

CONTRIBUȚII LA STUDIUL PROCESELOR DE ABSORBȚIE-DESORBȚIE ÎNȘOȚITE DE REACȚIE CHIMICĂ

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea „Politehnica” din Timișoara
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ
de către

Ing. Adina-Elena Căta

Conducător științific:
Referenți științifici:

prof.univ.dr.ing. Delia Perju
prof.univ.dr.ing. Gheorghiza Jinescu
prof.univ.dr.ing. Șerban Agachi
prof.univ.dr.ing. Teodor Todinca

Ziua susținerii tezei: 19.01.2007

UNIV. "POLITEHNICA"	
TIMIȘOARA	
BIBLIOTECA CENTRALĂ	
Nr. volum	052, 086
Dulap _____	Lit. _____

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|------------------------|---|
| 1. Automatică | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie | 8. Inginerie Industrială |
| 3. Energetică | 9. Inginerie Mecanică |
| 4. Ingineria Chimică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 5. Inginerie Civilă | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 6. Inginerie Electrică | |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2007

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele ca doctorand cu frecvență în cadrul Colectivului de Inginerie Chimică al Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului sub îndrumarea d-nei prof. dr. ing. Delia Perju.

Tema tezei de doctorat se înscrie într-un domeniu de mare actualitate, luând în considerare și problemele legate de poluarea atmosferei cu CO₂ provenit din diverse procese industriale.

Determinările experimentale au fost efectuate pe o instalație pilot de absorbție-desorbție amplasată în Laboratorul de Transfer Termic al Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, UPT.

Procesele de absorbție-desorbție gaz-lichid însoțite de reacție chimică constituie o parte importantă, atât ca și volum al investiției cât și ca și cheltuieli de exploatare a numeroase procese industriale: purificarea gazului de sinteză, industria amoniacului, a metanolului, eliminarea CO₂ din gazele naturale, gazul de sondă, gazele de ardere de la instalațiile de producere a energiei termice și electrice, etc.

În contextul economic actual, evitarea poluării atmosferei, necesitatea realizării de purități înaintate pentru unii reactanți și recuperarea unor compuși valoroși, conferă problemelor de purificare a gazelor o importanță deosebită.

Timișoara, ianuarie 2007

Ing. Adina-Elena Căta

Căta, Adina – Elena

Contribuții la studiul proceselor de absorbție-desorbție însoțite de reacție chimică

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 3, Editura Politehnica, 2007, 166 pagini, 89 figuri, 58 tabele

ISSN: 1842-8223

ISBN: 978-973-625-403-1

Cuvinte cheie:

absorbție, desorbție, instalație pilot, coloane cu umplutură, transfer de masă, modelare matematică, simulare numerică, promotori, metildietanolamină, grad de carbonatare, factor de corecție, factor de amplificare.

Rezumat:

Îndepărtarea dioxidului de carbon din gaze a căpătat în ultimul timp o dezvoltare și o importanță din ce în ce mai mare, atât din motive de purificare propriu-zisă a diverselor surse de gaze cât și din motive de recuperare datorită cerințelor din ce în ce mai mari de dioxid de carbon în scopuri industriale sau alimentare. Studiile experimentale din această lucrare s-au axat în principal pe studiul procesului de desorbție a dioxidului de carbon din soluții de carbonat/bicarbonat de potasiu. Pentru îmbunătățirea performanțelor instalațiilor industriale, o importanță deosebită prezintă cercetările cu privire la evaluarea efectului diversilor promotori asupra reacției chimice din fază lichidă. În această lucrare, ca și promotor al reacției chimice s-a utilizat metildietanolamina și s-a urmărit evaluarea efectului acesteia în cazul absorbției și desorbției dioxidului de carbon în/din soluții de carbonat/bicarbonat de potasiu.

CUPRINS

INTRODUCERE.....	7
OBIECTIVE.....	11
 PARTEA I. STADIUL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIU	
Capitolul 1. PROCESE DE ABSORBȚIE-DESORBȚIE.....	12
1.1. NOȚIUNI GENERALE.....	12
1.2. ASPECTE TEORETICE PRIVIND TRANSFERUL DE MASĂ... 14	14
1.2.1. Mecanismul transferului de masă.....	14
1.2.2. Absorbția și desorbția în absența reacției chimice...	17
1.2.3. Absorbția și desorbția însoțite de reacție chimică....	20
1.2.4. Factorul de amplificare a transferului de masă.....	23
1.3. CINETICA PROCESELOR DE ABSORBȚIE-DESORBȚIE.....	25
1.3.1. Reacții lente.....	27
1.3.2. Reacții rapide.....	28
1.3.3. Reacții instantanee.....	29
1.4. ABSORBȚIA / DESORBȚIA DIOXIDULUI DE CARBON ÎN / DIN SOLUȚII DE CARBONAT.....	30
1.4.1. Mecanisme de reacție și cinetică.....	30
1.4.1.1. Chimismul procesului de absorbție.....	30
1.4.1.2. Chimismul procesului de desorbție.....	31
1.4.2. Echilibre termodinamice.....	33
1.4.3. Factorul de amplificare.....	35
1.4.4. Activatori utilizați în sistemul carbonat/bicarbonat..	36
1.5. COLOANE CU UMPLUTURĂ.....	39
1.5.1. Funcționarea coloanei cu umplutură.....	39
1.5.2. Corpuri de umplere.....	41
1.5.2.1. Tipuri de corpuri de umplere.....	41
1.5.2.2. Alegerea corpurilor de umplere.....	43
Capitolul 2. MODELAREA ȘI SIMULAREA PROCESELOR DE ABSORBȚIE-DESORBȚIE.....	44
2.1. ASPECTE GENERALE PRIVIND MODELAREA ȘI SIMULAREA PROCESELOR CHIMICE.....	44
2.2. MODELAREA REACTOARELOR GAZ-LICHID.....	46
2.2.1. Modele de circulație.....	47
2.2.1.1. Modele de circulație ideală.....	47
2.2.1.2. Modele de circulație neideală (reală).....	49
2.2.2. Distribuția duratelor de staționare.....	51
2.3. MODELE MATEMATICE UTILIZATE.....	54
2.3.1. Modelul matematic al absorberului.....	54
2.3.2. Modelul matematic al desorberului.....	55
2.3.3. Estimarea parametrilor modelului.....	58

PARTEA II. PARTEA EXPERIMENTALĂ

Capitolul 3. INSTALAȚIA EXPERIMENTALĂ.....	62
3.1. COLOANA DE ABSORBȚIE.....	65
3.2. COLOANA DE DESORBȚIE.....	67
3.3. SCHIMBĂTORUL DE CĂLDURĂ.....	71
3.4. AUTOMATIZAREA INSTALAȚIEI PILOT.....	72
3.4.1. Măsurarea și reglarea nivelului.....	72
3.4.2. Măsurarea și reglarea presiunii.....	72
3.4.3. Măsurarea și reglarea debitelor.....	72
3.4.4. Măsurarea temperaturii.....	73
3.4.5. Măsurarea concentrației fazei gazoase.....	73
3.4.6. Determinarea compoziției fazei lichide.....	75
3.4.7. Sisteme analog numerice.....	76
Capitolul 4. DETERMINĂRI EXPERIMENTALE.....	85
4.1. ABSORBȚIA CO ₂ ÎN SOLUȚII DE CARBONAT DE POTASIU ACTIVATE CU MDEA.....	85
4.1.1. Tehnica experimentală.....	85
4.1.2. Caracteristicile fazelor.....	86
4.1.2.1. Caracteristicile gazului de alimentare.....	86
4.1.2.2. Caracteristicile soluției absorbante.....	87
4.1.2.3. Caracteristicile promotorului.....	89
4.1.3. Rezultate experimentale.....	90
4.2. DESORBȚIA CO ₂ DIN SOLUȚII DE CARBONAT DE POTASIU.....	100
4.2.1. Tehnica experimentală.....	100
4.2.2. Determinarea eficienței fierbătorului.....	101
4.2.3. Studiul desorbției în sistemul CO ₂ –K ₂ CO ₃ /KHCO ₃	109
4.3. DESORBȚIA CO ₂ DIN SOLUȚII DE CARBONAT DE POTASIU ACTIVATE CU MDEA.....	125
4.3.1. Determinarea eficienței fierbătorului.....	125
4.3.2. Studiul desorbției în sistemul CO ₂ – K ₂ CO ₃ /KHCO ₃ – MDEA.....	130
PARTEA III. CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE	
CONCLUZII.....	139
CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	145
LISTA DE NOTAȚII.....	148
BIBLIOGRAFIE.....	154

INTRODUCERE

În ultimii ani, creșterea preocupărilor cu privire la emisiile globale de dioxid de carbon, a fost cauzată de schimbările climatice periculoase. O însemnată proporție a acestor emisii este generată de arderea combustibililor fosili pentru generarea electricității având ca rezultat degajarea de gaze acide contaminante (CO_2 , H_2S , SO_x , NO_x), în acest sens fiind căutate și propuse diferite metode pentru a le reduce [26].

Dioxidul de carbon este cel mai abundent și mai important gaz din atmosferă care produce efectul de seră, înregistrând o creștere foarte dinamică în ultimele decenii. Extinderea activităților umane a declanșat o creștere însemnată a cantităților de gaze poluante în atmosferă.

Este bine cunoscut faptul că, la ora actuală, captarea dioxidului de carbon va putea reduce substanțial emisiile rezultate din marile industrii și cele datorate generării de electricitate, producerea de electricitate fiind responsabilă de aproximativ 37% din emisiile de CO_2 în atmosferă [64].

Cu toate că emisiile de CO_2 provin din diverse surse: instalații energetice, industrie, arderi domestice, trafic etc., cercetările cu privire la atenuarea lor s-au focalizat pe instalațiile energetice și industrie datorită condițiilor mai favorabile pentru reducerea emisiilor de CO_2 .

În ultimii 5-10 ani, domeniul captării dioxidului de carbon s-a dezvoltat constant, apărând concepte noi, interesante și abordări inovatoare. Au fost identificate multe tehnologii care sunt capabile, în principiu, de îndepărtarea dioxidului de carbon din gazele de coș: absorbție chimică, absorbție fizică, adsorbție fizică, separarea cu membrane și distilarea criogenică [44].

Majoritatea unităților de absorbție fizică sunt asociate cu industria amoniacului și se bazează pe oxidarea parțială a uleiului combustibil sau a cărbunelui utilizând ca soluție absorbantă metanolul. Dezvoltarea absorbției chimice a CO_2 a început utilizând soluții calde de carbonat de potasiu și amine primare, apoi s-au utilizat amestecuri activate de carbonat cald de potasiu și amine secundare iar mai târziu soluții catalizate de amine terțiare [135].

Selecția proceselor convenabile pentru îndepărtarea gazelor acide nu este afectată numai de puritatea gazelor, dar și de un număr mare de parametri aflați în interacțiune cum ar fi: presiunea parțială a gazului, presiunea de alimentare, temperatura gazului de alimentare, gradul de îndepărtare, posibilități de utilizare, considerații economice (cheltuieli pentru energie și investiții) și constrângerile referitoare la protecția mediului [43].

Tehnologia convențională utilizată la ora actuală pentru recuperarea dioxidului de carbon din gaze este absorbția acestuia cu diferite tipuri de solvenți, în general alcanolamine cu sau fără activatori. Acest procedeu este utilizat în special în procesul de obținere a amoniacului și în tratarea gazelor naturale. Recuperarea CO_2 la presiuni parțiale înalte, întâlnită în procesele de purificare a gazelor naturale, se realizează utilizând metildietanolamina (MDEA) sau alți solvenți pentru presiuni foarte înalte. La presiuni parțiale scăzute, în procesele actuale, se folosesc amine mai active cum ar fi dietanolamina (DEA) sau monoetanolamina (MEA) [136], [40].

Evitarea poluării atmosferei, necesitatea realizării de purități înaintate pentru unii reactanți și recuperarea unor compuși valoroși, conferă problemelor de purificare a gazelor o importanță deosebită. Aceste probleme sunt comune multor ramuri industriale iar principiile de bază ale celor mai multe dintre procedeele de purificare pot fi adaptate de la o ramură industrială la alta.

Îndepărtarea dioxidului de carbon din gaze a căpătat în ultimul timp o dezvoltare și o importanță din ce în ce mai mare ca și eliminarea hidrogenului sulfurat [65], atât din motive de purificare propriu-zisă a diverselor surse de gaze cât și din motive de recuperare datorită cerințelor din ce în ce mai mari de dioxid de carbon în scopuri industriale sau alimentare: sinteza metanolului, fabricarea carbonatului de sodiu și a ureei, în industria metalurgică, mărirea factorului de recuperare secundară a țițeiului din zăcăminte, în industria zahărului, în sere ca biostimulator, la producerea zăpezii carbonice, a băuturilor carbogazoase etc.

Procedeul de eliminare a CO_2 din gaze prin absorbție în soluție apoasă de carbonat de sodiu sau de potasiu a fost și este mijlocul cel mai utilizat de obținere a CO_2 destinat industriei alimentare (producerea zăpezii carbonice, a băuturilor carbogazoase etc.). Procedeul se bazează pe reacția reversibilă dintre CO_2 și carbonat, acesta din urmă fiind transformat parțial în bicarbonat [133].

Procesele de îndepărtare (separare) a dioxidului de carbon prin absorbție se bazează în majoritate pe dizolvarea CO_2 în lichid, urmată de desorbția lui din lichid, în diferite utilaje. Principiile generale sunt foarte asemănătoare, chiar dacă reacția chimică este prezentă sau nu.

Procesele de absorbție pot fi uzual împărțite în :

- procese utilizând solvenți apoși;
- procese utilizând soluții apoase;
- procese utilizând soluții neapoase;
- combinații utilizând două unități în serie;
- combinații utilizând o singură unitate.

Majoritatea proceselor de purificare a gazelor aflate în exploatare lucrează cu soluții apoase, singurii solvenți puri care au fost folosiți fiind apa și metanolul. Un avantaj reclamat de cei mai mulți dintre solvenții neapoși este acela că în mod normal gazul este deshidratat. Avantajul economic nu este atât de mare dacă se utilizează instalații de uscare a gazului.

Se cunosc diferite procedee aplicate în industrie, funcție de condițiile de lucru sau procesul din care fac parte: procedeul FLUOR, procedeul PURISOL, procedeul SOLEXOL, procedeul RECTISOL, procedeul SULFINOL, procedeul GIAMMARCO - VENTROCOKE, procedeul CATACARB, procedeul BENFIELD, procedeul CARPOL.

Studiul metodelor de lucru și al aparatului utilizate în procesele de absorbție și desorbție, cât și problemele de ordin teoretic cu privire la aceste procese de transfer de masă, reprezintă în continuare o preocupare însemnată a cercetătorilor, proiectanților și tehnologilor de specialitate.

Procesele de absorbție și desorbție trebuie examinate atât din punct de vedere static, prin studiul echilibrului de fază, cât și din punct de vedere dinamic, prin studiul vitezei procesului de transfer de masă între faze, pentru a putea stabili factorii care influențează aceste procese, pentru dimensionarea aparatului necesare și stabilirea condițiilor optime de operare din punct de vedere tehnico-economic.

În acest domeniu, au fost publicate o serie de materiale deosebit de valoroase din punct de vedere ingineresc și al volumului mare de informație, ce prezintă amănunțit desfășurarea fenomenelor complexe care au loc [12], [36], [78], [122], [111]. În general, cercetările în domeniu s-au axat mai mult pe studiul

procesului de absorbție sau pe ansamblul absorbție-desorbție, mai puțini autori privind desorbția ca un proces de sine stătător [130], [9], [74], [116].

În procesele de purificare a gazelor, operația de desorbție însoțește aproape întotdeauna operația de absorbție, având o importanță majoră deoarece permite recuperarea gazului absorbit și regenerarea soluției absorbante.

Studiile experimentale din această lucrare s-au axat în principal pe studiul procesului de desorbție a dioxidului de carbon din soluții de carbonat/bicarbonat de potasiu. Pentru îmbunătățirea performanțelor instalațiilor industriale, o importanță deosebită prezintă cercetările cu privire la evaluarea efectului diversilor promotori asupra reacției chimice din fază lichidă. În această lucrare, ca și promotor al reacției chimice s-a utilizat metildietanolamina și s-a urmărit evaluarea efectului acesteia în cazul absorbției și desorbției dioxidului de carbon în/din soluții de carbonat/bicarbonat de potasiu.

La ora actuală se pune un accent din ce în ce mai mare pe modelarea matematică și simularea proceselor chimice fapt care ușurează soluționarea multor probleme și conduce la înțelegerea mai bună a fenomenelor care au loc.

Modelarea matematică este utilă în toate fazele de dezvoltare ale unei tehnologii, ea aducând o serie de avantaje certe: aprofundarea cunoașterii și înțelegerii procesului (trebuie luate în considerare secvențe complexe cauză-efect, interdependențele dintre variabile, etc), proiectarea optimă a instalațiilor (dimensionarea utilajelor și evaluări ale parametrilor pe baza datelor obținute pe instalații pilot, studiul modificărilor în dimensiuni, structura optimă a fluxului tehnologic, etc), optimizarea exploataării instalațiilor în funcțiune, controlul optimal, etc [147].

Descrierea matematică a sistemelor dinamice se face prin ecuații (relații) diferențiale iar a celor statice prin ecuații (relații) algebrice. Dacă pentru sistemele statice ecuațiile algebrice exprimă simplu și firesc legăturile între variabilele de intrare și ieșirile atemporale, pentru sistemele dinamice ecuațiile diferențiale sunt suportul matematic care surprind caracterul dinamic [29].

Indiferent de modalitatea de elaborare a modelului matematic, trebuie avut în vedere că este recomandabilă realizarea unui compromis acceptabil între complexitatea, respectiv precizia modelului și ușurința de rezolvare a acestuia [86].

Calitatea rezultatelor simulării depinde pe de o parte de structura modelului matematic aplicat, și pe de altă parte de certitudinea parametrilor modelului utilizat. Parametrii pot fi previzionați fie pe baza relațiilor din literatură, fie din date experimentale.

Performanțele de la ora actuală în domeniul modelării și simulării proceselor se datorează în mare măsură evoluției spectaculoase a tehnicii de calcul, stimulându-se astfel dezvoltarea unor metode numerice performante, atât sub aspectul preciziei, cât și a timpului de calcul.

Principala caracteristică a acestui deceniu o constituie pătrunderea sistemelor numerice în toate domeniile. Scăderea prețului de cost, îmbunătățirea continuă a performanțelor cum ar fi creșterea vitezei de lucru și a capacităților de memorare, posibilitatea interconectării mondiale a acestora, constituie doar câteva exemple care fac ca aceste sisteme să devină indispensabile [108], [138]. În studiul proceselor de absorbție și desorbție se utilizează diverse software-uri și limbaje de programare cum ar fi: TSWEET, AMSIM, iar în ultimii ani ASPEN PLUS [7], [51], [62] care este mai avantajos pentru că se pot face analize performante a procesului de absorbție-desorbție în ansamblu.

În cazul proceselor de absorbție-desorbție un model matematic în regim dinamic trebuie să includă ambele coloane (absorbție și desorbție), schimbătoarele

de căldură [106], [107], [109], [23] și conductele de legătură, ceea ce implică un număr mare de parametri și o structură foarte complexă a algoritmului de simulare.

Între procesele de absorbție și desorbție în instalația pilot de laborator și cele din instalația industrială există câteva diferențe. În cazul instalației pilot, debitele specifice ale fluidelor trebuie alese mai mici decât în cazul instalațiilor industriale pentru a se asigura modificări semnificative de concentrație de-a lungul înălțimii mai mici a tronsoanelor de umplură din absorberul și desorberul pilot. Modificările compoziției fazei lichide sunt mai mici comparativ cu procesul industrial.

Efectele termice ale proceselor de absorbție-desorbție, foarte importante în instalațiile industriale, sunt mai puțin semnificative în cazul instalației pilot. În cazul experimentelor la temperaturi diferite de temperatura mediului ambiant, efectul modificărilor temperaturii datorită reacției chimice se neglijează, pierderile de căldură în exterior fiind minimizate printr-o izolare termică bună a coloanelor. În ansamblu, condițiile realizate pe instalația pilot se apropie de condițiile din instalațiile industriale în ceea ce privește valorile presiunilor parțiale ale componentelor și temperaturilor de lucru.

Mărirea eficacității transferului de substanță în coloane conduce automat la reducerea consumurilor energetice și a dimensiunii utilajelor. Intensificarea proceselor de absorbție și desorbție se poate face prin: modificarea parametrilor constructivi, modificarea parametrilor tehnologici, utilizarea promotorilor de reacție, utilizarea promotorilor statici de amestecare sau modificarea parametrilor hidrodinamici.

Deoarece costurile implicate în proiectarea, construcția și funcționarea unei instalații industriale sunt ridicate, este importantă identificarea unor soluții tehnice și de funcționare astfel încât să se asigure atingerea celor mai bune performanțe posibile.

OBIECTIVE

- ❧ ***Efectuarea unei documentări bibliografice cu privire la stadiul actual al cunoașterii asupra proceselor de absorbție și în special de desorbție a dioxidului de carbon.***
- ❧ ***Utilizarea sistemelor analog – numerice pentru achiziția valorilor temperaturilor în mai multe puncte în cazul desorberului pilot și pentru achiziția datelor și controlul procesului în cazul absorberului pilot..***
- ❧ ***Dezvoltarea și validarea unui model matematic prin determinări experimentale efectuate pe desorberul pilot.***
- ❧ ***Evaluarea efectului metidietanolaminei (MDEA) utilizată ca activator în cazul absorbției dioxidului de carbon în soluții calde de K_2CO_3 / $KHCO_3$ prin experimente efectuate în regim staționar pe instalația pilot.***
- ❧ ***Studiul procesului de desorbție a dioxidului de carbon din soluții de carbonat/bicarbonat de potasiu, în vederea evaluării principalilor parametri ai desorbției și a verificării aplicabilității relațiilor din literatură;***
- ❧ ***Evaluarea efectului metidietanolaminei (MDEA) utilizată ca activator în cazul desorbției dioxidului de carbon din soluții de K_2CO_3 / $KHCO_3$ prin experimente efectuate pe desorberul pilot.***
- ❧ ***Prezentarea contribuțiilor proprii și elaborarea concluziilor finale cu menționarea direcțiilor de cercetare viitoare.***

PARTEA I. STADIUL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIU

Capitolul 1. PROCESE DE ABSORBȚIE-DESORBȚIE

1.1. Noțiuni generale

Absorbția este operația unitară de transfer de masă ce constă în separarea uneia sau mai multor componente dintr-un amestec gazos prin dizolvare selectivă într-un lichid numit absorbant. Procesul invers, prin care o componentă dizolvată într-un lichid, trece în faza gazoasă, se numește **desorbție** sau stripare [92].

În principiu, absorbția se realizează prin aducerea în contact a amestecului gazos cu lichidul în care se dizolvă preferențial componenta care urmează a fi separată. Suprafața de contact a fazei gazoase cu lichidul absorbant influențează direct intensitatea procesului.

Dacă în condiții de presiune și temperatură date, concentrația unui component în faza gazoasă este mai mare decât cea corespunzătoare echilibrului cu faza lichidă în contact, are loc absorbția. Când concentrația componentului gazos solubil în faza lichidă este mai mare decât concentrația de echilibru corespunzătoare fazei gazoase, are loc **desorbția** [114].

În calitate de absorbanți se utilizează substanțe pure sau amestecuri lichide care asigură o dizolvare preferențială a componentei ce urmează a fi separată. Principalele caracteristici ale absorbanților sunt [91]:

➤ *capacitatea de absorbție*, reprezentată prin cantitatea de substanță absorbită de către unitatea de masă a absorbantului;

➤ *selectivitatea absorbantului*, reprezentată de solubilitatea mult mărită a unei componente în raport cu celelalte componente ale fazei gazoase. Componentele insolubile în lichid se consideră inerte pentru absorbant.

În practica industrială sunt supuse, de obicei, absorbției amestecuri gazoase de două sau mai multe componente dintre care numai unul este solubil, celelalte fiind practic insolubile sau cu solubilitate redusă. Componentul solubil este denumit *absorbit* sau *absorbat*, iar gazul insolubil poartă denumirea de *inert* [117].

În funcție de natura forțelor de interacțiune care se stabilesc între moleculele absorbitului și absorbantului, absorbția poate fi de două tipuri: absorbție fizică și absorbție chimică sau chemosorbție.

În cazul absorbției fizice între moleculele absorbitului și cele ale absorbantului se stabilesc legături slabe de tipul forțelor Van der Waals, legături de hidrogen etc. Acest proces este reversibil și condiționat de solubilitatea absorbitului.

Absorbția chimică este procesul în care între cele două tipuri de molecule are loc o reacție chimică, care presupune redistribuirea electronilor de valență, apariția de specii de molecule noi în sistem și formarea de legături de tipul valențelor. Spre deosebire de absorbția fizică, chemosorbția este rareori reversibilă.

Absorbția fizică este însoțită de degajare de căldură care este alcătuită din căldura de dizolvare și căldura de amestecare. În cazul în care concentrația componentului solubil este mică și diluția este mare, absorbția poate fi considerată

izotermă; în caz contrar trebuie să se ia în considerare și influența efectului termic asupra datelor de echilibru și asupra transferului de masă. În cazul chemosorbției cantitatea de căldură degajată este sporită de căldura de reacție, dacă aceasta este exotermă.

Procesul de transfer de masă, atât în cazul proceselor de absorbție, cât și la cele de desorbție, are loc într-o singură direcție: de la faza gazoasă spre cea lichidă în cazul absorbției sau de la faza lichidă spre faza gazoasă în cazul **desorbției**, spre deosebire de rectificare unde transferul are loc concomitent în ambele sensuri.

Procesele de transfer de masă care au loc la punerea în contact a două faze decurg spontan până la stabilirea echilibrului de fază, adică până în momentul în care numărul de molecule ieșite și intrate în fiecare fază în unitatea de timp este același.

Absorbția este una din cele mai importante operații unitare, care este utilizată pentru separarea componentelor unui amestec gazos folosind absorbanți (dizolvanți) adecvați în care ele se dizolvă preferențial, urmată apoi de **desorbție**. Astfel se realizează separarea inertului de absorbit, recuperarea acestuia din urmă și separarea absorbantului care este apoi recirculat [117].

Absorbția are o largă utilizare pentru separarea amestecurilor gazoase în fracțiunile dorite sau pentru recuperarea unor produse valoroase. Un alt domeniu important de aplicare este purificarea unor gaze ce conțin impurități care le fac necorespunzătoare utilizării ca materii prime în sinteze chimice, sau a unor substanțe toxice, inflamabile sau rău mirositoare dăunătoare calității produsului.

Absorbția însoțită de reacție chimică este și ea frecvent utilizată pentru separări și purificări de gaze, pentru obținerea unor soluții apoase sau de altă natură, precum și pentru efectuarea unor sinteze chimice.

Desorbția este inversul operației de absorbție și în aplicațiile industriale în care absorbantul trebuie recuperat și recirculat, aceste operații sunt organic legate una de alta formând un sistem ciclic, întâlnit în cazul separării amestecurilor gazoase și a unui mare număr de purificări de gaze [117].

Pentru desorbție se pot utiliza trei procedee de bază:

- antrenarea absorbantului cu ajutorul unui curent de agent inert (gaz inert, azot, abur etc.);
- desorbția la cald, prin evaporarea absorbantului;
- fracționarea sub vid.

Aceste procedee se pot combina între ele pentru a mări eficiența separării absorbantului de absorbat: vaporizare la cald sub vid, antrenare cu agent inert cald.

Antrenarea cu un agent inert, prin natura sa, este inversul absorbției, transferul de masă având loc de data aceasta din masa lichidului prin filmul dublu de la interfață spre masa gazului. Ecuațiile transferului de masă pentru absorbție sunt și aici aplicabile, însă sensul forței de acționare este schimbat.

Desorbția prin vaporizare este utilizată adeseori combinată cu antrenarea cu agent inert (de obicei abur). Principiul aplicării ei la recuperarea absorbantului are la bază faptul că mărirea temperaturii reduce solubilitatea absorbantului. Operația se efectuează cu reflux și se poate conduce atât sub vid cât și la presiune înaltă (dacă se urmărește lichefierea unui component desorbit care are temperatură de fierbere joasă).

Fracționarea sub vid, asociată sau nu cu vaporizarea, este metoda de desorbție cea mai costisitoare, însă conduce la separarea cea mai completă a absorbantului, la temperaturi moderate. Procesele de desorbție prin vaporizare și sub vid pot fi descrise cu ajutorul metodelor utilizate în cazul proceselor de rectificare [117].

1.2. Aspecte teoretice privind transferul de masă

În procesele de absorbție și desorbție, fenomenele de transfer de masă care se produc sunt complexe datorită difuziei, convecției și reacțiilor chimice care se produc simultan.

Mecanismul transferului de masă a fost explicat de o serie de cercetători cu ajutorul unor modele fizice, pe baza cărora s-au elaborat mai multe teorii. Acestea urmăresc stabilirea unor corelări între parametrii specifici transferului de masă și hidrodinamicii fazelor, astfel încât relațiile deduse să descrie cât mai riguros fenomenele fizice care au loc.

Au fost dezvoltate numeroase modele pentru descrierea procesului de transfer de masă, cele mai cunoscute teorii fiind: teoria filmului dublu elaborată de Whitman (1923), teoria penetrației care are la bază modelul reînnoirii suprafeței (Higbie, 1935), teoria reînnoirii întâmplătoare – elaborată de Danckwerts în 1951 și teoria film-petrație elaborată de Toor și Marchello (1958) care a încercat să cuprindă într-un singur model cele două teorii: cea a filmului dublu și cea a penetrației.

1.2.1. Mecanismul transferului de masă

Dintre teoriile care au explicat mecanismul transferului de masă între două faze, cea mai larg acceptată a fost teoria dublului film elaborată de Whitman în anul 1923 [166]. Această teorie admite că pe fiecare parte a interfeței care separă fazele aflate în mișcare, există câte un film staționar, în care are loc schimbarea concentrației de la cea din masa fazei, la cea de interfață.

Teoria lui Whitman presupune că procesul are loc în regim staționar, iar difuziunea componentului solubil în fiecare din filme, are loc lent, în direcție perpendiculară pe planul interfeței, moleculele din fiecare film au regim de curgere laminar și deci difuziunea este moleculară.

În masa principală a fazei unde moleculele au o mișcare turbulentă, difuziunea are loc mult mai rapid pentru că difuziunea prin convecție are o contribuție importantă.

Deoarece procesul cel mai lent are loc în filmele de interfață, viteza globală a absorbției va fi determinată de viteza de difuziune în aceste zone. Mecanismul absorbției bazat pe teoria dublului film este prezentat în figura 1.1 [117].

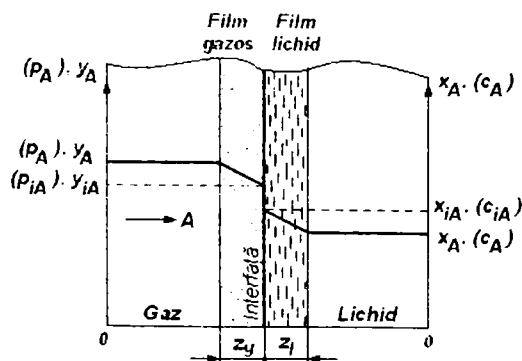


Figura 1.1. Reprezentarea schematică a mecanismului absorbției bazat pe teoria dublului film

Deoarece s-a admis că procesul este staționar, în diferite puncte ale masei principale a fiecărei faze, concentrația nu variază în timp. Între concentrațiile x și y din masa fazelor și cele de la interfață, x_i și y_i există o diferență, care reprezintă forța de acționare a procesului. Concentrațiile fazelor se exprimă adeseori prin c și c_i pentru faza lichidă și prin presiuni parțiale p și p_i pentru faza gazoasă.

Întrucât componentul solubil difuzează din faza gazoasă în faza lichidă, în sistem apare un gradient de concentrație în direcția transferului de masă în interiorul fiecărei faze [15].

Relația care stă la baza teoriei lui Whitman este legea I a lui Fick:

$$\frac{dN}{dt} = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial z} \quad (1.1)$$

Într-un sistem închis, aflat în regim staționar, fluxul unitar de substanță (cantitatea de substanță) care difuzează în unitatea de timp, prin unitatea de arie, perpendiculară pe direcția fluxului este proporțional cu gradientul de concentrație și cu un coeficient D numit coeficient de difuzie [92].

Teoria lui Withman presupune procesul izoterm, reversibil, în care nu are loc nici o reacție chimică. Hatta [56], a extins această teorie la cazul chemosorbției ireversibile în care un component A aflat în faza gazoasă reacționează cu componentul B din faza lichidă, dând naștere unui component nou, C.

Componentul B se va deplasa din masa fazei lichide către interfață, dar, totodată va exista tendința scăderii concentrației lui în apropierea suprafeței de separație unde are loc reacția. Zona de reacție va fi deplasată spre masa fazei lichide. La atingerea echilibrului chimic, vitezele de difuziune ale componentelor A și B spre zona de reacție, vor fi egale.

În figura 1.2 este reprezentat schematic mecanismul chemosorbției, de unde rezultă modul de variație a concentrației componentelor A, B și C precum și deplasarea limitei filmului staționar de lichid spre masa acestuia, până la planul S, dincolo de care componentele B și C au concentrații constante.

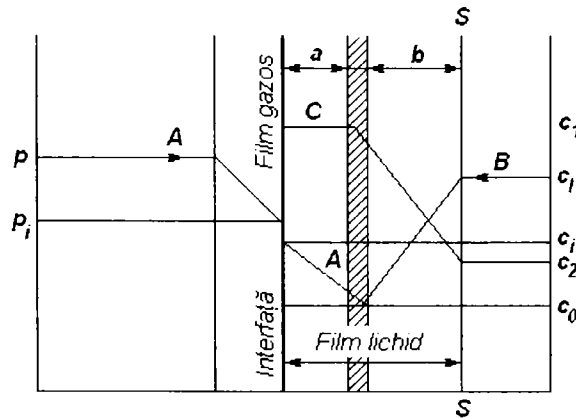


Figura 1.2. Reprezentarea schematică a mecanismului chemosorbției

Componentul A difuzează în filmul gazos datorită factorului de intensitate (forța de acționare) Δn egal cu $(p - p_i)$ pentru faza gazoasă; pentru faza lichidă, factorul de intensitate în filmul lichid de la interfață este $(c_i - c_0)$. Componentul B, difuzează spre interfață sub acțiunea factorului de intensitate $c_1 - c_0$, iar

componentul C se deplasează în sens contrar sub acțiunea diferenței ($c_1 - c_2$). Viteza procesului în fiecare zonă va fi proporțională cu aceste diferențe de concentrații.

Revenind la teoria celor două filme a lui Whitman, se poate constata că dacă există premise pentru a admite apariția unui film gazos staționar la interfață, aflat în mișcare laminară, pentru faza lichidă, care de obicei circulă cu viteză mare, formarea unui film similar la interfață este mai puțin probabilă, efectul de frecare dintre moleculele de gaz și lichid nefiind suficient de mare pentru a reduce viteza acestuia din urmă până la valori care să asigure regimul laminar.

Totuși această teorie a dat rezultate care se află în concordanță cu datele experimentale pentru numeroase cazuri studiate, ea fiind încă cea mai larg acceptată.

Pentru procesele care decurg cu viteze foarte mari sau în condiții nestaționare, teoria lui Whitman nu furnizează un model satisfăcător pentru mecanismul lor. Higbie, în anul 1935, a elaborat o altă teorie, numită *teoria penetrației*, care ține seama de caracterul nestaționar al proceselor de transfer de masă [60]. El presupune fazele ca fiind constituite din elemente de volum aflate în permanentă mișcare care la interfață, după contactare sunt înlocuite de alte elemente noi. Conform teoriei penetrației, durata contactării fiecărei perechi de elemente de volum din cele două faze, este egală și constantă, direcția transferului de masă fiind presupusă și aici perpendiculară pe planul interfeței, iar difuziunea la limita fazelor, fiind considerată moleculară.

Ipoteza egalizării duratelor de contactare a volumelor elementare nu este însă satisfăcătoare și Danckwerts [33] completează teoria penetrației introducând o funcție de distribuție a timpului de contact, care are la bază ipoteza că fiecare contactare a volumelor elementare are o durată particulară de expunere τ_e .

Dacă se notează cu v_f viteza fracțională de reînnoire a suprafeței de separație a fazelor, viteza medie a procesului, pentru tot intervalul valorilor lui τ_e , va fi dată de relația:

$$N = \sqrt{D \cdot v_f} (c_i - c) \quad (1.2)$$

Modelul lui Danckwerts este un model îmbunătățit al mecanismului transferului de masă, deoarece include și efectul mișcării turbulente a fazelor, deci al difuziunii prin convecție și se aplică satisfăcător proceselor care au loc în aparatura utilizată curent în practică (coloane cu barbotare și umplutură) precum și reacțiilor de absorbție însoțite de reacție chimică.

Teoria penetrației nu contrazice teoria celor două filme, relația lui Danckwerts (1.2) fiind valabilă pentru durate de contactare scurte, în regim nestaționar, iar relația (1.1) care stă la baza teoriei lui Whitman, fiind valabilă pentru durate de contactare mai mari.

Trebuie menționat însă, că nici una din aceste relații nu se poate aplica pentru determinarea vitezei de difuziune N (numărul de moli transferați/oră) decât dacă se cunosc c_i și z pentru teoria celor două filme și durata de contactare τ_e care se poate folosi la obținerea vitezei fracționale v_f cu care se reînnoiește stratul de la suprafață în unitatea de timp, pentru teoria penetrației.

Teoria penetrației a mai fost îmbunătățită ulterior prin introducerea considerentului că în timpul contactării, elementele de volum nu sunt statice, fapt care a condus la luarea în considerare a unei componente perpendiculare pe direcția de difuziune a mișcării lor. Aceasta introduce implicit influența vitezei liniare a masei

fluidului v și a caracteristicilor lui, prin intermediul vâscozității cinematice ν , asupra vitezei procesului de transfer de masă.

Teoria este cunoscută sub denumirea de teoria stratului limită:

$$N = A \cdot \frac{D^{2/3}}{\nu^{1/6}} \left(\frac{v}{z} \right)^{1/2} (c_i - c) \quad (1.3)$$

În această relație v este exprimat în m/h, vâscozitatea cinematică ν în m²/h, iar z este distanța parcursă la transfer, care depinde de valoarea criteriului Reynolds; $z = \frac{v \cdot Re}{\nu}$, iar constanta A este un factor de proporționalitate.

În 1958 a fost elaborată de Toor și Marchello teoria film-penetrație [151] care a încercat să cuprindă într-un singur model cele două teorii: cea a filmului dublu și cea a penetrației.

O altă teorie cu privire la transferul de masă în regim staționar a fost propusă de King în 1966 [76] și este cunoscută ca teoria difuzivității turbulente ("eddy diffusivity"). Teoria lui King poate fi exprimată prin următoarea relație:

$$N = -\left(D + \varepsilon \cdot z^2 \right) \frac{\partial c}{\partial z} \quad (1.4)$$

Această teorie presupune o contribuție semnificativă a convecției la difuzia speciilor în stratul limită, lângă interfață procesul de difuzie fiind dominant.

Interpretarea fizică a acestei ipoteze constă în prezența turbulențelor în faza lichidă, fapt ce favorizează transferul de masă odată cu creșterea distanței de la suprafață.

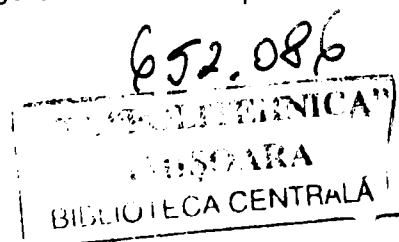
Dintre toate aceste modele propuse, teoria dublului film a primit cea mai mare atenție datorită simplității și acurateții în comparație cu alte modele. De fapt, presupunerea că fazele gazoasă și lichidă sunt în echilibru termodinamic la interfața în timpul proceselor de transfer de masă, a fost utilizată mai ales din cauza limitării posibilităților experimentale și a dificultății teoretice [87].

Din cele expuse rezultă atât esența diferențelor între diversele teorii asupra mecanismului procesului de transfer de masă, precum și faptul că nici una din ele nu furnizează o relație general valabilă; aportul adus de interpretarea datelor experimentale pentru diferite tipuri de dispozitive de contactare a fazelor nu poate fi înlocuit. În instalațiile moderne, în care se urmărește mărirea la maximum a productivității prin intensificarea contactării obținută prin viteze mari ale fluidelor, transferul de masă este condiționat în special de difuziunea prin convecție în condiții de turbulență marcată.

Datorită dezvoltării exponențiale a puterii computerelor și a tehnicilor avansate de măsurare și control, a crescut posibilitatea de a furniza informații calitative și cantitative care să fundamenteze și să elucideze mai precis aceste mecanisme, studiile din ultimii ani aducând îmbunătățiri semnificative mecanismelor existente cu privire la transferul de masă [69], [50], [39].

1.2.2. Absorbția și desorbția în absența reacției chimice

Absorbția fizică a unui gaz A într-un lichid parcurge următoarele etape în care se admite mecanismul formulat de Whitman [117]:



➤ difuziunea componentului A din faza gazoasă aflată în curgere (turbulentă) spre filmul gazoasă staționar de la interfață; viteza acestei etape este relativ mare și valoarea ei depinde de caracteristicile fizico-chimice și de regimul hidrodinamic;

➤ difuziunea componentului A prin filmul staționar gazoasă spre interfață; viteza acestei etape este legată de solubilitatea componentului A și este relativ redusă (în special pentru gaze ușor solubile);

➤ componentul A trece din faza gazoasă în faza lichidă (este absorbit); viteza etapei de absorbție propriu-zisă este de obicei mare;

➤ difuziunea componentului A prin filmul staționar lichid de la interfață; viteza acestei etape este relativ mică (în special pentru gazele greu solubile);

➤ difuziunea componentului A din filmul staționar, în masa fazei lichide care este în mișcare (turbulentă); viteza acestei etape este relativ mare.

Viteza totală a procesului de transfer va fi condiționată de viteza etapei care decurge cel mai lent.

Se consideră sistemul bifazic (figura 1.3), în care faza gazoasă conține două componente: componentul A – solubil și componentul B – inert, iar faza lichidă (soluția) conține absorbantul și componentul A dizolvat [91].

Cele două faze, lichidă și gazoasă, sunt separate printr-o interfață. Dacă fazele nu sunt în echilibru, componentul A va migra dintr-o fază în alta prin interfața de separație.

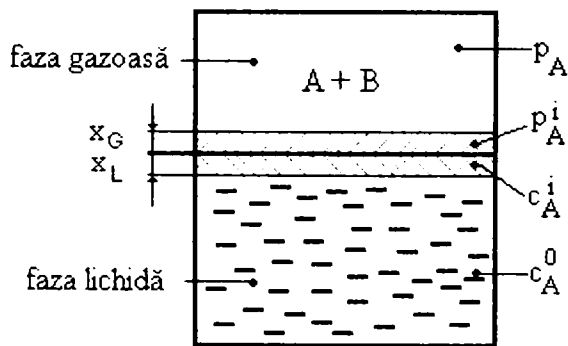


Figura 1.3. Schema sistemului bifazic

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 exprimat prin intermediul relației (1.5) [146]:

$$N = k_G \cdot (p_A - p_A^i) \quad (1.5)$$

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

$$N = k_L^0 \cdot (C_A^i - C_A^0) \quad (1.6)$$

Dacă legea lui Henry este aplicabilă:

$$p_A^i = He \cdot C_A^i \quad (1.7)$$

combinând relațiile (1.5) – (1.7), se obține:

$$N = \frac{\frac{p_A}{He} - C_A^0}{\frac{1}{k_L^0} + \frac{1}{He \cdot k_G}} \quad (1.8)$$

Examinând relația (1.8) se constată că există două situații limită:

- dacă $\frac{1}{He \cdot k_G} \gg 1$, relația (1.8) poate fi aproximată prin:

$$N = k_G \cdot (p_A - He \cdot C_A^0) \quad (1.9)$$

deci transferul de masă este controlat de faza gazoasă;

- dacă $\frac{1}{He \cdot k_G} \ll 1$, relația (1.8) devine:

$$N = k_L^0 \cdot \left(\frac{p_A}{He} - C_A^0 \right) \quad (1.10)$$

în acest caz transferul de masă fiind controlat de faza lichidă.

Relațiile (1.5) – (1.8) sunt valabile și în cazul **desorbției**, cu mențiunea că fluxul molar în acest caz va fi un număr negativ [146].

Desorbția gazului dizolvat dintr-un lichid fără a avea loc o reacție chimică este numită „desorbție fizică”. Când gazul dizolvat reacționează chimic cu alți componenți din soluție, desorbția este numită „desorbție chimică” [9].

Gazul dizolvat va fi desorbit din lichid într-o fază gazoasă dacă concentrația gazului în miezul lichidului este mai mare decât la interfața dintre cele două faze. Desorbția fizică poate fi cauzată de scăderea presiunii totale sau a presiunii parțiale a gazului, de creșterea temperaturii sau a tăriei ionice a soluției [130].

În absența reacției chimice fluxul molar a componentului A ce se desoarbe este dat de relația [2]:

$$N = k_L^0 \cdot (C_A^0 - C_A^i) \quad (1.11)$$

Există două mecanisme pentru desorbția gazelor din soluții apoase [73], [3]:

➤ dacă diferența între presiunea parțială a gazului, care se află în echilibru cu compoziția în miezul lichidului, și presiunea parțială la interfața gaz-lichid este mică, respectiv gradul de suprasaturare este modest, gazul va fi desorbit prin difuzie de la suprafața liberă a lichidului în mod analog absorbției.

➤ dacă gradul de suprasaturare este mare, se vor forma bule în interiorul lichidului și o mare parte din gaz va fi eliberat prin difuzie de la suprafața bulelor (desorbție cu bule). Bulele formate se ridică pe înălțimea stratului de lichid, în același timp, gazul difuzează din soluție, ceea ce duce la creșterea bulelor.

Creșterea bulelor de gaz poate schimba parțial condițiile hidrodinamice (creșterea turbulenței, distrugerea stratului limită, etc.) și în acest fel intensifică transferul de masă difuzional.

Astfel, acest tip de desorbție este un proces foarte diferit față de cel de absorbție în care suprafața utilă de transfer de masă este determinată de factori externi [68].

Dacă gradul de saturație este mic, nu se formează bule de gaz și desorbția este analoagă absorbției.

O descriere matematică a desorbției cu formare de bule poate fi exprimată prin următoarele relații pentru:

- încărcarea cu gaz a stratului barbotat:

$$\phi_G = 1 - \exp \left(\frac{-0,2 \cdot \left(\frac{v}{v_0}\right) \cdot \left(\frac{\rho_L}{\rho_G}\right)^{0,2}}{1 + 0,00875 \cdot \left(\frac{v}{v_0}\right)^{0,95} \cdot \left(\frac{\rho_L}{\rho_G}\right)^{0,75}} \right) \quad (1.12)$$

- diametrul bulelor:

$$d_b = 0,00072 \cdot v^{0,135} \cdot \left(\frac{\sigma}{\rho_L}\right)^{0,45} \quad (1.13)$$

- suprafața de contact interfazic:

$$A = \frac{0,06 \cdot \phi_G \cdot V_L}{d_b} \quad (1.14)$$

Procesul de desorbție cu formare de bule are loc atâta timp cât presiunea în miezul lichidului a componentului care se desoarbe (presiunea sa parțială în echilibru cu compoziția lichidului) este mai mare decât presiunea din desorber [146].

1.2.3. Absorbția și desorbția însoțite de reacție chimică

În cazul unei reacții chimice în faza lichidă se disting două efecte. Consumarea componentului A printr-o reacție chimică duce la scăderea concentrației sale C_A^0 din miezul lichidului. În cazul desorbției, reacția chimică produce continuu componentul ce va fi desorbit, măririi 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 semnificativă a coeficientului de transfer

de masă raportat la faza lichidă față de situația în care ar lipsi reacția chimică. Amplificarea poate fi atât de mare încât controlul transferului de masă să fie trecut asupra fazei gazoase [12].

Variațiile concentrațiilor celor doi reactanți în jurul interfeței sunt dependente de raportul vitezelor etapelor de transfer de masă și transformarea chimică. Evoluția concentrațiilor reactanților în jurul interfeței gaz-lichid în prezența și absența reacției chimice sunt prezente în figura 1.4 [19].

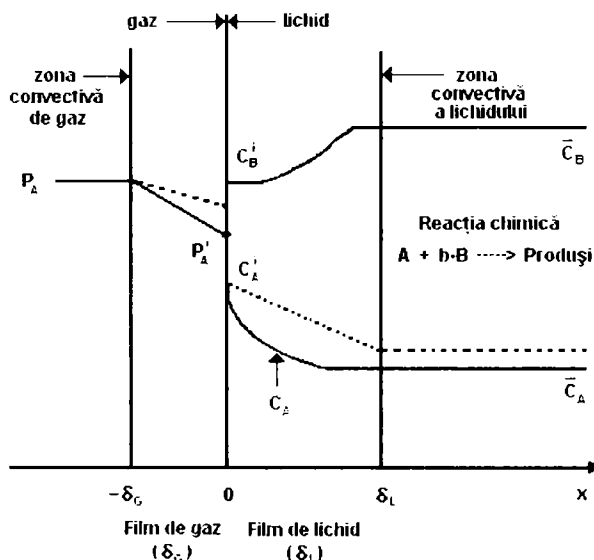


Figura 1.4. Evoluții ale concentrațiilor reactanților în jurul interfeței gaz - lichid
În prezența reacției chimice ——— ; În absența reacției chimice - - - -

Fenomenul absorbției însoțite de reacție chimică poate fi exprimat ca o secvență de pași care pot sau nu să interfereze [8]:

- difuzia reactantului (reactanților) din miezul fazei gazoase la interfața dintre cele două faze;
- difuzia reactantului (reactanților) de la interfață spre interiorul fazei lichide;
- reacția chimică în faza lichidă;
- 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.

Fenomenul simultan al difuziei și al reacției chimice în fază lichidă, este descris, pentru fiecare din speciile reactante, de ecuația diferențială [146]:

$$D_i \cdot \nabla_{c_i}^2 = v \cdot \nabla_{c_i} + \frac{\delta c_i}{\delta t} + r \quad (1.15)$$

transport *convectie* *acumulare* *reactie*
molecular

Ecuația (1.15) este dedusă în raport cu un sistem de coordonate care se mișcă împreună cu porțiunea de lichid considerată; $v = 0$ înseamnă că, pe perioada

viteții sale, elementul de lichid se consideră 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 (1.15), care descrie un fenomen nestaționar, poate fi aplicată la procesele care sunt staționare la scară microscopică [146].

Ecuația (1.15) se simplifică considerabil în teoria filmului dublu. Dacă are loc a singură reacție, pentru reactantul A se poate scrie:

$$D_A \cdot \frac{d^2 c_A}{dx^2} = r \quad (1.16)$$

În cazul teoriei penetrației [60] și a teoriei reînnoirii suprafeței [33], fenomenul simultan al difuziei și al reacției chimice în fază lichidă este descris de ecuația:

$$D_A \cdot \frac{d^2 c_A}{dx^2} = \frac{\delta c_A}{\delta t} + r \quad (1.17)$$

În general, r este o funcție de concentrația unuia sau mai multor reactanți și atunci, din punct de vedere matematic, problema constă în integrarea unui set de ecuații diferențiale de tipul (1.16) sau (1.17).

Cele mai multe dintre procedeele de absorbție sunt bazate pe reacția dintre componentul dizolvat și lichidul absorbant sau un alt component prezent în soluția absorbantă. Efectul de absorbție în aceste procedee de chemosorbție este cel mai puternic atunci când reacția este ireversibilă, însă cel mai adesea se alege calea care să permită, după absorbție, regenerarea soluției de absorbant prin operația de desorbție sau stripare și reutilizarea acesteia în procesul de absorbție. Această condiție se poate realiza numai în cazul unei reacții reversibile [133].

Fenomenul de *desorbție însoțită de reacție chimică* poate fi descris de un număr de pași elementari [3]:

- reacția chimică a gazului dizolvat în faza lichidă;
- difuzia gazului dizolvat din miezul lichidului spre interfața dintre cele două faze;
- transportul gazului prin interfață;
- difuzia gazului de la interfață spre miezul fazei gazoase.

Primii doi pași pot avea loc simultan și pot interfera, fenomenul global rezultat din aceștia se consideră în serie cu ultimii doi.

Producerea reacțiilor chimice are două efecte distincte asupra procesului de desorbție [9]:

- reacția chimică influențează concentrația gazului dizolvat la nivel molecular în masa lichidului. În timpul desorbției, reacția chimică produce continuu componentul care se desoarbe, acest lucru ducând la o anumită concentrație a acestuia în masa de lichid și furnizează o anumită forță motrice pentru transferul de masă;

- la o anumită valoare a forței motrice, viteza efectivă a transferului de masă poate fi mult mai mare în cazul producerii reacției chimice decât în absența acesteia. Creșterea vitezei poate fi atât de mare încât poate duce la micșorarea rezistenței la transfer a fazei lichide până în punctul în care aceasta devine negliabilă comparativ cu faza gazoasă.

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 (cel puțin reacție rapidă) [9].

În cazul desorbției chimice, fluxul efectiv al componentului A care se desoarbe este mai mare decât în cazul desorbției fizice și este dat de relația [2]:

$$N = k_L \cdot (C_A^0 - C_A^i) \quad (1.18)$$

Aspectele teoretice ale transferului de masă însoțit de reacție chimică sunt încă departe de a fi rezolvate complet. Încercările făcute în scopul stabilirii unei teorii unitare rămân totuși limitate. Chiar și pentru cazurile studiate este greu să se precizeze dacă într-un anumit caz dat, factorul care controlează viteza globală de transfer va fi viteza de difuzie sau viteza de reacție.

1.2.4. Factorul de amplificare a transferului de masă

Prezența reacției chimice în faza lichidă provoacă creșterea gradientilor de concentrație în această fază și în consecință creșterea fluxului de substanță transportată difuzional prin cele două filme [19]. Ca măsură a amplificării transferului de masă de către reacția chimică, în cazul absorbției și desorbției, cel mai frecvent se utilizează așa-numitul *factor de amplificare* (E). Acesta este definit ca raportul dintre coeficientul de transfer de masă pentru faza lichidă în prezența reacției chimice (k_L) și cel obținut în cazul absorbției / desorbției fizice (k_L^0) [12]:

$$E = \frac{k_L}{k_L^0} \quad (1.19)$$

Valorile lui k_L și k_L^0 sunt puternic influențate de hidrodinamica fluidului, dar factorul de amplificare este practic independent de ea.

În literatura de specialitate sunt date relații pentru calculul factorului de amplificare al absorbției în cazul reacției instantanee, atât pentru reacții ireversibile cât și reversibile, cuprinzând și diverse scheme cinetice. Sunt furnizate și condiții pentru încadrarea într-un anumit regim cinetic, cât și pentru încadrarea într-un anumit ordin de reacție (pseudo-ordin unu, ordin doi, etc.) pentru diverse cazuri [12], [36].

O relație explicită de calcul a coeficientului de amplificare a absorbției este propusă de DeCoursey [38] și apoi prezentată într-o formă generalizată de Joshi [72]:

$$E = \left[\left(1 + \frac{\frac{n}{n^{n-1} \cdot (E_\infty - 1)^{\frac{1}{n-1}} \cdot E_\infty}}{(1 + \Phi)^{\frac{n}{2 \cdot n - 2}}} \right)^{\frac{1}{n}} - 1 \right] \cdot \frac{(1 + \Phi)^{\frac{n}{2 \cdot n - 2}}}{\frac{1}{n^{n-1} \cdot (E_\infty - 1)^{\frac{1}{n-1}}} } \quad (1.20)$$

parametrul „n” depinde de cinetica reacției.

O altă modalitate de calcul a factorului de amplificare a absorbției de către

reacția chimică, bazată pe numărul Hatta (Ha) și pe un parametru Z de difuzie - concentrație, în cazul unei reacții ireversibile de ordinul doi ($A + B \rightarrow C$) este prezentată sub forma expresiilor [155]:

$$Ha = \frac{(k \cdot D_A \cdot c_B^0)^{1/2}}{k_L^0}; \quad Z = \frac{D_A \cdot c_A^i}{D_B \cdot c_B^0} \quad (1.21)$$

$$E = \frac{Ha \cdot [1 - (E - 1) \cdot Z]^{1/2}}{\tanh\{Ha \cdot [1 - (E - 1) \cdot Z]^{1/2}\}} \quad (1.22)$$

Pentru cazul reacțiilor de ordin general, Brian [21] exprimă factorul de amplificare în funcție de Z și de numărul Hatta generalizat.

Pentru cazul general al unei reacții în fază lichidă având o expresie a vitezei de reacție de forma:

$$r = k \cdot c_A^n \cdot c_B^m \quad (1.23)$$

numărul Hatta se calculează pe baza relației generale [61]:

$$Ha = \frac{\sqrt{\frac{2}{n+1} \cdot k \cdot (c_B^0)^m \cdot (c_A^i)^{(n-1)} \cdot D_A}}{k_L} \quad (1.24)$$

Valoarea numărului Hatta permite aprecierea tipului de reacție chimică: la interfața gaz-lichid, în filmul de lichid sau în soluție.

În funcție de modelele transferului de masă, au fost dezvoltate o varietate de expresii pentru factorul de amplificare.

Pentru o reacție ireversibilă de ordinul unu sunt date următoarele expresii pentru calculul factorului de amplificare:

- pe baza teoriei dublului film [158]:

$$E = \frac{Ha}{\tanh Ha} \quad (1.25)$$

- pe baza teoriei penetrației [36], [81]:

$$E = Ha \cdot \left[\left(1 + \frac{n}{8 \cdot Ha^2} \right) \cdot \operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{4 \cdot Ha^2}{n}} \right) + \frac{1}{2 \cdot Ha} \cdot e^{-\frac{4 \cdot Ha^2}{n}} \right] \quad (1.26)$$

- pe baza teoriei reînnoirii suprafeței [36], [81]:

$$E = \sqrt{1 + Ha^2} \quad (1.27)$$

În cazul unei reacții ireversibile de ordinul doi, relațiile de calcul ale factorului de amplificare sunt:

- pe baza teoriei dublului film [165], [158]:

$$\frac{1}{(E-1)^{1.35}} = \frac{1}{(E_\infty-1)^{1.35}} + \left(\frac{Ha}{\tanh Ha} - 1 \right)^{-1.35} \quad (1.28)$$

- pe baza teoriei penetrației [167], [158]:

$$E = \frac{E_{ps}^2}{2 \cdot (E_\infty - 1)} \left[\sqrt{1 + \frac{4 \cdot E_\infty \cdot (E_\infty - 1)}{E_{ps}^2}} - 1 \right] \quad (1.29)$$

unde E_{ps} este factorul de amplificare obținut pentru reacția de pseudo-ordin unu și calculat cu relația (1.26).

- pe baza teoriei reînnoirii suprafeței [38], [81]:

$$E = -\frac{Ha^2}{2 \cdot (E_\infty - 1)} + \sqrt{\left(\frac{Ha^2}{2 \cdot (E_\infty - 1)} \right)^2 + \frac{E_\infty \cdot Ha^2}{E_\infty - 1} + 1} \quad (1.30)$$

Pe baza teoriei filmului dublu, Astarita [12] prezintă o metodologie general valabilă de calcul a factorului de amplificare a absorbției de către reacția chimică pe baza unei scheme implicite. Calcule, atât pentru absorbție cât 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.

1.3. Cinetica proceselor de absorbție-desorbție

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

Astarita definește aceste regimuri pe baza raportului adimensional, notat cu Φ , dintre timpul difuziei și timpul reacției [12]:

$$\Phi = \frac{t_D}{t_r} \quad (1.25)$$

Timpul difuziei t_D este definit pe baza relației următoare [12]:

$$k_L^0 = \sqrt{\frac{D}{t_D}} \quad (1.26)$$

Relația dintre timpul difuziei și parametri empirici specifici celor trei teorii (δ - grosimea filmului în cazul teoriei dublului film; t^* - durata de staționare la interfață a elementului de volum în cazul teoriei penetrației; s - viteza în cazul teoriei reînnoirii suprafeței) este [12]:

$$t_D = \frac{1}{s} = \frac{\eta \cdot t^*}{4} = \frac{\delta^2}{D} \quad (1.27)$$

Valoarea lui t_D în procesele însoțite de transfer de masă poate fi estimată fie direct, prin cercetarea condițiilor hidrodinamice ale fazei lichide sau, mai uzual, pe baza relației 1.26 și a corelațiilor empirice pentru coeficientul de transfer de masă k_L^0 .

Valorile uzuale sunt în domeniul [12]: $4 \cdot 10^{-3} < t_D < 4 \cdot 10^{-2}$ secunde.

Timpul reacției, t_r , reprezintă timpul necesar reacției chimice pentru a schimba concentrația componentului A în intervalul $c_A^i - c_A^0$ dacă reacția s-ar desfășura la valoarea medie a vitezei pe acest interval. O valoare medie a vitezei de reacție poate fi definită astfel [12]:

$$r_m = \frac{1}{c_A^i - c_A^0} \cdot \int_{c_A^0}^{c_A^i} r \cdot dc_A \quad (1.28)$$

Această valoare va fi negativă în cazul desorbției ($c_A^i < c_A^0$) și pozitivă în cazul absorbției ($c_A^i > c_A^0$).

Timpul reacției, t_r , este definit prin relația:

$$t_r = \frac{c_A^i - c_A^0}{2 \cdot r_m} = \frac{(c_A^i - c_A^0)^2}{2 \cdot \int_{c_A^0}^{c_A^i} r \cdot dc_A} \quad (1.29)$$

Factorul 2 este introdus pentru ca în cazul unei reacții simple de ordinul 1, timpul reacției să devină valoarea inversă a constantei cinetice [12].

Dacă $\Phi \ll 1$, convențional se face referire la o **reacție chimică lentă** (rolul reacției chimice este numai de a măări forța motrice a procesului).

Dacă B este reactantul din faza lichidă, c_B^i și c_B^0 concentrațiile sale la interfață și în miezul lichidului și dacă sunt îndeplinite condițiile: $\Phi \gg 1$ și $c_B^i - c_B^0 \ll c_B^0$, atunci se face referire la o **reacție chimică rapidă**.

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. Acesta este cazul regimului cu **reacție chimică instantanee**.

1.3.1. Reacții lente

Cazul regimului de reacție chimică lentă a fost studiat intens, în literatură găsiindu-se informații complexe de simulare numerică a procesului, incluzând hidrodinamica și transferul de masă însoțit de reacție chimică [57], [163], [101]. Oricum, astfel de modele complicate sunt destul de greoaie, majoritatea autorilor considerând că o abordare simplă poate fi încă de interes.

Regimurile chimice se disting în funcție de valoarea criteriului Hatta. Acest număr adimensional este de importanță primordială întrucât el indică locul de desfășurare al reacției chimice. În mod convențional, se consideră că un proces gaz-lichid este însoțit de reacție chimică lentă în faza lichidă, dacă $Ha < 0.3$ [124].

În astfel de cazuri transformarea chimică se desfășoară preponderent în zona convectivă a lichidului, debitul de reactant A ce reacționează în filmul de lichid fiind neglijabil. Singura influență a filmului de lichid asupra desfășurării procesului este opunerea unei rezistențe la transportul (difuziunea) lui A de la interfață spre zona convectivă. Cele două etape ale procesului eterogen, transferul de masă (al reactantului ce provine din faza gazoasă) și reacția chimică se pot considera în serie [19].

În regim staționar, viteza procesului este egală cu fluxul de reactant A transferat prin filmele de gaz sau de lichid (figura 1.5), factorul de amplificare al procesului fiind practic egal cu unitatea ($E \approx 1$).

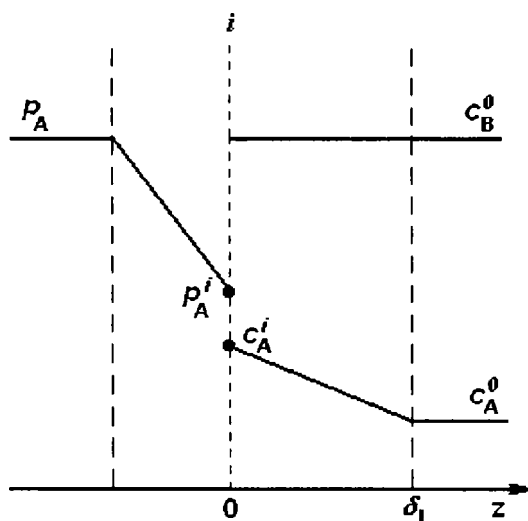


Figura 1.5. Profile de concentrație în jurul interfeței gaz-lichid pentru procesul însoțit de reacție lentă

Deoarece nu există nici un efect de amplificare, singurul efect al reacției chimice este influența sa asupra forței motrice a procesului. Viteza de transfer de masă este dată de relația [12]:

$$N = k_L^0 \cdot (c_A^i - c_A^0) \quad (1.30)$$

În cazul regimului de reacție lentă, rolul reacției chimice este doar de a menține concentrația componentului A în miezul lichidului (c_A^0) la o valoare scăzută în cazul absorbției sau la o valoare ridicată în cazul desorbției [12].

La procesele gaz-lichid însoțite de reacție foarte lentă, potențialul de transformare chimică este neglijabil comparativ cu potențialul de transfer de masă, lichidul devenind saturat în reactant A. Concentrația reactantului A (ca și cea a lui B) este constantă în întreg volumul lichidului, film sau zonă convectivă (figura 1.5). De regulă, viteza procesului este definită ca fiind viteza de transformare a reactantului A în faza lichidă. Factorul de amplificare al procesului (E) este în acest caz subunitar [19].

1.3.2. Reacții rapide

Cazul regimului de reacție rapidă a fost studiat pentru prima dată de van Krevelen și Hofstijzer [155] cu modelul filmului.

În acest regim, echilibrul chimic predomină în miezul lichidului, 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 este dat de relația (1.31) [12]. Ecuația (1.31) este valabilă atât în cazul absorbției cât și în cel al desorbției.

$$E = \sqrt{\phi} = \sqrt{\frac{t_D}{t_r}} \quad (1.31)$$

Concentrația componentului A în miezul lichidului c_A^0 coincide practic cu valoarea concentrației la echilibru c_A^* . Se poate defini deplasarea față de echilibru prin relația:

$$\Delta c_A = c_A - c_A^0 \quad (1.32)$$

care va fi pozitivă în orice moment în cazul absorbției și negativă în cazul desorbției. Timpul reacției se poate calcula cu relația [12]:

$$t_r = \frac{(c_A^i)^2}{2 \int_0^{c_A^i} r(\Delta c_A) \cdot d\Delta c_A} \quad (1.33)$$

La o valoare dată a forței motrice (pozitivă în cazul absorbției, negativă în cazul desorbției), factorul de amplificare are aceeași valoare în ambele cazuri (absorbție și desorbție) numai dacă viteza de reacție este o funcție impară de deplasarea față de echilibru. Cel mai realist caz în care această condiție este

satisfăcută este cel în care reacția este de pseudo-ordin unu, expresia vitezei de reacție fiind:

$$r(\Delta c_A) = k_0 \cdot \Delta c_A \quad (1.34)$$

În acest caz, timpul reacției t_r , fiind inversul constantei cinetice de pseudo-ordin unu, ecuația (1.31) devine:

$$E = \sqrt{k_0 \cdot t_D} \quad (1.35)$$

sau, echivalent:

$$k_L = \sqrt{(D \cdot k_0)} \quad (1.36)$$

deci viteza transferului de masă este:

$$N = \sqrt{(D \cdot k_0)} \cdot \Delta c_A^i \quad (1.37)$$

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 [12].

1.3.3. Reacții instantanee

Regimul reacției instantanee reprezintă limita superioară a vitezei de amplificare care este atinsă atunci când toate rezistențele la transfer datorită cineticii chimice au fost eliminate.

Raportul între viteza reacției chimice din faza lichidă și viteza transferului de masă a componentului A este în acest caz infinit. Transformarea chimică are loc practic instantaneu în punctul de întâlnire a celor doi reactanți [19].

În cazul regimului de reacție instantanee ($\Phi \rightarrow \infty$) echilibrul chimic se stabilește instantaneu, prin urmare concentrația totală a componentului transferat la interfață - C_A^i va fi egală cu concentrația totală corespunzătoare echilibrului - C_A^* , componentul transferat poate difuza în ambele forme, dizolvat fizic și în formă chimică combinată, fără nici o rezistență cinetică pentru transformarea dintr-o formă în alta.

Dacă coeficienții de difuziune a tuturor speciilor sunt egali, viteza transferului de masă va fi guvernată de forța motrice calculată pe baza concentrației totale C_A a componentului transferat (dizolvat fizic și în formă chimică combinată) [12]:

$$N = k_L^0 \cdot (C_A^* - C_A^0) \quad (1.38)$$

Factorul de amplificare de către reacția chimică în cazul regimului de reacție instantanee E_∞ (valoarea lui E când $\Phi \rightarrow \infty$) este dat de raportul dintre *forța motrice chimică* ($C_A^* - C_A^0$) și *forța motrice fizică* ($c_A^i - c_A^0$) [12]:

$$E_{\infty} = \frac{C_A^* - C_A^0}{c_A^i - c_A^0} \quad (1.39)$$

Astarita și Savage au analizat regimul de reacție instantanee și în cazul absorbției simultane a două gaze. Ei au arătat că în condițiile în care forța motrice fizică pentru absorbție a ambelor gaze este mare și pozitivă, acesta nu implică faptul ca și forțele motrice chimice să fie pozitive, unul din componenți putând fi desorbit chiar dacă forța motrice fizică este pozitivă [11].

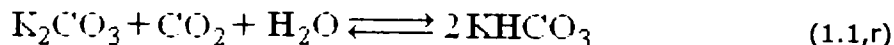
1.4. Absorbția / desorbția dioxidului de carbon în / din soluții de carbonat de potasiu

1.4.1. Mecanisme de reacție și cinetică

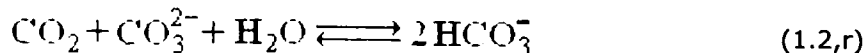
Procesele de absorbție și desorbție a dioxidului de carbon în / din soluții de carbonat de potasiu sunt exemple tipice de transfer de masă însoțit de reacție chimică în faza lichidă. Chimismul acestor procese a fost studiat intens în literatură [36], [126], [10], [12]. Dioxidul de carbon este un gaz acid și orice soluție alcalină este convenabilă ca și solvent chimic.

1.4.1.1. Chimismul procesului de absorbție

Reacția generală care stă la baza procesului de absorbție a dioxidului de carbon în soluții de carbonat de potasiu este:

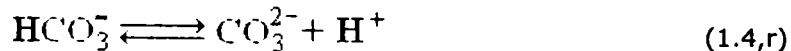
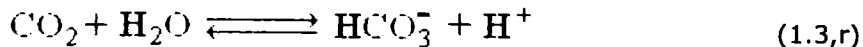


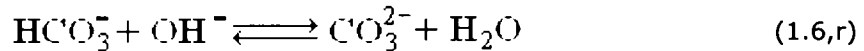
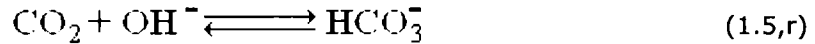
Deoarece sărurile sunt electroliți puternici, reacția (1.1,r) poate fi scrisă în forma:



Hidratarea și dehidratarea dioxidului de carbon în soluții apoase de carbonat/bicarbonat se desfășoară după următoarele mecanisme de reacție care au loc în paralel [36], [10]:

1. *mecanismul acid:*



2. mecanismul alcalin:

Reacțiile (1.4,r) și (1.6,r) sunt considerate instantanee și în echilibru tot timpul, pentru că implică doar un transfer de proton.

Reacția care controlează procesul chimic este cea de formare a ionului bicarbonat (1.5,r) sau reacția de hidratare a dioxidului de carbon (1.3,r) [143].

În soluțiile cu $\text{pH} \geq 10$ viteza reacției (1.5,r) va fi cu mai mult de 30 de ori mai mare decât cea a reacției (1.3,r). Astfel, reacția (1.3,r) va avea o importanță neglijabilă în determinarea vitezei de absorbție a CO_2 în soluții alcaline cu $\text{pH} \geq 10$. La valori ale pH -ului sub 8, reacția (1.3,r) este mai rapidă decât reacția (1.5,r) [12], [47].

Expresia vitezei de reacție este [12]:

$$r = k_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-] \cdot ([\text{CO}_2] - [\text{CO}_2]^*) \quad (1.40)$$

Constanta cinetică a reacției (1.5,r) corelată cu temperatura este dată de următoarea relație [112]:

$$\log k_{\text{OH}^-} = 13.635 - \frac{285}{T} \quad (1.41)$$

Astarita [12] confirmă influența temperaturii asupra constantei de viteză dar sugerează pentru soluții corelarea cu tăria ionică:

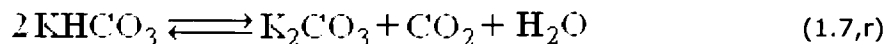
$$\log k_{\text{OH}^-} = 13.635 - \frac{285}{T} + 0.08 \cdot I_i \quad (1.42)$$

Pentru reacția (1.3,r), constanta de viteză se calculează cu relația (1.43) tot ca funcție de temperatură [112]:

$$\log k_w = 329.850 - 110.541 \cdot \log T - \frac{17265.4}{T} \quad (1.43)$$

1.4.1.2. Chimismul procesului de desorbție

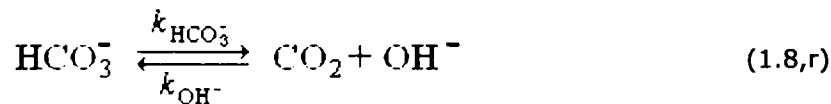
În timpul desorbției dioxidului de carbon din soluții apoase de carbonat de potasiu are loc următoarea reacție cu eliberare de CO_2 :



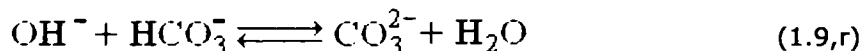
Această reacție este însoțită de difuzia dioxidului de carbon ce se desfășoară la interfața gaz-lichid [116].

Transformarea bicarbonatului în carbonat poate urma două căi:

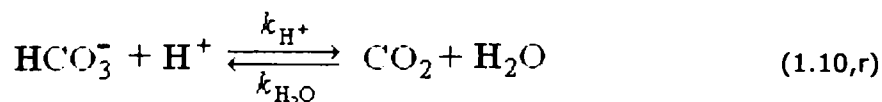
1. formarea ionilor OH^- :



urmată de reacția foarte rapidă (aproape instantanee):



2. formarea moleculelor de apă:



urmată de reacția foarte rapidă:



Concentrațiile la echilibru ale speciilor CO_2 și OH^- sunt date de relațiile [36]:

$$[\text{CO}_2]^* = \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad (1.44)$$

$$[\text{OH}^-]^* = \frac{K_w}{K_2} \cdot \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (1.45)$$

Presiunea la echilibru a dioxidului de carbon este [116]:

$$p_{\text{CO}_2}^* = \frac{1}{K_p} \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad (1.46)$$

unde:

$$K_p = \frac{K_2}{K_1 \cdot H_e} \quad (1.47)$$

Viteza totală poate fi exprimată prin relația:

$$r = r_I + r_{II} = k_1 \cdot ([\text{CO}_2]^* - [\text{CO}_2]) \quad (1.48)$$

Într-un sistem fără catalizator viteza r_{II} este foarte scăzută și poate fi neglijată. Constanta de viteză de pseudo-ordin unu (k_1) a reacției (1.8,r) poate fi

exprimată ca:

$$k_1 = K_R \cdot \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (1.49)$$

unde:

$$K_R = k_{OH^-} \cdot \frac{K_w}{K_2} \quad (1.50)$$

Viteza de desorbție însoțită de o reacție de ordinul I poate fi exprimată prin relația [36]:

$$N_A = (C_A^* - C_A^i) \cdot (D_A \cdot k_1 + k_L^2)^{0.5} \quad (1.51)$$

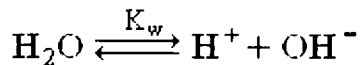
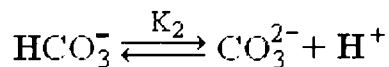
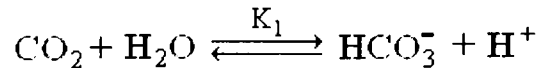
în care: C_A^* și C_A^i sunt concentrațiile la echilibru, respectiv la interfață ale componentului A care se desoarbe; D_A – coeficientul de difuziune a componentului A; k_1 – constanta cinetică de pseudo-ordin unu și k_L – coeficientul parțial de transfer de masă în fază lichidă.

Ecuția de mai sus este valabilă dacă sunt satisfăcute următoarele ipoteze:

- procesul se desfășoară în regim izoterm;
- reacția este de ordinul I;
- echilibrul chimic predomină în miezul lichidului;
- concentrația la echilibru rămâne constantă în timpul difuziei reactanților.

1.4.2. Echilibre termodinamice

Într-o soluție apoasă de carbonat/bicarbonat de potasiu, reacțiile de echilibru care se iau în considerare sunt cele două reacții de disociere a acidului carbonic și echilibrul de disociere al apei:



Cele două constante de disociere a acidului carbonic K_1 și K_2 sunt date de expresiile:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[CO_2]} \quad (1.52)$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (1.53)$$

iar constanta de disociere a apei este [36]:

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] \quad (1.54)$$

Estimarea valorilor constantelor de echilibru pentru cele trei reacții prezentate în funcție de temperatură este dată de următoarele relații [36]:

$$\log K_1 = -\frac{3404.7}{T} - 0.03279 \cdot T + 14.843 \quad (1.55)$$

$$\log K_2 = -\frac{2902.4}{T} - 0.0238 \cdot T + 6.498 \quad (1.56)$$

$$\log K_w = -\frac{5839.5}{T} - 22.4773 \cdot \log T + 61.206 \quad (1.57)$$

Într-o soluție parțial carbonată ce conține ioni carbonat și bicarbonat, concentrația ionilor hidroxil poate fi calculată cu ajutorul relației:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{K_2} \cdot \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (1.58)$$

Concentrația dioxidului de carbon, dacă soluția este la echilibru, este dată de relația:

$$[CO_2]^* = \frac{K_w}{K_1} \cdot \frac{[HCO_3^-]}{[OH^-]} = \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{[HCO_3^-]^2}{[CO_3^{2-}]} \quad (1.59)$$

Concentrația totală a ionilor carbonat și bicarbonat în soluția inițială este:

$$[K^+] = [HCO_3^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}] \quad (1.60)$$

În procesele de absorbție și desorbție, compoziția fazei lichide se exprimă de obicei sub forma gradului de carbonatare (α) în locul concentrației molare a componentei absorbite în lichid (X). Gradul de carbonatare se exprimă ca raport între cantitatea de carbonat de potasiu transformată în bicarbonat și cantitatea totală de carbonat din soluție (raportul se calculează pe bază de concentrații molare) [35], [146], [143]:

$$\alpha = \frac{[K_2CO_3]_{\text{transformat}}}{[K_2CO_3]_{\text{total}}} = \frac{[HCO_3^-]}{[K^+]} = \frac{[K^+] - 2 \cdot [CO_3^{2-}]}{[K^+]} \quad (1.61)$$

în consecință $X = \alpha \cdot M$ (M – molaritatea soluției).

Utilizând relația (1.61) se obțin concentrațiile ionilor carbonat și bicarbonat în soluție [143]:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{1-a}{2} \cdot [K^+] \quad (1.62)$$

$$[HCO_3^-] = a \cdot [K^+] \quad (1.63)$$

Introducând relațiile (1.62) și (1.63) în relația (1.59) se obține concentrația dioxidului de carbon la echilibru ca funcție de gradul de carbonatare:

$$[CO_2]^* = 2 \cdot \frac{K_2}{K_1} \cdot [K^+] \cdot \frac{a^2}{1-a} \quad (1.64)$$

Fracția molară a fazei gazoase la echilibru este:

$$Y^* = \frac{[CO_2]^*}{He \cdot P} \quad (1.65)$$

și făcând corelația cu relația (1.64) se obține:

$$Y^* = 2 \cdot \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{[K^+]}{He \cdot P} \cdot \frac{a^2}{1-a} \quad (1.66)$$

1.4.3. Factorul de amplificare

Calculul factorului de amplificare a transferului de masă de către reacția chimică depinde de cinetica reacției. În cazul în care ionii hidroxil sunt prezenți în exces și concentrația acestora în stratul limită de la interfața gaz-lichid nu este diminuată semnificativ de reacția chimică, se poate considera că dioxidul de carbon participă la o reacție de pseudo-ordin unu. În cazul unei reacții de pseudo-ordin unu, concentrațiile tuturor speciilor ionice sunt uniforme în tot cuprinsul zonei de transfer de masă [24], [25].

Se poate presupune un mecanism de reacție de pseudo-ordin unu dacă este îndeplinită următoarea condiție dată de Danckwerts [35], [36] :

$$[CO_2]_{aq,i} \cdot \left(\frac{1}{[CO_3^{2-}]} + \frac{2}{[HCO_3^-]} \right) \cdot \left[\sqrt{1 + \frac{D_L \cdot k_{1,app}}{(k_L^0)^2}} - 1 \right] \ll 1 \quad (1.67)$$

Cents [24] consideră că pentru a reduce posibilele erori în calcularea fluxurilor la mai puțin de 3%, este necesar ca termenul din stânga al relației (1.67) să fie mai mic decât 0.1.

Dacă condiția de pseudo-ordin unu este îndeplinită, valoarea factorului de amplificare E este aproximată prin introducerea numărului adimensional Hatta și dată de relația:

$$E = \frac{Ha}{\tanh(Ha)} \quad (1.68)$$

în care numărul Ha este definit de relația [36], [121]:

$$Ha = \sqrt{\frac{k_{1,app} \cdot D_L}{(k_L^0)^2}} \quad (1.69)$$

Constanta de viteză de pseudo-ordin unu ($k_{1,app}$) dependentă de temperatură și de aciditatea în miezul fazei lichide este:

$$k_{1,app} = k_w + k_{OH^-} \cdot [OH^-] \quad (1.70)$$

1.4.4. Activatori utilizați în sistemul carbonat/bicarbonat

În vederea intensificării proceselor de absorbție-desorbție a dioxidului de carbon ce utilizează soluții apoase de carbonat de potasiu, una din metodele utilizate atât la scară industrială cât și în cercetare, este adăugarea de activatori (promotori) cu constantă mare de viteză de reacție.

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 sunt folosiți la scară industrială în unitățile de absorbție-desorbție: acidul arsenios (procedeul Giammarco-Vetrococke), dietanolamina (procedeele Benfield și Carsol), aminoborajii (procedeul Catacarb). Pentru compararea diversilor activatori se pot folosi constantele de viteză de reacție [53].

Cercetările în domeniu se referă în general la efectul diverselor amine asupra proceselor de absorbție-desorbție a dioxidului de carbon în soluții de carbonat de potasiu [131], [83], [88], [153].

Unele din cele mai utilizate amine în studiul procesele de tratare a gazelor sunt prezentate în tabelul 1.1.

În urma studiului absorbției CO_2 în soluții de carbonat/bicarbonat de potasiu utilizând ca promotori diferite amine, s-a observat o creștere considerabilă a vitezei de reacție când s-au introdus cantități mici de amină în soluție. Rezultatele au fost interpretate utilizând mecanismul promotorilor.

Tabel 1.1. Amine utilizate în procesele de absorbție/desorbție

Clasa	Denumire	Structură
Amine primare	Monoetanolamina (MEA)	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$
	Diglicolamina (DGA)	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$
Amine secundare	Dietanolamina (DEA)	$\begin{matrix} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} \text{N}-\text{H}$
	Diizopropanolamina (DIPA)	$\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_3 \\ & \diagdown & / & \\ & \text{CH} & \text{N} & \text{CH} \\ & & & \\ & \text{OH} & \text{H} & \text{OH} \end{matrix}$
Amine terțiare	Trietanolamina (TEA)	$\begin{matrix} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
	Trietilamina (TREA)	$\begin{matrix} \text{CH}_3-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \end{matrix} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
	Metildietanolamina (MDEA)	$\begin{matrix} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} \text{N}-\text{CH}_3$
Diamine	Piperazina (PZ) [30], [31], [32], [63], [41]	$\text{H}-\text{N} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{N}-\text{H}$

Mecanismului general de acțiune al promotorilor în soluții de carbonat este de forma [12]:

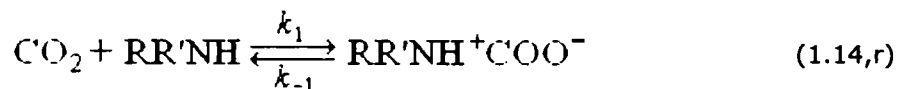


Pentru promotorii anorganici cum ar fi ionul arsenic, a doua reacție (1.13,r)

este mai rapidă. În cazul în care promotorii sunt soluții de amine, intermediarul este ionul carbamat, reacția dominantă fiind (1.12,r) datorită vitezei de reacție mult mai mari. Intermediarul format (carbamat), difuzează spre miezul lichidului unde, datorită valorilor de echilibru mai scăzute pentru sistemul CO_2 - carbonat/bicarbonat, are loc reacția dintre intermediar și ionii hidroxil (1.13,r). Această etapă este lentă.

Amina liberă (promotorul) redifuzează spre interfață, reluându-și rolul de 'navetă' pentru dioxidul de carbon. Se poate totodată constata că, dacă se neglijează procesul de difuzie al intermediarului (interfață - miezul lichidului), reacțiile (1.12,r) și (1.13,r) sunt o secvență tipică de cataliză omogenă [149].

Danckwerts [37] descrie, utilizând mecanismul propus inițial de Caplow [22], desfășurarea reacției dintre CO_2 cu aminele primare și secundare prin formarea unui complex activat, denumit zwitterion:



Zwitterionul poate fi deprotonat de orice bază prezentă în soluție rezultând ionul carbamat și o bază protonată [1]:



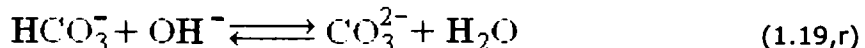
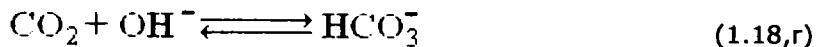
Reacția dintre CO_2 și aminele terțiare diferă semnificativ de reacția cu aminele primare și secundare, deoarece carbamatul nu se mai formează. În schimb, din reacție rezultă o amină protonată și ionul bicarbonat [32], [70]:

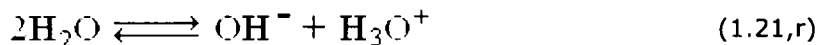


În acest mecanism, propus de Donaldson și Nguyen [42], amina terțiară acționează ca un catalizator pentru reacția dintre CO_2 și apă [169].

Dintre aminele terțiare studiate, metildietanolamina (MDEA) este cea mai utilizată în procesele de tratare a gazelor, cinetica reacției dintre CO_2 și MDEA făcând obiectul unor numeroase studii [58], [161], [16], [77].

În soluții apoase, reacțiile care au loc în cazul utilizării MDEA ca activator sunt [128], [156]:





Pe instalația pilot de absorbție-desorbție utilizată pentru determinările experimentale din acest studiu, s-au testat în cadrul unor cercetări anterioare patru promotori ai reacției chimice: dietanolamina, trietanolamina, trietilamina, 2-(2-aminoetoxi)-etanol [145], [49], [139], [140]. Aceste studii au confirmat efectul pozitiv al promotorilor asupra reacției chimice în domeniul de temperatură și compoziție în care s-a lucrat, dintre promotorii testați, cel mai eficient s-a dovedit a fi dietanolamina.

Studiile referitoare la efectul promotorilor au fost continuate în această lucrare prin evaluarea efectului MDEA asupra reacției chimice atât în cazul absorbției CO_2 în soluții de carbonat/bicarbonat de potasiu cât și în cazul desorbției.

1.5. Coloane cu umplură

În general, ideea de aparat de tip coloană în industria chimică, este asociată cu ideea de proces de transfer de substanță sau de masă (absorbție, desorbție, chemosorbție, adsorbție, rectificare, extracție) [71].

Utilajele pentru absorbție și desorbție sunt aparate care trebuie să îndeplinească următoarele condiții necesare sau avantajoase pentru desfășurarea acestor procese [20]:

- curgerea adecvată a gazului și lichidului, de preferință în contracurent;
- suprafață cât mai mare de contact între gaz și lichid prin divizarea fluidului în filme subțiri, stropi sau bule;
- viteze mari ale fluidelor;
- pierdere mică de presiune la curgerea fluidelor;
- consum mic de energie;
- eficacitate mare, cost redus, funcționare sigură;
- rezistență la agresivitatea chimică a fluidelor.

1.5.1. Funcționarea coloanei cu umplură

Construcția interiorului coloanei urmărește mărirea la maximum a suprafeței de contact dintre faze. Umplutura are în esență acest rol. Lichidul și vaporii (sau gazele) circulă în general în contracurent. Transferul de substanță între lichid și vapori (gaze) are loc "pe suprafața" peliculei de lichid formată pe corpurile de umplere [71].

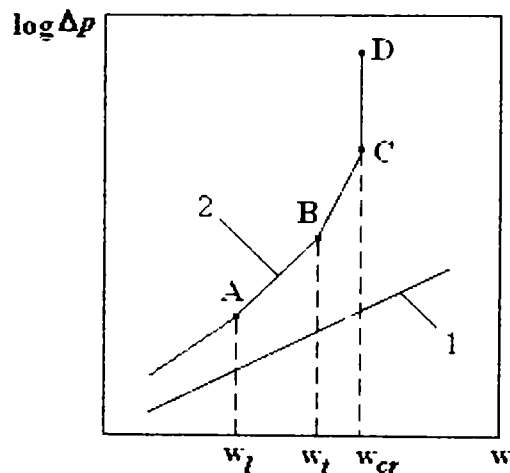
Datorită principiului lor de funcționare, coloanele cu umplură nu sunt adecvate pentru a lucra cu lichide sau gaze impurificate. Impuritățile pot obtura spațiile libere ale umpluturii, fapt ce ar determina creșterea accentuată a rezistenței hidraulice a umpluturii și micșorarea, în timp, a eficacității coloanei.

Intensitatea contactului gaz-lichid depinde de dinamica fazelor lichidă și gazoasă prin coloană. Funcționarea optimă a coloanei are loc la rapoarte bine determinate între cantitatea de lichid care udă umplutura și viteza (cantitatea) gazelor sau vaporilor care circulă în contracurent. Stropirea umpluturii cu o cantitate de lichid insuficientă duce la micșorarea suprafeței de contact între faza gazoasă și faza lichidă. Stropirea în exces duce la înecarea coloanei, spațiile dintre corpurile umpluturii se umplu cu lichid, astfel partea respectivă a umpluturii nemaiparticipând

la procesul de transfer de substanță. În ambele cazuri funcționarea coloanei este înrăutățită [71].

Viteza gazului sau vaporilor prin coloană trebuie să fie inferioară vitezei critice w_{cr} , care corespunde începutului saturării umpluturii. Saturarea umpluturii se produce în momentul egalării forței de frecare dintre gaz și lichid cu forța de gravitație care acționează asupra lichidului, ceea ce duce la oprirea curgerii lichidului. La viteze ale gazului mai mari decât w_{cr} , bulele de gaz pătrund în lichid (care ocupă întregul volum liber) și produc emulsionarea acestuia. Starea procesului care marchează trecerea la regimul de emulsionare, corespunde punctului de *înecare*, după care lichidul va fi antrenat afară din coloană.

La o cantitate dată de lichid de stropire, intensitatea transferului de substanță depinde de viteza fazei gazoase. Regimurile de funcționare ale coloanelor cu umplură rezultă din diagrama $\log \Delta p - w$ (figura 1.6), în care Δp este pierderea de presiune a gazului (vaporilor) la trecerea prin umplutura udată, iar w – viteza gazului [71].



1 – umplură uscată; 2 – umplură udată, la densitate constantă de stropire cu lichid

Figura 1.6. Dependența tipică a pierderii de presiune a gazului la trecerea prin umplură, de viteza gazului

Rezistența hidraulică a umpluturii udate este mai mare decât a coloanei uscate, Δp_{us} : $\Delta p = k_u \cdot \Delta p_{us}$, în care $k_u > 1$, depinde de forma și de dimensiunile corpurilor de umplere, de densitatea de stropire cu lichid și de viteza gazului (vaporilor).

La viteze mici ale gazului, $w < w_l$, regimul de curgere al ambelor faze este laminar. Interacțiunea gaz-lichid are loc pe suprafața corpurilor de umplere, faza continuă este gazul, iar faza dispersă, lichidul. Transferul de substanță este puțin intens.

La viteze $w \geq w_l$, forțele de frecare dintre gaz și lichid cresc, au loc turbionări ale lichidului, fapt ce asigură uniformizarea repartiției lichidului în tot volumul de umplură și transferul de substanță se îmbunătățește.

La $w = w_t$ începe regimul de curgere turbulent prin umplură, iar la $w > w_t$, interacțiunea gaz-lichid are loc pe suprafața lichidului aflat în curgere turbulentă. Transferul de substanță crește pronunțat.

În punctul C, denumit și punct de inversiune, la $w = w_{cr}$, se produce înecarea coloanei și începe regimul de emulsionare. Presiunea crește brusc, curgerea lichidului este oprită sau acesta este împins înapoi de gaz.

Funcționarea stabilă și eficace a coloanei cu umplutură are loc în intervalul AC. Viteza critică depinde de: caracteristicile fizice ale fazelor, de suprafața specifică, de volumul liber al umpluturii și de raportul dintre debitul de lichid și de gaz [71].

1.5.2. Corpuri de umplere

Elementele principale ale coloanelor cu umplutură, care definesc principiul de funcționare al acestora sunt corpurile de umplere. Ele au rolul de a mări suprafața de contact dintre faze. Corpurile de umplere se caracterizează prin următoarele mărimi specifice [71]:

- σ – suprafața specifică, $\frac{m^2}{m^3}$, reprezintă suprafața umpluturii cuprinsă într-un volum de $1m^3$;
- V_l – volumul liber, $\frac{m^3}{m^3}$, sau volumul golurilor într-un volum de $1 m^3$ de corpuri de umplere;
- F – factorul umpluturii;
- f – secțiunea liberă a umpluturii, $\frac{m^2}{m^2}$, sau secțiunea de trecere prin suprafața de $1 m^2$ a stratului de corpuri de umplere;
- $d_{ech} = \frac{4 \cdot V_l}{\sigma}$ – diametrul echivalent al umpluturii;
- dimensiunile și forma corpurilor de umplere.

Corpurile de umplere trebuie să aibă: suprafață specifică σ mare (favorabilă transferului de substanță), volum liber V_l mare (deci rezistență mică la trecerea gazului sau vaporilor), densitate în vrac mică (influențează solicitarea grătarelor și peretelui coloanei ca și dimensiunile fundației coloanei), rezistență la coroziune față de substanțele prelucrate, rezistență la compresiune și preț de cost redus.

1.5.2.1. Tipuri de corpuri de umplere

Corpurile de umplere pot avea formă regulată sau neregulată. Pentru umplutură se poate utiliza orice material rezistent (chimic și mecanic) în condițiile regimului de lucru din coloană. Așezarea corpurilor de umplere în coloană se poate face ordonat (după o anumită rețea) sau în vrac (stohastic).

Materialele de construcție pentru corpurile de umplere sunt materiale ceramice, materiale plastice (policlorură de vinil, polistiren, poliamidă, polietilenă, polipropilenă), lemn, metale (oțel, aluminiu, cupru), cuarț, cocs, fibre de sticlă, grafit etc. Datorită rezistenței la coroziune, materialele ceramice sunt cele mai des utilizate [71].

O caracteristică importantă a performanței fiecărei umpluturi este suprafața efectivă udată a acesteia [79]. Caracteristicile specifice corpurilor de umplere σ , V_l

etc., la un anumit tip de umplură, depind de materialul de construcție și de dimensiunile corpurilor de umplere, precum și de modul de așezare al acestora.

Corpurile de umplere de formă neregulată sunt bucăți de cocs, cuarț, andezit, span etc. Aceste materiale au avantajul de a fi ieftine, se găsesc ușor și au o bună rezistență chimică și mecanică. În schimb, au dezavantajul unei suprafețe specifice mici, a unui volum liber mic și determină o rezistență hidraulică însemnată. Eficacitatea umpluturii de formă neregulată este mică și datorită dezavantajelor pe care le prezintă, aceste umpluturi, practic, nu se mai folosesc în industrie [46], [71].

Corpurile de umplere de formă regulată sunt cele mai răspândite, caracterizate prin eficacități diferite, dar nu toate admit o așezare ordonată.

Varietatea proceselor fizico-chimice și a condițiilor de lucru din coloane, ca și dorința continuă a cercetătorilor de a realiza corpuri de umplere mai eficiente, au determinat apariția unui mare număr de tipuri de corpuri de umplere. Alegerea tipului de umplură depinde de parametri de proces specifici coloanelor cu umplură, care rezultă din principiul funcțional al coloanei.

Inelele (Pall, Raschig, Lessing etc.) se construiesc în general cu înălțimea egală cu diametrul ($h = d$) pentru a evita efectele de orientare la dispunerea lor în vrac.

Deoarece cu micșorarea dimensiunilor corpurilor de umplere, crește rezistența hidraulică a stratului de umplură, în coloanele industriale mari nu se utilizează corpuri de umplere cu dimensiuni mai mici de 35 – 50 mm. Inelele cu $d = 50$ mm se întâlnesc cel mai frecvent [71].

Câteva din cele mai utilizate tipuri de corpuri pentru umpluturile în vrac sunt prezentate în figura 1.7 [17].

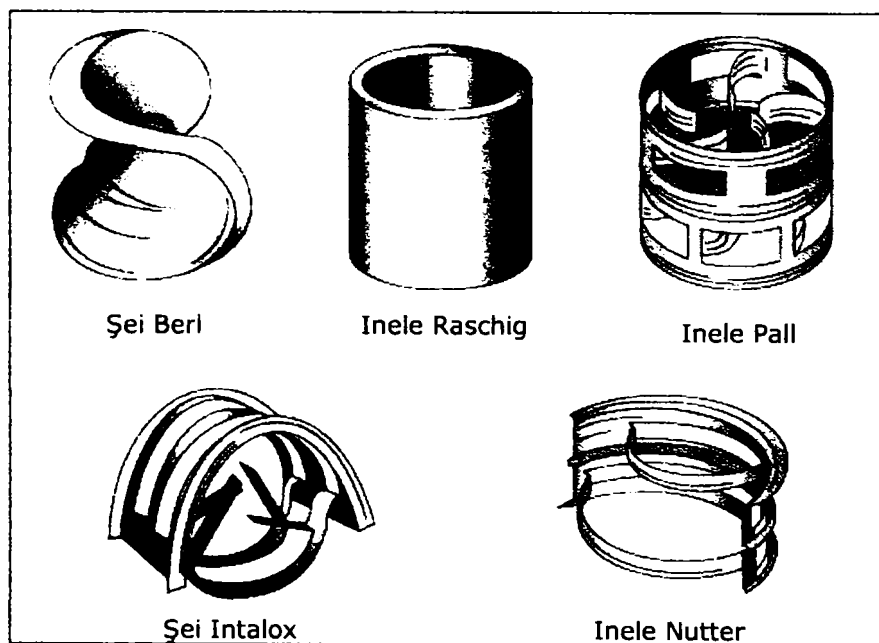


Figura 1.7. Tipuri de corpuri de umplere

Grătarele suprapuse înlocuiesc din ce în ce mai mult corpurile de umplere. Se construiesc din lemn, materiale ceramice sau metal în formă simplă ca bare

paralele sau în forme complicate care urmăresc dirijarea rațională a fluidelor. Grătarele simple produc o pierdere de presiune mică, nu se înfundă când fluidele conțin suspensii solide, se montează și se demontează ușor. Construcțiile mai complicate au avantaje specifice: o bună eficacitate de contact, respectiv, asigură o udare aproape completă a umpluturii, evită apariția unor curgeri preferențiale și a pungilor de lichid [46].

O categorie de umpluturi foarte utilizate la ora actuală sunt cele structurate (Glitsch, Sulzer). În general, acestea sunt construite sub formă de pachete de metal ondulat, materiale plastice sau ceramice care pot fi perforate sau neperforate. Sunt considerate revoluționare pentru că oferă o excelentă performanță a transferului de masă și o cădere de presiune mai scăzută decât umpluturile clasice în vrac. Datorită performanțelor favorabile, umpluturile structurate au primit o atenție deosebită în cercetările din ultimii ani [5], [6], [123], [94].

1.5.2.2. Alegerea corpurilor de umplere

Alegerea tipului de umplutură se face, în general, pe baza rezultatelor cercetărilor experimentale proprii sau pe baza indicațiilor privind factorul de umplutură. Alegerea trebuie făcută pe baza unui studiu tehnico-economic corespunzător în care trebuie să se țină seama și de materialul din care se construiește umplutura și de capacitatea de separare a umpluturii (debit de lichid și de vapori pe unitatea de arie a secțiunii transversale a coloanei), care este invers proporțională cu factorul de umpluturii F .

Cu cât capacitatea de separare este mai mare, cu atât diametrul necesar al coloanei va fi mai mic și cantitatea de umplutură necesară separării va fi mai mică. Din cercetările efectuate în domeniu s-au constatat următoarele:

- corpurile de umplere cu dimensiuni mai mici de 50 mm, au eficacitate mai mare dar capacitate de separare mai mică decât cele cu dimensiunea de 50 mm;
- corpurile de umplere cu dimensiuni mai mari de 50 mm, au eficacitate mai mică, capacitate de separare mai mare și cost mai mic decât cele de 50 mm.

Umplutura metalică se utilizează în cazurile în care există posibilitatea depunerii de sediment și este necesară curățirea repetată a coloanei (în special în cazul umpluturilor cu configurație complicată). Umplutura metalică are volum liber mai mare decât umplutura ceramică. Umplutura ceramică (inclusiv cea din porțelan) se utilizează când nu este necesară curățirea la intervale mici de timp a coloanei și la prelucrarea mediilor corozive [71].

La alegerea dimensiunilor corpurilor de umplere se ține seama de următoarele considerente:

- cu cât sunt mai mari dimensiunile corpurilor de umplere cu atât este mai mare debitul prin coloană, dar rezistența hidraulică a coloanei, eficacitatea acesteia, precum și costul total al coloanei vor fi mai mici;
- cu cât este mai mic diametrul corpurilor umpluturii în comparație cu diametrul coloanei, cu atât lichidul va fi mai uniform distribuit pe secțiunea coloanei.

Se recomandă, în general, ca raportul dintre diametrul interior al coloanei D_i și diametrul d_{max} al celui mai mare corp de umplere să fie mai mare sau egal cu zece.

Pentru asigurarea unei distribuții mai uniforme a lichidului pe secțiunea coloanei unii autori recomandă în cazul utilizării inelelor Raschig ca valoarea raportului D_i / d_{max} să fie mai mare de 30, iar în cazul utilizării inelelor Pall, șeilor Berl și Intalox valoarea raportului D_i / d_{max} să fie mai mare de 15.

Capitolul 2.

MODELAREA ȘI SIMULAREA PROCESELOR DE ABSORBȚIE-DESORBȚIE

2.1. Aspecte generale privind modelarea și simularea proceselor chimice

Modelarea matematică și simularea numerică sunt astăzi de neevitat atât în cercetare cât și în dezvoltarea tehnologiilor și operarea instalațiilor în funcțiune [147].

În industria chimică se remarcă o tendință pronunțată de a aborda cantitativ problemele de proiectare și de exploatare a proceselor. Această tendință a fost provocată de utilizarea progresivă a calculatoarelor puternice pentru soluționarea ecuațiilor matematice ale sistemelor complexe. Abordarea analitică a problemelor de inginerie permite atât investigarea unui număr ridicat de variante, cât și un studiu mai eficient al proceselor discontinue și continue. În plus, abordarea analitică cu calculatorul permite o înțelegere mai adâncă a mecanismelor interne ale proceselor studiate.

Pe măsură ce procesele au devenit mai complexe, încorporând un nivel crescut de automatizare, a fost necesară și abordarea analitică a problemelor de proiectare și exploatare. Analiza modernă a problemelor tehnologice implică uzual o formă de modelare matematică, lucru care este de un deosebit interes pentru inginerii chimiști întrucât simularea proceselor în instalații pilot constituie de mulți ani o etapă preliminară în realizarea instalațiilor industriale. Există diverse modele matematice pentru același sistem, adecvate soluționării problemei particulare care interesează [48].

Modelarea matematică a procesului ce urmează a fi supus optimizării este o etapă importantă în cadrul algoritmului procesului de optimizare și are drept scop identificarea unor relații matematice ce descriu procesul ce urmează a fi optimizat. Etapa de modelare matematică a procesului nu este necesară în situația în care se face o optimizare experimentală prin modificarea după un anumit plan a factorilor ce influențează parametrii sistemului care este optimizat, cu scopul identificării soluției optime.

Modul în care are loc modelarea procesului este dependent de scopul pentru care respectivul model matematic va fi utilizat. În funcție de acest scop, nivelul de detaliere a descrierii proceselor din sistemul pe care dorim să-l modelăm va fi complet diferit.

Astfel, principalele scopuri și domenii de utilizare ale modelelor matematice în chimie și inginerie chimică sunt [86]:

- **simulare dinamică** – pentru descrierea comportării în timp a proceselor și pentru evaluarea dinamicii acestora;
- **simulare statică** – pentru descrierea comportării procesului în regim staționar, reprezentat de regulă de punctul de operare nominală a procesului;
- **proiectare** – pentru determinarea parametrilor modelului cunoscând intrările procesului și impunând ieșirile dorite. astfel de modele (în

general modele de regim staționar) sunt utilizate la dimensionarea utilajelor, determinarea valorilor parametrilor de lucru, ș.a.;

- **conducere proces** – pentru determinarea structurii sistemelor de reglare ale procesului, identificarea comportării procesului, ș.a. (în general prin utilizarea modelelor în regim dinamic).

Utilizarea modelelor matematice în optimizare nu este restrânsă la o anumită categorie de aplicații, ci ele pot fi regăsite în fiecare din categoriile următoare:

- la simularea proceselor în regim dinamic sau în regim staționar prin utilizarea unor metode de optimizare în fazele de elaborare și de validare a modelelor;

- în proiectarea optimală a proceselor pentru minimizarea/maximizarea unor parametri cantitativi/calitativi;

- în conducerea optimală a proceselor, la determinarea parametrilor optimi ai sistemelor de reglare.

Modelul matematic al unui sistem este un ansamblu de relații matematice, ecuații și inecuații, ce caracterizează și descriu interdependența dintre parametri constructivi și funcționali ai sistemului. Prezența inecuațiilor în model se datorează unor restricții cu caracter fizico-chimic, tehnologic sau constructiv [147], [103].

În cadrul modelului matematic variabilele de ieșire sunt exprimate în funcție de variabilele de intrare la modelele staționare, precum și în funcție de timp la modelele dinamice. Pentru ca un astfel de model matematic să poată fi utilizat într-o problemă de optimizare, trebuie să fie astfel elaborat încât toate variabilele să poată fi exprimate în funcție doar de variabilele de intrare ce sunt variabile de decizie în cadrul problemei de optimizare [86].

Modelarea matematică este utilă în toate fazele de dezvoltare ale unei tehnologii, ea aducând cu sine o serie de avantaje certe: aprofundarea cunoașterii și înțelegerii procesului (trebuie luate în considerare secvențe complexe cauză-efect, interdependențele dintre variabile), proiectarea optimală a instalațiilor (dimensionarea utilajelor și evaluări ale parametrilor pe baza datelor obținute pe instalații pilot, studiul efectelor modificărilor în dimensiuni, structura optimă a fluxului tehnologic, etc.), optimizarea exploatarei instalațiilor în funcțiune, controlul optimal, operare optimală, etc..

Modelul matematic este o reprezentare a aspectelor esențiale (dintr-un anumit punct de vedere) ale unui sistem existent sau ale unui sistem ce urmează a fi construit. În construcția modelului se adoptă, în general, o linie de compromis între cerințele legate de o descriere riguroasă a procesului (ecuații complexe) și posibilitățile de simulare numerică. Nu este necesar ca modelul să constituie o descriere extrem de amănunțită a mecanismelor reale din sistem. El trebuie să aibă gradul de complexitate minim cerut de scopul pentru care a fost construit [147], [104].

În ceea ce privește clasificarea modelelor matematice, există mai multe criterii utilizabile: forma ecuațiilor (liniare – neliniare, parametri concentrați – parametri distribuiți), gradul de cunoaștere al parametrilor modelului (determinate – când fiecărui parametru sau variabile independente i se poate atribui o valoare bine definită; stohastice – parametri sau variabile ale procesului au valori care se pot exprima doar probabilistic) [147].

Dacă variabilele procesului se modifică atât în timp cât și în spațiu, sau dacă modificarea are loc doar în spațiu, dar pe mai mult de o singură dimensiune, vorbim despre modele cu parametri distribuiți. Ele se prezintă sub forma unor ecuații diferențiale cu derivate parțiale.

Dacă variabilele procesului nu se modifică decât în timp, vorbim de modele cu parametri concentrați. Acestea sunt alcătuite din ecuații diferențiale obișnuite.

Uneori se recurge la o descriere a legăturilor ce există între variabilele procesului în regim staționar (model în regim static), caz în care în ecuațiile modelului variabilele nu sunt dependente de timp. Dacă variabilele își modifică valoarea și în timp, vorbim de model în regim dinamic.

Din punct de vedere al modului de deducere a relațiilor dintre variabile, se deosebesc următoarele tipuri de modele [86], [147]:

- **modele analitice** bazate pe ecuații de conservare. Ele se obțin prin scrierea ecuațiilor de bilanț (masă, energie) pentru întregul proces sau o porțiune infinitesimală a acestuia;

- **modele statistice** (numite și empirice sau experimentale) bazate pe corelarea datelor experimentale. Forma ecuațiilor poate să nu fie în legătură cu semnificația fizică a variabilelor ce caracterizează procesul iar domeniul de valabilitate al modelului se rezumă la acela în care au fost modificate variabilele;

- **modele mixte** bazate pe ecuații de conservare (masă, energie, impuls), legi ale proceselor ce au loc în sistem, etc. împreună cu ecuații rezultate din corelarea datelor rezultate din măsurătorile experimentale efectuate în sistem.

2.2. Modelarea reactoarelor gaz-lichid

Reactoarele gaz-lichid sunt utilizate la scară largă în multe procese industriale cum ar fi: tratarea gazelor, îndepărtarea dioxidului de carbon și a hidrogenului sulfurat, oxidare, clorinare, etc. datorită avantajelor pe care le oferă în ceea ce privește caracteristicile de amestecare și transferul de căldură.

O descriere exactă a performanțelor reactoarelor gaz-lichid este încă dificilă. Complexitatea curgerii fluidelor la nivelul reactorului și accesibilitatea limitată a unor informații referitoare la condițiile la limită sau la parametri de transport de proprietate, au condus la căutarea unor soluții ingineresti care să ocolească dificultățile menționate. Alternativa la utilizarea ecuațiilor diferențiale de bilanț al impulsului, ce s-a impus pe o scară foarte largă, o constituie utilizarea așa numitelor *modele de circulație*. Acestea constituie reprezentări conceptuale simplificate ale circulației fluidelor și amestecării în reactoarele chimice. Prin utilizarea unui model de circulație, problema descrierii hidrodinamicii amestecului de reacție este decuplată de cea a rezolvării ecuațiilor de bilanț masic și termic [18].

Caracteristicile amestecării a celor mai utilizate reactoare gaz-lichid sunt de obicei descrise de o combinație între caracteristicile curgerii tip piston și ale curgerii cu amestecare perfectă. În cele mai multe studii aceste fenomene sunt tratate utilizând modelul de dispersie axială [125], [55], [164].

Trebuie specificat că modelul de dispersie axială descrie satisfăcător performanțele reactoarelor cu o mică deviație față de curgerea tip piston, dar nu este în întregime corespunzător pentru reactoarele cu un grad mare de amestecare inversă cum sunt coloanele cu bule. În plus, sunt necesare soluții numerice complicate pentru a rezolva ecuațiile diferențiale și condițiile la limită din modelul dispersiei axiale. Din acest motiv, o abordare alternativă este aplicarea conceptului de celulă de amestecare. Acesta este aplicabil pentru întreg spectrul gradelor de amestecare și o tehnică numerică simplă este suficientă pentru obținerea soluției pentru modelul celulei de amestecare [80].

Fenomenele de la interfața gaz-lichid sunt descrise uzual de modelul filmului deoarece este simplu și aplicabil la reacții multiple [127]. În multe cazuri reacțiile sunt puternic exoterme, cu o temperatură ridicată la interfață, fapt care afectează nu numai constantele de viteză, dar și solubilitatea gazelor participante în reacții. În plus, reactanții și/sau produșii de reacție din faza lichidă sunt în unele cazuri volatili, fapt ce mărește gradul de complexitate al problemei. O serie de autori au abordat aceste probleme în cazul absorbției gazelor însoțită de reacții exoterme [14], [4], [159].

Pentru modelarea reactoarelor gaz-lichid, modelul filmului apare ca un submodel și sunt necesare rezolvări repetate ale acestuia pentru a obține soluția modelului reactorului. Ecuațiile modelului filmului sunt reprezentate de un sistem de ecuații diferențiale neliniare de ordinul doi cu condiții la limită neliniare, din acest motiv obținerea unei soluții generale este destul de complicată [80].

2.2.1. Modele de circulație

2.2.1.1. Modele de circulație ideală

Pentru a facilita modelarea reactoarelor chimice, în practică, cele mai utilizate concepte de curgere sunt cele ideale cu amestecare perfectă și cu deplasare totală [82], [18].

Modelul de circulație cu amestecare perfectă presupune existența capacității de omogenizare instantanee a întregului volum ocupat de către fluid, printr-o intensitate infinită a amestecării acestuia. Într-un spațiu cu amestecare perfectă, toate proprietățile fluidului (concentrații, temperatură, densitate, etc.) au la un moment dat aceleași valori, în orice punct al acestuia. Pentru regimul de amestecare perfectă se mai utilizează termenul echivalent de *recirculație (R)* [18].

Pentru un reactor cu amestecare perfectă se utilizează simbolul din figura 2.1:

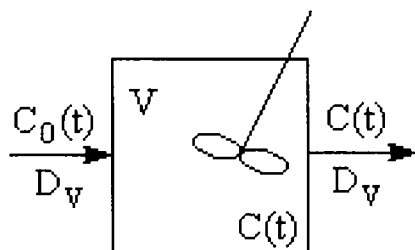


Figura 2.1. Reactor cu amestecare perfectă

O proprietate importantă a acestui model este identicitatea compoziției efluentului cu cea a fluidului din interiorul spațiului cu amestecare perfectă, aceasta datorându-se faptului că efluentul are compoziția identică cu cea existentă în punctul de ieșire, la randul ei egală cu cea din orice punct interior.

Modelul de circulație cu deplasare totală (D) presupune o deplasare perfect ordonată a fluidului, orice fenomen de amestecare fiind exclus. Vitezele de deplasare ale tuturor elementelor constituente ale fluidului, care la un moment dat se află în același plan perpendicular pe direcția curgerii, sunt egale între ele (profilul vitezelor de curgere este un profil plan (figura 2.2)) [18].

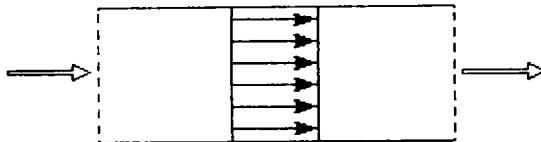


Figura 2.2. Reactor cu deplasare totală

Un astfel de model de circulație este denumit și *curgere tip piston* ("plug flow") și presupune că toate proprietățile fluidului sunt constante într-o secțiune transversală, perpendiculară pe direcția de curgere.

Modelele de circulație cu amestecare perfectă și respectiv deplasare totală reprezintă concepte idealizate de curgere, care nu pot fi reproduse practic decât în limitele unor aproximări. Reactoarele pentru care se adoptă aceste modele sunt denumite reactoare ideale: reactoare cu amestecare perfectă (sau cu recirculație) și respectiv reactoare cu deplasare totală. Ele reprezintă limitele extreme între care se situează întregul spectru al curgerilor reale în reactoarele întâlnite în practica industrială și de laborator. Există multe cazuri practice în care cele două modele ideale descriu circulația amestecului de reacție cu o precizie suficientă calculului tehnice [18].

De multe ori, cele două tipuri de curgere ideală nu se regăsesc în realitate, dar cu toate acestea, aceste concepte s-au dovedit valoroase în modelarea reactoarelor chimice, deoarece rezultatele obținute în aceste două cazuri extreme furnizează limitele pentru conversia într-un reactor chimic în care predomină curgerea neideală [82].

Cauzele cele mai importante care determină abaterea circulației de la caracteristicile ideale sunt:

- specificul sistemului de reacție: proprietățile fizice, în special vâscozitatea și densitatea, regimul de curgere (laminar sau turbulent), prezența unor gradienti de temperatură în volumul de reacție ce determină variații în proprietățile fizice ale fluidului;

- anumite caracteristici constructive ale reactorului;

Dintre formele de manifestare ale abaterilor de la circulația ideală se menționează [18]:

- zonele stagnante: constau din porțiuni ale volumului reactorului în care fluidul poate fi considerat în repaus și care participă într-o măsură neglijabilă la realizarea transformării chimice. Astfel de zone apar în vecinătatea unor elemente constructive interioare sau în regiuni având poziții sau forme ce defavorizează amestecarea;

- circuitele de ocolire a amestecării sau scurtcircuitele: sunt trasee de curgere între intrarea și ieșirea volumului de reacție, fără o contactare semnificativă cu restul fluidului. Durata de parcurgere a acestor trasee este foarte mică, astfel încât transformarea chimică ce are loc în fluidul care le traversează este neglijabilă;

- amestecarea axială importantă și/sau amestecarea radială de slabă intensitate în reactoarele tubulare: se datorează fie construcției racordurilor, când se induc turbulențe generatoare de amestecare axială atât la intrare cât și la ieșire, fie datorită curgerii laminare și profilului parabolic de viteze stabilindu-se gradienti importanți de concentrație și temperatură în direcție radială, ce nu pot fi anihilați prin mecanismele de moleculare de transport de masă și căldură. Aceste tipuri de amestecare conduc la diferențieri importante față de modelul de circulație cu deplasare totală.

Efectul și caracteristicile dispersiei axiale în cazul coloanelor cu umplutură au fost examinate într-o serie de studii [45], [85], [54], [84], [99].

Unul din modelele cele mai utilizate pentru descrierea curgerii neideale în reactoarele tubulare este modelul de tip piston cu dispersie axială. Se presupune că peste fluxul convectiv de tip piston se suprapune o dispersie axială (sau/și radială), fenomen ce este caracterizat de o ecuație similară cu legea lui Fick: fluxul dispersiv este produsul dintre gradientul de concentrație, suprafața prin care are loc dispersia și un coeficient de dispersie axială, coeficient ce caracterizează atât difuzia moleculară cât și dispersia de turbulență (semnul minus se atașează datorită faptului că gradientul de concentrație este negativ, dispersia având loc în direcția descreșterii concentrației) [147]:

$$\Phi_D = -D_A \cdot S \cdot \frac{\partial C_A}{\partial h} \quad (2.1)$$

În coloanele cu umplutură, amestecarea axială apare datorită faptului că fluidului nu străbate stratul de umplutură cu o viteză uniformă și constantă, acest lucru datorându-se fie gradientilor de viteză în fluid, fie mișcărilor turbulente în golurile umpluturii. Ca măsură a amestecării axiale se utilizează numărul adimensional Péclet (Pe) și pentru faza lichidă și pentru cea gazoasă [45].

2.2.1.2. Modele de circulație neideală (reală)

Sursele de abateri de la circulația ideală se pot suprapune, determinând forme de manifestare greu de descris. Identificarea acestor efecte, de multe ori nedorite, și caracterizarea lor prin mărimi măsurabile este o problemă dificilă și nu întotdeauna posibilă de rezolvat. Pentru descrierea circulației fluidelor în situațiile în care apar abateri importante de la modelele ideale au fost formulate modele de circulație neideală (reală). În funcție de principiile în raport cu care au fost definite, acestea se pot clasifica în mai multe categorii [18]:

➤ **modele compartimentate**, obținute prin combinarea în diferite moduri a unor zone de circulație ideală (cu amestecare perfectă sau deplasare totală). Cele mai frecvent utilizate sunt:

1. *modelul celular*: constă dintr-o succesiune de zone cu amestecare perfectă, de volume egale (figura 2.3). Volumul de fluid (V) din reactorul a cărui circulație este descrisă prin acest model, este distribuit în cele n zone ale modelului: $V = n \cdot V_z$. Modelul celular este un model cu un singur parametru. Singura caracteristică a modelului, necesară în vederea utilizării practice, este numărul de zone (n).

Valoarea lui n va fi 1 pentru reactoarele cu amestecare perfectă și ∞ pentru curgerea tip piston [80].

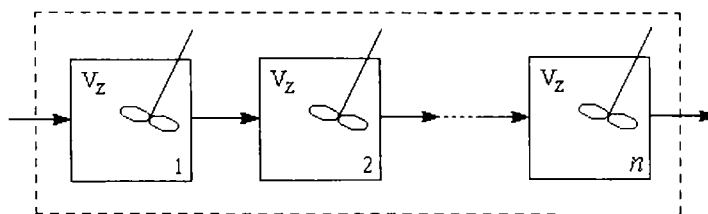


Figura 2.3. Modelul celular

O serie de autori au utilizat modelul celular pentru a descrie hidrodinamica curgerii fazelor în coloanele cu umplutură [157], [132], [13].

2. *modelul Cholette-Cloutier*. Constă din trei compartimente: o zonă de amestecare perfectă (de volum V_R), o zonă stagnantă (de volum V_S) și un circuit de ocolire (figura 2.4). Este propus pentru descrierea circulației fluidelor în reactoarele cu amestecare mecanică (cel mai adesea tip autoclavă prevăzute cu agitator).

Distribuția volumului de fluid din reactor (V) între cele două zone ale modelului, este caracterizată prin parametrul " α " iar cea a debitului de alimentare între componenta ce parcurge zona cu amestecare perfectă (zona activă) și circuitul de ocolire, prin parametrul " β ". În acest caz zona stagnantă de volum V_S , nu participă la transformarea chimică, neexistând schimb de substanță între această zonă și restul volumului de fluid.

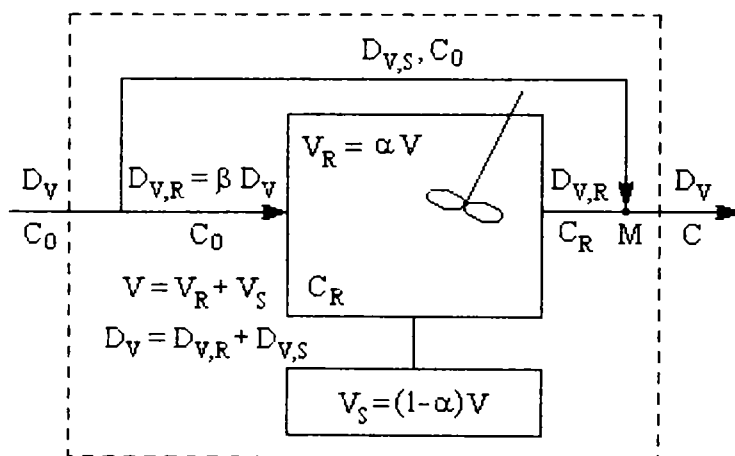


Figura 2.4. Modelul Cholette-Cloutier

3. *modelele R - D și D - R*. Constau din două zone înseriate, una cu amestecare perfectă și cealaltă cu deplasare totală (figura 2.5) [18].

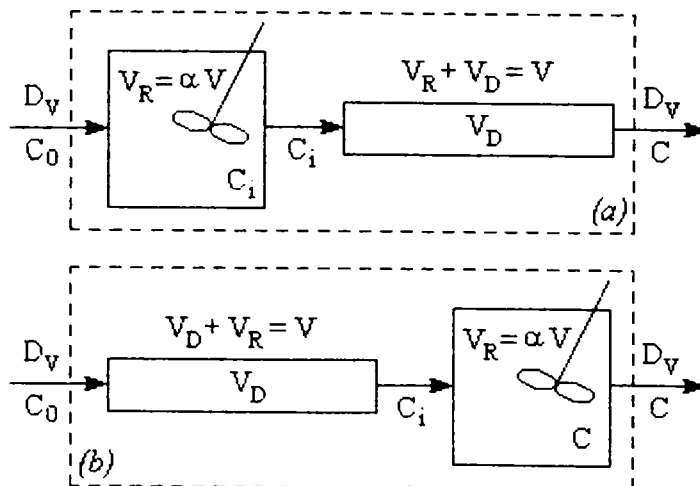


Figura 2.5. Modele R - D (a) și D - R (b)

Singurul parametru al acestor modele care definește modul de distribuire al volumului total (V) al reactorului între cele două zone a modelului este " α ": $V_R = \alpha \cdot V$; $V_D = (1 - \alpha) \cdot V$.

Aceste două modele pun în evidență o caracteristică importantă a circulației fluidelor în utilajele chimice: durata amestecării. În cazul modelului R – D particulele din care este constituit fluidul sunt supuse fenomenului de contactare reciprocă imediat după intrarea în reactor și apoi parcurg o zonă lipsită de amestecare (circulație cu amestecare timpurie). În modelul D – R amestecarea particulelor apare în a doua parte a traseului parcurs în reactor (circulație cu amestecare târzie).

➤ **modele cu recirculare externă.** Acestea au structura din figura 2.6, în care componentele 1 și 2 reprezintă zone cu circulație ideală D sau R, sau ansambluri de astfel de zone.

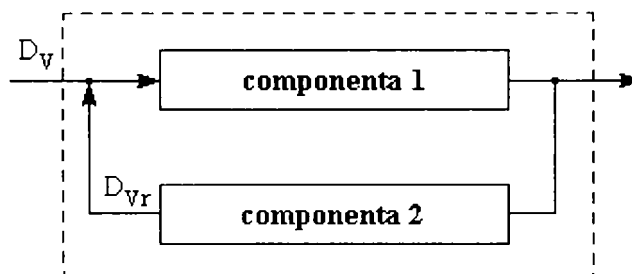


Figura 2.6. Model cu recirculare externă

Singurul parametru al acestui model este raportul $D_{v,r}/D_v$ denumit raport de recirculare. Pe măsură ce raportul de recirculare crește, comportarea acestui sistem tinde spre modele de circulație cu amestecare perfectă.

➤ **modele de dispersie.** Sunt utilizate pentru reprezentarea circulației fluidelor în regim turbulent în reactoare de tip tubular. În reactoarele tubulare cu secțiune liberă, dispersia se datorează difuziunii moleculare și de turbulență suprapuse peste efectul profilului de viteză. În cele cu umplutură solidă, dispersia este produsă pe de o parte de "scindarea" curenților fluidului prin impactul cu corpurile umpluturii și pe de altă parte, de variațiile de viteză pe secțiunea transversală a stratului. Mecanismele de transport luate în considerare în formularea modelelor de dispersie sunt cele convective în direcția generală a curgerii (direcția axială) și de dispersie (difuziune de turbulență) în direcție axială și/sau radială.

➤ **modelul curgerii laminare.** Curgerea fluidelor de vâscozitate ridicată prin spații având orificii geometrice suficient de simple (conduțe cu secțiune liberă, spațiul dintre suprafețe cilindrice, etc.) decurge de regulă în regim laminar și este caracterizată de un profil de viteze deductibil pe cale teoretică plecând de la ecuațiile de bilanț ale impulsului [18].

2.2.2. Distribuția duratelor de staționare

Mediile de reacție fluide sunt constituite din particule (molecule, ioni sau atomi necominați), între care pot să apară interacțiuni mai mult sau mai puțin pronunțate, funcție de natura chimică a substanțelor și condițiile de lucru. În

anumite situații, fluidul poate fi structurat în agregate de particule care circulă solidar în volumul de reacție. Fenomenul este specific lichidelor, la mediile gazoase astfel de asocieri fiind mai puțin probabile. Traseele de parcurgere a volumului de reacție sunt în general diferite de la o particulă la alta, duratele de contactare reciprocă în vederea transformării chimice (duratele de reacție) sunt de asemenea diferite [18].

Pentru caracterizarea circulației fluidelor într-un reactor chimic, se utilizează noțiunile de *durată de staționare*, *vârstă* și *speranța de viață* a particulelor de fluid [18]:

- durata de staționare, t , este intervalul de timp cuprins între momentele intrării și ieșirii particulei din vas;
- vârsta unei particule care se află la un moment dat în vas, σ , este intervalul de timp cuprins între momentul intrării acesteia în vas și momentul curent;
- speranța de viață, λ , este intervalul de timp cuprins între momentul curent și cel al ieșirii particulei din vas.

Între cele trei mărimi de timp există relația evidentă: $t = \sigma + \lambda$.

Distribuția duratelor de staționare (Residence Time Distribution (RTD)) este un concept introdus în ingineria chimică de Danckwerts în 1953 [34]; acest concept a fost abordat și utilizat într-o multitudine de lucrări științifice [67], [66], [100], [96], [168], [99], [120] și aplicat în diverse procese industriale deoarece constituie o cale de obținere de date hidrodinamice în vederea îmbunătățirii proceselor.

Utilizarea distribuției duratelor de staționare este o abordare tradițională adoptată în ingineria chimică pentru caracterizarea modelelor de curgere neideală. Răspunsul unei zone a procesului studiat poate fi măsurat datorită perturbației concentrației din interior prin injectarea unui traser, fie în faza lichidă fie în cea gazoasă [28], [82].

În cazul instalației pilot de absorbție-desorbție utilizată pentru efectuarea determinărilor experimentale din această lucrare, studiul hidrodinamic al coloanei de absorbție a fost realizat prin experimente cu trasori în cadrul unor cercetări anterioare [118], [119].

Pentru faza lichidă, traserul folosit a fost soluție de KCl 0,5N, iar măsurătorile au urmărit variația conductivității lichidului cu o celulă de conductivitate așezată la ieșirea lichidului din coloană. În faza gazoasă, traserul folosit a fost un amestec de CO₂ și N₂ cu concentrație cunoscută, măsurătorile urmărind variația concentrației amestecului gazos la ieșirea din coloană cu ajutorul unui analizor de CO₂.

Datorită solubilității fizice a CO₂ în apă, studiul privind hidrodinamica fazei gazoase s-a realizat fără contracurent de lichid, evaluarea valorilor parametrilor de amestecare a acestei faze făcându-se pe baza datelor furnizate de literatură [27].

În zona umpluturii, atât faza gazoasă cât și cea lichidă sunt corect descrise de un model de circulație tip piston cu dispersie axială. În partea inferioară a absorberului, pentru faza gazoasă s-a considerat un model de tip amestecare perfectă cu zone stagnante, iar în partea superioară, un model de tip amestecare perfectă, respectiv tip piston cu dispersie axială. În partea inferioară a absorberului pentru faza lichidă s-a considerat un model de tip amestecare perfectă respectiv piston cu dispersie axială [118].

Schema de modelare a absorberului din instalația pilot de absorbție-desorbție este prezentată în figura 2.7 [118], [140]:

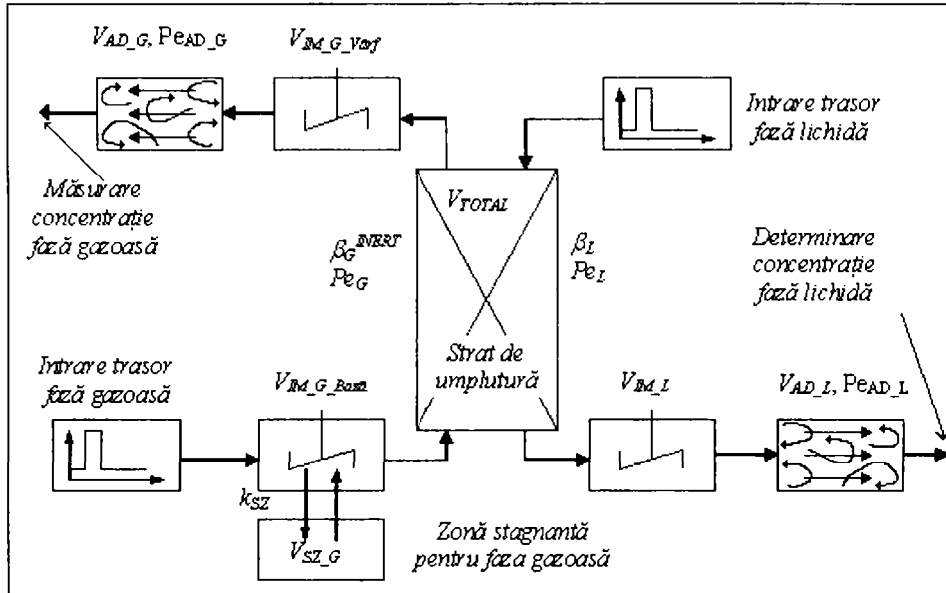


Figura 2.7. Schema de modelare a absorberului cu umplutură

În tabelul 2.1 sunt prezentate valorile stabilite în urma experimentelor cu trasori, pentru parametri hidrodinamici ai zonelor adiționale [118].

Tabel. 2.1. Parametri hidrodinamici

Zona	Notație	Valoare
Partea inferioară Intrarea fazei gazoase	$V_{IM\ G\ Bază}$	$5 \cdot 10^{-4} [m^3]$
	$V_{SZ\ G}$	$2.15 \cdot 10^{-3} [m^3]$
	k_{SZ}	$1.55 \cdot 10^{-2} [1/s]$
Partea superioară Ieșirea fazei gazoase	$V_{IM\ G\ Vârș}$	$9.8 \cdot 10^{-4} [m^3]$
	$V_{AD\ G}$	$1.7 \cdot 10^{-3} [m^3]$
	$Pe_{AD\ G}$	49
Partea inferioară Ieșirea fazei lichide	$V_{IM\ L}$	$(16.8 \cdot h_B - 0.224) \cdot 10^{-3} [m^3]$
	$V_{AD\ L}$	$3.1 \cdot 10^{-4} [dm^3]$
	$Pe_{AD\ L}$	$9.07 \cdot L + 196$

În tabelul 2.2 sunt prezentate valorile stabilite în urma experimentelor cu trasori, pentru parametri ce descriu zona umpluturii [118].

Tabel. 2.2. Parametri hidrodinamici în zona umpluturii

Parametri	Notație	Corelare	Domeniu valoric
Cifra Reynolds în faza lichidă	Re_L	1	10 ... 70
Retenția fazei lichide	β_L	$2.39 \cdot 10^{-3} \cdot Re_L^{0.811}$	$1.55 \cdot 10^{-3} \dots 7.50 \cdot 10^{-2} m^3/m^3$
Dispersia axială a fazei lichide	Bo_L	$3.53 \cdot 10^{-3} \cdot Re_L^{1.05}$	$3.96 \cdot 10^{-2} \dots 3.06 \cdot 10^{-1}$
	Pe_L	$3.06 \cdot 10^{-3} \cdot Re_L^{1.05}$	3.4 ... 26.5
Dispersia axială a fazei gazoase	Bo_G	$1.17 \cdot e^{-0.02 \cdot Re_L}$	0.290 ... 0.960
	Pe_G	$101 \cdot e^{-0.02 \cdot Re_L}$	25 ... 83

2.3. Modele matematice utilizate

La baza deducerii analitice a unui model matematic stau ecuațiile de conservare a proprietății, dar și o serie de ecuații suplimentare care definesc coeficienții de transfer, legile gazelor, echilibrul chimic, cinetică etc.

În regim staționar, concentrația va fi constantă în timp într-un anumit punct din reactor, dar nu va fi constantă în lungul coordonatei axiale. Pentru calcule se alege ca zonă de bilanț o porțiune din volumul reactorului (un element de volum) suficient de mică pentru ca variabilele să poată fi considerate constante.

2.3.1. Modelul matematic al absorberului

Pe parcursul desfășurării procesului de absorbție, odată cu scăderea valorii raportului molar al gazului absorbit, concentrația molară în lichid a componentului care se absoarbe crește. Schema fluxurilor pentru un element de volum de înălțime 'dh' este prezentată în figura 2.8 [147]:

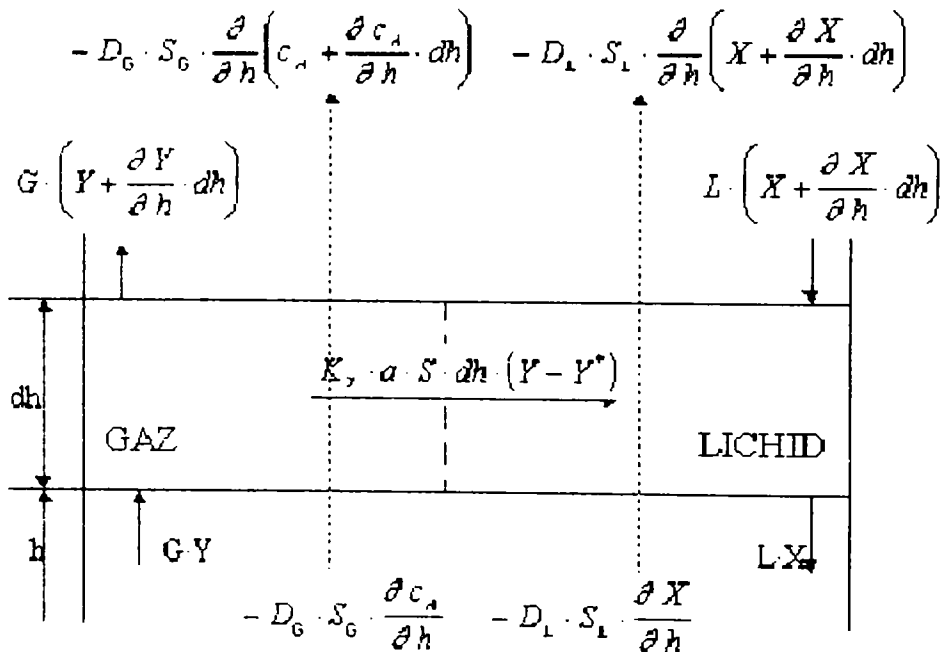


Figura 2.8. Schema fluxurilor pentru un element de volum de înălțime dh

Modelul matematic al absorberului este constituit din două ecuații cu derivate parțiale [147], ecuații ce descriu modificarea compoziției fazelor în lungul axei și în timp, în condiții izoterme:

$$\frac{H \cdot \beta_G}{G_0 \cdot (1+Y)^2} \cdot \frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{1}{Pe_G} \cdot \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} - \frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{K_Y \cdot a \cdot H}{G_0} \cdot (Y - Y^*) \quad (2.2)$$

$$\frac{H \cdot L}{L_0} \cdot \frac{\partial X}{\partial t} = \frac{1}{Pe_L} \cdot \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} + \frac{\partial X}{\partial z} + \frac{K_Y \cdot a \cdot H}{L_0} \cdot (Y - Y^*) \quad (2.3)$$

Rezolvarea acestui sistem este posibilă prin tehnici numerice dacă se cunosc condițiile la limită referitoare la partea de gaz și lichid la $z=0$ și $z=1$). Dacă se consideră că dispersia are loc doar în interiorul absorberului, aceste condiții sunt:

Condițiile la limită pentru partea de gaz:

$$Y|_{z=0} - \frac{1}{Pe_G} \cdot \frac{\partial Y}{\partial z}|_{z=0} = Y_{in} \quad \frac{\partial Y}{\partial z}|_{z=1} = 0 \quad (2.4)$$

Condițiile la limită pentru partea de lichid:

$$X|_{z=1} + \frac{1}{Pe_L} \cdot \frac{\partial X}{\partial z}|_{z=1} = X_{in} \quad \frac{\partial X}{\partial z}|_{z=0} = 0 \quad (2.5)$$

În aceste relații Y_{in} și X_{in} reprezintă raportul molar al componentei care se absoarbe la intrarea în absorber, respectiv concentrația molară a acesteia la intrarea lichidului în absorber.

În regim staționar, acumularea fiind nulă, ecuațiile se transformă în ecuații diferențiale ordinare [147]:

$$\frac{1}{Pe_G} \cdot \frac{d^2 Y}{dz^2} - \frac{dY}{dz} - \frac{K_Y \cdot a \cdot H}{G_0} \cdot (Y - Y^*) = 0 \quad (2.6)$$

$$\frac{1}{Pe_L} \cdot \frac{d^2 X}{dz^2} + \frac{dX}{dz} + \frac{K_Y \cdot a \cdot H}{L_0} \cdot (Y - Y^*) = 0 \quad (2.7)$$

2.3.2. Modelul matematic al desorberului

În coloana de desorbție, ca în cea de absorbție a cărei model matematic a fost prezentat pe larg în studii anterioare [146], [147], [148], compoziția și temperatura se modifică atât în timp cât și în lungul axei coloanei.

Pentru calcule se alege ca zonă de bilanț o porțiune din volumul reactorului (un element de volum) suficient de mică pentru ca variabilele să poată fi considerate constante.

Modelele matematice întâlnite în literatura de specialitate sunt bazate pe utilizarea celulelor de amestecare [73], [162] pentru cazul în care procesul de desorbție se consideră în regim staționar și neizoterm [146].

Modelul matematic analitic al desorberului bazat pe ecuații diferențiale poate fi utilizat la simularea funcționării acestuia și la stabilirea parametrilor optimi de exploatare.

Dezvoltarea modelului matematic al desorbției CO_2 în regim staționar se bazează pe adoptarea următoarelor ipoteze simplificatoare:

- procesul are loc în condiții adiabatic;
- difuzia axială și radială sunt negliabile.

Schema fluxurilor de materiale și termice în jurul unui element de volum de înălțime Δh este prezentată în figura 2.9:

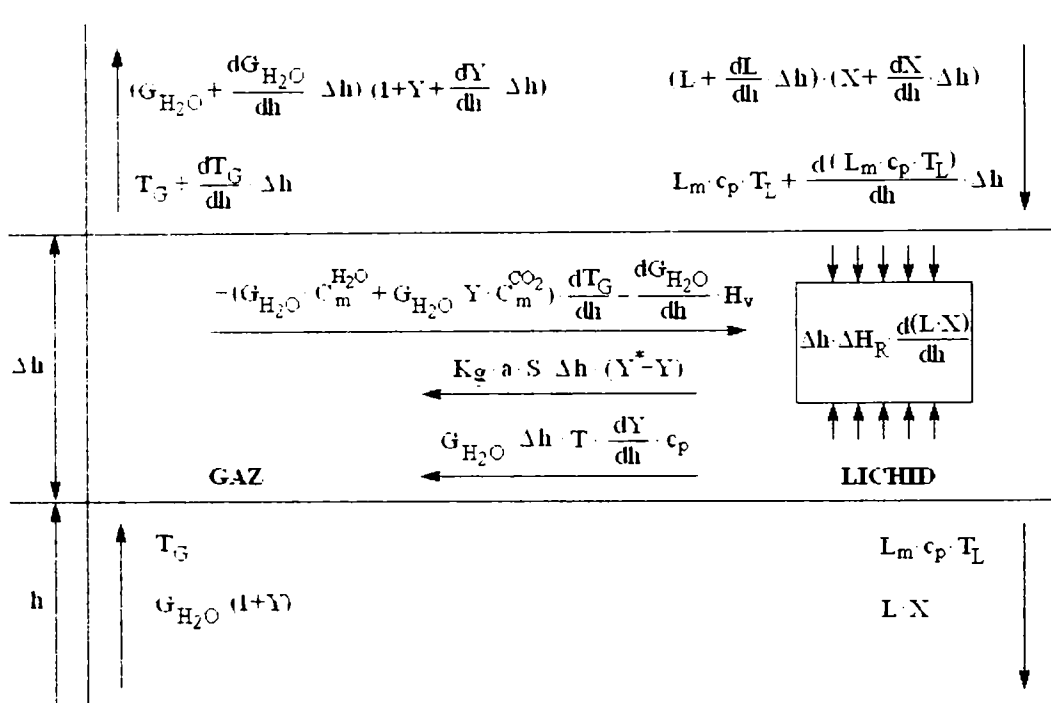


Figura 2.9. Schema fluxurilor de materiale și termice pentru un element de volum al desorberului

Bilanțul de masă în jurul elementului de volum de înălțime Δh , având secțiunea egală cu secțiunea coloanei, pentru partea de gaz și respectiv pentru partea de lichid, este [144], [146]:

$$G_{H_2O} \cdot Y - \left(G_{H_2O} + \frac{dG_{H_2O}}{dh} \right) \cdot \left(Y + \frac{dY}{dh} \cdot \Delta h \right) + K_g \cdot a \cdot S \cdot \Delta h \cdot (Y^* - Y) = 0 \quad (2.8)$$

$$\left(L + \frac{dL}{dh} \cdot \Delta h \right) \cdot \left(X + \frac{dX}{dh} \cdot \Delta h \right) - L \cdot X - K_g \cdot a \cdot S \cdot \Delta h \cdot (Y^* - Y) \quad (2.9)$$

Prin transformări algebrice simple ale ecuațiilor de bilanț, se obțin ecuațiile ce caracterizează modificarea compozițiilor fazelor. Pentru a uniformiza domeniul de variație al coordonatei axiale, se face trecerea la coordonata axială adimensională:

$$z = \frac{h}{H} \quad \rightarrow \quad dz = \frac{dh}{H}$$

Pentru faza gazoasă, ecuația obținută este:

$$\frac{dY}{dz} = \frac{K_g \cdot a \cdot H \cdot S}{G_{H_2O}} \cdot (Y^* - Y) - \frac{Y}{G_{H_2O}} \cdot \frac{dG_{H_2O}}{dz} \quad (2.10)$$

Pentru faza lichidă, este obținută ecuația:

$$\frac{da}{dz} = \frac{K_g \cdot a \cdot H}{M \cdot L_0} \cdot (Y^* - Y) - \frac{a}{G_{H_2O}} \cdot \frac{dL}{dz} \quad (2.11)$$

Temperatura fazei gazoase la înălțimea $(z + dz)$ este calculată prin intermediul presiunii parțiale a vaporilor de apă.

La înălțimea z presiunea vaporilor de apă se calculează cu relația:

$$P_V^z = \frac{P}{1 + Y} \quad (2.12)$$

La înălțimea $(z + dz)$ presiunea parțială a vaporilor de apă este:

$$P_V^{z+dz} = \frac{P + \frac{dP}{dz} \cdot \Delta z}{1 + Y + \frac{dY}{dz} \cdot \Delta z} \quad (2.13)$$

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

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

Modificarea debitului de vapori de apă cu înălțimea este dată de relația [146]:

$$\frac{dG_{H_2O}}{dz} = \frac{G_{H_2O}}{1 + Y + \frac{dY}{dz} \cdot \Delta z} \cdot \frac{dY}{dz} + \frac{G_{H_2O}}{P} \cdot \frac{1 + Y}{1 + Y + \frac{dY}{dz} \cdot \Delta z} \cdot \frac{dP}{dz} \quad (2.14)$$

În cazul în care capacitățile calorice, entalpia vaporilor de apă și căldura de reacție se consideră constante în lungul axei, din bilanțul termic în jurul elementului de volum de înălțime Δh pentru partea de lichid, se obține gradientul gradului de carbonatare în lungul axei desorberului [146]:

$$\frac{da}{dz} = \frac{-\left(G_{H_2O}C_m^{H_2O} + G_{H_2O}C_m^{CO_2}Y\right)\frac{dT_G}{dz} - \frac{dG_{H_2O}}{dz}H_V - G_{H_2O}\frac{dY}{dz}T_L C_m^{CO_2} + L_m c_p \frac{dT_L}{dz} + T_L c_p \frac{dL^*}{dz}}{\Delta H_{R} M_{CO_2} L} \quad (2.15)$$

Soluționarea numerică a sistemului 2.10-2.15 în care relațiile 2.12 și 2.13 permit determinarea gradientului de temperatură a fazei gazoase, implică, la fiecare pas, calcule iterative pentru a asigura:

- o diferență minimă între valoarea impusă pentru $\frac{dG_{H_2O}}{dz}$ în relațiile 2.10 și 2.14;

asigurarea concordanței între valorile $\frac{da}{dz}$ calculate pe baza transferului de masă (relația 2.11) și pe baza transferului termic (relația 2.15); această concordanță se asigură prin modificarea gradientului de temperatură în lichid $\frac{dT_L}{dz}$.

Condițiile la limită sunt:

$$\begin{aligned} z = 0 \quad Y = Y^0 \quad T_G = T_G^0 \quad G_{H_2O} = G_{H_2O}^0 \\ z = 1 \quad a = a^1 \quad T_L = T_L^1 \quad L = L^1 \end{aligned} \quad (2.16)$$

2.3.3. Estimarea parametrilor modelului

Pentru calculul parametrilor modelului s-au utilizat relații disponibile în literatura de specialitate. În evaluarea diversilor parametri ai modelului, există diferențe importante între autori în ceea ce privește solubilitatea CO₂ în lichid, numerele Péclet, date cinetice, etc. Această imprecizie în evaluarea parametrilor este o importantă sursă de erori.

➤ Constanta lui Henry

Solubilitatea CO₂ în lichid poate fi descrisă de legea lui Henry care se aplică pentru presiuni parțiale mici, respectiv concentrații mici ale fazei lichide.

Pentru evaluarea constantei lui Henry în apă s-au testat mai multe relații furnizate de diverși autori:

1. Astarita [12 (pag. 208)]:

$$He_w = 10^5 \cdot 10^{\frac{809.64}{T} - 9.22152} \quad (2.17)$$

2. Astarita [12 (pag. 37)]:

$$He_w = \frac{10^5}{1823.85} \cdot e^{-159.9 + \frac{8744.2}{T} + 21.6756 \cdot \log T + 10^{-3} \cdot T - 1.1029} \quad (2.18)$$

3. Suenson [134], [89]:

$$He_w = 0.9869233 \cdot 10^{\frac{1350}{T} - 5.86} \quad (2.19)$$

4. Danckwerts [35], [121]:

$$He_w = 0.9869233 \cdot 10^{\frac{1140}{T} - 5.3} \quad (2.20)$$

5. Plummer [113], [3], [120]:

$$He_w = 0.9869233 \cdot 10^{108.3865 + 0.01985076 \cdot T - \frac{6919.53}{T} - 40.45154 \cdot \log T + \frac{669365}{T^2}} \quad (2.21)$$

Aceste relații exprimă constanta lui Henry ca funcție de temperatură (T [K]). Pe baza acestora s-a calculat valoarea constantei lui Henry în intervalul de temperatură 50 – 110 °C (figura 2.10).

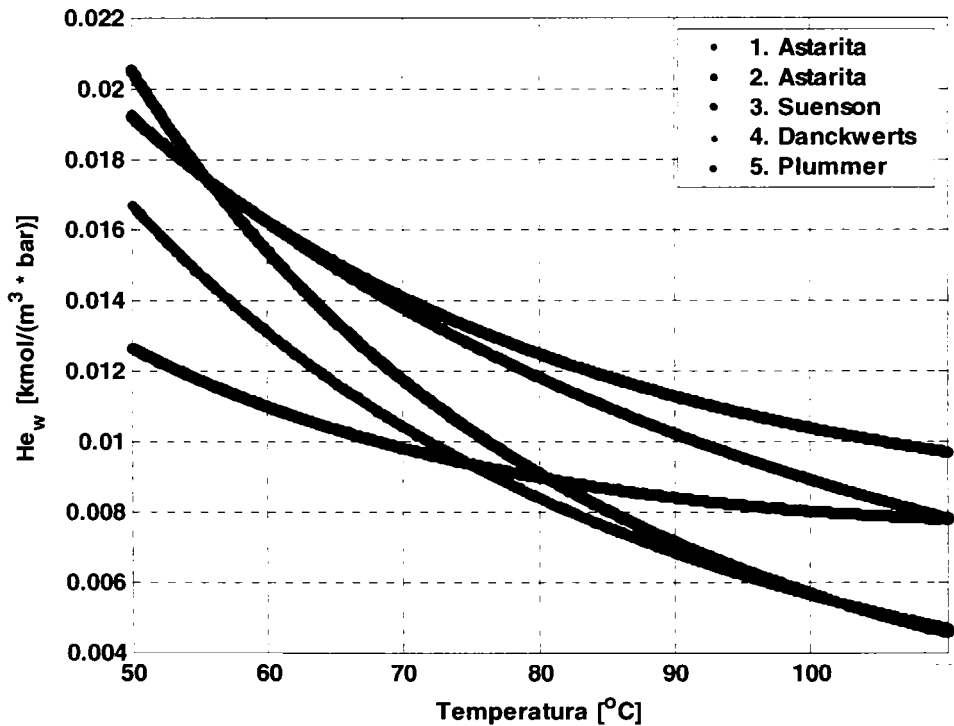


Figura 2.10. Variația constantei lui Henry pentru apă în funcție de temperatură

Se poate observa că valorile obținute prin calcule cu aceste relații sunt destul de diferite. Datorită acestor diferențe pot să apară unele erori prin utilizarea în modelul matematic a diferitelor relații menționate în literatură pentru evaluarea constantei lui Henry.

În cadrul acestui studiu s-a utilizat pentru evaluarea constantei lui Henry relația lui Suenson (2.19), deoarece aceasta a fost folosită și în cazul experimentelor de absorbție pe instalația pilot.

➤ Coeficienții parțiali de transfer de masă și aria udată

Caracterizarea eficienței transferului de masă în coloanele cu umplutură este strâns legată de definirea suprafeței efective de transfer de masă și a coeficienților parțiali de transfer de masă pentru fazele lichidă și gazoasă.

Pentru evaluarea coeficienților parțiali de transfer de masă și a ariei udate a umpluturii se utilizează corelațiile lui Onda [97], [98] recomandate în literatură [12], [129].

Corelația utilizată pentru calculul ariei udate este:

$$a = a_p \left\{ 1 - \exp \left[-1,45 \left(\frac{L_{m0}}{a_p \cdot \mu_L} \right)^{0,10} \left(\frac{a_p \cdot L_{m0}^2}{g \cdot \rho_L^2} \right)^{-0,05} \left(\frac{L_{m0}^2}{a_p \cdot \sigma \cdot \rho_L} \right)^{0,20} \left(\frac{\sigma_c}{\sigma} \right)^{0,75} \right] \right\} \quad (2.22)$$

Aria interfacială este întotdeauna mai mică decât suprafața totală a umpluturii și este dependentă de debitul de lichid și de proprietățile fizice ale acestuia. Relația (2.22) corelează rezultatele experimentale pentru o gamă largă de umpluturi în vrac cu o configurare de curgere continuă (inele, sfere, șei etc.)

Coeficientul parțial de transfer de masă în fază lichidă în cazul absorbției fizice este dat de relația:

$$k_L^0 = 0,0051 \cdot \left(\frac{\mu_L \cdot g}{\rho_L} \right)^{0,33} \cdot \left(\frac{L_{m0}}{a \cdot \mu_L} \right)^{0,66} \cdot \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L} \right)^{-0,5} \cdot (a_p \cdot D_p)^{0,4} \quad (2.23)$$

Ecuatiile de corelație pentru coeficientul parțial de transfer de masă raportat la faza gazoasă sunt mai puțin precise decât cele pentru faza lichidă din motive care nu sunt pe deplin înțelese [12]. Ecuația de corelare recomandată în literatură este următoarea [97]:

$$k_G = C \frac{a_p \cdot D_G}{R \cdot T_k} \left(\frac{G_{m0}}{a_p \cdot \mu_G} \right)^{0,7} \cdot \left(\frac{\mu_G}{\rho_G \cdot D_G} \right)^{0,33} \cdot (a_p \cdot D_p)^{-2} \quad (2.24)$$

Constanta adimensională C se alege în funcție de dimensiunea umpluturii (figura 2.11). În cazul instalației experimentale de absorbție-desorbție, valoarea lui C este 3.6 pentru inele Raschig (coloana de desorbție) și 5.3 pentru sfere (coloana de absorbție) [97].

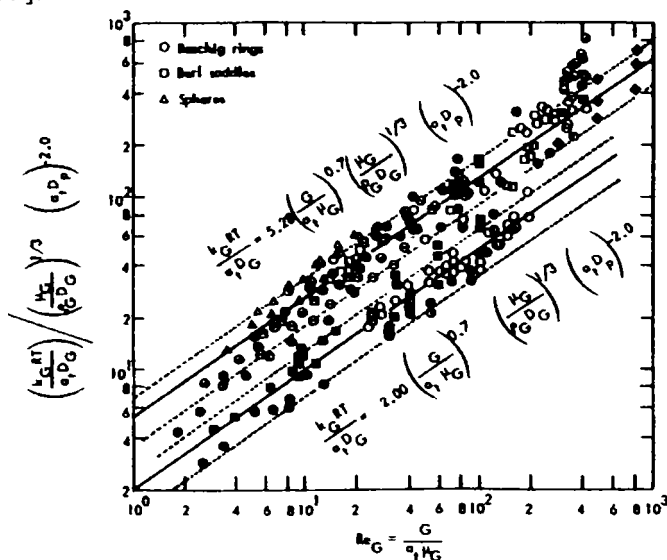


Figura 2.11. Corelația lui Onda pentru k_G

Coeficientul parțial de transfer de masă pentru faza lichidă este dat de expresia:

$$k_L = E \cdot k_L^0 \quad (2.25)$$

Coeficientul total de transfer de masă raportat la faza gazoasă este:

$$K_G = \frac{k_G \cdot k_L \cdot He}{k_G + k_L \cdot He} \quad [\text{kmol}/(\text{Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s})] \quad (2.26)$$

$$K_Y = \frac{K_G \cdot P}{(1 + Y) \cdot (1 + Y^*)} \quad [\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})] \quad (2.27)$$

➤ Parametri cinetici și de echilibru termodinamic

Parametri cinetici și de echilibru termodinamic ce intervin în ecuațiile modelului matematic au fost prezentați în paragrafele 1.4.1 și 1.4.2 și sunt următorii:

- constantele cinetice k_{OH^-} și k_w (relațiile 1.42, respectiv 1.43);
- constantele de disociere ale acidului carbonic K_1 și K_2 (relațiile 1.52, respectiv 1.53);
- constanta de disociere a apei K_w (relația 1.54);
- concentrația ionilor hidroxil (relația 1.58);
- fracția molară a fazei gazoase la echilibru y^* (relația 1.66).

PARTEA a II-a. PARTEA EXPERIMENTALĂ

Capitolul 3. INSTALAȚIA EXPERIMENTALĂ

Instalația pilot de absorbție - desorbție utilizată pentru studiile experimentale efectuate în lucrare este amplasată în Laboratorul de Transfer Termic din cadrul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, UPT (Figura 3.1).

Principalele componente din care este alcătuită instalația experimentală sunt: un absorber cu umplură, un desorber cu umplură, schimbătoare de căldură, un ansamblu încălzitor electric cu pompă tip EP9000 și echipamentele aferente de măsură și conducere (Figura 3.2).

Echipamentele de măsură și conducere din cadrul instalației sunt: analizorul de CO₂, traductorul de presiune diferențială, rotametre pentru măsurarea și reglarea debitelor de gaz și de lichid, manometre amplasate în diverse puncte pe ambele coloane pentru măsurarea presiunii, o pompă pentru vehicularea lichidului și două calculatoare de proces dotate cu sisteme analog-numerice de achiziție a datelor din instalație.

Proiectarea și construirea instalației experimentale a fost astfel elaborată încât să existe posibilitatea studierii proceselor de absorbție și desorbție atât separat, cât și împreună în sistem de recirculare absorbție-desorbție.

Calculatoarele de proces și plăcile de achiziție analog-numerice s-au utilizat în scopul unei operări flexibile a instalației pilot. În cazul coloanei de absorbție parametrii care se achiziționează sunt: temperatura din coloană, concentrația fazei gazoase și nivelul din coloană. Instrumentele de măsură sunt conectate direct la o interfață I/O KEITHLEY MEGABYTE INC., model DAS-1601, iar pentru achiziția și salvarea datelor, precum și pentru a emite semnale de comandă în vederea menținerii unui nivel constant de lichid în coloană, se utilizează programe MATLAB.

Pentru coloana de desorbție, în vederea unei caracterizări termice cât mai precise de-a lungul coloanei, se utilizează un sistem de achiziție alcătuit din șase termocuple, sistemul de intrare T21 și interfața ACjr legată la un calculator de proces. Datele achiziționate sunt afișate direct în unități de temperatură pe baza curbilor de etalonare.

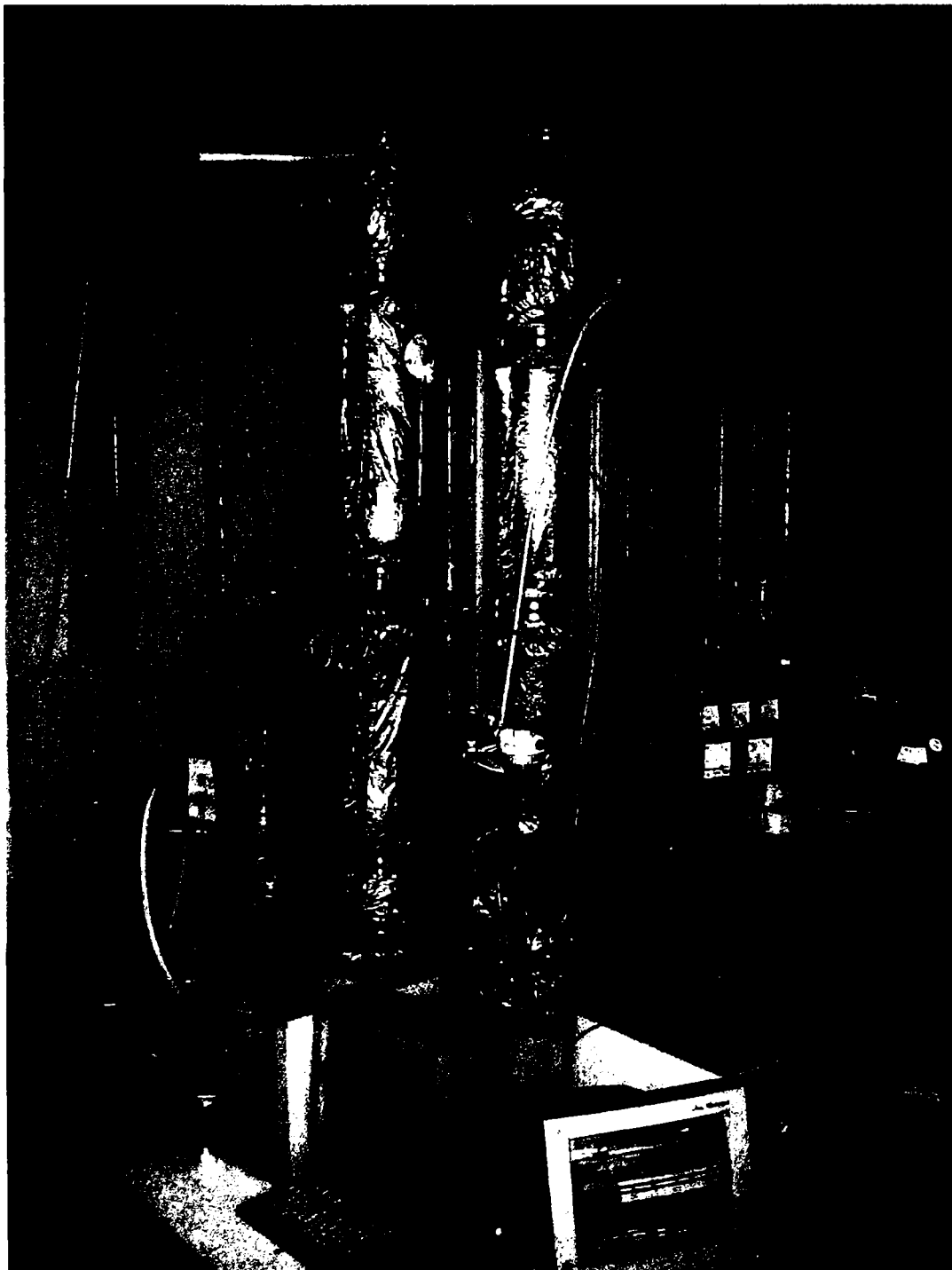


Figura 3.1. Instalația pilot de absorbtie-desorbție

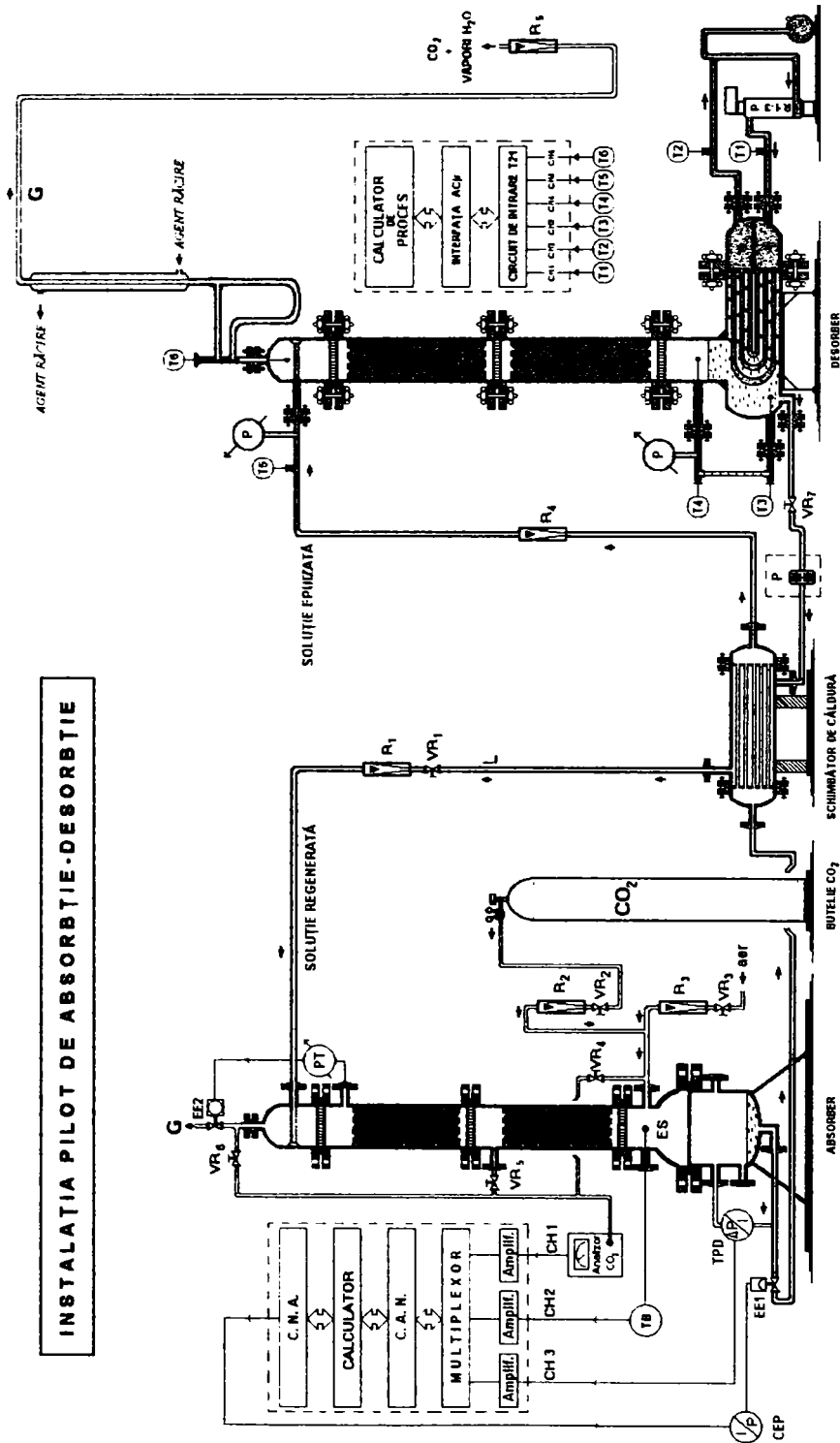


Figura 3.2. Schema instalației experimentale

3.1. Coloana de absorbție

Coloana de absorbție este construită din oțel. Principalele caracteristici constructive ale acesteia sunt prezentate în tabelul 3.1 iar în figura 3.3 sunt prezentate dimensiunile coloanei.

Tabel 3.1. Caracteristici constructive

Denumire	Valoare
Înălțimea totală a coloanei	2.29 m
Diametrul interior	0.08 m
Înălțimea totală a umpluturii	1.30 m
Înălțimea bazei coloanei	0.54 m
Diametrul interior al bazei coloanei	0.16 m
Aria secțiunii coloanei	$5.027 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$
Volumul total al coloanei	$6.535 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$

Zona umpluturii este formată din două tronsoane de aceeași înălțime (750 mm).

Umplutura are înălțimea de 650 mm în fiecare tronson și este formată din sfere ceramice cu diametrul de 15 mm. Caracteristicile principale ale umpluturii sunt prezentate în tabelul 3.2 [75]:

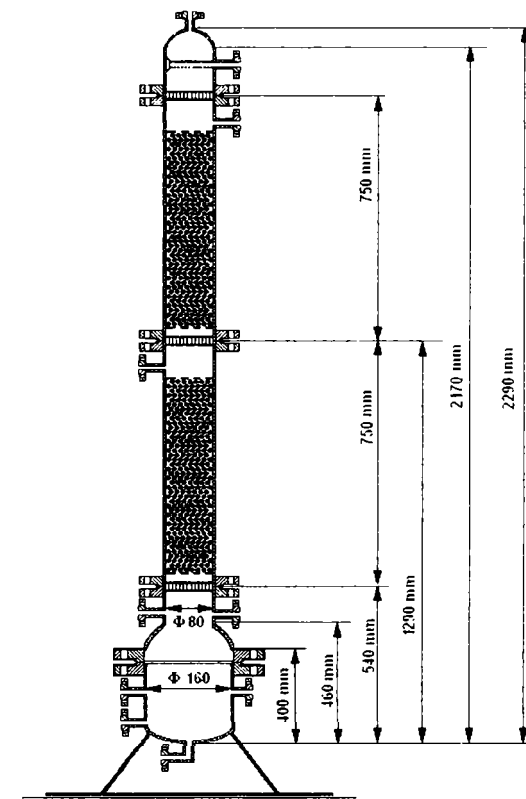


Figura 3.3. Dimensiunile coloanei de absorbție

Tabel 3.2. Caracteristicile umpluturii

Denumire	Simbol	Valoare
Diametrul nominal al umpluturii	d_p	0.015 m
Numărul de sfere	-	325000 bile / m^3
Volumul liber al umpluturii	ϵ	$0.45 \text{ m}^3 / \text{m}^3$
Suprafața specifică a umpluturii	a_s	$230 \text{ m}^2 / \text{m}^3$

Schema de automatizare a coloanei de absorbție este prezentată în figura 3.4.

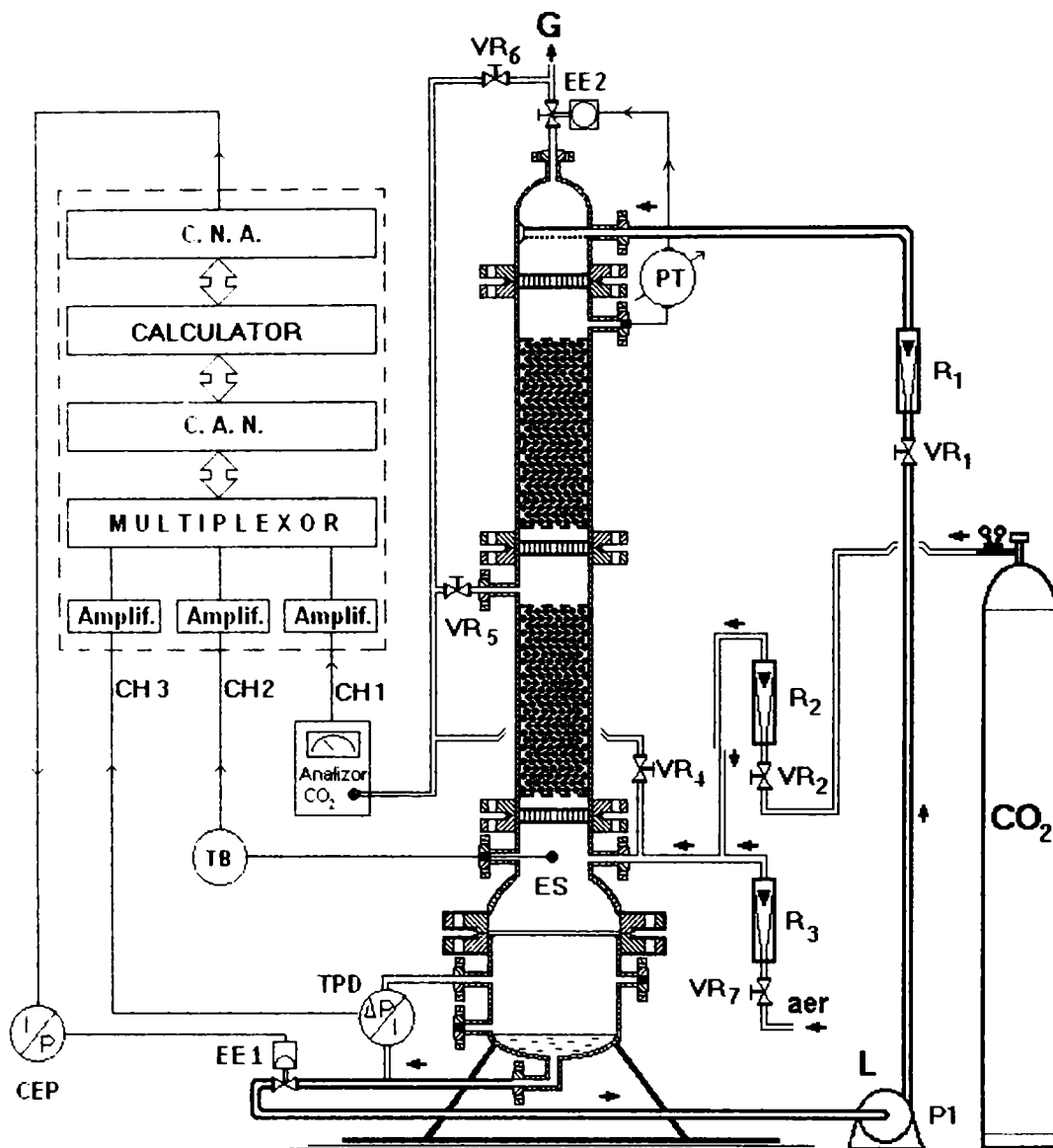


Figura 3.4. Schema de automatizare a coloanei de absorbție

În cazul coloanei de absorbție se măsoară o serie de parametri: nivelul, temperatura, presiunea, compoziția fazei gazoase, debitele fazei lichide și fazei gazoase, iar pentru desfășurarea în condiții optime a experimentelor se reglează următorii parametri: nivelul din coloană, presiunea și debitele celor două faze.

3.2. Coloana de desorbție

Coloana de desorbție (figura 3.5) este construită din oțel INOX și este formată din ansamblul de încălzire, două tronsoane de umplură (inele Raschig ceramice) și ansamblul de intrare a fazei lichide (vârful coloanei).

Principalele caracteristici constructive ale coloanei de desorbție sunt prezentate în figura 3.6. și tabelul 3.3:

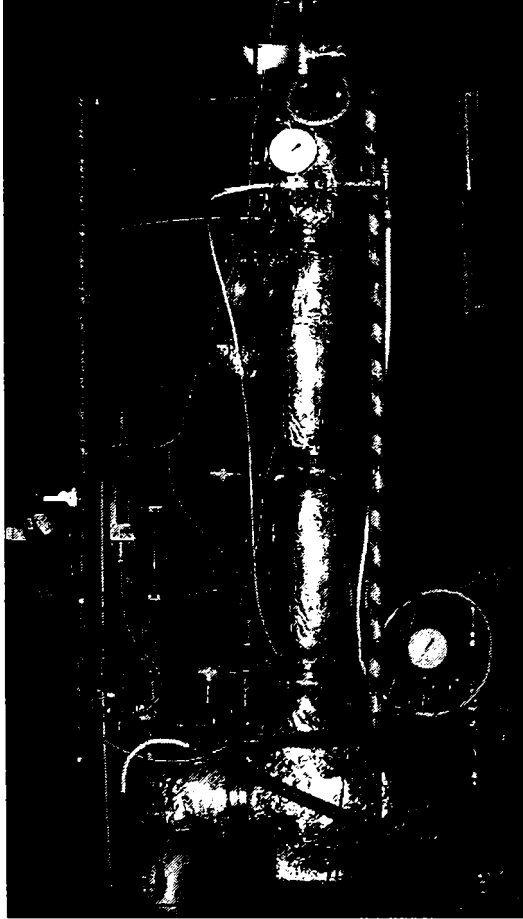


Figura 3.5. Coloana de desorbție

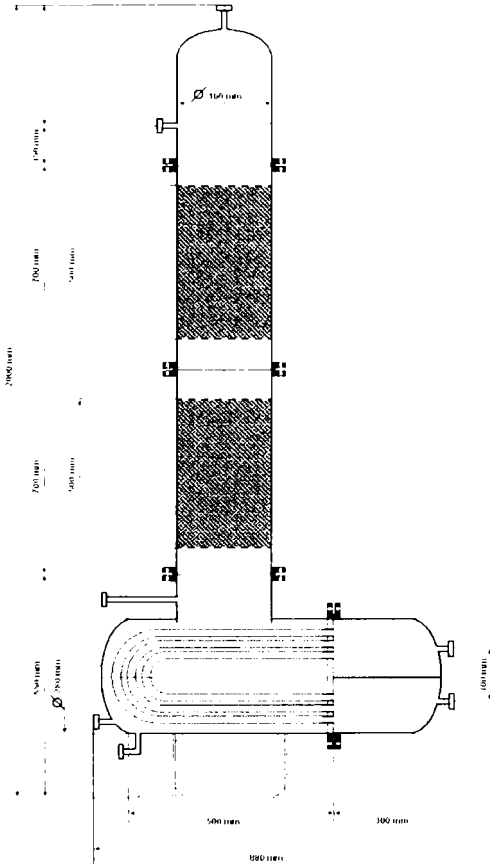


Figura 3.6. Coloana de desorbție - dimensionare

Tabel 3.3. Caracteristici constructive

Denumire	Valoare
Înălțimea totală a coloanei	2.00 m
Diametrul interior	0.16 m
Înălțimea totală a umplurii	1.00 m
Înălțimea bazei coloanei	0.55 m
Diametrul interior al bazei coloanei	0.16 m

Schema desorberului pilot este prezentată în figura 3.7.

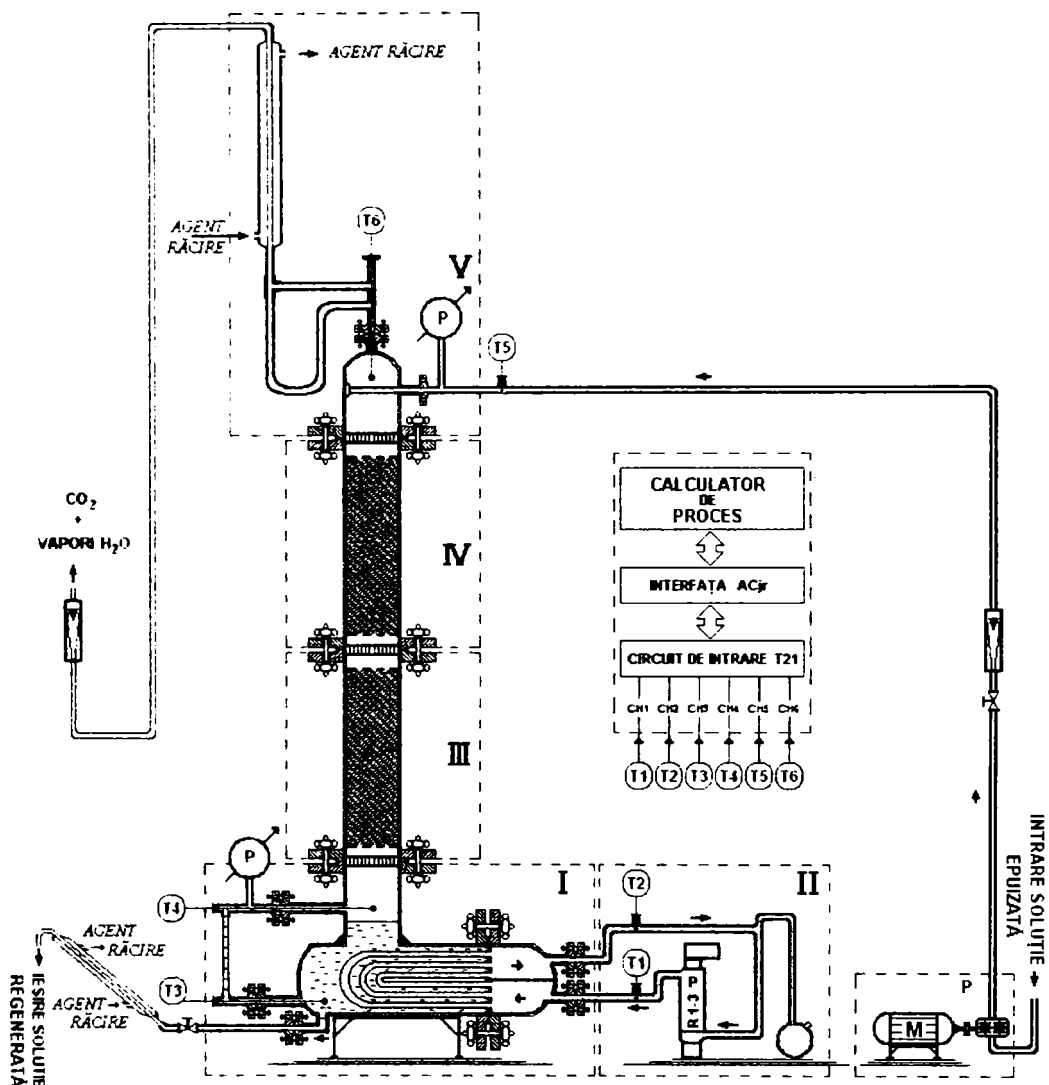


Figura 3.7. Schema desorberului pilot

Soluția epuizată intră în desorber și este distribuită uniform pe suprafața umpluturii, unde circulă în contracurent cu vapori de apă și CO_2 desorbit.

Coloana de desorbție este alcătuită din 5 ansambluri: baza desorberului (I), sistemul de încălzire (II), tronsoanele cu umplutură (III și IV), vârful desorberului pilot (V).

Pentru funcționarea coloanei la parametri doriți, instalația de desorbție mai dispune și de o pompă pentru recircularea lichidului, un schimbător de căldură țevă în țevă pentru răcirea soluției desorbite evacuate și păstrarea nivelului în bază și un calculator de proces dotat cu o placă de achiziție analog-numerică pentru preluarea temperaturii în mai multe puncte.

Ansamblul I, baza coloanei reprezintă schimbătorul de căldură, fiind prevăzut cu un fascicul de țevi de încălzire în forma de U (figura 3.8). În interiorul țevilor circulă lichidul cald ce asigură una din condițiile de desfășurare a desorbției, respectiv temperatură ridicată.

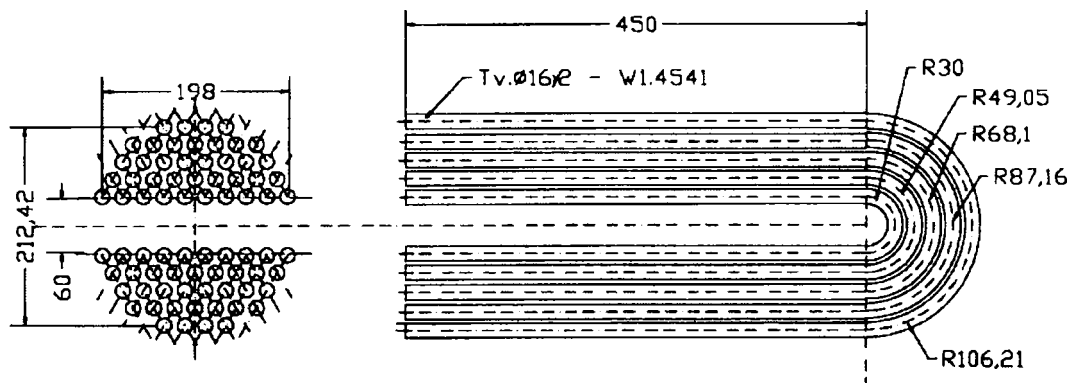


Figura 3.8. Schimbătorul de căldură din baza desorberului

Nivelul de soluție epuizată / regenerată este indicat cu ajutorul unei sticle de nivel.

Ansamblul II, sistemul de încălzire este format din ansamblul încălzitor electric de 9 kW cu pompă, tip EP9000 cu 3 rezistențe electrice R1-3, care pot fi utilizate individual.

Schema ansamblului încălzitor electric cu pompă EP9000 este prezentată în figura 3.9:

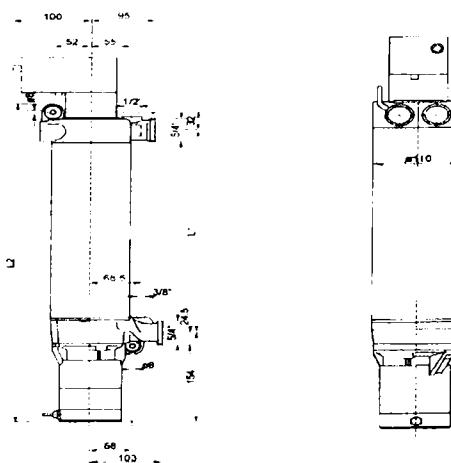


Figura 3.9. Ansamblu încălzitor EP9000

Date tehnice

Încălzirea electrică

- Puterea electrică [kW]	9
- Numărul patroanelor de încălzire	3
- Tensiunea normală [V]	400 trifazat
- Curentul nominal absorbit [A]	14
- Conexiunea	Y

Pompa

- Înălțimea de pompare maximă [m]	3.2
- Debit volumic maxim [l/h]	3400

Motorul pompei:

- Construcția	Motor sferic
- Puterea absorbită [W]	88
- Tensiunea nominală [V/Hz]	230 / 50
- Curent nominal absorbit [A]	0.42

Ansamblul încălzitor electric cu pompă:

- Temperatura maximă admisibilă a agentului termic [°C]	120
- Presiunea maximă admisibilă a agentului termic [bar]	6
- Dimensiunea de racordare	5/4" filet exterior
- Masa [kg]	7.9

Modificarea puterii de încălzire se realizează prin cuplarea individuală a celor trei rezistențe cu ajutorul unor comutatoare. Lichidul încălzit în acest ansamblu și care asigură încălzirea soluției în ansamblul I este apa distilată, pentru a se evita depunerile pe interiorul țevilor schimbătorului. Aceasta circulă forțat asigurând un randament mare de transmitere a căldurii.

Pentru o funcționare în condiții de siguranță, sistemul de încălzire este prevăzut cu un vas de expansiune, purjând în mediu exterior în cazul creșterii valorii presiunii peste cea prevăzută în condiții de siguranță.

Ansamblurile III și IV sunt formate din tronsoanele în care se găsește umplutura ce constă din inele Raschig cu dispunere în vrac.

Principalele caracteristici ale umpluturii sunt prezentate în tabelul 3.4 [102]:

Tabel 3.4. Caracteristicile umpluturii

Denumire	Simbol	Valoare
Înălțime tronson	h_t	0.7 m
Tip umplură	-	Inele Raschig
Înălțime umplură	h_u	0.5 m
Nr. straturi de umplură :	-	2
Diametru nominal al umpluturii	d_p	0.025 m
Volumul liber al umpluturii	ϵ	0.74 m ³ / m ³
Suprafața specifică a umpluturii	a_s	204 m ² / m ³

Ansamblul V este format din vârful coloanei prevăzut cu ștuțuri pentru realizarea legăturilor fizice de admisie/evacuare și un condensator pentru separarea gazului desorbit (dioxid de carbon) de vaporii de apă formați în coloană. Soluția epuizată intră în coloană prin vârful acesteia, în interior existând un sistem pentru distribuția uniformă a acesteia.

Cele două coloane sunt izolate termic corespunzător, cu vată de sticlă cu grosimea de 80 mm.

3.3. Schimbătorul de căldură

Are o construcție tubulară, fiind alcătuit dintr-o manta de oțel inoxidabil care are sudate la capete plăcile tubulare, prin care trece fasciculul de țevi. Schema schimbătorului de căldură este prezentată în figura 3.10:

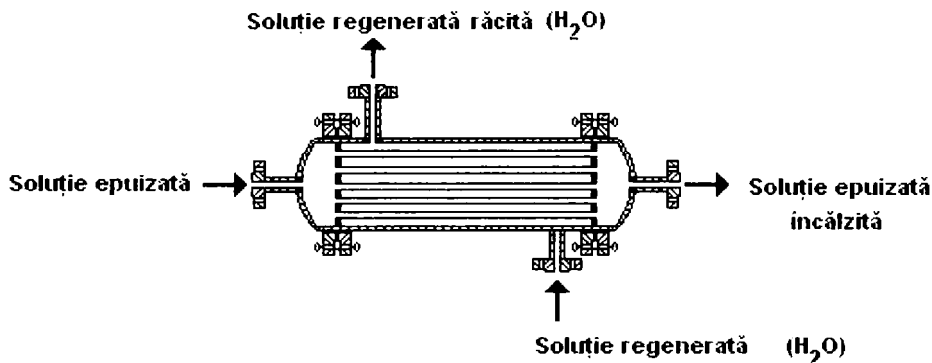


Figura 3.10. Schema schimbătorului de căldură

Forma subțire, lungă a țevilor permite curățarea ușoară, respectiv înlocuirea rapidă. Cele două capace sunt fixate la capete prin flanșe, permițând o ușoară manevrabilitate.

În acest schimbător de căldură are loc răcirea soluției regenerare, respectiv încălzirea soluției epuizate. Acest lucru permite recuperarea unei părți din energia vehiculată cu acestea.

Schimbătorul de căldură are 52 de țevi cu o lungime de 520 mm fiecare. Țevile au dimensiunea de 16 x 2 mm. La acest tip de schimbător de căldură, geometria de dispunere a țevilor poate fi hexagonală sau circulară. Schimbătorul de căldură utilizat are țevile dispuse după o geometrie hexagonală.

Dimensiunile schimbătorului de căldură sunt prezentate în tabelul 3.5:

Tabel 3.5. Dimensiunile schimbătorului de căldură

Dimensiune țevi [mm]:	16 x 2
Număr țevi :	52
Lungime țevi [mm] :	520
Mod de dispunere :	hexagon
Manta [mm]:	219 x 4
Lungime manta [mm] :	460
Racorduri [mm]:	25 x 25

După chemosorbție, absorbantul epuizat se încălzește în schimbătorul de căldură cu soluția absorbantă regenerată, caldă care vine de la coloana de desorbție. Absorbantul epuizat circulă prin spațiul intratubular, cel regenerat prin cel intertubular, astfel în schimbător se asigură o recuperare de căldură.

3.4. Automatizarea instalației pilot

Automatizarea reprezintă o treaptă ridicată de conducere, care asigură performanțe adecvate pentru procesul condus. Automatizarea unui proces tehnologic constă în dotarea instalației cu anumite echipamente tehnice speciale în vederea efectuării automate a operației de conducere în condiții prestabilite [105].

3.4.1. Măsurarea și reglarea nivelului

Pentru a evita instabilitățile cauzate de faza gazoasă s-a prevăzut un sistem de reglare a nivelului care păstrează un nivel minim de lichid în partea inferioară a coloanei de absorbție.

Acesta este alcătuit dintr-un traductor de presiune diferențială (TPD), calculatorul de proces, convertorul electropneumatic (CEP) și elementul de execuție (EE1), plasat pe conducta de evacuare din absorber (figura 3.4). Măsurarea nivelului se realizează de către traductorul de presiune diferențială care transmite un semnal electric la CAN – CH3, iar comanda numerică, după conversia în semnal pneumatic cu ajutorul CEP, acționează ventilul de reglare de pe conducta de evacuare a lichidului din absorber. Cu ajutorul programului elaborat în MATLAB este afișată continuu atât valoarea nivelului în timpul funcționării instalației cât și gradul de deschidere al ventilului.

3.4.2. Măsurarea și reglarea presiunii

Măsurarea presiunii în cele două coloane ale instalației se face cu ajutorul manometrelor cu tub Bourdon amplasate la partea superioară și inferioară, astfel putându-se determina și căderea de presiune.

Pentru a menține o presiune constantă în timpul procesului de absorbție, coloana este prevăzută cu un sistem de reglare automată discontinuă a presiunii (figura 3.4) alcătuit dintr-un manometru cu contact (PT) și un electroventil (EE2). La creșterea presiunii în coloană, manometrul cu contact comandă, prin închiderea circuitului, deschiderea electroventilului.

Acest sistem de reglare automată discontinuă asigură o abatere staționară acceptabilă, o bună stabilitate, deci o precizie de reglare satisfăcătoare.

3.4.3. Măsurarea și reglarea debitelor

În vederea măsurării continue a debitelor celor două faze, coloana de absorbție a fost prevăzută cu trei rotametre, rotametru R_1 pentru măsurarea debitului de intrare a fazei lichide și rotametrele R_2 și R_3 la intrarea în coloană a fazei gazoase.

Și în cazul desorbției, debitele de lichid la intrare și cel de gaz generat la ieșire sunt măsurate cu ajutorul rotametrelor. Pe instalație s-au amplasat rotametre și pentru măsurarea debitelor apei de răcire la schimbătoarele de căldură utilizate.

Pentru ca debitele să fie păstrate constante în timpul experimentelor, este necesar ca valoarea acestora să fie reglată periodic. Reglarea se face manual prin intermediul unor robinete cu ventil care pot fi înglobate constructiv în carcasa rotametrelui. Această reglare este necesară destul de rar, motiv pentru care nu s-au introdus sisteme de reglare automată a acestora, având în vedere și prețul relativ ridicat al echipamentelor de acest tip.

Operația de etalonare a rotametrelor este obligatorie datorită condițiilor de exploatare, diferite de cele în care s-a făcut etalonarea lor inițială (temperatura, presiunea, densitatea fluidului).

3.4.4. Măsurarea temperaturii

Pentru măsurarea temperaturii se pot utiliza termorezistențe industriale, termocuple, termistori sau traductoare bazate pe dilatarea gazelor ca elemente sensibile. Alegerea este dictată de domeniul de variație al temperaturii, de precizia necesară, de dimensiunile geometrice, etc.

În cazul coloanei de absorbție (figura 3.4), temperatura s-a măsurat la bază utilizându-se o termorezistență de tip Pt-100. Sistemul de măsurare a temperaturii este alcătuit din termorezistență în calitate de element sensibil (ES) și adaptorul rezistență – curent (traductorul de bază TB) de tip ELT 162A. Semnalul electric furnizat de acesta constituie mărime de intrare pentru CAN – CH2 iar pe baza curbei de etalonare și a programului elaborat în MATLAB, se afișează direct valoarea reală a temperaturii.

În cazul coloanei de desorbție (figura 3.7), pentru măsurarea temperaturii sunt prevăzute sondele 1-6 în diferite puncte ale instalației, legate la o placa de achiziție analog-numerică (ACjr):

- Sonda T1 - Temperatura de intrare a agentului termic;
- Sonda T2 - Temperatura de ieșire a agentului termic;
- Sonda T3 - Temperatura lichidului în baza coloanei;
- Sonda T4 - Temperatura deasupra lichidului din baza coloanei;
- Sonda T5 - Temperatura la intrarea soluției în coloaană;
- Sonda T6 - Temperatura la vârful coloanei;

3.4.5. Măsurarea concentrației fazei gazoase

Pentru măsurarea concentrației fazei gazoase se utilizează un analizor de CO₂ model ZFP-5 (figura 3.11), produs de firma California Analytical Instruments, Inc., un aparat performant conform standardului OSHA Standard 29 CFR 1910.

Măsurarea concentrației de CO₂ se face prin absorbție în IR, (NDIR - Non Dispersive Infrared Ray). Schema este prezentată în figura 3.12 [171].

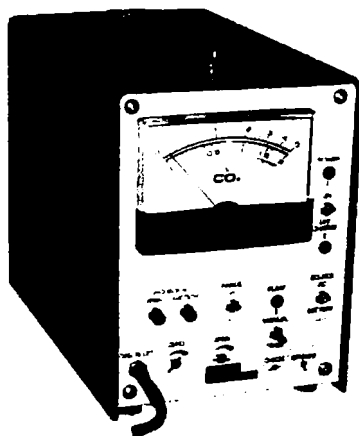


Figura 3.11. Analizor de CO₂ model FUJI ZFP-5

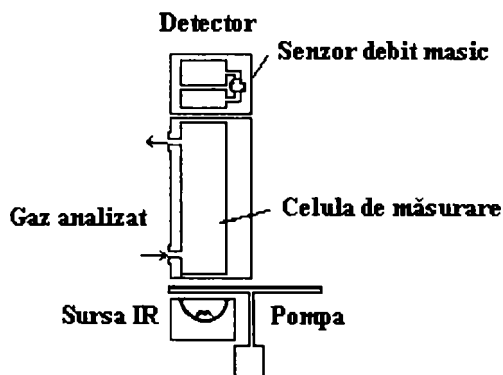


Figura 3.12. Sistem de analiză IR

Analizorul este prevăzut cu o pompă care aspiră proba de gaz și o dirijează printr-un filtru-membrană, spre celula de analiză. Aspirarea se poate face fie continuu, fie doar pentru o perioadă de 20 de secunde la intervale egale de timp. Debitul aspirat trebuie să fie cât mai mic, cca. 1 l/min.

Schema bloc a acestui analizor este prezentată în figura 3.13 [171]:

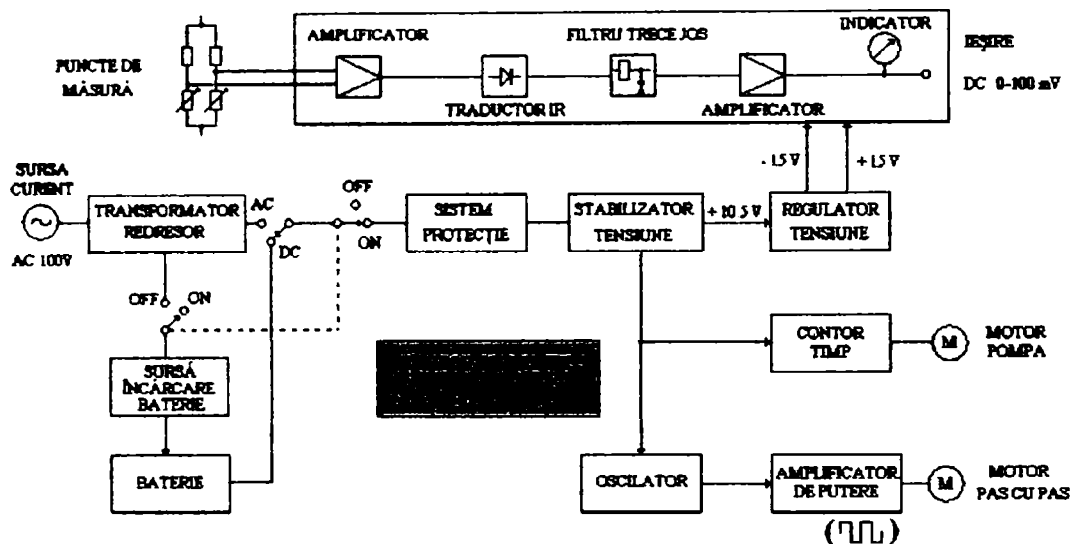


Figura 3.13. Schema bloc a analizorului de CO₂

În interiorul celulei de analiză se dă un semnal în domeniul IR, care este atenuat de dioxidul de carbon prezent în probă. Semnalul este apoi trecut într-o cameră ce conține un detector de microdebite exact și stabil, care are capacitatea de a măsura concentrația de CO₂ bazându-se pe absorbția în IR. Construcția detectorului asigură o sensibilitate mică la vibrații și o mare siguranță pe termen lung. În interval de 10 secunde analizorul indică valoarea exactă a conținutului de CO₂ din proba analizată.

Analizorul poate da un semnal de ieșire proporțional cu concentrația de CO₂ detectată, sub forma unei tensiuni în domeniul 0-100 mV în vederea stocării informației pe calculator prin intermediul legăturii directe cu placa de achiziție.

Cu ajutorul robinetelor VR₄, VR₅, VR₆ (figura 3.4) se pot obține probe de gaz pentru analiză în trei puncte: la bază, la mijoc și la vârful coloanei de absorbție. Rezultatul analizei compoziției este transmis sub forma unui semnal electric la intrarea CAN - CH1. Pe baza operației de calibrare, calculatorul va afișa și stoca valoarea reală a concentrației de CO₂.

Cu acest tip de analizor se poate măsura și concentrația dioxidului de carbon din atmosferă. Analizorul permite alegerea scalei, măsurarea făcându-se în domeniul [0-2000] ppm sau [0-5000] ppm. Sensibilitatea de măsurare este de ±5% pe domeniul [0-2000] ppm și ±10% pe domeniul [0-5000] ppm. Condițiile de funcționare indicate sunt în intervalul 0 - 40 °C și o umiditate de maxim 90%. Părțile componente ce intră în contact cu proba analizată sunt produse din oțel inoxidabil SUS304, CaF₂ sau aluminiu anticoroziv. Analizorul este alimentat de la o sursă de curent de alternativ de 115 V ± 10%, cca. 15VA. Aparatul are posibilitatea funcționării pe baza bateriei interne cu care este prevăzut, fiind capabil de operare continuă timp de 8 ore, doar pe baza acesteia [171].

3.4.6. Determinarea compoziției fazei lichide

Aparatele din gama TitrLab 840/845 produse de Radiometer Analytical (figura 3.14) sunt titratoare automate capabile să comunice cu calculatorul pentru salvarea datelor, asigurând prin metodele predefinite de care dispun (alături de posibilitatea creării unor noi), folosirea reactivului potrivit cu datele lui complete și corecte de fiecare dată. Schimbarea standului detașabil se face rapid și sigur datorită recunoașterii instantanee a datelor.

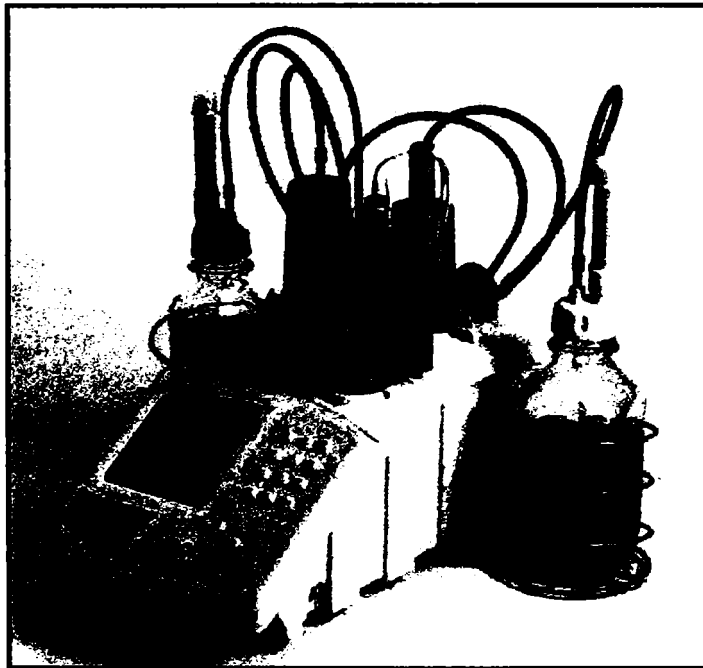


Figura 3.14. TitrLab 845

Condițiile de operare ale acestor aparate sunt: temperatura: 5 – 40 °C și umiditatea relativă: 20 – 80 %.

Domeniu de măsură	Rezoluție
-9 .. 23 pH	0.001 pH
-2000 .. +2000 mV	0.1 mV
-10°C .. +100°C	0.1°C

Programarea flexibilă și biureta cu înaltă rezoluție asigură analize rapide cu o acuratețe ridicată. Afișarea clară a curbei de titrare în timp real, precum și a parametrilor principali face ca titrarea să poată fi urmărită cu ușurință.

Raportul final al analizei efectuate este clar și complet, punând la dispoziția utilizatorului un set amplu de date și rezultate obținute, inclusiv sub o formă grafică sugestivă.

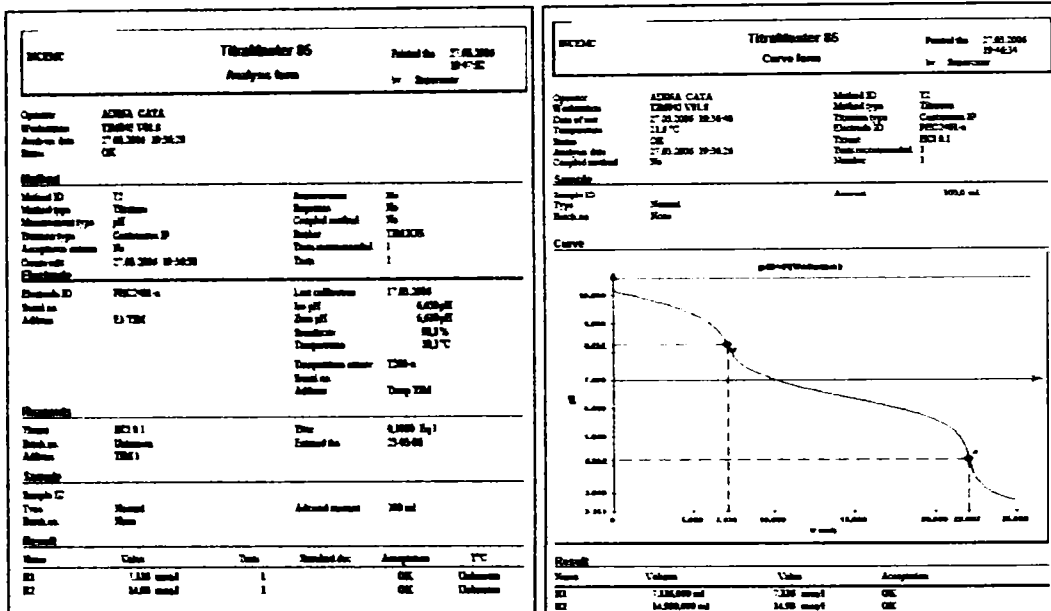


Figura 3.15. Raportul final al analizei fazei lichide

3.4.7. Sisteme analog-numeric

Obținerea unor performanțe superioare în conducerea proceselor multivariabile impune utilizarea unui număr corespunzător de sisteme de reglare, interconectarea acestora și utilizarea unor algoritmi de conducere superiori celor clasici. Complexitatea acestor sisteme duce la apariția unui număr mare de date care trebuie interpretate în vederea luării anumitor decizii de conducere optimă, precum și memorate pentru a putea fi analizate ulterior. Implementarea algoritmilor de reglare superiori elaborați pe baza modelelor matematice sau pe experiența anterioară dobândită precum și interdependența dintre sistemele de reglare utilizate în cadrul aceluiași proces nu a putut fi realizată cu sisteme analogice [110].

Creșterea performanțelor sistemelor numerice a făcut posibilă mărirea vitezei de lucru și a capacităților de memorare ale acestora astfel încât acestea să opereze în timp real. Față de sistemele analogice, sistemele numerice nu sunt sisteme continue. Implementarea acestor sisteme în cadrul sistemelor analogice a fost posibilă prin realizarea circuitelor de conversie a mărimilor analogice în mărimi numerice (convertor analog-numeric – CAN) și a mărimilor numerice în mărimi analogice (convertor numeric-analogic – CNA). Realizarea unui sistem de reglare automată (SRA) cu ajutorul tehnicii numerice impune utilizarea unui regulator numeric sau a unui calculator în locul regulatorului analogic, prevăzut cu o interfață de intrare (care realizează conversia analog-numerică) și o interfață de ieșire (care realizează conversia numeric-analogică). Un sistem simplu de reglare automată, alcătuit din traductor (T), regulator numeric și elementul de execuție (E), este prezentat în figura 3.16 [110]:

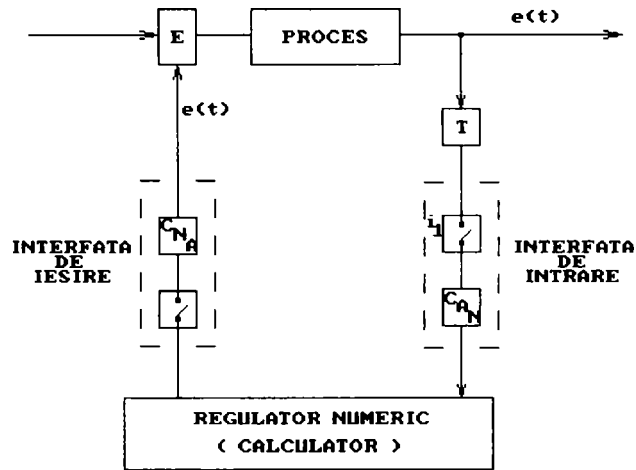


Figura 3.16. Schema bloc a unui SRA numeric

Microprocesoarele și microcalculatoarele au facilitat dezvoltarea circuitelor de conversie prin utilizarea lor în calitate de sistem logic programat (ca o parte componentă a circuitului de conversie) sau prin utilizarea circuitelor de conversie ca dispozitive periferice ale unui sistem de calcul complet. Aceste soluții au permis obținerea unor sisteme de achiziție și distribuție a datelor ieftine, complexe și ușor de realizat [137].

Interfațarea sistemelor numerice de măsurare cu microcalculatorul asigură o legare simplă și directă a sursei de date analogice cu un sistem numeric capabil să stocheze, să prelucreze sau să transfere aceste date. Sistemele realizate sub formă de monoplacă implementabilă într-un calculator poartă denumirea de interfețe de proces. Avantajul acestor sisteme constă în ușurința cu care pot fi implementate în sistemele de măsurare industriale sau în laboratoarele de cercetare. Schema bloc a unui astfel de sistem este redată în figura 3.17 [137]:

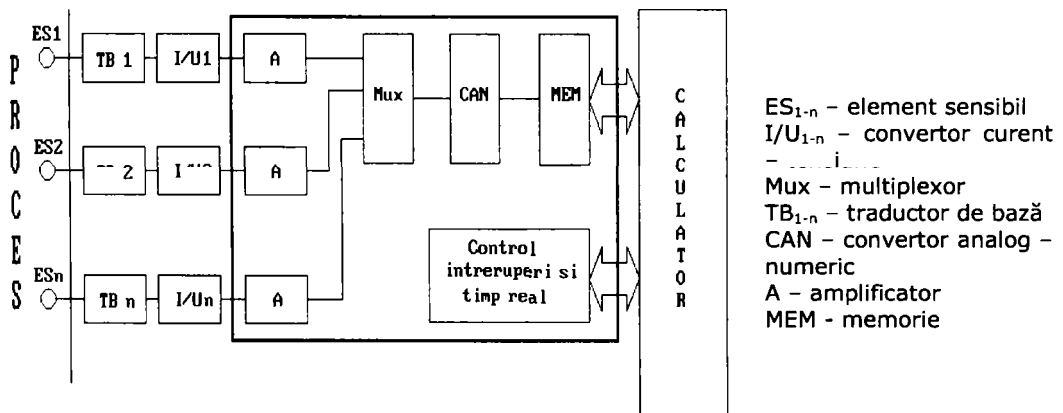


Figura 3.17. Schema bloc a unui sistem de achiziție

Sistemele de achiziție de date sunt prevăzute la intrare cu 'n' amplificatoare care asigură impedanță ridicată de intrare, câștig programabil și impedanță mică de ieșire.

Prezența multiplexorului de intrare face posibilă utilizarea unui singur convertor analog-numeric, fapt care micșorează prețul de fabricație, asigură aceeași eroare de măsurare pentru toate canalele dar în același timp reduce substanțial (în funcție de numărul canalelor multiplexate) frecvența maximă de lucru. În general, nu sunt prevăzute circuite de memorare a rezultatului conversiei la ieșirea CAN care nu poate păstra datele decât în perioada de la terminarea conversiei și până la declanșarea unui nou ciclu de conversie. Aceasta impune o programare corespunzătoare a calculatorului, care trebuie să aștepte preluarea datelor după ce semnalul de începere a procesului de conversie a fost emis [137].

Folosind programe mai complexe calculatorul poate rula programul principal și în perioada procesului de conversie, achiziția propriu-zisă a datelor numerice făcându-se după terminarea conversiei (utilizându-se o logică de priorități adecvată). Pentru a putea stabili logica de priorități este prevăzut sistemul de control întreruperi și timp real. De modul în care se utilizează toate resursele soft și hard depind performanțele întregului sistem. În funcție de necesitățile tehnologice se alege interfața dorită. Ofertele firmelor de profil acoperă o gamă foarte largă în ceea ce privește metoda de conversie utilizată, numărul canalelor de intrare (uzual 4, 8, 16), amplitudinea semnalului de intrare (variind în general în limitele domeniului (-10 , +10) V.), câștigul în tensiune controlat inițial sau programabil, viteza de acces, etc. [137].

Ca o extensie a interfețelor de proces au apărut diverse sisteme monoplacă care preiau funcțiile traductoarelor de bază mai ales pentru elementele sensibile a căror mărime de ieșire este o mărime electrică (termocupluri, termorezistențe, etc.).

Nu numai sistemele hard au cunoscut o dezvoltare vertiginoasă, dar și pachetele de programe specifice achiziției, dar mai ales stocării și prelucrării datelor. Grafica implementată face posibilă afișarea utilă și reală a tuturor parametrilor achiziționați și analizați [137].

În cadrul acestei lucrări s-au utilizat programe soft proprii, elaborate adecvat în diverse limbaje: Basic, C++ și Matlab, în funcție de parametrii specifici: numărul canalelor de intrare, modul de analiză și prezentare grafică, modul de stocare a informației.

Pentru efectuarea determinărilor experimentale s-a utilizat interfața DAS 1601 în vederea realizării sistemelor de măsurare și reglare din cadrul coloanei de absorbție, iar pentru caracterizarea termică a coloanei de desorbție s-a utilizat sistemul de măsurare alcătuit din sistemul de intrare T21 și interfața ACjr.

➤ Interfața DAS 1601

Interfața DAS 1601 este produsă de firma Keithley Instruments din S.U.A. și face parte dintr-o generație relativ nouă (1996-2001). Interfețele produse în această serie (DAS 1401, 1402, 1601, 1602) se caracterizează prin performanțe analogice ridicate [170]:

- 16 intrări analogice sau 8 intrări diferențiale;
- selecție semnal unipolar-bipolar;
- selecție amplificare programabilă pentru semnalele analogice (10,100, 500);
- conversie analog-numerică (aproximații succesive) pe 12 biți;
- magistrală de 12 biți externă de comunicație cu alte calculatoare;
- 2 convertoare numeric-analogice de 12 biți;
- programator timp real.

Schema bloc a interfeței DAS 1601 este prezentată în figura 3.18:

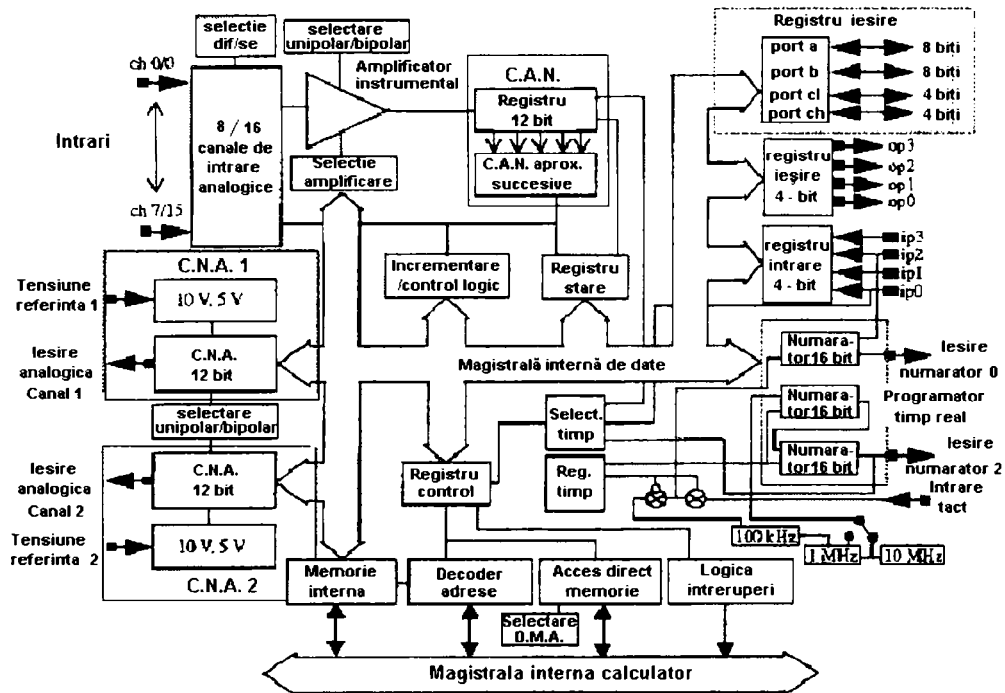


Figura 3.18. Schema bloc a interfeței DAS 1601

Conform schemei bloc, interfața este compusă din:

- 16 amplificatoare de intrare de impedanță ridicată;
- un multiplexor cu 16 intrări;
- circuitul de conversie analog-numerică;
- două circuite de conversie numeric-analogică;
- circuite de selecție a variantelor de lucru (jumperi);
- magistrala de comunicație cu calculatorul;
- magistrala de comunicație numerică cu alte calculatoare;
- circuitul de programare a timpului real de achiziție.

Pentru a crea posibilitatea conversiei mai multor mărimi de intrare se utilizează un multiplexor de 16 canale. Numărul de canale utilizate este stabilit prin program. Cele 16 canale unipolare pot fi combinate câte două (0-8, 1-9, 2-10, 3-11, 4-12, 5-13, 6-14, 7-15) rezultând 8 canale diferențiale de intrare prin schimbarea unui comutator.

Utilizarea semnalelor diferențiale de intrare este recomandată când semnalul măsurat este diferențial (nu are masă - masa este flotantă) sau când măsoară semnale de nivel scăzut (100 mV sau mai mici) supuse unor perturbații de nivel ridicat.

Amplificatorul de intrare utilizat are următoarele roluri:

- stabilirea legăturii adecvate a circuitelor de intrare cu circuitul de conversie;
- amplificarea fiecărui canal în funcție de necesități (prin program);
- stabilirea polarității semnalului de intrare: unipolar sau bipolar prin intermediul comutatorului S4 (BIP - UNI). În regim unipolar se dublează rezoluția convertorului.

Metoda de conversie utilizată este cea a aproximațiilor succesive. Sistemul realizat are la bază un convertor analog-digital de 12 biți și un registru de aproximații succesive. Sfârșitul conversiei este sesizat de un registru de stare [170].

Convertorul cu aproximații succesive are factorul de 'merit' (produsul viteze-acuratețe) dintre cele mai ridicate. Schema bloc a unui astfel de circuit de conversie este prezentată în figura 3.19 [137]:

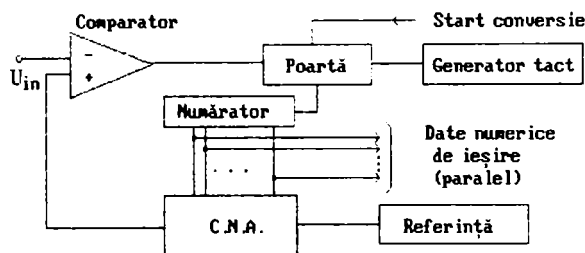


Figura 3.19. CAN cu aproximații succesive

Circuitul este un sistem cu CNA cu reacție care funcționează în buclă închisă. Viteza maximă de lucru este de 100.000 conversii/secundă, ceea ce face posibilă o alegere a modurilor distincte de conversie și anume:

- *periodic*: la începutul fiecărei perioade reale (de eșantionare) are loc conversia unui semnal de intrare după care se trece la următorul, etc. Perioada de eșantionare este constantă (stare implicită de lucru);

- *continuu*: la începutul fiecărei perioade reale (de eșantionare) are loc conversia tuturor semnalelor de intrare în ordinea stabilită de program. Trecerea de la un semnal la celălalt se realizează după terminarea conversiei sincron cu tactul, deci perioada de conversie este variabilă.

Acest timp este determinat real de posibilitățile de funcționare ale calculatorului în care se implementează placa și nu în ultimul rând de programul soft utilizat.

Stabilirea perioadei de achiziție poate fi realizată:

- prin program;
- prin utilizarea unui circuit de timp programabil (figura 3.20).

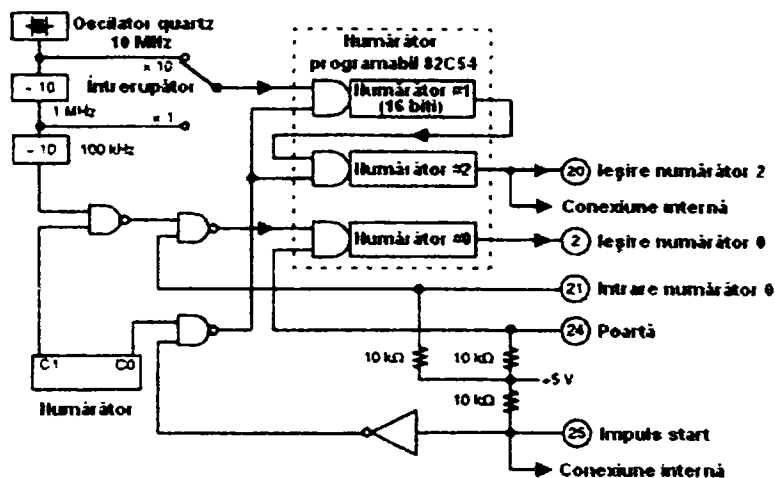


Figura 3.20. Circuit de timp programabil

Acesta conține un oscilator de precizie ridicată realizat cu ajutorul unui cristal de quartz, un numărător programabil 82C54 și circuitele aferente necesare stabilirii comunicației cu magistrala interfeței [170].

➤ Interfața ACjr

Interfața ACjr este utilizată împreună cu sistemul de intrare T21 pentru achiziția temperaturilor în diverse puncte ale coloanei de desorbție. Schema bloc a interfeței ACjr este prezentată în figura 3.21.

Conform schemei bloc, acest sistem este alcătuit din:

- 8 amplificatoare diferențiale de intrare;
- un multiplexor;
- un amplificator cu câștig programabil;
- convertorul tensiune-frecvență;
- un circuit de timp real (numărător programabil);
- magistrala de comunicație numerică cu calculatorul.

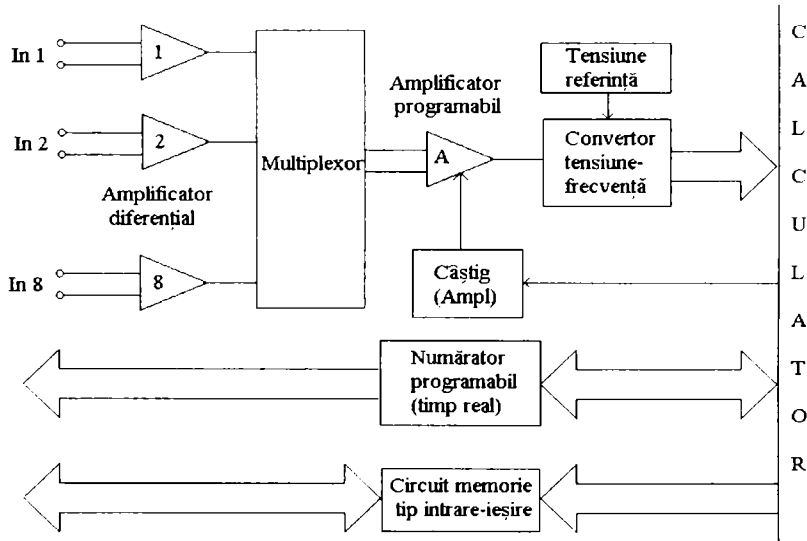


Figura 3.21. Schema bloc a interfeței ACjr

Amplificarea dorită pentru fiecare canal în parte se obține prin modificarea rețelei rezistive din bucla de reacție. Schema bloc este prezentată în figura 3.22:

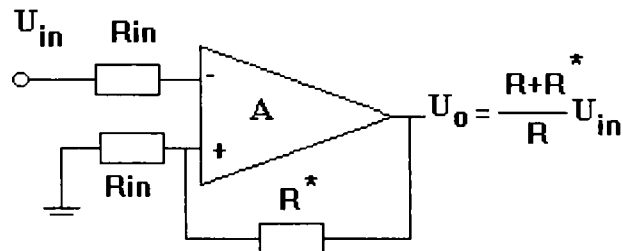


Figura 3.22. Schema bloc a amplificatorului de intrare

Modificarea amplificării se face prin schimbarea rezistenței R^* , placa prezentând cose de lipire a acestei rezistențe de reacție pentru fiecare canal în parte.

Tipul de integrat utilizat este AD 712 care are două amplificatoare în aceeași capsulă și următorii parametri (importanți): curentul de intrare 50 pA, deriva termică $10 \mu\text{V} / ^\circ\text{C}$, frecvența de tăiere 10 MHz, câștig în buclă deschisă 400, puterea medie consumată 500 mW.

Circuitele de conversie analog-numerice cu transformare tensiune-frecvență convertesc mărimea de intrare într-un tren de impulsuri sau o undă dreptunghiulară având frecvența riguros proporțională cu nivelul mărimii de intrare.

Transformarea mărimii de intrare se realizează prin integrarea acesteia având ca efect un tren de impulsuri de frecvență variabilă. Acestea sunt numărate într-un interval de timp fix. Schema bloc a unui astfel de convertor este prezentată în figura 3.23 [137].

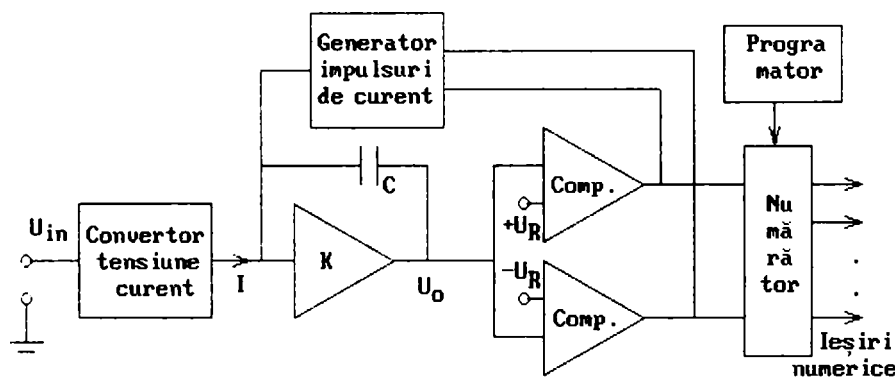


Figura 3.23. Circuit de conversie tensiune - frecvență

Tensiunea de intrare este transformată prin integrare într-un semnal rampă având polaritatea opusă mărimii de intrare. Când amplitudinea semnalului rampă atinge valoarea fixă prestabilită U_R ($-U_R$) comparatorul comandă generatorul de impulsuri de curent. Acesta generează un impuls care are amplitudinea și durata stabilită în așa fel încât sarcina lui să fie egală și de semn opus celei de pe condensatorul C, asigurându-se evacuarea completă a sarcinii efective stocate de integrator [137].

Limitarea frecvenței maxime generată de convertorul tensiune-frecvență introduce o limitare a rezoluției. Rezoluția poate fi însă schimbată prin modificarea intervalului de timp de numărare, eliminând astfel principalul dezavantaj al acestui tip de conversie: viteza relativ redusă.

Un alt dezavantaj îl constituie măsurarea tensiunilor având nivelul apropiat de zero, când frecvența generată trebuie să fie apropiată de zero, iar existența unui curent de offset al integratorului îngreunează acest deziderat.

Deoarece valoarea rezultatului conversiei (mărimea de ieșire) este obținută prin numărare pe o perioadă de timp semnificativă, cea mai mare parte a zgomotelor sunt eliminate prin mediere. Dacă se alege perioada de numărare multiplu al perioadei sursei principale de zgomot, eliminarea perturbațiilor acestora este aproape completă.

Un avantaj al acestei metode este oferit în cazul măsurătorilor continue, când utilizarea ca mărime de ieșire a succesiunii continue de impulsuri oferă

avantaje deosebite în cazul transmiterii la distanță a informației (prin utilizarea a numai două fire fără nici o sincronizare suplimentară) sau în cazul în care este necesară o separare galvanică între convertor și restul sistemului de prelucrare (prin utilizarea unui singur cuplor optic), necesitate impusă de unele aplicații industriale [137].

➤ Sistemul de intrare T21

Schema bloc a acestui sistem este prezentată în figura 3.24:

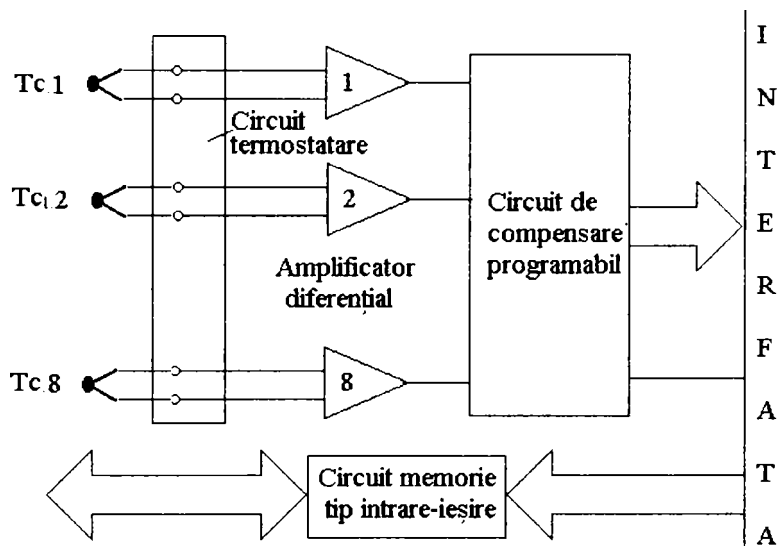


Figura 3.24. Schema bloc a sistemului T21 de conectare a termocuplelor

Această soluție rezolvă toate problemele utilizării termocuplelor la măsurarea temperaturii prin implementarea:

- unui circuit integrat specializat (LM 335) care are rolul de a menține constantă temperatura capetelor reci pentru toate termocuplele;
- utilizarea aceluiași tip de amplificare pentru tensiunea termocuplelor;
- liniarizarea caracteristicii prin program (soft);
- furnizarea la ieșirea amplificatoarelor a unui semnal de amplitudine corespunzătoare pentru conectarea directă la interfața ACjr.

Sistemul mai permite și conectarea a 8 linii de intrare respectiv ieșire care permit conectarea altor sisteme la calculator, cum ar fi modulele optice care asigură o separare galvanică (izolare) necesară în practica industrială [137].

Pentru caracterizarea transferului de căldură s-a măsurat temperatura în diverse puncte ale coloanei de desorbție cu ajutorul a șase termocuple legate prin intermediul sistemului de intrare T21 la interfața ACjr. Pentru utilizarea corectă a sistemelor de măsurare, s-a realizat operația de etalonare precum și liniarizarea caracteristicilor statice ale termocuplelor, afișând direct valoarea temperaturii în grade Celsius.

Etalonarea sistemului de măsurare s-a realizat prin introducerea celor șase termocuple T1-T6 în apă pe intervalul 0-100°C . Graficul de etalonare este prezentat în figura 3.25.

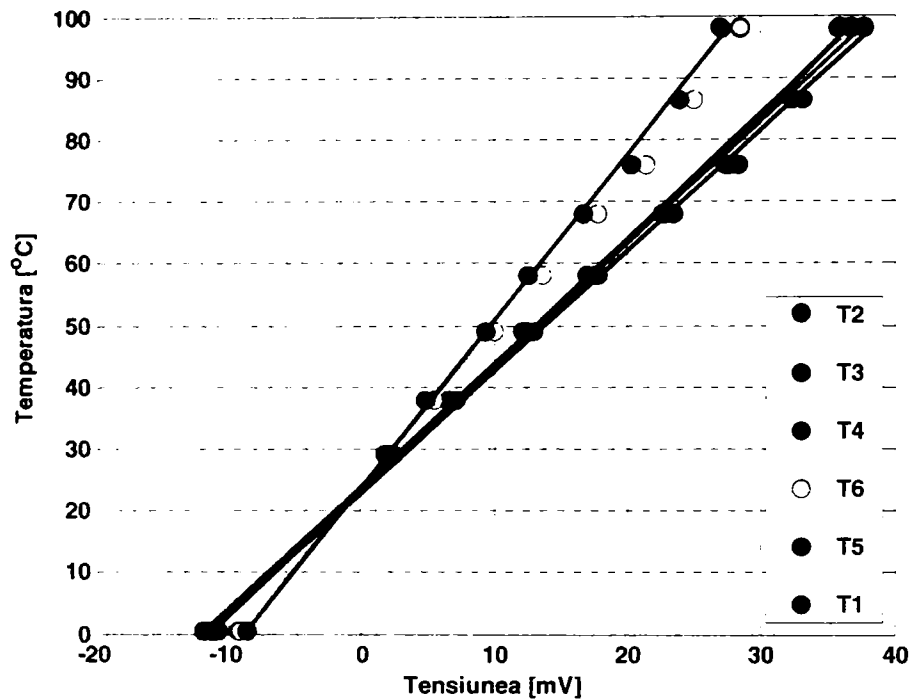


Figura 3.25. Etalonarea termocuplelor

Pentru sistemul de conversie mărimea de intrare este o tensiune, calculul de regresie liniară se efectuează pentru dependențe de forma $T [^{\circ}\text{C}] = f(U_T[\text{mV}])$. Relațiile de dependență temperatură-tensiune caracteristice celor șase termocuple utilizate sunt următoarele:

$$T_1 = 2.6866 \cdot U_{T1} + 23.77 \quad (3.1)$$

$$T_4 = 1.9545 \cdot U_{T4} + 22.92 \quad (3.4)$$

$$T_2 = 1.9705 \cdot U_{T2} + 23.88 \quad (3.2)$$

$$T_5 = 1.9705 \cdot U_{T5} + 23.70 \quad (3.5)$$

$$T_3 = 2.0329 \cdot U_{T3} + 23.22 \quad (3.3)$$

$$T_6 = 2.5458 \cdot U_{T6} + 23.77 \quad (3.6)$$

Aceste relații de dependență s-au introdus în softul interfeței ACjr pentru a putea permite vizualizarea continuă și achiziția valorilor de temperatură în diverse puncte de pe coloana de desorbție.

Deoarece procesul studiat este un proces lent, rezoluția aleasă pentru convertorul analog-numeric a fost cea maxim admisibilă (12 biți), iar pentru obținerea mai multor date, perioada dintre determinări s-a stabilit la 8 secunde.

Sistemului analog-numeric utilizat permite măsurarea simultană a temperaturii în mai multe puncte de pe coloana de desorbție, vizualizarea continuă a valorilor de temperatură și stocarea acestora în vederea prelucrării ulterioare. Acest sistem este foarte util în timpul determinărilor experimentale deoarece se poate stabili cu exactitate momentul în care instalația este în regim staționar din punct de vedere termic sau când apar regimuri tranzitorii sub influența unor mărimi de perturbație.

Capitolul 4.

DETERMINĂRI EXPERIMENTALE

4.1. Absorbția CO₂ în soluții de carbonat de potasiu activate cu MDEA

În cadrul unui studiu anterior [140] pe instalația pilot de absorbție-desorbție s-au evaluat efectele a patru promotori de reacție: 2-(2-aminoetoxi)-etanol (AMET), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA) și trietilamina (TREA).

În această lucrare s-au continuat studiile privind evaluarea efectului promotorilor prin utilizarea metildietanolaminei (MDEA) ca și activator al reacției chimice în cazul absorbției dioxidului de carbon în soluții calde de carbonat de potasiu, determinările experimentale fiind realizate în condiții similare cu cele din studiul anterior [140]. Rezultatele obținute în cazul MDEA s-au comparat cu cele anterioare obținute în cazul celor patru promotori menționați.

4.1.1. Tehnica experimentală

Determinările experimentale efectuate pe instalația pilot de absorbție-desorbție s-au realizat în condiții de operare (presiuni parțiale, temperaturi, grade de carbonatare) apropiate de cele ale zonei superioare a absorberului industrial. Experimentele s-au făcut în regim staționar, păstrându-se pe cât posibil, în cadrul aceluiași experiment, parametri principali (debitul fazei lichide, debitul fazei gazoase, presiunea și nivelul în baza coloanei) la o valoare constantă.

Modalitatea de experimentare a constat în recircularea în sistem închis, absorbție-desorbție, a unei anumite cantități de soluție. Soluția de carbonat de potasiu este introdusă la vârful coloanei de absorbție cu ajutorul pompei P și circulă în contracurent cu faza gazoasă care este introdusă la baza coloanei de absorbție. După contactarea celor două faze, gazul este eliminat pe la vârful coloanei, iar soluția absorbantă trece în coloana de desorbție. Circulația soluției se realizează datorită presiunii existente în coloana de absorbție. Intrarea soluției epuizate în coloana de desorbție se face la vârful acesteia. În coloana de desorbție, dioxidul de carbon și vaporii formați trec în condensatorul de la vârful desorberului unde se separă dioxidul de carbon de vaporii de apă care condensează și se reîntorc în coloană. Soluția regenerată din coloana de desorbție este trecută cu ajutorul pompei prin schimbătorul de căldură, unde se realizează răcirea corespunzătoare a acesteia cu apă de la rețea, din nou în coloana de absorbție.

Determinările experimentale s-au efectuat la diferite valori ale următorilor parametri: temperatura medie, presiunea absolută din coloană și debitul de soluție de carbonat de potasiu. Debitul componentelor din amestecul gazos utilizat, s-au păstrat la aceeași valoare în timpul tuturor experimentelor.

Pe parcursul determinărilor experimentale a fost măsurată concentrația CO₂ în faza gazoasă cu ajutorul analizorului de CO₂ conectat succesiv la baza, mijlocul și vârful coloanei de absorbție. Analiza fazei lichide s-a făcut la intrarea, respectiv

ieșirea soluției din absorber prin titrare cu HCl 0.1 N, determinându-se concentrațiile de $[CO_3^{2-}]$ și $[HCO_3^-]$ din faza lichidă.

Principalii parametri au fost determinați atât direct la aparatele de măsură cât și pe baza datelor achiziționate numeric. Instrumentele de măsură fiind conectate direct la interfața I/O KEITHLEY MEGABYTE INC. model DAS-1601, valorile achiziționate la un interval de 0,5 secunde au fost salvate în fișierele de tip '.mat' (fișiere de date) în vederea prelucrării ulterioare cu ajutorul limbajului MATLAB [52]. Programele utilizate sunt realizate ierarhizat, apelând la structuri de tip funcții pentru calculul diferiților parametri și coeficienți. Acestea se folosesc atât la achiziția datelor și prelucrarea acestora cât și la simularea numerică a procesului studiat. Programele MATLAB, permit chiar în timpul desfășurării determinărilor experimentale afișarea valorilor și prezentarea sub formă grafică a variației parametrilor achiziționați (compoziția fazei gazoase, nivelul și temperatura), facilitându-se observarea instalării și menținerii regimului staționar în instalația pilot.

Strategia de cercetare

În desfășurarea determinărilor experimentale în ceea ce privește absorbția dioxidului de carbon în soluții de $K_2CO_3/KHCO_3$ activate cu promotor și a prelucrării datelor obținute au fost parcurse următoarele etape:

1. măsurarea concentrației fazei gazoase în trei puncte de-a lungul înălțimii absorberului: baza, mijlocul și vârful coloanei;
2. analiza fazei lichide prin titrare cu HCl în vederea determinării gradului de carbonatare a soluției absorbante;
3. validarea datelor achiziționate pe parcursul experimentelor (eroarea bilanțului de materiale pentru CO_2 - faza gazoasă versus faza lichidă - max. $\pm 5\%$);
4. reprezentarea grafică a profilului compoziției fazelor (raportul molar a fazei gazoase și gradul de carbonatare a fazei lichide) în absorber pe baza modelului matematic și hidrodinamic al procesului, implementat în MATLAB și a rezultatelor obținute;
5. compararea rezultatelor obținute prin simulare în ceea ce privește variația raportului molar a fazei gazoase de-a lungul înălțimii coloanei cu analiza compoziției fazei în cele trei puncte: vârful, mijlocul și baza absorberului;
6. compararea rezultatelor obținute prin simulare în ceea ce privește gradul de carbonatare a fazei lichide cu rezultatele obținute experimental pe baza analizelor inițială și finală ale soluției absorbante;
7. corelarea rezultatelor obținute prin simulare cu cele experimentale prin corecții în model asupra coeficientului parțial de transfer de masă în fază lichidă prin utilizarea unui factor de amplificare a reacției chimice de către promotor (E_p);
8. compararea rezultatelor obținute în cazul MDEA cu cele obținute în cazul promotorilor studiați anterior pe instalația pilot.

4.1.2. Caracteristicile fazelor

4.1.2.1. Caracteristicile gazului de alimentare

Gazul de alimentare utilizat în cadrul determinărilor experimentale este compus din două fluxuri gazoase care se unesc înainte de intrarea în coloana de absorbție. Un flux gazos îl constituie aerul cu un debit care este menținut, în timpul determinărilor, la o valoare constantă de 700 l/h, iar celălalt flux este un amestec de dioxid de carbon și azot (gazul inert) cu un debit menținut constant la 300 l/h.

Denumirea comercială a acestui amestec de CO₂ și N₂ este BIOGON C10, produs de S.C. Linde Gaz România S.R.L., și are un conținut de dioxid de carbon de 10%.

✚ Azotul (N₂)

Azotul este un gaz incolor cu o stabilitate moleculară mare. În scop industrial este obținut din aerul atmosferic, azotul fiind parte componentă importantă (cca. 78%). În tabelul 4.1 se prezintă câteva proprietăți fizice ale sale [95]:

Tabel 4.1. Proprietăți fizice ale azotului

Proprietate	Valoare
Masa molară	28 [kg / kmol]
Densitatea (0 °C, 1 atm)	1.2505 [kg / m ³]
Punctul de topire	-210.0 [°C]
Punctul de fierbere	-195.8 [°C]
Temperatura critică	-147 [°C]
Presiunea critică	33.5 [atm]
Volumul critic	9 · 10 ⁻⁵ [m ³]

N₂ se caracterizează printr-o stabilitate excepțională și, ca o consecință a acesteia, printr-o reactivitate foarte mică. Azotul este foarte puțin solubil în apă, prezentând o inerție chimică foarte mare, necesitând pentru a reacționa, o energie de activare substanțială, deci fie temperaturi ridicate, fie catalizatori specifici foarte activi. Reacționează cu oxigenul, carbonul, borul și siliciul și, în reacție cu Al, Ca, Ba, Mg, Li sau metalele tranzitionale se obțin nitruri [95].

✚ Dioxidul de carbon (CO₂)

Dioxidul de carbon este un gaz incolor și inodor; nu arde și nu întreține arderea. În tabelul 4.2 se prezintă câteva proprietăți fizice ale sale [95].

Dioxidul de carbon este puțin solubil în apă, la presiune solubilitatea lui în apă crește. Disociază termic și reacționează cu metalele alcaline și zincul. Reacționează cu bazele, fiind dizolvat de soluții de carbonat și bicarbonat (Na, K).

Tabel 4.2. Proprietăți fizice ale dioxidului de carbon

Proprietate	Valoare
Masa molară	44 [kg / kmol]
Densitatea (stare gazoasă) (0 °C, 1 atm)	1.9768 [kg / m ³]
Densitatea (stare lichidă) (20 °C)	0.766 [kg / m ³]
Presiunea de vapori	56.5 [mm Hg]
Punct de topire (5 atm)	-56.7 [°C]
Punct de fierbere (1 atm)	-78.5 [°C]
Temperatura critică	31.3 [°C]
Presiunea critică	72.9 [atm]
Volumul critic	9.5 · 10 ⁻⁵ [m ³]

4.1.2.2. Caracteristicile soluției absorbante

Pentru efectuarea determinărilor experimentale, se utilizează o soluție apoasă de carbonat de potasiu și bicarbonat de potasiu, cu o concentrație de

carbonat de potasiu de aproximativ 10%.

Carbonatul de potasiu (K_2CO_3) se prezintă sub forma unui praf alb cristalin și fără miros. Masa moleculară a acestuia este de 138,21 g. Temperatura de topire a carbonatului de potasiu este $891^\circ C$, iar densitatea sa este 2290 kg/m^3 [59].

Carbonatul de potasiu este solubil în diferite substanțe precum apă, alcooli, cetone, esteri, etc. În figura 4.1 sunt prezentate structurile carbonatului și bicarbonatului de potasiu [172].



Figura. 4.1. Structura K_2CO_3 și $KHCO_3$

În tabelul 4.3 sunt prezentate valorile densității soluției apoase de carbonat de potasiu la diferite concentrații și temperaturi [59]:

Tabel 4.3. Densitatea soluției de carbonat de potasiu [kg/m^3]

Temp [$^\circ C$] Conc [%]	15.6	21.1	26.7	32.2	37.8	48.9	98.9
5	1042	1040	1038	1035	1033	1028	998
10	1092	1088	1086	1083	1081	1076	1046
15	1139	1137	1135	1132	1130	1124	1093
20	1190	1188	1185	1182	1179	1173	1143

În tabelul 4.4 sunt prezentate valorile vâscozității soluției apoase de carbonat de potasiu la diferite concentrații la temperatura de $20^\circ C$ [59]:

Tabel 4.4. Vâscozitatea soluției de carbonat de potasiu

Concentrația [%]	Vâscozitatea [cP]
5	3.0
10	3.3
15	3.7
20	4.3
25	4.9
30	5.6

În tabelul 4.5 sunt prezentate valorile pH-ului soluției apoase de carbonat de potasiu la diferite concentrații la temperatura de $22^\circ C$ [59]:

Tabel 4.5. pH-ul soluției de carbonat de potasiu

Concentrația [%]	pH
1	11.49
2	11.58
3	11.63
5	11.68
10	11.75

În tabelul 4.6 sunt prezentate valorile căldurii specifice a soluției apoase de carbonat de potasiu la diferite concentrații [59]:

Tabel 4.6. Căldura specifică a soluției de carbonat de potasiu

Concentrația [%]	Cp [kJ / kg · K]
5	3.934
10	3.725
15	3.516
20	3.348

În tabelul 4.7 sunt prezentate valorile tensiunii superficiale a soluției apoase de carbonat de potasiu la diferite concentrații la temperatura de 20 °C [59]:

Tabel 4.7. Tensiunea superficială a soluției de carbonat de potasiu

Concentrația [%]	Tensiunea superficială [N/m]
0	72.0 · 10 ⁻³
10	75.1 · 10 ⁻³
20	78.6 · 10 ⁻³
30	83.8 · 10 ⁻³

4.1.2.3. Caracteristicile promotorului

În acest studiu promotorul utilizat pentru intensificarea procesului de absorbție al dioxidului de carbon în soluții apoase de carbonat, este metildietanolamina (MDEA), în concentrație mică (aproximativ 1-2 %)

Metildietanolamina are formula chimică C₅H₁₃NO₂ sau CH₃N(C₂H₄OH)₂ (figura 4.2) [172]. Câteva dintre proprietățile fizice ale acesteia sunt prezentate în tabelul 4.8.

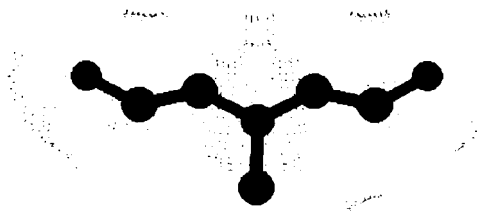


Figura 4.2. Structura MDEA

Tabel 4.8. Proprietățile fizice ale metildietanolaminei

Proprietate	Valoare
Masa molară	119.16 [kg / kmol]
Densitatea	1.038 [kg / m ³]
Indicele de refracție n _D ²⁰	1.4694
Punctul de topire	- 21 [°C]
Punctul de fierbere	243 [°C]
Vâscozitatea	101 [cP]
Presiunea de vapori (25 °C)	0.03 [Pa]

4.1.3. Rezultate experimentale

În cazul absorbției dioxidului de carbon în soluții apoase de carbonat de potasiu, utilizând metildietanolamina ca activator, s-au efectuat șapte seturi de experimente în condiții apropiate de cele ale zonei superioare a absorberului industrial.

Domeniile de variație ale principalilor parametri de operare în cadrul determinărilor experimentale sunt prezentate în tabelul 4.9.

Tabel 4.9. Domeniile de variație ale parametrilor de operare

Parametru	Unitate de măsură	Valoare
Presiunea absolută în coloană P	[bar]	4.1 ... 5
Temperatura medie în coloană T	[K]	322 ... 329
Debitul fazei gazoase (intrare) G	[Nm ³ /h]	1.38 ... 1.54
Debitul fazei lichide (intrare) L	[m ³ /h]	60 ... 102 · 10 ⁻³
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	[kmol CO ₂ / kmol INERT]	4.493 ... 4.822 · 10 ⁻²
Molaritatea soluției de K ₂ CO ₃ M	[kmol/m ³]	0.96 ... 1.34
Gradul de carbonatare inițial α_{IN}	[%]	19 ... 27
Compoziția soluției de carbonat	[%]	10

Datorită surselor de erori existente, seturile de date obținute au fost supuse unui proces de validare fiind selectate doar acelea la care eroarea bilanțului de materiale pentru dioxidul de carbon (faza gazoasă versus faza lichidă) s-a încadrat în toleranța admisă de maximum 5%. Selecția datelor experimentale este prezentată în figura 4.3:

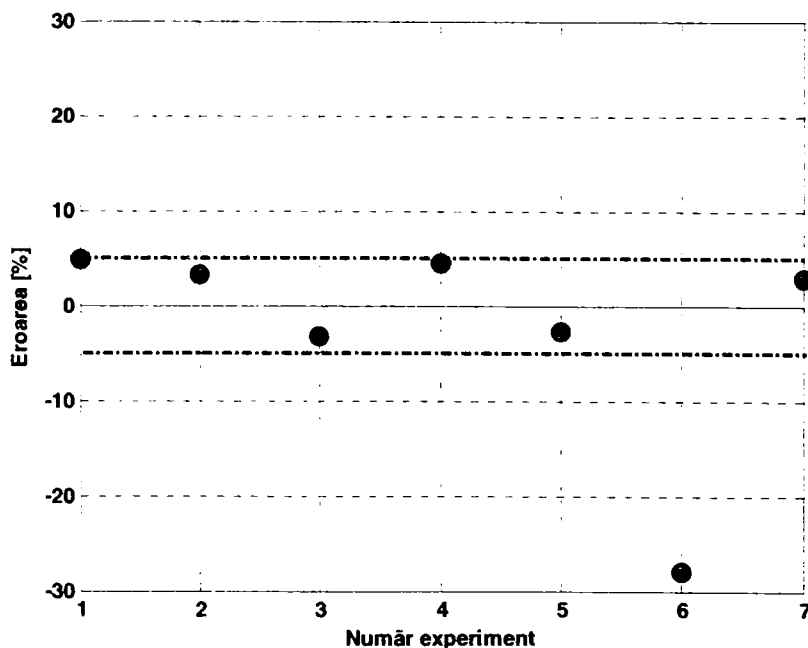


Figura 4.3. Selecția datelor experimentale

Din cele șapte seturi de experimente efectuate supuse procesului de validare se vor lua în considerare, pentru prelucrările ulterioare, experimentele A1, A2, A3, A4, A5 și A7. Principalele date cu privire la bilanțul CO₂ pentru experimentele selectate sunt prezentate în tabelul 4.10:

Tabel 4.10. Date de bilanț pentru CO₂

Parametru	Experiment					
	A1	A2	A3	A4	A5	A7
G [Nm ³ /h]	1.50	1.50	1.54	1.52	1.52	1.38
L · 10³ [m ³ /h]	102	102	98	100	60	60
Y_{IN} · 10² [kmol CO ₂ / kmol _{INERT}]	4.602	4.602	4.493	4.822	4.712	4.712
Y_F · 10² [kmol CO ₂ / kmol _{INERT}]	1.211	1.276	0.989	0.989	1.833	1.729
α_{IN} [%]	25.58	21.35	21.45	19.63	25.96	26.34
α_F [%]	27.70	23.48	23.58	21.88	28.52	29.04
n_{CO2} = f (Y_{IN}, Y_F)	2.146	2.105	2.276	2.460	1.835	1.723
n_{CO2} = f (α_{IN}, α_F)	2.042	2.036	2.351	2.351	1.883	1.675
Eroare [%]	4.85	3.32	-3.28	4.44	-2.64	2.83

Pe baza rezultatelor experimentale obținute și a modelului matematic și hidrodinamic al procesului [147], [140], [148], [120] implementat în Matlab, se reprezintă grafic profilul compoziției fazelor în absorber.

Evaluarea efectului promotorului asupra reacției chimice se face pe baza profilelor compozițiilor în absorber, prin minimizarea erorilor dintre rezultatele obținute experimental și cele ale simulării procesului.

Pentru faza gazoasă se face o comparație între rezultatele experimentale privind variația raportului molar de-a lungul înălțimii coloanei și cele obținute prin simulare. Rezultatele experimentale au fost obținute prin analiza fazei gazoase cu ajutorul analizorului de CO₂ conectat succesiv în trei puncte: la bază, la mijloc și la vârful coloanei de absorbție.

Pentru faza lichidă comparația între simulare și experiment se referă la gradul de carbonatare al soluției; acesta se obține experimental din rezultatele analizelor soluției absorbante la intrarea și ieșirea din absorber.

Parametrii de operare și rezultatele obținute în cazul celor șase experimente validate sunt prezentate în continuare.

📌 **Experiment A1:**

Tabel 4.11. Parametri de operare (Experiment A1)

Parametru	Unitate de măsură	Valoare
Presiunea absolută în coloană P	[bar]	5
Temperatura medie în coloană T	[K]	325.5
Debitul fazei gazoase (intrare) G	[Nm ³ /h]	1.502
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	[kmol _{INERT} /(m ² · s)]	$3.547 \cdot 10^{-3}$
Debitul fazei lichide (intrare) L	[m ³ /h]	$102 \cdot 10^{-3}$
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	[m ³ /(m ² · s)]	$5.504 \cdot 10^{-3}$
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	[kmol CO ₂ / kmol _{INERT}]	$4.602 \cdot 10^{-2}$
Compoziția fazei gazoase la ieșire Y_F	[kmol CO ₂ / kmol _{INERT}]	$1.211 \cdot 10^{-2}$
Molaritatea soluției de K ₂ CO ₃ M	[kmol/m ³]	0.967
Gradul de carbonatare inițial α_{IN}	[%]	25.58
Gradul de carbonatare final α_F	[%]	27.70
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	-	38.80
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	-	13.48

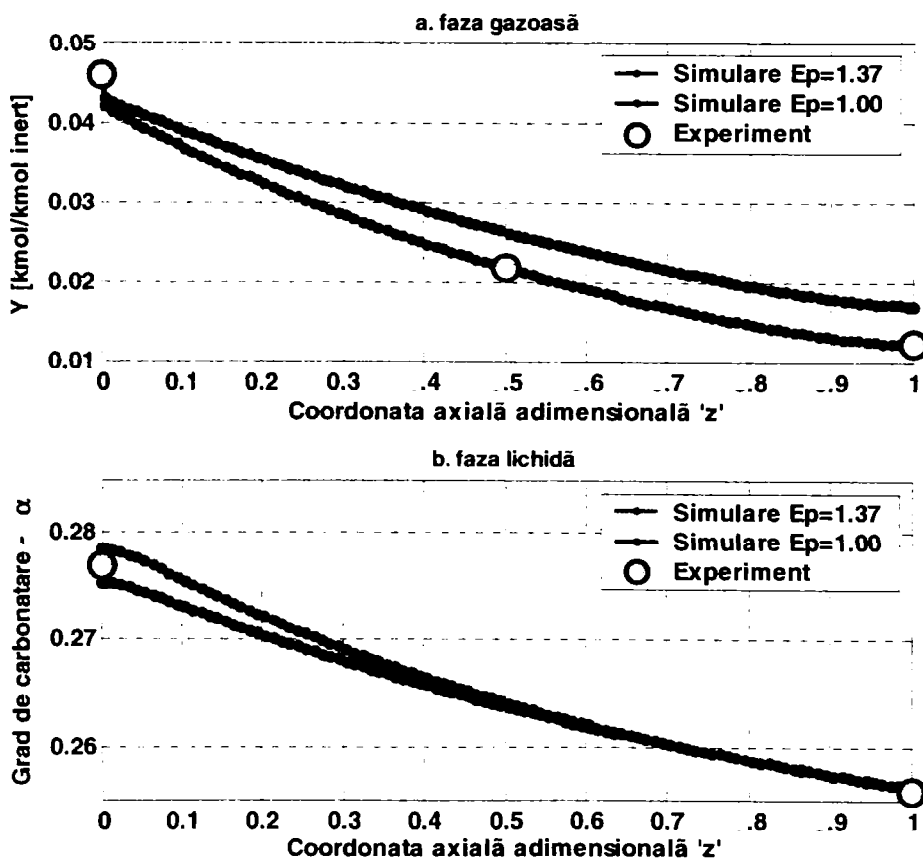


Figura 4.4. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment A1)

↓ **Experiment A2:**

Tabel 4.12. Parametri de operare (Experiment A2)

Parametru	Unitate de măsură	Valoare
Presiunea absolută în coloană P	[bar]	5
Temperatura medie în coloană T	[K]	323.5
Debitul fazei gazoase (intrare) G	[Nm ³ /h]	1.502
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	[kmol _{INERT} /(m ² · s)]	$3.547 \cdot 10^{-3}$
Debitul fazei lichide (intrare) L	[m ³ /h]	$102 \cdot 10^{-3}$
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	[m ³ /(m ² · s)]	$5.504 \cdot 10^{-3}$
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	[kmol CO ₂ / kmol _{INERT}]	$4.602 \cdot 10^{-2}$
Compoziția fazei gazoase la ieșire Y_F	[kmol CO ₂ / kmol _{INERT}]	$1.276 \cdot 10^{-2}$
Molaritatea soluției de K ₂ CO ₃ M	[kmol/m ³]	0.960
Gradul de carbonatare inițial α_{IN}	[%]	21.35
Gradul de carbonatare final α_F	[%]	23.48
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	-	37.42
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	-	14.43

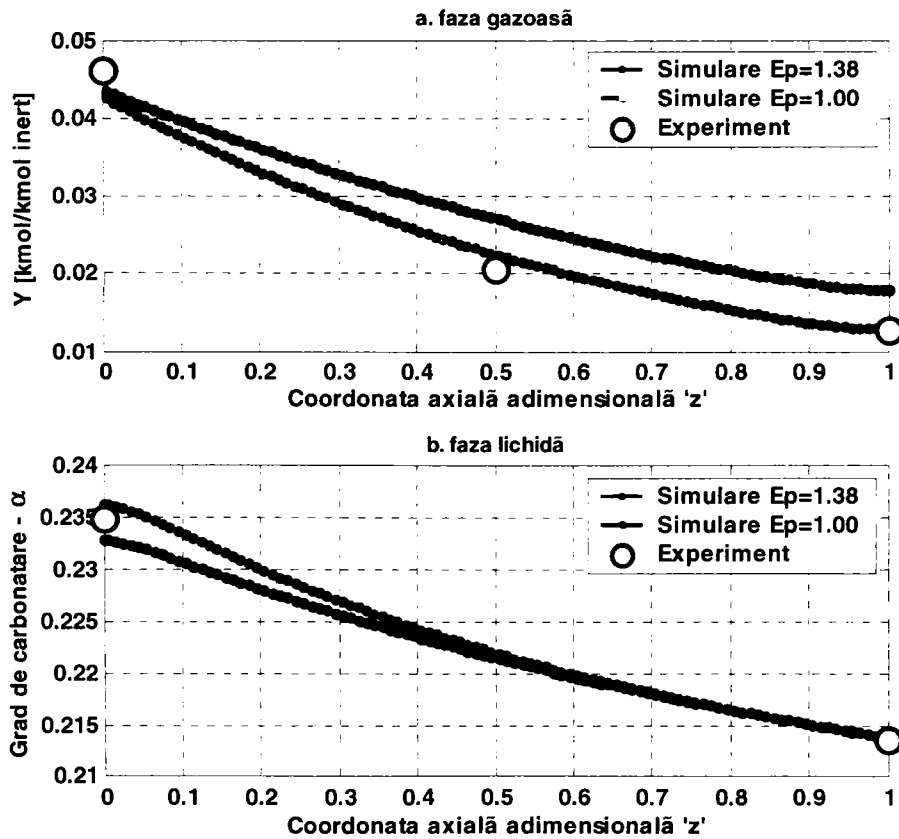


Figura 4.5. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment A2)

📌 **Experiment A3:**

Tabel 4.13. Parametri de operare (Experiment A3)

Parametru	Unitate de măsură	Valoare
Presiunea absolută în coloană P	[bar]	5
Temperatura medie în coloană T	[K]	329
Debitul fazei gazoase (intrare) G	[Nm ³ /h]	1.536
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	[kmol _{INERT} /(m ² · s)]	$3.630 \cdot 10^{-3}$
Debitul fazei lichide (intrare) L	[m ³ /h]	$98 \cdot 10^{-3}$
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	[m ³ /(m ² · s)]	$5.271 \cdot 10^{-3}$
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	[kmol CO ₂ / kmol _{INERT}]	$4.493 \cdot 10^{-2}$
Compoziția fazei gazoase la ieșire Y_F	[kmol CO ₂ / kmol _{INERT}]	$0.989 \cdot 10^{-2}$
Molaritatea soluției de K ₂ CO ₃ M	[kmol/m ³]	1.152
Gradul de carbonatare inițial α_{IN}	[%]	21.45
Gradul de carbonatare final α_F	[%]	23.58
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	-	39.43
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	-	13.07

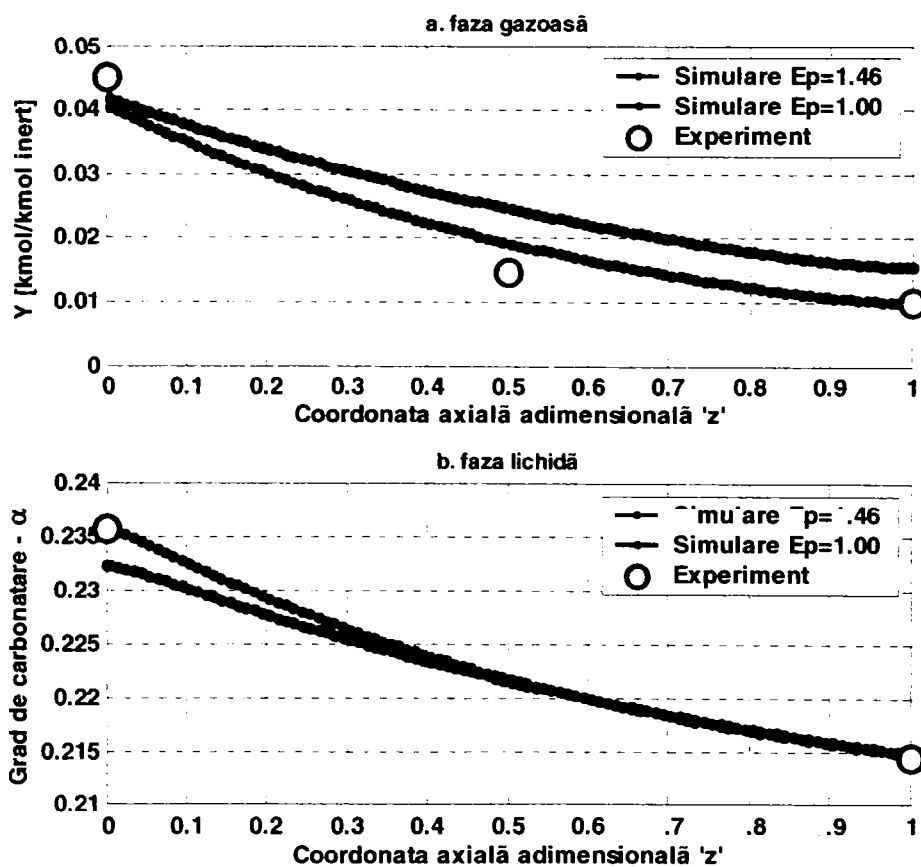


Figura 4.6. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment A3)

↓ **Experiment A4:**

Tabel 4.14. Parametri de operare (Experiment A4)

Parametru	Unitate de măsură	Valoare
Presiunea absolută în coloană P	[bar]	5
Temperatura medie în coloană T	[K]	329
Debitul fazei gazoase (intrare) G	[Nm ³ /h]	1.523
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	[kmol _{INERT} /(m ² · s)]	$3.589 \cdot 10^{-3}$
Debitul fazei lichide (intrare) L	[m ³ /h]	$100 \cdot 10^{-3}$
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	[m ³ /(m ² · s)]	$5.388 \cdot 10^{-3}$
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	[kmol CO ₂ / kmol _{INERT}]	$4.822 \cdot 10^{-2}$
Compoziția fazei gazoase la ieșire Y_F	[kmol CO ₂ / kmol _{INERT}]	$0.989 \cdot 10^{-2}$
Molaritatea soluției de K ₂ CO ₃ M	[kmol/m ³]	1.070
Gradul de carbonatare inițial α_{IN}	[%]	19.63
Gradul de carbonatare final α_F	[%]	21.88
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	-	40.35
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	-	12.49

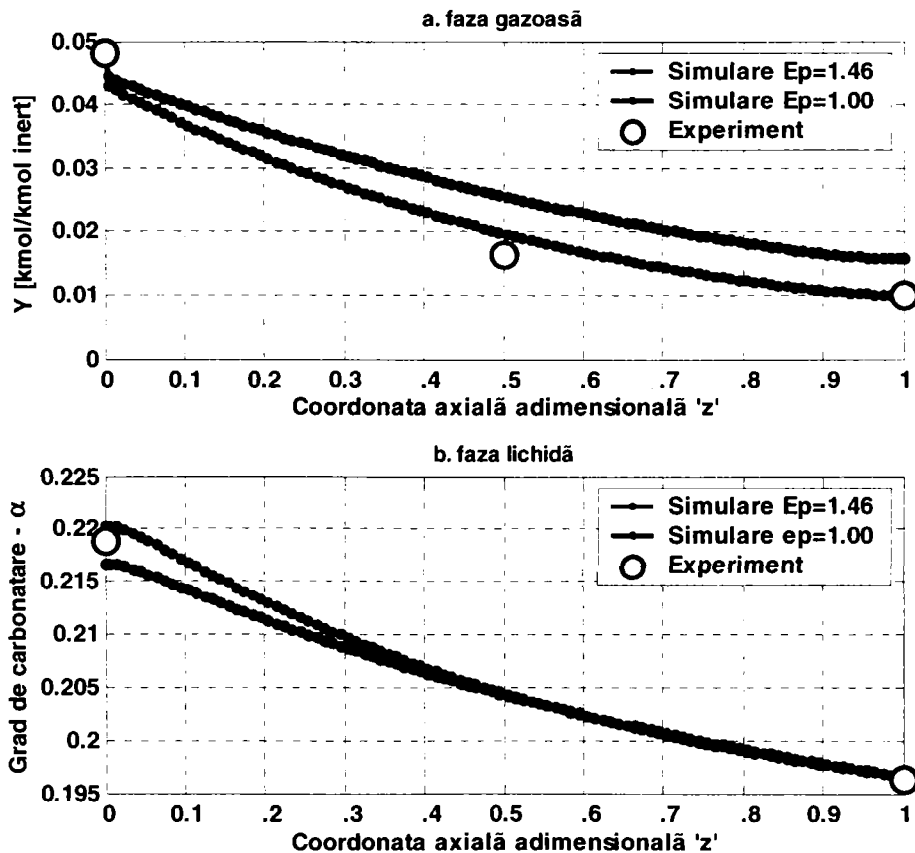


Figura 4.7. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment A4)

📌 **Experiment A5:**

Tabel 4.15. Parametri de operare (Experiment A5)

Parametru	Unitate de măsură	Valoare
Presiunea absolută în coloană P	[bar]	5
Temperatura medie în coloană T	[K]	322
Debitul fazei gazoase (intrare) G	[Nm ³ /h]	1.523
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	[kmol _{INERT} /(m ² · s)]	$3.593 \cdot 10^{-3}$
Debitul fazei lichide (intrare) L	[m ³ /h]	$60 \cdot 10^{-3}$
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	[m ³ /(m ² · s)]	$3.059 \cdot 10^{-3}$
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	[kmol CO ₂ / kmol _{INERT}]	$4.712 \cdot 10^{-2}$
Compoziția fazei gazoase la ieșire Y_F	[kmol CO ₂ / kmol _{INERT}]	$1.833 \cdot 10^{-2}$
Molaritatea soluției de K ₂ CO ₃ M	[kmol/m ³]	1.336
Gradul de carbonatare inițial α_{IN}	[%]	25.96
Gradul de carbonatare final α_F	[%]	28.52
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	-	19.65
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	-	35.23

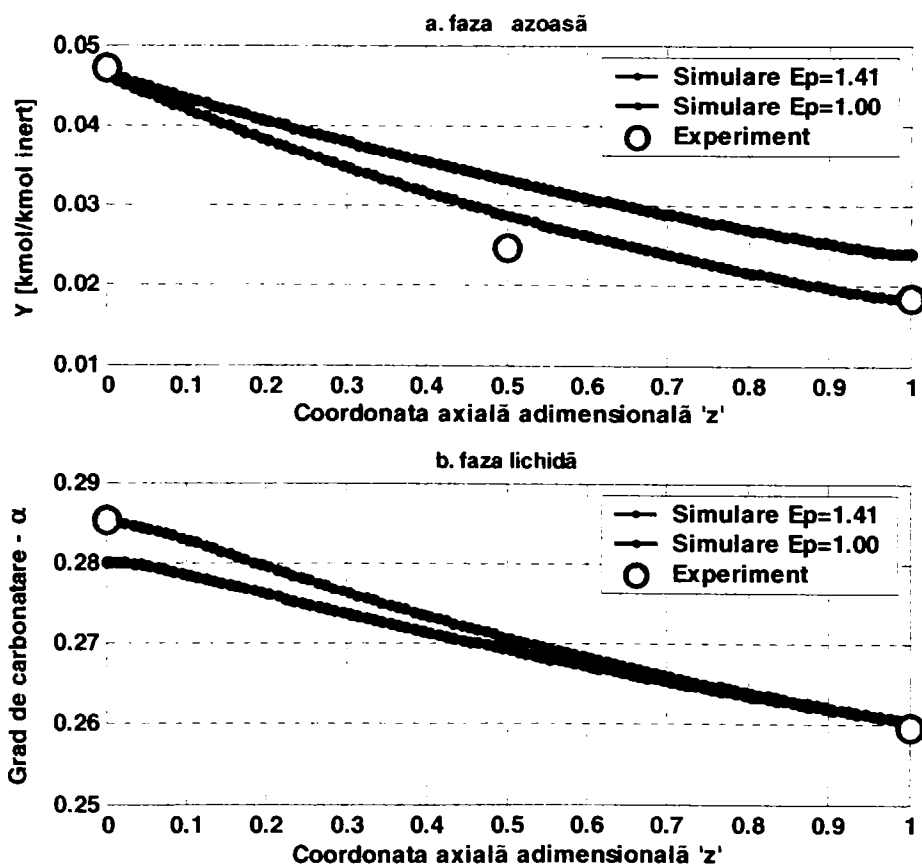


Figura 4.8. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment A5)

↓ **Experiment A7:**

Tabel 4.16. Parametri de operare (Experiment A7)

Parametru	Unitate de măsură	Valoare
Presiunea absolută în coloană P	[bar]	4.1
Temperatura medie în coloană T	[K]	325
Debitul fazei gazoase (intrare) G	[Nm ³ /h]	1.379
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	[kmol _{INERT} /(m ² · s)]	$3.253 \cdot 10^{-3}$
Debitul fazei lichide (intrare) L	[m ³ /h]	$60 \cdot 10^{-3}$
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	[m ³ /(m ² · s)]	$3.059 \cdot 10^{-3}$
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	[kmol CO ₂ / kmol _{INERT}]	$4.712 \cdot 10^{-2}$
Compoziția fazei gazoase la ieșire Y_F	[kmol CO ₂ / kmol _{INERT}]	$1.729 \cdot 10^{-2}$
Molaritatea soluției de K ₂ CO ₃ M	[kmol/m ³]	1.120
Gradul de carbonatare inițial α_{IN}	[%]	26.34
Gradul de carbonatare final α_F	[%]	29.04
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	-	20.95
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	-	32.96

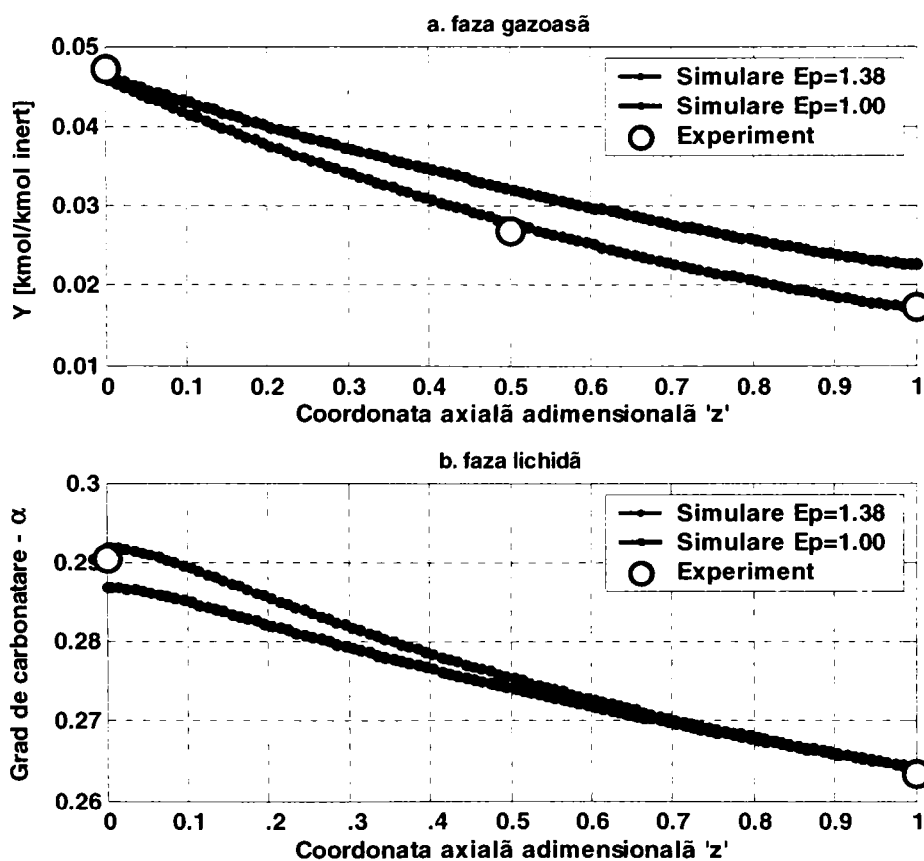


Figura 4.9. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment A7)

Pentru fiecare experiment s-au calculat coeficienții parțiali de transfer de masă pentru cele două faze și aria udată utilizând corelațiile lui Onda [97] [98], precum și constanta lui Henry. Valorile obținute pentru acești parametri sunt prezentate în tabelul 4.17.

Tabel 4.17. Parametri de transfer de masă

Parametru	Experiment					
	A1	A2	A3	A4	A5	A7
A_u [m ²]	134.33	134.04	133.37	134.10	114.56	115.19
$k_L^0 \cdot 10^4$ [m/s]	1.177	1.123	1.249	1.263	0.812	0.877
$k_G \cdot 10^9$ [kmol/(Pa·m ² ·s)]	3.673	3.688	3.789	3.717	5.091	5.732
$He \cdot 10^2$ [kmol/(atm·m ³)]	1.467	1.559	1.257	1.287	1.464	1.425

Pentru evaluarea constantei lui Henry s-a utilizat relația furnizată de Suenson [134] pentru absorbția CO₂ în apă:

$$He_W = 101325 \cdot 10^{\frac{-1350}{T} + 5.86} \quad (4.1)$$

Valoarea constantei lui Henry se ajustează în funcție de molaritatea soluției de carbonat conform expresiei [12]:

$$He = 10^{0.125 \cdot M} \cdot He_W \quad (4.2)$$

Neconcordanțele din literatură între diverși autori cu privire la cinetica reacției CO₂ – promotor au dus la includerea în model a factorului de amplificare a reacției chimice de către promotor (E_p). Acesta evidențiază prin valoarea sa, influența pe care o exercită promotorul asupra reacției chimice și implicit asupra întregului proces de absorbție [Tănăsie, 2006].

Ca și metodă de evaluare a lui E_p s-a folosit valoarea absolută a abaterii valorilor măsurate experimental față de cele obținute prin simulare.

Relația utilizată pentru coeficientul de transfer de masă pentru partea de lichid este [140]:

$$k_L = E_p \cdot \varphi_{EC} \cdot E_C \cdot k_L^0 \quad (4.3)$$

În cazul absorbției dioxidului de carbon în soluții de carbonat activate cu promotor pe lângă absorbția fizică intervine o amplificare a procesului atât datorită reacției chimice ($\varphi_{EC} \cdot E_C$) cât și datorită promotorului (E_p).

Factorul de corecție φ_{EC} a fost introdus în expresia lui k_L în urma experimentelor de absorbție a CO₂ în soluții de carbonat efectuate în cadrul unui studiu anterior pe instalația pilot [140]. Acesta este dependent de gradul de carbonatere inițial conform expresiei [140]:

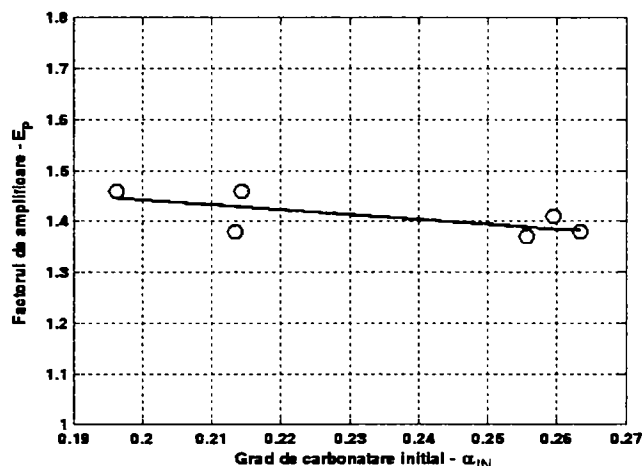
$$\varphi_{EC} = 0.4782 + 2.2194 \cdot \alpha_{IN} \quad (4.4)$$

Valorile obținute în cazul absorbției CO₂ în soluții apoase de carbonat de potasiu activate cu MDEA pentru factorul de corecție (φ_{EC}), factorul de amplificare a transferului de masă de către reacția chimică (E_C) și factorul de amplificare al reacției chimice de către promotor (E_p), sunt prezentate în tabelul 4.18.

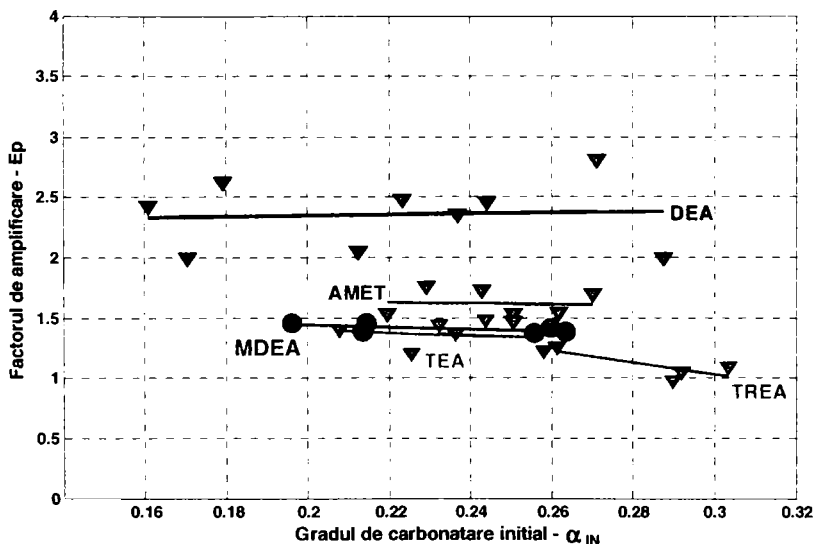
Tabel 4.18. Rezultate experimentale

Parametru	Experiment					
	A1	A2	A3	A4	A5	A6
E_p	1.37	1.38	1.46	1.46	1.41	1.38
E_c	2.705	2.515	3.314	3.317	3.027	3.461
Φ_{EC}	1.046	0.948	0.953	0.914	1.054	1.059

Reprezentarea grafică a rezultatelor obținute pentru E_p în funcție de gradul de carbonatare inițial este prezentată în figura 4.10.

Figura 4.10. Factorul de amplificare E_p funcție de gradul de carbonatare inițial

Comparația între valorile lui E_p obținute în cazul MDEA și cele obținute pentru ceilalți patru promotori testați anterior pe instalația pilot [140] este prezentată în figura 4.11 [141], [142], [150].

Figura 4.11. Factorul de amplificare E_p funcție de gradul de carbonatare inițial pentru cei cinci promotori testați

Determinările experimentale efectuate cu MDEA confirmă efectul pozitiv al acesteia în ceea ce privește amplificarea reacției chimice și creșterea randamentului procesului de absorbție a dioxidului de carbon în soluții de carbonat.

Comparând valorile obținute pentru factorul de amplificare în cazul MDEA cu cele obținute pentru ceilalți promotori testați anterior [140], se constată că metildietanolamina este mai eficientă decât trietanolamina și trietilamina, însă, în comparație cu dietanolamina și 2-(2-aminoetoxi)-etanol se observă o amplificare a reacției chimice mai mică.

În domeniul de temperatură și compoziție în care s-a lucrat, dietanolamina se dovedește a fi cel mai eficient promotor dintre cei testați pe instalația pilot de absorbție-desorbție.

4.2. Desorbția CO₂ din soluții de carbonat de potasiu

4.2.1. Tehnica experimentală

Experimentele de desorbție a dioxidului de carbon din soluții de carbonat/bicarbonat de potasiu au avut ca scop studiul procesului în vederea evaluării principalilor parametri de transfer de masă și a dezvoltării modelului matematic al desorberului pilot.

Determinările experimentale au fost realizate doar pe coloana de desorbție (figura 3.5) păstrându-se, pe cât posibil, în cadrul aceluiași experiment, principalii parametri de operare (debitul și temperatura soluției la intrarea în coloană, nivelul în baza desorberului și puterea de încălzire) la o valoare constantă în vederea atingerii regimului staționar.

Soluția de carbonat de potasiu, cu compoziție cunoscută, având aceleași caracteristici ca și în cazul experimentelor de absorbție, s-a introdus la vârful coloanei cu un debit constant și evacuată pe la baza fierbătorului. Vaporii formați sunt condensați cu ajutorul schimbătorului de căldură (condensator) amplasat la vârful coloanei. În acest mod se realizează separarea de dioxidul de carbon desorbit din soluție care este evacuat iar condensul se reîntoarce în coloană. Pe parcursul fiecărei determinări se urmărește temperatura de intrare și de ieșire a agentului de răcire al condensatorului, debitul acestuia fiind menținut la o valoare constantă prestabilită.

Pe parcursul determinărilor, după 30 de minute de funcționare, s-au luat probe din faza lichidă la ieșirea din coloană din 10 în 10 minute. Probele au fost analizate prin titrare cu HCl 0.1 N în vederea determinării compoziției și gradului de carbonat al soluției. Urmărirea evoluției gradului de carbonat în timpul desfășurării experimentelor este importantă pentru stabilirea instalării regimului staționar.

Înainte de începerea fiecărui experiment coloana de desorbție a fost încălzită pentru a se ajunge la o stabilizare termică mai rapidă în timpul determinărilor.

Utilizarea sistemelor analog-numerice (interfața ACjr și sistemul de intrare T21) permite măsurarea simultană și continuă a temperaturii în mai multe puncte de pe coloana de desorbție pe toată durata unui experiment. Termocuplurile T1-T6 sunt amplasate ca în figura 3.7 iar utilizarea calculatorului permite vizualizarea continuă și stocarea valorilor de temperatură din coloana de desorbție. Un exemplu al evoluției temperaturilor pe parcursul unei determinări este prezentat în figura 4.12:

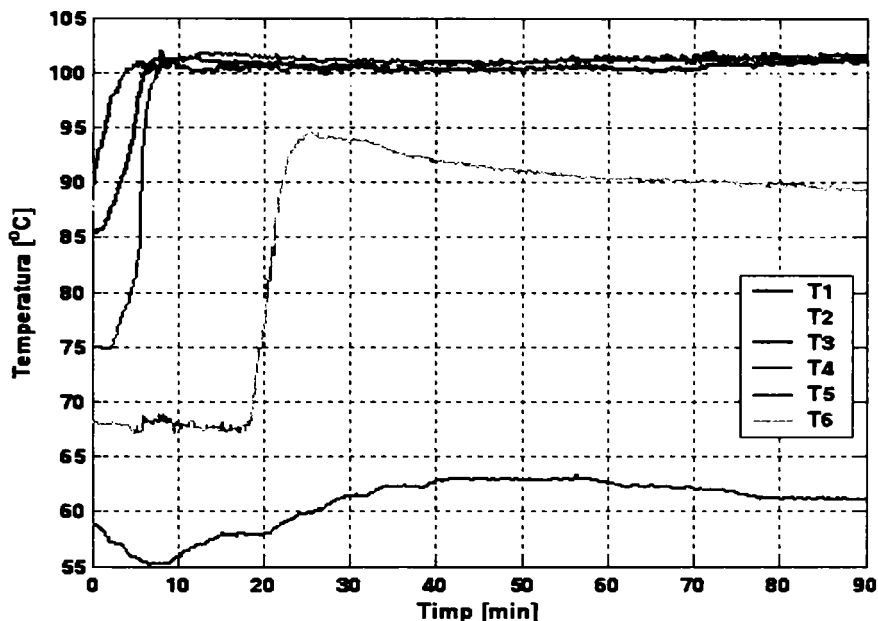


Figura 4.12. Temperatura în coloană funcție de timp (în decursul unui experiment)

Strategia de cercetare

În desfășurarea determinărilor experimentale în ceea ce privește desorbția dioxidului de carbon din soluții de K₂CO₃/KHCO₃ și a prelucrării datelor obținute au fost parcurse următoarele etape:

1. efectuarea de experimente în vederea determinării eficienței fierbătorului;
2. prelevarea de probe din faza lichidă în timpul desfășurării experimentelor la intervale de timp regulate;
3. analiza fazei lichide prin titrare cu HCl 0.1 N în vederea determinării gradului de carbonatare a soluției absorbante;
4. reprezentarea grafică a gradului de carbonatare în funcție de timp pentru a se evidenția atingerea regimului staționar în funcționarea instalației;
5. reprezentarea grafică a profilului compoziției fazelor (raportul molar a fazei gazoase și gradul de carbonatare a fazei lichide) în desorber pe baza modelului matematic și hidrodinamic al procesului, implementat în MATLAB și a rezultatelor obținute;
6. corelarea rezultatelor obținute prin simulare cu cele experimentale prin corecții în model asupra anumitor parametri;

4.2.2. Determinarea eficienței fierbătorului

Pentru o evaluare corectă a desorbției dioxidului de carbon pe înălțimea stratului de umplutură s-a considerat necesară evaluarea eficienței fierbătorului deoarece o parte din dioxidul de carbon este desorbită în blazul desorberului unde are loc fierberea soluției.

În vederea determinării eficienței fierbătorului s-au efectuat șase seturi de determinări experimentale. Singura deosebire față de experimentele propriu-zise de desorbție este faptul că soluția a fost introdusă deasupra fierbătorului pentru a

exclde efectul stratului de umplutură.

Domeniile de variație ale parametrilor de lucru din cadrul experimentelor pentru determinarea eficienței fierbătorului sunt prezentate în tabelul 4.19.

Tabel 4.19. Domeniile de variație ale parametrilor de operare

Parametri	Unitate de măsură	Valoare
Concentrația inițială a soluției	[%]	12.16 ... 17.37
Densitatea soluției	[kg/m ³]	1100 ... 1140
Puterea de încălzire P_W	[W]	5630
Debitul de intrare al soluției L	[m ³ /h]	73.42 ... 74.74 · 10 ⁻³
Temperatura de intrare a soluției	[°C]	45 ... 60
Temperatura în baza coloanei	[°C]	99.5 ... 103
Temperatura la vârful coloanei	[°C]	91 ... 98
Debit apă răcire condensator	[m ³ /h]	0.17
Temperatura apei la intrarea în condensator	[°C]	19 ... 22
Temperatura apei la ieșirea din condensator	[°C]	21 ... 30
Gradul de carbonatare inițial α_N	[%]	24.81 ... 33.93
Molaritatea soluției M	[kmol/m ³]	0.840 ... 1.290

Principalii parametri de operare din timpul experimentelor sunt prezentați în tabelele 4.20 - 4.25. Pentru fiecare experiment s-a urmărit evoluția temperaturilor în coloană și s-au prelevat probe din faza lichidă la ieșirea din coloană până la atingerea regimului staționar.

Variația gradului de carbonatare în timp pentru cele șase experimente efectuate este prezentată în figurile 4.13 - 4.18. Pentru calculul eficienței fierbătorului s-au luat în considerare valorile inițiale ale gradului de carbonatare și valorile finale corespunzătoare regimului staționar.

Experiment B1

Tabel 4.20. Parametri de operare (Experiment B1)

Parametri	Unitate de măsură	Valoare
Densitatea soluției	[kg/m ³]	1100
Puterea de încălzire P_W	[W]	5630
Debitul de intrare al soluției L	[m ³ /h]	73.42 · 10 ⁻³
Temperatura de intrare a soluției	[°C]	45
Temperatura în baza coloanei	[°C]	103
Temperatura la vârful coloanei	[°C]	98
Debit apă răcire condensator	[m ³ /h]	0.17
Temperatura apei la intrarea în condensator	[°C]	19
Temperatura apei la ieșirea din condensator	[°C]	21
Gradul de carbonatare inițial α_N	[%]	33.93
Gradul de carbonatare final α_F	[%]	30.30
Molaritatea soluției M	[kmol/m ³]	0.840

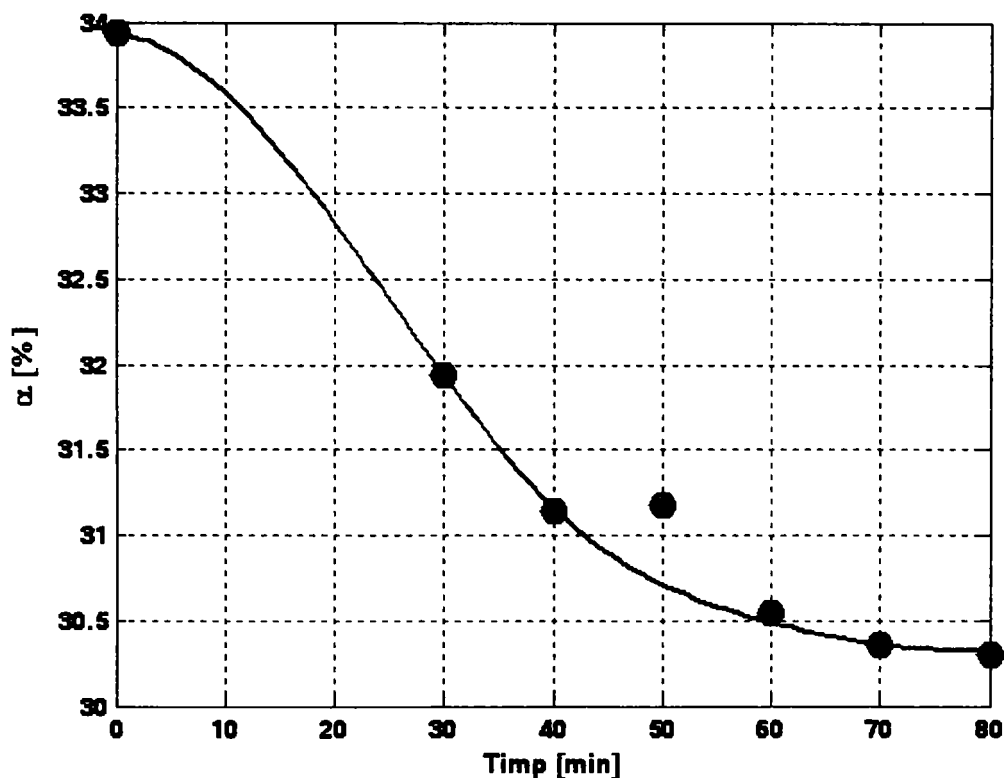


Figura 4.13. Variația gradului de carbonatare în timp (Experiment B1)

↓ **Experiment B2**

Tabel 4.21. Parametri de operare (Experiment B2)

Parametri	Unitate de măsură	Valoare
Densitatea soluției	[kg/m ³]	1100
Puterea de încălzire P_W	[W]	5630
Debitul de intrare al soluției L	[m ³ /h]	$73.42 \cdot 10^{-3}$
Temperatura de intrare a soluției	[°C]	58
Temperatura în baza coloanei	[°C]	101
Temperatura la vârful coloanei	[°C]	94
Debit apă răcire condensator	[m ³ /h]	0.17
Temperatura apei la intrarea în condensator	[°C]	19
Temperatura apei la ieșirea din condensator	[°C]	27
Gradul de carbonatare inițial α_{N1}	[%]	30.80
Gradul de carbonatare final α_f	[%]	26.41
Molaritatea soluției M	[kmol/m ³]	0.857

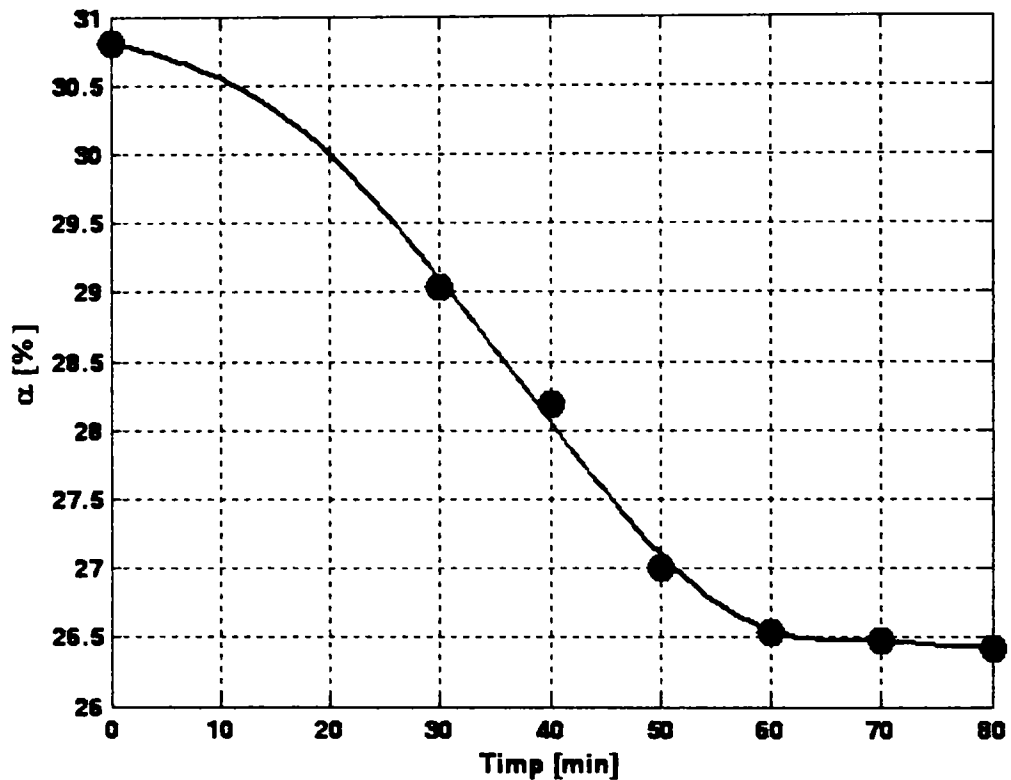


Figura 4.14. Variația gradului de carbonatare în timp (Experiment B2)

↓ **Experiment B3**

Tabel 4.22. Parametri de operare (Experiment B3)

Parametri	Unitate de măsură	Valoare
Densitatea soluției	[kg/m ³]	1100
Puterea de încălzire P_w	[W]	5630
Debitul de intrare al soluției L	[m ³ /h]	$73.42 \cdot 10^{-3}$
Temperatura de intrare a soluției	[°C]	56
Temperatura în baza coloanei	[°C]	101
Temperatura la vârful coloanei	[°C]	93
Debit apă răcire condensator	[m ³ /h]	0.17
Temperatura apei la intrarea în condensator	[°C]	21
Temperatura apei la ieșirea din condensator	[°C]	28
Gradul de carbonatare inițial α_{in}	[%]	28.00
Gradul de carbonatare final α_f	[%]	23.98
Molaritatea soluției M	[kmol/m ³]	0.875

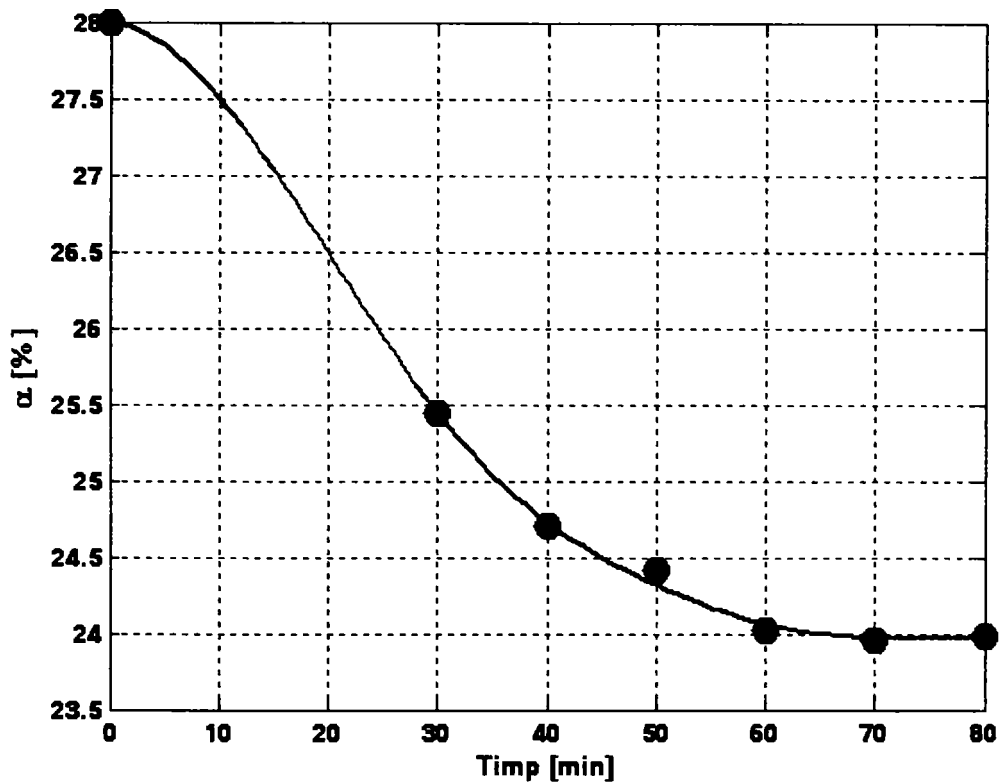


Figura 4.15. Variația gradului de carbonatare în timp (Experiment B3)

📌 Experiment B4

Tabel 4.23. Parametri de operare (Experiment B4)

Parametri	Unitate de măsură	Valoare
Densitatea soluției	[kg/m ³]	1140
Puterea de încălzire P_w	[W]	5630
Debitul de intrare al soluției L	[m ³ /h]	$74.74 \cdot 10^{-3}$
Temperatura de intrare a soluției	[°C]	52
Temperatura în baza coloanei	[°C]	102
Temperatura la vârful coloanei	[°C]	94
Debit apă răcire condensator	[m ³ /h]	0.17
Temperatura apei la intrarea în condensator	[°C]	19.5
Temperatura apei la ieșirea din condensator	[°C]	25
Gradul de carbonatare inițial α_N	[%]	31.36
Gradul de carbonatare final α_F	[%]	27.43
Molaritatea soluției M	[kmol/m ³]	1.180

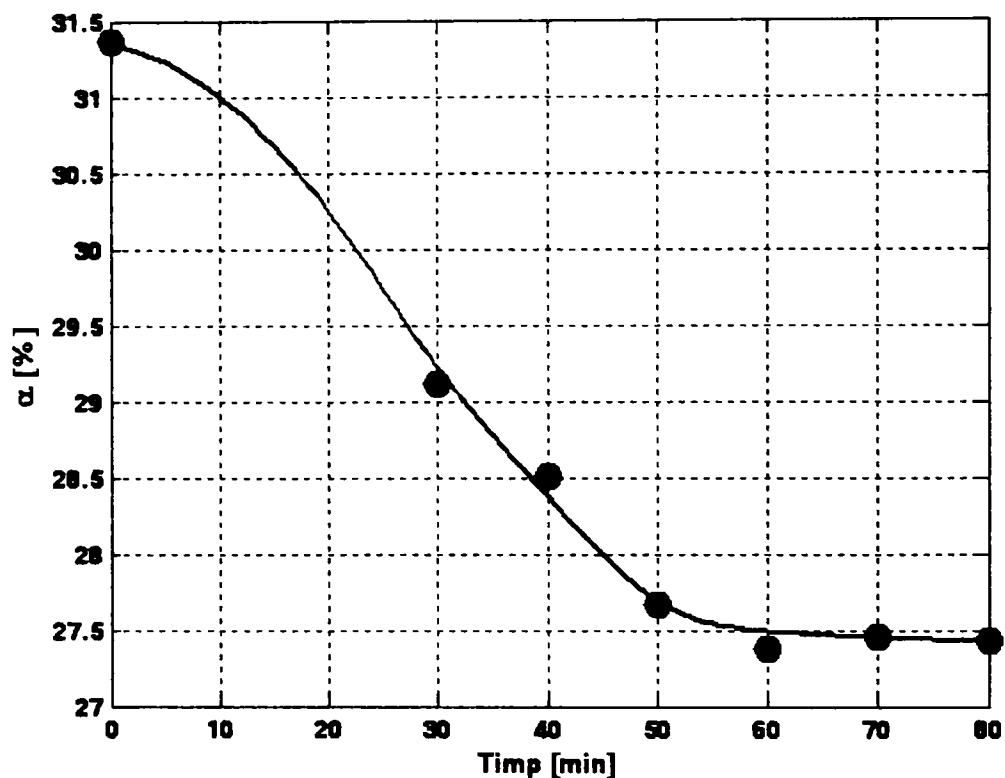


Figura 4.16. Variația gradului de carbonatare în timp (Experiment B4)

⬇ **Experiment B5**

Tabel 4.24. Parametri de operare (Experiment B5)

Parametri	Unitate de măsură	Valoare
Densitatea soluției	[kg/m ³]	1140
Puterea de încălzire P_w	[W]	5630
Debitul de intrare al soluției L	[m ³ /h]	$74.74 \cdot 10^{-3}$
Temperatura de intrare a soluției	[°C]	60
Temperatura în baza coloanei	[°C]	100.5
Temperatura la vârful coloanei	[°C]	92
Debit apă răcire condensator	[m ³ /h]	0.17
Temperatura apei la intrarea în condensator	[°C]	22
Temperatura apei la ieșirea din condensator	[°C]	28
Gradul de carbonatare inițial α_N	[%]	27.95
Gradul de carbonatare final α_F	[%]	24.81
Molaritatea soluției M	[kmol/m ³]	1.270

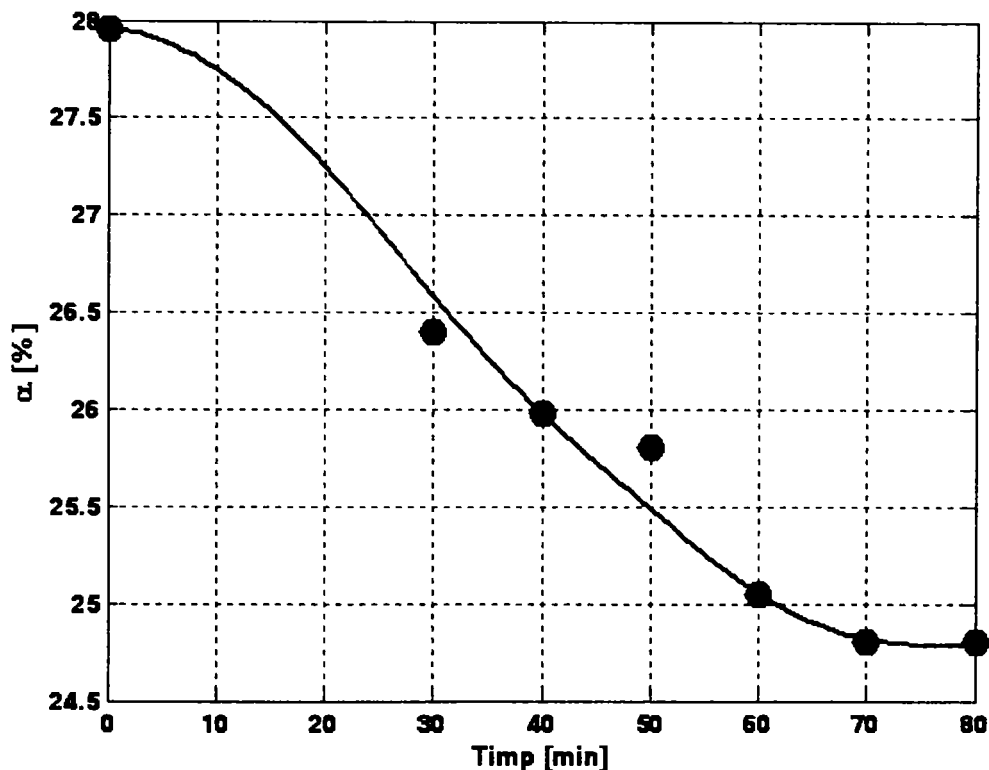


Figura 4.17. Variația gradului de carbonatare în timp (Experiment B5)

📌 Experiment B6

Tabel 4.25. Parametri de operare (Experiment B6)

Parametri	Unitate de măsură	Valoare
Densitatea soluției	[kg/m ³]	1140
Puterea de încălzire P_w	[W]	5630
Debitul de intrare al soluției L	[m ³ /h]	$74.74 \cdot 10^{-3}$
Temperatura de intrare a soluției	[°C]	58
Temperatura în baza coloanei	[°C]	99.5
Temperatura la vârful coloanei	[°C]	91
Debit apă răcire condensator	[m ³ /h]	0.17
Temperatura apei la intrarea în condensator	[°C]	22
Temperatura apei la ieșirea din condensator	[°C]	30
Gradul de carbonatare inițial α_N	[%]	24.81
Gradul de carbonatare final α_F	[%]	22.48
Molaritatea soluției M	[kmol/m ³]	1.290

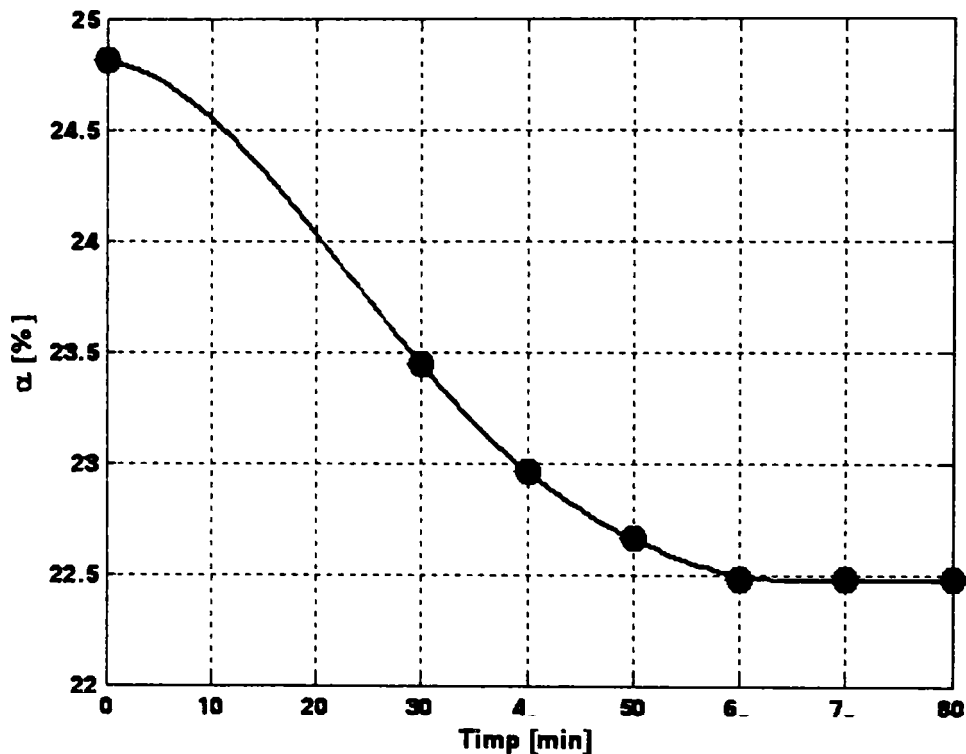


Figura 4.18. Variația gradului de carbonatere în timp (Experiment B6)

În vederea evaluării eficienței fierbătorului, pentru fiecare experiment, au fost elaborate programe Matlab cu ajutorul cărora s-au calculat următorii parametri:

- ◆ Cantitatea de dioxid de carbon desorbită în fierbător:

$$F_{CO_2} = L \cdot M \cdot (a_{IN} - a_F) \quad [\text{kmol/h}] \quad (4.5)$$

- ◆ Cantitatea de vapori produsă în fierbător:

$$G_{vap.} = \frac{P_W \cdot 3600 \cdot (1 - f_{pierd.}) - F_{CO_2} \cdot H_{des}}{H_{vap.}} \cdot M_{vap.} \quad [\text{kg/h}] \quad (4.6)$$

unde: H_{des} - căldura de desorbție, [kJ/kmol];
 $H_{vap.}$ - căldura de evaporare a apei, [kJ/kmol];
 $f_{pierd.}$ - fracția de pierderi de căldură (s-a considerat $f_{pierd.} = 0.075$);
 $M_{vap.}$ - masa moleculară a vaporilor formați [kg/kmol].

- ◆ Cantitatea de dioxid de carbon desorbită în fierbător la echilibru:

$$F_{CO_2}^* = \frac{G_{vap.}}{M_{vap.}} \cdot Y_F^* \quad [\text{kmol/h}] \quad (4.7)$$

$$Y_F^* = 4 \cdot \frac{K_2}{K_1} \cdot M \cdot \frac{a_F^2}{1 - a_F} \cdot \frac{1}{He \cdot P} \quad (4.8)$$

$$Y_F^* = \frac{Y_F^*}{1 - Y_F^*} \quad (4.9)$$

În ceea ce privește solubilitatea dioxidului de carbon în soluții de carbonați, s-a adoptat recomandarea lui Astarita [12], care corectează constanta lui Henry în funcție de molaritatea soluției (relația 4.2).

◆ **Eficiența fierbătorului**, a fost calculată cu următoarea relație:

$$EF_{fierb.} = \frac{F_{CO_2}}{F_{CO_2}^*} \quad (4.11)$$

Rezultatele obținute pentru eficiența fierbătorului $EF_{fierb.}$ și pentru cantitatea de vapori produsă în fierbător sunt prezentate în tabelul 4.26.

Tabel 4.26. Rezultate obținute în experimentele efectuate pe fierbător

Experiment	B1	B2	B3	B4	B5	B6	Valoare medie
$EF_{fierb.}$	0.2104	0.3420	0.3915	0.2555	0.2594	0.2497	0.2848
$G_{vap.}$ [kg/h]	8.5911	8.5834	8.5860	8.5715	8.5801	8.5909	8.5838

Valorile medii obținute pentru eficiența fierbătorului ($EF_{fierb.}$) și pentru debitul de vapori formați ($G_{vap.}$) sunt utilizate în continuare în cazul experimentelor de desorbție propriu-zisă a dioxidului de carbon din soluții de carbonat/bicarbonat de potasiu.

Aceste valori s-au introdus în modelul matematic al desorberului în vederea evaluării gradului de carbonatare în zona inferioară a stratului de umplutură, zonă în care nu a existat posibilitatea prelevării de probe pentru a putea fi determinat experimental.

4.2.3. Studiul desorbției în sistemul CO₂ – K₂CO₃/KHCO₃

Experimentele de desorbție efectuate în sistemul CO₂ – K₂CO₃/KHCO₃ au urmărit evaluarea principalilor parametri de transfer de masă și a factorului de amplificare a transferului de masă de către reacția chimică dintre componentele sistemului.

Domeniile de variație ale parametrilor de operare din cadrul determinărilor experimentale efectuate sunt prezentate în tabelul 4.27. Pe parcursul determinărilor

efectuate, principalii parametri de lucru (debitul și temperatura soluției la intrarea în desorber, nivelul lichidului în fierbător) s-au menținut la o valoare constantă.

Tabel 4.27. Domeniile de variație ale parametrilor de operare

Parametri	Unitate de măsură	Valoare
Concentrația inițială a soluției	[%]	11.17 ... 19.33
Densitatea soluției	[kg/m ³]	1090 ... 1160
Puterea de încălzire P_w	[W]	5630 ... 8450
Debitul de intrare al soluției L	[m ³ /h]	57.42 ... 104.4 · 10 ⁻³
Temperatura de intrare a soluției	[°C]	53 ... 63
Temperatura în baza coloanei	[°C]	99 ... 104
Temperatura la vârful coloanei	[°C]	85 ... 95
Debit apă răcire condensator	[m ³ /h]	0.10 ... 0.17
Temperatura apei la intrarea în condensator	[°C]	22 ... 26
Temperatura apei la ieșirea din condensator	[°C]	28 ... 39
Gradul de carbonatare inițial α_{IN}	[%]	19.92 ... 35.28
Molaritatea soluției M	[kmol/m ³]	0.773 ... 1.464

Calculul factorului de amplificare a transferului de masă de către reacția chimică depinde de cinetica reacției. În cazul în care ionii hidroxil sunt prezenți în exces și concentrația acestora în stratul limită de la interfața gaz-lichid nu este diminuată semnificativ de reacția chimică, se poate considera că dioxidul de carbon participă la o reacție de pseudo-ordin unu.

Condiția propusă de Danckwerts [35], [115] pentru o cinetică de pseudo-ordin unu a reacției de eliberare a dioxidului de carbon din soluție este:

$$\frac{[CO_2^*] - [CO_2^i]}{[CO_3^{2-}]} \cdot \left(\sqrt{\frac{D_L \cdot k_{OH^-} \cdot [OH^-]}{(k_L^0)^2} + 1} - 1 \right) \ll 1 \quad (4.12)$$

Testarea condiției pentru o cinetică de pseudo-ordin unu s-a efectuat atât pentru zona inferioară a desorberului, cât și pentru zona superioară a acestuia. Valorile obținute pentru membrul din stânga al inegalității sunt:

- pentru baza desorberului: **0.0021 ... 0.0028** << 1;

- pentru vârful desorberului: **0.0024 ... 0.0038** << 1;

Condiția propusă de Danckwerts este îndeplinită atât în zona inferioară cât și în cea superioară a desorberului, deci reacția de eliberare a dioxidului de carbon poate fi tratată ca fiind de pseudo-ordin unu, astfel putându-se stabili pe baza datelor din literatura de specialitate expresia corespunzătoare pentru calculul factorului de amplificare.

În cazul în care condiția de pseudo-ordin unu este îndeplinită, valoarea factorului de amplificare E este aproximată prin introducerea numărului adimensional Hatta și dată de relația:

$$E = \frac{Ha}{\tanh(Ha)} \quad (4.13)$$

în care numărul Ha este definit de relația [36], [121]:

$$Ha = \sqrt{\frac{k_{1,app} \cdot D_L}{(k_L^0)^2}} \quad (4.14)$$

Coeficientul de difuziune al CO₂ în faza lichidă (D_L) a fost evaluat utilizând mediul de simulare Aspen Custom Modeler. Evaluarea s-a făcut la diferite temperaturi din domeniul de desfășurare al determinărilor experimentale în funcție de speciile chimice care intervin în reacțiile ce au loc în timpul desfășurării procesului de desorbție. Valorile obținute pentru coeficientul de difuziune al CO₂ în soluție la diferite temperaturi sunt prezentate în tabelul 4.28 iar prin analiza de regresie s-a obținut relația 4.15.

Tabel 4.28. Valorile coeficientului de difuziune

T [°C]	99	100	101	102	103	104	105
D_L · 10⁹ [m²/s]	7.4057	7.5071	7.6094	7.7126	7.8166	7.9216	8.0275
T [°C]	106	107	108	109	110	111	
D_L · 10⁹ [m²/s]	8.1342	8.2419	8.3505	8.4600	8.5704	8.6816	

$$D_L = 1.0633 \cdot 10^{-10} \cdot T - 3.1305 \cdot 10^{-9} \quad (4.15)$$

La concentrații mici ale soluției de carbonat, coeficientul de difuziune al CO₂ în soluție se poate considera ca fiind egal cu coeficientul de difuziune al CO₂ în apă. Astfel, pentru validarea relației de dependență obținute (relația 4.15) s-a procedat la comparația cu două relații din literatura de specialitate (relațiile 4.16 și 4.17) pentru coeficientul de difuziune al CO₂ în apă (D_L [m²/s]) în funcție de temperatură (T (K)).

$$D_L = 2.35 \cdot 10^{-6} \cdot e^{-2119/T(K)} \quad [160], [77],[31] \quad (4.16)$$

$$D_L = 10^{-4} \cdot 10^{-4.1764 + \frac{712.52}{T} - \frac{2.5907 \cdot 10^5}{T^2}} \quad [90],[3] \quad (4.17)$$

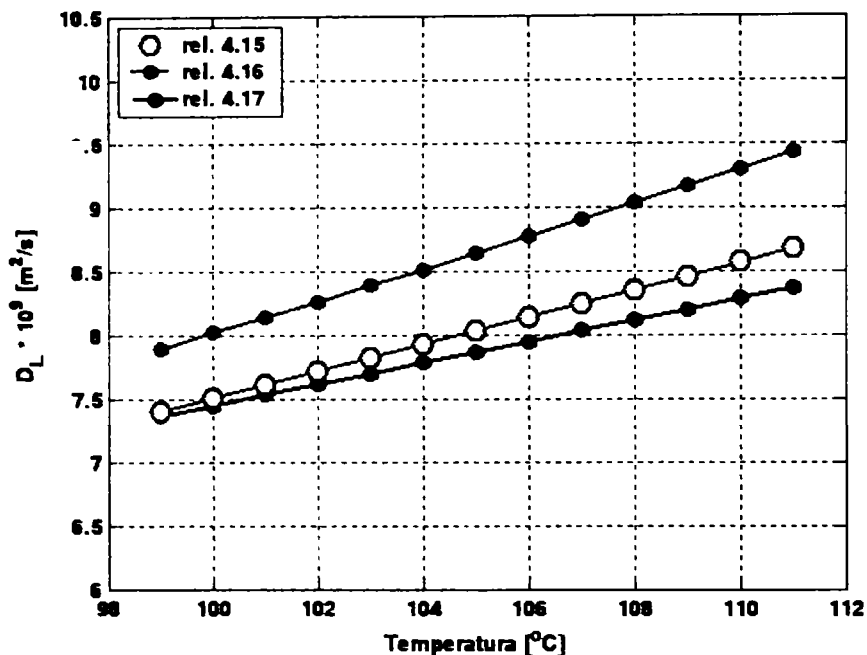


Figura 4.19. Dependența coeficientului de difuziune de temperatură

Se observă că valorile obținute pentru coeficientul de difuziune al CO_2 în faza lichidă cu ajutorul programelor elaborate în Aspen Custom Modeler sunt apropiate cele din literatură. Relația de dependență obținută (4.15) a fost introdusă în modelul matematic al desorberului implementat în Matlab, în vederea evaluării coeficientului de difuziune pentru fiecare experiment efectuat.

Pentru fiecare experiment s-a calculat numărul Hatta obținându-se valori în intervalul **19.61 + 39.68**. Valorile ridicate obținute indică faptul că reacția are loc practic în filmul de lichid ($\text{Ha} > 4$) [93] (regimul reacției rapide), astfel factorul de amplificare exprimat prin intermediul relației (4.13) poate fi aproximat la: **$E \approx \text{Ha}$** .

Parametri de operare pentru experimentele de desorbție efectuate sunt prezentate în tabelele 4.29 - 4.35.

În cadrul fiecărui experiment s-au luat probe din faza lichidă la ieșirea din desorber în vederea determinării evoluției gradului de carbonatare pe parcursul desfășurării experimentului și a stabili dacă regimul staționar este instalat. Determinarea gradului de carbonatare s-a realizat prin analiza probelor prelevate prin titrare cu HCl 0.1 N. Pentru fiecare experiment realizat s-a reprezentat grafic variația gradului de carbonatare în funcție de timp pentru a se evidenția regimul staționar.

Instalarea regimului staționar în coloană este importantă deoarece în modelul matematic al desorberului (model în regim staționar) se utilizează doar valorile inițiale ale parametrilor din proces și cele corespunzătoare regimului staționar.

Pe baza modelului matematic al desorberului implementat în Matlab și a rezultatelor experimentale obținute, pentru fiecare experiment s-a reprezentat grafic profilul compoziției fazelor în desorber pe înălțimea stratului de umplură.

Pentru faza lichidă s-au reprezentat rezultatele experimentale, precum și cele obținute prin simulare în ceea ce privește gradul de carbonatare de-a lungul înălțimii coloanei. Punctul de la $z = 0$ s-a evaluat utilizând *eficiența fierbătorului*

determinată în cadrul experimentelor anterioare efectuate pe baza desorberului. Pentru corelarea rezultatelor simulate cu cele experimentale s-au efectuat corecții în model asupra factorului de amplificare a transferului de masă.

Pentru faza gazoasă, datorită imposibilității realizării de măsurători experimentale asupra raportului molar al CO₂, s-au reprezentat grafic doar rezultatele obținute prin simulare pe baza modelului matematic în ceea ce privește variația raportului molar al CO₂ (Y), al raportului molar al CO₂ la echilibru (Y*) și cei de la interfață (Y').

📌 Experiment C1

Tabel 4.29. Parametri de operare (Experiment C1)

Parametri	Unitate de măsură	Valoare
Densitatea soluției	[kg/m ³]	1090
Puterea de încălzire P_w	[W]	8450
Debitul de intrare al soluției L	[m ³ /h]	104.4 · 10 ⁻³
Debitul specific al fazei lichide în desorber L_0	[m ³ /(m ² · h)]	5.195
Temperatura de intrare a soluției	[°C]	53
Temperatura în baza coloanei	[°C]	102
Temperatura la vârful coloanei	[°C]	85
Debit apă răcire condensator	[m ³ /h]	0.10
Temperatura apei la intrarea în condensator	[°C]	22
Temperatura apei la ieșirea din condensator	[°C]	28
Gradul de carbonatare inițial α_N	[%]	35.28
Gradul de carbonatare final α_F	[%]	26.81
Molaritatea soluției M	[kmol/m ³]	0.773

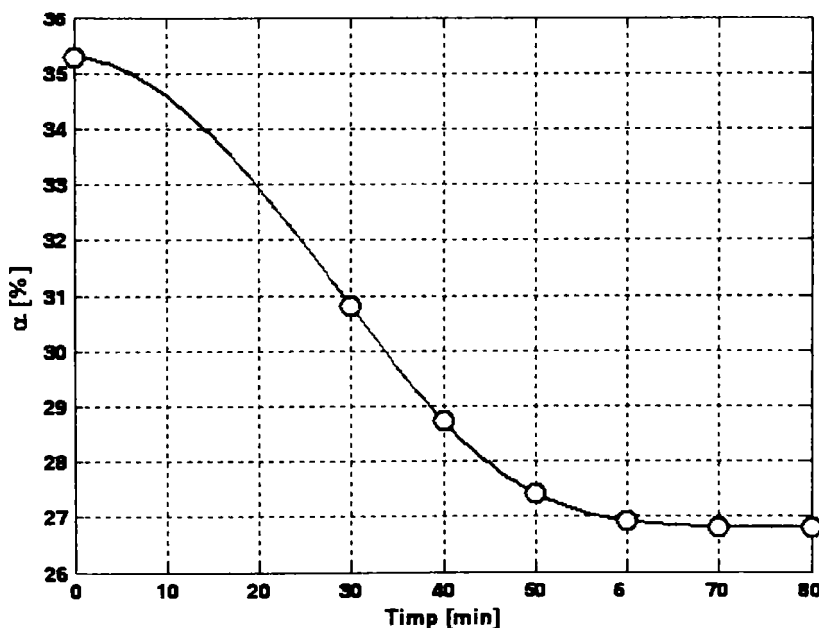


Figura 4.20. Variația gradului de carbonatare în timp (Experiment C1)

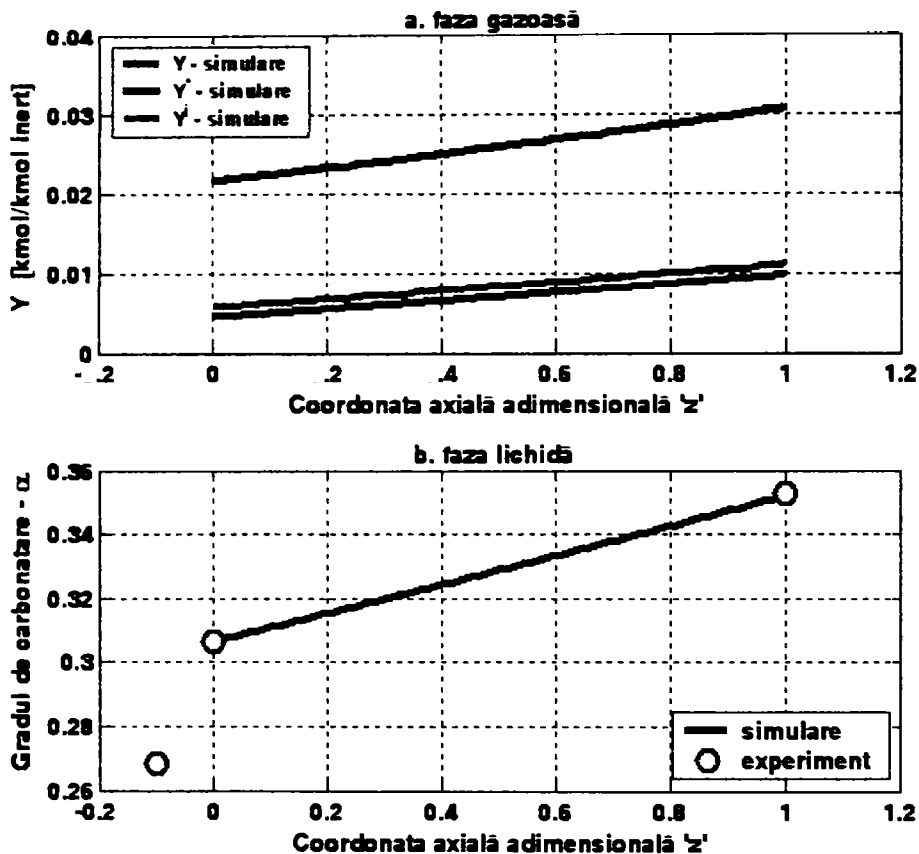


Figura 4.21. Profilul compoziției fazelor în desorber (Experiment C1)

👉 Experiment C2

Tabel 4.30. Parametri de operare (Experiment C2)

Parametri	Unitate de măsură	Valoare
Densitatea soluției	[kg/m ³]	1090
Puterea de încălzire P_W	[W]	5630
Debitul de intrare al soluției L	[m ³ /h]	$62.64 \cdot 10^{-3}$
Debitul specific al fazei lichide în desorber L_0	[m ³ /(m ² · h)]	3.117
Temperatura de intrare a soluției	[°C]	60
Temperatura în baza coloanei	[°C]	104
Temperatura la vârful coloanei	[°C]	95
Debit apă răcire condensator	[m ³ /h]	0.145
Temperatura apei la intrarea în condensator	[°C]	24
Temperatura apei la ieșirea din condensator	[°C]	39
Gradul de carbonatare inițial α_N	[%]	28.85
Gradul de carbonatare final α_F	[%]	22.16
Molaritatea soluției M	[kmol/m ³]	0.780

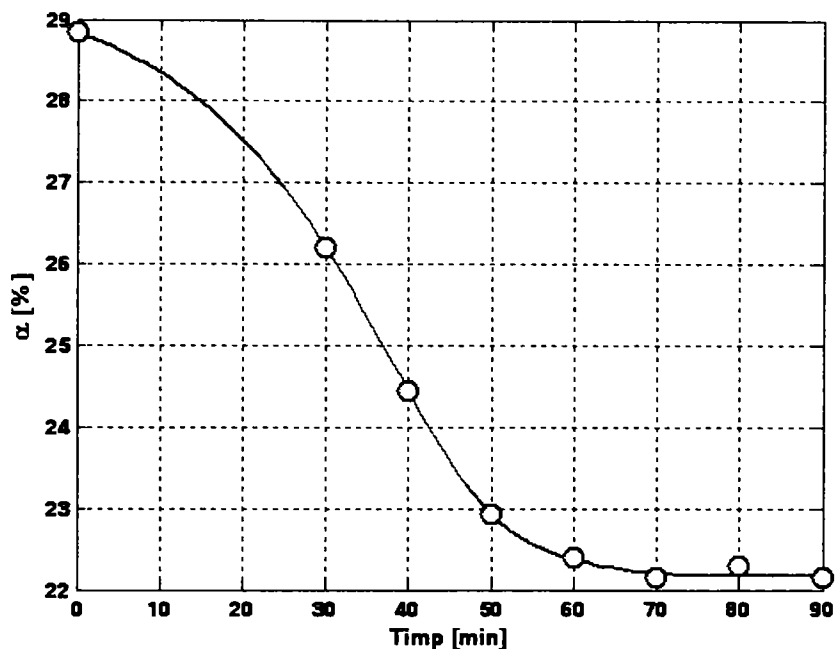


Figura 4.22. Variația gradului de carbonatare în timp (Experiment C2)

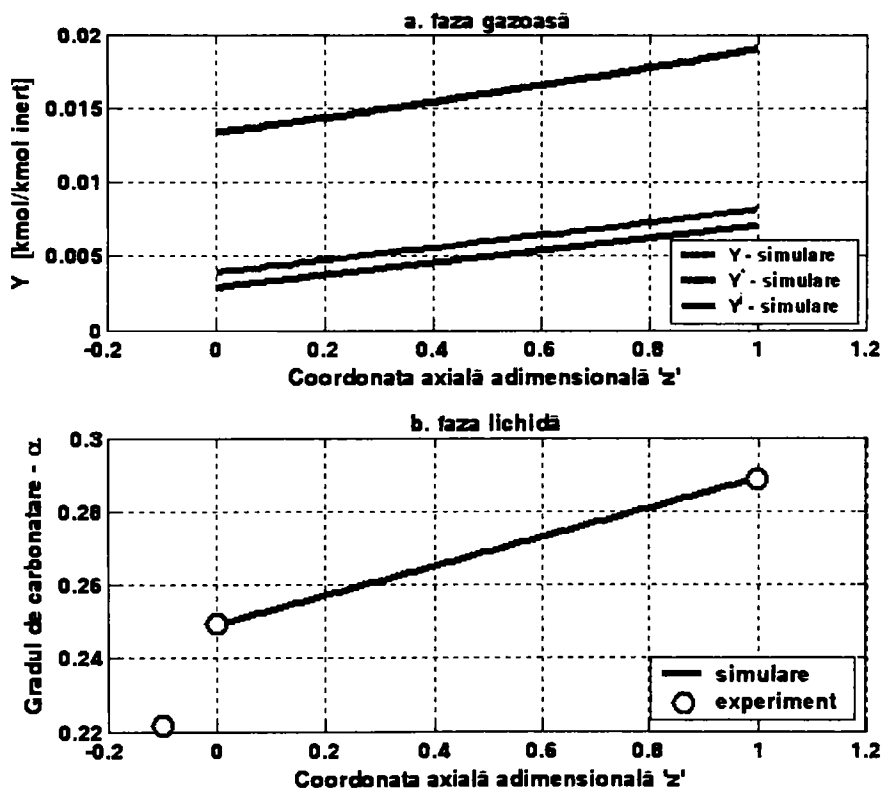


Figura 4.23. Profilul compoziției fazelor în desorber (Experiment C2)

⬇ Experiment C3

Tabel 4.31. Parametri de operare (Experiment C3)

Parametri	Unitate de măsură	Valoare
Densitatea soluției	[kg/m ³]	1090
Puterea de încălzire P_w	[W]	5630
Debitul de intrare al soluției L	[m ³ /h]	$57.42 \cdot 10^{-3}$
Debitul specific al fazei lichide în desorber L_o	[m ³ /(m ² · h)]	2.857
Temperatura de intrare a soluției	[°C]	62
Temperatura în baza coloanei	[°C]	101
Temperatura la vârful coloanei	[°C]	92
Debit apă răcire condensator	[m ³ /h]	0.155
Temperatura apei la intrarea în condensator	[°C]	24.5
Temperatura apei la ieșirea din condensator	[°C]	36
Gradul de carbonatare inițial α_N	[%]	33.54
Gradul de carbonatare final α_F	[%]	23.90
Molaritatea soluției M	[kmol/m ³]	0.808

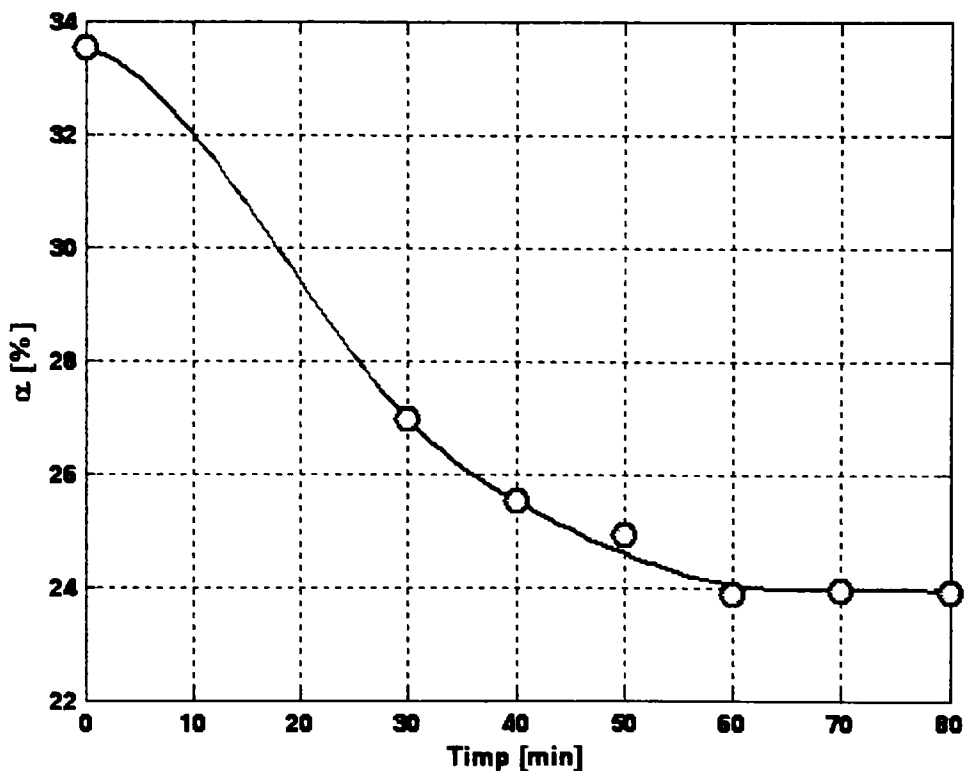


Figura 4.24. Variația gradului de carbonatare în timp (Experiment C3)

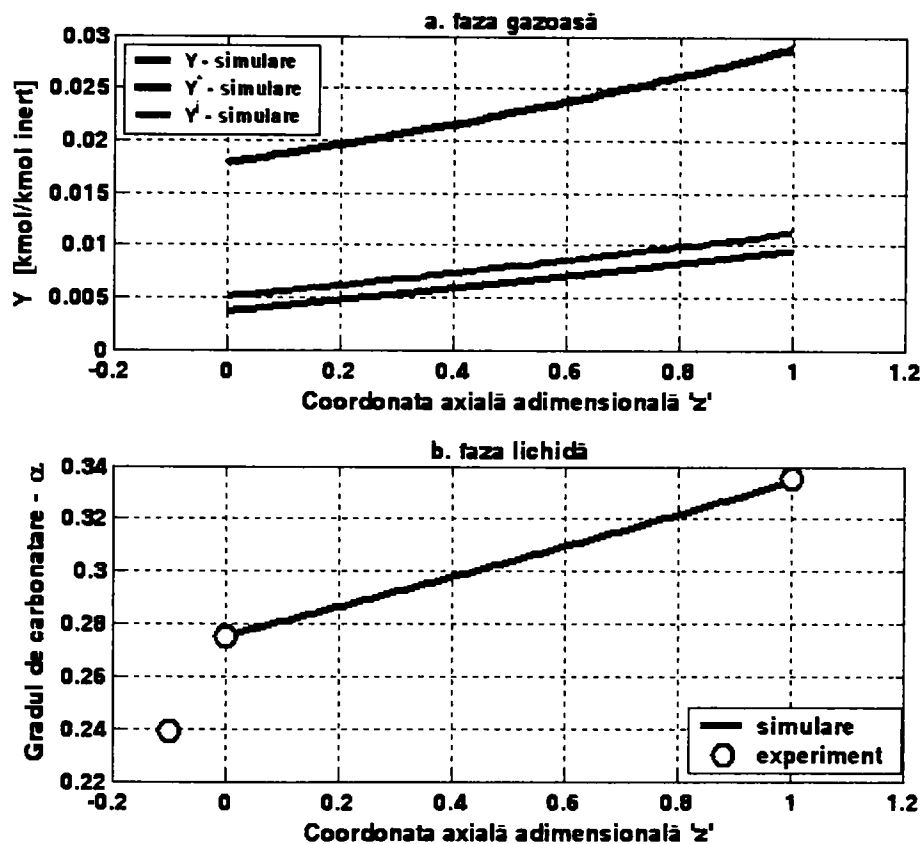


Figura 4.25. Profilul compoziției fazelor în desorber (Experiment C3)

👇 Experiment C4

Tabel 4.32. Parametri de operare (Experiment C4)

Parametri	Unitate de măsură	Valoare
Densitatea soluției	[kg/m ³]	1090
Puterea de încălzire P_W	[W]	5630
Debitul de intrare al soluției L	[m ³ /h]	$73.08 \cdot 10^{-3}$
Debitul specific al fazei lichide în desorber L_0	[m ³ /(m ² · h)]	3.637
Temperatura de intrare a soluției	[°C]	58
Temperatura în baza coloanei	[°C]	99
Temperatura la vârful coloanei	[°C]	88
Debit apă răcire condensator	[m ³ /h]	0.16
Temperatura apei la intrarea în condensator	[°C]	26
Temperatura apei la ieșirea din condensator	[°C]	36
Gradul de carbonatare inițial α_N	[%]	32.31
Gradul de carbonatare final α_F	[%]	24.77
Molaritatea soluției M	[kmol/m ³]	0.817

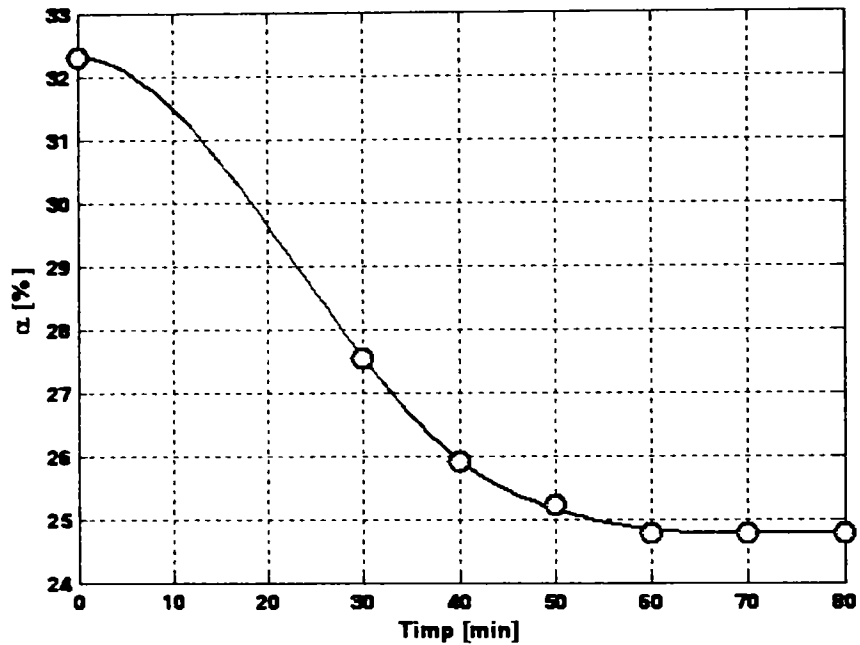


Figura 4.26. Variația gradului de carbonatare în timp (Experiment C4)

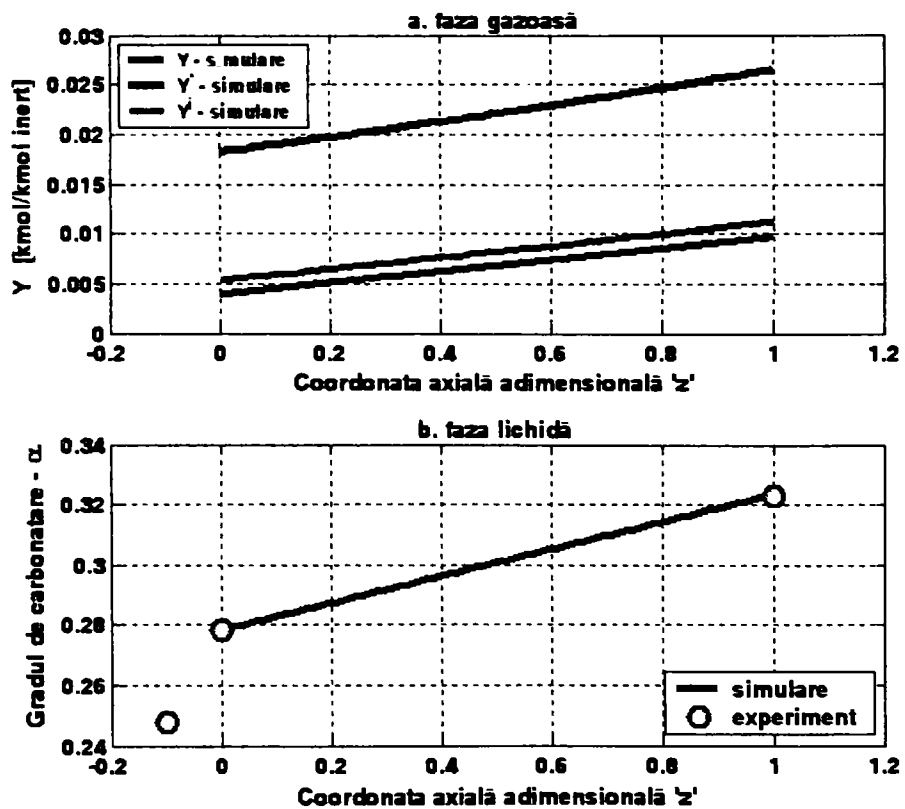


Figura 4.27. Profilul compoziției fazelor în desorber (Experiment C4)

↴ Experiment C5

Tabel 4.33. Parametri de operare (Experiment C5)

Parametri	Unitate de măsură	Valoare
Densitatea soluției	[kg/m ³]	1160
Puterea de încălzire P_w	[W]	5630
Debitul de intrare al soluției L	[m ³ /h]	$75.39 \cdot 10^{-3}$
Debitul specific al fazei lichide în desorber L_0	[m ³ /(m ² · h)]	3.751
Temperatura de intrare a soluției	[°C]	63
Temperatura în baza coloanei	[°C]	101
Temperatura la vârful coloanei	[°C]	90
Debit apă răcire condensator	[m ³ /h]	0.17
Temperatura apei la intrarea în condensator	[°C]	24
Temperatura apei la ieșirea din condensator	[°C]	32
Gradul de carbonatare inițial α_N	[%]	24.11
Gradul de carbonatare final α_F	[%]	19.44
Molaritatea soluției M	[kmol/m ³]	1.464

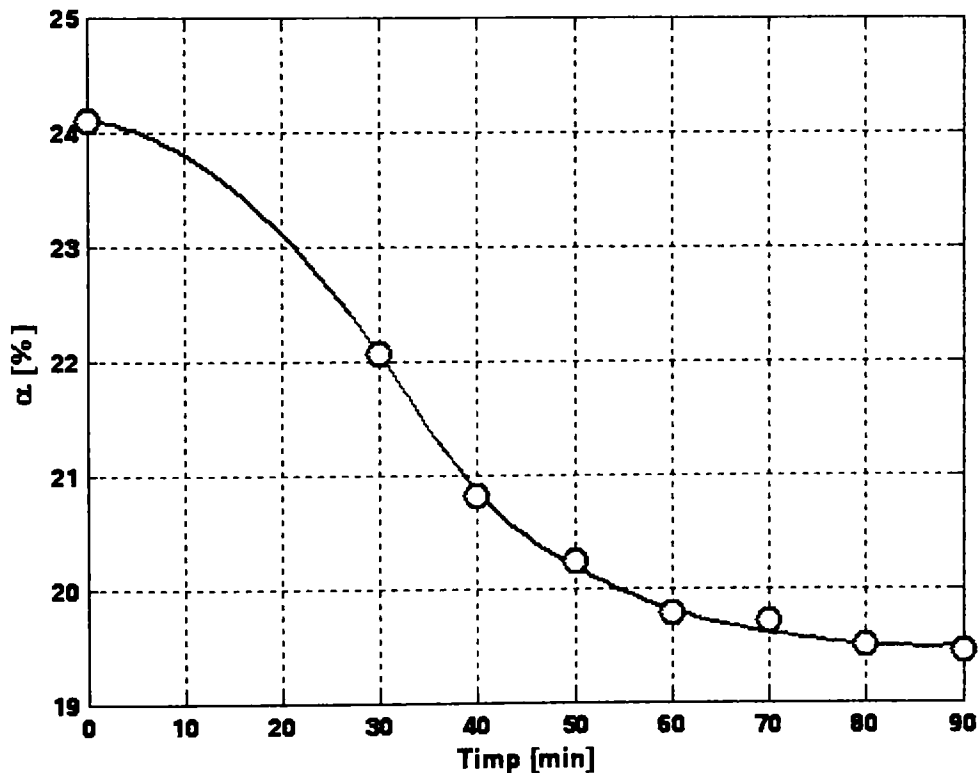


Figura 4.28. Variația gradului de carbonatare în timp (Experiment C5)

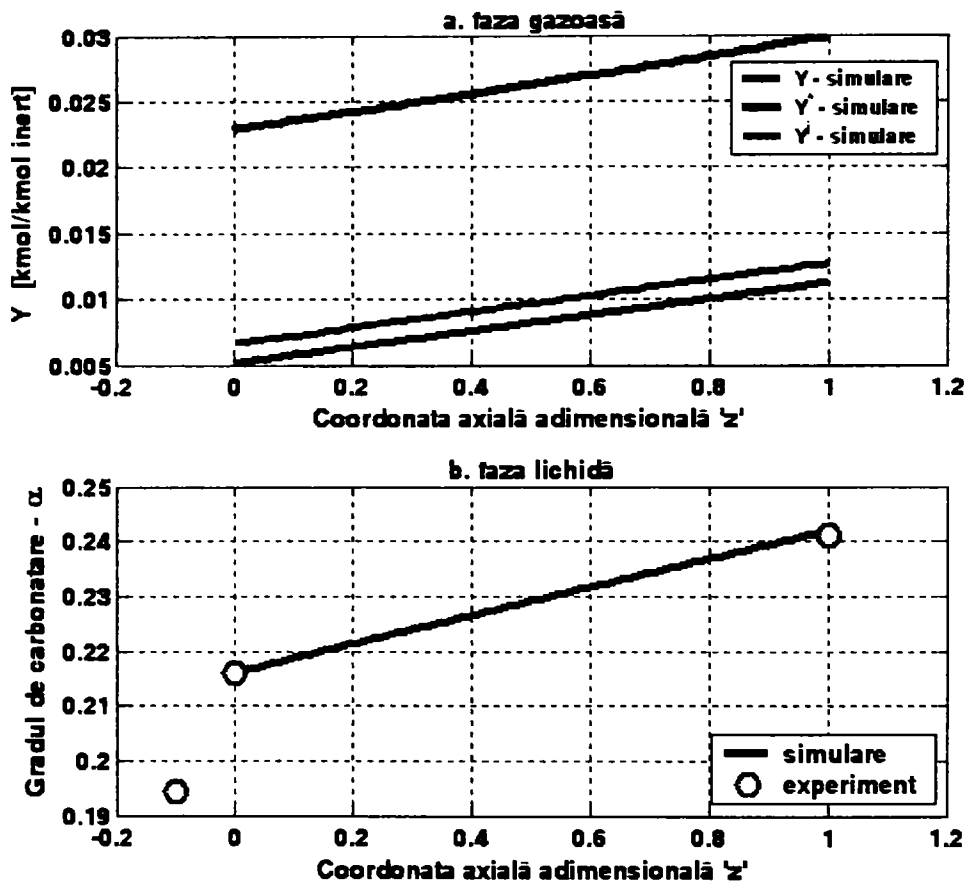


Figura 4.29. Profilul compoziției fazelor în desorber (Experiment C5)

Experiment C6

Tabel 4.34. Parametri de operare (Experiment C6)

Parametri	Unitate de măsură	Valoare
Densitatea soluției	[kg/m ³]	1160
Puterea de încălzire P_w	[W]	5630
Debitul de intrare al soluției L	[m ³ /h]	$75.39 \cdot 10^{-3}$
Debitul specific al fazei lichide în desorber L_o	[m ³ /(m ² · h)]	3.751
Temperatura de intrare a soluției	[°C]	60
Temperatura în baza coloanei	[°C]	101
Temperatura la vârful coloanei	[°C]	90
Debit apă răcire condensator	[m ³ /h]	0.17
Temperatura apei la intrarea în condensator	[°C]	23
Temperatura apei la ieșirea din condensator	[°C]	31
Gradul de carbonatare inițial α_{N1}	[%]	20.61
Gradul de carbonatare final α_f	[%]	17.19
Molaritatea soluției M	[kmol/m ³]	1.422

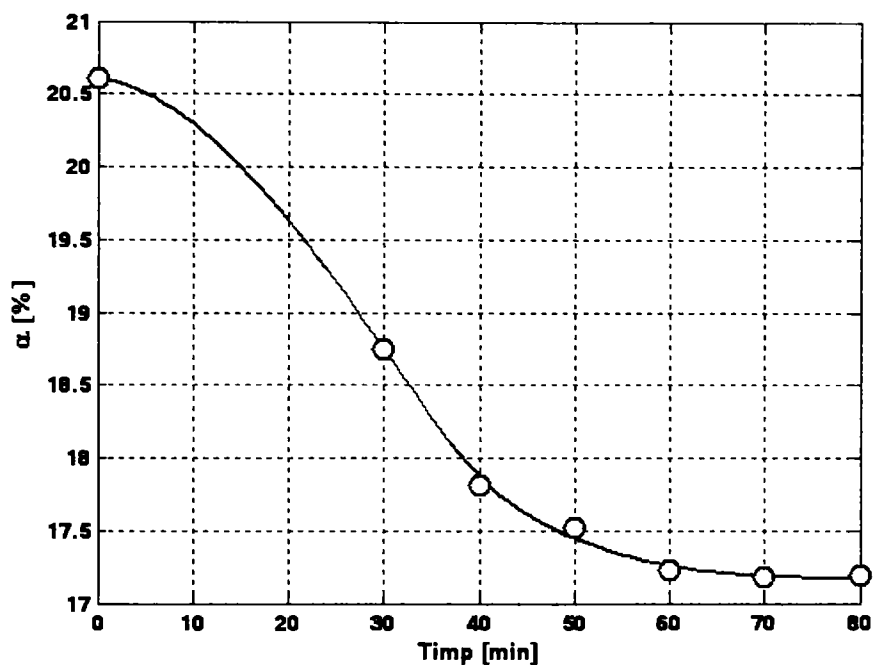


Figura 4.30. Variația gradului de carbonatare în timp (Experiment C6)

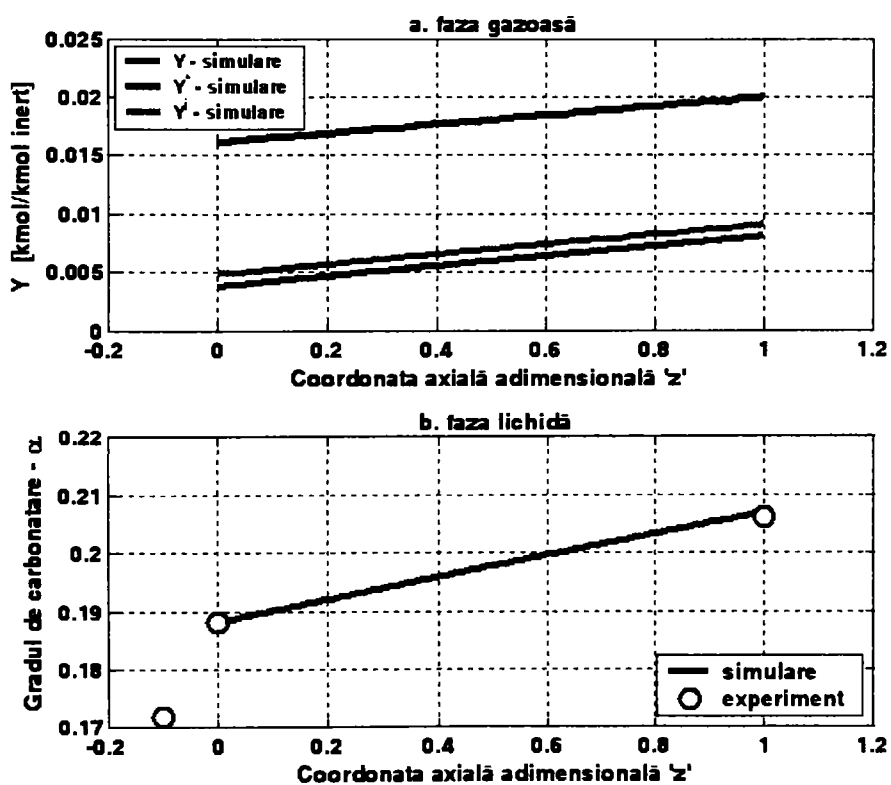


Figura 4.31. Profilul compoziției fazelor în desorber (Experiment C6)

📌 **Experiment C7**

Tabel 4.35. Parametri de operare (Experiment C7)

Parametri	Unitate de măsură	Valoare
Densitatea soluției	[kg/m ³]	1160
Puterea de încălzire P_w	[W]	5630
Debitul de intrare al soluției L	[m ³ /h]	$75.39 \cdot 10^{-3}$
Debitul specific al fazei lichide în desorber L_o	[m ³ /(m ² · h)]	3.751
Temperatura de intrare a soluției	[°C]	62
Temperatura în baza coloanei	[°C]	101
Temperatura la vârful coloanei	[°C]	92
Debit apă răcire condensator	[m ³ /h]	0.17
Temperatura apei la intrarea în condensator	[°C]	22.5
Temperatura apei la ieșirea din condensator	[°C]	30
Gradul de carbonatare inițial α_{IN}	[%]	19.92
Gradul de carbonatare final α_F	[%]	16.70
Molaritatea soluției M	[kmol/m ³]	1.436

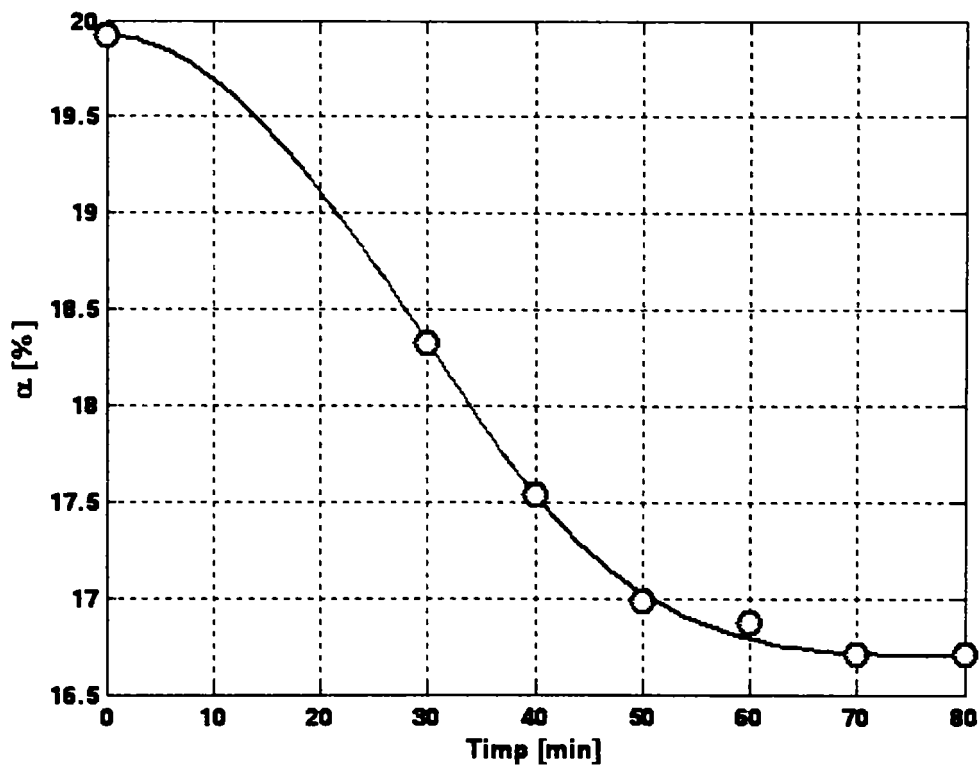


Figura 4.32. Variația gradului de carbonatare în timp (Experiment C7)

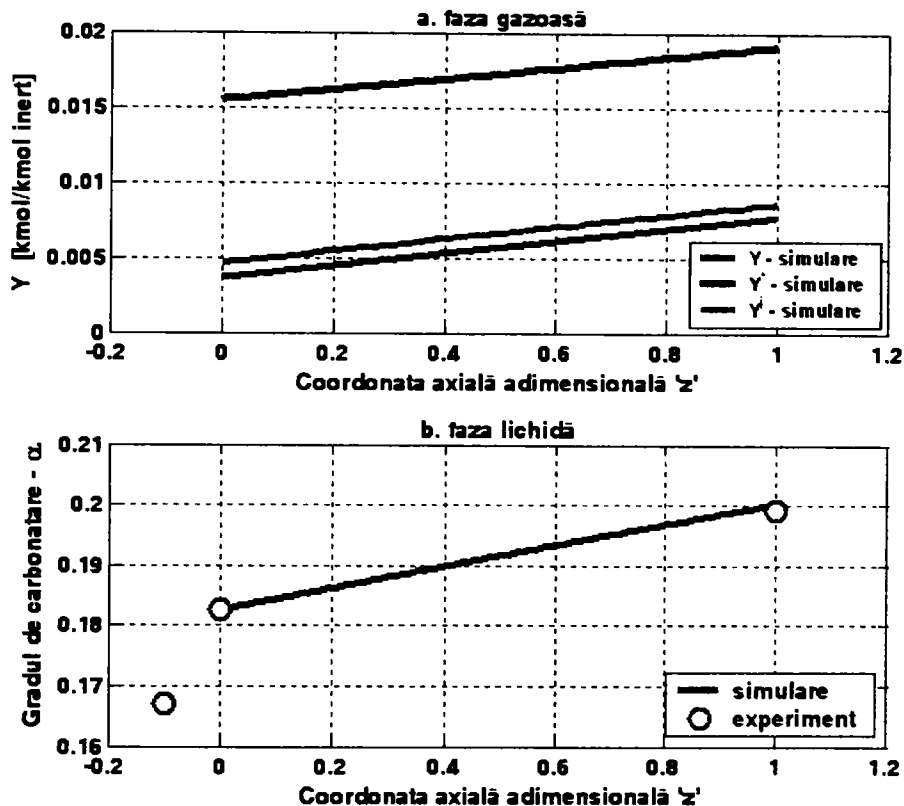


Figura 4.33. Profilul compoziției fazelor în desorber (Experiment C7)

Pentru experimentele prezentate s-au calculat principalii parametri de transfer de masă (tabelul 4.36). Coeficienții parțiali de transfer de masă și aria udată au fost evaluați utilizând corelațiile lui Onda [97] iar pentru evaluarea constantei lui Henry s-a folosit recomandarea lui Astarita (relația 4.2).

Tabel 4.36. Parametri de transfer de masă

Parametru	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
a_u [m ² /m ³]	86.560	74.155	72.150	77.709	78.814	78.740	78.768
$k_L^0 \cdot 10^4$ [m/s]	3.580	2.842	2.731	3.017	2.916	2.892	2.911
$k_L \cdot 10^4$ [m/s]	72.398	78.158	76.493	74.941	83.288	87.311	86.759
$k_G \cdot 10^4$ [kmol/(bar·m ² ·s)]	4.728	3.556	3.556	3.545	3.542	3.545	3.549
$He \cdot 10^4$ [bar·m ³ /kmol]	44.823	44.468	43.945	44.223	35.744	36.019	35.559

Coeficientul parțial de transfer de masă pentru faza lichidă (k_L) este calculat ca produsul dintre coeficientul parțial de transfer de masă în cazul desorbției fizice (k_L^0) și factorul de amplificare a desorbției de către reacția chimică (notat cu E'_C):

$$k_L = E'_C \cdot k_L^0 \quad (4.18)$$

Pentru o mai bună concordanță între rezultatele experimentale și cele obținute prin simulare, factorul de amplificare a desorbției de către reacția chimică (E'_C) a fost corectat, la fel ca și în cazul experimentelor de absorbție a dioxidului de carbon în soluții de carbonat de potasiu [140], prin introducerea unui factor de corecție " φ'_{EC} ".

Această ajustare s-a efectuat în vederea minimizării erorilor dintre rezultatele obținute prin simulare și cele experimentale. Ca și metodă de evaluare a factorului de corecție " φ'_{EC} " s-a folosit valoarea absolută a abaterii valorilor experimentale față de cele obținute prin simulare.

Acest factor de corecție arată faptul că relația (4.13) nu descrie cu suficientă acuratețe ceea ce se întâmplă în faza lichidă, în cazurile reale intervenind deviații de la idealitate datorită diverselor surse de erori (erori de natură tehnică, erori de măsurare, etc) care pot interveni în desfășurarea în condiții optime a procesului.

În urma corecției aplicate, expresia coeficientului parțial de transfer de masă pentru faza lichidă (k_L) devine:

$$k_L = \varphi'_{EC} \cdot E'_C \cdot k_L^0 \quad (4.19)$$

Valorile obținute pentru factorul de amplificare a desorbției de către reacția chimică E'_C și pentru factorul de corecție φ'_{EC} , sunt prezentate în tabelul 4.37:

Tabel 4.37. Rezultate obținute pentru E'_C și φ'_{EC}

Parametru	Experiment						
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
E'_C	19.6068	29.0067	27.4266	24.8415	33.8287	38.1744	39.6849
φ'_{EC}	1.0314	0.9481	1.0211	1.0000	0.8443	0.7908	0.7510

Ca și în cazul experimentelor de absorbție realizate pe instalația pilot [140], s-a constatat că există o dependență liniară a factorului de corecție φ'_{EC} de gradul de carbonatare inițial al soluției de carbonat de potasiu (figura 4.34).

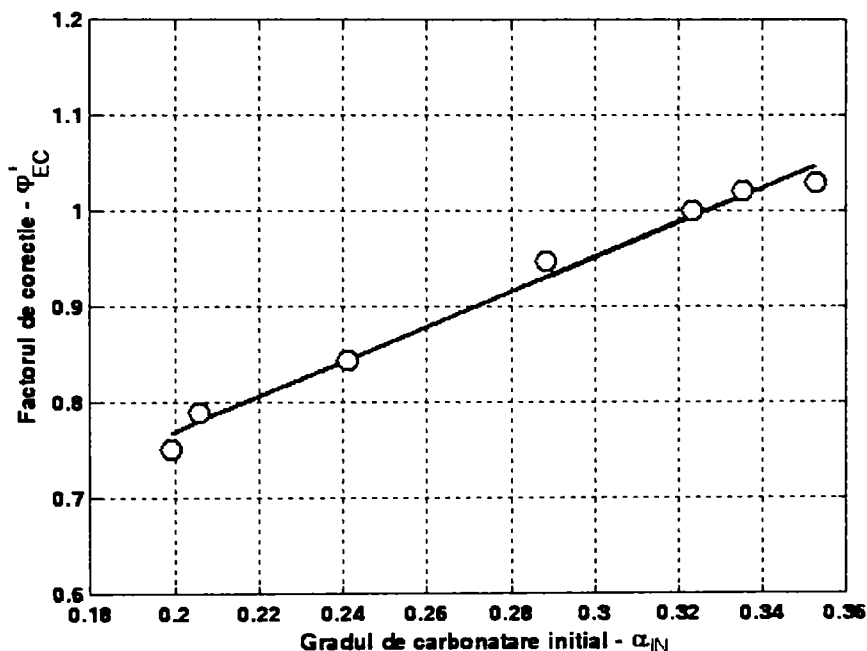


Figura 4.34. Dependența factorului de corecție de gradul de carbonatizare inițial

Prin analiză de regresie liniară se obține o relație de dependență a factorului de corecție de gradul de carbonatizare inițial, de forma:

$$\varphi'_{EC} = 1.8274 \cdot \alpha_{IN} + 0.4044 \quad (4.20)$$

Relația 4.20 a fost utilizată în modelul matematic al desorberului pilot în vederea evaluării efectului metildietanolaminei asupra reacției chimice din faza lichidă.

4.3. Desorbția CO₂ din soluții de carbonat de potasiu activate cu MDEA

Experimentele de desorbție a dioxidului de carbon din soluții de carbonat de potasiu activate cu metildietanolamină s-au desfășurat după aceeași metodologie de lucru prezentată în cazul experimentelor anterioare de desorbție, atât în ceea ce privește cele de determinare a eficienței fierbătorului, cât și cele propriu-zise de desorbție.

4.3.1. Determinarea eficienței fierbătorului

În vederea determinării eficienței fierbătorului s-au efectuat patru seturi de determinare experimentale. Domeniile de variație ale parametrilor de lucru din cadrul acestor experimente sunt prezentate în tabelul 4.38.

Tabel 4.38. Domeniile de variație ale parametrilor de operare

Parametri	Unitate de măsură	Valoare
Concentrația inițială a soluției	[%]	17.26 ... 18.11
Concentrația promotorului	[%]	1
Densitatea soluției	[kg/m ³]	1131 ... 1142
Puterea de încălzire P_w	[W]	5630
Debitul de intrare al soluției L	[m ³ /h]	74.41 ... 74.8 · 10 ⁻³
Temperatura de intrare a soluției	[°C]	57 ... 61
Temperatura în baza coloanei	[°C]	102.5 ... 106
Temperatura la vârful coloanei	[°C]	94.5 ... 98
Debit apă răcire condensator	[m ³ /h]	0.17
Temperatura apei la intrarea în condensator	[°C]	17.5 ... 18
Temperatura apei la ieșirea din condensator	[°C]	25 ... 26
Gradul de carbonatare inițial α_N	[%]	19.34 ... 33.55
Molaritatea soluției M	[kmol/m ³]	1.128 ... 1.373

Principalii parametri de operare din timpul experimentelor sunt prezentați în tabelele 4.39 – 4.42. Pentru fiecare experiment s-a urmărit evoluția temperaturilor în coloană și s-au prelevat probe din faza lichidă la ieșirea din coloană până la atingerea regimului staționar.

Variația gradului de carbonatare în timp pentru cele șase experimente efectuate este prezentată în figurile 4.35 – 4.38.

Experiment D1

Tabel 4.39. Parametri de operare (Experiment D1)

Parametri	Unitate de măsură	Valoare
Densitatea soluției	[kg/m ³]	1131
Puterea de încălzire	[kW]	5.63
Debitul de intrare al soluției L	[m ³ /h]	74.41 · 10 ⁻³
Temperatura de intrare a soluției	[°C]	61
Temperatura în baza coloanei	[°C]	107
Temperatura la vârful coloanei	[°C]	98
Debit apă răcire condensator	[m ³ /h]	0.17
Temperatura apei la intrarea în condensator	[°C]	17.5
Temperatura apei la ieșirea din condensator	[°C]	26
Gradul de carbonatare inițial α_N	[%]	33.55
Gradul de carbonatare final α_F	[%]	28.25
Molaritatea soluției M	[kmol/m ³]	1.128

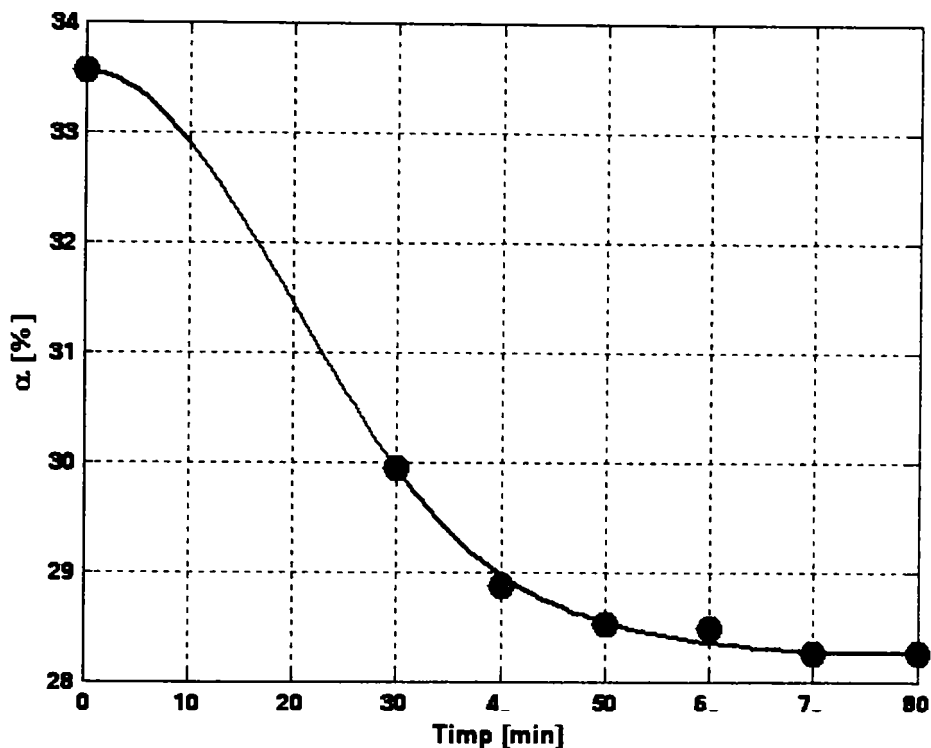


Figura 4.35. Evoluția gradului de carbonatare în timp (Experiment D1)

Experiment D2

Tabel 4.40. Parametri de operare (Experiment D2)

Parametri	Unitate de măsură	Valoare
Densitatea soluției	[kg/m ³]	1131
Puterea de încălzire	[kW]	5.63
Debitul de intrare al soluției <i>L</i>	[m ³ /h]	74.41 · 10 ⁻³
Temperatura de intrare a soluției	[°C]	57
Temperatura în baza coloanei	[°C]	104
Temperatura la vârful coloanei	[°C]	96.5
Debit apă răcire condensator	[m ³ /h]	0.17
Temperatura apei la intrarea în condensator	[°C]	18
Temperatura apei la ieșirea din condensator	[°C]	25.5
Gradul de carbonatare inițial α_{iN}	[%]	26.71
Gradul de carbonatare final α_f	[%]	23.53
Molaritatea soluției <i>M</i>	[kmol/m ³]	1.313

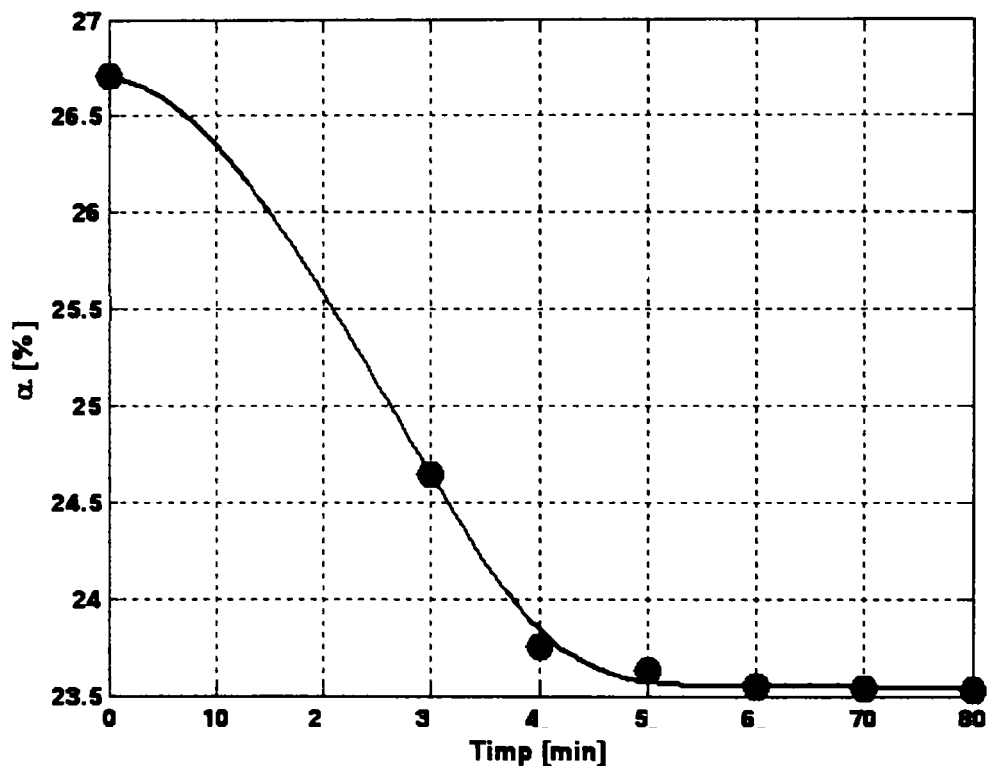


Figura 4.36. Evoluția gradului de carbonare în timp (Experiment D2)

↳ Experiment D3

Tabel 4.41. Parametri de operare (Experiment D3)

Parametri	Unitate de măsură	Valoare
Densitatea soluției	[kg/m ³]	1140
Puterea de încălzire	[kW]	5.63
Debitul de intrare al soluției L	[m ³ /h]	$74.74 \cdot 10^{-3}$
Temperatura de intrare a soluției	[°C]	57
Temperatura în baza coloanei	[°C]	104
Temperatura la vârful coloanei	[°C]	95
Debit apă răcire condensator	[m ³ /h]	0.17
Temperatura apei la intrarea în condensator	[°C]	18
Temperatura apei la ieșirea din condensator	[°C]	25
Gradul de carbonare inițial α_{iN}	[%]	22.32
Gradul de carbonare final α_f	[%]	20.08
Molaritatea soluției M	[kmol/m ³]	1.358

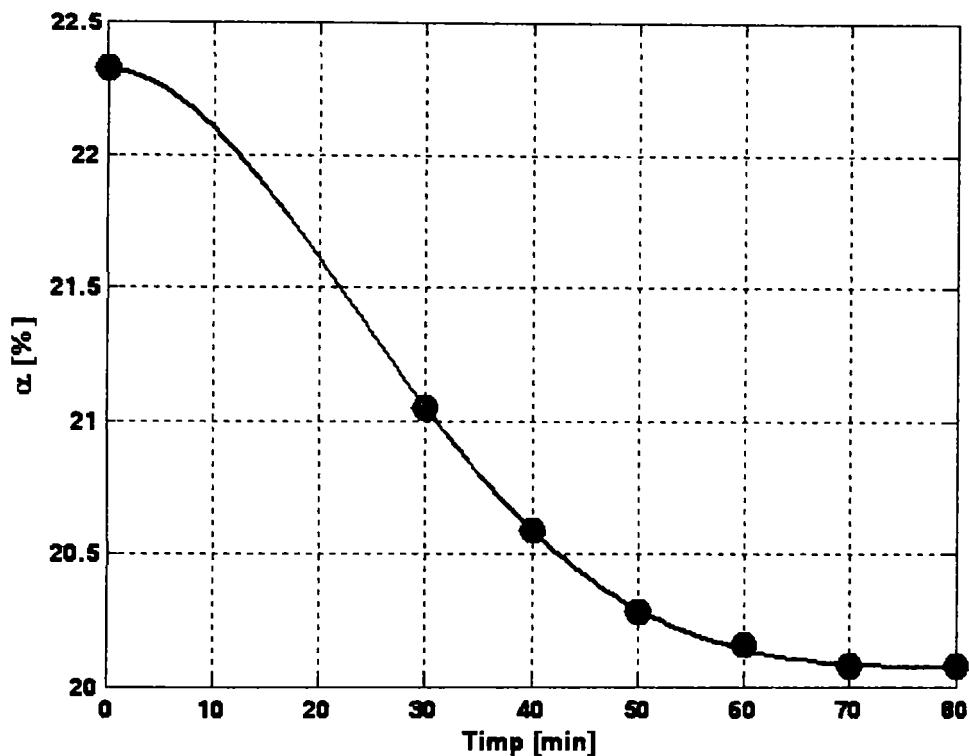


Figura 4.37. Evoluția gradului de carbonare în timp (Experiment D3)

↓ Experiment D4

Tabel 4.42. Parametri de operare (Experiment D4)

Parametri	Unitate de măsură	Valoare
Densitatea soluției	[kg/m ³]	1142
Puterea de încălzire	[kW]	5.63
Debitul de intrare al soluției L	[m ³ /h]	$74.8 \cdot 10^{-3}$
Temperatura de intrare a soluției	[°C]	58.5
Temperatura în baza coloanei	[°C]	102.5
Temperatura la vârful coloanei	[°C]	94.5
Debit apă răcire condensator	[m ³ /h]	0.17
Temperatura apei la intrarea în condensator	[°C]	18
Temperatura apei la ieșirea din condensator	[°C]	26
Gradul de carbonare inițial α_N	[%]	19.34
Gradul de carbonare final α_F	[%]	17.74
Molaritatea soluției M	[kmol/m ³]	1.373

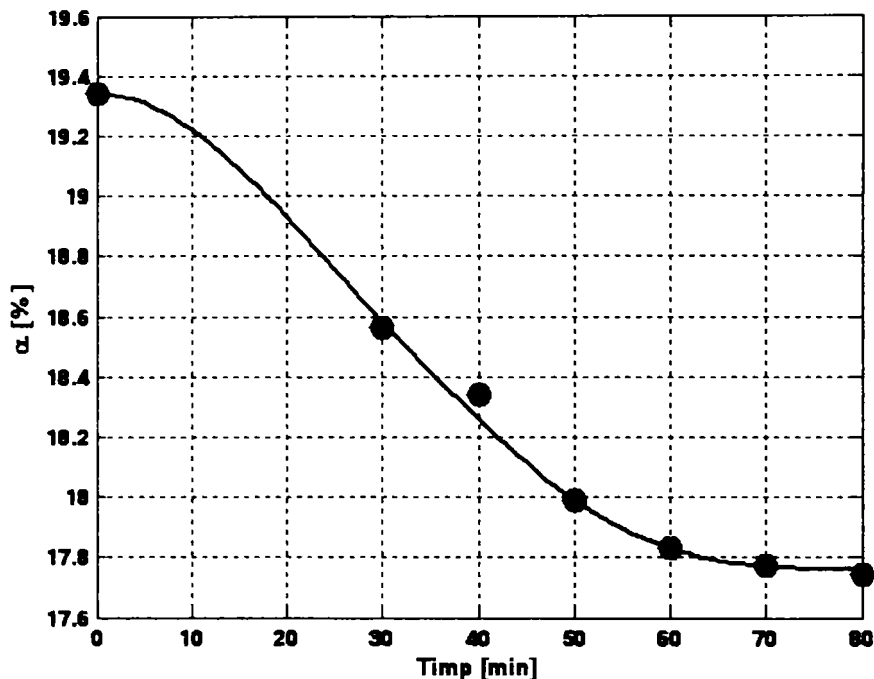


Figura 4.38. Evoluția gradului de carbonare în timp (Experiment D4)

Pentru determinarea eficienței fierbătorului, s-au efectuat aceleași calcule prezentate la paragraful 4.2.2 (relațiile 4.5 – 4.11).

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4.43.

Tabel 4.43. Rezultate obținute în experimentele efectuate pe fierbător

Parametru	D1	D2	D3	D4	Valoare medie
$EF_{fierb.}$	0.2564	0.2576	0.2598	0.2579	0.2579
$G_{vap.}$ [kg/h]	8.5527	8.5784	8.5906	8.5998	8.5804

Valorile medii obținute pentru eficiența fierbătorului ($EF_{fierb.}$) și pentru debitul de vapori formați ($G_{vap.}$) sunt utilizate în continuare în cazul experimentelor de desorbție propriu-zisă a dioxidului de carbon din soluții de carbonat/bicarbonat de potasiu activate cu MDEA.

În cadrul experimentelor de desorbție efectuate, determinarea eficienței fierbătorului a avut un rol foarte important deoarece, prin intermediul acesteia s-au putut evalua parametri ce nu pot fi determinați experimental.

4.3.2. Studiul desorbției în sistemul $CO_2-K_2CO_3/KHCO_3$ -MDEA

Experimentele efectuate în sistemul $CO_2 - K_2CO_3/KHCO_3 - MDEA$ au urmărit evaluarea efectului promotorului asupra reacției chimice din faza lichidă.

Neconcordanțele din literatură între diverși autori cu privire la cinetica reacției CO_2 - Promotor au dus la includerea în model (la fel ca în cazul absorbției) a unui factor de amplificare a reacției chimice de către promotor (E'_p). Acest factor

evidențiază, prin valoarea sa, influența pe care o exercită promotorul asupra reacției chimice și implicit asupra întregului proces de desorbție.

Evaluarea lui E'_p se realizează pe baza profilelor compozițiilor în absorber, prin minimizarea erorilor dintre rezultatele obținute experimental și cele ale simulării procesului.

Trebuie menționat faptul că în cadrul determinărilor experimentale de desorbție cu MDEA au fost întâmpinate unele probleme în desfășurarea procesului (cădere mare de presiune de-a lungul coloanei, rezultate eronate în analiza compoziției fazei lichide, etc.), datorate probabil apariției fenomenului de spumare în coloană. Apariția fenomenului de spumare este semnalată și în literatura de specialitate [134] precizându-se că acest fenomen se poate datora utilizării îndelungate a aceleiași soluții de carbonat, chiar și în cazul adăugării unor agenți de antispumare.

Din acest motiv, dintre determinările experimentale efectuate în acest caz, s-au luat în considerare doar trei experimente care s-au desfășurat normal fără apariția fenomenului de spumare.

Pentru fiecare experiment selectat s-a reprezentat grafic variația gradului de carbonat în timp, acesta fiind determinat din analiza fazei lichide prin titrare cu HCl 0.1 N, iar pe baza modelului matematic al desorberului implementat în Matlab și a rezultatelor experimentale obținute se reprezintă grafic profilul compoziției fazelor în desorber.

Pentru faza lichidă s-au reprezentat rezultatele experimentale, precum și cele obținute prin simulare în ceea ce privește gradul de carbonat de-a lungul înălțimii coloanei. Punctul de la $z = 0$ s-a evaluat la fel ca în cazul desorbției CO₂ din soluții de carbonat, utilizând *eficiența fierbătorului* determinată în cadrul experimentelor anterioare efectuate pe baza desorberului utilizând soluții activate cu MDEA. Pentru corelarea rezultatelor simulate cu cele experimentale s-au efectuat corecții în model asupra factorului de amplificare a transferului de masă.

Pentru faza gazoasă, s-au reprezentat grafic rezultatele obținute prin simulare pe baza modelului matematic în ceea ce privește variația raportului molar al CO₂ (Y), al raportului molar al CO₂ la echilibru (Y^*) și cel de la interfață (Y^i).

Domeniile de variație ale parametrilor de operare pentru experimentele de desorbție cu MDEA sunt prezentate în tabelul 4.44.

Tabel 4.44. Domeniile de variație ale parametrilor de operare

Parametri	Unitate de măsură	Valoare
Concentrația inițială a soluției	[%]	17.70 ... 17.80
Concentrația promotorului	[%]	1
Densitatea soluției	[kg/m ³]	1145 ... 1155
Puterea de încălzire P_w	[W]	5630
Debitul de intrare al soluției L	[m ³ /h]	75.10 ... 74.97 · 10 ⁻³
Temperatura de intrare a soluției	[°C]	55 ... 60
Temperatura în baza coloanei	[°C]	109 ... 110
Temperatura la vârful coloanei	[°C]	95 ... 96.5
Debit apă răcire condensator	[m ³ /h]	0.17
Temperatura apei la intrarea în condensator	[°C]	17 ... 18
Temperatura apei la ieșirea din condensator	[°C]	21 ... 22
Gradul de carbonat inițial α_{IN}	[%]	23.01 ... 31.93
Molaritatea soluției M	[kmol/m ³]	1.297 ... 1.341

În continuare sunt prezentate experimentele selectate cu parametri de operare specifici și graficele obținute pentru fiecare caz.

↙ Experiment E1

Tabel 4.45. Parametri de operare (Experiment E1)

Parametri	Unitate de măsură	Valoare
Densitatea soluției	[kg/m ³]	1151
Puterea de încălzire	[kW]	5.63
Presiunea medie în coloană	[bar]	1.102
Debitul de intrare al soluției L	[m ³ /h]	$75.10 \cdot 10^{-3}$
Debitul specific al fazei lichide în desorber L_0	[m ³ /(m ² · h)]	3.737
Temperatura de intrare a soluției	[°C]	60
Temperatura în baza coloanei	[°C]	110
Temperatura la vârful coloanei	[°C]	96
Debit apă răcire condensator	[m ³ /h]	0.17
Temperatura apei la intrarea în condensator	[°C]	18
Temperatura apei la ieșirea din condensator	[°C]	21
Gradul de carbonatare inițial α_{N}	[%]	31.93
Gradul de carbonatare final α_F	[%]	23.42
Molaritatea soluției M	[kmol/m ³]	1.297

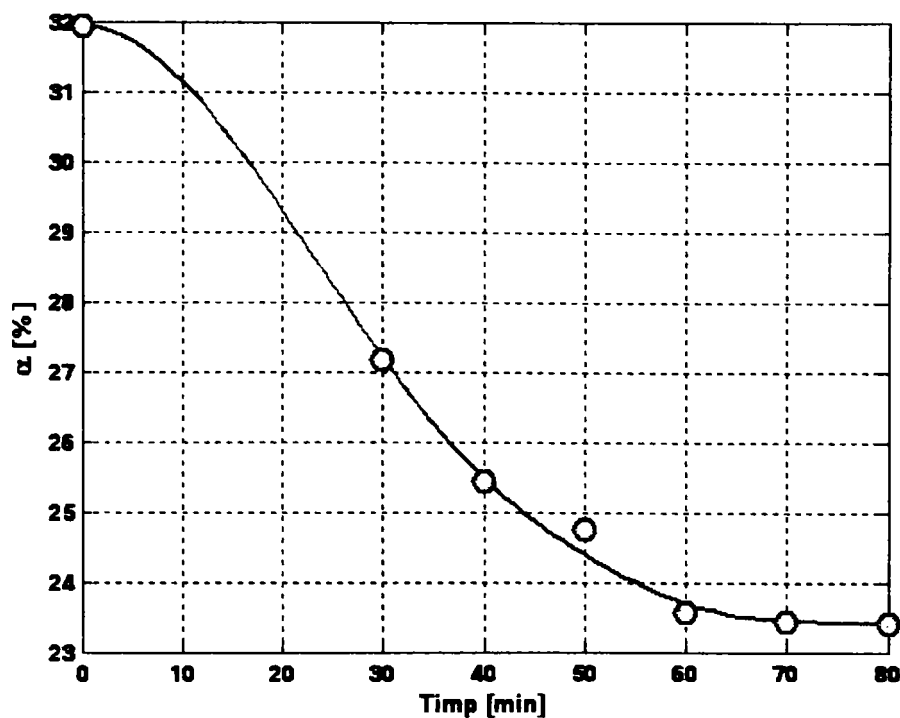


Figura 4.39. Evoluția gradului de carbonatare în timp (Experiment E1)

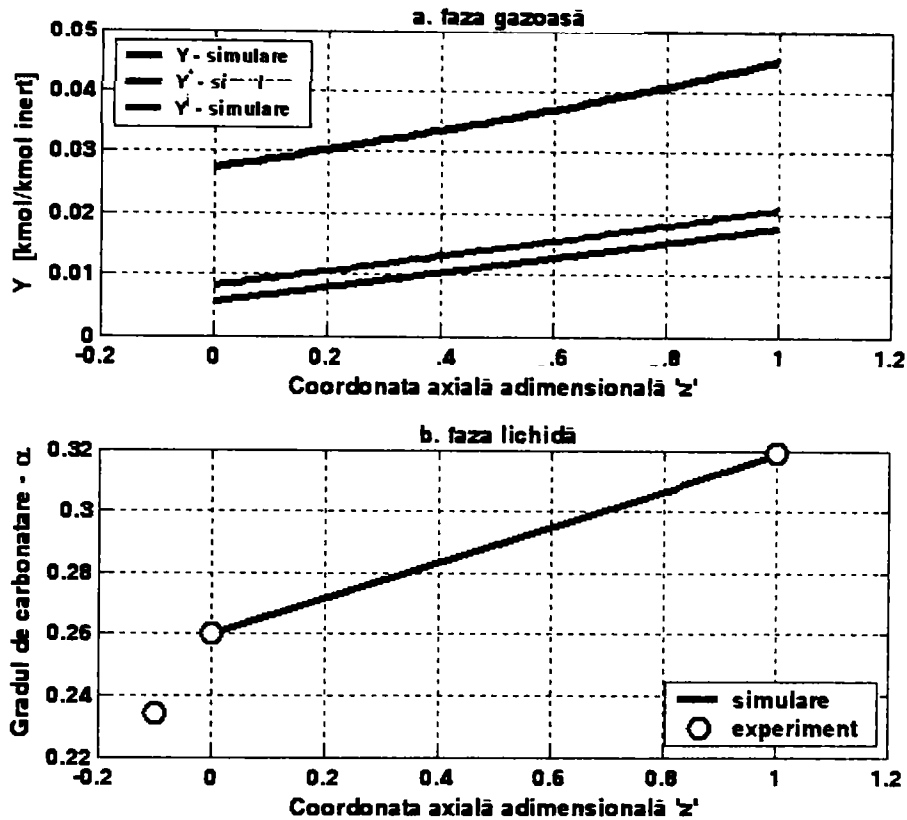


Figura 4.40. Profilul compoziției fazelor în desorber (Experiment E1)

↓ **Experiment E2**

Tabel 4.46. Parametri de operare (Experiment E2)

Parametri	Unitate de măsură	Valoare
Densitatea soluției	[kg/m ³]	1145
Puterea de încălzire	[kW]	5.63
Presiunea medie în coloană	[bar]	1.096
Debitul de intrare al soluției L	[m ³ /h]	$75.97 \cdot 10^{-3}$
Debitul specific al fazei lichide în desorber L_0	[m ³ /(m ² · h)]	3.780
Temperatura de intrare a soluției	[°C]	59
Temperatura în baza coloanei	[°C]	110
Temperatura la vârful coloanei	[°C]	96.5
Debit apă răcire condensator	[m ³ /h]	0.17
Temperatura apei la intrarea în condensator	[°C]	18
Temperatura apei la ieșirea din condensator	[°C]	21
Gradul de carbonatare inițial α_N	[%]	27.96
Gradul de carbonatare final α_F	[%]	21.44
Molaritatea soluției M	[kmol/m ³]	1.307

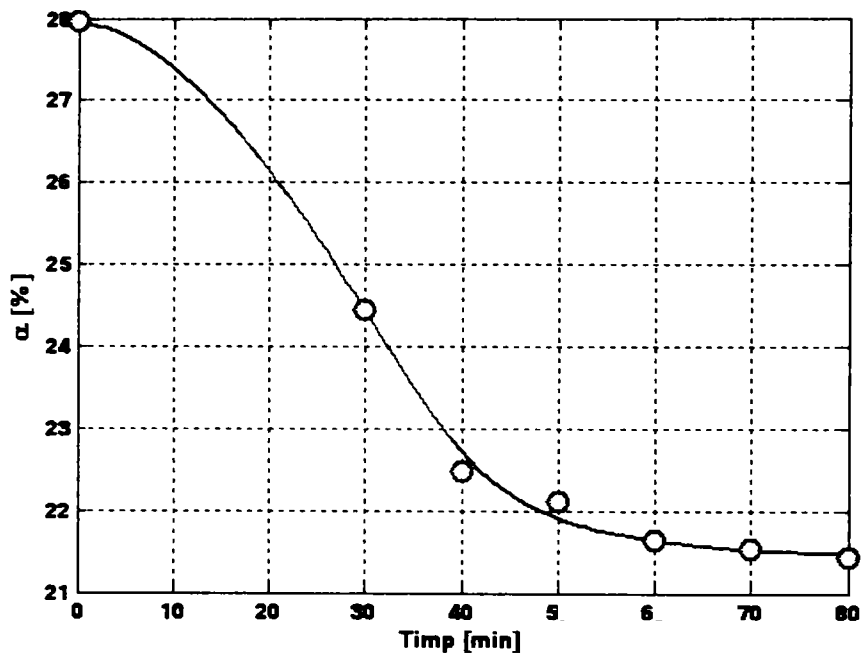


Figura 4.41. Evoluția gradului de carbonatare în timp (Experiment E2)

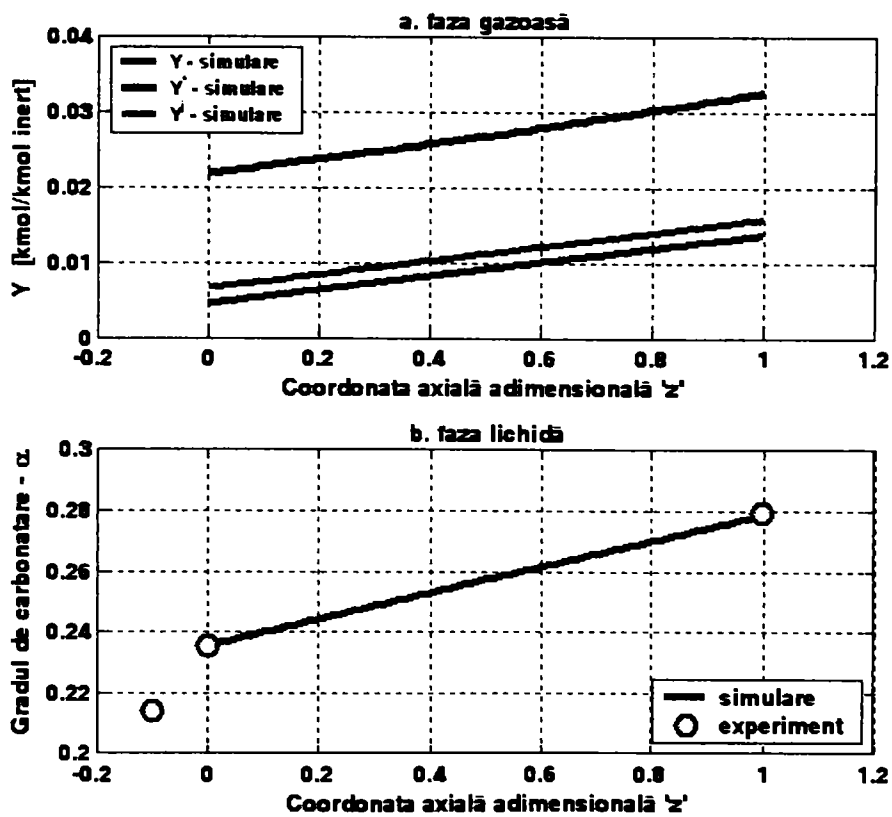


Figura 4.42. Profilul compoziției fazelor în desorber (Experiment E2)

↓ **Experiment E3**

Tabel 4.47. Parametri de operare (Experiment E3)

Parametri	Unitate de măsură	Valoare
Densitatea soluției	[kg/m ³]	1155
Puterea de încălzire	[kW]	5.63
Presiunea medie în coloană	[bar]	1.069
Debitul de intrare al soluției L	[m ³ /h]	$75.23 \cdot 10^{-3}$
Debitul specific al fazei lichide în desorber L_0	[m ³ /(m ² · h)]	3.744
Temperatura de intrare a soluției	[°C]	55
Temperatura în baza coloanei	[°C]	109
Temperatura la vârful coloanei	[°C]	95
Debit apă răcire condensator	[m ³ /h]	0.17
Temperatura apei la intrarea în condensator	[°C]	17
Temperatura apei la ieșirea din condensator	[°C]	22
Gradul de carbonatare inițial α_N	[%]	23.01
Gradul de carbonatare final α_F	[%]	18.83
Molaritatea soluției M	[kmol/m ³]	1.341

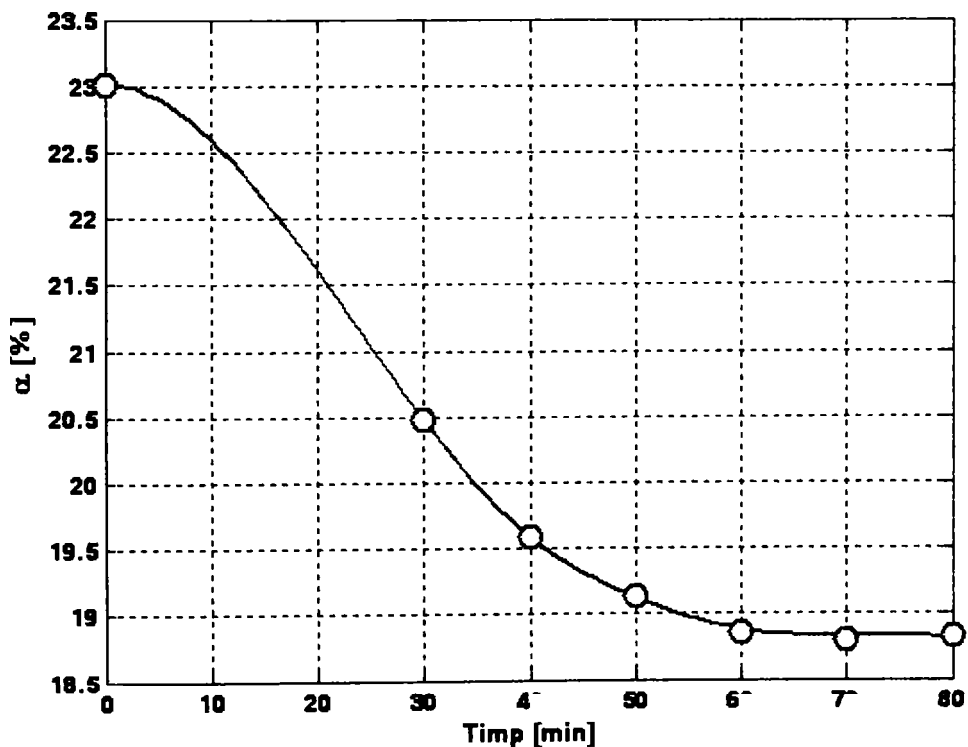


Figura 4.43. Evoluția gradului de carbonatare în timp (Experiment E3)

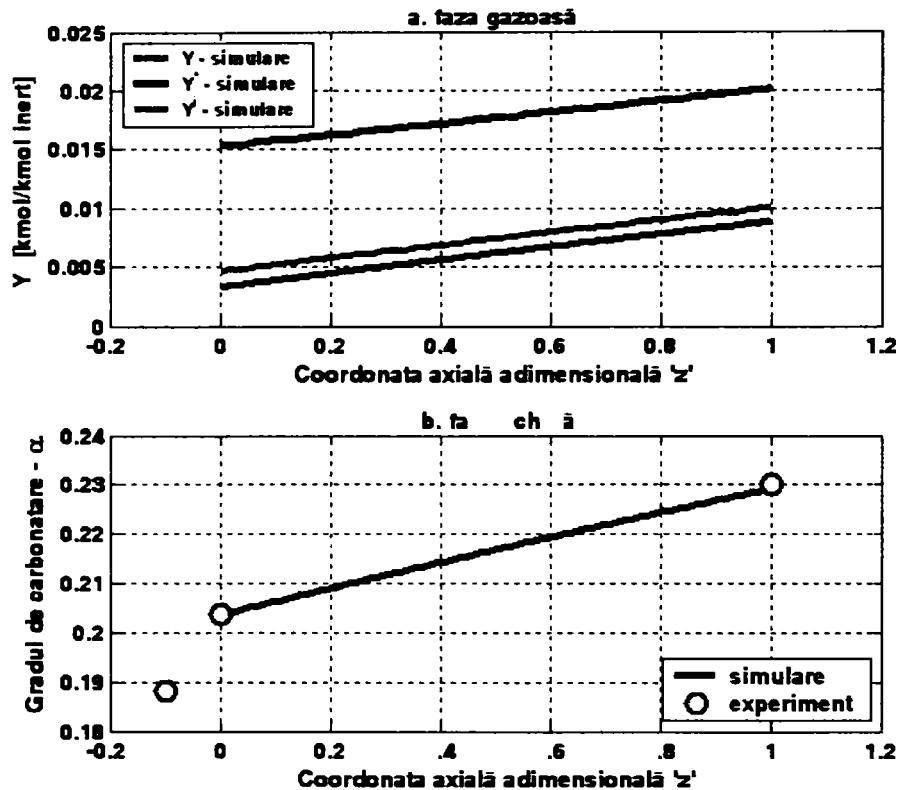


Figura 4.44. Profilul compoziției fazelor în desorber (Experiment E3)

Pentru experimentele prezentate, coeficienții parțiali de transfer de masă, aria udată și constanta lui Henry, au fost evaluați ca și în cazul experimentelor de desorbție în sistemul $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3/\text{KHCO}_3$. Valorile obținute pentru acești parametri sunt prezentate în tabelul 4.48.

Tabel 4.48. Parametri de transfer de masă

Parametru	E1	E2	E3
a_v [m^2/m^3]	78.829	78.904	78.688
$k_L^0 \cdot 10^4$ [m/s]	2.989	2.949	2.858
$k_L \cdot 10^4$ [m/s]	110.164	112.994	104.275
$k_G \cdot 10^4$ [kmol/(bar·m ² ·s)]	3.544	3.546	3.549
$H_e \cdot 10^4$ [bar·m ³ /kmol]	37.576	37.611	39.026

În cazul desorbției dioxidului de carbon în soluții de carbonat activate cu promotor pe lângă desorbția fizică, exprimată prin intermediul lui k_L^0 , amplificarea procesului de desorbție este dată atât de prezența reacției chimice dintre componentele sistemului ($\phi'_{EC} \cdot E'_C$), cât și datorită promotorului (E'_P). Expresia coeficientului parțial de transfer de masă pentru faza lichidă (k_L) devine:

$$k_L = E'_P \cdot \phi'_{EC} \cdot E'_C \cdot k_L^0 \quad (4.21)$$

Factorul de corecție φ'_{EC} a fost introdus în expresia lui k_L în urma experimentelor de desorbție a CO₂ în soluții de carbonat/bicarbonat de potasiu și exprimat prin relația 4.20.

Valorile obținute pentru E'_C au fost calculate ca și în cazul sistemului CO₂ - K₂CO₃/KHCO₃, utilizând relația 4.13.

Valorile obținute pentru factorul de corecție (φ'_{EC}), factorul de amplificare a transferului de masă de către reacția chimică (E'_C) și factorul de amplificare al reacției chimice de către promotor (E'_p), sunt prezentate în tabelul 4.49.

Tabel 4.49. Rezultate obținute pentru E'_C , φ'_{EC} și E'_p

Parametru	E1	E2	E3
E'_C	27.116	29.950	27.427
φ'_{EC}	0.9879	0.9154	0.8249
E'_p	1.3759	1.3976	1.4257

Forma grafică a rezultatelor obținute în ceea ce privește valoarea factorului de amplificare E'_p în funcție de gradul de carbonatare inițial al soluției epuizate este prezentată în figura 4.45, observându-se o amplificare mai puternică a reacției chimice în cazul gradelor de carbonatare mai mici.

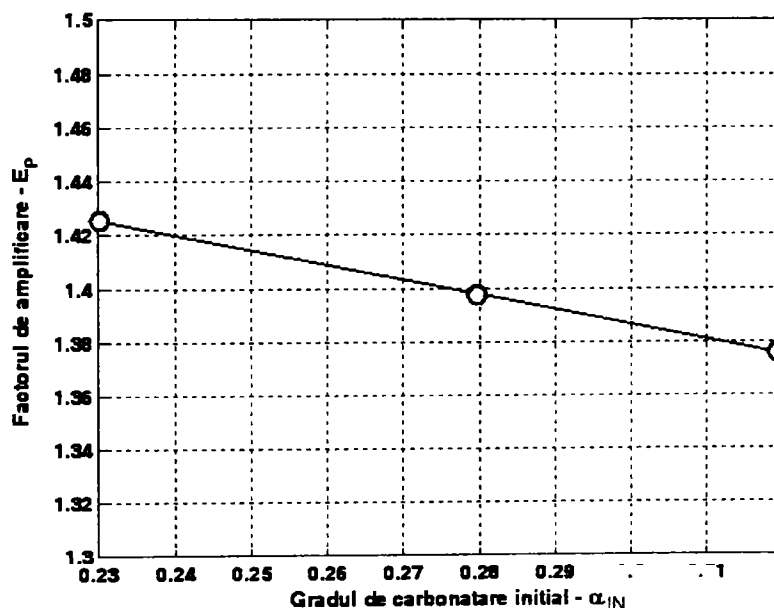


Figura 4.45. Dependența factorului de amplificare E'_p de gradul de carbonatare inițial

Valorile supraunitare obținute pentru E'_p indică posibilitatea reducerii dimensiunilor desorberului pentru aceeași cantitate de dioxid de carbon desorbită din soluție.

Studiul experimental al procesului de desorbție a dioxidului de carbon din soluții de carbonat activate cu MDEA a confirmat efectul pozitiv al activatorului asupra reacției chimice în faza lichidă, și implicit, asupra procesului de desorbție, în domeniul de variație al principalilor parametri de operare.

Pentru o evidențiere mai bună a amplificării reacției chimice în fază lichidă de către promotor, în figura 4.46 s-a reprezentat comparativ amplificarea transferului de masă în funcție de gradul de carbonatare inițial al soluției, pentru cele două cazuri studiate: desorbția dioxidului de carbon din soluții de carbonat/bicarbonat de potasiu cu și fără activator, pe baza valorilor din tabelul 4.50.

Tabel 4.50. Valorile amplificării transferului de masă pentru cazurile studiate

Sistemul	CO ₂ - K ₂ CO ₃ /KHCO ₃							CO ₂ - K ₂ CO ₃ /KHCO ₃ - MDEA		
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	E1	E2	E3
Amplificarea	20.22	27.50	28.00	24.84	28.56	30.18	29.80	36.48	38.31	36.86

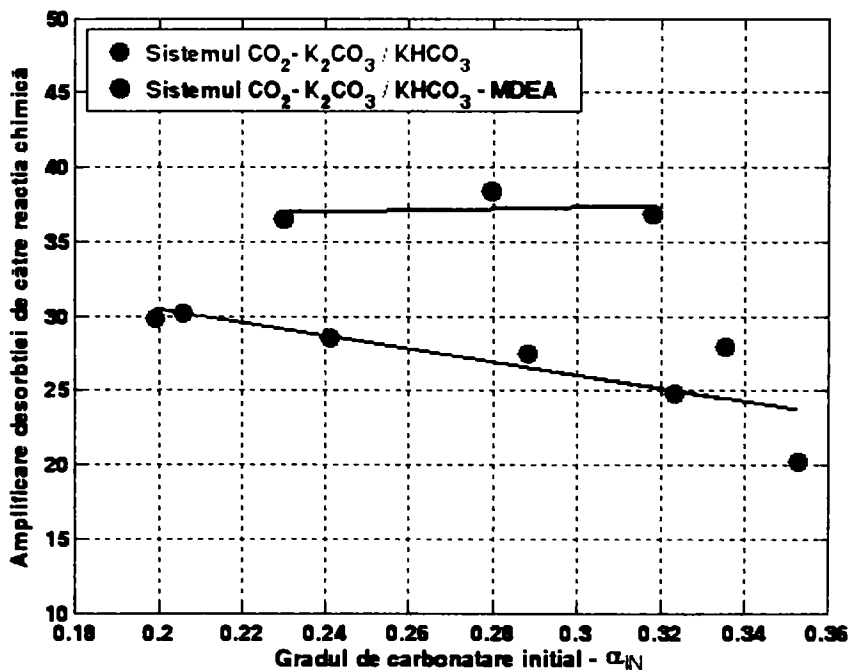


Figura 4.46. Amplificarea desorbției în funcție de gradul de carbonatare inițial

În cazul sistemului CO₂ - K₂CO₃/KHCO₃ amplificarea desorbției este reprezentată de produsul dintre factorul de amplificare a transferului de masă de către reacția chimică (E'_C) și factorul de corecție a acestuia în funcție de gradul de carbonatare inițial (φ'_{EC}), iar în cazul sistemului CO₂ - K₂CO₃/KHCO₃ - MDEA amplificarea este reprezentată de produsul dintre φ'_{EC} , E'_C și factorul de amplificare a reacției chimice de către promotor (E'_p).

În figura 4.46 se poate observa o influență benefică semnificativă a promotorului (MDEA) asupra transferului de masă în cazul procesului de desorbție, prin amplificarea reacției chimice.

Studiul efectului promotorilor asupra reacției chimice în faza lichidă în cazul procesului de desorbție a dioxidului de carbon din soluții de carbonat/bicarbonat de potasiu contribuie la îmbunătățirea performanțelor instalațiilor industriale.

PARTEA a III-a. CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE

CONCLUZII

În cadrul acestei lucrări s-au urmărit și realizat următoarele obiective:

☞ ***Efectuarea unei documentări bibliografice cu privire la stadiul actual al cunoașterii asupra proceselor de absorbție și în special de desorbție a dioxidului de carbon.***

Realizarea acestui obiectiv a presupus studiul unui număr mare de materiale bibliografice (monografii, cărți și articole) din domeniu, ce prezintă aspecte și noțiuni privind procesele de absorbție-desorbție: transferul de masă, cinetica reacțiilor, chimismul procesului, coloane cu umplură, modelarea matematică și simularea numerică, hidrodinamica fazelor, etc. Deși cinetica și echilibrul reacțiilor în sistemul $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3$ sunt cunoscute atât din punct de vedere calitativ cât și cantitativ, actualitatea unui număr important de poziții bibliografice referitoare la procesele de absorbție și desorbție a dioxidului de carbon reflectă importanța acestui subiect în cercetarea științifică în vederea rezolvării problemelor în domeniu la nivel industrial.

☞ ***Utilizarea sistemelor analog - numerice pentru achiziția valorilor temperaturilor în mai multe puncte în cazul desorberului pilot și pentru achiziția datelor și controlul procesului în cazul absorberului pilot.***

Calculatoarele de proces și plăcile de achiziție analog-numerice s-au utilizat în scopul unei operări flexibile a instalației pilot. În cadrul determinărilor experimentale s-au utilizat *interfața I/O KEITHLEY MEGABYTE INC. Model DAS-1601* pentru achiziția datelor și controlul procesului în cazul coloanei de absorbție și *interfața ACjr cu sistemul de intrare T21* în cazul coloanei de desorbție.

În cazul coloanei de absorbție parametri achiziționați (la interval de 0.5 secunde) au fost: concentrația fazei gazoase, temperatura și nivelul din baza coloanei. Pentru achiziția și stocarea valorilor acestor parametri, emiterea semnalului de comandă în vederea menținerii unui nivel constant în baza coloanei și prelucrarea ulterioară a datelor experimentale s-a utilizat limbajul Matlab (programare și simulare numerică).

În cazul coloanei de desorbție valorile de temperatură achiziționate (la interval de 8 secunde) sunt afișate direct în unități de temperatură, pe baza curbelor de etalonare a celor șase termocuple utilizate, aceasta permițând vizualizarea în timp real a comportării termice a desorberului pilot pe durata experimentelor.

Achiziția analog-numerică și stocarea tuturor valorilor parametrilor caracteristici, permit descrierea cât mai fidelă a fenomenelor care au loc în sistem.

↪ **Dezvoltarea și validarea unui model matematic prin determinări experimentale efectuate pe desorberul pilot.**

Modelul matematic furnizat de literatură care exprimă profilul compoziției fazelor gazoasă și lichidă este constituit de două ecuații diferențiale de ordinul doi - relațiile 2.10 și 2.11.

- pentru faza gazoasă:

$$\frac{dY}{dz} = \frac{K_g \cdot a \cdot H \cdot S}{G_{H_2O}} \cdot (Y^* - Y) - \frac{Y}{G_{H_2O}} \cdot \frac{dG_{H_2O}}{dz} \quad (2.10)$$

- pentru faza lichidă:

$$\frac{da}{dz} = \frac{K_g \cdot a \cdot H}{M \cdot L_0} \cdot (Y^* - Y) - \frac{a}{G_{H_2O}} \cdot \frac{dL}{dz} \quad (2.11)$$

Comparația dintre rezultatele experimentelor efectuate pe instalația pilot și rezultatele simulate pe baza ecuațiilor modelului matematic, au condus la introducerea unui factor de corecție pentru minimizarea valorii absolute a abaterii valorilor măsurate experimental (vârf și bază) față de cele obținute prin simulare în cazul desorbției CO₂ din soluții de K₂CO₃ / KHCO₃ și a unui factor de amplificare a reacției chimice în cazul desorbției CO₂ din soluții de K₂CO₃ / KHCO₃ activate. Efectuarea acestor corecții ale parametrilor transferului de masă în fază lichidă au dus la o mai bună corelare între rezultatele experimentale și cele simulate, ducând la o descriere suficient de corectă a fenomenelor ce au loc.

↪ **Evaluarea efectului metildietanolaminei (MDEA) utilizată ca activator în cazul absorbției dioxidului de carbon în soluții calde de K₂CO₃ / KHCO₃ prin experimente efectuate în regim staționar pe instalația pilot.**

În cazul absorbției dioxidului de carbon în soluții apoase de carbonat de potasiu, utilizând metildietanolamina ca activator, s-au efectuat determinări experimentale în condiții apropiate de cele ale zonei superioare a absorberului industrial.

Neconcordanțele din literatură între diverși autori cu privire la cinetica reacției CO₂ - promotor au dus la includerea în model a unui *factor de amplificare a reacției chimice de către promotor (E_p)*, ce evidențiază prin valoarea sa, influența pe care o exercită promotorul asupra reacției chimice și implicit asupra întregului proces de absorbție.

$$k_L = E_p \cdot \varphi_{EC} \cdot E_C \cdot k_L^0 \quad (4.3)$$

Evaluarea efectului promotorului asupra reacției chimice s-a făcut pe baza profilelor compozițiilor în absorber, prin minimizarea erorilor dintre rezultatele obținute experimental și cele ale simulării procesului.

Valorile obținute în cazul absorbției CO₂ în soluții apoase de carbonat de potasiu activate cu MDEA pentru factorul de corecție (φ_{EC}), factorul de amplificare a transferului de masă de către reacția chimică (E_C) și factorul de amplificare al

reacției chimice de către promotor (E_p), sunt prezentate în tabelul 4.18.

Tabel 4.18. Rezultate experimentale

Parametru	Experiment					
	A1	A2	A3	A4	A5	A6
E_p	1.37	1.38	1.46	1.46	1.41	1.38
E_c	2.705	2.515	3.314	3.317	3.027	3.461
Φ_{ec}	1.046	0.948	0.953	0.914	1.054	1.059

Prin prelucrarea datelor experimentale obținute, reprezentarea lor funcție de gradul de carbonatare inițial al soluției absorbante și compararea cu ceilalți promotori testați pe instalația pilot s-a confirmat efectul benefic al MDEA în calitate de promotor asupra procesului de absorbție a CO_2 în soluții de carbonat/bicarbonat de potasiu.

~ Studiul procesului de desorbție a dioxidului de carbon din soluții de carbonat/bicarbonat de potasiu, în vederea evaluării principalilor parametri ai desorbției și a verificării aplicabilității relațiilor din literatură;

Experimentele de desorbție a dioxidului de carbon din soluții de carbonat/bicarbonat de potasiu au avut ca scop studiul procesului în vederea evaluării principalilor parametri de transfer de masă și a dezvoltării modelului matematic al desorberului pilot.

Pentru o evaluare corectă a gradului de desorbție a dioxidului de carbon pe înălțimea stratului de umplură s-a considerat necesară evaluarea eficienței fierbătorului deoarece o parte din dioxidul de carbon este desorbită în baza desorberului unde are loc fierberea soluției.

Rezultatele obținute pentru calculul eficienței fierbătorului - $EF_{fierb.}$ (relația 4.11) și a cantității de vapori produsă în fierbător - $G_{vap.}$ (relația 4.6) în cazul desorbției dioxidului de carbon din soluții de carbonat de carbonat/bicarbonat de potasiu sunt prezentate în tabelul 4.26.

Tabel 4.26. Rezultate obținute pentru sistemul $CO_2 - K_2CO_3/KHCO_3$

Parametru	B1	B2	B3	B4	B5	B6	Valoare medie
$EF_{fierb.}$	0.2104	0.3420	0.3915	0.2555	0.2594	0.2497	0.2848
$G_{vap.}$ [kg/h]	8.5911	8.5834	8.5860	8.5715	8.5801	8.5909	8.5838

Valorile medii obținute pentru eficiența fierbătorului ($EF_{fierb.}$) și pentru debitul de vapori formați ($G_{vap.}$) au fost introduse în modelul matematic implementat în Matlab și folosite în prelucrarea rezultatelor experimentale obținute în cazul desorbției dioxidului de carbon din soluții de carbonat/bicarbonat de potasiu.

Experimentele de determinare a eficienței fierbătorului au avut un rol foarte important deoarece, prin intermediul acestora a fost posibilă evaluarea unor parametri ce nu au putut fi determinați experimental.

Testarea condiției lui Danckwerts pentru o cinetică de pseudo-ordin unu s-a efectuat atât pentru zona inferioară cât și pentru zona superioară a desorberului

pilot obținându-se următoarele valori:

- pentru baza desorberului: 0.0021 ... 0.0028 << 1
- pentru vârful desorberului: 0.0024 ... 0.0038 << 1.

Condiția propusă de Danckwerts este îndeplinită atât în zona inferioară cât și în cea superioară a desorberului, deci reacția de eliberare a dioxidului de carbon poate fi tratată ca fiind de pseudo-ordin unu, astfel putându-se stabili pe baza datelor din literatura de specialitate expresia corespunzătoare pentru calculul factorului de amplificarea.

Coeficientul de difuziune al CO₂ în faza lichidă (D_L) a fost evaluat la diferite temperaturi din domeniul de desfășurare al determinărilor experimentale, utilizând mediul de simulare Aspen Custom Modeler. Valorile obținute pentru coeficientul de difuziune al CO₂ în soluție sunt prezentate în tabelul 4.28.

Tabel 4.28. Valorile coeficientului de difuziune

T [°C]	99	100	101	102	103	104	105
D _L · 10 ⁹ [m ² /s]	7.4057	7.5071	7.6094	7.7126	7.8166	7.9216	8.0275
T [°C]	106	107	108	109	110	111	
D _L · 10 ⁹ [m ² /s]	8.1342	8.2419	8.3505	8.4600	8.5704	8.6816	

Prin analiza de regresie liniară s-a obținut relația 4.15 utilizată în modelul matematic pentru evaluarea factorului de amplificarea:

$$D_L = 1.0633 \cdot 10^{-10} \cdot T - 3.1305 \cdot 10^{-9} \quad (4.15)$$

Pentru o mai bună concordanță între rezultatele experimentale și cele obținute prin simulare, factorul de amplificarea a desorbției de către reacția chimică (E'_C) a fost corectat prin introducerea unui factor de corecție "φ'_{EC}". Ca și metodă de evaluare a factorului de corecție "φ'_{EC}" s-a folosit valoarea absolută a abaterii valorilor experimentale față de cele obținute prin simulare.

În urma corecției aplicate, expresia coeficientului parțial de transfer de masă pentru faza lichidă (k_L) devine:

$$k_L = \phi'_{EC} \cdot E'_{EC} \cdot k_L^0 \quad (4.19)$$

Valorile obținute pentru factorul de amplificarea a desorbției de către reacția chimică E'_C și pentru factorul de corecție φ'_{EC}, sunt prezentate în tabelul 4.37:

Tabel 4.37. Rezultate obținute pentru E'_C și φ'_{EC}

Parametru	Experiment						
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
E' _C	19.6068	29.0067	27.4266	24.8415	33.8287	38.1744	39.6849
φ' _{EC}	1.0314	0.9481	1.0211	1.0000	0.8443	0.7908	0.7510

Prin analiză de regresie liniară s-a obținut o relație de dependență a factorului de corecție de gradul de carbonatare inițial, de forma:

$$\varphi_{EC} = 1.8274 \cdot \alpha_{IN} + 0.4044 \quad (4.20)$$

☞ **Evaluarea efectului metidietanolaminei (MDEA) utilizată ca activator în cazul desorbției dioxidului de carbon din soluții de K_2CO_3 / $KHCO_3$ prin experimente efectuate pe desorberul pilot.**

Experimentele de desorbție a dioxidului de carbon din soluții de carbonat/bicarbonat de potasiu activate (MDEA) au avut ca scop evaluarea efectului promotorului asupra procesului.

Și în acest caz, s-a evaluat eficiența fierbătorului, rezultatele obținute în cazul desorbției dioxidului de carbon din soluții de carbonat de carbonat/bicarbonat de potasiu activate cu MDEA fiind prezentate în tabelul 4.43.

Tabel 4.43. Rezultate obținute pentru sistemul $CO_2 - K_2CO_3/KHCO_3 - MDEA$

Parametru	D1	D2	D3	D4	Valoare medie
$EF_{fierb.}$	0.2564	0.2576	0.2598	0.2579	0.2579
$G_{vap.}$ [kg/h]	8.5527	8.5784	8.5906	8.5998	8.5804

Neconcordanțele din literatură între diverși autori cu privire la cinetica reacției $CO_2 - Promotor$ au dus la includerea în model (la fel ca în cazul absorbției) a unui factor de amplificare a reacției chimice de către promotor (E'_p). Acest factor evidențiază, prin valoarea sa, influența pe care o exercită promotorul asupra reacției chimice și implicit asupra întregului proces de desorbție.

Evaluarea lui E'_p se realizează pe baza profilurilor compozițiilor în desorber, prin minimizarea erorilor dintre rezultatele obținute experimental și cele ale simulării procesului.

Valorile obținute pentru factorul de corecție (φ'_{EC}), factorul de amplificare a transferului de masă de către reacția chimică (E'_C) și factorul de amplificare al reacției chimice de către promotor (E'_p), sunt prezentate în tabelul 4.49.

Tabel 4.49. Rezultate obținute pentru E'_C , φ'_{EC} și E'_p

Parametru	E1	E2	E3
E'_C	27.116	29.950	27.427
φ'_{EC}	0.9879	0.9154	0.8249
E'_p	1.3759	1.3976	1.4257

Valorile supraunitare obținute pentru E'_p indică posibilitatea reducerii dimensiunilor desorberului pentru aceeași cantitate de dioxid de carbon desorbită din soluție.

Influența benefică a promotorului (MDEA) asupra procesului de desorbție este evidențiată prin reprezentarea comparativă a amplificării transferului de masă

în funcție de gradul de carbonatare inițial al soluției, pentru cele două sisteme studiate (figura 4.46). Valorile amplificării totale a desorbției sunt prezentate în tabelul 4.50.

Tabel 4.50. Valorile amplificării transferului de masă pentru cazurile studiate

Sistemul	CO ₂ – K ₂ CO ₃ /KHCO ₃							CO ₂ – K ₂ CO ₃ /KHCO ₃ – MDEA		
	Experiment	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	E1	E2
Amplificarea	20.22	27.50	28.00	24.84	28.56	30.18	29.80	36.48	38.31	36.86


Studiul experimental al procesului de desorbție a dioxidului de carbon din soluții de carbonat activate cu MDEA a confirmat efectul pozitiv al activatorului asupra reacției chimice în faza lichidă, și implicit, asupra procesului de desorbție, în domeniul de variație al principalilor parametri de operare.


Studiul efectului promotorilor asupra reacției chimice în faza lichidă în cazul procesului de desorbție a dioxidului de carbon din soluții de carbonat/bicarbonat de potasiu contribuie la îmbunătățirea performanțelor instalațiilor industriale.


Această lucrare reprezintă o continuare a unor studii efectuate pe instalația pilot de absorbție-desorbție și constituie o bază pentru studii experimentale viitoare în acest domeniu.

Direcții de cercetare:

 Studiul proceselor de absorbție și desorbție și în alte condiții de operare a instalației pilot pentru identificarea posibilităților de optimizare.

 Utilizarea și evaluarea efectelor altor promotori în cazul desorbției dioxidului de carbon din soluții de carbonat/bicarbonat de potasiu (în special promotorii utilizați în studiile anterioare pe absorberul pilot).

 Utilizarea și evaluarea efectelor unor promotori noi, intens studiați în ultimii ani (ex. piperazina) asupra proceselor de absorbție și desorbție a dioxidului de carbon în/din soluții de carbonat de potasiu.

 Investigarea combinațiilor de promotori în vederea maximizării eficienței ambelor procese (absorbție și desorbție).

CONTRIBUȚII ORIGINALE

↗ Studiul experimental al procesului de desorbție a dioxidului de carbon din soluții de carbonat / bicarbonat de potasiu cu și fără activator.

Experimentele s-au realizat pe coloana de desorbție în diferite condiții de operare pentru verificarea aplicabilității relațiilor furnizate în literatură pentru calculul parametrilor transferului de masă, validarea și dezvoltarea modelului matematic al desorberului pilot, determinarea eficienței fierbătorului, evaluarea factorului de amplificare al procesului de desorbție, prin compararea rezultatelor experimentale cu cele obținute prin simulare.

↗ Testarea relațiilor furnizate de literatură pentru calculul unor parametri de transfer de masă și a condiției lui Danckwerts pentru stabilirea ordinului de reacție (pseudo-ordin unu).

S-au comparat valorile coeficientului de difuziune al CO_2 în soluție la diverse temperaturi din domeniul de interes, obținute prin prelucrarea datelor experimentale în Aspen Custom Modeler, cu două relații din literatura de specialitate (4.16, 4.17), observându-se încadrarea în același interval de valori.

S-a efectuat testarea condiției lui Danckwerts pentru o cinetică de pseudo-ordin unu atât pentru zona inferioară cât și pentru zona superioară a desorberului pilot obținându-se următoarele valori: $0.0021 \dots 0.0028 \ll 1$ (baza desorberului), respectiv $0.0024 \dots 0.0038 \ll 1$ (vârful desorberului).

↗ Determinarea *eficienței fierbătorului* prin experimente de desorbție realizate în baza desorberului (fierbătorul). Acest lucru s-a efectuat atât pentru sistemul $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3/\text{KHCO}_3$ cât și pentru sistemul $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3/\text{KHCO}_3 - \text{MDEA}$, având un rol foarte important deoarece a făcut posibilă evaluarea unor parametri ce nu au putut fi determinați experimental.

Rezultatele obținute pentru calculul eficienței fierbătorului – $EF_{\text{ferb.}}$ (relația 4.11) și a cantității de vapori produsă în fierbător – $G_{\text{vap.}}$ (relația 4.6) în cazul desorbției dioxidului de carbon din soluții de carbonat de carbonat/bicarbonat de potasiu sunt prezentate în tabelul 4.26.

Tabel 4.26. Rezultate obținute pentru sistemul $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3/\text{KHCO}_3$

Parametru	B1	B2	B3	B4	B5	B6	Valoare medie
$EF_{\text{ferb.}}$	0.2104	0.3420	0.3915	0.2555	0.2594	0.2497	0.2848
$G_{\text{vap.}}$ [kg/h]	8.5911	8.5834	8.5860	8.5715	8.5801	8.5909	8.5838

Rezultatele obținute în cazul desorbției dioxidului de carbon din soluții de carbonat de carbonat/bicarbonat de potasiu activate cu MDEA sunt prezentate în tabelul 4.43.

Tabel 4.43. Rezultate obținute pentru sistemul $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3/\text{KHCO}_3 - \text{MDEA}$

Parametru	D1	D2	D3	D4	Valoare medie
$EF_{\text{fierb.}}$	0.2564	0.2576	0.2598	0.2579	0.2579
$G_{\text{vap.}}$ [kg/h]	8.5527	8.5784	8.5906	8.5998	8.5804

Valorile medii obținute pentru eficiența fierbătorului ($EF_{\text{fierb.}}$) și pentru debitul de vapori formați ($G_{\text{vap.}}$) au fost introduse în modelul matematic al desorberului pilot implementat în Matlab în vederea prelucrării rezultatelor experimentale obținute în cazul desorbției dioxidului de carbon din soluții de carbonat/bicarbonat de potasiu cu și fără activator.

↗ Aplicarea unei corecții asupra factorului de amplificare a desorbției de către reacția chimică (E'_C), prin introducerea unui *factor de corecție* ϕ'_E în cazul desorbției CO_2 din soluții de carbonat/bicarbonat de potasiu, în vederea corelării rezultatelor experimentale cu cele simulate.

Datorită existenței unei dependențe a factorului de corecție de gradul de carbonatare inițial al soluției, prin analiză de regresie liniară s-a obținut o relație de forma:

$$\phi'_E = 1.8274 \cdot \alpha_{\text{IN}} + 0.4044 \quad (4.20)$$

Relația (4.20) a fost introdusă în modelul matematic al desorberului pilot în vederea evaluării efectului metildietanolaminei asupra reacției chimice din faza lichidă.

↗ Evaluarea *factorului de amplificare a reacției chimice de către promotor* (E'_p) în cazul desorbției dioxidului de carbon din soluții de carbonat/bicarbonat de potasiu activate cu MDEA, parametru ce evidențiază prin valoarea sa influența pe care o exercită promotorul asupra reacției chimice și implicit asupra întregului proces de desorbție. Valoarea acestuia a fost stabilită pe baza profilului compozițiilor în desorber, prin minimizarea valorii absolute a abaterii dintre valorilor măsurate experimental și cele obținute prin simulare.

Valorile obținute pentru factorul de amplificare a reacției chimice de către promotor sunt prezentate în tabelul 4.49:

Tabel 4.49. Valorile factorului de amplificare E'_p

Experiment	1	2	3
E'_p	1.3759	1.3976	1.4257

S-a calculat și reprezentat grafic (figura 4.46) comparativ pentru sistemele studiate, amplificarea transferului de masă în funcție de gradul de carbonatare inițial al soluției evidențiind efectul pozitiv al promotorului asupra randamentului procesului de desorbție a CO_2 din soluții de carbonat/bicarbonat de potasiu.

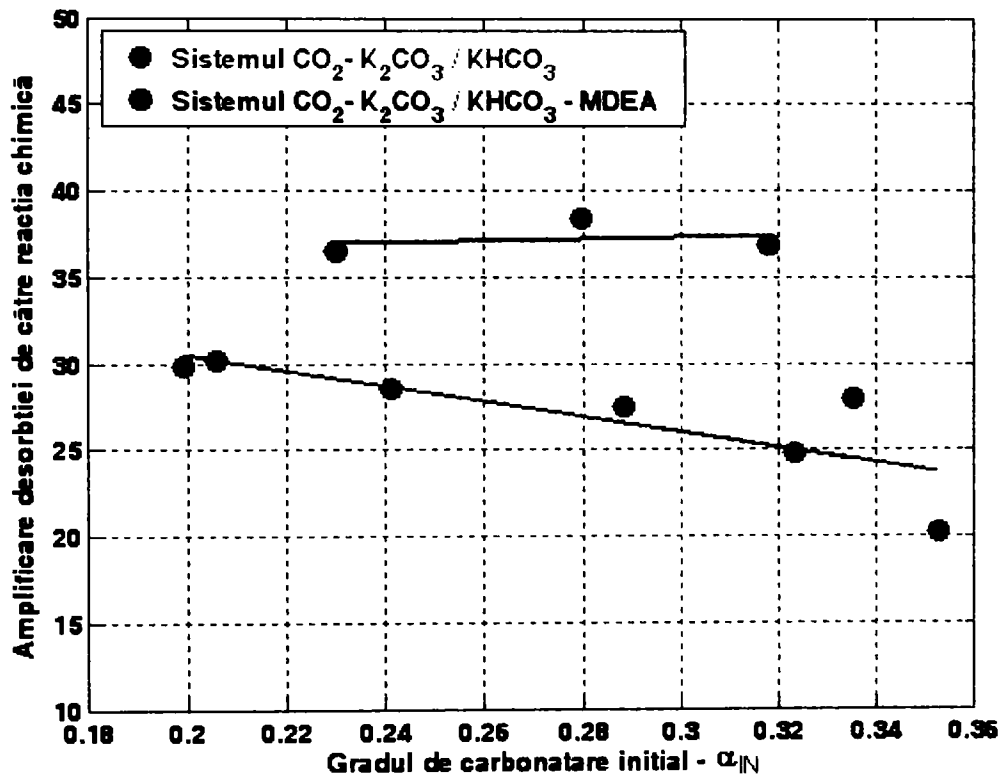


Figura 4.46. Amplificarea desorbției în funcție de gradul de carbonatare inițial

LISTA DE NOTAȚII

a	- aria udată într-un volum de umplutură, [m^2/m^3];
a_p	- suprafața specifică a umpluturii, [m^2/m^3];
a_u	- aria udată într-un volum de umplutură, [m^2/m^3];
Bo_L	- numărul Bodenstein fază lichidă, [-];
Bo_G	- numărul Bodenstein fază gazoasă, [-];
C	- coeficient (relația 2.24) funcție de tipul umpluturii utilizate, [-];
c_A	- concentrația molară a componentului A care se absoarbe în gaz, [$kmol/m^3$];
\bar{c}_A	- concentrația componentului A în zona convectivă, [$kmol/m^3$];
c_A^o	- concentrația componentului A în miezul lichidului, [$kmol/m^3$];
c_{A,1}^I	- concentrația molară la interfață a componentului A în faza 1, [$kmol/m^3$];
c_{A,2}^I	- concentrația molară la interfață a componentului A în faza 2, [$kmol/m^3$];
c_{A,1}	- concentrația molară a componentului A în faza 1, [$kmol/m^3$];
c_{A,2}	- concentrația molară a componentului A în faza 2, [$kmol/m^3$];
c_B^o	- concentrația componentului B în miezul lichidului [$kmol/m^3$];
c_B^I	- concentrația molară la interfață a componentului B în faza 1, [$kmol/m^3$];
\bar{c}_B	- concentrația componentului B în zona convectivă, [$kmol/m^3$];
C_m^{H2O}	- căldura molară a vaporilor de apă, [$kJ/(kmol \cdot K)$];
C_m^{CO2}	- căldura molară a CO ₂ care se desoarbe, [$kJ/(kmol \cdot K)$];
c_p	- căldura specifică a soluției, [$kJ/(kg \cdot K)$];
d_b	- diametrul bulei, [m];
D_p	- diametrul particulei, [m];
D	- coeficient de difuzie, [m^2/s];
D_A	- coeficient de difuzie a reactantului A, [m^2/s];
D_B	- coeficient de difuzie a reactantului B, [m^2/s];
D_G	- coeficient de dispersie axială în fază gazoasă, [m^2/s];

D_L	- coeficient de dispersie axială în fază lichidă, [m ² /s];
dh	- înălțimea elementului de volum, [m];
E	- factorul de amplificare a transferului de masă de către reacția chimică, [-];
E_{oo}	- factorul de amplificare a transferului de masă de către reacția chimică instantanee, [-];
E_C	- factorul de amplificare a transferului de masă de către promotor (absorbție), [-];
E'_C	- factorul de amplificare a transferului de masă de către promotor (desorbție), [-];
E_P	- factorul de amplificare a a reacției chimice de către promotor (absorbție), [-];
E'_P	- factorul de amplificare a a reacției chimice de către promotor (desorbție), [-];
EF_{fierb.}	- eficiența fierbătorului, [-]
F_{CO2}	- cantitatea de dioxid de carbon desorbită în fierbător, [kmol/h];
F[*]_{CO2}	- cantitatea de dioxid de carbon desorbită în fierbător la echilibru, [kmol/h];
f_{pierd.}	- fracția de pierderi de căldură, [-];
g	- accelerația gravitațională [m/s ²];
G	- debitul fazei gazoase, [m ³ /s];
G₀	- debitul specific al fazei gazoase [kmol/(m ² · s)];
G_{m0}	- debitul specific al fazei gazoase [kg/(m ² · s)];
G_{H2O}	- debitul de vapori de apă (desorbție), [kmol/s];
G_{vap}	- debitul de vapori produs în fierbător, [kg/h];
H	- înălțimea totală stratului de umplutură, [m];
H_{des}	- căldura de desorbție, [kJ/kmol];
H_R	- căldura de reacție, [kJ/kmol];
H_v	- căldura de evaporare a apei, [kJ/kmol];
H_{vap}	- căldura de evaporare a apei, [kJ/kmol];
h	- înălțimea curentă a umpluturii, [m];
h_B	- nivelul de lichid la baza coloanei, [m];
Ha	- numărul Hatta, [-];
He	- constanta lui Henry în soluție, [atm·m ³ /kmol] sau [bar·m ³ /kmol]
He_w	- constanta lui Henry în apă, [kmol / bar·m ³];

I_i	-	tăria ionică;
K	-	constanta de echilibru termodinamic, [-];
K_I	-	prima constantă de disociere a acidului carbonic, [kmol/m ³];
K_{II}	-	a doua constantă de disociere a acidului carbonic, [kmol/m ³];
K_G	-	coeficientul total de transfer de masă raportat la faza gazoasă, [kmol/(Pa·m ² ·s)];
K_w	-	constanta de disociere a apei, [kmol ² /m ⁶];
K_γ	-	coeficientul total de transfer de masă raportat la faza gazoasă, [kmol/m ² ·s];
k_{1,app}	-	constanta de viteză de reacție de pseudo-ordin unu [1/s];
k_G	-	coeficientul parțial de transfer de masă raportat la faza gazoasă, kmol/(Pa·m ² ·s)];
k_{OH}	-	constanta de viteză a reacției dintre CO ₂ și OH ⁻ , [m ³ /(kmol · s)];
k_L	-	coeficient de transfer de masă în fază lichidă, [m/s];
k_L^o	-	coeficient de transfer de masă în fază lichidă (absorbție/desorbție fizică), [m/s];
k_{SZ}	-	coeficient de transfer între V _{SZ_G} și V _{IM_G_Bottom} [1/s];
k_w	-	constanta de viteză a reacției dintre CO ₂ și H ₂ O, [m ³ /(kmol · s)];
L	-	debitul fazei lichide, [m ³ /s];
L_o	-	debitul specific al fazei lichide, [m ³ /(m ² · s)];
L_{m0}	-	debitul specific al fazei lichide, [kg/(m ² · s)];
M	-	molaritatea soluției, [kmol/ m ³];
M_{CO2}	-	masa moleculară a CO ₂ , [kg/kmol];
M_{vap.}	-	masa moleculară a vaporilor formați în fierbător, [kg/kmol];
n_{CO2}	-	număr moli CO ₂ , [moli];
n	-	parametru ce depinde de cinetica reacției – relația 1.20, [-];
N	-	fluxul molar de substanță transferat din fază gazoasă, [kmol/(m ² ·s)];
P	-	presiunea totală absolută, [bar];
P_w	-	puterea disipată, [W]
P_A	-	presiunea parțială a componentului A în miezul fazei gazoase , [bar];
P_Aⁱ	-	presiunea parțială a componentului A la interfață, [bar];
Pé_G	-	numărul Péclét în faza gazoasă, [-];
Pé_L	-	numărul Péclét în faza lichidă, [-];

Pé_{AD_G}	- numărul Péclét în faza gazoasă în zona curgerii cu dispersie axială, [-];
Pé_{AD_L}	- numărul Péclét în faza lichidă în zona curgerii cu dispersie axială, [-];
Pé_{T_G}	- numărul Péclét în faza lichidă pentru dispersia temperaturii, [-];
Pé_{T_L}	- numărul Péclét în faza gazoasă pentru dispersia temperaturii, [-];
r	- viteza de reacție, [kmol/(m ³ · s)];
R	- constanta generală a gazelor, 8314 [J/(kmol·K)];
r_m	- viteza medie de reacție, [kmol/(m ³ · s)];
Re_L	- cifra Reynolds în fază lichidă, [-];
Re_G	- cifra Reynolds în fază gazoasă, [-];
s	- viteza reînnoirii suprafeței, [dyn/cm];
S	- suprafața secțiunii transversale [m ²];
S_G	- suprafața transversală care este ocupată (prin care trece) de gaz, [m ²];
S_L	- suprafața transversală care este ocupată (prin care trece) de lichid [m ²];
Sc_G	- numărul Schmitt în fază gazoasă, [-];
Sc_L	- numărul Schmitt în fază lichidă, [-];
t*	- durata staționării la suprafață a elementului de volum, [s];
T	- temperatura absolută, [K];
T₁₋₆	- temperatura termocuplelor 1-6 [°C];
t_D	- timpul difuziei, [s];
T_G	- temperatura absolută a fazei gazoase, [K];
T_L	- temperatura absolută a fazei lichide, [K];
t_r	- timpul reacției chimice, [s];
U_{T1-6}	- tensiunea termocuplelor 1-6, [mV];
v	- viteza liniară a amestecului gaz-vapori, [m/s];
v_o	- viteza de barbotare a bulei singulare, [m/s] – relația 1.12: v _o =0,3 m/s;
V_L	- volumul liber, [m ³];
V_{SZ_G}	- volumul zonei stagnante a fazei gazoase, [m ³];
V_{IM_L}	- volumul zonei cu amestecare perfectă a fazei lichide, [m ³];
V_{IM_G_Bază}	- volumul zonei cu amestecare perfectă a fazei gazoase la bază, [m ³];
V_{IM_G_vârf}	- volumul zonei cu amestecare perfectă a fazei gazoase la vârf, [m ³];

V_{AD_G}	- volumul zonei de curgere cu dispersie axială în fază gazoasă, [m ³];
V_{AD_L}	- volumul zonei de curgere cu dispersie axială în fază lichidă, [m ³];
x_1	- grosimea stratului limită 1, [m];
x_2	- grosimea stratului limită 2, [m];
x_F	- concentrația molară la ieșirea din coloană a fazei lichide, [kmol/m ³];
x_G	- grosimea stratului limită în faza lichidă, [m];
x_{in}	- concentrația molară inițială a fazei lichide, [kmol/m ³];
x_L	- grosimea stratului limită în faza gazoasă, [m];
y	- fracția molară a componentei care se absoarbe în gaz, [kmol/kmol total];
y^*_F	- fracția molară a CO ₂ la echilibru la ieșirea din desorber, [kmol/kmol total];
Y	- raport molar în fază gazoasă, [kmol/kmol inert];
Y^*	- raport molar în fază gazoasă la echilibru, [kmol/kmol inert];
Y_0	- raportul molar în fază gazoasă la intrarea în coloană, [kmol/kmol inert];
Y_F	- raportul molar al gazului la ieșirea din coloană [kmol/kmol inert];
Y^*_F	- raportul molar în faza gazoasă la echilibru la ieșirea din desorber, [kmol/kmol inert];
Y_{in}	- raportul molar inițial în fază gazoasă [kmol/kmol inert];
w	- viteza de curgere a fluidului, [m/s];
w_G	- viteza de curgere a fazei gazoase, [m/s];
w_L	- viteza de curgere a fazei lichide, [m/s];
Z	- parametru de difuzie-concentrație, [-];
z	- coordonata axială, [-];
z_g	- grosimea filmului gazos, [mm];
z_l	- grosimea filmului de lichid, [mm];
α	- grad de carbonatare, [%];
α_{IN}	- grad de carbonatare inițial, [%];
α_F	- grad de carbonatare final, [%];
α_T	- coeficient de transfer termic între cele două faze, [kW/(m ² ·K)];
β_G	- retenția de gaz, [kmol/m ³];
β_L	- retenția de lichid, [m ³ /m ³];
δ	- grosimea filmului [mm];

δ_G	-	grosimea filmului gazos, [mm];
δ_L	-	grosimea filmului lichid, [mm];
ΔH_R	-	căldura de reacție, [kJ/kmol];
φ_{EC}	-	coeficient de corecție E_c în funcție de a_{in} (absorbție), [-];
φ'_{EC}	-	coeficient de corecție E'_c în funcție de a_{in} (desorbție), [-];
ε	-	fracția de goluri a stratului de umplutură, [m ³ /m ³]
φ_G	-	fracția de volum ocupată de faza gazoasă, [m ³ /m ³];
φ_{He}	-	coeficient de corecție He în funcție M, [-];
φ_L	-	fracția de volum ocupată de faza lichidă, [m ³ /m ³];
Φ	-	raportul timpilor de difuziune și reacție, [-];
Φ_G	-	încărcarea cu gaz a stratului barbotat, [-];
η_G	-	vâscozitatea fazei gazoase, [kg/ m·s];
η_L	-	vâscozitatea fazei lichide, [kg/ m·s];
ρ_G	-	densitatea fazei gazoase, [kg/m ³];
ρ_L	-	densitatea fazei lichide, [kg/m ³];
σ	-	tensiunea superficială, [N/m];
σ_c	-	tensiunea superficială critică a materialului umpluturii, [N/m];
ψ	-	raportul dintre concentrația lui A la interfață și cea din miezul lichidului, [-];

Exponenți:

*	echilibru;
l	interfață;
o	miezul lichidului;

Indici:

G	fază gazoasă;
L	fază lichidă;

BIBLIOGRAFIE

- [1] ALI S.H.: *Kinetic study of the reaction of diethanolamine with carbon dioxide in aqueous and mixed solvent systems – application to acid gas cleaning*, Separation and Purification Technology, 38 (3), **2004**, p. 281- 296;
- [2] AL-RAWAJFEH A.E., GLADE H., ULRICH J.: *CO₂ Release in Multiple-effect Distillers Controlled by Mass Transfer with Chemical Reaction*, Desalination, 156 (1-3), **2003**, p. 109-123;
- [3] AL-RAWAJFEH A.E.: *Modelling and simulation of CO₂ release in multiple-effect distillers for seawater desalination*, PhD Thesis, Martin-Luther University of Halle-Wittenberg, Germany, **2004**;
- [4] AL-UBAIDI B.H., SELIM M.S.: *Role of liquid reactant volatility in gas absorption with an exothermic reaction*, AIChE J., 38 (3), **1992**, p.363-376;
- [5] AROONWILAS A., TONTIWACHWUTHIKUL P., CHAKMA A.: *Effect of operating and design parameters on CO₂ absorption in column with structured packings*, Separation and Purification Technology, 24 (3), **2001**, p. 403-411;
- [6] AROONWILAS A., CHAKMA A., TONTIWACHWUTHIKUL P., VEAWAB A.: *Mathematical modelling of mass-transfer and hydrodynamics in CO₂ absorbers packed with structured packings*, Chemical Engineering Science, 58 (17), **2003**, p. 4037-4053;
- [7] AROUA M.K., HAJI-SULAIMAN M.Z., RAMASAMY K.: *Modelling of carbon dioxide absorption in aqueous solutions of AMP and MDEA and their blends using Aspenplus*, Separation and Purification Technology, 29, **2002**, p. 153-162;
- [8] ASTARITA G.: *Mass Transfer with Chemical Reaction*, Elsevier, Amsterdam, **1967**;
- [9] ASTARITA G., SAVAGE D.W.: *Theory of chemical desorption*, Chemical Engineering Science, 35 (3), **1980**, p.649-656;
- [10] ASTARITA G., SAVAGE D., LONGO J.M.: *Promotion of CO₂ mass transfer in carbonate solutions*, Chemical Engineering Science, 36, **1981**, p. 581-588;
- [11] ASTARITA G., SAVAGE D.W.: *Simultaneous absorption with reversible instantaneous chemical reaction*, Chemical Engineering Science, 37 (5), **1982**, p. 677-686;

- [12] ASTARITA G., SAVAGE D., BISIO A.: *Gas Treating with Chemical Solvents*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1983**;
- [13] BALDI G., SICARDI S.: *A model for mass transfer with and without chemical reaction in packed towers*, *Chemical Engineering Science*, 30 (5-6), **1975**, p. 617-624;
- [14] BHATTACHARYA A., GHOLAP R.V., CHAUDHARI R.V.: *An analysis of gas absorption accompanied by an exothermic consecutive reaction*, *Chemical Engineering Science*, 43 (10), **1988**, p. 2890-2893;
- [15] BENITEZ J.: *Principles and modern applications of mass transfer operation*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **2002**;
- [16] BENITEZ-GARCIA J., RUIZ-IBANEZ G., AL-GHAWAS H.A., SANDALL O.C.: *On the effect of basicity on the kinetics of CO₂ absorption in tertiary amines*, *Chemical Engineering Science*, 46 (11), **1991**, p. 2927-2931;
- [17] BENNETT D.L.: *Optimize distillation column. Part. II: Packed columns*, *Chemical Engineering Progress*, **2000**, p. 27-34;
- [18] BOZGA G., MUNTEAN O.: *Reactoare chimice – Reactoare omogene*, Editura Tehnică, București, **2000**;
- [19] BOZGA G., MUNTEAN O.: *Reactoare chimice – Reactoare eterogene*, Editura Tehnică, București, **2001**;
- [20] BRATU E.A.: *Operații unitare în ingineria chimică*. Vol. III, Editura Tehnică, București, **1985**;
- [21] BRIAN P.L.T.: *Gas absorption accompanied by an irreversible reaction of general order*, *A.I.Ch.E.J.*, 10 (1), **1964**, p. 5-10;
- [22] CAPLOW M.: *Kinetics of carbamate formation and breakdown*, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (24), **1968**, p. 6795-6803;
- [23] **CĂTA A.**, GLEVITZKY M., MOLDOVAN R.C., CALISEVICI M., PERJU D.: *Optimisation of heat exchangers ensemble operation in order to improve the technological indicators*, *Buletinul Universității Petrol-Gaze din Ploiești*, Volumul LVIII, Seria Tehnică Nr. 1, **2006**, p. 122-125;
- [24] CENTS A.H.G., BRILMAN D.W.F., VERSTEEG G.F.: *CO₂ absorption in carbonate/bicarbonate solutions: The Danckwerts-criterion revisited*, *Chemical Engineering Science*, 60 (21), **2005**, p. 5830-5835;
- [25] CENTS A.H.G., DE BRUIJN F.T., BRILMAN D.W.F., VERSTEEG G.F.: *Validation of the Danckwerts-plot technique by simultaneous chemical absorption of CO₂ and physical desorption of O₂*, *Chemical Engineering Science*, 60 (21), **2005**, p. 5809-5818;

- [26] CHALMERS H., GIBBINS J.: *Potential for synergy between renewables and carbon capture and storage*, 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Trondheim, Norvegia, 19 – 22 iunie, **2006**;
- [27] CHARPENTIER J.C., MIDOUX N.: *Distribution des temps de séjour dans la phase gazeuse d'un contacteur gaz-liquide*, Chimie & Industrie – Genie Chimique, 104 (12), **1971**, p. 1563-1574;
- [28] CLAUDEL S., LECLERC J.P., TÉTAR L., LINTZ H.G., BERNARD A.: *Recent extensions of the residence time distribution concept: unsteady state conditions and hydrodynamic model developments*, Braz. J. Chem. Eng., 17 (4-7), **2000**, p. 947-954;
- [29] CRISTEA M.V., AGACHI Ș.P.: *Elemente de teoria sistemelor*, Editura Risoprint, Cluj-Napoca, **2002**;
- [30] CULLINANE J. T., ROCHELLE G.T.: *Thermodynamics of aqueous potassium carbonate, piperazine, and CO₂ mixtures*, Fluid Phase Equilib., 227 (2), **2004**, p. 197-213;
- [31] CULLINANE J. T., ROCHELLE G.T.: *Carbon dioxide absorption with aqueous potassium carbonate promoted by piperazine*, Chemical Engineering Science, 59 (17), **2004**, p. 3619-3630;
- [32] CULLINANE J. T.: *Thermodynamics and kinetics of aqueous piperazine with potassium carbonate for carbon dioxide absorption*, Ph.D. Dissertation, The University of Texas at Austin, **2005**;
- [33] DANCKWERTS P.V.: *Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption*, Ind. Eng. Chem., vol. 43, **1951**, p. 1460-1467;
- [34] DANCKWERTS P.V.: *Continuous flow systems: Distribution of residence times*, Chemical Engineering Science, 2 (1), **1953**, p. 1-13;
- [35] DANCKWERTS P.V., SHARMA M.M.: *Absorption of carbon dioxide into solutions of alkalis and amines*, The Chemical Engineer CE, **1966**, p. 244-280;
- [36] DANCKWERTS P.V.: *Gas-Liquid Reactions*, McGraw-Hill Company New York, **1970**;
- [37] DANCKWERTS P.V.: *The reaction of carbon dioxide with ethanolamines*, Chemical Engineering Science, 34 (4), **1979**, p. 443-446;
- [38] DeCOURSEY W.J.: *Absorption with chemical reaction: development of a new relation for the Danckwerts model*, Chemical Engineering Science, 29, **1974**, p.1867-1872;
- [39] DEHOUCHE Z., BERNAUER B., LIETO J.: *The local mass transfer coefficient in spherical film flow by the moving finite element method*, Computers and Chemical Engineering, 30 (3), **2006**, p. 500-507;

- [40] DE KOEIJER G., SOLBRAA E.: *High pressure gas sweetening with amines for reducing CO₂ emissions*, 7th – International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Vancouver, Canada, 5 – 9 septembrie, **2004**;
- [41] DERKS P.W.J., KLEINGELD T., VAN AKEN C., Hogendoorn J.A., Versteeg G.F.: *Kinetics of absorption in aqueous piperazine solutions*, Chemical Engineering Science, 61 (20), **2006**, p. 6837-6854;
- [42] DONALDSON T.L., NGUYEN Y.N.: *Carbon dioxide reaction kinetics and transport in aqueous amine membranes*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 19, **1980**, p. 260-266;
- [43] DRAGOȘ L., NADA O., FLUERARU C., SCARLAT N.: *Romanian researches for CO₂ recovery*, Energy Convers. Mgmt., 37 (6-8), **1996**, p. 923-928;
- [44] DUCROUX R., JEAN-BAPTISTE P.: *Technologies, methods and modelling for CO₂ capture*, 7th – International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Vancouver, Canada, 5 – 9 septembrie, **2004**;
- [45] DUNN W.E., VERMEULEN T., WILKE C.R., WORD T.T.: *Longitudinal dispersion in packed gas-absorption columns*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 16 (1), **1977**, p.116-124;
- [46] DUTKAI E.P.: *Coloane cu umplutură în tehnologia chimică*, Editura Tehnică, București, **1977**;
- [47] EBRAHIMI S., PICIOREANU C., KLEEREBEZEM R., HEIJNEN J.J., VAN LOOSDRECHT M.C.M.: *Rate-based modelling of SO₂ absorption into aqueous NaHCO₃/Na₂CO₃ solutions accompanied by the desorption of CO₂*, Chemical Engineering Science, 58 (16), **2003**, p. 3589-3600;
- [48] FRANKS R.G.E.: *Modelarea și simularea în ingineria chimică*, Editura Tehnică, București, **1979**;
- [49] GABOR L., ȘUTA M., TĂNASIE C.: *Studiul procesului de absorbție a CO₂ în soluții de K₂CO₃ cu promotori*, Revista de Chimie, 54 (11), **2003**, p. 916-918;
- [50] GAO X., MA Y., ZHU C., YU G.: *Towards the mechanism of mass transfer of a single bubble*, Chinese J. Chem. Eng., 14 (2), **2006**, p. 158-163;
- [51] GEUZEBROEK F.H., SCHNEIDERS L.H.J.M., KRAAIJVELD G.J.C., FERON P.H.M.: *Exergy analysis of alkanolamine-based CO₂ removal unit with AspenPlus*, Elsevier, Energy, 29, **2004**, p. 1241-1248;
- [52] GHINEA M., FIREȚEANU V.: *MATLAB – Calcul numeric – Grafică – Aplicații*, Editura Teora, București, **1999**;
- [53] GIAVARINI C., MORESI M.: *Absorption of CO₂ in aqueous solutions: screening of catalysts for potassium carbonate solutions*, Ing. Chim. Ital., 17 (3-4), **1981**, p. 21-26;

- [54] GÓMEZ C., BORIO D.O., SCHBIB N.S.: *Simulation of an industrial packed column for reactive absorption of CO₂*, Latin American Applied Research, 33, **2003**, p. 201-205;
- [55] GROEN J.S., OLDEMAN R.G.C., MUDDE R.F., VAN DEN AKKER H.E.A.: *Coherent structures and axial dispersion in bubble column reactors*, Chemical Engineering Science, 51 (10), **1996**, p. 2511-2520;
- [56] HATTA S.: *On the absorption velocity of gasses by liquids*, Tech. Rep. Tohoku Imp. Univ., 10, **1932**, p. 119-135;
- [57] HAARIO H., OINAS P., SAKSMAN E.: *Perturbation solutions for film models*, Chemical Engineering Science, 49 (11), **1984**, p. 1789-1797;
- [58] HAIMOUR N., BIDARIAN A., SANDALL O.C.: *Kinetics of the reaction between carbon dioxide and methyldiethanolamine*, Chemical Engineering Science, 42 (6), **1987**, p. 1393-1398;
- [59] HANEȘ A., KEUL M., MIEROIU E., SĂNDULESCU D., ZAHARIA M.: *Manualul Inginerului Chimist, Vol.I*, Editura Tehnică, București, **1972**;
- [60] HIGBIE R.: *The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short period of exposure*, Trans. A.I.Ch.E., vol. 31, **1935**, p. 365-389;
- [61] HIKITA H., ASAI S.: *Gas absorption with (m,n)th order irreversible chemical reaction*, International Chemical Engineering, 4, **1964**, p. 332-340;
- [62] HILLIARD M.D.: *Thermodynamics of aqueous piperazine/potassium carbonate/carbon dioxide characterized by Electrolyte NRTL Model within Aspen Plus*, MSci Thesis, The University of Texas, Austin, **2005**
- [63] HILLIARD M., KIM I., ROCHELLE G.T., SVENDSEN H.F., HOFF K.A.: *Thermodynamics of carbon dioxide in aqueous piperazine/potassium carbonate systems at stripper conditions*, 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Trondheim, Norvegia, 19-22 iunie, **2006**;
- [64] HIS S., ARLIE J.P.: *La séquestration géologique du CO₂*, Panorama, **2003**;
- [65] HORIKAWA M.S., ROSSI F., GIMENES M.L., COSTA C.M.M., DA SILVA M.G.C.: *Chemical absorption of H₂S for biogas purification*, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 21 (3), **2004**, p. 415-422;
- [66] ILIUȚĂ I., THYRION F.C., MUNTEAN O., GIOT M.: *Residence time distribution of the liquid in gas-liquid cocurrent upflow fixed-bed reactors*, Chemical Engineering Science, 51 (20), **1996**, p. 4579-4593;
- [67] IORDACHE O., ISOPESCU R., ISOPESCU A., IACOBINI A., JINESCU G.: *Non-Archimedean models of mixing—I. Residence time distribution for systems with imperfect mixing*, Chemical Engineering Science, 43 (3), **1988**, p. 693-697;

- [68] ISHIKAWA H., MIKI T., OKAMOTO M., HIKITA H.: *Gas desorption from liquids: mass transfer and drag coefficients for single bubbles in free rise through Newtonian liquids*, Chemical Engineering Science, 41 (9), **1986**, p. 2309-2319;
- [69] JAJUEE B., MARGARITIS A., KARAMANEV D., BERGOUGNOU M.A.: *Application of surface-renewal-stretch model for interfacial mass transfer*, Chemical Engineering Science, 61 (12), **2006**, p. 3917-3929;
- [70] JAMAL A., MEISEN A., LIM C.J.: *Kinetics of carbon dioxide absorption and desorption in aqueous alkanolamine solutions using a novel hemispherical contactor – I. Experimental apparatus and mathematical modeling*, Chemical Engineering Science, 61 (19), **2006**, p. 6571-6589;
- [71] JINESCU V.V.: *Aparate de tip coloană*, Editura Tehnică, București, **1978**;
- [72] JOSHI S.: Ph.D. Thesis, Univ. of Delaware, **1980**;
- [73] KAFAROV V.V., LABUTINA T.V., IVANOV V.A., HIKITINA A.K.: *Himiceskaia Promišlenosti*, 12, **1979**, p. 737-739;
- [74] KASAI T.: *The contradiction in the theory of desorption phenomena: a new interpretation of the classical concept for its avoidance*, Chem. Eng. Technol., 12, **1989**, p. 218-225;
- [75] KASATKIN A.G.: *Procese și aparate principale în tehnologia chimică*, Editura Tehnică, București, **1963**;
- [76] KING C. J.: *Turbulent liquid-phase mass transfer at a free gas-liquid interface*, Ind. Eng. Chem. Fund., vol. 5(1), **1966**, p.1-8;
- [77] KO J.J., LI M.H.: *Kinetics of absorption of carbon dioxide into solutions of N-methyldiethanolamine + water*, Chemical Engineering Science, 55 (19), **2000**, p. 4139-4147;
- [78] KOHL A., RIESENFELD F.: *Gas purification*, Gulf Publishing Co., **1976**;
- [79] KOLEV N., NAKOV S., LJUTZKANOV L., KOLEV D.: *Effective area of a highly efficient random packing*, Chemical Engineering and Processing, 45 (6), **2006**, p. 429-436;
- [80] KONGTO A., LIMTRAKUL S., NGAOWSUWAN K., RAMACHANDRAN P.A., VATANATHAM T.: *Mathematical modeling and simulation for gas-liquid reactors*, Computers and Chemical Engineering, 29, **2005**, p.2461-2473;
- [81] KUCKA L., RICHTER J., KENIG E.Y., GÓRAK A.: *Determination of gas-liquid reaction kinetics with a stirred cell reactor*, Separation and Purification Technology, 31, **2003**, p. 163-175;
- [82] KUIPERS J.A.M.: *Multilevel modelling of dispersed multiphase flows*, Oil & Gas Science and Technology, 55 (4), **2000**, p. 427-435;

- [83] LADDHA S.S., DANCKWERTS P.V.: *The absorption of carbon dioxide by amine-potash solutions*, Chemical Engineering Science, 37 (5), **1982**, p.665-667;
- [84] LAKOTA A.: *Impact of structured packing on bubble column mass transfer characteristics evaluation. Part 3. Sensitivity of ADM volumetric mass transfer coefficient evaluation*, Acta Chim. Slov., 50, **2003**, p. 771-776;
- [85] LINDNER J.R., SCHUBERT C.N., KELLY R.M.: *Influence of hydrodynamics on physical and chemical gas absorption in packed column*, Ind. Eng. Chem. Res., 27, **1988**, p. 636-642;
- [86] LUCACI A.I., AGACHI P.Ș.: *Optimizarea proceselor din industria chimică*, Editura Tehnică, București, **2002**;
- [87] MA Y., YU G., LI H.Z.: *Note on the mechanism of interfacial mass transfer of absorption processes*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 48, **2005**, p. 3454-3460;
- [88] MAHAJANI V.V., DANCKWERTS P.V.: *The stripping of carbon dioxide from amine-promoted potash solutions at 100°C*, Chemical Engineering Science, 38 (2), **1983**, p. 321-327;
- [89] MARINI L., CLEMENT K., GEORGAKIS C., SUENSON M.M.: *Experimental and theoretical investigation of an absorber-stripper pilot plant under nonequilibrium conditions*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 24 (3), **1985**, p. 296-301;
- [90] McLACHLAN C.N.S., DANCKWERTS P.V.: *Desorption of carbon dioxide from aqueous potash solutions with and without the addition of arsenite as a catalyst*, Trans. Inst. Chem. Eng., 50, **1972**, p. 300-309;
- [91] MINEA R.: *Fenomene de transfer și utilaje în industria chimică – Transfer de masă*, Editura Mirton, Timișoara, **2000**;
- [92] MINEA R.: *Procese de separare bazate pe transferul de masă*, Editura de Vest, Timișoara, **2004**;
- [93] MUNTEAN O., WOINAROSCHI A., BOZGA G.: *Aplicații la calculul reactoarelor chimice*, Editura Tehnică, București, **1984**;
- [94] MUZEN A., CASSANELLO M.C.: *Liquid holdup in columns packed with structured packings: countercurrent vs. cocurrent operation*, Chemical Engineering Science, 60 (22), **2005**, p. 6226-6234;
- [95] NENIȚESCU C.D.: *Chimie generală*, Editura Didactică și Pedagogică, **1979**;
- [96] NIGAM K.D.P., ILIUȚĂ I., LARACHI F.: *Liquid back-mixing and mass transfer effects in trickle-bed reactors filled with porous catalyst particles*, Chemical Engineering and Processing, 41 (4), **2002**, p.365-371;

- [97] ONDA K., TAKEUCHI H., OKUMOTO Y.: *Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns*, J. Chem. Eng. Japan, 1, **1968**, p. 56-62;
- [98] ONDA K., SADA E., TAKEUCHI H.: *Gas absorption with chemical reaction in packed columns*, J. Chem. Eng. Japan, 1, **1968**, p. 62-66;
- [99] ONDRACEK J., STAVAREK P., JIRICNY V., STANEK V.: *The behavior of counter-current packed bed in the proximity of the flooding point under periodic variation of inlet velocities*, Chem. Biochem. Eng. Q., 20 (2), **2006**, p. 147-155;
- [100] PANT H.J., SAROHA A.K., NIGAM K.D.P.: *Measurement of liquid holdup and axial dispersion in trickle bed reactors using radiotracer technique*, Nukleonika, 45 (4), **2000**, p. 235-241;
- [101] PARULEKAR S.J., SAIDINA AMIN N.A.: *Complex gas-liquid reactions: Feedback from bulk liquid to liquid – side film*, Chemical Engineering Science, 51 (10), **1996**, p. 2079-2088;
- [102] PAVLOV C.F., ROMANKOV P.G., NOSKOV A.A.: *Procese și aparate în ingineria chimică. Exerciții și probleme*, Editura Tehnică, București, **1981**;
- [103] PERJU D., TODINCA T., ȘUTA M.: *Optimizări în industria chimică*, Timișoara, **1993**;
- [104] PERJU D., TODINCA T.: *Automatizarea proceselor chimice. Partea a II-a*, Centrul de Multiplicare al Universității Tehnice Timișoara, **1995**;
- [105] PERJU D., ȘUTA M., RUSNAC C.: *Echipamente de automatizare pneumatice de joasă presiune*, Editura Politehica Timișoara, **2003**;
- [106] PERJU D., ȘUTA M., **CĂTA A.**: *The Study of the dynamic conduct of a device for automatic adjustment of the temperature of the heat-exchangers of the type pipe-in-pipe*, Annals of West University of Timișoara, series Chemistry 12(2), **2003**, p.161-168;
- [107] PERJU D., ȘUTA M., **CĂTA A.**, BRUSTUREAN G.: *The Study of Analytical and Experimental Modelling of the Heat Transfer for a Heat Exchanger Pipe in Pipe Type*, 4th International Conference of PhD Students, University of Miskolc, Hungary, 11-17 august **2003**, p. 413 – 418;
- [108] PERJU D., ȘUTA M., TĂNASIE C., **CĂTA A.**: *The Use of Analogue-Digital Systems for Studying the Heat Transfer in a Pilot Plant of Desorption*, 4th International Conference of PhD Students, University of Miskolc, Hungary, 11-17 august **2003**, p. 407 – 412;
- [109] PERJU D., ȘUTA M., **CĂTA A.**, PÎRLEA H.: *Experimental Study of Behavior to Transfer of an Heat Exchanger „Pipe-in-Pipe” Type*, Chem. Bull. Politehnica Univ., tomul 50(64), fascicola 1-2, **2005**, p. 36-39;

- [110] PERJU D., ŞUTA M., RUSNAC C., BRUSTUREAN G.A.: *Automatizarea proceselor chimice. Aplicații*, Colecția "Pneumatica", Editura Politehnica, Timișoara, **2005**;
- [111] PERRY J.R., GREEN D.W.: *Perry's chemical engineers handbook*, ediția a VII-a, McGraw-Hill International Edition, New York, **1998**;
- [112] PINSENT B.R., PEARSON L., ROUGHTON F.J.W.: *The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions*, Trans. Faraday Soc., 52, **1956**, p.1512-1520;
- [113] PLUMMER N., BUSENBERG E.: *The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O*, Geochim. et Cosmochim. Acta, 46, **1982**, p. 1011-1040;
- [114] PODE V.: *Procese hidrodinamice*, Editura Politehnica, Timișoara, **2001**;
- [115] POHORECKI R., KUCHARSKI E.: *Inzynieria Chemiczna i Procesowa*, 4 (1), **1983**, p. 69-84;
- [116] POHORECKI R., KUCHARSKI E.: *Desorption with chemical reaction in the system CO₂ - aqueous solutions of potassium carbonate*, The Chemical Engineering Journal, 46, **1991**, p. 1-7;
- [117] POLIHRONIADE A.: *Absorbția - Adsorbția*, Editura Tehnică, București, **1967**;
- [118] PRÖLL T.: *Dynamic modeling and simulation of CO₂ absorption into carbonate solution*, Proiect de diplomă, cotutelă U.P.T. și Technische Universität Wien, **2001**;
- [119] PRÖLL T., TODINCA T., ŞUTA M., GAVRILĂ D., MINEA R.: *Mathematical modelling of the phases hydrodynamics in a pilot absorber*, Chem. Bull. Politehnica Univ., tomul 47 (61), fascicola 1-2, **2002**;
- [120] PRÖLL T., TODINCA T., ŞUTA M., FRIEDL A.: *Acid gas absorption in trickle flow columns - Modelling of the residence time distribution of a pilot plant*, Chemical Engineering and Processing, 46 (3), **2007**, p. 262-270;
- [121] RAHIMPOUR M.R., KASHKOOLY A.Z.: *Enhanced carbon dioxide removal by promoted hot potassium carbonate in a split-flow absorber*, Chemical Engineering Science, 43 (7), **2004**, p. 857-865;
- [122] RAMM V.M.: *Absorbția gazov*, Ed. Himia, Moscova, **1976**;
- [123] RATHEESH S., KANNAN A.: *Holdup and pressure drop studies in structured packings with catalysts*, Chemical Engineering Journal, 104 (1-3), **2004**, p. 45-54;

- [124] ROIZARD C., WILD G.: *Mass transfer with chemical reaction: the slow reaction regime revisited*, Chemical Engineering Science, 57, **2002**, p. 3479-3484;
- [125] SALMI T., ROMANAIEEN J.J.: *A novel exit boundary condition for the axial dispersion model*, Chem. Eng. Process., 34, **1995**, p. 359-366;
- [126] SAVAGE D.W., ASTARITA G., JOSHI S.: *Chemical absorption and desorption of carbon dioxide from hot carbonate solutions*, Chemical Engineering Science, 35 (7), **1980**, p. 1513-1522;
- [127] SCHNEIDER R., SANDER F., GÓRAK A.: *Dynamic simulation of industrial reactive absorption processes*, Chemical Engineering and Processing, 42, **2003**, p. 955-964;
- [128] SCHUBERT S., GRÜNEWALD M., AGAR D.W.: *Enhancement of carbon dioxide absorption into aqueous methyldiethanolamine using immobilised activators*, Chemical Engineering Science, 56 (21-22), **2001**, p. 6211-6216;
- [129] SENOL A.: *Mass transfer efficiency of randomly-packed column: modeling considerations*, Chemical Engineering and Processing, 40 (1), **2001**, p. 41-48;
- [130] SHAH Y.T., SHARMA M.M.: *Desorption with or without chemical reaction*, Trans. Inst. Chem. Eng., 54, **1976**, p.1-41;
- [131] SHRIER A.L., DANCKWERTS P.V.: *Carbon dioxide absorption into amine promoted potash solutions*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 8 (3), **1969**, p.415-423;
- [132] SHULMAN H.L., MELLISH W.G., LYMAN W.H.: *Performance of packed columns: IX. Simulation of a packed column*, AIChE J., 17 (3), **1971**, p. 631-640;
- [133] STRĂTULĂ C.: *Purificarea gazelor*, Editura Științifică și Enciclopedică, București, **1984**;
- [134] SUENSON M.M., GEORGAKIS C., EVANS L.B.: *Steady-state and dynamic modeling of gas absorber-stripper system*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 24 (3), **1985**, p. 288-295;
- [135] SUKUMARAN NAIR M.P.: *CO₂ removal systems for ammonia plants*, Chemical Engineering World, **2003**, p. 57-63;
- [136] SVENDSEN H.F., HOFF K.A., POPLSTEINOVA J., DA SILVA E.F. : *Absorption as a method for CO₂ capture*, Second Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, Göteborg, 26 Octombrie, **2001**;
- [137] ȘUTA M.: *Sisteme analog-numerice utilizate la măsurarea pH-ului*, Editura Politehnica, Timișoara, **2001**;

- [138] ȘUTA M., PERJU D., **CĂTA A.**, BRUSTUREAN G.A.: *Contributions to the Mathematical Modeling of a Reactor with Cooling Jacket*, Microcad 2005 International Scientific Conference, University of Miskolc, Hungary, topic: Fluid and Heat Engineering, 10-11 martie **2005**, p. 127-133;
- [139] TĂNASIE C., TODINCA T., GABOR L., ȘUTA M.: *Evaluarea efectului promotorilor reacției chimice în cazul absorbției CO₂ în soluții de carbonat de potasiu*, Zilele Academice Timișene – Ediția a IX-a, Timișoara, **2005**;
- [140] TĂNASIE C.: *Contribuții la modelarea și simularea numerică a reactoarelor gaz-lichid*, Teză de doctorat, UPT, **2005**;
- [141] TĂNASIE C., TODINCA T., PERJU D., RUSNAC C., **CĂTA A.**: *Absorbție însoțită de reacție chimică: evaluarea efectului promotorilor în cazul absorbției dioxidului de carbon în soluții de carbonat de potasiu*, Zilele Academice Clujene, Simpozionul Național de Inginerie Chimică, Cluj-Napoca, 3 iulie **2006**;
- [142] TĂNASIE C., TODINCA T., **CĂTA A.**, GABOR L., MOLDOVAN R.: *Intensificarea absorbției CO₂ în soluții de carbonați de potasiu prin utilizarea promotorilor reacției chimice în fază lichidă. II. Absorbție cu reacție chimică: efectul promotorilor*, acceptată pentru publicare la Revista de Chimie, **2006**;
- [143] TÎRNOVEANU M.: *Modélisation et simulation d'un procédé d'absorption gaz-liquide avec réaction chimique*, Teză de doctorat, UPT și INSA Lyon, **1999**;
- [144] TODINCA T., PERJU D., BARNA R., SILAGHI-PERJU D.: *Model matematic pentru desorberul din instalația de purificare a gazului de sinteză cu soluții calde de carbonați*, Sesiunea de comunicări tehnico-științifice pentru tineret "Tehnic 2000", vol. I, **1989**, p. 201-206;
- [145] TODINCA T., VLĂDEA R., RUSNAC L., ȘUTA M.: *Intensificarea procesului de chemosorbție a CO₂ în soluții de K₂CO₃ activate cu dietanolamină prin utilizarea promotorilor statici de amestecare*, Seminarul Științific anual "Aparate și automatizări în industria chimică", vol. II, Timișoara, septembrie **1991**, p. 37-45;
- [146] TODINCA T.: *Modelarea matematică a proceselor de absorbție – desorbție*, Teză de doctorat, **1993**;
- [147] TODINCA T., GEANTĂ M.: *Modelarea și simularea proceselor chimice. Aplicații în Matlab*, Editura Politehnica, Timișoara, **1999**;
- [148] TODINCA T., TĂNASIE C., GABOR L., **CĂTA A.**: *Modeling and simulation of gas treating processes: absorption with chemical reaction in packed towers*, Scientific Bulletin of the Politehnica University of Timișoara, Transaction on Mechanics, tomul 51(65), fascicola 2, **2006**, p. 65-70;
- [149] TODINCA T., TĂNASIE C., PRÖLL T., **CĂTA A.**, PERJU D.: *Intensificarea absorbției CO₂ în soluții de carbonați de potasiu prin utilizarea promotorilor*

- reacției chimice în fază lichidă. I. Hidrodinamica instalației pilot. Absorbția fizică, acceptată pentru publicare la Revista de Chimie, 2006;*
- [150] TODINCA T., TĂNASIE C., PRÖLL T., **CĂTA A.**: *Absorption with chemical reaction: evaluation of rate promoters effect on CO₂ absorption in hot potassium carbonate solutions*, acceptată pentru 17th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE17, **2007**
- [151] TOOR H.L., MARCHELLO J.M.: *Film-penetration model for mass and heat transfer*, A.I.Ch.E.J., 4 (1), **1958**, p. 97-101;
- [152] TOSH J.S., FIELD J.H., BENSON H.E., HAYNES W.P.: *Equilibrium study of the system potassium carbonate, potassium bicarbonate, carbon dioxide, and water*, United States Bureau of Mines, No. 5484, **1959**;
- [153] TSENG P.C., HO W.S., SAVAGE D.W.: *Carbon dioxide absorption into promoted carbonate solutions*, AIChE J., 34(6), **1988**, p. 922-931;
- [154] VAN KREVELEN D.W., HOFTIJER P.J.: *Sur la solubilité des gaz dans les solutions aqueuses*, Chimie et Industrie – XXI Congrès International de Chimie Industrielle, **1948**, p.168-173;
- [155] VAN KREVELEN D.W., HOFTIJER P.J.: *Kinetics of gas-liquid reactions. Part I: General theory*, Recueils des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 67, **1948**, p. 563-568;
- [156] VAN LOO S., VAN ELK E.P., VERSTEEG G.F.: *The removal of carbon dioxide with activated solutions of methyl-diethanol-amine*, Journal of Petroleum Science and Engineering, in press, **2006**
- [157] VAN SWAAIJ W.P.M., CHARPENTIER J.C., VILLERMAUX J.: *Residence time distribution in the liquid phase of trickle flow in packed columns*, Chemical Engineering Science, 24 (7), **1969**, p. 1083-1095;
- [158] VAN SWAAIJ W.P.M., VERSTEEG G.F.: *Mass transfer accompanied with complex reversible chemical reactions in gas-liquid systems: an overview*, Chemical Engineering Science, 47 (13-14), **1992**, p. 3181-3195;
- [159] VAS BHAT R.D., VAN SWAAIJ W.P.M., BENES N.E., KUIPERS J.A.M., VERSTEEG G.F.: *Non-isothermal gas absorption with reversible chemical reaction*, Chemical Engineering Science, 52 (21-22), **1997**, p. 4079-4094;
- [160] VERSTEEG G.F., VAN SWAAIJ W.P.M.: *Solubility and diffusivity of acid gases (CO₂, N₂O) in aqueous alkanolamine solutions*, Journal of Chemical and Engineering Data, 33 (1), **1988**, p. 29-34;
- [161] [b]. VERSTEEG G.F., VAN SWAAIJ W.P.M.: *On the kinetics between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions – II. Tertiary amines*, Chemical Engineering Science, 43 (3), **1988**, p. 587-591;

- [162] VOLODIN N.I., BRANDT B.B.: Teoreticeskie osnovy himiceskoi technologii, 16 (6), **1982**, p. 829;
- [163] WANG J., LANGEMANN H.: *Unsteady two-film model for mass transfer accompanied by chemical reaction*, Chemical Engineering Science, 49 (20), **1994**, p. 3457-3463;
- [164] WANG J., HAN S., WEI F., YU Z., JIN Y.: *An axial dispersion model for gas-liquid reactors based on the penetration theory*, Chemical Engineering Science, 36 (4), **1997**, p. 291-299;
- [165] WELLEK R.M., BRUNSON R.J., LAW F.H.: *Enhancement factors for gas-absorption with second-order irreversible chemical reaction*, Can. J. Chem. Eng., 56, **1978**, p. 181-186;
- [166] WHITMAN W.G.: *The two-film theory of gas absorption*, Chem. Metall. Eng., 29 (4), **1923**, p.146-148;
- [167] YERAMIAN A.A., GOTTIFREDI J.C., RONCO J.J.: *Mass transfer with homogeneous second order irreversible reaction. A note on an explicit expression for the reaction factor*, Chemical Engineering Science, 25, **1970**, p. 1622-1625;
- [168] YUAN Y., HAN M., WANG D., JIN Y.: *Liquid phase residence time distribution for a two-phase countercurrent flow in a packed column with a novel internal*, Chemical Engineering and Processing, 43 (12), **2004**, p. 1469-1474;
- [169] ZHANG X., SCHUBERT S., GRUENEWALD M, AGAR D.W.: *Studies on the kinetics of carbon dioxide absorption with immobilized amines (IA)*, Chemical Engineering Journal, 107 (1-3), **2005**, p. 97-102;
- [170] *** *DAS 1600/1400 Series. User's guide*, Keithley MetraByte Division, Keithley Instruments Inc., Revision B, **1996**;
- [171] *** *ZPF-5 User' guide*, California Analytical Instruments, Inc.;
- [172] *** www.chemexper.com