

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2019.05.041

热钾碱溶液脱除沼气中 CO₂ 的反应动力学

张良佳 欧阳书情 毛琰昊 盖希坤 杨瑞芹 单胜道

(浙江科技学院生物与化学工程学院, 杭州 310023)

摘要: 根据 CO₂ 吸收过程串并联反应机理,建立了本征动力学方程;基于双膜扩散理论,建立了 CO₂ 吸收反应的宏观动力学方程,并结合溶液的非理想性,对速率方程中的浓度效应进行了修正,获得了8个修正模型。通过实验设计,测定并进行了模型参数估值,分别计算了各模型的残差。通过比较残差大小及其分布,对模型进行了筛选,选取模型4为理想模型。其动力学参数为:表观活化能 19 383.94 J/mol,表观指前因子 $3.0429 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。在此基础上,通过理论推导获得了热钾碱吸收 CO₂ 的本征动力学方程,其模型参数为:本征反应活化能 54.47 kJ/mol,指前因子 $3.2228 \times 10^9 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。计算了膜内转化系数 γ ,该值大于2,表明 CO₂ 吸收为快速反应过程,反应主要在膜内完成。

关键词: 沼气;热钾碱;二氧化碳吸收;宏观动力学;双驱动反应器

中图分类号: X713 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2019)05-0362-08

Reaction Kinetics of CO₂ Removal from Biogas Using Hot Potassium Carbonate Solvent

ZHANG Liangquan OUYANG Shuqing MAO Yanhao GAI Xikun YANG Ruiqin SHAN Shengdao
(School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: Following the mechanism of series-parallel reaction in CO₂ absorption process, the intrinsic kinetic equation was established. A macroscopic kinetic equation of CO₂ absorption reaction was established based on the theory of double membrane diffusion. Considering the none-ideal solution, the concentration effect in the rate equation was corrected differently to obtain eight correction models. Through the orthogonal experiment design, the experimental factors were reaction temperature, initial concentration of potassium carbonate, reaction time and mixture of methane and carbon dioxide, and the level of each factor was 3. The experimental data were measured in a double-drive reactor and the model parameters were estimated. The residual values of each model were calculated respectively. The models were contrasted by comparing the residual value sizes and distributions, and the model 4 was considered as the ideal with kinetic parameters as follows: apparent activation energy E_{ob} was 19 383.94 J/mol, apparent anterior factor $k_{ob}^{(0)}$ was $3.0429 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$. Through theoretical derivation based on these model parameters, the intrinsic kinetic equation of CO₂ absorption by hot potash was obtained with following model parameters: the intrinsic reaction activation energy E was 54.47 kJ/mol, the anterior factor k_0 was $3.2228 \times 10^9 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$. The conversion coefficient γ was calculated to be a value much greater than 2, which indicated that the CO₂ absorption was a rapid reaction process that mainly happened in the membrane.

Key words: biogas; hot potassium carbonate; carbon dioxide absorption; macrokinetics; dual drive reactor

0 引言

沼气作为一种可再生能源,主要通过有机废水、

动物粪便以及其他农业废弃物厌氧污泥发酵产生,主要成分为 CH₄ 和 CO₂。其中 CH₄ 体积分数在 40% ~ 70% 范围内,CO₂ 体积分数在 15% ~ 35% 范

收稿日期: 2018-09-29 修回日期: 2018-11-05

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(U1609214)、浙江省重点研发计划项目(2017C03010)和浙江省废弃生物质循环利用与生态处理技术重点实验室开放基金项目(2016REWB13)

作者简介: 张良佳(1965—),男,教授,主要从事化学反应器开发及放大效应研究,E-mail: zhlq816@163.com

围内,由于CH₄含量较低,CO₂含量高,限制了沼气的应用。通过对沼气进行净化和提纯处理,脱除CO₂后可获得高纯度甲烷气,因而可广泛应用于车用能源、化工原料、天然气等领域。

沼气提纯方法目前主要分为化学吸收法和物理吸收法。化学吸收法因吸收速率快、吸收容量高,是目前捕集CO₂的主要方法。化学吸收法中常用的吸收剂是碱性化学吸收液,主要分为热钾碱和有机胺类^[1-9]。

当前,针对热钾碱吸收CO₂,学者们的研究主要分为3方面^[10-14]:吸收过程基本化学性质、吸收过程热力学性质、吸收过程动力学性质。基本化学性质研究目前多集中于新型吸收剂开发,如基于基团贡献法对吸收剂进行筛选;热力学研究主要包括针对吸收反应过程热效应的测定、工业装置的节能降耗以及热力学模拟,也有学者从热力学基本理论出发,对CO₂吸收过程提出了新的反应机理^[15]。作为工业反应器设计和操作优化的基础,化学反应动力学方程的建立极为重要。由于CO₂吸收过程反应温度不高,通常在50~70℃之间,较低的温度水平使得反应速率常数对温度变化的敏感度增大,反应活化能的准确测定变得极为困难。因此,众多学者依据不同反应过程原理,采取不同型式的反应器和工艺,结合不同的操作条件,对CO₂吸收过程的动力学行为进行了研究^[16-20]。

上述研究所建立的动力学方程都是基于DANCKWERTS^[21]于1970年提出的3独立反应机理,该机理认为CO₂与OH⁻之间的反应是整个过程的控制步骤,其速率就是整个吸收过程的速率,其他反应则达到平衡。

当前,对于沼气系统中CO₂的脱除动力学研究尚未见文献报道,CH₄组分对CO₂吸收速率的影响以及活化能及反应级数的变化情况均需进行系统研究。在此背景下,本文采取CH₄和CO₂混合气体模拟沼气,根据前期研究所提出的4反应串并联机理建立本征动力学方程,基于吸收双膜理论建立宏观动力学方程,并据此进行实验设计,获得反应活化能、指前因子等模型参数,以期为工业反应器设计和操作优化奠定基础。

1 实验方法

实验测定动力学工艺流程如图1所示。气体(CH₄与CO₂混合气)由钢瓶通过减压阀输出,经过滤器过滤除去其中的水分,通过质量流量计控制气体流量,在质量流量计出口处安装一压力变送器检测管路气体压力,然后气体进入增湿器,增湿器安放在恒温水浴箱中维持一定的温度,经增湿后的气体

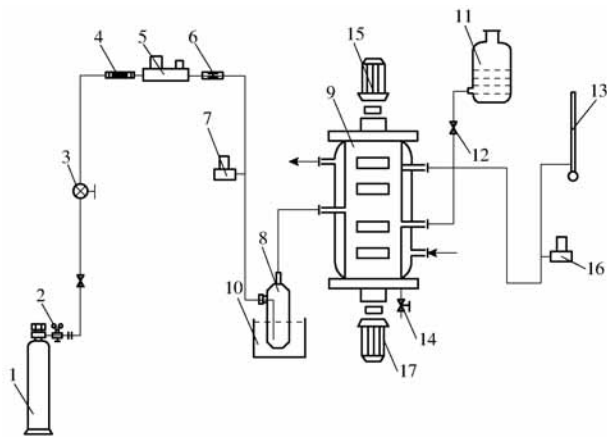


图1 二氧化碳气体吸收测定工艺流程图

Fig. 1 Process flow chart of carbon dioxide gas absorption measurement

1. 气体钢瓶 2. 减压阀 3. 调节阀 4. 过滤器 5. 质量流量计
6. 止逆阀 7, 16. 压力变送器 8. 玻璃增湿器 9. 双驱动搅拌吸收器
10. 恒温水浴箱 11. 吸收剂瓶 12. 截止阀 13. 皂膜流量计
14. 吸收液取样阀 15, 17. 交流电动机

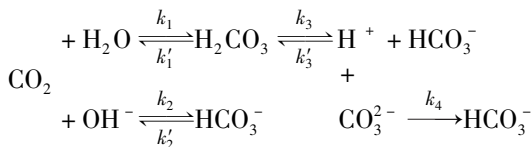
进入吸收瓶(即双驱动反应器),吸收瓶中存放一定浓度的热钾碱溶液,在一定的温度和一定的搅拌速率下,气液两相接触,吸收过程发生,到达规定的反应时间后,吸收液经取样阀取出,并准确量取体积,吸收后的气体经皂膜流量计放空。

双驱动搅拌吸收器是一个气液接触界面已知的设备,由玻璃制成,内管直径为70 mm,外套管直径为90 mm,高200 mm,内外套管之间通过恒温水保温,以保持反应器内反应温度一定,气相搅拌桨、液相搅拌桨的转速分别通过数显调速器调节。吸收器中液面的位置应控制在液相搅拌桨上桨的下缘1 mm左右,以保证桨叶转动时正好刮在液面上,以达到更新表面的目的。吸收液从吸收剂瓶一次准确加入。

2 结果与讨论

2.1 CO₂吸收反应本征动力学方程

通过前期研究,获得CO₂吸收反应机理



式中 k_i —— i 反应的速率常数

k'_i —— i 逆反应速率常数

由此可推导CO₂吸收反应动力学方程

$$\begin{aligned} (-r_{\text{CO}_2}) &= k_1 c_{\text{CO}_2} c_{\text{H}_2\text{O}} + k_2 c_{\text{CO}_2} c_{\text{OH}^-} - k'_1 c_{\text{H}_2\text{CO}_3} - k'_2 c_{\text{HCO}_3^-} = \\ &= k_1 c_{\text{H}_2\text{O}} \left(c_{\text{CO}_2} - \frac{k'_1 c_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{k_1 c_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + k_2 c_{\text{OH}^-} \left(c_{\text{CO}_2} - \frac{k'_2 c_{\text{HCO}_3^-}}{k_2 c_{\text{OH}^-}} \right) = \\ &= k_1 c_{\text{H}_2\text{O}} \left(c_{\text{CO}_2} - \frac{c_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{K_1 c_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + k_2 c_{\text{OH}^-} \left(c_{\text{CO}_2} - \frac{c_{\text{HCO}_3^-}}{K_2 c_{\text{OH}^-}} \right) \end{aligned}$$

式中 K_1, K_2 ——反应平衡常数
 $(-r_{CO_2})$ —— CO_2 吸收本征反应速率
 c_i —— i 组分在吸收液中浓度

根据化学平衡原理： $c_{CO_2}^* = c_{H_2CO_3} / (K_1 c_{H_2O}) = c_{HCO_3^-} / (K_2 c_{OH^-})$ ，故

$$(-r_{CO_2}) = (k_1 c_{H_2O} + k_2 c_{OH^-})(c_{CO_2} - c_{CO_2}^*)$$

式中 $c_{CO_2}^*$ ——溶液中与 H_2CO_3 、 H_2O 及 HCO_3^- 、 OH^- 呈平衡的 CO_2 浓度

溶液中 H_2O 是大量的，故 c_{H_2O} 很高，因此可以认为在整个反应过程中为定值，又由于 CO_2 为非极性分子，在极性分子水中溶解度很小，同时 OH^- 离子浓度远高于 H^+ 离子浓度，故也可以认为 OH^- 离子浓度在整个反应过程中保持定值。令

$$k = k_1 c_{H_2O} + k_2 c_{OH^-}$$

则 $(-r_{CO_2}) = k(c_{CO_2} - c_{CO_2}^*)$

该方程实际上是 CO_2 吸收过程总速率方程，为拟一级可逆反应。

2.2 吸收反应宏观动力学方程

根据文献 [15] 分析，当气相搅拌转速较高 (140 r/min 以上) 时，可以认为气膜传质阻力完全消去，气相主体中 CO_2 分压与气液相界面处的分压相等；对溶液而言，溶液中 H_2O 和 OH^- 离子浓度较高，可以认为在整个吸收反应过程中基本保持不变，因此只需对溶液中 CO_2 浓度进行分析计算即可，各反应组分在气液相中浓度分布如图 2 所示。

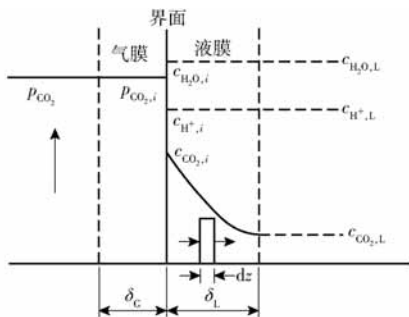


图2 液膜内各反应组成浓度分布示意图

Fig.2 Diagram of concentration distribution of reaction components in liquid film

根据双膜论，对 CO_2 在液膜中的吸收反应作物料衡算，公式为

$$D_{CO_2} \frac{d^2 c_{CO_2}}{dz^2} = (-r_{CO_2}) = k(c_{CO_2} - c_{CO_2}^*)$$

式中 D_{CO_2} ——液膜内 CO_2 扩散系数， m^2/s
 无因次化，设

$$\bar{z} = \frac{z}{\delta_L} \quad \bar{c}_{CO_2} = \frac{c_{CO_2} - c_{CO_2,L}^*}{c_{CO_2,i} - c_{CO_2,L}^*}$$

得
$$\frac{d^2 \bar{c}_{CO_2}}{d\bar{z}^2} = \frac{k\delta_L^2}{D_{CO_2}} \bar{c}_{CO_2}$$

边界条件

$$\bar{z} = \begin{cases} 0 & (\bar{c}_{CO_2} = 1) \\ 1 & (\bar{c}_{CO_2} = 0) \end{cases}$$

令 $\gamma^2 = \frac{k\delta_L^2}{D_{CO_2}}$ ， γ 称为膜内转化系数，则

$$\frac{d^2 \bar{c}_{CO_2}}{d\bar{z}^2} = \gamma^2 \bar{c}_{CO_2}$$

求解得

$$\bar{c}_{CO_2} = \frac{-e^{-\gamma(1-\bar{z})} + e^{\gamma(1-\bar{z})}}{e^\gamma - e^{-\gamma}} = \frac{\text{sh}(\gamma(1-\bar{z}))}{\text{sh}\gamma}$$

宏观反应速率

$$N_{CO_2} = (-r'_{CO_2}) = -D_{CO_2} \frac{dc_{CO_2}}{dz} \Big|_{z=0}$$

$$N_{CO_2} = \frac{\gamma}{\text{th}\gamma} k_L (c_{CO_2,i} - c_{CO_2,L}^*)$$

式中 k_L —— CO_2 在液膜中的传质系数

$c_{CO_2,L}^*$ ——溶液主体中 CO_2 平衡浓度

当 $\gamma > 3$ 时， $\text{th}\gamma \approx 1$ ，则

$$N_{CO_2} = \sqrt{kD_{CO_2}} (c_{CO_2,i} - c_{CO_2,L}^*)$$

在相界面处达到平衡

$$p_{CO_2} = H_{CO_2} c_{CO_2,i}$$

式中 H_{CO_2} —— CO_2 溶解度系数

$$N_{CO_2} = k_{ob} (p_{CO_2} - p_{CO_2,L}^*)$$

其中 $k_{ob} = \sqrt{kD_{CO_2}} / H_{CO_2} = k_{ob}^{(0)} \exp(-E_{ob} / (RT))$

式中 $k_{ob}^{(0)}$ ——表观指前因子

E_{ob} ——表观活化能

R ——普通气体常数

T ——吸收反应温度

$p_{CO_2,L}^*$ ——与液相主体中 CO_2 浓度呈平衡的气相分压

2.3 宏观动力学方程模型修正及参数求解

定义转化度为

$$f = \frac{c_{HCO_3^-}}{2c_{CO_3^{2-}} + c_{HCO_3^-}}$$

即

$$\frac{c_{CO_3^{2-}}}{c_{HCO_3^-}} = \frac{1-f}{2f}$$

由于溶液为非理想溶液，故需对上述宏观动力学方程进行修正，修正模型如下：

模型 1 $N_{CO_2} = k_{ob} (p_{CO_2} - p_{CO_2,L}^*)$

模型 2 $N_{CO_2} = k_{ob} (p_{CO_2} - p_{CO_2,L}^*)^n$

模型 3

$$N_{CO_2} = k_{ob} \left(1 - \frac{1}{2}f + \frac{1}{6}f^2\right)^m (p_{CO_2} - p_{CO_2,L}^*)$$

模型 4

$$N_{CO_2} = k_{ob} \left(1 + \frac{1}{2}f - \frac{1}{6}f^2 \right)^m (p_{CO_2} - p_{CO_2,L}^*)$$

模型 5

$$N_{CO_2} = k_{ob} \left(1 - \frac{1}{2}f + \frac{1}{6}f^2 \right)^n (p_{CO_2} - p_{CO_2,L}^*)^n$$

模型 6

$$N_{CO_2} = k_{ob} \left(1 + \frac{1}{2}f - \frac{1}{6}f^2 \right)^m (p_{CO_2} - p_{CO_2,L}^*)^n$$

模型 7

$$N_{CO_2} = k_{ob} \left(1 - \frac{1}{2}f + \frac{1}{6}f^2 \right)^m (p_{CO_2} - p_{CO_2,L}^*)^n$$

模型 8

$$N_{CO_2} = k_{ob} \left(1 + \frac{1}{2}f - \frac{1}{6}f^2 \right)^m (p_{CO_2} - p_{CO_2,L}^*)^n$$

模型 1 属于 2 参数模型; 模型 2 ~ 6 为 3 参数模型; 模型 7、8 为 4 参数模型。

2.4 实验设计

为获得宏观动力学模型中各参数值, 实验因素取 4 个, 分别为反应温度、碳酸钾的初始浓度、反应时间以及甲烷与二氧化碳混合气中 CO₂ 体积分数, 其中混合气按沼气组成配制, CO₂ 体积分数在 15% ~ 36% 范围, 各因素水平为 3, 正交表表头设计为 L₉(3⁴) 形式。实验时其它条件为: 气相转速 140 r/min、液相转速 120 r/min。实验原始数据如表 1 所示。

表 1 实验原始数据

Tab. 1 Raw data

实验序号	反应时间 t/h	K ₂ CO ₃ 初始浓度 / (mol·L ⁻¹)	反应温度 T/°C	CO ₂ 体积分数 / %	CO ₂ 吸收体积 / mL
1	2.5	1.0	50	15.3	28.16
2	3.0	1.2	50	25.3	35.63
3	3.5	1.4	50	35.5	37.33
4	3.0	1.0	60	35.5	28.33
5	3.5	1.2	60	15.3	34.45
6	2.5	1.4	60	25.3	38.00
7	3.5	1.0	70	25.3	30.72
8	2.5	1.2	70	35.5	34.00
9	3.0	1.4	70	15.3	36.67

表 2 模型变量观测值

Tab. 2 Overview of model variable observations

参数	实验序号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>f</i>	0.035 2	0.079 8	0.120 0	0.328 1	0.060 5	0.062 5	0.215 8	0.186 0	0.057 7
<i>N</i> _{CO₂} / (mol·m ⁻² ·s ⁻¹)	3.000 0 × 10 ⁻⁴	6.790 0 × 10 ⁻⁴	1.035 0 × 10 ⁻³	2.340 0 × 10 ⁻³	4.396 0 × 10 ⁻⁴	7.530 0 × 10 ⁻⁴	1.318 0 × 10 ⁻³	1.914 0 × 10 ⁻³	5.780 0 × 10 ⁻⁴
(<i>p</i> _{CO₂} - <i>p</i> _{CO₂} [*]) / Pa	12 957	21 480	30 174	29 847	12 955	21 418	21 024	29 913	12 941

2.5 模型计算及参数求解

模型中各变量计算如下:

(1) *N*_{CO₂} 的计算

$$N_{CO_2} = n_{CO_2} / (St)$$

其中

$$n_{CO_2} = fV_L c_{CO_3^{2-}}^0$$

故

$$N_{CO_2} = \frac{fV_L}{St} c_{CO_3^{2-}}^0$$

式中 *n*_{CO₂} —— CO₂ 总吸收量, mol

S —— 反应的截面积, m²

*V*_L —— 吸收液总体积, mL

*c*_{CO₃²⁻}⁰ —— 溶液中 CO₃²⁻ 离子初始浓度, mol/m³

(2) 转化度 *f* 的计算

$$f = V_f / V_f^0 - 1$$

式中 *V*_f、*V*_f⁰ —— 吸收后和吸收前 1 mL 吸收液酸解后放出的 CO₂ 校正后体积, mL

(3) CO₂ 平衡分压的计算

$$p_{CO_2} = p_{CO_2,i} = p - 0.017 51 (1 - 0.3f)$$

$$p_{CO_2,L}^* = 1.98 \times 10^8 (c_{CO_3^{2-}}^0)^{0.4} \left(\frac{f^2}{1-f} \right) \exp \left(-\frac{8 160}{T} \right)$$

式中 *p* —— 系统总压

转化度 *f*、CO₂ 分压差及吸收速率 *N*_{CO₂} 计算数据如表 2 所示。

以 4 参数模型 7 为例, 说明模型中各参数的求解, 则

$$N_{CO_2} = k_{ob} \left(1 - \frac{1}{2}f + \frac{1}{6}f^2 \right)^m (p_{CO_2} - p_{CO_2,L}^*)^n$$

其中 $k_{ob} = k_{ob}^{(0)} \exp \left(-\frac{E_{ob}}{RT} \right)$

$$\ln N_{CO_2} = \ln k_{ob}^{(0)} - \frac{E_{ob}}{R} \frac{1}{T} + m \ln \left(1 - \frac{1}{2}f + \frac{1}{6}f^2 \right) + n \ln (p_{CO_2} - p_{CO_2,L}^*)$$

式中 *m* —— 转化度的校正系数

n —— 吸收分压差即推动力的校正系数

设: $\ln k_{ob}^{(0)} = a$, $-\frac{E_{ob}}{R} = b$, 则上式转化为

$$\ln N_{CO_2} = a + b \frac{1}{T} + m \ln \left(1 - \frac{1}{2}f + \frac{1}{6}f^2 \right) + n \ln (p_{CO_2} - p_{CO_2,L}^*)$$

构造函数

$$F(a, b, m, n) = \sum \left[a + b \frac{1}{T} + m \ln \left(1 - \frac{1}{2}f + \frac{1}{6}f^2 \right) + n \ln (p_{CO_2} - p_{CO_2,L}^*) - \ln N_{CO_2,i} \right]^2$$

下角标 i 表示实验序号。

令 $w_i = \frac{1}{T}$

$$x_i = \ln \left(1 - \frac{1}{2}f + \frac{1}{6}f^2 \right)$$

$$y_i = \ln (p_{CO_2} - p_{CO_2,L}^*) \quad z = \ln N_{CO_2,i}$$

则 $F(a, b, m, n) = \sum (a + bw_i + mx_i + ny_i - z_i)^2$

根据 $\frac{\partial F}{\partial a} = \frac{\partial F}{\partial b} = \frac{\partial F}{\partial m} = \frac{\partial F}{\partial n} = 0$

则 $\frac{\partial F}{\partial a} = 2 \sum (a + bw_i + mx_i + ny_i - z_i) = 0$

$$\begin{cases} Na + b \sum w_i + m \sum x_i + n \sum y_i - \sum z_i = 0 \\ a \sum w_i + b \sum w_i^2 + m \sum x_i w_i + n \sum y_i w_i - \sum z_i w_i = 0 \\ a \sum x_i + b \sum x_i w_i + m \sum x_i^2 + n \sum x_i y_i - \sum x_i z_i = 0 \\ a \sum y_i + b \sum w_i y_i + m \sum x_i y_i + n \sum y_i^2 - \sum y_i z_i = 0 \end{cases}$$

式中 N ——实验次数

求解,得各模型参数计算值如表3所示。

表3 各宏观动力学模型参数估值

Tab.3 Parameter estimation for each macro dynamic model

模型参数	模型							
	1	2	3	4	5	6	7	8
a	-6.039 6	-12.034 3	-10.252 8	-10.400 1	-12.234 3	-11.867 0	-10.932 1	-10.932 0
b	-3 643.217 4	-3 678.859 6	-2 370.443 0	-2 331.481 6	-3 887.271 4	-3 496.276 7	-2 530.047 5	-2 466.403 0
m			-6.262 9	7.366 8			-5.512 2	6.640 6
n		1.615 4			1.705 0	1.537 5	1.121 6	1.097 8
$k_{ob}^{(0)} / (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$	$2.382 5 \times 10^{-3}$	$5.937 0 \times 10^{-6}$	$3.525 9 \times 10^{-5}$	$3.042 9 \times 10^{-5}$	$4.860 8 \times 10^{-6}$	$7.018 2 \times 10^{-6}$	$1.787 5 \times 10^{-5}$	$1.787 7 \times 10^{-5}$
$E_{ob} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	30 289.71	30 586.04	19 707.86	19 383.94	32 318.77	29 068.04	21 034.81	20 502.57

模型7动力学方程为

$$N_{CO_2} = 1.787 5 \times 10^{-5} e^{-\frac{21034.81}{RT}} \left(1 - \frac{f}{2} + \frac{1}{6}f^2 \right)^{-5.512 2} \cdot (p_{CO_2} - p_{CO_2,L}^*)^{1.121 6}$$

其余宏观动力学模型不一一罗列。

2.6 模型验证与筛选

2.6.1 模型的统计学验证与筛选

定义残差 E_r 为: $E_r = (N_{CO_2} - N_{CO_2,cal}) / N_{CO_2,cal} \times$

100%,其中 $N_{CO_2,cal}$ 表示模型计算值,以模型7为例,各实验点残差如表4所示。

其余模型残差计算不再一一罗列,将各模型于每一实验点上残差列表,如表5所示。由表5各模型残差数据可知:模型1、2、5、6残差很大,最大值分别为84.746 5%、45.385 6%、54.433 3%、38.489 3%,都远超过了10%,说明模型存在较大的不足之处,不能与实际情况相符合。探讨其原因,可发现这

表4 模型7各实验点残差 E_r 计算

Tab.4 Calculation of residual value E_r for each experimental point for model 7

参数	实验序号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$N_{CO_2} / (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	$3.000 0 \times 10^{-4}$	$6.790 0 \times 10^{-4}$	$1.035 0 \times 10^{-3}$	$2.340 0 \times 10^{-3}$	$4.396 0 \times 10^{-4}$	$7.530 0 \times 10^{-4}$	$1.318 0 \times 10^{-3}$	$1.914 0 \times 10^{-3}$	$5.780 0 \times 10^{-4}$
$N_{CO_2,cal} / (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	$3.210 0 \times 10^{-4}$	$6.391 5 \times 10^{-4}$	$1.043 1 \times 10^{-3}$	$2.245 0 \times 10^{-3}$	$4.350 7 \times 10^{-4}$	$7.688 9 \times 10^{-4}$	$1.415 9 \times 10^{-3}$	$1.944 6 \times 10^{-3}$	$5.380 6 \times 10^{-4}$
$E_r / \%$	-6.541 7	6.235 4	-0.779 2	4.230 0	1.040 8	-2.066 1	-6.916 7	-1.572 2	7.423 1

表5 各模型各实验点上残差 E_r

Tab.5 Residual E_r values at each experimental point of each model

实验序号	模型								%
	1	2	3	4	5	6	7	8	
1	-23.467 4	0.985 7	-9.758 5	-8.884 6	2.414 9	-0.163 3	-6.541 7	-6.404 0	
2	4.487 8	1.012 0	7.287 3	6.661 7	0.092 3	1.729 7	6.235 4	5.874 2	
3	13.380 2	-11.078 2	2.896 5	1.440 9	-12.828 7	-9.673 7	-0.779 2	-1.325 5	
4	84.746 5	45.385 6	1.740 8	3.277 9	54.433 3	38.489 3	4.230 0	5.286 1	
5	-20.038 4	5.171 5	-1.910 9	-1.553 2	5.938 8	4.492 2	1.040 8	0.742 0	
6	-17.152 9	-20.031 4	0.989 3	1.288 9	-22.918 1	-17.450 8	-2.066 1	-1.254 6	
7	7.413 3	4.546 4	-8.158 3	-8.931 0	6.772 4	2.580 9	-6.916 7	-7.833 6	
8	9.632 7	-14.110 4	2.455 3	1.365 3	-16.207 5	-12.351 4	-1.572 2	-1.733 8	
9	-23.472 4	0.408 3	5.847 2	6.697 8	-0.814 2	1.490 0	7.423 1	7.813 3	

4种模型有如下特点:模型1属2参数模型,未做任何校正;模型2、5、6属于3参数模型,参数*n*对分压差项进行了校正,4类模型的共同点都忽略了溶液非理想性对吸收过程的影响。由其存在的残差可说明,分压差已不是构成残差的主要原因,它能够反映吸收过程真实的推动力,由此可推测,构成残差的主要因素可能是溶液的非理想性。

模型3、4、7、8绝对值最大的残差为-9.7585%,其绝对值小于10%,可见这4种模型都能够较好地反映实际情况。虽然模型3、4属于3参数模型,7、8属于4参数模型,但它们有一共同点,都是对转化度*f*进行了相应的校正,由此可见,溶液的非理想性确实是造成吸收速率变化的主要因素。但模型3参数*m* = -6.2629,模型4参数*m* = 7.3668,可见随着溶液转化度*f*增大,吸收速率是加快的。

模型3、4相互之间没有根本性的差别,模型7、8也是一样,从残差大小以及正负分布来看,模型7、8最大残差为7.8133%,正负分布也比较均匀,都是4正5负;而模型3、4残差分布不是十分均匀,6正3负,其原因在于模型7、8除了对转化度*f*进行校正以外,还对分压差进行了校正,从而提高了模型的精度。

进一步分析发现:分压校正系数*n*与1偏离不大,如模型7的*n* = 1.1216,模型8的*n* = 1.0978,可见若将对溶液非理想性的校正称为“粗调”的话,则对分压差的校正只能称为“微调”,所以在准确度以及残差分布方面能取得更好的结果。

但伴随着准确度的提高,模型的简洁性却受到损害,同时物理意义也不明确。综合比较,两类模型各有优缺点,在保证残差能够满足一定精度要求的前提下,尽量保持模型的简洁,应该成为模型筛选的一条重要准则,所以建议选取模型3或4。

比较模型3、4,可发现两者还存在细微差别,最大残差绝对值,模型3为9.7585%,大于模型4的8.9310%,同时模型3的*m*为负数,模型4的*m*为正数,故从统计学角度最终建议选取模型4为最优模型。

2.6.2 模型适应性实验验证

通过改变实验条件扩展实验范围以验证所选模型的适应性,本文进行了两组实验,实验序号记为10、11;反应时间分别为2.8、3.3h;K₂CO₃初始浓度分别为1.1、1.3mol/L;反应温度分别为65、55℃。实验结果如表6所示。

由表6数据可见,各优选模型对实验范围的变化具有较好的适应性,其残差都在预期的范围内,而模型7、8比模型3、4具有更小的残差。

表6 模型适应性验证残差 *E_r*

Tab.6 Model adaptability validation residuals *E_r* values

实验序号	优选模型			
	3	4	7	8
10	4.473 2	3.546 8	3.039 2	3.343 2
11	4.476 2	3.717 7	2.666 7	3.664 6

通过综合比较,本文最终选择模型4为最优模型,其动力学方程如下

$$N_{CO_2} = 3.0429 \times 10^{-5} e^{-\frac{19383.94}{RT}} \left(1 + \frac{f}{2} - \frac{1}{6}f^2\right)^{7.3668} \cdot (p_{CO_2} - p_{CO_2,L}^*)$$

其表观活化能 *E_{ob}* = 19383.94 J/mol,表观指前因子 *k_{ob}⁽⁰⁾* = 3.0429 × 10⁻⁵ mol/(m²·s·Pa)。

2.7 本征动力学方程的建立

根据 *k_{ob}* = √(*kD_{CO2}*/H_{CO2}),故

$$k = k_{ob}^2 H_{CO_2}^2 / D_{CO_2}$$

CO₂ 在水中的扩散系数及亨利系数计算公式为

$$D_{CO_2-H_2O} = 2.35 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{2199}{T}\right)$$

$$H_{CO_2-H_2O} = 2.86 \times 10^6 \exp\left(-\frac{2044}{T}\right)$$

最后得

$$k = 3.2228 \times 10^9 \exp\left(-\frac{6551.96}{T}\right)$$

活化能 *E* = 54.47 kJ/mol,而指前因子 *k₀* = 3.2228 × 10⁹ m³/(mol·s)。

本征动力学方程为

$$(-r_{CO_2}) = 3.2228 \times 10^9 \exp\left(-\frac{6551.96}{T}\right) (c_{CO_2} - c_{CO_2}^*)$$

2.8 CO₂ 吸收反应机理判断

根据 $\gamma = \frac{\sqrt{kD_{CO_2}}}{k_L}$,可见 γ 的计算关键是获得 *D_{CO2}* 值,即 CO₂ 在碳酸钾溶液中的扩散系数,公式为

$$D_{CO_2-K_2CO_3} = D_{CO_2-H_2O} \left(\frac{\mu_{H_2O}}{\mu_{K_2CO_3}}\right)^{0.82}$$

其中 $D_{CO_2-H_2O} = 2.35 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{2199}{T}\right)$

$$\mu_{H_2O} = 1.86 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{16400}{RT}\right)$$

$$\mu_{K_2CO_3} = AT^2 + BT + C$$

$$A = 2.79 \times 10^{-7} W^2 - 2.04 \times 10^{-6} W + 9.65 \times 10^{-5}$$

$$B = -2.0 \times 10^{-4} W^2 + 1.37 \times 10^{-3} W - 7.23 \times 10^{-2}$$

$$C = 3.63 \times 10^{-2} W^2 - 0.225 W + 13.86$$

式中 *W*——碳酸钾质量分数

各物理量计算结果如表7所示。

现对上述9组正交实验数据分别计算 γ 值,如表8所示。由表中数据可见,实验序号为2时吸收反应液的膜内转化系数 $\gamma = 3.9990 (>3)$,为所有实验点中最小值,该序号对应的操作条件为反应温度为 50°C ,碳酸钾初始浓度为 1.2 mol/L ,反应时间为 3 h ,气相转速为 140 r/min ,液相转速为 120 r/min 。

表7 不同碳酸钾溶液浓度时A、B、C参数

Tab.7 A, B and C parameters at different concentrations of potassium carbonate

参数	碳酸钾浓度/(mol·L ⁻¹)		
	1.0	1.2	1.4
W/%	13.821	16.585	19.349
A	9.6223×10^{-5}	9.6169×10^{-5}	9.6115×10^{-5}
B	-0.07211	-0.07208	-0.07204
C	13.8296	13.8237	13.8178

表8 本征反应速率常数和膜内转化系数 γ

Tab.8 Intrinsic reaction rate constants and intra membrane conversion coefficient γ values

实验序号	T/K	$c_{\text{K}_2\text{CO}_3}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\mu_{\text{H}_2\text{O}}$	$\mu_{\text{K}_2\text{CO}_3}$	$D_{\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}}$	$D_{\text{CO}_2-\text{K}_2\text{CO}_3}$	k_L	k	γ
1	323.15	1.0	8.3280×10^{-4}	0.57543	2.6046×10^{-9}	3.7696×10^{-9}	3.4467×10^{-5}	5.0441	4.0007
2	323.15	1.2	8.3280×10^{-4}	0.57358	2.6046×10^{-9}	3.7817×10^{-9}	3.4537×10^{-5}	5.0441	3.9990
3	323.15	1.4	8.3280×10^{-4}	0.57497	2.6046×10^{-9}	3.7726×10^{-9}	3.4484×10^{-5}	5.0441	4.0003
4	333.15	1.0	6.9337×10^{-4}	0.48584	3.1949×10^{-9}	4.5596×10^{-9}	3.8757×10^{-5}	9.2703	5.3047
5	333.15	1.2	6.9337×10^{-4}	0.48394	3.1949×10^{-9}	4.5775×10^{-9}	3.8853×10^{-5}	9.2703	5.3020
6	333.15	1.4	6.9337×10^{-4}	0.48537	3.1949×10^{-9}	4.5640×10^{-9}	3.8781×10^{-5}	9.2703	5.3040
7	343.15	1.0	5.8348×10^{-4}	0.41550	3.8725×10^{-9}	5.4381×10^{-9}	4.3204×10^{-5}	16.4437	6.9215
8	343.15	1.2	5.8348×10^{-4}	0.41353	3.8725×10^{-9}	5.4640×10^{-9}	4.3333×10^{-5}	16.4437	6.9173
9	343.15	1.4	5.8348×10^{-4}	0.41500	3.8725×10^{-9}	5.4446×10^{-9}	4.3236×10^{-5}	16.4437	6.9205

由于 γ 值远大于2,可见 CO_2 吸收为快速反应过程,反应主要在液膜内进行,该特点为后续的工业规模反应器选型提供了重要的依据。

3 结论

(1)建立了 CO_2 吸收反应的宏观动力学方程,通过对分压差以及转化度的校正,构建了8种具有不同参数的修正模型,通过正交实验求解了各模型参数,比较了各模型残差的大小及分布,同时对各模

型进行了适应性验证,最终筛选出理想的宏观动力学模型。其表观活化能为 19383.94 J/mol ,表观指前因子为 $3.0429 \times 10^{-5}\text{ mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ 。

(2)在建立宏观动力学模型的基础上,获得了吸收反应本征动力学方程,其本征活化能为 54.47 kJ/mol ,指前因子为 $3.2228 \times 10^9\text{ m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 。

(3)计算了膜内转化系数 γ ,该值大于2,表明 CO_2 吸收反应为快速反应,反应主要集中在液膜内完成。

参 考 文 献

- [1] 姜宁,李春福,王远江,等. 天然气脱二氧化碳工艺方法综述[J]. 化学工程与装备, 2011(7):147-150. JIANG Ning, LI Chunfu, WANG Yuanjiang, et al. Overview of removal process of carbon dioxide from natural gas[J]. Chemical Engineering and Equipment, 2011(7):147-150. (in Chinese)
- [2] BAUER F, PERSSON T, HULTEBERG C, et al. Biogas upgrading-technology overview, comparison and perspectives for the future[J]. Biofuels Bioproducts and Biorefining, 2013, 7(5): 499-511.
- [3] 潘良,徐晓秋,高德玉,等. 沼气脱碳提纯技术研究进展[J]. 黑龙江科学,2015,6(12):18-20. PAN Liang, XU Xiaoqiu, GAO Deyu, et al. Progress in the decarbonization purification technology of biogas [J]. Heilongjiang Science, 2015, 6(12):18-20. (in Chinese)
- [4] JAVED K H, MAHMUD T, PURBA E. The CO_2 capture performance of a high-intensity vortex spray scrubber [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 162(2): 448-456.
- [5] 张京亮,赵杉林,赵荣祥,等. 现代二氧化碳吸收工艺研究[J]. 当代化工,2011,40(1):88-91. ZHANG Jingliang, ZHAO Shanlin, ZHAO Rongxiang, et al. Research on modern CO_2 absorption process [J]. Contemporary Chemical Industry, 2011, 40(1):88-91. (in Chinese)
- [6] 丁键,任佳佳,李峥,等. 二段式吸收塔强化水洗技术提纯沼气过程[J]. 化工学报,2016,67(10):4203-4210. DING Jian, REN Jiajia, LI Zheng, et al. Process of two-stage absorption column to strengthen water scrubbing technology to purify biogas [J]. CIESC Journal, 2016, 67(10):4203-4210. (in Chinese)
- [7] NAJAFI M J, MOHEBBI V. Solubility measurement of carbon dioxide in water in the presence of gas hydrate[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2014, 21: 738-745.
- [8] KOLACZKOWSKI S T, AWDRY S, LE C D, et al. Removal of CO_2 from a submersible atmosphere by scrubbing with water-

- experiments in a single column[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, 100: 157 – 169.
- [9] 闫平科, 王来贵. 二氧化碳的捕集及资源化研究进展[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2011(6): 4 – 6.
YAN Pingke, WANG Laigui. Overview of progress in capture and resource of carbon dioxide [J]. *China Non-Metallic Mining Industry Herald*, 2011(6): 4 – 6. (in Chinese)
- [10] 周灵杰. 高效二氧化碳复合吸收剂的应用研究[J]. *广州化工*, 2014, 42(4): 80 – 82.
ZHOU Lingjie. The applied research of highly active synergized absorbent for CO₂ [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2014, 42(4): 80 – 82. (in Chinese)
- [11] 曾庆, 郭印诚, 牛振祺, 等. 填料塔中氨水吸收二氧化碳的传质性能[J]. *化工学报*, 2011, 62(增刊1): 146 – 150.
ZENG Qing, GUO Yincheng, NIU Zhenqi, et al. Mass transfer performance of CO₂ absorption into aqueous ammonia in a packed column [J]. *CIESC Journal*, 2011, 62(Supp. 1): 146 – 150. (in Chinese)
- [12] RYCKEBOSCH E, DROUILLON M, VERVAEREN H. Techniques for transformation of biogas to biomethane [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35(5): 1633 – 1645.
- [13] 刘应书, 魏广飞, 张辉, 等. 沼气提纯过程中醇胺溶液吸收CO₂传质性能[J]. *化工学报*, 2013, 64(11): 4096 – 4104.
LIU Yingshu, WEI Guangfei, ZHANG Hui, et al. Mass transfer in CO₂ absorption by alkanolamine aqueous solution for biogas purification [J]. *CIESC Journal*, 2013, 64(11): 4096 – 4104. (in Chinese)
- [14] MUMFORD K A, SMITH K H, ANDERSON C J, et al. Post-combustion capture of CO₂: results from the solvent absorption capture plant at hazewood power station using potassium carbonate solvent[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(1): 138 – 146.
- [15] 张良佺, 郑猫英, 毛琰昊, 等. 热钾碱溶液脱除沼气中CO₂反应机制与相际传质研究[J/OL]. *农业机械学报*, 2019, 50(4): 283 – 289.
ZHANG Liangquan, ZHENG Maoying, MAO Yanhao, et al. Reaction mechanism and interphase mass transfer of CO₂ from biogas by hot potassium carbonate solvent[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2019, 50(4): 283 – 289. http://www.j-csam.org/jscam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20190432&flag=1. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2019.04.032. (in Chinese)
- [16] 庄永定, 张成芳. 加压下热钾碱溶液吸收二氧化碳的研究[J]. *华东化工学院学报*, 1983(3): 327 – 336.
ZHUANG Yongding, ZHANG Chengfang. A study on the absorption of CO₂ by hot potash solution at elevated pressure [J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 1983(3): 327 – 336. (in Chinese)
- [17] 张仁伟, 涂晋林, 施亚钧. 氨基乙酸活化热钾碱吸收二氧化碳动力学研究[J]. *化肥工业*, 1988(1): 3 – 8.
ZHANG Renwei, TU Jinlin, SHI Yajun. Kinetics of absorption of carbon dioxide in hot potassium solution activated by glycolic acid [J]. *Chemical Fertilizer Industry*, 1988(1): 3 – 8. (in Chinese)
- [18] SUN W C, YONG C B, LI M H. Kinetics of the absorption of carbon dioxide into mixed aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol and piperazine [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2005, 60(2): 503 – 516.
- [19] 申淑锋, 冯晓霞, 赵瑞红. 活化碳酸钾溶液吸收CO₂的动力学研究[J]. *高校化学工程学报*, 2013, 27(5): 903 – 909.
SHEN Shufeng, FENG Xiaoxia, ZHAO Ruihong. Kinetics of CO₂ absorption by promoted aqueous potassium carbonate solution [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2013, 27(5): 903 – 909. (in Chinese)
- [20] 张良佺, 盖希坤, 杨瑞琴, 等. 双驱动反应器中热钾碱吸收二氧化碳的动力学研究[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(7): 2490 – 2497.
ZHANG Liangquan, GAI Xikun, YANG Ruiqin, et al. Kinetic study of purification of carbon dioxide in biogas using hot potassium carbonate solution process in reactor of double driving [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(7): 2490 – 2497. (in Chinese)
- [21] DANCKWERTS P V. *Gas – liquid reactions*[M]. London: Mc Graw Hill Book Co., 1970: 339.