

RAPORTARE ȘTIINȚIFICĂ

Acest raport științific și tehnic prezintă rezultatele obținute, în anul 2021, în cadrul proiectului: “Integrarea metodelor de intensificare a proceselor cu strategii de reglare avansată pentru îmbunătățirea performanțelor sistemelor de captare CO₂ (CONTROLCO₂)”, cod proiect: PN-III-P4-ID-PCE-2020-0632, nr. contract: PCE 181 / 2021. În cadrul proiectului a fost prevăzută, pentru anul 2021, realizarea unei etape cu activitățile aferente:

- **Etapa 1 - Dezvoltarea de modele matematice dinamice (în Matlab) ce descriu procesele de captare post-combustie a dioxidului de carbon și validarea modelului matematic al coloanei în strat fluidizat trifazic (gas-solid-lichid) pe baza datelor experimentale.**
 - Act 1.1 - Dezvoltarea și simularea de modele matematice dinamice ce descriu procesele de captare a dioxidului de carbon utilizând sisteme trifazice gaz-solid-lichid în strat fluidizat, cât și sisteme cu umplutură structurată.
 - Act 1.2 - Evaluarea experimentală a sistemului inovativ trifazic gaz-solid-lichid în strat fluidizat pentru captarea dioxidului de carbon, în vederea validării modelului matematic dezvoltat.

Toate activitățile prevăzute și convenite pentru anul 2021 au fost realizate integral.

Descrierea științifică și tehnică, cu punerea în evidență a rezultatelor etapei:

În încercarea de a reduce schimbările climatice globale, s-au propus mai multe tehnologii alternative pentru captarea CO₂, cum ar fi: absorbția gaz-lichid, adsorbția în ciclu chimic, metode criogenice, separare prin membrană, fixare biologică, etc. Absorbția gaz-lichid poate fi considerată una dintre cele mai atractive, mature din punct de vedere comercial și mai eficiente metode de captare a dioxidului de carbon din gazele reziduale produse de sectorul energetic sau de alte sectoare mari consumatoare de energie (cum ar fi industria cimentului, a îngrășămintelor chimice, a oțelului, etc.). Diferite tipuri de solvenți pot fi utilizați pentru captarea CO₂, cum ar fi solvenți pe bază de hidroxizi, pe bază de amine, lichide ionice, amoniac etc. Acești solvenți trebuie să îndeplinească diferite criterii pentru a fi fezabili din punct de vedere tehnico-economic: selectivitate ridicată la absorbția CO₂, consum redus de energie pentru regenerarea solvenților, stabilitate chimică pe termen lung, volatilitate scăzută, pierderi minime de solvenți, stabilitate termică ridicată, precum și toxicitate scăzută.

Monoetanolamina (MEA) este solventul cel mai utilizat pentru absorbția CO₂, iar captarea CO₂ de către MEA în coloane de absorbție cu umplutură este una dintre cele mai promițătoare tehnologii de captare. Această metodă are câteva dezavantaje semnificative: consum mare de energie termică pentru procesul de regenerare a solvenților (aproximativ 3 GJ/t CO₂); pierderi semnificative de MEA prin evaporare; degradarea solventului și coroziunea instalațiilor. Glicerina, principalul produs secundar al industriei de producție a biodieselului, poate fi considerat un nou solvent pentru captarea CO₂. Glicerina este un solvent netoxic și verde, având o presiune scăzută de vapori și fiind totodată o substanță chimică abundentă și ieftină. Amestecul de glicerină și solvenți pe bază de amine/ hidroxizi ar putea rezolva problema pierderilor de solvenți, a coroziunii echipamentelor și a necesarului ridicat de energie pentru regenerarea solvenților (Song și Rochelle, 2017) ceea ce ar duce la scăderea costurilor de exploatare ale instalațiilor de captare a CO₂.

Totodată, utilizarea altor metode de contact gaz-lichid, cum ar fi fluidizarea trifazică gas-solid-lichid, este o opțiune promițătoare, pentru intensificarea transferului de masă. În cazul stratului fluidizat, solidul este agitat riguros de fluid ceea ce duce la viteze mari de transfer de masă și căldură, și ca urmare coloanele de fluidizare gas-solid-lichid sunt potrivite decarbonizării unei cantități foarte mari de gaze reziduale.

Studiul de față prezintă modelarea și simularea procesului de captare post-combustie a dioxidului de carbon în soluții apoase de hidroxid de sodiu și monoetanolamină în amestec cu glicerină, utilizând coloane cu umplutură și sisteme trifazice gas-solid-lichid în strat fluidizat.

1. Chimismul procesului de captare a dioxidului de carbon

1.1 Captarea dioxidului de carbon în soluție apoasă de NaOH

Comportamentul dioxidului de carbon în mediu alcalin este dat de următoarele ecuații de reacție generale (Tsai et al., 2008):



Când presiunea parțială a dioxidului de carbon este mică și hidroxidul se găsește în exces, ecuația reacției chimice se poate scrie ca (Tsai, 2010):



În acest caz, reacția poate fi considerată ca ireversibilă, cu expresia de viteză:

$$v_r = k * C_{OH^-} * C_{CO_2} \quad (1)$$

Constanta de reacție poate fi determinată cu ajutorul ecuației (Pohorecki și Moneuk, 1988) :

$$\log k = 11.895 - \frac{2382}{T} + 0.221 * C_{NaOH}^0 - 0.016 * (C_{NaOH}^0)^2 \quad (2)$$

1.2 Captarea dioxidului de carbon în soluție apoasă de MEA

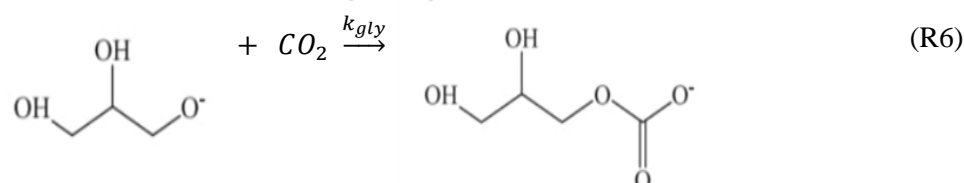
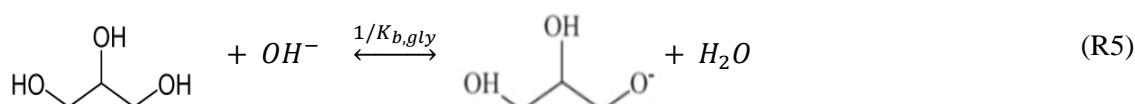
Aminele primare și secundare în reacție cu CO₂, formează carbamați care sunt săruri solubile în apă (Versteeg et al., 1996):



Reacția care are loc la absorția dioxidului de carbon în soluție apoasă de monoetanolamină (MEA), este reacția dintre un gaz acid (CO₂) și o bază slabă (MEA). În literatură s-au propus două mecanisme de reacție pentru studiul acestui proces, cel mai acceptat și utilizat fiind mecanismul zwitterion, introdus de Danckwerts (Aboudheir et al., 2003). Mecanismul zwitterion constă în formarea unui complex intermediar, numit zwitterion, urmată de deprotonarea acestui complex de către o bază din sistemul de reacție care poate fi o moleculă de amină sau de apă, ionul hidroxid sau ionul carbonat. Oricare dintre aceste baze pot să contribuie la deprotonare, contribuția fiecăreia la viteza de reacție fiind evaluată în funcție de concentrația bazei în soluție. În urma deprotonării se formează carbamatul (Ramachandran et al., 2006).

1.3 Captarea dioxidului de carbon în soluție apoasă de NaOH / glicerol

În cazul, în care se adaugă glicerol la soluția de hidroxid de sodiu, parte din hidroxid se va transforma în gliceroxid. Astfel, dioxidul de carbon va reacționa atât cu hidroxidul de sodiu, cât și cu gliceroxidul, în paralel (Song și Rochelle, 2017).



Constanta de reacție, în cazul reacției dintre CO_2 și NaOH este determinate conform corelației propuse de Pohorecki și Moniuk (1988):

$$\ln\left(\frac{k_{\text{OH}^-}}{k_{\text{OH}^-, 298.15 \text{ K}}}\right) = \frac{-E_{\text{OH}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right) \quad (3)$$

Conform autorilor Song și Rochelle (2017), constanta de reacție pentru cazul reacției dintre gliceroxid și CO_2 se calculează cu relația:

$$\ln\left(\frac{k_{gly^-}}{k_{gly^-, 298.15 \text{ K}}}\right) = \frac{-E_G}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right) \quad (4)$$

Constanta de echilibru $K_{b,gly}$ este:

$$K_{b,gly} = \frac{K_W}{K_{a,gly}} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{Gly}]}{[\text{Gly}^-]} \quad (5)$$

Și poate fi calculată din următoarea relație:

$$\ln\left(\frac{K_{b,gly}}{K_{b,gly, 298.15 \text{ K}}}\right) = \frac{-H_{KG}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right) \quad (6)$$

1.4 Captarea dioxidului de carbon în soluție apoasă de MEA / glicerol

În acest caz, chimismul procesului decurge conform informațiilor menționate în secțiunile 1.2 și 1.3 (reacția glicerolului cu dioxidul de carbon).

1.5 Utilizarea coloanelor cu umplutură

Coloanele cu umplutură reprezintă soluția convențională pentru captarea post-combustie a CO_2 utilizând alcanolamine. Schema fluxului tehnologic a procesului de captare a dioxidului de carbon utilizând monoetanolamină este prezentată în *Figura 1*. Fluxul de gaze reziduale, cu conținut ridicat de CO_2 este alimentat la partea inferioară a absorberului și curge în contracurent cu soluția de monoetanolamină. La vârful coloanei, gazele reziduale epurate sunt eliberate în atmosferă. Soluția de amină încărcată cu CO_2 , ce părăsește coloana pe la baza acesteia, trece printr-un recuperator de căldură unde se preîncălzește pe baza căldurii cedate de soluția de amină regenerată în desorber, înainte de a fi

introdusă la vârful coloanei de desorbție. Soluția de amină saturată cu CO₂ și preîncălzită intră în coloana de desorbție, și curge în contracurent cu vaporii formați în reboiler. Fluxul de CO₂ recuperat se evacuează pe la vârful coloanei de desorbție și este trimis spre stocare, care este trecut printr-un schimbător de căldură și printr-un separator pentru separarea condensului format. Amina regenerată trece prin recuperatorul de căldură și printr-un schimbător de căldură suplimentar pentru răcire, apoi este introdus în vasul tampon din care se alimentează coloana de absorție cu soluție de MEA.

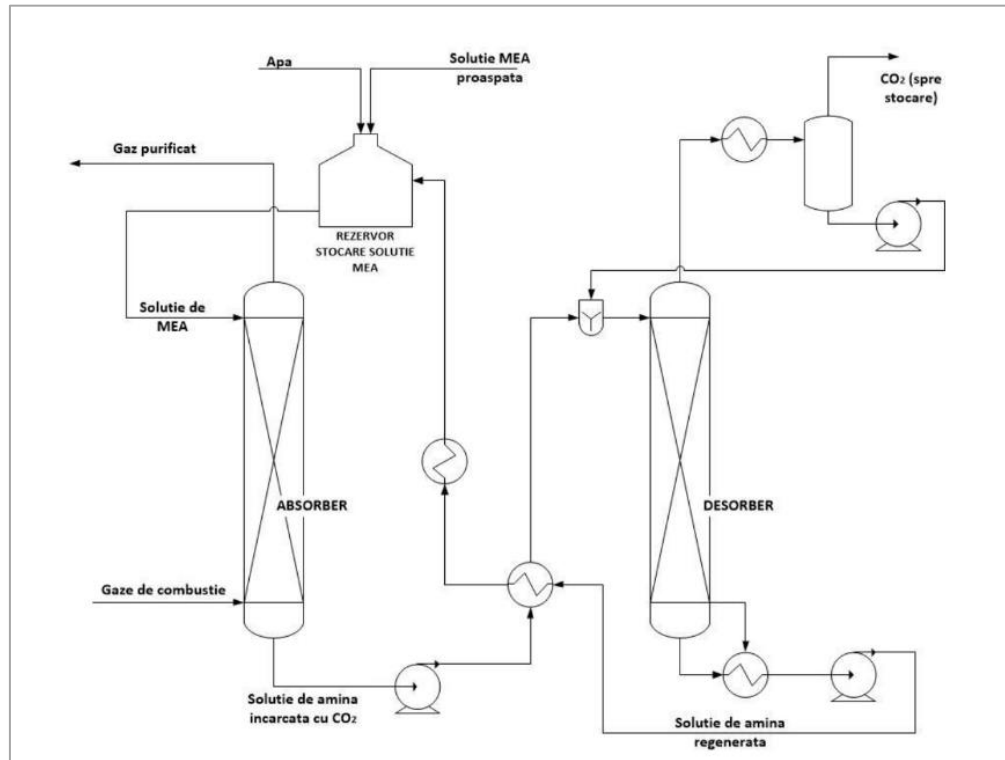


Figura 1. Schema tehnologică a procesului de captare a CO₂ utilizând coloane cu umplură

O alternativă, la tehnologia de captare a CO₂ în coloane cu umplură, este utilizarea unei coloane de absorbție în strat fluidizat trifazic gas-solid-lichid. În acest caz, coloana de absorbție are o umplură sub formă de granule sferice din material plastic, cu densitate scăzută ce funcționează în regim de strat fluidizat. Umplutura are în esență rolul de a mări pe cât posibil suprafața de contact dintre cele două faze: cea lichidă și cea gazoasă. Lichidul și gazul circulă în contracurent. Transferul de substanță are loc „pe suprafața” peliculei de lichid formată pe corpurile de umplere, între faza lichidă și cea gazoasă (Figura 2). Utilizarea unui astfel de tip de coloană prezintă un potențial ridicat de intensificare a procesului de transfer de masă, datorită faptului că particulele solide, puse în mișcare de faza gazoasă, favorizează creșterea ariei de transfer prin reînnoirea constantă a filmului de lichid ce se formează la suprafața lor. Această creștere duce la creșterea fluxului molar de CO₂ transferat și astfel, la o capacitate de prelucrare mult îmbunătățită, dar și la creșterea eficienței de absorbție.

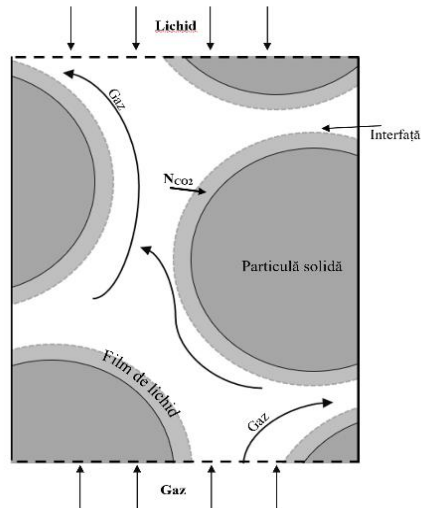


Figura 2. Modelul de transfer de masă pentru stratul fluidizat trifazic

Instalația pilot de captare a dioxidului de carbon în strat fluidizat trifazic este prezentată în *Figura 3*. Amestecul gazos bogat în dioxid de carbon este introdus în coloana de absorbție pe la baza acesteia cu ajutorul unei suflante, iar soluția absorbantă este introdusă pe la vârful coloanei prin intermediul unei pompe. Aerul purificat este scos din coloana de absorbție, iar soluția rezultată în urma procesului este stocată într-un rezervor. De aici este preluată de o pompă și condusă spre un schimbător de căldură premergător intrării în coloana de adsorbție. Gazele rezultate sunt condensate, iar soluția absorbantă rezultată poate fi recirculată în proces.

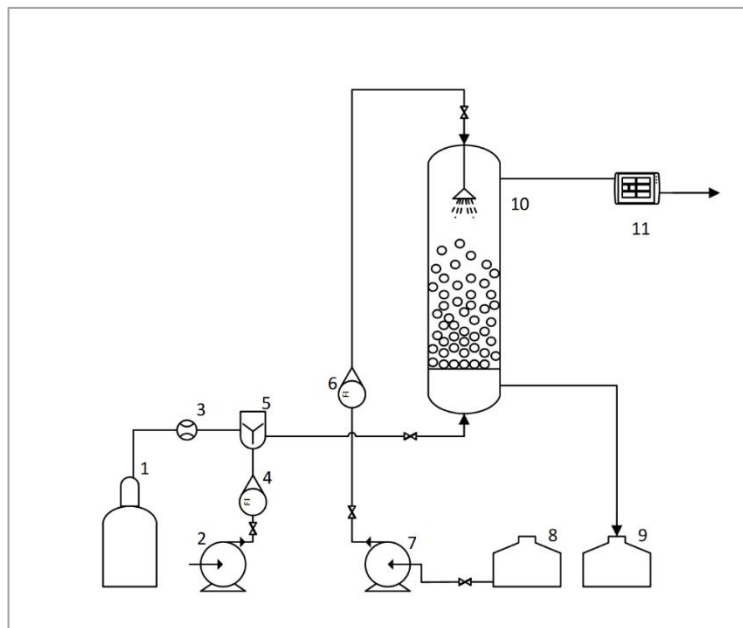


Figura 3. Schema tehnologică a procesului de captare a CO₂ în coloane cu strat fluidizat (Dragan, 2016)

2. Modelarea matematică

2.1 Modelul de transfer de masă

Procesul de absorbție a dioxidului de carbon în soluție alcalină este un proces eterogen gaz-lichid. Pentru descrierea transferului de masă între cele două faze se utilizează modelul celor două filme a lui Whitman (modelul stratului stagnant dublu). Pentru calculul coeficienților parțiali de transfer de masă s-au utilizat relațiile empirice propuse de Billet and Schultes (1993):

$$k_l = C_l * \left(\frac{g}{\vartheta_l}\right)^{\frac{1}{6}} * \left(\frac{D_{CO_2}^l}{S}\right)^{0.5} * w_{l_e}^{0.5} \quad (7)$$

$$k_g = C_g * \left(\frac{1}{\varepsilon - h_l}\right)^{0.5} * \left(\frac{a}{S}\right)^{0.5} * D_{CO_2}^g * \left(\frac{w_{g_e}}{a * \mu_g}\right)^m * \left(\frac{\vartheta_g}{D_{CO_2}^g}\right)^n \quad (8)$$

Aria efectivă de transfer în cazul coloanelor cu umplutură în strat fix se calculează utilizând relația propusă de Billet și Schultes (1993):

$$a_e = a * (a * S)^{0.5} * Re_l^{-0.2} * We_l^{0.75} * Fr_l^{-0.45} \quad (9)$$

În cazul coloanei în strat fluidizat trifazic, coeficienții modelului de corelație pentru determinarea ariei efective de transfer (*Ecuația 10*) a fost determinată utilizând datele experimentale obținute pe instalația pilot prezentată în *Figura 3*.

$$a_e = a * e^{-3.8767} * \left(\frac{(w_l + w_g) * d_e}{\vartheta_l}\right)^{0.8790} * \left(\frac{w_l^2}{d_e * g}\right)^{0.2198} \quad (10)$$

O buna corelație între valorile obținute, pentru aria efectivă de transfer, pe baza datelor experimentale și cele calculate de funcția model, a fost observată (*Figura 4*). În vederea validării modelului matematic dezvoltat, ce descrie absorbția dioxidului de carbon într-o soluție de hidroxid de sodiu utilizând o coloană de fluidizare gas-solid-lichid, rezultatele simulării procesului, exprimate în concentrația de dioxid de carbon de la ieșirea din coloana au fost comparate cu datele experimentale obținute pe instalația pilot, observându-se o bună concordanță între acestea (*Figura 5*, $R=0.975$).

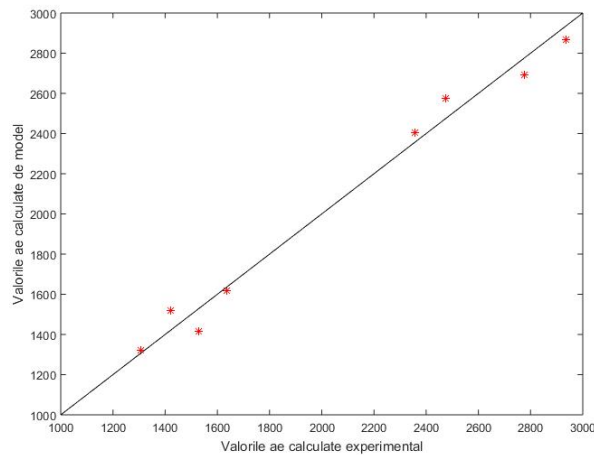


Figura 4. Aria efectivă de transfer: model vs experimental ($R=0.9923$) (Dragan, 2016)

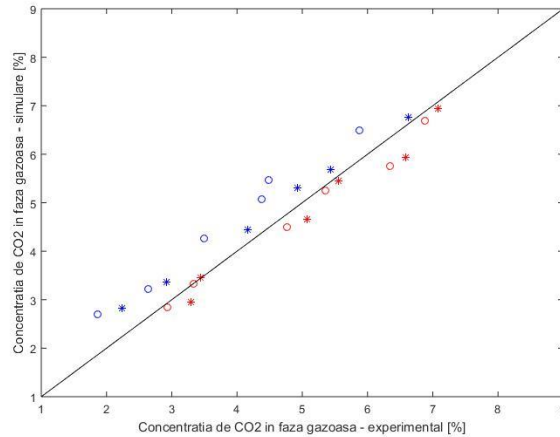


Figura 5. Concentrația CO_2 la ieșire din coloana de fluidizare: model vs experimental ($R=0.9740$)

2.2 Modelul hidrodinamic

Pentru a putea descrie cât mai detaliat intensificarea procesului prin utilizarea coloanei în strat fluidizat este necesar să se facă referire și la hidrodinamica procesului considerat, aceasta având un rol esențial în performanța sistemului. Modelul hidrodinamic descrie interacțiunea între faza gazoasă (aer) și faza lichidă (apă) într-o coloană cu umplutură reprezentată de particule solide sferice, inerte. Astfel, modelul hidrodinamic presupune utilizarea unor relații de calcul pentru viteza de fluidizare, înălțimea stratului fluidizat, fracția celor 3 faze implicate, dar și pentru căderea de presiune.

Ecuțiile de corelație specifice absorberelor cu contact turbulent prezentate de Azhar-UI-Haq et al (2012) stau la baza modelului de calcul a înălțimii stratului fluidizat (*Ecuția 11*). Coeficienții modelului au fost determinați pe baza datelor experimentale de la coloana pilot pentru a descrie cât mai exact procesul de fluidizare gas-solid-lichid. Expansiunea stratului fluidizat calculată cu ajutorul modelului vs valorile determinate experimental este prezentată în *Figura 6*.

$$\frac{H_s}{H_0} = \left(\frac{D_c}{dp}\right)^{0.8861} * \left(\frac{\rho_s}{\rho_g}\right)^{-0.3346} * \left(\frac{w_g}{w_{lmf}}\right)^{-0.1172} * \left(\frac{w_l}{w_{lmf}}\right)^{0.2318} \quad (11)$$

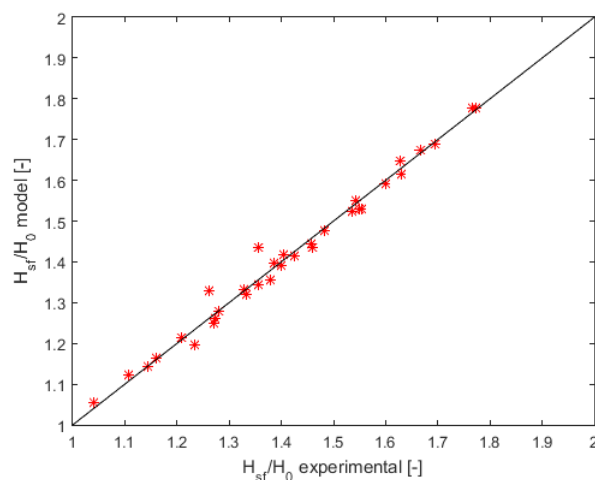


Figura 6. Expansiunea stratului fluidizat: model vs experimental ($R=0.9845$)

Pentru calculul fracției de lichid a fost folosită relația propusă de Lyashuk et al (2001):

$$h_l = 0.001884 \cdot e^{0.237 \cdot w_g} \cdot (\rho_l \cdot w_l)^{0.616} \cdot H_s^{-0.357} \cdot d_p^{-0.411} \quad (12)$$

Căderea de presiune, din coloana de fluidizare, se calculează prin adaptarea corelației propuse de Rama et al (1983) ce are la bază modelul propus de Wozniak et al (1977), a cărui paramertizare corespunde cu datele de operare a coloanei pilot. Astfel, s-a obținut următoarea relație, coeficienții fiind determinați cu ajutorul datelor experimentale (Figura 7):

$$\Delta P = \left(\frac{H_s}{H_0}\right)^{-1.704} * Fr_g^{0.3553} * Re_l^{1.4419} * We_l^{-0.0764} \quad (13)$$

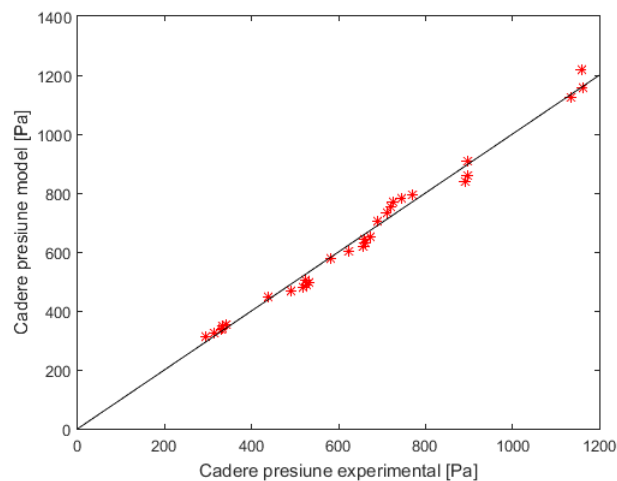


Figura 7. Căderea de presiune: model vs. experimental

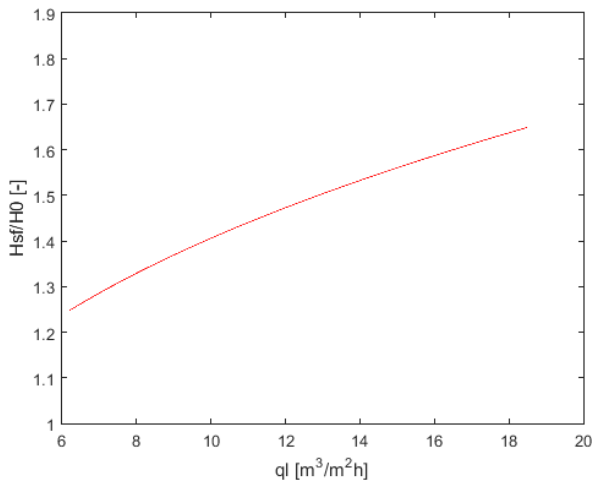


Figura 8. Influența densității de stropire asupra expansiunii stratului fluidizat

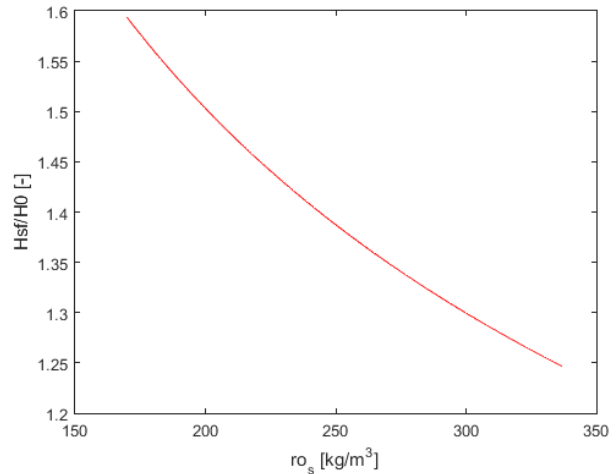


Figura 9. Influența densității solidului asupra expansiunii stratului fluidizat

Pentru a analiza performanțele sistemului, dar și pentru a evidenția modul în care evoluează parametri hidrodinamici, au fost efectuate mai multe studii cu privire la aceștia, la diferite valori ale vitezei gazului, debitului de lichid sau densității particulelor solide. Rezultatele obținute sunt prezentate în Figurile 8-10. Astfel s-a constatat că, la o valoare constantă a vitezei gazului ($w_g = 1.57$ m/s) și a densității solidului ($\rho_s = 170$ kg/m³), creșterea densității de stropire a debitului de lichid, q_l , duce la o creștere liniară cu pantă redusă a expansiunii stratului fluidizat (Figura 8). În schimb, în aceleași condiții

de viteză a gazului, păstrând constantă densitatea de stropire ($q_1 = 16.24 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$) și crescând valoarea densității solidului, expansiunea stratului fluidizat scade semnificativ (Figura 9). În ceea ce privește căderea de presiune, acesta este puternic influențată de parametrii procesului, în special de viteza gazului, după cum reiese și din Figura 10.

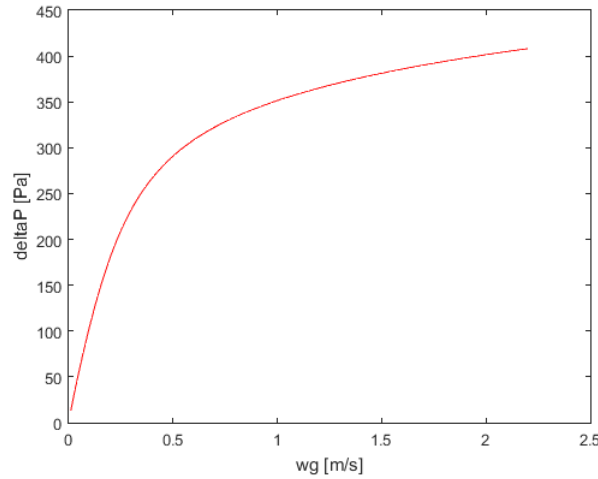


Figura 10. Influența vitezei gazului asupra căderii de presiune

3. Ecuatiile de conservare a masei și energiei

Ecuatiile de bilant ale modelului matematic ce descrie procesul de captare a CO_2 în soluție de monoetanolamina sunt prezentate în Tabelul 1 în cazul coloanei de fluidizare gas-solid-lichid (Cormos et al., 2021; Ilea et al., 2020) și în Tabelul 2 pentru coloana cu umplură (Gaspar și Cormos, 2012).

Tabelul 1. Ecuatiile de conservare a masei și energie pentru sistemul în strat fluidizat

Ecuatiile de conservare a masei

$$F_j^e = F_j^0 \pm v_j \cdot \frac{N_{\text{CO}_2} \cdot M_{\text{CO}_2}}{\rho_j} \quad (14)$$

Ecuatiile de conservare a masei pe componenți

$$\frac{dC_{\text{CO}_2}^j}{dt} = \frac{F_j^0}{v_j} \cdot C_{\text{CO}_2}^{0j} - \frac{F_j^e}{v_j} \cdot C_{\text{CO}_2}^j \pm N_{\text{CO}_2} - v_r \quad (15)$$

$$\frac{dC_{\text{MEA}}^j}{dt} = \frac{F_j^0}{v_j} \cdot C_{\text{MEA}}^{0j} - \frac{F_j^e}{v_j} \cdot C_{\text{MEA}}^j \mp N_{\text{MEA}} - v_r \quad (16)$$

Ecuatiile de conservare a energiei

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{F_j^0}{v_j} \cdot T_j^0 - \frac{F_j^e}{v_j} \cdot T_j^0 - \frac{\Delta H_r \cdot r}{\rho_j \cdot cp_j} \mp \frac{h \cdot a_e \cdot (T_l - T_g)}{(\rho_j \cdot cp_j \cdot v_j)} \pm \frac{N_{\text{MEA}} \cdot \Delta H_v^{\text{MEA}}}{\rho_j \cdot cp_j} \quad (17)$$

unde, j reprezintă faza de gaz/lichid

Tabelul 2: Ecuțiile de conservare a masei și energie, pentru coloane de absorbție cu umplură

Ecuțiile de conservare a masei	
Lichid	$\frac{\partial F_G}{\partial t} = -v_G \cdot \frac{\partial F_G}{\partial z} \pm \frac{v_G \cdot A \cdot a_e}{\rho_G} \cdot \sum (M_i \cdot N_i) \quad (18)$
Gaz	$\frac{\partial F_L}{\partial t} = -v_L \cdot \frac{\partial F_L}{\partial z} \pm \frac{v_L \cdot A \cdot a_e}{\rho_L} \cdot \sum (M_i \cdot N_i) \quad (19)$
Ecuțiile de conservare a masei pe componenți	
Lichid	$\frac{\partial c_i^G}{\partial t} = -v_G \cdot \frac{\partial c_i^G}{\partial z} \pm a_e \cdot N_i \quad (20)$
Gaz	$\frac{\partial c_i^L}{\partial t} = -v_L \cdot \frac{\partial c_i^L}{\partial z} \pm a_e \cdot N_i \pm \vartheta_i^R \cdot N_R \quad (21)$
Ecuțiile de conservare a energiei	
Lichid	$\frac{\partial T_G}{\partial t} = -v_G \cdot \frac{\partial T_G}{\partial z} + \frac{h \cdot a_e \cdot (T_G - T_L)}{\rho_G \cdot c_{pG}} \quad (22)$
Gaz	$\frac{\partial T_L}{\partial t} = -v_L \cdot \frac{\partial T_L}{\partial z} - \frac{N_R \cdot \Delta H_r}{\rho_G \cdot c_{pG}} + \frac{h \cdot a_e \cdot (T_G - T_L)}{\rho_G \cdot c_{pG}} - \frac{a_e}{\rho_G \cdot c_{pG}} \cdot \sum (N_i \cdot \Delta H_v^i) \quad (23)$

Notă: G, L- indică faza de gaz/lichid; i reprezintă speciile chimice: CO₂, O₂, MEA, H₂O; R reprezintă reacția chimică

Modelul matematic dezvoltat a fost rezolvat prin implementarea ecuațiilor modelului împreună cu parametrii procesului (prezentați în *Tabelul 3*) în programul Matlab/Simulink.

Tabelul 3. Parametrii de operare

Model	Debit de lichid [m ³ /s]	Debit de gaz [m ³ /s]	MEA conc. [M]	Coloană		CO ₂ conc. [M]
				Diametru [m]	Înălțime [m]	
Coloana de fluidizare	2.78*10 ⁻⁵	3.25*10 ⁻²	5	0.14	1.1	0.0014
Coloana cu umplură					4.36	

4. Evaluarea performanțelor sistemului de captare CO₂ în strat fluidizat trifazic

4.1 Hidrodinamica stratului fluidizat

Un parametru important ce influențiază performanțele sistemului trifazic gas-solid-lichid este înălțimea stratului fluidizat. Rezultatele simulărilor evidențiază faptul că înălțimea stratului fluidizat crește cu viteza gazului, ceea ce duce la creșterea ratei de captare a dioxidului de carbon (vezi *Figura 11*). Totuși, pentru o înălțime dată, rata de absorbție este mai mare în cazul vitezelor mai mici de gaz, fapt datorat în principal creșterii timpului de contact dintre cele două faze.

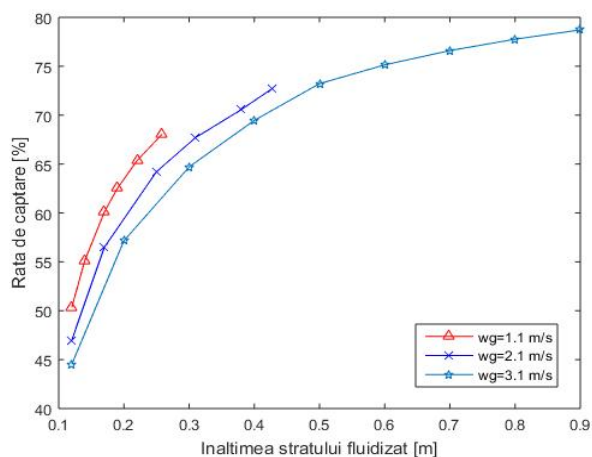


Figura 11. Influența înălțimii stratului fluidizat asupra ratei de captare

4.2 Utilizarea glicerinei ca și co-solvent

Neavând la dispoziție din literatură date în ceea ce privește modul în care adăția de glicerină influențează rata de absorbție a dioxidului de carbon în amestecul absorbant, a fost efectuată o analiză a răspunsului sistemului la variația acestei concentrații. Studiul a fost efectuat pentru absorbția dioxidului de carbon în soluție apoasă de hidroxid de sodiu/monoetanolamina și glicerină. Au fost păstrați constanți toți ceilalți parametri: debitul de lichid de 200 l/h , viteza gazului de 2.11 m/s , concentrația de hidroxid de 0.5 N și concentrația inițială de dioxid de carbon în faza gazoasă de $8\% \text{ - procente molare}$. Concentrația de glicerină a fost variată în domeniul $0.1 - 1 \text{ M}$. Datele obținute sunt prezentate în Figura 12. Astfel se constată existența unui optim de concentrație situat în jurul valorii de 0.5 M . Utilizarea glicerolului ca și co-solvent în această concentrație duce la o îmbunătățire a ratei de captare cu 30% în amestec cu soluția apoasă de NaOH și $5-8\%$ în amestec cu soluția apoasă de MEA, conform Tabelului 4.

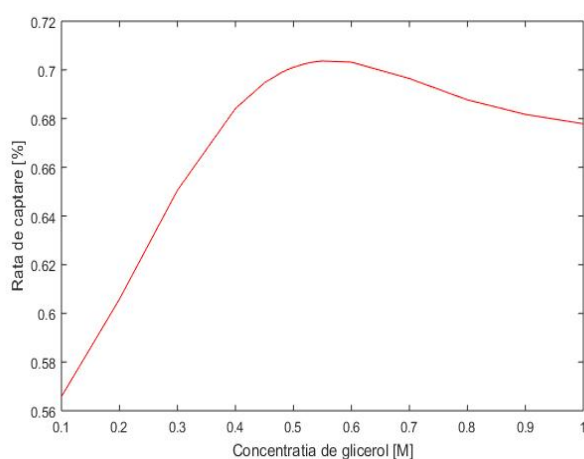


Figura 12. Influența concentrației de glicerină asupra ratei de captare CO_2

Tabelul 4. Rata de captare în diferite sisteme

$C_{CO_2}^0$ [%]	C_{NaOH}^0 [N]	Rata de captare	
		NaOH [%]	NaOH/Glicerol [%]
5	0.5	30.80	61.00
		43.60	72.60

$C_{CO_2}^0$ [%]	C_{MEA}^0 [M]	Rata de captare	
		NaOH [%]	MEA/Glicerol [%]
5	1.5	83.80	89.30
		84.64	91.57

4.3 Performanțele coloanei în strat fluidizat trifazic comparativ cu coloanele cu umplutură

În cazul sistemului în strat fluidizat trifazic, condițiile de gaze turbulente sunt utilizate pentru a îmbunătăți transportul CO_2 la lichid. Astfel, cresc performanțele sistemului în strat fluidizat datorită unei valori mult mai mari a ariei efective de transfer gaz – lichid, cea ce duce la intensificarea procesului de captare a CO_2 . *Figurile 13 - 14* prezintă variația ariei efective de transfer de masă cu concentrația MEA și respectiv temperatura lichidului, în cazul unei coloane cu strat fluidizat vs coloană cu umplutură. Astfel, se poate observa o ușoară creștere a valorii ariei efective de transfer de masă, de la 52 la 67 m^2/m^3 , cu creșterea temperaturii și concentrației, în cazul coloanelor cu umplutură. În cazul sistemului în strat fluidizat, valoarea ariei efective de transfer de masă este semnificativ crescută cu temperatura solventului de la 450 la 1200 m^2/m^3 . De asemenea, s-a observat o scădere semnificativă a ariei efective de transfer de masa, în intervalul 940-540 (m^2/m^3), pentru o concentrație mai mare de MEA.

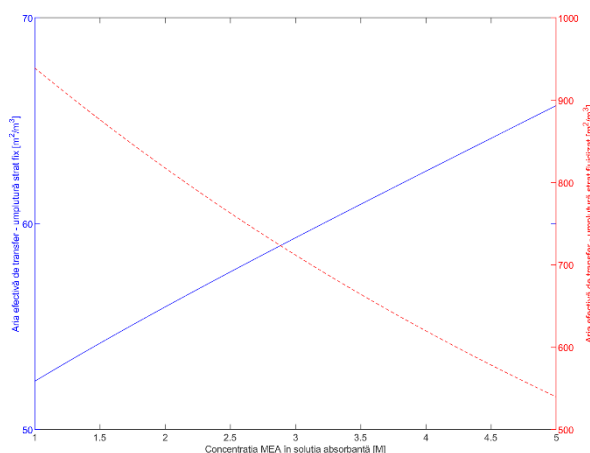


Figura 13. Influența concentrație de MEA asupra ariei efective de transfer

Totodată, rezultatele simularilor prezintă faptul că în cazul operării coloanei în strat fluidizat, aria efectivă de transfer este cu cel puțin un ordin de mărime mai mare decât în cazul coloanei cu umplutură structurată (*Tabelul 5*). Ce ce duce la creșterea fluxului de dioxid de carbon ce transferă interfața și implicit creșterea capacității de purificare a gazelor reziduale.

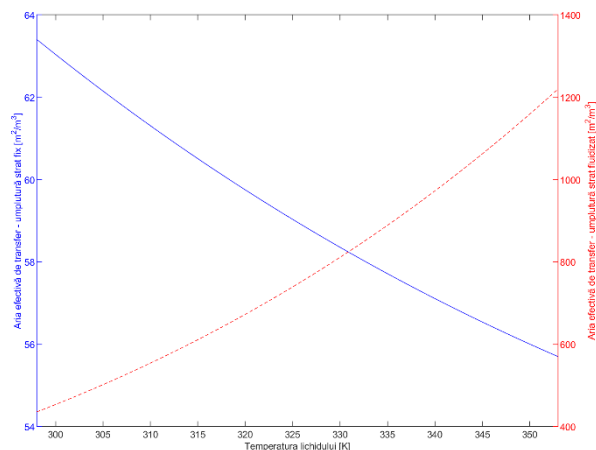


Figura 14. Influența temperaturii lichidului asupra ariei efective de transfer

Tabelul 5. Comparație între coloanele de absorbție

Coloana	Aria efectivă de transfer [m ² /m ³]	Fluxul de CO ₂ transferat prin interfață [kmol/s]
Strat fluidizat	1990.7	7.9*10 ⁻³
Strat fix*	123.26	4.2*10 ⁻⁴

*Notă: Mellapack 250Y

5. Concluzii

O alternativă, la tehnologia de captare a CO₂ utilizând coloane cu umplutură, este utilizarea unei coloane de absorbție în strat fluidizat trifazic gaz-solid-lichid. În acest caz, coloana de absorbție are o umplutură sub formă de granule sferice din material plastic, cu densitate scăzută ce funcționează în regim de strat fluidizat. Umplutura are în esență rolul de a mări pe cât posibil suprafața de contact dintre cele două faze: gaz și lichid. Utilizarea unui astfel de tip de coloană prezintă un potențial ridicat de intensificare a procesului de transfer de masă, datorită faptului că particulele solide, puse în mișcare de faza gazoasă, favorizează creșterea ariei de transfer prin reînnoirea constantă a filmului de lichid ce se formează la suprafața lor.

Intensificarea transferului gaz-lichid prin procesul de fluidizare duce la o creștere importantă a ariei efective de transfer de masă, la aproximativ 1000 - 1900 m²/m³, care este de 8 - 10 ori mai mare decât în cazul coloanelor cu umplutură. Creșterea ariei efective de transfer este un element cheie al stratului fluidizat trifazic, deoarece nu numai că duce la creșterea ratei de captare a CO₂, dar aduce și avantaje operaționale cheie, cum ar fi o capacitate mai mare pentru instalația de captare a CO₂. Acest lucru se datorează faptului că transferul de masă între faza gazoasă și lichidă este intensificat (o valoare de 8-10 ori mai mare pentru NCO₂ comparativ cu coloanele cu umplutură).

Totodată, s-a evidențiat faptul că utilizarea glicerolului ca și co-solvent duce la o îmbunătățire a ratei de captare cu 30% în amestec cu soluția apoasă de NaOH și 5-8% în amestec cu soluția apoasă de MEA. Un optim al concentrației de glicerină în soluție de hidroxid de sodiu în jurul valorii de 0.5 M.

Nomenclatură

Simboluri

a	aria specifică a umpluturii [m^2/m^3]
a_e	aria efectivă de transfer [m^2/m^3]
$C_{CO_2}^0$	concentrația inițială CO_2 (gaz) [M]
$C_{CO_2}^j$	concentrația de CO_2 în faza j [M]
C_g	constantă specifică umpluturii [-]
C_i^j	concentrația specie i în faza j [M]
C_{MEA}^0	concentrația inițială de MEA (lichid) [M]
C_{MEA}^j	concentrația de MEA în faza j [M]
C_{NaOH}^0	concentrația inițială de hidroxid [N]
C_{OH}	concentrația de hidroxid [M]
C_l	constantă specifică umpluturii [-]
cp_j	căldura specifică a fazei j [$\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$]
D_c	diametrul coloanei [m]
$D_{CO_2}^g$	coeficientul de difuzie a CO_2 în faza gazoasă [m^2/s]
$D_{CO_2}^l$	coeficientul de difuzie a CO_2 în faza lichidă [m^2/s]
d_e	diametrul echivalent [m]
d_p	diametrul particulelor solide [m]
E_G	parametru cinetic [kJ/mol]
E_{OH}	parametru cinetic [kJ/mol]
g	acelerația gravitațională
h	coeficient de transfer termic [$\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$]
H_0	înălțimea stratului fix [m]
H_{KG}	parametru cinetic [kJ/mol]
h_l	fracția de lichid [m^3/m^3]
ΔH_r	entalpia de reacție [J/mol]
ΔH_v^i	entalpia de vaporizare a speciei i [J/mol]
H_s	înălțimea stratului fluidizat [m]
k	constantă de reacție
k_g	coeficient parțial de transfer de masă [m/s]
k_{gly}	constantă de reacție pentru reacția (R5) [$\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$]
$K_{b, gly}$	constantă de reacție pentru reacția (R4) [$\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$]
k_l	coeficient parțial de transfer de masă [m/s]

k_{OH}	constantă de reacție pentru reacția (R3) [$\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$]
m	coeficient specific umpluturii [-]
n	coeficient specific umpluturii [-]
N_i	fluxul de transferat din specia i [kmol/s]
R	constantă gazelor [$\text{L}\cdot\text{atm}/(\text{mol}\cdot\text{K})$]
S	secțiunea coloanei de absorbție [m^2]
T	temperatura [K]
v_r	viteza de reacție [$\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$]
w_g	viteza gazului [m/s]
$w_{g,e}$	viteza efectivă a gazului [m/s]
w_l	viteza lichidului [m/s]
$w_{l,e}$	viteza efectivă a gazului [m/s]
w_{lmf}	viteza limită de fluidizare [m/s]

Simboluri grecești

ε	fracția de goluri
μ_g	vâscozitatea dinamică a fazei gazoase [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
ν_g	vâscozitatea cinematică a fazei gazoase [$\text{J}/\text{kg}\cdot\text{s}$]
ν_l	vâscozitatea cinematică a fazei lichide [$\text{J}/\text{kg}\cdot\text{s}$]
ρ_g	densitatea fazei gazoase [kg/m^3]
ρ_l	densitatea fazei lichide [kg/m^3]
ρ_s	densitatea fazei solide [kg/m^3]

Numere criteriale

Fr_g	$= w_g / (g^{0.5} \cdot d_e^{0.5})$ Numărul lui Froude
Re_l	$= (w_l \cdot d_e) / \nu_l$ Numărul lui Reynolds
We_l	$= \rho_l \cdot w_l \cdot d_e / \sigma$ Numărul lui Weber
F_j^e	debitul de ieșire al fazei j [m^3/s]
F_j^0	debitul de intrare al fazei j [m^3/s]

Referințe bibliografice

- Aboudheir A., P.Tontiwachwuthikul, A. Chakma, R.Idem, **2003**, “*Kinetics of the reactive absorption of carbon dioxide in high CO₂-loaded, concentrated aqueous monoethanolamine solutions*”, Chemical Engineering Science 58, 5195-5210.
- Billet, R., Schultes, M., **1993**, “*Predicting mass transfer in packed columns*”. Chemical Engineering and Technology 16, 1–9.
- Cormos A.M., Ilea F.M., Dragan S., **2021**, “*Dynamic modeling of a three-phase gas-solid-liquid fluidized bed absorber for CO₂ capture*”, Computer Aided Chemical Engineering, Volume 50, p. 1087-1092.
- Dragan S., **2016**, “*Calculation of the effective mass transfer area in turbulent contact absorber*” STUDIA UBB CHEMIA, LXI, 3, Tom I, 227-238.
- Gaspar, J. and Cormos, A.M., **2012**, “*Dynamic modeling and absorption capacity assessment of CO₂ capture process*”, International Journal of Greenhouse Gas Control 8, 45 - 55.
- Ilea, F.M.; Dragan, S., Cormos, A.M., **2020**, “*Assessment of mass transfer intensification potential for a CO₂ capture process using three-phase fluidized bed*”. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, 157, 108115.
- Lyashuk A.; Berengarten M.G. **2001**, *Hydrodynamic Characteristics of an Absorber with a Movable Packing.*, 37(3-4), 125–133.
- Tsai R., Schultheis P., Kettner A., Lewis J.C., Seibert A.F., Eldridge R.B. and Rochelle G.T., **2008**, Ind.Eng.Chem. Res., 47, 1253.
- Pohorecki R., Moniuk W., **1988**, Chem. Eng. Sci., 43 (7), 1677.
- Rama O. P.; Rao D. P.; Subba Rao V., **1983**. “*Hydrodynamics of a mobile bed contactor with ‘Low’ density packing particles of different shapes*” 61(6), 863–868.
- Ramachandran N., Ahmed Aboudheir, R.Idem , P.Tontiwachwuthikul, **2006**, *Kinetics of the absorption of CO₂ into mixed aqueous loaded solutions of monoethanolamine and methyldiethanolamine*, Ind.Eng.Chem.Res. 45, 2608-2616.
- Song D., Rochelle G. T., **2017**, “*Reaction kinetics of carbon dioxide and hydroxide in aqueous glycerol*”, Chemical Engineering Science 161, 151-158.
- Tsai R., PhD Dissertation, **2010**, Austin, University of Texas.
- Ul-Haq A., **2012**, “*Mass transfer in a turbulent contact absorber*”, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, Pakistan Institute of Engineering and Applied Sciences, Islamabad, Pakistan.
- Versteeg, G.F., Van Dijk, L.A.J., Van Swaaij, W.P.M., **1996**, *On the kinetics between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions*, Chem. Eng. J. 144, 113–158.
- Wozniak M., **1977**, “*Pressure drop and effective interfacial area in a column with a mobile bed.*” International Chemical Engineering 17: 553.

Director de proiect,
Conf. dr. Cormoș Ana-Maria

