

Kazimierz Brodowicz, Andrzej Pacek

Instytut Techniki Ciepłej
Politechniki Warszawskiej

ZALEŻNOŚCI RÓWNOWAGOWE DLA UKŁADU GAZ ZE ZGAZOWANIA WĘGLA - METANOL

W pracy wyznaczono zależności równowagowe dla układu wieloskładnikowego: gaz ze zgazowania węgla - metanol. Gaz składa się z tlenku węgla, wodoru i metanu, które to składniki traktowane są łącznie jak inert oraz związków kwaśnych (siarkowodoru i dwutlenku węgla). Uwzględniono również obecność w gazie par metanolu. Dane równowagowe są niezbędne przy obliczaniu procesu absorpcji związków kwaśnych (H_2S i CO_2). W dostępnej literaturze brak jest tego typu informacji. Ograniczono się do ważnego technologicznie zakresu parametrów.

$$T \in (215 - 250 \text{ K}), \quad P = 3 \text{ MPa},$$

$$\text{stężenia wlotowe } Y_{CO_2} \in (0,01 - 0,2), \quad Y_{H_2S} \in (0 - 0,015).$$

Przedstawiono wpływ stężenia CO_2 na rozpuszczalność H_2S oraz wpływ stężenia H_2S na rozpuszczalność CO_2 jak również wpływ temperatury na rozpuszczalność obu tych gazów. Wyniki obliczeń przedstawione graficznie umożliwiają obliczenia procesu równoczesnej absorpcji H_2S i CO_2 i mogą być wykorzystane do inżynierskich obliczeń procesu absorpcji.

Zaproponowany program numeryczny bazujący na pracy [6] pozwala wyznaczyć zależności równowagowe również dla innych układów wieloskładnikowych, jeżeli dysponuje się odpowiednim zestawem dla wszystkich kombinacji układów binarnych, jakie można uzyskać ze składników mieszaniny i rozpuszczalnika. Tego typu dane można znaleźć w literaturze [4], [6], [7], [9].

WYKAZ OZNACZEŃ

B - współczynnik wirialu, $cm^3/(g \cdot mol)$

f - fugatywność w stanie standardowym, atm

P - ciśnienie, MPa

- R - uniwersalna stała gazowa, $\text{cm}^3 \cdot \text{atm} / (\text{g} \cdot \text{mol} \cdot \text{K})$
 S - znak sumy w schemacie 1
 T - temperatura, K
 V - objętość, cm^3
 X - udział molowy w fazie ciekłej, moli/mol mieszaniny
 Y - udział molowy w fazie gazowej, moli/mol mieszaniny
 Z - współczynnik ściśliwości, wielkość bezwymiarowa
 Λ - stała Wilsona, wielkość bezwymiarowa
 γ - współczynnik aktywności, wielkość bezwymiarowa
 ϕ - współczynnik lotności, wielkość bezwymiarowa

Indeksy

- i, j, k - numer składnika
 n - całkowita liczba składników

Zastosowano jednostki zgodne z oryginałem pracy, z której zaczerpnięto poszczególne zależności.

1. WSTĘP

Gaz uzyskiwany ze zgazowania węgla zawiera domieszki związków kwaśnych CO_2 , H_2S , których usuwanie (zwłaszcza H_2S) jest niezbędne przed jego dalszym zagospodarowaniem. Jedną z metod usuwania tych składników jest ich absorpcja metanolem. Z uwagi na ewentualne wprowadzenie tej metody w kraju, przy zupełnym braku danych równowagowych dla takiego układu, podjęto teoretyczne określenie równowagi przedstawione w pracy.

Skład gazu uzyskiwanego ze zgazowania węgla, a w tym i zawartość związków kwaśnych, zależy zarówno od rodzaju węgla jak i technologii zgazowania. Użyty w pracy skład i odpowiednie wartości udziałów molowych poszczególnych składników nawiązują do węgla z kopalni Janina i technologii K o p p e r s - T o t z e k [5]. Zestawienie tych wartości uzupełnione o rozpuszczalność poszczególnych składników gazu w metanolu, przedstawione jest w tabelicy 1 [1], [2]).

Z danych tych wynika, że składniki H_2S i CO_2 rozpuszczają się znacznie intensywniej od pozostałych (CO , H_2 , CH_4), tak że rozpuszczalność tych ostatnich można przy określaniu równo-

T a b l i c a 1

Skład gazu z węgla z kopalni Janina
zgazowanego metodą Koppers-Totzek

Gaz		Rozpuszczalność w metanolu dla różnych temperatur			Roztwór w metanolu
Skład- nik	Udziały molowe Y_i	210 K	230 K	250 K	Szacunkowe. udziały molowe X_i
CO	0,420÷0,480	0,00046	0,000410	0,000320	0,000207
H ₂	0,280÷0,310	0,000058	0,000087	0,000116	0,0000342
CO ₂	0,120÷0,180	0,1234	0,03629	0,021770	0,018500
H ₂ S	0,01 ÷ 0,015	0,6967	0,156800	0,116100	0,008708
CH ₄	0,005÷0,010	0,00145	0,00101	0,000726	0,000011

wag pominąć. Oznacza to, że ich zawartość nie wpływa na rozpuszczalność ani H₂S ani CO₂, natomiast każdy z tych składników wpływa na rozpuszczalność drugiego. Uwzględniono również w składzie gazu obecność par metanolu, których ilość uwarunkowana jest temperaturą metanolu. W tych warunkach równowagę termodynamiczną CO₂ (z gazu o składzie jak w tabelicy 1) i metanolu można przedstawić w postaci funkcji

$$X_{CO_2} = f_1(Y_{CO_2}, Y_{H_2S} = \text{const}, T = \text{const}, P = \text{const}) \quad (1)$$

i analogicznie równowagę H₂S

$$X_{H_2S} = f_2(Y_{H_2S}, Y_{CO_2} = \text{const}, T = \text{const}, P = \text{const}) \quad (2)$$

Jak wiadomo równowagę termodynamiczną określa warunek równości lotności każdego składnika w każdej fazie. Wyrażając lotność w gazie przez współczynnik lotności (ϕ_i), a lotność w cieczy przez współczynnik aktywności (γ_i) można określić równowagę przy pomocy związków

$$\phi_i(Y_i, P_i) = \gamma_i X_i r_i^* \quad (3)$$

z których można wyznaczyć funkcje (1) i (2), jeżeli znane są wartości ϕ_1 i γ_1 oraz wartość lotności w stanie standardowym f_1^* w określonym stanie termodynamicznym.

Odchylenie od stanów gazów doskonałych, wynikające między innymi z tego, że H_2S jest substancją polarną, uwzględniono w obliczeniach wprowadzając do opisu fazy gazowej wirialne równanie stanu w wersji *Haydena - O'Connell* [3]. Zgodnie z literaturą zapewnia ono dużą dokładność wyznaczanych stałych (dla różnego rodzaju substancji: polarnych, niepolarnych) oraz pozwala na opis stanu gazu przez własności jego molekuł, co jest szczególnie przydatne przy braku danych eksperymentalnych dotyczących równowagi, jak w rozpatrywanym przypadku.

Współczynniki aktywności ciśnieniowej w fazie ciekłej wyznaczono w oparciu o równania *Wilsona* [6]. Jak wiadomo pozwalają one na wyznaczenie współczynników aktywności w układach wieloskładnikowych, w oparciu o dane eksperymentalne dotyczące układów binarnych [4].

Wyznaczenie funkcji (1) i (2) w oparciu o powyższe zależności wymagało znacznej ilości obliczeń, zarówno ze względu na uwikłane zależności między poszczególnymi wielkościami jak i konieczność przeliczenia funkcji w wielu punktach (stanach termodynamicznych). Do obliczeń użyto zaadaptowany program obliczeniowy z pracy *Pransnitza* [6], wprowadzając do niego równanie stanu *Haydena-O'Connella* (zamiast zastosowanego tam równania *Redlicha*). Załączone wykresy stanowią ilustrację możliwych do uzyskania wyników.

2. ZWIĄZKI TERMODYNAMICZNE ZASTOSOWANE (DO WYZNACZANIA WSPÓŁCZYNNIKÓW LOTNOŚCI I WSPÓŁCZYNNIKÓW AKTYWNOŚCI CIŚNIENIOWEJ

Współczynnik lotności wyznacza ogólny związek

$$\ln \phi_1 = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial Y_1} \right)_{T,V} - \frac{RT}{V} \right] dV, \quad (4)$$

a wykorzystując równanie stanu Haydena-O'Connella dla gazu wieloskładnikowego o postaci

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{P \sum_i \sum_j Y_i Y_j B_{ij}(T)}{RT}, \quad (5)$$

(zależności szczegółowe dotyczące $B_{ij}(T)$ w lit. [3], [7]), współczynnik lotności można wyrazić zależnością następującą:

$$\ln \phi_i = \left[2 \sum_{j=1}^n B_{ij}(T) - B \right] \frac{P}{RT}. \quad (6)$$

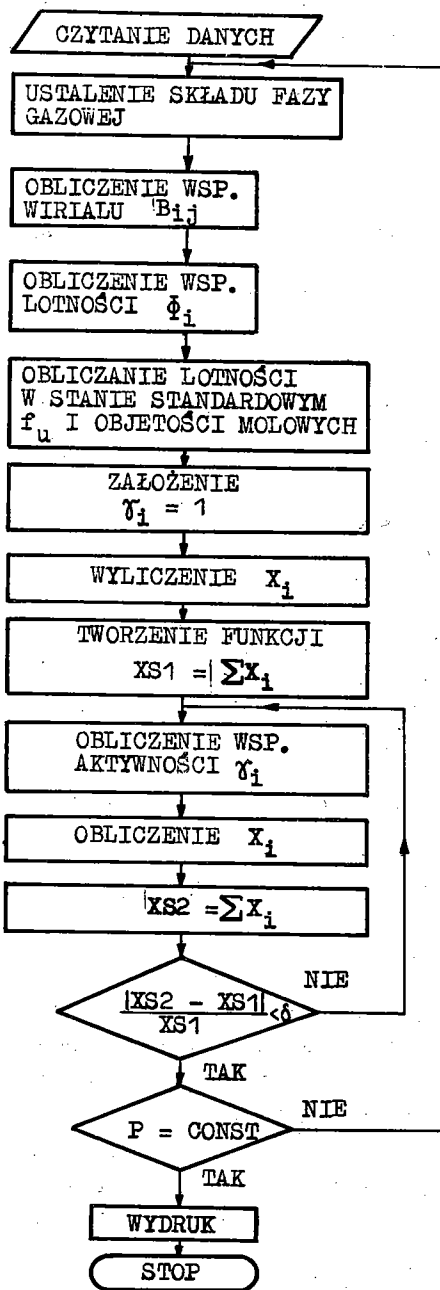
Współczynnik aktywności k -tego składnika w n -składnikowej cieczy uzależniony jest od składu cieczy oraz od parametrów Wilsona i można go wyznaczyć z następującej zależności:

$$\ln \gamma_k = -\ln \sum_{i=1}^n X_i \Lambda_{ki} + 1 - \sum_{i=1}^n \frac{X_j \Lambda_{jk}}{\sum_{i=1}^n X_i \Lambda_{ji}}. \quad (7)$$

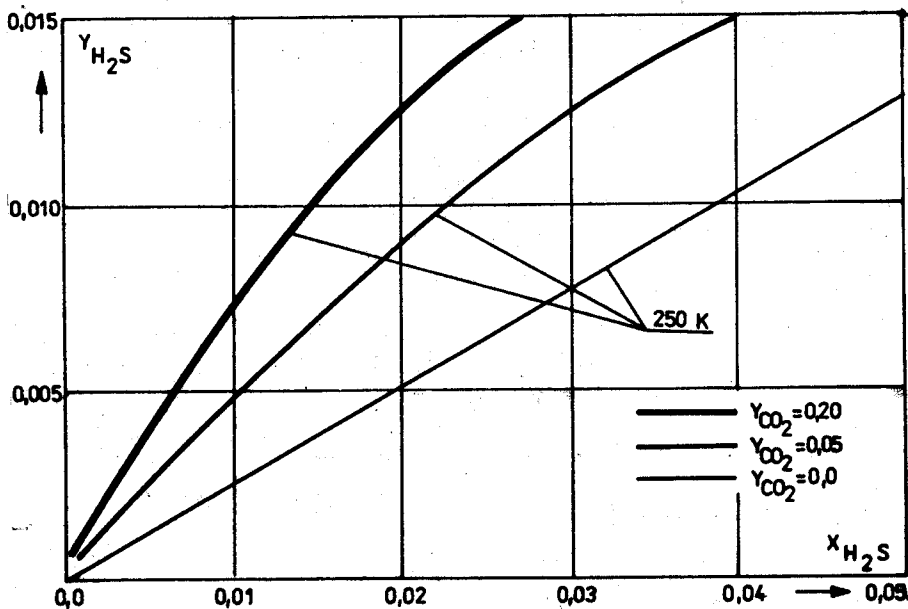
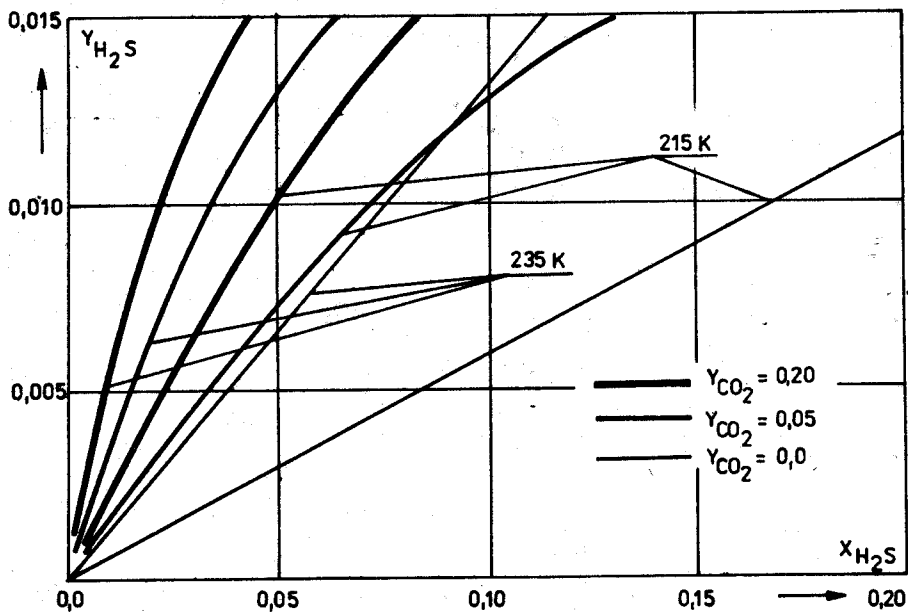
Stałe Wilsona Λ_{ki} , Λ_{jk} , Λ_{ji} występujące w tej zależności dla szeregu układów binarnych są dostępne w literaturze [4] [7], [9] bądź też można je wyznaczyć w oparciu o opublikowane programy [4], [6] oraz dane eksperymentalne (z literatury bądź badań własnych).

3. OBLICZENIE FUNKCJI (1) I (2) ORAZ UZYSKANE WYNIKI

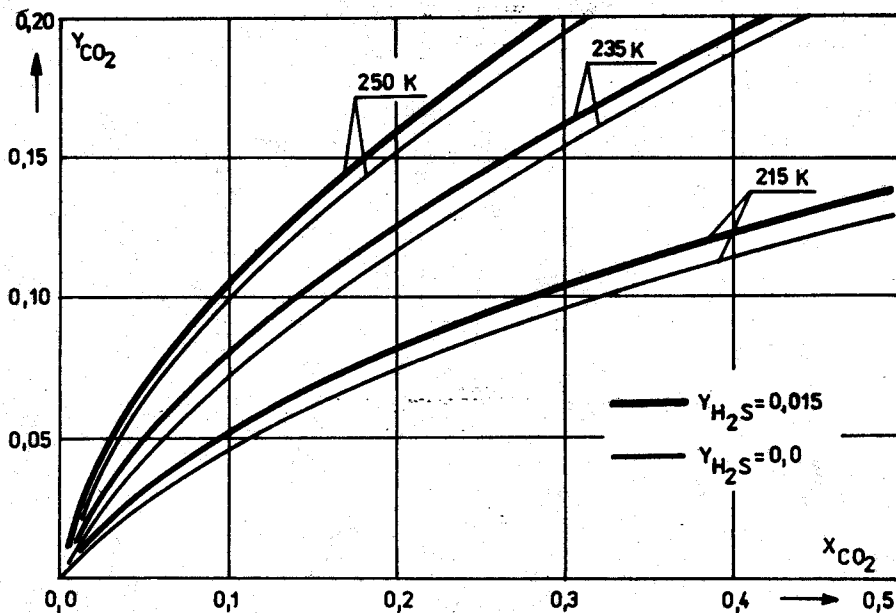
Schemat blokowy programu obliczeniowego przedstawiono na rys.1. Do programu należy wprowadzić charakterystyczne wielkości fizykochemiczne wszystkich składników, tzn.: masę molową, ciśnienie i temperaturę krytyczną, moment dipolowy-molekuły, przesunięcie środka masy, średni promień rotacji, objętość molekuły równoważną objętości kulki a także wielkości opisujące oddziaływania chemiczne. Oprócz tego należy wprowadzić stałe Wilsona wszystkich kombinacji układów binarnych. W przypadku ich braku należy wykorzystać zależności równowagowe dla poszczególnych kombinacji binarnych w celu ich wyznaczenia



Rys.1. Schemat blokowy programu



Rys.2. Rozpuszczalność H_2S w metanolu przy ciśnieniu 3 MPa i różnych temperaturach ($T = 215; 235; 250$ K) oraz przy stężeniach CO_2 ($Y = 0; 0,05; 0,2$)



Rys.3. Rozpuszczalność CO_2 w metanolu przy ciśnieniu 3 MPa i różnych temperaturach ($T = 215; 235; 250 \text{ K}$) oraz przy stężeniach H_2S ($Y_1 = 0; 0,015$)

[6]. Przykładowe wyniki potrzebne do obliczeń równoczesnej absorpcji H_2S i CO_2 w metanolu przedstawiono wykreślenie na rys.2 i rys.3.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Biezdziel Ł.S., Teodorowicz W.P.: *Gazowaja promyszlennost'* 3,8, 38, 1958.
- [2] Davis I.I., Kermode R.J.: *Fuel Processing Technology* 1, 1978.
- [3] Hayden I.G., O'Connell I.P.: *Ind Eng. Chem. Process Per Dew.* 14, 3, 1975.
- [4] Hirata M., Ohe S., Nagahama K.: *Computer Aided Data Book of Vapor - Liquid Equilibria*, Elsevier Amsterdam New-York 1975.
- [5] Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa, *Prace Instytutu: Badanie procesu zgazowania węgla w przepływie*, Kraków, 1979.

- [6] Prausnitz I.M., Eckert C.A., Orye R.V., O'Connell I.P.: Computer Calculations for Multicomponent Vapor - Liquid Equilibria, Prentice Hall 1967.
- [7] Reid R.C., Prausnitz I.M., Sherwood T.K.: The Properties of gases and Liquids, McGraw-Hill Book Company, 1977.
- [8] Storch T.S., Sandler S.I.: Phase Equilibria in the chemical Industry, ACS Symposium series, 1977.
- [9] Whitler I., Linek J., Hala W., Vapor: Liquid Equilibrium Data Bibliography, Elsevier Amsterdam, 1976.
- [10] Zielwinski I.D., Strumina A.W.: Gazowaja promyszlennost' 6, 3, 42, 1961.

МЕЖФАЗНОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ ГАЗ ИЗ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЯ - МЕТАНОЛ

Краткое содержание

В работе определяются равновесные зависимости для многокомпонентной системы: газ из газификации угля - метанол. Газ состоит из окиси углерода, водорода и метана, причем все эти составные части рассматриваются как смесь инертного вещества и кислых соединений (водорода, двуокиси углерода). Учитывается также присутствие в газе паров метанола. Равновесные данные необходимы для вычислений, связанных с процессом абсорбции кислых соединений (H_2S и CO_2). В доступной литературе отсутствуют информации этого рода. Автор органичивается имеющимися большим технологическое значение параметрами:

$$T \in (215 - 250 \text{ K}); P = 3 \text{ МПа}; \text{ входные концентрации}$$

$$y_{CO_2} \in (0,01 - 0,2); y_{H_2S} \in (0 - 0,015),$$

где y - мольные доли.

Предлагается вычислительная программа [6], которая дает возможность определения равновесных зависимостей также и для других многокомпонентных систем, если в распоряжении имеются соответствующие данные для всех комбинаций двоичных систем, какие могут быть составлены из составных частей смеси и растворителя. Данные этого типа можно найти в литературе [4], [6], [7], [9].

EQUILIBRIUM RELATIONSHIPS FOR A SYSTEM CONSISTING OF GASEOUS PRODUCT OF COAL GASIFICATION AND METHANOL

The paper presents the equilibrium relationships for a multicomponent system including gas (from coal gasification) and methanol. The gas consists of carbon monoxide, hydrogen and methane - the component being considered in common as an inert gas - and of acid gases i.e.: hydrogen sulphide and carbon dioxide. The presence of methanol vapour in the gas has been taken into account too. The equilibrium data are indispensable for calculations concerning the absorption of acid compounds (H_2S and CO_2). There are, however, none data of this nature in the available bibliography. The investigation has been therefore restricted to ranges (of parametres) being important from a view point of process engineering.

They are namely:

$T \in (215 - 250 \text{ K})$; $P = 3 \text{ MPa}$; inlet concentrations:

$Y_{CO_2} \in (0,01 - 0,2)$ and $Y_{H_2S} = (0 - 0,015)$.

The effect of CO_2 concentration on solubility of H_2S and vice-versa (H_2S concentration on solubility of CO_2) as well as the effect of temperature on solubility of the both gases have been presented. Results of computations, presented in the graphical form, allow to estimate the simultaneous H_2S and CO_2 absorption process and may be used in engineering calculations concerning the absorption process.

The proposed numerical program, being based on the earlier work [6], allows to determine the equilibrium relationships for other multicomponent systems provided that corresponding set of data for all possible combinations of binary systems which may be obtained for components of a mixture and a solvent are available. Such data may be found in the bibliography [4], [6], [7], [9].