

Badanie szybkości reakcji dwutlenku węgla z roztworami n-metylodietanoloaminy i anhidrazy węglanowej w reaktorze z płaską powierzchnią kontaktu

M. Błatkiewicz*

*Katedra Inżynierii Bioprosesowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony
Środowiska, Politechnika Łódzka, Wólczańska 213,*

**michal.blatkiewicz@p.lodz.pl*

Wprowadzenie

Zmiany klimatyczne wymuszają działania polegające na zmniejszeniu emisji gazów cieplarnianych do atmosfery. Jednym ze sposobów ograniczania emisji jest bezpośredni wychwyt dwutlenku węgla z gazów odlotowych, opuszczających elektrownie, zakłady produkcyjne itp. Powszechnie stosowanym procesem jest absorpcja reaktywna, gdzie gaz jest selektywnie oczyszczany z konkretnego składnika za pomocą fazy ciekłej, w której dany składnik jest wiązany chemicznie. Rozpuszczalniki nieorganiczne, takie jak wodne roztwory wodorotlenku sodu, są tanie i oferują bardzo wysoką kinetykę reakcji chemicznej. Mimo to ich zasadniczą wadą jest brak możliwości regeneracji po procesie absorpcji. Alternatywą są rozpuszczalniki organiczne, takie jak alkanoloaminy.

Alkanoloaminy można podzielić zasadniczo na dwie grupy: te, w których atom azotu jest niecałkowicie podstawiony (aminy pierwszo- i drugorzędowe) oraz te, w których atom azotu jest

w pełni podstawiony (aminy trzeciorzędowe). Podział ten uzasadniony jest mechanizmem reakcji. O ile aminy z pierwszej grupy reagują z CO_2 bezpośrednio, tworząc wiązania kowalencyjne, tak aminy trzeciorzędowe reagują pośrednio jako akceptory protonowe dla cząsteczek wody, co prowadzi do powstania jonów wodorowęglanowych [Littel i in., 1990:1633–1640].

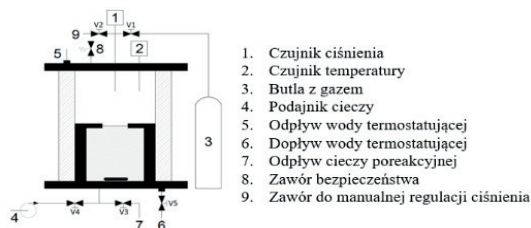


Oprócz reakcji (I) równolegle przebiegają reakcje (II) i (III) [Versteeg i in., 1988:5 73–585]



Ponieważ aminy pierwszo- i drugorzędowe reagują z CO_2 bezpośrednio, całkowite współczynniki szybkości reakcji ich rozтворów są znacznie wyższe od szybkości reakcji amin trzeciorzędowych. Niemniej odznaczają się również znacznie wyższą entalpią reakcji [Kim i in., 2009:2027–2038]. Problem niskiej szybkości reakcji może jednak zostać częściowo skompensowany dodatkiem katalizatorów. Anhydraza węglanowa (CA) (EC 4.2.1.1) jest enzymem zdolnym znacząco poprawić szybkość reakcji CO_2 . Wykazano, że w roztworach amin trzeciorzędowych, CA nie wpływa na reakcję (I), ale zwiększa współczynnik kinetyczny reakcji (III), wykorzystując cząsteczki aminy na etapie regeneracji centrum aktywnego [Penders-van Elk i in., 2012:385–392].

Materiały i metody



Rys. 1. Schemat reaktora

Źródło: opracowanie własne.

Do badań zbudowano termostatuwany reaktor o płaskiej powierzchni kontaktu ciecz-gaz (rysunek 1), wyposażony w czujnik temperatury typu Pt 100 oraz czujnik ciśnienia APC-

2000 firmy Aplisens. Objętość fazy gazowej wynosiła 376.3 cm³, a fazy ciekłej 485.7 cm³. Badania kinetyki absorpcji prowadzono w różnych temperaturach (291, 295, 298, 303 K) i przy różnych prędkościach obrotowych mieszadła (60, 120, 180 rpm).

Dwutlenek węgla do eksperymentów reaktywnej absorpcji (>99.9%) zakupiono od Air Products, a n-metylodietanoloaminę 30%_{wag} (MDEA) (>99%) od Brenntag. Z kolei roztwór MDEA z dodatkiem 0.2%_{wag} CA dostarczył Evonik.

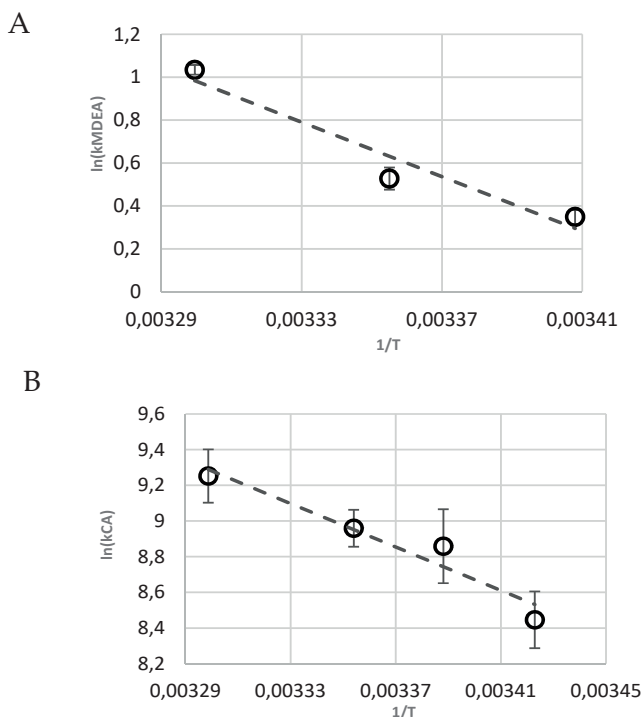
Ponieważ szybkość reakcji w równaniu II jest pomijalna, a stężenia MDEA, wody i CA zmieniają się nieznacznie, współczynnik kinetyczny pseudo-pierwszorzędowej reakcji (k_{ov}) można uprościć do formy:

$$k_{OV} = k_{CA} \cdot c_{CA} \cdot C_{H_2O} + k_{MDEA} \cdot C_{MDEA} \left[\frac{1}{s} \right], \quad (1)$$

gdzie k_{MDEA} i k_{CA} są współczynnikami kinetycznymi odpowiednio reakcji z MDEA i CA. Wykorzystując definicję liczby Hatty oraz zamknięty bilans masy w reaktorze, wartość k_{ov} można wyznaczyć z następującego równania:

$$\ln(p_{CO_2,1}) = -\frac{A\sqrt{k_{O_2}DHRT}}{V_G} \cdot (t_1 - t_0) + \ln(p_{CO_2,0}), \quad (2)$$

gdzie $p_{CO_2,0}$ i $p_{CO_2,1}$ odnoszą się do ciśnienia w czasie t_0 i t_1 , A jest powierzchnią kontaktu, H stałą Henry'ego, R stałą gazową, T temperaturą, D dyfuzyjnością CO_2 w roztworze, a V_G objętością gazu.



Rys. 2. Wykresy Arrheniusa dla k_{MDEA} (A) i k_{CA} (B)

Źródło: opracowanie własne.

$$k_{MDEA} = 3.306 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{6345}{T}\right) \left[\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}\cdot\text{s}}\right], \quad (3)$$

$$k_{CA} = 5.707 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{6088}{T}\right) \left[\frac{\text{m}^6}{\text{kmol}\cdot\text{kg}\cdot\text{s}}\right]. \quad (4)$$

Zależności opisujące wartości k_{MDEA} i k_{CA} można opisać odpowiednio równaniami (3) i (4):

Niniejsze badania zostały wykonane w ramach projektu UMO-2020/39/I/ST8/01381 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Bibliografia

Littel R.J., van Swaaij W.P.M., Versteeg G.F., (1990), *Kinetics of Carbon Dioxide with tertiary Amines in aqueous solution*, "AIChE Journal", vol. 36, wyd. 11, s. 1633–1640.

Versteeg G.F., van Swaaij W.P.M., (1988), *On the kinetics between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions—I. Primary and secondary amines*, "Chemical Engineering Science", vol. 43, nr 3, s. 573–585.

Kim I., Hoff K.A., Hessen E.T., Haug-warberg T., Svendsen H.F., (2009), *Enthalpy of absorption of CO₂ with alkanolamine solutions predicted from reaction equilibrium constants*, "Chemical Engineering Science", vol. 64, wyd. 9, s. 2027–2038.

Penders-van Elk N.J.M.C., Derks P.W.J., Fradette S., Versteeg G.F., (2012), *Kinetics of absorption of carbon dioxide in aqueous MDEA solutions with carbonic anhydrase at 298K*, "International Journal of Greenhouse Gas Control", vol. 9, s. 385–392.