

Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului
Catedra de Inginerie Chimică

Ing. TĂNASIE DAN - CRISTIAN

TEZĂ DE DOCTORAT

CONTRIBUȚII LA MODELAREA ȘI SIMULAREA NUMERICĂ
A REACTOARELOR GAZ - LICHID

UNIV. "POLITEHNICA" TIMIȘOARA BIBLIOTECA CENTRALĂ Nr. volum <u>273</u> Dulap _____ Lit. _____

Conducător științific:

Prof. Dr. Ing. Delia PERJU

CUPRINS

REZUMAT.....	i
INTRODUCERE.....	4
OBIECTIVELE LUCRĂRII.....	10
PARTEA I. STADIUL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIU	
Capitolul 1. PROCESE DE ABSORBȚIE – DESORBȚIE.....	11
1.1. GENERALITĂȚI.....	11
1.2. TRANSFER DE MASĂ.....	12
1.2.1. Absorbție fizică. Absorbție însoțită de reacție chimică.....	13
1.2.2. Regimuri cinetice.....	18
1.2.3. Factorul de amplificare al transferului de masă.....	22
1.2.4. Influența temperaturii la interfața gaz – lichid.....	23
1.2.5. Desorbția însoțită de reacție chimică.....	24
1.3. COLOANE CU UEMPLUTURĂ.....	25
1.3.1. Caracteristicile sistemului.....	26
1.3.2. Factorii hidrodinamici.....	27
1.3.3. Caracteristici constructive.....	28
1.4. INTENSIFICAREA PROCESELOR DE ABSORBȚIE-DESORBȚIE.....	31
1.4.1. Intensificarea pe seama modificării parametrilor constructivi.....	32
1.4.2. Intensificarea pe seama modificării parametrilor tehnologici.....	32
1.4.3. Utilizarea promotorilor de reacție.....	33
1.4.4. Intensificarea prin utilizarea promotorilor statici de amestecare.....	35
1.4.5. Intensificarea pe seama modificării parametrilor hidrodinamici.....	36
1.5. STUDIU DE CAZ: ABSORBȚIA ȘI DESORBȚIA DIOXIDULUI DE CARBON ÎN SOLUȚII DE CARBONAT DE POTASIU.....	36
1.5.1. Chimismul procesului.....	36
1.5.1.1. Absorbția.....	36
1.5.1.2. Desorbția.....	38
1.5.2. Caracteristici principale ale componentilor.....	39
1.5.2.1. Caracteristicile gazului de alimentare.....	39
1.5.2.2. Caracteristicile soluției absorbante.....	40
1.5.2.3. Caracteristicile promotorilor.....	43
1.5.3. Analiza chimică a soluției de K_2CO_3	46
Capitolul 2. MODELAREA ȘI SIMULAREA PROCESELOR DE ABSORBȚIE.....	50
2.1. MODELE MATEMATICE: DEFINIȚIE, CLASIFICARE.....	50
2.2. HIDRODINAMICA FAZELOR.....	51
2.2.1. Modele de circulație.....	51
2.2.1.1. Modelul de circulație cu amestecare perfectă.....	51
2.2.1.2. Modelul de deplasare totală.....	52
2.2.1.3. Modele de reactoare reale.....	52
2.2.2. Modelarea curgerii fazelor.....	53
2.3. ECUAȚIILE MODELULUI MATEMATIC AL ABSORBERULUI PILOT...	55
2.3.1. Bilanț masic.....	56
2.3.2. Bilanț termic.....	59
2.3.3. Bilanț de impuls.....	63
2.4. ESTIMAREA PARAMETRILOR MODELULUI.....	64

2.5. SIMULAREA PROCESELOR CHIMICE.....	67
PARTEA a II-a. PARTEA EXPERIMENTALĂ	
Capitolul 3. DESCRIEREA INSTALAȚIEI PILOT.....	68
3.1. COLOANA DE ABSORBȚIE.....	71
3.2. COLOANA DE DESORBȚIE.....	74
3.3. SCHIMBĂTORUL DE CĂLDURĂ	77
3.4. AUTOMATIZAREA INSTALAȚIEI PILOT.....	78
3.4.1. Reglarea nivelului.....	79
3.4.2. Reglarea presiunii.....	80
3.4.3. Măsurarea concentrației fazei gazoase.....	80
3.4.4. Măsurarea temperaturii.....	82
3.4.5. Măsurarea și reglarea debitelor de fluid.....	83
3.5. UTILIZAREA SISTEMELOR ANALOG-NUMERICE LA AUTOMATIZAREA PROCESELOR.....	83
3.5.1. Interfața DAS 1601.....	86
3.5.2. Interfața ACjr.....	89
3.5.3. Sistemul de intrare T21.....	91
3.5.4. Convertorul numeric-analogic.....	92
3.6. UTILIZAREA SISTEMELOR ANALOG-NUMERICE LA STUDIUL COMPORTĂRII DINAMICE A COLOANEI DE DESORBȚIE PENTRU TRANSFERUL DE CĂLDURĂ.....	93
Capitolul 4. DETERMINĂRI EXPERIMENTALE.....	99
4.1. MODUL DE LUCRU.....	99
4.2. ABSORBȚIA CO ₂ ÎN APĂ.....	104
4.3. ABSORBȚIA CO ₂ ÎN SOLUȚII CALDE DE K ₂ CO ₃ / KHCO ₃	110
4.4. ABSORBȚIA CO ₂ ÎN SOLUȚII CALDE DE K ₂ CO ₃ / KHCO ₃ CU PROMOTORI.....	122
4.4.1. 2-(2-aminoetoxi)-etanol.....	124
4.4.2. Dietanolamina.....	133
4.4.3. Trietanolamina.....	145
4.4.4. Trietilamina.....	154
PARTEA a III-a . CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE	
1. CONCLUZII.....	162
2. CONTRIBUȚII PROPRII.....	169
LISTA DE NOTAȚII.....	173
BIBLIOGRAFIE.....	178

REZUMAT

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, prelucreze sau transfere aceste date. Avantajul acestor sisteme constă în ușurința cu care ele pot fi implementate în sistemele de măsurare industriale sau în laboratoarele de cercetare.

Studiul fenomenelor de transfer termic ce au loc în coloana de desorbție este necesar pentru o caracterizare cât mai precisă a transferului de căldură în vederea modelării matematice și simulării numerice a fenomenelor de transfer termic pentru instalația de absorbție-desorbție.

Utilizarea sistemelor de achiziție analog-numerice pentru măsurarea temperaturii în mai multe puncte permite caracterizarea transferului de căldură.

Pe baza diagramelor prezentate se poate aprecia că un rol important în cazul transferului termic îl constituie regimul de curgere al lichidului. În mod uzual este indicat a se realiza un regim de curgere turbulentă pentru asigurarea condițiilor favorabile unei intensități ridicate a fenomenelor de transfer de căldură.

Izolarea corespunzătoare a coloanei micșorează pierderile spre exterior și deci și cantitatea de energie consumată.

De asemenea, un rol important în cadrul determinărilor experimentale în procesele de transfer de căldură în regim dinamic îl joacă și alegerea optimă a locului de amplasare a termocuplurilor și calitatea acestora. Se pot face aprecieri eronate asupra valorii acesteia în cazul în care mediul de măsurare este neomogen. Este indicat ca desorbția să aibă loc la o temperatură constantă realizată prin introducerea unui sistem de reglare automată al acesteia.

Modul de prezentare grafic al determinărilor efectuate, prin utilizarea unor limbaje evaluate, permite interpretarea facilă a acestora.

Utilizarea unor pachete de programe specializate și a unor limbaje de programare evaluate reprezintă un real ajutor în domeniul simulării numerice a proceselor. Mediul de lucru MATLAB este unul din cele mai utilizate software-uri în prelucrarea numerică a datelor, având pe lângă setul funcțiilor de bază, o multitudine de toolbox-uri cu funcții pentru diferite domenii de utilizare.

Utilizarea interfețelor pentru realizarea sistemului de măsurare (desorber) și a sistemelor de măsurare și reglare (absorber) în vederea achiziției datelor și controlul procesului în cadrul instalației pilot sunt absolut necesare.

Implementarea MATLAB pe calculatoarele de proces ca limbaj de programare pentru achiziția datelor și controlul instalației facilitează desfășurarea determinărilor experimentale.

În vederea măririi vitezei de transfer de masă a proceselor de chemosorbție se folosesc așa-numiții promotori ai reacției chimice. Aceștia au rolul de a « transporta » gazul care se absoarbe de la interfață în miezul lichidului : promotorul, ca și absorbantul de bază, reacționează la interfață cu gazul care se absoarbe, iar produșii de reacție difuzează spre miezul lichidului unde are loc reacția inversă, promotorul regenerându-se și difuzând înapoi spre interfață. Pentru ca un compus chimic să poată avea rolul de promotor al reacției chimice, el trebuie să îndeplinească cel puțin două condiții :

- să prezinte o cinetică de reacție mai favorabilă decât a absorbantului de bază (pentru a îmbunătăți viteza de transfer la interfață) ;
- să prezinte valori de echilibru mai ridicate decât absorbantul de bază (pentru a favoriza regenerarea promotorului în miezul lichidului) ;

În cazul absorbției CO₂ în soluții de carbonat de potasiu, ca promotori ai reacției chimice în faza lichidă utilizați la scară industrială, se folosesc :

- acidul arsenic (H₃AsO₃): procedeul Giammarco – Vetrocoke;
- dietanol-amina (DEA) – procedeele Carsol, Benfield, etc.;

În literatură, în ultimii ani, sunt menționați și o serie de alți compuși chimici, în special din clasa etil- și etanol-aminelor, care pot juca rolul de promotori ai reacției chimice. Dintre aceștia, prezentul studiu a luat în discuție pentru evaluarea comparativă a efectelor, patru compuși:

- ✓ 2-(2aminoetoxi)-etanol (C₄H₁₁NO₂)
- ✓ Dietanolamina (C₄H₁₁NO₂)
- ✓ Trietanolamina (C₆H₁₅NO₃)
- ✓ Trietilamina (C₆H₁₅N)

Studiul comparativ al efectului promotorilor a fost realizat pe o instalație pilot de absorbție – desorbție, instalație realizată cu sprijinul societății AZOMUREȘ S.A. Absorberul este o coloană cu umplutură (diametrul interior 0,08 m, înălțimea umpluturii 1,3 m) din oțel inox, condițiile de operare (presiunea parțială a CO₂, temperaturi) fiind apropiate de cele ale zonei superioare ale absorberului industrial.

Experimentele pe instalația pilot au fost realizate în regim staționar, păstrându-se, pe cât posibil, în cadrul aceluiași experiment, principalii parametri la o valoare constantă: debitul și compoziția fazelor lichidă și gazoasă, presiunea și nivelul în baza coloanei. O metodă de lucru a fost trecerea o singură dată (fără recirculare) prin coloana de absorbție a fazei lichide în contracurent cu faza gazoasă (cu compoziții inițiale cunoscute), analizarea fazei lichide la ieșirea din absorber și măsurarea concentrației fazei gazoase în trei puncte de-a lungul înălțimii coloanei: la vârf, la mijloc și la bază. O a doua modalitate de efectuare a experimentelor a fost recircularea soluției în sistem închis, între absorber și desorber, analizele pe lichid având loc înainte și după absorber, asupra fazei gazoase efectuându-se aceleași măsurători ca și în cazul primei metode (menționate mai sus).

Absorbția CO₂ în soluții calde de carbonat de potasiu este printre procesele bine-cunoscute atât din punct de vedere termodinamic cât și cinetic. Pentru valori mari ale pH-ului, reacția principală este :



Cinetica și echilibrul reacției dintre CO₂-K₂CO₃ sunt cunoscute atât din punct de vedere calitativ cât și cantitativ, neexistând diferențe majore de interpretare și evaluare. Cinetica reacției dintre CO₂ și promotori (inclusiv DEA, larg folosită industrial) este încă neclară, datele raportate de diverși autori fiind diferite [2].

Influența promotorului asupra transferului de masă a fost apreciată utilizând factorul de amplificare al reacției chimice de către promotor, E_p.

Relația utilizată pentru coeficientul de transfer de masă pentru partea de lichid este :

$$k_L = E_p \cdot E_C \cdot k_L^0 \quad (2.60)$$

unde factorul de amplificare al absorbției de către reacția chimică a fost calculat utilizând o cinetică de ordinul 1 pentru reacția (1.16,r) pentru toate experimentele efectuate, regimul cinetic fiind cel al „reacției rapide”.

Experimente preliminare [85] au arătat că circulația ambelor faze în absorberul pilot poate fi aproximată acceptabil prin regimul de curgere de tip “piston cu dispersie axială” și în

consecință, modelul matematic care exprimă profilul compoziției fazelor gazoasă și lichidă este constituit de două ecuații diferențiale de ordinul doi:

$$\frac{1}{Pe_G} \cdot \frac{d^2 Y}{dz^2} - \frac{dY}{dz} - \frac{K_Y \cdot a \cdot H}{G_0} \cdot (Y - Y^*) = 0 \quad (2.19)$$

$$\frac{1}{Pe_L} \cdot \frac{d^2 X}{dz^2} + \frac{dX}{dz} + \frac{K_Y \cdot a \cdot H}{L_0} \cdot (Y - Y^*) = 0 \quad (2.20)$$

Condițiile la limită pentru partea de gaz:

$$Y|_{z=0} - \frac{1}{Pe_G} \cdot \frac{\partial Y}{\partial z} \Big|_{z=0} = Y_m \quad \frac{\partial Y}{\partial z} \Big|_{z=1} = 0 \quad (2.17)$$

Condițiile la limită pentru partea de lichid:

$$X|_{z=1} + \frac{1}{Pe_L} \cdot \frac{\partial X}{\partial z} \Big|_{z=1} = X_{in} \quad \frac{\partial X}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \quad (2.18)$$

Investigarea profilului temperaturii în absorber a arătat că între vârful și baza absorberului, diferențele de temperatură nu depășesc 1-2 grade Celsius și în consecință, modificarea temperaturii în lungul axei nu a mai fost luată în considerare în modelul matematic (regim izoterm).

Soluționarea numerică a sistemului de ecuații diferențiale neliniare s-a realizat prin metoda Newton-Raphson, discretizarea ecuațiilor realizându-se utilizând diferențe finite “centrale”. Mediul de programare folosit atât pentru implementarea programelor de simulare cât și pentru achiziția și analiza datelor este programul MATLAB.

Parametrii cinetici și de echilibru care intervin în model au fost calculați utilizând date din literatură, iar valoarea numerelor Peclet a fost estimată, așa cum s-a menționat, pe baza rezultatelor unui studiu anterior realizat pe instalația pilot [85] (experimente cu trasor pe fluxurile de gaz și respectiv lichid).

Efectul promotorilor asupra vitezei reacției chimice a fost evaluat prin compararea profilului CO₂ obținut prin simulare și profilul real al compoziției fazei gazoase. Pentru a evalua corect contribuția fiecărui factor (absorbție fizică, absorbție chimică - chemosorbent de bază și respectiv promotorul reacției chimice), au fost efectuate, succesiv, trei seturi de experimente:

► studiul sistemului $CO_2 - H_2O$, studiu ce are în vedere verificarea aplicabilității relațiilor preluate din literatură în ceea ce privește absorbția fizică a CO_2 ; în acest caz, transferul de masă este determinat doar de coeficienții de transfer ai absorbției fizice și de valoarea constantei lui Henry (solubilitatea CO_2 în apă la temperatura de desfășurare a absorbției);

► studiul sistemului $CO_2 - K_2CO_3 / KHCO_3$, studiu care are drept obiectiv evaluarea aplicabilității relațiilor din literatură (cinetică, echilibru) în cazul chemosorbției CO_2 în soluții de carbonați, caz în care, alături de absorbția fizică intervine și efectul datorat reacției chimice, efect exprimat prin intermediul factorului de amplificare.

► studiul sistemului $CO_2 - K_2CO_3 / KHCO_3 - Promotor$ în vederea evaluării efectului unor promotori ai reacției chimice, efect cuantificat prin factorul de amplificare al reacției chimice de către promotor.

În ceea ce privește studiul absorbției CO_2 în apă, pentru calculul constantei H_e s-au testat trei relații de calcul prezente în literatură. Cea mai bună aproximare a fost considerată ca fiind dată de relația (4.6):

$$H_e = 101325 * 10^{\frac{-1350}{T} + 5,86} \quad [Pa \cdot m^3/kmol] \quad (4.6)$$

În cazul absorbției CO_2 în soluții de carbonat / bicarbonat de potasiu, s-a constatat o ușoară dependență a factorului de amplificare E_C de gradul de carbonatare al soluției absorbante. Această dependență a fost implementată sub forma unei ecuații de regresie (dependență liniară) în programele de simulare folosite în estimarea efectului promotorilor.

Pentru fiecare din acest faze ale studiului experimental, s-a procedat la o testare și triere a datelor brute obținute pe instalația pilot: criteriul de validare utilizat a fost bilanțul de materiale cu privire la dioxidul de carbon (faza gazoasă versus faza lichidă), seturile de date care au îndeplinit acest bilanț cu o precizie mai mică de 95% fiind eliminate de la prelucrări ulterioare.

Ca și metoda de evaluare a factorului de amplificare a reacției chimice de către promotor, s-a folosit valoarea absolută (modulul) a abaterii valorilor măsurate experimental (la mijlocul și la vârful absorberului) față de cele obținute prin simulare. Determinările experimentale efectuate cu 2-(2-aminoetoxi)-etanolul, dietanolamina, trietanolamina și trietilamina, în calitate de promotori, au confirmat efectul pozitiv al acestora asupra reacției chimice în domeniul de temperatură și compoziție în care s-a lucrat. Dietanolamina s-a dovedit a fi cel mai eficient promotor, factorul de amplificare al reacției chimice fiind în acest caz de 2,3. Ceilalți trei promotori testați au de asemenea valori ale factorului de amplificare a

reacției care depășesc valoarea 1, doar trietilamina prezentând un E_p care se modifică odată cu modificarea gradului de carbonatare a fazei lichide.

Studiul efectului promotorilor reacției chimice în fază lichidă asupra absorbției dioxidului de carbon în soluții calde de carbonat de potasiu prezintă o importanță deosebită pentru îmbunătățirea performanțelor instalațiilor industriale. Este cunoscut faptul că echipamentelor de purificare a gazului de sinteză (industriile amoniacului, metanolului, etc.) constituie o parte importantă a instalațiilor, atât în ceea ce privește investiția, cât și costurile de exploatare. Factori de amplificare ai reacției chimice de către promotori cu valoare supraunitară indică posibilitatea diminuării dimensiunilor absorberului (în cazul dietanolaminei cu peste 50%) pentru același nivel de reducere a conținutului CO_2 din gaze. O evaluare corectă a efectului promotorilor trebuie să includă și desorbția, neputând fi excluse situații în care un promotor este mai eficient în cazul condițiilor din unitatea de desorbție decât în ceea ce privește absorbția. Totodată ar fi util să se investigheze combinații de promotori care să maximizeze eficiența ambelor procese (absorbția și desorbția).

Prezentul studiu constituie deci, și o bază pentru continuarea experimentărilor pentru investigarea atât a performanțelor diversilor promotori în cazul desorbției cât și pentru evaluarea efectelor promotorilor în cazul altor parametri de exploatare (compoziția fazelor, temperaturi).

INTRODUCERE

Procesele eterogene între doi reactanți, unul în stare lichidă și altul în stare gazoasă, sunt întâlnite des în practica industrială. Întâlnim două categorii de procese industriale: purificarea amestecurilor gazoase și sinteza unor produși chimici.

În prima categorie putem include îndepărtarea din gazul de sinteză a amoniacului, separarea H_2S și CO_2 din gazele de cracare a hidrocarburilor sau îndepărtarea SO_2 din gazele de ardere a combustibililor din rațiuni de depoluare.

Dintre procesele din categoria a doua, putem menționa: clorurarea benzenului sau a altor hidrocarburi, sulfonarea hidrocarburilor aromatice cu SO_3 gazos, absorbția NO_2 în apă pentru sinteza acidului azotic, absorbția SO_3 în H_2SO_4 la fabricarea oleumului [14].

În contextul economic actual, îndepărtarea bioxidului de carbon din diferite amestecuri de gaze în care este conținut, are o importanță și dezvoltare tot mai mare, atât în vederea purificării amestecurilor, de bioxid de carbon nedorit pentru unele procese industriale, cât și în vederea recuperării propriu-zise a acestuia, datorită cerințelor în creștere pentru diferite utilizări, în industrie sau uz alimentar.

Purificarea gazelor prezintă un interes tot mai mare pentru evitarea poluării atmosferei, iar necesitatea realizării unor reacții cu purități foarte avansate sau recuperarea unor compuși valoroși sunt probleme deosebit de importante. Aceste probleme sunt comune mai multor ramuri ale industriei actuale, iar principiile de bază a celor mai multe metode folosite, fiind utilizate prin adaptare în diverse ramuri industriale.

Eliminarea diferitelor impurități cu caracter acid este o etapă foarte des utilizată în

multe procese de prelucrare a gazelor naturale și în diferite ramuri ale industriei chimice.

După purificare, conținutul admis de CO_2 în gaz variază în limite relativ largi, în funcție de utilizarea gazelor purificate:

- 1-2% pentru gaze naturale;
- Sub 0,1 % pentru hidrogen;
- Mai mic de 150 ppm pentru gaze naturale lichefiate;
- 5-10 ppm pentru sinteza amoniacului sau a gazului de sinteză. În acest caz,

separarea CO_2 de H_2 se face criogenic, existând astfel posibilitatea ca prin solidificarea CO_2 să se ajungă la obturarea conductelor [104].

Îndepărtarea din amestecul gazos a unei componente nedorite (spălare), separarea unei componente utile din amestecul gazos (recuperare) sau reducerea unor reacții chimice gaz-lichid sunt procese care se fac prin absorbție.

Procesele de eliminare (separare) a dioxidului de carbon se bazează în majoritate pe absorbție, dizolvarea CO_2 în lichid și după aceea 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 sunt 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 CARSOL.

Atât studiul metodelor de lucru și al aparatului utilizate în procesele de absorbție și desorbție cât și problemele de ordin teoretic legate de aceste două procese de transfer de masă, reprezintă în continuare o preocupare însemnată a cercetătorilor, proiectanților și tehnologilor de specialitate.

Pentru rezolvarea diverselor probleme întâlnite în activitățile de cercetare a proceselor tehnologice noi, de proiectare a unităților pilot și industriale, de operare cu rezultate optime a instalațiilor existente și de adaptare a acestora la noi condiții de lucru, precum și de rezolvare a deficiențelor apărute în exploatare, pe baza cunoașterii principiilor teoretice, inginerii și tehnicienii trebuie să dispună de un material care să le permită adoptarea de soluții practice.

Pentru a putea studia în toată complexitatea sa factorii care influențează absorbția, pentru dimensionarea aparaturii necesare și stabilirea condițiilor de lucru optime din punct de vedere tehnico-economic, absorbția trebuie examinată 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.

În acest domeniu, al proceselor de absorbție – desorbție au fost publicate o serie de materiale utile ce prezintă amănunțit sub diverse aspecte, desfășurarea fenomenelor foarte complexe care au loc, amintind în acest sens monografiile ce au fost publicate, deosebit de valoroase din punct de vedere ingineresc și al volumului mare de informație în domeniu [1], [28], [52], [81], [87]. Înainte, exploatarea modelului era limitată de capacitatea fizică redusă de soluționare a ecuațiilor. Evoluția spectaculoasă în domeniul tehnicii de calcul permite astăzi eliminarea acestor probleme, stimulând dezvoltarea unor metode numerice performante, atât sub aspectul preciziei, cât și al timpului de calcul.

Modelul matematic al unui sistem este un ansamblu de relații matematice, ecuații și inecuații, ce caracterizează și descriu interdependențele dintre parametrii constructivi și funcționali ai sistemului. Prezența inecuațiilor în model se datorează unor restricții cu caracter fizico-chimic, tehnologic sau constructiv [113]. Pe măsura creșterii complexității fenomenelor crește și ordinul ecuațiilor ce le descriu [25].

Modelarea matematică a proceselor chimice, în special a celor care au loc în reactorul chimic, constituie un instrument eficient de analiză, care trebuie să permită o parcurgere cât mai rapidă a drumului între cercetare și producția industrială.

Modelarea este importantă atât în faza de proiectare cât și în faza de analiză a funcționării reactoarelor industriale. Cu ajutorul calculatorului, aceasta permite dimensionarea și identificarea regimurilor optime de operare a reactoarelor chimice [64].

Simularea unui proces constă în estimarea comportamentului unui proces bazată pe un model matematic prin intermediul programelor din diverse limbaje de programare.

Modelarea matematică și simularea numerică sunt două aspecte utile în toate fazele de dezvoltare a unei tehnologii, acestea prezentând o serie de avantaje certe :

- aprofundarea cunoașterii și înțelegerii procesului (trebuie luate în considerare

secvențe complexe cauză – efect, interdependențele dintre variabile, etc)

- 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)

- optimizarea exploatarei instalațiilor în funcțiune ținând cont de strategia de predicție a producției

- controlul optimal [113].

Absorbția în instalația pilot de laborator și cea în instalația industrială prezintă câteva diferențe. În cazul instalației pilot de laborator, 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 tronsonului de umplură al absorberului pilot. Modificările compoziției fazei lichide sunt mai mici comparativ cu procesul industrial.

Efectul termic al procesului de absorbție, foarte important în absorberul industrial, este aproape inexistent în cazul instalației pilot. În cazul experimentelor la temperaturi diferite de temperatura mediului ambiant, efectul modificării temperaturii datorită reacției chimice se neglijează, pierderile de căldură în exterior fiind minimizate printr-o bună izolare termică a coloanei. Efectele termice simulate ale reacției de absorbție produc modificări de temperatură, în partea inferioară a coloanei de aproximativ 0,1-0,8 °C. Aceste valori sunt mult mai mici față de diferențele de temperatură dintre vârful și baza coloanei, funcție de temperatura la care are loc procesul și a mediului ambiant. Pentru distribuția temperaturii în cazul simulării procesului se consideră o temperatură constantă pe întreaga înălțime a coloanei. Căderea de presiune în instalația pilot este mai mică decât în absorberul industrial, datorită valorii mici a vitezei de curgere a fazei gazoase, iar ca ipoteză simplificatoare se consideră o presiune constantă de-a lungul înălțimii coloanei.

În ansamblu, condițiile realizate pe instalația pilot se apropie de condițiile de cele ale zonei superioare ale absorberului industrial în ceea ce privește valorile presiunilor parțiale ale componentilor și ale temperaturilor de lucru.

În cazul industrial, datorită legăturii dintre absorbție și desorbție (modificări de debite, temperaturi, concentrații inițiale) nu se poate pune problema unei modelări și simulări a procesului doar pe partea de absorbție.

Un model în regim dinamic trebuie să includă ambele coloane (absorbție și desorbție), schimbătoarele de căldură și țevile de legătură, ceea ce implică un număr mare de parametri și o structură foarte complexă a algoritmului de simulare.

Datorită comportamentului foarte complex al instalației industriale (variații dinamice

ale parametrilor procesului) este indicat a se studia procesul (informații în ansamblu privind parametri curgerii fazelor), prin comparație între rezultatele simulării procesului și experimentele efectuate pe o instalație pilot de laborator [59].

Industria chimică este caracterizată de diversitatea tehnologiilor și procedeele de fabricație precum și a aparatelor și utilajelor folosite. Marea majoritate a acestor tehnologii implică consumuri ridicate de energie și materii prime. Buna funcționare a acestor instalații reprezintă un obiectiv economic deosebit de important.

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

Atingerea unor performanțe mai bune prin găsirea unor soluții de funcționare optimă prezintă mare interes, studiindu-se procesul chimic de bază și parametri de lucru ai procesului. Prin aceasta se urmărește estimarea corectă a amplificării vitezei procesului și mărirea randamentului său.

Mărirea eficacității transferului de substanță în coloane conduce automat la reducerea consumurilor energetice și a dimensiunii utilajelor. Aceasta este o problemă importantă și s-au găsit soluții practice pentru rezolvarea sa. Intensificarea proceselor de absorbție (chemosorbție) și desorbție se face prin: modificarea parametrilor constructivi, modificarea parametrilor tehnologici, utilizarea promotorilor de reacție, utilizarea promotorilor statici de amestecare și modificarea parametrilor hidrodinamici.

În cazul procesului de absorbție cercetările urmăresc efectul utilizării diversilor promotori asupra transferului de masă. Realizarea acestui deziderat se face doar prin experimentare cu diverse substanțe, în calitate de promotor, adăugate soluțiilor absorbante utilizate în procedeele respective. Aceste experimente sunt greu de realizat pe instalația industrială, recomandându-se efectuarea acestora pe o instalație pilot urmată de o dezvoltare a modelului procesului în concordanță cu rezultatele obținute.

Optimizarea proceselor din industria chimică este deosebit de importantă prin prisma costurilor și implicit a beneficiilor ce se pot realiza.

La nivel industrial, cele mai multe procese de purificare a gazelor (fabricarea hidrogenului, purificarea gazului natural și sinteza amoniacului) se referă la îndepărtarea din amestecurile gazoase a CO_2 , H_2S sau SO_2 . Principiile de separare sunt asemănătoare.

Studiul efectului promotorilor reacției chimice în fază lichidă asupra absorbției dioxidului de carbon în soluții calde de carbonat de potasiu prezintă o importanță deosebită pentru îmbunătățirea performanțelor instalațiilor industriale. Este cunoscut faptul că

instalațiile de purificare a gazului de sinteză (industriile amoniacului, metanolului, etc.) constituie o parte importantă a instalațiilor atât în ceea ce privește investiția cât și costurile de exploatare. Factori de amplificare ai reacției chimice de către promotori cu valoare supraunitară indică posibilitatea diminuării dimensiunilor absorberului pentru același nivel de reducere a conținutului CO₂ din gaze.

Studiile și experimentele realizate în această lucrare, urmăresc sistemul dioxid de carbon – soluții de carbonat de potasiu ce stă la baza procedeelelor Benfield / Carsol utilizate la scară industrială pentru purificarea gazelor în sinteza amoniacului.

Absorbția CO₂ în soluții calde de carbonat de potasiu este printre procesele bine-cunoscute. Cinetica și echilibrul reacției dintre CO₂-K₂CO₃ sunt cunoscute atât din punct de vedere calitativ cât și cantitativ, neexistând diferențe majore de interpretare și evaluare. Cinetica reacției dintre CO₂ și promotori (inclusiv DEA, larg folosită industrial) este încă neclară, datele raportate de diverși autori fiind diferite [2].

OBIECTIVELE LUCRĂRII

- 1. Efectuarea unei documentări bibliografice referitoare la stadiul actual al cunoașterii asupra proceselor de absorbție și desorbție a dioxidului de carbon.*
- 2. Efectuarea unei documentări referitoare la metodele de intensificarea a procesului de absorbție a dioxidului de carbon prin utilizarea promotorilor de reacție.*
- 3. Utilizarea sistemelor analog – numerice pentru achiziție și comandă în procesele de absorbție-desorbție în vederea modelării analitice și experimentale a fenomenelor de transfer de masă și termic pentru instalația pilot.*
- 4. Evaluarea parametrilor absorbției fizice a dioxidului de carbon în apă și ai absorbției însoțită de reacție chimică în sistemul $CO_2 - K_2CO_3 / KHCO_3$ în instalația pilot.*
- 5. Testarea promotorilor de reacție în vederea îmbunătățirii procesului de absorbție a dioxidului de carbon în soluții calde de carbonat/bicarbonat de potasiu în instalația pilot.*
- 6. Evaluarea efectelor diverșilor promotori ai reacției chimice în cazul absorbției CO_2 în soluții calde de $K_2CO_3 / KHCO_3$ în instalația pilot, în regim staționar și condiții apropiate de cele ale zonei superioare ale absorberului industrial în ceea ce privește valorile presiunilor parțiale ale componentilor și ale temperaturilor de lucru.*
- 7. Dezvoltarea și validarea unui model matematic al procesului de absorbție prin determinări experimentale efectuate pe instalația pilot.*
- 8. Prezentarea contribuțiilor proprii și elaborarea concluziilor finale cu menționarea direcțiilor de cercetare ce se pot dezvolta în continuare.*

PARTEA I. STADIUL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIU

Capitolul 1.

PROCESE DE ABSORBȚIE – DESORBȚIE

1.1. GENERALITĂȚI

Absorbția este operația unitară de transfer de masă în care una sau mai multe componente dintr-un amestec gazos se separă prin dizolvare selectivă într-un lichid numit absorbant. Procesul invers, de trecere a componentului solubil din fază lichidă în fază gazoasă, se numește *desorbție* sau stripare [84].

Absorbția este una dintre cele mai importante operații unitare, care este utilizată pentru separarea componentelor unui amestec gazos folosind absorbanți (dizolvanți) adecvați în care ele se dizolvă preferențial și procedând apoi la desorbție. În acest mod se realizează separarea inertului de absorbit, recuperarea acestuia din urmă și separarea absorbantului care este apoi recirculat.

Absorbția este larg utilizată pentru separarea amestecurilor gazoase în fracțiunile dorite sau pentru recuperarea unor produse valoroase. Alt domeniu important de aplicare este purificarea unor gaze conținând impurități care le fac necorespunzătoare utilizării ca materii prime în sinteze chimice sau a unor substanțe toxice, inflamabile sau rău mirositoare care dăunează astfel calității produsului.

De obicei, în practica industrială sunt supuse absorbției, amestecuri gazoase de două sau mai multe componente dintre care numai unul este solubil, iar celelalte sunt practic insolubile (au solubilitate redusă). Componentul solubil este numit absorbit sau absorbat, dizolvanțul lichid este numit absorbant, iar gazul insolubil poartă denumirea de inert.

În funcție de natura forțelor de interacțiune care se stabilesc între moleculele

absorbitului și absorbantului, absorbția poate fi de două tipuri: absorbția fizică și absorbția chimică sau chemosorbția.

Absorbția fizică este procesul în care între moleculele absorbitului și cele ale absorbantului se stabilesc legături slabe (de tipul forțelor van der Waals, legături de hidrogen etc.), proces care este reversibil și este condiționat de solubilitatea absorbitului. Absorbția fizică se realizează cu degajare de căldură alcătuită din căldura de dizolvare și căldura de amestecare [84].

Absorbția chimică sau *chemosorbția* este procesul în care între cele două feluri de molecule are loc o reacție chimică, ce presupune redistribuirea electronilor de valență, apariția de specii de molecule noi în sistem și formarea de legături de tipul valențelor; chemosorbția este rareori reversibilă.

Absorbția însoțită de o 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.

În chemosorbție, degajarea de căldură este sporită de reacție dacă aceasta este exotermă [84].

Solubilitatea gazelor scade cu creșterea temperaturii astfel absorbția este favorizată de scăderea temperaturii și invers, creșterea temperaturii favorizează desorbția.

În ceea ce privește presiunea, creșterea presiunii favorizează absorbția, iar scăderea presiunii favorizează desorbția.

Absorbția și desorbția sunt două dintre operațiile unitare de transfer de masă importante și sunt frecvent aplicate cu rezultate bune, pentru îmbunătățirea indicilor economici și de calitate a unor produse prelucrate în special în industriile: chimică, petrochimică și petrolieră, dar și în industria alimentară sau în rezolvarea unor probleme de poluare a aerului și apei.

1.2. TRANSFER DE MASĂ

Transferul de masă este un proces complex, datorită faptului că fazele aflate în contact sunt într-o stare de obicei turbulentă, iar proprietățile fizice ale fazelor se schimbă mult în timpul procesului [66].

Fenomenul fizic care stă la baza trecerii substanțelor dintr-o fază în alta este

difuziunea, determinată de concentrație, de presiuni de vapori sau de solubilitate.

Mecanismul transferului de masă a fost explicat de mulți 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.

Teoriile asupra mecanismului transferului de masă sunt: teoria stratului dublu (Whitman - 1923), teoria penetrației (are la bază modelul reînnoirii suprafeței elaborat de Higbie - 1935), teoria reînnoirii întâmplătoare (elaborată de Danckwerts – 1951 – pe baza modelului reînnoirii suprafeței, al lui Higbie) și teoria film – penetrație (elaborată de Toor și Marchello - 1958 – în încercarea de a cuprinde într-un singur model cele două teorii: cea a stratului dublu și cea a penetrației) [66].

În procesul de absorbție sunt puse în contact două faze: gazoasă și lichidă. Coexistența celor două faze se datorează echilibrului de absorbție care se supune legii fazelor. Echilibrul se stabilește numai după un contact îndelungat. La absorbție, timpul de contact este limitat de circulația fazelor, atingerea echilibrului fiind împiedicată de transferul continuu de masă din faza gazoasă în cea lichidă, prin aducerea continuă în sistem a gazului bogat în component solubil și absorbant proaspăt, concomitent cu evacuarea absorbantului îmbogățit în component solubil și a gazului neabsorbit. Ca urmare, cantitatea de component absorbit este determinată de viteza transferului de masă între fazele puse în contact.

Procesul de absorbție trebuie examinat atât din punct de vedere static (al echilibrului fazelor), cât și din punct de vedere cinetic (al vitezei transferului de masă).

1.2.1. Absorbție fizică. Absorbție însoțită de reacție chimică

Pentru un transfer de masă eficace, contactul are loc între două faze în mișcare și atunci, datorită forțelor de interacțiune între faze, de o parte și de alta a interfeței se formează un strat limită, în care curgerea diferă de restul masei fazelor.

Se consideră două faze (figura 1.1), Faza 1 și Faza 2 în care concentrațiile componentului care difuzează sunt $c_{A,1}$, respectiv $c_{A,2}$, iar la interfață concentrațiile sunt $c_{A,1}^i$, respectiv $c_{A,2}^i$. Concentrațiile la interfață ale componentului care se transferă sunt la echilibru. Concentrațiile variază în ordinea $c_{A,1} > c_{A,1}^i$; $c_{A,2}^i > c_{A,2}$.

Difuziunea moleculară, ca rezultat al mișcării dezordonate a moleculelor în prezența unui gradient de concentrație, constă în transportul substanței, în stare moleculară, peste un mediu imobil sau într-un mediu în mișcare laminară perpendicular pe direcția de curgere.

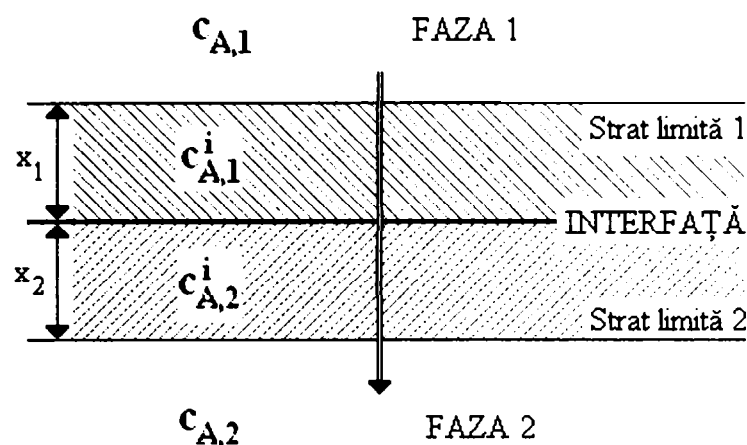


Figura 1.1. Teoria stratului dublu

În straturile limită, datorită curgerii preponderent laminare, difuziunea moleculară este determinantă. Datorită faptului că difuziunea moleculară este procesul cel mai lent, ea va determina viteza globală a procesului de transfer.

Componentele celor două medii vor difuza cu viteze diferite. Viteza cu care un proces se apropie de starea de echilibru poate fi exprimată prin două componente: forța motrice care cauzează procesul și factorul de rezistență care controlează viteza cu care are loc procesul la o forță motrice dată.

Forța motrice se exprimă ca diferență între potențialele chimice ale componentilor fazelor aflate în contact. În practica inginerescă, pentru caracterizarea echilibrului se folosesc mărimi care se pot determina: concentrația, presiunea parțială și fugacitatea. În cazul sistemelor gaz-lichid, forța motrice se exprimă ca și presiune parțială pentru faza gazoasă, respectiv ca și concentrație pentru faza lichidă.

Difuziunea moleculară este guvernată de legea I a lui Fick, similară cu legea lui Fourier pentru transferul de căldură prin conductivitate:

$$N = -D \cdot \text{grad } c = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (1.1)$$

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 numit coeficient de difuzie [67].

În afara difuziunii moleculare, la omogenizarea concentrației contribuie și difuziunea de turbulență cauzată de deplasarea unor porțiuni macroscopice de fluid în mișcare turbulentă. Ea este întotdeauna însoțită de difuziunea moleculară. Difuziunea poate avea loc într-o

singură fază sau între două faze cu traversarea interfeței.

Se consideră sistemul bifazic (figura 1.2) în care faza gazoasă conține două componente A (solubil) și B (inert), iar faza lichidă (soluția) conține absorbantul și componentul A dizolvat.

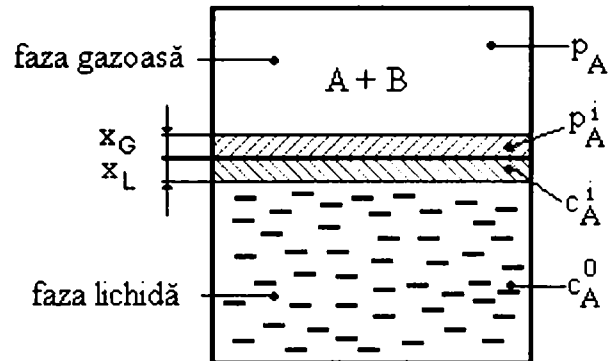


Figura 1.2. Sistem bifazic

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:

$$N = k_G \cdot (p_A - p_A^i) \quad (1.2)$$

Dacă C_A^0 și C_A^i sunt concentrațiile componentului A în faza lichidă, respectiv la interfață, același flux poate fi scris și în forma :

$$N = k_L^0 \cdot (c_A^i - c_A^0) \quad (1.3)$$

Dacă legea lui Henry este aplicabilă (He – constanta lui Henry):

$$p_A^i = He \cdot C_A^i \quad (1.4)$$

Din relațiile (1.2) – (1.4) se obține:

$$N = \frac{p_A - C_A^0 \cdot He}{\frac{1}{k_L^0} + \frac{1}{He \cdot k_G}} \quad (1.5)$$

Examinând relația (1.5) se constată că există două situații limită:

- transferul de masă este controlat de faza gazoasă

$\frac{1}{He \cdot k_G} \gg 1$, relația (1.5) poate fi aproximată prin:

$$N = k_G \cdot (p_A - He \cdot c_A^o) \quad (1.6)$$

- transferul de masă este controlat de faza lichidă.

$\frac{1}{He \cdot k_G} \ll 1$, relația (1.5) devine:

$$N = k_l \cdot \left(\frac{p_A}{He} - c_A^o \right) \quad (1.7)$$

În cazul $\frac{1}{He \cdot k_G} \approx 1$, nici una dintre faze nu controlează net, transferul de masă.

Relațiile (1.2) - (1.5) sunt valabile și în cazul desorbției, fluxul molar va fi însă un număr negativ.

Fenomenul absorbției însoțite de reacție chimică poate fi exprimat ca o secvență de pași care pot sau nu să interfereze [1]:

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

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

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

$$D_i \cdot \nabla_c^2 = v \cdot \nabla c_i + \frac{\delta c_i}{\delta t} + r \quad (1.8)$$

transport *convectie* *acumulare* *reactie*
molecular

Ecuația (1.8) este dedusă în raport cu un sistem de coordonate care se mișcă împreună cu porțiunea de lichid considerată; $v = 0$ înseamnă că, pe perioada vieții sale, elementul de lichid 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 (1.8), care descrie un fenomen nestaționar poate fi aplicată la procesele care sunt staționare la scară microscopică.

Ecuația (1.8) se simplifică considerabil în teoria filmului dublu. Dacă are loc a singură reacție, pentru reactantul A se poate scrie:

$$D_A \cdot \frac{d^2 c_A}{dx^2} = r \quad (1.9)$$

În cazul teoriei penetrației și a teoriei reînnoirii suprafeței [44], [28].:

$$D_A \cdot \frac{d^2 c_A}{dx^2} = \frac{\delta c_A}{\delta t} + r \quad (1.10)$$

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 (1.9) sau (1.10).

În cazul unei reacții chimice în fază lichidă se disting două efecte. Consumarea componentului A printr-o reacție chimică duce la scăderea concentrației sale C_A^0 din miezul lichidului. În cazul desorbției, reacția chimică produce continuu componentul ce va fi desorbit mărindu-i concentrația în lichid.

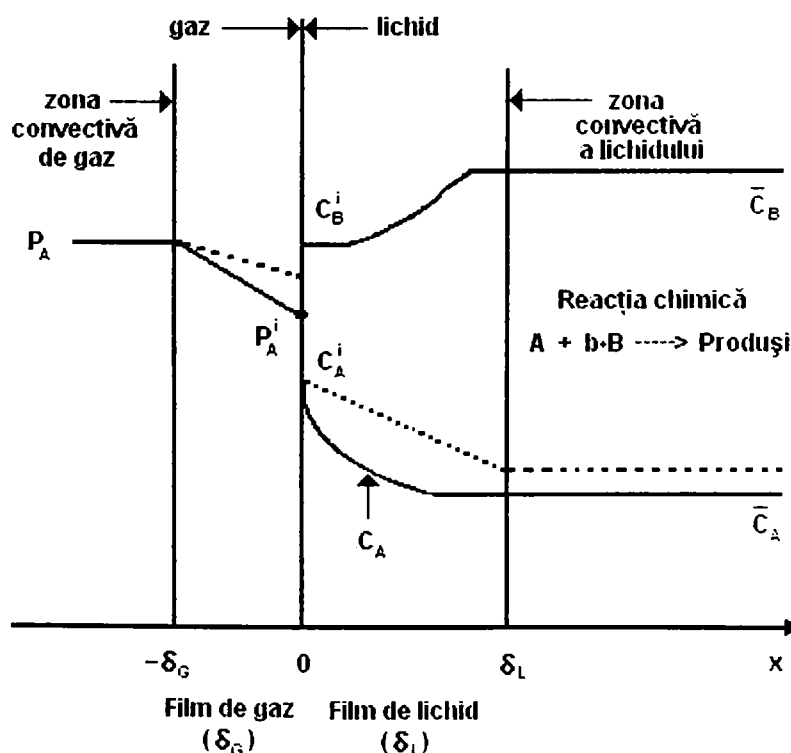


Figura 1.3. Profilele concentrațiilor reactanților în jurul interfeței gaz – lichid
În prezența reacției chimice — ; În absența reacției chimice - - - -

În ambele cazuri, desfășurarea reacției chimice duce la mărirea forței motrice sub care se desfășoară procesul și la mărirea coeficientului de transfer de masă raportat la faza lichidă. Amplificarea poate fi atât de mare încât controlul transferului de masă să fie trecut asupra fazei gazoase.

Variațiile concentrațiilor celor doi reactanți în jurul interfeței sunt dependente de raportul vitezelor etapelor de transfer de masă și transformarea chimică. Profilele concentrațiilor reactanților în jurul interfeței G/L în prezența și absența reacției chimice sunt prezente în figura 1.3 [14].

Rezistența la transfer de masă a interfeței

În general, modelele tradiționale consideră că interfața gaz-lichid se saturează instantaneu cu gazul care se absoarbe ignorându-se astfel, orice rezistență la transfer a interfeței. Această rezistență a fost pusă în evidență de Higbie, care a constatat că la absorbția CO₂ în apă, viteza de absorbție este mai redusă decât cea rezultată în urma presupunerii unei saturări instantanee a interfeței. Fluxul de gaz care trece prin unitatea de suprafață de contact se exprimă conform expresiei (1.11) și concordă bine cu rezultatele experimentale obținute:

$$N = k_R \cdot \left(\frac{c_i^*}{c_i} - \frac{c_i}{c_i^*} \right) \quad (1.11)$$

În literatură se deduce soluția ecuației de difuzie pentru cazul absorbției gaz-lichid cu faze staționare luând în considerare și rezistența interfeței [42].

Același fenomen al micșorării vitezei de absorbție față de valoarea calculată teoretic este explicat prin prezența unui echilibru metastabil între cele două faze: mărirea forței motrice a procesului este determinată de mărirea abaterii nu de la echilibrul real, ci de la cea a echilibrului metastabil dintre fazele gazoase și lichidă. Constanta lui Henry calculată pe baza echilibrului metastabil (obținută din profilul compoziției în lungul axei) este de 3-5 ori mai mică decât cea calculată în condițiile echilibrului real (absorbția dioxidului de carbon în apă) [89].

1.2.2. Regimuri cinetice

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

Aceste regimuri se definesc pe baza raportului adimensional dintre timpul difuziei și timpul reacției [1]:

$$\Phi = \frac{t_D}{t_r} \quad (1.12)$$

Timpul difuziei t_D este definit pe baza relației:

$$k_L^o = \sqrt{\left(\frac{D}{t_D}\right)} \quad (1.13)$$

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

Legătura dintre el și parametri empirici specifici teoriilor (δ - grosimea filmului în cazul teoriei filmului dublu; t^* - durata staționării la suprafață a elementului de volum în cazul teoriei penetrației; s - viteza reînnoirii suprafeței în cazul teoriei reînnoirii suprafeței) este:

$$t_D = \frac{\delta^2}{D} = \frac{\pi \cdot t^*}{4} = \frac{1}{s} \quad (1.14)$$

Valorile uzuale sunt în domeniul [Astarita]: $4 \cdot 10^{-3} \text{ sec} < t_D < 4 \cdot 10^{-2} \text{ sec}$

Timpul reacției, t_r , este definit ca timpul necesar reacției chimice pentru a schimba concentrația pe intervalul $C_A^i - C_A^o$ dacă reacția s-ar desfășura la valoarea medie a vitezei pe acest interval. Deoarece valoarea medie a vitezei de reacție este:

$$r_m = \frac{1}{C_A^i - C_A^o} \cdot \int_{C_A^o}^{C_A^i} r \cdot dc_A \quad (1.15)$$

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

$$t_r = \frac{C_{Aa}^i - C_A^o}{2 \cdot r_m} = \frac{(C_A^i - C_A^o)^2}{2 \cdot \int_{C_{Aa}^o}^{C_A^i} r \cdot dc_A} \quad (1.16)$$

Dacă $\Phi \ll 1$, se vorbește de **regimul cu reacția chimică lentă** (rolul reacției chimice este numai de a mări forța motrice a procesului).

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

- $C_A^i - C_A^o$ este forța motrice pentru transferul de masă de la interfață spre miezul lichidului ;
- $C_A^o - C_A^*$ este forța motrice pentru reacția chimică (care are loc în masa lichidului).

Raportul acestor două forțe este:

$$\frac{c_A^o - c_A^*}{c_A^i - c_A^o} = \frac{t_r}{t_{sf}} \quad (1.17)$$

unde t_{sf} este timpul saturării fizice [1].

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

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

Fie B reactantul din faza lichidă c_B^i și c_B^o concentrațiile sale la interfață și în miezul lichidului.

Dacă sunt îndeplinite condițiile:

$$\Phi \gg 1 \quad \text{și} \quad c_B^i - c_B^o \ll c_B^o$$

se vorbește de *regimul reacției chimice rapide*. În acest regim, în miezul lichidului prevalează echilibrul chimic, iar concentrația reactantului B este constantă în toată faza lichidă (această condiție este impusă de o desfășurare cu viteză mare a reacției). Factorul de amplificare al transferului de masă de către reacția chimică are expresia [1]:

$$E = \sqrt{\Phi} = \sqrt{\frac{t_D}{t_r}} \quad (1.18)$$

Dacă reacția chimică este de pseudo-ordin unu și Δc_A este forța motrice a procesului (c_A^o practic coincide cu c_A^*):

$$\Delta c_A = c_A - c_A^o \quad ; \quad r \cdot (\Delta c_A) = k_o \cdot \Delta c_A \quad (1.19)$$

atunci, întru-cât $t_r = 1 / k_o$, se obține:

$$k_L = \sqrt{(D \cdot k_o)} \quad (1.20)$$

deci viteza transferului de masă se exprimă ca flux de substanță care trece prin unitatea de suprafață de contact și unitatea de timp conform expresiei:

$$N = \sqrt{(D \cdot k_o)} \cdot \Delta c_A \quad (1.21)$$

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

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

Dacă toți coeficienții de difuziune sunt egali, viteza transferului de masă (exprimată ca flux de substanță ce trece prin unitatea de suprafață de contact și unitatea de timp) este [2]:

$$N = k_L^o \cdot (c_a^{i*} - c_a^o) \quad (1.22)$$

Factorul de amplificare a absorbției de către reacția chimică este:

$$E_\infty = \frac{(c_a^{i*} - c_a^o)}{(c_A^i - c_A^o)} \quad (1.23)$$

Dacă raportul:

$$\psi = \frac{c_A^i}{c_A^o} \quad (1.24)$$

ce coincide cu raportul dintre presiunea parțială a lui A la interfață și presiunea parțială care corespunde echilibrului cu compoziția miezului lichidului, este foarte mare, $\psi \gg 1$ se vorbește de *subregimul de reacție instantanee cu mare forță motrice de absorbție* ($1 \gg \psi$, în cazul desorbției).

Când ψ este apropiat de 1, este vorba de *subregimul de reacție instantanee cu forță motrice foarte mică*.

1.2.3. Factorul de amplificare al transferului de masă

Ca măsură a amplificării transferului se folosește *factorul de amplificare* al transferului de masă de către reacția chimică. Acesta se definește ca raportul dintre coeficientul de transfer de masă pentru faza lichidă în prezența reacției chimice k_L și cel obținut în cazul absorbției fizice k_L° :

$$E = \frac{k_L}{k_L^\circ} \quad (1.25)$$

Valorile k_L și k_L° sunt influențate de hidrodinamica fluidului, dar, raportul lor, factorul de amplificare al absorbției de reacția chimică este practic independent față de ea.

În literatură se dau expresii pentru factorul 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, ordinul doi, etc.) pentru diverse cazuri [1], [28].

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 [118]:

$$Ha = \frac{(k \cdot D_A \cdot c_B^\circ)^{1/2}}{k_L^\circ}; \quad Z = \frac{D_A \cdot c_A^i}{D_B \cdot c_B^\circ} \quad (1.26)$$

$$E = \frac{Ha \cdot [1 - (E - 1) \cdot Z]^{1/2}}{\tanh\{Ha \cdot [1 - (E - 1) \cdot Z]^{1/2}\}} \quad (1.27)$$

Expresiile explicite pentru E bazate pe Ha și E_∞ sunt deduse în situația unei reacții ireversibile de ordinul doi în regim de reacție chimică rapidă, când reactantul B se consumă și el în cantitate însemnată în filmul lichid, reacția desfășurându-se numai în acest film.

Pentru cazul reacțiilor de ordin general, factorul de amplificare se exprimă în funcție de Z și de numărul Hatta generalizat [17]. Numărul Ha pentru o expresie a vitezei de reacție de forma:

$$r = k \cdot c_A^n \cdot c_B^m \quad (1.28)$$

se calculează pe baza relației (1.28) [104]:

$$Ha = \frac{\left[\frac{2}{n+1} \cdot k \cdot (c_B^o)^m \cdot (c_A^i)^{(n-1)} \cdot D_A \right]^{1/2}}{k_L^o} \quad (1.29)$$

Pe baza teoriei filmului dublu (relația 1.9.), se prezintă o metodologie general valabilă de calcul al factorului de amplificare a absorbției de către reacția chimică pe baza unei scheme implicite. Soluții numerice obținute de alți autori pe baza teoriei penetrației duc la discrepante de maximum 8% față de teoria filmului dublu. 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].

O relație explicită de calcul a coeficientului de amplificare a absorbției este propusă de De Coursey și apoi prezentată într-o formă generalizată de Joshi [49]:

$$E = \left[\left(1 + \frac{n^{\frac{n}{n-1}} \cdot (E_\infty - 1)^{\frac{1}{n-1}} \cdot E_\infty}{(1 + \Phi)^{\frac{n}{2n-2}}} \right)^{\frac{1}{n}} - 1 \right] \cdot \frac{(1 + \Phi)^{\frac{n}{2n-2}}}{n^{\frac{1}{n-1}} \cdot (E_\infty - 1)^{\frac{1}{n-1}}} \quad (1.30)$$

parametrul „n” depinde de cinetica reacției.

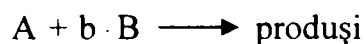
1.2.4. Influența temperaturii la interfața gaz – lichid

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

Studiul modificării temperaturii în zona interfeței datorată absorbției însoțite de reacție chimică conduce la soluții analitice aproximative pentru creșterea temperaturii la interfață pentru teoriile filmului dublu, a penetrației și a înnoirii suprafeței [28]. Pe baza teoriei filmului dublu, se obțin expresii atât pentru creșterea temperaturii în zona interfeței, cât și pentru factorul de amplificare al absorbției de către reacția chimică pentru reacțiile de pseudo-ordin unu.

Considerarea reacției ca fiind de pseudoordin unu este o aproximare relativ forțată datorită faptului că o creștere a temperaturii în zona interfeței duce și la o scădere a concentrației reactantului din faza lichidă la interfață.

O diagramă a modelului filmului pentru absorbția însoțită de reacție chimică cu luare în considerare a modificării temperaturii pentru o reacție de forma:



este prezentată în figura 1.4., unde x este direcția de propagare a reacției chimice:

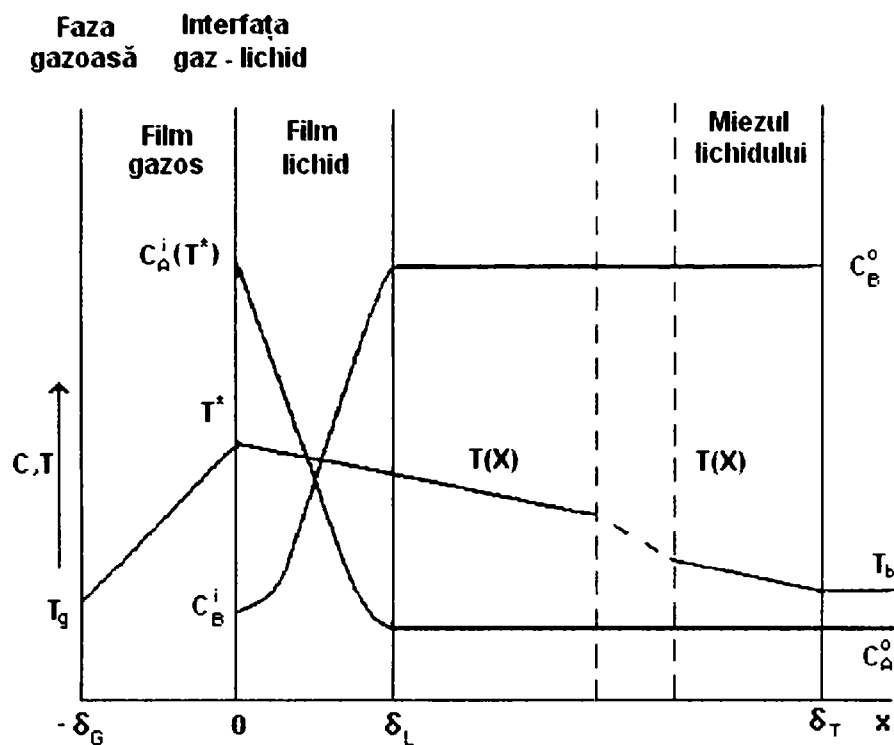


Figura 1.4. Diagrama modelului filmului pentru absorbție însoțită de reacție chimică incluzând și modificarea temperaturii

Evidențierea unei dependențe este o problemă ce duce la sisteme mai complicate cu soluții multiple, dar pentru unele situații referitoare la căldura disipată în urma absorbției și la parametrii vitezei de reacție, problema se simplifică. Pentru aceste cazuri factorul de amplificare diferă substanțial de cel obținut în cazul absorbției izoterme. Atât în cazul soluțiilor multiple (ceea ce înseamnă că, în funcție de condițiile inițiale, se poate ajunge în alte regimuri de absorbție) cât și în cazul celei unice la valori foarte mari ale numărului Ha (sau a raportului adimensional Φ) valoarea obținută pentru factorul de amplificare este aceeași cu cea obținută în cazul absorbției izoterme în regim de reacție instantanee.

1.2.5. Desorbția însoțită de reacție chimică

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

procesul este diferit de absorbție.

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

Următoarele relații exprimă câteva mărimi caracteristice desorbției [28]:

- încărcarea cu gaz a stratului barbotat:

$$\Phi = 1 - \exp \left(\frac{-0,2 \cdot \left(\frac{v}{v_o} \right) \cdot \left(\frac{\rho_L}{\rho_G} \right)^{0,2}}{1 + 0,00875 \cdot \left(\frac{v}{v_o} \right)^{0,95} \cdot \left(\frac{\rho_L}{\rho_G} \right)^{0,75}} \right) \quad (1.31)$$

- diametrul bulelor:

$$d_b = 0,00072 \cdot v^{0,135} \cdot \left(\frac{\sigma}{\rho_L} \right)^{0,45} \quad (1.32)$$

- suprafața de contact interfazic:

$$A = \frac{0,06 \cdot \Phi_G \cdot V_L}{d_b} \quad (1.33)$$

Pentru ca teoria generală a absorbției însoțită de reacție chimică să se poată aplica și desorbției se impun anumite condiții. 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) [1].

1.3. COLOANE CU UMPLUTURĂ

Utilajele pentru absorbție – absorberele – sunt aparate staționare sau cu piese mobile, care trebuie să îndeplinească următoarele condiții necesare și avantajoase procesului de absorbție:

- conducerea 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, uneori prin recircularea lor;
- îndepărtarea căldurii rezultate din solvirea gazului sau a reacției dintre gaz și lichid;

- pierdere mică de presiune la curgerea fluidelor;
- consum mic de energie;
- eficacitate mare, cost redus, funcționare sigură;
- rezistență la agresivitatea chimică a fluidelor [47].

În mod convențional, absorberele pot fi clasificate în următoarele categorii:

- absorbere de suprafață
- absorbere prin barbotare
- absorbere cu umplutură
- absorbere prin pulverizarea absorbantului

Coloana cu umplutură folosită ca aparat pentru realizarea unui transfer de masă între cele două faze se poate compara cu coloana cu talere ce poate realiza același proces. Problema este de a stabili care din cele două tipuri de coloane este indicată pentru un anumit scop. Diferența esențială dintre cele două tipuri de coloane constă în modul de realizare a contactului între faze: în mod continuu în coloanele cu umplutură și discret la cele cu talere. Alegerea lor pentru un anumit proces de transfer de masă variază de la caz la caz; fiecare tip de coloană are anumite caracteristici, care o fac adecvată pentru anumite aplicații specifice și nepotrivită pentru altele. Factorii de care trebuie ținut seama în alegerea tipului de coloană pot fi grupați astfel:

- caracteristicile sistemului
- factorii hidrodinamici
- caracteristici constructive [32].

1.3.1. Caracteristicile sistemului

Sisteme care spumează. Un sistem care spumează va fi separat într-o coloană cu umplutură din cauză că într-o coloană cu talere antrenarea este foarte puternică. În cele mai multe coloane cu talere, datorită barbotării vaporilor în lichid se formează pe taler o emulsie fină gaz - lichid, formată din picături de lichid în suspensie și spumă. Când spuma apare în cantități mai mari ea se poate întinde până la talerul superior. Lichidul din spumă are tendința de a egala concentrațiile de pe cele două talere învecinate și deci să micșoreze eficacitatea coloanei.

În coloanele cu umplură care funcționează în condiții adecvate, cantitatea de vapori care barbotează prin lichidul care curge peste corpurile de umplere este foarte mică deoarece vaporii trec prin golurile stratului de umplură și deci posibilitatea formării spumei este redusă.

Sisteme corozive. Coloanele cu umplură sunt mai potrivite pentru sistemele care conțin componente cu acțiune corozivă asupra materialelor obișnuite. În acest caz, se poate opta pentru o coloană construită din materiale rezistente la coroziune și o umplură corespunzătoare, soluția fiind mai ieftină și mai simplă. În cadrul proceselor se utilizează diverse substanțe pentru micșorarea efectului coroziv a unor reactanți.

Funcționarea. O coloană cu talere este mai indicată pentru o funcționare discontinuă la temperaturi mai mari și mai mici decât cea a mediului ambiant. Coloanele cu umplură sunt indicate în cazul funcționării continue.

Volumul sistemului. Dacă sistemul este de capacitate mică, cum este cazul operațiilor de laborator sau pilot, coloanele cu umplură sunt mai ieftine decât cele cu talere pentru o separare dată. Sub un anumit diametru de 400 – 500 mm, coloanele cu talere sunt greu de construit, suprafața liberă raportată la suprafața talerului fiind în acest caz extrem de mică. La diametre mari se folosesc, de obicei, coloane cu talere care sunt în acest caz mai ieftine decât cele cu umplură, deoarece spațiul dintre talere poate fi relativ mic, ceea ce permite construirea mai multor talere pe unitatea de înălțime a coloanei decât unități de transfer și în acest fel coloana cu talere poate fi mai scurtă decât coloana cu umplură corespunzătoare. Coloanele cu umplură cu diametre mari sunt foarte grele și prezintă probleme privind distribuția lichidului pe suprafața umplurii. Cu toate acestea, în ultimul timp datorită conceperii unor dispozitive interioare eficiente, s-au construit coloane cu umplură cu diametre de până la 7,5 m [32].

1.3.2. Factorii hidrodinamici

Faza dispersată. Transferul de masă depinde direct de aria suprafeței interfaciale existente între cele două faze. Felul și mărimea dispersiei unui fluid în celălalt este de cea mai mare importanță în oricare operație de transfer de masă. Din acest punct de vedere, coloanele pot fi clasificate după natura fluidului dispersat, vapori sau lichid. Într-o coloană cu talere, vaporii sunt dispersați sub forma unor bule în faza lichidă, care se găsește în stare turbulentă. Sistemele în care viteza transferului de masă este determinată de rezistența fazei lichide sunt favorizate de mișcarea turbulentă a lichidului. În coloanele cu umplură, faza de vapori se

găsește în mișcare turbulentă și lichidul este dispersat rezultând un transfer bun de masă pentru sistemele determinate de rezistența fazei vapori.

Debitele de curgere. Mărimea debitelor celor două fluide este determinată de secțiunea liberă de trecere a coloanelor. Coloanele cu talere pot prelucra debite mai mari decât cele cu umplutură cu același diametru. Natura curgerii lichidului este diferită în cele două tipuri de coloane. În coloanele cu umplutură, lichidul se deplasează sub forma unor filme subțiri și firișoare înguste pe suprafața corpurilor de umplere, în timp ce în coloanele cu talere, lichidul se deplasează în masă.

Reținerea de lichid. Reținerea de lichid sau saturația este o caracteristică importantă a unei coloane cu umplutură datorită legăturii care există între aceasta și suprafața udată, căderea de presiune și caracteristicile de înecare. Reținerea de lichid este în mod obișnuit mai mare în coloanele cu talere deoarece cele mai multe talere sunt prevăzute cu un preaplin fiind acoperite cu un strat relativ înalt de lichid. Pe de altă parte, corpurile de umplere sunt acoperite cu un film de lichid fără posibilitatea de acumulare a lichidului în cantități mari.

În concluzie, coloanele cu umplutură vor fi folosite pentru acele procese de transfer de masă la care reținerea de lichid este nedorită. În plus, aceste coloane pot fi golite prin curgere liberă la oprirea funcționării lor.

Căderea de presiune. Diferența de presiune dintre baza și vârful coloanei, necesară pentru a realiza curgerea vaporilor sau gazului este mai mică în coloanele cu umplutură decât în cele cu talere. Căderea de presiune din coloanele cu umplutură este necesară pentru a învinge forțele de frecare superficială și pierderile datorate destinderii și contracției suferite de vapori (gaz) în trecerea lor prin golurile stratului de umplutură.

Vaporii dintr-o coloană cu talere suferă de asemenea o pierdere de presiune datorită forțelor de frecare, dar majoritatea din căderea de presiune este cauzată de învingerea presiunii hidrostatice existentă pe fiecare taler. Pentru o operație care necesită un număr mare de talere, diferența totală de presiune necesară va fi foarte mare în timp ce aceeași operație poate fi efectuată într-o coloană cu umplutură cu o fracție redusă din această cădere de presiune. Din acest motiv, coloanele cu umplutură sunt folosite în operațiile efectuate sub vid unde se impune o cădere de presiune pe înălțimea totală a coloanei [32].

1.3.3. Caracteristici constructive

Din punct de vedere constructiv se pune problema dimensiunilor fizice, costurilor, greutateii și a curățirii coloanei.

În ceea ce privește dimensiunile fizice, o coloană cu umplură nu necesită o înălțime mare a spațiului în care este montată, având un diametru mai mare, comparativ cu o coloană cu talere cu aceleași performanțe. Greutatea coloanei cu umplură prezintă importanță în ceea ce privește fundația ei și capacitatea de încărcare a unor structuri existente. Prin confecționarea unor forme de umplere din mase plastice, se reduce mult greutatea coloanei. Curățirea coloanelor cu umplură necesită de obicei demontarea și golirea umpluturii. Din analiza costurilor materiale și de fabricație ale coloanelor cu aceeași sarcină rezultă că sunt mai economice coloanele cu umplură cu diametru mic, cele cu diametru mare necesitând dispozitive interioare complexe.

Coloanele de absorbție cu umplură au avantaje importante: suprafață mare de absorbție pe unitatea de volum, construcție simplă și deci posibilitatea de a le executa din materiale rezistente la coroziune și pierdere mică de presiune. Ele sunt indicate pentru lucrări experimentale (de cercetare), pentru coloane industriale cu diametrul sub 1.8 m, pentru tratarea fluidelor corosive.

În coloanele de absorbție, gazul și lichidul absorbant circulă în contracurent și se influențează reciproc. Pentru aplicațiile coloanelor cu umplură interesează în special pierderea de presiune în domeniul de sub punctul de încărcare, determinarea punctului de înecare și regimul optim de funcționare al coloanei.

Pierderea de presiune la trecerea prin umplutura udată rezultă din frecarea dintre gaz și lichid și din antrenarea lichidului. La viteze mici ale gazului, primul efect este predominant.

Cu cât vitezele (sau debitele) fluidelor sunt mai mari, cu atât crește valoarea coeficientului de absorbție, și prin aceasta, eficacitatea coloanei [15].

Încărcarea în coloanele de absorbție este însoțită de o creștere sensibilă a coeficientului de transfer de masă, fapt care se atribuie unei distribuții mai bune a lichidului și unei udări mai bune a umpluturii, cuplate cu o turbulență mai mare a gazului și lichidului. Pe măsură ce debitul de gaz în coloană crește, crește și cantitatea de lichid reținută, fapt care duce la o micșorare a secțiunii libere de trecere a fazelor. O mărire în continuare a debitului de gaz poate avea ca rezultat înecarea coloanei. Înecarea coloanei poate avea loc, de asemenea, și prin creșterea debitului de lichid.

Totuși trebuie să se lucreze sub punctul de încărcare. Punctul de încărcare este de cele mai multe ori greu de determinat, iar încercările de corelare nu au dus la rezultate utile. De aceea se lucrează de preferință, pe baza punctului de înecare și luând apoi ca viteză optimă 50-70% din viteza de înecare [47].

Buna funcționare a coloanelor cu umplură depinde mult de repartizarea uniformă a

lichidului în stratul de umplură; neirigarea uniformă a întregii umpluturi, formarea de canale în interiorul umpluturii, curgerea preferențială a lichidului în apropierea peretelui sunt cauze principale care micșorează producția coloanei a urmare a distribuției defectuoase (maldistribuției) de lichid absorbant.

Debitul minim de lichid pentru ca întreaga suprafață a umpluturii să fie umezită este de 80 l/h pe metru de periferie. Noțiunea de periferie corespunde aici la aria totală a umpluturii [m²] pe metrul de înălțime. Scăderea debitului sub această valoare minimă coboară repede eficacitatea umpluturii.

O umplură pentru a fi eficace trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să prezinte o suprafață mare raportată la unitatea de volum;
- să realizeze o distribuție uniformă a lichidului pe suprafața ei;
- să realizeze o distribuție uniformă a gazului în fracția ei de goluri;
- să ofere o rezistență mică pentru curgerea curentului de gaz și de lichid;
- să realizeze o amestecare bună a celor două faze;
- să prezinte cât mai puține puncte de contact între piesele vecine pentru a evita formarea pungilor de lichid;
- să aibă o rezistență mecanică mare și o rezistență chimică corespunzătoare;
- să fie ieftină.

Umpluturile se împart în trei mari categorii: materiale în bucăți de formă neregulată, corpuri de umplere cu forme geometrice definite turnate în coloană și grătare.

a) Materialele de formă neregulată cum ar fi: bucăți de cocs, de cărămidă, pietre sau surcele de lemn nu se mai folosesc în industrie datorită rezistenței hidraulice relativ mari produse de mărimea lor neuniformă și înfundării coloanei în cazul în care fluidul conține suspensii.

b) Corpurile de umplere cu formă definită sunt cele mai răspândite și sunt fabricate din materiale ceramice, tablă, carborund sau materiale plastice. Din această categorie de umpluturi se pot aminti: inele Raschig simple, cu punte și cu punte în cruce, fabricate din materiale ceramice sau din materiale plastice, inele Perfo din metal, inele Pall ceramice, metalice și plastice, șei Berl ceramice și metalice cu distanțor, șei Intalox (Torus) ceramice, bile ceramice, inele din plasă de sârmă cu și fără punte, inele din spirală de sârmă.

Pentru așezarea neregulată în strat, umpluturile de formă inelară au ca proprietate caracteristică, diametrul egal cu înălțimea.

Umplutura turnată (neordonată) are un efect de uniformizare a distribuției lichidului în secțiunea coloanei. Valoarea acestui efect depinde de forma umpluturii și de materialul din

care este confecționată [32].

În tabelul 1.1 sunt date caracteristicile principale ale unor umpluturi [47].

Tabel 1.1. Caracteristici ale umpluturilor

Parametru Tip	Diametrul nominal [mm]	Suprafața specifică [m ² /m ³]	Porozitatea [m ³ /m ³]	Nr.buc / m ³	Diametrul echivalent [m]
Inele Raschig ceramice	15×15×2	330	0,70	220 000	9 · 10 ⁻³
	25×25×3	200	0,74	50 000	15 · 10 ⁻³
Șei Berl ceramice	12,5	460	0,68	570 000	6 · 10 ⁻³
	25	260	0,69	78 000	11 · 10 ⁻³
	35	165	0,70	30 000	17 · 10 ⁻³
Bile ceramice	15	230	0,450	325 000	15 · 10 ⁻³

Efectul dezavantajos al peretelui descrește cu cât raportul d/D dintre diametrul nominal al corpurilor de umplere și diametrul coloanei este mai mic; este contraindicat să se folosească corpuri cu diametru mai mare decât $1/8$ din diametrul coloanei și se recomandă ca acest raport să fie $1/10$. Corpurile mici au o mare suprafață specifică, dar și o rezistență hidraulică mare, regula fiind valabilă și invers.

c) *Grătarele suprapuse* înlocuiesc din ce în ce mai mult corpurile de umplere. Se construiesc din materiale ceramice sau metal, în formă simplă sau paralele sau în forme complicate care urmăresc dirijarea rațională a fluidelor. Dintre aceste materiale de umplere, în ultimul timp, și-au găsit o utilizare tot mai largă următoarele tipuri: umplutură Koch-Sulzer, grătare Glitsch, umplutură Spraypack și umplutură Stedman. Construcția lor are câteva avantaje: asigură o udare aproape completă a umpluturii și evită apariția unor curgeri preferențiale și a pungilor de lichid [32].

1.4 INTENSIFICAREA PROCESELOR DE ABSORBȚIE-DESORBȚIE

Mărirea eficacității transferului de substanță în coloane conduce automat la reducerea consumurilor energetice și a dimensiunii utilajelor. Aceasta este o problemă importantă și s-au găsit soluții practice pentru rezolvarea sa. Intensificarea proceselor de absorbție (chemosorbție) și desorbție se face prin: modificarea parametrilor constructivi, modificarea

parametrilor tehnologici, utilizarea promotorilor de reacție, utilizarea promotorilor statici de amestecare și modificarea parametrilor hidrodinamici.

1.4.1. Intensificarea pe seama modificării parametrilor constructivi

O decizie optimă în ceea ce privește tipul de aparat de contactare gaz-lichid se poate lua pe baza raportului Φ a timpilor de difuzie și reacție [3]:

$$\Phi = \frac{t_D}{t_r} \quad (1.34)$$

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

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

1.4.2. Intensificarea pe seama modificării parametrilor tehnologici

Temperatura. Analiza termodinamicii și cineticii de chemosorbție conduce la concluzia existenței unei temperaturi optime a procesului. Un efect benefic suplimentar se poate realiza prin menținerea acestei temperaturi optime în fiecare punct al aparatului (un profil optim al temperaturii în lungul axei). De exemplu, în cazul absorberului, la baza sa, unde concentrația gazului care se absoarbe este mare, este de dorit o temperatură ridicată pentru a îmbunătăți cinetica procesului, iar la vârf, în vederea unei purificări avansate este necesar să se facă o micșorare a temperaturii de desfășurare a chemosorbției pentru a micșora valorile de echilibru.

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

absorbție, precum și fazele care urmează după el.

Concentrația chemosorbentului. Creșterea concentrației influențează pozitiv asupra cineticii procesului. Trebuie avut în vedere și faptul că o creștere a concentrației mărește vâscozitatea soluției (atrăgând prin aceasta o micșorare a coeficientului de difuziune) și poate crește și viteza de coroziune. Descoperirea și utilizarea unor noi inhibitori de coroziune care au permis mărirea concentrațiilor soluțiilor au dus la rezultate spectaculoase în ceea ce privește consumul energetic.

Schimbarea solventului sau chemosorbentului. În general, prin schimbarea solventului apos cu unul organic (în întregime sau cu conținut limitat de apă), economicitatea procesului de chemosorbție se îmbunătățește. Cauza constă atât în micșorarea căldurii specifice a soluției, a scăderii presiunii de vapori a solventului, cât și a căldurii sale de vaporizare. Un alt avantaj constă în regenerarea parțială a absorbantului numai ca urmare a micșorării presiunii. Astfel de solvenți fizici, pentru care s-au făcut dezvoltări recente de tehnologii sunt propilen-carbonatul (procedeul Fluor solvent), dimetil-eterul polietilenglicolului (procedeul Selexol), N-metil-2-pirolidona (procedeul Purisol). Au fost dezvoltate și procedee hibride cum este de exemplu procedeul Sulfinol (diizopropanolamină 40%, sulfolan 40%, apă 20%).

1.4.3. Utilizarea promotorilor de reacție

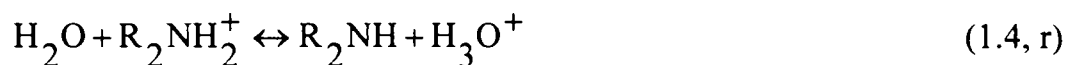
Intensificarea proceselor de absorbție se poate obține și prin adăugarea de activatori cu constantă mare de viteză de reacție. În cazul absorbției dioxidului de carbon în soluții de carbonați, deși se cunosc numeroase clase de substanțe (amine, alcooli, zaharuri, acizi aminoacetici, aldehide, acizi slabi de natură anorganică) care pot juca un astfel de rol, doar un număr relativ mic dintre ei sunt folosiți la scară industrială: acidul arsenios (procedeul Giammarco-Vetrococke), dietanolamina (procedeele Benfield și Carsol), aminoborajii (procedeul Catacarb). Pentru compararea diverșilor activatori se pot folosi constantele de viteză de reacție [39].

Deoarece modul de acțiune al promotorilor este același, în continuare se prezintă cazul utilizării dietanolaminei ca activator.

Reacția dintre CO_2 și soluția de carbonat / bicarbonat de potasiu în prezența dietanolaminei a fost studiat de o serie de cercetători [2],[54],[60],[94].

Observație: În continuare, numerotarea reacțiilor chimice se va efectua după un alt sistem; vezi reacțiile (1.1,r) – (1.22,r).

Reacțiile care au loc sunt prezentate mai jos:



Mecanismul de reacție între amine și CO₂ este format din două etape: formarea complexului zwitterion și reacțiile complexului cu baza soluției:



Din punct de vedere cinetic, toate bazele prezente în soluții pot deprotona complexul zwitterion produs în reacția (1.6, r). Ionul carbamat este o bază tare, contribuția sa la viteza de reacție (1.7, r) este foarte importantă. Reacția (1.6, r) devine etapa determinantă de viteză.

În ceea ce privește efectul ionilor carbamat asupra vitezei de absorbție a CO₂ în soluțiile apoase de amine, se sugerează faptul că amina existentă la interfața gaz-lichid, în reacția cu CO₂, poate regenera în sens invers reacția de formare a carbamatului și hidratarea CO₂ [29]. Mecanismul de acțiune a promotorilor este prezentat schematizat în figura 1.5 [109]:

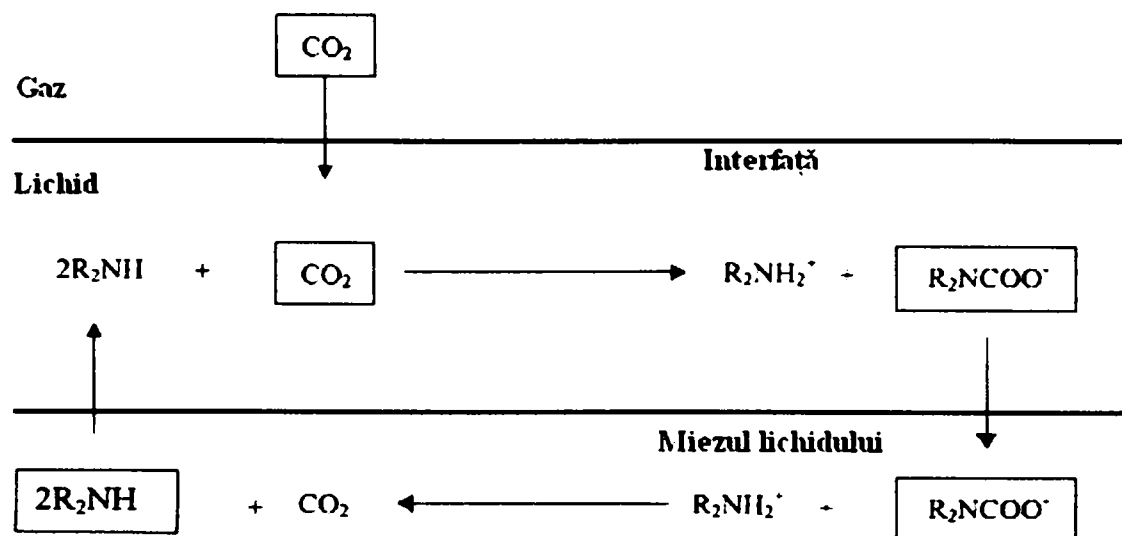


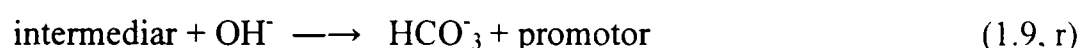
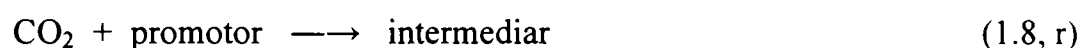
Figura 1.5. Mecanismul de acțiune a promotorilor propus în literatură

Efectul promotorilor cum ar fi soluțiile de dietanolamină în soluțiile de carbonați este atribuit schimbării tensiunii superficiale datorat aminei.

În urma studiului absorbției CO₂ 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 [95].

Rezultate similare se obțin și în cazul absorbției CO₂ în soluții de carbonat/bicarbonat de potasiu la 353 K [56].

Studiul în plan teoretic al mecanismului promotorilor în soluții de carbonat conduce la un mecanism general de forma [2]:



Pentru promotorii anorganici cum ar fi ionul arsenic, cele două reacții sunt foarte rapide, cea de-a doua fiind mai rapidă decât prima. Mecanismul este asemănător cu mecanismul catalizei omogene. În cazul în care promotorii sunt soluții de amine, intermediarul este ionul carbamat și prima etapă este mai rapidă decât cea de a doua. A doua etapă este lentă și are loc la suprafața lichidului, mecanismul fiind asemănător cu cel al promotorului.

Realizând o sinteză a datelor experimentale obținute de autorii menționați și a metodelor utilizate, se observă că cele două mecanisme, cel al promotorului și al catalizei omogene, propuse în literatură pentru explicarea efectului promotorului amină în soluții de carbonat / bicarbonat, simplifică mult mecanismele care au loc în realitate.

1.4.4. Intensificarea prin utilizarea promotorilor statici de amestecare

Utilizarea primelor pachete de umplură ordonate structural este realizată de Stedman, dar geometria modernă a acestora este datorată firmei „Sultzer Brothers” din Elveția. Utilizarea promotorilor statici de amestecare în industria chimică și petrochimică (absorbție, distilare), a fost inițial încetinită datorită prețului ridicat al acestora. Astăzi, când caracteristicile lor de performanță sunt mai bine înțelese, numărul aplicațiilor este într-o considerabilă creștere. Ele sunt avantajoase economic de la distilările în vid și până la distilări la presiune moderată, iar în cazul absorbției, pentru instalațiile care lucrează la presiune joasă

sau în cazul unor debite mici de lichid.

În ceea ce privește distribuția lichidului, o importanță deosebită o are și pentru promotorii statici de amestecare, distribuția inițială. Nu numai suprafața udată poate fi afectată de maldistribuție, dar pot exista și zone stagnante existând posibilitatea apariției unor diferențe apreciable în ceea ce privește compoziția fluxurilor în diverse zone ale coloanelor.

1.4.5. Intensificarea pe seama modificării parametrilor hidrodinamici

Viteza fazelor. În ceea ce privește transferul cu reacție chimică, o intensificare puternică a transferului de masă se poate obține în cazul în care chemosorberul lucrează în regim de reacție instantanee.

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

Se observă o îmbunătățire substanțială a transferului de masă utilizând coloana cu umplură în regim de înecare în lichid.

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

1.5. STUDIU DE CAZ : ABSORBȚIA ȘI DESORBȚIA DIOXIDULUI DE CARBON ÎN SOLUȚII DE CARBONAT DE POTASIU

1.5.1. Chimismul procesului

1.5.1.1. Absorbția

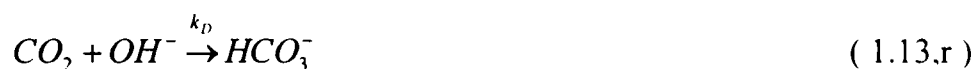
Reacția generală care exprimă absorbția CO_2 într-o soluție de carbonați de potasiu este:



Întrucât sărurile sunt electroliți puternici, reacția de mai sus poate fi scrisă în forma:



Această reacție este trimoleculară și se desfășoară în realitate printr-o secvență de reacții. În cazul absorbției, dioxidul de carbon poate da două reacții directe în soluții alcaline.



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



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



viteza de reacție are expresia:

$$r = k_{OH} \cdot [OH^-] \cdot ([CO_2] - [CO_2^*]) \quad (1.35)$$

Concentrația ionilor de hidroxil este determinată de echilibrul reacției:

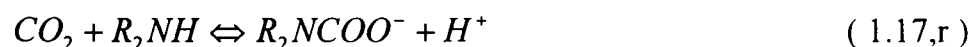
$$[OH^-] = \frac{K_w}{K_{II}} \cdot \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (1.36)$$

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

$$[CO_2^*] = \frac{K_{II}}{K_I} \cdot \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} \quad (1.37)$$

unde K_I este prima constantă de disociere a acidului carbonic.

În cazul folosirii dietanolaminei ca activator, concomitent cu reacția (1.11,r) are loc și reacția:



Pentru concentrațiile utilizate în cazul procedurilor de purificare utilizând soluții de carbonați activate cu dietanolamină, este probabil că reacția dominantă la interfață să fie (1,17,r) căci $[R_2NH] \gg [OH^-]$.

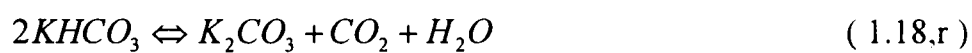
Prođușii de reacție ai reacției (1.17,r) difuzează înspre miezul lichidului unde se

desfășoară reacția (1.11,r) – limitată de reacția (1.16,r) – mai lentă decât reacția (1.17,r), dar cu o stare de echilibru deplasată mai mult la dreapta. Reducerea concentrației de CO_2 exercitată de desfășurarea reacției (1.11,r), provoacă inversarea mersului reacției (1.17,r). Anionul R_2NCOO^- se descompune în CO_2 și amină liberă care, după ce ajunge în zona concentrațiilor ridicate de CO_2 (la suprafața lichidului), poate reacționa din nou cu dioxidul de carbon.

În legătură cu cinetica reacției dintre CO_2 și DEA, problemele nu sunt încă suficient elucidate [4], [12]. Valorile constantei de viteză determinate de diverși autori diferă chiar și pentru 25°C . Deși se observă o apropiere între valorile determinate în ultimii ani, extrapolarea lor în alte domenii de temperatură este riscantă. În literatură sunt furnizate date referitoare la echilibrul carbonat/bicarbonat pentru DEA, în soluții de K_2CO_3 de concentrație 30% echivalent total, la temperaturi în jur de 100°C [60].

1.5.1.2. Desorbția

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



precum și difuzia CO_2 eliberat prin interfața lichid – gaz. Echilibrul reacției de mai sus se deplasează puternic spre dreapta chiar și numai prin reducerea presiunii. Transformarea bicarbonatului în carbonat poate surveni pe două căi [83]:

1. se formează ionii OH^-



și apoi



Reacția (1.20,r) este practic instantanee.

2. se formează moleculele de apă:



și apoi, printr-o reacție instantanee:



Reacția dominantă este (1.19,r). Viteza de reacție este: [83]:

$$r = k_{OH^-} \cdot [OH^-] \cdot ([CO_2^*] - [CO_2]) \quad (1.38)$$

În prezența dietanolaminei, cinetica desorbției se îmbunătățește. [105]

1.5.2. Caracteristici principale ale componentelor

1.5.2.1. Caracteristicile gazului de alimentare

Azotul (N_2)

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 1.2 se prezintă câteva proprietăți fizice ale sale [127]:

Tabel 1.2. Proprietăți fizice ale azotului

Proprietatea	Valoarea
Masa molară	28 [kg]
Densitatea	1,2805 [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]

Azotul este foarte puțin solubil în apă, prezentând o inerție chimică foarte mare, necesitând pentru a reacționa, catalizatori specifici foarte activi și temperatură ridicată. Reacționează cu carbonul, oxigenul, siliciul și, în reacție cu Al, Br, Ca, Mg, Li sau metalele tranziționale se obțin nitruri [127].

Dioxidul de carbon (CO_2)

Dioxidul de carbon este un gaz incolor și inodor ; nu arde și nu întreține arderea. În tabelul 1.3 se prezintă câteva proprietăți fizice ale sale [127].

Dioxidul de carbon disociază termic și reacționează cu metalele alcaline și zincul. Reacționează cu bazele, fiind dizolvat de soluții de carbonați și bicarbonați (Na, K).

Tabel 1.3. Proprietăți fizice ale dioxidului de carbon

Proprietatea	Valoarea
Masa molară	44 [kg]
Densitatea (stare gazoasă)	1,9768 [kg / m ³]
Densitatea (stare lichidă)	0,766 [kg / m ³]
Presiunea de vapori	56,5 [mm Hg]
Punct de topire (5 atm)	-56,7 [°C]
Punct de fierbere	-78,5 [°C]
Temperatura critică	31,3 [°C]
Presiunea critică	72,9 [atm]
Volumul critic	9,5·10 ⁻⁵ [m ³]

1.5.2.2. Caracteristicile soluției absorbante

Carbonatul de potasiu (K_2CO_3) se prezintă sub forma unui praf alb cristalin și fără miros. Masa moleculară a acestuia este de 138,20 g. Temperatura de topire a carbonatului de potasiu este 891°C, iar densitatea sa este 2290 kg/m³ [127].

Carbonatul de potasiu este solubil în diferite substanțe precum apă, alcoolii, cetone, esteri, etc. Forma în care este utilizat carbonatul de potasiu în lucrarea de față este soluția apoasă.

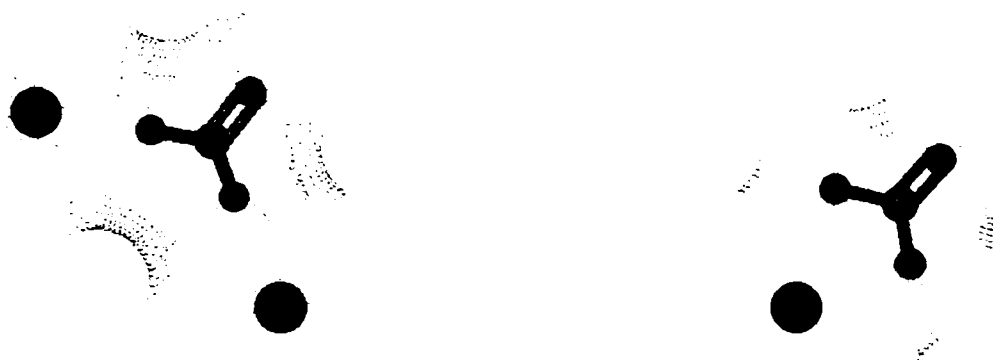


Figura. 1.6. Structura K_2CO_3 și $KHCO_3$

În tabelul 1.4 sunt prezentate temperaturile de solidificare ale soluției apoase de carbonat de potasiu la diferite concentrații [127]:

Tabel 1.4. Temperaturile de solidificare ale soluției de carbonat de potasiu

Concentrația [%]	Temperatura de solidificare [°C]
0	0
5	-1,67
10	-3,89
15	-6,11
20	-11,1

În tabelul 1.5 sunt prezentate valorile densității soluției apoase de carbonat de potasiu la diferite concentrații și temperaturi [127]:

Tabel 1.5. Densitatea soluției de carbonat de potasiu [kg/m³]

Temp [°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 figurile 1.7 și 1.8 sunt prezentate diagramele Solubilitate – Temperatură și Greutate specifică - Temperatură - Concentrație

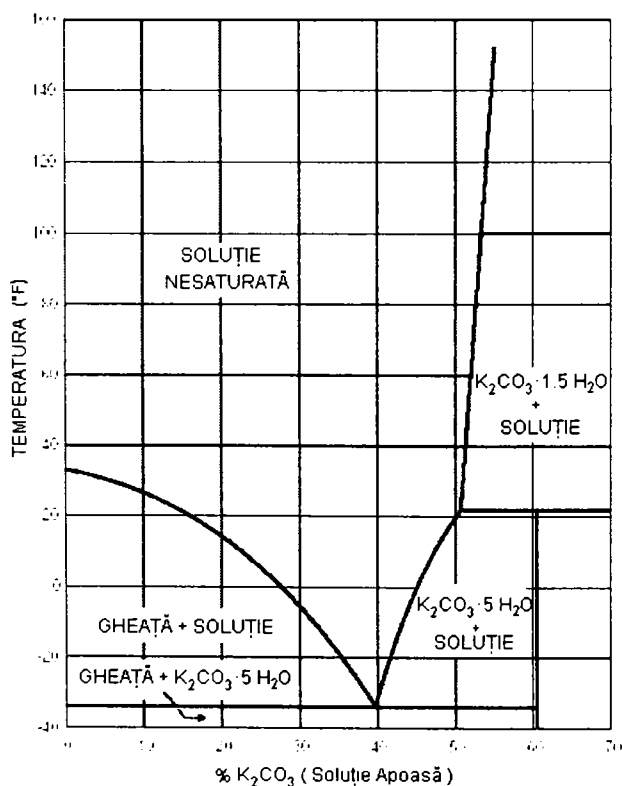


Figura 1.7. Diagrama Solubilitate - Temperatură

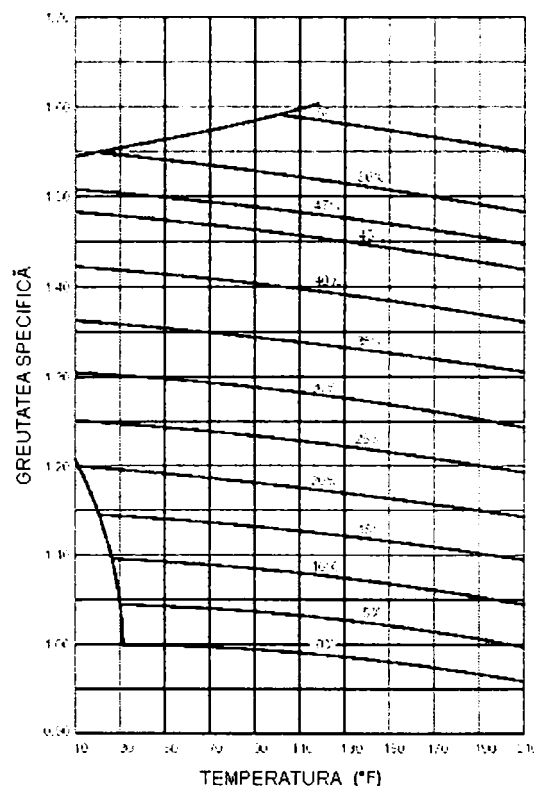


Figura 1.8. Variația greutății specifice în funcție de temperatură și concentrație

În tabelul 1.6 sunt prezentate valorile densității soluției apoase de carbonat de potasiu la diferite concentrații la temperatura de 15,6 °C [127]:

Tabel 1.6. Densitatea soluției de carbonat de potasiu

Concentrația [%]	Densitatea [kg/m ³]
5	1041
6	1051
7	1060
8	1070
9	1080
10	1090
11	1100
12	1110
13	1120
14	1129
15	1138

În tabelul 1.7 sunt prezentate valorile vâscozității soluției apoase de carbonat de potasiu la diferite concentrații la temperatura de 20 °C prin metoda Brookfield [127]:

Tabel 1.7. 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 1.8 sunt prezentate valorile pH-ului soluției apoase de carbonat de potasiu la diferite concentrații la temperatura de 22 °C [127]:

Tabel 1.8. 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 1.9 sunt prezentate valorile căldurii specifice a soluției apoase de carbonat de potasiu la diferite concentrații [127]:

Tabel 1.9. 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 1.11 sunt prezentate valorile tensiunii superficiale a soluției apoase de carbonat de potasiu la diferite concentrații la temperatura de 20 °C [127]:

Tabel 1.11. Tensiunea superficială a soluției de carbonat de potasiu

Concentrația [%]	Tensiunea superficială [dyn/cm]
0	72,0
10	75,1
20	78,6
30	83,8

În tabelul 1.12 sunt prezentate valorile presiunii de vapori a soluției apoase de carbonat de potasiu la diferite concentrații la temperatura de 20,5 °C [127]:

Tabel 1.12. Presiunea de vapori a soluției de carbonat de potasiu

Concentrația [%]	Presiunea de vapori [mmHg]
0	18,1
19,6	16,8
46,2	11,8
54,7	8,6

1.5.2.3. Caracteristicile promotorilor

În cazul absorbției CO₂ în soluții calde de carbonat, etanolaminele sunt utilizate ca și promotori ai reacției și au concentrații de aproximativ 1-2%. Se folosesc ca și promotori ai reacției, diverse etanolamine și alți compuși organici înrudiți cu acestea.

Promotorii utilizați în concentrații mici pentru intensificarea procesului sunt: dietanolamină, trietanolamină, trietilamină și 2-(2-aminoetoxi)etanol.

Dietanolamina are formula chimică $C_4H_{11}NO_2$ sau $(HO-CH_2-CH_2)_2NH$

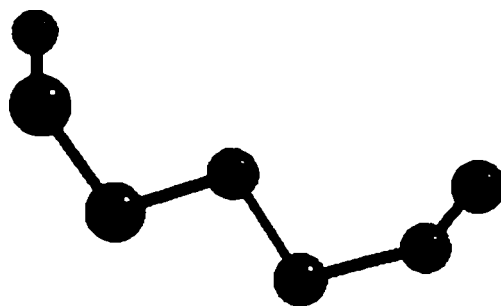
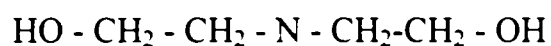


Figura 1.9. Structura dietanolaminei

Câteva dintre proprietățile fizice ale dietanolaminei sunt prezentate în tabelul 1.13 [127]:

Tabel 1.13. Proprietățile fizice ale dietanolaminei

Mărimea	Valoarea
Masa molară	105,13 kg
Densitatea relativă	1,0955
Indicele de refracție n_D^{20}	1,475 – 1,479
Punctul de topire	27 – 30 °C
Punctul de fierbere	268 °C

Trietanolamină are formula chimică $C_6H_{15}NO_3$.

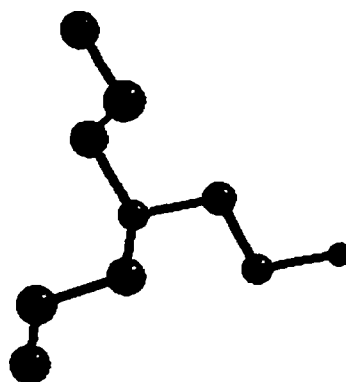
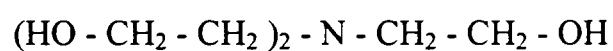


Figura 1.10. Structura trietanolamină

Câteva dintre proprietățile fizice ale trietanolaminei sunt prezentate în tabelul 1.14 [127]:

Tabel 1.14. Proprietățile fizice ale trietanolaminei

Mărimea	Valoarea
Masa molară	149,19 kg
Densitatea relativă	1,1245
Indicele de refracție n_D^{20}	1,484 – 1,486
Punctul de topire	21 °C
Punctul de fierbere	360 °C

Un alt promotor utilizat în procesul de absorbție este **2-(2-aminoetoxi)-etanol** cu formula chimică $C_4H_{11}NO_2$.

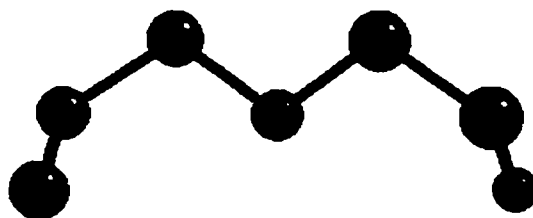
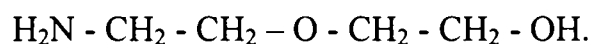


Figura 1.11. Structura 2-(2-aminoetoxi)-etanolului

Câteva dintre proprietățile fizice ale 2-(2-aminoetoxi)-etanolului sunt prezentate în tabelul 1.15 [127]:

Tabel 1.15 Proprietățile fizice ale 2-(2-aminoetoxi)-etanolului

Mărimea	Valoarea
Masa molară	105,14 kg
Densitatea relativă	1,05 - 1,048
Indicele de refracție n_D^{20}	1,4585 - 1,4605
Punctul de topire	-12,5 °C
Punctul de fierbere	218 - 224 °C

Trietilamina are formula chimică $C_6H_{15}N$.

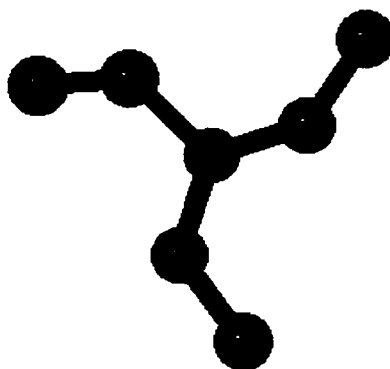
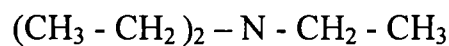


Figura 1.12. Structura trietilaminei

Câteva dintre proprietățile fizice ale trietilaminei sunt prezentate în tabelul 1.16 [127]:

Tabel 1.16. Proprietățile fizice ale trietilaminei

Mărimea	Valoarea
Masa molară	101,2 kg
Densitatea relativă	0,720 – 0,726
Indicele de refracție n_D^{20}	1,399 - 1,401
Punctul de topire	-114,7 °C
Punctul de fierbere	88,9 – 88,8 °C

1.5.3. Analiza chimică a soluției de K_2CO_3

Analiza chimică are o mare importanță în toate etapele unui proces chimic. Cu ajutorul analizei chimice se urmărește desfășurarea procesului prin stabilirea compoziției produselor finale și intermediare. Analiza chimică constă în determinarea naturii componentelor unui amestec (analiza chimică calitativă) precum și a raportului exact dintre componente (analiza chimică cantitativă).

Analiza chimică este un proces complex determinat de diversitatea soluțiilor supuse analizei, de multitudinea de transformări la care trebuie supuse, de scopul utilizării lor, de rapiditatea și precizia cu care trebuie efectuată analiza. Deci, trebuie privite atent problemele legate de alegerea metodei de analiză și a tehnicii de lucru, modificarea acestora în funcție de necesități, interpretarea rezultatelor și prelucrarea lor.

În cadrul determinărilor experimentale din această lucrare, este necesară analiza fazei lichide, respectiv, determinarea concentrațiilor speciilor carbonice prezente în soluția absorbantă în vederea calculării gradului de carbonatare. Distribuția speciilor carbonice funcție de valoarea pH-ului este prezentată în figura 1.13 [103].

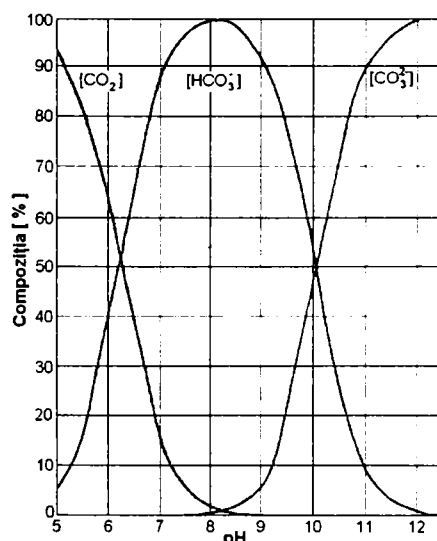


Figura 1.13. Distribuția speciilor carbonice

O problemă importantă este determinarea continuă a gradului de carbonatare, propunându-se evaluarea acestuia pe baza măsurării pH-ului soluțiilor. Pe baza celei de-a doua constante de disociere a acidului carbonic (relația 2.43) se poate stabili o legătură între gradul de carbonatare și pH.

$$\alpha = \frac{[H^+]}{2 \cdot K_{II} + [H^+]} \quad (1.39)$$

Măsurarea pH-ului este foarte importantă, în acest sens, firmele producătoare din domeniu oferind posibilități multiple de măsurare a principalelor mărimi caracteristice reglării sale. Facilitățile de implementare a electrozilor, în domeniul aplicațiilor industriale au cunoscut un progres important. Sistemele elaborate permit accesul la electrod fără a influența procesul tehnologic precum și efectuarea operației de calibrare în mod automat în ce privește introducerea electrodului în soluții tampon și memorarea valorilor obținute. Datorită intervalului îngust de variație a pH-ului se impune folosirea unui pH-metru de precizie bună (0,01 %). Din alt punct de vedere, în regim industrial, datorită condițiilor de presiune măsurarea pH-ului este mai dificilă [79].

În lucrarea de față, analiza soluției se face prin titrare cu HCl 0,1N determinându-se alcalinitatea față de cei doi indicatori cu pH de viraj diferit.

Alcalinitatea apei (p), se definește ca și mvali de acid, necesari aducerii unui dm³ de apă la pH-ul de viraj al fenolftaleinei - cca. 8,2 (figura 1.14).

În mod identic se definește alcalinitatea față de metiloranj (m) ca și mvali de acid, necesari aducerii unui dm³ de apă la pH-ul de viraj al metiloranjului - cca. 4,5 (figura 1.14).

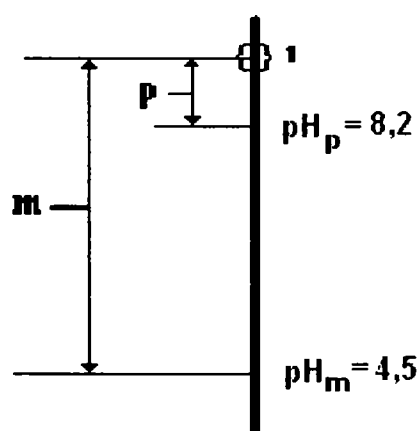


Figura 1.14. Alcalinitatea față de fenolftaleină și metiloranj

Distribuția speciilor carbonice, în funcție de pH-ul de viraj al celor doi indicatori, este prezentată în tabelul 1.17.

Tabel 1.17. Distribuția speciilor carbonice

1. $\text{pH} > \text{pH}_p$	2. $\text{pH}_p > \text{pH} > \text{pH}_m$	3. $\text{pH} < \text{pH}_m$
$\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$	$\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_2 + \text{H}^+$
$\text{CO}_2 \approx 0$	$\text{CO}_3^{2-} \approx 0$	$\text{CO}_3^{2-} \approx 0; \text{HCO}_3^- \approx 0$

Punctul de viraj al fenolftaleinei se caracterizează prin: $[\text{CO}_2] = [\text{CO}_3^{2-}]$, iar punctul de viraj al metiloranjului prin: $[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+]$.

Astfel, o probă prezintă alcalinitate (p) față de fenolftaleină, conferită de prezența carbonaților și OH^- și alcalinitate față de metiloranj (m), conferită atât de prezența HCO_3^- , cât și a CO_3^{2-} . La determinarea acestor mărimi au loc reacțiile:



Intr-un flacon de 200 cm^3 se măsoară 100 cm^3 proba de analizat. Se adaugă 2-3 picături de fenolftaleină și se titrează cu soluție de HCl 0,1 N până la virajul de la roșu la incolor.

$$p = n_1 \cdot f \text{ (mval/dm}^3\text{)} = 10 \cdot n_1 \cdot f \text{ (cm}^3 \text{ HCl N/10 / dm}^3\text{)} \quad (1.40)$$

în care: n_1 – nr cm^3 HCl N/10 folosiți la titrare

f – factorul soluției de HCl N/10

In proba decolorată se adaugă 2-3 picături de metilorange și se titrează de la portocaliu la roșu cu o soluție de HCl N/10:

$$m = (n_1 + n_2) \cdot f \text{ (mval/dm}^3\text{)} = 10 \cdot (n_1 + n_2) \cdot f \text{ (cm}^3 \text{ HCl N/10 / dm}^3\text{)} \quad (1.41)$$

în care: n_1 – nr cm^3 HCl N/10 folosiți la titrare față de fenolftaleină

n_2 - nr cm^3 HCl N/10 folosiți în continuare la titrare în prezență de metilorange

f – factorul soluției de HCl N/10

In situația în care se supune analizei o cantitate mai mică din soluția a cărei compoziție ne interesează, proba va fi preparată într-un balon cotat de 100 cm^3 , fiind adus la semn cu apă distilată, iar în formulele de calcul se va ține cont de gradul de diluție.

Concentrațiile speciilor carbonice se calculează cu formulele:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = p \quad (1.42)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = m - 2 \cdot p \quad (1.43)$$

Proba caldă din faza lichidă se recoltează în vase cu capac etanș, se răcește la temperatura camerei și apoi este supusă analizei. Indicatorii folosiți sunt fenolftaleină (cu viraj de la roșu la incolor) și indicator mixt (cu viraj de la albastru la incolor) în locul metiloranjului, deoarece, datorită culorilor, se poate observa mai ușor punctul de viraj.

Pentru fiecare experiment, s-a făcut o analiză inițială și una finală a soluției calculându-se concentrațiile de carbonat și bicarbonat, molaritatea soluției și gradul de carbonatare.

Capitolul 2.**MODELAREA ȘI SIMULAREA PROCESELOR DE ABSORBȚIE****2.1. MODELE MATEMATICE: DEFINIȚIE, CLASIFICARE**

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

Principalele tipuri de modele matematice din punct de vedere al modului de deducere al relațiilor dintre variabile sunt:

1. Modele analitice – bazate pe ecuații de conservare. Ele se obțin prin scrierea ecuațiilor de bilanț (masă, energie) pentru întregul reactor sau o porțiune infinitezimală a reactorului (funcție de tipul acestuia).

2. Modele statice – 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 domeniul în care au fost modificate variabilele.

3. Modele stohastice – sunt utilizate pentru situații în care o descriere probabilistică este mai aproape de comportarea reală a procesului [59].

2.2. HIDRODINAMICA FAZELOR

Complexitatea curgerii fluidelor în reactoarele industriale 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.

2.2.1. Modele de circulație

Dacă în elaborarea modelului se pornește de la o descriere moleculară, se obțin metode deosebit de complexe. Pentru a micșora complexitatea modelelor se formulează ipoteze simplificatoare asupra comportării procesului, de exemplu ipoteze asupra modului de parcurgere de către fluxul de proprietate:

- modelul de amestecare perfectă: în interiorul sistemului nu există gradient de proprietate ca urmare a amestecării perfecte a masei materiale;
- modelul de deplasare totală (curgere tip piston): în direcția deplasării nu există nici un fel de amestecare, iar pe direcția perpendiculară deplasării există amestecare perfectă [13].

2.2.1.1. Modelul de circulație cu amestecare perfectă

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 (temperatură, concentrație, densitate) au la un moment dat aceleași valori, în orice punct al acestuia [13].

Simbolul unui reactor cu amestecare perfectă este reprezentat în figura 2.1:



Figura 2.1. Reactor cu amestecare perfectă

2.2.1.2. Modelul de deplasare totală

Modelul de deplasare totală presupune o circulație 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).

Simbolul unui reactor cu deplasare totală este prezentat în figura 2.2:

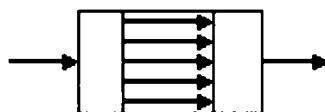


Figura 2.2. Reactor cu deplasare totală

Un astfel de model de circulație este denumit și *curgere tip piston* și presupune că toate proprietățile fluidului sunt constante într-o secțiune transversală, perpendiculară pe direcția de curgere. [13]

2.2.1.3. Modele de reactoare reale

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: *reactor cu amestecare perfectă* și respectiv *reactor 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 cazuri practice în care cele două modele ideale descriu circulația amestecului de reacție cu o precizie suficientă calculelor tehnice.

De multe ori însă, particularitățile curgerii fluidelor în utilajele chimice sunt sensibil diferite față de cele care definesc modelele ideale.

În vederea descrierii corecte a realității dintr-un reactor cu amestecare reală se utilizează diferite combinații de reactoare ideale cu luarea în considerare de zone în care fluidul este staționar, în acest caz având totuși loc un schimb de substanță cu fluxul principal pe baza diferenței de concentrație, numite zone stagnante.

Zonele stagnante reprezintă porțiuni ale volumului reactorului în care fluidul poate fi considerat în repaus și care participă într-o măsură neglijabilă la realizarea transformării chimice (figura 2.3).

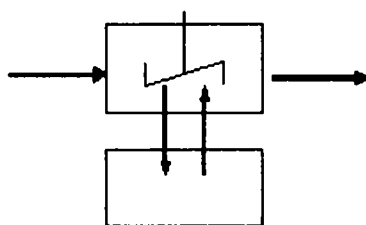


Figura 2.3. Model de reactor cu amestecare perfectă și zone stagnante

Unul dintre modelele cele mai utilizate pentru descrierea curgerii neideale în reactoare tubulare este modelul de tip piston cu dispersie axială.

Se presupune că peste fluxul convectiv de tip piston se suprapune o dispersie axială. Amestecarea axială conduce la diferențieri importante față de modelul de circulație tip deplasare totală datorate fie construcției racordurilor, inducându-se 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 direcția radială, ce nu pot fi anihilați prin mecanisme moleculare de transport de masă [13].

Coeficientul de dispersie depinde atât de caracteristicile fluidului cât și de regimul de curgere și structura geometrică a reactorului.

Ca măsură a amestecării axiale se folosește numărul adimensional Péclet (**Pe**).

Numărul **Pe** este privit ca raportul dintre fluxul transportat prin convecție și fluxul cauzat de dispersia axială (difuzie și dispersie de turbulență) [113]:

$$Pe = \frac{\text{fluxul transportat prin convecție}}{\text{fluxul cauzat de dispersia axială}} = \frac{w \cdot L}{D_A} \quad (2.1)$$

2.2.2. Modelarea curgerii fazelor

Studiul hidrodinamic al absorbției prin experimente cu trăsori s-a realizat în cadrul unui studiu anterior [85]. Experimentele au vizat ambele faze pe toate porțiunile coloanei de absorbție.

În faza lichidă, trăsorul folosit a fost KCl 0,5N, iar măsurătorile au urmărit variația valorii conductivității lichidului ce trece printr-o celulă de conductivitate așezată la ieșirea lichidului din coloană, a cărei valoare se corelează cu valoarea concentrației fazei.

În faza gazoasă, trăsorul folosit a fost un amestec de CO₂ și N₂ cu concentrație cunoscută, măsurătorile urmărind variația concentrației amestecului gazos la ieșirea din coloană cu ajutorul analizorului de CO₂.

Datorită efectelor absorbției fizice, 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 prezente în literatură [22].

Schema de modelare a absorberului din instalația pilot este prezentată în figura 2.4 [85]:

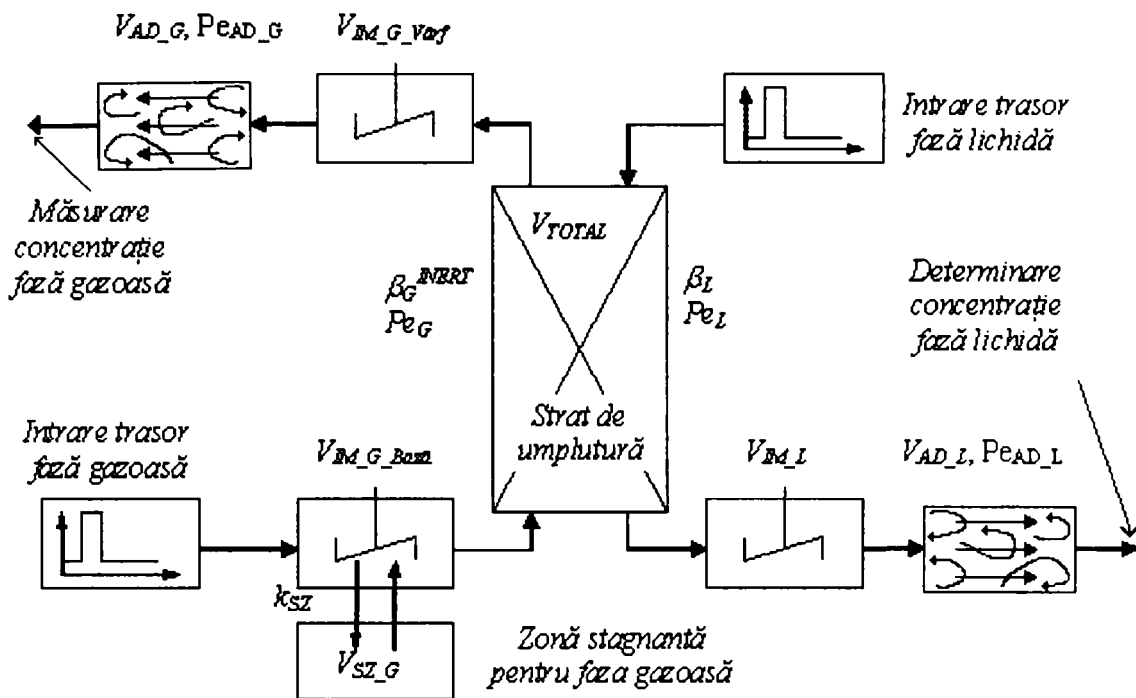


Figura 2.4. Schema de modelare a absorberului cu umplură

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 [86].

În tabelul 2.1 sunt prezentate valorile stabilite în urma experimentelor cu trasori, pentru parametri hidrodinamici ai zonelor adiționale [85].

Tabel. 2.1. Parametri hidrodinamici

Zona	Notație	Valoare
Partea inferioară Intrarea fazei gazoase	$V_{IM\ G\ Baza}$	$5 \cdot 10^{-4} [m^3]$
	$V_{SZ\ G}$	$2,15 \cdot 10^{-3} [m^3]$
	k_{SZ}	$1,55 \cdot 10^{-2} [1/s]$
Partea superioară Ieșirea fazei gazoase	$V_{IM\ G\ varf}$	$9,8 \cdot 10^{-4} [m^3]$
	$V_{AD\ G}$	$1,7 \cdot 10^{-3} [m^3]$
	$Pe_{AD\ G}$	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 [85].

Tabel. 2.2. Parametri hidrodinamici în zona umpluturii

Parametri	Notăție	Corelare	Domeniu valoric
Cifra Reynolds în faza lichidă	Re_L	1	10..70
Retenția fazei lichide	β_L	$2,39 \cdot 10^{-3} \cdot Re_L^{0,811}$	$1,55 \cdot 10^{-3} .. 7,50 \cdot 10^{-2} m^3/m^3$
Dispersia axială a fazei lichide	Bo_L	$3,53 \cdot 10^{-3} \cdot Re_L^{1,05}$	$3,96 \cdot 10^{-2} .. 3,06 \cdot 10^{-1}$
	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. ECUAȚIILE MODELULUI MATEMATIC AL ABSORBERULUI PILOT

La baza deducerii analitice a modelului matematic stau ecuațiile de conservare a proprietății, precum și o serie de ecuații suplimentare: expresiile coeficienților de transfer, legile gazelor, cinetica și echilibru chimic, etc. Formularea modelelor dinamice pornește cu scrierea ecuațiilor de bilanț :

$$\begin{array}{ccccccc}
 \boxed{\text{Acumularea}} & = & \boxed{\text{Transport spre}} & - & \boxed{\text{Transport spre}} & + & \boxed{\text{Generarea în}} & - & \boxed{\text{Dispariția}} \\
 \boxed{\text{în interiorul}} & & \boxed{\text{interior prin}} & & \boxed{\text{exterior prin}} & & \boxed{\text{interiorul}} & & \boxed{\text{în interiorul}} \\
 \boxed{\text{sistemului}} & & \boxed{\text{suprafața}} & & \boxed{\text{suprafața}} & & \boxed{\text{sistemului}} & & \boxed{\text{sistemului}} \\
 \boxed{\text{sistemului}} & & \boxed{\text{sistemului}} & & \boxed{\text{sistemului}} & & \boxed{\text{sistemului}} & & \boxed{\text{sistemului}} \\
 \mathbf{A} & = & \mathbf{I} & - & \mathbf{E} & + & \mathbf{G} & - & \mathbf{D}
 \end{array}$$

Procesele de absorbție-desorbție sunt prezente în numeroase instalații chimice. Într-un turn de absorbție, compoziția gazului și cea a lichidului se modifică atât în timp cât și în lungul axei coloanei. În timp ce raportul molar al gazului absorbit scade de la valoarea Y_0 la valoarea Y_F , concentrația molară în lichid a componentului care se absoarbe crește de la valoarea X_1 la X_F (figura 2.5). Acest schimb este însoțit de efecte termice. Totodată, în fiecare moment de timp, compoziția la o aceeași înălțime ‘h’ poate fi alta ca urmare a schimbărilor intervenite în debit sau în compoziția fluxurilor la una sau la ambele intrări [113].

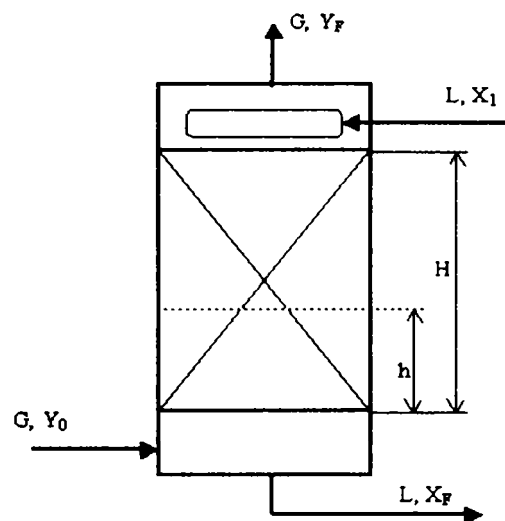


Figura 2.5. Turn de absorbție cu umplură

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

2.3.1. Bilanț masic

Schema fluxurilor pentru un element de volum de înălțime 'dh' este prezentată în figura 2.6:

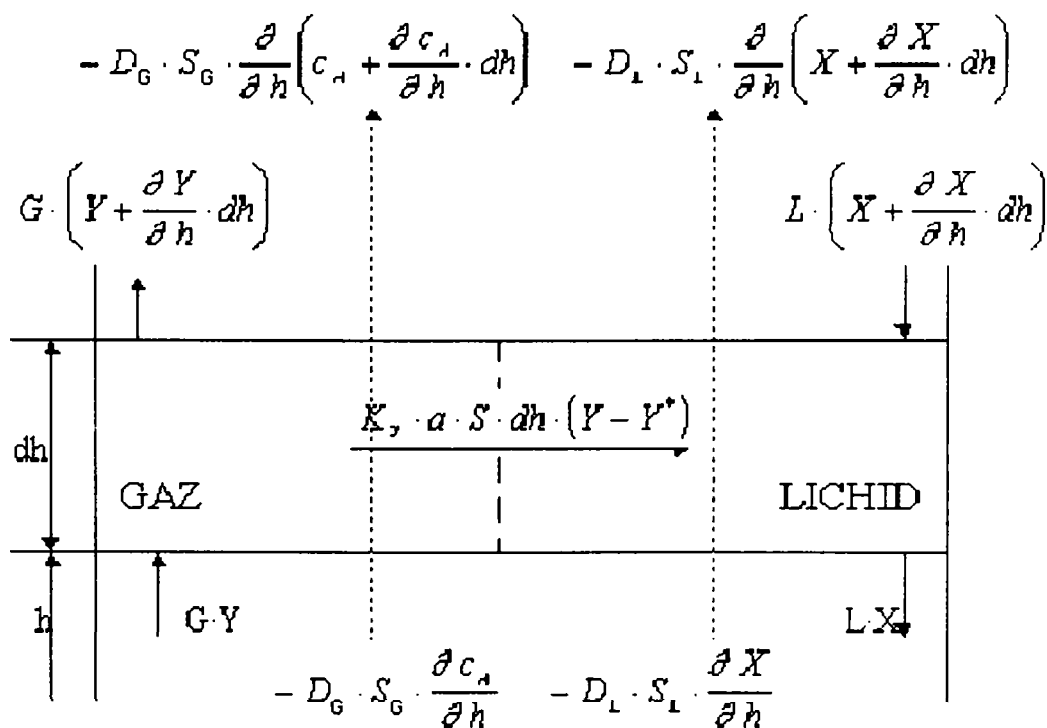


Figura 2.6. Absorber: schema fluxurilor pentru un element de volum de înălțime dh

unde:

G = debit de inert, [kmol /s];

c_A = concentrația molară a substanței care se absoarbe în gaz, [kmol/m³];

Y = raportul molar, [kmol/kmol inert];

D_L, D_G = coeficienții de dispersie axială, [m²/s];

X = concentrația molară a substanței care se absoarbe în lichid, [kmol/m³];

L = debitul de lichid, [m³/s];

K_Y = coeficientul total de transfer de masă, [kmol/m² s];

φ_G, φ_L = fracția de volum ocupată de faza gazoasă sau lichidă, [m³/m³];

S, S_L, S_G = suprafața secțiunii transversale, respectiv suprafața transversală care este ocupată (prin care trece) de lichid sau gaz, [m²]; $S_L = \varphi_L \cdot S$; $S_G = \varphi_G \cdot S$;

β_G = retenția de gaz, [kmol/m³];

a = aria udată dintr-un m³ de umplutură, [m²/m³];

y = fracția molară a componentei care se absoarbe în gaz, [kmol/kmol total].

În urma efectuării bilanțului de materiale în regim dinamic în jurul unui element de volum de înălțime ‘dh’, având secțiunea egală cu secțiunea coloanei, luând în considerare și fluxurile cauzate de difuzia axială în lungul axei se obțin ecuațiile ce caracterizează modificările compoziției fazelor în lungul axei și în timp [113].

Faza gazoasă:

$$\text{Acumularea:} \quad A = \frac{\partial}{\partial t} (\beta_G \cdot S \cdot dh \cdot y) = \beta_G \cdot S \cdot dh \cdot \frac{\partial y}{\partial t} \quad (2.2)$$

$$\text{Intrări:} \quad I = G \cdot Y - D_G \cdot S_G \cdot \frac{\partial c_A}{\partial h} \quad (2.3)$$

$$\text{Ieșiri:} \quad E = G \cdot \left(Y + \frac{\partial Y}{\partial h} \cdot dh \right) - D_G \cdot S_G \cdot \frac{\partial}{\partial h} \left(c_A + \frac{\partial c_A}{\partial h} \cdot dh \right) \quad (2.4)$$

$$\text{Transfer în faza lichidă:} \quad D = K_Y \cdot a \cdot S \cdot dh \cdot (Y - Y^*) \quad (2.5)$$

Faza lichidă:

$$\text{Acumularea:} \quad A = \frac{\partial}{\partial t} (\beta_L \cdot S \cdot dh \cdot X) = \varphi_L \cdot S \cdot dh \cdot \frac{\partial X}{\partial t} \quad (2.6)$$

$$\text{Intrări:} \quad I = L \cdot \left(X + \frac{\partial X}{\partial h} \cdot dh \right) - D_L \cdot S_L \cdot \frac{\partial X}{\partial h} \quad (2.7)$$

$$\text{Ieșiri:} \quad E = L \cdot X - D_L \cdot S_L \cdot \frac{\partial}{\partial h} \left(X + \frac{\partial X}{\partial h} \cdot dh \right) \quad (2.8)$$

$$\text{Transfer din fază gazoasă:} \quad G = K_Y \cdot a \cdot S \cdot dh \cdot (Y - Y^*) \quad (2.9)$$

Pornind de la aceste ecuații se fac o serie de notații și simplificări:

$$\diamond c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{P_A}{RT_K}, \quad y = \frac{Y}{1+Y} \quad \text{și} \quad Y = \frac{P_A}{P - P_A} = \frac{c_A \cdot R \cdot T}{P_B} \quad (2.10)$$

$$\diamond G_0 = \frac{G}{S}; \quad L_0 = \frac{L}{S} \quad (2.11)$$

Pentru a uniformiza domeniul de variație al coordonatei axiale, se face trecerea la coordonata axială adimensională:

$$\diamond z = \frac{h}{H}; \quad \partial z = \frac{1}{H} \partial h; \quad \partial z^2 = \frac{1}{H^2} \cdot \partial h^2 \quad (2.12)$$

Numărul Pécelet pentru partea de gaz Pe_G :

$$\diamond \frac{1}{w_G} = \frac{\varphi_G \cdot P_B}{G_0 \cdot R \cdot T} \left[\frac{s}{m} \right]; \quad \frac{D_G}{H \cdot w_G} = \frac{1}{Pe_G} \quad (2.13)$$

Numărul Pécelet pentru partea de lichid Pe_L :

$$\diamond \frac{\varphi_L}{L_0} = \frac{1}{w_L}; \quad \frac{D_L}{H \cdot w_L} = \frac{1}{Pe_L} \quad (2.14)$$

Modelul matematic al absorberului este deci constituit din două ecuații cu derivate parțiale [112].:

$$\frac{H \cdot \beta_G}{G_0 \cdot (1+Y)^2} \cdot \frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{1}{Pe_G} \cdot \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} - \frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{K_Y \cdot a \cdot H}{G_0} \cdot (Y - Y^*) \quad (2.15)$$

$$\frac{H \cdot \varphi_L}{L_0} \cdot \frac{\partial X}{\partial t} = \frac{1}{Pe_L} \cdot \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} + \frac{\partial X}{\partial z} + \frac{K_Y \cdot a \cdot H}{L_0} \cdot (Y - Y^*) \quad (2.16)$$

ecuații care descriu modificarea compoziției fazelor în lungul axei și în timp, în condiții izoterme.

Rezolvarea acestui sistem este posibilă prin tehnici numerice dacă se cunosc condițiile la limită (condițiile referitoare la gaz și la 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:

$$Y|_{z=0} - \frac{1}{Pe_G} \cdot \frac{\partial Y}{\partial z} \Big|_{z=0} = Y_{in} \qquad \frac{\partial Y}{\partial z} \Big|_{z=1} = 0 \qquad (2.17)$$

Condițiile la limită pentru partea de lichid:

$$X|_{z=1} + \frac{1}{Pe_L} \cdot \frac{\partial X}{\partial z} \Big|_{z=1} = X_{in} \qquad \frac{\partial X}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \qquad (2.18)$$

În relațiile 2.17 și 2.18, Y_{in} și X_{in} reprezintă raportul molar al componentei care se absoarbe la intrarea în absorber și respectiv concentrația molară a acestei componente la intrarea lichidului în absorber.

În regim staționar, acumularea fiind nulă, ecuațiile se transformă în ecuații diferențiale ordinare [112]:

$$\frac{1}{Pe_G} \cdot \frac{d^2 Y}{dz^2} - \frac{dY}{dz} - \frac{K_Y \cdot a \cdot H}{G_0} \cdot (Y - Y^*) = 0 \qquad (2.19)$$

$$\frac{1}{Pe_L} \cdot \frac{d^2 X}{dz^2} + \frac{dX}{dz} + \frac{K_Y \cdot a \cdot H}{L_0} \cdot (Y - Y^*) = 0 \qquad (2.20)$$

Condițiile la limită rămân aceleași ca și în cazul modelului dinamic.

2.3.2. Bilanț termic

Bilanțurile energetice sunt necesare atunci când apar modificări ale valorilor temperaturii. Aceste modificări se datorează fenomenelor ce au loc în sistem:

- reacții chimice (endoterme sau exoterme);
- detentă sau compresie;
- vaporizare sau condensare;
- schimb de căldură cu exteriorul.

Aceste bilanțuri pot fi foarte complexe, însă există diverse metode simplificatoare în funcție de cazul studiat: absența lucrului mecanic, viteze mici (absența energiei cinetice), diferență neglijabilă între nivelul la care intră fluxul de intrare și cel de ieșire (suprimarea termenului referitor la energia potențială).

În modelare și simulare, la nivel industrial, nu se poate neglija componenta termică. Literatura este săracă în ceea ce privește hidrodinamica, neevaluându-se exact numărul Péclet în ceea ce privește efectul amestecării axiale asupra temperaturii fazelor. Datorită faptului că transferul de masă și transferul termic sunt cauzate în absorber de curgerea turbulentă peste corpurile de umplură, unii autori utilizează aceleași valori ale numerelor Pe, ca și în cazul transferului masic.

Deducerea ecuațiilor ce descriu modificarea temperaturii fazelor în lungul axei și în timp, avându-se în vedere efectul amestecării axiale, pornește de la scrierea fluxurilor termice aferente unui element de volum de înălțime 'dh' (figura 2.7).

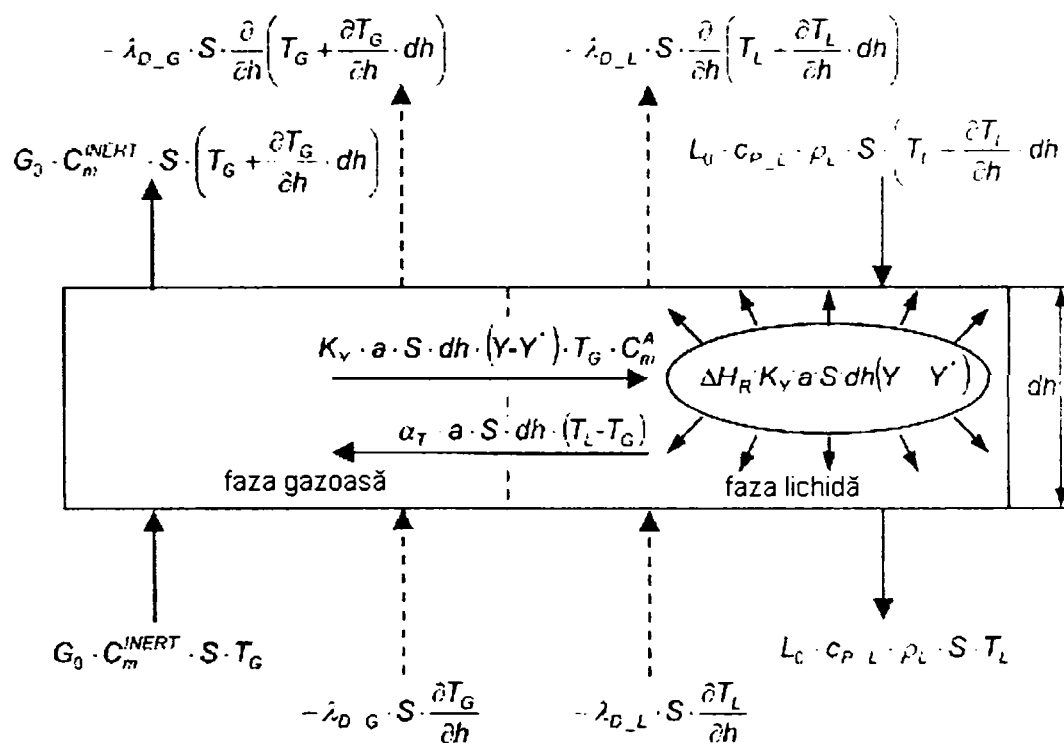


Figura 2.7. Fluxurile termice pentru un element de volum al unei coloane de absorbție

unde: G_0 = debit specific de inert, [kmol/(m² · s)];

L_0 = debitul specific de lichid, [m³/(m² · s)];

S = suprafața secțiunii transversale [m²];

Y = raportul molar, [kmol/kmol inert];

a = aria udată dintr-un m³ de umplură, [m²/m³];

$c_{p,L}$, $c_{p,G}$ = căldura specifică a fazei lichide, respectiv gazoase, [kJ/(kg · K)];

C_m^0 = căldura molară a amestecului gazos [kJ/(kmol · K)]

C_m^{INERT} = căldura molară a gazului inert [kJ/(kmol · K)]

C_m^A = căldura molară a componentei gazoase active [kJ/(kmol · K)]

K_Y = coeficientul total de transfer de masă, [$\text{kmol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$];

T_G, T_L = temperatura fazei gazoase, respectiv lichide, [K];

α_T = coeficient de transfer termic între cele două faze, [$\text{kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$]

β_G^{INERT} = retenția de gaz, [kmol/m^3];

$\lambda_{D_L}, \lambda_{D_G}$ = conductivitatea termică a fazei lichide, respectiv gazoase, [$\text{kW}/\text{m} \cdot \text{K}$]

ρ_L = densitatea fazei lichide, [kg/m^3];

Debitul de lichid prin coloană și căldura specifică a soluției s-au considerat constante. În ceea ce privește faza gazoasă, s-a luat în considerare atât modificarea compoziției cât și a căldurii molare a acesteia.

Faza gazoasă:

Acumularea:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\beta_G^{\text{INERT}} \cdot C_m^{\text{INERT}} \cdot S \cdot dh \cdot T_G) = \frac{\beta_G^{\text{INERT}}}{1+Y} \cdot C_m^{\text{INERT}} \cdot S \cdot dh \cdot \frac{\partial T_G}{\partial t} \quad (2.21)$$

Convecția:

$$G_0 \cdot S \cdot C_m^{\text{INERT}} \cdot \left(T_G - \left(T_G + \frac{\partial T_G}{\partial t} \cdot dh \right) \right) = -G_0 \cdot C_m^{\text{INERT}} \cdot S \cdot dh \cdot \frac{\partial T_G}{\partial h} \quad (2.22)$$

Dispersia:

$$-\lambda_{D_G} \cdot S \cdot \left(\frac{\partial T_G}{\partial h} - \frac{\partial}{\partial h} \left(T_G + \frac{\partial T_G}{\partial h} \cdot dh \right) \right) = \lambda_{D_G} \cdot S \cdot dh \cdot \frac{\partial^2 T_G}{\partial h^2} \quad (2.23)$$

Schimbul de căldură:

$$\alpha_T \cdot a \cdot S \cdot dh \cdot (T_L - T_G) \quad (2.24)$$

Entalpia componentului A:

$$-K_Y \cdot a \cdot S \cdot dh \cdot (Y - Y^*) \cdot T_G \cdot C_m^A \quad (2.25)$$

Coeficient de dispersie a temperaturii:

$$D_{T_G} = \frac{\lambda_{D_G}}{\beta_G^{\text{INERT}} \cdot C_m^{\text{INERT}}} \quad (2.26)$$

Numărul Péclet (amestecarea termică axială):

$$Pe_{T_G} = \frac{H \cdot G_0 \cdot C_m^{INERT}}{\lambda_{D_G}} \quad (2.27)$$

Faza lichidă:

Acumularea:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\beta_L \cdot \rho_L \cdot c_{P_L} \cdot S \cdot dh \cdot T_L) = \beta_L \cdot \rho_L \cdot c_{P_L} \cdot S \cdot dh \cdot \frac{\partial T_L}{\partial t} \quad (2.28)$$

Convecția:

$$L_0 \cdot \rho_L \cdot c_{P_L} \cdot S \cdot \left(\left(T_L + \frac{\partial T_L}{\partial h} \cdot dh \right) - T_L \right) = L_0 \cdot \rho_L \cdot c_{P_L} \cdot S \cdot dh \cdot \frac{\partial T_L}{\partial h} \quad (2.29)$$

Dispersia:

$$-\lambda_{D_L} \cdot S \cdot \left(\frac{\partial T_L}{\partial h} - \frac{\partial}{\partial h} \left(T_L + \frac{\partial T_L}{\partial h} \cdot dh \right) \right) = \lambda_{D_L} \cdot S \cdot dh \cdot \frac{\partial^2 T_L}{\partial h^2} \quad (2.30)$$

Schimbul de căldură:

$$-\alpha_T \cdot a \cdot S \cdot dh \cdot (T_L - T_G) \quad (2.31)$$

Entalpia componentului A:

$$K_Y \cdot a \cdot S \cdot dh \cdot (Y - Y^*) \cdot T_G \cdot C_m^A \quad (2.32)$$

Entalpia reacției:

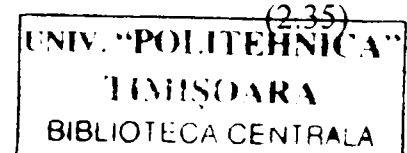
$$-\Delta H_R \cdot K_Y \cdot a \cdot S \cdot dh \cdot (Y - Y^*) \quad (2.33)$$

Coeficient de dispersie a temperaturii:

$$D_{T_L} = \frac{\lambda_{D_L}}{\beta_L \cdot \rho_L \cdot c_{P_L}} \quad (2.34)$$

Numărul Péclet (amestecarea termică axială):

$$Pe_{T_L} = \frac{H \cdot L_0 \cdot \rho_L \cdot c_{P_L}}{\lambda_{D_L}} \quad (2.35)$$



Sub aspect termic, ecuațiile modelului matematic al absorberului sunt [113].:

$$\frac{\beta_L \cdot H}{L_0} \cdot \frac{\partial T_L}{\partial t} = \frac{\partial T_L}{dz} + \frac{1}{Pe_{T_L}} \cdot \frac{\partial^2 T_L}{dz^2} - \frac{\alpha_T \cdot a \cdot H}{L_0 \cdot \rho_L \cdot c_{p,L}} \cdot (T_L - T_G) + \frac{K_Y \cdot a \cdot H \cdot (Y - Y^*)}{L_0 \cdot \rho_L \cdot c_{p,L}} \cdot ((-\Delta H_R) + T_G \cdot C_m^A) \quad (2.36)$$

$$\frac{\beta_G^{INERT} \cdot H}{(1+Y) \cdot G_0} \cdot \frac{\partial T_G}{\partial t} = -\frac{\partial T_G}{dz} + \frac{1}{Pe_{T_G}} \cdot \frac{\partial^2 T_G}{dz^2} - \frac{\alpha_T \cdot a \cdot H}{G_0 \cdot C_m^{INERT}} \cdot (T_L - T_G) - \frac{K_Y \cdot a \cdot H \cdot (Y - Y^*) \cdot C_m^A}{L_0 \cdot \rho_L \cdot c_{p,L}} \cdot T_G \quad (2.37)$$

La intrarea fazei gazoase ($z=0$), fluxul piston de la intrare este egal cu suma fluxurilor termice piston și difuziv din coloană, iar la ieșire ($z=1$) temperatura este constantă, deci gradientul de temperatură este nul.

$$T_{G_IN} = T_G|_{z=0} - \frac{1}{Pe_{T_G}} \cdot \frac{\partial T_G}{dz} \Big|_{z=0} \quad \frac{\partial T_G}{dz} \Big|_{z=1} = 0 \quad (2.38)$$

La intrarea fazei lichide ($z=1$), fluxul piston de la intrarea în absorber este egal cu suma fluxurilor piston și difuziv din coloană; la ieșire ($z=0$), gradientul de temperatură este nul.

$$T_{L_IN} = T_L|_{z=1} + \frac{1}{Pe_{T_L}} \cdot \frac{\partial T_L}{dz} \Big|_{z=1} \quad \frac{\partial T_L}{dz} \Big|_{z=0} = 0 \quad (2.39)$$

2.3.3. Bilanț de impuls

Alături de ecuațiile bilanțurilor de materiale și termic, în descrierea fenomenelor ce au loc în unitatea de volum considerată, trebuie luate în considerare și ecuațiile conservării impulsului. Bilanțul, în cazul conservării impulsului, este format din trei ecuații, câte una pentru fiecare direcție. Acestea au o formă matematică mai complexă.

În cazul în care curgerea fluidelor este într-o singură direcție, gradientii de proprietate au valoare maximă în acea direcție, iar pe celelalte direcții pot fi neglijați. În locul variabilelor punctuale se vor folosi valorile mediate pe secțiunea normală (cea ocupată de una din faze) pe direcția principală de curgere.[65]

Ecuția de bilanț a impulsului este prezentată în relația 2.40:

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{H \cdot G_{m0}}{C_1 \cdot \rho_G \cdot d_p} \left(\frac{1 - \varphi_G}{\varphi_G^3} \right) \cdot \left[\frac{C_2 \cdot (1 - \varphi_G) \cdot \eta_G}{d_p} + C_3 \cdot G_{m0} \right] \quad (2.40)$$

În absorberul pilot se poate considera presiunea constantă de-a lungul axei coloanei. În general, influența acesteia este foarte mică, presiunea totală la absorbție fiind mare comparativ cu modificările ce au loc în stratul de umplutură.

2.4. ESTIMAREA PARAMETRILOR MODELULUI

În cazul în care reacția dintre dioxidul de carbon și ionii hidroxil este considerată de ordinul 2, factorul de amplificare al absorbției de către reacția chimică poate fi calculat pe baza relației (1.29), în care $n = 3$.

$$E = \left[\left(1 + \frac{3^{1.5} \cdot (E_{\infty} - 1) \cdot E_{\infty}}{1 + \Phi} \right)^{0.33} - 1 \right] \cdot \frac{(1 + \Phi)^{0.75}}{3^{0.5} \cdot (E_{\infty} - 1)^{0.5}} \quad (2.41)$$

Factorul de amplificare pentru reacția instantanee are expresia:

$$E_{\infty} = 1 + \frac{K \cdot [\text{CO}_2^i] + [\text{HCO}_3^i]}{2 \cdot ([\text{CO}_2^i] - [\text{CO}_2^*])} \cdot \left(\sqrt{1 + \frac{4 \cdot K \cdot [\text{CO}_2^i] - [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{HCO}_3^-]^2}{(K \cdot [\text{CO}_2^i] + [\text{HCO}_3^-])^2}} - 1 \right) \quad (2.42)$$

În această relație, apar câțiva termeni prezentați în continuare:

Constantele de echilibru ale reacțiilor de disociere ale acidului carbonic:

$$K_{II} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}; \quad \log K_{II} = \frac{-2902,7}{T_L} + 6,498 - 0,0238 \cdot T_L \quad (2.43)$$

$$K_I = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}; \quad \log K_I = \frac{-3404,7}{T_L} + 14,843 - 0,03279 \cdot T_L \quad (2.44)$$

Constanta de echilibru termodinamic:

$$K = 4 \cdot \frac{K_I}{K_{II}} \quad (2.45)$$

$$\Phi = \frac{D_L \cdot k_{OH} \cdot [\text{OH}^-]}{(k_L^0)^2} \quad (2.46)$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{K_{II} \cdot [\text{HCO}_3^-]} \quad (2.47)$$

$$\log k_{OH} = 13,635 - \frac{3404,7}{T_L} + 0,08 \cdot I_i \quad (2.48)$$

Tăria ionică:

$$I_i = \frac{1}{2} \cdot [\text{K}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \quad (2.49)$$

Concentrația dioxidului de carbon la echilibru:

$$[\text{CO}_2^*] = \frac{K_{II} \cdot [\text{HCO}_3^-]}{K_I \cdot [\text{CO}_3^{2-}]} \quad (2.50)$$

Fracția molară a fazei gazoase la echilibru:

$$[Y^*] = \frac{[CO_2^*]}{He \cdot P} \quad (2.51)$$

Concentrația dioxidului de carbon dizolvat, la interfață:

$$[CO_2^i] = \frac{(k_G \cdot y \cdot P + k_L \cdot [CO_2^*]) \cdot He}{He \cdot k_L + k_G} \quad (2.52)$$

Valoarea $[CO_2^i]$ se determină prin calcul iterativ până la încadrarea în toleranța admisă.

În practică, se utilizează gradul de carbonatare (α) în locul concentrației molare a componentei absorbite în lichid (X). Gradul de carbonatare este raportul dintre cantitatea de K_2CO_3 transformată în $KHCO_3^-$ și cantitatea de K_2CO_3 echivalent total din soluție.

$$\alpha = \frac{[HCO_3^-]}{[K^+]} = \frac{[K^+] - 2 \cdot [CO_3^{2-}]}{[K^+]}; \quad X = \alpha \cdot M \quad (2.53)$$

unde: M este molaritatea soluției

Concentrația totală a ionilor de potasiu în soluția inițială este:

$$[K^+] = [HCO_3^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}] \quad (2.54)$$

În cazul soluțiilor de carbonat / bicarbonat de potasiu activate, concentrația CO_2 la echilibru poate fi calculată cu ajutorul gradului de carbonatare [105].

Utilizând ecuația 2.52, obținem expresia de calcul pentru concentrația ionilor carbonat și bicarbonat în soluție [109]:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{1 - \alpha}{2} \cdot [K^+] \quad (2.55)$$

$$[HCO_3^-] = \alpha \cdot [K^+] \quad (2.56)$$

Coeficienții parțiali de transfer de masă și aria udată sunt evaluați utilizându-se relațiile următoare [69].:

Coeficientul parțial de transfer de masă raportat la faza gazoasă:

$$k_G = C \cdot \frac{a_p \cdot D_G}{R \cdot T_k} \cdot \left(\frac{G_{m0}}{a_p \cdot \eta_G} \right)^{0,7} \cdot \left(\frac{\eta_G}{\rho_G \cdot D_G} \right)^{0,33} \cdot (a_p \cdot D_p)^{-2} \quad (2.57)$$

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

$$k_L^0 = 0,0051 \cdot \left(\frac{\eta_L \cdot g}{\rho_L} \right)^{0,33} \cdot \left(\frac{L_{m0}}{a \cdot \eta_L} \right)^{0,66} \cdot \left(\frac{\eta_L}{\rho_L \cdot D_L} \right)^{-0,5} \cdot (a_p \cdot D_p)^{0,4} \quad (2.58)$$

Aria udată:

$$a = a_p \cdot \left\{ 1 - \exp \left[-1,45 \left(\frac{L_{m0}}{a \cdot \eta_L} \right)^{0,10} \left(\frac{a_p \cdot L_{m0}^2}{g \cdot \rho_L^2} \right)^{-0,05} \left(\frac{L_{m0}^2}{a_p \cdot \sigma \cdot \rho_L} \right)^{0,20} \left(\frac{\sigma}{\sigma_c} \right)^{0,75} \right] \right\} \quad (2.59)$$

În model se mai introduce un termen, factorul de accelerare a reacției chimice de către promotor, E_p , ce va fi determinat pe baza datelor preluate din proces. În aceste condiții, coeficientul parțial de transfer de masă raportat la faza lichidă are expresia:

$$k_L = E_p \cdot E_c \cdot k_L^0 \quad (2.60)$$

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

$$K_G = \frac{k_G \cdot k_L \cdot He}{k_G + k_L \cdot He} \quad [\text{kmol}/(\text{Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s})] \quad (2.61)$$

$$K_Y = \frac{K_G \cdot P}{(1 + Y) \cdot (1 + Y^*)} \quad [\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})] \quad (2.62)$$

Onda elaborează o corelare pentru coeficientul parțial de transfer de masă raportat la faza gazoasă în funcție de cifra Reynolds (Re_G) în cazul proceselor de absorbție ce au loc în coloane cu diferite tipuri de umplutură: inele Rashig, șei Berl și sfere (bile). Relația (2.56) se mai poate scrie sub forma relației (2.62):

$$k_G \cdot \frac{R \cdot T}{a_s \cdot D_G} = C \cdot Re_G^{0.7} \cdot Sc_G^{0.33} \cdot (a_s \cdot d_p)^{-2.0} \quad (2.63)$$

Dispersia datelor experimentale folosite în relația criterială pentru estimarea coeficientului parțial de transfer de masă pentru partea de gaz este prezentată în figura 2.8 [1]:

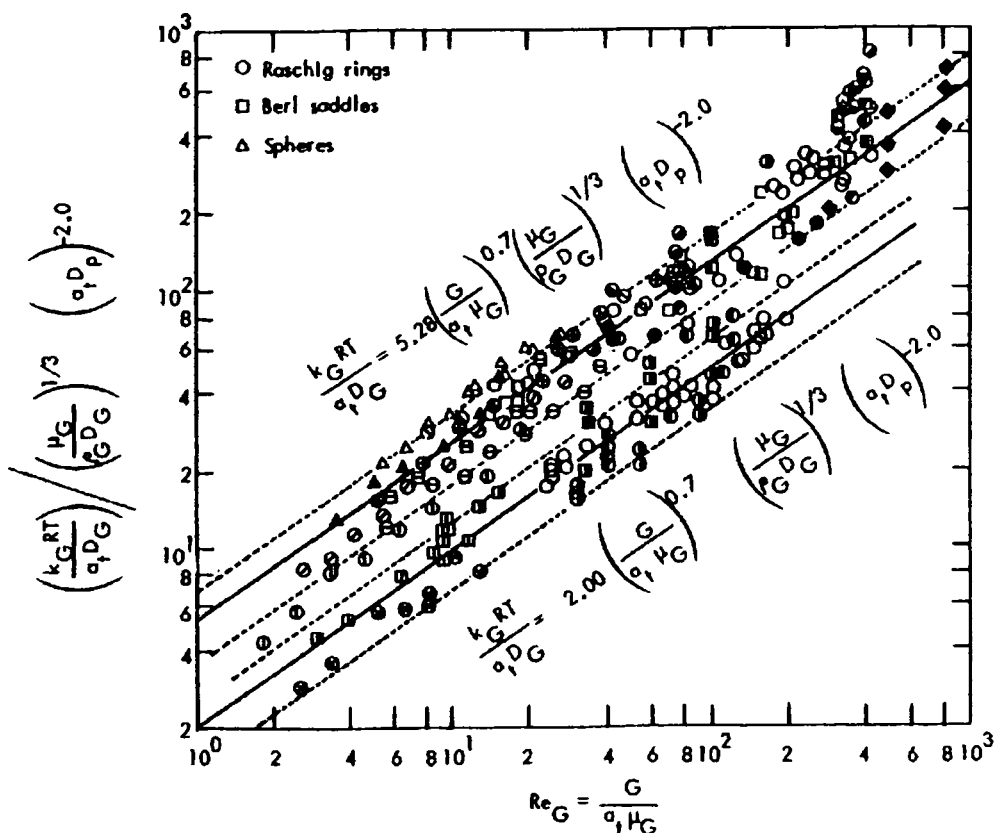


Figura 2.8. Corelația lui Onda pentru k_G

În cazul unei coloane de absorbție în care stratul de umplutură este format din bile ceramice, se poate considera $C = 5,3$.

2.5. SIMULAREA PROCESELOR CHIMICE

Simularea unui proces constă în estimarea comportamentului unui proces bazată pe un model matematic prin intermediul programelor din diverse limbaje de programare.

La ora actuală există pachete cu programe de algoritmi performante pentru rezolvarea numerică a sistemelor de ecuații care simplifică activitatea utilizatorilor [75].

Procesul poate fi de ordin fizic, tehnic sau economic în interiorul unui sistem. Sistemul este sfera unde are loc procesul considerat; limitele sistemului trebuie definite clar. De obicei, se pot da informații și din exterior, însă nu există o condiționare reciprocă.

Odată cu creșterea complexității procesului, se recomandă împărțirea sistemului în subsisteme, pentru a se păstra o anumită ordine a interdependențelor.

Calitatea rezultatelor simulării depinde de structura modelului matematic rezultat și de siguranța parametrilor modelului. Acești parametri pot fi evaluați din diverse relații prezente în literatură sau în urma efectuării unor studii experimentale.

În cazul proceselor din domeniul tehnic, simularea pe calculator reduce foarte mult costurile comparativ cu efectuarea studiilor experimentale. Odată cu creșterea puterii de calcul și dezvoltarea industriei computerelor, apar tot mai multe posibilități software de simulare a proceselor.

Avantajele simulării proceselor sunt:

- o mai bună înțelegere a problemei
- precizie ridicată în rezultatele obținute
- posibilitatea comparării directe între mai multe variante bazate pe același model, etc.

O strategie recomandată în vederea obținerii unor rezultate sigure este descrierea inițială a problemei într-un mod cât mai simplu, verificarea rezultatelor după fiecare pas și creșterea complexității.

Pentru realizarea simulării unui proces cu ajutorul calculatorului, modelul matematic trebuie implementat într-un software adecvat. Lucrarea de față utilizează limbajul MATLAB, deoarece acest mediu de programare este un puternic mijloc de calcul numeric și de reprezentare grafică, punând la dispoziția utilizatorului atât funcții elementare de bază, cât și funcții speciale cum ar fi solvele de ecuații liniare, neliniare și diferențiale [38].

Programele utilizate sunt realizate ierarhizat, apelând la structuri de tip funcții pentru calculul diferiților parametri și coeficienți, folosindu-se și în achiziția și prelucrarea datelor.

PARTEA a II-a. PARTEA EXPERIMENTALĂ

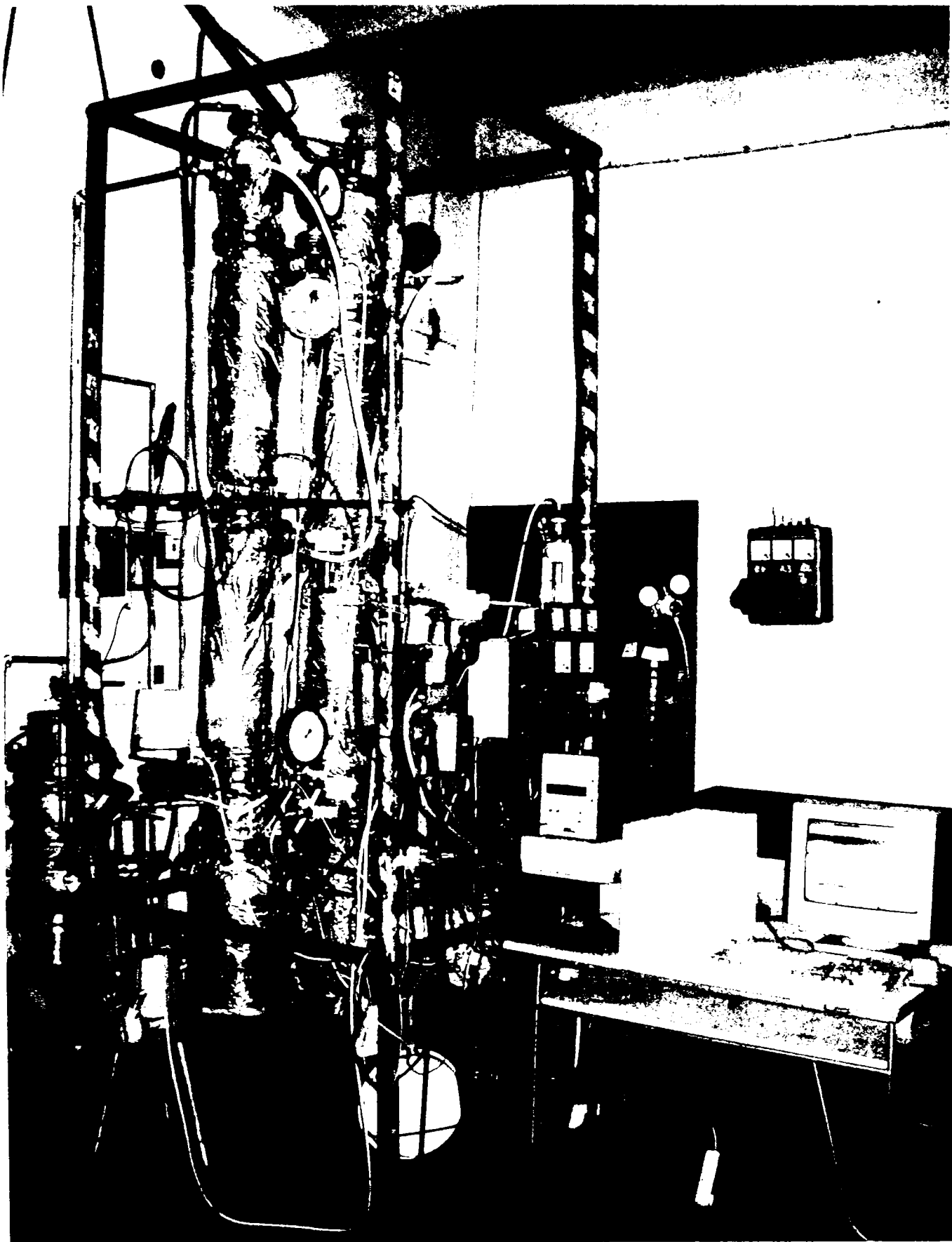
Capitolul 3.

DESCRIEREA INSTALAȚIEI PILOT

Instalația pilot utilizată pentru studiile experimentale efectuate în lucrare este amplasată în Laboratorul de Fenomene de Transfer din cadrul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, Catedra de Inginerie Chimică, UPT.

Instalația experimentală este prezentată în figura 3.1 și este compusă dintr-un absorber cu umplură, un desorber cu umplură, un schimbător de căldură și ansamblul încălzitor electric cu pompă tip EP9000. Pe lângă componentele principale, alte echipamente din cadrul instalației sunt: analizorul de CO₂ model ZFP-5, traductorul de presiune diferențială, rotametre pentru măsurarea debitelor de fluid și un calculator cu o placă de achiziție a datelor.

Soluția de carbonat de potasiu este introdusă la vârful coloanei de absorbție cu ajutorul pompei P și circulă în contracurent cu faza gazoasă (amestecul gazos) ce este introdus pe la baza coloanei. După contactarea celor două faze, gazul este eliminat la vârful coloanei, iar faza lichidă (soluția absorbantă) trece în coloana de desorbție. Lichidul circulă datorită presiunii din coloana de absorbție. Trecerea soluției epuizate din coloana de absorbție în cea de desorbție se face prin schimbătorul de căldură recuperator, realizându-se astfel o preîncăzire a soluției pe seama răcirii soluției regenerate care circulă în sens invers. Alimentarea se face la vârful coloanei de desorbție. Dioxidul de carbon desorbit și vaporii de absorbant trec prin condensatorul de la vârful desorberului unde se separă CO₂ de condens. Soluția regenerată este trecută cu ajutorul pompei P prin schimbătorul de căldură, din nou în coloana de absorbție. În unele cazuri, pentru o răcire corespunzătoare a soluției regenerate, răcirea acesteia se face cu apă de la rețea, iar legătura absorber – desorber nu se mai face prin schimbătorul de căldură.



INSTALAȚIA PILOT DE ABSORBȚIE - DESORBȚIE

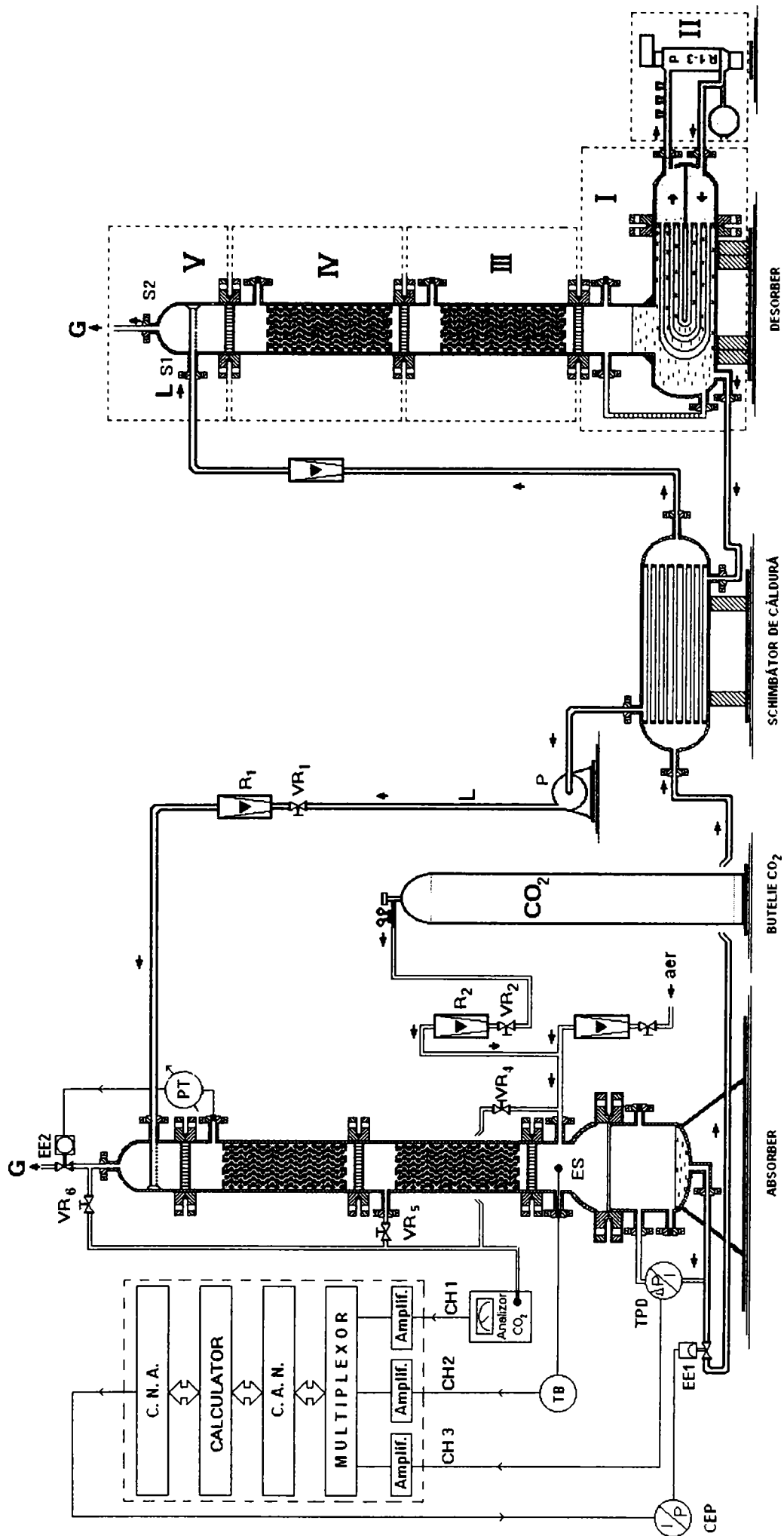


Figura 3.1. Schema instalației de absorbție - desorbție

Debitele de lichid și de gaz se măsoară cu ajutorul a două rotametre. Ele sunt reglate manual, aduse la valoarea dorită și păstrate constante în timpul determinărilor.

Pentru ca instalația pilot să fie mai ușor de operat și valorile măsurate să fie achiziționate automat, se utilizează un calculator de proces. Toate instrumentele de măsură sunt conectate direct la o interfață I/O KEITHLEY MEGABYTE INC. Model DAS-1601, iar programele din MATLAB sunt rulate pentru a salva periodic valorile măsurate și pentru a trimite semnale de control.

3.1. COLOANA DE ABSORBȚIE

Coloana de absorbție este construită din oțel. Principalele caracteristici constructive ale acesteia sunt prezentate în tabelul 3.1:

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	$6,535 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$

În figura 3.2 sunt prezentate dimensiunile coloanei de absorbție, iar în figura 3.3 este prezentată schema de automatizare a acesteia.

Zona umpluturii este formată din două corpuri de aceeași înălțime (750 mm). Umplutura are înălțimea de 650 mm în fiecare tronson și este formată din sfere cu diametrul de 15 mm. Principalele caracteristici ale umpluturii sunt prezentate în tabelul 3.2 [51]:

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	$230 \text{ m}^2 / \text{m}^3$

Pentru a evita instabilitățile cauzate de faza gazoasă, se păstrează un nivel minim de lichid în partea inferioară a coloanei. Trecerea fazei lichide de la presiunea din coloană la presiunea atmosferică se face cu ajutorul ventilului pneumatic (EE1) comandat de calculator.

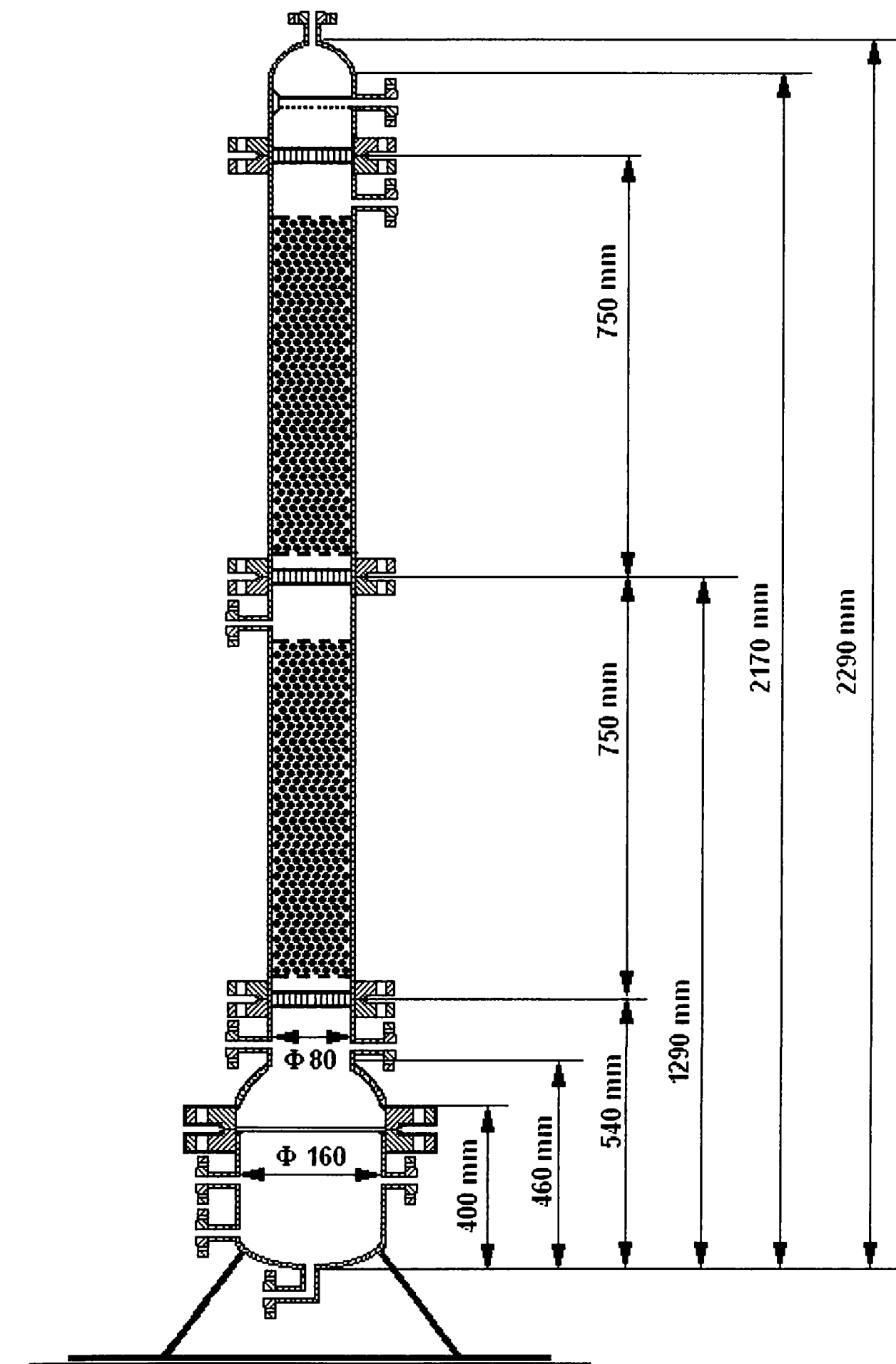


Figura 3.2. Dimensiunile coloanei de absorbție

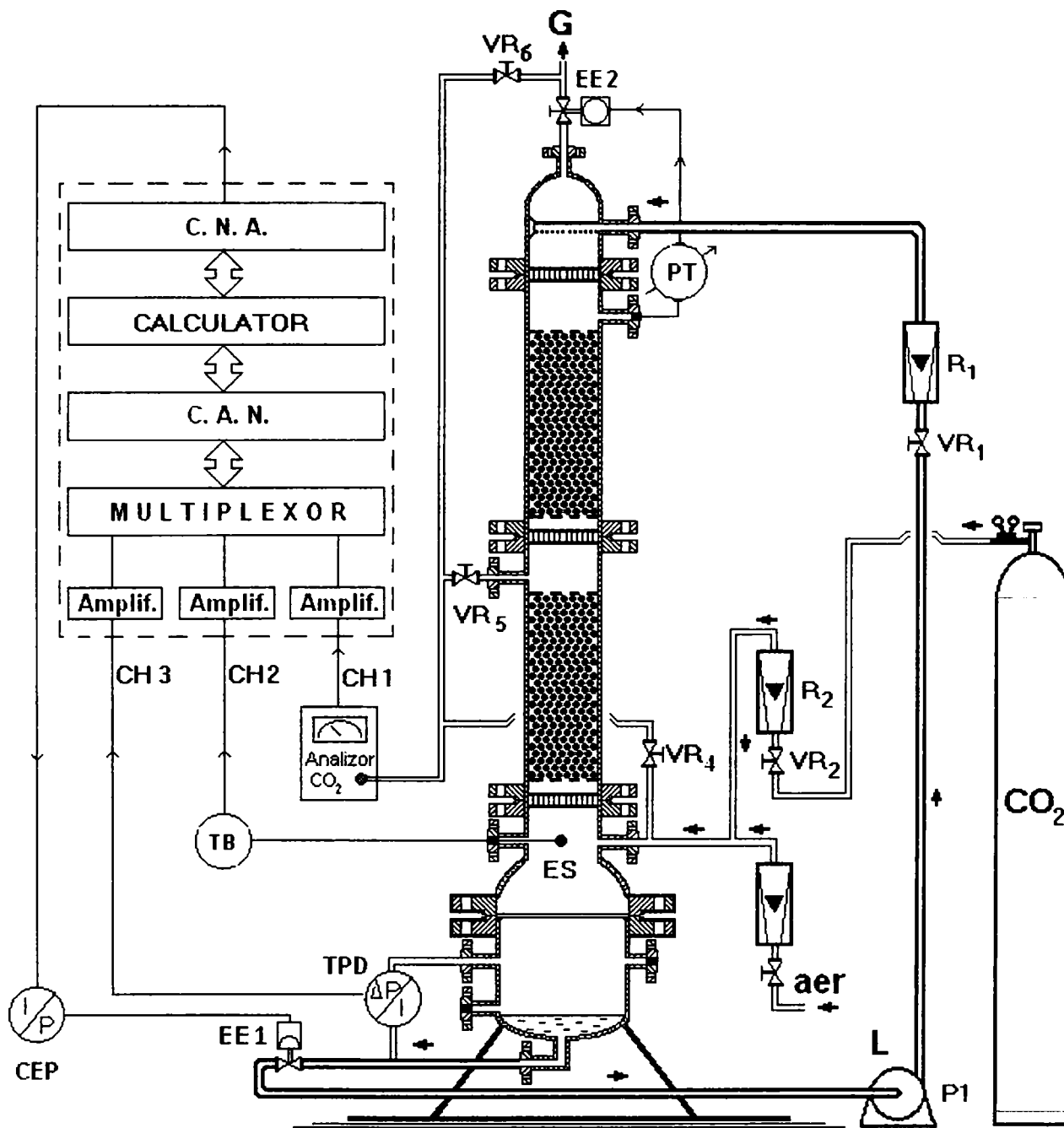


Figura 3.3. Schema de automatizare a coloanei de absorbtie

3.2. COLOANA DE DESORBȚIE

Schema desorberului este prezentată în figura 3.4. Coloana de desorbție este construită din oțel și formată din două tronsoane de umplură compusă din inele Rashing ceramice așezate pe un grătar de susținere.

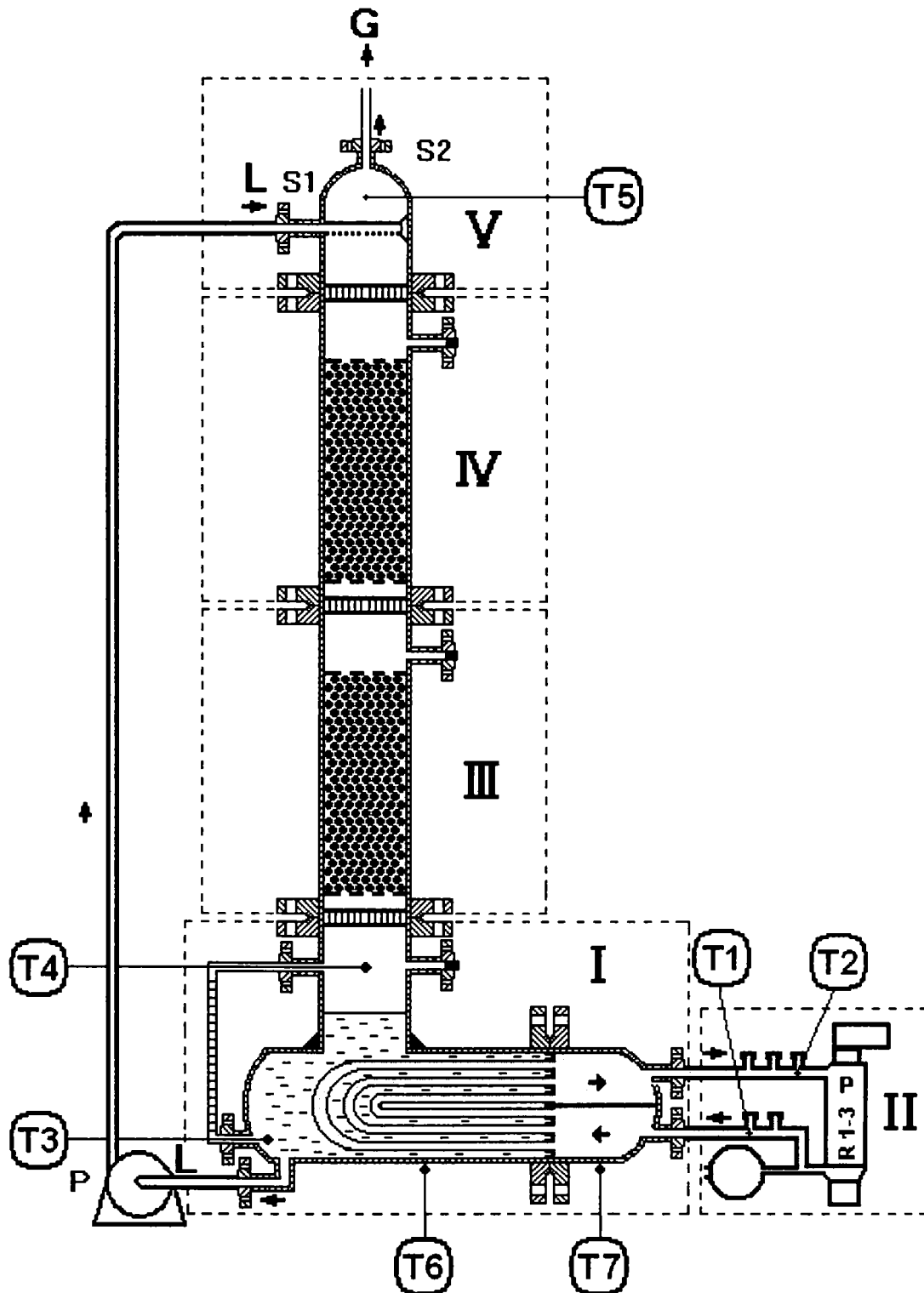


Figura 3.4. Schema coloanei de desorbție

Coloana de desorbție este alcătuită din 5 ansambluri, pompa de recirculare și conductele de legătură aferente instalației.

Ansamblul I situat la baza coloanei reprezintă schimbătorul de căldură, fiind prevăzut cu un fascicul de țevi de încălzire în forma de U. În interiorul țevilor circulă lichidul cald ce asigură una din condițiile de desfășurare a desorbției, respectiv temperatură ridicată. Nivelul de soluție epuizată / regenerată este indicat cu ajutorul unei sticle de nivel.

Sistemul de încălzire II este format din ansamblul încălzitor electric de 9 kW cu pompă, tip EP9000 cu 3 rezistențe electrice (patroane) R1, R2 și R3, care pot fi utilizate individual.

Schema ansamblului încălzitor electric cu pompă EP9000 este prezentată în figura 3.5:

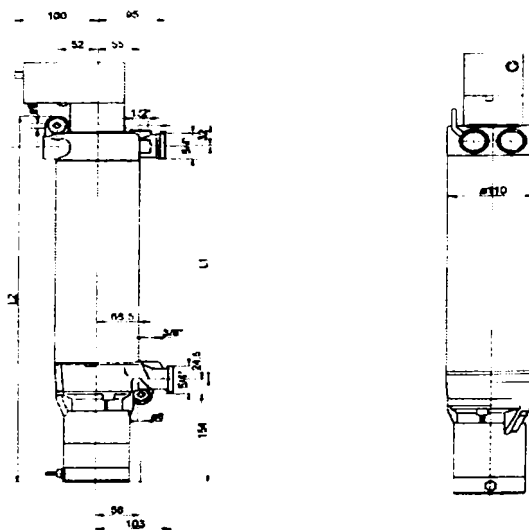


Figura 3.5. Ansamblu încălzitor EP9000

Caracteristici: Construcția se bazează (exceptând patroanele de încălzire) pe elementele tipurilor FP5000 și FP5000 E

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]	110
- Presiunea maximă admisibilă a agentului termic [bar]	6
- Dimensiunea de racordare	5/4'' filet exterior
- Masa [kg]	7,9

Protecția la supraîncălzire cu reanclanșare manuală

- Curentul de comutare admisibil [A]	3 × 25
- Tensiunea admisibilă [V]	400
- Temperatura de declanșare [°C]	Trifazat 95 ± 5

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

Sistemul de încălzire, pentru o funcționare în condiții de siguranță, are și un vas de expansiune. Rolul acestuia este de a purja în mediu exterior, pentru a nu solicita ansamblul peste presiunea la care este prevăzut a funcționa în condiții de siguranță.

Ansamblurile III și IV reprezintă împreună coloana de desorbție, fiind umplute cu inele Rashig (tabel 3.3).

Tabel 3.3. Caracteristici ale desorberului pilot

Înălțime totală [mm] :	2000
Tip umplură :	Inele Raschig
Înălțime umplură [mm] :	500
Nr. straturi de umplură :	2

Ansamblul V permite realizarea legăturilor fizice ale coloanei și anume:

- ștuțul S1 prin care se introduce soluția de desorbit;

- ștuțul S2 prin care se evacuează gazul desorbit.

În partea de sus a utilajului se află un sistem pentru distribuția uniformă a soluției epuizate din absorber.

Desorberul este izolat termic corespunzător, cu vată de sticlă cu grosimea de 80 mm.

În cazul instalației de absorbție-desorbție, lichidul intră în coloana de desorbție datorită presiunii din coloana de absorbție, iar studiul individual al coloanei de desorbție impune utilizarea pompei de recirculare cu roți dințate (P).

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

Pentru măsurarea temperaturii sunt prevăzute sondele 1-7 în diferite puncte ale instalației.

- Temperatura de intrare a agentului termic se măsoară cu ajutorul sondei 1;
- Temperatura de ieșire a agentului termic se măsoară cu ajutorul sondei 2;
- Temperatura lichidului la baza coloanei se măsoară cu ajutorul sondei 3;
- Temperatura deasupra lichidului se măsoară cu ajutorul sondei 4;
- Temperatura la vârful coloanei se măsoară cu ajutorul sondei 5;
- Propagarea căldurii spre exterior poate fi determinată prin măsurarea temperaturii dintre corp și izolație cu ajutorul sondelor suplimentare 6 și 7.

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 fascicolul de țevi. Schema schimbătorului de căldură este prezentată în figura 3.6:

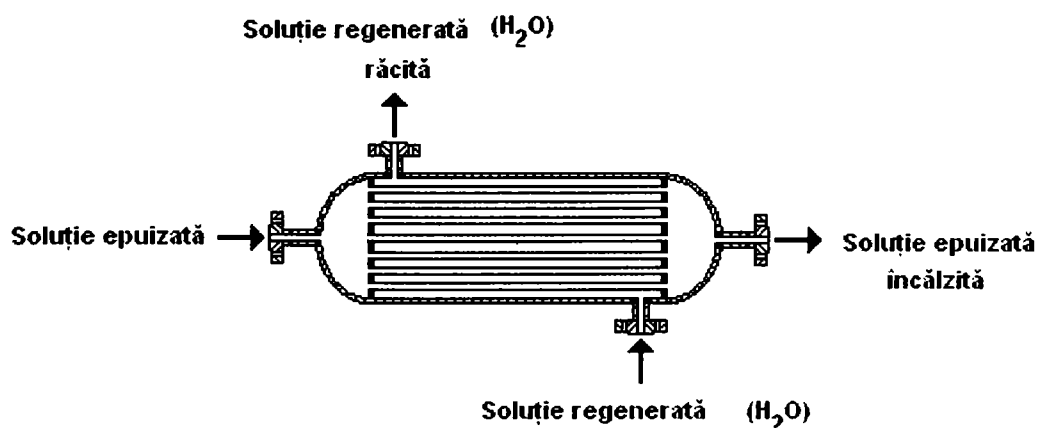


Figura 3.6. Schema schimbătorului de căldură

Cele două capace se fixează la capete prin flanșe, permițând o ușoară manevrabilitate.

Forma subțire, lungă a țevilor permite ușoara lor curățare, respectiv înlocuire.

În acest schimbător de căldură are loc răcirea soluției regenerate, 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 16×2 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 3.4:

Tabel 3.4. 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 țevile schimbătorului, cel regenerat prin manta și 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 instalației pilot constă în dotarea acesteia cu anumite echipamente tehnice speciale în vederea efectuării automate a operației de conducere în condiții prestabilite [77].

Principalele operații impuse de automatizare sunt:

- măsurarea principalelor variabile ale procesului condus;
- reglarea la o anumită valoare constantă a uneia sau mai multor variabile.

Dispozitivul de automatizare (DA) sau de conducere reprezintă ansamblul echipamentelor tehnice care se atașează procesului în vederea realizării operației de automatizare. Sistemele de reglare automată (SRA) sunt acele sisteme automate care au conectat dispozitivul de automatizare în opoziție cu procesul (P). În acest caz, se disting trei elemente fundamentale ale DA [108].

- elementul de măsurare reprezintă partea DA care intră în contact direct cu procesul urmărind în mod continuu variația mărimii de ieșire (e)
- elementul calculator (sau în varianta clasică, regulatorul) are rolul de a determina abaterea (a) dintre valoarea reală a mărimii de ieșire față de valoarea prescrisă (w) a acesteia, pe care o prelucrează matematic după o anumită ecuație de dependență (algoritm de reglare) furnizând la ieșire mărimea de comandă.
- elementul de execuție prin care se acționează direct asupra procesului prin intermediul mărimii de execuție.

Sistemele de măsurare convertesc o mărime de o anumită natură (chimică, fizică, etc.) într-o altă mărime (electrică, pneumatică, etc.). Scopul fundamental al acestora este determinarea valorii reale a parametrilor mășurați. Rezultatul măsurării poate fi afișat direct la un dispozitiv de redare. Sistemele de măsurare sunt utilizate și ca elemente componente într-un dispozitiv de automatizare sau de conducere, semnalul analogic (mărimea de reacție) fiind afișat la dispozitivul de redare.

În cadrul instalației experimentale se măsoară o serie de parametri cum ar fi: nivelul, temperatura, presiunea, compoziția fazei gazoase, debitele fazelor lichidă și gazoasă, iar pentru desfășurarea experimentelor în condițiile impuse se reglează următorii parametri: nivelul în coloana de absorbție, presiunea din absorber și debitele fazelor lichidă și gazoasă.

3.4.1. Reglarea nivelului

Pentru partea inferioară a absorberului s-a prevăzut un sistem de reglare a nivelului, astfel încât să existe întotdeauna o cantitate de lichid (pentru a nu permite gazului să iasă). Acesta este alcătuit dintr-un traductor de presiune diferențială (TPD), calculatorul de proces, convertorul electropneumatic (CEP) și elementul de execuție (E), plasat pe conducta de evacuare din absorber (figura 3.3). Măsurarea nivelului se realizează de către traductorul de presiune diferențială, iar comanda numerică, după conversia în semnal pneumatic, acționează ventilul de reglare de pe conducta de evacuare a lichidului din absorber.

3.4.2. Reglarea presiunii

Reglarea automată a presiunii se utilizează cu precădere la aparate tehnologice de tip recipient (reactoare, coloane de distilare, coloane de separare etc.). Această operație se poate realiza prin modificarea debitului de alimentare, a debitului de consum sau mai precis prin modificarea diferenței acestor două debite. Cele două debite se pot regla cu ajutorul unui robinet, montat fie pe conducta de alimentare, fie pe conducta de evacuare. Alegerea locului de amplasare a elementului de execuție se face în funcție de rolul tehnologic al utilajului respectiv.

În procesul de absorbție debitul de intrare al fazelor gazoasă și lichidă trebuie menținut constant, motiv pentru care aceste debite nu pot fi utilizate ca mărimi de execuție. În cazul instalației experimentale, robinetul de reglare este plasat pe conducta de evacuare a fazei gazoase.

Sistemul de reglare automată discontinuă a presiunii (figura 3.3) este 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.

Sistemul de reglare automată discontinuă asigură o abatere staționară acceptabilă suficientă în acest caz o bună stabilitate, deci o precizie de reglare satisfăcătoare.

3.4.3. Măsurarea concentrației fazei gazoase

Pentru măsurarea concentrației fazei gazoase se utilizează un analizor de CO₂ model ZFP-5, produs de firma California Analytical Instruments, Inc., un aparat performant conform standardului OSHA Standard 29 CFR 1910. Aparatul este prezentat în figura 3.7 [128]:

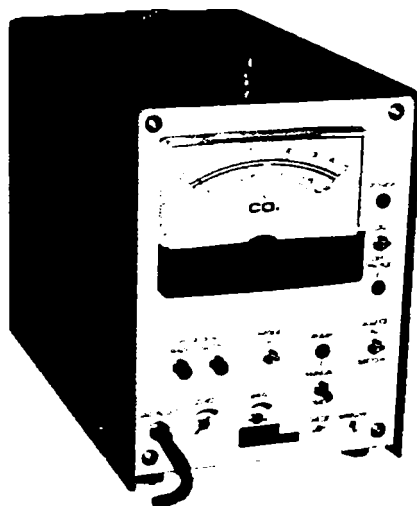


Figura 3.7. Analizor de CO₂ model FUJI ZFP-5

Măsurarea concentrației de CO₂ se face prin absorbție în IR, (NDIR - Non Dispersive Infrared Ray). Schema este prezentată în figura 3.8:

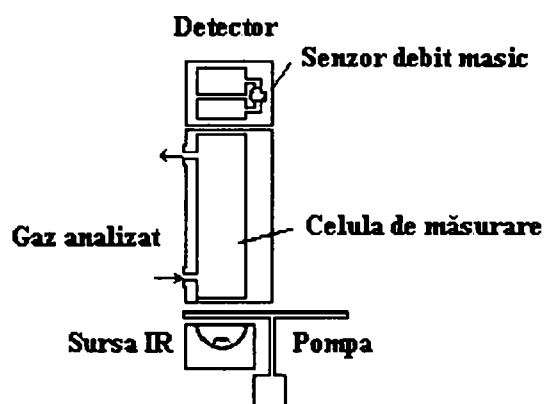


Figura 3.8. Sistem de analiză IR

Analizorul este prevăzut cu pompă care aspiră proba de gaz și o dirijează printr-un filtru-membrană, spre celula de analiză. Pentru aspirare există două posibilități: fie aspirare continuă, 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.

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 foarte exact și foarte 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 o valoare exactă a conținutului de CO₂ din proba analizată. Schema bloc a acestui analizor este prezentată în figura 3.9 [128]:

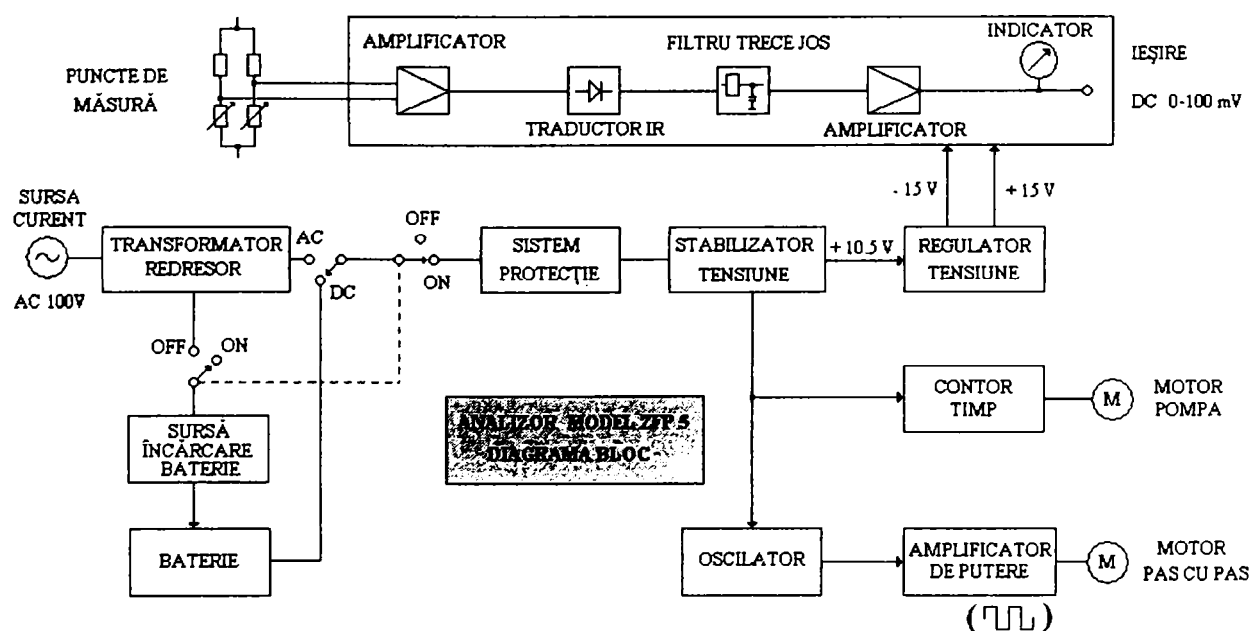


Figura 3.9. Schema bloc a analizorului de CO₂

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 datorită legăturii direct cu placa de achiziție.

Prin intermediul robinetelor VR₄, VR₅, VR₆, plasate ca în figura 3.3 se pot obține probe din gazul analizat în cele trei puncte ale 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 pe două scale, respectiv în domeniul [0-2000] ppm și [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 [128].

3.4.4. Măsurarea temperaturii

Pentru măsurarea temperaturii se pot utiliza termorezistențe industriale, termocuple 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 temperatura s-a măsurat la baza coloanei (figura 3.3), utilizându-se o termorezistență de tip Pt-100. Sistemul de măsurare a temperaturii este alcătuit dintr-o termorezistență (ES), adaptorul rezistență – curent (traductorul de bază TB), de tip ELT 162A. Semnalul electric furnizat de acesta constituie mărime de intrare pentru CAN – CH2. Pe baza curbei de etalonare și a programului elaborat în MATLAB, se afișează direct valoarea reală a temperaturii.

Pentru caracterizarea cât mai precisă a distribuției temperaturii în cadrul coloanei de desorbție s-au utilizat 7 termocuple plasate ca în figura 3.4. Acestea sunt conectate direct la sistemul de achiziție alcătuit din sistemul de intrare T21 și interfața ACjr. Rezultatele determinărilor sunt afișate direct în temperatură pe baza curbei de etalonare și a programului elaborat în MATLAB [78].

Pentru ca temperatura din ansamblul II al schimbătorului de căldură de la baza

coloanei de desorbție (figura 3.4) să nu depășească valoarea maximă admisibilă (95 °C) se utilizează un traductor de temperatură bazat pe dilatarea gazelor prevăzut cu un contact a cărui poziție este normal închis. La atingerea temperaturii maxim admisibile contactul se va deschide, decuplând rezistențele de încălzire.

3.4.5. Măsurarea și reglarea debitelor de fluid

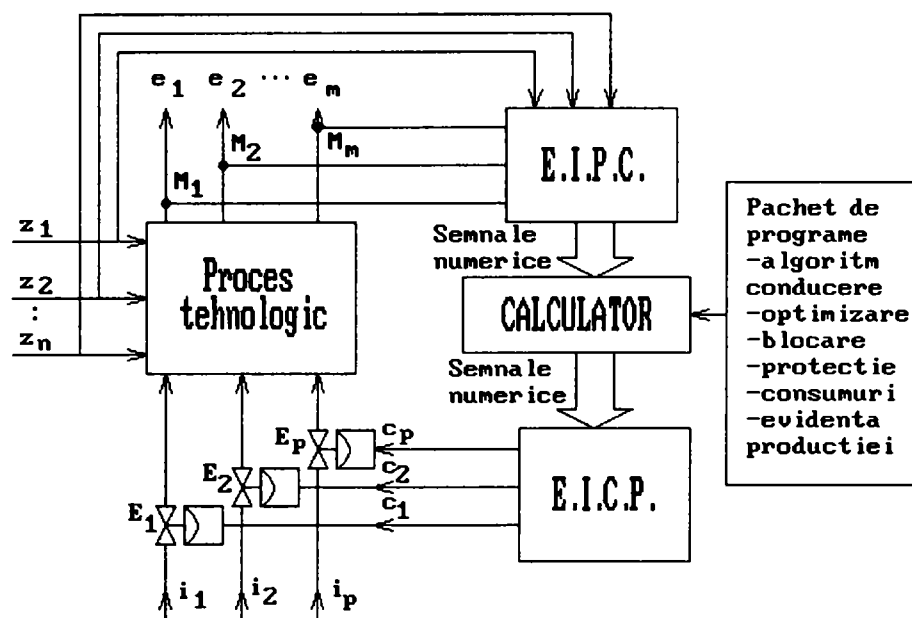
Debitele fazelor lichidă și gazoasă se măsoară cu ajutorul rotametrelor. Reglarea lor se face manual prin intermediul unor robinete cu ventil (care pot fi înglobate constructiv în carcasa rotametrului). Pentru ca debitele să fie păstrate constante pe tot parcursul determinărilor, este necesar ca valoarea acestora să fie reglată periodic. Această reglare are loc destul de rar, motiv pentru care nu s-au introdus sisteme de reglare automată a acestora, având în vedere și prețul relativ ridicat al unor astfel de sisteme.

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, etc.).

3.5. UTILIZAREA SISTEMELOR ANALOG-NUMERICE LA AUTOMATIZAREA PROCESELOR

Utilizarea calculatorului de proces în locul tuturor reglatoarelor reprezintă o treaptă avansată de conducere a proceselor, acesta preluând funcțiile tuturor reglatoarelor și având posibilitatea, printr-un program adecvat, să genereze secvențial algoritmi de conducere specifici reglatoarelor înlocuite. Schema bloc a unui astfel de sistem este prezentată în figura 3.10.

La acest tip de conducere nu mai sunt necesare reglatoarele, condiția fiind ca din procesul tehnologic calculatorul să primească cât mai multe date. Pachetul de programe trebuie să fie suficient de complet și complex astfel încât să ia în considerare toți factorii de dependență care intervin în procesul tehnologic respectiv. Comenzile sunt generate direct de calculator, care le transmite secvențial la elementele de execuție. Calculatorul, pe baza valorilor mărimilor de referință (stabilite soft) și a algoritmilor de reglare determină valorile comenzilor transmise elementelor de execuție [75].



EIPC-echipament interfață proces-calculator

EICP- echipament interfață calculator-proces

Figura 3.10. Conducerea unui proces cu calculatorul - schema bloc

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 utilizat care pot fi implementate cu ușurință în instalațiile de măsurare industriale sau în laboratoarele de cercetare. 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, prelucreze sau transfere aceste date. Avantajul acestor sisteme constă în ușurința cu care ele pot fi implementate în sistemele de măsurare industriale sau în laboratoarele de cercetare. Conform cerințelor generale, schema bloc a unui sistem de achiziție este prezentată în figura 3.11 [107]:

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. Aceasta 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 (în general cu rezoluție variabilă) a fost emis.

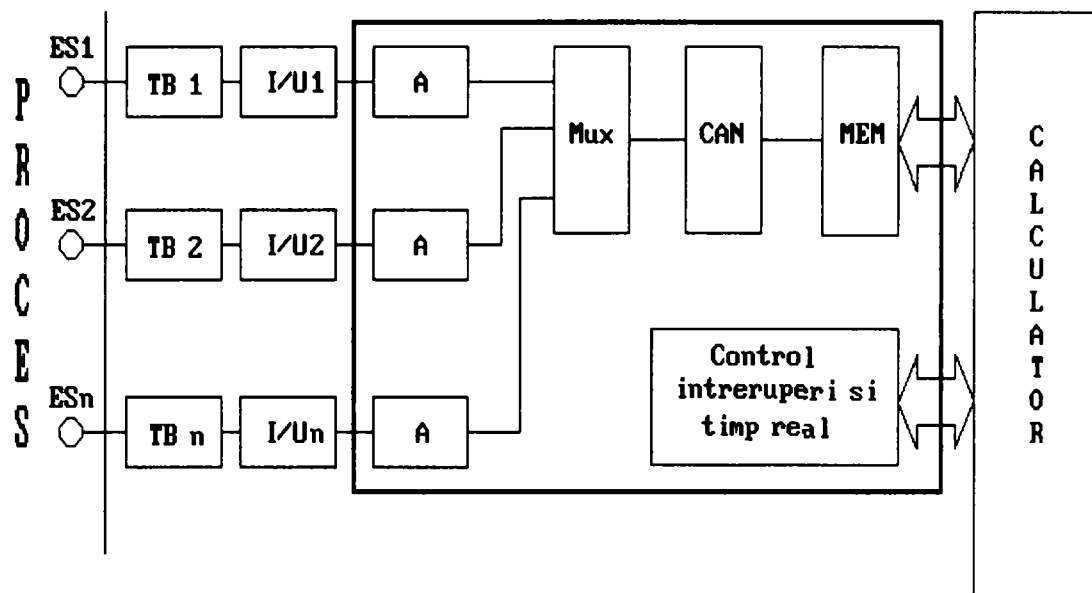


Figura 3.11. Schema bloc a unui sistem de achiziție de date

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.

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. Printre firmele care s-au impus datorită îmbinării armonioase a programelor soft cu sistemele hard produse se numără National Instruments și Real Time Devices. Acestea oferă o gamă de cel puțin 20 de interfețe de proces și cel puțin câte un program soft complex cum ar fi Atlantis (RTD) sau Labview (NI).

Datorită complexității programelor soft cât și a prețului ridicat al acestora, în cadrul acestei lucrări s-au utilizat programe proprii adecvat elaborate în funcție de parametri specifici: numărul canalelor de intrare, modul de analiză și prezentare grafică, modul de stocare a informației. Elaborarea programelor soft a fost făcută în diverse limbaje: Basic, C++

și Matlab.

În cadrul determinărilor efectuate a fost necesară utilizarea interfeței DAS 1601 pentru realizarea sistemelor de măsurare și reglare a coloanei de absorbție și sistemul de măsurare alcătuit din sistemul de intrare T21 și interfața ACjr pentru caracterizarea termică a coloanei de desorbție.

3.5.1. Interfața DAS 1601

Această interfață 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 [126]:

- 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 este prezentată în figura 3.12.:

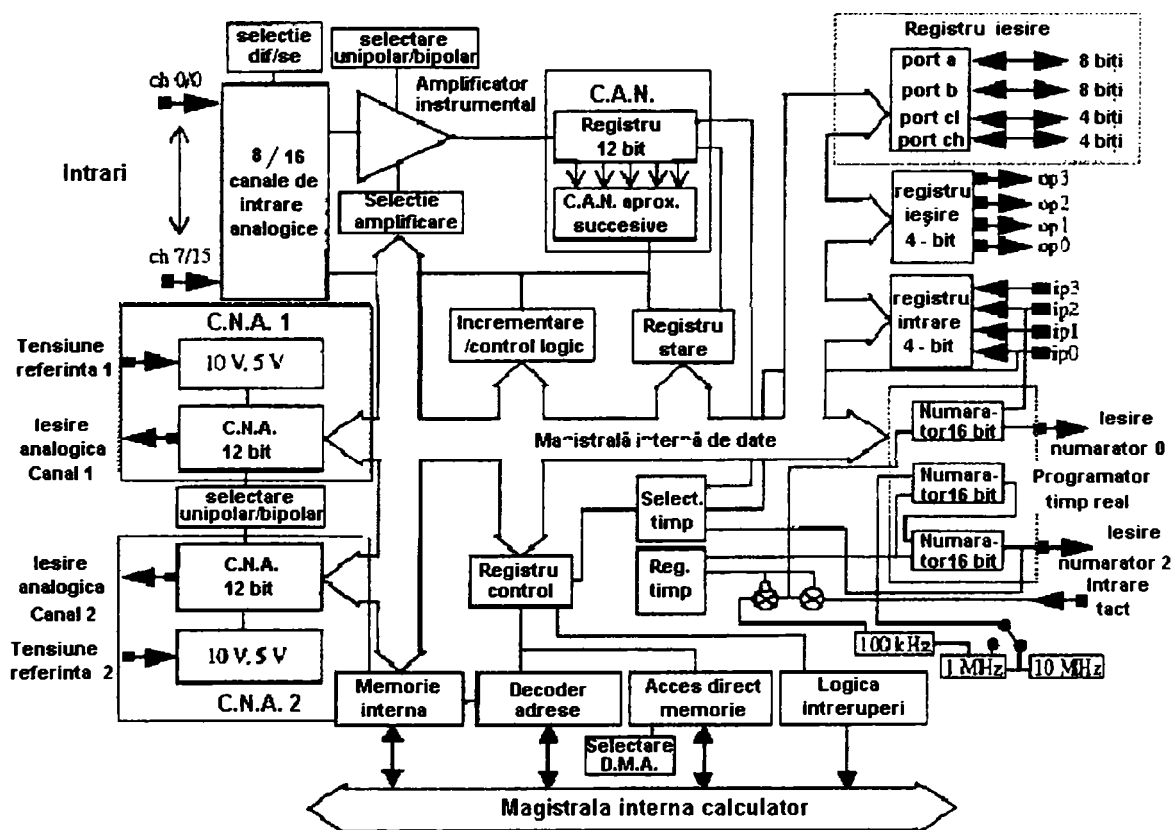


Figura 3.12. Schema bloc a interfeței DAS-1601

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 [126].

Convertorul cu aproximații succesive are factorul de ‘merit’ (produsul vitează-acuratețe) dintre cele mai ridicate. Schema bloc a unui astfel de circuit de conversie este prezentată în figura 3.13.

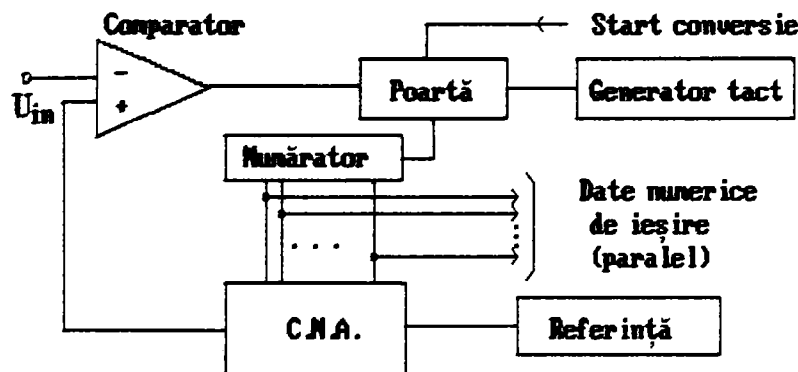


Figura 3.13. CAN cu aproximații succesive

Circuitul este un sistem cu CNA cu reacție care funcționează în buclă închisă [107].

Viteza maximă de lucru este de 100.000 de conversii per 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 a cărui schemă este prezentată în

figura 3.14.

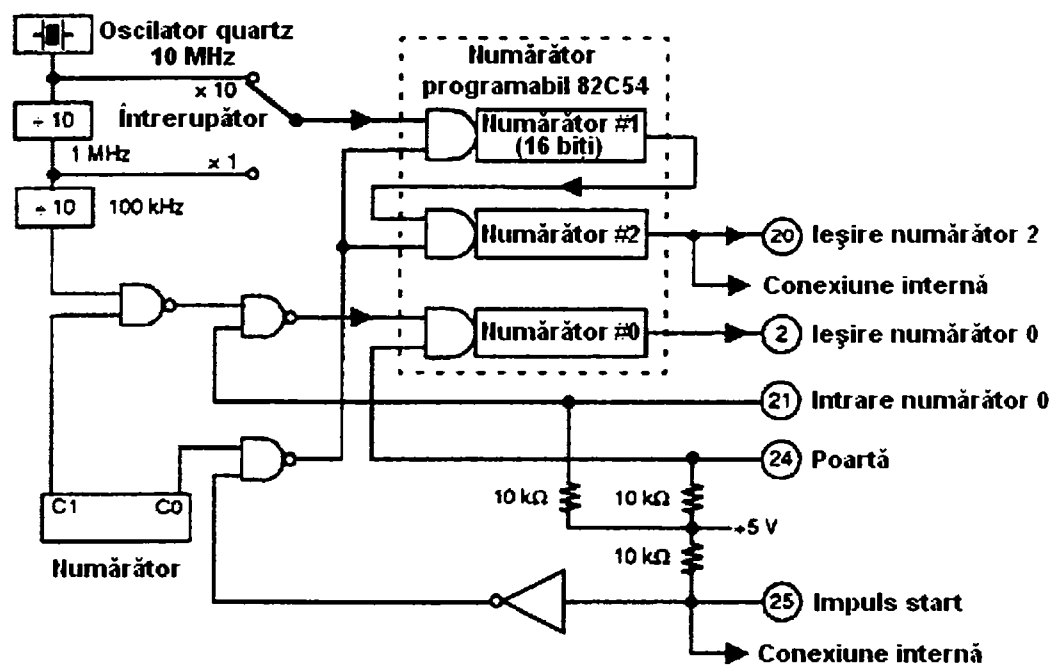


Figura 3.14. Circuit de timp programabil

Acesta conține un oscilator de precizie ridicată realizat cu ajutorul unui cristal de quartz, un numărător programabil (C.I. 82C54) și circuitele aferente necesare stabilirii comunicației cu magistrala interfeței [126].

3.5.2. Interfața ACjr

Interfața ACjr are schema bloc prezentată în figura 3.15.

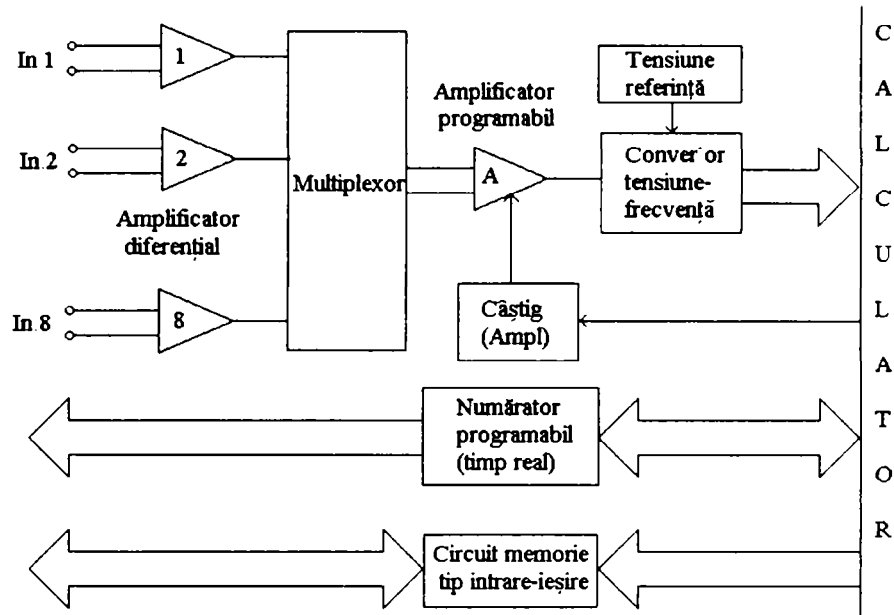


Figura 3.15. Schema bloc a interfeței ACjr

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 alte calculatoare.

Amplificarea dorită pentru fiecare canal în parte se obține prin modificarea rețelei rezistive din bucla de reacție. Schema bloc este prezentată în figura 3.16:

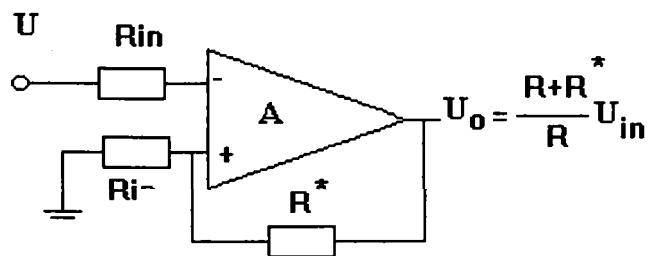


Figura 3.16. Schema bloc a amplificatorului de intrare

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-numerică 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 3.17.

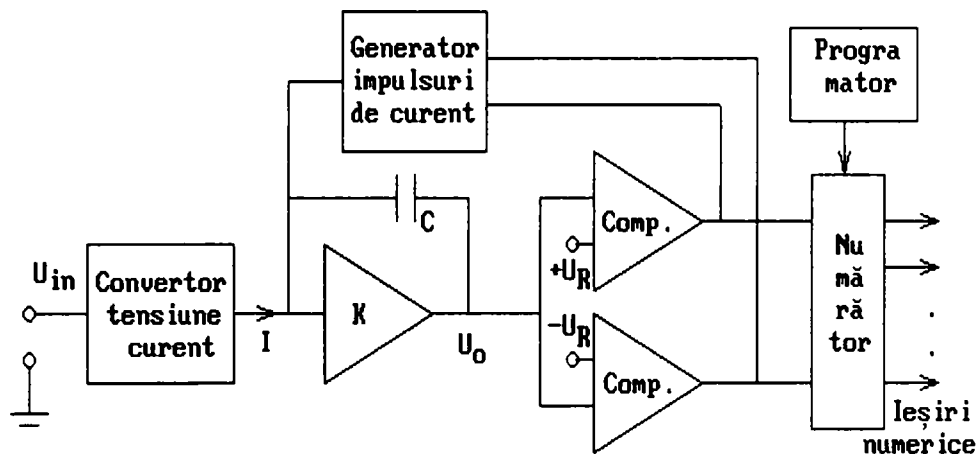


Figura 3.17. Circuit de conversie tensiune - frecvență

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 [107].

Un ciclu de funcționare este prezentat sub formă grafică în figura 3.18.

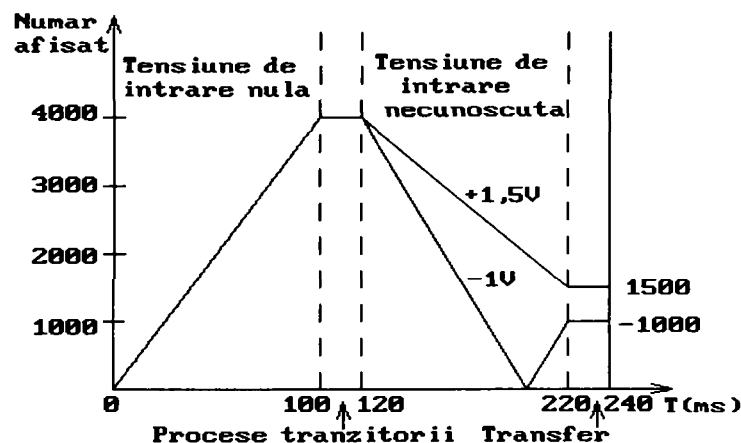


Figura 3.18. Ciclul de funcționare a unui convertor tensiune-frecvență

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.

3.5.3. Sistemul de intrare T21

Schema bloc a acestui sistem este prezentată în figura 3.19:

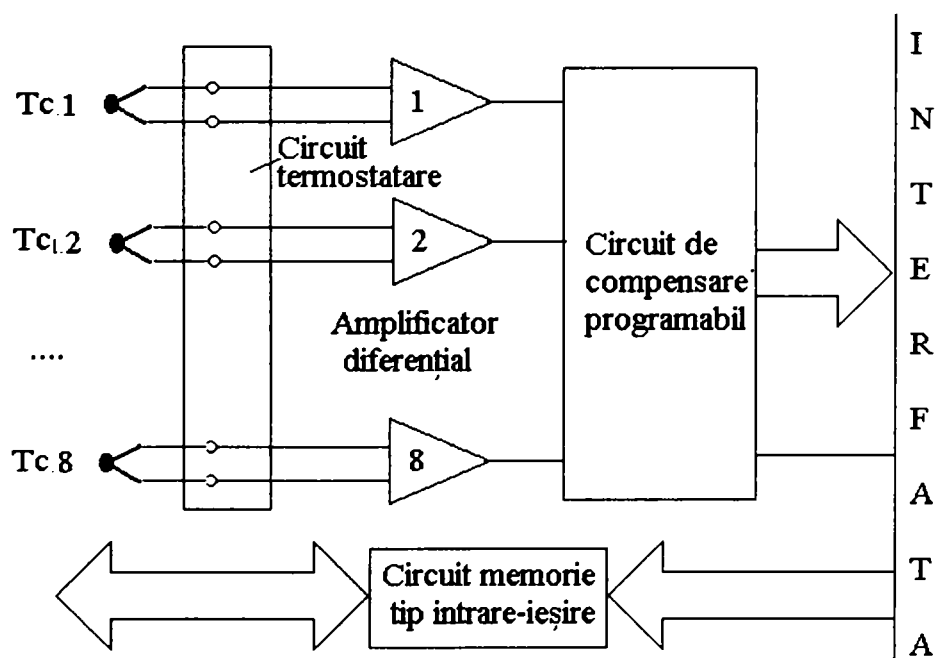


Figura 3.19. Schema bloc a sistemului T21 de conectare a termocuplelor

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 [107].

3.5.4. Convertorul numeric-analogic

Convertoarele numeric-analogice au rolul de a converti un semnal numeric (discontinuu) într-un semnal analogic (continuu). Prin utilizarea calculatoarelor la automatizarea proceselor, este necesară conversia mărimii de comandă numerice (furnizată de calculator), într-o mărime de comandă analogică care poate fi transmisă elementului de execuție. Având în vedere rolul esențial al acestei conversii, s-au proiectat și realizat diferite circuite integrate specializate. Un exemplu de circuit integrat de tip CNA de 8 biți îl constituie circuitul integrat DAC 08, a cărui schemă bloc este prezentată în figura 3.20 :

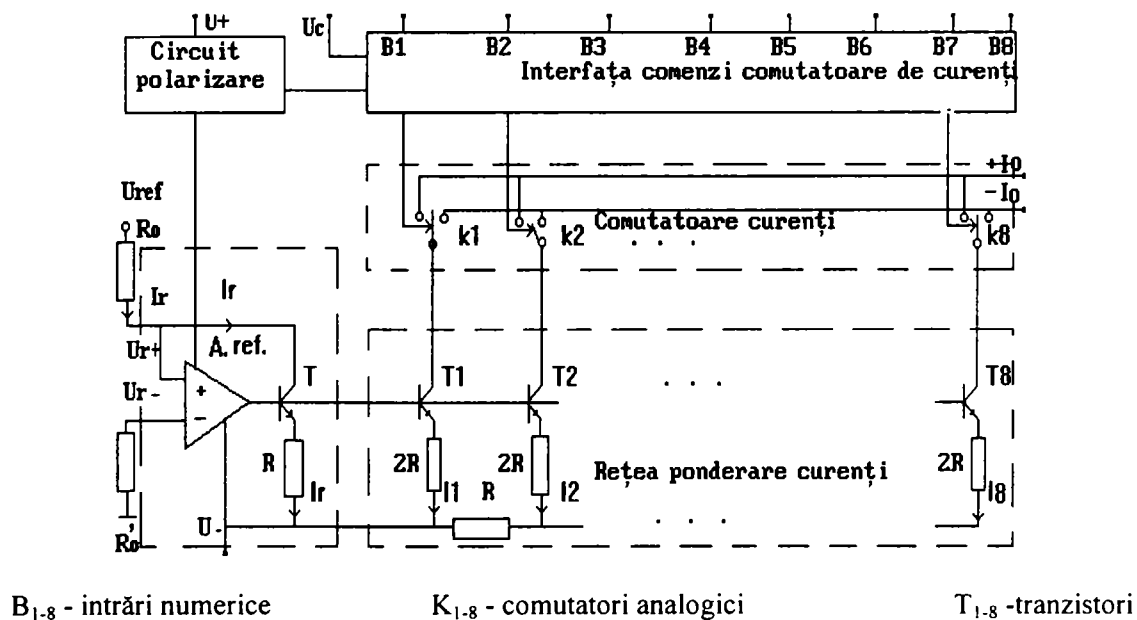


Figura 3.20. Schema bloc a circuitului DAC-08

Principiul de funcționare este următorul: 'Interfața comenzi comutatoare de curenți' transformă nivelele logice ale datelor numerice de intrare ($B_1... B_8$) în semnale de comandă pentru un set de 'Comutatoare curenți' ($k_1...k_8$). Aceștia controlează curenții aplicați 'Rețelei ponderare curenți', care are ca element principal o rețea rezistivă de tip $R/2R$.

Curenții $I_1...I_8$ furnizați de 'Blocul Rețea ponderare curenți' sunt o fracțiune crescătoare cu puterile lui 2 din curentul I_r .

În funcție de starea logică a intrărilor $B_1...B_8$ se obține un curent I_o proporțional cu valoarea numerică a cuvântului binar de intrare format din cei 8 biți.

Alimentarea blocurilor componente interne ale convertorului este asigurată de 'Circuitul de Polarizare'. Acesta furnizează și curenții de polarizare necesari unei funcționări optime a 'Interfeței comenzi comutatoare de curenți'.

Schema bloc conține și amplificatorul operațional cu intrare diferențială conectat în bucla de reacție negativă prin intermediul tranzistorului T [107].

3.6. UTILIZAREA SISTEMELOR ANALOG-NUMERICE LA STUDIUL COMPORTĂRII DINAMICE A COLOANEI DE DESORBȚIE PENTRU TRANSFERUL DE CĂLDURĂ

Pentru a caracteriza cât mai precis fenomenele de transfer termic ce au loc în coloana de desorbție este necesar studiul comportării dinamice a acesteia.

Prin determinările efectuate se urmărește găsirea unor posibilități de apreciere reală a vitezei de variație a temperaturii în diverse puncte ale desorberului pilot precum și a pierderilor de căldură specifice, în vederea automatizării coloanei de desorbție, îmbunătățirii randamentului termic și modelării analitice și experimentale a fenomenelor de transfer termic pentru instalația pilot de absorbtie-desorbție.

Pentru caracterizarea transferului de căldură se măsoară temperatura în diverse puncte ale coloanei de desorbție (figura 3.4).

Sistemul analog-numeric utilizat este alcătuit din interfața analog-numerică ACjr și sistemul de intrare T21, prezentate în paragrafele 3.5.2. și 3.5.3.

Pentru utilizarea corectă a sistemelor de măsurare, s-a realizat și operația de etalonare a acestora precum și liniarizarea caracteristicilor statice ale termocuplelor, afișând direct valoarea temperaturii în grade Celsius.

Etalonarea sistemului de măsurare s-a realizat cu ajutorul unui cuptor termostatat în

care s-au introdus termocuplele. Graficul de etalonare este prezentat în figura 3.21 [78].

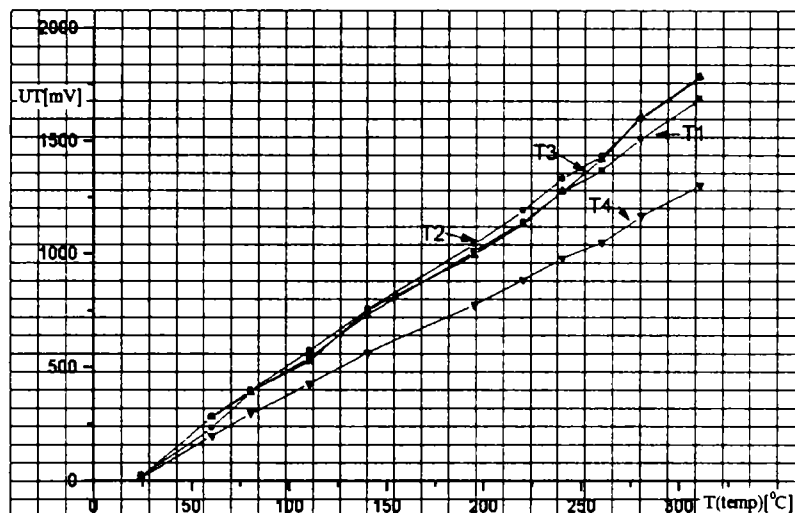


Figura 3.21. Graficul de etalonare a termocuplelor

Pentru sistemul de conversie mărimea de intrare este o tensiune, calculul de regresie liniară se efectuează pentru dependențe de forma $T = f(U_T)$, obținându-se relațiile de dependență caracteristice termocuplelor utilizate :

$$T_{1-3} [^{\circ}\text{C}] = 16,81 + 0,175 \cdot U_{T_{1-3}} [\text{mV}] \quad (\text{Termocuplu tip fier-constantan})$$

$$T_4 [^{\circ}\text{C}] = 16,01 + 0,227 \cdot U_{T_4} [\text{mV}] \quad (\text{Termocuplu tip cromel-alumel})$$

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.

Măsurarea simultană a temperaturii în mai multe puncte cu ajutorul sistemului analog-numeric utilizat, permite studierea experimentală a coloanei pentru diferite regimuri termice de funcționare în vederea determinării condițiilor optime de transfer termic.

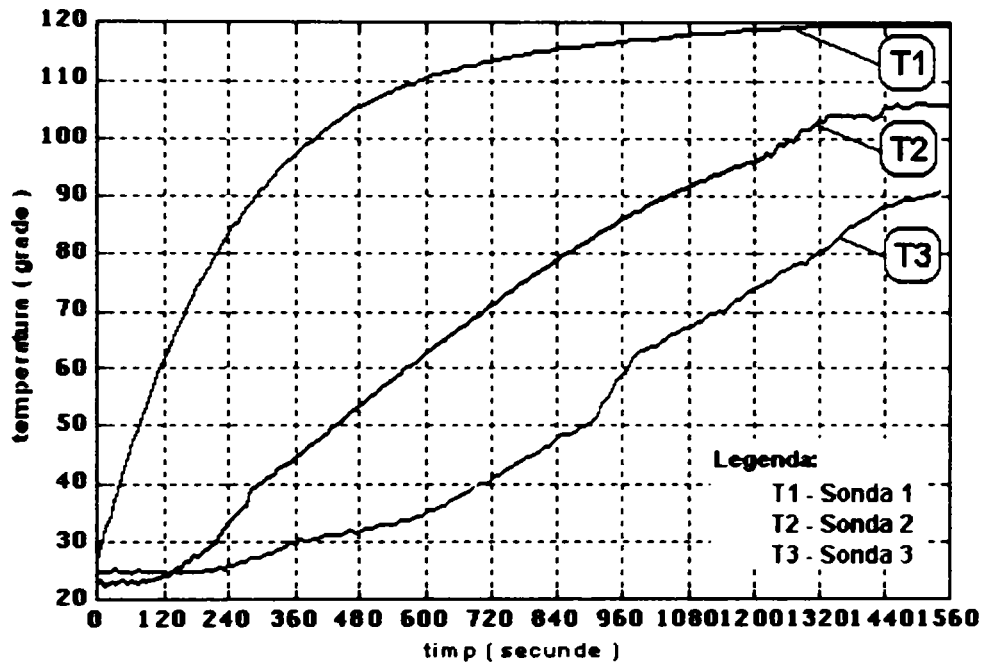
Pentru explicitarea bilanșurilor termice este necesară cunoașterea cât mai exactă a ariilor suprafețelor și a coeficienților de transfer termic [35]. Dificultatea rezolvării modelului analitic constă în aprecierea cât mai exactă a valorii acestora, în așa fel încât rezultatele obținute să fie cât mai apropiate de determinările experimentale efectuate în aceleași condiții.

Transferul termic primar are loc la baza coloanei. Căldura necesară încălzirii lichidului este preluată de la sistemul de încălzire II și transmisă lichidului de la baza coloanei prin schimbătorul de căldură multitubular al ansamblului I.

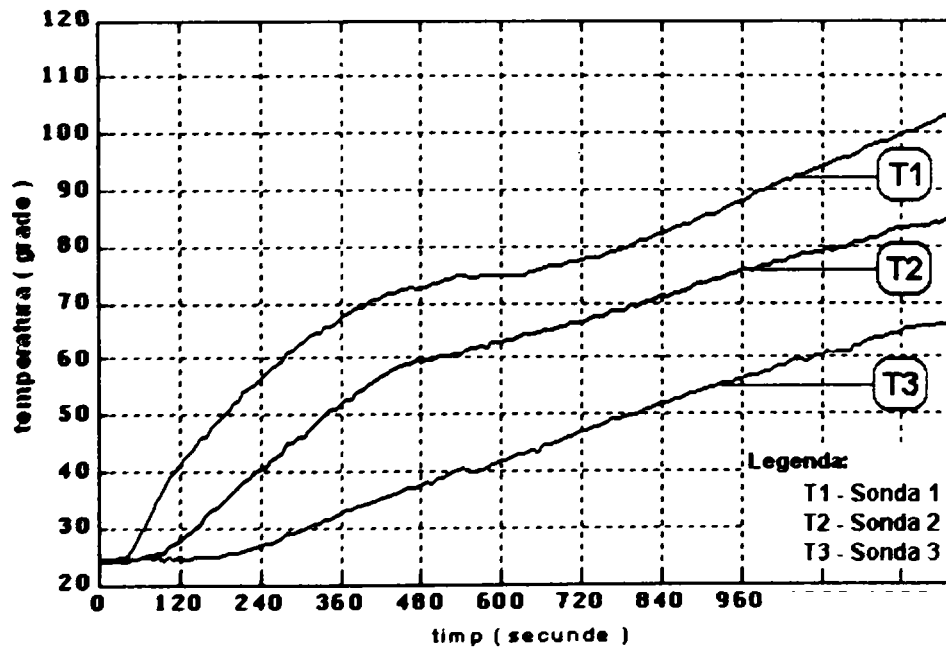
Un rol important în cazul transferului termic îl constituie regimul de curgere al lichidului [36]. În mod uzual este indicat a se realiza un regim de curgere turbulentă pentru

asigurarea condițiilor favorabile unei intensități ridicate a fenomenelor de transfer de căldură.

Circulația permanentă a lichidului, specifică instalațiilor industriale este asigurată prin utilizarea pompei, evitându-se supraîncălzirea locală și neuniformă. Influența circulației lichidului asupra transferului termic dintre schimbătorul de căldură și lichid este pusă în evidență în graficele din figura 3.22:



a. fără circulație în desorber



b. cu circulație în desorber

Figura 3.22. Evoluția temperaturilor în timp la baza coloanei pe durata încălzirii lichidului

Cu cât diferența dintre temperaturile de intrare și ieșire ale agentului termic este mai mică cu atât transferul termic este mai bun. Conform curbelor T1 și T2 din figurile 3.22.a. și

3.22.b., transferul termic este mult mai bun în cazul asigurării circulației în desorber. Încălzirea rațională a coloanei (în care se include și economia de combustibil) constituie una dintre obiectivele principale ale optimizării procesului studiat. Asigurarea circulației micșorează cu aproape 1/3 puterea de încălzire pentru atingerea aceleiași temperaturi de funcționare a instalației de desorbție.

Această concluzie rezultă din compararea celor două temperaturi (curbele T3) obținute în aceeași perioadă de timp (0-950 secunde), pentru care lichidul ajunge aproximativ la aceeași temperatură.

În figura 3.22.a când s-au utilizat trei trepte de încălzire, temperatura este de 57 °C, iar în figura 3.22.b când s-au utilizat două trepte de încălzire, temperatura este de 55 °C.

Amplasarea corectă a sistemelor de măsurare a temperaturii este esențială în cadrul determinărilor experimentale în procesele de transfer de căldură în regim dinamic. Altfel, se pot face aprecieri eronate asupra valorii acesteia, în cazul în care mediul de măsurare este neomogen, fenomen pus în evidență în figura 3.23.

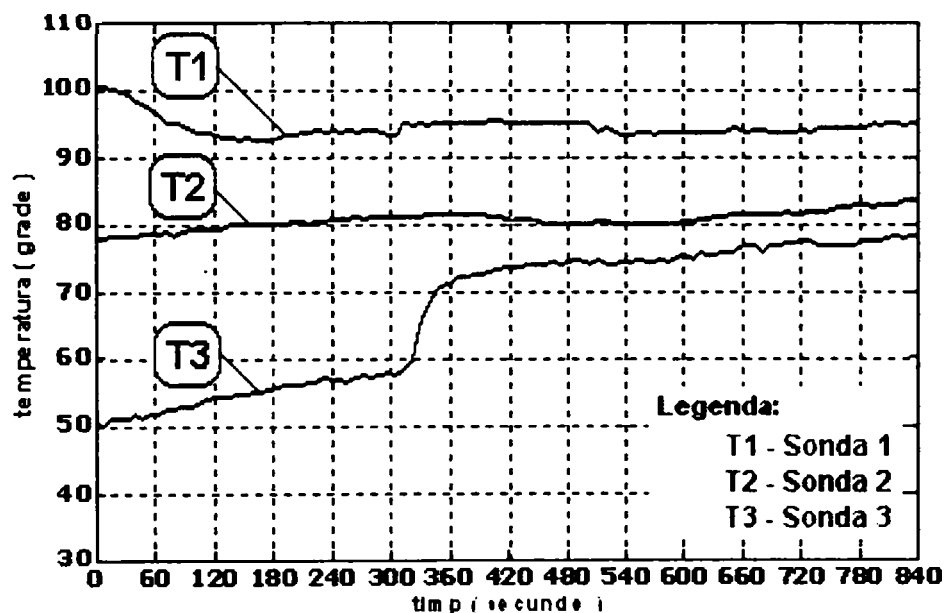


Figura 3.23. Evidențierea apariției erorilor de amplasare la baza coloanei de desorbție

Temperatura măsurată de sonda 3 (curba T3) indică o modificare semnificativă a temperaturii în cazul asigurării omogenizării lichidului prin circulație, pompa de recirculare a lichidului fiind pornită la timpul $t=300$ secunde. Erorile care apar sunt semnificative (15 °C pentru exemplu prezentat), punctul de măsurare realizat constructiv nefiind indicat a se utiliza ca loc de plasare pentru elementul de măsurare în vederea reglării temperaturii.

Procesul de transfer termic este un proces lent din punct de vedere al teoriei reglării automate. Pentru studiul regimului dinamic, s-au cuplat, respectiv decuplat câte o rezistență

de încălzire, pe durate relativ mici, variațiile corespunzătoare de temperatură fiind ilustrate în figura 3.24.

Se constată că dacă variațiile de putere de încălzire au loc pe durate relativ mici, influența acestora este neglijabilă. Fluxul termic transmis reprezintă principalul parametru care se poate modifica în vederea optimizării regimului termic. Modificarea se realizează prin alimentarea comandată a numărului rezistențelor utilizate sau prin variația continuă a alimentării prin intermediul unui autotransformator reglabil.

Influența puterii de încălzire asupra temperaturii la baza coloanei a fost determinată prin modificarea numărului treptelor de încălzire. Conform variației temperaturii în timp (curba T3), prezentată în figurile 3.22.a. (perioada 980-1420 secunde și diferența de temperatură: $88-63=25\text{ }^{\circ}\text{C}$) și 3.22.b. (perioada 600-1200 secunde și diferența de temperatură: $65-42=23\text{ }^{\circ}\text{C}$), viteza de variație a acesteia în cele două cazuri este diferită și anume de $0,0383\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{sec}$, respectiv $0,0568\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{sec}$.

Se constată că în cazul utilizării a trei trepte de încălzire, cu circulația lichidului asigurată de pompa P, viteza de creștere a temperaturii este de aproximativ 1,5 ori mai mare față de cazul în care se utilizează doar 2 trepte de încălzire.

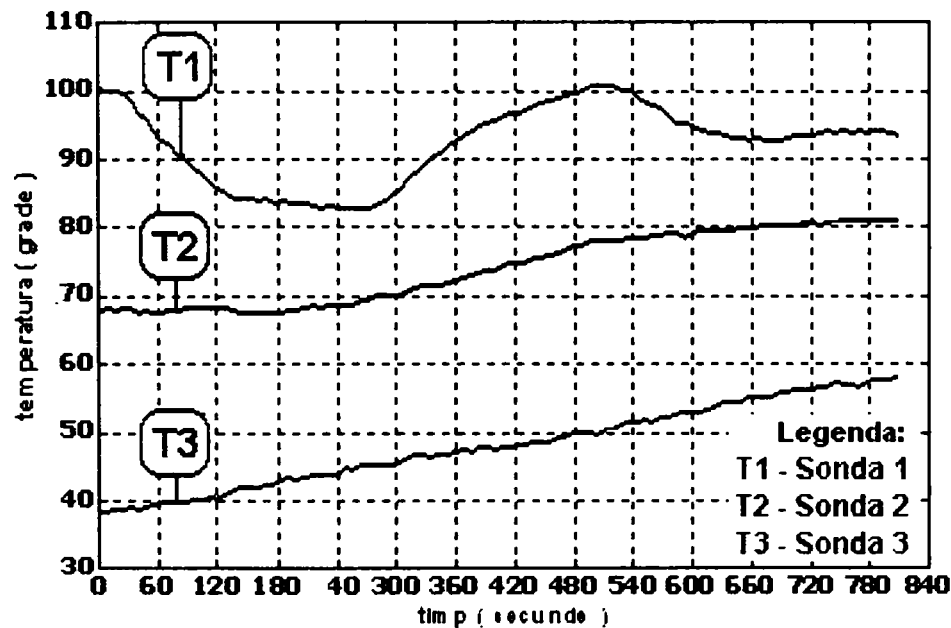


Figura 3.24. Variația temperaturii la baza coloanei de desorbție la modificarea puterii pe durate mici

În concluzie, regimul termic optim de pornire se obține pentru puterea maximă de încălzire și circulația forțată a lichidului.

Evaluarea pierderilor poate fi făcută pe baza modificărilor de temperatură indicată de sondele 6 și 7, variația corespunzătoare a temperaturilor fiind prezentată în figura 3.25.

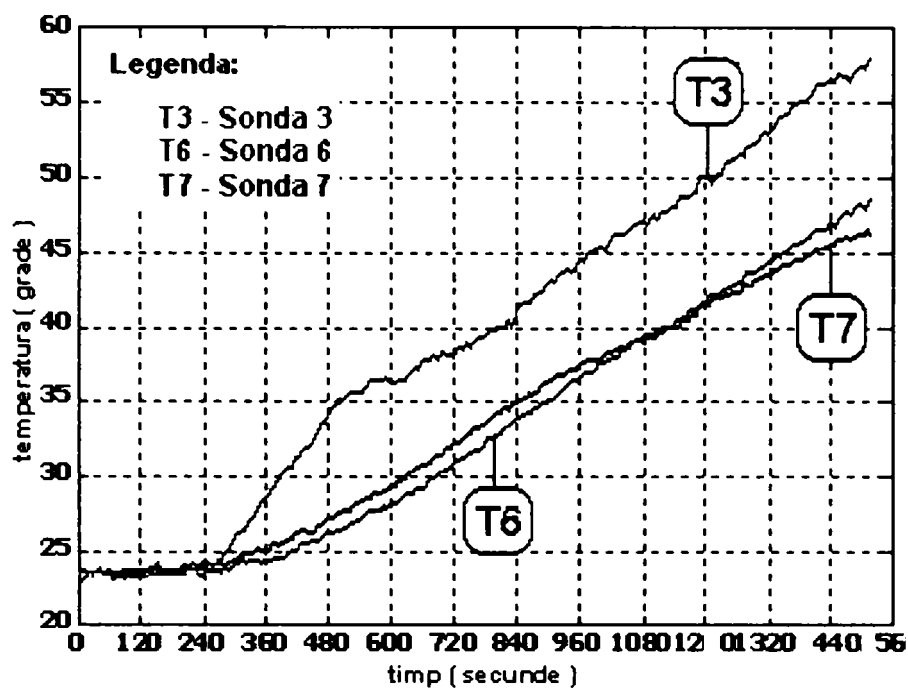


Figura 3.25. Variația temperaturii la sondele 6 și 7 (curbele 6 și 7) în timp

Se constată că există diferențe destul de mici între temperatura lichidului în interiorul desorberului (curba T3) și temperaturile măsurate la exteriorul acestuia (curbele T6 și T7). Diferența de temperatură în ambele cazuri este de aproximativ 10°C , ceea ce indică o bună izolare termică a coloanei.

Utilizarea sistemelor de achiziție analog-numerice pentru măsurarea temperaturii în mai multe puncte permite caracterizarea transferului de căldură. Pe baza diagramelor prezentate se poate aprecia că un rol important în cazul transferului termic îl constituie regimul de curgere al lichidului, circulația permanentă ducând la intensificarea acestuia. Izolarea corespunzătoare a coloanei micșorează pierderile spre exterior și deci și cantitatea de energie consumată.

De asemenea, un rol important îl joacă și alegerea optimă a locului de amplasare a termocupleurilor și calitatea acestora. Este indicat ca desorbția să aibă loc la o temperatură constantă realizată prin introducerea unui sistem de reglare automată al acesteia. Din punct de vedere al transferului termic de la baza coloanei de desorbție, proiectarea și realizarea schimbătorului de căldură și alegerea puterii electrice a rezistențelor de încălzire permit obținerea unor randamente termice ridicate, pierderile în exterior fiind minime.

Modul de prezentare grafic al determinărilor efectuate, prin utilizarea unor limbaje evaluate, permite interpretarea facilă a acestora.

Rezultatele și concluziile obținute vor fi utilizate la modelarea experimentală a fenomenelor de transfer termic pentru instalația de absorbție-desorbție.

Capitolul 4.**DETERMINĂRI EXPERIMENTALE****4.1. MODUL DE LUCRU**

Scopul principal al tezei este evaluarea efectului diverșilor promotori asupra reacției chimice în cazul absorbției dioxidului de carbon în soluții calde de carbonat de potasiu. Determinările au fost realizate în condiții apropiate (presiuni parțiale și temperaturi) de cele ale zonei superioare a absorberului industrial.

Experimentele pe instalația pilot au fost făcute în regim staționar, păstrându-se, pe cât posibil, în cadrul aceluiași experiment, principalii parametri la o valoare constantă: debitul fazei lichide, debitul fazei gazoase, presiunea și nivelul în baza coloanei.

O metodă de lucru a fost trecerea o singură dată prin coloana de absorbție a fazei lichide în contracurent cu faza gazoasă (cu compoziții inițiale cunoscute), analizarea fazei lichide la ieșirea din absorber și măsurarea concentrației fazei gazoase în trei puncte de-a lungul înălțimii coloanei: la vârf, la mijloc și la bază. O altă modalitate de experimentare a fost recircularea în sistem închis, absorbție-desorbție, a unei cantități de soluție, și analiza ei în două puncte bine stabilite pe instalația pilot: înainte și după absorber, asupra fazei gazoase efectuându-se aceleași măsurători ca și în cazul metodei anterioare.

Pe intervalele de variație ale parametrilor, s-au făcut experimente la diferite valori ale temperaturii medii, ale presiunii absolute din coloană și ale debitului soluției calde de K_2CO_3 , debitul fazei gazoase fiind păstrat la aceeași valoare.

Pe parcursul determinărilor experimentale a fost măsurată fracția molară a CO_2 în faza gazoasă (analizor conectat succesiv la baza, mijlocul și vârful coloanei) și determinate prin

analiză, concentrațiile $[\text{HCO}_3^-]$ și $[\text{CO}_3^{2-}]$ în faza lichidă.

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 sunt salvate în vederea prelucrării ulterioare cu ajutorul limbajului MATLAB. Programele utilizate sunt realizate ierarhizat, apelând la structuri de tip funcții pentru calculul diferiților parametri și coeficienți. Acestea se folosesc și la achiziția datelor, prelucrarea lor și în simularea numerică a procesului studiat.

Principalii parametri au fost citați atât direct la aparatele de măsură cât și pe baza datelor achiziționate numeric în fișierele de tip '.mat' (fișere de date).

Rezultate tipice ale achiziției analog-numerice a datelor de pe instalația pilot de absorbție, privind analiza fazei gazoase, succesiv în cele trei puncte, păstrarea nivelului în baza absorberului și a temperaturii în absorber sunt prezentate mai jos (figura 4.1).

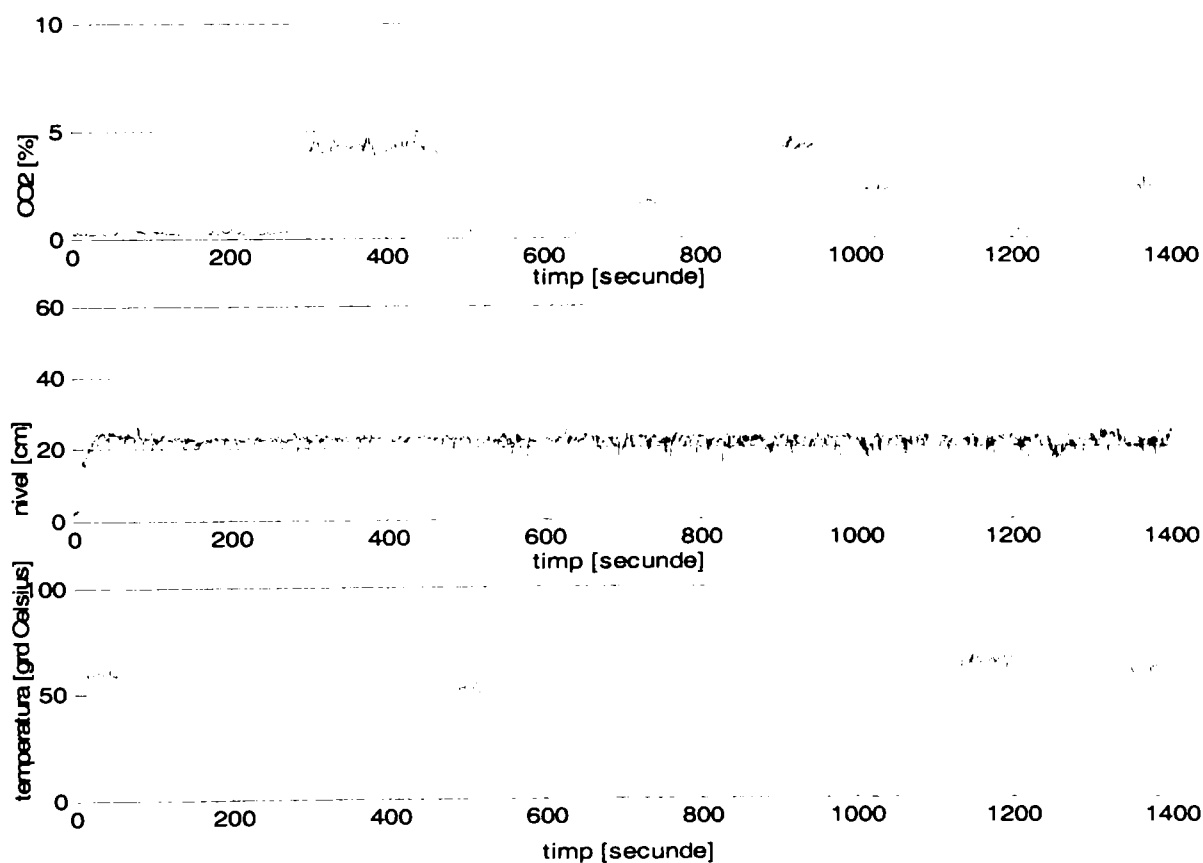


Figura 4.1. Achiziția numerică a valorilor concentrației de CO_2 , nivelului și temperaturii de pe instalația pilot

Achiziția numerică a datelor permite vizualizarea acestora și pe zone mai restrânse ale timpului, reușind astfel o mai corectă evaluare a valorii parametrilor (figurile: 4.2, 4.3 și 4.4 – evoluția parametrilor la vârful, mijlocul și baza coloanei de absorbție).

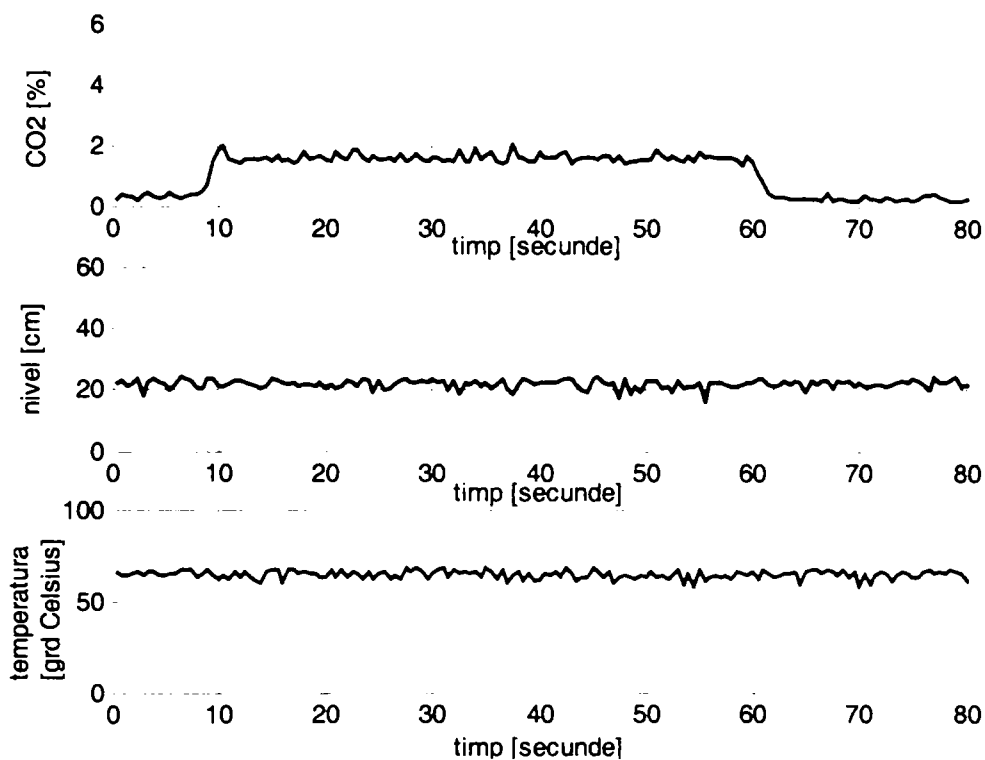


Figura 4.2. Achiziția numerică a datelor (concentrație de CO₂, nivel și temperatură) la vârful coloanei în intervalul de timp [1120-1200] secunde

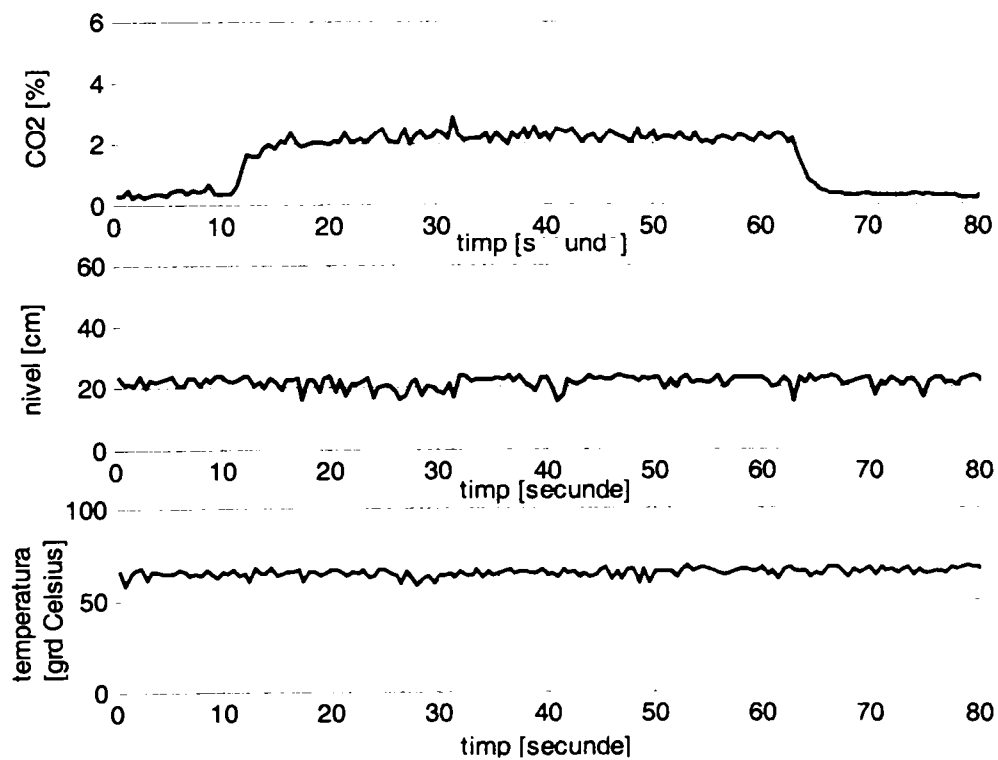


Figura 4.3. Achiziția numerică a datelor (concentrație de CO₂, nivel și temperatură) la mijlocul coloanei în intervalul de timp [1000-1080] secunde

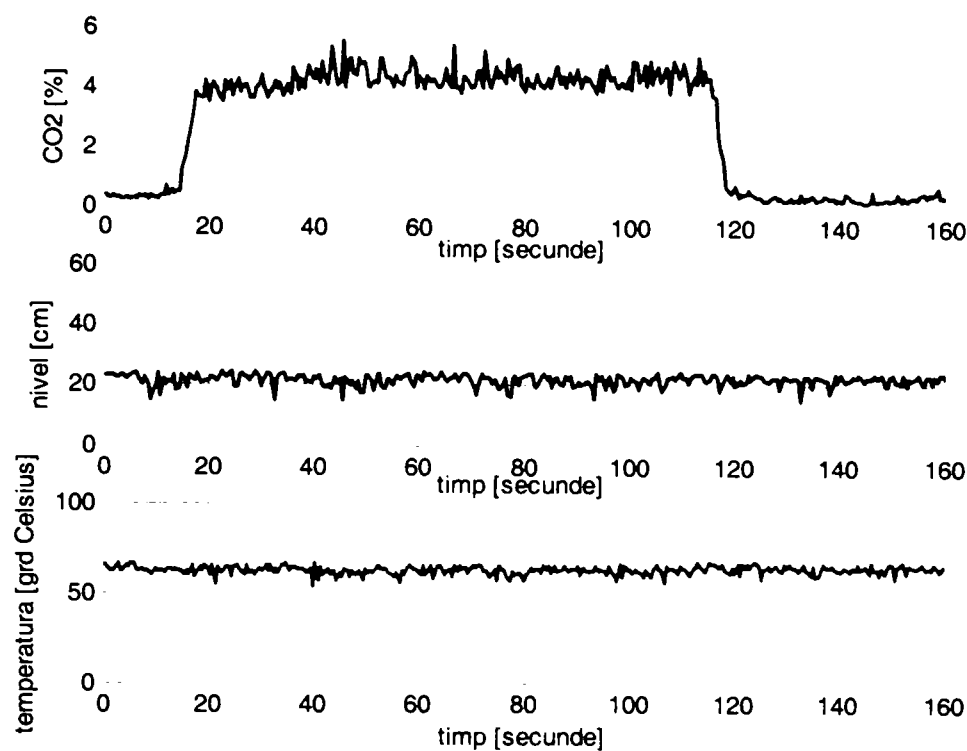


Figura 4.4. Achiziția numerică a datelor (concentrație de CO_2 , nivel și temperatură) la baza coloanei în intervalul de timp [830-990] secunde

Programele MATLAB, permit chiar în timpul determinărilor experimentale afișarea valorilor și prezentarea sub formă grafică a variației parametrilor achiziționați (compoziția fazei gazoase, nivelul, temperatura), facilitându-se observarea instalării și menținerii regimului staționar în instalația pilot.

Achiziția numerică a datelor se dovedește a fi de un real folos în efectuarea determinărilor experimentale, contribuind la o mai bună observare a fenomenelor ce au loc.

Pentru atingerea obiectivelor propuse, determinările experimentale vizează trei direcții de cercetare:

§ studiul sistemului $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ în vederea verificării aplicabilității relațiilor preluate din literatură, în ceea ce privește absorbția fizică a CO_2 , când transferul de masă este determinat doar de coeficienții de transfer ai absorbției fizice și de valoarea constantei lui Henry.

§ studiul sistemului $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3$ în vederea dezvoltării și validării modelului matematic în cazul chemosorbției, caz în care, alături de absorbția fizică intervine și efectul datorat reacției chimice exprimat prin intermediul unui factor de amplificare.

§ studiul sistemului $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3 - \text{Activator}$ în vederea evaluării efectului unor promotori ai reacției chimice, dezvoltării și validării modelului matematic, în

care mai intervine factorul de amplificare datorat acțiunii promotorului.

Promotorii utilizați sunt:

- ✓ 2-(2aminoetoxi)-etanol ($C_4H_{11}NO_2$)
- ✓ Dietanolamina ($C_4H_{11}NO_2$)
- ✓ Trietanolamina ($C_6H_{15}NO_3$)
- ✓ Trietilamina ($C_6H_{15}N$)

Strategia de cercetare

Experimentele au fost realizate în condiții apropiate de cele ale zonei superioare ale absorberului industrial (presiuni parțiale, temperaturi, etc). S-au efectuat determinări experimentale în diferite condiții de lucru:

- Absorbția CO_2 în apă - **Experimentele A1÷A3**;
- Absorbția CO_2 în soluții calde de K_2CO_3 / $KHCO_3$ - **Experimentele B1÷B9**;
- Absorbția CO_2 în soluții calde de carbonat / bicarbonat de potasiu cu promotori
 - 2-(2aminoetoxi)-etanol - **Experimentele C1÷C12**;
 - Dietanolamina (DEA) - **Experimentele D1÷D14**;
 - Trietanolamina (TEA)- **Experimentele E1÷E9**;
 - Trietilamina (TREA)- **Experimentele F1÷F8**.

Etapele urmate în cadrul determinărilor experimentale și a prelucrării datelor sunt:

1. Măsurarea concentrației fazei gazoase în trei puncte de-a lungul înălțimii absorberului: baza, mijlocul și vârful coloanei;
2. Determinarea gradului de carbonatare a fazei lichide în urma analizei prin titrare cu HCl și indicatori;
3. Validarea datelor colectate 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. În cazul absorbției CO_2 în apă se reprezintă grafic doar profilul compoziției fazei gazoase de-a lungul înălțimii coloanei.
5. Verificarea aplicabilității relațiilor de calcul a solubilității CO_2 preluate din

literatură, în condițiile în care au fost efectuate determinările experimentale (**He0** și **He**)

6. Compararea rezultatelor simulate în ceea ce privește gradul de carbonatare a fazei lichide cu rezultatele obținute pe baza analizelor inițială și finală ale soluției absorbante;

7. Compararea rezultatelor simulate 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;

8. Corelarea rezultatelor simulate cu cele experimentale prin corecții în model asupra coeficientului parțial de transfer de masă în fază lichidă prin utilizarea unui factor de amplificare a procesului de către reacția chimică (E_C) – în cazul sistemului $CO_2 - K_2CO_3 / KHCO_3$;

9. Corelarea rezultatelor simulate 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) – în cazul sistemului $CO_2 - K_2CO_3 / KHCO_3$ – Promotor.

4.2. ABSORBȚIA CO_2 ÎN APĂ

Pentru fiecare caz studiat se pune în discuție și valoarea numărului Péclet ce determină influența dispersiei axiale în curgerea de fază (Pe_L, Pe_G). Determinarea valorilor numărului Pe se face cu ajutorul experimentelor cu trasori. În urma unor astfel de experimente, s-a ajuns la evaluarea acestora prin dependența de valoarea cifrei Reynolds în fază lichidă (Re_L) conform expresiilor 4.1 și 4.2 [85] :

$$\text{Faza lichidă:} \quad Pe_L = 0,306 \cdot Re_L^{1,05} \quad (4.1)$$

$$\text{Faza gazoasă:} \quad Pe_G = 101 \cdot e^{-0,02 \cdot Re_L} \quad (4.2)$$

Experimentele efectuate au avut ca scop studiul solubilității CO_2 în apă.

Apa încălzită la diverse temperaturi, a fost circulată o dată prin coloana de absorbție în contracurent cu dioxidul de carbon, la diverse valori ale debitelor și la diferite presiuni, măsurându-se concentrația de CO_2 a fazei gazoase, succesiv în partea inferioară a coloanei, la mijloc (între cele două straturi de umplură) și în partea superioară a coloanei.

S-au efectuat determinări experimentale în diferite condiții (A1 ÷ A3). Domeniile de

variație ale parametrilor de lucru în cadrul determinărilor experimentale efectuate sunt prezentate în tabelul 4.1:

Tabel 4.1. Domeniile de variație ale parametrilor de lucru

Parametru	Valoare
Presiunea absolută în coloană P	3..5 [bar]
Temperatura medie în coloană T	314..335 [K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,18..1,52 [Nm ³ / h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$2,7..3,6 \cdot 10^{-3}$ [kmol _{INERT} / (m ² ·s)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	60..100 [l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$3,76..5,38 \cdot 10^{-3}$ [m ³ / (m ² s)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,59..6,27 \cdot 10^{-2}$ [kmol CO ₂ / kmol N ₂]
Cifra Reynolds în fază gazoasă Re_G	17,4..23,62
Cifra Reynolds în fază lichidă Re_L	30,94..36,68
Numărul Péclet în fază gazoasă Pe_G	46..52,5
Numărul Péclet în fază lichidă Pe_L	12..15

Parametri dispersiei axiale au fost calculați pe baza relațiilor 4.1 și 4.2.

În cazul absorbției CO₂ în apă, transferul de masă este determinat doar de coeficienții de transfer ai absorbției fizice și de valoarea constantei lui Henry. Aceste valori sunt prezentate pentru fiecare experiment realizat, redate în continuare.

Pe baza relațiilor din literatură și a datelor inițiale introduse, programele MATLAB calculează parametri absorbției fizice. Sub formă grafică se prezintă variația compoziției fazei gazoase în lungul înălțimii coloanei, comparând curba de simulare cu rezultatele obținute în urma analizei fazei gazoase în cele trei puncte. Se reprezintă grafic și curba de echilibru în fază gazoasă.

În cazul unei bune corelări a rezultatelor experimentale cu cele simulate, se utilizează valoarea calculată a constantei Henry pentru verificarea aplicabilității relațiilor de calcul a solubilității CO₂ preluate din literatură, în condițiile în care au fost efectuate determinările experimentale.

În cazul apariției vreunei erori, pentru o mai bună corelare vor fi efectuate modificări în model.

Experiment A1 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Tabel 4.2. Parametri de lucru (Experiment A1)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	3	[bar]
Temperatura medie în coloană T	335	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,18	[Nm ³ / h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$2,78 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² s)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	68	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$3,76 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² s)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,71 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO ₂ / kmol N ₂]
Cifra Reynolds în fază gazoasă Re_G	17,34	-
Cifra Reynolds în fază lichidă Re_L	36,68	-
Numărul Péclet în fază gazoasă Pe_G	46	-
Numărul Péclet în fază lichidă Pe_L	15	-

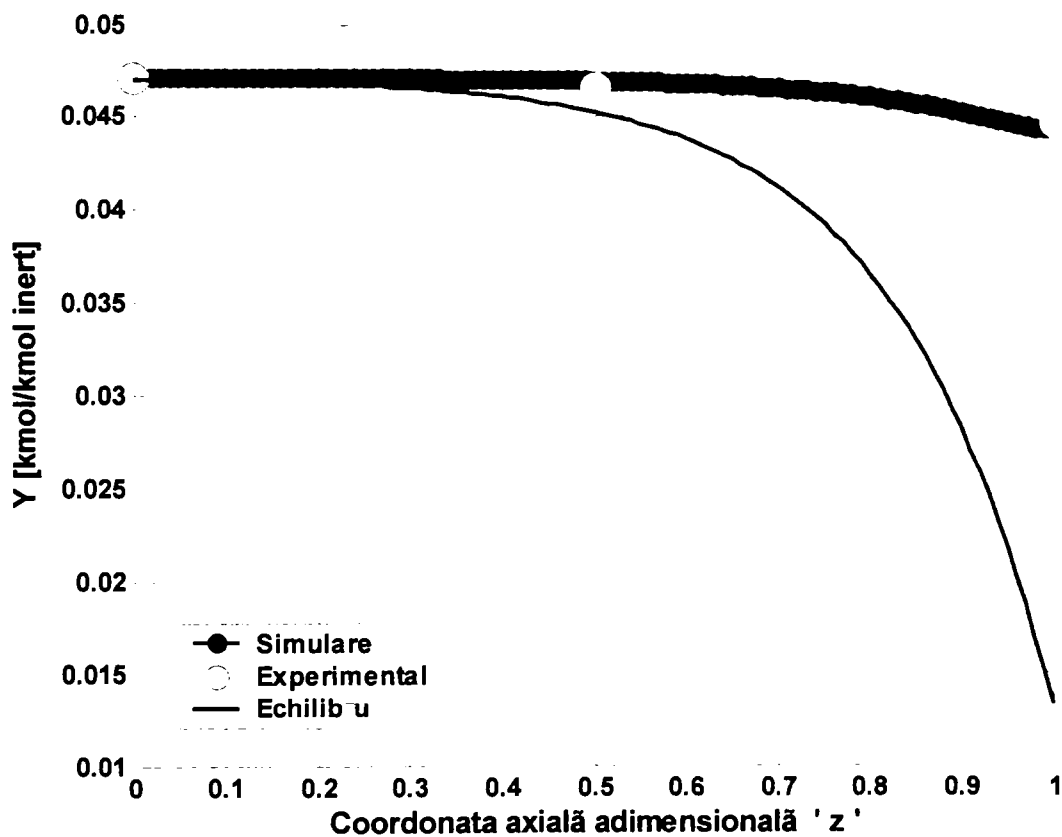


Figura 4.5. Compoziția fazei gazoase de-a lungul înălțimii coloanei (Experiment A1)

Tabel 4.3. Parametri transferului de masă (Experiment A1)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
A_u	$1,25 \cdot 10^{-2}$	[m ² /m ³]
k_{L0}	$2,32 \cdot 10^{-4}$	[m/s]
k_G	$1,76 \cdot 10^{-9}$	[kmol/Pa·m ² ·s]
K_G	$3,27 \cdot 10^{-11}$	[kmol/Pa·m ² ·s]
K_Y	$9,20 \cdot 10^{-6}$	[kmol/m ² ·s]
He_0	$4,95 \cdot 10^6$	[Pa·m ³ /kmol]

Experiment A2 CO₂ - H₂O

Tabel 4.4. Parametri de lucru (Experiment A2)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	3	[bar]
Temperatura medie în coloană T	325	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,24	[Nm ³ / h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$2,88 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² ·s)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	68	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$3,76 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² ·s)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,27 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO ₂ / kmol N ₂]
Cifra Reynolds în fază gazoasă Re_G	18,46	-
Cifra Reynolds în fază lichidă Re_L	30,94	-
Numărul Pécllet în fază gazoasă Pe_G	52,5	-
Numărul Pécllet în fază lichidă Pe_L	12	-

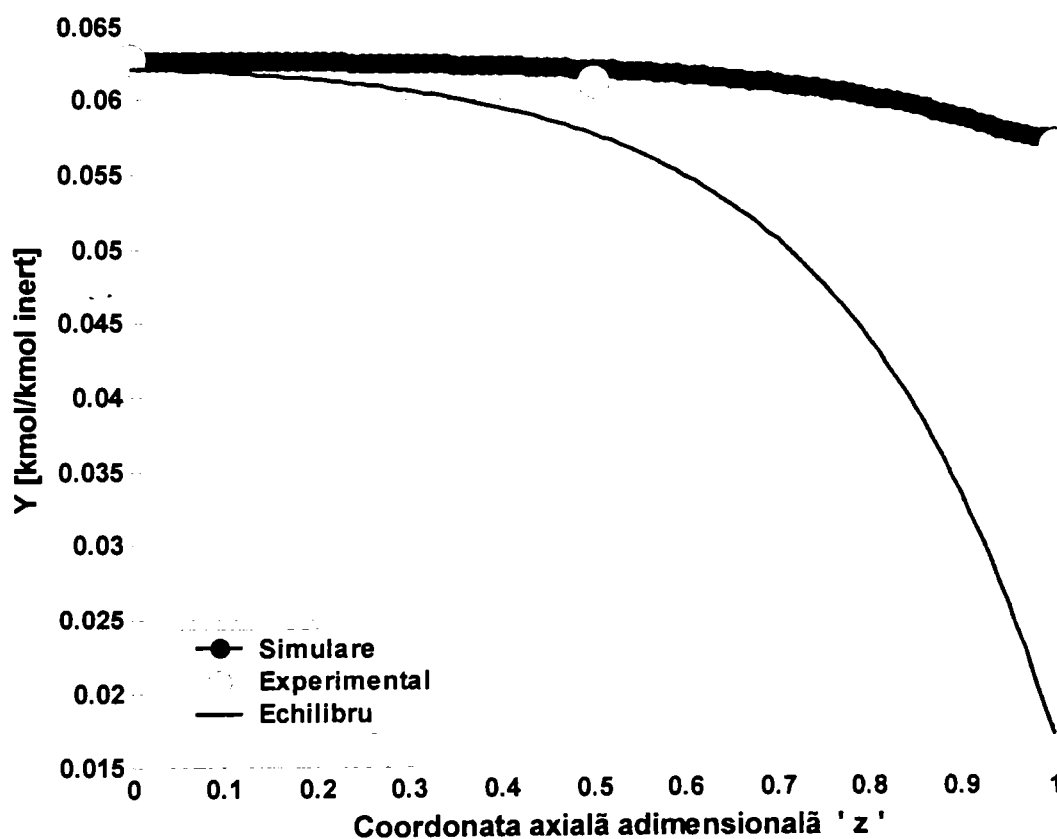


Figura 4.6. Compoziția fazei gazoase de-a lungul înălțimii coloanei (Experiment A2)

Tabel 4.5. Parametri transferului de masă (Experiment A2)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
A_u	$1,23 \cdot 10^2$	[m ² /m ³]
k_{L0}	$1,83 \cdot 10^{-4}$	[m/s]
k_G	$1,80 \cdot 10^{-9}$	[kmol/Pa·m ² ·s]
K_G	$3,86 \cdot 10^{-11}$	[kmol/Pa·m ² ·s]
K_Y	$1,081 \cdot 10^{-5}$	[kmol/m ² ·s]
He_0	$4,63 \cdot 10^6$	[Pa·m ³ /kmol]

Experiment A3 CO₂ - H₂O

Tabel 4.6. Parametri de lucru (Experiment A3)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	5	[bar]
Temperatura medie în coloană T	314	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1.52	[Nm ³ / h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,59 \cdot 10^{-3}$	[kmol INERT / (m ² ·s)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	97,5	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$4,38 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² ·s)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,6 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO ₂ / kmol N ₂]
Cifra Reynolds în fază gazoasă Re_G	23,62	-
Cifra Reynolds în fază lichidă Re_L	34,32	-
Numărul Péclet în fază gazoasă Pe_G	48,5	-
Numărul Péclet în fază lichidă Pe_L	13,5	-

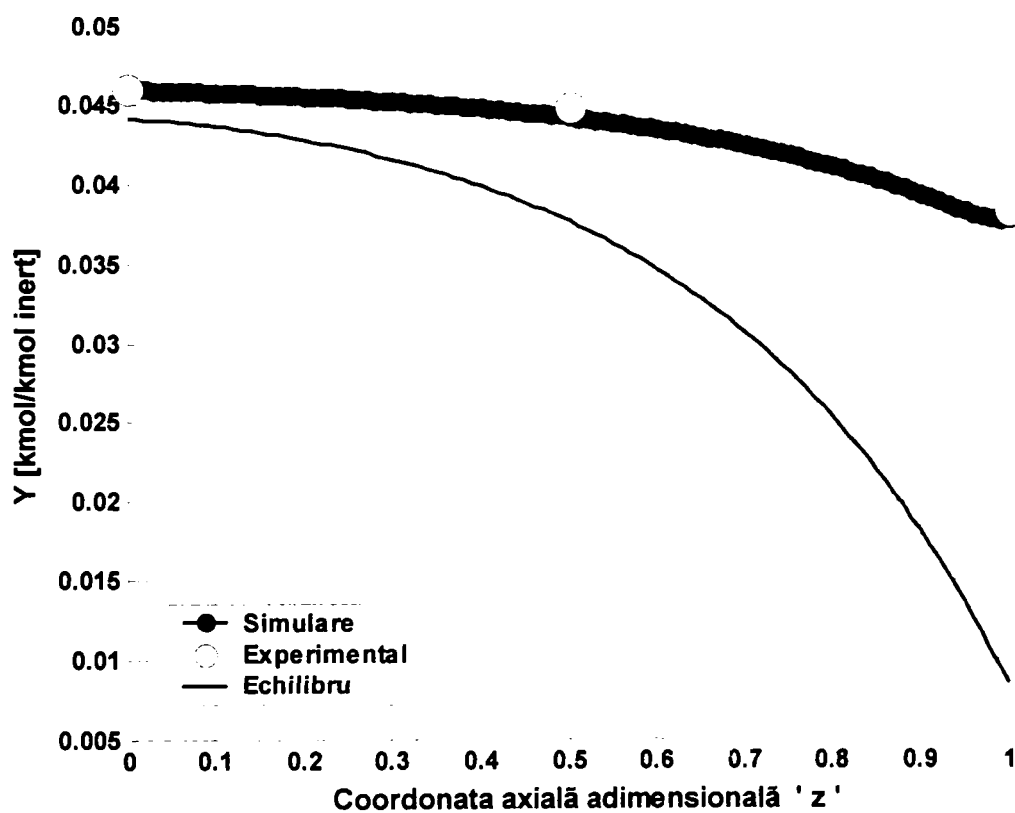


Figura 4.7. Compoziția fazei gazoase de-a lungul înălțimii coloanei (Experiment A3)

Tabel 4.7. Parametri transferului de masă (Experiment A3)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
A_u	133,80	[m ² /m ³]
k_{L0}	$1,66 \cdot 10^{-4}$	[m/s]
k_G	$1,26 \cdot 10^{-9}$	[kmol/Pa·m ² ·s]
K_G	$3,97 \cdot 10^{-11}$	[kmol/Pa·m ² ·s]
K_Y	$1,86 \cdot 10^{-5}$	[kmol/m ² ·s]
He_0	$4,05 \cdot 10^6$	[Pa·m ³ /kmol]

În graficele prezentate în figurile 4.5, 4.6 și 4.7, în ceea ce privește compoziția fazei gazoase, comparația între datele experimentale (punctele) și rezultatele simulate (curba), evidențiază o bună corelare între modelul teoretic și experiment. Se observă că relațiile de calcul prezentate în literatură sunt valabile în condițiile în care au fost realizate determinările experimentale.

În evaluările parametrilor cinetici și de echilibru s-au folosit relațiile obținute de diverși autori în domeniu. În ceea ce privește evaluarea constantei lui Henry se pot folosi relațiile furnizate de Astarita (4.3 și 4.4) și Suenson (4.5) [1][105].

$$1. \text{ Astarita: } He_0 = 10^{\frac{-809,64}{T} + 9,22152} \quad (4.3)$$

$$2. \text{ Astarita: } He_0 = \frac{1823,85}{e^{\left(-159,9 + \frac{8744,2}{T} + 21,6756 \cdot \log(T) - 1,1029 \cdot 10^{-3} \cdot T\right)}} \quad (4.4)$$

$$3. \text{ Suenson: } He_0 = 101325 \cdot 10^{\frac{-1350}{T} + 5,86} \quad (4.5)$$

Valorile calculate pe baza acestor relații sunt diferite. Forma grafică a acestor relații este prezentată în figura 4.8:

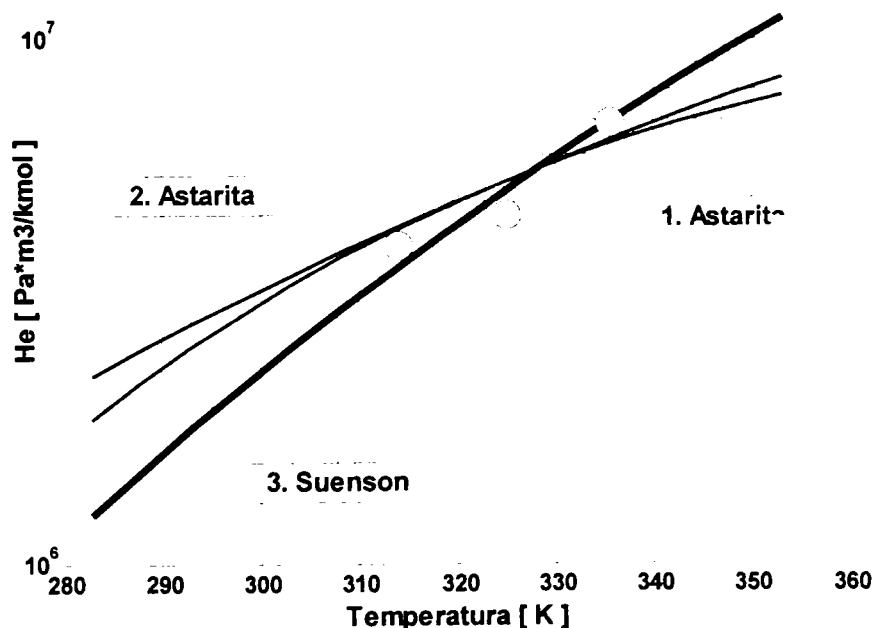


Figura 4.8. Constanta Henry la absorbția CO₂ în apă

Se observă că în intervalul de temperatură 320 - 340 K cele trei relații dau valori asemănătoare pentru acest parametru. În programele de simulare utilizate în această lucrare se

folosește relația lui Suenson.

$$He_0 = 101325 * 10^{\frac{-1350}{T} + 5.86} \quad [\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{kmol}] \quad (4.6)$$

Printr-o reprezentare grafică și a datelor experimentale se poate observa o corelare bună, nefiind necesară operarea nici unei modificări în model, în ceea ce privește metodele de estimare a coeficienților de transfer de masă.

4.3. ABSORBȚIA CO₂ ÎN SOLUȚII CALDE DE K₂CO₃ / KHCO₃

Experimentele efectuate în sistemul CO₂ - K₂CO₃ / KHCO₃ (B1 ÷ B10) au urmărit evaluarea parametrilor de transfer de masă în cazul în care pe lângă efectul absorbției fizice apare și efectul reacției chimice între componentele sistemului.

Experimentele au fost realizate în condiții apropiate de cele ale zonei superioare ale absorberului industrial (presiuni parțiale, temperaturi, grad de carbonatare, etc).

Datorită numeroaselor surse de erori, datele colectate pe parcursul experimentelor trebuie supuse unui proces de validare fiind selectate seturile de date la care eroarea bilanțului de materiale pentru CO₂ (faza gazoasă versus faza lichidă) s-a încadrat în toleranța admisă (maximum 5 %).

Pe baza modelului matematic și hidrodinamic al procesului, implementat în MATLAB și a rezultatelor experimentale obținute, se reprezintă grafic profilul compoziției fazelor în absorber. Pentru faza lichidă se face o comparație între rezultatele simulate în ceea ce privește gradul de carbonatare și rezultatele analizelor inițială și finală ale soluției absorbante, iar în faza gazoasă, comparația privește variația raportului molar de-a lungul înălțimii coloanei (simulare) și analiza compoziției gazului în cele trei puncte: vârful, mijlocul și baza absorberului (experiment).

Evaluarea efectului reacției chimice asupra procesului de absorbție pentru determinările experimentale selectate se face pe profilelor compozițiilor în absorber, prin minimizarea erorilor dintre rezultatele obținute experimental și cele ale simulării procesului.

Pentru realizarea unei bune corelări a rezultatelor experimentale cu cele simulate, se pot efectua corecții în model asupra coeficientului parțial de transfer de masă în fază lichidă (utilizarea un factor de amplificare a procesului de către reacția chimică, analiză de regresie)

sau în estimarea solubilității CO_2 .

Domeniile de variație ale parametrilor de lucru, în cadrul determinărilor experimentale sunt prezentate în tabelul 4.8 :

Tabel 4.8. Domeniile de variație ale parametrilor de lucru (cazul sistemului $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3$)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	3,7..5,0	[bar]
Temperatura medie în coloană T	328..339	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,00..1,50	[Nm ³ / h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	2,4..3,4 · 10 ⁻³	[kmol INERT / (m ² ·s)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	60..110	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	3,0..6,0 · 10 ⁻³	[m ³ / (m ² s)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	3,75..4,75 · 10 ⁻²	[kmol CO_2 / kmol N_2]
Numărul Peclet în fază gazoasă Pe_G	10..29	-
Numărul Peclet în fază lichidă Pe_L	23..44	-
Molaritatea soluției de K_2CO_3	0,83..1,14	[mol / l]
Gradul de carbonatare $\alpha = [\text{HCO}_3^-] / [\text{K}^+]$	20..33	-
Compoziția soluției de carbonat	10	[%]

În funcție de regimul de curgere (valoarea Re_L), pentru fiecare caz studiat au fost calculate valorile numărului Péclet (Pe_L , Pe_G) cu relațiile (4.1, 4.2).

În figura 4.9 este prezentat procesul de selecție și validare a datelor experimentale pe baza erorii bilanțului (molar) de materiale pentru CO_2 (faza gazoasă versus faza lichidă):

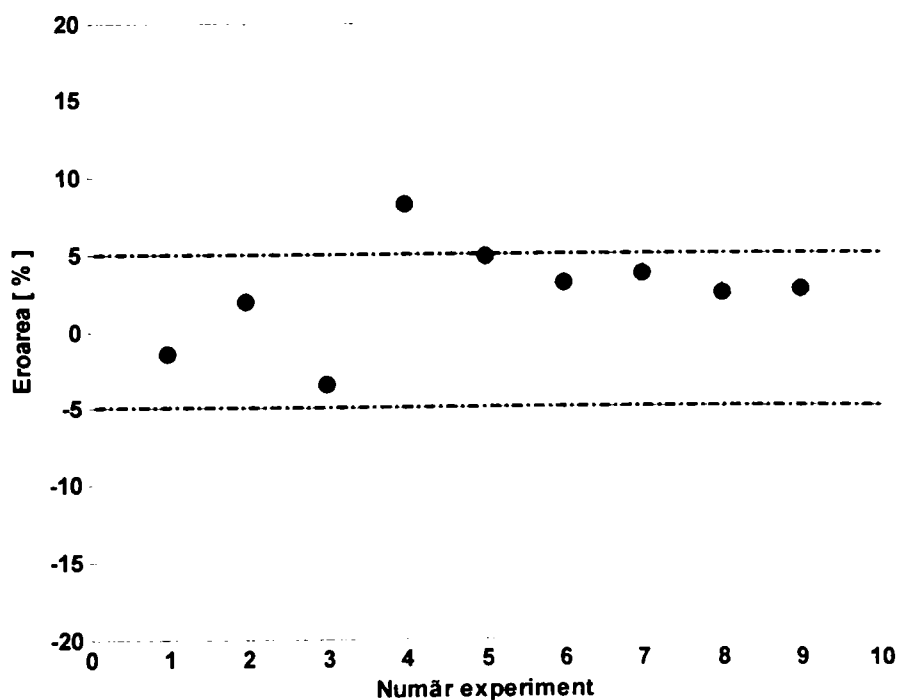


Figura 4.9. Selecția datelor experimentale (cazul sistemului $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3$)

În urma procesului de validare se vor lua în considerare experimentele B1, B2, B3, B5, B6, B7, B8 și B9, care vor fi utilizate în evaluarea acurateții relațiilor din literatură pentru descrierea procesului de absorbție a CO₂ în soluții calde de carbonat de potasiu.

Tabelul 4.9 reunește principalele date referitoare la bilanțul CO₂ pentru fiecare din cele 8 experimente.

Tabel 4.9. Selectarea seturilor de date (cazul sistemului CO₂ - K₂CO₃ / KHCO₃)

Parametru	Experiment							
	B1	B2	B3	B5	B6	B7	B8	B9
G	1,41	1,41	1,41	1,03	1,36	1,36	1,32	1,32
L	60	100	60	60	75	75	110	105
Y_{IN} · 10²	4,16	4,27	3,84	4,38	4,38	4,60	4,71	4,71
Y_{OUT} · 10²	1,47	1,47	1,32	0,96	1,62	1,44	1,20	1,13
α_{IN}	22,02	23,54	31,58	32,74	24,92	23,60	24,59	20,87
α_{OUT}	24,72	25,11	34,06	35,02	27,51	26,35	26,52	22,91
n_{CO2} = f (Y_{IN}, Y_{OUT})	1,60	1,67	1,51	1,49	1,58	1,81	1,95	1,99
n_{CO2} = f (α_{IN}, α_{OUT})	1,63	1,64	1,56	1,42	1,53	1,74	1,90	1,93
Eroare [%]	-1,43	1,92	-3,5	4,82	3,11	3,71	2,39	2,66

În continuare sunt prezentate experimentele selectate.

Experiment B1 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3$

Tabel 4.10. Parametri de lucru (Experiment B1)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	4,3	[bar]
Temperatura medie în coloană T	333	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,41	[Nm ³ /h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,35 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	60	l/h
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$3,06 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,1 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO ₂ / kmol N ₂]
Molaritatea soluției de K ₂ CO ₃ M	1,09	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	22,02	%
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	24,72	%
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	23,49	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	28,98	-

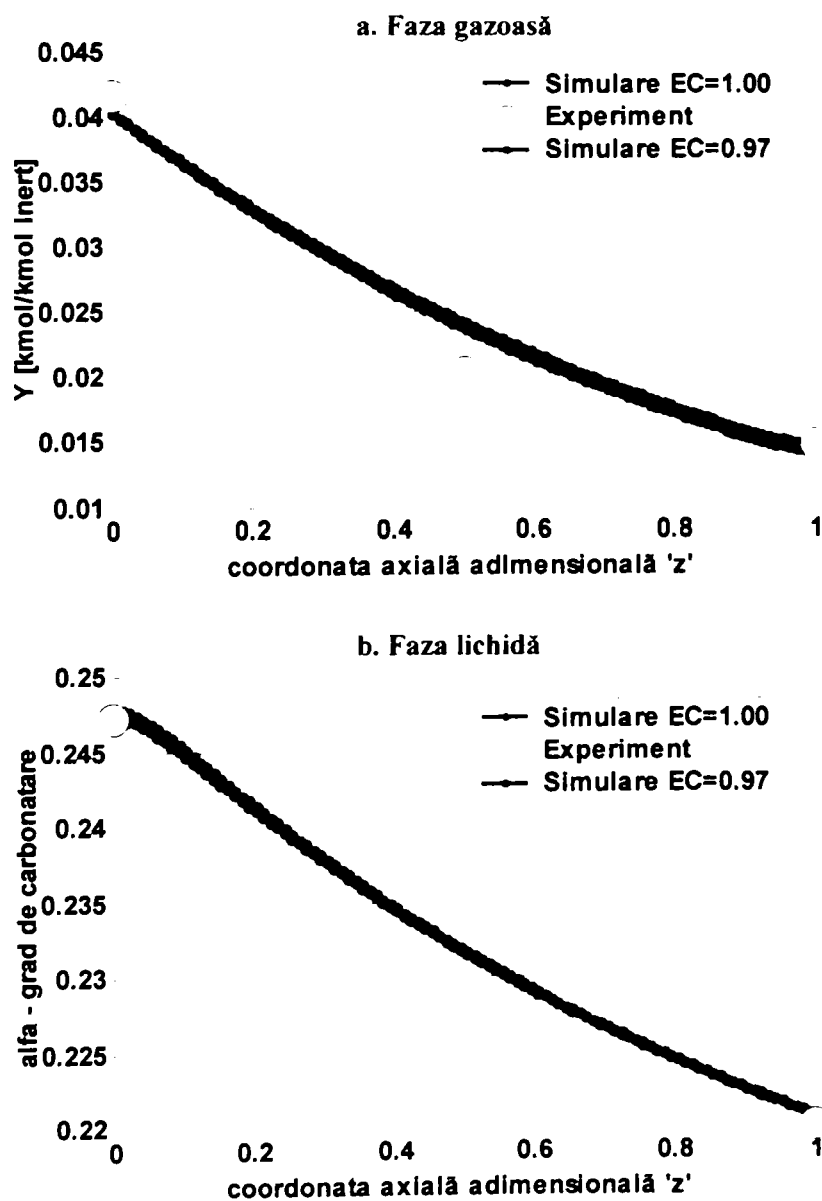


Figura 4.10. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment B1)

Experiment B2 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3$

Tabel 4.11. Parametri de lucru (Experiment B2)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	4,3	[bar]
Temperatura medie în coloană T	334	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,41	[Nm ³ / h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,34 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	100	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$5,38 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,28 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO_2 / kmol N_2]
Molaritatea soluției de K_2CO_3 M	1,07	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	23,54	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	25,11	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	43,25	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	10,82	-

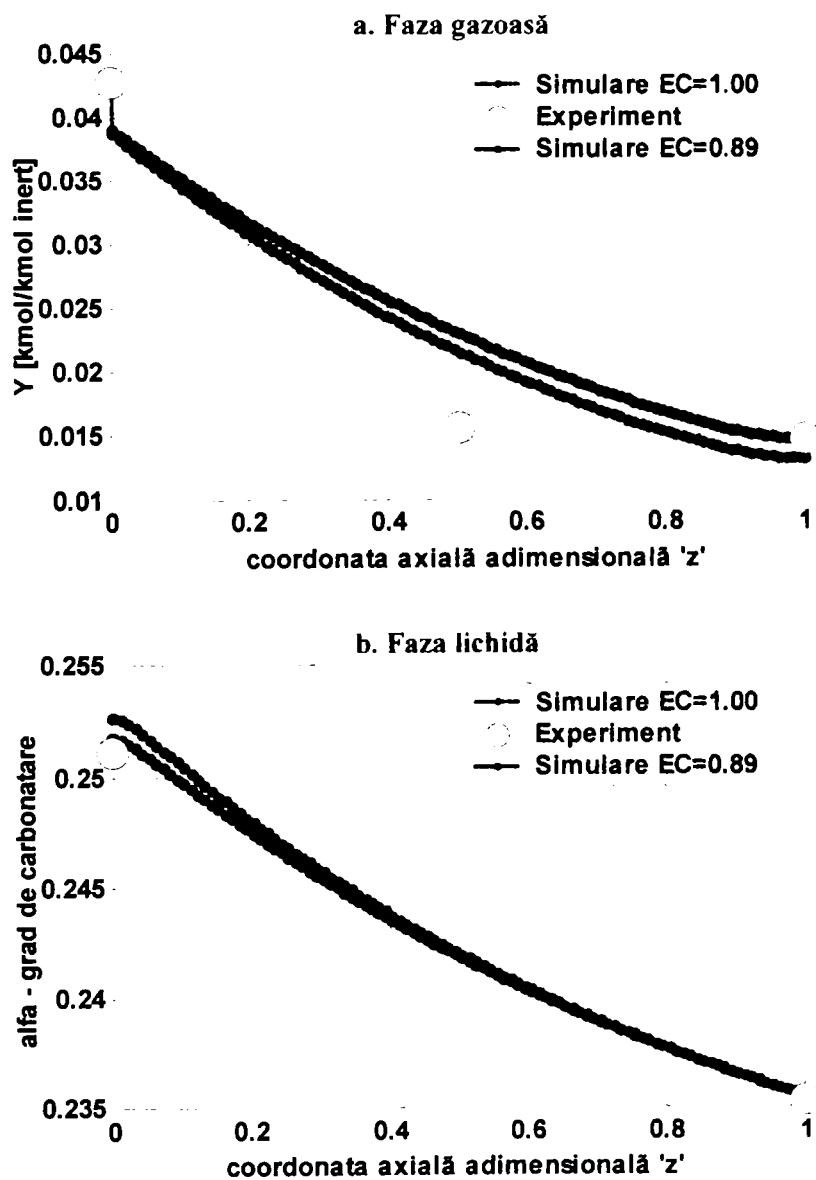


Figura 4.11. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment B2)

Experiment B3 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{KHCO}_3$

Tabel 4.12. Parametri de lucru (Experiment B3)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	4.3	[bar]
Temperatura medie în coloană T	334	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,41	[Nm ³ / h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,36 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	60	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$3,06 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	3,84	[kmol CO ₂ / kmol N ₂]
Molaritatea soluției de K ₂ CO ₃ M	1,14	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	31,58	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	34,06	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	23,88	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	28,42	-

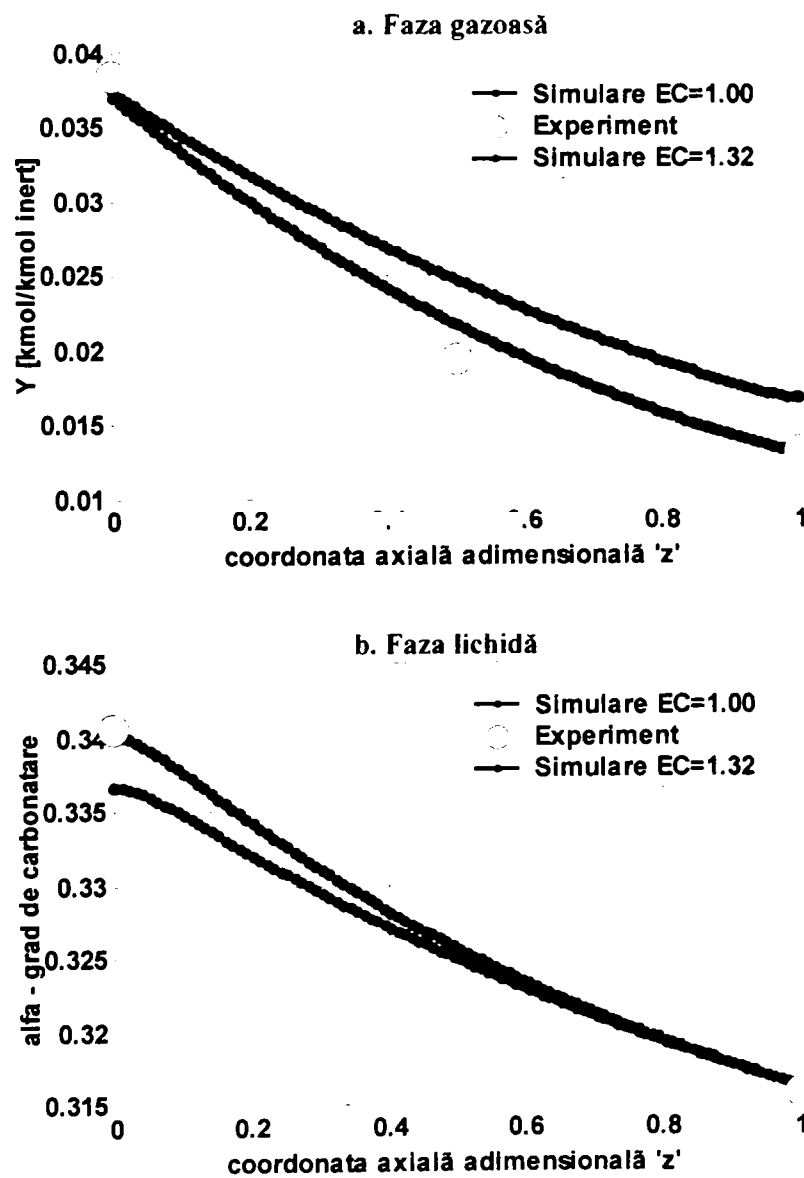


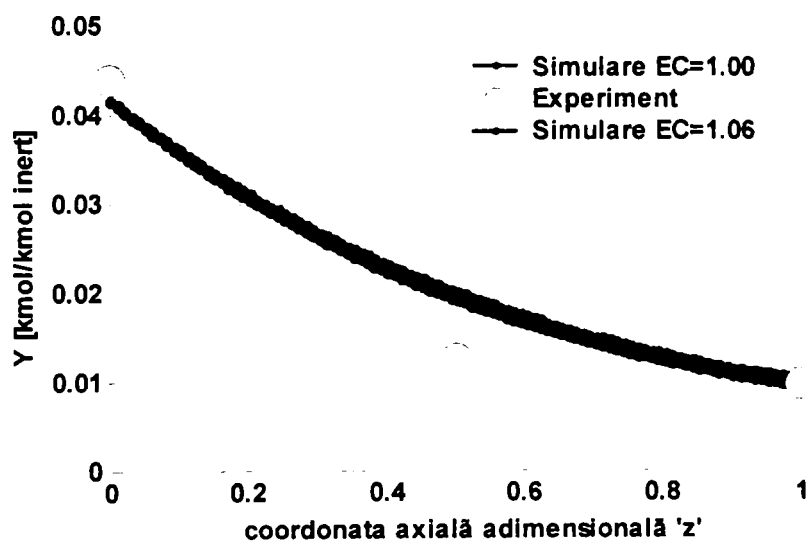
Figura 4.12. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment B3)

Experiment B5 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3$

Tabel 4.13. Parametri de lucru (Experiment B5)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	5	[bar]
Temperatura medie în coloană T	338	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,03	[Nm ³ / h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$2,44 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	60	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$3,06 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,38 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO_2 / kmol N_2]
Molaritatea soluției de K_2CO_3 M	1.13	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	32,74	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	35,02	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	24,44	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	24,25	-

a. Faza gazoasă



b. Faza lichidă

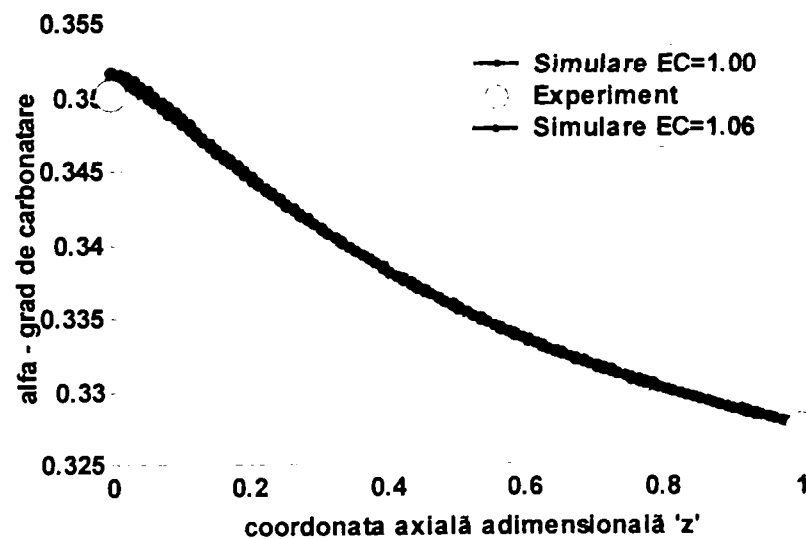


Figura 4.13. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment B5)

Experiment B6 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3$

Tabel 4.14. Parametri de lucru (Experiment B6)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	4	[bar]
Temperatura medie în coloană T	328	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,36	[Nm ³ / h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,22 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	75	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$3,93 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,38 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO_2 / kmol N_2]
Molaritatea soluției de K_2CO_3 M	0,83	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	24,92	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	27,01	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	28,09	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	22,98	-

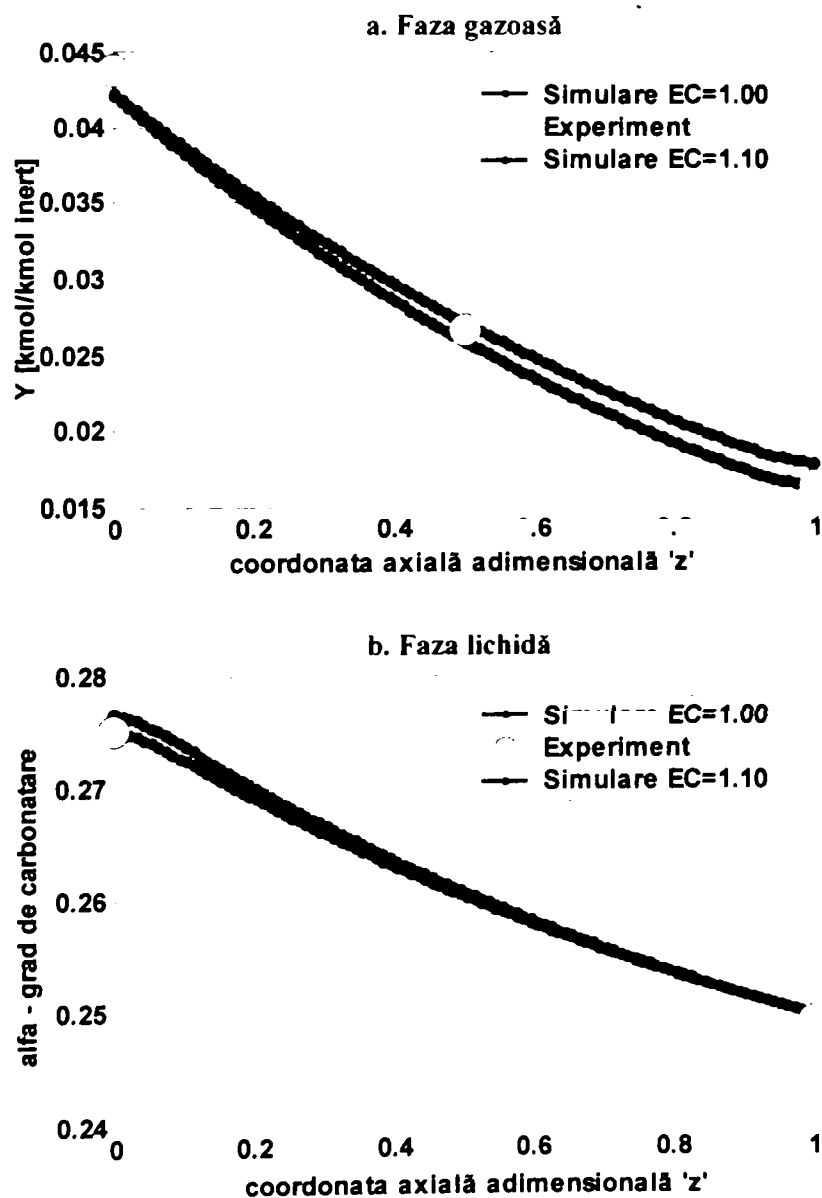


Figura 4.14. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment B6)

Experiment B7 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3$

Tabel 4.15. Parametri de lucru (Experiment B7)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	4,00	[bar]
Temperatura medie în coloană T	331	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,36	[Nm ³ /h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,21 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	75	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$3,93 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,6 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO_2 / kmol N_2]
Molaritatea soluției de K_2CO_3 M	0,89	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	23,60	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	26,05	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	29,57	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	21,33	-

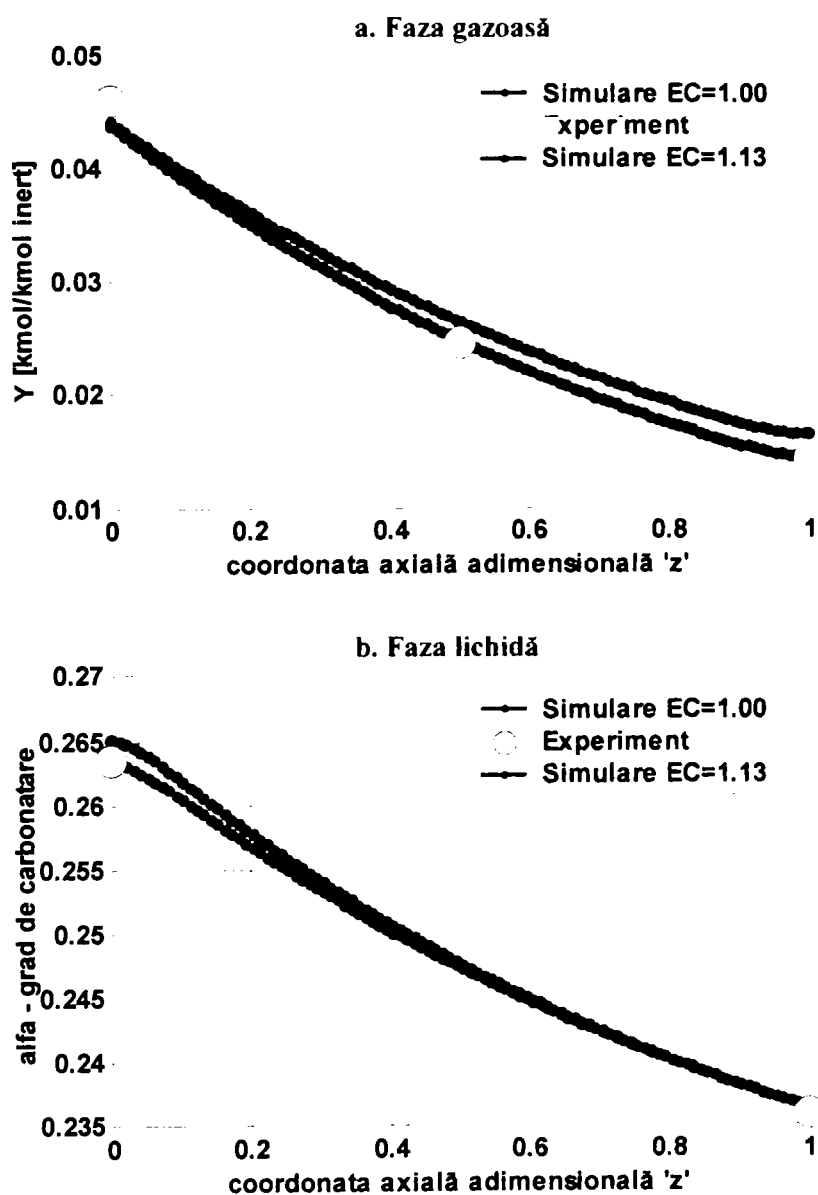


Figura 4.15. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment B7)

Experiment B8 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3$

Tabel 4.16. Parametri de lucru (Experiment B8)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	3,70	[bar]
Temperatura medie în coloană T	338	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,32	[Nm ³ / h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,11 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	110	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$5,97 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,71 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO_2 / kmol N_2]
Molaritatea soluției de K_2CO_3 M	0,915	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	24,59	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	26,52	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	30	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	20	-

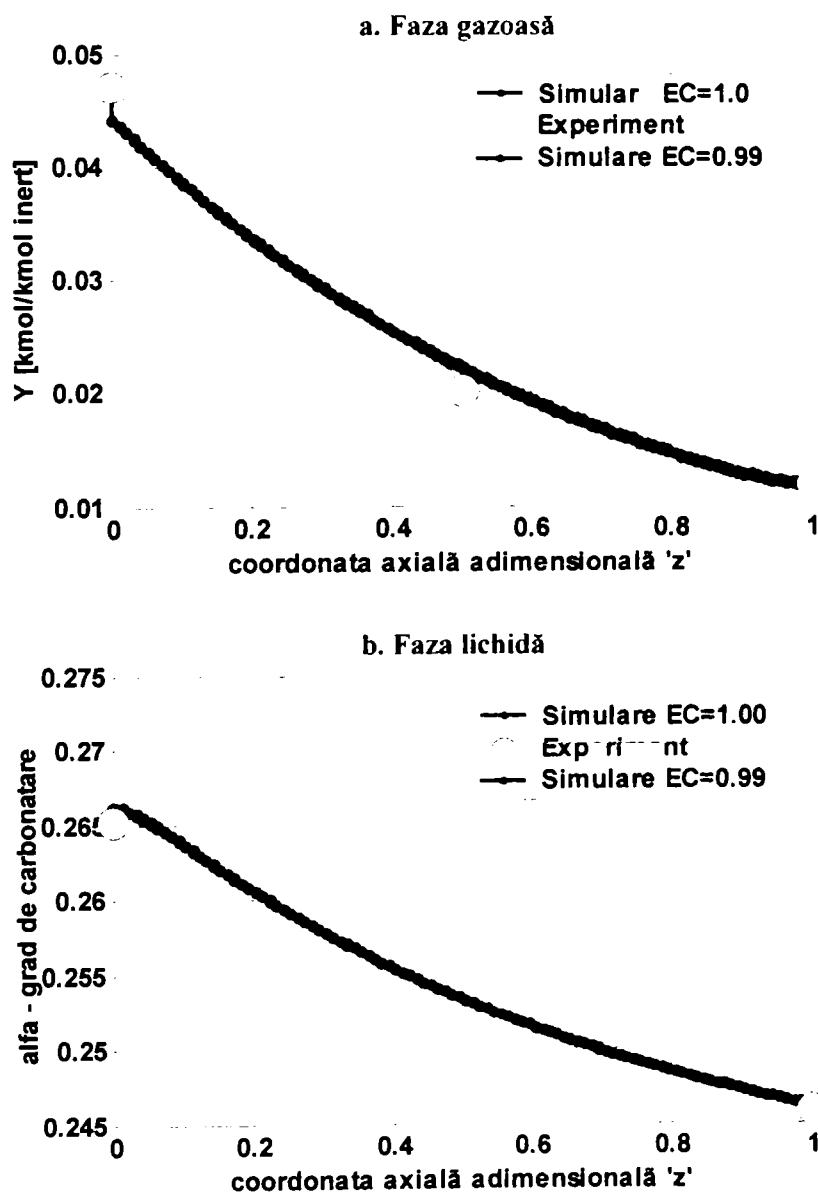


Figura 4.16. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment B8)

Experiment B9 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3$

Tabel 4.17. Parametri de lucru (Experiment B9)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	3,70	[bar]
Temperatura medie în coloană T	339	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,32	[Nm ³ / h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,11 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	105	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$5,68 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,71 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO_2 / kmol N_2]
Molaritatea soluției de K_2CO_3 M	0,923	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	20,87	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	22,91	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	30	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	20	-

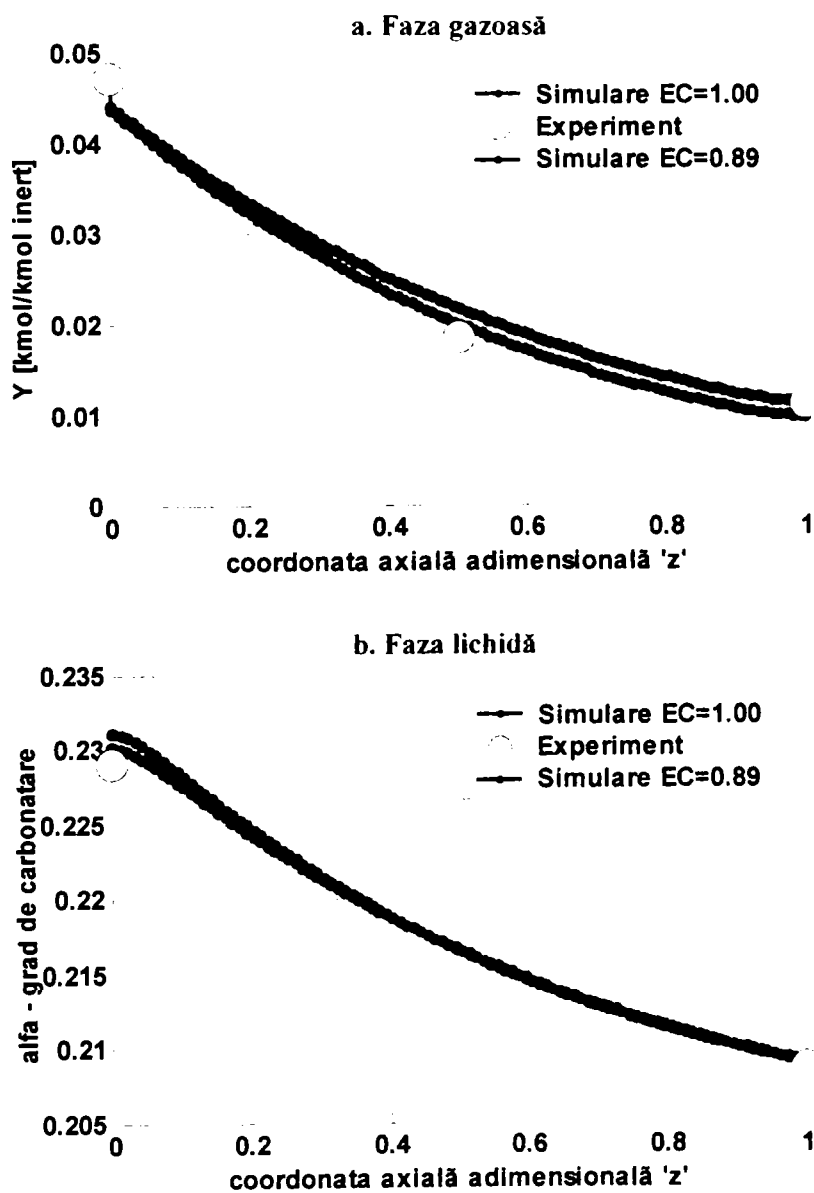


Figura 4.17. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment B9)

În cazul absorbției CO₂ în soluții calde de carbonat de potasiu, transferul de masă este influențat de reacția chimică, coeficienții de transfer de masă utilizați în cadrul experimentelor în sistemul CO₂ / H₂O, necesitând o corecție corespunzătoare.

Tabelul 4.18 prezintă principalii parametri de transfer de masă din cadrul determinărilor luate în considerare și asupra cărora pot fi efectuate corecții:

Tabel 4.18. Parametri de transfer de masă (cazul sistemului CO₂ - K₂CO₃ / KHCO₃)

Parametru	Experiment							
	B1	B2	B3	B5	B6	B7	B8	B9
A _u	115,7	134,43	115,82	116,31	123,17	123,58	138,39	136,83
He · 10 ²	1,14	1,16	1,09	0,98	1,42	1,28	1,05	1,02
k _L · 10 ⁴	5,47	5,17	6,25	6,45	4,05	5,30	7,35	7,87

Aria udată și parametri absorbției fizice sunt calculați ca și în cazul sistemului CO₂ / H₂O. În simulare trebuie introduse relații despre comportarea la echilibru și amplificarea procesului în fază lichidă, de către reacția chimică. Factorul de amplificare este calculat direct din numărul Hatta pe baza relației (1.26).

O corecție care se face comparativ cu absorbția în sistemul CO₂ / H₂O este asupra valorii constantei Henry. Valoarea acesteia se ajustează în funcție de molaritatea soluției de carbonat conform expresiei:

$$H_e = \varphi_{He} \cdot H_{e0} \tag{4.7}$$

$$\varphi_{He} = 10^{-0.125 \cdot M} \tag{4.8}$$

Rularea modelului matematic al absorberului pentru cazurile selectate a arătat necesitatea introducerii factorilor de corecție.

O comparație între valorile experimentale și simulare, evidențiază o corelare relativ bună în unele condiții de lucru, dar care se mai poate corecta prin introducerea unui factor de amplificare:

$$k_L = E_C \cdot k_L^0 \tag{4.9}$$

Obiectivul acestei ajustări este minimizarea erorilor dintre rezultatele de simulare și cele obținute experimental.

Tabel 4.19. Factorul de amplificare a procesului de absorbție de către reacția chimică

Parametru	Experiment							
	B1	B2	B3	B5	B6	B7	B8	B9
φ_{E_C}	0,97	0,89	1,32	1,06	1,10	1,13	0,99	0,89
E _C	5,45	4,16	4,47	5,29	3,52	4,19	4,64	5,55

Variația φ_{EC} funcție de gradul de carbonatare inițial este prezentată în figura 4.18:

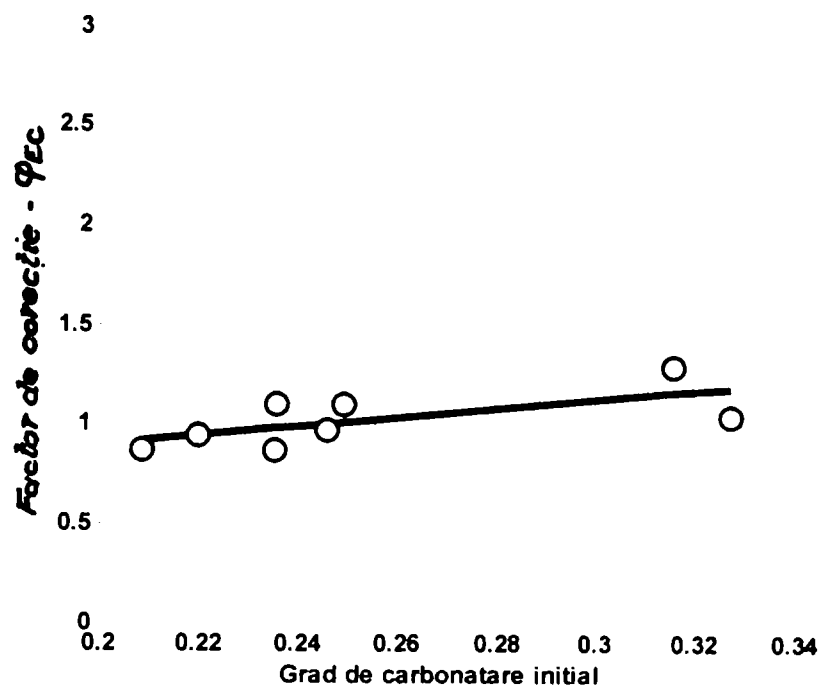


Figura 4.18. Analiza de regresie liniară (cazul sistemului $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3$)

În urma analizei de regresie liniară se obține o dependență de forma:

$$\varphi_{EC} = 0,4782 + 2,2194 \cdot \alpha_{IN} \quad (4.10)$$

$$k_L = \varphi_{EC} \cdot E_C \cdot k_L^0 \quad (4.11)$$

Această corecție ' φ_{EC} ' în expresia lui k_L este utilă în studiul efectului promotorilor asupra procesului de absorbție.

Efectuarea acestor corecții ale parametrilor transferului de masă în fază lichidă duc la o mai bună corelare între rezultatele experimentale și cele simulate.

4.4. ABSORBȚIA CO_2 ÎN SOLUȚII CALDE DE $\text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3$ CU PROMOTORI

Experimentele efectuate în sistemul $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3$ – activatori au urmărit evaluarea efectului promotorilor asupra transferului de masă. Efectul scontat este cel de amplificarea a reacției chimice dintre componentele sistemului [37].

Experimentele au fost realizate în condiții apropiate de cele ale zonei superioare ale absorberului industrial (presiuni parțiale, temperaturi, grad de carbonatare, etc).

S-au efectuat determinări experimentale cu patru promotori ai reacției chimice în sistemul $\text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3$:

- **2-(2aminoetoxi)-etanol** - Experimentele C1÷C12
- **Dietanolamina** - Experimentele D1÷D14
- **Trietanolamina** - Experimentele E1÷E9
- **Trietilamina** - Experimentele F1÷F8

Datorită numeroaselor surse de erori, datele colectate pe parcursul experimentelor trebuie supuse unui proces de validare fiind selectate seturile de date la care eroarea bilanțului de materiale pentru CO₂ (faza gazoasă versus faza lichidă) s-a încadrat în toleranța admisă (maximum 5 %).

Pe baza modelului matematic și hidrodinamic al procesului, implementat în MATLAB și a rezultatelor experimentale obținute, se reprezintă grafic profilul compoziției fazelor în absorber. Pentru faza lichidă, ca și în cazul sistemului K₂CO₃ / KHCO₃ se face o comparație între rezultatele simulate în ceea ce privește gradul de carbonatare și rezultatele analizelor inițială și finală ale soluției absorbante, iar în faza gazoasă, comparația privește variația raportului molar de-a lungul înălțimii coloanei (simulare) și analiza compoziției gazului în cele trei puncte: vârful, mijlocul și baza absorberului (experiment).

Evaluarea efectului promotorilor utilizați asupra reacției chimice pentru determinările experimentale selectate se face pe profilelor compozițiilor în absorber, prin minimizarea erorilor dintre rezultatele obținute experimental și cele ale simulării procesului [111].

Pentru realizarea unei bune corelări a rezultatelor experimentale cu cele simulate, se pot efectua corecții în model asupra coeficientului parțial de transfer de masă în fază lichidă prin utilizarea unui factor de amplificare reacției chimice.

Domeniile de variație ale parametrilor de lucru în cadrul determinărilor experimentale sunt prezentate în tabelul 4.20:

Tabel 4.20. Domeniile de variație ale parametrilor de lucru

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	3,1..5,0	[bar]
Temperatura medie în coloană T	330..340	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,20..1,52	[Nm ³ / h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	2,83..3,60 · 10 ⁻³	[kmol INERT / (m ² s)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	60..100	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	3,06..5,39 · 10 ⁻³	[m ³ / (m ² s)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	3,93..5,26 · 10 ⁻²	[kmol CO ₂ / kmol N ₂]
Numărul Peclet în fază gazoasă Pe_G	7..30	-
Numărul Peclet în fază lichidă Pe_L	23..51	-
Molaritatea soluției de K ₂ CO ₃	0,96..1,31	[mol / l]
Gradul de carbonatare $\alpha = [\text{HCO}_3^-] / [\text{K}^+]$	21..27	-
Compoziția soluției de carbonat	10	[%]

În funcție de regimul de curgere a fazei lichide (Re_L), pentru fiecare caz studiat se calculează valoarea numărului Peclet (Pe_L, Pe_G) cu relațiile (4.1 și 4.2).

4.4.1. 2-(2aminoetoxi)-etanol

În figura 4.19 este prezentat procesul de selecție și validare a datelor experimentale, pe baza erorii bilanțului (molar) de materiale pentru CO_2 (faza gazoasă versus faza lichidă), în cazul utilizării 2-(2aminoetoxi)-etanol în calitate de promotor:

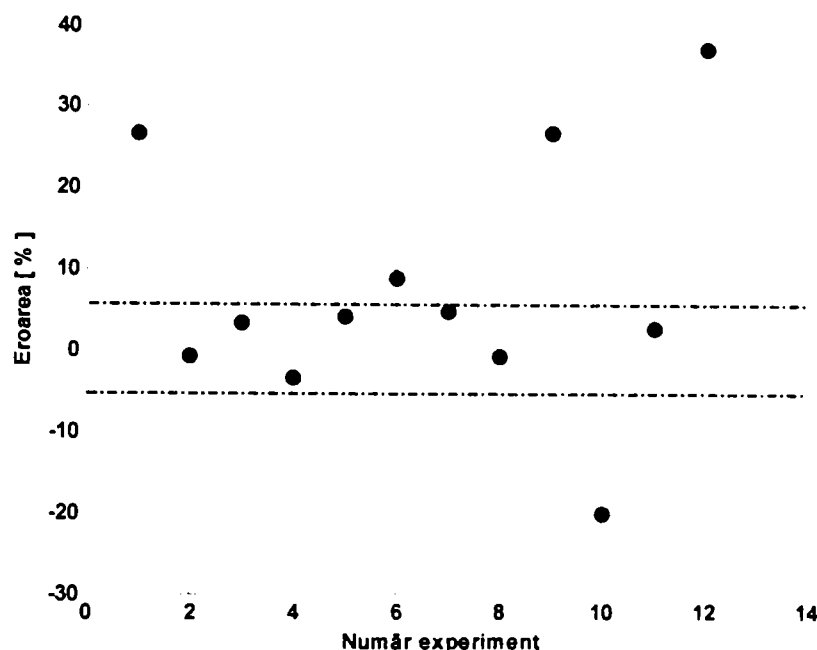


Figura 4.19. Selecția datelor experimentale (promotor: 2-(2aminoetoxi)-etanol)

În urma procesului de validare se vor lua în considerare experimentele C2, C3, C4, C5, C7, C8 și C11, care vor fi utilizate în prelucrările ulterioare.

Tabelul 4.21 reunește principalele date referitoare la bilanțul CO_2 pentru fiecare dintre cele 8 experimente.

Tabel 4.21. Selectarea seturilor de date (cazul AMET)

Parametru	Experiment						
	C2	C3	C4	C5	C7	C8	C11
G	1,36	1,52	1,52	1,36	1,52	1,52	1,20
L	100	60	100	60	60	100	75
$Y_{IN} \cdot 10^2$	4,44	4,38	4,38	4,49	4,57	4,60	4,82
$Y_{OUT} \cdot 10^2$	0,62	0,70	0,65	1,06	0,70	0,58	1,21
α_{IN}	27,00	25,06	25,06	26,15	24,28	22,92	21,96
α_{OUT}	29,35	29,18	27,60	29,48	28,75	25,71	24,54
$n_{CO_2} = f(Y_{IN}, Y_{OUT})$	2,2069	2,3790	2,4130	1,9759	2,4900	2,5965	1,8197
$n_{CO_2} = f(\alpha_{IN}, \alpha_{OUT})$	2,2186	2,2969	2,4930	1,8917	2,3370	2,6145	1,7670
Eroare [%]	-0,53	3,45	-3,31	4,26	4,84	-0,69	2,90

Experimentele validate în sistemul $CO_2 - K_2CO_3 / KHCO_3 - 2-(2aminoetoxi)-etanol$ sunt prezentate în continuare.

Experiment C2 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3 - \text{AMET}$

Tabel 4.22. Parametri de lucru (Experiment C2)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	4	[bar]
Temperatura medie în coloană T	337	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,3618	[Nm ³ / h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,22 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	100	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$4,38 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,43 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO_2 / kmol N_2]
Molaritatea soluției de K_2CO_3 M	0.97	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	27,00	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	29.35	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	44,74	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	9,58	-

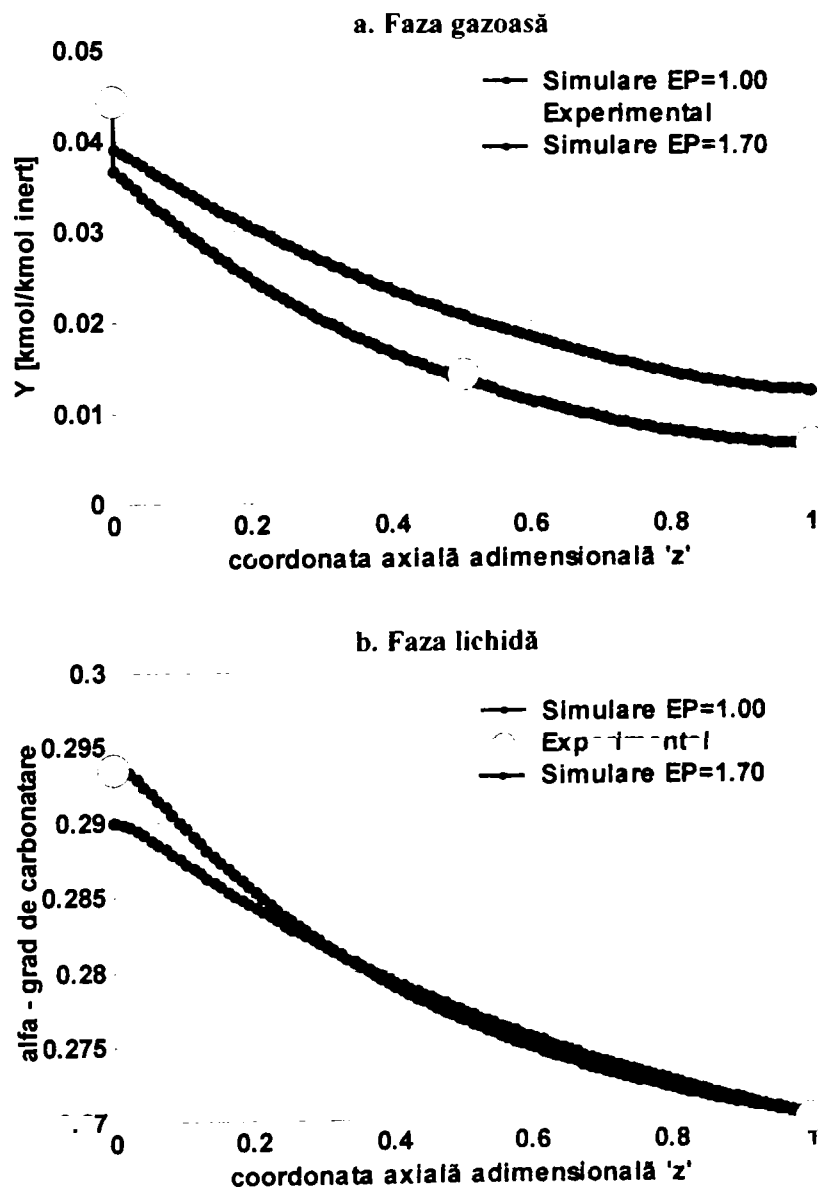


Figura 4.20. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment C2)

Experiment C3 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3 - \text{AMET}$

Tabel 4.23. Parametri de lucru (Experiment C3)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	5	[bar]
Temperatura medie în coloană T	334	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,52	[Nm ³ /h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,60 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	60	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$3,06 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,38 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO_2 / kmol N_2]
Molaritatea soluției de K_2CO_3 M	1,01	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	25,06	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	29,18	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	24,27	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	27,86	-

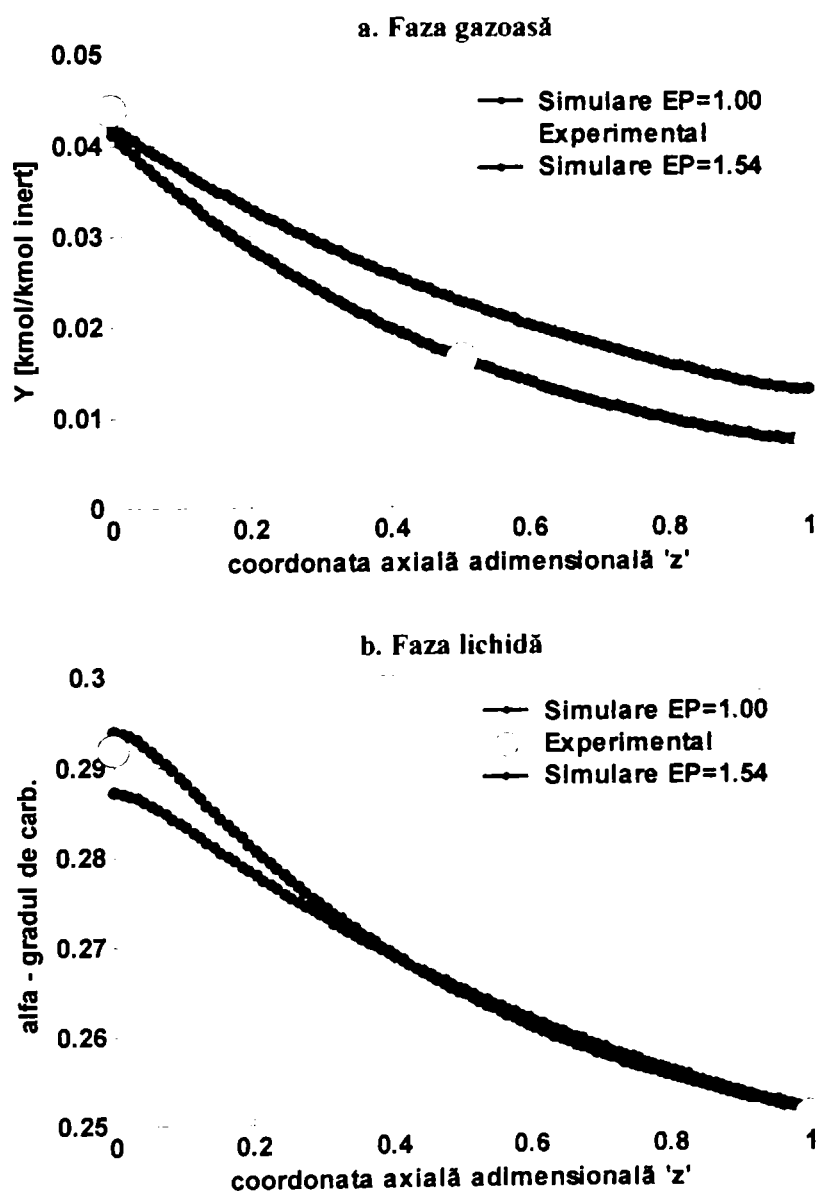


Figura 4.21. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment C3)

Experiment C4 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3 - \text{AMET}$

Tabel 4.24. Parametri de lucru (Experiment C4)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	5	[bar]
Temperatura medie în coloană T	334	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,52	[Nm ³ / h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,6 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	100	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$4,38 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,38 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO_2 / kmol N_2]
Molaritatea soluției de K_2CO_3 M	1,01	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	25,06	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	27,60	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	44,671	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	10,097	-

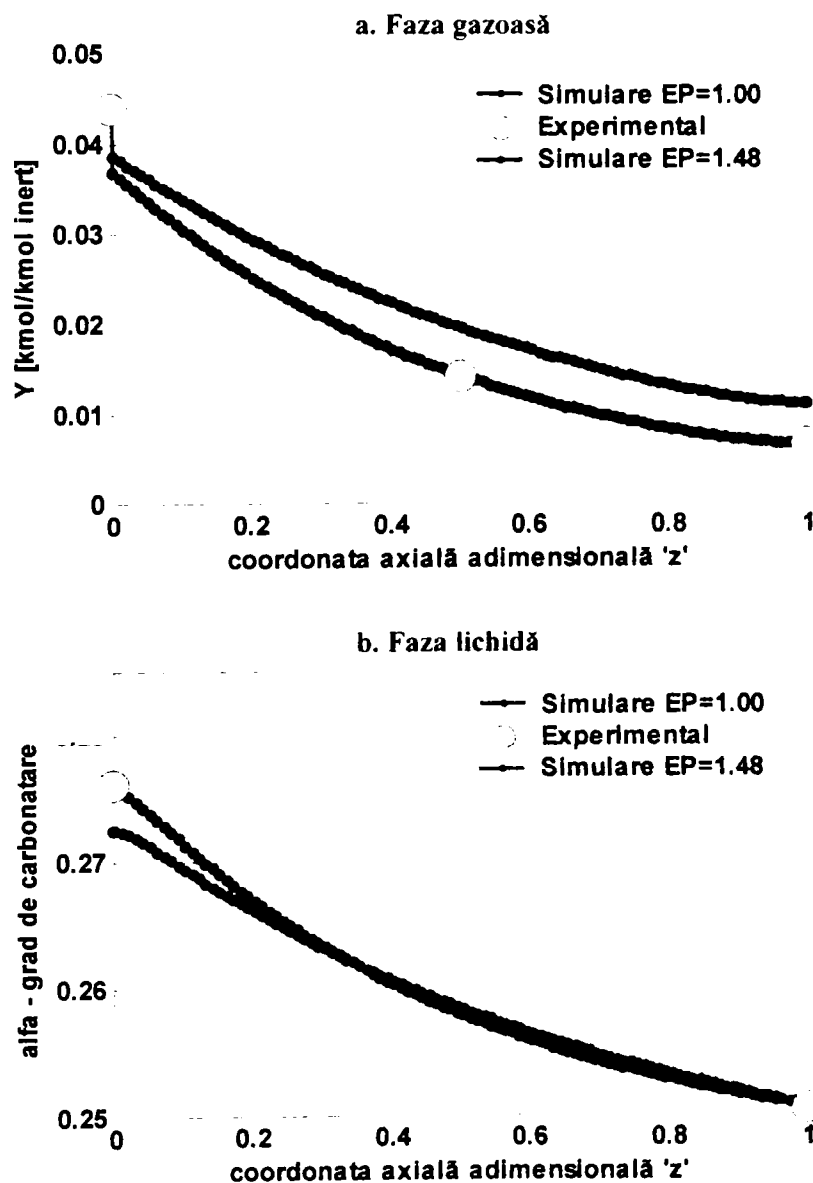


Figura 4.22. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment C4)

Experiment C5 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{KHCO}_3 - \text{AMET}$

Tabel 4.25. Parametri de lucru (Experiment C5)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	4	[bar]
Temperatura medie în coloană T	331	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,36	[Nm ³ / h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,22 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	60	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$3,06 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,49 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO_2 / kmol N_2]
Molaritatea soluției de K_2CO_3 M	1,03	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	26,15	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	29,48	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	23,00	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	29,69	-

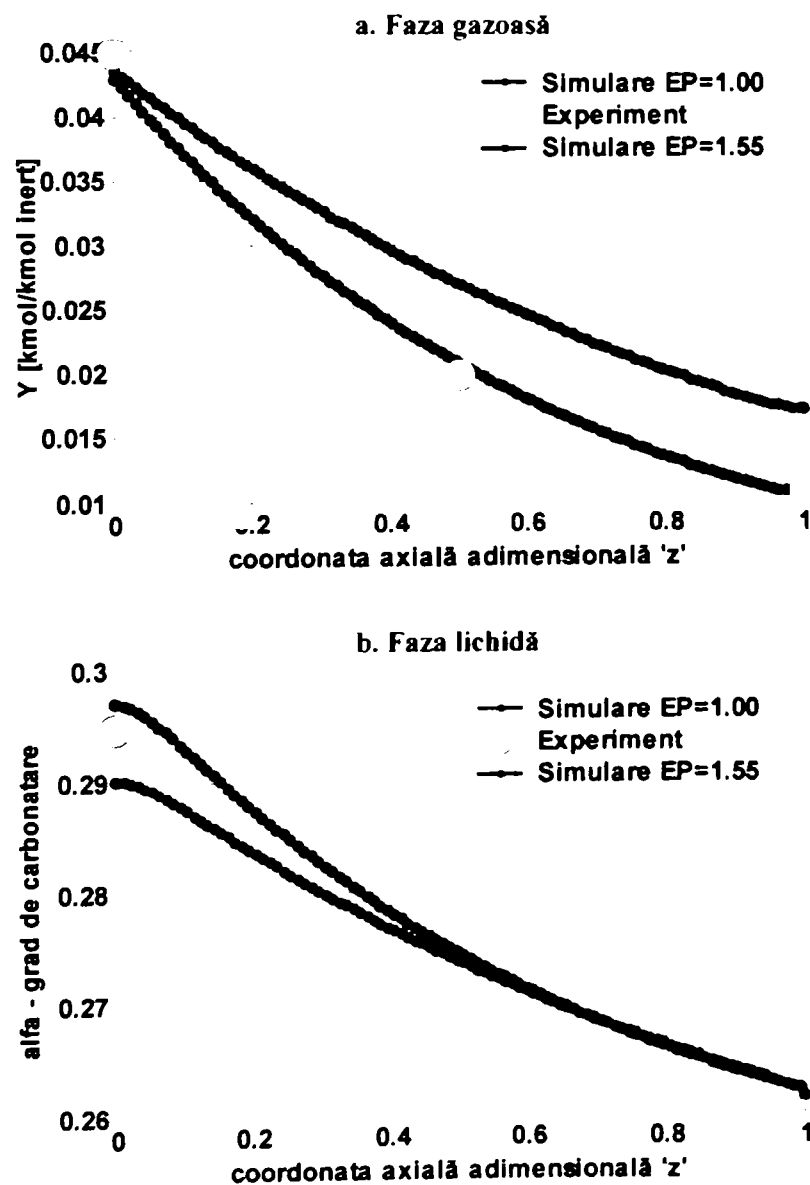


Figura 4.23. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment C5)

Experiment C7 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3 - \text{AMFT}$

Tabel 4.26. Parametri de lucru (Experiment C7)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	5	[bar]
Temperatura medie în coloană T	332	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,52	[Nm ³ /h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,59 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} /(m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	60	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$3,06 \cdot 10^{-3}$	[m ³ /(m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,57 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO ₂ /kmol N ₂]
Molaritatea soluției de K ₂ CO ₃ M	0,96	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	24,28	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	28,75	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	23,10	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	29,55	-

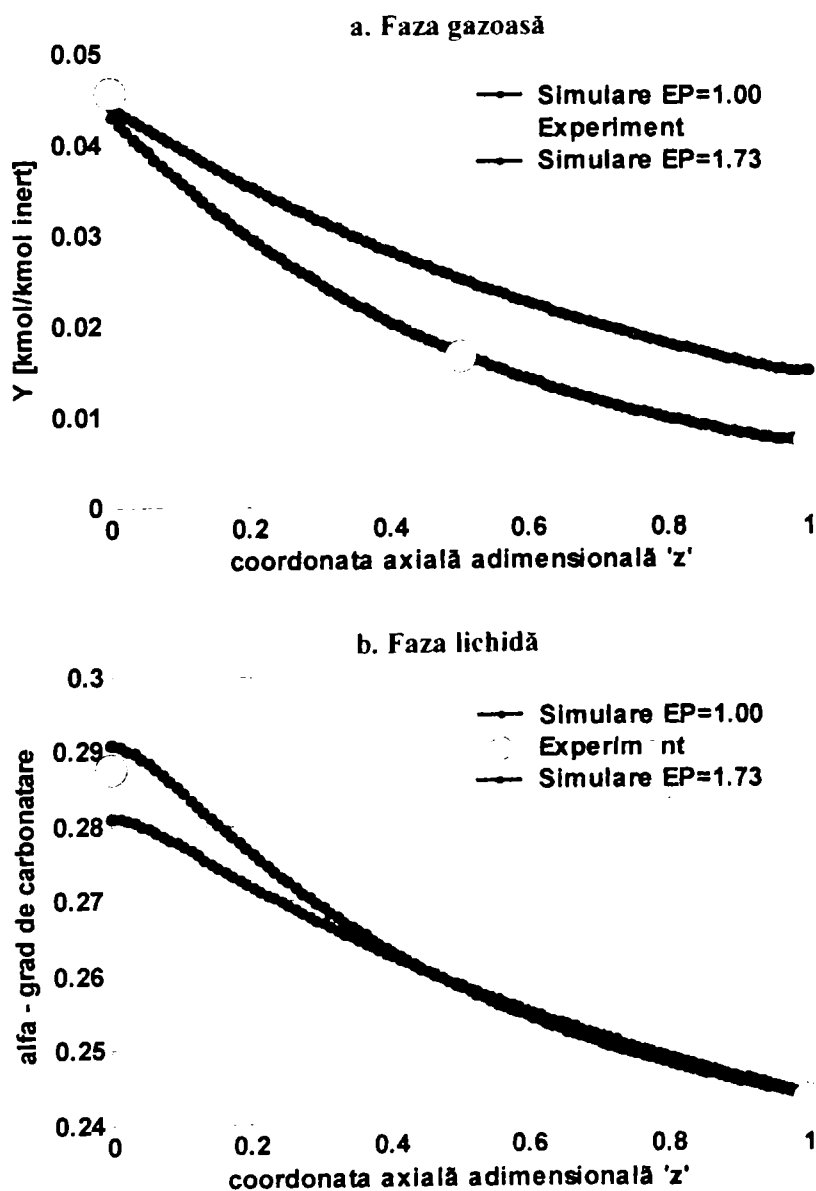


Figura 4.24. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment C7)

Experiment C8 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3 - \text{AMET}$

Tabel 4.27. Parametri de lucru (Experiment C8)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	5	[bar]
Temperatura medie în coloană T	332	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,52	[Nm ³ / h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,59 \cdot 10^{-3}$	[kmol INERT / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	100	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$4,38 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,60 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO ₂ / kmol N ₂]
Molaritatea soluției de K ₂ CO ₃ M	0,96	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	22,92	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	25,71	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	42,20	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	11,40	-

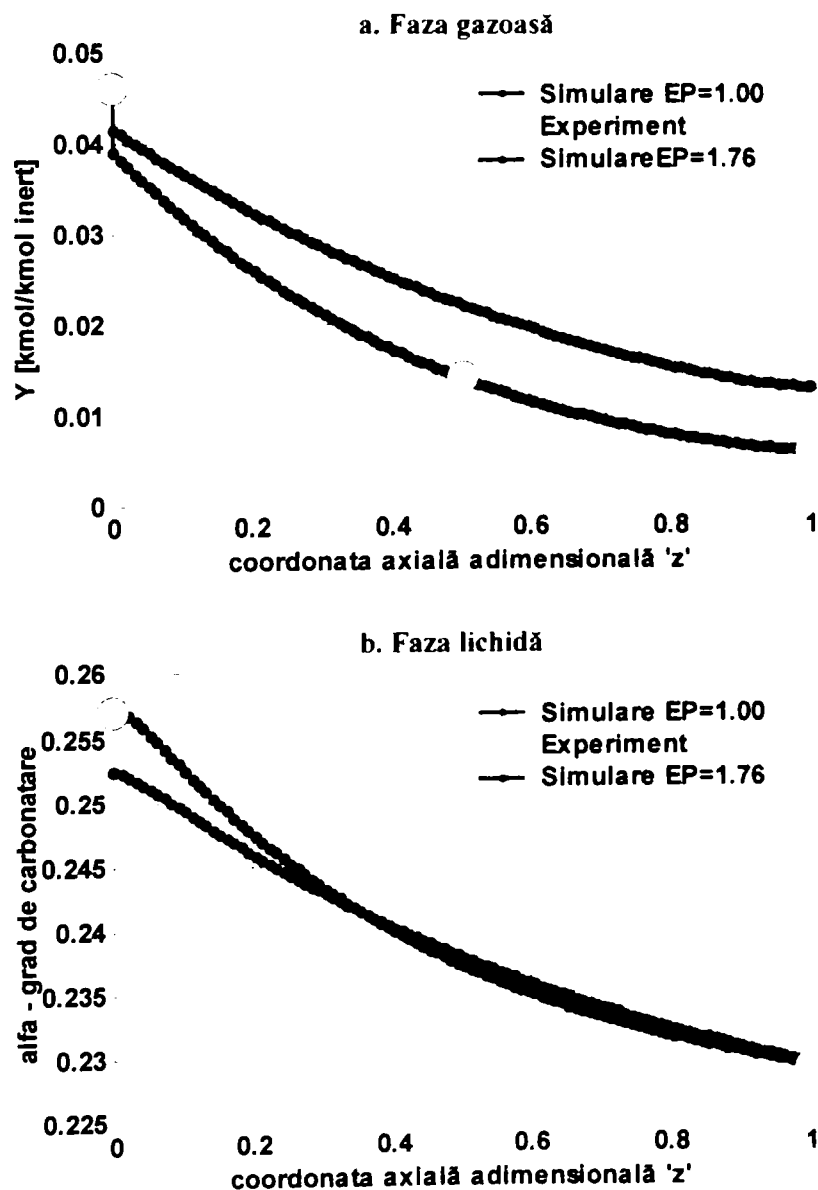


Figura 4.25. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment C8)

Experiment C11 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3 - \text{AMET}$

Tabel 4.28. Parametri de lucru (Experiment C11)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	3,1	[bar]
Temperatura medie în coloană T	331	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,20	[Nm ³ /h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$2,82 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	75	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$3,93 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,82 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO_2 / kmol N_2]
Molaritatea soluției de K_2CO_3 M	0,96	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	21,96	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	24,54	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	29,57	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	21,33	-

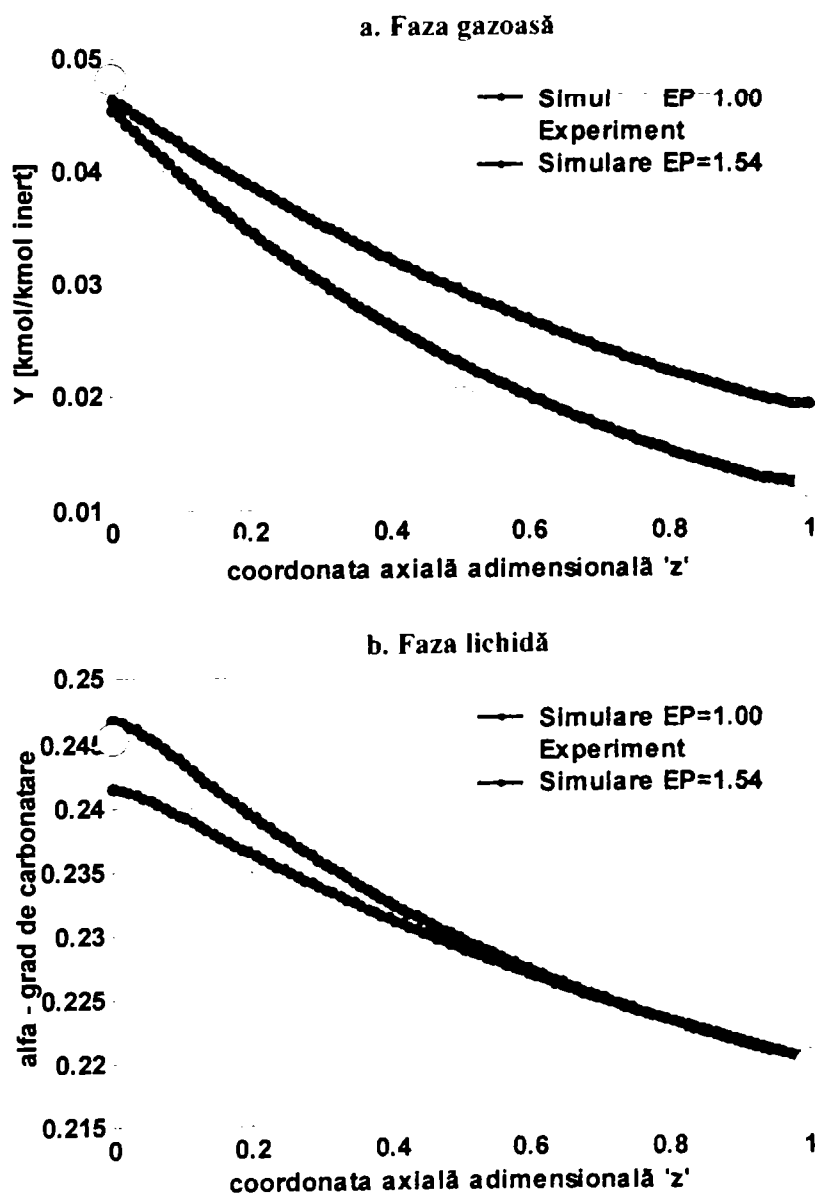


Figura 4.26. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment C11)

Tabelul 4.29 prezintă principalii parametri de transfer de masă din cadrul determinărilor luate în considerare:

Tabel 4.29. Parametri de transfer de masă (Cazul AMET)

Parametru	Experiment						
	C2	C3	C4	C5	C7	C8	C11
A_u	134,88	115,94	134,69	115,54	115,57	134,23	123,58
$He \cdot 10^2$	1,04	1,11	1,07	1,20	1,22	1,20	1,25
$k_L \cdot 10^4$	12,3	9,48	9,76	7,57	8,68	9,22	7,30

Aria udată și parametri transferului de masă sunt calculați ca și în cazul sistemului $CO_2 - K_2CO_3 / KHCO_3$ studiat anterior.

Rularea modelului matematic al absorberului și efectuarea unei comparații între valorile experimentale și simulare, subliniază necesitatea corelării datelor experimentale prin introducerea unui factor de amplificare în vederea minimizării erorilor dintre rezultatele de simulare și cele obținute experimental:

$$k_L = E_P \cdot \Phi_{EC} \cdot E_C \cdot k_L^0 \quad (4.12)$$

Tabel 4.30. Factorul de amplificare E_P (Cazul AMET)

Parametru	Experiment						
	C2	C3	C4	C5	C7	C8	C11
E_P	1,70	1,54	1,48	1,55	1,73	1,76	1,54

Acest factor de amplificare evidențiază prin valoarea sa, influența pe care o exercită promotorul asupra reacției chimice și implicit asupra întregului proces de absorbție.

Forma grafică a rezultatelor obținute în ceea ce privește valoarea factorului de amplificare în funcție de gradul de carbonatare inițial al soluției este prezentată în figura 4.27:

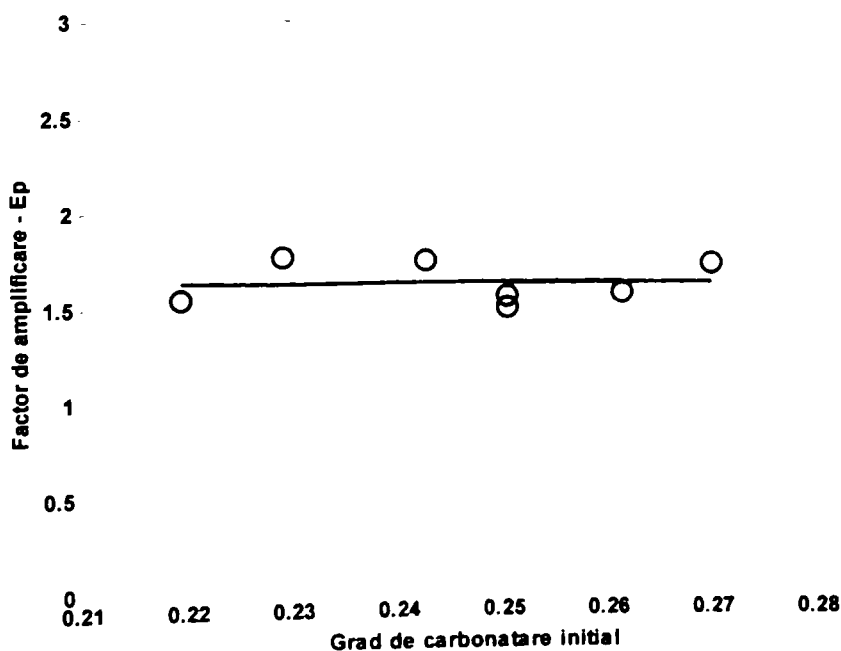


Figura 4.27. Analiza de regresie liniară (cazul AMET)

4.4.2. Dietanolamina

În figura 4.28 este prezentat procesul de selecție și validare a datelor experimentale, pe baza erorii bilanțului (molar) de materiale pentru CO₂ (faza gazoasă versus faza lichidă), în cazul utilizării dietanolaminei ca promotor a reacției chimice:

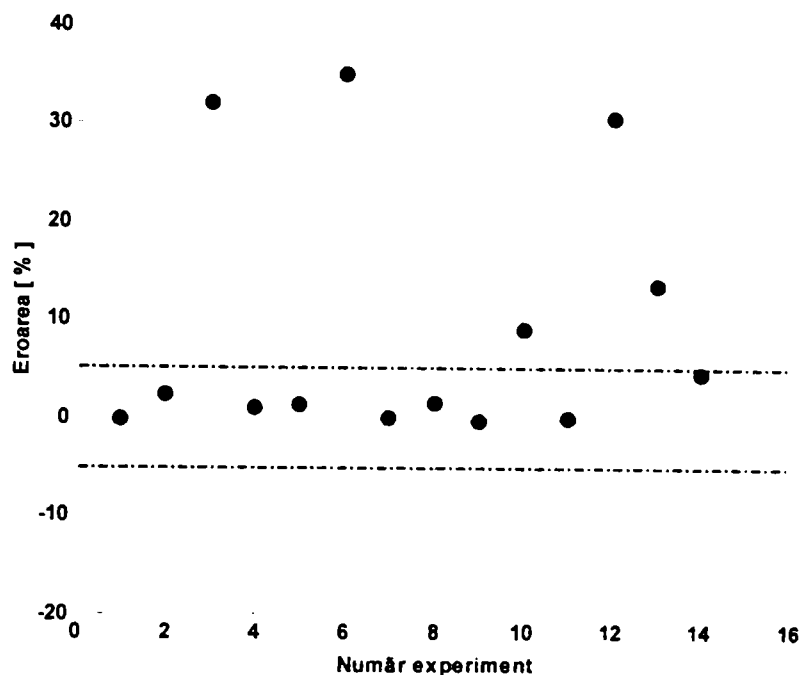


Figura 4.28. Selecția datelor experimentale (promotor: dietanolamina)

În urma procesului de validare se vor lua în considerare experimentele **D1, D2, D4, D5, D7, D8, D9, D11 și D14**, care vor fi utilizate în prelucrările ulterioare.

Tabelul 4.31 reunește principalele date referitoare la bilanțul CO₂ pentru fiecare din cele 8 experimente.

Tabel 4.31. Selectarea seturilor de date (Cazul DEA)

Parametru	Experiment								
	D1	D2	D4	D5	D7	D8	D9	D11	D14
G	1,41	1,41	1,41	1,41	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32
L	65	100	60	100	107	105	75	100	70
Y_{IN} · 10²	3,93	3,95	4,49	5,26	4,71	4,71	5,04	4,93	4,99
Y_{OUT} · 10²	0,4	0,41	0,37	0,39	0,45	0,4	0,45	0,73	0,43
α_{IN}	27,10	23,68	22,32	24,40	21,24	17,05	16,08	28,74	17,91
α_{OUT}	30,39	25,56	26,27	26,98	23,40	19,18	19,28	30,57	20,87
n_{CO2}=f (Y_{IN},Y_{OUT})	2,1306	2,1369	2,4773	2,9059	2,3841	2,4135	2,5607	2,3370	2,5430
n_{CO2}=f (α_{IN},α_{OUT})	2,1325	2,0849	2,4484	2,8662	2,3806	2,3742	2,5672	2,3340	2,4256
Eroare [%]	- 0,09	2,43	1,16	1,36	0,14	1,63	- 0,25	0,13	4,61

Pe baza modelului matematic și hidrodinamic al procesului, implementat în MATLAB și a rezultatelor experimentale obținute, se reprezintă grafic profilul compoziției fazelor în absorber. Pentru faza lichidă, ca și în cazul sistemului $K_2CO_3 / KHCO_3$ se face o comparație între rezultatele simulate în ceea ce privește gradul de carbonatare și rezultatele analizelor inițială și finală ale soluției absorbante, iar în faza gazoasă, comparația privește variația raportului molar de-a lungul înălțimii coloanei (simulare) și analiza compoziției gazului în cele trei puncte: vârful, mijlocul și baza absorberului (experiment).

Evaluarea efectului dietanolaminei asupra reacției chimice pentru determinările experimentale selectate se face pe profilelor compozițiilor în absorber, prin minimizarea erorilor dintre rezultatele obținute experimental și cele ale simulării procesului.

Pentru realizarea unei bune corelări a rezultatelor experimentale cu cele simulate, se pot efectua corecții în model asupra coeficientului parțial de transfer de masă în fază lichidă prin utilizarea factorului de amplificare reacției chimice.

Experimentele validate în sistemul $CO_2 - K_2CO_3 / KHCO_3$ – dietanolamină sunt prezentate în continuare.

Experiment D1 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3 - \text{DEA}$

Tabel 4.32. Parametri de lucru (Experiment D1)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	4,3	[bar]
Temperatura medie în coloană T	330	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1.41	[Nm ³ / h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,35 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	65	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$3,35 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$3,92 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO_2 / kmol N_2]
Molaritatea soluției de K_2CO_3 M	1.07	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	27.10	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	30.39	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	24.57	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	27.43	-

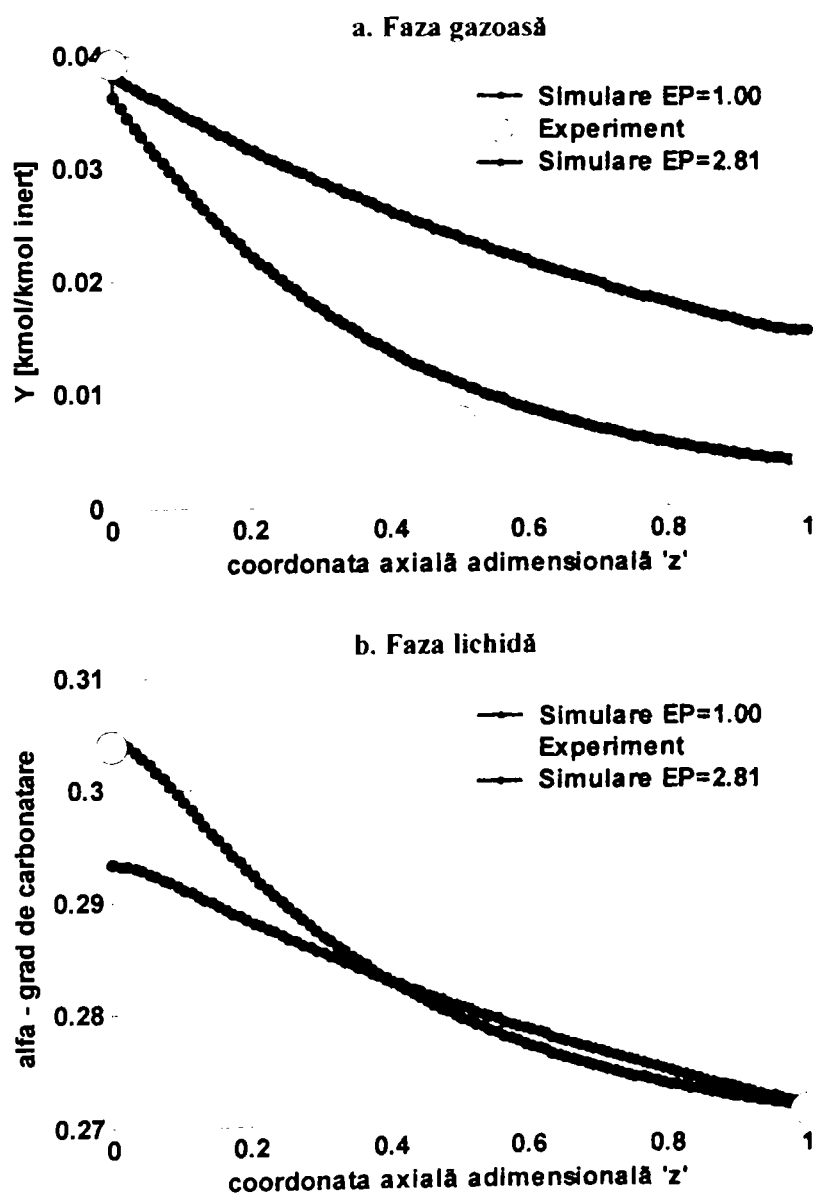


Figura 4.29. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment D1)

Experiment D2 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3 - \text{DFA}$

Tabel 4.33. Parametri de lucru (Experiment D2)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	4,3	[bar]
Temperatura medie în coloană T	333	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,41	[Nm ³ / h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,35 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	100	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$4,38 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$3,95 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO_2 / kmol N_2]
Molaritatea soluției de K_2CO_3 M	1,14	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	23,68	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	25,56	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	42,55	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	11,21	-

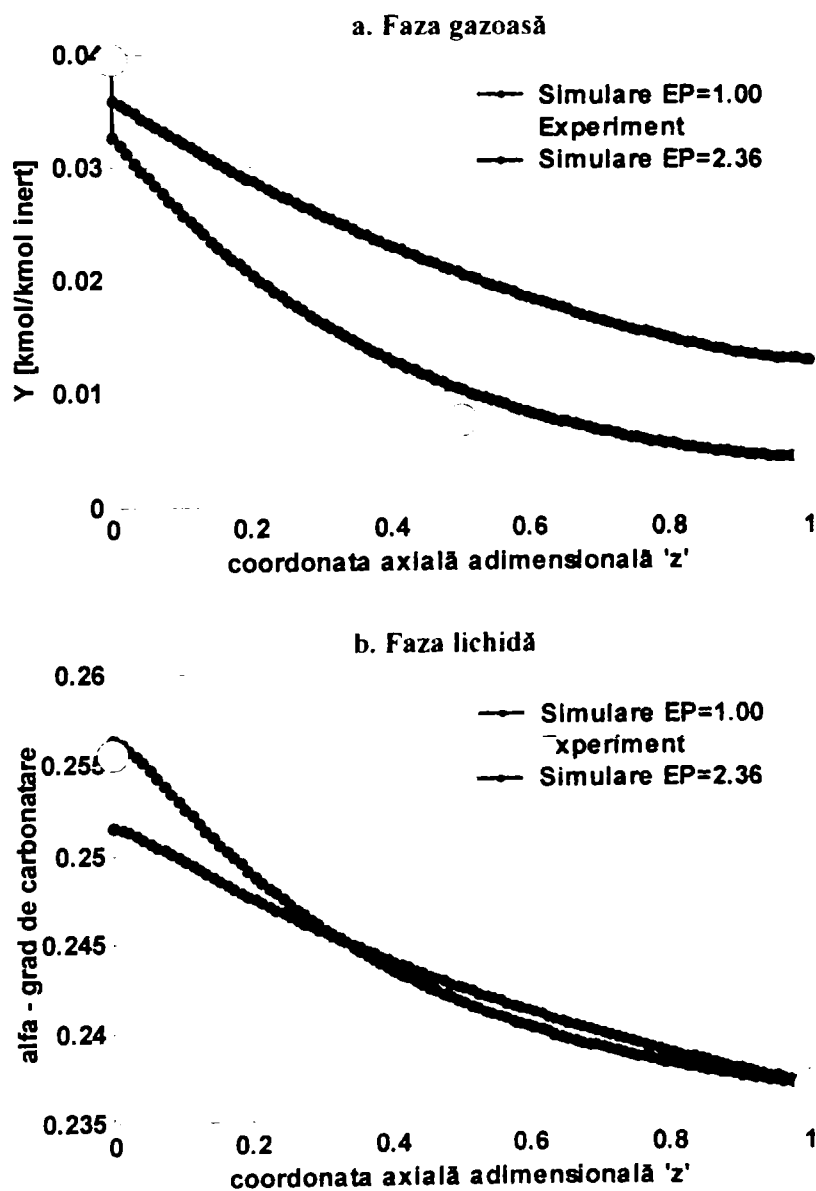


Figura 4.30. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment D2)

Experiment D4 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3 - \text{DEA}$

Tabel 4.34. Parametri de lucru (Experiment D4)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	4,3	[bar]
Temperatura medie în coloană T	334	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,41	[Nm ³ / h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,3410^{-3}$	[kmol INERT / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	60	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$3,0610^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,49 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO ₂ / kmol N ₂]
Molaritatea soluției de K ₂ CO ₃ M	1,12	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	22,32	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	26,27	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	24,267	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	27.861	-

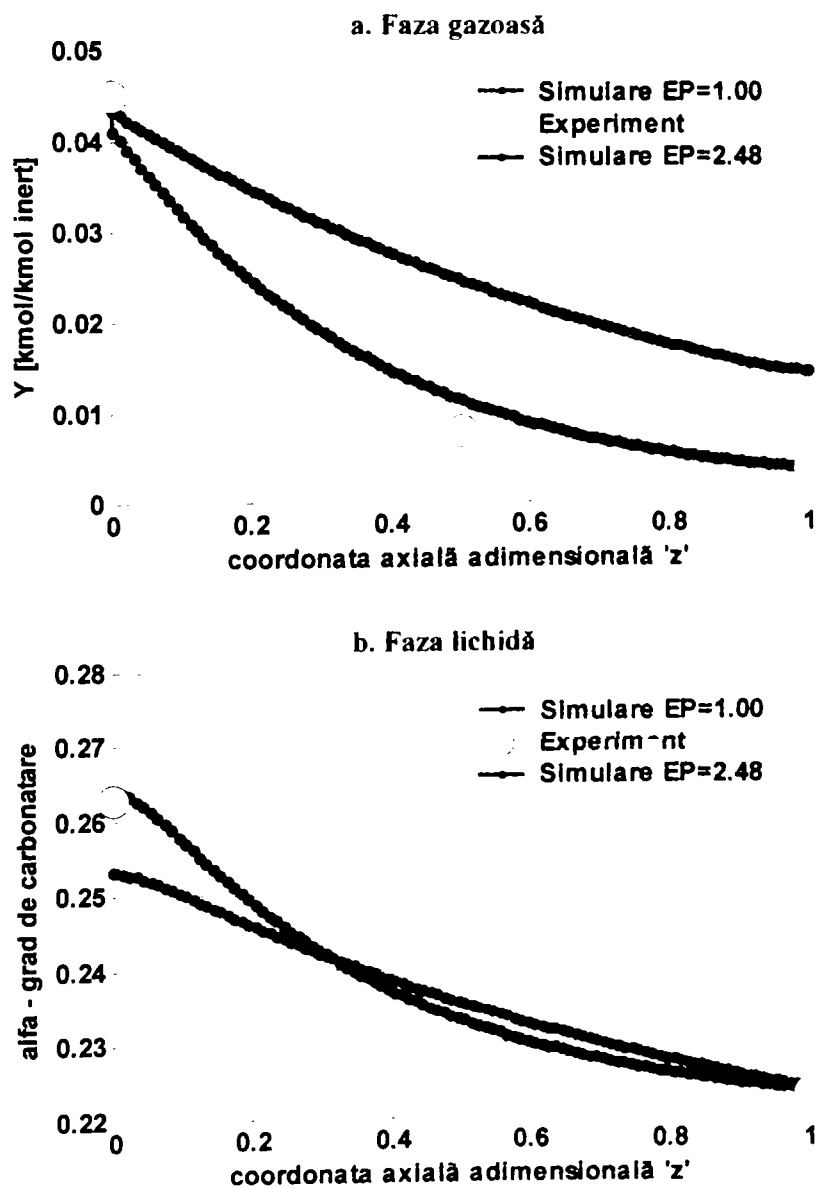


Figura 4.31. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment D4)

Experiment D5 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3 - \text{DEA}$

Tabel 4.35. Parametri de lucru (Experiment D5)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	4,3	[bar]
Temperatura medie în coloană T	337	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,41	[Nm ³ / h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,31 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	100	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$4,38 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,26 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO_2 / kmol N_2]
Molaritatea soluției de K_2CO_3 M	1,14	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	24,40	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	26,98	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	44,740	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	9,5809	-

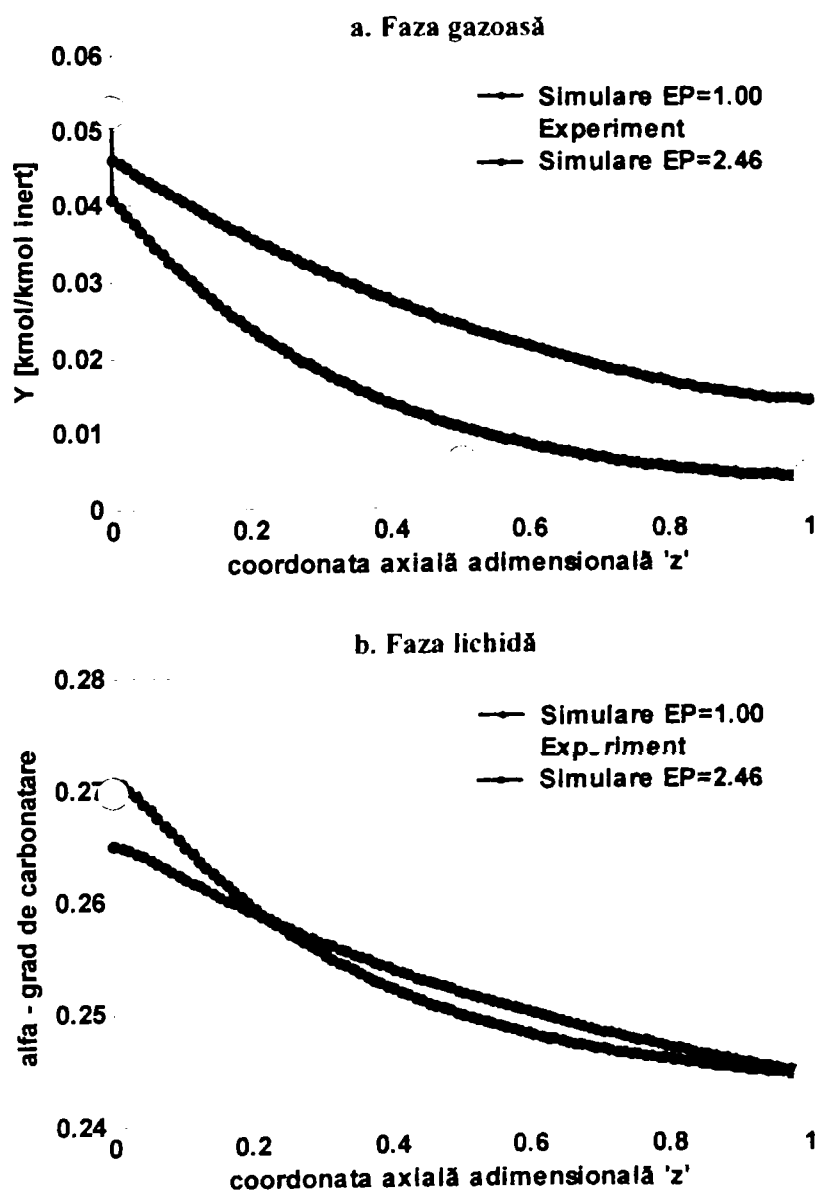


Figura 4.32. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment D5)

Experiment D7 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3 - \text{DEA}$

Tabel 4.36. Parametri de lucru (Experiment D7)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	3,75	[bar]
Temperatura medie în coloană T	339	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,32	[Nm ³ /h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,1 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	107	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$4,79 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,71 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO_2 / kmol N_2]
Molaritatea soluției de K_2CO_3 M	1,05	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	21,24	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	23,40	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	50,54	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	7,57	-

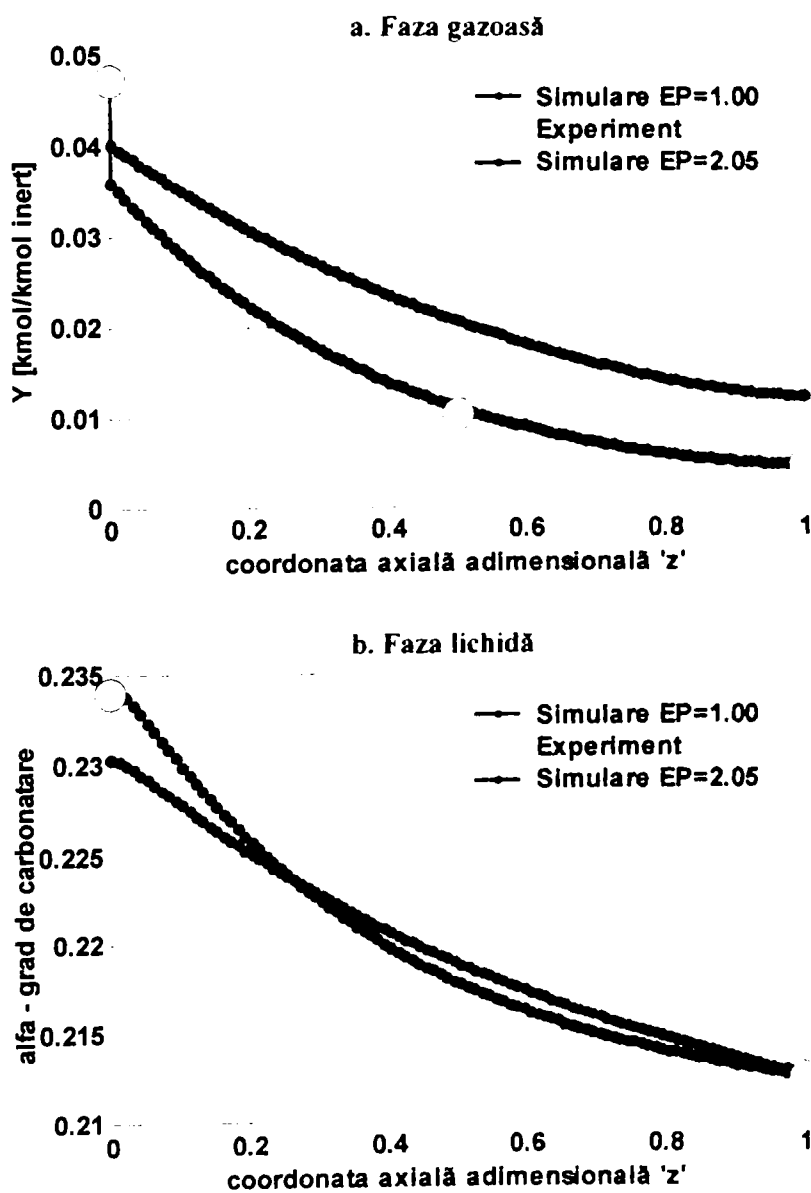


Figura 4.33. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment D7)

Experiment D8 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3 - \text{DEA}$

Tabel 4.37. Parametri de lucru (Experiment D8)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	3,75	[bar]
Temperatura medie în coloană T	339	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,32	[Nm ³ / h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,1 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	105	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$4,67 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,71 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO_2 / kmol N_2]
Molaritatea soluției de K_2CO_3 M	1,09	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	17,05	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	19,18	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	49,85	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	7,83	-

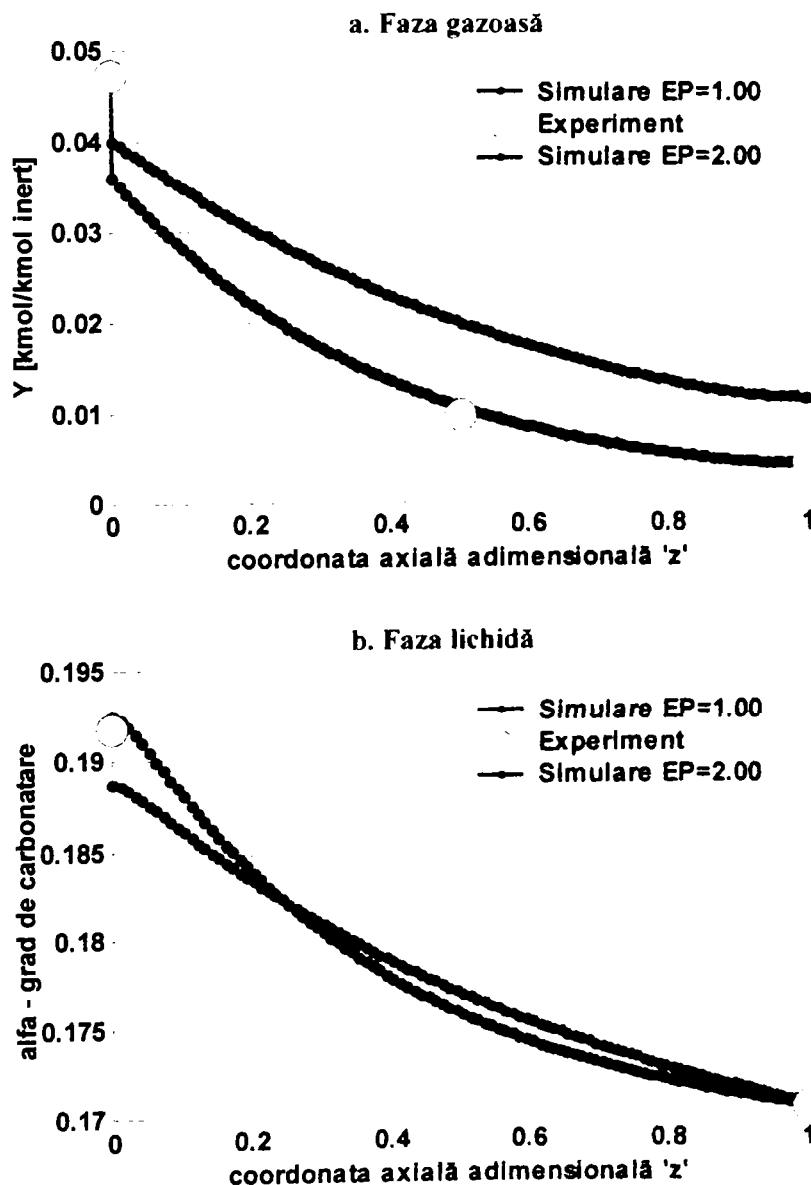


Figura 4.34. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment D8)

Experiment D9 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3 - \text{DEA}$

Tabel 4.38. Parametri de lucru (Experiment D9)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	3,75	[bar]
Temperatura medie în coloană T	332	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,32	[Nm ³ / h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,10 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	75	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$3,93 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$5,04 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO_2 / kmol N_2]
Molaritatea soluției de K_2CO_3 M	1,13	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	16,08	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	19,28	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	30,32	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	20,55	-

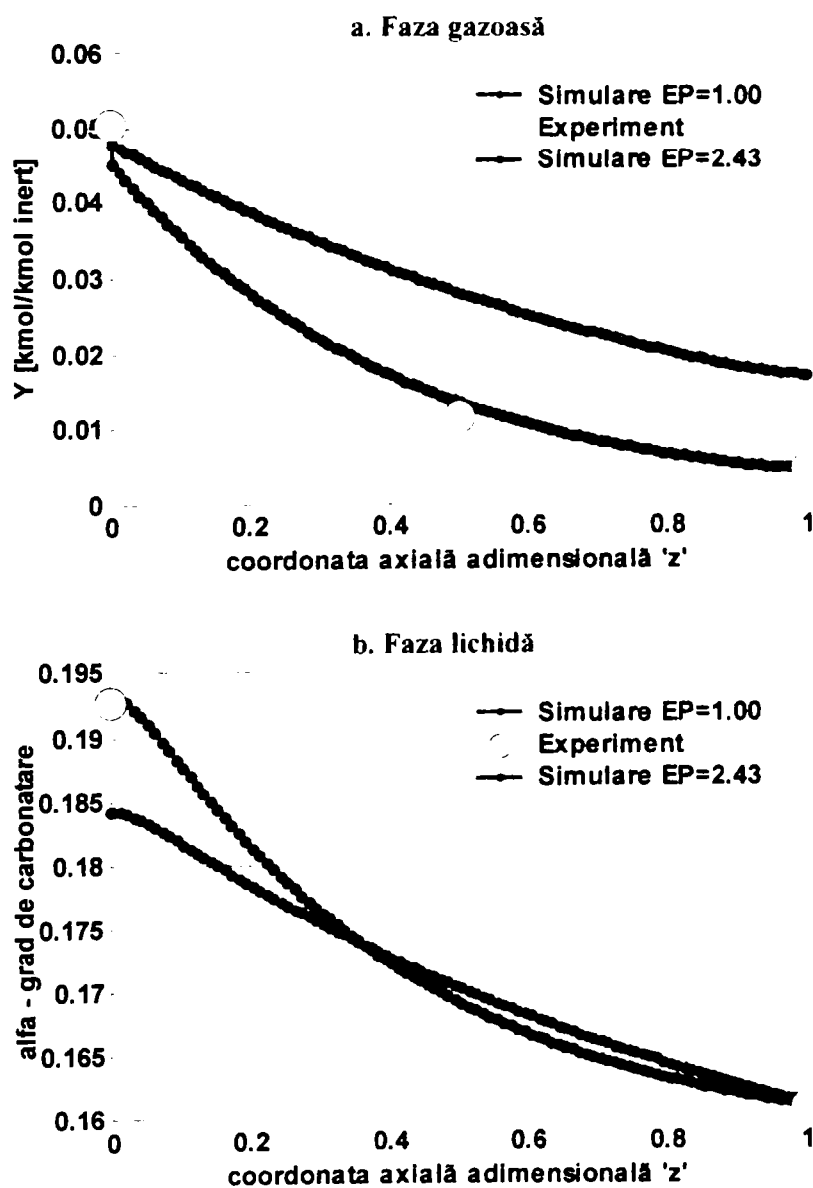


Figura 4.35. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment D9)

Experiment D11 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{KHCO}_3 - \text{DEA}$

Tabel 4.39. Parametri de lucru (Experiment D11)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	3.75	[bar]
Temperatura medie în coloană T	338	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1.32	[Nm ³ h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3.10 \cdot 10^{-3}$	[kmol INERT (m ² ·h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	100	[l h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$4.38 \cdot 10^{-3}$	[m ³ (m ² ·h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4.93 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO ₂ : kmol N ₂]
Molaritatea soluției de K ₂ CO ₃ M	1.31	[mol l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	28.74	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	30.57	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	44.45	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	9.25	-

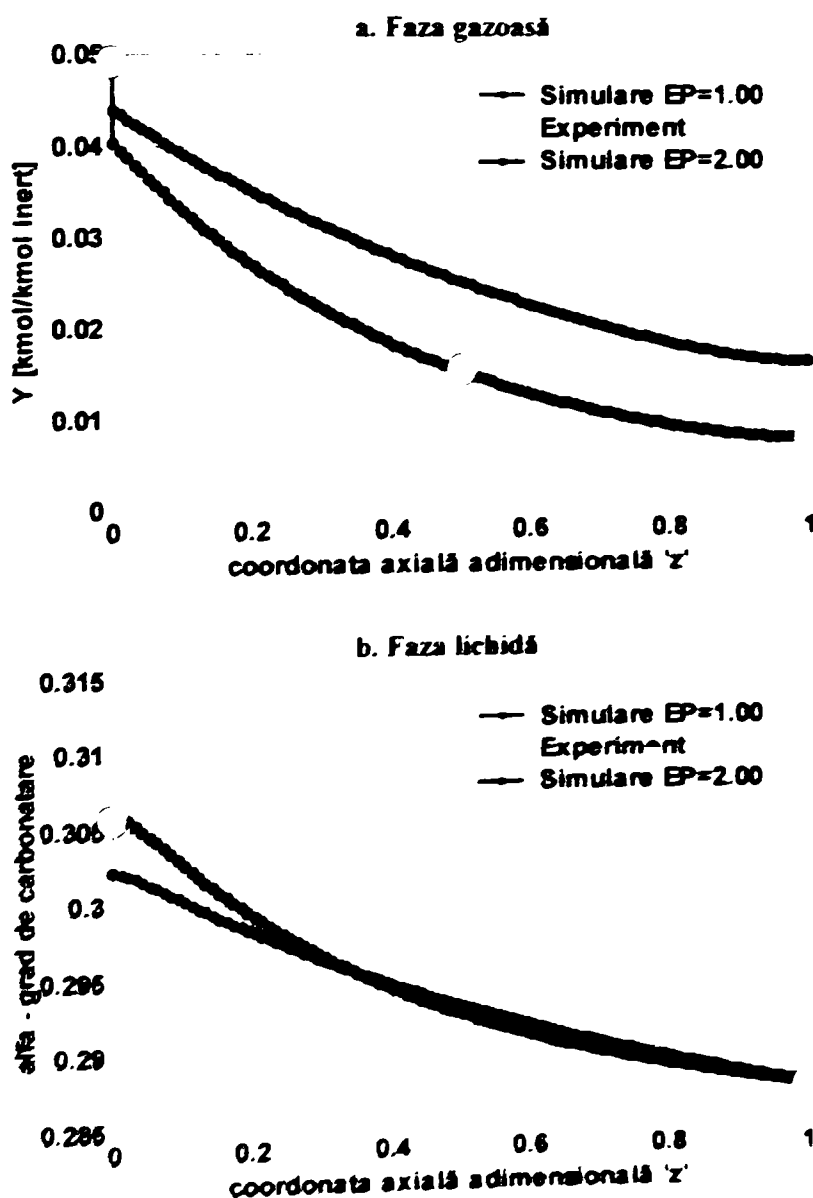


Figura 4.36. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment D11)

Experiment D14 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{KHCO}_3 - \text{DEA}$

Tabel 4.40. Parametri de lucru (Experiment D14)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	3,75	[bar]
Temperatura medie în coloană T	333	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,32	[Nm ³ /h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,10 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} /(m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	70	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$3,64 \cdot 10^{-3}$	[m ³ /(m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,98 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO ₂ /kmol N ₂]
Molaritatea soluției de K ₂ CO ₃ M	1,24	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	17,91	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	20,87	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	28,21	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	22,85	-

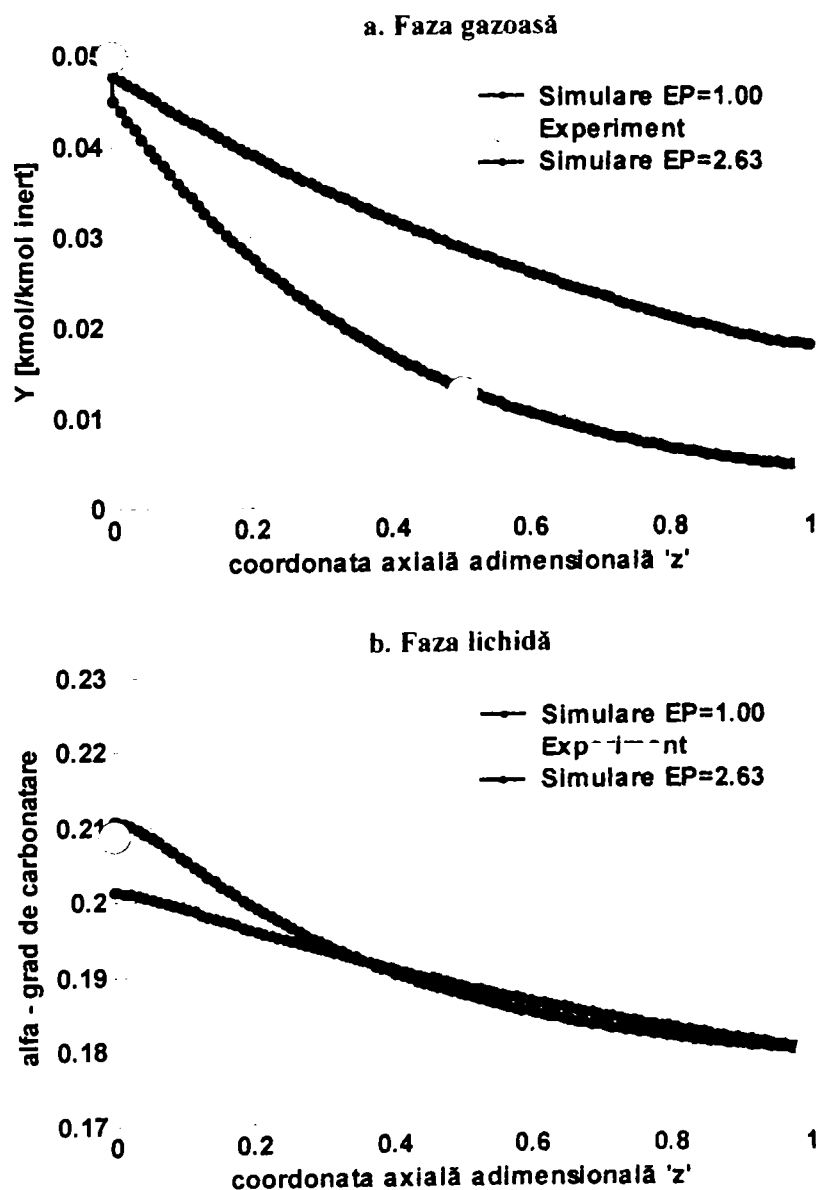


Figura 4.37. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment D14)

Tabelul 4.41 prezintă principalii parametri de transfer de masă din cadrul determinărilor luate în considerare:

Tabel 4.41. Parametri de transfer de masă (Cazul DEA)

Parametru	Experiment								
	D1	D2	D4	D5	D7	D8	D9	D11	D14
A_u	118,23	134,30	115,94	134,88	137,52	136,89	123,77	135,00	121,32
$He \cdot 10^2$	1,25	1,12	1,07	0,99	0,98	0,95	1,14	0,92	1,09
$k_L \cdot 10^4$	12,10	12,75	15,50	18,04	16,96	17,69	13,42	15,37	14,76

Aria udată și parametri transferului de masă sunt calculați ca și în cazul sistemului $CO_2 - K_2CO_3 / KHCO_3$. Rularea modelului matematic al absorberului pentru cazurile selectate și efectuarea comparației între valorile experimentale și simulare, impun utilizarea factorului de amplificare E_C , valorile pentru acest factor obținute în cazul utilizării dietanolaminei sunt prezentate în tabelul 4.42.

Tabel 4.42. Factorul de amplificare E_p (Cazul DEA)

Parametru	Experiment								
	D1	D2	D4	D5	D7	D8	D9	D11	D14
E_p	2,81	2,36	2,48	2,46	2,05	2,00	2,43	2,00	2,63

Forma grafică a rezultatelor obținute în ceea ce privește valoarea factorului de amplificare în funcție de gradul de carbonatare inițial al soluției este prezentată în figura 4.38:

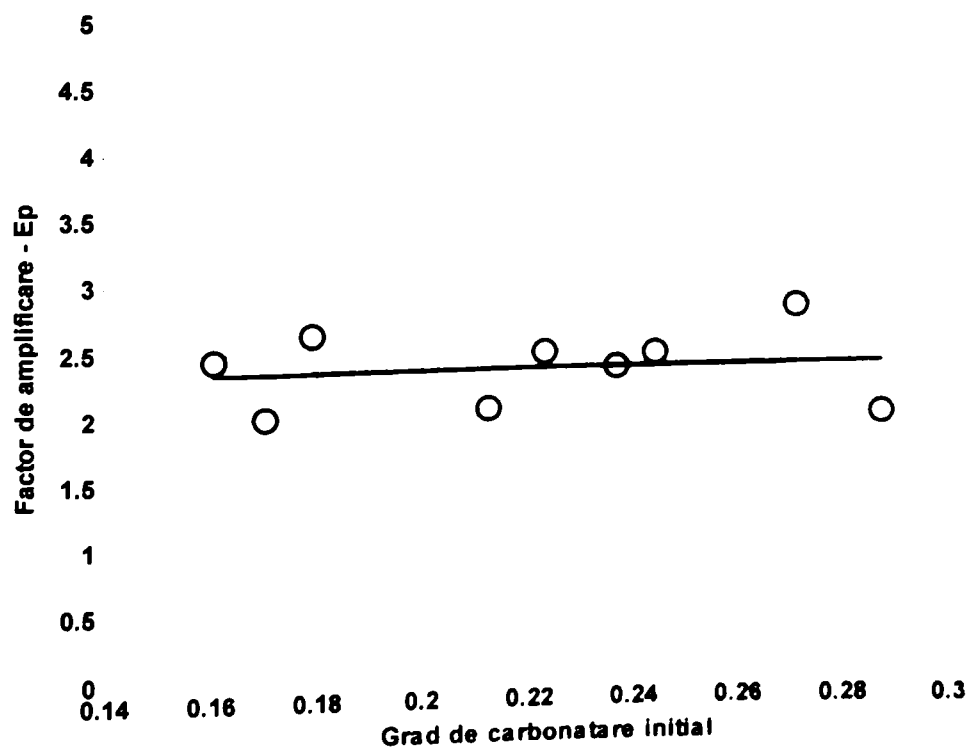


Figura 4.38. Analiza de regresie liniară (Cazul DEA)

4.4.3. Trietanolamina

În figura 4.39 este prezentat procesul de selecție și validare a datelor experimentale, pe baza erorii bilanțului (molar) de materiale pentru CO₂ (faza gazoasă versus faza lichidă), în cazul utilizării trietanolaminei:

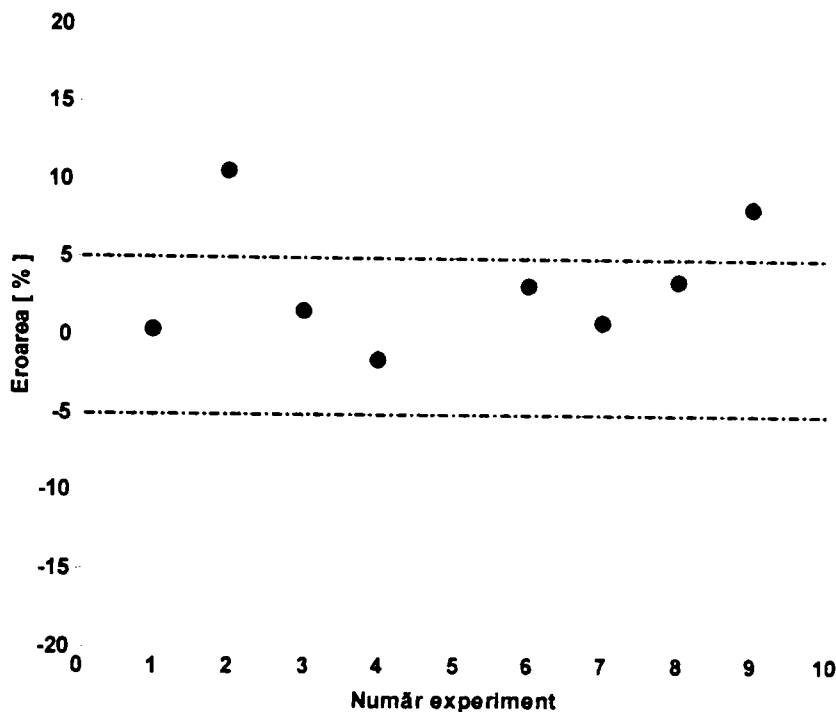


Figura 4.39. Selecția datelor experimentale (promotor: trietanolamina)

În urma procesului de validare se vor lua în considerare experimentele E1, E3, E4, E6, E7 și E8, care vor fi utilizate în prelucrările ulterioare.

Tabelul 4.43 reunește principalele date referitoare la bilanțul CO₂ pentru fiecare din cele 6 experimente.

Tabel 4.43. Selectarea seturilor de date pe baza bilanțului CO₂ (Cazul TEA)

Parametru	Experiment					
	E1	E3	E4	E6	E7	E8
G	1,37	1,41	1,41	1,20	1,20	1,20
L	60	60	95	102	102	73
$Y_{IN} \cdot 10^2$	3,68	4,00	3,57	4,93	4,84	4,82
$Y_{OUT} \cdot 10^2$	0,71	0,78	0,58	1,19	1,34	1,42
α_{IN}	24,36	23,61	23,22	25,80	22,55	20,78
α_{OUT}	27,27	26,64	25,11	27,59	24,27	23,11
$n_{CO_2}=f(Y_{IN}, Y_{OUT})$	1,7419	1,9352	1,8091	1,8840	1,7662	1,7127
$n_{CO_2}=f(\alpha_{IN}, \alpha_{OUT})$	1,7347	1,9025	1,8364	1,8156	1,7485	1,6489
Eroare [%]	0,41	1,69	-1,50	3,62	1,00	3,72

Pe baza modelului matematic și hidrodinamic al procesului, implementat în MATLAB și a rezultatelor experimentale obținute, se reprezintă grafic profilul compoziției fazelor în absorber. Pentru faza lichidă, ca și în cazul sistemului $K_2CO_3 / KHCO_3$ se face o comparație între rezultatele simulate în ceea ce privește gradul de carbonatare și rezultatele analizelor inițială și finală ale soluției absorbante, iar în faza gazoasă, comparația privește variația raportului molar de-a lungul înălțimii coloanei (simulare) și analiza compoziției gazului în cele trei puncte: vârful, mijlocul și baza absorberului (experiment).

Evaluarea efectului trietanolaminei asupra reacției chimice pentru determinările experimentale selectate se face pe profilelor compozițiilor în absorber, prin minimizarea erorilor dintre rezultatele obținute experimental și cele ale simulării procesului.

Pentru realizarea unei bune corelări a rezultatelor experimentale cu cele simulate, se pot efectua corecții în model asupra coeficientului parțial de transfer de masă în fază lichidă prin utilizarea factorului de amplificare reacției chimice.

Experimentele validate în sistemul $CO_2 - K_2CO_3 / KHCO_3$ –trietanolamină sunt prezentate în continuare.

Experiment E1 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3 - \text{TFA}$

Tabel 4.44. Parametri de lucru (Experiment E1)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	4,3	[bar]
Temperatura medie în coloană T	334	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,37	[Nm ³ /h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,27 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	60	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$3,0610^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$3,68 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO_2 / kmol N_2]
Molaritatea soluției de K_2CO_3 M	1.08	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	24,36	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	27,27	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	24,27	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	27,86	-

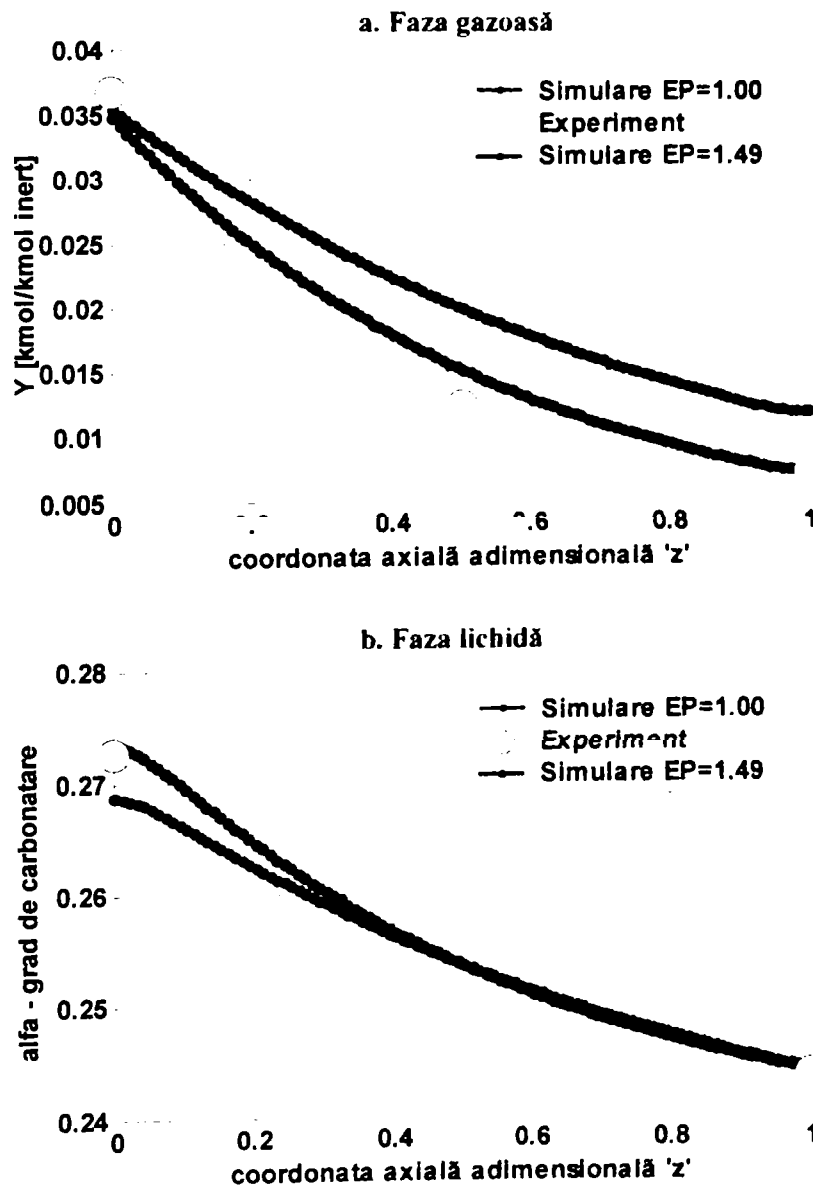


Figura 4.40. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment E1)

Experiment E3 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{KHCO}_3 - \text{ITA}$

Tabel 4.45. Parametri de lucru (Experiment E3)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	4,3	[bar]
Temperatura medie în coloană T	338	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,41	[Nm ³ / h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,35 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	60	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$3,06 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,00 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO_2 / kmol N_2]
Molaritatea soluției de K_2CO_3 M	1,14	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	23,61	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	26,64	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	24,45	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	24,25	-

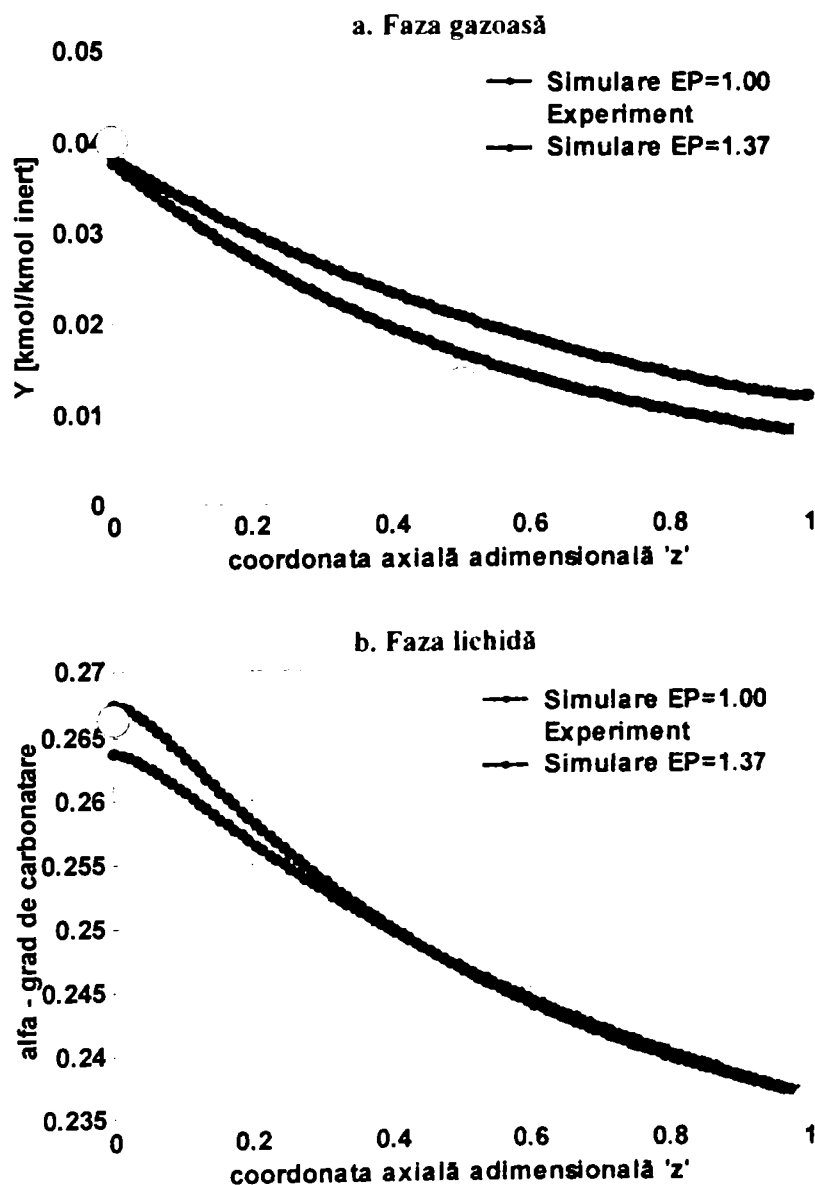


Figura 4.41. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment E3)

Experiment E4 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3 - \text{TFA}$

Tabel 4.46. Parametri de lucru (Experiment E4)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	4,3	[bar]
Temperatura medie în coloană T	338	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,41	[Nm ³ / h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,36 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	95	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$5,09 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$3,57 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO_2 / kmol N_2]
Molaritatea soluției de K_2CO_3 M	1,06	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	23,22	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	25,11	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	43,48	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	10,70	-

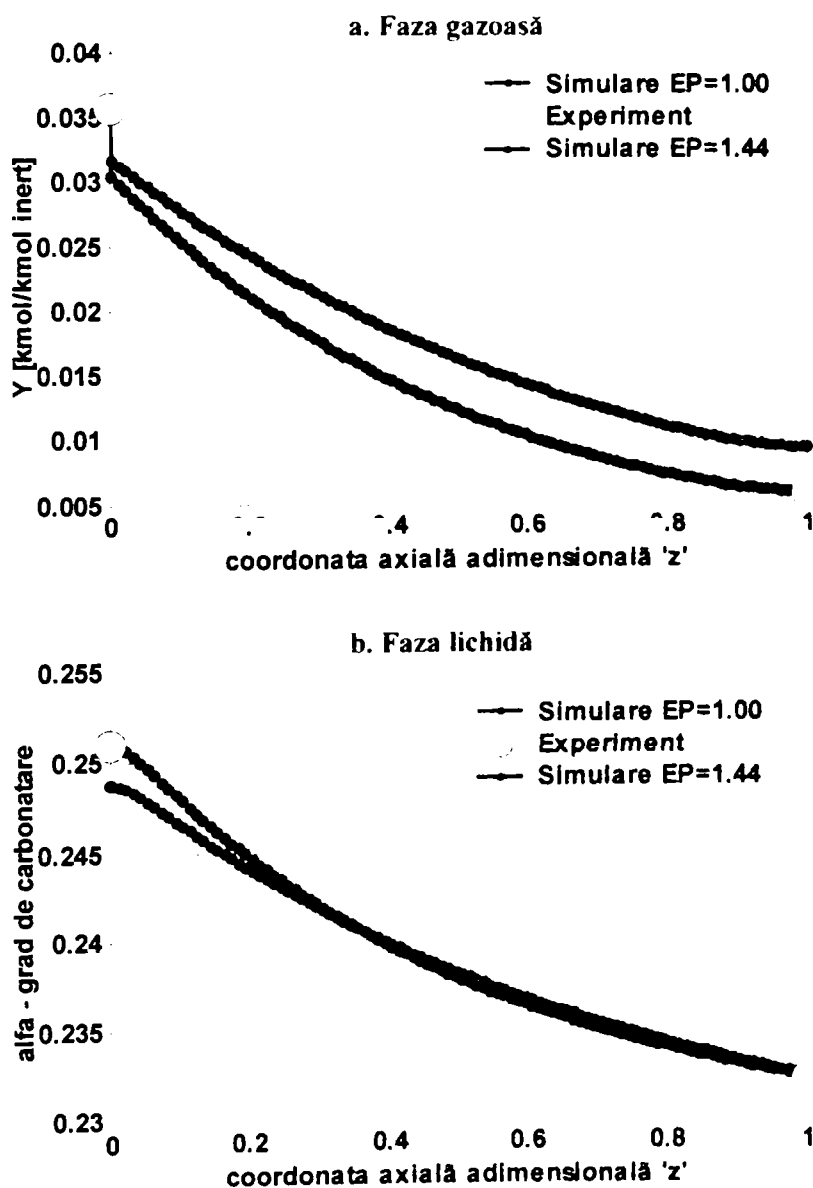


Figura 4.42. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment E4)

Experiment E6 CO_2 - K_2CO_3 - KHCO_3 - TFA

Tabel 4.47. Parametri de lucru (Experiment E6)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	3,1	[bar]
Temperatura medie în coloană T	339	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,20	[Nm ³ / h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$2,82 \cdot 10^{-3}$	[kmol INERT / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	102	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$4,50 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,93 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO ₂ / kmol N ₂]
Molaritatea soluției de K_2CO_3 M	1,02	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	25,80	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	27,59	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	47,87	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	8,63	-

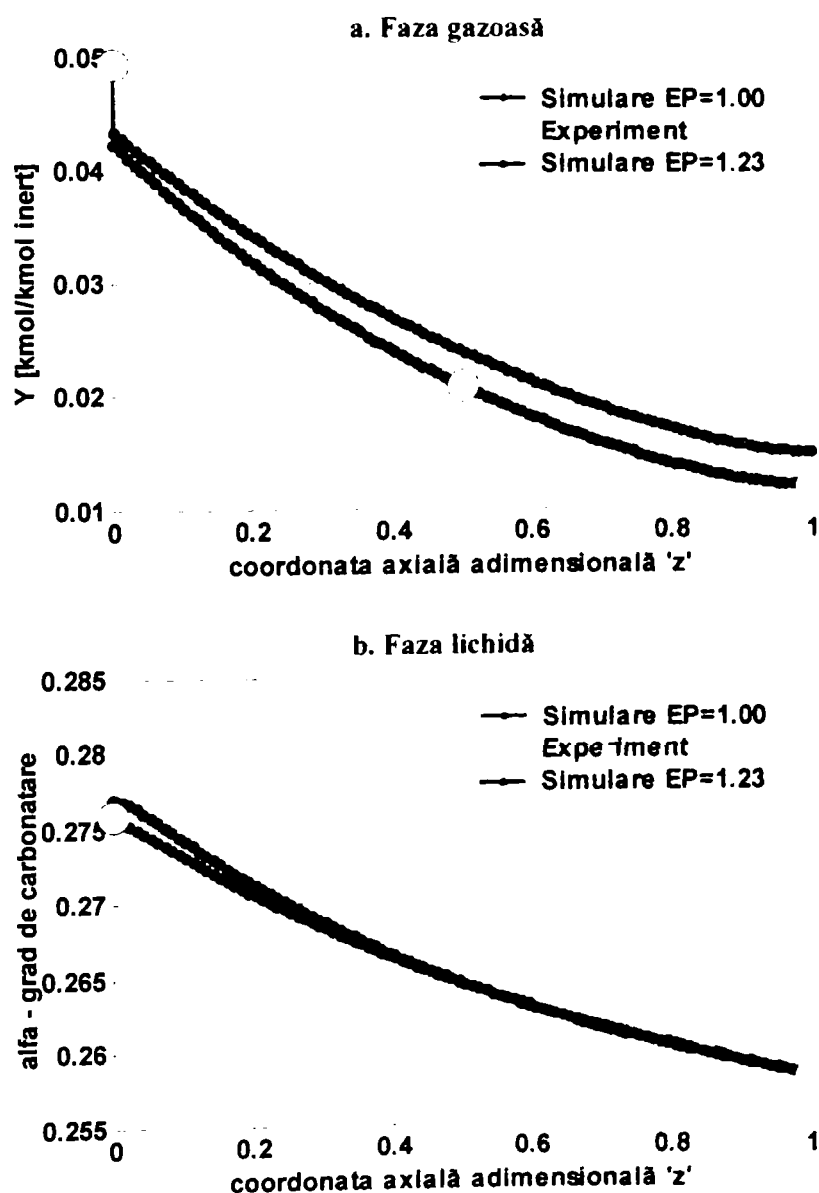


Figura 4.43. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment E6)

Experiment E7 CO₂ - K₂CO₃ / KHCO₃ - TEA

Tabel 4.48. Parametri de lucru (Experiment E7)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	3,1	[bar]
Temperatura medie în coloană T	334	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,20	[Nm ³ /h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$2,82 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	102	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$4,50 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,84 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO ₂ / kmol N ₂]
Molaritatea soluției de K ₂ CO ₃ M	1,02	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	22,55	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	24,27	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	44,96	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	9,95	-

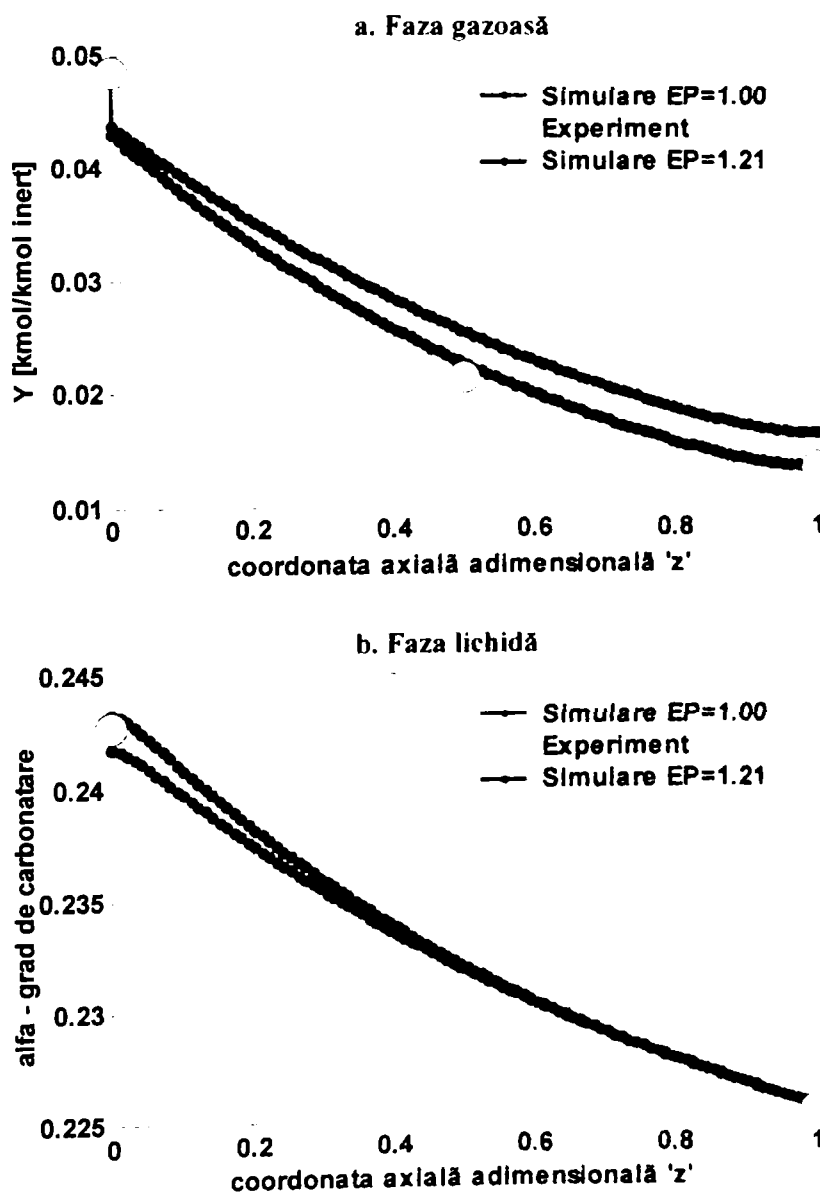


Figura 4.44. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment E7)

Experiment E8 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3 - \text{TEA}$

Tabel 4.49. Parametri de lucru (Experiment E8)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	3,1	[bar]
Temperatura medie în coloană T	330	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1.20	[Nm ³ / h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$2,82 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	73	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$3,81 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,82 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO_2 / kmol N_2]
Molaritatea soluției de K_2CO_3 M	1.03	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	20,78	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	23,11	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	28.41	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	22.61	-

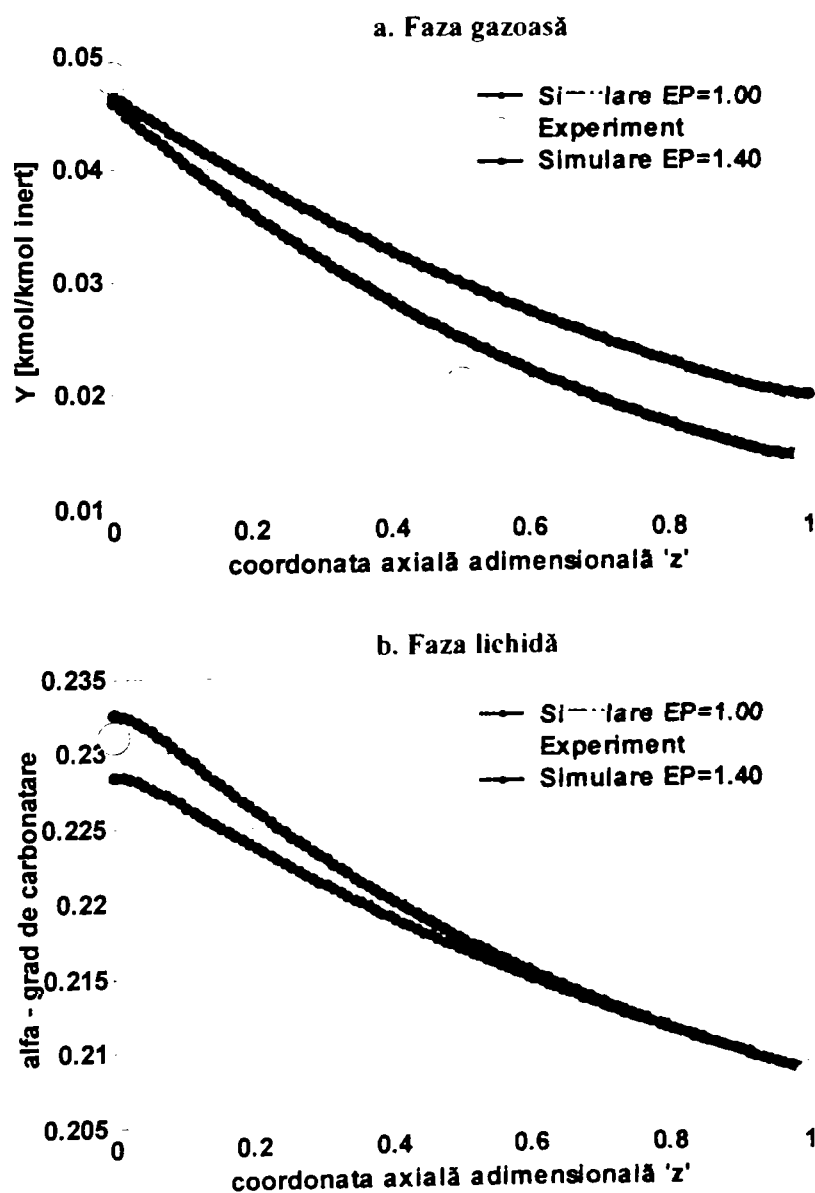


Figura 4.45. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment E8)

Tabelul 4.50 prezintă principalii parametri de transfer de masă din cadrul determinărilor luate în considerare:

Tabel 4.50. Parametri de transfer de masă (Cazul TEA)

Parametru	Experiment					
	E1	E3	E4	E6	E7	E8
A_u	115,94	116,31	133,08	135,78	135,28	122,53
$He \cdot 10^2$	1,08	0,98	1,01	0,99	1,10	1,25
$k_L \cdot 10^4$	9,21	10,44	10,99	9,91	7,55	6,46

Aria udată și parametri transferului de masă sunt calculați ca și în cazul sistemului $CO_2 - K_2CO_3 / KHCO_3$.

Rularea modelului matematic al absorberului pentru cazurile selectate și efectuarea comparației între valorile experimentale și simulare, impun utilizarea factorului de amplificare E_p . Valorile pentru acest factor obținute în cazul utilizării trietanolaminei sunt prezentate în tabelul 4.51.

Tabel 4.51. Factorul de amplificare E_p (Cazul TEA)

Parametru	Experiment					
	E1	E3	E4	E6	E7	E8
E_p	1,49	1,37	1,44	1,23	1,21	1,40

Forma grafică a rezultatelor obținute în ceea ce privește valoarea factorului de amplificare în funcție de gradul de carbonatare inițial al soluției este prezentată în figura 4.46:

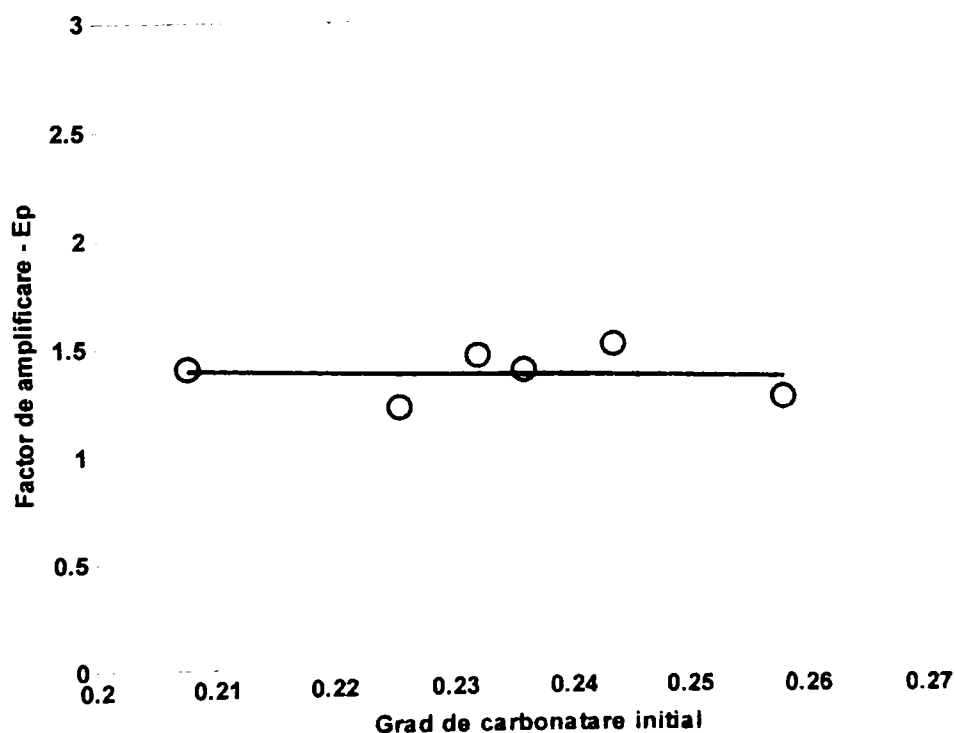


Figura 4.46. Analiza de regresie liniară (Cazul TEA)

4.4.4. Trietilamina

În figura 4.47 este prezentat procesul de selecție și validare a datelor experimentale, pe baza erorii bilanțului (molar) de materiale pentru CO₂ (faza gazoasă versus faza lichidă), în cazul utilizării trietilaminei în calitate de promotor:

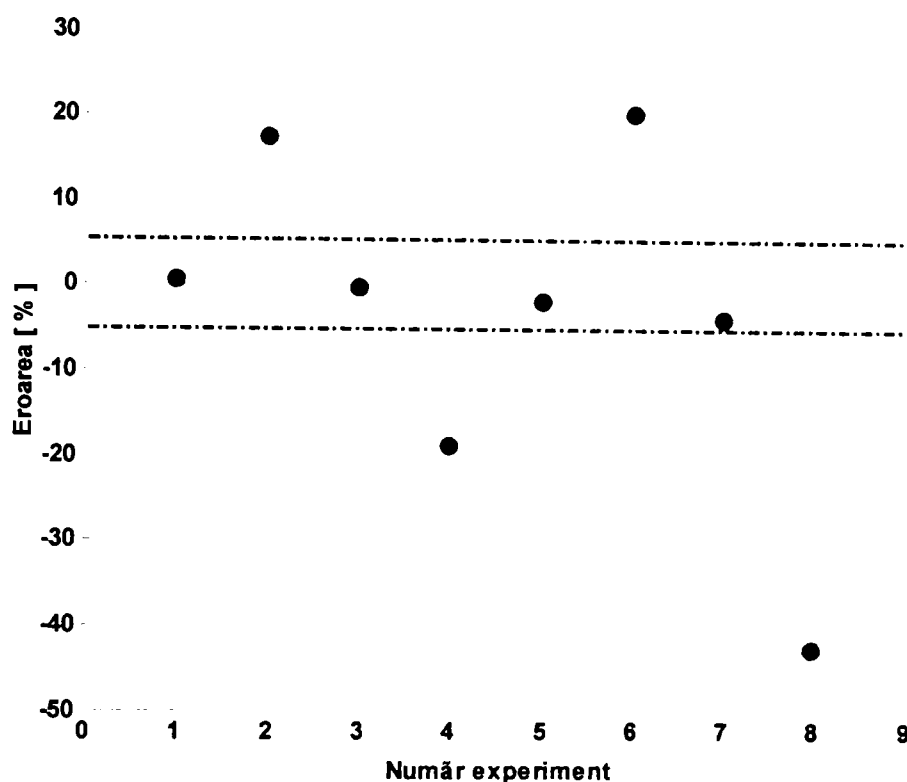


Figura 4.47. Selecția datelor experimentale (promotor: trietilamina)

În urma procesului de validare se vor lua în considerare experimentele F1, F3, F5 și F7, care vor fi utilizate în prelucrările ulterioare.

Tabelul 4.52 reunește principalele date referitoare la bilanțul CO₂ pentru fiecare din cele 4 experimente.

Tabel 4.52. Selecția seturilor de date pe baza bilanțului CO₂ (Cazul TREA)

Parametru	Experiment			
	F1	F3	F5	F7
G	1,36	1,52	1,36	1,52
L	60	60	60	60
$Y_{IN} \cdot 10^2$	4,49	4,54	4,60	4,71
$Y_{OUT} \cdot 10^2$	1,31	1,31	1,71	1,32
α_{IN}	29,19	28,99	30,35	26,13
α_{OUT}	32,72	32,41	33,21	30,23
$n_{CO_2}=f(Y_{IN}, Y_{OUT})$	1,8239	2,0732	1,6537	2,1751
$n_{CO_2}=f(\alpha_{IN}, \alpha_{OUT})$	1,8081	2,0774	1,6806	2,2582
Eroare [%]	0,86	- 0,20	- 1,63	- 3,82

Pe baza modelului matematic și hidrodinamic al procesului, implementat în MATLAB și a rezultatelor experimentale obținute, se reprezintă grafic profilul compoziției fazelor în absorber. Pentru faza lichidă, ca și în cazul sistemului $K_2CO_3 / KHCO_3$ se face o comparație între rezultatele simulate în ceea ce privește gradul de carbonatare și rezultatele analizelor inițială și finală ale soluției absorbante, iar în faza gazoasă, comparația privește variația raportului molar de-a lungul înălțimii coloanei (simulare) și analiza compoziției gazului în cele trei puncte: vârful, mijlocul și baza absorberului (experiment).

Evaluarea efectului trietilaminei asupra reacției chimice pentru determinările experimentale selectate se face pe profilelor compozițiilor în absorber, prin minimizarea erorilor dintre rezultatele obținute experimental și cele ale simulării procesului.

Pentru realizarea unei bune corelări a rezultatelor experimentale cu cele simulate, se pot efectua corecții în model asupra coeficientului parțial de transfer de masă în fază lichidă prin utilizarea factorului de amplificare reacției chimice.

Experimentele validate în sistemul $CO_2 - K_2CO_3 / KHCO_3 -$ trietilamină sunt prezentate în continuare.

Experiment F1 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3 - \text{TREA}$

Tabel 4.53. Parametri de lucru (Experiment F1)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	4	[bar]
Temperatura medie în coloană T	337	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1.36	[Nm ³ /h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,21 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	60	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$3,0610^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,49 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO_2 / kmol N_2]
Molaritatea soluției de K_2CO_3 M	0,93	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	29,19	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	32,72	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	25,05	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	24,78	-

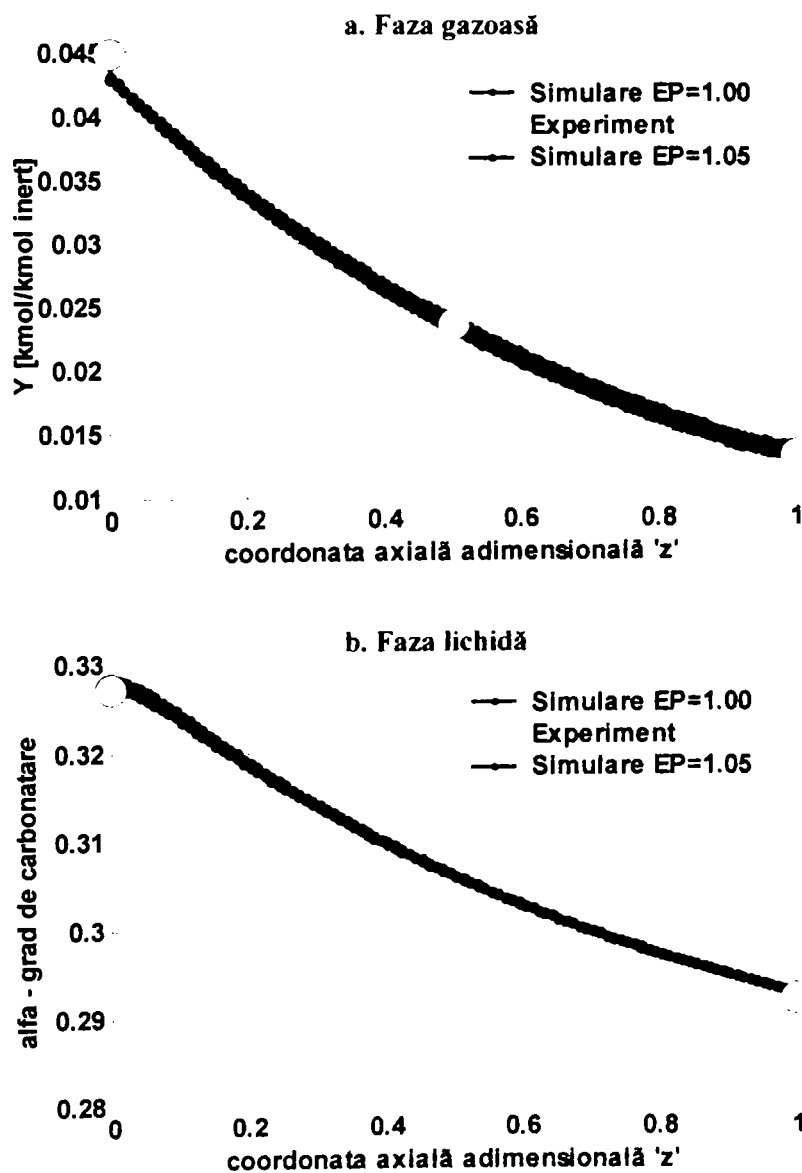


Figura 4.48. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment F1)

Experiment F3 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3 - \text{TREA}$

Tabel 4.54. Parametri de lucru (Experiment F3)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	5	[bar]
Temperatura medie în coloană T	337	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,52	[Nm ³ · h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,59 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	60	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$3,0610^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,54 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO_2 / kmol N_2]
Molaritatea soluției de K_2CO_3 M	1,10	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	28,99	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	32,41	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	24,15	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	24,64	-

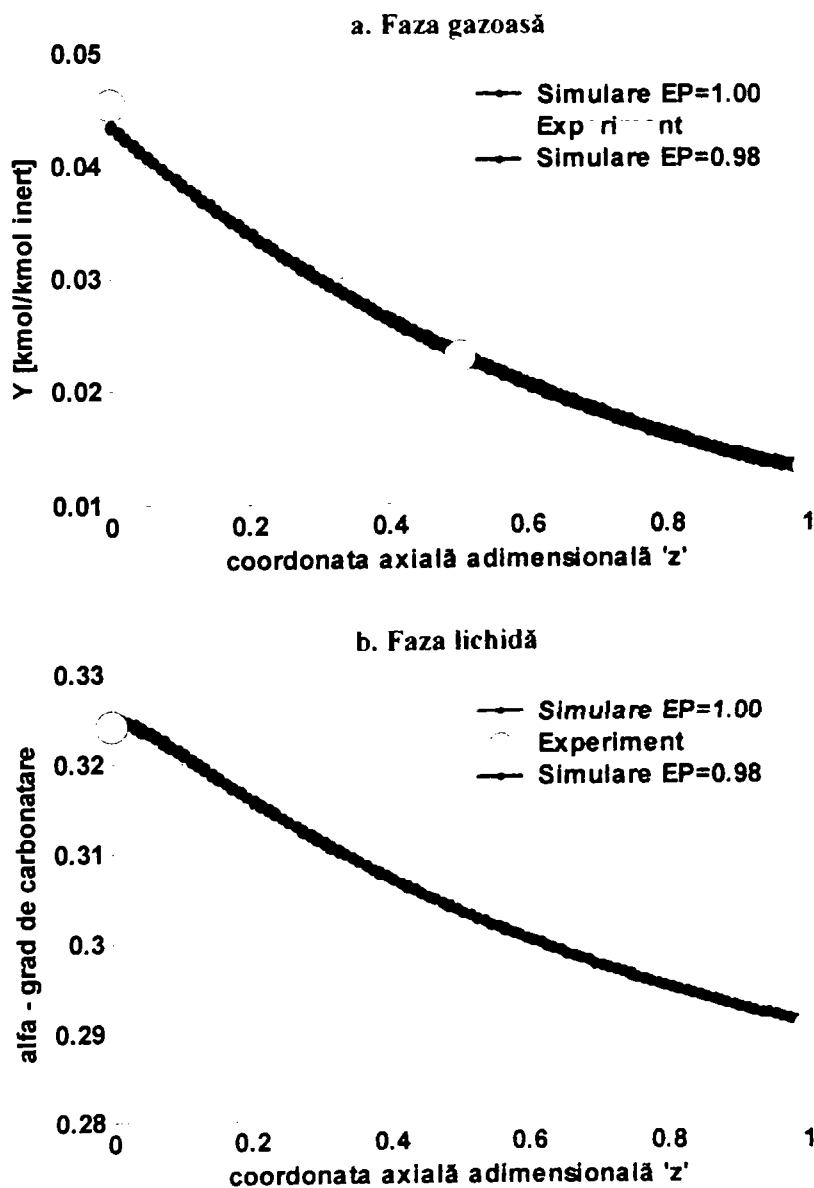


Figura 4.49. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment F3)

Experiment F5 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3 - \text{TRE}\text{\AA}$

Tabel 4.55. Parametri de lucru (Experiment F5)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	4	[bar]
Temperatura medie în coloană T	331	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,36	[Nm ³ /h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,21 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	60	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$3,06 \cdot 10^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,60 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO_2 / kmol N_2]
Molaritatea soluției de K_2CO_3 M	1,06	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	30,35	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	33,21	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	22,91	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	29,84	-

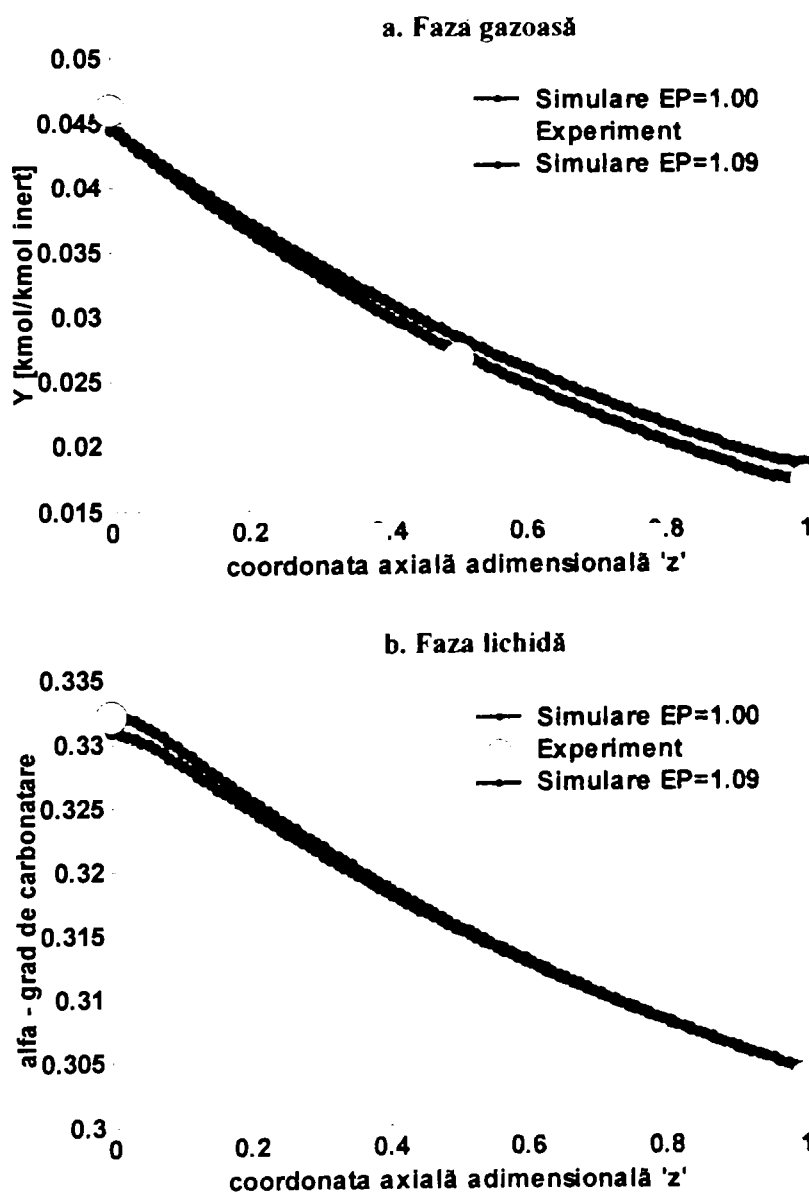


Figura 4.50. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment F5)

Experiment F7 $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3 - \text{TREA}$

Tabel 4.56. Parametri de lucru (Experiment F7)

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Presiunea absolută în coloană P	5	[bar]
Temperatura medie în coloană T	330	[K]
Debitul fazei gazoase (intrare) G	1,52	[Nm ³ /h]
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0	$3,5926 \cdot 10^{-3}$	[kmol _{INERT} / (m ² h)]
Debitul fazei lichide (intrare) L	60	[l/h]
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0	$3,0610^{-3}$	[m ³ / (m ² h)]
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN}	$4,7120 \cdot 10^{-2}$	[kmol CO_2 / kmol N_2]
Molaritatea soluției de K_2CO_3 M	0,995	[mol/l]
Gradul de carbonatare inițial α_{IN} [%]	26,13	[%]
Gradul de carbonatare final α_{OUT} [%]	30,23	[%]
Numărul Pe în fază lichidă Pe_L	22,34	-
Numărul Pe în fază gazoasă Pe_G	30,72	-

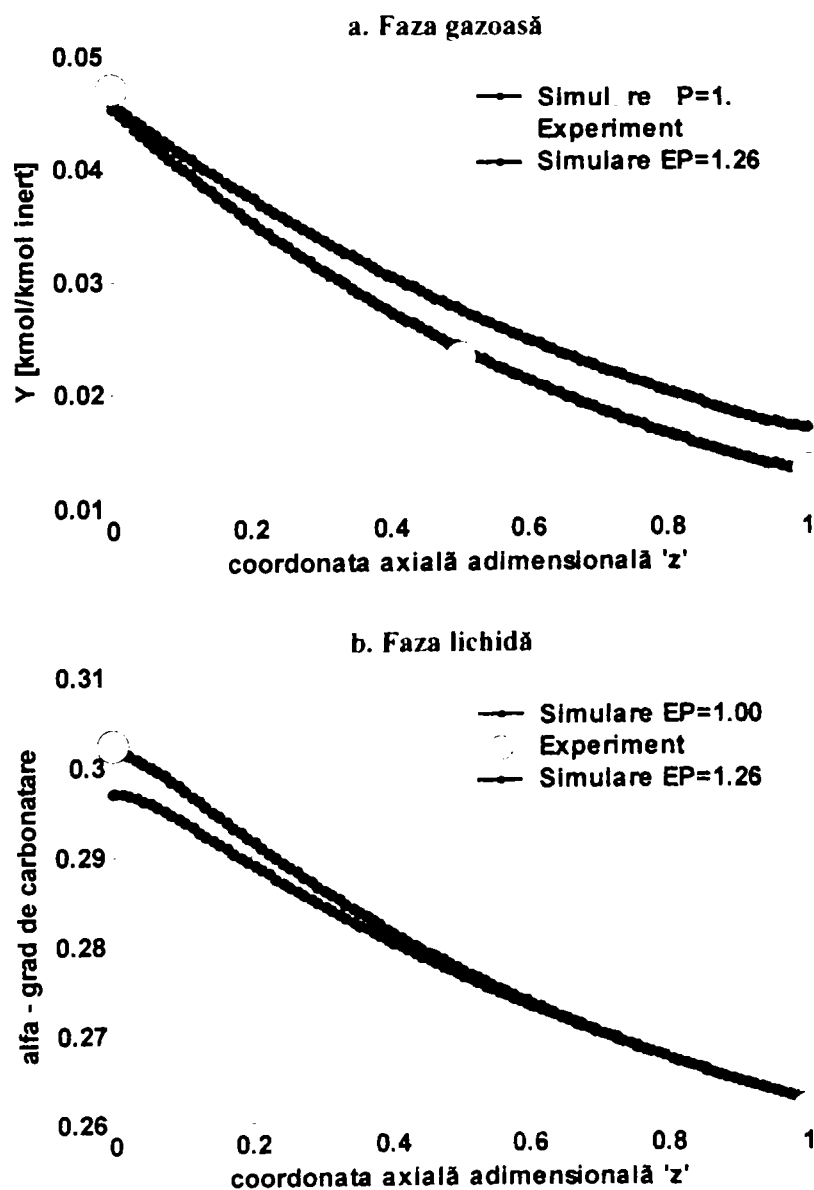


Figura 4.51. Profilul compoziției fazelor în absorber (Experiment F7)

Tabelul 4.57 prezintă principalii parametri de transfer de masă din cadrul determinărilor luate în considerare:

Tabel 4.57. Parametri de transfer de masă (Cazul TREA)

Parametru	Experiment			
	F1	F3	F5	F7
A_u	116.19	116.22	115.51	115,31
$He \cdot 10^2$	1,07	1,01	1,20	1,28
$k_L \cdot 10^4$	7,27	6,91	5,13	5,44

Aria udată și parametri transferului de masă sunt calculați ca și în cazul sistemului $CO_2 - K_2CO_3 / KHCO_3$.

Rularea modelului matematic al absorberului pentru cazurile selectate și efectuarea comparației între valorile experimentale și simulare, impun utilizarea factorului de amplificare E_p . Valorile obținute pentru acest factor în cazul utilizării trietilaminei sunt prezentate în tabelul 4.58.

Tabel 4.58. Factorul de amplificare E_p (Cazul TREA)

Parametru	Experiment			
	F1	F3	F5	F7
E_p	1,05	0,98	1,09	1,26

Forma grafică a rezultatelor obținute în ceea ce privește valoarea factorului de amplificare pentru fiecare soluție utilizată este prezentată în figura 4.52:

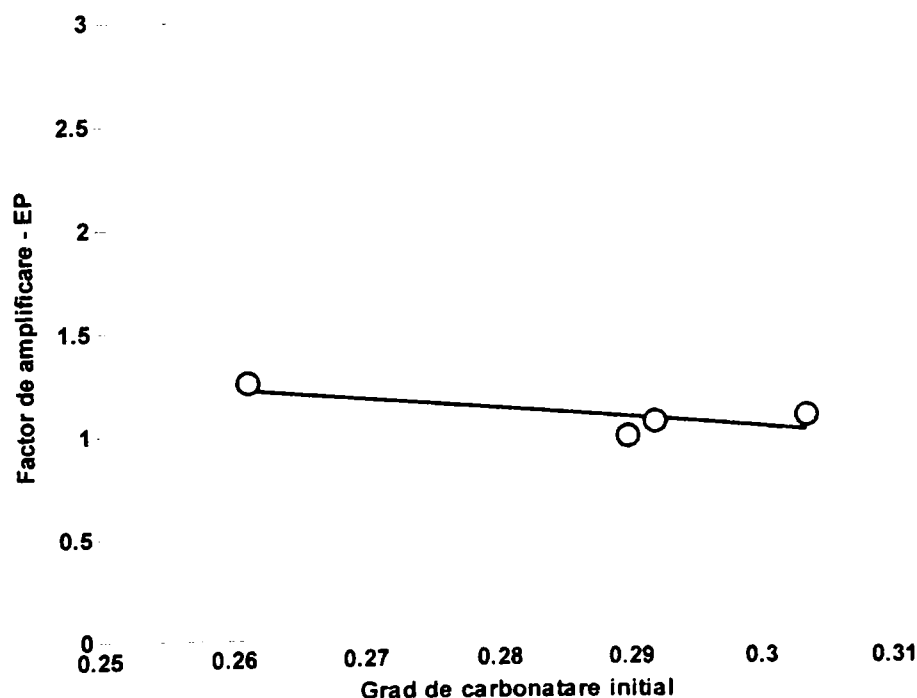
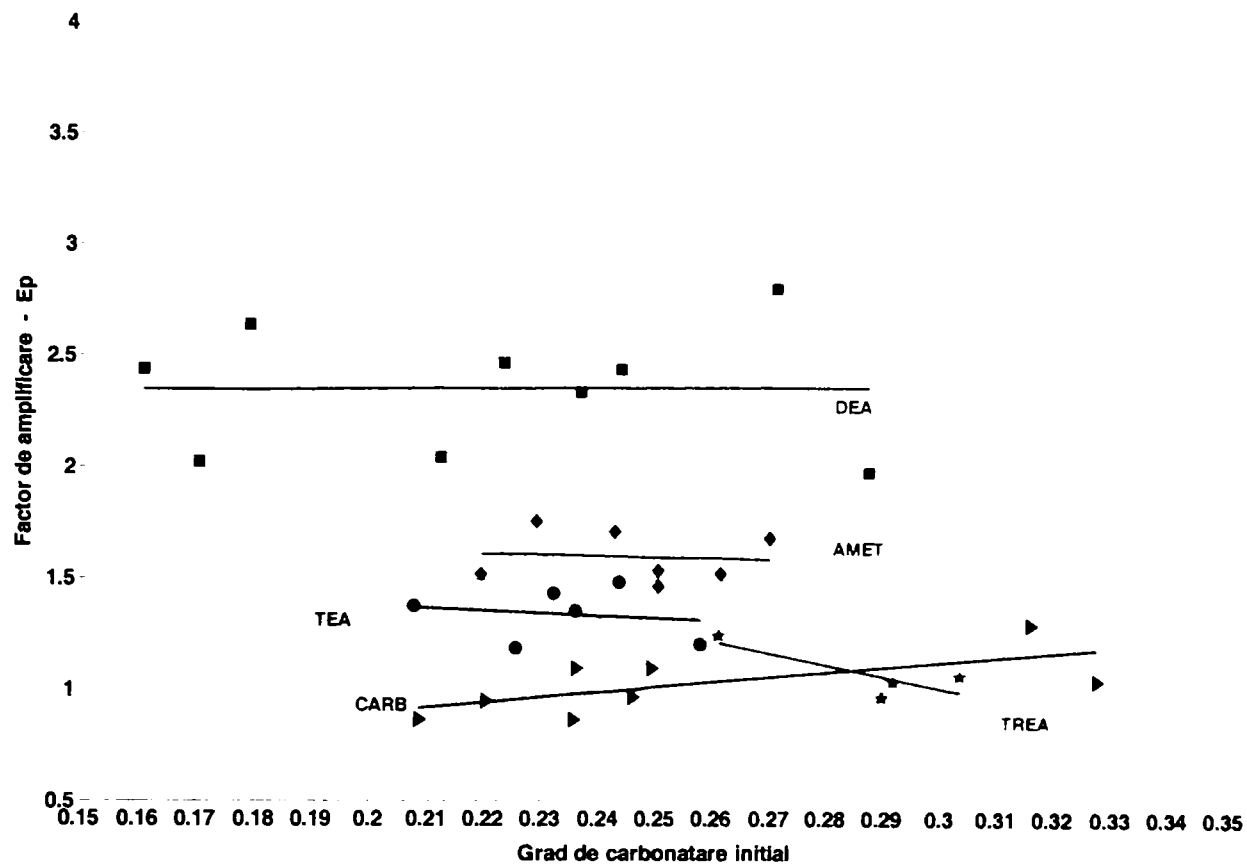


Figura 4.52. Analiza de regresie liniară (Cazul TREA)

În figura următoare se prezintă rezultatele obținute în cadrul determinărilor experimentale efectuate pentru evaluarea efectului promotorilor utilizați:



4.53. Dependența factorului de amplificare a reacției chimice de către promotor de gradul de carbonatare inițial al soluției în cadrul determinărilor experimentale efectuate

Ca și indice de evaluare a factorului de amplificare a reacției chimice de către promotor, s-a folosit valoarea absolută (modulul) a abaterii valorilor măsurate experimental (la mijlocul și la vârful absorberului) față de cele obținute prin simulare. Determinările experimentale efectuate cu 2-(2-aminoetoxi)-etanolul, dietanolamina, trietanolamina și trietilamina, în calitate de promotori, au confirmat efectul pozitiv al acestora asupra reacției chimice în domeniul de temperatură și compoziție în care s-a lucrat. Dietanolamina s-a dovedit a fi cel mai eficient promotor, factorul de amplificare al reacției chimice fiind în acest caz de 2,3. Ceilalți trei promotori testați au de asemenea valori ale factorului de amplificare a reacției care depășesc valoarea 1, doar trietilamina prezentând un E_p care se modifică odată cu modificarea gradului de carbonatare a fazei lichide.

Studiul efectului promotorilor reacției chimice în fază lichidă asupra absorbției dioxidului de carbon în soluții calde de carbonat de potasiu prezintă o importanță deosebită pentru îmbunătățirea performanțelor instalațiilor industriale.

Factorii de amplificare ai reacției chimice de către promotori cu valoare supraunitară obținuți indică posibilitatea diminuării dimensiunilor absorberului (în cazul dietanolaminei cu peste 50%) pentru același nivel de reducere a conținutului CO_2 .

PARTEA a III-a. CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE

1. CONCLUZII

Lucrarea de față are un caracter interdisciplinar, efectuându-se documentări în diferite domenii cum ar fi: chimie analitică, chimie-fizică, fenomene de transfer de masă și căldură, hidrodinamică, automatizări, optimizarea proceselor, tehnologie chimică, matematică aplicată, informatică, etc.

În cadrul acestei lucrări s-au urmărit și realizat următoarele obiective:

1. Efectuarea unei documentări bibliografice referitoare la stadiul actual al cunoașterii asupra proceselor de absorbție și desorbție a dioxidului de carbon.

Acest obiectiv s-a realizat prin studierea unor monografii, cărți și articole, ce prezintă sub diverse aspecte, desfășurarea fenomenelor foarte complexe care au loc în cadrul procesului de absorbție: transferul de masă și termic, hidrodinamica fazelor, coloane cu umplură, modelarea matematică și simularea numerică. Sinteza acestor studii bibliografice este prezentată în partea I sub titlul de „*Stadiul cunoașterii în domeniu*”, particularizând în subcapitolul 1.5. cazul absorbției și desorbției dioxidului de carbon în soluții de carbonat și bicarbonat de potasiu. Absorbția CO_2 în soluții calde de carbonat de potasiu este printre procesele cunoscute atât din punct de vedere termodinamic cât și cinetic. Cinetica și echilibrul reacției dintre CO_2 - K_2CO_3 sunt cunoscute atât din punct de vedere calitativ cât și cantitativ, neexistând diferențe majore de interpretare și evaluare.

Soluțiile de carbonat / bicarbonat de potasiu sunt utilizate pentru absorbția dioxidului

de carbon datorită costului mic, utilizării ușoare și caracteristicilor de disociere ale bicarbonatului.

Studiul materialelor bibliografice din domeniul purificării gazelor și cel al recuperării unor compuși valoroși evidențiază importanța deosebită a acestor domenii și justifică pe deplin atenția ce se acordă problemelor ce apar, comune mai multor ramuri ale industriei actuale.

Atât studiul metodelor de lucru și al aparatului utilizate în procesele de absorbție și desorbție cât și problemele de ordin teoretic legate de aceste două procese de transfer de masă, reprezintă în continuare o preocupare însemnată a cercetătorilor, proiectanților și tehnologilor de specialitate.

2. Efectuarea unei documentări referitoare la metodele de intensificare a procesului de absorbție a dioxidului de carbon prin utilizarea promotorilor de reacție.

În ultimii ani, procedeele de purificare a gazului aplicate pe instalațiile utilizate în industria amoniacului au fost constant îmbunătățite prin găsirea unor soluții de mărire a eficienței absorbției CO₂, de reducere a consumurilor de energie pentru regenerarea CO₂, de reducere a coroziunii instalațiilor, și prin identificarea unor procedee non-toxice, realizarea unui contact interfazic mai eficient și identificarea unor activatori.

În subcapitolul 1.4 a fost prezentată o sinteză a literaturii de specialitate în ceea ce privește metodele de intensificare a proceselor de absorbție-desorbție. În vederea îmbunătățirii performanțelor instalațiilor industriale se utilizează diverse metode de intensificare: modificarea parametrilor constructivi, modificarea parametrilor tehnologici, utilizarea promotorilor de reacție, utilizarea promotorilor statici de amestecare, modificarea parametrilor hidrodinamici, etc.

O importanță ridicată la nivel industrial o are utilizarea diverselor soluții ca și promotori ai reacției chimice, în vederea măririi vitezei de transfer de masă a proceselor de chemosorbție. Se utilizează la nivel industrial ca promotori ai reacției chimice, compuși din clasa etanolaminelor primare, secundare și ternare. Cinetica reacției dintre CO₂ și promotori (inclusiv DEA, larg folosită industrial) este încă neclară, datele raportate de diverși autori fiind diferite. Sunt studiați și alți promotori pentru identificarea unor soluții de mărire a vitezei procesului de absorbție.

În cazul absorbției CO₂ în soluții de carbonat de potasiu, ca promotori ai reacției chimice în faza lichidă utilizați la scară industrială, se folosesc: acidul arsenic (procedeul

Giammarco – Vetrocoke), dietanolamina (procedeele Carsol, Benfield), etc.

În literatură, în ultimii ani, sunt menționați și o serie de alți compuși chimici, în special din clasa etil și etanol aminelor, care pot juca rolul de promotori ai reacției chimice.

3. Utilizarea sistemelor analog – numerice pentru achiziție și comandă în procesele de absorbție-desorbție în vederea modelării analitice și experimentale a fenomenelor de transfer de masă și termic pentru instalația pilot.

Utilizarea interfețelor pentru realizarea sistemului de măsurare a temperaturii (desorber) și a sistemelor de măsurare a nivelului, temperaturii, presiunii, concentrației fazei gazoase și reglare a nivelului (absorber) în vederea achiziției datelor și controlul procesului în cadrul instalației pilot, și ulterior, pentru modelarea analitică și experimentală a fenomenelor de transfer de masă și termic, este absolut necesară.

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.

Implementarea MATLAB pe calculatoarele de proces ca limbaj de programare pentru achiziția datelor și controlul instalației facilitează desfășurarea determinărilor experimentale.

Achiziția din proces și stocarea unui volum mare de informații privind variația parametrilor caracteristici, facilitează descrierea cât mai fidelă a fenomenelor care au loc în interiorul sistemului. Mediul de programare MATLAB a fost folosit și pentru analiza datelor și implementarea programelor de simulare.

4. Evaluarea parametrilor absorbției fizice a dioxidului de carbon în apă și ai absorbției însoțită de reacție chimică în sistemul $CO_2 - K_2CO_3 / KHCO_3$ în instalația pilot.

Studiul sistemului $CO_2 - H_2O$, (Experimentele A1 ÷ A3) a avut în vedere verificarea aplicabilității relațiilor preluate din literatură în ceea ce privește absorbția fizică a CO_2 ; în acest caz, transferul de masă este determinat doar de coeficienții de transfer ai absorbției fizice și de valoarea constantei lui Henry (solubilitatea CO_2 în apă la temperatura de desfășurare a absorbției).

Pentru calculul constantei He s-au testat trei relații de calcul prezente în literatură. Cea mai bună aproximare a fost considerată ca fiind dată de relația (4.6).

Studiul comparativ al datelor experimentale obținute pe instalația pilot și al rezultatelor simulate pe baza modelelor existente în literatură a dus la rezultate apropiate în ceea ce privește estimarea parametrilor modelului (transfer de masă, arie udată, cinetică, echilibru). În urma unei bune corelări, nu este necesară operarea nici unei modificări în model.

Metodele de calcul a coeficienților de transfer de masă, a ariei udată și a constantei lui Henry preluate din literatură, de la diferiți autori (Onda, Suenson) pot fi folosite fără nici o ajustare în continuare, pentru studiul efectului reacției chimice asupra procesului de absorbție.

Experimentele efectuate în sistemul $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3$ (Experimentele B1 ÷ B10) au urmărit evaluarea parametrilor de transfer de masă în cazul în care pe lângă efectul absorbției fizice apare și efectul reacției chimice între componentele sistemului.

Estimarea parametrilor modelului (transfer de masă, arie udată, cinetică, echilibru) pe baza datelor din literatură, în cazul absorbției CO_2 în soluții calde de $\text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3$, a dus la rezultate apropiate de rezultatele experimentale obținute pe instalația pilot.

Aria udată și parametri absorbției fizice au fost calculați ca și în cazul sistemului $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O}$. Asupra constantei lui Henry s-a făcut o corecție, în expresia de calcul introducându-se un *factor de corecție* a valorii constantei He (Φ_{He}) dependent de molaritatea soluției absorbante.

$$\text{He} = \Phi_{\text{He}} \cdot \text{He}_0 \quad (4.7)$$

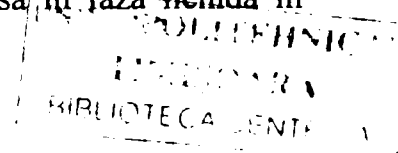
$$\Phi_{\text{He}} = 10^{-0,125 \cdot M} \quad (4.8)$$

În vederea evaluării efectului reacției chimice asupra procesului de absorbție s-a utilizat *factorul de amplificarea a procesului de către reacția chimică* 'E_C', a cărui valoare a fost stabilită pe baza profilului compozițiilor în absorber (minimizarea erorilor dintre rezultatele simulării și cele obținute experimental). Pentru liniarizarea rezultatelor obținute din experimentele efectuate, factorul de amplificarea a procesului de către reacția chimică a fost corectat în urma unei analize de regresie liniare a dependenței $E_C = f(\alpha_{\text{IN}})$ prin introducerea unui *factor de corecție* 'Φ_{EC}', sub forma unei ecuații de regresie:

$$\Phi_{\text{EC}} = 0,4782 + 2,2194 \cdot \alpha_{\text{IN}} \quad (4.10)$$

$$k_L = \Phi_{\text{EC}} \cdot E_C \cdot k_L^0 \quad (4.11)$$

Efectuarea acestor corecții ale parametrilor transferului de masă în fază lichidă în



cadrul sistemului $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3$ au dus la o mai bună corelare între rezultatele experimentale și cele simulate.

5. Testarea promotorilor de reacție în vederea îmbunătățirii procesului de absorbție a dioxidului de carbon în soluții calde de carbonat/bicarbonat de potasiu în instalația pilot.

Dintre compușii menționați în literatură și utilizați la scară industrială ca și promotori ai reacției chimice în cadrul diverselor procedee de purificare a gazelor, în prezentul studiu am luat în discuție pentru evaluarea comparativă a efectelor, patru compuși ce sunt prezenți în soluțiile apoase de $\text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3$ în concentrații de 1%:

- ✓ 2-(2-aminoetoxi)-etanol (AMET) - Experimentele C1÷C12
- ✓ Dietanolamina (DEA) - Experimentele D1÷D14
- ✓ Trietanolamina (TEA) - Experimentele E1÷E9
- ✓ Trietilamina (TREA) - Experimentele F1÷F8

Datorită numeroaselor surse de erori, datele colectate pe parcursul experimentelor au fost supuse unui proces de validare fiind selectate seturile de date la care eroarea bilanțului de materiale pentru CO_2 (faza gazoasă versus faza lichidă) s-a încadrat în toleranța admisă (maximum $\pm 5\%$).

Rezultatele obținute în urma determinărilor experimentale realizate pe instalația pilot în condiții apropiate de cele ale zonei superioare ale absorberului industrial (presiuni parțiale, temperaturi, grad de carbonatare, etc), conduc la estimări reale ale rezultatelor ce se pot obține în instalațiile industriale.

6. Evaluarea efectelor diverșilor promotori ai reacției chimice în cazul absorbției CO_2 în soluții calde de $\text{K}_2\text{CO}_3 / \text{KHCO}_3$ în instalația pilot, în regim staționar și condiții apropiate de cele ale zonei superioare ale absorberului industrial în ceea ce privește valorile presiunilor parțiale ale componentilor și ale temperaturilor de lucru.

Neconcordanțele din literatură între diverși autori cu privire la cinetica reacției CO_2 - 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.

$$k_L = E_p \cdot \Phi_{EC} \cdot E_C \cdot k_L^0 \quad (4.12)$$

Valoarea sa a fost stabilită pe baza profilului compozițiilor în absorber, respectiv prin minimizarea erorilor dintre rezultatele simulării și cele obținute experimental.

Determinările experimentale afectuate cu promotorii menționați, au confirmat efectul pozitiv al acestora asupra reacției chimice în domeniul de temperatură în care s-a lucrat, în special în cazul dietanolaminei, promotorul care a dat cele mai bune rezultate în ceea ce privește amplificarea vitezei de reacție și creșterii randamentului procesului de absorbție a dioxidului de carbon în soluții de carbonat ($E_P=2,3$). Ceilalți trei promotori testați au de asemenea valori ale factorului de amplificare a reacției care depășesc valoarea 1, doar trietilamina prezentând un E_P care se modifică odată cu modificarea gradului de carbonatare a fazei lichide.

Factori de amplificare ai reacției chimice de către promotori cu valoare supraunitară indică posibilitatea diminuării dimensiunilor absorberului (în cazul dietanolaminei cu peste 50%) pentru același nivel de reducere a conținutului CO_2 din gaze.

Determinările experimentale realizate în condiții apropiate de cele ale zonei superioare ale absorberului industrial din instalațiile de purificare a gazelor din industria amoniacului în ceea ce privește principalii parametri de lucru (presiuni parțiale, temperaturi, grad de carbonatare) confirmă efectul pozitiv al promotorilor asupra vitezei globale a procesului în domeniul de temperatură și compoziție în care s-a lucrat, înălțimea umpluturii necesară pentru a obține aceeași concentrație de dioxid de carbon la ieșire, reducându-se considerabil.

7. Dezvoltarea și validarea unui model matematic al procesului de absorbție prin determinări experimentale efectuate pe instalația pilot.

Modelul hidrodinamic preluat dintr-un studiu anterior [85] evidențiază că circulația ambelor faze în absorberul pilot poate fi aproximată acceptabil prin regimul de curgere de tip “piston cu dispersie axială”.

Modelul matematic furnizat de literatură care exprimă profilul compoziției fazelor gazoasă și lichidă este constituit de două ecuații diferențiale de ordinul doi - relațiile 2.19 și 2.20 - cu condițiile la limită prezentate în relațiile 2.17 și 2.18.

$$\frac{1}{Pe_G} \cdot \frac{d^2 Y}{dz^2} - \frac{dY}{dz} - \frac{K_Y \cdot a \cdot H}{G_0} \cdot (Y - Y^*) = 0 \quad (2.19)$$

$$\frac{1}{Pe_L} \cdot \frac{d^2 X}{dz^2} + \frac{dX}{dz} + \frac{K_Y \cdot a \cdot H}{L_0} \cdot (Y - Y^*) = 0 \quad (2.20)$$

Condițiile la limită pentru partea de gaz:

$$Y|_{z=0} - \frac{1}{Pe_G} \cdot \frac{\partial Y}{\partial z} \Big|_{z=0} = Y_m \quad \frac{\partial Y}{\partial z} \Big|_{z=1} = 0 \quad (2.17)$$

Condițiile la limită pentru partea de lichid:

$$X|_{z=1} + \frac{1}{Pe_L} \cdot \frac{\partial X}{\partial z} \Big|_{z=1} = X_m \quad \frac{\partial X}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \quad (2.18)$$

Comparația dintre rezultatele experimentelor efectuate pe instalația pilot și rezultatele simulate pe baza ecuațiilor de mai sus, au dus fie la confirmarea aplicabilității relațiilor din literatură în cazul absorbției CO₂ în apă, fie la introducerea unor factori de corecție și corelare, pentru minimizarea valorii absolute a abaterii valorilor măsurate experimental (la mijlocul și la vârful absorberului) față de cele obținute prin simulare în cazul absorbției CO₂ în soluții de K₂CO₃ / KHCO₃ cu sau fără promotor. Efectuarea acestor corecții ale parametrilor transferului de masă în fază lichidă au dus la o mai bună corelare între rezultatele experimentale și cele simulate.

În domeniile de variație ale parametrilor de lucru, modelul matematic utilizat, descrie suficient de corect, fenomenele ce au loc.

Direcții viitoare de cercetare:

☞ *Testarea efectului promotorilor reacției chimice asupra vitezei procesului de absorbție a dioxidului de carbon în soluții de carbonat de potasiu și în cazul altor parametri de exploatare (compoziția fazelor, temperaturi).*

☞ *Investigarea performanțelor promotorilor reacției chimice în cazul desorbției CO₂ din soluția uzată.*

☞ *Investigarea combinațiilor de promotori în vederea maximizării eficienței ambelor procese (absorbție și desorbție).*

☞ *Modelarea matematică și simularea numerică a transferului de masă și căldură în cadrul procesului de desorbție.*

2. CONTRIBUȚII PROPRII

Contribuțiile originale în cadrul acestei lucrări constau în cercetarea experimentală a procesului de absorbție a dioxidului de carbon în soluții de carbonat / bicarbonat de potasiu cu sau fără promotori pe o instalație pilot de absorbție – desorbție, în condiții de operare (presiune parțială a CO₂, temperaturi) apropiate de cele ale zonei superioare a absorberului industrial, validarea și dezvoltarea modelului matematic al procesului în aceste condiții, verificarea aplicabilității relațiilor furnizate în literatură în ceea ce privește calculul diversilor parametri ai transferului de masă în toate cazurile studiate, evaluarea factorului de amplificare a procesului de absorbție de către reacția chimică și a celui datorat prezenței promotorului, prin compararea datelor experimentale obținute în urma măsurătorilor efectuate și a profilului compoziției fazelor în absorber obținut prin simulare.

Concret, contribuțiile personale sunt:

1. Efectuarea determinărilor experimentale pe o *instalație pilot* în care am reușit asigurarea condițiilor asemănătoare zonei superioare a absorberului industrial (industria amoniacului - procedeele Carsol, Benfield, etc.). Instalația pilot este formată dintr-un absorber cu umplutură și un desorber cu umplutură construite din oțel inoxidabil. Coloana de absorbție cu o înălțime totală de 2,3 m și un diametrul interior de 0,08 m, are două tronsoane cu umplutură (bile ceramice) cu o grosime de 0,65 m fiecare. Coloana de desorbție cu o înălțime totală de 2 m, are două tronsoane cu umplutură (inele Rashig) cu o grosime de 0,5 m fiecare.

2. Testarea relațiilor furnizate de literatură în cazul sistemului $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, când transferul de masă este determinat doar de coeficienții de transfer ai absorbției fizice și de valoarea constantei lui Henry. În ceea ce privește calculul constantei lui Henry, am testat 3 relații prezentate în literatură (Astarita și Suenson). În intervalul de temperatură 320-340 K, cele trei relații dau valori asemănătoare, dar cea mai bună aproximare în urma comparării cu rezultatele experimentale a fost obținută cu relația lui Suenson, aceasta fiind utilizată în cadrul modelului:

$$H_{E0} = 101325 \cdot 10^{\frac{-1350}{T} + 5.86} \quad [\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{kmol}] \quad (4.6)$$

3. Evaluarea factorului de amplificare a procesului de absorbție de către reacția chimică (E_C), ce evidențiază prin valoarea sa (stabilită pe baza profilului compozițiilor în absorber, prin minimizarea valorii absolute a abaterii valorilor măsurate experimental la mijlocul și la vârful absorberului față de cele obținute prin simulare), influența prezenței reacției chimice între componentele sistemului.

$$k_L = E_C \cdot k_L^0 \quad (4.9)$$

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4.19:

Tabel 4.19. Factorul de amplificare E_C (Cazul sistemului $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{KHCO}_3$)

Parametru	Experiment							
	B1	B2	B3	B5	B6	B7	B8	B9
φ_{E_C}	0,97	0,89	1,32	1,06	1,10	1,13	0,99	0,89
E_C	5,45	4,16	4,47	5,29	3,52	4,19	4,64	5,55

4. Introducerea unui factor de corecție a lui k_L (φ_{E_C}) sub forma unei ecuații de regresie (dependență liniară), în cazul absorbției CO_2 în soluții de carbonat / bicarbonat de potasiu, datorită existenței unei ușoare dependențe a factorului de amplificare E_C de gradul de carbonatare inițial al soluției absorbante și utilizarea acestei corecții în programele de simulare folosite în estimarea efectului promotorilor:

$$\varphi_{E_C} = 0,4782 + 2,2194 \cdot \alpha_{IN} \quad (4.10)$$

$$k_L = \varphi_{E_C} \cdot E_C \cdot k_L^0 \quad (4.11)$$

5. Introducerea unei *corecții asupra valorii constantei Henry* (Φ_{He}) calculată pentru cazul absorbției fizice în funcție de molaritatea soluției de carbonat și utilizarea valorii corectate în cazul absorbției CO_2 în soluții de carbonat / bicarbonat de potasiu.

$$He = \Phi_{He} \cdot He0 \quad (4.7)$$

$$\Phi_{He} = 10^{-0,125 \cdot M} \quad (4.8)$$

6. Evaluarea *factorului de amplificare a reacției chimice de către promotor* (E_P) ce evidențiază prin valoarea sa (stabilită pe baza profilului compozițiilor în absorber, prin minimizarea valorii absolute a abaterii valorilor măsurate experimental la mijlocul și la vârful absorberului față de cele obținute prin simulare), influența pe care o exercită promotorul asupra reacției chimice și implicit asupra întregului proces de absorbție.

$$k_L = E_P \cdot \Phi_{EC} \cdot E_C \cdot k_L^0 \quad (4.12)$$

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelele 4.30, 4.42, 4.51, 4.58:

Tabel 4.30. Factorul de amplificare E_P (Cazul AMET)

Parametru	Experiment						
	C2	C3	C4	C5	C7	C8	C11
E_P	1,70	1,54	1,48	1,55	1,73	1,76	1,54

Tabel 4.42. Factorul de amplificare E_P (Cazul DEA)

Parametru	Experiment								
	D1	D2	D4	D5	D7	D8	D9	D11	D14
E_P	2,81	2,36	2,48	2,46	2,05	2,00	2,43	2,00	2,63

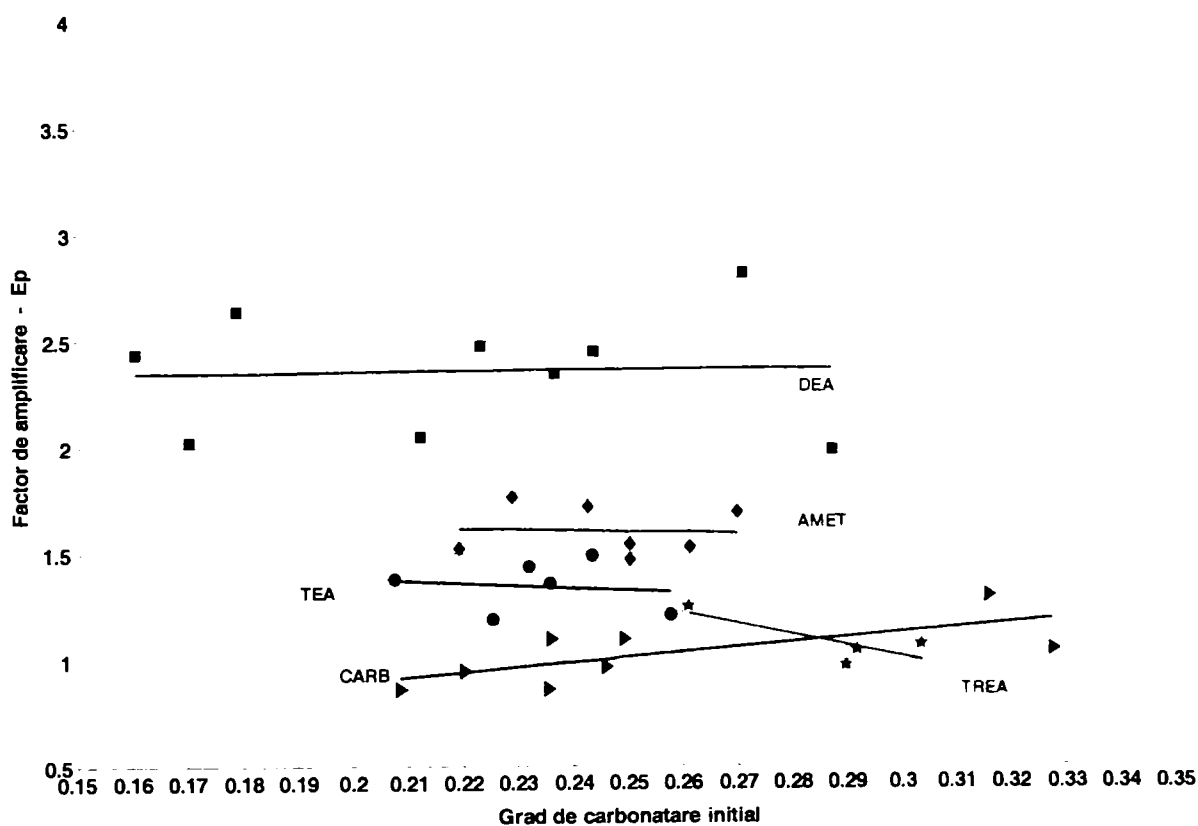
Tabel 4.51. Factorul de amplificare E_P (Cazul TEA)

Parametru	Experiment					
	E1	E3	E4	E6	E7	E8
E_P	1,49	1,37	1,44	1,23	1,21	1,40

Tabel 4.58. Factorul de amplificare E_P (Cazul TREA)

Parametru	Experiment			
	F1	F3	F5	F7
E_P	1,05	0,98	1,09	1,26

7. Testarea următorilor compuși în calitate de promotori ai reacției chimice: 2-(2aminoetoxi)-etanolul, dietanolamina, trietanolamina și trietilamina, cel mai eficient promotor, dovedindu-se a fi dietanolamina (factorul de amplificare al reacției chimice fiind în acest caz de 2,3); ceilalți trei promotori testați au avut de asemenea valori supraunitare ale factorului de amplificare a reacției, cu excepția trietilaminei care prezintă un factor de amplificare E_p variabil funcție de gradul de carbonatare a fazei lichide (figura 4.53).



4.53. Dependența factorului de amplificare a reacției chimice de către promotor de gradul de carbonatare inițial al soluției în cadrul determinărilor experimentale efectuate

Rezultatele experimentale obținute au fost parțial comunicate în cadrul unor manifestări științifice naționale și internaționale sau publicate în Revista de Chimie.

LISTA DE NOTAȚII

a	- aria udată într-un volum de umplură, [m^2/m^3];
a_p	- suprafața specifică a umplurii, [m^2/m^3];
A_u	- suprafața de contact interfazic [m^2];
Bo_L	- numărul Bodenstein fază lichidă, [-];
Bo_G	- numărul Bodenstein fază gazoasă, [-];
C	- coeficient (relația 2.63) funcție de tipul umplurii utilizate, [-];
C_1, C_2, C_3	- constante (relația 2.40), [-]
c_A^0	- 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^0	- concentrația componentului A în miezul lichidului [$kmol/m^3$];
c_B^i	- concentrația molară la interfață a componentului A în faza 1, [$kmol/m^3$];
C_m^0	- căldura molară a amestecului gazos, [$kJ/(kmol \cdot K)$];
C_m^A	- căldura molară a componenteii gazoase active, [$kJ/(kmol \cdot K)$];
C_m^{INERT}	- căldura molară a gazului inert, [$kJ/(kmol \cdot K)$];
$c_{p,G}$	- căldura specifică a fazei gazoase, [$kJ/(kg \cdot K)$];
$c_{p,L}$	- căldura specifică a fazei lichide, [$kJ/(kg \cdot K)$];
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];
$D_{T,G}$	- coeficient de dispersie a temperaturii în fază gazoasă, [m^2/s];

$D_{T,L}$	- coeficient de dispersie a temperaturii 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_{∞}	- factorul de amplificare a transferului de masă de către reacția chimică instantanee, [-];
E_C	- factorul de amplificare a reacției chimice de către promotor, [-];
E_P	- factorul de amplificare a transferului de masă de către reacția chimică, [-];
f	- factorul HCl titrant, [-];
g	- accelerația gravitațională [m/s^2];
G	- debitul fazei gazoase, [m^3/s];
G_0	- debitul specific al fazei gazoase [$kmol/(m^2 \cdot s)$];
G_{m0}	- debitul specific al fazei gazoase [$kg/(m^2 \cdot s)$];
H	- înălțimea totală stratului de umplură, [m];
h	- înălțimea curentă a umplurii, [m];
h_B	- nivelul de lichid la baza coloanei, [m];
Ha	- numărul Hatta, [-];
He	- constanta lui Henry în soluție, [$atm \cdot m^3 / kmol$];
$He0$	- constanta lui Henry în apă, [$Pa \cdot m^3 / kmol$];
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, [$kmol/(Pa \cdot m^2 \cdot s)$];
K_W	- constanta de disociere a apei, [$kmol^2/m^6$];
K_Y	- coeficientul total de transfer de masă raportat la faza gazoasă, [$kmol/m^2 \cdot s$];
k_G	- coeficientul parțial de transfer de masă raportat la faza gazoasă, [$kmol/(Pa \cdot m^2 \cdot s)$];
k_{OH}	- constanta de viteză, [$m^3/(kmol \cdot s)$];
k_L	- coeficient de transfer de masă în fază lichidă, [m/s];
k_L°	- coeficient de transfer de masă în fază lichidă (absorbție fizică), [m/s];
k_{SZ}	- coeficient de transfer între V_{SZ_G} și $V_{IM_G_Bottom}$ [1/s];
L	- debitul fazei lichide, [m^3/s];
L_0	- debitul specific al fazei lichide, [$m^3/(m^2 \cdot s)$];
L_{m0}	- debitul specific al fazei lichide, [$kg/(m^2 \cdot s)$];
m	- alcalinitatea față de fenolftaleină, [vali/ m^3];

M	- molaritatea soluției, [kmol/ m ³];
n1, n2	- volum HCl folosiți la titrare în prezență de fenolftaleină sau metilorange. [cm ³];
n_{CO2}	- număr moli CO ₂ , [moli];
n	- parametru ce depinde de cinetica reacției – relația 1.30, [-];
N	- fluxul molar de substanță transferat din fază gazoasă. [kmol/(m ² · s)];
p	- alcalinitatea față de metilorange, [vali/m ³];
P	- presiunea totală absolută, [bar];
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, [-];
pH_m	- pH-ul de viraj al fenolftaleinei, [-];
pH_p	- pH-ul de viraj al metiloranjului, [-];
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];
T₁₋₄	- temperatura termocuplelor 1-4 [°C];
t_D	- timpul difuziei, [s];
T_G	- temperatura absolută a fazei gazoase, [K];

T_{G_IN}	- temperatura absolută a fazei gazoase la intrarea în coloană, [K];
T_L	- temperatura absolută a fazei lichide, [K];
T_{L_IN}	- temperatura absolută a fazei lichide la intrarea în coloană, [K];
t_r	- timpul reacției chimice, [s];
t_{sf}	- timpul saturării fizice, [s];
U_{T1-4}	- tensiunea termocuplelor 1-4, [mV];
v	- viteza liniară a amestecului gaz-vapori, [m/s];
v_0	- viteza de barbotare a bulei singulare, [m/s] – relația 1.30: $v_0=0,3$ 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_I	- concentrația molară la intrarea în coloană a fazei lichide , [kmol/m ³];
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	- 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_{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 , [-];

α	- grad de carbonatare, [%];
α_{in}	- grad de carbonatare inițial, [%];
α_{out}	- 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 α_{in} , [-];
ε	- fracția de goluri a stratului de umplură, [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, [-];
λ_{D_G}	- conductivitatea termică a fazei gazoase, [kW/(m·K)];
λ_{D_L}	- conductivitatea termică a fazei lichide, [kW/(m·K)];
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;
	i	- interfață;
	°	- miezul lichidului;

Indici:	G	- fază gazoasă;
	L	- fază lichidă;

BIBLIOGRAFIE

- [1] ASTARITA G., SAVAGE D.W, BISIO A. – „*Gas Treating with Chemical Solvents*”, New York : John Wiley&Sons, 1983
- [2] ASTARITA G., SAVAGE D.W. – „*Simultaneous absorption with reversible instantaneous chemical reaction*”, *Chemical Engineering Science*, vol. 37, no. 5, 1982, pg. 677-686;
- [3] AXELROD In.V. – “*Himiceskaia Promišlenosti*”, 3, 1985, pg. 237;
- [4] BARTH D., TONDRE C., DELPUECH J.J. - „*Kinetics and mechanisms of the reactions of carbon dioxide with alkanolamine: a discussion concerning the cases of MDEA and DEA*”, *Chemical Engineering Science*, vol. 39, no. 12, 1984, pg. 1753-1757;
- [5] BENADDA B., OTTERBEIN M., KAFOUFI K., PROST M.– „*Influence of pressure on the gas/liquid interfacial area a and the coefficient k_1a in a counter-current packed column*”, *Chemical Engineering and processing*, 1996;
- [6] BENITEZ J. - „*Principles and modern applications of mass transfer operations*”, John Wiley & Sons Inc., New York, 2002;
- [7] BENITEZ-GARCIA J., RUIZ-IBANEZ G., AL.-GHAWAS H.A., SANDALL O.C. - „*On the effect of basicity on the kinetics of CO_2 absorption in tertiary amines*” - *Chemical Engineering Science*, vol. 46, no. 11, 1991, pg. 2927-2931;
- [8] BENITEZ-GARCIA J., RUIZ-IBANEZ G., BIDARIAN A., SANDALL O.C. - „*Kinetics of the reaction between carbon dioxide and triethylamine in aqueous solutions*” - *Chemical Engineering Science*, vol. 45, no. 12, 1990, pg. 3407-3415;
- [9] BENNEKER A.H., KRONBERG A.E., POST J.W., VAN DER HAM A.G.J., WESTERTERP K. R. – „*Axial dispersion in gases flowing through a packed bed at elevated pressures*”, *Chemical Engineering Science*, vol. 51, nr. 10, 1996, pg. 2099-2108;
- [10] BENNETT A., GOODRIDGE F. - „*Hydrodynamic and mass transfer studies in packed absorption columns. Part I: Axial liquid dispersion*”, *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, vol.48, 1970, pg. T232-T240
- [11] BILLET R., SCHULTES M.– „*A physical model for prediction of liquid hold-up in two-phase countercurrent columns*”, *Chem. Eng. Technol.*, vol. 16, 1993, pg. 370-375;
- [12] BLAUWHOFF P.M.M., VERSTEEG G.F., VAN SWAAIJ W.P.M. – „*A study on the reaction between CO_2 and alkanolamines in aqueous solutions*”, *Chemical Engineering Science*, vol. 39, no. 2, 1984, pg. 207-225;
- [13] BOZGA G., MUNTEAN O. - „*Reactoare chimice - Reactoare omogene*”, Editura Tehnică, București, 2000;
- [14] BOZGA G., MUNTEAN O. - „*Reactoare chimice - Reactoare eterogene*”, Editura Tehnică, București, 2001;
- [15] BRATU E.A. – „*Operații unitare în ingineria chimică*”, vol. 3, Editura Tehnică, București, 1985;
- [16] BRAVO J.L., FAIR J.R. – „*Generalized correlation for mass transfer in packed distillation columns*”, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 21, 1982, pg. 162-170;
- [17] BRIAN P.L.T. – *A.I.Ch.E.J.*, vol. 10, 5, 1964;
- [18] BYRD R.B. – „*Five decades of Transport Phenomena*”, *AIChE Journal*, vol. 50, Nr.2, 2004, pg. 273-287;
- [19] CĂRLOGANU C. – „*Introducere în ingineria reactoarelor chimice*”, Editura Tehnică, București, 1980;

- [20] 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, 2005, pg.5830-5835;
- [21] 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, 2005, pg.5809-5818;
- [22] CHARPENTIER J.C., MIDOUX N. - „*Distribution des temps de séjour dans la phase gazeuse d’un contacteur gaz-liquide*”, Chimie & Industrie – Genie Chimique, vol.104, nr. 12, pg. 1563-1574;
- [23] CHARPENTIER J.C., PROST C., VAN SWAAIJ W., LE GOFF P. – „*Etude de la retention de liquide dans une colone a garnissage arrose a co-courant et a contre-courant de gaz-liquide. Representation de sa texture par un modele a films, filet et gouttes*”, Chimie et Industrie – Genie Chimique, vol. 99, nr. 6, 1968, pg. 803-825;
- [24] CHEN J.C., SHAH Y.T., ABRAHAM M.A. – „*Liquid phase transport properties in a high pressure packed column*”, Chem. Eng. Comm., vol. 125, 1993, pg. 1-12;
- [25] CRISTEA M., AGACHI P.Ş. – „Teoria sistemelor” Editura Risoprint Cluj-Napoca, 2002
- [26] DANCKWERTS P.V. – „*Promotion of CO₂ mass-transfer in carbonate solutions*”, Chemical Engineering Science, vol.36, nr. 10, 1981, pg. 1741-1742;
- [27] DANCKWERTS P.V. – „*The reaction of CO₂ with ethanolamines*”, Chemical Engineering Science. vol.34, 1979, pg. 443-446;
- [28] DANCKWERTS P.V.– „*Gas-liquid reactions*”, McGraw-Hill Book Company New York, 1970;
- [29] DANKWORTH D.C., SUNDARESAN S. – „*A macroscopic model for Counter gas-liquid flow in packed columns*”, A.I.Ch.E. Journal, vol. 35, nr. 8, 1989, pg. 1282-1292;
- [30] DAVIS R.A., MENENDEZ R.E., SANDALL O.C. – „*Physical, thermodynamic and transport properties for carbon dioxide and nitrous oxide in solutions of diethanolamine or di-2-propanolamine in polyethylene glycol*”, Journal of Chemical Engineering Data, vol. 38, 1993, pg. 3181-3195;
- [31] DE LEYE L., FROMENT G.F. – „*Rigorous simulation and design of columns for gas absorption and chemical reaction 1. Packed columns*”, Computers & Chemical Engineering, vol. 10, nr. 5, 1986, pg. 493-504;
- [32] DUTKAI P.E. – „*Coloane cu umplutură în tehnologia chimică*”, Editura Tehnică, Bucureşti, 1977;
- [33] ERGA O., LIDAL H. – „*Equilibrium model for CO₂ absorption in an aqueous solution of 2-amino-2-methyl-1-propanol*”, Chemical Engineering Technology, vol. 14, 1991, pg. 394-398;
- [34] FLOREA O., JINESCU G. – „*Procedee intensive în operații unitare de transfer*”, Editura Tehnică, Bucureşti, 1975;
- [35] GABOR L. – „*Fenomene de transfer și utilaje în industria chimică. Procese termice*”, Editura Mirton, Timișoara, 1994;
- [36] GABOR L., GABOR D. – „*Transfer termic în ingineria chimică. Procese termice*”, Editura Politehnica, Timișoara, 2001;
- [37] GABOR L., ȘUTA M., TĂNASIE C. - „*Studiul procesului de absorbție a CO₂ în soluție de K₂CO₃ cu promotori*”, Revista de Chimie, vol. 54, nr. 11, 2003, p. 916-918;
- [38] GHINEA M., FIREȚEANU V. - „*MATLAB – Calcul numeric – Grafică - Aplicații*”, Editura Teora, Bucureşti, 1999;
- [39] GIAVARINI C., MORESI M. – „*Absorption of CO₂ in aqueous solutions: screening of catalysts for potassium carbonate solutions*”, Ing. Chim. Ital, vol. 17, nr. 3-4, 1981, pg. 21-26;
- [40] GLASSCOCK D.A., CRITCHFIELD J.E., ROCHELLE G.T. - „*CO₂ absorption / desorption in mixtures of methyl-diethanolamine with monoethanolamine or diethanolamine*” - Chemical Engineering Science, vol. 46, no. 11, 1991, pg. 2829-2845;
- [41] GLASSCOCK D.A., ROCHELLE G.T. – „*Numerical simulation of theories for gas absorption with chemical reaction*”, A.I.Ch.E. Journal, vol. 35, nr. 8, 1989, pg. 1271-1281;

- [42] GUPTA R.K., SRIDHAR T. – Chemical Engineering Science, vol. 39. 3, 1984, pg. 471;
- [43] HAIMOUR N., BIDARIAN A., SANDALL O.C. - „Kinetics of reaction between]carbon dioxide and methyl-diethanolamine”, Chemical Engineering Science, vol. 42, no. 6, 1987, pg. 1393-1398;
- [44] HIGBIE R. – Trans. A.I.Ch.E., vol. 31, 1935, pg. 365;
- [45] IOVI A.– “Tehnologia îngrășămintelor minerale”, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1977;
- [46] JINESCU G. - „Procese hidrodinamice și utilaje specifice în industria chimică”, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983;
- [47] JINESCU V.V. - „Aparate de tip coloană”, Editura Tehnică, București, 1978;
- [48] JINESCU G., VASILESCU P., JINESCU C. – „Dinamica fluidelor reale în instalațiile de proces”, Editura Semne, București, 2001;
- [49] JOSHI S. – Ph.D. Thesis, Univ. of Delaware, 1980;
- [50] KASAI T.– „The contradiction in the theory of desorption phenomena: A new interpretation of the classical concept for its avoidance”, Chemical Engineering Technology, vol. 12, 1989, pg. 218-225;
- [51] KASATKIN A.G. – „Procese și aparate principale în tehnologia chimică”, Editura Tehnică, București, 1963;
- [52] KOHL A., RIESENFIELD F. - „Gas Purification”, Gulf Publishing Co, 1976;
- [53] KUSHALKAR K.B., PANGARKAR V.G. - „Liquid holdup and dispersion in packed columns”, Chemical Engineering Science, vol. 45, no. 3, 1990, pg. 759-763;
- [54] LADDHA S.S., DANCKWERTS P.V. – „Reaction of CO₂ with ethanolamines: kinetics from gas-absorption”, Chemical Engineering Science, vol.36, 1981, pg. 479-482;
- [55] LAPTEV A.G., DYAKONOV S.G. – „Mathematical simulation of mass- and heat-transfer in the gas phase of packed columns”, Khimicheskaya Promyshlennost, vol. 25, nr. 6, 1993, pg. 264-267;
- [56] LEDER F. – Chem. Engng. Sci., 26,1381,1971 ;
- [57] LE GOFF P. – „Signification physique des criteres adimensionnels utilises pour représenter les transferts de matiere, de chaleur et de quantite de mouvement”, Chimie et Industrie – Genie Chimique, vol. 103, nr. 14, 1970, pg. 1805-1812;
- [58] LITTEL R.J., VAN SWAAIJ W.P.M., VERSTEEG G.F. – „Kinetics of carbon dioxide with ternary amines in aqueous solutions”, A.I.Ch.E. Journal, vol. 36, nr. 11, 1990, pg. 1633-1640;
- [59] LUCACI A.I., AGACHI P.Ș. - „Optimizarea proceselor din industria chimică”, Editura Tehnică, București, 2002;
- [60] MAHAJANI V.V., DANCKWERTS P.V. – „The Stripping of CO₂ from Amine Promoted Potash Solutions at 100°C”, Chemical Engineering Science, 1983, vol.38, p.321-327;
- [61] MĂMĂLIGĂ I., PETRESCU S.- „Studiul transferului de masă gaz-lichid în coloane cu umplură”, Revista de Chimie, vol. 53, nr.10, 2000, p. 660-663;
- [62] MEIER W., STOECKER W.D., WEINSTEIN B. – „Performance of a new, high efficiency packing”, Chemical Engineering Progress, vol.73, nr. 11, 1977, pg. 71-77;
- [63] MERSMANN A., DEIXLER A. – „Packed columns”, Ger. Chem. Eng., vol. 9, 1986, pg. 265-276;
- [64] MIHAIL R.- „Modelarea reactoarelor chimice”, Editura Tehnică, București, 1976;
- [65] MIHAIL R., MUNTEAN O. - „Reactoare chimice”, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983;
- [66] MINEA R. – „Fenomene de transfer și utilaje în industria chimică. Transfer de masă”, Editura Mirton, Timișoara, 2000;
- [67] MINEA R. - „Procese de separare bazate pe transferul de masă”, Editura De Vest, Timișoara, 2004;
- [68] MUNTEAN O., WOINAROSCHY A., BOZGA G. - „Aplicații la calculul reactoarelor chimice”, Editura Tehnică, București, 1983;
- [69] ONDA K., TAKEUCHI M., OKUMOTO V. – J. Chem. Eng. Japan, 1968, 1, 56;

- [70] OYEVAAR M.H., DE LA RIE T., VAN DER SLUIJS C.L., WETERTERP K.R. – „*Interfacial areas and gas hold-ups in bubble columns and packed bubble columns at elevated pressures*”, Chem. Eng. Process., vol. 26, 1989, pg. 1-14;
- [71] OYEVAAR M.H., MORSSINKHOF R.W.J., WESTERTERP K.R.– „*The kinetics of the reaction between CO₂ and diethanolamine in aqueous ethyleneglycol at 298 K: a viscous gas-liquid reaction system for the determination of interfacial areas in gas-liquid contactors*”, Chemical Engineering Science, vol. 45, no. 11, 1990, pg. 3283-3298;
- [72] PANI F., GAUNAND A., CADOURS R., BOUALLOU C., RICHON D.– „*Kinetics of absorption of CO₂ in concentrated aqueous methyl diethanolamine solutions in the range 296 K to 343 K*”, J. Chem. Eng. Data, vol. 42, 1997, pg. 353-359;
- [73] PAVLOV C.F., ROMANKOV P.G., NOSKOV A.A. – „*Procese și aparate în ingineria chimică. Exerciții și probleme*”, Editura Tehnică, București, 1981;
- [74] PÂRLEA SPIRIDON M., GEANTĂ M., – „*Chimie analitică instrumentală. Îndrumător de laborator*”, Centrul de multiplicare Universitatea Tehnică, Timișoara, 1995
- [75] PERJU D., GEANTA M., ȘUTA M., RUSNAC C. – „*Automatizarea proceselor chimice*” - partea I, Editura Mirton , Timișoara, 1998
- [76] PERJU D., TODINCA T., ȘUTA M., RUSNAC C. – „*Echipamente de automatizare pneumatice de joasă presiune - Aplicații*”, Editura Politehnica Timișoara, 2001;
- [77] PERJU D., ȘUTA M., RUSNAC C. – „*Echipamente de automatizare pneumatice de joasă presiune*”, Editura Politehnica Timișoara, 2003
- [78] 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*”, Proceedings of 4th International Conference of PhD Students Miskolc, Hungary, 2003, pg. 407-412;
- [79] PERJU D., ȘUTA M., DUMITREL D., TĂNASIE C. – „*The use of analogue-digital systems for measuring the specific parameters of pH control systems*”, Proceedings of 4th International Conference of PhD Students Miskolc, Hungary, 2003, pg. 359-364;
- [80] PERJU D., TODINCA T. – „*Automatizarea proceselor chimice*” - partea a II-a, Centrul de multiplicare al Universității Tehnice Timișoara, 1995
- [81] PERRY J.R., GREEN D.W. – „*Perry's chemical engineers handbook*”, ediția VII, McGraw-Hill International Edition, New York, 1998;
- [82] PODE V. - „*Procese hidrodinamice*”, Colecția Inginerie Chimică, Editura Politehnica, Timișoara, 2001;
- [83] POHORECKI R., KUCHARSKI E.- „*Desorption with chemical reaction in the system CO₂ – aqueous solution of potassium carbonate*”-The Chemical Engineering Journal, vol.46, 1991, pg.1-7;
- [84] POLIHRONIADE AL. – „*Absorbția-Adsorbția*”, Editura Tehnică București, 1967;
- [85] PRÖLL T. - „*Dynamic modeling and simulation of CO₂ absorption into carbonate solutions*”, Proiect de diplomă, cotutelă Universitatea Politehnica Timișoara și Technische Universität Wien, 2001;
- [86] PRÖLL T., TODINCA T., ȘUTA M., GAVRILĂ D., MINEA R. – „*Mathematical Modelling of the Phases Hydrodynamics in a pilot Absorber*”, Buletinul Științific al Universității „Politehnica” Timișoara, Seria Chimie și Ingineria Mediului, Editura Politehnica, Tomul 47(61), Fascicola 1-2, 2002;
- [87] RAMM V.M. - „*Absorbția gazov*”, Ed. Himia, Moscova, 1976;
- [88] RAMKRISHNA D., AMUNDSON N. - „*Mathematics in Chemical Engineering: A 50 Year Introspection*”, AIChE Journal, vol. 50, Nr.1, 2004, pg. 7-23;
- [89] REISTSKII V.A., SAJIN B.S. – Jurnal Prikladnoi Himii, 6, 1984, pg.1235;
- [90] RICKER N.L., NAKASHIO F., KING C.J. – „*An efficient, general method for computation of countercurrent separation processes with axial dispersion*”, A.I.Ch.E. Journal , vol.27, nr.2, 1981, pg. 277-284;

- [91] RINKER E.B., ASHOUR S.S., SANDALL O.C. – „Kinetics and modelling of carbon dioxide absorption into aqueous solutions of N-methyldiethanolamine”, Chemical Engineering Science, vol. 50, nr. 5, 1995, pg. 755-768;
- [92] SARDIN M., SCHWEICH D., LEIJ F.J., VAN GENUCHTEN M.Th. – „Modeling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media: a review”, Water Resources Research, vol. 27, nr. 9, 1991, pg. 2287-2307;
- [93] SATER V.E., LEVENSPIEL O. – „Two-phase flow in packed beds. Evaluation of axis dispersion and holdup by moment analysis”, I&EC Fundamentals, 1966, pg.86-92;
- [94] SAVAGE D.W., KIM C.J. – „Chemical kinetics of carbon dioxide reactions with diethanolamine in aqueous solutions”, A.I.Ch.E. Journal , vol.31, nr.2, 1985, pg. 296-301;
- [95] SHERWOOD T.K. – „Absorption and extraction” – First Edition, McGraw-Hill Book Company Inc., New York and London, 1937;
- [96] SHRIER A.L., DANCKWERTS P.V. – Ind. Eng. Chem. Fundam., 8, 1969;
- [97] SHULMAN L., ULLRICH C.F., PROULX A.Z., ZIMMERMAN J.O. – „Wetted and effective-interfacial areas, gas- and liquid-phase mass transfer rates”, A.I.Ch.E. Journal , vol.1, nr.2, 1955, pg. 253-258;
- [98] SIMINICEANU I., DRĂGAN M., FRIEDL A., HARASEK M., DRĂGAN S. – „Pressure drop in absorption columns equipped with structured packing”, Science and Technology of Environmental Protection, vol. 6, nr.1, 1999, pg. 31-44;
- [99] SIMINICEANU I., DRĂGAN S., FRIEDL A., HARASEK M., DRĂGAN M.– „On kinetics of flue gas desulfurization by dry injection process”, Science and Technology of Environmental Protection, vol. 6, nr.2, 1999, pg. 34-47;
- [100] SOTELO J.L., BENITEZ F.J., BELTRAN-HEREDIA J., RODRIGUEZ C. – „Kinetics of carbon dioxide absorption in aqueous solutions of diisopropanolamine”, Chemical Engineering Technology, vol. 15, 1992, pg. 114-118;
- [101] SOTELO J.L., BENITEZ F.J., BELTRAN-HEREDIA J., RODRIGUEZ C.– „Absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of triethanolamine”, A.I.Ch.E. Journal, vol. 36, nr. 8, 1990, pg. 1263-1266;
- [102] STANCU A., MĂMĂLIGĂ I.– „Industria chimică. Operații și utilaje de bază”, Editura Gheorghe Asachi, Iași, 1997;
- [103] STUMM W., MORGAN J.J. – “Aquatic Chemistry”- 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981;
- [104] STRĂTULĂ C. – „Purificarea gazelor”, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1984;
- [105] SUENSON M.M., GEORGAKIS C., EVANS L.B. – „Steady-state and dynamic modeling of gas absorber-stripper system”, Ind. Eng. Chem. Fundam., vol. 24, 1985, pg. 288-295;
- [106] SUKUMARAN N. – „CO₂ removal systems for ammonia plants” – Chemical Engineering World, October 2003, pg. 57-63;
- [107] ȘUTA M. – „Sisteme analog numerice utilizate la măsurarea pH-ului”, Colecția „Instrumentație”, Editura Politehnica, Timișoara, 2001;
- [108] ȘUTA M., PERJU D., BRUSTUREAN A.G., TĂNASIE C. – „Ways of improving the performances of temperature automatic control systems”, Proceedings of MicroCAD International Scientific Conference, Miskolc, Hungary, 2005, pg. 121-125;
- [109] TÂRNOVEANU M. - „Modelisation et simulation d'un procede d'absorption gaz-liquide avec reaction chimique”, Teză de doctorat, UPT și INSA Lyon, 1999;
- [110] TÂRNOVEANU M., MOSZKOWICZ P., TODINCA T., KAFOUR K. - „La dispersion du liquide dans des colonnes a garnissage. Modele en regime dynamique pour une installation pilote” , Revue Roumaine de Chimie, 45(1), 2000, p. 91-98;
- [111] 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;

- [112] TODINCA T. – „*Modelarea matematică a proceselor de absorbție - desorbție*”, Teză de doctorat, UPT, 1993;
- [113] TODINCA T., GEANTĂ M. – „*Modelarea și simularea proceselor chimice. Aplicații în MATLAB*”, Editura Politehnica, Timișoara, 1999;
- [114] 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, pg. 37-45;
- [115] TSOTSAS E., SCHLUNDER E.U. – „*Comment on studie son axial dispersion in fixed beds*”, Chemical Engineering and Processing, vol. 33 1994, pg. 107-111;
- [116] TUDOSE R.Z. – „*Ingineria proceselor fizice din industria chimică. Fenomene de transfer*”, vol. I, Editura Academiei Române, București, 2000;
- [117] VAN GELDER K.B., WESTERTERP K.R.– „*Residence time distribution and holdup in a cocurrent upflow packed bed reactor at elevated pressure*”, Chemical Engineering Technology, vol. 13, 1990, pg. 27-40;
- [118] 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, pg. 168-173;
- [119] 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, vol. 47, nr. 13/14, 1992, pg. 119-124;
- [120] VERSTEEG G.F., OYEVAAR M.H. - „*The reaction between CO₂ and diethanolamine at 298K*”, Chemical Engineering Science, vol. 44, no. 5, 1989, pg. 1264-1268;
- [121] VERSTEEG G.F., VAN SWAAIJ P.M. - „*On the kinetics between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions - I.Primary and secondary amines*”, Chemical Engineering Science, vol. 43, no. 3, 1988, pg. 573-585;
- [122] VERSTEEG G.F., VAN SWAAIJ W.P.M. - „*On the kinetics between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions - II.Ternary amines*”, Chemical Engineering Science, vol. 43, no. 3, 1988, pg. 587-591;
- [123] VIDWANS A.D., SHARMA M.M. – „*Gas-side mass transfer coefficient in packed columns*”, Chemical Engineering Science, vol. 22, 1967, pg. 673-684;
- [124] WALLIN M., BJERLE I.– „*The use of the penetration model for the dissolution of limestone in the CO₂ – water system*”, Chem. Eng. Comm., vol. 91, 1990, pg. 91-111;
- [125] WELTY R.J., WICKS CH.E., WILSON R.E., RORRER G. - „*Fundamentals of momentum, heat and mass transfer*”, ediția a IV-a, John Wiley & Sons Inc., New York, 2001;
- [126] *** „*DAS – 1600/1400 Series. User's guide*”, Keithley Metrabyte Division, Keithley Instruments Inc., Revision B, 1996
- [127] *** Manualul inginerului chimist, Editura Tehnică București, 1973;
- [128] *** „*ZFP-5 User's guide*”, California Analytical Instruments, Inc.