

RAPORTARE ȘTIINȚIFICĂ

□ RST - Raport științific și tehnic în extenso

○ Cuprins

Acest raport științific și tehnic prezintă rezultatele obținute în anul 2020 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 2020

Pentru anul 2020 s-a prevăzut următorul obiectiv principal care s-a realizat integral:

- *Validarea și ajustarea modelului matematic dezvoltat pe baza datelor experimentale obținute de la partenerii din proiect*

Activitățile aferente sunt următoarele:

- *Modelarea și simularea dinamică a reactorului de adsorbție cu strat granular.*
- *Modelarea și simularea dinamică 3D a reactorului cu monolit.*
- *Validarea modelului matematic al reactorului în strat granular pe baza datelor experimentale furnizate de partenerii din proiect.*
- *Validarea modelului matematic al reactorului cu monolit pe baza datelor experimentale furnizate de partenerii din proiect.*

○ Rezumatul etapei 2020 – 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 2020 prezintă modelarea, utilizând COMSOL Multiphysics, a etapei de adsorbție a CO₂ a procesului de producere a hidrogenului prin conversia catalitică a CO cu vapori de apă la valori ridicate de temperatură și presiune, într-un reactor cu strat granular precum și a reactorului 3D tip monolit format în întregime din material adsorbant K-HTC (hidrotalcit impregnat cu potasiu).

În cadrul acestei etape a proiectului, au fost dezvoltate și validate pe baza datelor experimentale, două modele matematice: modelul unui reactor de adsorbție în strat granular și

modelul 3D al adsorbției CO₂ și H₂O în interiorul unui monolit având caracteristicile geometrice furnizate de partenerii din proiect. Astfel s-a realizat un studiu de evaluare în regim dinamic (modelarea CFD) a celor două procese, având în vedere aspecte cinetice și de transfer de masă și energie, și luând în considerare procesul de adsorbție competitivă a CO₂ și H₂O.

Rezultatele obținute în urma simulării procesului au fost comparate și validate utilizând datele rezultate în urma măsurătorilor experimentale efectuate de partenerii din proiect, observându-se o foarte bună concordanță cu acestea. Curbele de străpungere obținute prin modelare matematică, conduc la concluzia că reactoarele monolitice oferă 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.

Astfel, toate activitățile prevăzute și convenite pentru anul 2020 au fost realizate integral.

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

Studiul de față prezintă modelarea și simularea, utilizând COMSOL Multiphysics, a etapei de adsorbție a CO₂, 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 2 cazuri diferite de realizare a reactorului: în strat granular respectiv reactor monolitic. Ambele modele matematice consideră aspectele cinetice și de transfer de masă și energie implicate, luând în considerare procesul de adsorbție competitivă a CO₂ și H₂O. Modelele elaborate în această fază a proiectului au fost validate cu date experimentale furnizate de partenerii din proiect considerând timpul de străpungere și căderea de presiune, utilizând aceeași compoziție și debit pentru fluxul de gaz la intrarea în reactor și volume identice ale materialului adsorbant în condiții de operare similare.

1. Modelarea matematică a reactorului de adsorbție cu strat granular

Ecuțiile de curgere au fost rezolvate inițial în regim staționar, urmat de utilizarea soluției de regim staționar ca valori de start în studiile de regim dinamic.

1.1. Ipoteze simplificatoare

La dezvoltarea modelului matematic au fost considerate următoarele ipoteze simplificatoare:

- se consideră activitatea adsorbantului ca fiind distribuită uniform;
- granulele de adsorbant se consideră a fi cilindrice de dimensiuni identice;
- se consideră condiții izoterme;

- se consideră conținutul de CO în fluxul de alimentare este 0 (nu are loc reacția WGS - *water-gas shift reaction*);
- se consideră difuzia axială bazată pe difuzia moleculară;
- se consideră un mecanism de adsorbție a CO₂ și H₂O de tip instantaneu pe suprafața adsorbentului.

1.2. Ecuația de continuitate

Deoarece condițiile de operare sunt la presiune mare și temperatură înaltă și ecuațiile sunt rezolvate de regim dinamic se consideră că fluidele sunt compresibile respectiv apare o variație a densității. Astfel ecuația de continuitate considerată pentru curgere este de forma:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u) = 0 \quad (1)$$

unde ρ este densitatea amestecului iar u este viteza fluidului.

1.3. Legea lui Darcy

Stratul de umplură este considerat ca un mediu poros datorită faptului că este formată din granulele de hidrotalcit utilizate ca adsorbant. Curgerea fluidului prin acest strat precum și căderea de presiune prin acest strat a fost rezolvat considerând legea lui Darcy dată de ecuația (2):

$$u = -\frac{\mathcal{K}}{\mu} \cdot \frac{\partial P}{\partial x} \quad (2)$$

unde \mathcal{K} este permeabilitatea adsorbentului, μ este vâscozitatea dinamică a fluidului iar P este presiunea.

1.4. Transportul speciilor

La construirea modelului matematic al procesului cu umplură principala provocare este dată de faptul că transportul speciilor și adsorbția au loc în zone dimensional diferite: macroporii dintre granule (transportul speciilor) și microporii din interiorul granulelor (adsorbția). Am considerat un model multidimensional unde la nivel macrodimensional sa considerat un model de geometrie 1D funcție de înălțimea stratului de umplură, iar la nivel microdimensional fenomenele au fost reprezentate de un model 1D funcție de raza granulei de umplură (Figura 1).

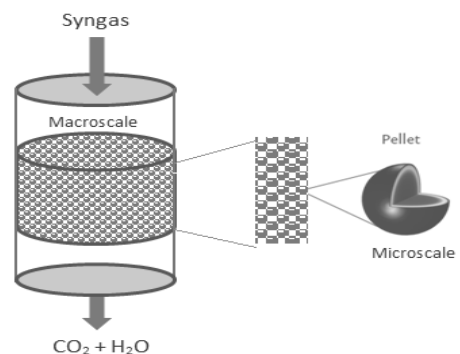


Figura 1. Reprezentarea la nivel macro și microdimensional a reactorului cu umplură.

Transferul de masă în strat este reprezentat de convecția și difuzia componentelor de fluid prin macroporii stratului de umplutură ce este reprezentat de ecuația (3) ce reprezintă transportul convectiv-difuziv al speciilor:

$$\varepsilon_b \cdot \frac{\partial c_i}{\partial t} - D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + u \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0 \quad (3)$$

unde ε_b este porozitatea stratului, D_i reprezintă difuzia moleculară în fluxul de gaz a speciei/componentei i și c_i este concentrația molară a componentei i din amestecul de gaze.

Transferul de masă în interiorul granulei de adsorbant este dat de difuzia speciilor datorat gradientului de concentrație și de adsorbția CO_2 și H_2O . Astfel ecuația de difuzie-adsorbție (4) a fost rezolvată funcție de raza granulei pentru fiecare specie:

$$4\pi N \left\{ r^2 r_{pe}^2 \varepsilon_{pe} \frac{\partial c_{pe,i}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} \left(-r^2 D_{pe,i} \frac{\partial c_{pe,i}}{\partial r} \right) = r^2 r_{pe}^2 R_{ADS,i} \right\} \quad (4)$$

unde r este coordonata radială adimensională pornind din centrul granulei până la suprafața sa, r_{pe} este raza granulei, N este numărul de granule pe unitatea de volum al stratului de umplutură, ε_{pe} este porozitatea granului, $D_{pe,i}$ este coeficientul de difuzie efectivă pentru specia i iar $c_{pe,i}$ este concentrația componentei i în interiorul granulei de umplutură. Această ecuație descrie în această formă transferul de masă într-o granulă de formă sferică, prin intermediul corelației dată de ecuația (5), poate fi modificată pentru a putea fi utilizată la o granulă de formă cilindrică:

$$r_{pe,sfera} = \frac{3}{2} \cdot r_{pe,cilindru} \quad (5)$$

Adsorbția este calculată pe baza echilibrului dat de ecuația (6) (Kumar R., 1989), presupunând un proces instantaneu, unde cantitățile adsorbite din cel două specii sunt date de izotermele duble de adsorbție date de ecuațiile (8) pentru CO_2 și (9) pentru H_2O .

$$R_{ADS,i} = \frac{dq_i}{dt} = \frac{dq_i}{dp_i} \cdot \frac{dp_i}{dt} + \frac{dq_i}{dp_j} \cdot \frac{dp_j}{dt} + \frac{dq_i}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (6)$$

La interfața granulă-fluid, rezistența filmului este considerată neglijabilă conform ecuației (7):

$$c_{p,i} = c_{pe,i} \quad (7)$$

1.5. Izotermele de adsorbție

Un model bazat pe două izoterme duble de adsorbție (Boon și colab., 2014) a fost utilizat deoarece descrie contribuția locațiilor de suprafață și din nanopori la adsorbția concurentă a CO_2 și H_2O la presiune înaltă. Valorile parametrilor din aceste ecuații sunt prezentate în Tabelul 1. Adsorbția de suprafață a CO_2 este descrisă de o izotermă de tip *Langmuir*. Pentru contribuția adsorbției la suprafață a H_2O a fost utilizată o izotermă de tip *Freundlich* pentru a reflecta caracterul eterogen al

locațiilor de adsorbție în cazul acestui compus. Contribuția nanoporilor în cazul ambilor compuși este descrisă prin ecuația *Dubinin-Astakov* pe baza teoriei de umplere a volumelor, care presupune lipsa interacțiunii laterale dintre speciile adsorbite prin care se determină cantitățile de gaze adsorbite ca fiind determinate de volumul limitativ al nanoporilor V_0 , parametrul de distribuție al nanoporilor m și E energia de interacțiune nanopori-adsorbant (Ozawa și colab., 1974, Doong și Yang, 1988, Do, 1998).

Astfel, în cazul CO_2 avem:

$$q_{\text{CO}_2}^* = \frac{q_{\text{CO}_2}^S K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}}{1 + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}} + \frac{A_{\text{CO}_2} (V_0 - V_0 A_{\text{H}_2\text{O}})}{v_{m,\text{CO}_2} (1 - A_{\text{CO}_2} A_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (8)$$

iar în cazul componentei H_2O obținem:

$$q_{\text{H}_2\text{O}}^* = K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/n} + \frac{A_{\text{H}_2\text{O}} (V_0 - V_0 A_{\text{CO}_2})}{v_{m,\text{H}_2\text{O}} (1 - A_{\text{CO}_2} A_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (9)$$

împreună cu ecuațiile (10-12):

$$A_i = \exp\left(-\left[\left(\frac{RT}{E_i}\right) \ln\left(\frac{p_{0,i}}{p_i}\right)\right]^{m_i}\right) \quad (10)$$

$$p_{0,i} = p_{c,i} \left(\frac{T}{T_{c,i}}\right)^2 \quad (11)$$

$$v_{m,i} = \frac{RT_{c,i}}{8p_{c,i}} \left(\frac{T}{T_{c,i}}\right)^{0.6} \quad (12)$$

Tabelul 1. Valorile parametrilor izotermei multicomponent utilizate în ecuațiile (8-12) (Boon și colab., 2014).

Parametrul	Denumirea	Valoarea estimată	unitatea de măsură
$q_{\text{CO}_2}^S$	cantitatea maximă de CO_2 adsorbită	$0,45 \pm 0,13$	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$
K_{CO_2}	parametru de interacțiune suprafață-sorbat în cazul CO_2	28 ± 26	MPa^{-1}
E_{CO_2}	energia de adsorbție a CO_2	23 ± 1	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
m_{CO_2}	parametrul de distribuție al nanoporilor	$5,2 \pm 1,5$	-
$K_{\text{H}_2\text{O}}$	parametru de interacțiune suprafață-sorbat pentru H_2O	$0,37 \pm 0,07$	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1/n}$
n	parametrul izotemei <i>Freundlich</i>	$1,9 \pm 0,5$	-
$E_{\text{H}_2\text{O}}$	energia de adsorbție a H_2O	12 ± 1	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$m_{\text{H}_2\text{O}}$	parametrul de distribuție al nanoporilor	$3,6 \pm 0,8$	-
V_0	volumul limitativ al nanoporilor	74 ± 17	$\text{cm}^3\cdot\text{kg}^{-1}$

1.6. Parametri modelului matematic

Parametri geometriei reactorului, ai procesului și de operare sunt prezentate în Tabelul 2. Toate valorile prezentate sunt identice pentru cele 3 cazuri diferite considerate cu excepția debitului.

Tabelul 2. Parametri modelului pentru cele trei cazuri

Parametrul	Valoarea	Unitatea de măsură
Înălțimea coloanei, h_c	2	m
Diametrul coloanei, d_c	38	mm
Înălțimea stratului, h_b	1,8	m
Porozitatea stratului, ε_b	0,38	-
Densitatea stratului, ρ_b	980	kg·m ⁻³
Înălțimea granulei, h_{pe}	5	mm
Diametrul granulei, d_{pe}	5	mm
Porozitatea granulei, ε_{pe}	0,31	-
Masa de adsorbant, m_{ADS}	2	kg
Presiunea de lucru, p_0	20	bar
Temperatura de alimentare, T_0	678	K
N ₂ (diluante)	90	% mol.
CO ₂	4	% mol.
H ₂ O	5	% mol.
Ar (inert)	1	% mol.
Debit Cazul 1, Q_1	25	NL·min ⁻¹
Debit Cazul 2, Q_2	50	NL·min ⁻¹
Debit Cazul 3, Q_3	150	NL·min ⁻¹

2. Validarea modelului matematic la reactorului cu umplutură cu datele experimentale furnizate de parteneri

Validarea modelului matematic elaborat a fost făcută pe baza datelor experimentale furnizate de partenerii din proiect. Mărimile utilizate pentru validarea modelului matematic, ținând cont de măsurătorile efectuate în laboratoarele partenerilor, au fost: căderea de presiune pe stratul granular și timpul de străpungere.

2.1. Căderea de presiune

Variația presiunii pe reactor calculată pe baza modelului matematic elaborat pentru toate cele 3 debite de alimentare este prezentată în Figura 2.

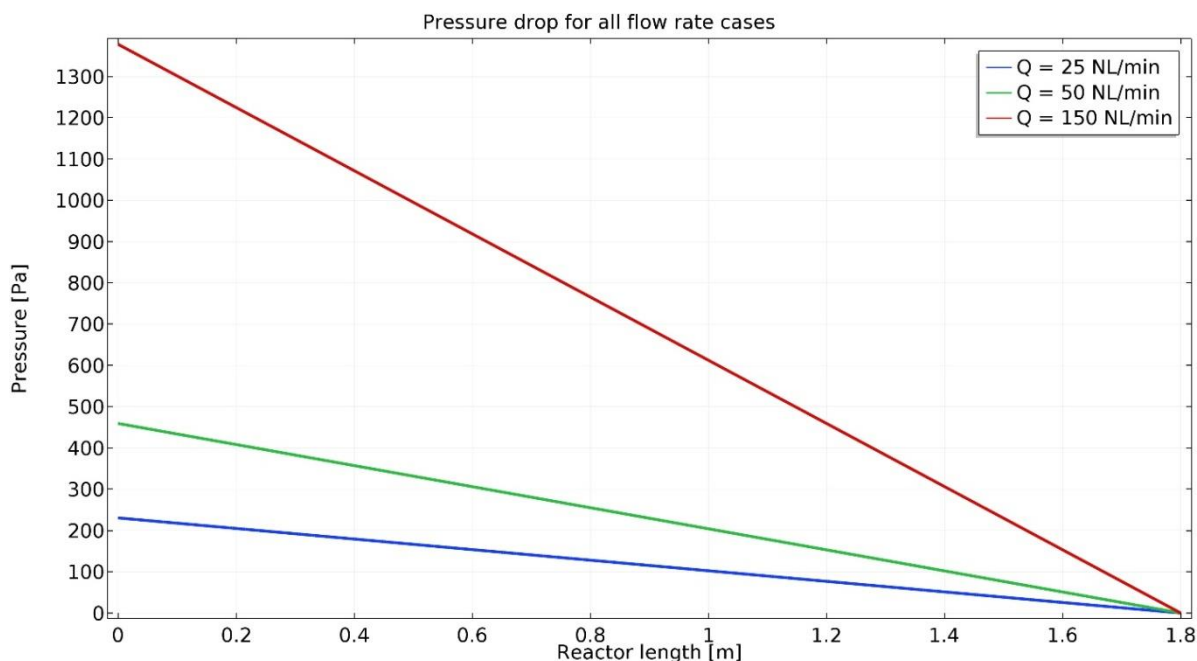


Figura 2. Variația presiunii în lungul reactorului pentru cele 3 debite de alimentare.

Aceste valori au fost comparate cu valorile calculate analitic pe baza ecuațiilor din literatură (McCabe și colab., 2005) ce sunt prezentate în Tabelul 3.

Tabelul 3. Căderea de presiune pe reactor

Debitul de alimentare, Q [NL/min]	Valoare calculată analitic, ΔP [Pa]	Valoare calculată prin model, ΔP [Pa]
25	229	230
50	457	459
150	1373	1378

Așa cum era de așteptat, ambele valori cresc cu creșterea vitezei fluxului de alimentare. Se poate observa că valorile calculate analitic și cele rezultate din simularea efectuată pe baza modelului matematic al reactorului sunt foarte apropiate.

2.2. Curba de străpungere pentru CO₂ - Cazul 1

În Figura 3 se pot observa curbele de străpungere pentru Cazul 1 în care debitul de alimentare este de 25 [NL/min]; cu linie continuă apare curba de străpungere prezisă pe baza modelului matematic elaborat iar cu linie întreruptă apare curba de străpungere experimentală.

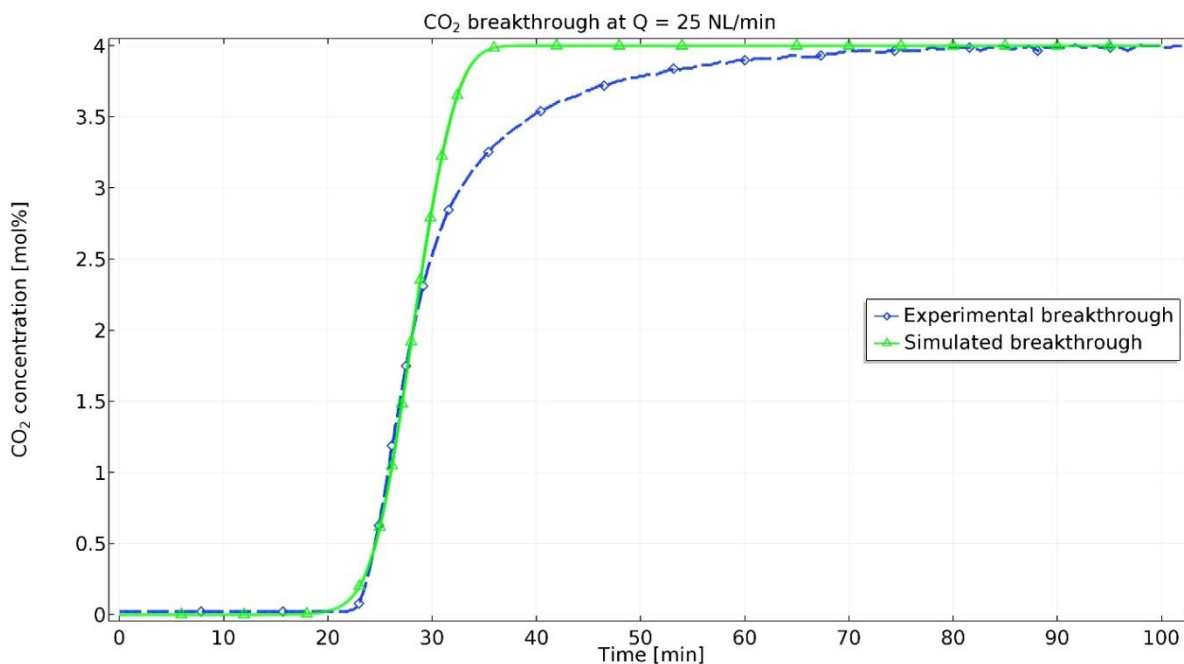


Figura 3. Curbele de străpungere comparative pentru Cazul 1 - valori experimentale vs. rezultate modelare.

Așa cum se observă, profilele celor două curbe sunt similare cu timpi de străpungere foarte apropiați. Punctul de străpungere a fost considerat la o concentrație relativă (concentrația de ieșire ca fracție din concentrația de intrare) de 0,5, timpul de străpungere calculat fiind similar cu timpul de străpungere determinat experimental. Deși profilul celor două curbe este diferit la partea superioară acest fapt este acceptat în literatura de specialitate. În cazul de față, diferențele observate sunt datorate mecanismului de adsorbție ce estimează diferit capacitatea totală de adsorbție. Totuși partea inferioară a curbelor de străpungere se suprapun indicând o bună potrivire cu datele experimentale.

2.3. Distribuția concentrațiilor - Cazul 1

Reprezentarea grafică din Figura 4 ilustrează distribuția concentrației de CO₂ rezultată din simulare la 1000 [s] în macroporii dintre granule și microporii din granule.

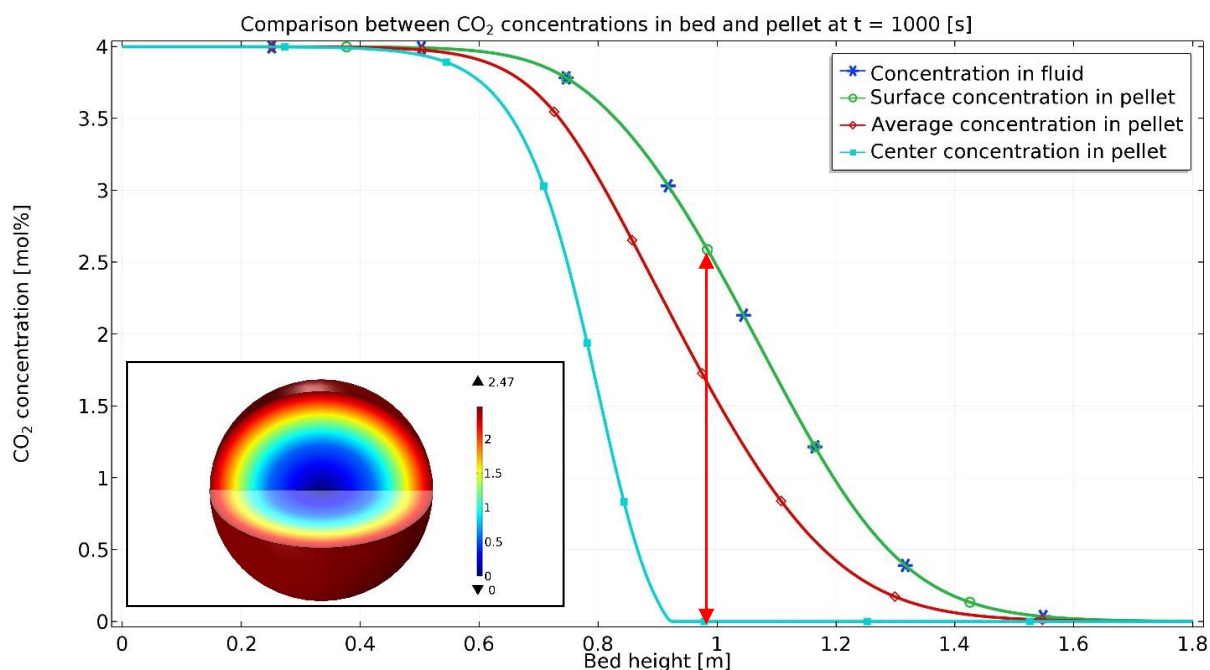


Figura 4. Distribuția concentrației CO₂ rezultată din simulare a $t = 1000$ [s].

Profilul concentrației de CO₂ în masa de fluid se suprapune peste curba ce reprezintă profilul concentrației la suprafața granulei de umplură. Acest lucru se întâmplă deoarece condițiile la interfața fluid-umplură sunt caracterizate de o rezistență neglijabilă a filmului de fluid. Considerând o granulă de umplură la înălțimea de 1 m, concentrația variază între 0 și 2,5 [% mol.]. Reprezentând concentrației de CO₂ în granula de umplură 3D de-a lungul razei de la centrul granulei către suprafață variația este între 0 și 2,47 [% mol.]. Deși reprezentarea grafică este pentru o granulă sferică, din punct de vedere al transferului de masă comportamentul este cel specific unei granule cilindrice datorită corelației reprezentată de ec. (4).

2.4. Curbele de străpungere - Toate cazurile

În Figura 5 se prezintă curbele de străpungere precise pe bază de simulare față de cele determinate experimental pentru toate cazurile considerate - debite de alimentare de 25, 50 și 150 NL/min. Aici curbele trasate cu linii continue reprezintă valorile rezultate prin simulare iar curbele trasate cu linie întreruptă reprezintă valorile determinate experimental.

Profilul curbelor rezultate prin simulare sunt similare cu profilul curbelor determinate experimental iar timpul de străpungere, determinat ca fiind timpul la care concentrația de ieșire a CO₂ atinge 0,5 din concentrația de alimentare a CO₂, este foarte apropiat pentru toate debitele de alimentare considerate.

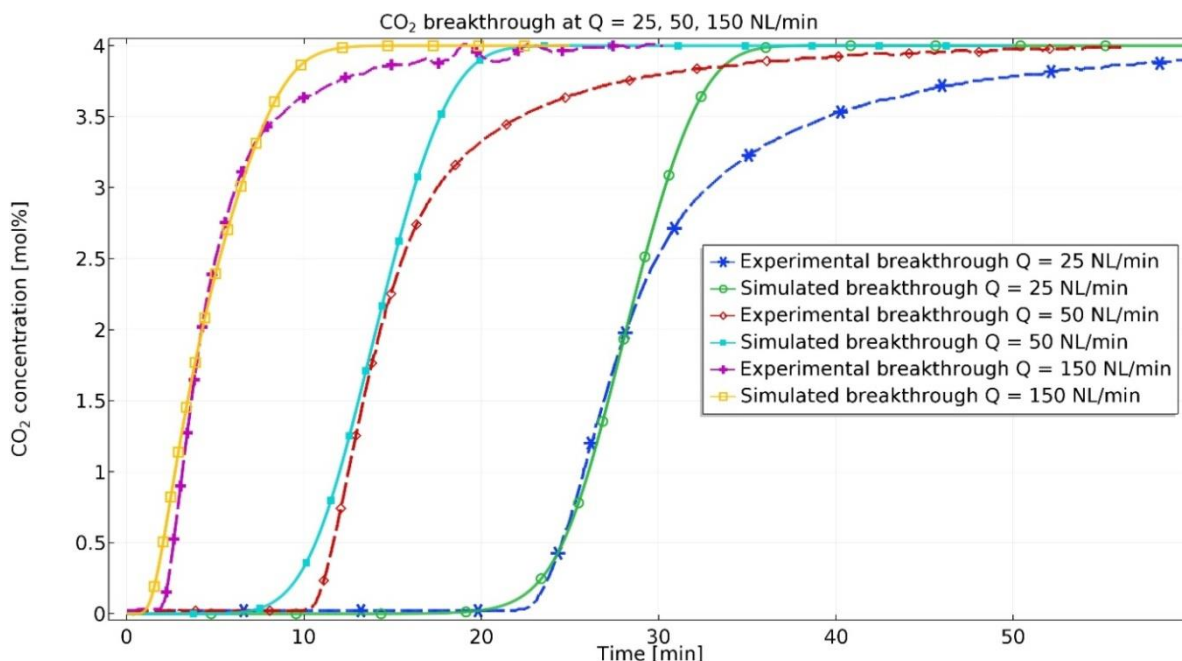


Figura 5. Curbele de străpungere comparative pentru toate cazurile - valori experimentale vs. rezultate modelare.

2.5. Curbele de străpungere normalizate - Toate cazurile

În Figura 6 se prezintă curbele de străpungere normalizate pentru toate debitele considerate. Pe axa Y este reprezentat timpul normalizat obținut prin împărțirea timpului absolut la timpul de străpungere, permițând astfel o mai bună comparare a profilului curbelor de străpungere pentru cele trei cazuri studiate.

Astfel, prin studierea curbelor prezentate în Figura 6, putem observa că în Cazul 1, debit de alimentare de 25 NL/min, curbele de străpungere se suprapun aproape complet pe jumătatea inferioară iar pe jumătatea superioară apare o deviație datorată, în mare parte, descrierii matematice a mecanismului de adsorbție. Pentru celelalte două cazuri, în care avem debite de alimentare mai mari, de 50 și 150 NL/min, diferențele observate pe jumătatea inferioară a curbelor de străpungere poate fi atribuită componentei de difuzie în masa de fluid pentru care dispersia axială sa considerat într-o formă simplificată.

Din profilul comparativ al curbelor de străpungere se evidențiază faptul că odată cu creșterea debitului profilul acestora devine mai puțin abrupt, comportament ce era de așteptat și este în concordanță cu datele experimentale.

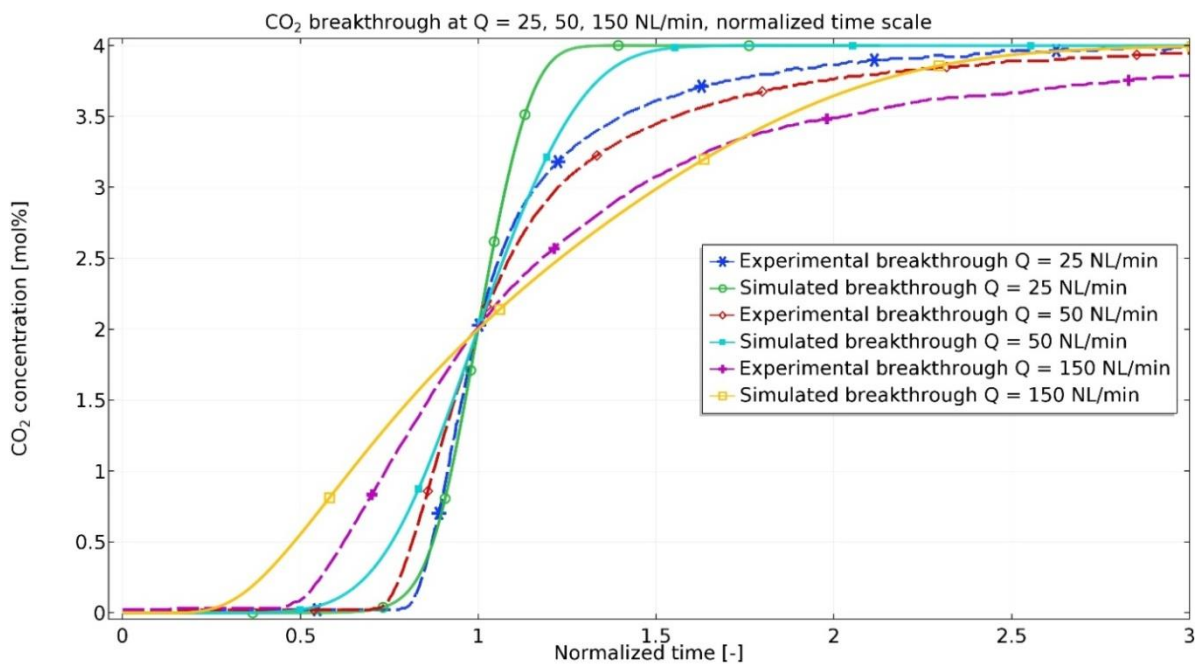


Figura 6. Curbele de străpungere normalizate comparative pentru toate cazurile - valori experimentale vs. rezultate modelare.

3. Modelarea matematică 3D a reactorul tip monolit

3.1. Geometria monolitului

Pentru a putea surprinde corespunzător natura complexă a proceselor și fenomenelor implicate în proces s-a ales utilizarea unei geometrii 3D a monolitului ce formează patrul structurat al reactorului de adsorbție. Totuși, pentru a simplifica modelul 3D, au fost considerate plane de simetrie pentru a diviza structura geometrică inițială a monolitului și pentru a reduce astfel complexitatea modelului matematic de rezolvat. Au fost considerate două plane de simetrie, unul orizontal și unul vertical, fapt ce a permis reducerea geometriei la un sfert din forma reală, așa cum se prezintă în Figura 7.

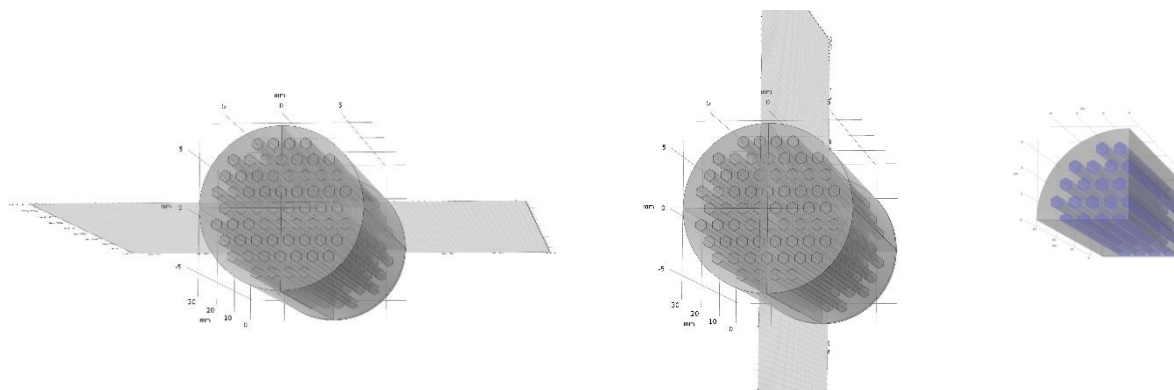


Figura 7. Reactorul cu monolit - planul de simetrie orizontal (stânga), planul de simetrie vertical (centru) și secțiunea luată în calcul (dreapta).

3.2. Ipoteze simplificatoare

Ipotezele simplificatoare luate în considerare în cazul modelului matematic 3D al monolitului sunt următoarele:

- se consideră activitatea adsorbantului ca fiind distribuită uniform;
- se consideră condiții izoterme;
- se consideră conținutul de CO în fluxul de alimentare este 0 (nu are loc reacția WGS - *water-gas shift reaction*);
- curgerea prin canale se consideră laminară pentru un fluid incompresibil;
- se consideră procesele de convecție-difuzie la curgerea prin canale;
- se consideră curgerea incompresibilă la curgerea prin mediul poros al adsorbantului;
- se consideră un mecanism de adsorbție a CO₂ și H₂O de competitiv și de tip instantaneu pe suprafața adsorbentului.

3.3. Ecuațiile modelului matematic

Principalele ecuații ale modelului matematic 3D al procesului pentru reactorul de tip monolit sunt prezentate în Tabelul 4.

Tabelul 4. Ecuațiile modelului matematic.

Tip	Expresie ecuație	
continuitate	$\nabla \cdot (u) = 0$	(13)
transfer de masă prin canale	$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i) + u \cdot \nabla c_i = 0$	(14)
transfer de masă în adsorbant	$(\varepsilon_p + \rho k_{p,i}) \cdot \frac{\partial c_i}{\partial t} + \left(c_i - \frac{\rho}{(1 - \varepsilon_p)} \cdot c_{p,i} \right) \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_{e,i} \nabla c_i) + u \cdot \nabla c_i = R_{ADS,i}$	(15)
transfer de masă între particule	$R_{ADS,i} = \frac{dq_i}{dt}$	(16)
transfer de moment în canale	$\rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot [-pI + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T)]$	(17)
transfer de moment în adsorbent	$\frac{1}{\varepsilon_p} \rho(u \cdot \nabla)u \frac{1}{\varepsilon_p} = \nabla \cdot \left[-pI + \mu \frac{1}{\varepsilon_p} \left(\nabla u + (\nabla u)^T - \frac{2}{3} \mu \frac{1}{\varepsilon_p} (\nabla \cdot u) I \right) \right] - \left(\mu K^{-1} + \beta_F u + \frac{\nabla \cdot (\rho u)}{\varepsilon_p^2} \right) u$	(18)

3.4. Parametri modelului matematic

Parametri geometriei reactorului, ai procesului și de operare sunt prezentate în Tabelul 5. Toate valorile prezentate sunt identice pentru cele 9 cazuri diferite considerate cu excepția debitului și temperaturii. Au fost considerate 3 valori diferite ale debitului de alimentare pentru fiecare din cele 3 temperaturi de alimentare diferite.

Tabelul 5. Parametri modelului pentru cele 9 cazuri considerate.

Parametrul	Valoarea	Unitatea de măsură
Înălțimea monolitului, h_m	0,036	m
Diametrul monolitului, d_m	0,014	m
Masa monolitului, m_m	2,2	g
Numărul de canale	64	-
Densitatea monolitului, ρ_m	543	kg·m ⁻³
Porozitatea HTC, ε_{HTC}	0,31	-
Presiunea de lucru, p_0	20	bar
He (diluant)	60	% mol.
CO ₂	30	% mol.
H ₂ O	10	% mol.
Temperatura de alimentare Cazul 1, T_1	375	°C
Temperatura de alimentare Cazul 2, T_2	410	°C
Temperatura de alimentare Cazul 3, T_3	450	°C
Debit de alimentare Cazul 1, Q_1	25	NL·min ⁻¹
Debit de alimentare Cazul 2, Q_2	50	NL·min ⁻¹
Debit de alimentare Cazul 3, Q_3	150	NL·min ⁻¹

3.3. Curbele de străpungere pentru CO₂

În Figura 8 se prezintă curbele de străpungere obținute prin simulare pe baza modelului matematic dezvoltat pentru cele 9 cazuri distincte considerate.

Se poate ușor observa faptul că străpungerea are loc mai rapid la un debit de alimentare mai mare pe măsură ce adsorbantul se saturează mai rapid datorită cantității mai mari de CO₂ ce intră pe monolit. Influența temperaturii nu este semnificativă deoarece observăm faptul că curbele de străpungere pentru debite identice dar la temperaturi diferite sunt foarte apropiate.

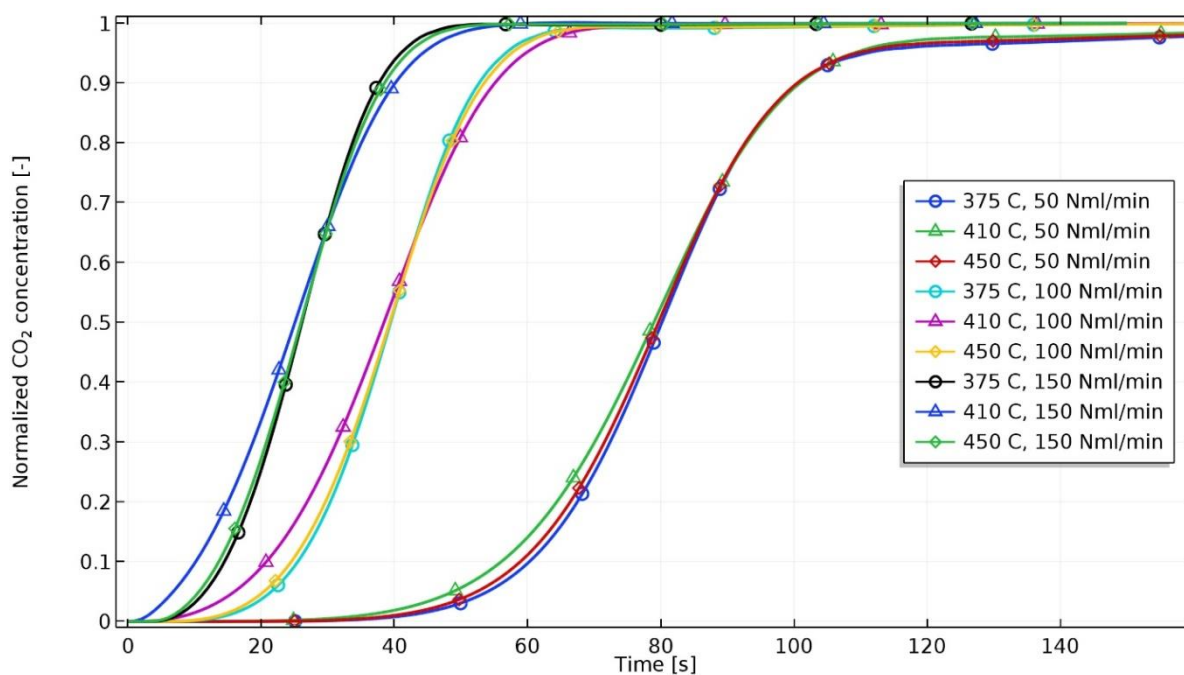


Figura 8. Curbele de străpungere normalizate comparative pentru toate cazurile.

4. Validarea modelului matematic 3D al reactorului de tip monolit cu datele experimentale furnizate de parteneri

4.1. Predicții model vs. date experimentale

Valorile experimentale au fost obținute de partenerul de proiect TNO (Olanda) pe baza măsurărilor efectuate în laborator folosind structurile de tip monolit tipărite 3D prezentate în Figura 9.

Valorile timpului de străpungere obținute prin simulare față de valorile obținute pexperimental pentru cele 9 cazuri studiate sunt prezentate în Tabelul 6. Timpul de străpungere a fost considerat la momentul în care concentrația de CO₂ în fluxul de ieșire atinge 50% din concentrația de CO₂ de la alimentarea monolitului.



Figura 9. Structura de tip monolit tipărită 3D la partenerul TNO (Olanda).

Tabelul 6. Rezultate simulare vs. date experimentale.

Temperatura de alimentare [°C]	Debitul de alimentare [NL·min ⁻¹]	Timpul de străpungere	
		Valoare medie din determinări experimentale [s]	Rezultat din simulare [s]
375	50	69,8	80,0
	100	41,4	39,5
	150	28,6	26,2
410	50	73,4	79,8
	100	41,1	39,3
	150	30,2	26,1
450	50	67,6	79,7
	100	37,6	39,4
	150	26,2	26,0

Valorile comparative ale timpilor de străpungere pentru cele 9 cazuri considerate sunt prezentate în Figura 10. Valoarea coeficientului de determinare (R^2) este de 0,89 indicând o bună potrivire dintre valorile timpului de străpungere determinate experimental și cele determinate prin simulare pe baza modelul matematic dezvoltat.

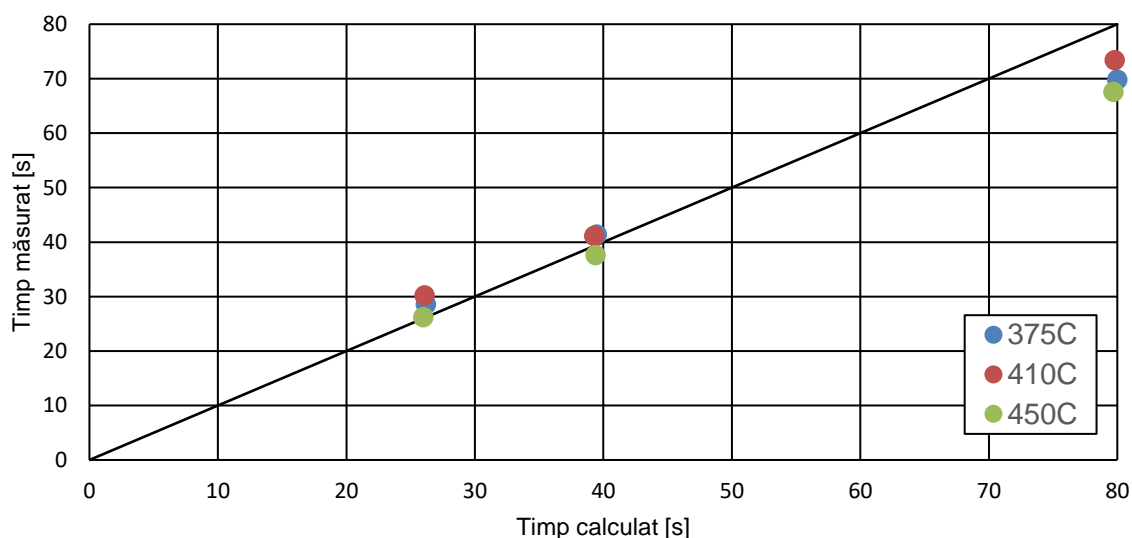


Figura 10. Reprezentarea comparativă a valorilor calculate prin model față de valorile determinate experimental pentru timpul de străpungere.

4. Concluzii

A fost elaborat modelul matematic al unui reactor de adsorbție în strat granular bazat pe ecuațiile ce descriu transferul de masă și energie precum și cinetica reacției WSG. Modelul matematic elaborat a fost implementat în COMSOL Multiphysics iar rezultatele simulărilor au fost comparate cu valorile determinate experimental de către partenerii din proiect. În urma simulărilor

numerice efectuate s-a observat o concordanță foarte bună a valorilor rezultate din simulare cu valorile obținute prin măsurători experimentale. Ca bază de comparare au fost utilizate: căderea de presiune pe stratul granular, timpul de străpungere și profilul curbei de străpungere. Din rezultatele obținute prin simulare precum și din datele experimentale se observă că profilul curbei de străpungere este mai puțin abrupt odată cu creșterea debitului de alimentare.

Un model matematic 3D a fost dezvoltat pentru reactorul de tip monolit prin trecerea de la modelul 2D elaborat în faza anterioară a proiectului. Geometria monolitului a fost preluată de la partenerii din proiect în conformitate cu posibilitățile actuale de printare 3D. Datele experimentale obținute de partenerii din proiect au fost utilizate pentru validarea modelului. Rezultatele obținute prin simularea CFD 3D a geometriei simplificate a reactorului de tip monolit demonstrează o foarte bună potrivire cu aceste date experimentale.

5. Nomenclatura

A	parametru a interacțiunii nanopor-adsorbant	-
C	concentrația în canal	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
c_s	concentrația la suprafață	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$
d_h	diametrul hidraulic	m
d_p	diametrul particulei	m
D_m	coeficientul de difuzie moleculară	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
D_p	coeficientul de difuzie intraparticulă	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
D_s	coeficientul de difuzie la suprafață	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
D_S^0	coeficientul de difuzie la suprafață în momentul zero	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
E	energia de interacțiune nanopor-adsorbant	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
i	specia i	-
K	parametrul de interacțiune nanopor-adsorbant	Pa^{-1}
k_d	coeficientul de transfer de masă la interfața gaz-solid	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
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	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
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	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$
q^*	cantitatea adsorbită la echilibru	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$
q^s	cantitatea maximă adsorbită (monostrat)	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$
Q	debitul total de intrare	$\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$
r_{ads}	viteza de adsorbție	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
r_i	raza interioară a cilindrului	m
r_o	raza exterioară a cilindrului	m
R	constanta gazelor	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
t	timp	s
T_f	temperatura de intrare	K
T_c	temperatura critică	K
u_f	viteza de intrare	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
V_o	volumul limită de nanopori pe masa de adsorbant	$\text{cm}^3\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{mm}$
w_t	grosimea peretelui corespunzătoare unui canal	m
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	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
ρ_p	densitatea particulei	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Abrevieri

CCS	captarea și stocarea dioxidului de carbon
GHG	emisia gazelor cu efect de seră
HTC	hidrotalcit
K-HTC	hidrotalcit impregnat cu potasiu

6. Referințe

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.
- McCabe W. L., Smith J. C., Harriot P., (2005), *Unit Operations of Chemical Engineering (seventh ed.)*, New York: McGraw-Hill, pp. 163–165, ISBN 0-07-284823-5
- 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, *I. 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.