

Władysław MONIUK, Ryszard POHORECKI, Rafał MAMZA

e-mail: moniuk@ichip.pw.edu.pl

Zakład Biotechnologii i Inżynierii Bioprocusowej, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Badania kinetyki reakcji CO₂ z N-metylodietanoloaminą

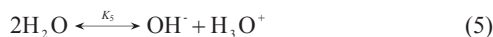
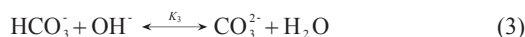
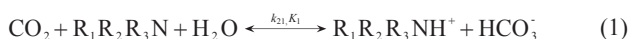
Wstęp

Absorpcyjne metody oczyszczania gazów syntezowych ze składników kwaśnych należą do najbardziej rozpowszechnionych w praktyce przemysłowej. Poszukuje się wciąż nowych rozpuszczalników fizycznych o większej pojemności absorpcyjnej oraz nowych katalizatorów (aktywatorów) zwiększających szybkość absorpcji z reakcją chemiczną. Spośród nowych rozpuszczalników organicznych znaczenie przemysłowe zyskał m.in. węgiel propyleny. Jako aktywatory zwiększające szybkość absorpcji z reakcją chemiczną stosuje się wodne roztwory etanoloaminy bądź etanoloaminy jako dodatek do wodnych roztworów węglanów.

Celem niniejszej pracy było określenie kinetyki reakcji szybkości absorpcji CO₂ w wodnych roztworach N-metylodietanoloaminy (MDEA).

Absorpcja CO₂ w wodnych roztworach MDEA

Proces absorpcji CO₂ w wodnych roztworach N-metylodietanoloaminy można opisać następującymi równaniami reakcji [1]:



Reakcje (1) i (2) przebiegają ze skończoną szybkością, określoną poprzez stałe szybkości reakcji. Reakcje (3)–(5) można traktować jako nieskończenie szybkie – zachodzi w nich tylko wymiana protonu.

Szybkość reakcji (1) i (2) można opisać następującymi zależnościami:

$$r_1 = k_{21}[\text{CO}_2][\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}] - \frac{k_{22}[\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{NH}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_1} \quad (6)$$

$$r_2 = k_{22}[\text{CO}_2][\text{OH}^-] - \frac{k_{21}[\text{HCO}_3^-]}{K_2} \quad (7)$$

gdzie stałe równowagi K_1 i K_2 wyrażone są zależnościami:

$$K_1 = \frac{[\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{NH}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2][\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}]} \quad (8)$$

$$K_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2][\text{OH}^-]} \quad (9)$$

Stałe równowagi reakcji (3-5) przedstawiają poniższe równania:

$$K_3 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]} \quad (10)$$

$$K_4 = \frac{[\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}]}{[\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{NH}^+][\text{OH}^-]} \quad (11)$$

$$K_5 = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] \quad (12)$$

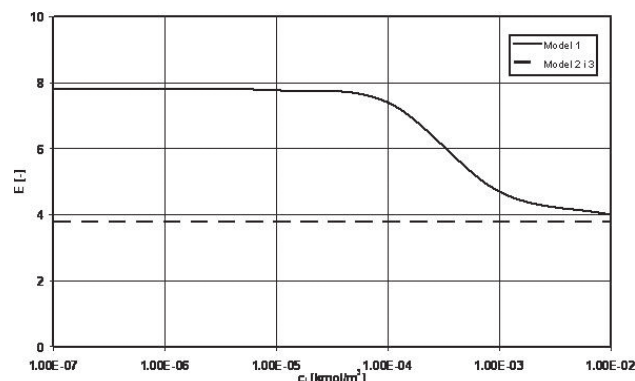
Badanie kinetyki absorpcji CO₂ w wodnych roztworach MDEA w reaktorze ze zwilżaną kulką przeprowadzili Rinker i in. [1]. Uzyskane wyniki opracowali przy użyciu trzech modeli.

Model 1 uwzględnia wszystkie zachodzące reakcje (1)–(5). Przyjmuje się że reakcje te są odwracalne. Równania (6)–(12) służą do wyznaczenia szybkości reakcji i stałych równowagi.

W modelu 2 uwzględnia się reakcje (1), (3)–(5). Przyjmuje się, że reakcje te są odwracalne. Zaniedbuje się natomiast reakcję (2) ze względu na pomijalnie małe stężenie jonów OH⁻.

W modelu 3 zaniedbuje się wpływ reakcji (2)–(5). Przyjmuje się, że główną reakcją jest reakcja (1), która jest reakcją nieodwracalną, pseudopierwszorzędową.

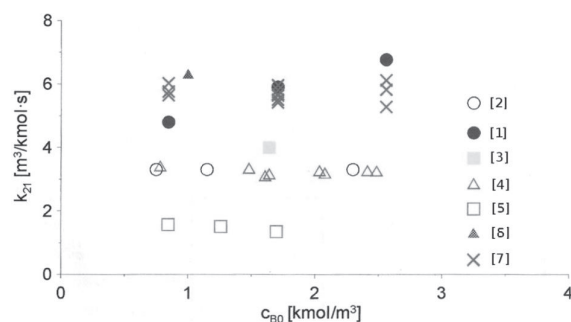
Na rys. 1 przedstawiono zależność współczynnika przyspieszenia wnikania masy spowodowanego reakcją chemiczną, E , od stężenia CO₂ na powierzchni międzyfazowej, uzyskaną dla trzech modeli [1].



Rys. 1. Zależność współczynnika przyspieszenia E od stężenia CO₂ na powierzchni międzyfazowej [1]

Jak widać, ze wzrostem stężenia CO₂ na powierzchni międzyfazowej wartości współczynnika przyspieszenia dla modeli 1, 2 i 3 zbliżają się do siebie. Przy małych stężeniach CO₂ na powierzchni międzyfazowej ($c_{A1} < 10^{-3}$ kmol/m³), stężenie to jest porównywalne ze stężeniem jonów hydroksylogowych (OH⁻) wynikającym z iloczynu jonowego wody i reakcja CO₂ z jonami OH⁻ nie może być zaniedbana.

Na rys. 2 przedstawiono zależności stałej szybkości reakcji k_{21} od stężenia aminy, c_{B0} w temperaturze 20°C uzyskane przez różnych autorów.



Rys. 2. Zależność stałej szybkości reakcji (1) od stężenia MDEA

Jak widać istnieją duże rozbieżności pomiędzy danymi literaturowymi. Rozbieżności dotyczą nie tylko wartości stałej szybkości reakcji, ale również wpływu stężenia aminy na wartość k_{21} .

Pomiary i metodyka obliczeń

Pomiary szybkości absorpcji CO₂ w wodnych roztworach MDEA wykonano w laboratoryjnym reaktorze barbotażowym z mieszadłem o objętości 1 dm³ [8] pod ciśnieniem 1–2 bar w temperaturze 25–70°C. Zawartość CO₂ w gazie wlotowym wynosiła 46–50% obj. Stężenie aminy wynosiło odpowiednio: 10, 20 i 30% wag.

Na podstawie pomiarów stężenia CO₂ w gazie wlotowym i wylotowym, obliczano szybkość absorpcji, R . Z drugiej strony szybkość absorpcji można wyrazić równaniem kinetycznym:

$$R = N_A a = k_c^* c_{Ai} a \quad (13)$$

Stężenie CO₂ na powierzchni międzyfazowej wyznaczyć można z prawa Henry'ego

$$p_{Ai} = H c_{Ai} \quad (14)$$

Ciśnienie cząstkowe CO₂ na powierzchni międzyfazowej wyznaczyć można z porównania gęstości strumieni w fazie gazowej i ciekłej

$$N = k_g (p_{Ao} - p_{Ai}) = k_L^* c_{Ai} \quad (15)$$

W niniejszej pracy wykorzystano wartości fizycznego współczynnika wnikania masy w fazie gazowej dla reaktora barbożawego podane w pracy [9]. Założono model tłokowego przyływu gazu i jako średnie ciśnienie cząstkowe gazu przyjęto średnią logarytmiczną z ciśnień cząstkowych gazu na wlocie i wylocie reaktora:

$$p_{Ao} = \frac{P_{Ao(inlet)} - P_{Ao(outlet)}}{\ln \frac{P_{Ao(inlet)}}{P_{Ao(outlet)}}} \quad (16)$$

Z zależności (13-16) wyznaczano wartości współczynnika wnikania masy z reakcją chemiczną, k_c^* , a następnie określano współczynnik przyspieszenia wnikania masy, E , z zależności:

$$E = \frac{k_c^*}{k_c} \quad (17)$$

Wartości fizycznego współczynnika wnikania masy w fazie ciekłej, k_c , i powierzchni międzyfazowej zaczerpnięto z wcześniejszych prac autorów [10]. W rozważanych warunkach stężenie składnika absorbowanego na powierzchni międzyfazowej c_{Ai} wynosiło $6 \cdot 10^{-3} - 1,5 \cdot 10^{-2}$ kmol/m³, zatem do obliczeń wykorzystano przedstawiony powyżej model 3.

Korzystając z wykresu *van Krevelena i Hofstijzera* ($E = f(Ha, \beta)$) lub z przybliżonego rozwiązania *Portera* określano wartości liczby *Hatty*. Z definicji liczby *Hatty*

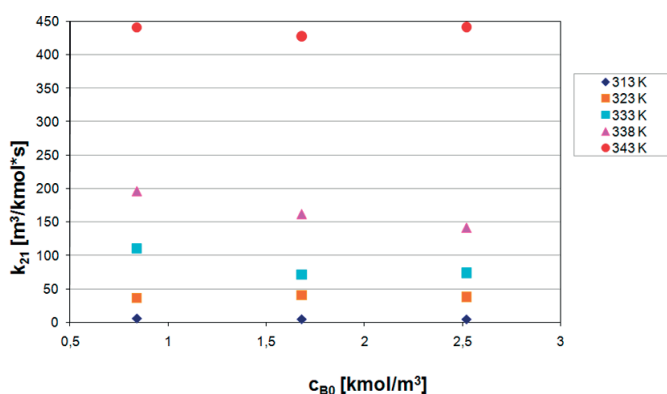
$$Ha = \frac{\sqrt{k_{21} c_{Bo} D_A}}{k_c} \quad (18)$$

wyznaczano wartości stałej szybkości reakcji, k_{21} .

Przy obliczaniu wartości stałej *Henry'ego* i współczynnika dyfuzji korzystano z metody „analogii N₂O”

Wyniki i wnioski

Na rys. 3 przedstawiono zależność stałej szybkości reakcji k_{21} od stężenia roztworu MDEA, dla różnych temperatur.

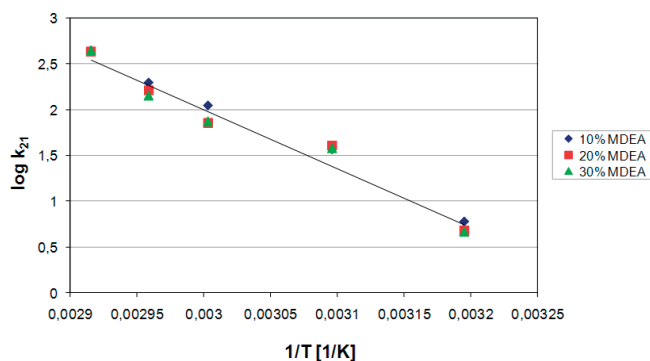


Rys. 3. Zależność stałej szybkości reakcji, k_{21} od stężenia wodnych roztworów MDEA

Jak widać wartości stałej szybkości reakcji praktycznie nie zależą od stężenia aminy.

Na rys. 4 przedstawiono zależność logarytmu stałej szybkości reakcji od odwrotności temperatury bezwzględnej. Zależność stałej szybkości reakcji od temperatury można opisać równaniem:

$$\log k_{21} = 21,356 - \frac{6452,5}{T} \quad (19)$$



Rys. 4. Zależność logarytmu stałej szybkości reakcji od odwrotności bezwzględnej temperatury

Uzyskane wartości stałej szybkości reakcji w temperaturze 25°C, zgdają się z wartościami uzyskanymi we wcześniejszej pracy autorów [7].

Wykaz symboli

- a – powierzchnia międzyfazowa odniesiona do jednostki objętości, [m²/m³],
- c_{Ai} – stężenie składnika absorbowanego na powierzchni międzyfazowej, [kmol/m³],
- c_{Bo} – stężenie aminy, [kmol/m³],
- D_A – współcz. dyfuzji składnika absorbowanego w cieczy, [m²/s],
- E – współcz. przyspieszenia wnikania masy z reakcją chem.
- H – stała *Henry'ego*, [bar·m³/kmol]
- Ha – liczba *Hatty*, definiowana zależnością (18)
- K_1 – stała równowagi reakcji (1), [m³/kmol]
- K_2 – stała równowagi reakcji (2), [m³/kmol]
- k_{21} – stała szybkości reakcji (1), [m³/kmol·s]
- k_{22} – stała szybkości reakcji (2), [m³/kmol·s]
- K_3 – stała równowagi reakcji (3), [m³/kmol]
- K_4 – stała równowagi reakcji (4), [m³/kmol]
- K_5 – iloczyn jonowy wody, [kmol/m⁶]
- k_g – współcz. fizycznego wnikania masy w fazie ciekłej, [m/s]
- k_c – współczynnik wnikania masy z reakcją chemiczną w fazie ciekłej, [m/s],
- k_g – współcz. wnikania masy w fazie gazowej, [kmol/m²·s·Pa],
- N_A – gęstość strumienia molowego, [kmol/m²·s]
- p_{Ai} – ciśnienie cząstkowe składnika absorbowanego na powierzchni międzyfazowej, [bar]
- p_{Ao} – ciśnienie cząstkowe składnika absorbowanego w głębi fazy gazowej, [bar]
- R – szybkość absorpcji, [kmol/s]
- r – szybkość reakcji, [kmol/m³·s]
- T – temperatura, [K]
- [] – stężenie molowe, kmol/m³

LITERATURA

- [1] E.B. Rinker, S.S. Ashour, O.C. Sandal: Chem. Eng. Sci., **50**, 755 (1995).
- [2] G.F. Versteeg, W.P.M. van Swaaij: Chem. Eng. Sci., **43**, 587 (1988).
- [3] R.A. Tomce, F.D. Otto: AIChE J., **35**, 861 (1989).
- [4] H.A. Rangwala, B.R. Morrell, A.E. Mather, F.D. Otto: Can. J. Chem. Eng., **70**, 482 (1992).
- [5] N. Haimour, A. Bidarian, O.C. Sandal: Chem. Eng. Sci., **42**, 1393 (1987).
- [6] J. Benitez-Garcia, G. Ruiz-Ibanez, H.A. Al-Ghawas, O.C. Sandal: Chem. Eng. Sci., **46**, 11 (1991).
- [7] W. Moniuk, R. Pohorecki: Inż. Chem. Proc., **21**, 183 (2000).
- [8] W. Moniuk, R. Pohorecki: Prace Naukowe IIC PAN, Nr 11, 19 (2008).
- [9] G.F. Versteeg, P.M.M. Blauwhoff, W.P.M. van Swaaij: Chem. Eng. Sci., **42**, 1103 (1987).
- [10] W. Moniuk, R. Pohorecki, A. Zdrójkowski: Prace Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej PW, **24**, 51 i 91 (1997).

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007–2010 jako projekt badawczy zamawiany PBZ-MEiN-3/2/2006 „Inżynieria procesowa ograniczania emisji oraz utylizacji gazów szkodliwych i cieplarnianych”.