Intensificarea absorbþiei dioxidului de carbon în soluþii de carbonat de potasiu prin utilizarea promotorilor reacþiei chimice în fazã lichidã

II. Absobþie cu reacþie chimicã: efectul promotorilor

CRISTIAN TÃNASIE[1]*, TEODOR TODINCA[2], ADINA CĂTA[1], LAZÂR GABOR[2], RAUL MOLDOVAN[2]

[1] Institutul Naþional de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie ºi Materie Condensatã din Timiºoara, Str. Dr. Aurel Pãunescu Podeanu, Nr.144, 300569, Timiºoara, România

[2] Universitatea "Politehnica" din Timiºoara, Facultatea de Chimie Industrialã ºi Ingineria Mediului, Piaþa Victoriei, Nr. 2, 300006, Timiºoara, România

The second part of the study presents an evaluation of the effect of some of the promoters mentioned in the literature (diethanolamine (DEA), 2-aminoetoxiethanol (AMET), triethanolamine (TEA), triethylamine (TREA) and methyldiethanolamine (MDEA)) on the absortion rate of process. The experimental operating conditions (partial pressure of CO_2, temperature, carbonate conversion) for the pilot plant packed bed absorber have been chosen close to the top zone of a typical industrial absorber where this process occurs. The DEA effect on the reaction rate seems to be higher than the effect of other tested promoters.

Keywords: absorption with chemical reaction, hot potassium carbonate, promoter effect, enhancement factor

Procesele de absorbþie gaz-lichid însoþite de reacþie chimicã ridicã încã numeroase probleme în legãturã cu evaluarea parametrilor cinetici ºi de echilibru în condiþii de temperaturi ºi presiuni ridicate, hidrodinamica fazelor ºi efectele termice ce însoþesc absorbþia. În cazul absorbþiei CO_2 în soluþii de K_2CO_3 - $KHCO_3$, deºi studiului acestui sistem îi sunt dedicate numeroase articole ºi monografii, rãmân incerte în ceea ce priveºte cuantificarea lor calitativã ºi cantitativã o serie de aspecte între care se menþionează expres exprimarea concentraþiei de echilibru a dioxidului de carbon în soluþii de carbonat, precum ºi caracterizarea mecanismului de acþiune al promotorilor utilizaþi pentru mărirea vitezei de transfer de masã. Prima parte a studiului a avut în vedere modelarea matematicã a procesului ºi evaluarea solubilitãþii fizice a CO_2 pentru condiþii apropiate celor din absorberele industriale de acest tip [1].

Influenþa reacþiei chimice din faza lichidã asupra transferului de masã, exprimatã prin factorul de amplificare a absorbþiei de cãtre reacþia chimicã, este tratatã extensiv de mai mulþi autori [2-4]. Astfel, evaluarea factorului de amplificare (E) se realizeazã prin intermediul numãrului Hatta, care exprimã raportul dintre viteza reacþiei chimice în fazã lichidã ºi viteza difuziei moleculare a dioxidului de carbon în soluþie.

În cazul sistemului CO_2 - soluþie K_2CO_3 - $KHCO_3$, se poate presupune un mecanism de reacþie de pseudo-ordin unu numai dacã este îndeplinitã urmãtoarea [3, 5] condiþie:

$$[CO_2^i]\cdot\left(\frac{1}{[CO_3^{2-}]}+\frac{2}{[HCO_3^-]}\right)\cdot\left[\sqrt{\left(1+\frac{D_L\cdot k_{1,app}}{\left(k_L^0\right)^2}\right)}-1\right]<<1 \quad (1)$$

Cents [6] demonstreazã cã pentru a reduce posibilele erori în calcularea fluxurilor la mai puþin de 3%, este necesar ca termenul din stânga al relaþiei (1) sã fie mai mic decât 0,1.

În situaþia în care condiþia de pseudo-ordin unu este îndeplinitã, valoarea factorului de amplificare *E* poate fi aproximatã cu relaþia (2) în care numãrul Ha este dat [3,7] prin expresia (3).

$$E=\frac{Ha}{\tanh(Ha)} \quad (2)$$

$$Ha=\sqrt{\frac{k_{1,app}\cdot D_L}{(k_L^0)^2}} \quad (3)$$

Criteriul (1) a fost îndeplinit pentru toate experimentele realizate cu soluþii de carbonat de potasiu în instalaþia pilot ºi deci se poate considera cã reacþia dintre dioxidul de carbon ºi ionii hidroxil este bine aproximatã de o cineticã de pseudo-ordin unu. Astfel, expresia vitezei de reacþie ºi a constantei de vitezã de pseudo-ordin unu ($k_{1,app}$) (dependentã de temperaturã ºi de aciditatea în miezul fazei lichide), sunt definite de relaþia (4), ºi respectiv relaþia(5) [2].

$$r=k_{OH^-}\cdot[OH^-]\cdot\left([CO_2]-[CO_2]^*\right) \quad (4)$$

$$k_{1,app}=k_w+k_{OH^-}\cdot[OH^-] \quad (5)$$

La adãugarea în soluþia de carbonaþi a unei cantitãþi mici de aminã, viteza de absorbþie a dioxidului de carbon este semnificativ amplificatã; în acest caz expresia vitezei globale de pseudo-ordin unu va fi datã de relaþia (6) [6]:

$$r=\left(k_{OH^-}\cdot[OH^-]+k_{Am}\cdot[Am]\right)\cdot\left([CO_2]-[CO_2]^*\right)=k_{ov}\cdot\left([CO_2]-[CO_2]^*\right) \quad (6)$$

În constanta globalã de vitezã de pseudo-ordin unu (relaþia (7)), constanta cineticã k_{OH}, corelatã cu temperatura, este datã [8] de relaþia (8):

$$k_{ov}=k_{OH^-}\cdot[OH^-]+k_{Am}\cdot[Am] \quad (7)$$

$$\log k_{OH^-}=13.635-\frac{2895}{T} \quad (8)$$

Astarita [2] confirmã influenþa temperaturii asupra constantei de vitezã k_{OH^-}, ºi sugerează, pentru soluþii alcaline completarea corelãrii cu considerarea tãriei ionice (I_i):

* Tel.: (+40) 0256 222 119

$$\log k_{OH^-} = 13.635 - \frac{2895}{T} + 0.08 \cdot I_i \quad (9)$$

Pentru estimarea valorii concentrației la echilibru a dioxidului de carbon, constantele de echilibru pentru cele două reacții de disociere ale acidului carbonic și pentru autodisocierea apei, ca funcție de temperatură, au fost evaluate pe baza următoarelor relații [2]:

$$\log K_1 = -\frac{3404.7}{T} - 0.03279 \cdot T + 14.843 \quad (10)$$

$$\log K_2 = -\frac{2902.4}{T} - 0.0238 \cdot T + 6.498 \quad (11)$$

$$\log K_w = -\frac{5839.5}{T} - 22.4773 \cdot \log T + 61.206 \quad (12)$$

În ceea ce privește solubilitatea dioxidului de carbon în soluții de carbonați, s-a adoptat recomandarea lui Astarita [2], care corectează constanta lui Henry funcție de molaritatea soluției:

$$He = 10^{(-0.125 \cdot M)} \cdot He_w \quad (13)$$

Coeficientul parțial de transfer de masă pentru faza lichidă, k_L, este evaluat ca produsul dintre coeficientul parțial de transfer de masă în cazul absorbției fizice și factorul de amplificare a absorbției de către reacția chimică:

$$k_L = E \cdot k_L^0 \quad (14)$$

Partea experimentală

Determinările experimentale efectuate au urmărit [9]

- investigarea transferului de masă în sistemul CO_2-soluție K_2CO_3 - $KHCO_3$, având drept obiectiv evaluarea aplicabilității relațiilor din literatură (cinetică, echilibru) pentru acest caz de chemosorbție, (aici alături de absorbția fizică intervine și efectul datorat reacției chimice, efect exprimat prin intermediul factorului de amplificare a absorbției fizice);
- investigarea transferului de masă în sistemul CO_2-soluție K_2CO_3-$KHCO_3$-promotor, urmărindu-se evaluarea efectului unor promotori ai reacției chimice, efect cuantificat prin factorul de amplificare al reacției chimice de către promotor.

Determinările experimentale au fost efectuate în condiții de operare (presiuni parțiale ale CO_2, temperaturi, grade de carbontare) apropiate de cele ale zonei superioare a absorberului industrial ce lucrează cu soluție carbonat-bicarbonat de potasiu. Acestea s-au realizat în regim staționar, păstrându-se pe cât posibil, în cadrul aceluia și experiment, principalii parametri de operare (debitul fazei lichide, debitul fazei gazoase, presiunea și nivelul la baza coloanei) la valori constante.

În ambele cazuri, metoda de lucru a fost trecerea o singură dată prin coloana de absorbție a fazei lichide în contracurent cu faza gazoasă. În vederea prelucrării ulterioare s-a efectuat:

-măsurarea concentrației fazei gazoase în trei puncte de-a lungul înălțimii absorberului: baza, mijlocul și vârful coloanei;

-analiza fazei lichide la intrarea, respectiv ieșirea din coloană, în vederea determinării gradului de carbonatare a soluției absorbante

Datorită numeroaselor surse de erori, datele colectate pe parcursul experimentelor au fost supuse unui proces de validare fiind selectate doar seturile de date la care eroarea bilanțului de materiale pentru CO_2 (faza gazoasă versus faza licihidă) s-a încadrat în toleranța admisă (maximum ±5 %).

Domeniile de variație ale parametrilor de operare în cazul sistemului CO_2- soluție K_2CO_3 - $KHCO_3$ și CO_2 -soluție K_2CO_3 - $KHCO_3$ – Promotor sunt prezentate în tabelul 1:

Evaluarea efectului reacției chimice asupra procesului de absorbție (sistemul CO_2 - soluție K_2CO_3 - $KHCO_3$) și al promotorilor asupra reacției chimice (CO_2 - soluție K_2CO_3 - $KHCO_3$ -Promotor) pentru determinările experimentale selectate, se face pe baza profilelor compozițiilor în absorber prin minimizarea abaterii medii pătratice ce rezultă din diferențele dintre rezultatele obținute experimental și cele ale simulării procesului (modelul considerat a fost prezentat în prima parte a lucrării).

La modul concret pentru faza lichidă, în ambele cazuri studiate, se face o comparație între rezultatele simulate și cele experimentale în ceea ce privește gradul de carbonatare al soluției absorbante, iar pentru faza gazoasă comparația dintre simulare și experiment se referă la starea raportului molar de-a lungul stratului de umplutură.

Rezultate și discuții

Absorbția în soluții de carbonat de potasiu

Experimentele de absorbție a CO_2 în soluții de carbonat au urmărit evaluarea relațiilor cu privire la parametrii de transfer de masă, cinetică și echilibru în cazul prezenței reacției chimice în faza lichidă.

S-au efectuat un număr de 8 experimente în condiții de operare apropiate de cele ale zonei superioare a absorberului industrial (temperaturi 55-65°C, grad de carbonatare 20-30%, presiune parțială a CO_2 0,15-0,25 bar). Datele experimentale referitoare la absorbția CO_2 în soluții de carbonat/bicarbonat de potasiu sunt reunite în tabelul 2. Planificarea experimentelor a avut ca obiectiv verificarea măsurii în care evaluarea factorului de amplificare a absorbției de către reacția chimică pe baza relației (2) este suficient de precisă pe întreg domeniul de modificare al gradului de carbonatare.

Rezultate comparative tipice privind compoziția fazelor în lungul coloanei sunt prezentate în figura 1.

Compararea rezultatelor obținute prin simulare cu datele experimentale referitoare la compoziția fazelor

Tabelul 1

DOMENIILE DE VARIAȚIE ALE PARAMETRILOR DE OPERARE

Parametru	Domeniu de variație	
	$CO_2 - K_2CO_3 / KHCO_3$	$CO_2 - K_2CO_3 / KHCO_3$ – Promotor
Presiunea absolută în coloană P [bar]	3,7..5,0	3,1..5,0
Temperatura medie în coloană T [°C]	55..66	57..67
Debitul fazei gazoase (intrare) G [Nm^3/h]	1,00..1,50	1,20..1,52
Debitul specific al fazei gazoase în absorber G_0 [kmol $N_2/(m^2 \cdot s)$]	$2,4..3,4 \cdot 10^{-3}$	$2,83..3,60 \cdot 10^{-3}$
Debitul fazei lichide (intrare) L [l/h]	60..110	60..110
Debitul specific al fazei lichide în absorber L_0 [$m^3/(m^2 \cdot s)$]	$3,0..6,0 \cdot 10^{-3}$	$3,06..5,39 \cdot 10^{-3}$
Compoziția fazei gazoase la intrare Y_{IN} [kmol CO_2/kmol inert]	$3,75..4,75 \cdot 10^{-2}$	$3,93..5,26 \cdot 10^{-2}$
Concentrația soluției de carbonat de potasiu [%]	10	10
Concentrația promotorului [%, procente de masă]	-	1

Tabelul 2

DATE EXPERIMENTALE ÎN CAZUL ABSORBÞIEI CO_2 ÎN SOLUÞII DE K_2CO_3 / $KHCO_3$

Parametru	Experiment							
	1	2	3	4	5	6	7	8
P [bar]	4,3	4,3	4,3	5	4	4	3,7	3,7
T [°C]	60	61	61	65	55	58	65	66
G [Nm^3/h]	1,41	1,41	1,41	1,03	1,36	1,36	1,32	1,32
L [l/h]	60	100	60	60	75	75	110	105
$Y_{IN} \cdot 10^2$ [kmol/kmol inert]	4,16	4,27	3,84	4,38	4,38	4,60	4,71	4,71
$Y_F \cdot 10^2$ [kmol/kmol inert]	1,47	1,47	1,32	0,96	1,62	1,44	1,20	1,13
α_{IN} [%]	22,02	23,54	31,58	32,74	24,92	23,60	24,59	20,87
α_F [%]	24,72	25,11	34,06	35,02	27,51	26,35	26,52	22,91
Pe_L	23,49	43,25	23,88	24,44	28,09	29,57	30	30
Pe_G	28,98	10,82	28,42	24,25	22,98	21,33	20	20
a [m^2/m^3]	115,7	134,43	115,82	116,31	123,17	123,58	138,39	136,83
He · 10^2 [atm·m^3/kmol]	1,14	1,16	1,09	0,98	1,42	1,28	1,05	1,02
$k_L \cdot 10^4$ [m/s]	5,47	5,17	6,25	6,45	4,05	5,30	7,35	7,87
E	5,45	4,16	4,47	5,29	3,52	4,19	4,64	5,55

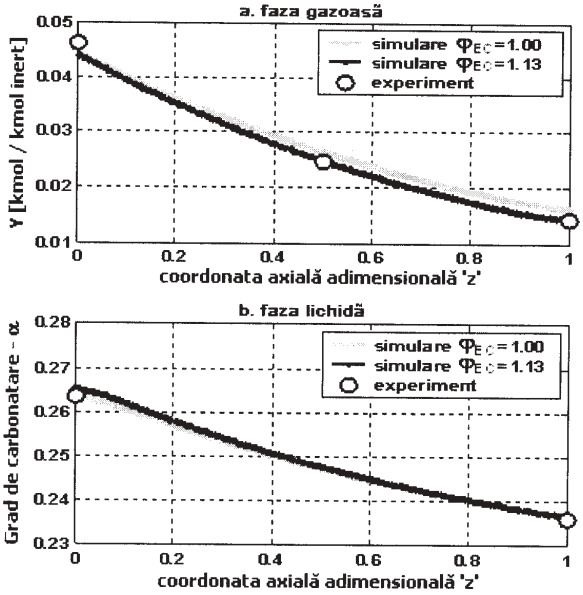

Fig. 1. Profilul compoziþiei fazelor în absorber

gazoasă ºi lichidă a pus în evidenþă faptul că relaþia (2) de evaluare a factorului de amplificare nu descrie cu suficientă precizie transferul de masă în prezenþa reacþiei chimice. Pentru a evidenþia că factorul de intensificare depinde de gradul de carbonatare al soluþiei, se introduce cu relaþia (15), *factorul de corecþie* φ_{EC} (α):

$$k_L = \varphi_{EC}(\alpha_{IN}) \cdot E \cdot k_L^0 \qquad (15)$$

În baza datelor din figura 2 factorul de corecþie, φ_{EC}, a fost exprimat ca o funcþie liniară de gradul de carbonatare:

$$\varphi_{EC} = 0.4782 + 2.2194 \cdot \alpha_{IN} \qquad (16)$$

Relaþia (16) a fost ulterior utilizată în modelul matematic al absorberului pilot în vederea evaluării efectului promotorilor asupra reacþiei chimice din faza lichidă.

Absorbþia în soluþii de carbonat de potasiu ºi promotori

Dintre compuºii menþionaþi în literatură ºi utilizaþi la scară industrială ca ºi promotori ai reacþiei chimice în soluþiile apoase de $K_2CO_3/KHCO_3$, s-au luat în discuþie, pentru evaluarea comparativă a efectelor, cinci compuºi: 2-(2aminoetoxi)-etanol (AMET), dietanolamină (DEA), trietanolamină (TEA), trietilamină (TREA) ºi metildietanolamină (MDEA). Pentru toate experimentele, soluþia de bază (carbonat / bicarbonat) a avut o concentraþie de 10% iar

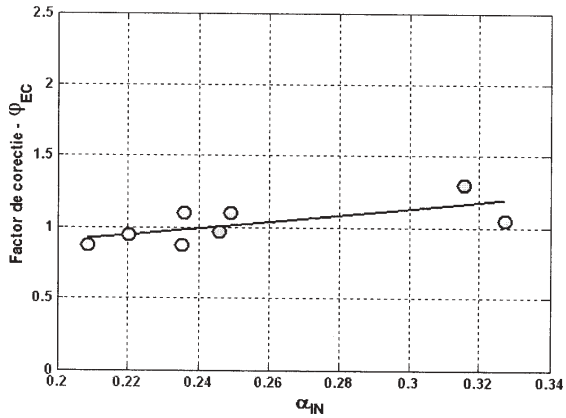

Fig. 2. Dependenþa factorului de corecþie de gradul de carbonatare iniþial

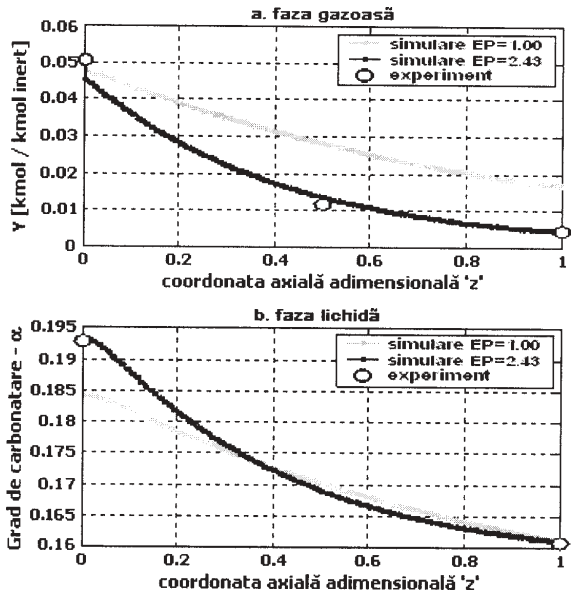

Fig. 3. Profilul compoziþiei fazelor în absorber (DEA)
(Notă: EP = 1 este echivalent cu absorbþia doar în soluþie de carbonat de potasiu)

promotorul a fost adăugat într-o concentraþie de 1% (procente de masă).

Neconcordanþele din literatură între diverºi autori cu privire la cinetica reacþiei CO_2 - promotor au dus la includerea în model a unui factor de amplificare a reacþiei chimice de către promotor (E_P), parametru ce evidenþiază, prin valoarea sa, influenþa pe care o exercită promotorul asupra reacþiei chimice ºi implicit asupra întregului proces de absorbþie.

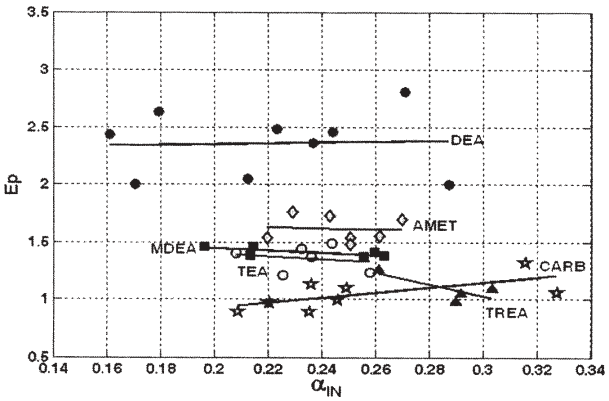

Fig. 4.Rezultate experimentale E_p

Ca metodã de evaluare a lui E_p s-a folosit valoarea absolutã a abaterii valorilor mãsurate experimental faþã de cele obþinute prin simulare.

Dintre seturile experimentale, pentru exemplificare, s-a ales cazul în care este utilizat ca promotor dietanolamina (fig. 3).

Relaþia utilizatã pentru evaluarea coeficientului de transfer de masã pentru partea de lichid este:

$$k_L = E_p \cdot \varphi_{EC} \cdot E_C \cdot k_L^0 \qquad (17)$$

Figura 4 prezintã o sintezã a rezultatelor obþinute în evaluarea factorului de amplificare a reacþiei chimice de cãtre promotor pentru toþi cei cinci promotori utilizaþi.

Determinãrile experimentale au confirmat efectul pozitiv al promotorilor asupra reacþiei chimice în domeniul de temperaturã ºi compoziþie în care s-a lucrat.

Dietanolamina s-a dovedit a fi cel mai eficient promotor, factorul de amplificare mediu al reacþiei chimice fiind în acest caz de 2,36. Ceilalþi patru promotori testaþi au de asemenea valori ale factorului de amplificare a reacþiei care depãºesc valoarea 1, doar trietilamina prezentând un E_p care se modificã odatã cu modificarea gradului de carbonatare a fazei lichide.

Concluzii

Studiul comparativ al datelor experimentale obþinute pe instalaþia pilot ºi al rezultatelor obþinute prin simulare pe baza relaþiilor existente în literaturã a dus la rezultate apropiate în ceea ce priveºte estimarea parametrilor modelului (transfer de masã, arie udatã, cineticã, echilibru). În domeniile de variaþie ale parametrilor de lucru, modelul matematic utilizat descrie suficient de corect fenomenele ce au loc în cazul absorbþiei CO_2 în soluþii de carbonat de potasiu.

Determinãrile experimentale efectuate cu promotori, au confirmat efectul pozitiv al acestora în ceea ce priveºte amplificarea vitezei de reacþie ºi creºterii randamentului procesului de absorbþie a dioxidului de carbon în soluþii de carbonat.

Factorii de amplificare ai reacþiei chimice de cãtre promotori cu valoare supraunitarã indicã posibilitatea diminuãrii dimensiunilor absorberului (în cazul dietanolaminei cu peste 50%) pentru acelaºi nivel de reducere a conþinutului CO_2 din gaze.

Nomenclaturã

a - aria udatã într-un volum de umpluturã, [m^2/m^3];
D_L-coeficient de difuzie în fazã lichidã, [m^2/s];
E - factorul de amplificare a absorbþiei de cãtre reacþia chimicã;
E_p - factorul de amplificare a reacþiei chimice de cãtre promotor;
He- constanta lui Henry în soluþie, [atm·m^3 /kmol];
He_w- constanta lui Henry în apã, [Pa·m^3 /kmol];
K_1 – prima constantã de disociere a acidului carbonic, [kmol/m^3];
K_2 - a doua constantã de disociere a acidului carbonic, [kmol/m^3];
K_w - constanta de disociere a apei, [$kmol^2/m^6$];
k_L - coeficientul parþial de transfer de masã pentru faza lichidã, [m/s];
k_L^0 - coeficientul parþial de transfer de masã în fazã lichidã (absorbþie fizicã), [m/s];
k_{OH}- constanta de vitezã a reacþiei dintre CO_2 þi OH^-, [m^3/(kmol·s)];
k_w - constanta de vitezã a reacþiei dintre CO_2 ºi H_2O, [m^3/(kmol·s)];
k_{Am}- constanta de vitezã a reacþiei dintre CO_2 ºi aminã [m^3/(kmol·s)];
k_{ov} - constanta globalã de vitezã de pseudo-ordin unu, [1/s];
$k_{1,app}$ - constanta de vitezã de reacþie de pseudo-ordin unu [1/s];
M - molaritatea soluþiei de K_2CO_3, [kmol/ m^3];
P - presiunea absolutã în coloanã, [bar];
Pe_g – numãrul Péclet în faza gazoasã;
Pe_L - numãrul Péclet în faza lichidã;
r - vitezã de reacþie, [kmol/m^3·s]
T - temperatura absolutã, [K];
I_i - tãria ionicã;
Y - raport molar în fazã gazoasã, [kmol/kmol inert];
Y_{IN} - raportul molar în fazã gazoasã la intrarea în coloanã, [kmol/kmol inert];
Y_F- raportul molar în fazã gazoasã la ieºirea în coloanã, [kmol/kmol inert];
z - coordonata axialã;
α – gradul de carbonatare;
α_{IN} – gradul de carbonatare iniþial;
α_F – gradul de carbonatare final;

Bibliografie

1. TODINCÃ, T., TÃNASIE, C., PROLL, T., CÃTA, A., PERJU, D., Rev. Chim. (Bucureºti), **58**, nr. 11, 2007, p. 1096
2. ASTARITA G., SAVAGE D., BISIO A., Gas Treating with Chemical Solvents, John Wiley, 1983
3. DANCKWERTS P.V., Gas–Liquid Reactions, McGraw Hill, 1970
4. KAŠTÁNEK F., ZAHRADNÍK J., KRATOCHVÍL J., ÈERMÁK J., Chemical reactors for gas-liquid systems, Ellis Horwood, 1993
5. DANCKWERTS P.V., SHARMA M.M.: Absorption of carbon dioxide into solutions of alkalis and amines, The Chemical Engineer CE, 1966, p. 244
6. CENTS A.H.G., BRILMAN D.W.F., VERSTEEG G.F.,CO_2 absorption in carbonate/bicarbonate solutions: The Danckwerts-criterion revisited, Chemical Engineering Science, **60** , nr. 21, 2005, p. 5830
7. RAHIMPOUR M.R., KASHKOOLI A.Z., Enhanced carbon dioxide removal by promoted hot potassium carbonate in a split-flow absorber, Chem. Eng. Sci., **43** , nr. 7, 2004, p. 857
8. PINSENT B.R., PEARSON L., ROUGHTON F.J.W.., The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions, Trans. Faraday Soc., **52**, 1956, p.1512
9. TÃNASIE C., Contribuþii la modelarea ºi simularea numericã a reactoarelor gaz-lichid, Tezã de doctorat, Universitatea Politehnica Timiºoara, 2005

Intrat în redacþie: 13.10.2007