

Władysław MONIUK, Ryszard POHORECKI, Paweł NAPIERAJ

moniuk@ichip.pw.edu.pl

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

Badania szybkości absorpcji CO₂ w wodnych roztworach 2-etyloaminoetanolu

Wstęp

W ostatnich latach obserwuje się znaczną intensyfikację badań nad usuwaniem ditlenku węgla z gazów odlotowych i syntezowych.

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. Jako aktywatory zwiększające szybkość absorpcji z reakcją chemiczną stosuje się wodne roztwory etanoloamin bądź etanoloaminy jako dodatki do wodnych roztworów węglanów.

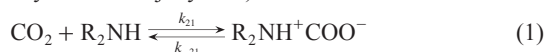
Celem niniejszej pracy było określenie szybkości absorpcji CO₂ w wodnych roztworach 2-etyloaminoetanolu (EAE).

Absorpcja CO₂ w wodnych roztworach etanoloamin I i II rzędowych

2-etyloaminoetanol [2-(CH₃CH₂NH)CH₂CH₂OH] należy do amin II rzędowych.

Doniesienia literaturowe na temat absorpcji CO₂ w roztworach etanoloamin I i II rzędowych są dość obszerne. Na podstawie zebranych danych literaturowych *Danckwerts* [1] zaproponował następujący mechanizm absorpcji CO₂ w tych aminach.

Reakcja między CO₂ i aminami zachodzi w dwóch etapach: tworzenia jonów dwubiegunowych (z) i transportu protonu za pomocą zasady B (zasadą może być woda lub jony OH⁻).



Szybkość reakcji CO₂ wynosi

$$r = k_1[\text{CO}_2][\text{Am}] - k_{-21}[z] = [z] \sum k_B[B] \quad (3)$$

zatem

$$\frac{r}{[\text{CO}_2][\text{Am}]} = \frac{k_{21}}{1 + \frac{k_{-21}}{\sum k_B[B]}} \quad (4)$$

Wyrażenie $\sum k_B[B]$ przedstawia udział wszystkich substancji zasadowych w szybkości transportu protonu.

W przypadku, gdy

$$\frac{k_{-21}}{\sum k_B[B]} \ll 1 \quad (5)$$

(np. wodne roztwory MEA) równanie (4) upraszcza się do postaci:

$$r = k_{21}[\text{CO}_2][\text{Am}] \quad (6)$$

czyli do równania kinetycznego II rzędu.

Natomiast w przypadku, gdy

$$\frac{k_{-21}}{\sum k_B[B]} \gg 1 \quad (7)$$

(np. wodne roztwory DEA) równanie (4) upraszcza się do postaci:

$$r = k_{21} \sum k_B[B][\text{CO}_2][\text{Am}] \quad (8)$$

czyli do równania kinetycznego III rzędu.

Shrier i *Danckwerts* [2] podają, iż w temperaturze 25°C stała k_{21} dla amin I i II rzędowych jest rzędu $k_{21} \sim 10^4 \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$, dla EAE $k_{21} = 1,45 \cdot 10^4$

$\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$. Natomiast wg *Mimury* i współpr. [3] stała szybkości k_{21} dla EAE w temperaturze 25°C wynosi $k_{21} = 4,17 \cdot 10^3 \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$.

Pomiary i metodyka obliczeń

Pomiary szybkości absorpcji CO₂ w wodnych roztworach EAE wykonano w laboratoryjnym reaktorze barbotażowym z mieszałem o objętości 1 dm³ [4] pod ciśnieniem 1–2 bar w temperaturze 25–50°C. Zawartość CO₂ w gazie wlotowym wynosiła 46–50% obj. Stężenie aminy wynosiło odpowiednio: 1, 2, 5, 10, 15 %wag.

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

$$R = N_A a = k_c^* c_{A_i} a \quad (9)$$

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

$$p_{A_i} = H c_{A_i} \quad (10)$$

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

$$N = k_g (p_{A_o} - p_{A_i}) = k_L^* c_{A_i} \quad (11)$$

W niniejszej pracy wykorzystano wartości fizycznego współczynnika wnikania masy w fazie gazowej dla reaktora barbotażowego, podane w pracy [5]. Przyjęto model tłokowego przyprływu gazu i jako średnie ciśnienie cząstkowe gazu przyjęto średnią logarytmiczną z ciśnień cząstkowych gazu na wlocie i wylocie reaktora:

$$p_{A_o} = \frac{P_{A_o}(\text{inlet}) - P_{A_o}(\text{outlet})}{\ln \frac{P_{A_o}(\text{inlet})}{P_{A_o}(\text{outlet})}} \quad (12)$$

Z zależności (9–12) wyznaczano wartości współczynnika wnikania masy z reakcją chemiczną, k_c^* , a następnie określano współczynnik przyspieszenia wnikania masy, E , z zależności:

$$E = \frac{k_c^*}{k_c} \quad (13)$$

Wartości fizycznego współczynnika wnikania masy w fazie ciekłej, k_c , i powierzchni międzyfazowej zaczerpnięto z wcześniejszych prac autorów [6].

Do obliczania wartości liczby *Hattya* można wykorzystać wykres *van Krevelena* i *Hoftijzera* $E = f(Ha, \beta)$, gdzie

$$Ha = \frac{\sqrt{k_{21} c_{B_o} D_A}}{k_c} \quad (14)$$

$$\beta = \frac{c_{B_o} D_B}{b c_{A_i} D_A} \quad (15)$$

lub przybliżone rozwiązanie *Portera*

$$E = 1 + \beta \left[1 - \exp\left(\frac{1 - Ha}{\beta}\right) \right] \quad (16)$$

Dla szybkiej reakcji pseudopierwszorzędowej tj. spełniającej warunki:

$$k_c \leq \sqrt{k_{21} c_{B_o} D_A}; \quad Ha \leq \frac{c_{B_o} D_B}{b c_{A_i} D_A} \quad (17)$$

Współczynnik przyspieszenia wnikania masy z reakcją chemiczną jest równy liczbie *Hattya*:

$$E = Ha \quad (18)$$

W rozważanych warunkach reakcję (1) można traktować jako szybką nieodwracalną reakcję pseudopierwszorzędową.

Do obliczania stałej Henry'ego dla układu CO₂ – EAE wykorzystano dane zamieszczone w tab. 1, uzyskane metodą „analogii N₂O” [3].

Tab. 1. Wartości ilorazu $D_A^{0.5}/H$ dla układu CO₂ – wodne roztwory EAE w temperaturze 298 K [3]

CEAE [kmol/m ³]	$D_A^{0.5}/H$ [kmol·Pa ⁻¹ ·m ⁻² ·s ^{-0.5}]
0,90	$1,39 \cdot 10^{-11}$
1,40	$1,30 \cdot 10^{-11}$
1,90	$1,24 \cdot 10^{-11}$
2,50	$1,14 \cdot 10^{-11}$

Współczynnik dyfuzji CO₂ w wodnych roztworach EAE obliczano z zależności:

$$\frac{D_A^o u^o}{T} = \frac{D_A \mu}{T} \quad (19)$$

gdzie [7]:

$$D_A^o = 3,0651 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{2196,1}{T}\right) \quad (20)$$

Lepkość wodnego roztworu EAE obliczano z zależności:

$$\log \mu = \sum x_i \log \mu_i \quad (21)$$

Lepkości czystych składników (H₂O i EAE) zaczerpnięto z pracy [8].

Ponieważ w literaturze brak jest danych dotyczących wpływu temperatury na wartość ilorazu $D_A^{0.5}/H$ dla wodnych roztworów EAE przyjęto, iż wpływ temperatury na wartość stałej Henry'ego dla tego układu jest taki sam jak wpływ temperatury na wartość stałej Henry'ego dla układu CO₂ – woda.

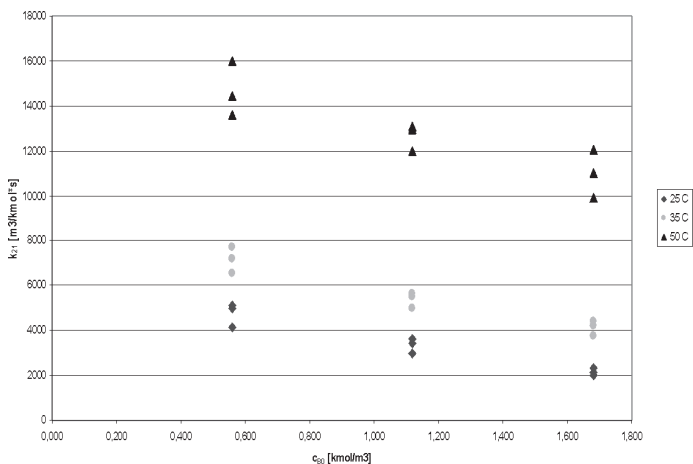
$$\frac{H(T)}{H_{298}} = \frac{H_T^o}{H_{298}^o} \quad (22)$$

Wyniki i wnioski

Na rys. 1 i 2 przedstawiono zależność stałej szybkości reakcji k_{21} od stężenia aminy dla różnych temperatur. Rys. 1 dotyczy stężenia aminy 5, 10 i 15 %wag., zaś rys. 2 – 1 i 2 %wag.

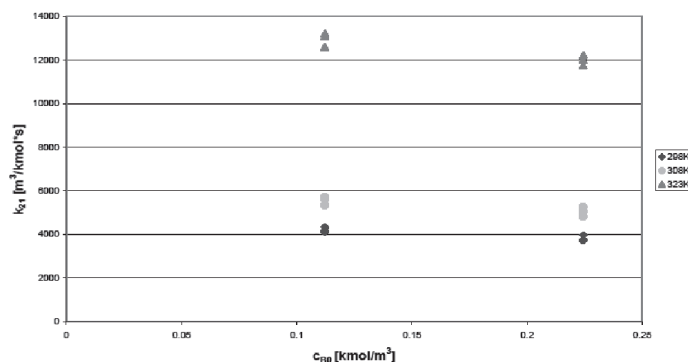
Jak widać, wartości stałej szybkości reakcji k_{21} zależą od temperatury i rosną wraz ze wzrostem temperatury. Wartości k_{21} zależą również od stężenia aminy i maleją wraz ze wzrostem stężenia aminy (szczególnie dla roztworów o stężeniu aminy większym niż 5 %wag.).

W temperaturze 25°C wartość stałej szybkości reakcji k_{21} (Rys. 2) wynosi $4 \cdot 10^3$ m³/kmol·s, co jest zgodne z wartością podaną przez Mimurę i współpr. [3].



Rys. 1. Zależność stałej szybkości reakcji, k_{21} , od stężenia wodnych roztworów EAE

Zależność k_{21} od stężenia c_{B0} dla temperatur 298 - 323 K



Rys. 2. Zależność stałej szybkości reakcji, k_{21} , od stężenia c_{B0} dla temperatur 298–323 K

Oznaczenia

- a – powierzchnia międzyfazowa odniesiona do jednostki objętości, [m²/m³]
- B – zasada
- c_{Ai} – stężenie składnika absorbowanego na powierzchni międzyfazowej, [kmol/m³]
- c_{Bo} – stężenie aminy, [kmol/m³]
- D_A – wsp. dyfuzji składnika absorbowanego w cieczy, [m²/s]
- D_B – wsp. dyfuzji reagentu B w fazie ciekłej, [m²/s]
- E – wsp. przyspieszenia wnikania masy z reakcją chemiczną
- H – stała Henry'ego, [bar·m³/kmol]
- Ha – liczba Hatty, definiowana zależnością (14)
- k_B – stała szybkości reakcji (2), [m³/kmol·s]
- $k_{\frac{c}{g}}$ – wsp. fizycznego wnikania masy w fazie ciekłej, [m/s]
- k_c – wsp. wnikania masy z reakcją chemiczną w fazie ciekłej, [m/s]
- k_g – wsp. 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]
- x_i – ułamek molowy
- β – parametr zdefiniowany zależnością (15)
- μ – lepkość, [mPa·s]
- [] – stężenie molowe, [kmol/m³]

Indeks górny

o – woda

LITERATURA

- [1] P. V. Danckwerts: Chem. Eng. Sci., **34**, 443 (1979).
- [2] A. L. Shrier, P. V. Danckwerts: Ind. Eng. Chem. Fundam., **8**, 415 (1969).
- [3] T. Mimura, T. Suda, I. Iwaki, A. Honda, H. Kumuzawa: Chem. Eng. Sci., **170**, 245 (1998).
- [4] W. Moniuk, R. Pohorecki: Prace Naukowe IIC PAN, Nr 11, 19 (2008).
- [5] G. F. Versteeg, P. M. M. Blauwhoff, W. P. M. van Swaaij: Chem. Eng. Sci., **42**, 1103 (1987).
- [6] W. Moniuk, R. Pohorecki, A. Zdrójkowski: Prace Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej PW, **24**, 51 i 91 (1997).
- [7] E. B. Rinker, S. S. Ashour, O. C. Sandal: Chem. Eng. Sci., **50**, 755 (1995).
- [8] E. Alvarez, D. Gomez-Diez, M. D. La Rubia, J. M. Navaza: J. Chem. Eng. Data, **51**, 955 (2006).

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