

RAPORTARE ȘTIINȚIFICĂ

□ RST - Raport științific și tehnic în extenso

○ Cuprins

Acest raport științific și tehnic prezintă rezultatele obținute în anul 2019 în cadrul proiectului: "*Materiale adsorbante printate tridimensional pentru creșterea productivității procesului de captare a dioxidului de carbon*" (acronim: 3D-CAPS), cod proiect: COFUND-ACT ERANET 3D-CAPS, nr. contract: 87/2017.

○ Obiective an 2019

Pentru anul 2019 s-a prevăzut două activități care s-au realizat integral:

- *Modelarea dinamică și simularea dinamică (utilizând un super-computer) a unei geometrii complexe pentru 5 tipuri de canale de curgere.*
- *Validarea modelului matematic dezvoltat pe baza datelor experimentale furnizate de partenerii din proiect.*

○ Rezumatul etapei 2019 – gradul de atingere a rezultatelor estimate

Raportului științific și tehnic al proiectului cu titlul "*Materiale adsorbante printate tridimensional pentru creșterea productivității procesului de captare a dioxidului de carbon*"(acronim: 3D-CAPS), cod proiect: COFUND-ACT ERANET 3D-CAPS, nr. contract: 87/2017 elaborat în cadrul activității prezentate mai sus prevăzute pentru anul 2019 prezintă modelarea, utilizând COMSOL Multiphysics, a etapei de adsorbție a CO₂ (a procesului de produce a hidrogenului prin conversia catalitică a CO cu vapori de apă la valori ridicate de temperatură și presiune), într-un reactor de tip monolit format în întregime din material adsorbant K-HTC (hidrotalcit impregnat cu potasiu).

În cadrul acestei etape, a proiectului, a fost dezvoltat un model 2D al adsorbției CO₂ și H₂O în interiorul unui canal din structura monolitului. Astfel s-a realizat un studiu de evaluare în regim dinamic (modelarea CFD) a procesului considerând 5 geometrii diferite (folosind variația axială în diametrul canalului), având în vedere aspecte cinetice și de transfer de masă și energie, și luând în considerare procesul de adsorbție competitivă a CO₂ și H₂O. Cele 5 tipuri de configurații analizate sunt reactoare de tip monolit cu: canale de tip rectangular, canale cu secțiune mai mică la ieșire din reactor, canale cu

secțiune mai mică la intrare în reactor, canale cu secțiune longitudinală de tip zig-zag și canale rotunde cu secțiune înclinată.

Rezultatele obținute în urma simulării procesului sunt în concordanță cu comportamentul așteptat și cu date experimentale existente pentru o coloană de adsorbție în strat fix cu parametri de operare similari. Curbele de străpungere obținute prin modelare matematică, conduc la concluzia preliminară că reactoarele monolitice ar putea oferi o adsorbție mai bună a CO_2 prin SEWGS față de configurația tradițională, datorită unei căderi de presiune mai mici și a unei rezistențe mai reduse la transferul de masă. Profilele curbelor de străpungere și a zonelor de transfer de masa geometria evidențiază faptul că canale conice cu secțiunea de intrare mică prezintă cel mai eficient mod de utilizare a adsorbentului, cele mai mari viteze de transfer și cea mai mică rezistență la transferul de masă, urmat de geometriile cu canale rectangulare și cu canale în zig-zag la 45° . Rezultatele obținute în urma simulărilor matematice necesită o confirmare prin determinări / măsurători experimentale, ceea ce va fi realizat în ultima etapă a proiectului (1 ianuarie - 30 iunie 2020)

Astfel, toate activitățile prevăzute și convenite pentru anul 2019 au fost realizate integral.

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

Studiul de față prezintă modelarea și simularea, utilizând COMSOL Multiphysics, a etapei de adsorbție a CO_2 , din cadrul procesului de producere a hidrogenului prin conversia catalitică a CO cu vapori de apă la valori ridicate de temperatură și presiune, în reactoare de tip monolit formate în întregime din material adsorbant K-HTC (hidrotalcit impregnat cu potasiu). În cadrul acestui proiect s-a realizat un studiu de evaluare în regim dinamic (modelarea CFD) a procesului considerând 5 geometrii diferite (folosind variația axială în diametrul canalului), având în vedere aspecte cinetice și de transfer de masă și energie, și luând în considerare procesul de adsorbție competitivă a CO_2 și H_2O cât și cinetica reacției WGS. Toate aceste configurații sunt comparate considerând timpul de străpungere, utilizând aceeași compoziție a fluxului de gaz la intrarea în reactor și volume identice ale materialului adsorbant.

1. Tipuri de geometrii

În cazul procesului de adsorbție, structurile de tip monolit sunt o alternativă la reactoarele în strat fix datorită suprafeței active mari a canalelor ce compun structura monolitului. Principalele caracteristici ale structurilor de tip monolit sunt date de mărimea, lungimea și forma canalelor, cât și de grosimea pereților din material adsorbant. Studiul de față a presupus existența unui reactor de tip

monolit cu lungimea de 1000 mm și diametrul de 38 mm. Monolitul este format dintr-un număr de 457-527 canale paralele, cu secțiune pătratică, ce corespund unei densități de aproximativ 40-46 canale/cm². Fiecare canal are cel puțin 1 mm lățime și o grosime a pereților de minimum 0,5 mm (Figura 1), ceea ce duce la o porozitate a întregului monolit de 0,36-0,41. Aranjarea spațială a canalelor este de tip hexagonal conform cu Figura 2.

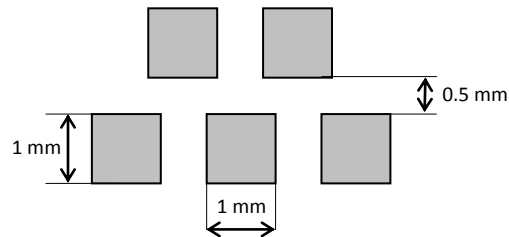


Figura 1. Dimensiunile canalelor și a pereților din material adsorbant

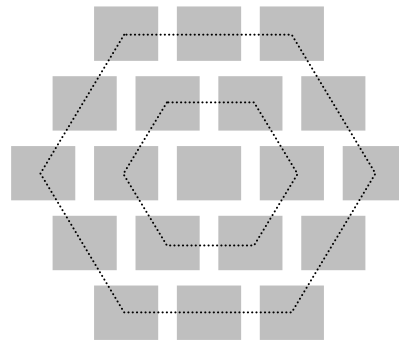


Figura 2. Aranjament hexagonal al canalelor monolitului

În cadrul studiului de față s-au considerat 5 tipuri canale cu geometrii diferite: canale de tip rectangular (a), canale cu secțiune mai mică la ieșirea din reactor (b), canale cu secțiune mai mică la intrare în reactor (c), canale cu secțiune longitudinală de tip zig-zag 90° (d) și canale cu secțiune longitudinală de tip zig-zag 45° (e).

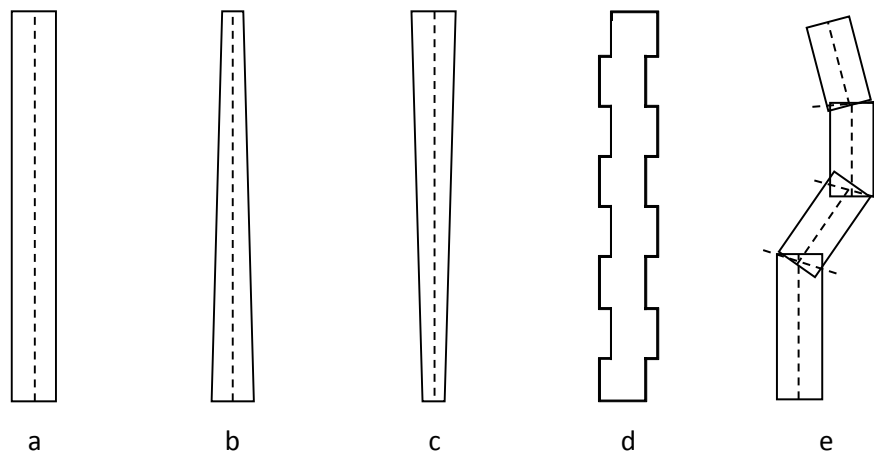


Figura 3. Tipuri de geometrii 2D ale canalelor monolitului

Reprezentarea grafică a unei structuri monolit, cu secțiune radială pătratică și diferite secțiuni longitudinale a canalelor, este prezentată în Figura 4.

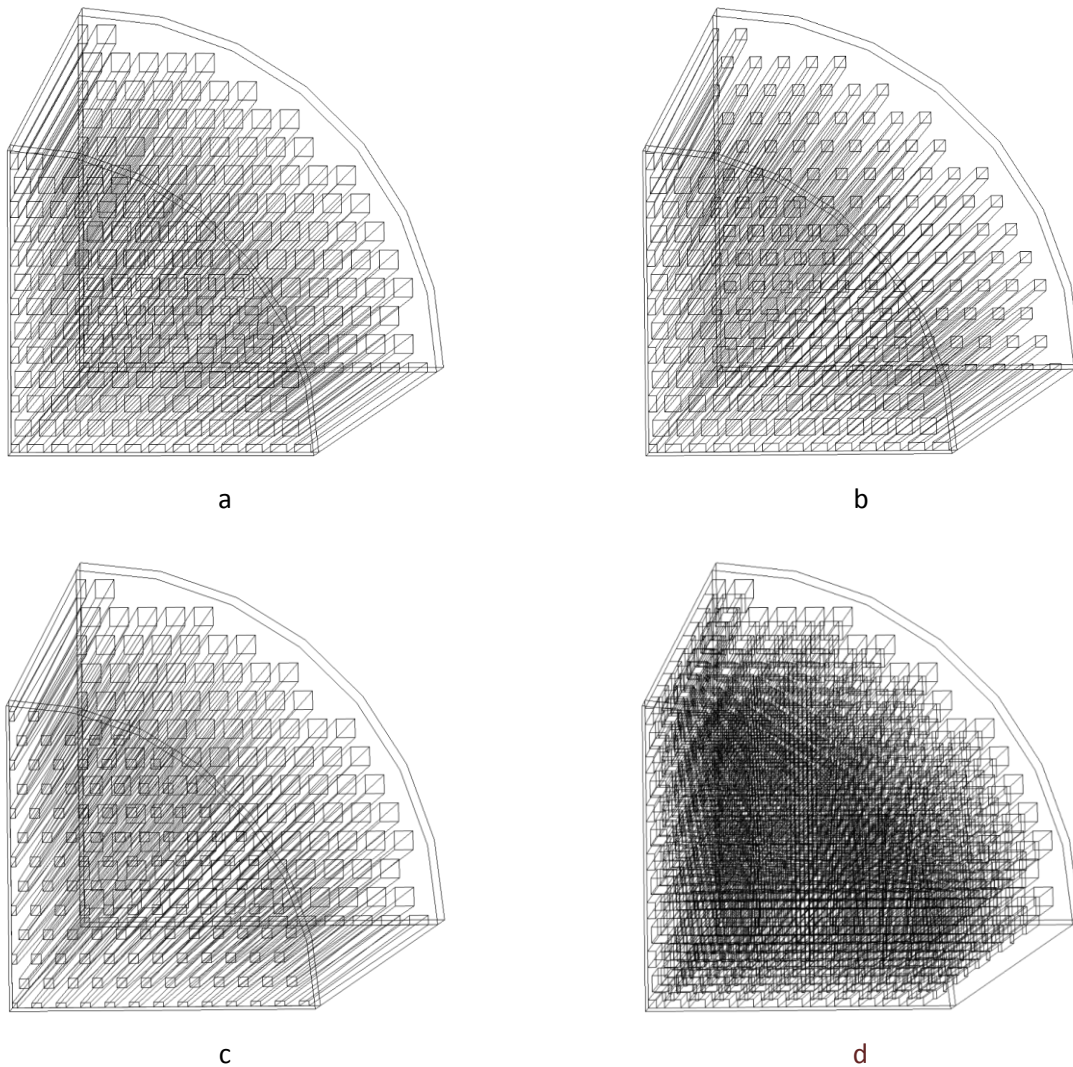


Figura 4. Geometria 3D a unui reactor de tip monolit: canale rectangulare drepte (a); canale pătrate cu secțiune variabilă (mai mica la ieșire - b), (mai mică la intrare - c) și canale pătrate cu geometrie in zig-zag (d)

2. Modelul matematic al procesului / Simularea procesului

Principalele ipoteze considerate în dezvoltarea modelului matematic al reactorului monolitic sunt:

- (1) distribuție uniformă a dimensiunilor și formei canalelor pentru toate canalele din reactor;
- (2) distribuție uniformă a debitului de gaz pe întreaga secțiune transversală a reactorului;
- (3) distribuție uniformă a activității catalitice a monolitului în întreg reactorul;
- (4) proprietățile termodinamice și de transport (densitate, capacitatea termică, conductivitatea termică, vâscozitatea) sunt recalculat funcție de compoziție și temperatură/presiune;

- (5) transportul în masa de gaz are loc prin convecție și difuzie;
- (6) transportul prin materialul poros are loc prin difuzie (legea lui Fick);
- (7) curgerea gazelor se consideră a fi dinamică de tip fluid compresibil în regim laminar;
- (8) reacția WGS nu este luată în considerare (scop verificare, timp de străpungere stoichiometric);
- (9) se consideră ca adsorbția CO_2 și H_2O are loc în mod concurent (considerând contribuția de suprafață precum și a nanoporilor);
- (10) se consideră transferul de căldură în fluid și materialul poros.

2.1 Ecuațiile modelului matematic

Modelul 2D al unui canal al reactorului monolit dezvoltat, consideră ca fluidul este compresibil cu o dependență a densității în timp, caracterizat de ecuația de conservare a masei totale din sistem (Ecuația 1) prezentată în Tabelul 1. Conservarea masei în interiorul canalului este descrisă cu ajutorul difuziei moleculare și a componentei convective a procesului (Ecuația 2), în timp ce conservarea masei în materialul adsorbant este determinată folosind ecuația de transport în mediul poros (Ecuația 3). Adsorbția CO_2 și a H_2O este considerată în materialul poros, prin urmare ecuația ce descrie acest proces (Ecuația 4) este inclusă în ecuația de conservare a masei în materialul poros, determinată prin folosirea teoriei de echilibru, în care se ține cont de izotermele celor doi componenți și variația acestora în funcție de presiune, temperatură și compoziție. Ecuația Navier-Stokes este folosită pentru modelarea mișcării fluidelor în interiorul canalului (Ecuația 5), considerând curgere laminară, în timp ce pentru curgerea fluidelor din materialul adsorbant este folosită ecuația lui Brinkman, cu adăugarea corecției Forchheimer pentru a ține cont de curgerea turbulentă ce ar putea apărea printre particule (Ecuația 6).

Pentru a evita erori de inconsecvență a condițiilor la limită, s-a adăugat o porțiune la intrarea în canal, în care parametrii sunt uniform distribuiți. Condițiile la limită sunt reprezentate, la intrare, de o viteză constantă și, la ieșire, de presiune. Conservarea energiei fluidului în interiorul canalului este descrisă de Ecuația 7, în timp ce în interiorul materialului poros de Ecuația 8. Termenul de reacție a conversiei monoxidului de carbon cu vapori de apă (WGS) este introdus în Ecuația 3, în timp ce cinetica reacției chimice este descrisă în secțiunea următoare. Atât căldura de adsorbție, cât și căldura de reacție sunt introduse ca termen sursă de căldură în Ecuația 8.

Modelul echilibrului local, a fost utilizat pentru a descrie fenomenul de adsorbție în peretele de material solid, acest model de adsorbție presupune că transferul de masă între filmul de gaz și particulele de adsorbant este instantaneu și complet, neglijând rezistența difuziei stratului gazos în porii adsorbantului. Se consideră că variația masei gazului adsorbit în timp este egală cu variația masei la

echilibru. Acest model se caracterizează prin q_i cantitatea medie de component i adsorbită și q_i^* cantitatea adsorbită la echilibru dată de izoterma de adsorbție specific.

Tabel 1. Ecuțiile modelului 2D a reactorului de tip monolit

Ecuția de conservare a masei totale	$\frac{\partial \rho}{\partial t} \nabla \cdot (\rho u) = 0$	(1)
Ecuția de conservarea masei în canal	$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i) + u \cdot \nabla c_i = 0$	(2)
Ecuția de conservarea masei în solid	$\begin{aligned} (\varepsilon + \rho k_{p,i}) \cdot \frac{\partial c_i}{\partial t} + \left(c_i - \frac{\rho}{(1 - \varepsilon_p)} \cdot c_{p,i} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_{e,i} \nabla c_i) + u \cdot \nabla c_i \\ = R_{WGS,i} + R_{ADS,i} \end{aligned}$	(3)
Viteza de adsorbție	$R_{ADS,i} = \frac{dq_i}{dt} = \frac{dq_i}{dp_i} \cdot \frac{dp_i}{dt} + \frac{dq_i}{dp_j} \cdot \frac{dp_j}{dt} + \frac{dq_i}{dT} \cdot \frac{dT}{dt}$	(4)
Ecuția de conservarea impulsului în canal	$\rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot [-pI + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T)]$	(5)
Ecuția de conservarea impulsului în solid	$\begin{aligned} \frac{1}{\varepsilon_p} \rho(u \cdot \nabla)u \frac{1}{\varepsilon_p} = \nabla \cdot \left[-pI + \mu \frac{1}{\varepsilon_p} \left(\nabla u + (\nabla u)^T - \frac{2}{3} \mu \frac{1}{\varepsilon_p} (\nabla \cdot u) \right) I \right] \\ - \left(\mu K^{-1} + \beta_F u + \frac{\nabla \cdot (\rho u)}{\varepsilon_p^2} \right) u \end{aligned}$	(6)
Coeficientul de frecare	$\beta_F = \frac{\rho \varepsilon_p C_f}{\sqrt{K}}$	
Coeficientul Forchheimer	$C_f = \frac{1.75}{\sqrt{150 \varepsilon_p^3}}$	
Ecuția de conservarea energiei în canal	$d_z \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + d_z \rho C_p u \cdot \nabla T + \nabla \cdot q = d_z Q + q_0 + d_z Q_p + d_z Q_{vd}$	(7)
Ecuția de conservarea în solid	$d_z \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + d_z \rho C_p u \cdot \nabla T + \nabla \cdot q = d_z Q + q_0 + d_z Q_{ted}$	(8)
Fluxul de căldură convectiv	$q = -d_z k \nabla T$	
Modelul echilibrului local	$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial q_i^*}{\partial t}$	(9)

2.2 Modelul cinetic

Modelele cinetice dezvoltate de Germani et al. (2005) și Reijers et al. (2009b) au fost adaptate pentru descrierea reacției de conversie a monoxidului de carbon cu vapori de apă. Reacția este de echilibru, iar viteza de reacție este determinată cu ajutorul Ecuției 11 la o temperatură cuprinsă între 573-673 K, depinzând de densitatea catalizatorului, presiunile parțiale ale componentilor, constanta de echilibru.

$$R_{WGS} = \rho_{cat} k_{WGS} e^{\left(\frac{E_{WGS}}{RT}\right)} p_{CO}^{0,13} p_{H_2O}^{0,49} p_{CO_2}^{-0,12} p_{H_2}^{-0,45} \left(1 - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O} K_{WGS}}\right) \left[\frac{mol}{m^3 \cdot s}\right] \quad (11)$$

Valorile factorului pre-exponențial și a energiei de activare sunt prezentate în Tabelul 2.

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

Pre – exponential factor, k_{WGS}	Activation energy, E_{WGS}
$1,3 \cdot 10^6 \text{ mol}/(\text{kg cat} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{0,05})$	86000 J/mol

Constanta de echilibru se calculează folosind Ecuația 12 (Reijers et al., 2009b):

$$K_{WGS} = \exp\left(\frac{Z(Z(-0,1821Z + 0,563176) + 4,189249) + 0,341737}{Z}\right) \quad (12)$$

în care:

$$Z = \frac{1000}{T} - 1. \quad (13)$$

2.3 Izoterma de adsorbție

Izotermele de adsorbție descriu dependența cantității de adsorbat pe o suprafață funcție de presiune la o temperatură dată. Acestea sunt determinate pe baza proceselor fizice ce descriu interacțiunea dintre adsorbant și adsorbat. Boon și colab. (2014) au utilizat curbele de străpungere determinate experimental pentru amestecuri de CO₂ și H₂O, pentru a determina o izotermă de adsorbție multicomponent specific acestui system. Un model bazat pe o dublă izotermă a fost adaptat pentru a considera contribuția de suprafață și a nanoporilor în procesul de adsorbție a CO₂ și H₂O la presiuni înalte (vezi Raport proiect pentru anul 2018).

3. Rezultate și discuții

Modelul matematic pentru un singur canal reprezintă elementul fundamental pentru modelarea monolitului multicanal. Modelul pentru un singur canal solicită un efort computațional mult mai redus decât pentru modelul multi-canal ori alte modele full-scale, fiind totuși capabil să furnizeze informații despre întreg reactorul. Toate ecuațiile ce guvernează un model al întregului monolit (multicanal) sunt aceleași cu cele incluse în modelul ce consideră un singur canal. O reprezentare grafică a structurii monolitului cu canale pătrate este prezentată în Figura 5a, iar un singur canal este prezentat în Figura 5b. În Figura 5 (b, c) se prezintă secțiunea transversală a unui singur canal împreună cu pereții cu catalizator, întreg peretele fiind considerat catalitic activ. Pentru acest tip de monolit reacția este considerată a avea loc în întreg volumul peretelui. Valorile parametrilor de proces pentru modelul de reactor 2D sunt prezentate în Tabelul 3.

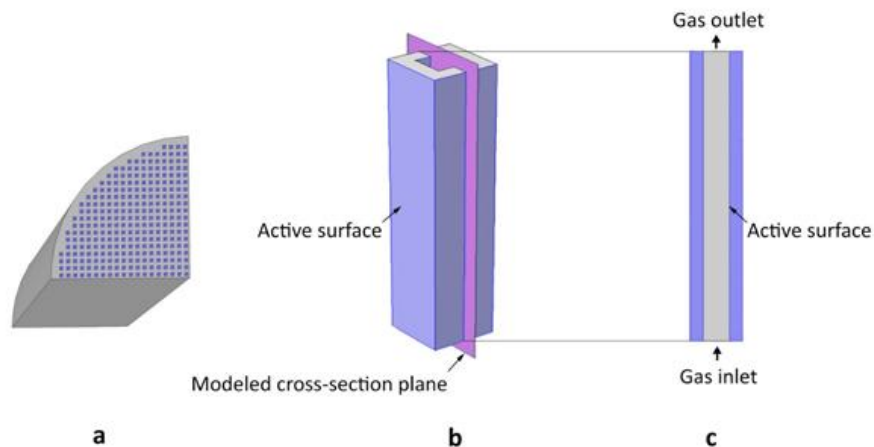


Figura 5. a – reprezentarea schematică 3D a monolitului cu canale drepte de secțiune pătrată; b – reprezentarea 3D a unui singur canal; c – geometria 2D utilizată în modelele matematice

Tabel 3. Parametri procesului pentru modelul 2D al reactorului cu monolit având canale verticale cu secțiune pătrată

Parametrul	Valoarea	U.M.
Specificații reactor		
Lungime reactor	1	m
Lungime segment alimentare	0,25; 0,005	m
Diametrul reactorului	0,038	m
Numărul de canale	457; 355	-
Dimensiuni canal		
Lățime canal	1	mm
Grosime perete canal	0,573; 0,7	mm
Compoziție gaz la alimentare [vol %]		
CO	0,03	-
H ₂ O	0,21	-
CO ₂	0,13	-
H ₂	0,6	-
N ₂	0,03	-
Debit alimentare	20	stdV L min ⁻¹
Temperatura alimentare	673,15	K
Presiune alimentare	25	bar
Porozitatea materialului	0,57	-
Permeabilitatea materialului	1·10 ⁻⁹	m ²
Aria specifică	1,2·10 ³	m ² m ⁻³
Densitatea materialului	1848,82	kg m ⁻³
Căldura specifică a solidului	1048	J kg ⁻¹ K ⁻¹
Conductivitatea termică a solidului	1	W m ⁻¹ K ⁻¹
Căldura de adsorbție a CO ₂	-65·10 ³	J mol ⁻¹
Căldura de adsorbție a H ₂ O	-50·10 ³	J mol ⁻¹
Căldura de reacție	-41·10 ³	J mol ⁻¹
Coefficientul mediu de difuzie în particulele de adsorbent		
H ₂ O	2,78·10 ⁻⁶	m ² s ⁻¹
CO ₂	2,85·10 ⁻⁶	m ² s ⁻¹

Pentru evidențierea influenței geometriei canalelor asupra capacității de adsorbție a reactorului monolit s-au efectuat simulări considerând diverse scenarii.

3.1 Capacitatea de străpungere pentru amestecul CO₂ and H₂O

Capacitatea de adsorbție pentru CO₂ și H₂O a rezultat pe baza curbelor de străpungere determinate experimental (Figura 6). Capacitatea de străpungere pentru CO₂ pur pot fi explicate printr-un mecanism de adsorbție în două etape. Adsorbția de până la 0.4 mol kg⁻¹ se datorează centrilor activi de la suprafață, iar restul adsorbției la presiuni mai mari de 3 bar este atribuită nanoporilor. Un comportament similar se poate observa și în cazul H₂O. La presiuni mai mici de 12 bar, datele experimentale arată o contribuție la suprafață de 0.3 mol kg⁻¹. Punctul observat la presiunea de 20 bar poate fi atribuit nanoporilor. Tendința de adsorbție pe întreg domeniul de presiune pentru H₂O se potrivește cu tendința observată de Hatch et al. (2012) și susține existența unui mecanism de adsorbție binar. De asemenea, Figura 6 demonstrează importanța nanostructurii sorbentului, în special la presiuni ridicate. Un indicator este impactul mai mare al CO₂ asupra capacității H₂O. Volumul molar mai mare al CO₂ față de H₂O susține faptul că volumul disponibil în nanopori va fi ocupat mai puternic de CO₂ în comparație cu H₂O.

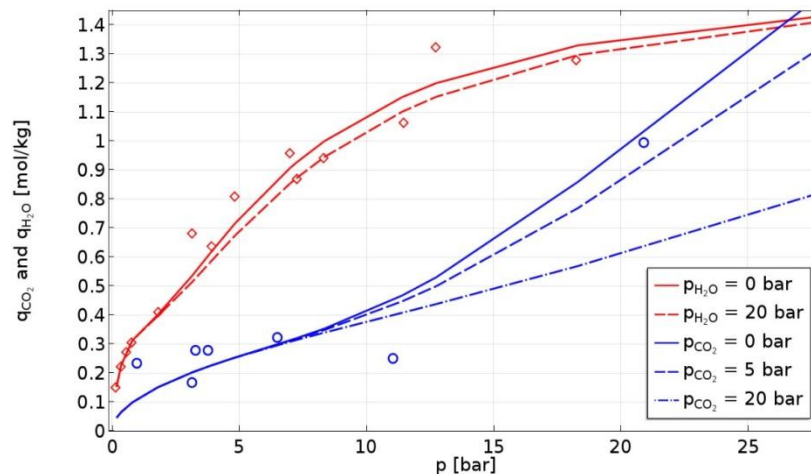


Figura 6. Capacitățile la străpungere CO₂-H₂O pentru CO₂ (diamant roșu) și H₂O (cerc albastru) în funcție de presiunile parțiale, capacitatea estimată a componentelor pure (linie) și capacitatea amestecului (linie întreruptă).

3.2 Modelarea adsorbției CO₂ într-un reactor cu umplutură

S-a dezvoltat un model 1D a adsorbției CO₂ din procesul SEWGS într-un reactor cu umplutură cu scopul validării cu ajutorul literaturii. Figura 7 prezintă comparația dintre curbele de străpungere publicate în literatură de Reijers et al. (2009a) și curbele calculate de modelul CFD dezvoltat. Soluția obținută de modelul CFD este în conformitate cu așteptările. Străpungerea are loc în jurul secunde 500 s în ambele modele, iar profilul curbelor este asemănător. Modelul 1D a adsorbției CO₂ în reactorul cu umplutură este considerat validat.

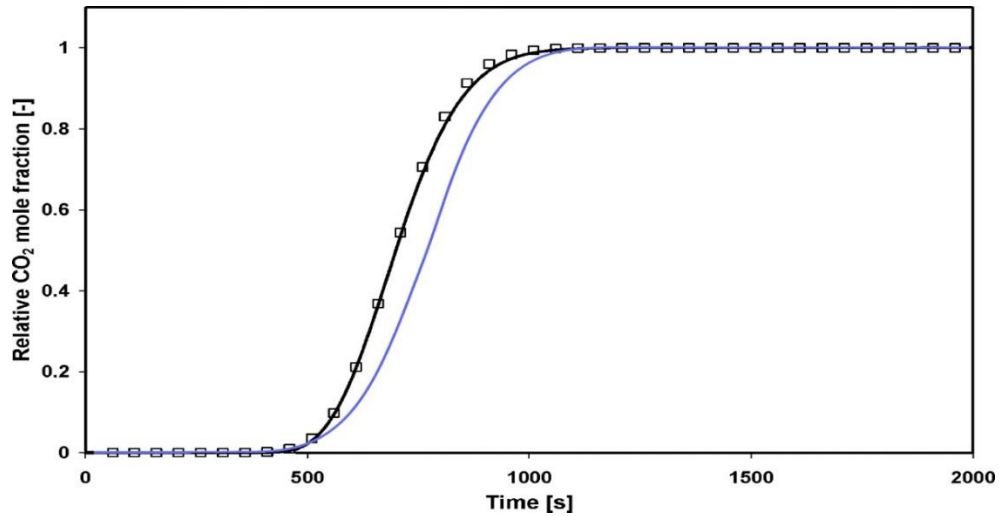


Figura 6. Frația molară relativă a CO_2 în funcție de timp publicată de Reijers et al. (2009a), linia neagră – modelul MATLAB, simboluri – soluția analitică, și calculată de modelul CFD, linia albastră

3.3 Modelarea unui canal rectangular cu secțiunea transversală pătratică a peretelui

Cu scopul verificării acurateții procesului de adsorbție, s-a dezvoltat un model în care activitatea materialului adsorbant a fost considerată omogenă, inclusiv la marginea reactorului. Presupunând o distribuție uniformă a materialului adsorbant pentru fiecare canal, materialul total a fost împărțit numărului fix de canale, 457, obținând o grosime medie a peretelui de 0.573 mm. Timpul de străpungere obținut este prezentat în Figura 7 cu o valoare de 150 s, dar această valoare include și timpul necesar pentru ca fluidul să parcurgă secțiunea de intrare de 250 mm cu o viteză uniformă de 0.029 m s^{-1} . Luând în calcul timpul necesar curgerii prin secțiunea de intrare de 8.62 s, timpul de străpungere obținut este 141.37 s. Verificarea a fost prin calcularea timpului de străpungere stoichiometrică (Tabelul 4).

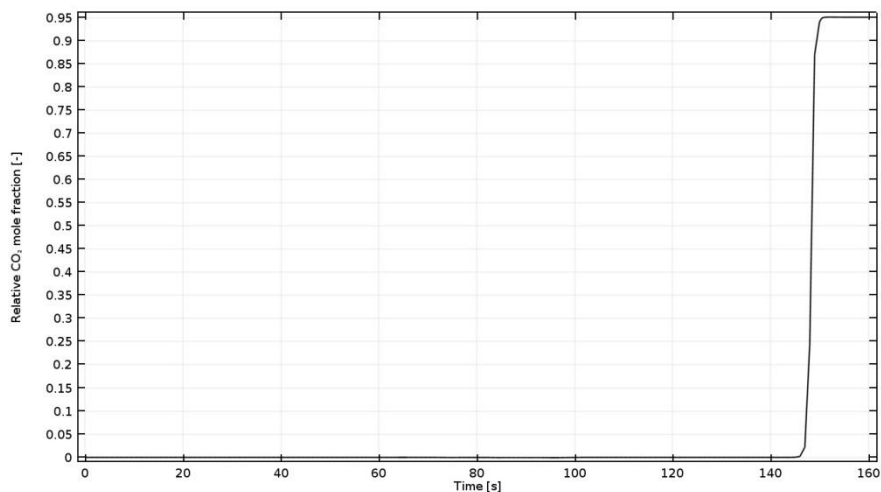


Figura 7. Frația molară relativă a CO_2 în funcție de timp obținută pe baza modelului CFD pentru un debit de 20 SL min^{-1}

Tabel 4. Parametri și rezultate pentru modelul cu valoare medie a grosimii peretelui

Masa de adsorbant [kg]	Timpul de străpungere [s]	Capacitatea de adsorbție [kg/mol]	Debitul molar CO ₂ [mol s ⁻¹]	Timpul stoichiometric de străpungere [s]
0.765	141.38	0.36	0.00195	141.37

Fracție molară relativă la străpungere, determinată prin simulare este de 0.95, diferită de valoarea așteptată de 1. Această valoare se poate explica prin efectele transferului termic. Deși străpungerea a avut loc, procesul de adsorbție nu s-a încheiat. Simularea procesului pentru un domeniu mai larg de timp duce la o valoare a fracției molare relative a CO₂ de 1, moment în care adsorbția este completă (Figura 8).

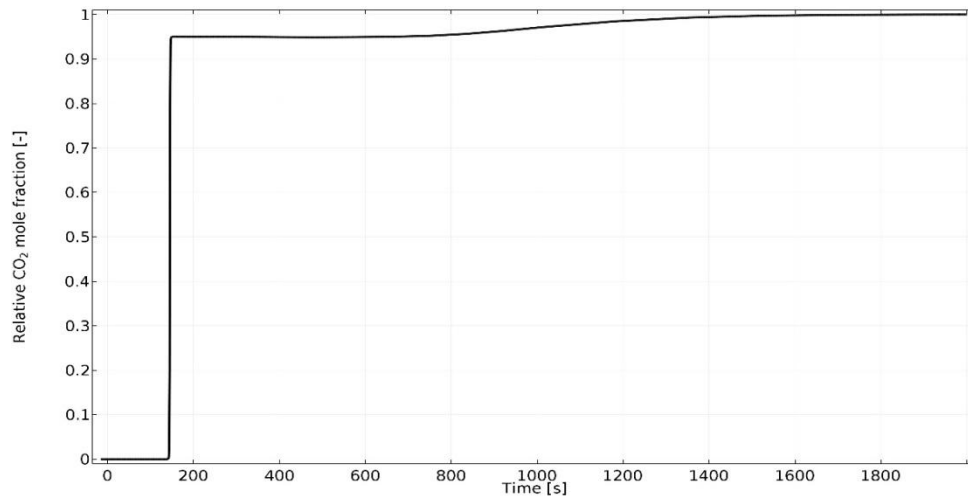


Figura 8. Frația molară relativă a CO₂ în funcție de timp obținută pe baza modelului CFD pentru un debit de 20 SL min⁻¹ pentru un domeniu mai larg de timp

Interdependența dintre fenomenele simulate se poate observa în Figura 9, unde grafice 2D pentru temperatură T [K], capacitatea de adsorbție CO₂ q_{CO_2} [mol kg⁻¹] și capacitatea de adsorbție H₂O q_{H_2O} mol kg⁻¹ sunt reprezentate la diferite valori ale timpului de simulare. De asemenea, se poate observa impactul puternic al transferului de căldură asupra procesului de adsorbție. Adsorbția CO₂ determină o creștere a temperaturii, procesul de adsorbție fiind exotermic. În urma adsorbției și stabilirii temperaturii sistemului, fluidul ce intră în sistem la temperatură inițială duce la o scădere a temperaturii în apropierea zonei de intrare a fluidului. Temperatura scăzută influențează capacitatea de adsorbție, determinând o creștere a capacității, astfel începe un proces adițional de adsorbție competitivă a CO₂ și desorbție a H₂O. Aceste efecte sunt în conformitate cu comportamentul descris de izotermele de adsorbție (Figura 9).

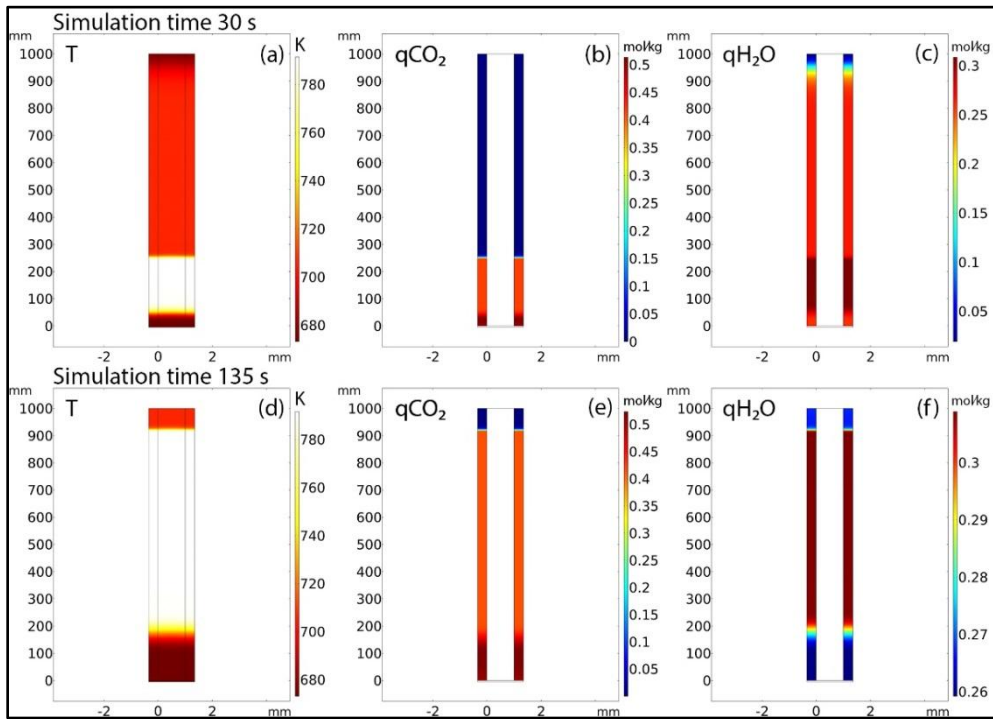


Figura 9. Variația temperaturii (T), a capacității de adsorbție a CO_2 (q_{CO_2}) și a capacității de adsorbție H_2O ($q_{\text{H}_2\text{O}}$) la diferite momente de timp 30 s (înainte de străpungerea H_2O) și la 135 s (înainte de străpungerea CO_2)

3.4 Modele izoterme pentru canalul cu geometrie rectangulară și zig-zag cu unghi de 45°

Două modele ce simulează adsorbția în regim izoterm au fost dezvoltate pentru a verifica efectele transferului termic asupra procesului. Modelele au geometria dreptunghiulară, respectiv zig-zag 45°, iar masa de adsorbant este identică în ambele cazuri pentru a permite compararea rezultatelor. Figura 10 prezintă fracțiile molare relative CO_2 în funcție de timp pentru cele două modele. Timpul de străpungere este identic pentru ambele cazuri, masa de adsorbant fiind aceeași iar valoarea fracției molare relative CO_2 este 1, nefiind adsorbție adițională datorită lipsei efectului termic.

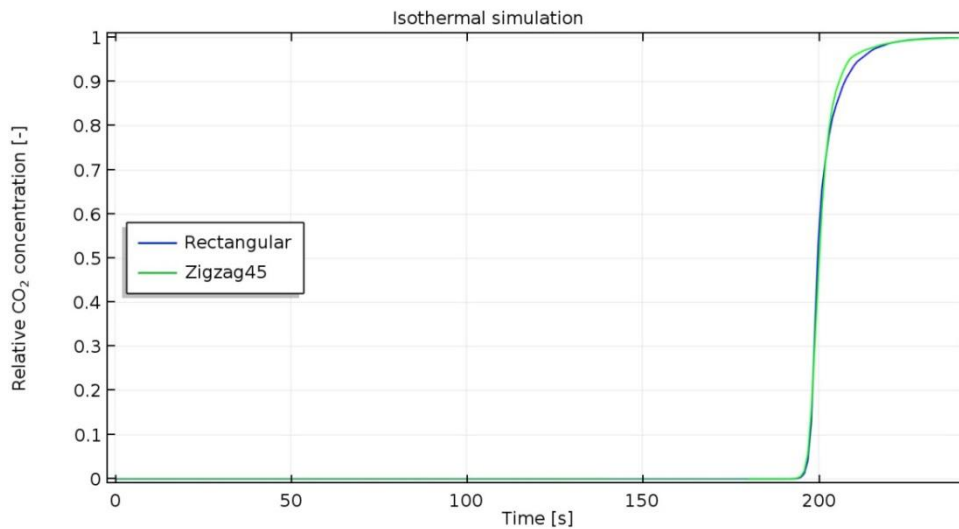


Figura 10. Frația molară relativă a CO_2 în funcție de timp calculată de modelele CFD izoterme

3.5 Compararea modelelor cu geometrii diferite

Cinci modele, pentru geometrii diferite, au fost dezvoltate în COMSOL Multiphysics pentru a simula etapa de adsorbția CO₂ și H₂O în procesul SEWGS. Modelele au geometrie rectangulară, conică cu intrare redusă, conică cu ieșire redusă, zig-zag 45°, respectiv zig-zag 90°. Secțiunea transversală a geometriei pentru toate modelele este considerată pătrat. Masa de adsorbant este identică pentru toate cazurile pentru a permite compararea rezultatelor. În cazul tuturor modelelor, o secțiune de intrare de 5 mm cu viteză uniformă este prezentă pentru a evita neconcordanțe între condițiile la limită. Parametrii modelelor și rezultatele sunt prezentate în Tabelul 5.

Tabel 5. Parametri și rezultate pentru modelele cu geometrii diferite











Secțiune transversală	Secțiune axială	Număr de canale	Temperatura la intrare [K]	Presiunea la intrare [bar]	Debit la intrare [SL min ⁻¹]	Un singur canal				Masă totală adsorbant [kg]	Timp de străpungere [s]	Capacitate de adsorbție [kg/mol]	Cădere de presiune [Pa]
						diametru [mm]	grosime perete [mm]	suprafață liberă [mm ²]	suprafață adsorbant [mm ²]				
		355	673.15	25	20	1	0.7	1	1.19	0.781	158.9	0.435	16.47
											159.3	0.435	18.12
											157.6	0.435	17.82
											160.7	0.436	16.53
											159.4	0.436	16.94

Figura 11 prezintă timpul de străpungere pentru cele cinci geometrii calculat de modelele CFD. Valorile momentelor de străpungere sunt foarte apropiate, curbele de străpungere fiind suprapuse, lucru datorat masei de adsorbant identice în toate modelele.

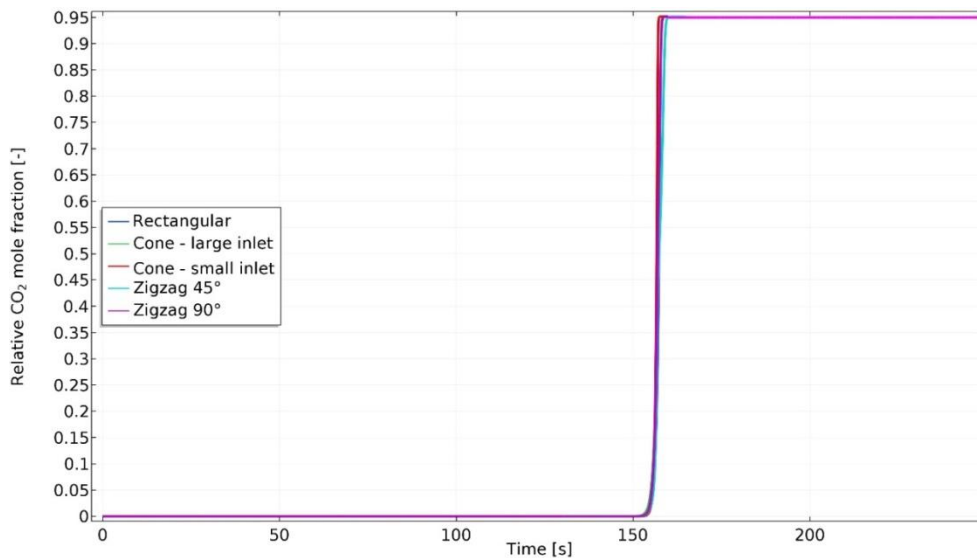


Figura 11. Frația molară relativă a CO₂ în funcție de timp calculată de modelele CFD pentru geometrii diferite

Evaluarea eficienței transferului de masă pentru fiecare geometrie se face în urma reprezentării fracției molare CO₂ relative în funcție de un timp relativ (Figura 12). Geometria conică cu intrare îngustă prezintă o curbă de străpungere cu cea mai verticală, fapt ce indică o utilizare mai eficientă a

adsorbantului. Deoarece masa de adsorbant în apropierea secțiunii de intrare pentru această geometrie este cea mai mare, efectul transferului termic asupra capacității de adsorbție este cel mai pronunțat.

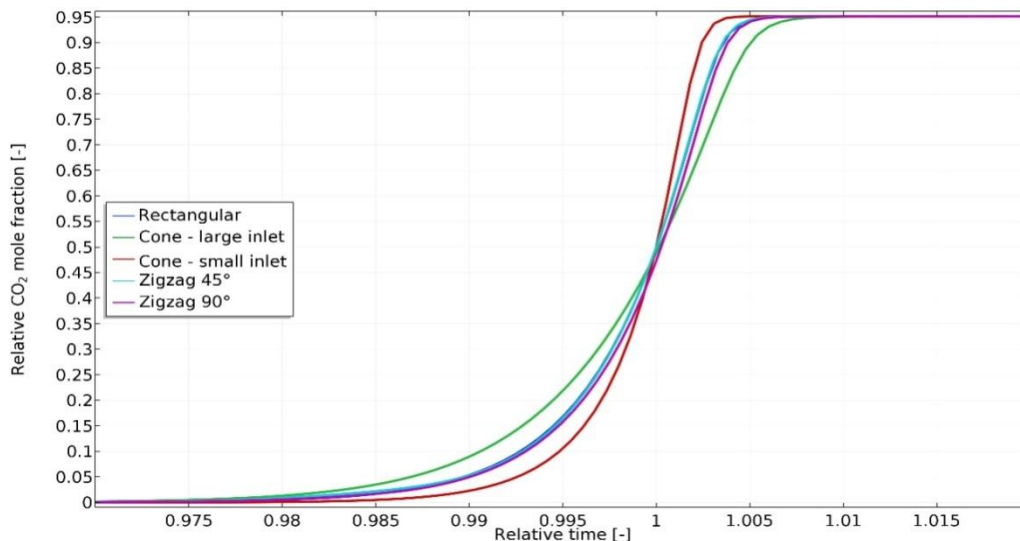


Figura 12. Frația molară relativă a CO₂ în funcție de timpul relativ calculată de modelele CFD pentru geometrii diferite

4. Concluzii

O izotermă multicomponent pentru CO₂ și H₂O a fost verificată cu succes utilizând date experimentale identificate în literatura de specialitate. Modelul izotermei de adsorbție se compune dintr-un prim termen ce descrie adsorbția la suprafață la presiuni joase, un al doilea termen ce reflectă adsorbția în nanopori la presiuni parțiale mai mari. Adsorbția la suprafață are loc pe locații diferite pentru CO₂ și H₂O. În cazul adsorbției în nanopori, interacțiunea observată la presiuni peste 5 bar conduce la ipoteza că mecanismul este de tip competitiv. Adsorbția de tip competitiv a fost inclusă și în simulările CFD efectuate.

A fost dezvoltat un model 2D al adsorbției CO₂ și H₂O în interiorul unui canal din structura monolitului. Rezultatele obținute sunt în concordanță cu comportamentul așteptat și cu date experimentale existente pentru o coloană de adsorbție în strat fix cu parametri de operare similari.

Profilul abrupt al curbei de străpungere obținut prin modelare matematică conduce la concluzia preliminară că reactoarele monolitice ar putea oferi o adsorbție mai bună a CO₂ prin SEWGS față de configurația tradițională, datorită unei căderi de presiune mai mici și a unei rezistențe mai reduse la transferul de masă. Modelul procesului pentru coloana cu umplutură este în curs de dezvoltare pentru o comparare adecvată.

Rezultatele obținute prin simularea modelului matematic dezvoltat duc la următoarele concluzii:

- considerând profilele curbelor de străpungere și a zonelor de transfer de masă, geometria cu canale conice cu secțiunea de intrare mică prezintă cel mai eficient mod de utilizare a

adsorbentului, cele mai mari viteze de transfer și cea mai mică rezistență la transferul de masă, urmat de geometriile cu canale rectangulare și cu canale în zig-zag la 45°;

- există o mai bună difuzie a CO₂ și H₂O indusă de curgerea locală datorită unui traseu mai complex cu creșterea amestecării gazului pentru configurațiile cu canale în zig-zag, crescând astfel concentrația acestor compuși la interfața gaz-solid, ducând la intensificarea procesul de adsorbție;
- raportul dintre dimensiunile canalelor și masa monolitului este un parametru semnificativ și poate fi un factor limitativ important pentru capacitatea de adsorbție a reactorului;
- rezultatele obținute în urma simulărilor necesită o confirmare prin determinări / măsurători experimentale.

Nomenclatura

A	Parametru a interacțiunii nanopor-adsorbant	-
C	Concentrația în canal	mol m^{-3}
c_s	Concentrația la suprafață	mol m^{-2}
d_h	Diametrul hidraulic	m
d_p	Diametrul particulei	m
D_m	Coeficientul de difuzie moleculară	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_p	Coeficientul de difuzie intraparticulă	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_s	Coeficientul de difuzie la suprafață	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_s^0	Coeficientul de difuzie la suprafață în momentul zero	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
E	Energia de interacțiune nanopor-adsorbant	J mol^{-1}
i	Specia i	-
K	Parametrul de interacțiune nanopor-adsorbant	Pa^{-1}
k_d	Coeficientul de transfer de masă la interfața gaz-solid	m s^{-1}
k_{LDF}	Coeficientul de transfer de masă intraparticulă datorat forței motrice	s^{-1}
L	Lungimea reactorului	m
M	Parametrul de distribuție între pori-dimensiune	-
n	Parametrul izotermei Freundlich	-
N_c	Numărul de canale	-
N	Fluxul molar	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
p_f	Presiunea de alimentare	Pa
p_i	Presiunea parțială a componentului i	Pa

p_c	Presiunea critică	Pa
p_0	Presiunea de saturație	Pa
q_i	Cantitatea adsorbită a componentului i	mol kg ⁻¹
q^*	Cantitatea adsorbită la echilibru	mol kg ⁻¹
q^s	Cantitatea maximă adsorbită (monostrat)	mol kg ⁻¹
Q	Debitul total de intrare	Sl min ⁻¹
r_{ads}	Viteza de adsorbție	mol m ⁻² s ⁻¹
r_i	Raza interioară a cilindrului	m
r_o	Raza exterioară a cilindrului	m
R	Constanta gazelor	J mol ⁻¹ K ⁻¹
t	timp	s
T_f	Temperatura de intrare	K
T_c	Temperatura critică	K
u_f	Viteza de intrare	m s ⁻¹
V_0	Volumul limită de nanopori pe masa de adsorbant	cm ³ kg ⁻¹
w_t	Grosimea peretelui corespunzătoare unui canal	mm
y_i	Fracția molară a componentului i	-

Litere grecești

δ	Lățimea canalului	m
ε_b	Porozitatea patului	-
ε_p	Porozitatea particulei	-
ε_t	Porozitatea totală	-
ρ_b	Densitatea patului	kg m ⁻³
ρ_p	Densitatea particulei	kg m ⁻³

Abrevieri

CCS	Captarea și stocarea dioxidului de carbon
GHG	Emisia gazelor cu efect de seră
HTC	Hidrotalcit
K-HTC	Hidrotalcit impregnat cu potasiu

References

- Arab S., Commenge J. M., Portha J. F., Falk L., (2014), Methanol synthesis from CO₂ and H₂ in multi-tubular fixed-bed reactor and multi-tubular reactor filled with monoliths, *Chem. Eng. Res. Des.*, **92**, 2598-2608.
- Boon J., Cobden P. D., van Dijk H. A. J., Hoogland C., van Selow E. R., van Sint Annaland M., (2014), Isotherm model for high-temperature, high-pressure adsorption of CO₂ and H₂O on K-promoted hydrotalcite, *Chem. Eng. J.*, **248**, 406-414.
- Boon J., Cobden P. D., van Dijk H. A. J., van Sint Annaland M., (2015), High-temperature pressure swing adsorption cycle design for sorption-enhanced water-gas shift, *Chem. Eng. Sci.*, **122** (27), 219-231.
- Do D. D., (1998), *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press: London, UK.
- Doong S. J., Yang R. T., (1988), A simple potential-theory model for predicting mixed gas adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27** (4), 630-635.
- Germani, G.; Alphonse, P.; Courty, M.; Schuurman, Y.; Mirodatos (2005), C. Platinum/ceria/alumina catalysts on microstructures for carbon monoxide conversion, *Catal. Today*, **110**, 114–120.
- Hatch C. D., Wiese J. S., Crane C. C., Harris K. J., Kloss H. G., Baltrusaitis J., (2012), Water adsorption on clay minerals as a function of relative humidity: application of BET and Freundlich adsorption models, *Langmuir*, **28** (3), 1790-1803.
- Kumar R., (1989), Adsorption column blowdown: adiabatic equilibrium model for bulk binary gas mixture, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1677-1683.
- Lee K. B., Verdooren A., Caram H. S., Sircar S., (2007), Chemisorption of carbon dioxide on potassium-carbonate-promoted hydrotalcite, *J. Colloid Interface Sci.*, **308** (1), 30-39.
- Maroño M., Torreiro Y., Montenegro L., Sánchez J., (2014), Lab-scale tests of different materials for the selection of suitable sorbents for CO₂ capture with H₂ production in IGCC processes, *Fuel*, **116**, 861-870.
- Ozawa S., Kusumi S., Ogino Y., (1976), Physical adsorption of gases at high pressure. IV. An improvement of the Dubinin-Astakhov adsorption equation, *J. Colloid Interface Sci.*, **56** (1), 83-91.
- Patton A., Crittenden B. D., Perera S. P., (2004), Use of the linear driving force approximation to guide the design of monolithic adsorbents, *Chem. Eng. Res. Des.*, **48** (15), 999-1009.
- Reijers H. T., Boon J., Elzinga G. D., Cobden P. D., Haije W. G., van den Brink R. W., (2009), Modelling study of the sorption-enhanced reaction process for CO₂ capture. I. Model development and validation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48** (15), 6966-6974.
- Reijers H. T., Boon J., Elzinga G. D., Cobden P. D., Haije W. G., van den Brink R. W., (2009), Modelling

study of the sorption-enhanced reaction process for CO₂ capture. II. Application to steam-methane reforming, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**(15), 6975-6982.

Ruthven D. M., (1984), *Principles of adsorption and adsorption processes*, John Wiley & Sons.

Shendalman L.H., Mitchell J. E., (1972), A steady of heatless adsorption in the model system CO₂ in He, *Chem. Ing. Sci.*, **27**, 1449-1458.

van Selow E. R., Cobden P. D., van den Brink R. W., Hufton J. R., Wright A., (2009), Performance of sorption-enhanced water-gas shift as a pre-combustion CO₂ capture technology, *Energy Procedia*, **1** (1), 689-696.

van Selow E. R., Cobden P. D., van den Brink R. W., Wright A., White V., Hinderink P., Hufton J. R., (2009), *Pilot-scale development of the sorption enhanced water gas shift process*, In *Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations*, CPL Press: Berks.

van Selow E. R., Cobden P. D., Verbraeken P. A., Hufton, J. R., van den Brink R. W., (2009), Carbon capture by sorption-enhanced water-gas shift reaction process using hydrotalcite-based material, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48** (9), 4184-4193.