

Władysław MONIUK, Ryszard POHORECKI, Michał NOSEWICZ, Marta SZCZEPAŃSKA

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

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

Badania szybkości absorpcji CO₂ w wodnych roztworach węglanów potasowych z dodatkiem 2-etyloaminoetanolu

Wstęp

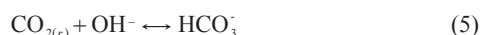
Usuwanie CO₂ z gazu syntezowego w procesie produkcji amoniaku najczęściej prowadzi się metodą opatentowaną przez *Bensona* i *Fielda* (proces BENFIELD). W 1973 roku według technologii *Benfield* pracowało na świecie ponad 250 instalacji.

Proces BENFIELD polega na absorpcji CO₂ z gazu skonwertowanego za pomocą roztworu węglanu potasowego z dodatkiem dwuetanołaminy jako aktywatora i metawanadianu potasowego jako inhibitora korozji. Proces absorpcji przebiega w wypełnionej kolumnie w temperaturze 100–115°C pod ciśnieniem 2,07–2,4 MPa, zaś proces regeneracji rozpuszczalnika (desorpcji CO₂ z roztworu do strumienia pary wodnej) również w wypełnionej kolumnie w temperaturze 100–110°C pod ciśnieniem 0,12 MPa.

W celu intensyfikacji procesu BENFIELD poszukuje się nowych aktywatorów. Celem niniejszej pracy było określenie szybkości absorpcji CO₂ w wodnych roztworach węglanów potasowych z dodatkiem 2-etyloaminoetanolu (EAE).

Absorpcja dwutlenku węgla w wodnych roztworach węglanów zawierających aminy

Podczas absorpcji CO₂ w wodnych roztworach węglanów przebiegają następujące reakcje:



Reakcja (1) przedstawia fizyczny proces rozpuszczania gazu w cieczy. Szybkość tego procesu jest o wiele większa niż pozostałych i można przyjąć, iż na powierzchni międzyfazowej panuje równowaga opisana prawem *Henry'ego*.

Reakcja (2) jest w kierunku z lewa na prawo reakcją pierwszego rzędu w stosunku do CO₂ i zerowego rzędu w stosunku do H₂O. Stałą szybkości tej reakcji można wyznaczyć z zależności [1]:

$$\log k_{H_2O} = -\frac{17265,4}{T} - 110,541 \log T + 329,85 \quad (6)$$

Wartość k_{H_2O} nie zależy od siły jonowej roztworu.

Stałe równowagi reakcji (2) i (3), definiowane jako:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_2]} \quad (7)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (8)$$

zależą od temperatury i siły jonowej roztworu [2]. Z zależności (7) i (8) otrzymamy:

$$[\text{CO}_2] = c_r = \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad (9)$$

Wprowadzając stopień karbonizacji roztworu:

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

otrzymamy:

$$c_{sr} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{K_2}{K_1} \{ [\text{CO}_3^{2-}] + \frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-] \} \quad (11)$$

Ciśnienie równowagowe CO₂ nad roztworem można wyznaczyć z prawa *Henry'ego* [3]

$$p_{sr} = \frac{1}{H} c_{sr} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{K_2}{K_1 H} \{ [\text{CO}_3^{2-}] + \frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-] \} \quad (12)$$

Wyrażenie $K_1 H / K_2$ nazywane jest w literaturze współczynnikiem równowagowym K_p , który może być obliczony z zależności [3]:

$$\ln K_p = -3,154 + \frac{2311}{T} - 0,0681 I + 0,0138 I^2 \quad (13)$$

Równowagę reakcji (4) opisuje iloczyn jonowy wody:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (14)$$

Reakcja (5) jest reakcją II rzędu. Stała szybkości tej reakcji zależy od temperatury, siły jonowej roztworu i rodzaju jonów obecnych w roztworze i może być wyznaczona z zależności [4]:

$$\log \frac{k_{OH^-}}{k_{OH^-}^{\infty,e}} = \sum_{jon} b_{jon} I_{jon} \quad (15)$$

$$\log k_{OH^-}^{\infty,e} = 11,916 - \frac{2382}{T} \quad (16)$$

Udziały jonowe b_{jon} podane są w pracy [4].

Podczas absorpcji CO₂ w wodnych roztworach węglanów zawierających aminy, oprócz reakcji (1–5), zachodzą dodatkowo jeszcze następujące reakcje:



Reakcja (17) jest reakcją sumaryczną, składającą się z dwóch etapów:



Zgodnie z modelem zaproponowanym przez *Shriera* i *Danckwertsa* [5] mechanizm procesu można zilustrować schematem:

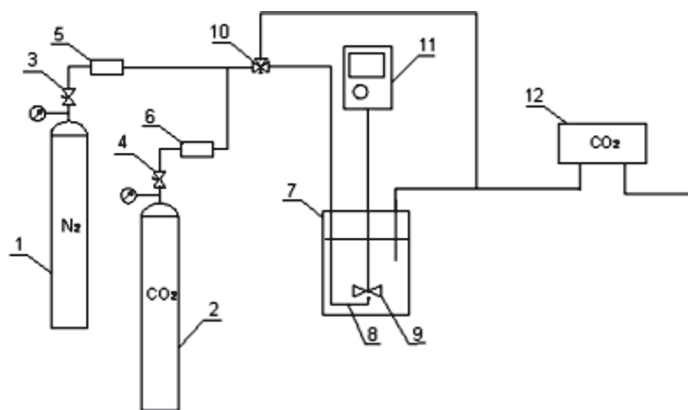
faza gazowa	CO ₂	
powierzchnia międzyfazowa	↓	
	2RR'NH + CO ₂	→
	↑	RR'NCOO ⁻
strefa reakcji i dyfuzji		+ RR'NH ₂ ⁺
		↓
strumień cieczy	RR'NH + HCO ₃ ⁻	↔
	RR'NH + H ⁺	↔
		RR'NCOO ⁻ + H ₂ O
		RR'NH ₂ ⁺

Całkowite stężenie wprowadzanej aminy równe jest sumie jej stężeń w formie wolnej, aktywnej (RR'NH) oraz w formach zjonizowanych nieaktywnych (RR'NCOO⁻; RR'NH₂⁺):

$$[Am] = [\text{RR}'\text{NH}] + [\text{RR}'\text{NCOO}^-] + [\text{RR}'\text{NH}_2^+] \quad (21)$$

Pomiary i metodyka obliczeń

Pomiary szybkości absorpcji CO₂ wykonane zostały w laboratoryjnym reaktorze barbotażowym firmy *Autoclave Engineers* o pojemności 1 dm³. Schemat stanowiska przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat stanowiska pomiarowego: 1, 2 – butle gazowe; 3, 4 – zawory redukcyjne; 5, 6 – przepływomierze; 7 – reaktor barbotażowy; 8 – belkotka; 9 – mieszadło; 10 – zawór trójdrożny; 11 – regulator temperatury, ciśnienia i obrotów mieszadła; 12 – analizator CO₂ (DCS, Model 300)

Na początku pomiaru mieszanina gazowa (CO₂ i N₂) z butli gazowych – 1, 2 poprzez zawory redukcyjne – 3, 4 i mierniki przepływu gazu – 5, 6, kierowana była poprzez zawór trójdrożny – 10 do analizatora gazowego – 12. W ustalonych warunkach pomiarowych (temperatura, ciśnienie, obroty mieszadła) mieszanina gazowa kierowana była przez zawór trójdrożny – 10 i belkotkę – 8 pod mieszadło – 9. Stężenie CO₂ na wylocie z reaktora mierzone było za pomocą analizatora gazowego – 12.

Pomiary wykonano pod ciśnieniem 4 bary w temperaturze 30–80°C. Zawartość CO₂ w gazie wlotowym wynosiła 40% obj. Obroty mieszadła zmieniano w zakresie 500–700 rpm.

Stężenie węglanów potasowych wynosiło odpowiednio 30% wag., zaś stopień karbonizacji α wynosił 0,4–0,6. Stężenie aminy wynosiło 1 i 3% wag.

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

$$R = N_A a = k_c^* (c_{Ai} - c_{Ar}) a \quad (22)$$

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

$$p_{Ai} = H c_{Ai} \quad (23)$$

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

$$N = k_g (p_{Ao} - p_{Ai}) = k_L^* (c_{Ai} - c_{Ar}) \quad (24)$$

W niniejszej pracy wykorzystano wartości fizycznego współczynnika wnikania masy w fazie gazowej dla reaktora barbotażowego, podane w pracy [6]. Przyjęto model tłokowego przyływu gazu i jako średnie ciśnienie cząstkowe gazu przyjęto średnią logarytmiczną z ciśnień cząstkowych gazu na wlocie i wylocie reaktora:

$$p_{Ao} = \frac{p_{Ao(inlet)} - p_{Ao(outlet)}}{\ln \frac{p_{Ao(outlet)}}{p_{Ao(inlet)}}} \quad (25)$$

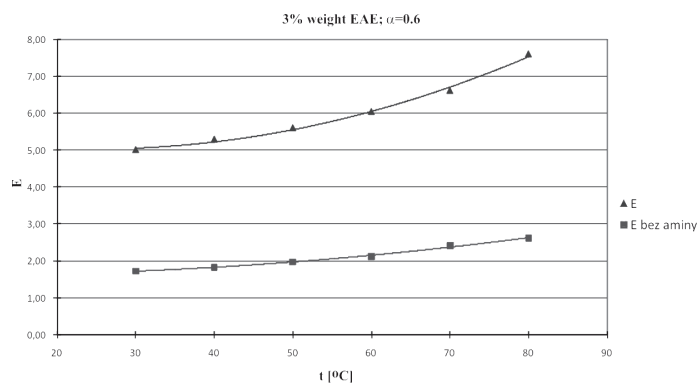
Pominięto wpływ stężenia aminy (max. 3% wag.) na wartość ciśnienia równowagowego i stężenie równowagowe C_{Ar} obliczano z zależności (11–13). Z zależności (22–25) wyznaczano wartości współczynnika wnikania masy z reakcją chemiczną, k_c^* , a następnie określano współczynnik przyspieszenia wnikania masy, E , z zależności:

$$E = \frac{k_c^*}{k_c} \quad (26)$$

Wartości fizycznego współczynnika wnikania masy w fazie ciekłej, k_c , i powierzchni międzyfazowej zaczerpnięto z wcześniejszych prac autorów [7].

Wyniki i wnioski

Na rys. 2 przedstawiono zależność współczynnika przyspieszenia od temperatury dla stopnia karbonizacji $\alpha = 0,6$ i dodatku 3% obj. EAE. Dla porównania przedstawiono również wartości E dla samych węglanów. Jak widać dodatek 3% wag. EAE znacznie zwiększa szybkości absorpcji (współczynnik przyspieszenia E wzrasta trzykrotnie).



Rys. 2. Zależność współczynnika przyspieszenia od temperatury

Oznaczenia

- a – powierzchnia międzyfazowa odniesiona do jednostki objętości, [m²/m³],
- c_{Ai} – stężenie składnika absorbowanego na powierzchni międzyfazowej, [kmol/m³],
- c_{Ar} – równowagowe stężenie składnika absorbowanego, [kmol/m³],
- H – stała Henry'ego, [bar·m³/kmol],
- I – siła jonowa roztworu, [kmol/m³],
- K_1 – stała równowagi reakcji (2), [m³/kmol],
- K_2 – stała równowagi reakcji (3), [m³/kmol],
- K_W – iloczyn jonowy wody, [kmol/m⁶],
- k_c – współczynnik fizycznego wnikania masy w fazie ciekłej, [m/s],
- k_c^* – współczynnik wnikania masy z reakcją chemiczną w fazie ciekłej, [m/s],
- k_g – współczynnik wnikania masy w fazie gazowej, [kmol/m²·s·Pa],
- k_{H_2O} – stała szybkości reakcji (2), [1/s],
- k_{OH^-} – stała szybkości reakcji (5), [m³/kmol·s],
- $k_{OH^-}^{s,e}$ – ekstrapolowana stała szybkości reakcji (5) w roztworze nieskończenie rozcieńczonym, [m³/kmol·s],
- $K_p = K_1 H / K_2$ – współczynnik równowagowy, [kmol/m³·kPa],
- 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],
- T – temperatura, [K],
- [] – stężenie molowe, [kmol/m³],
- α – stopień karbonizacji definiowany zależnością (10).

LITERATURA

- [1] R. Pohorecki: Badania szybkości absorpcji z reakcją chemiczną na płócie sitowej. Wydawnictwo PW, Warszawa 1970.
- [2] P.V. Danckwerts, M.M. Sharma: J. Chem. Eng., Review Series No 2, Chem. Eng. CE 244 (1966).
- [3] R. Pohorecki, E. Kucharski: Chem. Eng. J., 46, 1 (1991).
- [4] R. Pohorecki, W. Moniuk: Chem. Eng. Sci., 43, 1677 (1988).
- [5] A.L. Shrier, P.V. Danckwerts: Ind. Eng. Chem. Fundam., 8, 415 (1969).
- [6] G.F. Versteeg, P.M.M. Blauwhoff, W.P.M. van Swaaij: Chem. Eng. Sci., 42, 1103 (1987).
- [7] W. Moniuk, R. Pohorecki, A. Zdrójkowski: Prace Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej PW, 24, 51 i 91 (1997).