

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ CO₂ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΑΛΚΑΝΟΛΑΜΙΝΩΝ

Γ. Κόντος, Κ. Λεοντιάδης, Ε. Τζιμπιλής, Ι.Τσιβιντζέλης*

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΑΠΘ, 54124, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

(*tioannis@auth.gr)

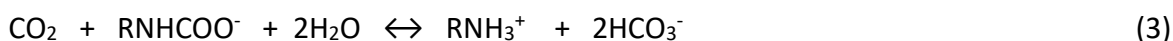
ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μελετήθηκε πειραματικά η δέσμευση του CO₂ σε υδατικά διαλύματα των αλκανολαμινών 2-αμινο- 2-μεθυλο-1-προπανόλη (AMP), 3-αμινο-1-προπανόλη (MPA) και Ν-μεθυλο-διαιθανολαμίνη (MDEA) και σε ισομοριακά μίγματα αυτών. Όπου ήταν δυνατό, τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με αντίστοιχα της βιβλιογραφίας και βρέθηκε ότι παρουσίαζαν ικανοποιητική συμφωνία. Όλες οι αμίνες παρουσίασαν μεγαλύτερη ροφητική ικανότητα σε σχέση με την πλέον χρησιμοποιούμενη αμίνη, την αιθανολαμίνη (MEA). Η AMP παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά, λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης, με αυτή των τριτοταγών αμινών. Επιπροσθέτως, τα ισομοριακά μίγματα της AMP παρουσιάζουν μεγαλύτερη ροφητική ικανότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα μίγματα που μελετήθηκαν. Το φαινόμενο της στερεοχημικής παρεμπόδισης φαίνεται να συμβάλλει καθοριστικά στην βελτίωση της ροφητικής ικανότητας ενός συστήματος σε CO₂.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι μια μη τοξική χημική ένωση, αλλά λόγω της συμβολής του στην κλιματική αλλαγή θεωρείται ως περιβαλλοντική απειλή^[1]. Η Ε.Ε. δεσμεύτηκε για μείωση των εκπομπών του CO₂ σε 40 % κάτω από τα επίπεδα του 1990 έως το 2030^[2]. Η χημική δέσμευση του CO₂ μέσω διαδικασιών απορρόφησης/εκρόφησης με συστήματα υγρών διαλυτών είναι μια ώριμη τεχνολογία η οποία εντάσσεται εύκολα στις υπάρχουσες βιομηχανικές εγκαταστάσεις^[3]. Διαλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι, κυρίως, διαλύματα αλκανολαμινών, όπως η MEA (αιθανολαμίνη), η DEA (διαιθανολαμίνη) και η MDEA (Ν-μεθυλο-διαιθανολαμίνη)^[4-6]. Η διεργασία αυτή περιλαμβάνει το στάδιο της απορρόφησης του CO₂ από υδατικό διάλυμα αμίνης και το στάδιο της αναγέννησης του διαλύτη προκειμένου να επαναχρησιμοποιηθεί. Η αναγέννηση γίνεται με θέρμανση του υδατικού διαλύματος αλκανολαμίνης. Σημαντικό μειονέκτημα τέτοιων διεργασιών είναι η υψηλή απαιτούμενη ενέργεια (θερμότητα) για την αναγέννηση του διαλύτη, η οποία συνεπάγεται σημαντική αύξηση του κόστους της ηλεκτρικής ενέργειας στους σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής^[7]. Επομένως, κρίνεται αναγκαία η ανάπτυξη νέων διαλυτών που θα μειώνουν σημαντικά την κατανάλωση ενέργειας, αλλά ταυτόχρονα δεν θα αποτελούν απειλή για το περιβάλλον.

Οι πρωτοταγείς και οι δευτεροταγείς αλκανολαμίνες αντιδρούν γρήγορα με το CO₂, παρουσιάζοντας έτσι υψηλούς ρυθμούς προσρόφησης^[8-10]. Η αντίδρασή τους με το CO₂ γίνεται σε τρία κύρια στάδια:



Ο σχηματισμός καρβαμιδίων είναι η επικρατούσα αντίδραση όταν η διεργασία γίνεται σε χαμηλές μερικές πιέσεις CO₂ (σε περίσσεια αμίνης). Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία αυτής της αντίδρασης, το μέγιστο δυνατό φορτίο αντιδρώντος CO₂ είναι ίσο με 0.5 mol CO₂ ανά mol πρωτοταγούς ή δευτεροταγούς αμίνης. Ωστόσο, η υδρόλυση των καρβαμιδίων γίνεται εντονότερη σε μεγαλύτερες πιέσεις CO₂^[9,11,12], οπότε η μετρούμενη ρόφηση του CO₂ ξεπερνά κατά πολύ το προαναφερθέν όριο.

Στις τριτοταγείς αμίνες, λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης του CO₂, δυσχεραίνεται ο σχηματισμός καρβαμιδίου και η συνολική κύρια αντίδραση είναι η εξής:



Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της παραπάνω αντίδρασης, το μέγιστο δυνατό φορτίο αντιδρώντος CO₂ είναι ίσο με 1 mol CO₂ ανά mol αμίνης. Οι τριτοταγείς αλκανολαμίνες έχουν αρκετά ακόμη πλεονεκτήματα, όμως ο ρυθμός ρόφησης CO₂ είναι πολύ χαμηλός, γεγονός που περιορίζει τη χρήση τους^[9-10,12]. Ορισμένες αμίνες, όπως η AMP^[11], αν και δεν είναι τριτοταγείς εμφανίζουν, λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης, παρόμοια συμπεριφορά.

Σε αυτή την εργασία μελετήθηκε η δέσμευση του CO₂ από υδατικά διαλύματα των πρωτοταγών αλκανολαμινών AMP και MPA και της τριτοταγούς MDEA σε μια προσπάθεια ανάπτυξης νέων διαλυτών που να συνδυάζουν τον υψηλό ρυθμό αντίδρασης των πρωτοταγών και το υψηλό φορτίο προσροφημένου CO₂ των τριτοταγών αλκανολαμινών. Η προσρόφηση του CO₂ μετρήθηκε σε θερμοκρασίες 298 K, 313 K, 323 K και 333 K και σε πιέσεις μεταξύ 0.5 – 10 bar.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υλικά

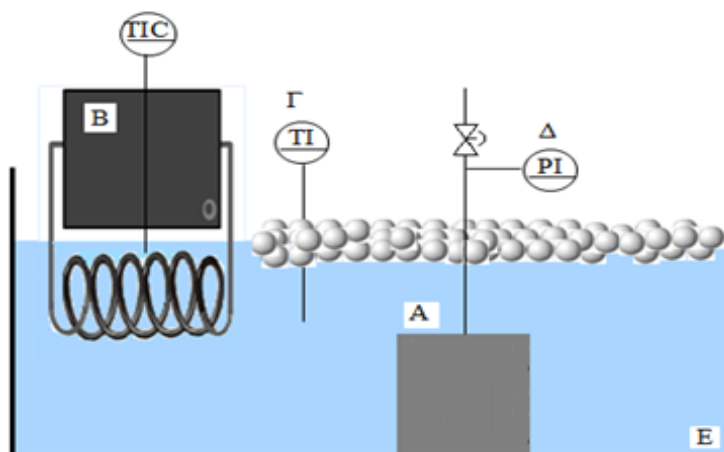
Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι πρωτοταγείς αλκανολαμίνες AMP και MPA και η τριτοταγής αλκανολαμίνη MDEA, καθαρότητας $\geq 99\%$ κατά mol, της εταιρείας ALDRICH, διοξείδιο του άνθρακα, καθαρότητας 99.9 % κατά mol, της εταιρείας AIR LIQUIDE HELLAS και δις απεσταγμένο νερό. Παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν τα εξής διαλύματα αλκανολαμινών: α) Υδατικό διάλυμα AMP 17.7 % κ.β. (≈ 2 M), β) Υδατικό διάλυμα MDEA 23.4 % κ.β. (≈ 2 M), γ) Υδατικό διάλυμα MPA 15.1 % κ.β. (≈ 2 M), δ) Υδατικό διάλυμα ισομοριακού μίγματος MPA-MDEA 19.3 % κ.β. (≈ 2 M) (ε) Υδατικό διάλυμα ισομοριακού μίγματος AMP-MPA 17.0 % κ.β. (≈ 2 M), ε) Υδατικό διάλυμα ισομοριακού μίγματος AMP-MDEA 20.8 % κ.β. (≈ 2 M) και στ) Υδατικό διάλυμα ισομοριακού μίγματος AMP-MPA-MDEA 19.11 % κ.β. (≈ 2 M).

Πειραματική διάταξη

Για τη μελέτη της ισορροπίας υγρού-αερίου στα συστήματα αλκανολαμινών χρησιμοποιήθηκε η πειραματική διάταξη που παρουσιάζεται στο Σχήμα 1. Αυτή αποτελείται από κελί υψηλής πίεσης στο οποίο επιτυγχάνονταν ισορροπία μεταξύ της αέριας φάσης αποτελούμενης κυρίως από CO₂ και της υγρής φάσης αποτελούμενης από τον υγρό διαλύτη και το διαλυμένο σε αυτόν CO₂. Για την μέτρηση της πίεσης και της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του κελιού, το κελί είναι εφοδιασμένο με ενδεικτικά πίεσης (μεταλλάκτη πίεσης ακρίβειας 0.01 bar) και θερμοκρασίας (ψηφιακού θερμομέτρου τύπου Pt-100 με ακρίβεια 0.1 K). Το κελί τοποθετείται σε λουτρό νερού, το οποίο διαθέτει ρυθμιστή θερμοκρασίας (ενώ η σταθερότητα της θερμοκρασίας που επιτυγχάνεται μέσω του ρυθμιστή ήταν ± 0.05 K). Για την ανάδευση της υγρής φάσης στο εσωτερικό του κελιού χρησιμοποιείται μαγνητικός αναδευτήρας. Ο προσδιορισμός της διαλυτότητας του CO₂ έγινε με μέτρηση της πτώσης πίεσης του αερίου, η οποία είναι αποτέλεσμα της διάλυσής του εντός της υγρής φάσης. Αντίστοιχη διάταξη έχει χρησιμοποιηθεί στη βιβλιογραφία για τον προσδιορισμό της

διαλυτότητας του CO₂ σε *N*-μέθυλο-2-πυρολιδόνη, ενός διαλύτη ο οποίος έχει προταθεί για τη δέσμευση του CO₂ με φυσική ρόφηση^[13]. Πραγματοποιήθηκε εκτενής έλεγχος του κελιού για τυχόν διαρροές.

Ο προσδιορισμός της διαλυτότητας του CO₂ έγινε με μέτρηση της πτώσης πίεσης του αερίου, ως αποτέλεσμα της διάλυσής του εντός της υγρής φάσης. Η διαλυτότητα του CO₂ σε αυτή την εργασία εκφράζεται σε mole CO₂ που απορροφώνται από το διάλυμα ανά mole αμίνης στο υδατικό διάλυμα. Για την εύρεση της τελικής ποσότητας του CO₂ που απορροφάται από το διάλυμα χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλα δεδομένα για την εξάρτηση της πυκνότητας του CO₂ από την πίεση^[14].



Σχήμα 1: Πειραματική διάταξη μέτρησης διαλυτότητας (A: κελί ισορροπίας, B: ρυθμιστής θερμοκρασίας και αντλία ανακυκλοφορίας ψυκτικού υγρού, Γ: ενδεικτικό θερμοκρασίας, Δ: Ενδεικτικό πίεσης, E: υδατόλουτρο).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

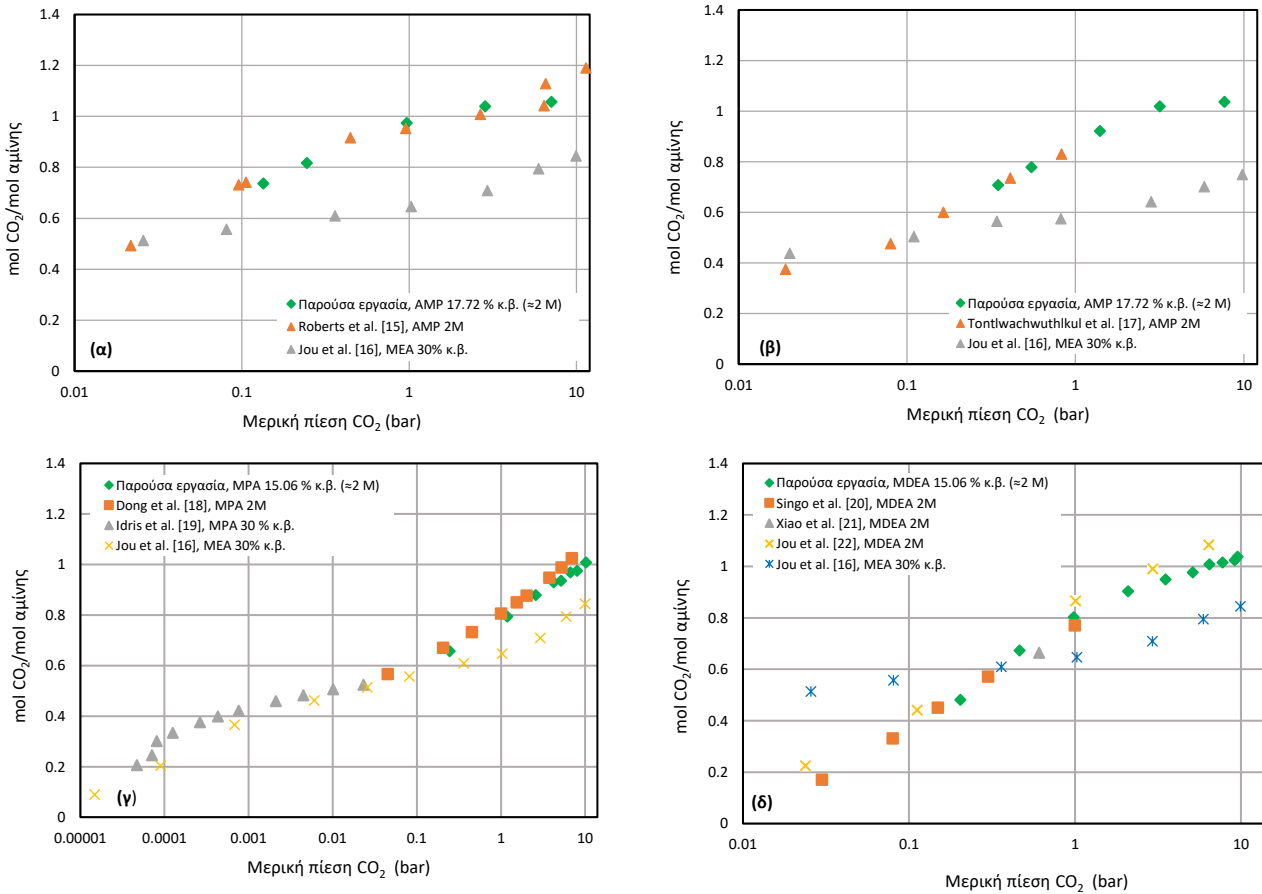
Μετρήθηκε η διαλυτότητα του CO₂ σε υδατικά διαλύματα των αλκανολαμινών AMP, MDEA και MPA και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν, όπου αυτό ήταν δυνατό, με τη βιβλιογραφία. Σε όλες τις περιπτώσεις, τα αποτελέσματα παρουσίαζαν ικανοποιητική συμφωνία με τη βιβλιογραφία, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.

Όλες οι αμίνες παρουσίασαν μεγαλύτερη ροφητική ικανότητα σε σχέση με την πλέον χρησιμοποιούμενη αμίνη, την MEA (Σχήμα 2). Ωστόσο, η AMP παρουσιάζει μεγαλύτερη διαλυτότητα σε CO₂ συγκρινόμενη με τις αμίνες MPA και MDEA (Σχήμα 3). Επιπροσθέτως, παρατηρείται ότι η AMP, σε σχετικά μικρές μερικές πιέσεις CO₂ (λίγο πάνω από 0.1 bar), παρουσιάζει μεγάλη διαλυτότητα, κοντά στα 0.8 mole CO₂ ανά mole αμίνης. Αντιθέτως, με την MDEA επιτυγχάνεται παρόμοια διαλυτότητα κοντά στο 1 bar.

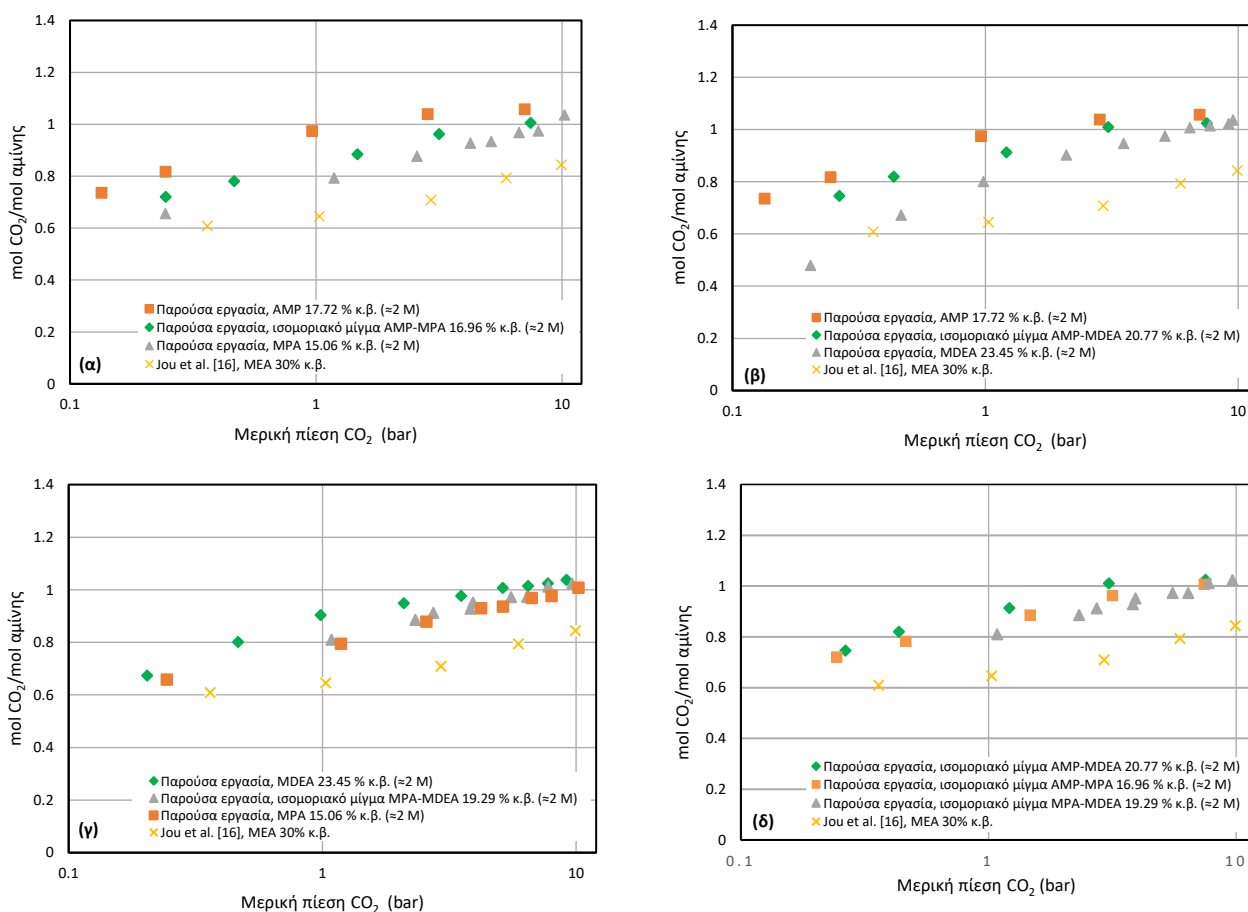
Είναι επίσης σημαντικό να τονιστεί ότι οι τιμές της διαλυτότητας του CO₂ στα διαλύματα MDEA και AMP ξεπερνούν το θεωρητικό όριο του 1 mole CO₂ ανά mole αμίνης, για σχετικά υψηλές πιέσεις ενώ στα διαλύματα MPA ξεπερνιέται κατά πολύ, το όριο των 0.5 mole CO₂ ανά mole αμίνης. Αυτό οφείλεται στην αύξηση του φυσικά διαλυμένου CO₂ και στην υδρόλυση των σχηματιζόμενων καρβαμιδίων σε σχετικά υψηλές πιέσεις, η οποία οδηγεί σε υψηλότερες τιμές διαλυτότητας. Η AMP παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά, λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης, με αυτή των τριτοταγών αμινών.

Στο Σχήμα 3 συγκρίνεται η ροφητική ικανότητα των ισομοριακών μιγμάτων AMP-MPA, AMP-MDEA και MPA-MDEA με αυτή των αμινών από τα οποία δημιουργούνται. Σε όλες τις περιπτώσεις η ροφητική ικανότητα των μιγμάτων είναι ενδιάμεση αυτής των καθαρών αμινών. Η παρατήρηση αυτή υποδηλώνει ότι καμία από τις δύο αμίνες δεν λειτουργεί είτε παρεμποδιστικά είτε ενισχυτικά.

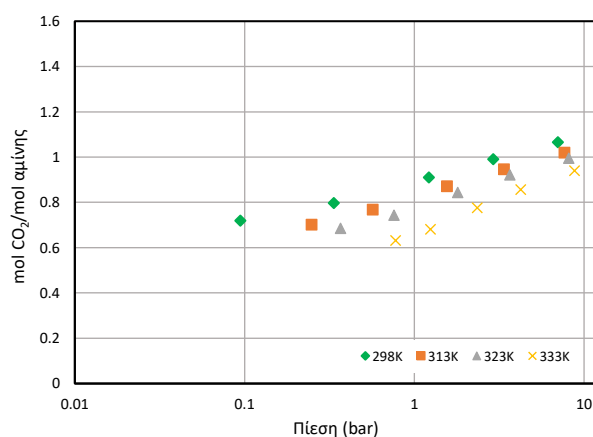
Τα μίγματα της AMP παρουσιάζουν μεγαλύτερη ροφητική ικανότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα μίγματα που μελετήθηκαν (Σχήμα 3). Συμπερασματικά, το φαινόμενο της στερεοχημικής παρεμπόδισης φαίνεται να συμβάλλει στη βελτίωση της ροφητικής ικανότητας ενός συστήματος σε CO₂. Τέλος, σε όλα τα μελετώμενα συστήματα παρατηρήθηκε ενίσχυση της ρόφησης του CO₂ σε χαμηλές θερμοκρασίες και σε υψηλές πιέσεις (Σχήματα 2-4).



Σχήμα 2: Διαλυτότητα CO₂ σε υδατικό διάλυμα AMP 17.7 % κ.β. (≈2 M) στους 313K (α), υδατικό διάλυμα AMP 17.7 % κ.β. (≈2 M) στους 333K (β), υδατικό διάλυμα MPA 15.1 % κ.β. (≈2 M) στους 313 K (γ) και σε υδατικό διάλυμα MDEA 23.4 % κ.β. (≈2 M) στους 313 K (δ).



Σχήμα 3: Διαλυτότητα CO₂ σε υδατικό διάλυμα ισομοριακού μίγματος AMP-MPA 17.0% κ.β. (≈2 M) στους 313K (α), υδατικό διάλυμα ισομοριακού μίγματος AMP-MDEA 20.8 % κ.β. (≈2 M) στους 313K (β), υδατικό διάλυμα ισομοριακού μίγματος MPA-MDEA 19.3 % κ.β. (≈2 M) (γ), και σύγκριση των τριών ισομοριακών μιγμάτων στους 313 K (δ).



Σχήμα 4: Διαλυτότητα CO₂ σε υδατικό διάλυμα ισομοριακού μίγματος AMP-MPA-MDEA 19.1 % κ.β. (≈2 M) (Δ) σε διάφορες θερμοκρασίες.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μελέτη μελετήθηκε πειραματικά η ρόφηση του CO₂ σε υδατικά διαλύματα των αλκανολαμινών AMP, MDEA και MPA καθώς και σε ισομοριακά μίγματα αυτών. Οι μελετούμενες αμίνες παρουσιάζουν μεγαλύτερη ροφητική ικανότητα CO₂ σε σύγκριση με την MEA. Η AMP παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά, λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης, με αυτή των

τριτοταγών αμινών με αποτέλεσμα να παρουσιάζει σχετικά υψηλή διαλυτότητα. Στην περίπτωση των ισομοριακών μιγμάτων δεν διαφαίνεται κάποια παρεμποδιστική είτε ενισχυτική δράση των συστατικών αμινών. Τα ισομοριακά μίγματα της AMP παρουσιάζουν μεγαλύτερη ροφητική ικανότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα μίγματα που μελετήθηκαν. Το φαινόμενο της στερεοχημικής παρεμπόδισης φαίνεται να συμβάλλει στη βέλτισση της ροφητικής ικανότητας ενός συστήματος σε CO₂. Τέλος, σε όλα τα συστήματα παρατηρήθηκε ενίσχυση της ρόφησης του CO₂ σε χαμηλές θερμοκρασίες και σε υψηλές πιέσεις.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Μέρος της παρούσας εργασίας εκτελέστηκε στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής του κ. Γιάννη Κόντου και καλύπτεται από υποτροφία του ΙΚΥ, η οποία χρηματοδοτήθηκε από την Πράξη «ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟΥ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΥΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ» από πόρους του ΕΠ «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση», 2014-2020.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>
- [2] http://ec.europa.eu/clima/policies/brief/eu/index_en.htm
- [3] <http://www.engineeringchallenges.org/cms/challenges.aspx>
- [4] Z. Feng, F. Cheng-Gang, W. You-Ting, W. Yuan-Tao, L. Ai-Min, Z. Zhi-Bing. Chem. Eng. J. 160(2) (2010) 691-697.
- [5] A.H. Younger, P. Eng. (2004) Natural gas processing principles and technology-part I. Gas Processors Association, Tulsa Oklahoma.
- [6] G. Processors. (2004) Gas Processors and Suppliers Association engineering data book. Tulsa, OK: GPSA.
- [7] B. Metz, O. Davidson, H.C. De Coninck, M. Loos, L.A. Meyer. (2005) IPCC, 2005: IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press.
- [8] P.V. Danckwerts. The absorption of carbon dioxide into aqueous amine solutions and the effects of catalysis. Trans. Instn. Chem. Eng. 22 (1967) 925-930.
- [9] A. Benamor, M.K. Aroua. Fluid Phase Equilibr. 231(2) (2005) 150-162.
- [10] A. Najafloo, A.T. Zoghi, F. Feyzi. J. Chem. Therm. 82 (2015) 143-155.
- [11] G. Sartori, D.W. Savage. Ind. Eng. Chem. Fundamen. 22 (2) (1983) 239-249.
- [12] K.P. Shen, M.H. Li. J. Chem. Eng. Data 37 (1) (1992) 96-100.
- [13] M.R. Bohloul, A. Vatani, S.M. Peyghambarzadeh. Fluid Phase Equilibr. 365 (2014) 106-111.
- [14] <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [15] B.E. Roberts, A.E. Mather. Chem. Eng. Comm. 64 (1988) 105-111. [16] F.Y. Jou, A.E. Mather, F.D. Otto. Can. J. Chem. Eng. 73 (1995) 140-147.
- [17] P. Tontiwachwuthikul, A. Meisen, C.J. Lim. J. Chem. Eng. Data 36 (1991) 130.
- [18] L. Dong, J. Chen, G. Gao. J. Chem. Eng. Data 55 (2010) 1030-1034.
- [19] Z. Idris, N. Peresunko, K.J. Jens, D.A. Eimer. Fluid Phase Equilibr. 387 (2015) 81-87.
- [20] S. Singto, T. Supap, R. Idem, P. Tontiwachwuthikul, S. Tantayanon, M.J. Al-Marri, A. Benamor. Separ. & Purif. Tech. 167 (2016) 97-107.
- [21] M. Xiao, H. Liu, R. Idem, P. Tontiwachwuthikul, Z. Liang. Appl. Energy 184 (2016) 219-229.
- [22] F.Y. Jou, A.E. Mather, F. D. Otto. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 21 (1982) 539-544.