
Absorción de CO₂ en columna de burbujeo por reacción con álcalis

Antonio Blanco, Alicia García-Abuín, Diego Gómez-Díaz, José M. Navaza*

Begoña Sanjurjo, Isabel Vidal-Tato

Grupos PF&PT y Ecoeficiencia. Departamento de Ingeniería Química-ETSE. Universidad de Santiago de Compostela.

Absorption of CO₂ in bubble column reaction with alcalis

Absorció de CO₂ en columna de bombolleig per reacció amb àlcalis

Recibido: 14 de julio de 2009; aceptado: 21 de octubre de 2009

RESUMEN

El presente estudio analiza el proceso de captura de gases ácidos mediante absorción gas-líquido con reacción química, en disolución acuosa y medio básico. El medio básico procede de la disolución de diferentes álcalis. El dispositivo experimental utilizado para poner en contacto las distintas fases fue una columna de burbujeo. Se estudió la influencia de la concentración de los distintos solutos y el caudal de gas alimentado al equipo de contacto sobre el proceso global de captura.

Palabras clave: captura, absorción, CO₂, álcalis.

SUMMARY

Present work analyses the capture process of acid gases by means of gas-liquid absorption with chemical reaction into the liquid phase with hydroxyl ions from different alkalis. A bubble column reactor has been employed to put in contact both phases. Then, the influence of different solutes concentration in liquid phase and the gas flow-rate fed to the contactor upon the global capture process have been analysed.

Keywords: capture, absorption, CO₂, alkalis.

RESUM

El present estudi analitza el procés de captura de gasos àcids mitjançant absorció gas-líquid amb reacció química, en dissolució aquosa i medi bàsic. El medi bàsic procedeix de la dissolució de diferents àlcalis. El dispositiu experimental utilitzat per posar en contacte les diferents fases és una columna de bombolleig. S'estudia la influència de la concentració dels diversos soluts i del cabdal de gas alimentat a l'equip de contacte sobre el procés global de captura.

Mots clau: captura, absorció, CO₂, àlcalis.

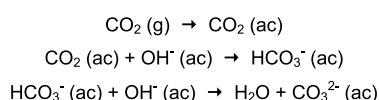
* Autor para la correspondencia: Departamento de Ingeniería Química. ETSE. Universidad de Santiago de Compostela. c/ Lope Gómez de Marzoa s/n. Campus Sur. E-15782. Santiago de Compostela. A Coruña. España. (josemanuel.navaza@usc.es)

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de distintas alternativas para la separación y captura de gases contaminantes es, en la actualidad, una línea de investigación de interés y, en particular, la transferencia de materia como fenómeno limitante es tema de bastantes estudios⁽¹⁻³⁾. La absorción con reacción química de gases ácidos en disoluciones de álcalis ofrece nuevas posibilidades para la exaltación de la transferencia de materia. Sin embargo, esta técnica apenas está desarrollada a nivel industrial a diferencia del proceso de absorción con aminas, de más fácil regeneración, aunque la velocidad de captura suele ser menor que en el caso de álcalis. Los avances realizados en la regeneración de los sistemas absorbentes basados en álcalis aumenta el interés hacia éstos como medios de captura. Como ejemplo podemos citar el proceso de carbonatación⁽⁴⁾.

En el presente trabajo se ha estudiado la absorción de dióxido de carbono mediante disoluciones acuosas de hidróxido cálcico y de hidróxido sódico en una unidad de columna de burbujeo. Las variables consideradas fueron el caudal de gas alimentado y la concentración de los distintos álcalis empleados.

La reacción química entre los álcalis y el dióxido de carbono⁽⁵⁾ se considera rápida, resultando la transferencia de materia gas-líquido la etapa limitante del proceso global. Las reacciones son las siguientes:



MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente estudio se han utilizado disoluciones acuosas de hidróxido cálcico y sódico como fases líquidas absorbentes de dióxido de carbono. Los solutos fueron suministrados por Merck y Panreac, respectivamente, con una pureza superior al 99 %. El agua fue en todos los casos agua destilada. La concentración de las disoluciones acuosas de hidróxido cálcico fue inferior a $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, mientras que en el caso de disoluciones acuosas de hidróxido sódico fue inferior a $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Estas disoluciones se prepararon por pesada empleando una balanza KERN 770 con una exactitud de $\pm 10^{-4} \text{ g}$. El dióxido de carbono fue suministrado por Carburos Metálicos, con una pureza del $\pm 99,995 \%$. El caudal de gas alimentado al equipo de contacto, se varió entre 18 y $30 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

El equipo de contacto utilizado, descrito en trabajos previos^(3,7), fue una columna de burbujeo cilíndrica, de 7 cm de diámetro interno y 100 cm de altura, construida en metacrilato. En este equipo se puede variar el volumen de líquido y, consecuentemente, la altura del mismo, permitiendo estudiar la influencia del volumen de la fase líquida en la operación de absorción.

En cabeza de columna hay dos bocas, de las cuales una se utiliza como salida del gas y otra como entrada del líquido. El fondo de columna dispone de dos bocas, una de ellas central y en la que se introdujo el distribuidor de gas de un solo orificio.

El caudal de dióxido de carbono puro, procedente de una bombona provista de un manorreductor, se regula con un medidor/controlador de caudal másico 5850 Brooks Instruments calibrado por el suministrador. El caudal de gas

de salida se determina con otro medidor de caudal de similares características.

Para evitar que se produzca algún proceso de transferencia de materia adicional al que se pretende estudiar, el gas se satura en agua previamente haciéndolo pasar a través de dos frascos lavadores de placa porosa, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, en los que se introduce el agua destilada. De este modo, se evalúa únicamente la resistencia de la fase líquida a la transferencia del gas y se elimina cualquier otra resistencia al transporte de materia (contradifusión).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se han desarrollado estudios previos empleando agua como líquido absorbente en la columna de burbujeo y en la figura 1 se observa que a medida que el volumen de la fase líquida es mayor en el equipo de contacto, aumenta más rápidamente el valor de la concentración de gas absorbido, y por lo tanto, aumenta también la velocidad de absorción. Este comportamiento es debido a que a medida que aumenta el volumen de la fase líquida, aumenta también la altura del líquido, el tiempo de residencia de las burbujas es mayor y el área interfacial también. Se observó el mismo comportamiento para los distintos caudales de gas empleados en el presente trabajo de investigación. A la vista de estos resultados experimentales, los cuales mostraron un comportamiento similar, se optó por emplear un volumen de líquido intermedio (3 L) para los sistemas de absorción con reacción química.

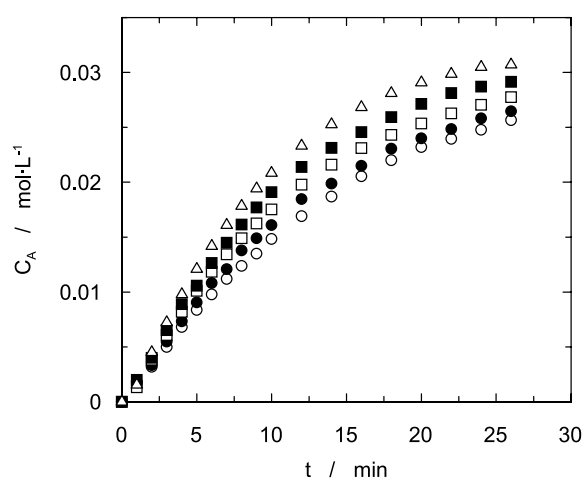


Figura 1. Influencia del volumen de líquido en la columna de burbujeo sobre la velocidad de transferencia de materia. $Q_g = 24 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. (○) $V_L = 1.2 \text{ L}$; (●) $V_L = 1.8 \text{ L}$; (□) $V_L = 2.4 \text{ L}$; (■) $V_L = 3 \text{ L}$; (△) $V_L = 3.6 \text{ L}$.

La absorción de dióxido de carbono va acompañada de una reacción química entre el dióxido de carbono previamente absorbido en la fase líquida y los iones hidroxilo presentes en la disolución acuosa. Dicha absorción es considerada por distintos investigadores dentro del tipo de régimen instantáneo. En este régimen, la velocidad de transferencia de materia está exaltada por la reacción química existente al mantenerse la fuerza impulsora en su valor más alto.

En la figura 2 se muestra la evolución del pH durante el proceso de captura de dióxido de carbono. Se puede observar en dicha figura que se produce una disminución del pH a medida que avanza la absorción al consumirse parte

de los iones hidroxilo presentes en la fase líquida. En los instantes iniciales de los experimentos se alcanzan valores similares a los de equilibrio lo que corrobora la rapidez de la absorción-reacción del dióxido de carbono.

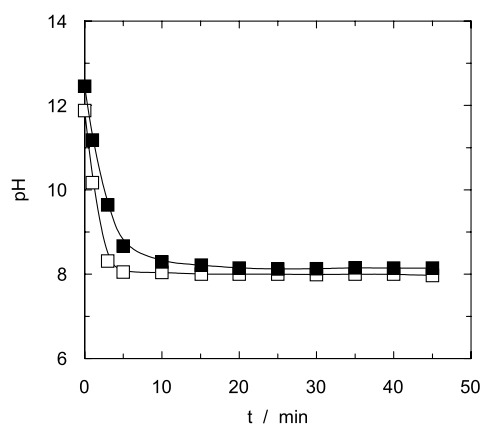


Figura 2. Seguimiento del pH de la fase líquida a lo largo del experimento de absorción de dióxido de carbono para el sistema $\text{CO}_2 - \text{Ca}(\text{OH})_2$, $Q_g = 18 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. (\square) $C_{Bo} = 0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, (\blacksquare) $C_{Bo} = 0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La figura 3 muestra un ejemplo de los datos experimentales obtenidos en los experimentos de absorción. En dicha figura se observa que para un caudal de gas fijo a la entrada, el caudal de salida va aumentando continuamente hasta alcanzar un valor igual al caudal de entrada. El caudal de dióxido de carbono absorbido se determina por diferencia entre el caudal de entrada y el de salida.

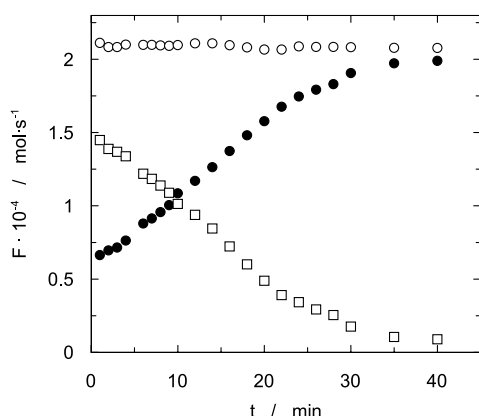


Figura 3. Evolución temporal del proceso de absorción. $[\text{Ca}(\text{OH})_2]_o = 0,015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $Q_g = 18 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. (\circ) Caudal molar de entrada; (\bullet) Caudal molar de salida; (\square) Caudal molar absorbido.

En las figuras 4 y 5 se muestra el efecto de la concentración de hidróxido cálcico y sódico sobre la velocidad de absorción en las disoluciones acuosas de hidróxido cálcico y sódico. Para el sistema dióxido de carbono – hidróxido cálcico (Figura 4) se observa que a medida que la concentración inicial de soluto en la fase líquida es mayor, la velocidad inicial de absorción es mayor, ya que la reacción química provoca que la fuerza impulsora se mantenga alta y, por tanto, la velocidad de transferencia es mayor cuanto mayor es la concentración de reactivo en la fase líquida. En este caso, el dióxido de carbono absorbido reacciona de manera inmediata siguiendo el mecanismo mostrado en la introducción.

Para el sistema dióxido de carbono – hidróxido sódico, como se puede observar en la figura 5, no se aprecia una disminución monótonica del caudal de dióxido de carbono absorbido al aumentar el tiempo de operación, que había sido el comportamiento observado en el caso del sistema dióxido de carbono – hidróxido cálcico. Para todas las disoluciones acuosas de hidróxido sódico se observa que se forma un “plateau” después de un primer descenso del caudal de gas absorbido. Los períodos de velocidad constante que se dan en los “plateau”, así como en el instante inicial para la disolución de hidróxido sódico $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, se corresponde con una cinética de absorción química de pseudo-primer orden. Dicho régimen de absorción se debe a que la concentración de iones hidroxilo es muy alta y en estas condiciones la velocidad de absorción es la etapa limitante del proceso global.

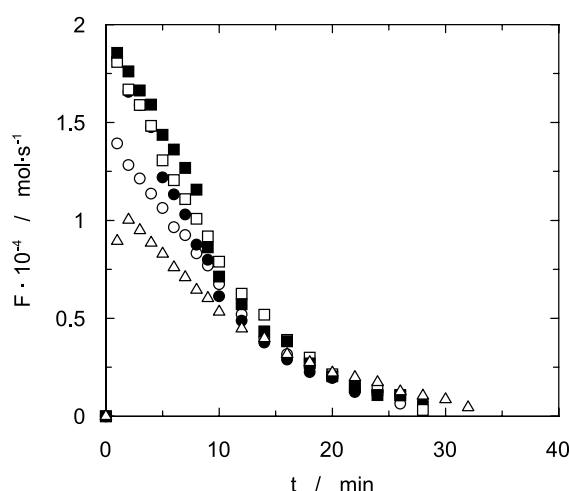


Figura 4. Influencia de la concentración inicial de hidróxido cálcico sobre la velocidad de transferencia de materia. $Q_g = 24 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. (\circ) $[\text{Ca}(\text{OH})_2]_o = 0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (\bullet) $[\text{Ca}(\text{OH})_2]_o = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (\square) $[\text{Ca}(\text{OH})_2]_o = 0,015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (\blacksquare) $[\text{Ca}(\text{OH})_2]_o = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (\triangle) $[\text{Ca}(\text{OH})_2]_o = 0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

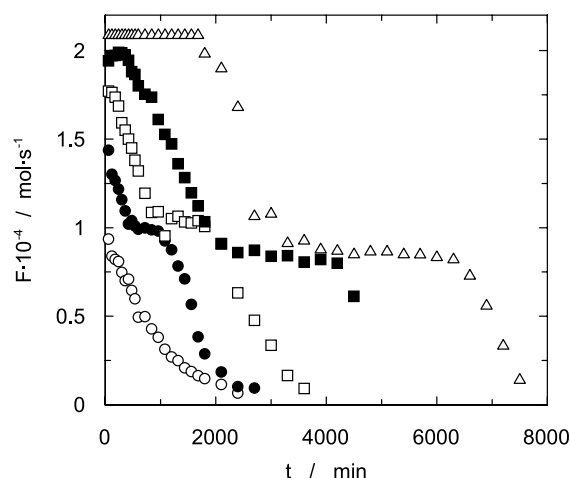


Figura 5. Influencia de la concentración inicial de hidróxido sódico sobre la velocidad de transferencia de materia. $Q_g = 18 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. (\circ) $[\text{NaOH}]_o = 0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (\bullet) $[\text{NaOH}]_o = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (\square) $[\text{NaOH}]_o = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (\blacksquare) $[\text{NaOH}]_o = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (\triangle) $[\text{NaOH}]_o = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

En la figura 6 se muestra el esquema del proceso de absorción acompañado de reacción química mediante un régimen rápido de pseudo-primer orden. En este régimen, la reacción química se produce en su totalidad en la película líquida (plano de reacción) debido a la alta concentración de iones hidroxilo en la fase líquida.

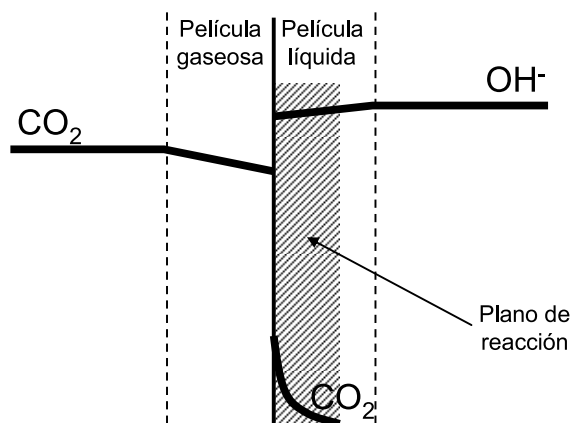
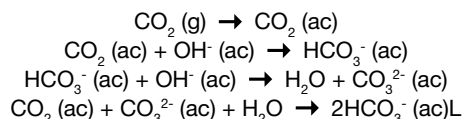


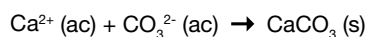
Figura 6. Esquema de absorción con reacción química en régimen rápido de pseudoprimer orden.

Para explicar el comportamiento observado en el proceso de absorción con reacción química para el sistema dióxido de carbono – hidróxido sódico se debe analizar el mecanismo de reacción. Además de las reacciones comúnmente tenidas en cuenta en este tipo de procesos de absorción de dióxido de carbono en presencia de álcalis, y que se han mostrado en la sección de introducción, existe otra reacción indicada en estudio previos^(8,9), la cual tiene lugar bajo ciertas condiciones de operación. De esta manera el mecanismo de reacción global sería el siguiente:



La reacción química incorporada al mecanismo inicial, en la cual el ión carbonato reacciona con el dióxido de carbono absorbido en la fase líquida, supone una nueva vía de captura de dióxido de carbono. Esta última reacción química solamente tiene importancia cuando ya existe una concentración elevada de ión carbonato en el seno de la fase líquida, por eso se observa la formación del "plateau" una vez ya ha reaccionado una parte importante de dióxido de carbono, produciéndose la formación de ión bicarbonato y posteriormente del ión carbonato.

El hecho de que el comportamiento observado para el sistema dióxido de carbono – hidróxido sódico, no se haya obtenido para el dióxido de carbono – hidróxido cálcico, se debe a que no se produce en este último caso la reacción entre el dióxido de carbono y el ión carbonato. Esto es debido a que el ión carbonato que se forma, reacciona con los iones calcio presentes en la fase acuosa y precipita en forma de carbonato cálcico (ver la siguiente reacción) debido a la baja solubilidad de este compuesto, al contrario del hidróxido sódico que es muy soluble.



CONCLUSIONES

La velocidad de captura de dióxido de carbono de las dos disoluciones alcalinas analizadas en el presente estudio es elevada, aunque el comportamiento obtenido respecto al mecanismo de reacción química, y su influencia sobre la velocidad de captura, es diferente.

La principal diferencia entre ambos sistemas radica en que en el caso del hidróxido sódico se produce una segunda zona de absorción constante. Esta zona no se observa en disoluciones acuosas de hidróxido cálcico. Este comportamiento se puede explicar en función de la reacción entre el dióxido de carbono y el ión carbonato, cuando este último alcanza una concentración elevada, y en función de la diferente solubilidad del hidróxido sódico y el hidróxido cálcico (mucho menos soluble este último).

BIBLIOGRAFÍA

1. Susianto; Pétrissans, M.; Pétrissans, A.; Zoulalian, A.: «Experimental study and modelling of mass transfer during simultaneous absorption of SO₂ and NO₂ with chemical reaction» Chem Eng Process 44 (2005) 1075–1081.
2. Ebrahimi, S.; Kleerebezem, R.; van Loosdrecht, M. C. M.; Heijnen, J. J.: «Kinetics of the reactive absorption of hydrogen sulfide into aqueous ferric sulfate solutions». Chem Eng Sci 58 (2003) 417–427.
3. Gómez-Díaz, D.; Navaza, J. M.; Sanjurjo, B.; Vázquez-Orgeira, L.: «Nuevo absorbente para la eliminación de CO₂» Afinidad 64 (2007) 705-708.
4. Nikulshina, V.; Gálvez, M. E.; Steinfeld, A.: «Kinetic analysis of the carbonation reactions for the capture of CO₂ from air via the Ca(OH)₂-CaCO₃-CaO solar thermochemical cycle» Chem Eng J 129 (2007) 75–83.
5. García-Carmona, J.; Gómez-Morales, J.; Rodríguez-Clemente, R.: «Rhombohedral-scalenohedral calcite transition produced by adjusting the solution electrical conductivity in the system Ca(OH)₂-CO₂-H₂O» J Coll Interf Sci 261 (2003) 434-440.
6. Álvarez, E.; Sanjurjo, B.; Cancela, A.; Navaza, J. M.: «Mass transfer and influence of physical properties of solutions in a bubble column» Chem Eng Res Des 78 (2000) 889-893.
7. Gómez-Díaz, D.; Navaza, J. M.; Sanjurjo, B.: «Mass-transfer enhancement or reduction by surfactant presence at a gas-liquid interface» Ind Eng Chem Res 48 (2009) 2671–2677.
8. Maalej, S.; Benadda, B.; Otterbein, M.: «Influence of pressure on the hydrodynamics and mass transfer parameters of an agitated bubble reactor» Chem Eng Technol 24 (2001) 77-84.
9. Mani, F.; Peruzzini, M.; Stoppioni, P.: «CO₂ absorption by aqueous NH₃ solutions: speciation of ammonium carbamate, bicarbonate and carbonate by a ¹³C NMR study» Green Chem 8 (2006) 995–1000.