrări soluție + Debit CO ₂	Ieșiri
în absorber	soluție

Seturile de date care au satisfăcut bilanțul de materiale cu o precizie de $\pm 5\%$ au fost considerate valide pentru prelucrări ulterioare. Din totalul de seturi de date un număr de 40 s-au încadrat în limitele de mai sus. Precizia scăzută se datorează, evident, modului de măsurare a debitelor: pentru a evita cristalizarea carbonatului pe traseele de impuls (de la diafragme spre traductoarele de presiune diferențială), se insuflă, prin intermediul unor rotametre - reglatoare, condens pe fiecare ramură a traseelor de impuls. Dereglările care pot interveni în funcționarea acestor rotametre - reglatoare (valoarea debitelor pe cele două ramuri ar trebui să fie identică) sînt cauza erorilor apreciabile în măsurarea debitelor.

Un al doilea test de filtrare a datelor a constat în verificarea bilanțurilor termice pentru absorber și pentru desorbere (acestea din urmă au fost tratate ca o singură unitate) pentru fiecare din cele 40 seturi de date (tabelele II.1 și II.2). Seturile de date care au satisfăcut bilanțurile termice cu o precizie de $\pm 3\%$ au fost validate pentru prelucrări statistice.

Tabelul II.1

BILANT TERMIC PENTRU ABSORBER

UNITATEA DE MASURA=MEGACALORII/ORA ($4.19 \cdot 10^6$ KJ/h)

CALDURA-INTRARI				CALDURA-IESIRI			
GAZUL	SOLUTIA	CALD.REAC.	SUM INT.	GAZUL	SOL.UZATA	EROARE(%)	ZIUA
5206.7	87066.3	8136.4	100409.4	3237.4	96164.3	-1.01	08.04.85
5195.4	85316.0	8048.8	98559.9	3414.5	93408.8	-1.80	15.04.85
5100.1	93801.9	8487.9	107189.9	3339.9	103639.9	-0.20	10.06.85
5501.4	95284.5	9155.7	109941.6	3602.7	105637.1	-0.64	01.07.85
5046.8	84327.4	8171.6	97545.8	3143.7	93865.0	-0.55	08.07.85
5650.9	101068.8	9067.8	115787.5	3647.8	110753.9	-1.21	15.07.85
5438.0	96287.9	9050.2	110776.1	3640.7	105945.5	-1.09	05.08.85
5477.9	97650.0	9032.7	112160.5	3673.3	106593.1	-1.72	12.08.85
6126.9	104243.8	9744.4	120115.2	4005.5	114701.1	-1.19	26.08.85
5640.0	103951.1	9050.2	118641.4	3680.4	114376.0	-0.50	02.09.85
5640.0	97815.9	9050.2	112506.1	3561.2	109274.7	0.29	17.09.85
5690.5	101814.0	9050.2	116554.7	3600.9	112720.1	-0.20	23.09.85
5966.7	96577.8	9243.5	111788.1	3718.5	106539.7	-1.39	30.09.85
5729.8	88706.8	9032.7	103469.3	3554.3	98789.0	-1.10	07.10.85
5368.1	97538.3	9103.0	112009.4	3581.9	107149.3	-1.15	18.11.85
5480.3	93732.9	9120.5	108333.7	3749.1	102996.7	-1.49	25.11.85
5395.8	108380.7	8979.9	122756.4	3849.1	118005.8	-0.74	16.12.85
5314.3	100077.3	8927.2	114318.8	3630.4	108500.2	-1.95	23.12.85
5374.7	97105.6	8944.8	111425.1	4030.4	103422.0	-3.70	20.01.86
5274.9	97194.0	8944.8	111413.7	4069.7	105259.3	-1.91	27.01.86
5746.5	98058.2	8979.9	112784.7	3415.2	108577.0	-0.71	31.03.86
5540.3	94165.0	8733.9	108439.2	3666.9	104837.2	0.06	18.08.86
5467.3	95878.1	8895.3	109840.6	3727.0	104338.6	-1.64	26.08.86
5529.2	91732.3	8716.3	105977.8	3774.4	101778.1	-0.40	01.09.86
5502.6	93216.1	8751.5	107470.3	3943.3	101908.5	-1.53	08.09.86
5600.3	95111.5	8751.5	109463.3	3789.6	103900.7	-1.65	14.09.86
5140.2	96252.6	8716.3	110109.1	3621.2	104956.5	-1.41	20.10.86
4961.6	93392.2	8575.8	108929.6	3675.8	101955.0	-1.23	27.10.86
5212.7	87539.7	8839.4	101591.7	3517.0	95730.4	-2.36	05.11.84
5153.1	92208.1	8821.8	106183.0	3548.8	99729.0	-2.81	12.11.84
5300.8	84483.5	8821.8	98606.1	3548.8	94080.3	-1.00	26.11.84
5181.6	87522.3	8786.6	101490.5	3611.8	97075.1	-0.80	03.12.84
5290.2	91284.6	8804.2	105379.0	3619.1	99683.7	-2.01	10.12.84
5345.4	92286.7	8733.9	106366.0	3590.2	101978.5	-0.76	17.12.84
5270.6	84380.3	8382.5	98033.4	3593.0	91473.9	-3.12	24.12.84
5499.1	90907.8	8593.3	105000.2	3532.4	101614.6	0.14	31.12.84
5182.2	94037.8	8241.9	107461.8	3387.9	103889.9	-0.17	07.01.85
4778.5	93373.7	8505.5	106657.7	3346.8	101417.3	-1.81	14.01.85
4941.2	87211.1	8540.6	100693.0	3435.7	96520.7	-0.74	21.01.85
5311.3	90388.6	8839.4	104539.3	3555.9	100299.0	-0.66	28.01.85

Tabelul II.2

BILANT TERMIC PENTRU DESORBERE

UNITATEA DE MASURA = MEGACALORII/ORA ($4.19 \cdot 10^8$ KJ/h)

CALDURA - INTRARI			CALDURA - IESIRI			EROARE(%)	ZIUA
SOLUTIA	105C+111C	TOTAL	SOLUTIA	110C	TOTAL		
95673.6	32181.2	129785.3	103990.9	15468.7	128821.3	0.74	08.04.85
95240.5	31810.4	128968.2	100492.3	15301.7	125054.5	3.03	15.04.85
105775.6	34385.2	142168.1	124369.8	16437.6	150755.4	-6.04	13.05.85
109753.8	35125.5	148920.9	118305.6	16871.9	143388.4	2.40	20.05.85
110292.8	34104.3	146380.5	114171.6	16136.9	140074.5	4.31	10.06.85
101340.5	37060.2	140484.7	113429.6	17406.5	141370.5	-0.63	01.07.85
93357.5	33606.7	128900.0	102096.4	15535.5	127034.1	1.45	08.07.85
102774.7	37229.4	142074.9	120304.0	17239.4	147976.8	-4.15	15.07.85
108804.9	36995.8	147868.7	115307.6	17206.0	142926.7	3.34	05.08.85
110493.3	36665.3	149224.1	116162.4	17172.6	143727.9	3.68	12.08.85
125647.2	38952.1	166771.9	122969.5	18525.7	152707.0	8.43	26.08.85
113651.5	36721.8	152441.4	122676.2	17206.0	150295.3	1.41	02.09.85
111691.6	36665.3	150422.3	124132.4	17172.6	151698.0	-0.85	09.09.85
110620.6	36822.1	149510.8	116458.5	17206.0	144077.6	3.63	17.09.85
113435.6	36922.5	152426.2	121646.3	17206.0	149265.5	2.07	23.09.85
102644.5	37547.9	142289.6	115222.6	17573.5	143431.7	-0.80	30.09.85
106379.9	36692.3	145137.7	107275.5	17172.6	134841.1	7.09	07.10.85
91862.7	35492.7	129431.4	116372.2	17306.2	144152.3	-11.37	18.11.85
100241.1	35423.5	137743.3	112053.1	17339.6	139886.8	-1.56	25.11.85
114488.5	38588.8	153092.6	127334.6	17072.4	154739.2	-1.08	16.12.85
113018.5	33188.9	148254.8	119349.1	18972.1	148592.8	1.12	23.12.85
112674.4	34621.2	149347.9	113720.3	17005.5	141017.7	5.58	20.01.86
106269.2	35079.8	143401.2	113940.2	17005.5	141237.6	1.51	27.01.86
100732.4	36568.6	139358.5	118565.2	17072.4	145969.8	-4.74	31.03.86
95216.1	35450.8	132692.7	103353.7	16671.4	130114.7	1.94	01.04.85
113848.6	35393.3	151262.3	118881.9	16804.6	143335.7	5.24	18.08.88
113045.3	35722.0	150781.9	115568.4	16531.1	142104.2	5.76	26.08.88
112616.6	35790.1	150424.5	111849.5	16571.2	138449.7	7.96	01.09.88
111264.7	35551.8	148839.6	110959.5	16638.0	137666.9	7.51	08.09.86
111171.7	34532.8	147727.6	114665.2	16638.0	141372.6	4.30	14.09.96
108393.8	35596.8	144008.4	113624.2	16571.2	140224.3	2.63	20.10.86
107080.4	34171.0	143248.1	111053.5	16303.9	137224.6	4.20	27.10.86
89194.7	29963.7	121194.7	114417.5	16805.1	141393.0	-16.67	05.11.84
116475.1	31487.1	149995.9	111819.9	16771.7	138741.8	7.50	12.11.84
96894.8	31800.7	130776.8	103157.0	17373.1	131044.3	-0.20	26.11.84
101630.5	30552.1	134211.0	105262.0	16704.9	132076.7	1.59	03.12.84
106043.8	31017.0	139091.9	110703.0	16738.3	137571.3	1.09	10.12.84
107590.5	31663.9	141274.8	111176.4	16604.6	137830.2	2.44	17.12.84
106025.4	31857.6	139903.5	108297.7	16604.6	134951.5	3.54	24.12.84
107879.4	31399.0	141277.6	111014.8	16337.4	137239.6	2.86	31.12.84

În vederea elaborării statistice a modelului matematic, a fost pus la punct un pachet de programe de analiză statistică (Barna, Perju, Todinca, [12], [13]) ce conține programe de rezolvare a sistemelor de ecuații algebrice liniare și neliniare, analiză de regresie monovariabilă [27 de forme ale dependenței $y = f(u)$], regresie polinomială, regresie multivariabilă liniară, integrarea numerică a unei funcții, integrarea numerică a sistemelor de ecuații diferențiale ordinare (Runge-Kutta, Runge-Kutta cu pas variabil, predictor-corrector, etc.).

Diversele variante de corelare ale parametrilor instalației, atât pentru absorber cât și pentru desorbere, nu au dus la rezultate satisfăcătoare (indicatorul preciziei modelului: 0,8). De altfel, numărul mare de variabile care trebuie luate în considerare (debite, compoziții, temperaturi, etc.) elimină avantajul simplității modelului statistic, model prea puțin viabil atunci când numărul variabilelor independente este mare.

În consecință, abordarea statistică a modelării instalației industriale a fost abandonată în favoarea unui model analitic.

II.4. Model matematic analitic pentru absorber.

Dificultățile legate de desfășurarea experimentărilor în regim dinamic pe instalația industrială și necesitatea simplificării ecuațiilor care descriu modificarea compoziției în timp și în lungul axei absorberului în vederea includerii în model a ecuațiilor ce descriu modificarea temperaturilor gazului și lichidului au dus la concluzia că este util să se renunțe la componenta dinamică a ecuațiilor.

II.4.1. Amestecarea inversă

Efectul principal al amestecării inverse este acela de a reduce forța motrice medie a absorbției. Ea se manifestă la valori foarte mari sau foarte mici ale raportului G/L (Perry și colaboratorii [79]). Efectul amestecării inverse asupra re-actoarelor gaz-lichid (incluzînd și turnurile de absorbție) este prezentat de Shah și colaboratorii [94].

Imposibilitatea, în cazul absorberului industrial, de a utiliza trasori în vederea determinării funcției de distribuție a impus utilizarea relațiilor criteriale în vederea determinării numerelor Péclét pentru partea de gaz și respectiv pentru lichid. Astfel de relații criteriale au fost furnizate de Sater și Levenspiel [92], [78]. Calculul numerelor Pé pe baza acestor relații criteriale, în cazul zonei inferioare a absorberului industrial, a dus la următoarele rezultate:

$$Pé_L = 200 ; \quad Pé_g = 195$$

Ramm ([89], pag.363) efectuează o comparație între valorile obținute pentru numerele Pé pe baza relațiilor criteriale propuse de mai mulți autori. Se constată puternice discrepanțe între rezultatele obținute (diferențe de peste 100%).

Analizînd efectul dispersiei axiale în turnurile cu umplutură, Danckwerts conchide ([29], pag.221): în coloanele cu umplutură, dacă înălțimea umpluturii este foarte mare în comparație cu diametrul corpurilor umpluturii, atunci difuzia axială poate fi neglijată fără să se afecteze prin aceasta precizia proiectării. Este și cazul absorberului industrial (și Intalox de 0,038 m, înălțimea umpluturii zonei inferioare 22 m, iar a zonei superioare 15 m).

În practica industrială, se utilizează în locul concentrației molare a componentei absorbite în lichid, X [kmol/m³ soluție], așa-numitul grad de carbonatare. Acesta este raportul dintre cantitatea de K₂CO₃ transformată în KHCO₃ și cantitatea de K₂CO₃ echivalent total din soluție:

$$\alpha = \frac{\text{K}_2\text{CO}_3 \text{ transformat}}{\text{K}_2\text{CO}_3 \text{ echivalent total}} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{K}^+]}$$

și deci: $X = \alpha \cdot M$

unde M este molaritatea soluției (K₂CO₃ echivalent total).

În regim staționar, prin neglijarea difuziei axiale, ecuațiile (I.3.1.) - (I.3.2.) devin:

$$\frac{dY}{dz} - \frac{K_g \cdot a \cdot H}{G_0} (Y - Y^*) = 0 \quad (\text{II.4.1.})$$

$$\frac{da}{dz} + \frac{K_g \cdot a \cdot H}{M \cdot L_0} (Y - Y^*) = 0 \quad (\text{II.4.2.})$$

II.4.2. Modificarea temperaturilor gazului și lichidului în lungul axei

Intrucât absorbția este însoțită de puternice efecte termice (căldura de reacție în jur de 30.000 kJ/kmol CO₂), este important să se țină cont de modificarea temperaturii cu înălțimea. Este totodată necesar să se includă în model și căldura preluată și respectiv cedată prin evaporarea apei și respectiv condensarea vaporilor de apă, fenomene cauzate de modificarea temperaturilor gazului și lichidului în lungul absorberului.

Luând în considerare aceste aspecte, fluxurile termice spre,

dinspre și în interiorul unui element de volum de înălțime Δh sînt prezentate în figura II.2. Ele sînt scrise în raport cu o temperatură de referință, T_0 .

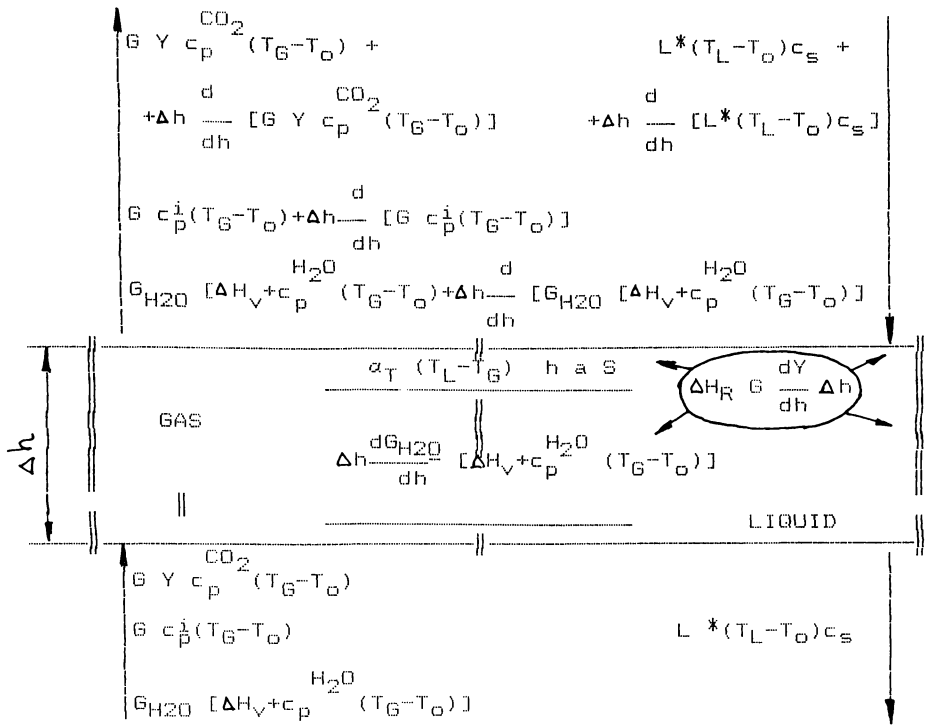


Figura II.2. Fluxurile termice spre, dinspre și în interiorul unui element de volum de înălțime Δh .

Notații utilizate:

G, G_{H_2O} = debitul de inert, respectiv de vapori de apă, [kmol/s];

$c_{p, CO_2}, c_{p, H_2O}, c_p^i$ = căldurile molare ale CO_2, H_2O (vapori) și inertului [kJ/kmol·°C];

T_G, T_L, T_0 = temperaturile gazului, lichidului și cea de referință [°C];

$\Delta H_R, \Delta H_{vap}$ = căldura de reacție, respectiv căldura de vaporizare a apei, [kJ/kmol];

L^* = debitul de lichid, [kg/s];

c_s = căldura specifică a lichidului, [kJ/kg·°C];

α_T = coeficientul de transfer termic gaz-lichid [kJ/m²s·°C];

II.4.2.1 Modificarea temperaturii pe partea de gaz

Bilanțul termic, în jurul elementului de volum de înălțime h , pentru partea de gaz, este (Todinca [112], pag.44):

$$\frac{d}{dh} [G Y_{CO_2} C_p (T_G - T_0)] + \frac{d}{dh} [G C_p^i (T_G - T_0)] + \frac{d}{dh} [G_{H_2O} (\Delta H_{vap} + C_p^{H_2O} (T_G - T_0))] = \alpha_T (T_L - T_G) a S + \frac{dG_{H_2O}}{dh} [\Delta H_{vap} + C_p^{H_2O} (T_G - T_0)]$$

Aplicînd cunoscuta relație referitoare la diferențiala produsului:

$d(u \cdot v) = udv + vdu$, se obține:

$$G \cdot C_p^{CO_2} \cdot T_G \frac{dY}{dh} + G \cdot C_p^{CO_2} \cdot Y \frac{dT_G}{dh} - G \cdot C_p^{CO_2} \cdot T_0 \frac{dY}{dh} + G \cdot C_p^i \frac{dT_G}{dh} + \Delta H_{vap} \frac{dG_{H_2O}}{dh} + G_{H_2O} \cdot C_p^{H_2O} \frac{dT_G}{dh} + T_G \cdot C_p^{H_2O} \frac{dG_{H_2O}}{dh} - T_0 \cdot C_p^{H_2O} \frac{dG_{H_2O}}{dh} = \alpha_T (T_L - T_G) \cdot a \cdot S + [\Delta H_{vap} + C_p^{H_2O} (T_G - T_0)] \frac{dG_{H_2O}}{dh}$$

Grupînd termenii, ținînd cont de faptul că $dh = H \cdot dz$, după înmulțire cu H se obține:

$$\frac{dT_G}{dz} = \frac{1}{G C_p^{CO_2} + Y + G C_p^{H_2O} + G C_p^{H_2O}} [\alpha_T H(T_L - T_G) a S - \frac{dY}{dz} (G C_p^{CO_2} T_G - G C_p^{CO_2} T_0)] \quad (II.4.3.)$$

Intr-un interval îngust de temperatură:

$$P_{H_2O}^{sol} = F_S (A + B \cdot T)$$

unde F_S este factorul de corecție al presiunii parțiale a vaporilor de apă deasupra soluției iar A și B sînt coeficienți care se pot obține prin regresie, utilizînd valori ale presiunii vaporilor de apă în funcție de temperatură.

Debitul de vapori de apă (cu fluxul gazos) se poate calcula cu relația (P este presiunea totală, absolută):

$$G_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}^{sol}}{P - P_{H_2O}^{sol}} \cdot G \cdot (1 + Y)$$

Modificarea debitului de vapori de apă cu înălțimea:

$$\frac{dG_{H_2O}}{dh} = \frac{F_S [A + B(T_G + dT_G)]}{P - F_S [A + B(T_G + dT_G)]} \cdot \frac{G(1 + Y + dY)}{dh} - \frac{F_S (A + B T_G)}{P - F_S (A + B T_G)} \cdot \frac{G(1 + Y)}{dh}$$

Considerînd numitorii egali și neglijînd infiniții de ordinul doi, după gruparea termenilor se obține:

$$\frac{dG_{H_2O}}{dz} = \frac{B \cdot F_S \cdot G(1 + Y) \frac{dT_G}{dz} + F_S (A + B \cdot T_G) \frac{dY}{dz}}{P - P_{H_2O}^{sol}} \quad (II.4.4.)$$

II.4.2.2 Modificarea temperaturii în lichid.

La deducerea ecuației pentru modificarea temperaturii în lichid, se va neglija contribuția componentei absorbite la modificarea căldurii specifice a lichidului.

Bilanțul termic în jurul elementului de volum de înălțime Δh pentru partea de lichid (Todinca [112], pag.46):

$$L^* \cdot c_S \frac{dT_L}{dh} + c_S (T_L - T_0) \frac{dL^*}{dh} - \Delta H_R \cdot G \frac{dY}{dh} = \alpha_T (T_L - T_G) \cdot a \cdot S +$$

$$+ \frac{dG_{H_2O}}{dh} [\Delta H_{vap} + C_{p, H_2O} (T_G - T_0)]$$

Deoarece: $\frac{dL^*}{dh} = G \cdot \frac{dY}{dh} \cdot M_{CO_2}$

unde: M_{CO_2} este masa moleculară a dioxidului de carbon, după gruparea termenilor și trecerea la coordonata axială adimensională, se obține:

$$\frac{dT_L}{dz} = \frac{1}{L^* c_S} \left\{ G \frac{dY}{dz} [\Delta H_R + c_S (T_L - T_0)] + \alpha_T (T_L - T_G) a S H + \right.$$

$$\left. + \frac{dG_{H_2O}}{dz} [\Delta H_{vap} + C_{p, H_2O} (T_L - T_0)] \right\} \quad (II.4.5)$$

Ecuațiile (II.4.1.) - (II.4.5.) constituie modelul matematic al absorberului în regim staționar (fără luarea în considerare a difuziei axiale). Condițiile la limită sînt:

$$\text{la } z = 0: Y = Y^0 \quad T_G = T_G^0 \quad G_{H_2O} = G_{H_2O}^0$$

(II.4.6.)

$$\text{- la } z = 1: \alpha = \alpha^1 \quad T_L = T_L^1$$

Deoarece sistemul de ecuații diferențiale este un sistem cu condiții la frontieră, integrarea numerică se pornește cu valori presupuse la $z = 0$ pentru α și T_L ; la $z = 1$ se compară valorile obținute prin calcul pentru α și T_L cu cele reale (α^1 și T_L^1), iar dacă diferența este mai mare decât eroarea admisibilă, se reia integrarea de la $z = 0$ cu valori corectate pentru compoziția și temperatura lichidului. Procedeeul se repetă pînă la asigurarea unui grad de concordanță acceptabil (Franks, [37]).

II.4.3. Relații utilizate în evaluarea parametrilor cinetici și de echilibru.

Modelul constituit din ecuațiile diferențiale (II.4.1.) - (II.4.5.) și condițiile (II.4.6.) a fost utilizat în simularea zonelor inferioară (absorbant - soluția semiregenerată) și superioară (absorbant - soluția regenerată) a absorberului industrial. În calculul parametrilor modelului s-au utilizat relațiile disponibile în literatură.

În cazul zonei inferioare a absorberului, s-a testat măsura în care reacțiile (II.1.g.) și (II.1.h.) pot fi considerate ca de pseudoordin unu.

Pentru reacția dioxidului de carbon cu anionul hidroxil,

condiția este (Dankwerts [29], pag.244):

$$[\text{CO}_2^i] \left(\frac{1}{[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]} \right) \left(\sqrt{1 + \frac{D_L \cdot k_{OH} \cdot [\text{OH}^-]}{(k_L^o)^2}} - 1 \right) \ll 1 \quad (\text{II.4.7.})$$

Ea nu este îndeplinită la baza absorberului (gradul de carbonatare 87%, temperatura 109°C, raportul molar al CO₂ în gaz 0,22):

$$0,16 \ll 1$$

dar este îndeplinită la mijlocul acestuia (grad de carbonatare 36%, temperatura 102°C, raportul molar al CO₂ în gaz 0,005):

$$0,01 \ll 1$$

Pentru reacția dioxid de carbon - dietanolamină condiția pentru pseudoordin unu este (Dankwerts [29], pag.248):

$$\frac{2([\text{CO}_2^i] - [\text{CO}_2^*])}{[\text{R}_2\text{NH}]} \cdot \left(1 - \frac{\tanh \sqrt{M}}{\sqrt{M}}\right) \ll 1 \quad (\text{II.4.8.})$$

$$4[\text{CO}_2^*] \left(\frac{1}{[\text{R}_2\text{NH}]} + \frac{1}{2[\text{R}_2\text{NCOO}^-]} \right) + \frac{\tanh \sqrt{M}}{\sqrt{M}}$$

Mahajani și Danckwerts au determinat, la 100°C, în soluție de 30% K₂CO₃, echilibrul carbonat bicarbonat pentru dietanolamină [65]:

$$\frac{[\text{R}_2\text{NH}] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{R}_2\text{NCOO}^-]} = 2$$

În inecuația (II.4.8.):

$$M = D_L \cdot k_{DEA} \cdot [R_2NH] / (k_L^0)^2$$

$$\ln k_{DEA} = - \frac{13600}{T_{LK}} + 53,69$$

(Parnas [78]), constanta de viteză de reacție avînd dimensiunea [kmol/m³·atm].

Calculînd valoarea membrului stîng al inegalității (II.4.8.), pentru baza și mijlocul absorberului industrial, se obține:

- la bază: 0,151 « 1
- la mijloc: 0,13 « 1

Deci și reacția CO₂ - DEA nu poate fi considerată că satisface condițiile necesare pentru a fi tratată ca de pseudo-ordin unu în zona inferioară a absorberului.

În cazul în care reacția dintre dioxidul de carbon și ioni hidroxil este considerată de ordinul doi, factorul de amplificare a absorbției de către reacția chimică poate fi calculat pe baza relației (I.2.26.), în care n = 3:

$$E = \left[\left(1 + \frac{3^{1,5} \cdot (E_w - 1) \cdot E_w}{1 + \phi} \right)^{0,33} - 1 \right] \cdot \frac{(1 + \phi)^{0,75}}{3^{0,5} (E_w - 1)^{0,5}} \quad (II.4.9.)$$

Factorul de amplificare pentru reacția instantanee are expresia (Danckwerts, [29], pag.63):

$$E_w = 1 + \frac{K[CO_2^1] + [HCO_3^-]}{2([CO_2^1] - [CO_2^*])} \cdot \sqrt{1 + \frac{4K[CO_2^1] - [CO_3^{2-}] - [HCO_3^-]^2}{(K[CO_2^1] + [HCO_3^-])^2} - 1}$$

În relațiile (II.4.9.) (II.4.10.), conform Danckwerts [29]

și Suenson [107]:

$$K = 4 \cdot \frac{K_I}{K_{II}} \quad (II.4.11.)$$

$$K_I = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[CO_2]} \quad (II.4.12.)$$

$$K_{II} = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (II.4.13.)$$

$$\log K_I = - \frac{3404,7}{T_{LK}} + 14,843 - 0,03279 \cdot T_{LK} \quad (II.4.14.)$$

$$\log K_{II} = - \frac{2902,7}{T_{LK}} + 6,498 - 0,0238 \cdot T_{LK} \quad (II.4.15.)$$

$$\phi = \frac{D_L \cdot k_{OH} \cdot [OH^-]}{(k_L^0)^2} \quad (II.4.16.)$$

$$[OH^-] = \frac{K_W \cdot [CO_3^{2-}]}{K_{II} \cdot [HCO_3^-]} \quad (II.4.17.)$$

$$\log k_{OH} = 13,635 - \frac{2895}{T_{LK}} + 0,08 \cdot I_i \quad (II.4.18.)$$

În relația (II.4.18.), I_i este tăria ionică a soluției:

$$I_i = \frac{1}{2} \cdot ([K^+] + [HCO_3^-] + 2^2 \cdot [CO_3^{2-}]) \quad (II.4.19.)$$

$$[CO_2^*] = \frac{K_{II} [HCO_3^-]}{K_I [CO_3^{2-}]} \quad (II.4.20.)$$

$$[\text{CO}_2^i] = \frac{(k_g \cdot \gamma \cdot P + k_L \cdot [\text{CO}_2^*]) \cdot \text{He}}{\text{He} \cdot k_L + k_g} \quad (\text{II.4.21.})$$

Valoarea concentrației dioxidului de carbon dizolvat, la interfață, $[\text{CO}_2^i]$, trebuie determinată printr-un calcul iterativ pînă la atingerea unei diferențe maxim admise între ultimele două valori calculate.

În ceea ce privește coeficienții parțiali de transfer de masă raportați la faza gazoasă (k_g) și respectiv la faza lichidă în cazul absorbției fizice (k_L^0) precum și aria udată, s-au preferat relațiile lui Onda ([75], [8], pag.409):

$$k_g = 3.6 \frac{a_p \cdot D_G}{R \cdot T_K} \cdot \left(\frac{G_m}{a_p \cdot \eta_g}\right)^{0,7} \cdot \left(\frac{\eta_g}{\rho_g \cdot D_G}\right)^{0,33} \cdot (a_p \cdot D_p)^{-2} \quad (\text{II.4.22.})$$

$$a = a_p \left\{ 1 - \exp\left[-1,45 \cdot \left(\frac{L_m}{a_p \cdot \eta_L}\right)^{0,1} \cdot \left(\frac{a_p \cdot L_m^2}{g \cdot \rho_L^2}\right)^{-0,05} \cdot \left(\frac{L_m^2}{a_p \cdot \sigma \cdot \rho_L}\right)^{0,2} \cdot \left(\frac{\sigma}{\sigma_c}\right)^{0,75}\right] \right\} \quad (\text{II.4.23.})$$

$$k_L^0 = 0,0051 \left(\frac{\eta_L \cdot g}{\rho_L}\right)^{0,33} \cdot \left(\frac{L_m}{a \cdot \eta_L}\right)^{0,66} \cdot \left(\frac{\eta_L}{\rho_L \cdot D_L}\right)^{-0,5} \cdot (a_p \cdot D_p)^{0,4}$$

(II.4.24.)

Deoarece cinetica reacției CO_2 - dietanolamină este neclară, se introduce în model factorul de accelerare a reacției chimice de către promotor, E_p , acest factor urmînd a fi determinat pe baza datelor preluate din proces. În aceste condiții (Todinca [114]), coeficientul parțial de transfer de masă raportat la faza

lichidă are expresia:

$$k_L = E_p \cdot E \cdot k_L^0 \quad (II.4.25.)$$

și deci:

$$K_G = \frac{k_G \cdot k_L \cdot He \cdot P}{k_G + k_L \cdot He \cdot P} \quad (II.4.26.)$$

În ceea ce privește solubilitatea dioxidului de carbon în soluțiile de carbonați, valorile calculate pe baza relațiilor furnizate sau utilizate de diverși autori (Suenson [107], Astarita [8], Pohorecki [87]) diferă substanțial. S-a preferat să se utilizeze valorile recomandate de Astarita ([8], pag.208), pentru solubilitatea CO₂ în apă, valori preluate după Elis și Golding [33].

Prelucrând prin calcul de regresie aceste date, s-a obținut următoarea relație:

$$\log He_W = -4,2137 + \frac{805,6}{T_{LK}} \quad (II.4.27.)$$

Pentru solubilitatea CO₂ în soluția de carbonați s-a adoptat de asemenea recomandarea lui Astarita ajustată însă cu un factor de corecție a solubilității fizice (ϕ):

$$He = \phi \cdot 10^{(-0,125 \cdot M)} \cdot He_W \quad (II.4.28.)$$

Valoarea factorului de corecție a fost stabilită prin analogie cu valoarea utilizată de Suenson [107] în cazul instalației pilot. S-a considerat corectă valoarea obținută de acești autori pentru solubilitatea CO₂ în soluția de carbonați în cazul absorberului pilot (6 barr, 60°C), iar factorul de corecție necesar pentru a obține aceeași valoare cu relațiile (II.4.27.) - (II.4.28.) este: $\phi = 0,78$

Valori referitoare la presiunea parțială a vaporilor de apă deasupra soluțiilor de carbonați au fost determinate de Tosh [117]. Pentru factorul de corecție F_G a fost adoptată următoarea relație:

$$F_G = (a_0 + a_1 \cdot x) \cdot (b_0 + b_1 \cdot \alpha + b_2 \cdot \alpha^2) \quad (II.4.29.)$$

unde α este gradul de carbonatare, iar x este fracția de

masă a carbonatului (echivalent total) în soluție.

Valorile coeficienților a_0 , a_1 , b_0 , b_1 și b_2 au fost determinate prin regresie de tip Brandon pe baza datelor lui Tosh (figurile II.3. și II.4.).

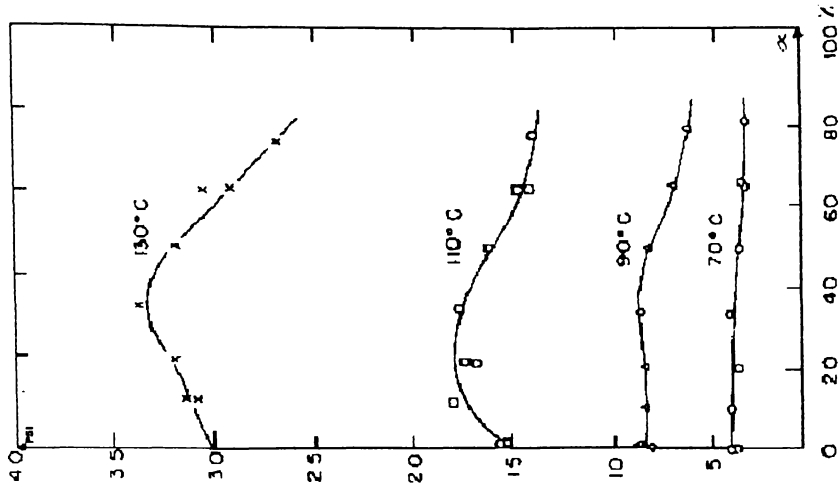


Fig.II.3 Presiunea parțială a vaporilor de apă deasupra soluției de carbonați (30% K_2CO_3)

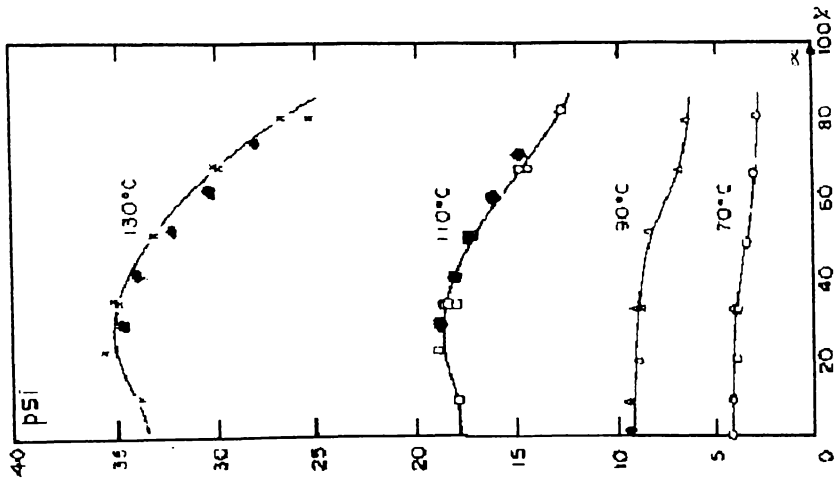


Fig.II.4 Idem , 20% K_2CO_3 ; ■ - relația II.4.29

În ceea ce privește coeficientul total de transmitere a căldurii între faza gazoasă și cea lichidă în absorber, s-a utilizat relația recomandată de Pavlov ([78], pag.176) pentru scrubere cu umplutură:

$$\alpha_T = \frac{10 \cdot \lambda_g}{4 \cdot V_{lib}/a_p} \cdot \left(\frac{4 \cdot w_f \cdot \beta_g}{a_p \cdot \eta_g} \right)^{0,7} \cdot \left(\frac{4L_m^o}{a_p \cdot \eta_L} \right)^{0,7} \cdot \left(\frac{c_p^a \cdot \eta_g}{\lambda_g} \right)^{0,33} \quad (II.4.30.)$$

unde α_T se obține în $[kJ/m^2 \cdot grd \cdot s]$, iar semnificația celorlalte notații este:

- w_f = viteza fictivă a gazului în scruber, $[m/s]$;
- L_m^o = intensitatea de stropire, $[kg/m^2 \cdot s]$;
- V_{lib} = volumul liber al umpluturii;
- c_p^a = căldura specifică a gazului, $[kJ/kg \cdot grd]$.

II.4.4. Ajustarea parametrilor modelului

În cadrul programului destinat simulării absorberului industrial, valorile parametrilor cinetici și datele de echilibru au fost calculate la fiecare pas de integrare (excepții: aria udată și coeficientul de transfer termic gaz-lichid). Coeficientul de difuziune moleculară a CO_2 în gaz este corectat în funcție de temperatura, presiunea și modificarea compoziției fazei gazoase; vîscozitatea amestecului gazos este ajustată în funcție de temperatură și compoziție. În ceea ce privește faza lichidă, coeficientul de difuziune al CO_2 în lichid a fost corectat cu temperatura, vîscozitatea și densitatea soluției iar vîscozitatea soluției cu temperatura.

Suenson [107], Marini [67], în cazul instalației pilot, nu au luat în considerare reacția dintre CO_2 și ionii hidroxil, pentru reacția dintre CO_2 - DEA considerînd o cinetică de pseudo-ordin unu. Utilizarea relațiilor folosite pentru instalația pilot în cazul zonei inferioare a absorberului industrial duce la un profil al compoziției care diferă apreciabil de cel real (figura II.5., curba 1).

Determinarea profilului real al compoziției s-a făcut prin analiza gaz-cromatografică a fazei gazoase după fiecare strat de umplură. Cunoașterea acestui profil este de o importanță deosebită în corecta apreciere a valorii parametrilor cinetici.

O cinetică de pseudo-ordin unu pentru reacția dioxidului de carbon cu ionii hidroxil duce de asemenea la o scădere a compoziției fazei gazoase mai rapidă decît cea reală (figura II.5., curba 2). Se confirmă astfel faptul că reacțiile $\text{CO}_2 - \text{OH}^-$ și $\text{CO}_2 - \text{DEA}$ nu pot fi considerate ca de pseudo-ordin unu (acest fapt a rezultat și din criteriile propuse de Danckwerts).

Curba 3 este rezultatul utilizării relațiilor prezentate în paragraful anterior (cinetică de ordinul doi pentru reacția CO_2 cu ionii hidroxil și $\phi = 0,78$), fără însă a lua în considerare reacția $\text{CO}_2 - \text{DEA}$ ($E_p = 1$).

În figura II.6. sînt prezentate profilurile care se obțin pentru compoziția fazei gazoase la diverse valori ale factorului de amplificare a reacției chimice de către promotor. Valoarea cea mai convenabilă pentru E_p în cazul zonei inferioare este:

$$E_p = 1,1$$

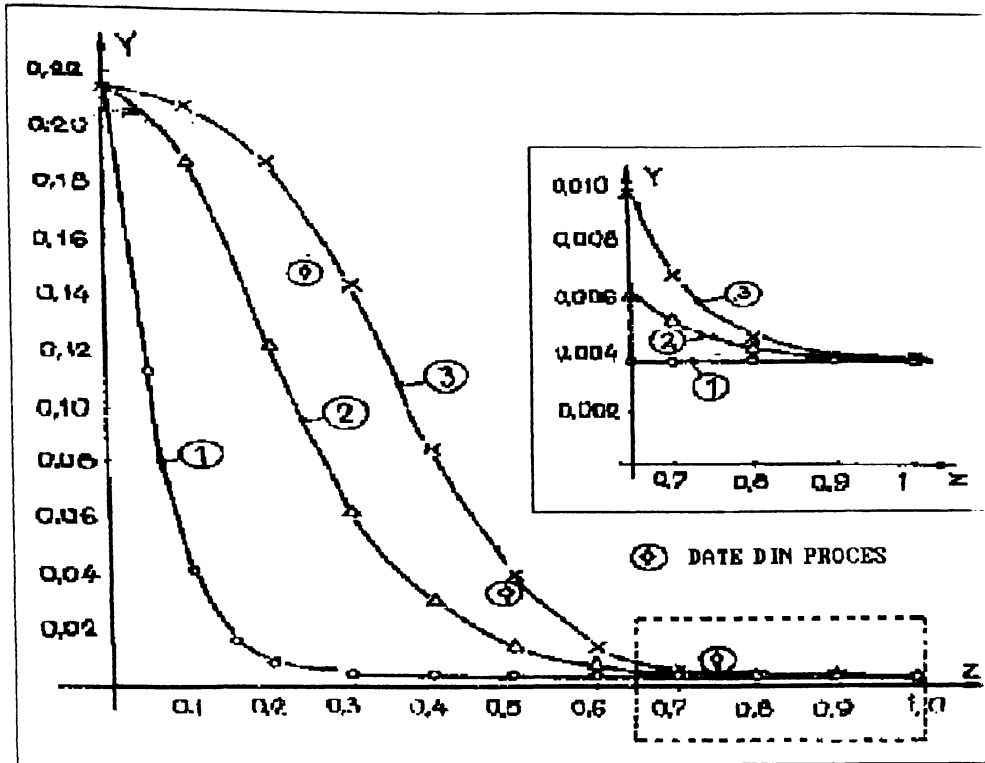


Figura 11.5. Efectul cineticii reacțiilor asupra profilului compoziției fazei gazoase (zona inferioară):

1.- utilizând relațiile pentru instalația pilot (Suenson și colaboratorii [S8], Marini și colaboratorii [M9]):

$$\begin{aligned}
 He &= 0,38 \cdot He_w; & \ln k_{DEA} &= \frac{13600,5}{T_{LK}} + 53,69; \\
 [R_2NH] &= 0,25 \cdot [DEA]
 \end{aligned}$$

2.- utilizând o cinetică de pseudo-ordin unu pentru reacția CO_2 ioni hidroxil:

$$k_L = (D_L \cdot k_{OH} \cdot [OH^-])^{-1/2}; \quad \phi = 0,78$$

3.- utilizând o cinetică de ordinul doi pentru reacția CO_2 ioni hidroxil:

$$k_L = E \cdot k_L^0; \quad \phi = 0,78$$

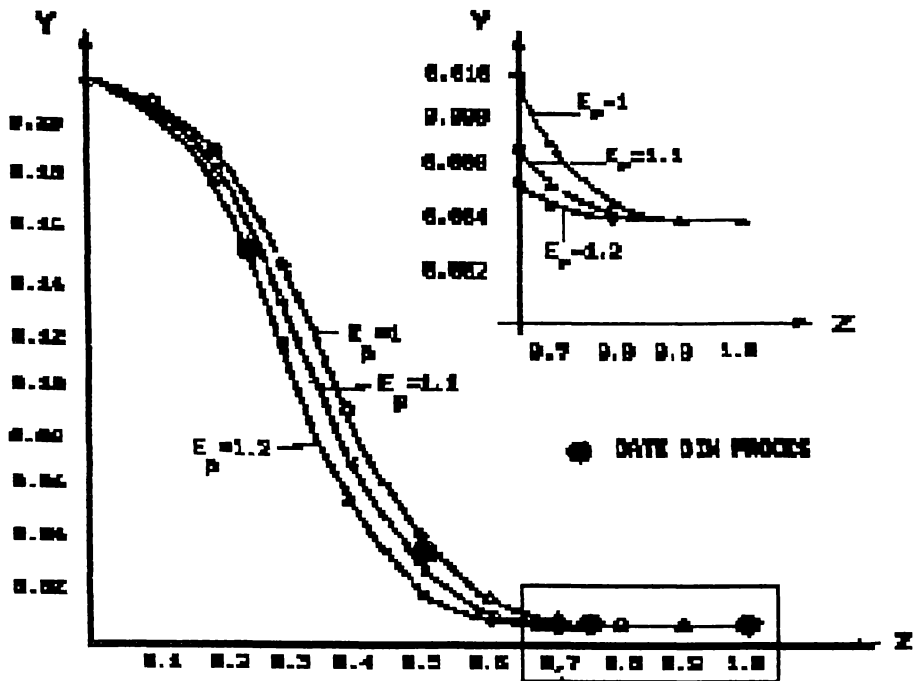


Figura 11.6. Efectul factorului de amplificare a reacției chimice de către promotor, E_p , asupra profilului compoziției fazei gazoase.

Profilul temperaturii în zona inferioară a absorberului este prezentat în figura 11.7.

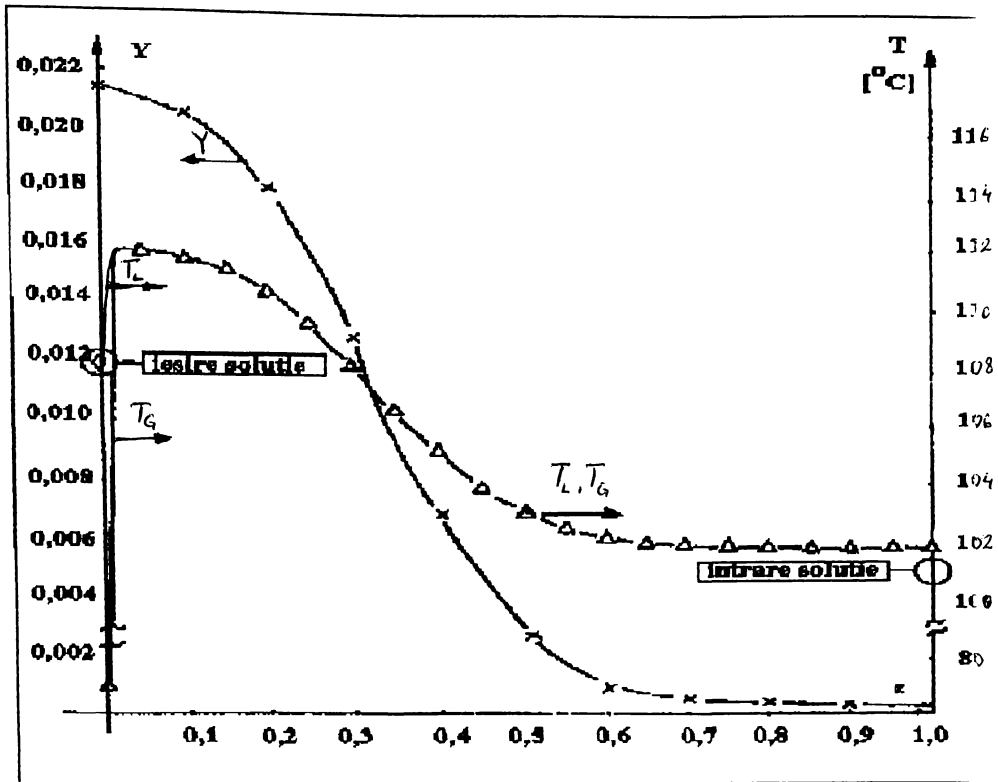


Figura II. Modificarea temperaturii în lungul axei absorberului (zona inferioară).

Se constată o bună concordanță între valorile reale și cele obținute prin simulare (eroarea care apare între valorile calculată și respectiv cea reală se datorează în special faptului că nu s-a făcut o recorectare a valorilor presupuse la $z = 0$, reluarea integrării avînd loc numai dacă la $z = 1$ diferențele între valorile calculate și cele reale depășesc în cazul gradului de carbonatare 1% și respectiv $0,75^{\circ}\text{C}$ pentru temperatură).

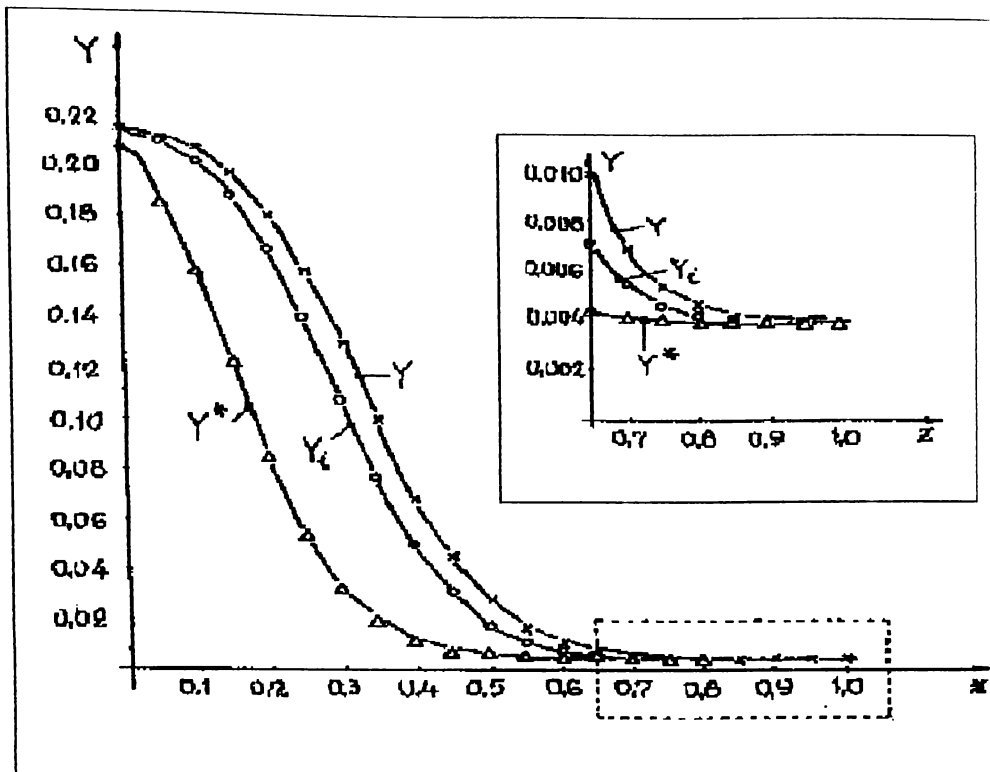


Figura II.8. Modificarea raportului molar al CO_2 în faza gazoasă (Y) al celui la interfață (Y_i) și al celui de echilibru (Y^*).

Figura II.8. prezintă profilul raportului molar al CO_2 în faza gazoasă, al raportului molar la interfață și al celui de echilibru pentru zona inferioară a absorberului. Se constată că transferul de masă este controlat de faza lichidă, dar contribuția fazei gazoase nu poate fi ignorată. O relație tipică a programului, atât pentru zona inferioară cât și pentru cea superioară (cu aceleași relații ca și în cazul zonei inferioare), este prezentată în tabelul II.3. S-a constatat, și în cazul zonei inferioare, o bună concordanță între valorile obținute prin simulare și cele preluate din instalația industrială.

Tabelul II,3

Absorber : rulare tipica a programului de simulare

FACTOR CORECTIE CONST. HENRY = 0.780
 FACTOR CORECTIE PROMOTOR = 1.100

PARAMETRI CALCULATI PENTRU ZONA INFERIOARA A ABSORBERULUI

Z	Y	YINT	YECH	ALFA	T	TL	EI	EF
0.00	0.21500	0.00000	0.00000	0.880	79.0	108.3	0.0	0.0
0.05	0.21231	0.20959	0.18463	0.873	111.9	111.9	15.3	2.7
0.10	0.20712	0.20186	0.15781	0.860	111.7	111.7	17.1	2.9
0.15	0.19752	0.18832	0.12179	0.836	111.2	111.2	20.8	3.3
0.20	0.18165	0.16754	0.08425	0.796	110.5	110.5	27.6	3.9
0.25	0.15875	0.14004	0.05343	0.739	109.4	109.4	39.5	4.8
0.30	0.13007	0.10859	0.03227	0.667	108.0	108.0	59.6	6.1
0.35	0.09884	0.07734	0.01932	0.588	106.5	106.5	92.6	7.9
0.40	0.06923	0.05042	0.01195	0.514	105.1	105.0	146.0	10.2
0.45	0.04482	0.03047	0.00795	0.453	103.9	103.8	228.3	13.1
0.50	0.02732	0.01774	0.00586	0.409	103.0	103.0	341.7	16.3
0.55	0.01631	0.01064	0.00479	0.381	102.5	102.4	472.2	19.4
0.60	0.01010	0.00704	0.00426	0.366	102.2	102.1	592.2	21.9
0.65	0.00685	0.00531	0.00401	0.358	102.0	102.0	680.2	23.6
0.70	0.00524	0.00449	0.00388	0.354	101.9	101.9	734.0	24.6
0.75	0.00447	0.00411	0.00383	0.352	101.9	101.9	763.1	25.1
0.80	0.00410	0.00393	0.00380	0.351	101.9	101.9	777.7	25.4
0.85	0.00393	0.00385	0.00379	0.350	101.8	101.8	784.8	25.5
0.90	0.00385	0.00381	0.00378	0.350	101.8	101.8	788.2	25.5
0.95	0.00381	0.00379	0.00378	0.350	101.8	101.8	789.7	25.6
1.00	0.00379	0.00378	0.00378	0.350	101.8	101.8	790.5	25.6

COMPARATIE : ALFA LA INTR. IN ZONA INF. SI TEMP. SOL. = 0.359 101.343
 NOTA: LA Z=0 , YINT, YECH, EI SI EF NU SINT CALCULATI IN MOMENTUL AFISARII

PARAMETRII CALCULATI PENTRU ZONA SUPERIOARA A ABSORBERULUI

0.00	0.00379	0.00378	0.00378	0.228	101.8	87.0	790.6	25.6
0.05	0.00309	0.00218	0.00085	0.220	78.7	78.6	1567.2	37.1
0.10	0.00252	0.00180	0.00079	0.214	78.4	78.3	1723.7	38.9
0.15	0.00207	0.00150	0.00074	0.209	78.2	78.2	1873.9	40.6
0.20	0.00172	0.00128	0.00071	0.205	78.1	78.1	2013.5	42.2
0.25	0.00145	0.00111	0.00069	0.202	78.0	78.0	2139.1	43.5
0.30	0.00124	0.00098	0.00067	0.200	77.9	77.9	2248.5	44.6
0.35	0.00108	0.00089	0.00065	0.198	77.9	77.9	2341.0	45.6
0.40	0.00096	0.00082	0.00064	0.197	77.8	77.8	2417.2	46.3
0.45	0.00087	0.00076	0.00064	0.196	77.8	77.8	2478.6	46.9
0.50	0.00081	0.00072	0.00063	0.195	77.8	77.8	2527.1	47.4
0.55	0.00076	0.00070	0.00063	0.195	77.8	77.8	2564.9	47.7
0.60	0.00072	0.00067	0.00062	0.194	77.7	77.7	2593.9	48.0
0.65	0.00069	0.00066	0.00062	0.194	77.7	77.7	2615.9	48.2
0.70	0.00067	0.00065	0.00062	0.194	77.7	77.7	2632.6	48.4
0.75	0.00066	0.00064	0.00062	0.194	77.7	77.7	2645.1	48.5
0.80	0.00065	0.00063	0.00062	0.194	77.7	77.7	2654.5	48.6
0.85	0.00064	0.00063	0.00062	0.194	77.7	77.7	2661.5	48.6
0.90	0.00063	0.00062	0.00062	0.193	77.7	77.7	2666.7	48.7
0.95	0.00063	0.00062	0.00062	0.193	77.7	77.7	2670.6	48.7
1.00	0.00062	0.00062	0.00062	0.193	77.7	77.7	2673.4	48.8

SPRE COMPARATIE : ALFA INTR. SOL. REG. = .193 TEMP. SOL. INTR. = 78

II.5. Model matematic analitic pentru desorber

În cazul în care procesul de desorbție se consideră în regim staționar și neizoterm, modelele matematice întâlnite în literatura de specialitate (Kafarov [56], Volodin și Brandt [118]) sînt bazate pe utilizarea celulelor de amestecare. În cele ce urmează, va fi dezvoltat un model bazat pe ecuații diferențiale.

II.5.1. Dezvoltarea modelului

Modelul matematic al desorbției CO_2 în regim staționar a fost dezvoltat pe baza următoarelor presupuneri:

- procesul are loc în condiții adiabatică;
- difuzia axială și radială sînt neglijabile.

Schema fluxurilor de materiale și termice în jurul unui element de înălțime Δh este prezentată în figura II.9.

Bilanțul de masă în jurul elementului de volum, pentru partea de gaz și respectiv pentru partea de lichid, este:

$$G_{\text{H}_2\text{O}} \cdot Y + (G_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{dG_{\text{H}_2\text{O}}}{dh}) \cdot (Y + \frac{dY}{dh} \cdot \Delta h) + K_g \cdot a \cdot S \cdot \Delta h (Y^* - Y) = 0$$

$$(L + \frac{dL}{dh} \cdot \Delta h) \cdot (X + \frac{dX}{dh} \cdot \Delta h) - L \cdot X - K_g \cdot a \cdot S \cdot \Delta h (Y^* - Y) = 0$$

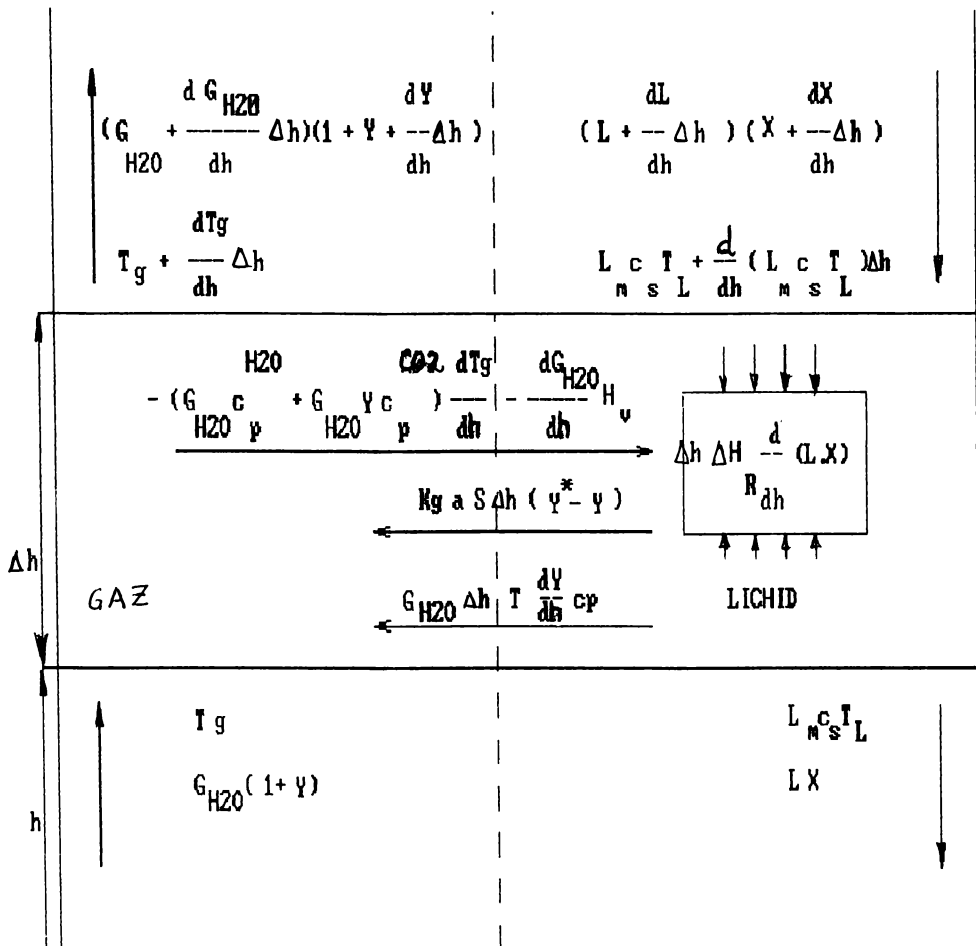


Fig.II.9 Schema fluxurilor de materiale și termice pentru un element de volum (desorber)

Ecuatiile care descriu modificarea compozițiilor fazelor gazoasă și lichidă se obțin prin transformări algebrice simple ale ecuațiilor de bilanț:

$$\frac{dY}{dz} = \frac{K_g \cdot a \cdot H \cdot S}{G_{H_2O}} (Y^* - Y) - \frac{Y}{G_{H_2O}} \cdot \frac{dG_{H_2O}}{dz} \quad (II.5.1.)$$

$$\frac{d\alpha}{dz} = \frac{K_g \cdot a \cdot H}{M \cdot L_0} (Y^* - Y) - \frac{\alpha}{G_{H_2O}} \cdot \frac{dL}{dz} \quad (II.5.2.)$$

Temperatura fazei gazoase la înălțimea $z + dz$ este calculată pe baza presiunii parțiale a vaporilor de apă.

La înălțimea z și respectiv la înălțimea $z + dz$:

$$P_{vsol}^z = \frac{P}{1 + Y} \quad (II.5.3.)$$

$$P_{vsol}^{z+dz} = \frac{P + \frac{dP}{dz} \cdot \Delta z}{1 + Y + \frac{dY}{dz} \cdot \Delta z} \quad (II.5.4.)$$

$\frac{dP}{dz}$

unde $\frac{dP}{dz} \cdot \Delta z$ este căderea de presiune pe înălțimea Δz .

$\frac{dY}{dz}$

Calculul presiunii parțiale a vaporilor de apă la înălțimea $z + dz$ permite, printr-un proces iterativ, calculul temperaturii fazei gazoase la acea înălțime:

$$P_{vsol}^{z+dz} = F_S(x, \alpha) \cdot P_{H_2O}(T_g) \longrightarrow T_g + \frac{dT_g}{dz} \cdot \Delta z \quad (II.5.4.a)$$

Modificarea debitului de vapori de apă cu înălțimea este dată de relația:

$$\frac{dG_{H_2O}}{dz} = \frac{G_{H_2O}}{1 + Y + \frac{dY}{dz} \cdot \Delta z} \cdot \frac{dY}{dz} + \frac{G_{H_2O}}{P} \cdot \frac{1 + Y}{1 + Y + \frac{dY}{dz} \cdot \Delta z} \cdot \frac{dP}{dz} \quad (II.5.5.)$$

Dacă se consideră constante în lungul axei capacitățile calorice, entalpia vaporilor de apă și căldura de reacție, din bilanțul termic în jurul elementului de volum de înălțime h pentru partea de lichid, se obține gradientul gradului de carbonare în lungul axei desorberului:

$$\frac{d\alpha}{dz} = [G_{H_2O}C_p^{H_2O} + G_{H_2O}C_p^{CO_2}Y] \frac{dT_g}{dz} - \frac{dG_{H_2O}}{dz} \cdot H_v - G_{H_2O} \frac{dY}{dz} \cdot T_{LC}C_p^{CO_2} + L_m C_s \frac{dT_L}{dz} + T_{LC}C_s \frac{dL^*}{dz} - (\Delta H_R \cdot M_{CO_2} \cdot L) \quad (II.5.6.)$$

Soluționarea numerică a sistemului (II.5.1.) - (II.5.6.), în care relațiile (II.5.3.) și (II.5.4.) permit determinarea gradientului temperaturii fazei gazoase, implică, la fiecare pas, calcule iterative pentru a asigura:

o diferență minimă între valoarea impusă pentru dG_{H_2O}/dz în ecuația (II.5.1.) și aceea calculată în ecuația (II.5.5.);

- asigurarea concordanței între valorile $d\alpha/dz$ calculate pe baza transferului de masă [ecuația (II.5.2.)] și pe baza bilanțului termic [ecuația (II.5.6.)]; această concordanță se asigură prin modificarea gradientului de temperatură în lichid: dT_L/dz .

Condițiile la limită sînt:

$$\begin{aligned} z = 0 \quad Y &= Y^0 \quad T_g = T_g^0 \quad G_{H_2O} = G_{H_2O}^0 \\ z = 1 \quad \alpha &= \alpha_1 \quad T_L = T_L^1 \quad L = L_1 \end{aligned} \quad (II.5.7.)$$

II.5.2. Estimarea parametrilor modelului. Rezultate.

Condiția propusă de Danckwerts [30], [87] pentru o cinetică de pseudo-ordin unu a reacției de eliberare a dioxidului de carbon din soluție ($HCO_3^- \longrightarrow CO_2 + OH^-$):

$$\frac{[\text{CO}_2^*] - [\text{CO}_2^i]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \cdot \left(\sqrt{\frac{D_L \cdot k_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-]}{(k_L^0)^2} + 1} - 1 \right) \ll 1 \quad (\text{II.5.8.})$$

este îndeplinită atât în zona inferioară cât și în zona superioară a desorberului.

Coeficientul parțial de transfer de masă pentru partea de lichid, dacă o cinetică de pseudo-ordin unu este considerată pentru reacția (II.1.j.) iar efectul de amplificare a reacției chimice de către dietanolamină este luat în considerare prin factorul de amplificare E_p , se calculează cu relația:

$$k_L = \sqrt{(k_L^0)^2 + E_p \cdot D_L \cdot k_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-]} \quad (\text{II.5.9.})$$

Cu excepția relației (II.4.24.), valorile parametrilor încorporați în modelul matematic al desorberului se calculează cu relațiile utilizate pentru absorber [ecuațiile (II.4.12.) (II.4.28.)].

Datorită imposibilității de a evalua gradul de carbonatare a soluției rezultat în urma depresurizării, estimarea factorului de amplificare a reacției chimice de către promotor, E_p , s-a făcut pe baza datelor obținute în partea inferioară a desorberului. Datele preluate din instalația industrială au fost testate pe baza bilanțului termic, iar debitul de vapori de apă produs în fierbătoarele de leșie Carsol a fost calculat cunoscându-se debitul de abur introdus în fierbătoarele 111 CA/CB (vezi și figura II.1.) și debitul de gaz de sinteză răcit în fierbătoarele de soluție 105 CA/CB, această răcire a gazului implicând și condensarea unei cantități importante de vapori de apă.

O rulare tipică a programului de simulare a desorberului industrial pentru zona inferioară și respectiv cea superioară este prezentată în tabelele II.5. și II.6. ($E_p = 1,45$).

Valorile rezultate pentru factorul de amplificare a reacției chimice de către promotor în urma rulării programului pentru mai multe seturi de date au confirmat faptul că nu poate fi neglijată contribuția reacției de descompunere a bicarbonatului la transferul de masă (Todinca [113]):

$$E_p = 1,4 \div 1,5$$

Tabelul II.4

Desorber - zona inferioara

Z	Y	ALFA	TG	TL	YECH	GH2O
	KMOL/KMOLH2O	[HCO3-]/[K+]	DGR.CELS	DGR.CELS.	KMOL/KMOLH2O	KMOL/S
0.0000	0.0008	0.2200	119.0000	119.0000	0.0319	0.4100
0.0500	0.0028	0.2285	118.9255	118.7647	0.0347	0.4088
0.1000	0.0048	0.2370	118.8520	118.5282	0.0377	0.4075
0.1500	0.0069	0.2455	118.7805	118.2918	0.0408	0.4063
0.2000	0.0089	0.2539	118.7120	118.0555	0.0441	0.4050
0.2500	0.0110	0.2624	118.6465	117.8193	0.0475	0.4038
0.3000	0.0131	0.2710	118.5831	117.5821	0.0512	0.4025
0.3500	0.0153	0.2796	118.5226	117.3431	0.0551	0.4012
0.4000	0.0175	0.2884	118.4652	117.1018	0.0593	0.4000
0.4500	0.0197	0.2973	118.4109	116.8580	0.0637	0.3987
0.5000	0.0220	0.3064	118.3585	116.6114	0.0685	0.3974
0.5500	0.0244	0.3157	118.3091	116.3629	0.0737	0.3960
0.6000	0.0269	0.3253	118.2638	116.1105	0.0794	0.3947
0.6500	0.0295	0.3352	118.2215	115.8531	0.0855	0.3933
0.7000	0.0322	0.3453	118.1833	115.5902	0.0923	0.3919
0.7500	0.0350	0.3559	118.1490	115.3210	0.0997	0.3904
0.8000	0.0379	0.3668	118.1198	115.0447	0.1079	0.3889
0.8500	0.0410	0.3783	118.0956	114.7604	0.1171	0.3873
0.9000	0.0443	0.3902	118.0785	114.4668	0.1274	0.3857
0.9500	0.0477	0.4028	118.0695	114.1632	0.1391	0.3840
1.0000	0.0515	0.4161	118.0674	113.8496	0.1525	0.3823

Tabelul II.5

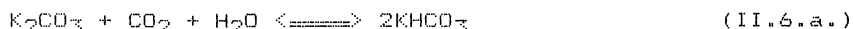
Desorber - Zona superioara

Z	Y	ALFA	T	TL	YECH	GH2O
0.0000	0.0515	0.4161	118.0674	113.8500	0.1528	0.3818
0.0500	0.0734	0.4330	117.5074	113.4505	0.1719	0.3728
0.1000	0.0944	0.4484	116.9777	113.0665	0.1915	0.3640
0.1500	0.1149	0.4627	116.4722	112.6983	0.2116	0.3560
0.2000	0.1352	0.4760	115.9827	112.3418	0.2325	0.3483
0.2500	0.1554	0.4887	115.5054	111.9936	0.2543	0.3409
0.3000	0.1758	0.5009	115.0341	111.6505	0.2773	0.3337
0.3500	0.1966	0.5127	114.5658	111.3098	0.3018	0.3266
0.4000	0.2180	0.5243	114.0945	110.9695	0.3283	0.3196
0.4500	0.2404	0.5358	113.6181	110.6283	0.3573	0.3126
0.5000	0.2639	0.5473	113.1307	110.2845	0.3895	0.3056
0.5500	0.2891	0.5590	112.6281	109.9327	0.4258	0.2986
0.6000	0.3163	0.5710	112.1045	109.5675	0.4675	0.2913
0.6500	0.3463	0.5835	111.5506	109.1847	0.5165	0.2837
0.7000	0.3799	0.5967	110.9584	108.7779	0.5757	0.2758
0.7500	0.4185	0.6108	110.3129	108.3384	0.6497	0.2672
0.8000	0.4640	0.6263	109.5918	107.8532	0.7471	0.2580
0.8500	0.5200	0.6438	108.7610	107.3011	0.8840	0.2475
0.9000	0.5930	0.6645	107.7549	106.6441	1.0992	0.2353
0.9500	0.6989	0.6908	106.4205	105.7923	1.5161	0.2198
1.0000	0.9019	0.7317	104.1667	104.4158	3.0436	0.1957

Totodată, utilizând valorile obținute pentru E_p în zona inferioară la simularea zonei superioare a desorberului, s-a stabilit faptul că aproximativ 30% din cantitatea totală de dioxid de carbon care se eliberează în zona superioară este desorbită prin depresurizare.

II.6. Concluzii asupra modelării matematice a instalației de purificare a gazului de sinteză cu soluții calde de carbonați activate cu dietanolamină.

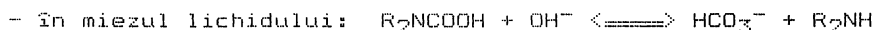
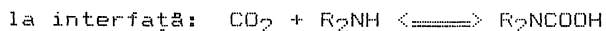
Rezultatele obținute în modelarea matematică a absorberului și desorberelor utilizând date cunoscute din literatură arată că ambele reacții ale dioxidului de carbon în soluție trebuie luate în considerare în calculul parametrilor cinetici.



O cinetică de ordinul doi a fost necesar să fie utilizată pentru reacția (II.6.a.), confirmându-se astfel restricțiile impuse de Danckwerts pentru utilizarea unei cinetici de pseudo-ordin unu.

Contribuția reacției (II.6.b.) pare să fie mai mică decât cea prezisă de unele referințe (Suenson și colaboratorii [107], Marini și colaboratorii [67]). În concordanță cu valorile obținute pentru factorul de amplificare a reacției chimice de către promotor, E_p , sînt rezultatele obținute de Jodko și Zablocki [50], [51], [53] care arată că prin creșterea temperaturii soluției de carbonați de la 25 la 80°C se constată o creștere de 10 - 20 ori a numărului Hatta, această creștere fiind mai puternică la valori scăzute ale gradului de carbonatare. Adaosul de DEA mărește, în întreg domeniul de temperaturi (25 - 80°C) și în întreg domeniul de modificare a gradului de carbonatare (0,2 - 0,8) cu 15 - 20% valoarea lui Hatta față de soluția fără activator.

Dacă un mecanism în doi pași este considerat pentru reacție (II.6.b.):



cel de-al doilea pas pare a fi cel determinant de viteză.

În evaluarea diferșilor parametri ai modelului, există importante diferențe între autori (solubilitatea CO_2 în lichid, numerele Péclet, date cinetice, etc.).

Această imprecizie în evaluarea corectă a parametrilor este o importantă sursă de erori. Spre exemplificare, în tabelul II.5. sînt prezentate valorile obținute pentru constanta lui Henry în cazul apei calculate pe baza relațiilor furnizate de diverși autori, iar în figura II.10. sînt prezentate evaluările lui Onda asupra lui k_G .

Tabelul II.6. Constanta lui Henry pentru apa calculată pe baza relațiilor utilizate de diverși autori [$\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{atm}$].

Temperatura Autorul	70°C	102°C	109°C	Factor de corec- ție soluție de carbonați
Suenson[107]	0,0119	0,0055	0,00472	absorber: 0,38 desorber: 0,8
Astarita[83]	0,0136	0,0086	0,00785	0,5 (la $M=2.4$)
Pohorecki [87]	0,0146	0,01145	0,0111	0,33 (la $\alpha=0,5$ și $T_L=105^\circ\text{C}$)

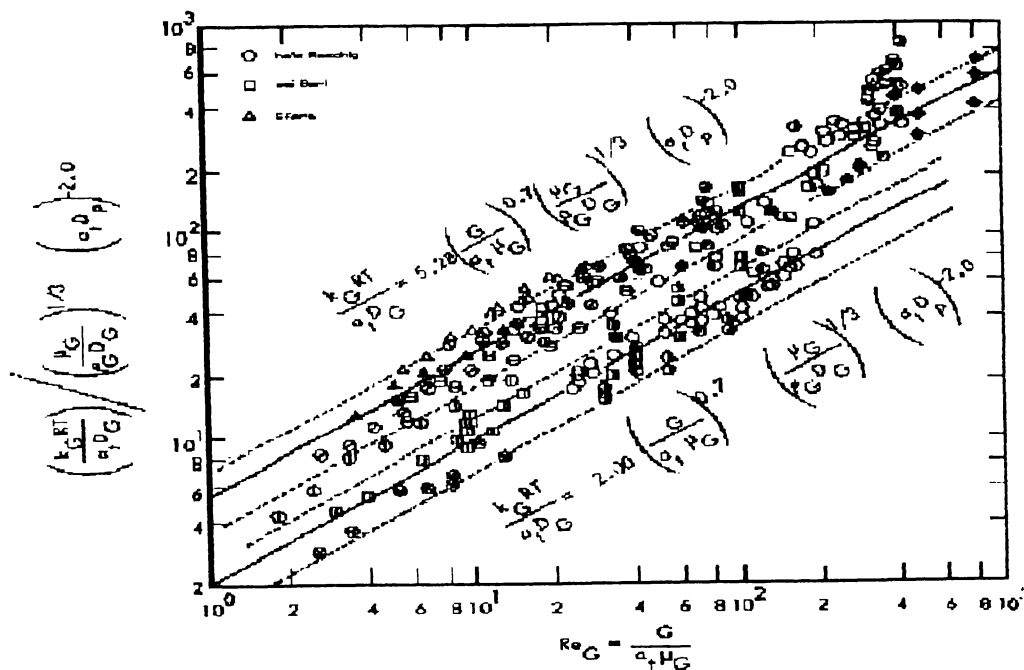


Figura II.10. Corelația lui Onda pentru k_g

Se impune deci concluzia că transpunerea la scară pe baza relațiilor prezente în literatură trebuie făcută cu mare atenție, această posibilitate de extrapolare a datelor rămânând încă o problemă importantă a proiectării ingineresti.

II.7. Aspecte privind conducerea optimă a instalației.

Instalația de purificare a gazului de sinteză, instalație ce face parte din cadrul fabricii de amoniac Kellogg, nu poate constitui obiectul unei optimizări care ar implica modificări

apreciabile ale parametrilor decît ca parte a optimizării întregii fabrici de amoniac.

Consumurile energetice ale instalației depind de debitul de soluție recirculată (atît din punct de vedere al regenerării soluției cît și ca energie necesară pompelor în vederea recirculării soluției).

În general se consideră că aceste consumuri cresc proporțional cu debitul de soluție. Micșorarea debitului soluției atrage după sine mărirea gradului de carbonatare al soluției uzate. Simularea numerică a procesului a arătat că valorile de echilibru, la valori mari ale gradului de carbonatare, cresc repede cu creșterea acestuia. Deci, la debite de soluție prea mici, există pericolul scăpării de CO_2 spre celelalte faze ale procesului, acest lucru putînd micșora viața catalizatorilor de sinteză.

Avînd în vedere cele de mai sus, s-a propus ca și metodă de conducere optimală conducerea cu calculatorul în regim de fixare a referințelor reguletoarelor convenționale (Todinca [111]).

Fixarea debitelor de soluție regenerată și semiregenerată trebuie făcută astfel încît să se asigure un anumit grad de carbonatare final, grad considerat optim din punct de vedere tehnologic.

Printre obiectivele conducerii cu calculatorul s-au propus:

afișarea "stării instalației": debite, compoziții, temperaturi, presiuni, nivele, consumul de abur, etc. (figura II.11.);

calculul valorii debitelor de soluție regenerată și semiregenerată și impunerea lor în instalație prin fixarea referințelor reguletoarelor convenționale;

mesaje pentru operator cu privire la starea aparaturii și utilajelor, consumuri, bilanțului de materiale și termic, etc.

Se impunea, deasemenea, soluționarea unei importante probleme: măsurarea continuă a gradului de carbonatare. S-a propus ca metodă de evaluare a acestuia (în prezent se fac analize chimice asupra soluției) măsurarea pH-ului soluției. Într-adevăr, pe baza celei de-a doua constante de disociere a acidului carbonic, se poate stabili o legătură între gradul de carbonatare și pH:

$$[H^+] = \frac{K_{II} \cdot [HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} \quad (II.7.1.)$$

Dar $[HCO_3^-] = \alpha \cdot [K^+]$ și $[CO_3^{2-}] = 1/2 \cdot [K^+] \cdot (1 - \alpha)$, și deci:

$$\alpha = \frac{[H^+]}{2 \cdot K_{II} + [H^+]}$$

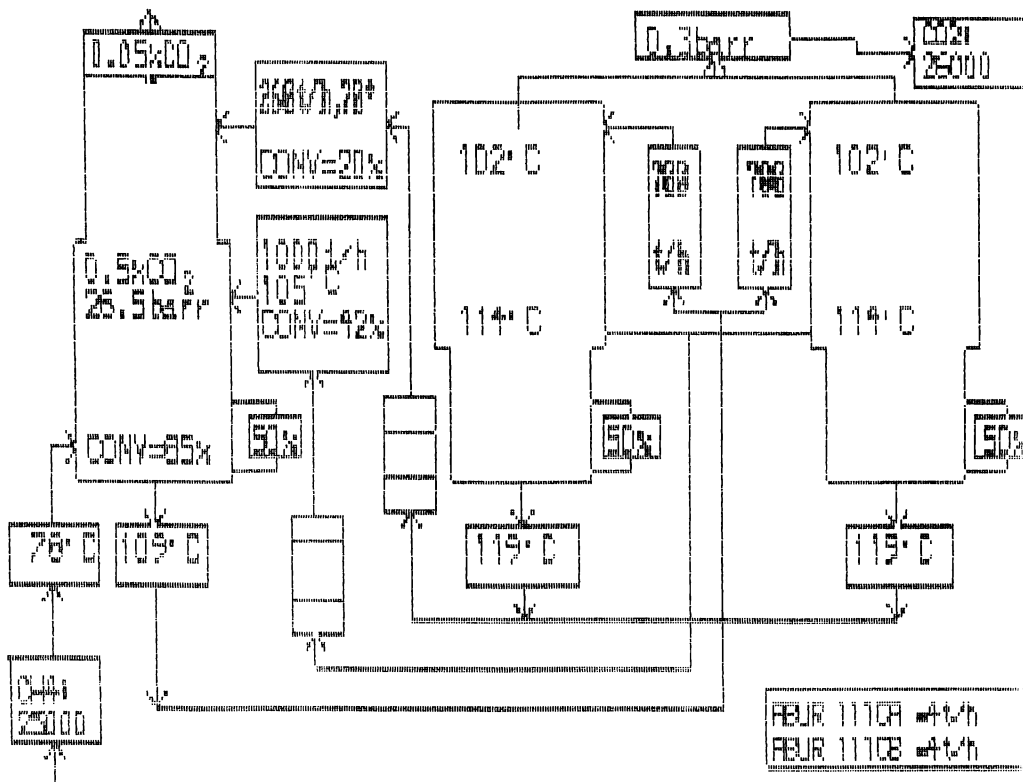


Figura II.11. Afisarea stării instalatiei.

In tabelul II.12. sînt prezentate date referitoare la modificarea pH-ului cu gradul de carbonatare și temperatura.

Tabelul II.7. Modificarea pH-ului în funcție de α și T_L .

α	°C	20°C	30°C	40°C
0,2		10,683	10,619	10,526
0,3		10,45	10,36	10,292
0,4		10,257	10,168	10,1
0,5		10,081	9,92	9,92

Datorită intervalului îngust de variație a pH-ului este necesară folosirea unui pH-metru de precizie (0,01 unități de pH). Folosirea unui adaptor FEA nu a dat rezultate.

Folosirea unui pH-metru de înaltă precizie, etalonat în prealabil, a dus la o foarte bună concordanță cu valorile teoretice (tabelul II.12.)

Tabelul II.8. Rezultate experimentale privind modificarea pH-ului.

pH °C	$\alpha = 0,2$			$\alpha = 0,45$		
	fără DEA	cu 1,5% DEA	teoretic	fără DEA	cu 1,5% DEA	teoretic
20°C	10,68	10,69	10,683	10,2	10,19	10,2
30°C	10,61	10,62	10,619	10,11	10,10	10,11
40°C	10,53	10,52	10,526	10,01	10,00	10,01

Intrucât precizia de citire a pH-ului este în jur de 0,02 unități, se poate considera că gradul de carbonatare poate fi determinat cu precizie de 1%.

S-a estimat că soluția propusă pentru conducerea cu calculatorul a instalației poate aduce economii de energie și de materii prime, în condițiile unei exploatări sigure a instalației.

III. INTENSIFICAREA PROCESELOR DE TRANSFER DE MASA PRIN UTILIZAREA PROMOTORILOR STATICI DE AMESTECARE

III.1. Posibilități de intensificare a proceselor de chemosorbție.

Dezvoltările tehnologice recente în ceea ce privește procesele de chemosorbție au ca obiectiv atât reducerea consumurilor energetice cât și a dimensiunii utilajelor.

Soluțiile alese pentru realizarea acestor obiective cuprind o arie largă de probleme: de la găsirea parametrilor optimi de operare într-o instalație dată, la modificări ale tehnologiei sub raportul utilajelor (destindere în trepte, ejectoare, pompe de căldură, noi contactori gaz-lichid, etc.) și mergînd pînă la schimbarea absorbantului.

a.) Intensificarea pe seama modificării parametrilor tehnologici.

Temperatura. Analiza termodinamicii și cineticii de chemosorbție conduce la concluzia existenței unei temperaturi optime de conducere. Un efect suplimentar se poate realiza prin menținerea unei temperaturi optime în fiecare punct al aparatului (un profil optim al temperaturii în lungul axei). De exemplu, în cazul absorberului, la baza sa, unde concentrația gazului care se absoarbe este mare, este de dorit o temperatură ridicată pentru a

îmbunătăți cinetica procesului, iar la vîrf, în vederea unei purificări avansate este necesar să se facă o micșorare a temperaturii de desfășurare a chemosorbției pentru a micșora valorile de echilibru.

Presiunea. Creșterea presiunii (și deci și a presiunii parțiale a gazului care se absoarbe) influențează favorabil absorbția, iar scăderea ei, desorbția. Alegerea presiunii în absorber trebuie însă să aibă în vedere fazele procesului tehnologic care preced procesul de absorbție precum și fazele care urmează după el.

Concentrația chemosorbentului. Creșterea concentrației influențează pozitiv asupra cineticii procesului. Trebuie însă avut în vedere și faptul că o creștere a concentrației mărește vîscozitatea soluției (atrăgînd prin aceasta o micșorare a coeficientului de difuziune) și poate crește și viteza de coroziune. Descoperirea și utilizarea unor noi inhibitori de coroziune care au permis mărirea concentrației soluțiilor au dus la rezultate spectaculoase în ceea ce privește consumul energetic. De exemplu, în cazul soluțiilor de monoetanolamină, creșterea concentrației de la 15-20% MEA (procedeele clasice cu monoetanolamină) la 30% MEA (procedeele Amine-guard IV al "Union Carbide") a dus, împreună cu modificări în structura utilajelor (detentă în trepte combinată cu ejectoare), la o scădere a consumului energetic necesar pentru eliminarea unui mol de CO_2 de la 209 kJ/mol la 88 kJ/mol (Astarita [8]), iar recentul Amine-guard VI a redus consumul energetic la 50-65 kJ/mol (Curtifan [28]).

Schimbarea solventului sau chemosorbentului. În general, prin schimbarea solventului apos cu unul organic (în întregime sau cu conținut limitat de apă), economicitatea procesului de chemosorbție se îmbunătățește. Cauza constă atât în micșorarea căldurii specifice a soluției, a scăderii presiunii de vapori a solventului cît și a căldurii sale de vaporizare. Un alt avantaj constă în regenerarea parțială a absorbantului numai ca urmare a

micșorării presiunii. Astfel de solvenți fizici, pentru care s-au făcut dezvoltări recente de tehnologii sînt propilen-carbonatul (procedeul Fluor solvent), dimetileterul polietilenglicolului (procedeul Selexol), N-metil-2-pirolidona (procedeul Purisol). Au fost dezvoltate și procedee hibride cum este de exemplu procedeul Sulfinol (diizopropanolamină 40%, sulfolan 40%, apă 20%).

Intensificarea se poate obține și prin adăugarea de activatori cu constantă mare de viteză de reacție. În cazul absorbției dioxidului de carbon în soluții de carbonați, deși se cunosc numeroase clase de substanțe (amine, alcooli, zaharuri, acizi aminoacetici, aldehide, acizi slabi de natură anorganică) care pot juca un astfel de rol, doar un număr relativ mic dintre ei sînt folosiți la scară industrială: acidul arsenios (procedeul Giammarco - Vetrococke), dietanolamina (Benfield, Carsol), aminoborării (procedeul Catacarb). Pentru compararea diverșilor activatori se pot folosi constantele de viteză de reacție (Giavarini și Moresi [42], Jianu [49]).

b.) Intensificarea pe seama modificării parametrilor hidrodinamici.

Viteza fazelor. Dependența coeficientului fizic de transfer de masă pentru partea de lichid de viteza lichidului are caracter de putere. În ceea ce privește transferul cu reacție chimică, o intensificare puternică se poate obține dacă chemosorberul lucrează în regim de reacție instantanee.

Influența vitezei lichidului scade la trecerea în domeniul reacției de pseudo-ordin (la vîrfurile absorberului). Viteza gazului influențează puternic suprafața de contact a fazelor, influența ei asupra coeficientului total de transfer de masă, $K_G \cdot a$, fiind puternică.

Slinko [99] obține o îmbunătățire substanțială a transferului de masă utilizînd coloana cu umplutură în regim de înnecare în lichid.

Convecția superficială. O altă modalitate de intensificare a proceselor de chemosorbție constă în conducerea lor în regim de convecție superficială ridicată.

O prezentare a aspectelor teoretice în ceea ce privește efectul convecției superficiale o face Krilov [62].

c.) Intensificarea pe seama modificării parametrilor constructivi.

O decizie optimă în ceea ce privește tipul de aparat de contactare gaz-lichid se poate lua pe baza raportului Φ (Axelrod [9]):

$$\Phi = \frac{t_D}{t_R}$$

În general însă, acest raport se modifică în lungul aceluiași absorber și, din acest motiv, în partea inferioară a absorberului, unde Φ este relativ mic, este necesară o mărire a cantității de lichid reținute în aparat. Această condiție poate fi îndeplinită de aparatele cu talere cu sită avînd prag de deversare variabil (mai înalt la bază), de cele cu talere cu zone suplimentare de contact sau de cele cu umplutură care lucrează în regim de înecare parțială.

Pentru absorberele cu umplutură, o importanță deosebită o prezintă îmbunătățirea distribuției inițiale a fluxurilor și redistribuirea lor în cazul aparatelor cu înălțime mare a stratului de umplutură. Eficacitatea lor poate fi mărită de asemenea prin realizarea unor regimuri hidrodinamice mai intensive și prin utilizarea unor dispozitive de contact supereficace.

III.2. Intensificarea procesului de absorbție a dioxidului de carbon în soluții de carbonați activate cu dietanolamină prin utilizarea promotorilor statici de amestecare.

III.2.1. Aspecte privind utilizarea umpluturilor ordonate structural în absorbție și distilare.

Utilizarea primelor pachete de umplutură ordonate structural este realizată de Stedman [102], dar geometria modernă a acestora este datorată firmei "Sulzer Brothers" din Elveția (Sperandio, Richard și Huber [101]). Utilizarea promotorilor statici de amestecare în industria chimică și petrochimică (absorbție, distilare), a fost inițial încetinită datorită prețului ridicat al acestora.

Astăzi, când caracteristicile lor de performanță sînt mai bine înțelese, numărul aplicațiilor este într-o considerabilă creștere. Ele sînt avantajoase economic de la distilările în vid și pînă la distilări la presiune moderată, iar în cazul absorbției, pentru instalațiile care lucrează la presiune joasă sau în cazul unor debite mici de lichid (Astarita [8], pag.433).

În ceea ce privește căderea de presiune în coloanele conținînd promotori statici, relații pentru evaluarea ei au fost prezentate de Bravo [23] și de Stichlmair [104], în acest ultim caz, ecuația de predicție a căderii de presiune fiind testată atît pentru umplutura tradițională cît și pentru promotorii statici de amestecare.

O comparație între cele două modele este făcută de Fair și Bravo [35]. Previziuni ale punctului de înec au fost dezvoltate atît

sub formă grafică pentru fiecare tip de umplutură (Messmann și Deixler [70]) cît și prin evaluarea acestui punct pe baza schimbărilor în cădere de presiune (Stichlmair [104]).

O inventariere a relațiilor disponibile pentru evaluarea coeficienților de transfer de masă și a ariei udate este făcută de Fair și Bravo.

În ceea ce privește distribuția lichidului, o importanță deosebită o are și pentru promotorii statici de amestecare, distribuția inițială: pentru o bună distribuție inițială cel puțin 130 puncte/m² de secțiune transversală sînt necesare (Fair [35]). Distribuția fluxurilor în coloane nu este încă suficient de bine investigată. Nu numai suprafața udată poate fi afectată de maldistribuție, dar pot exista și zone stagnante și, din acest motiv pot apare diferențe apreciabile în ceea ce privește compoziția fluxurilor în diverse zone ale coloanelor.

III.2.2. Determinări experimentale

Determinările experimentale au urmărit să stabilească eficiența umpluturii Sultzer S.M.V. în raport cu o umplutură standard (inele Raschig cu o aceeași suprafață specifică), precum și efectul promotorului (D.E.A.) asupra vitezei de absorbție.

Schema instalației experimentale este prezentată în figura III.1. Coloana de absorbție, cu o înălțime totală de 3,5 m și avînd diametrul interior de 0,078 m, permite introducerea lichidului la mai multe nivele, putînd fi astfel modificată înălțimea umpluturii utile. În dreptul fiecărui ștuț de admisie sînt montate distribuitoare de lichid. Umplutura coloanei este alcătuită din amestecătoare statice de tip Sulzer SMV. Elementul de amestecare constă din lamele striate dispuse unele peste altele, formînd canale deschise și încrucișate (figura III.2.).

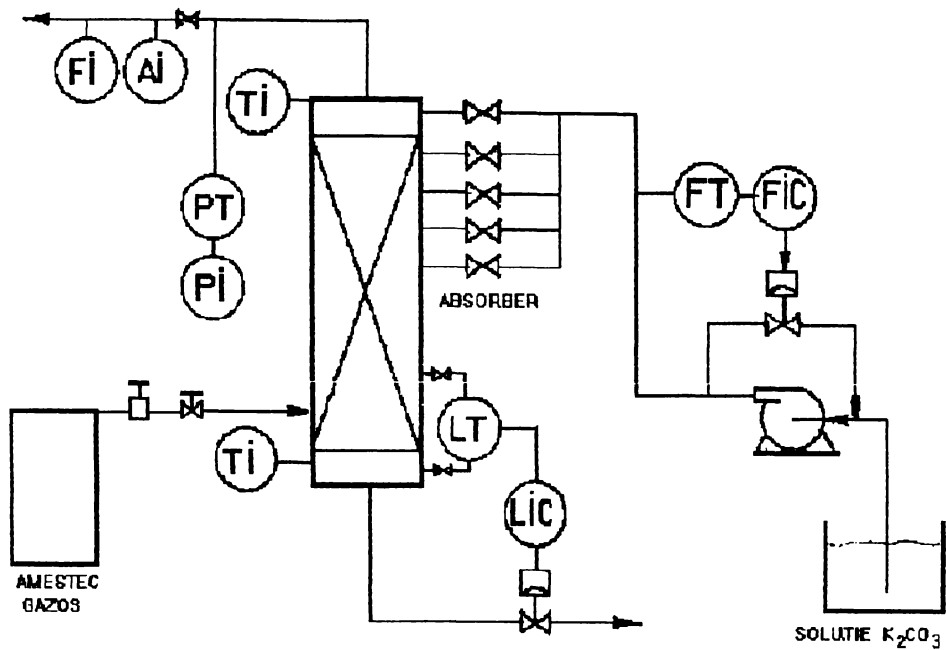


Figura III.1. Schema instalației experimentale.

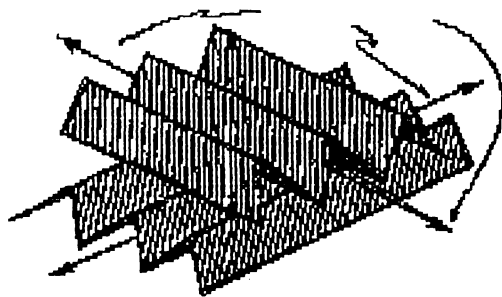


Figura III.2. Proprietățile geometrice ale promotorilor statici de tip Sulzer S.M.V.

Unghiul canalelor, față de axa conductei, cât și mărimea acestora se poate adapta în funcție de domeniul de utilizare. Lungimea unui element de amestecare este aproximativ egală cu diametrul interior al conductei. În sistemul de canale al amestecătorului, fluxul este divizat și dispersat. Dispersia spațială este obținută cu ajutorul următorului element rotit cu 90° .

Umplutura constă din 40 elemente Sulzer SMV din plastic de lungime 76 mm, unghi de înclinare de 45° , înălțimea canalului triunghiular de 4 mm, avînd volumul liber de 91%, iar suprafața specifică $320 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Debitul de lichid și nivelul acestuia în coloană sînt menținute constante cu ajutorul unor sisteme de reglare automată. Se mai măsoară debitul de gaz, presiunea în coloană, compoziția gazului (analizor INFRALYT 9 Ex cu domeniul 0 - 1% CO_2) și temperatura la baza și la vârful coloanei. În cazurile în care compoziția finală a gazului a depășit 1%, analiza amestecului s-a făcut gaz-cromatografic. Analizorul și traductorul de debit au fost etalonate în prealabil.

Domeniul de modificare al parametrilor:

- debit de lichid: 0,03 - 0,06 m^3/h ;
- debit de gaz: 0,6 - 1,6 Nm^3/h ;
- concentrație inițială a gazului: 0,85 - 12% CO_2 ;
- amestecul gazos: CO_2 în azot;
- presiunea de lucru: 1,5 - 3,5 barr abs.;
- temperatura: 15 - 30°C .

Figura III.3. prezintă două seturi de date obținute prin utilizarea unei soluții de K_2CO_3 10% echivalent total, cu un grad de transformare în bicarbonat de 30% (curba 2) și respectiv prin utilizarea aceleiași soluții dar cu adaos de promotor (1,5% DEA), curba 3. Curba 1 este obținută prin simulare pe calculator prin utilizarea unei umpluturi de inele Rashig ($D_p = 0,015 \text{ m}$) cu aceeași suprafață specifică ($a_p = 330 \text{ m}^2/\text{m}^3$) ca și umplutura

Sulzer utilizată efectiv (absorbant soluție 10% K_2CO_3 , conversie 30%). De menționat că umplutura de inele Rashig coincide cu cea utilizată în instalația pilot de Suenson [107] și, în consecință, parametrii specifici modelului matematic al absorberului au fost selecționați pe baza datelor furnizate de autorul mai sus menționat.

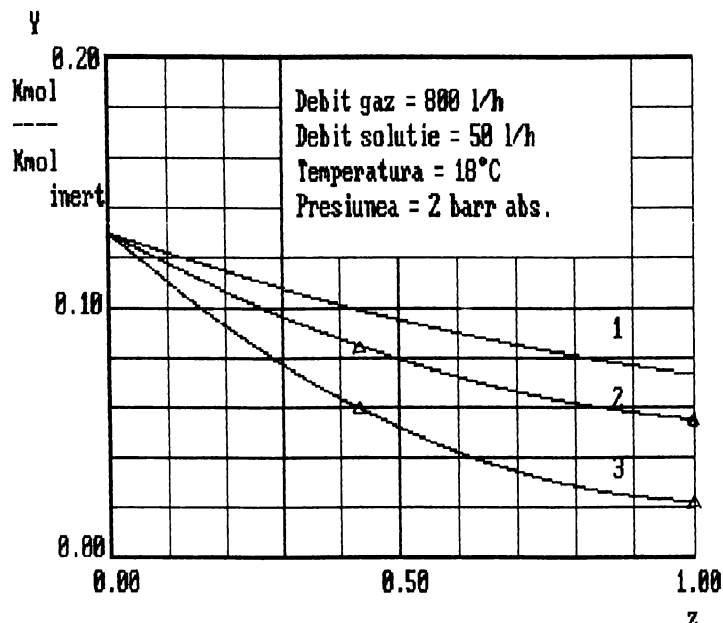


Figura III.3. Absorbția CO_2 în soluții de carbonați (inele Rashig și umplutură Sulzer 1 și respectiv 2) și carbonați activați cu DEA (umplutură Sulzer 3).

Comparativ cu umplutura de inele Rashig, umplutura Sulzer SMV are performanțe superioare: înălțimea necesară umpluturii pentru ca, în aceleași condiții, să se atingă același nivel de purificare finală fiind cu aproximativ 40% mai mică. Tot prin simulare s-a determinat și cea mai probabilă valoare pentru factorul de amplificare a reacției chimice de către promotor (Todinca [115]):

$$E_p = 10$$

Aceste valori duc la o concordanță bună între prezicerile modelului și datele obținute experimental în întregul domeniu în care s-au făcut experimentele. În figura III.4. sînt prezentate, spre exemplificare, rezultatele obținute la valori mici ale concentrației CO₂ în gaz (cu linie continuă sînt redată rezultatele obținute prin simulare).

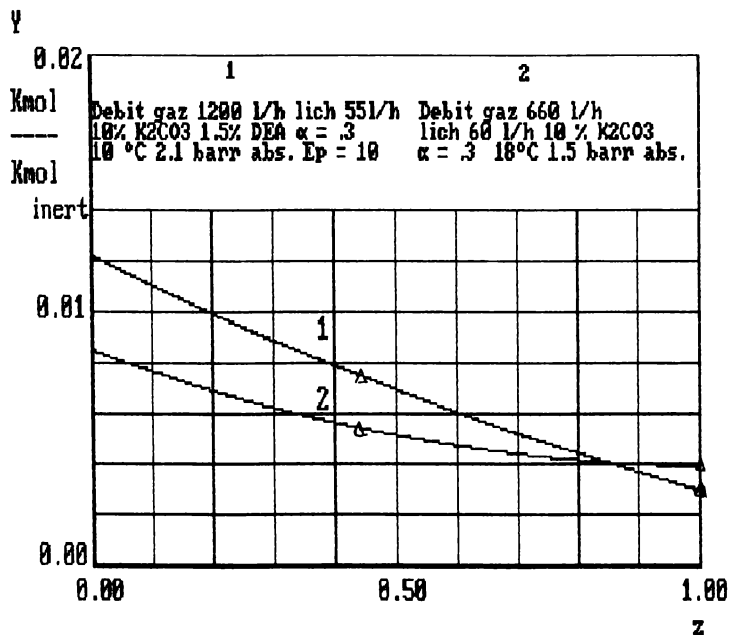


Figura III.4. Profilul compozitiei în absorber la valori mici ale concentrației CO₂.

Rezultatele experimentale obținute confirmă efectul spectaculos al promotorului asupra reacției chimice și, deasemenea, eficiența amestecătoarelor statice ca intensificatoare a proceselor de absorbție, cu efecte notabile asupra dimensiunilor turnurilor de umplură.

IV. CONCLUZII

Prezenta teză de doctorat este structurată în patru capitole:

- modelarea matematică a proceselor de transfer de masă;
- modelul analitic al instalației de purificare a gazului de sinteză de dioxid de carbon cu soluții calde de carbonați activate cu dietanolamină;
- intensificarea proceselor de transfer de masă prin utilizarea promotorilor statici de amestecare;
- concluzii.

In primul capitol se face o trecere în revistă a stadiului actual în modelarea matematică a proceselor de absorbție desorbție, cu precădere a proceselor de absorbție (desorbție) însoțită de reacție chimică. In ceea ce privește modelul local de transfer de masă, sînt examinate, pe baza unui amplu studiu bibliografic, diversele metode de calcul a factorului de amplificare a transferului de masă de către reacția chimică (teoria filmului dublu, teoria penetrației, diverse regimuri cinetice, reacții simultane în fază lichidă, absorbția multicomponent, etc.) și sînt puse în discuție unele aspecte care pot afecta precizia calculului factorului de amplificare: influența modificării temperaturii pe direcția transferului de masă, a difuziei axiale moleculare și a rezistenței la transfer de masă a

interfeței. Un paragraf special este destinat desorbției.

În cadrul paragrafului consacrat modelului utilajului de contactare gaz lichid, sînt prezentate cu precădere aspecte privind modelarea coloanelor cu umplură. Este subliniată superioritatea modelelor bazate pe difuzia axială față de cele bazate pe retenția statică în coloană.

Cel de-al doilea capitol al tezei este consacrat unui studiu de caz: purificarea gazului de sinteză de dioxid de carbon cu ajutorul soluțiilor de carbonați activate cu dietanolamină. Sînt dezvoltate, atît pentru absorber cît și pentru desorber, modele matematice pentru regim staționar, modele care descriu modificarea compoziției și temperaturii fazelor gazoasă și lichidă în lungul axei turnurilor.

În cazul absorberului, ecuațiile diferențiale care constituiesc modelul matematic sînt:

$$\frac{dY}{dz} - \frac{K_G \cdot a \cdot H}{G_0} (Y - Y^*) = 0 \quad (\text{IV.A.1.})$$

$$\frac{d\alpha}{dz} + \frac{K_G \cdot a \cdot H}{M \cdot L_0} (Y - Y^*) = 0 \quad (\text{IV.A.2.})$$

$$\frac{dT_G}{dz} = \frac{G \cdot C_{p,CO_2} + Y \cdot G \cdot C_{p,H_2O} + G \cdot C_{p,H_2O}}{G \cdot C_{p,CO_2} + Y \cdot G \cdot C_{p,H_2O} + G \cdot C_{p,H_2O}} [\alpha_T \cdot H(T_L - T_G) \cdot a \cdot S - \frac{dY}{dz} \cdot (G \cdot C_{p,CO_2} + T_G)] \quad (\text{IV.A.3.})$$

$$\frac{dG_{H_2O}}{dz} = \frac{B \cdot F_S \cdot G \cdot (1 + Y) \frac{dT_G}{dz} + F_S \cdot (A + B \cdot T_G) \frac{dY}{dz}}{P - P_{H_2O}^{sol}} \quad (\text{IV.A.4.})$$

$$\frac{dT_L}{dz} = \frac{1}{L^* c_s} \left\{ G \frac{dY}{dz} [\Delta H_R - c_s(T_L - T_0) + 44] + \alpha_T(T_L - T_G) a S H + \right.$$

$$\left. + \frac{dG_{H_2O}}{dz} [\Delta H_{vap} + C_p (T_L - T_0)] \right\} \quad (IV.A.5)$$

iar condițiile la limită:

$$\begin{aligned} - \text{la } z = 0: Y &= Y^0 & T_G &= T_G^0 & G_{H_2O} &= G_{H_2O}^0 \\ - \text{la } z = 1: \alpha &= \alpha^1 & T_L &= T_L^1 \end{aligned} \quad (IV.A.6.)$$

În cazul desorberului, temperaturile fazelor gazoasă și lichidă rezultă indirect, din presiunea parțială a vaporilor de apă deasupra soluției și respectiv din impunerea unei egalități între cantitatea de dioxid de carbon calculată pe baza transferului de masă și cea rezultată din bilanțul termic. Ecuațiile modelului matematic sînt:

$$\frac{dY}{dz} = \frac{K_g \cdot a \cdot H \cdot S}{G_{H_2O}} (Y^* - Y) - \frac{Y}{G_{H_2O}} \cdot \frac{dG_{H_2O}}{dz} \quad (IV.D.1.)$$

$$\frac{d\alpha}{dz} = \frac{K_g \cdot a \cdot H}{M \cdot L_0} (Y^* - Y) - \frac{\alpha}{G_{H_2O}} \cdot \frac{dL}{dz} \quad (IV.D.2.)$$

$$F_{vsol} z = \frac{P}{1 + Y} \quad (IV.D.3.)$$

$$F_{Vsol}^{z+dz} = \frac{P + \frac{dP}{dz} \cdot \Delta z}{1 + Y + \frac{dY}{dz} \cdot \Delta z} \quad (IV.D.4.)$$

$$F_{Vsol}^{z+dz} = F_S(x, \alpha) \cdot PH_2O(T_g) \longrightarrow T_g + \frac{dT_g}{dz} \cdot \Delta z \quad (IV.D.5.)$$

$$\frac{dG_{H_2O}}{dz} = \frac{G_{H_2O}}{1+Y+\frac{dY}{dz} \cdot \Delta z} \cdot \frac{dY}{dz} + \frac{G_{H_2O}}{P} \cdot \frac{1+Y}{1+Y+\frac{dY}{dz} \cdot \Delta z} \cdot \frac{dP}{dz} \quad (IV.D.6.)$$

$$\frac{d\alpha}{dz} [(G_{H_2O}C_p^{H_2O} + G_{H_2O}C_p^{CO_2}Y) \frac{dT_g}{dz} - \frac{dG_{H_2O}}{dz} \cdot H_v - G_{H_2O} \frac{dY}{dz} \cdot T_{LCp}^{CO_2} + L_m C_s \frac{dT_L}{dz} + T_{LCs} \frac{dL^*}{dz}] / (\Delta H_R \cdot M_{CO_2} \cdot L) \quad (IV.D.7.)$$

Condițiile la limită:

$$\begin{aligned} z = 0 \quad Y = Y^0 \quad T_g = T_g^0 \quad G_{H_2O} = G_{H_2O}^0 \\ z = 1 \quad \alpha = \alpha_1 \quad T_L = T_L^1 \quad L = L_1 \end{aligned} \quad (IV.D.8.)$$

În calculul parametrilor cinetici și de echilibru, s-au folosit datele existente în literatură. Neconcordanțele dintre diverși autori cu privire la valorile referitoare la solubilitatea CO_2 în soluțiile de carbonați și la cinetica reacției CO_2 dietanolamină au dus la includerea a doi factori de corecție în model:

factorul de corecție a solubilității fizice a CO_2 în soluțiile de carbonați (valoarea lui a fost fixată pe baza unor date de pe o instalație pilot);

factorul de amplificare a reacției chimice de către promotor.

Valoarea acestui ultim factor a fost stabilită pe baza profilului compoziției în absorber.

Abordarea statistică a modelării aceleiași instalații, a pus în evidență superioritatea netă a modelelor analitice pentru procesele în care intervin un număr mare de parametri. Modelarea instalației industriale a arătat totodată faptul că transpunerea la scară a proceselor de absorbție însoțită de reacție chimică rămâne încă, sub multe aspecte (solubilitate, cinetică, echilibru, transfer termic gaz-lichid, difuzie axială, etc.), o problemă importantă a proiectării ingineresti.

În ceea ce privește conducerea optimă, a fost propusă o conducere în regim de fixare a referințelor reguletoarelor convenționale care reglează debitele de soluție spre absorber în vederea atingerii unui anumit grad de carbonatare final, considerat optim din punct de vedere tehnologic. Pentru măsurarea continuă a gradului de carbonatare, s-a propus ca metodă de evaluare măsurarea pH-ului soluției, determinările experimentale confirmând justetea acestei soluții.

În capitolul al treilea, după o prezentare a principalelor modalități de intensificare a proceselor de chemosorbție, sînt prezentate rezultatele experimentale obținute în cazul absorbției CO_2 în soluții de carbonați într-o instalație pilot conținînd promotori statici de amestecare de tip Sulzer SMV.

Determinările experimentale au confirmat atît eficiența amestecătoarelor statice ca intensificatoare a proceselor de absorbție (reducerea cu 40% a înălțimii absorberului) cît și efectul spectaculos al promotorului (DEA) asupra reacției chimice în domeniul de temperaturi (15 - 30°C) în care s-a lucrat.

LISTA DE NOTATII

- a = coeficient;
- a = aria udată dintr-un m^3 de umplutură, [m^2/m^3];
- A = vectorul coeficienților;
- a_p = suprafața specifică a umpluturii, [m^2/m^3];
- b = coeficient stoechiometric;
- c = concentrație sau coeficient stoechiometric, ([$kmol/m^3$], -);
- c_A = concentrația molară a reactantului A, [$kmol/m^3$];
- c_A^i = concentrația molară a lui A la interfață, [$kmol/m^3$];
- C_A^0 = concentrația molară a lui A în miezul lichidului, [$kmol/m^3$];
- c_A^* = concentrația molară de echilibru a lui A, [$kmol/m^3$];
- C_B = concentrația reactantului din faza lichidă, [$kmol/m^3$];
- c_a = concentrația totală a lui A (dizolvată fizic și reținută chimic, [$kmol/m^3$];
- c_a^i = concentrația totală a lui A la interfață, [$kmol/m^3$];
- $C_p^{CO_2}$, $C_p^{H_2O}$, C_p^i = căldurile molare pentru CO_2 , H_2O și inert, [$kJ/kmol^0C$];
- c_s = căldura specifică a lichidului, [kJ/kg^0C];
- D = coeficient de difuzie (în general), [m^2/s];
- D_A = coeficient de difuzie al lui A în lichid, [m^2/s];
- D_{AB} = coeficient de difuzie în amestec binar, [m^2/s];
- d_b = diametrul bulei, [m];
- D_g = coeficientul de difuziune moleculară în gaz, [m^2/s];
- D_g^L , D_L^L = coeficienții de difuziune axială în gaz și lichid, [m^2/s];
- d_p = diametrul nominal al umpluturii, [m];
- E = factorul de amplificare a transferului de masă de către reacția chimică;

E_p = factorul de amplificare a reacției chimice de către promotor;
 E_w = factorul de amplificare a reacției chimice pentru reacții instantanee;
 f_g, f_L = fracția de gaz, respectiv lichid dintr-un m^3 de umplutură, $[m^3/m^3]$;
 F_g = factor de corecție pentru presiunea parțială a vaporilor de apă (deasupra soluției);
 g, g_x = accelerația, respectiv accelerația masică introdusă de un câmp de forțe extern pe direcție x , $[m/s^2]$;
 G = debitul molar de inert, $[kmol/s]$;
 G_0 = debitul molar de inert raportat la suprafața secțiunii transversale a turnului, $[kmol/m^2.s]$;
 G_{H_2O} = debitul molar de vapori de apă, $[kmol/s]$;
 G_m = debitul masic de gaz raportat la suprafața secțiunii transversale a coloanei, $[kg/m^2.s]$;
 H = înălțimea totală a umpluturii, $[m]$;
 h = înălțimea curentă a umpluturii, $[m]$;
 Ha = numărul Hatta;
 He = constanta lui Henry pentru soluție, $[kmol/m^3.atm.]$;
 He_w = constanta lui Henry pentru apă, $[kmol/m^3.atm.]$;
 H_v = entalpia vaporilor de apă, $[kJ/kmol]$;
 I_i = tăria ionică (1/2 din suma concentrațiilor ionice - ion-gram/1 înmulțite cu pătratul sarcinii electrice);
 k = constanta de viteză de reacție, ($[1/s]$ pentru ordinul 1 ; $[m^3/kmol.s]$ pentru ordinul 2);
 K = constanta de echilibru termodinamic;
 k_g = coeficientul parțial de transfer de masă raportat la faza gazoasă, $[kmol/m^2.s]$;
 k_L = coeficientul parțial de transfer de substanță raportat la faza lichidă, $[kmol/m^2.s]$;
 K_g = coeficientul total de transfer de substanță raportat la faza gazoasă, $[kmol/m^2.s]$;
 k_L^0 = coeficientul parțial de transfer de substanță raportat la faza lichidă în cazul absorbției fizice, $[kmol/m^2.s]$ sau $[m/s]$;
 L = debitul volumic de lichid, $[m^3/s]$;
 L_m = debitul masic de lichid raportat la suprafața secțiunii transversale a coloanei, $[kg/m^2.s]$;
 L_0 = debitul volumic de lichid raportat la secțiunea transversală a coloanei, $[m^3/m^2.s]$;

L^* = debitul masic de lichid, [kg/s];
 M = parametru (pătratul numărului Ha);
 M_{CO_2} = masa moleculară a CO_2 , [kg/kmol];
 N = fluxul molar din A transferat din faza gazoasă în unitatea de timp prin unitatea de suprafață, [kmol/m².s];
 p = presiune, [borr];
 P = presiunea totală, absolută, [borr abs.];
 P_A = presiunea parțială a lui A, [borr];
 P_A^i = presiunea parțială a lui A la interfață, [borr];
 Pe = numărul Péclét;
 $P_{H_2O}^{sol}$ = presiunea parțială a vaporilor de apă deasupra soluției, [borr];
 r = viteză de reacție, [kmol/m³.s];
 R = constanta generală a gazelor, [kJ/kmol⁰K];
 r_A = viteza de reacție referitoare la reactantul A, [kmol/m³.s];
 r_m = valoarea medie a vitezei de reacție, [kmol/m³.s];
 S = suprafața secțiunii transversale, [m²];
 S_R = energia generată sau consumată în unitatea de volum, [kJ/m³.s];
 t = timpul, [s];
 T = temperatura, [°C];
 T_L, T_g = temperatura fazei lichide, respectiv a fazei gazoase, [°C];
 T_{LK}, T_{gK} = temperatura absolută a fazelor lichidă și gazoasă, [°K];
 t_D, t_r = timpul de difuziune, respectiv reacție, [s];
 t_{fs} = timpul saturării fizice, [s];
 u = mărime de intrare;
 U = matricea valorilor măsurate ale mărimilor de intrare;
 U^T = transpusa lui U;
 U^{-1} = inversa lui U;
 v = viteză, [m/s];
 v_x, v_y, v_z = viteza pe direcțiile x,y,z, [m/s];
 V_l = volumul de lichid, [m³];
 V_{lib} = volumul liber al umpluturii, [m³/m³];
 W = matricea importanțelor (punctelor experimentale);

w_f = viteza fictivă a gazului în turnul cu umplutură, [m/s];
 X = concentrația molară a componentei care se absoarbe în lichid, [kmol/m³];
 y = mărime de ieșire;
 Y = vectorul valorilor măsurate ale ieșirii;
 y = valoarea măsurată a ieșirii;
 y = fracția volumică a componentului care se absoarbe (desoarbe) în gaz, [kmol/kmol total];
 Y = raportul molar al componentului care se absoarbe sau se desoarbe în gaz, [kmol/kmol inert];
 Y_i = raportul molar la interfață, [kmol/kmol inert];
 Y^* = raportul molar în echilibru cu compoziția lichidului, [kmol/kmol inert];
 Z = parametrul de difuzie - concentrație;
 z = coordonata axială (adimensională);
 α = gradul de carbonatare ([HCO₃⁻]/[K⁺]);
 α_T = coeficientul de transfer termic gaz-lichid, [kj/m².s.°C];
 ΔH_R = căldura de reacție, [kj/kmol];
 ΔH_S = căldura de solubilizare, [kj/kmol];
 ΔH_V = căldura de vaporizare, [kj/kmol];
 ΔC_A = forța motrice în faza lichidă, [kmol/m³];
 Δh = înălțimea elementului de volum, [m];
 δ = grosimea filmului, [m];
 δ_T = grosimea filmului pentru transferul termic, [m];
 η = vâscozitate, [kg/m.s];
 η_L, η_g = vâscozitatea fazei lichide, respectiv gazoase, [kg/m.s];
 λ = conductivitatea termică, [kw/m.°K];
 ρ = densitate, [kg/m³];
 ρ_L, ρ_g = densitatea fazei lichide, respectiv gazoase, [kg/m³];
 σ = tensiunea superficială, [N/m];
 \varnothing_g = încărcarea cu gaz a stratului barbotat;
 Φ = raportul timpilor de difuziune și reacție;
 Ψ = raportul dintre concentrația lui A la interfață și cea din miezul lichidului.
 exponenți: * = echilibru;
 i = interfață;
 ° = miezul lichidului;
 indici: G = gaz;
 L = lichid.

BIBLIOGRAFIE

1. Agarwal A.,
Brisk M. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.,
1985, vol.24, p.203;
2. Agarwal A.,
Brisk M. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.,
1985, vol.24, p.207;
- Allan J.C.,
Mann R. Can. J. Chem. Eng., 1982, vol.60;
4. Apelblat A. Chem. Eng. Journal, 1982, vol.23, p.193;
5. Astarita G. "Mass Transfer with Chemical Reaction",
Elsevier Publ. Comp., 1967;
6. Astarita G.,
Savage D. Chem. Engineering Science, 1982, vol.37,
p.677;
7. Astarita G.,
Savage D. Chem. Engineering Science, 1980, vol.35,
p.649;
8. Astarita G.,
Savage D.,
Birio A. "Gas Treating with Chemical Solvents",
J. Wiley & Sons, 1983;
9. Axelrod In.V., "Himiceskaia Promiřlenosti", 1985, 3,
p. 237;
10. Axelrod In.V.,
Dilman V.,
Indina L. Jurnal Prikladnoi Himii, 1977, vol.50,4;
11. Baldi G.,
Sicardi S. Chem. Eng. Sci., 1975, vol.30, p.617;
12. Barna R.,
Perju Delia,
Todinca T. "Modelarea matematică a instalațiilor
industriale din tehnologia chimică.
1. Pachet de programe destinat elaborării
modelului statistic", Ses. de Com. St.
"Tehnic 2000", Timișoara, 1988;
13. Barna R.,
Perju Delia,
Todinca T. "Modelarea matematică a instalațiilor
industriale din tehnologia chimică.
2. Pachet de programe destinat unor eta-
pe din elaborarea modelului analitic și
simulării instalațiilor", Ses. de Com.
St. "Tehnic 2000", Timișoara, 1988;

14. Barth D., Chemical Engineering Science, vol.39,
Tondre C., 12, 1984;
Delpuech J-J.,
15. Bennet A., Trans. Inst. Chem. Eng., 1970, vol.48,
Goodridge F. T 232;
16. Benson H.E., Chemical Engineering Progress, 1954, 7;
Field J.H.,
Jimenson R.M.
17. Bhattacharya A. A.I.Ch.E.J., 1987, vol.33, 9, p.1507;
Gholap R.V.,
Chaudhari R.V.
18. Blauwhoff P.M., Chemical Engineering Science, 1984,
Versteeg G.F., vol.39, 2;
Van Swaiij W.P.
19. Bocard J.P., Hydroc. Proc. Petrol. Ref., 1962, vol.41
Mayland B.J. 4, p.128;
20. Brandon D.B., I.S.A. Journal, 1959, vol.6, 7;
21. Brantley R., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.,1982,
Schaefer R., vol.21, p.297;
Desphande P.
22. Bratu E. "Operații și utilaje în industria chi-
mică", Ed.Tehnică, București, 1980;
23. Bravo J.L., Hydrocarb. Proc., 1986, vol.65, p.45;
Rocha J.A.,
Fair J.R.
24. Brian P.L.T. A.I.Ch.E.J., 1964, vol.10, 5;
25. Buzzi-Ferraris Chemical Engineering Science, 1984,
G., Forzatti P. vol.39, 1, p.81;
26. Carnahan B., "Applied Numerical Methods", J.Willey &
Luther A.H., Sons, 1969;
Wilkes J.
27. Călin M. "Optimizări în automatizări industria-
le", Ed.Tehnică, București, 1979;
28. Curtifan A., Rev. de Chimie, 1983, vol.33, 8;
Regneală Gh.,
Turtureanu M.

29. Danckwerts P.V. "Gas-Liquid Reactions", McGraw-Hill, 1970;
30. Danckwerts P.V. Inst. Chem. Eng. Review, Serie nr.2, Sharma M.M. 1966, CE 244;
31. Danckworth D., A.I.Ch.E.J., 1985, vol.35, 8, p.1282; Sundaresan S.
32. De Coursey W.J. Chemical Engineering Science, 29, 1974;
33. Elis A.J., Amer.J.Sci., 1963, 261, 47; Golding R.M.
34. Eykhoff P. "Identificarea sistemelor", Ed.Tehnică, București, 1979;
35. Fair J., Chemical Engineering Progress, 1990, 1, Bravo J. p.19;
36. Finlayson B.A. "Nonlinear Analysis in Chemical Engineering", McGraw-Hill, 1980;
37. Franks R. "Modelarea și simularea în ingineria chimică", Ed.Tehnică, București, 1979;
38. Furzer I.A. Chemical Engineering Science, 1984, vol.39, 7/8, p.1283;
39. Furzer I.A. Chemical Engineering Science, 1984, vol.39, 7/8, p.1301;
40. Garcia C., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1985, Morari M. vol.24, p.472;
41. Garcia C., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1985, Morari M. vol.24, p.482;
42. Giavarini C., Ing. Chim. Ital., 1981, vol.17, 3/4, Moresi M. p.21;
43. Gupta R.K., Chemical Engineering Science, 1984, Sridhar T. vol.39, 3, p.471;
44. Handley T.T.J. "Operating Experience in a Benfield CO₂ Removal System", 1979;
45. Higbie R. Trans. A.I.Ch.E., 1935, vol.31, p.365;
46. Himmelblau D.M., "Process Analysis and Simulation: Deterministic Systems", J.Willey & Sons, 1968; Bischoff K.B.
47. Hitch D., Ind. Eng. Chem. Res., 1987, vol.26, Rousseau R., p.1092; Ferrell J.

48. Hltchock E.A. I.C.I. Operating Simposionum, AMPO 74, 1974, p.16;
49. Jianu D. Rev. de Chimie, 1982, vol.33, 12, p.1122
50. Jiricny V., Chemical Engineering Science, 1990, Stanek V. vol.45, 2, p.449;
51. Jodko M., Inzynieria Chemiczna i Procesowa, 1983, Zablocki J. vol.4, 2, p.293;
52. Jodko M., Inzynieria Chemiczna i Procesowa, 1983, Zablocki J. vol.4, 4, p.709;
53. Jodko M., Inzynieria Chemiczna i Procesowa, 1983, Zablocki J. vol.4, 3, p.483;
54. Joshi S. Ph.D.Thesis, Univ. of Delaware, 1980;
55. Kafarov V. "Méthodes cybernetiques et technologie chimique", Ed.Mir, Moscova, 1974;
56. Kafarov., Himiceskaia Promislenosti, 12, p.737; Labutina T.V., Ivanov V.A., Hikitina A.K.
57. Kennard M.L., Ind. Eng. Chem. Fundam., 1985, vol.24, Melsen A. 2, p.129;
58. Khrisna R. Chemical Engineering Science, 1957, 6;
59. Kishinevschi A. Teor. Osnovi Him. Prom., 1971, 4;
60. Kohl A., "Gas Purification", Gulf Publishing Co., Riesenfield F. 1979;
61. Van Krevelen, Rec. Trav. Chim., Pays-Bas, 1967, p.563; Hoftijzer
62. Krilov V.S. Teor. Osnovi Him. Prom., 1983, 1, p.15;
63. Lindner J., Ind. Eng. Chem. Res., 1988, 27, p.636; Schubert C., Kelly R.
64. Luyben W.L. "Process Modeling, Simulation and Control for Chemical Engineers", McGraw - Hill, 1986;
65. Mahajani V.V., Chemical Engineering Science, 1982, Danckwerts P.V. vol.37, 6, p.943;
66. Mann R., Chemical Engineering Science, 1977, Moyes H. vol.23, 17;

67. Marini L., Ind. Eng. Chem. Fundam., 1985, 24,
Clement K., p.296;
Georgakis C.,
Suenson M.
68. Marinoiu V., "Metode numerice aplicate în ingineria
Strătuță C. chimică", Ed.Tehnică, București, 1986;
69. Mănciulescu A. "Absorbția simultană cu reacție chimică
a două gaze", Teză de doctorat, Bucu-
rești, 1972;
70. Mersmann A., Ger. Chem. Eng., 1986, 9, p.265;
Deixler A.
71. Mihail R. "Modelarea reactoarelor chimice", Ed.
Tehnică, București, 1976;
72. Mihail R. "Introducere în strategia experimentă-
rii cu aplicații în tehnologia chimică",
Ed.St. și Enciclopedică, București, 1976;
73. Mihail R., "Estimarea secvențială aplicată sisteme-
lor chimice", Ed. Academiei, București,
1986;
74. Mihail R., "Reactoare chimice", Ed. Did. și Pedag.,
Munteanu O. București, 1983;
75. Onda K., J. Chem. Eng. Japan., 1968, 1, 56;
Takeuchi M.,
Okumoto V.
76. Park S.V., Chem. Eng. Journal, 1982, 25, p.163;
Himmelblau D.M.

Parnas R. Thesis. Massachussets Inst. of Techno-
logy, Cambridge, MA., 1979;
78. Pavlov K.F., "Procese și aparate în ingineria chimi-
că. Exerciții și probleme", Ed.Tehnică,
Romankov P.G., București, 1981;
Moskov A.A.
79. Perry R., "Perry's Chemical Engineers Handbook",
Green D. McGraw - Hill, 1984, (Ed. a VI-a);
80. Pexidr V., Chemicky průmysl, 1984, 5, p.267;
Kondelik K.P.
81. Pexidr V., Chemicky průmysl, 1984, 9, p.484;
Kondelik K.P.
82. Pexidr V., Chemicky průmysl, 1984, 11, p.600;
Kondelik K.P.

83. Pexidr V., Kondelik K.P. Chemický průmysl, 1985, 1, p.38;
84. Pexidr V., Kondelik K.P. Chemický průmysl, 1985, 2, p.93;
85. Pexidr V., Kondelik K.P. Chemický průmysl, 1985, 4, p.209;
86. Pexidr V., Kondelik K.P. Chemický průmysl, 1986, 6, p.312;
87. Pohorecki R., Kucharschi E. Inżynieria Chemiczna i Procesowa, 1983, vol.4., 1, p.69;
88. Porter K.E. Trans. Inst. Chem. Eng., 1966, 44;
89. Ramm V.M. "Absorbĭtia gazov", Ed. Himia, Moscova, 1976;
90. Reistskii V.A., Sajin B.S. Jurnal Prikladnoi Himii, 1984, 6, p.1235
91. Richalet J. "Les principes de l'identification", Centre de Perf. des Industries Chimiques Nancy;
92. Sater V.E., Levenspiel O. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1966, vol.5, 1, p.86;
93. Semenova T.A., Leites I.L., Axelrod In.V., Harkovskaia E., Markina M.I., Cergheiev S.P. "Ocistka tehnologhiceskih gazov", Ed. Himia, Moscova, 1969;
94. Shah M., Stiegel F., Sharma M.M. A.I.Ch.E.J., 1978, 24, p.369;
95. Shaikh A.A., Varma A. Chemical Engineering Science, 1984, 11, p.1639;
96. Shrier A.L., Danckwerts P.V. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1969, 8;
97. Shulmann H.L., Ulrich C.F., Wells N. A.I.Ch.E.J., 1955, 1, p.253;
98. Shulmann H.E., Mellisch W.G., Lyman W.H. A.I.Ch.E.J., 1971, 17, p.631;

99. Slinko M.G.,
Dilman V.V.,
Kronberg A.E. Teoreticeskie Osnovi Himiceskoi Tehnologii, 1983, vol.17, 1, p.10;
100. Smith L.W.,
Taylor R. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1983, 22, p.97;
101. Sperandio A.,
Richard M.,
Huber M. Chem. Ing. Tech., 1965, 37, p.332;
102. Stedman D.E. Trans A.I.Ch.E., 1937, 33, p.153;
103. Stephanopoulos J., "Chemical Process Control", Prentice - Hall, 1984;
104. Stichlmair J.,
Bravo J.L.,
Fair J.R. Gas Sep. & Purif., 1989, 3, p.19;
105. Stewart W.E.,
Prober R. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1970, 9;
106. Strătulă C. "Purificarea gazelor", Ed. St.și Encicl. București, 1984;
107. Suenson M.M.,
Georgakis C.,
Evans L.B. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1985, 24, p.288
108. Taylor R.,
Smith L.W. Chem. Eng. Commun., 1982, 12;
109. **Todinca T.**,
Perju Delia "Automatizări și utilizarea calculatoarelor în industria chimică", Lit. I.P. Timișoara, 1988;
110. **Todinca T.**,
Perju Delia,
Barna R. "Deducerea analitică a modelelor matematice în regim dinamic ale instalațiilor industriale din tehnologia chimică", Ses. de Comunicări St. "Tehnic 2000", Timișoara, mai 1988;
111. **Todinca T.**,
Perju Delia,
Barna R. The Chemical Bulletin of Polytechnic Institute "Traian Vuia", 1990, vol.35, 1, p.151;
112. **Todinca T.**,
Perju Delia,
Suta M. "Optimizări în industria chimică", vol.I Lit.U.T.Timișoara, 1993;

113. Todinca T.,
Vlădea R.,
Barna R.,
Moszkowicz P.,
Otterbein M. "Modelisation d'un desorbeur de solution de lavage de gas carbonique", Congrès de Génie de Procédés, Grenoble, Sept., 1993;
114. Todinca T.,
Vlădea R.,
Rusnac L. "A Mathematical Model for an Industrial Absorber used in Carbon Dioxide Absorption in DEA - Promoted Hot Potassium Carbonate Processes", Distillation - Absorption Conf., Birmingham, 1992;
115. Todinca T.,
Vlădea R.,
Rusnac L.,
Suta M. "Intensificarea procesului de chemosorbție a CO_2 în soluții de K_2CO_3 activate cu DEA prin utilizarea promotorilor statici de amestecare", Semin. șt. anual "Aparate și Automatizări în Industria Chimică", Timișoara, 1991;
116. Toor H.L. A.I.Ch.E.J., 1964, 10;
117. Tosh J.S. "Equilibrium Study of the System Potassium Carbonate, Potassium Bicarbonate, Carbon Dioxide and Water", Report of Investig. 5484, U.S.Bureau of Mines, 1959;
118. Volodin N.I.,
Brandt B.B. "Teoreticeskie osnovi himiceskoi tehnologii", 1982, vol.16, 6, p.829;
119. Zadeh L.A.,
Desver L.A. "Linear System Theory", McGraw - Hill, 1963;
120. Ward C.A., J. Chem. Phys., 1977, 69;
121. White D.,
Johns L.E. Chemical Engineering Science, 1985, 40;
122. Wieszorke B. "Auswahlverfahren in der Regressionanalyse", Metrica, 1967, 12..1h 12

CUPRINS

I. MODELAREA MATEMATICA A PROCESELOR DE TRANSFER DE MASA GAZ - LICHID	2
I.1. Aspecte generale privind modelarea matematică a proceselor chimice	3
I.1.1. Bazele modelării analitice a proceselor	6
I.1.2. Determinarea experimentală a modelului	8
I.2. Modelarea matematică a proceselor de absorbție însoțită de reacție chimică	14
I.2.1. Absorbție fizică. Absorbție însoțită de reacție chimică	17
I.2.2. Modelul local de transfer de masă	17
I.2.2.1. Regimuri cinetice	19
I.2.2.2. Metode de calcul a factorului de amplificare	23
I.2.2.3. Influența modificării temperaturii	28
I.2.2.4. Rezistența la transfer de masă a interfeței	31
I.2.2.5. Influența difuziei axiale moleculare	32
I.2.3. Desorbția însoțită de reacție chimică	33
I.3. Modelul utilajului de contactare gaz-lichid	35
II. MODEL ANALITIC AL INSTALATIEI DE PURIFICARE A GAZULUI DE SINTEZA DE DIOXID DE CARBON CU SOLUTII CALDE DE CARBONATI DE POTASIU ACTIVATE CU DIETANOLAMINA	41
II.1. Chimismul procesului	44
II.1.1. Absorbția	44
II.1.2. Desorbția	46
II.2. Soluția Carsol	48
II.3. Prelucrarea statistică a datelor preluate din proces ...	49
II.4. Model matematic analitic pentru absorber	52
II.4.1. Amestecarea inversă	53
II.4.2. Modificarea temperaturilor gazului și lichidului în lungul axei	54

II.4.2.1. Modificarea temperaturii pe partea de gaz	56
II.4.2.2. Modificarea temperaturii în lichid	58
II.4.3. Relații utilizate în evaluarea parametrilor cinetici și de echilibru	59
II.4.4. Ajustarea parametrilor modelului	66
II.5. Model matematic analitic pentru desorber	73
II.5.1. Dezvoltarea modelului	73
II.5.2. Estimarea parametrilor modelului. Rezultate	76
II.6. Concluzii asupra modelării matematice a instalației de pu- rificare a gazului de sinteză cu soluții calde de carbonați activate cu dietanolamină	79
II.7. Aspecte privind conducerea optimală a instalației	81
III. INTENSIFICAREA PROCESELOR DE TRANSFER DE MASA PRIN UTILIZAREA PROMOTORILOR STATICI DE AMESTECARE	85
III.1. Posibilități de intensificare a proceselor de chemosorbție	85
III.2. Intensificarea procesului de absorbție a dioxidului de carbon în soluții de carbonați activate cu dietanolamină prin utilizarea promotorilor statici de amestecare	89
III.2.1. Aspecte privind utilizarea umpluturilor ordonate struc- tural în absorbție și distilare	89
III.2.2. Determinări experimentale	90
IV. CONCLUZII	95
LISTA DE NOTATII	98
BIBLIOGRAFIE	102