



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00236

(22) Data de depozit: 04/05/2020

(41) Data publicării cererii:
26/02/2021 BOPI nr. 2/2021

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• CĂLINESCU IOAN, STR.GHIRLANDEI
NR.38, BL.D 1, SC.C, PARTER, AP.21,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

• GHIMPEȚEANU DANIELA,
STR.SIMETRIEI, NR.44, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• VÎNĂTORU MIRCEA, ALEEA MOINEȘTI
NR. 3, BL. 18, SC. 1, AP. 3, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• LAVRIC VASILE,
STR.PETRE ANTONESCU, NR.6, BL.28,
SC.A, ET.4, AP.25, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• IGNAT NICOLETA DANIELA,
STR.AUREL BARANGA NR.124,
SAT VALEA VOIEVOZILOR, DB, RO

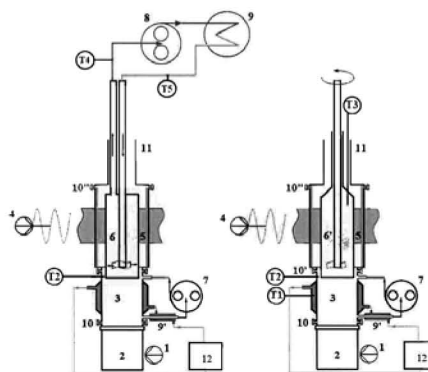
(54) INSTALAȚIE PENTRU UTILIZAREA COMBINATĂ
A ULTRASUNETELOR ȘI MICROUNDDELOR ÎN VEDEREA
INTENSIFICĂRII PROCESELOR FIZICO - CHIMICE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o instalație pentru utilizarea combinată a ultrasunetelor și microundelor în vederea intensificării proceselor fizico-chimice. Instalația conform invenției este alcătuită din următoarele componente: un reactor (6, 6'), care poate fi cu alimentare continuă și amestecare cinetică sau cu funcționare discontinuă și amestecare mecanică, amplasat într-un aplicator (5) de microunde monomod și scufundat parțial într-un lichid de cuplaj conținut într-o baie (3) de ultrasunete, aplicatorul (5) de microunde fiind conectat, prin flanșe sanitare, cu baia (3) de ultrasunete, la partea inferioară, iar partea superioară, cu un șoc reactiv, pentru evitarea scăpărilor de microunde în mediu, în interiorul reactorului (6, 6') fiind furnizată energie de microunde și de ultrasunete cu puteri și frecvențe reglabile, cu ajutorul unui generator (4) de microunde și, respectiv, cu ajutorul unui convertor (2) multifrecvență alimentat de la un generator de frecvență variabilă, cuplat cu un amplificator (1) de semnal. Baia (3) de ultrasunete este prevăzută cu o manta de răcire prin care circulă un agent termic care preia căldura și o disipează într-un termostat/criostat (12), iar lichidul de cuplaj din baia (3) de ultrasunete poate fi o hidrocarbură nepolară care asi-

gură transferul energiei ultrasunetelor de la convertor (2) la reactor (6, 6') cu o eficiență bună, este transparentă la microunde și se încălzește puțin la trecerea ultrasunetelor prin ea.

Revendicări: 2
Figuri: 1



DESCRIERE

Instalație pentru utilizarea combinată a ultrasunetelor și microundelor în vederea intensificării proceselor fizico-chimice

Invenția se referă la o instalație ce permite utilizarea simultană a ultrasunetelor (US) și microundelor (MW) în vederea intensificării proceselor fizico-chimice.

Scopul invenției este descrierea unei instalații care să permită intensificarea proceselor fizico-chimice prin utilizarea simultană de microunde și ultrasunete care pot fi aplicate în mod continuu, cu puteri semnificative dar cu un control bun al temperaturii. Ultrasunetele și microundele pot fi generate cu puteri și frecvențe diferite (pentru US: 20-5000 kHz, pentru MW: 2,43-2,47 GHz) ceea ce permite intensificarea unei game foarte largi de procese care necesită fie condiții blânde fie condiții energice.

Mecanism general de acțiune al microundelor și ultrasunetelor

Microundele și ultrasunetele sunt considerate metode eficiente de intensificare a proceselor. Efectele specifice ale microundelor sunt: [Meredith, "Engineers' Handbook of Industrial Microwave heating" *IEE Power Series 25* (1998) , Loupy, "Microwaves in Organic Synthesis" (2002)]:

- Încălzirea volumetrică cu viteză mare, deoarece nu mai este implicat schimbul de căldură cu o suprafață ci energia microundelor poate fi transferată direct în volumul de reacție – acest aspect este foarte util în prelucrarea probelor omogene;
- Încălzirea selectivă a componentilor unui sistem heterogen, atunci când aceștia au proprietăți dielectrice diferite;

Efectele ultrasunetelor sunt legate de fenomenul de cavitație: formarea, creșterea și colapsarea bulelor cavitaționale generate de trecerea ultrasunetelor printr-un lichid. Colapsul cavitațional generează specii active radicalice influențând reacțiile chimice care au loc în mediul omogen și care implică un transfer de electroni [Mason, "Advances in sonochemistry" *Jai Press INC* (1999) 5]. Atunci când mediul este heterogen, ultrasunetele produc efecte de creștere a transferului de masă și termic la suprafața de contact prin colapsarea asimetrică a bulelor cavitaționale [Suslick, "Sonochemistry" *Science* (1990) 247: 1439-1445]. S-au dezvoltat astfel numeroase aplicații de curățare a suprafețelor, de activare a catalizatorilor, de eroziune, etc.). Mișcarea oscilatorie a fazei lichide influențează, de asemenea, stratul limită care apare între aceasta și fazele lichidă și/sau solidă, prin reînnoirea suprafeței de contact sau micșorarea periodică a grosimii sale, cu efecte foarte importante asupra transferului de masă și/sau termic.

Efectul ultrasunetelor depinde foarte mult de frecvența utilizată, la frecvențe mici (20kHz) se produc în principal cavitații de tip tranzient care cresc până la o mărime critică după care colapsează violent, spre deosebire de acestea la frecvențe mai mari (de ex. 515 kHz) se generează predominant cavitații stabile, oscilante, alături de cele de tip tranzient. Mai mult decât atât, odată cu creșterea frecvenței, numărul de cavitații crește iar intensitatea colapsului lor descrește [**Sánchez-García, Ashokkumar, Mason and Gutiérrez-Méndez, "Influence of ultrasound frequency and power on lactose nucleation" *Journal of Food Engineering* (2019) 249: 34-39**].

Eficiența preluării energiei ultrasonice de către mediul de reacție depinde de proprietățile fizice ale fazei lichide (vâscozitate, presiune de vapori) dar și de caracteristicile ultrasunetelor (frecvența, densitate de putere). Proprietățile fazei lichide se modifică mult cu temperatura, la temperaturi prea mari, presiunea de vapori a lichidului crește și odată cu ea conținutul de vapori în bulele formate prin cavitație, se obține astfel o scădere a energiei eliberate în timpul cavitației [**Gogate, Sutkar and Pandit, "Sonochemical reactors: Important design and scale up considerations with a special emphasis on heterogeneous systems" *Chemical Engineering Journal* (2011) 166: 1066-1082**].

Eficiența preluării energiei microundelor de către mediul de reacție depinde de proprietățile dielectrice ale acestuia. Ele sunt dependente de temperatură și de frecvența microundelor. Pentru solvenții organici proprietățile dielectrice scad cu temperatura iar eficiența transferului de energie scade și ea [**de la Hoz and Loupy., "Microwaves in Organic Synthesis" (2012)**].

Din aceste motive este nevoie de a îndepărta în mod continuu căldura degajată de interacția microundelor și ultrasunetelor cu mediul de reacție.

Efectul combinat al microundelor și ultrasunetelor este foarte vizibil în medii heterogene. În aceste medii, deși microundele asigură o încălzire rapidă a amestecului de reacție, transferul de masă limitează viteza globală a procesului. Pe de altă parte ultrasunetele deși sunt capabile să crească mult transferul de masă la interfață nu asigură și creșterea suficientă a temperaturii pentru a crește și viteza reacțiilor chimice [**Gude, "Synergism of microwaves and ultrasound for advanced biorefineries" *Resource-Efficient Technologies* (2015) 1: 116-125**]. Din acest motiv a apărut în literatură ideea combinării celor două tehnici de intensificare a proceselor, astfel încă din 1999 a fost prezentat un echipament utilizat pentru procesele de digestie, dizolvare și extracție [**Lagha, Chemat, Bartels and Chemat, "Microwave - Ultrasound combined reactor suitable for atmospheric sample preparation procedure of biological and chemical products" *Analisis* (1999) 27: 452-457**].

Într-un articol publicat în 2010 [Leonelli and Mason, "Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry" *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* (2010) 49: 885-900], autorii descriu cele două modalități de utilizare combinată a ultrasunetelor și a microundelor:

- utilizarea a două reactoare separate (unul pentru US și unul pentru MW) prin care amestecul de reacție este recirculat cu ajutorul unei pompe și
- utilizarea unui singur reactor în care sunt injectate simultan microundele și ultrasunetele.

Deși prima variantă este mai simplă de construit, deoarece se pot utiliza echipamente ce există deja, varianta a doua este mult mai promițătoare deoarece permite combinarea simultană a efectelor cinetice (datorate speciilor active generate printr-un astfel de proces care are durata de viață foarte scurtă și trebuie utilizate imediat ce apar) cu cele de transfer de masă pentru a asigura creșterea vitezei de proces global.

Cel mai răspândit aplicator de MW este cel multimod. Instalațiile care aveau în vedere introducerea energiei de US într-un reactor ce funcționează cu un astfel de aplicator au fost descrise în câteva articole [Peng and Song, "Simultaneous microwave and ultrasound irradiation: A rapid synthesis of hydrazides" *Green Chemistry* (2001) 3: 302-304, Cravotto and Cintas, "The combined use of microwaves and ultrasound: Improved tools in process chemistry and organic synthesis" *Chemistry - A European Journal* (2007) 13: 1902-1909]. În aceste cazuri traductorul de US este de cuarț, sticlă specială sau plastic special (PEEK sau PTFE) și din acest motiv energia de US transmisă în mediul de reacție este limitată.

Utilizarea aplicatoarelor de MW monomod în care energia microundelor este transferată către reactor printr-un ghid de undă, iar energia ultrasonica cu ajutorul unui fluid de cuplaj de către o sonotrodă metalică situată în afara aplicatorului a fost descrisă în literatură [Lagha, Chemat, Bartels and Chemat, "Microwave - Ultrasound combined reactor suitable for atmospheric sample preparation procedure of biological and chemical products" *Analisis* (1999) 27: 452-457]. Limitările unui astfel de echipament sunt determinate de volumul mic de reacție și de dificultatea menținerii temperaturii de reacție în cazul în care nu se lucrează la reflux.

Un alt tip de reactor ce combină energia ultrasonică și a microundelor este descris în literatură [Ragaini, Pirola, Borrelli, Ferrari and Longo, "Simultaneous ultrasound and microwave new reactor: Detailed description and energetic considerations" *Ultrasonics Sonochemistry* (2012) 19: 872-876]. În acest caz energia ultrasonică este injectată în reactor printr-o sonotrodă metalică iar cea de MW printr-o antena coaxială. Cele două dispozitive sunt

situate la o distanță suficient de mare pentru a nu interfera. Și acest sistem este limitat la puterile mici ce pot fi introduse în sistem și la neuniformitatea tratării.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unei instalații ce permite intensificarea proceselor fizico-chimice cu ajutorul microundelor și ultrasunetelor aplicate simultan. Frecvențele diferite ce pot fi utilizate (pentru US: 20-5000 kHz, pentru MW: 2,43-2,47 GHz) permit intensificarea unei game largi de procese fizice și chimice iar dotarea cu o manta de răcire permite utilizarea în mod continuu a unor puteri de MW și de US consistente menținând un bun control al temperaturii.

Instalațiile prezentate în literatură au o răcire cu aer [Sairem, "Miniflow 200SS" 2019] sau chiar dacă au o răcire cu lichid [Cravotto and Cintas, "The combined use of microwaves and ultrasound: Improved tools in process chemistry and organic synthesis" *Chemistry - A European Journal* (2007) 13: 1902-1909] această răcire se face într-o manta de sticlă, situată în interiorul aplicatorului de MW cu un lichid care trebuie să fie transparent la MW. În ambele cazuri descrise transferul termic către agentul de răcire este deficitar ceea ce limitează drastic puterea de MW sau de US ce poate fi utilizată. Limitarea acestor puteri face ca efectul obținut să fie și el diminuat. În instalația descrisă în prezentul brevet se asigură o răcire eficientă (se utilizează o manta metalică situată în afara aplicatorului de MW, prin care circulă un agent de răcire), ceea ce permite utilizarea în mod continuu a unei puteri de US și de MW suficient de ridicată pentru a obține efectele dorite.

Descrierea instalației pentru utilizarea combinată a ultrasunetelor și microundelor în vederea intensificării proceselor fizico-chimice

Se prezintă în continuare date și exemple de realizare a invenției în legătură cu figura 1. Conform invenției, instalația pentru utilizarea combinată a ultrasunetelor și microundelor în vederea intensificării proceselor fizico-chimice este alcătuită din următoarele componente: un reactor (care poate fi cu alimentare continuă și amestecare cinetică (6) sau un reactor cu funcționare discontinuă și amestecare mecanică (6') amplasat într-un aplicator de microunde de tip TE (5) și scufundat parțial în lichidul de cuplaj conținut în baia de US (3). Prin reactorul cu funcționare continuă, amestecul de reacție este recirculat cu pompa (8) prin termostatul (9). Aplicatorul de microunde este conectat prin flanșe sanitare cu baia de US (10' la partea inferioară) și cu un șoc reactiv (11), pentru evitarea scăpărilor de MW în mediu (10" la partea superioară). În aplicatorul de microunde se furnizează energia de microunde și de ultrasunete cu puteri și frecvențe reglabile. Energia de microunde este furnizată cu ajutorul unui generator de tip solid-state (4) iar energia de ultrasunete cu ajutorul unui convertor multifrecvență (2) alimentat de la un generator de frecvență variabilă (20-5000 kHz) cuplat cu

un amplificator de semnal (1). Convertorul multifrecvență se poate ușor înlocui cu altul pentru alte frecvențe, fiind cuplat printr-o flanșă sanitară (10) cu baia de US. Aceasta conține un lichid de cuplaj care permite transferul energiei de US de la convertorul multifrecvență la reactor dar care nu se încălzește la interacțiunea cu microundele. Acest lichid de cuplaj poate fi o hidrocarbura nepolară de tip: n-alcani C12 sau C13-C18, decalină, difenil etc. Pentru uniformizarea temperaturii în baia de US, lichidul de cuplaj este recirculat cu ajutorul unei pompe (7), se poate adăuga suplimentar un schimbător de căldura pe acest circuit (9'). Baia de US este prevăzută cu o manta de răcire prin care circulă un agent termic care preia căldura și o disipează într-un termostat/criostat (12). Temperaturile în baia US, în mantaua de răcire și în interiorul reactorului sunt măsurate cu ajutorul unor termocuple conectate la carcasa aplicatorului de MW (T1, T2 și T3).

Instalația conține inovații structurale și funcționale față de alte instalații destinate aplicării simultane de MW și de US descrise în literatură. Caracterul inovativ al instalației (descrisă în figura 1), constă în:

- Complexitatea structurală și funcțională care permite utilizarea acesteia pentru intensificarea unei game largi de procese fizico-chimice prin următoarele:
 - Se pot utiliza US cu frecvențe diferite (de la 20 la 5000 kHz) și cu putere controlabilă furnizată de convertoarele ultrasonice de tip multifrecvență. Schimbarea convertoarelor se poate face foarte simplu fiind conectate prin intermediul unor flanșe sanitare cu baia de US termostată.
 - Se poate utiliza drept sursă de MW un generator solid-state care își poate adapta frecvența în domeniul 2,43-2,47 GHz pentru un acord mai bun cu sarcina.
 - Se asigură un flux continuu de energie de MW și de US cu menținerea constantă a temperaturii de reacție. Acest fapt este datorat faptului că reactorul este scufundat în lichidul de cuplaj din baia de US care la rândul ei este prevăzută cu o manta prin care circulă un agent de răcire, la o temperatură suficient de scăzută pentru a limita creșterea temperaturii. Mantaua este în așa fel dimensionată încât poate asigura preluarea energiei termice generate de US și de MW în sistem și asigură astfel o temperatură constantă în reactor cu menținerea fluxului continuu de energie ultrasonică și de microunde. Pentru a asigura amestecarea în baia de US și pentru omogenizarea temperaturii, lichidul de cuplaj este recirculat cu ajutorul unei pompe, suplimentar se poate adăuga un schimbător de căldură, pe circuitul de recirculare pentru a îmbunătăți transferul termic dintre lichidul de răcire și lichidul de cuplaj.

- Flexibilitatea structurală și funcțională prin:
 - Drept sursă de US se folosește un convertor multifrecvență alimentat de la un generator de semnal electric ce permite controlul foarte fin al tratării cu US prin modificarea amplitudinii, astfel se poate regla puterea efectiv transmisă către lichidul de cuplare și implicit în vasul de reacție;
 - Iradierea cu US a reactorului, se realizează prin intermediul unui lichid de cuplaj. Caracteristicile acestuia (tensiunea superficială, presiunea de vapori, vâscozitatea) precum și temperatura la care este termostatat determină transferul ultrasunetelor de la sonotrodă la reactor. Prin modificarea tipului de lichid de cuplaj utilizat se poate regla densitatea de putere a ultrasunetelor în reactor;
 - Prin ajustarea poziției reactorului față de baia de US se poate regla puterea ultrasonică efectiv introdusă în vasul de reacție;
 - Drept sursă de MW se folosește un generator de tip solid-state ce poate furniza o putere de MW reglabilă, cu un increment de 1 W;
 - Se pot utiliza două tipuri de reactoare: unul continuu cu amestecare cinetică sau unul discontinuu cu agitare mecanică;
 - Tubul metalic prin care se face conexiunea aplicatorului monomod TE cu exteriorul (la capătul de sus al aplicatorului) este dimensionat în așa fel încât energia de MW care părăsește aplicatorul să fie sub limita de siguranță specificată în Directiva CE 2004-40 pentru măsurarea nivelului de scurgeri de MW (max 5 mW/cm² la o distanță de 5 cm de echipament). El este de tip "șoc reactiv" și reflectă energia de MW în interiorul aplicatorului [**Wilber and Shuping, "Tubular choked waveguide applicator" (2017) US 9,642,194**].
 - Temperaturile în baia US, în mantaua de răcire și în interiorul reactorului sunt măsurate cu ajutorul unor termocuple conectate la carcasa aplicatorului de MW [**van de Voort, Laureano, Smith and Raghavan, "A Practical Thermocouple for Temperature Measurement in Microwave Ovens" *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal* (1987) 20: 279-284**].

Prin utilizarea instalației descrise în prezenta invenție se obțin următoarele avantaje:

- iradierea mediului de reacție se face simultan cu US și cu MW cu menținerea temperaturii de reacție și a fluxului de energie de US și de MW în mod continuu;
- se pot utiliza frecvențe de US foarte diferite, de la 20 kHz la 5000 kHz, fiecare gamă de frecvențe fiind potrivită pentru un anumit tip de proces;

- frecvența de MW se poate ajusta și ea pentru a obține acordul maxim (în gama oferită de generatorul Solid-State: 2430-2470 MHz)

- temperatura de reacție se obține în urma stabilirii unui echilibru termic între reactorul care preia energia de US și de MW introdusă în sistem; lichidul de cuplaj din baia de US și lichidul de răcire care circulă prin mantaua băii de US;

- se pot realiza în acest fel condiții propice atât pentru reacții care necesită condiții blânde (de exemplu reacții enzimatiche) cât și pentru reacții ce necesită condiții mai energice (de exemplu procese de descompunere a unor compuși organici sau reacții în cataliză heterogenă).

Pentru utilizarea acestei instalații în vederea intensificării proceselor fizico-chimice trebuie parcuse următoarele etape:

Etapa 1: Determinarea condițiilor optime de tratare cu MW și US. În acest scop se va alimenta în reactor amestecul de reacție (fără catalizator sau fără un component cheie) și se vor determina condițiile de operare potrivite (poziția reactorului față de baia de US, tipul de lichid de cuplaj, puterile de MW și de US și temperatura agentului de răcire) astfel încât la echilibrul termic să se obțină temperatura de reacție dorită.

Etapa 2: Studiul de intensificare a proceselor fizico-chimice. Se va încărca reactorul cu amestecul de reacție, fără a se adăuga catalizatorul sau un component cheie. Se pornesc toate sistemele de generare a ultrasunetelor și microundelor la nivelurile de putere dorite, de asemenea sistemele de recirculare a lichidului de cuplaj și a lichidului de răcire. După atingerea echilibrului termic la temperatura dorită de reacție se adaugă catalizatorul sau componentul cheie și se începe procesul care se urmărește prin prelevarea de probe la intervale de timp prestabilite.

Pentru demonstrarea calităților acestei instalații s-au efectuat experimentări prin care s-au evidențiat determinarea poziției optime a reactorului, determinarea calorimetrică a puterilor de MW și de US absorbite de lichidul din reactor și de lichidul de cuplaj, determinarea coeficienților de transfer termic și apoi câteva exemple care ilustrează capacitatea instalației de a intensifica diferite procese fizico-chimice.

Exemplul 1: influența poziției reactorului în ceea ce privește randamentul de absorbție a energiei de MW, a capacității de transfer a energiei de US și a pierderii de energie de MW la socul reactiv superior – în vederea stabilirii poziției optime a reactorului

În Comsol au fost efectuate simulări pentru determinarea randamentului de absorbție a energiei de MW și a pierderii de energie de MW la șocul reactiv superior. Configurația utilizată a fost cea descrisă în figura 1B (reactor discontinuu cu amestecare perfectă), ceea ce s-a modificat a fost adâncimea de pătrundere a reactorului în lichidul de cuplaj din baia de US,

nivelul lichidului de cuplaj a fost menținut tot timpul același. În reactor s-a considerat apă distilată (100 mL) iar în baia de US amestec de n-alcani C13-C18.

Tabel 1. Randamentul de absorbție a energiei de MW și nivelul de pierderi de MW, funcție de adâncimea de pătrundere a reactorului în lichidul de cuplaj

Adâncimea de pătrundere, mm	Randamentul de absorbție a energiei de MW, %	Pierderi de MW la partea superioara a șocului reactiv, W/m ²
0	85	0.01
5	83	0.06
10	90	0.02
15	94	0.01
20	96	0.005
25	97.9	0.004
30	98	0.002
35	97.8	0.001
40	94	0.0015

Analiza acestor date ne arată că există o poziție optimă a reactorului cu amestecare perfectă în baia de US (între 10 și 40 mm), astfel încât randamentul de absorbție a energiei de MW să fie în limite foarte bune (peste 90%). În acest interval, pierderile de MW sunt și ele la niveluri mult mai scăzute decât limita impusă de Directiva CE 2004-40.

În continuare s-a realizat simularea în Comsol a aceluiași sistem format din baie de US (ce conține alcani C13-C18) și reactor, ce conține apă pentru a pune în evidență efectul poziției reactorului asupra distribuției puterilor absorbite de lichidul de cuplaj și de lichidul din reactor la tratarea cu US de 24 kHz. Din analiza datelor prezentate în tabelul 2, se observă că puterea de US absorbită de lichidul din reactor se modifică în funcție de adâncimea de scufundare a reactorului, acest fapt constituie un avantaj important demonstrând flexibilitatea instalației. Datele din tabelul 2 mai arată ca reactorul se poate constitui într-un concentrator de putere, funcție de poziția sa, în cea mai bună poziție intensitatea câmpului de US în reactor este cu 11 dB mai mare în reactor față de valoarea calculată în baia de US.

Tabel 2. Intensitatea câmpului US și fracția de căldură disipată în baia de US și în reactor la tratarea cu US cu frecvența de 24 kHz.

Adâncime scufundare reactor, mm	Fracție din căldura totală disipată		Intensitatea câmpului de US, dB			
	Lichid de cuplaj- baia de US	Lichid in Reactor	Lichid de cuplaj- baia de US		Lichid in Reactor	
			maxim	mediu	maxim	mediu
0	0,802	0,198	276,28	269,67	278,8	272,54
10	0,399	0,601	274,15	266,06	283,34	277,3
20	0,767	0,233	279,21	268,95	280,09	272,79
30	0,856	0,144	275,75	267,88	274,99	266,95
40	0,602	0,398	275,83	266,51	279,73	270,9

Exemplul 2: determinarea calorimetrică a puterii de US absorbită de lichidul de cuplaj, respectiv de lichidul din reactorul discontinuu cu amestecare perfectă.

Configurația utilizată a fost cea descrisă în exemplul 1. În reactor s-au adăugat 100 mL de apă distilată, iar în baia de US 150 mL n-alcani C13-C18. Încălzirea cu US, respectiv cu MW s-a efectuat doar pe o perioadă scurtă de timp (10-30s). Prin măsurarea creșterii de temperatură în lichidul de cuplaj (T2) și respectiv în lichidul din reactor (T3) se pot determina calorimetric, valorile puterilor disipate în lichidul din reactor și în lichidul de cuplaj din baia de US. Prin utilizarea unor timpi de tratament scurți, creșterile de temperatură au fost mici (de maxim 2^o C) pentru a minimiza pierderile termice prin conducție. Valorile obținute sunt prezentate în tabelele 3 și 4.

Tabel 3 Puterile determinate la tratarea cu US a lichidului de cuplaj (n-alcani C13-C18) și a lichidului din reactorul cu amestecare perfectă (apă)-convertorul multifrecvență (580-864-1146 kHz)

Amplitudine	Putere, W					
	580 kHz		864 kHz		1146 kHz	
	În baia de US	În reactor	În baia de US	În reactor	În baia de US	În reactor
5	3,7	5,3	4,2	4,9	3,9	5,3
6	7,5	8,8	7,0	8,4	10,2	10,0
7	11,7	13,2	12,3	12,6	16,1	13,0

Tabel 4 Puterile determinate la încălzirea cu US a lichidului de cuplaj (n-alcani C13-C18) și a lichidului din reactorul cu amestecare perfectă (apa)-convertorul cu frecvență 24 kHz

Tensiune alimentare, V	Putere, W	
	În baie	În reactor
100	5,0	1,9
120	10,0	5,0
140	19,3	11,6

Din analiza datelor prezentate în tabelele 3 și 4 se poate observa că distribuția puterilor absorbite de lichidele din baia de US și din reactor la tratarea cu US depinde de frecvența și puterea de US utilizată chiar dacă se menține aceeași geometrie a sistemului.

Atunci când s-au utilizat MW s-a menținut aceeași configurație iar în baia de US au fost folosite lichide de cuplaj diferite: n-alcani C13-C18, decalină, difenil. Pentru oricare dintre aceste lichide de cuplaj s-a constatat aceeași comportare: puterea absorbită de lichidul din reactor a fost egală cu puterea furnizată de generatorul de MW iar în baia de US nu a crescut temperatura. Acest fapt ne arată că aplicatorul de MW de tip TE este bine acordat, că nu este putere de MW reflectată și că lichidele de cuplaj sunt bine alese, ele nu absorb energia de MW.

Exemplul 3: determinarea calorimetrică a puterilor de US și de MW absorbite de lichidul din reactorul continuu cu amestecare cinetică.

Configurația utilizată a fost cea descrisă în figura 1A (reactor continuu cu amestecare cinetică, scufundat 20 mm în lichidul de cuplaj). Prin reactor a fost pompat cu un debit de 50 mL/min alcool izopropilic iar în baia de US a fost utilizat drept lichid de cuplaj un amestec de

n-alcani C13-C18. Încălzirea cu US, respectiv cu MW s-a efectuat pe o perioadă scurtă de timp (4 minute – de doua ori timpul de staționare). Prin măsurarea diferenței de temperatură între lichidul cald care părăsește reactorul (T4) și lichidul termostatat care este realimentat în reactor (T5) se pot determina calorimetric valorile puterilor disipate în lichidul din reactor la încălzirea cu MW sau cu US.

$$P (W) = Dm * Cp * (\Delta T) \quad (1)$$

unde : P este puterea absorbită (W), Dm este debitul masic al lichidului care circulă prin reactor (g/s) , Cp este căldura specifică a acestuia (J/(g*°C) iar ΔT este diferența de temperatură între lichidul cald care părăsește reactorul (T4) și lichidul termostatat recirculat în reactor (T3).

După un timp scurt (de două, trei ori timpul de staționare) temperatura de iesire din reactor se menține constantă, fără a întrerupe încălzirea cu MW sau cu US. Valoarea acesteia poate fi reglată prin modificarea temperaturii din termostatul (9).

Datele obținute (în regim staționar) sunt prezentate în tabelul 5. Din analiza acestor date se poate observa că în reactor creșterile de temperatură sunt funcție de puterea de MW sau de US utilizată.

Tabel 5 Puterile absorbite de lichidul din reactorul cu funcționare continuă și amestecare cinetică la încălzirea lui cu MW sau cu US (temperatura de termostatare T4=26 °C)

Sursa de încălzire			ΔT=T4-T5, °C	Puterea absorbita , W
MW	US			
Putere, W	Frecvență, kHz	Amplitudine		
5	-	-	1,8	3,2
-	580	4	0,9	1,6
		5	1,25	2,2
		6	1,6	2,84
		7	2,5	4,5
-	1146	4	0,9	1,6
		5	1,9	3,4
		6	3,3	5,9
		7	4,2	8,0

Exemplul 4: determinarea coeficienților de transfer termic la tratarea independentă sau combinată cu MW și US

Configurația utilizată a fost cea utilizată în exemplul 2. Prin mantaua băii de răcire circulă un agent termic (soluție de antigel) cu temperatura constantă de 18 °C. Reactorul (cu un diametru exterior de 40 mm) este scufundat în lichidul de cuplaj 20 mm, ceea ce corespunde cu o arie de transfer termic de 0,0038 m².

Se pornește încălzirea independentă sau combinată cu US și MW cu puteri și frecvențe variabile și se așteaptă obținerea echilibrului termic (se citesc temperaturile T1, T2 și T3 cu o frecvență de 1Hz). După stabilirea echilibrului termic, se determină coeficienții de transfer termic, valorile sunt prezentate în tabelul 6.

Tabel 6 Valorile coeficienților de transfer termic la încălzirea independentă sau combinată cu US și MW (temperaturile T2 și T3 sunt obținute la echilibru termic; T1 se menține constant la 18 °C iar ariile de transfer termic sunt A1 (manta- baie US)=0,0046 m² și A2 (arie de contact reactor-lichid de cuplaj)=0,0038 m²).

Sursa de încălzire				Coeficienții de transfer termic , W/(m ² * °C)	
MW	US			K1 (baie- manta)	K2 (reactor-lichid de cuplaj)
Putere, W	Frecvență, kHz	Amplitudine (tensiune)	Putere, W		
5	-	-	-	150±5	145±5
10	-	-	-	155±5	150±5
-	24	100 V	6,9	200±7	320±7
-	24	120V	15,0	320±10	500±20
-	24	140 V	30,9	550±20	850±25
-	580	5	9,0	160±5	210±7
-	580	6	16,3	186±7	316±10
-	580	7	24,9	247±10	420±15
-	864	5	9,1	156±5	205±7
-	864	6	15,4	180±7	296±10
-	864	7	24,9	240±10	410±15
-	1146	5	9,2	155±5	203±7
-	1146	6	20,2	178±7	290±10
-	1146	7	29,1	235±10	400±15
10	580	5	9,0	183±5	285±8
10	580	6	16,3	200±7	334±10
10	580	7	24,9	258±10	440±15

Din analiza datelor prezentate în tabelul 6 se observă că valorile coeficienților de transfer termic sunt influențate semnificativ de tratamentul cu US, îndeosebi la puteri mari și la frecvențe scăzute. La tratarea cu US, cel mai mult crește coeficientul de transfer termic de la reactor la fluidul de cuplaj deoarece partea de jos a reactorului este expusă direct la acțiunea ultrasunetelor. O creștere semnificativă se observă și la transferul termic de la baia de US la manta, deoarece US îmbunătățesc transferul termic de la lichidul de cuplaj la peretele băii prin micșorarea oscilatorie a grosimii straturilor limita hidrodinamic și termic. Odată cu creșterea amplitudinii, acest efect devine mai pronunțat, coeficienții de transfer termic fiind, semnificativ, mai mari.

Cu ajutorul valorilor coeficienților de transfer termic, putem prezice temperaturile din lichidul de cuplaj și din reactor pentru diferite valori ale puterilor absorbite în lichidul de cuplaj și în lichidul din reactor, relațiile considerate vor fi următoarele (semnificația termenilor este prezentată în tabelul 7):

$$(P1 + P2) = K1 * A1 * (T2 - T1) \quad (2)$$

$$P2 = K2 * A2 * (T3 - T2) \quad (3)$$

*Tabel 7 Valorile prezise de temperatură, pentru diferite puteri absorbite de lichidul de cuplaj și de lichidul din reactor, pentru $K1=550$, $K2=850$ $W/(m^2 * ^\circ C)$; $A1$ (arie de contact manta - baie US)= $0,0046$ m^2 și $A2$ (arie de contact reactor-lichid de cuplaj)= $0,0038$ m^2 .*

Putere absorbită, W		Temperaturi, $^\circ C$		
P2 - În lichidul din reactor	P1 - În lichidul de cuplaj	T1 (ag. de răcire)	T2 (lichid de cuplaj)	T3 (reactor)
20	20	10	26	32
20	20	30	46	52
20	20	50	66	72
100	100	-10	69	100
100	100	0	79	110
100	100	10	89	120

Analiza datelor din tabelul 7 ne arată că în instalația descrisă în prezentul brevet se pot realiza experimentări folosind o putere combinată de US și de MW, introdusă în sistem deosebit de mare. Putem ajunge ușor la o putere de 100 W (pentru un reactor ce conține 100 mL) furnizată în mod continuu pe toată durata experimentului. O astfel de densitate de putere (1

W/mL) este ideală pentru intensificarea proceselor fizico-chimice ce au nevoie de condiții energice. Desigur, pentru procese ce au nevoie de o densitate de putere mai mică, este ușor de controlat temperatura de reacție, reglând temperatura agentului de răcire.

Exemplul 5: intensificarea proceselor chimice ce beneficiază de speciile active radicalice – degradarea para-nitro-fenolului;

Degradarea p-nitrofenolului (PNP) este una din metodele utilizate pentru a măsura eficiența de generare a speciilor active radicalice (îndeosebi radicali OH) prin cavitație [Kotronarou, Mills and Hoffmann, "Ultrasonic Irradiation of p-Nitrophenol in Aqueous Solution" *J. Phys. Chem.* (1991) 95: 3630-3638, Pradhan and Gogate, "Degradation of p-nitrophenol using acoustic cavitation and Fenton chemistry" *J Hazard Mater* (2010) 173: 517-522]. Cuantificarea concentrației de PNP se poate face spectrofotometric prin măsurarea absorbantei soluției alcaline (0,1 M NaOH) la $\lambda = 401$ nm ($\epsilon = 19200$ M⁻¹ cm⁻¹ pentru PNP).

Modul de lucru în această serie de experimentări a fost următorul: s-a utilizat configurația din figura 1B, în baia de US a fost utilizat drept lichid de cuplaj amestecul de alcani C13-C18; în reactor s-a adăugat apă distilată 96 mL și s-a pornit sistemul (MW și/sau US) cu reglarea corespunzătoare a temperaturii agentului de răcire astfel încât temperatura în reactor să se stabilizeze la 50 °C; după ce temperatura s-a stabilizat se adaugă în reactor 4 mL de soluție de PNP și se începe experimentul; la intervale de 10 minute se prelevează probe de câte 2mL care se analizează spectrofotometric pentru determinarea concentrației de PNP (Ct). Se determină astfel eficiența de degradare a PNP la diferiți timpi de reacție:

$$Ef(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100\% \quad (4)$$

unde: Ef(%) este eficiența de degradare a PNP, C₀ este concentrația inițială a PNP egală cu 2.8*10⁻⁵ mmoli/mL, C_t este concentrația PNP determinată la un anumit timp

S-a efectuat un set de experimentări, la aceeași temperatură de 50 °C, folosind diferite forme de încălzire: convențională, doar cu MW, doar cu US sau combinate MW și US. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 8.

S-a determinat și un factor de intensificare a procesului raportând eficiența de degradare obținută în anumite condiții (MW și/sau US) la eficiența de degradare obținută la încălzirea convențională.

Analiza acestor date ne arată că PNP este foarte stabil la încălzirea convențională (degradare foarte mică), este destul de stabil la încălzirea doar cu MW (degradare sub 8.3%) și ca ultrasunetele îl pot degrada destul de eficient. Cu cât frecvența ultrasunetelor crește, cu atât



eficiența de degradare crește și ea. În experimentările în care s-au utilizat combinat US și MW eficiența degradării este sensibil mai mare decât în cazul utilizării doar a US iar factorii de intensificare ating valori sensibil mai mari. Cele mai bune condiții fiind cele în care s-au utilizat MW și US de frecvența 580 kHz.

Tabel 8 Eficiența de degradare a PNP, funcție de modul de tratament. Concentrația inițială de PNP (C_0) $2,8 \cdot 10^{-5}$ mmoli/mL; temperatura 50°C .

Metoda de intensificare			Timp, min	Eficiența degradare PNP, %	Factor de intensificare
MW	US				
Putere, W	Frecvența	Putere, W			
-	-	-	30	0,25	-
			50	0,3	-
10	-	-	30	6,5	26,0
			50	8,3	27,7
-	580	13,2	30	18,5	74,0
			50	28,2	94,0
-	864	12,6	30	20,2	80,8
			50	31,5	105,0
-	1146	13,0	30	24,3	97,2
			50	38,8	129,3
10	580	13,2	30	30,9	123,6
			50	41,3	137,7
10	864	12,6	30	30,0	120,0
			50	41,3	137,7
10	1146	13,0	30	23	92,0
			50	35,2	117,3

Exemplul 6: intensificarea proceselor chimice ce beneficiază de intensificarea transferului de masă în condiții blânde – reacții enzimatică;

În acest caz s-a studiat influența tipului de tratament (MW, US sau combinat) asupra reacției de esterificare enzimatică dintre acidul acetic și alcoolul izoamilic în prezența unei enzime depusă pe suport, Datele de literatură indică faptul că aceasta reacție poate fi intensificată de US [Calinescu, Vartolomei, Gavrila, Vinatoru and Mason, "A reactor

designed for the ultrasonic stimulation of enzymatic esterification" *Ultrason Sonochem* (2019) 54: 32-38], În acest caz se lucrează cu frecvențe scăzute de US, deoarece acestea sunt capabile să crească transferul de masă, fără a genera în exces specii active radicalice care ar putea denatura enzima,

Modul de lucru este următorul: s-a utilizat configurația din figura 1B, în baia de US a fost utilizat drept lichid de cuplaj amestecul de alcani C13-C18; în reactor s-a adăugat un amestec de alcool izoamilic și acid acetic în raport molar 2:1 (70 mL) și s-a pornit sistemul (MW și/sau US) cu reglarea corespunzătoare a temperaturii agentului de răcire astfel încât temperatura în reactor să se stabilizeze la 50 °C; după ce temperatura s-a stabilizat se adaugă în reactor cantitatea de enzimă (0,6 g) de tip lipază imobilizată pe un suport macroporos și se începe experimentul; la intervale de 20 minute se prelevează probe de câte 1 mL care se analizează gaz cromatografic pentru determinarea concentrației de ester, alcool și acid nereacționat, Se determina astfel conversia acidului acetic la diferiți timpi de reacție:

$$Conv(\%) = \frac{CA_0 - CA_t}{CA_0} * 100\% \quad (5)$$

Unde: Conv(%) este conversia acidului acetic, CA₀ este concentrația inițială a acidului acetic (mol/L) iar CA_t este concentrația acidului acetic la un moment dat (mol/L).

În tabelul 9 sunt prezentate rezultatele obținute, folosind diferite tehnici de intensificare a procesului, este calculat și un factor de intensificare raportând conversia obținută în condiții de intensificare la conversia obținută în condiții normale, Se poate observa că microundele singure au un efect scăzut, că ultrasunetele de frecvență scăzută (24kHz) și cu o densitate mică de putere (5W / 70 mL) au un efect de intensificare semnificativ și că utilizarea combinată de MW și de US conduce la creșteri semnificative ale conversiei și respectiv a factorului de intensificare.

Tabel 9 Conversia acidului acetic, în reacția de esterificare enzimatică cu alcoolul izoamilic funcție de condițiile de tratament, raport molar alcool izoamilic: acid acetic =2:1, cantitatea de enzimă=0,6g / 70 mL amestec reacție; temperatura 50 °C.

Metoda de intensificare		Timp, min	Conversie acid acetic %	Factor de intensificare
MW	US, 24 kHz			
Putere, W	Putere,W			
-	-	60	9,2	-
		120	13,6	-
10	-	60	9,4	1,02
		120	14,2	1,04
-	5	60	10,6	1,15
		120	17,1	1,26
10	5	60	13,8	1,50
		120	20,8	1,53

Fișa Bibliografică

Calinescu, I., A. Vartolomei, I. A. Gavrilă, M. Vinatoru and T. J. Mason (2019). "A reactor designed for the ultrasonic stimulation of enzymatic esterification." Ultrason Sonochem **54**: 32-38.

Cravotto, G. and P. Cintas (2007). "The combined use of microwaves and ultrasound: Improved tools in process chemistry and organic synthesis." Chemistry - A European Journal **13**(7): 1902-1909.

de la Hoz, A. and A. Loupy. (2012). Microwaves in Organic Synthesis, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA, Third Edition.

Gogate, P. R., V. S. Sutkar and A. B. Pandit (2011). "Sonochemical reactors: Important design and scale up considerations with a special emphasis on heterogeneous systems." Chemical Engineering Journal **166**(3): 1066-1082.

Gude, V. G. (2015). "Synergism of microwaves and ultrasound for advanced biorefineries." Resource-Efficient Technologies **1**(2): 116-125.

Kotronarou, A., G. Mills and M. R. Hoffmann (1991). "Ultrasonic Irradiation of p-Nitrophenol in Aqueous Solution." J. Phys. Chem. **95**: 3630-3638.

Lagha, A., S. Chemat, P. V. Bartels and F. Chemat (1999). "Microwave - Ultrasound combined reactor suitable for atmospheric sample preparation procedure of biological and chemical products." Analisis **27**(5): 452-457.

Leonelli, C. and T. J. Mason (2010). "Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry." Chemical Engineering and Processing: Process Intensification **49**(9): 885-900.

Loupy, A. (2002). Microwaves in Organic Synthesis. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.

Mason, T. J. (1999). Advances in sonochemistry. Stanford, Connecticut, USA, JAI Press Inc.

Meredith, R. (1998). Engineers' Handbook of Industrial Microwave heating. United Kingdom, The Institution of Electrical Engineers, London, UK.

Peng, Y. and G. Song (2001). "Simultaneous microwave and ultrasound irradiation: A rapid synthesis of hydrazides." Green Chemistry **3**(6): 302-304.

Pradhan, A. A. and P. R. Gogate (2010). "Degradation of p-nitrophenol using acoustic cavitation and Fenton chemistry." J Hazard Mater **173**(1-3): 517-522.

Ragaini, V., C. Pirola, S. Borrelli, C. Ferrari and I. Longo (2012). "Simultaneous ultrasound and microwave new reactor: Detailed description and energetic considerations." Ultrasonics Sonochemistry **19**(4): 872-876.

Sairem. "Miniflow 200SS." Retrieved 19.12.2019, 2019, from <https://www.sairem.com/wp-content/uploads/2017/10/MiniFlow200SSSEN.pdf>.

Sánchez-García, Y. I., M. Ashokkumar, T. J. Mason and N. Gutiérrez-Méndez (2019). "Influence of ultrasound frequency and power on lactose nucleation." Journal of Food Engineering **249**: 34-39.

Suslick, K. (1990). "Sonochemistry." Science **247**: 1439-1445.

van de Voort, F. R., M. Laureano, J. P. Smith and G. S. V. Raghavan (1987). "A Practical Thermocouple for Temperature Measurement in Microwave Ovens." Canadian Institute of Food Science and Technology Journal **20**(4): 279-284.

Wilber, W. and D. Shuping (2017). Tubular choked waveguide applicator, Industrial Microwave system. **US 9,642,194**.

Revendicări

1. Instalație pentru utilizarea combinată a ultrasunetelor și microundelor în vederea intensificării proceselor fizico-chimice alcătuită din următoarele componente:
 - Un generator de semnal electric cu frecvență variabilă (20-5000 kHz) cuplat cu un amplificator de semnal;
 - Un convertor multifrecvență conectat cu o baie de US prevăzută cu manta de răcire printr-o flansă sanitară;
 - Un generator de MW de tip solid-state cu putere și frecvență reglabile;
 - Un aplicator de MW de tip monomod TE conectat printr-o flansă sanitară cu baia de US și printr-o altă flansă sanitară cu un șoc reactiv pentru evitarea scăpărilor de MW în mediu;
 - Baia de US conține un lichid de cuplaj ce asigură transferul energiei ultrasunetelor de la convertor la reactor cu o eficiență bună. Lichidul de cuplaj este transparent la MW și se încălzește puțin la trecerea ultrasunetelor prin el (are o vâscozitate suficient de mică și punctul de fierbere ridicat) – se poate utiliza o hidrocarbură puțin polară: n-alcani C12, C13-C18, decalină, difenil, etc;
 - Un reactor cu alimentare continuă și amestecare cinetică sau un reactor cu funcționare discontinuă și amestecare mecanică;
 - Pompa pentru recircularea lichidului de cuplaj prin schimbatorul de căldură;
 - Termostat/criostat pentru termostatarea lichidului de răcire pe o gamă largă de temperaturi (-30 la +100 °C)
 - Pompă pentru recircularea amestecului de reacție în reactorul cu amestecare cinetică;
 - Schimbător de căldură pentru amestecul de reacție care circulă prin reactorul cu amestecare cinetică;
 - Schimbător de căldură pentru răcirea suplimentară a lichidului de cuplaj;

2. Instalație pentru utilizarea combinată a ultrasunetelor și microundelor în vederea intensificării proceselor fizico-chimice conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că se asigură flexibilitatea structurală și funcțională prin următoarele ajustări posibile:
 - Adaptarea instalației pentru intensificarea diferitelor tipuri de procese prin modificarea frecvenței ultrasunetelor furnizate în sistem;



- Modificarea temperaturii de reacție prin stabilirea puterilor de US și de MW furnizate în sistem și a temperaturii agentului de răcire;
- Furnizarea în mod continuu a puterilor de US și de MW pe durata procesului, cu menținerea temperaturii de reacție datorită unui sistem eficient de transfer termic;
- Modificarea distribuției puterilor de US în reactor și în lichidul de cuplaj prin modificarea poziției reactorului în baia de US;

50

