
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIOVANNI ASTARITA, GIUSEPPE MARRUCCI, FRANCO
GIOIA

La carbonatazione delle soluzioni acquose di monoetanolammina

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 34 (1963), n.2, p.
176–182.*

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_34_2_176_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica (Principi di Ingegneria chimica). — *La carbonatazione delle soluzioni acquose di monoetanolammina*. Nota di GIOVANNI ASTARITA, GIUSEPPE MARRUCCI e FRANCO GIOIA, presentata (*) dal Corrisp. G. MALQUORI.

Le soluzioni acquose delle varie etanolammine vengono comunemente impiegate per l'abbattimento della CO_2 , sfruttando la capacità della stessa di reagire con ambedue i gruppi funzionali delle etanolammine. Nel caso della monoetanolammina, la reattività del gruppo amminico è massima, e il contributo del gruppo funzionale alcoolico può considerarsi trascurabile [1].

Onde poter prevedere la velocità di carbonatazione di una soluzione acquosa di MEA nelle varie condizioni di impiego, è necessario conoscere la composizione della stessa in funzione della concentrazione totale di ammina a_0 e del grado di carbonatazione α . Ciò può ottenersi risolvendo il sistema di equazioni termodinamiche e di bilancio che rappresenta la condizione di equilibrio tra le varie specie chimiche presenti.

Trascurando la concentrazione degli acidi (carbamico, RNHCOOH , e carbonico) indissociati, e la concentrazione di idrogenioni - semplificazione lecita trattandosi di soluzioni essenzialmente basiche salvo che ai valori più alti di α per soluzioni concentrate - il sistema di equazioni che si ottiene è:

$$[\text{OH}^-] [\text{RNH}_3^+] = K_1 [\text{RNH}_2]$$

$$K_2 [\text{RNH}_2] [\text{HCO}_3^-] = [\text{RNH}_3^+] [\text{CO}_3^{--}]$$

$$[\text{RNHCOO}^-] = K_3 [\text{RNH}_2] [\text{HCO}_3^-]$$

$$a_0 = [\text{RNH}_2] + [\text{RNH}_3^+] + [\text{RNHCOO}^-]$$

$$\alpha a_0 = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{--}] + [\text{RNHCOO}^-]$$

$$[\text{RNH}_3^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{--}] + [\text{RNHCOO}^-] + [\text{OH}^-].$$

I valori delle tre costanti di equilibrio, a 25°C , sono riportati in Tabella I. Nei calcoli successivi si è assunto che in ogni caso i coefficienti di attività fossero tali per cui $K_\gamma = 1$ [3].

TABELLA I.

Costante	Valore	Fonte
K_1	$3,2 \times 10^{-5} \text{ gmol/lit}$	[2, 3, 4]
K_2	$8,3 \times 10^{-2}$	[2, 3, 4, 5]
K_3	$5,0 \times 10^{+1} \text{ lit/gmol}$	[1, 6]

(*) Nella seduta del 9 febbraio 1963.

Il sistema considerato si riduce per sostituzione alle 3 equazioni seguenti, in cui si sono indicate con x_1 , x_2 ed x_3 rispettivamente le concentrazioni $[\text{RNH}_3^+]$, $[\text{RNH}_2]$, $[\text{RNHCOO}^-]$:

$$x_2 + x_3 = a_0 - x_1$$

$$K_1 K_3 x_2 + K_2 x_3 = K_3 x_1^2 - a_0 K_3 x_1$$

$$K_3 \alpha a_0 x_1 x_2 = x_1 x_3 + K_2 x_2 x_3 + K_3 x_1 x_2 x_3.$$

Poiché le prime due equazioni sono lineari in x_2 ed x_3 , il sistema originale può ridursi ad una equazione di quinto grado completa nella variabile x_1 , i cui coefficienti sono funzione dei parametri a_0 ed α . Tale equazione è stata risolta, per i 10 valori di a_0 ed i 15 valori di α riportati in Tabella II, sul calcolatore elettronico Bendix G-20 del centro di calcolo elettronico dell'Università di Napoli.

TABELLA II.

Valori di a_0 ed α .

$a_0 = 0,125$; $0,250$; $0,500$; $1,00$; $2,00$;					
$3,00$; $5,00$; $7,00$; $9,50$; $12,50$ gmoli/lit					
$\alpha = 0,0625$; $0,125$; $0,1875$; $0,2500$; $0,3125$					
$0,375$; $0,4375$; $0,5000$; $0,5625$;					
$0,625$; $0,6875$; $0,7500$; $0,8125$;					
$0,875$; $0,9375$ moli CO_2 /mole MEA					

N.B. - I valori sono stati scelti in modo da dar luogo a mantisse ottali non periodiche. In tal modo può ridursi l'errore di arrotondamento nel calcolo dei coefficienti della equazione polinomiale, errore che può essere importante trattandosi di una equazione a radici sensibili del tipo discusso da Wilkinson [13].

Il calcolo è stato svolto in doppia precisione (quattordici cifre ottali significative). Ciò non per tanto, in corrispondenza dei valori più alti di a_0 ed α , la precisione del calcolo è inferiore alle necessità del problema: infatti, l'errore di arrotondamento sulla radice della equazione polinomiale può nei casi estremi esaltarsi per un fattore di 10^{10} nel calcolo della concentrazione $[\text{HCO}_3^-]$; poiché 14 cifre ottali corrispondono a circa 11 cifre decimali, tale propagazione di errore può risultare in uno scarto del 10% nel valore calcolato di $[\text{HCO}_3^-]$. Per tanto, limitatamente ai valori di $\alpha > 0,3$, il calcolo è stato riimpostato trascurando la concentrazione degli idrossilioni nella equazione di bilancio delle cariche, il che permette di ridurre il sistema di partenza ad una equazione polinomiale completa di quarto grado nella variabile $[\text{CO}_3^{2-}]$.

TABELLA III.

Valori delle concentrazioni in g/mol/l.

N. B. - I valori di a_0 sono forniti in g/mol/lit; α è definito come gmoli di CO₂ fissata per gmole di ammina.

[illegible]

Segue: TABELLA III.

α	RNH_2	RNH_3^+	RNHCOO^-	10^2CO_3^{--}	HCO_3^-	10^4OH^-	
.5625	.0619	2,81	2,12	.125	.687	.00703	$a_0 = 5$
.6250	.0289	3,13	1,85	.0980	1,28	.00295	
.6875	.0163	3,44	1,55	.0746	1,89	.00152	
.7500	.00988	3,75	1,24	.0549	2,51	.000843	
.8125	.00595	4,06	.931	.0380	3,13	.000469	
.8750	.00331	4,38	.621	.0236	3,75	.000242	
.9375	.00142	4,68	.311	.0110	4,38	.0000970	
.0625	6,13	.440	.434	.164	.00142	4,46	$a_0 = 7$
.1250	5,25	.877	.870	.165	.00331	1,92	
.1875	4,38	1,31	1,30	.165	.00596	1,07	
.2500	3,51	1,75	1,74	.165	.00991	.641	
.3125	2,64	2,19	2,17	.165	.0164	.386	
.3750	1,77	2,63	2,59	.164	.0293	.216	
.4375	.938	3,06	3,00	.162	.0639	.0980	
.5000	.255	3,50	3,24	.154	.255	.0233	
.5625	.0638	3,94	3,00	.126	.939	.00519	
.6250	.0292	4,38	2,59	.0984	1,78	.00213	
.6875	.0164	4,81	2,17	.0748	2,64	.00109	
.7500	.00991	5,25	1,74	.0550	3,51	.000604	
.8125	.00596	5,69	1,31	.0381	4,38	.000336	
.8750	.00332	6,13	.871	.0236	5,25	.000173	
.9375	.00142	6,56	.436	.0110	6,13	.0000694	
.0625	8,31	.596	.591	.165	.00142	4,46	$a_0 = 9,5$
.1250	7,13	1,19	1,18	.165	.00332	1,92	
.1875	5,94	1,78	1,77	.165	.00597	1,07	
.2500	4,76	2,38	2,36	.165	.00993	.641	
.3125	3,58	2,97	2,95	.165	.0165	.386	
.3750	2,39	3,56	3,53	.164	.0296	.214	
.4375	1,25	4,16	4,09	.163	.0656	.0959	
.5000	.299	4,75	4,45	.155	.299	.0200	
.5625	.0653	5,35	4,09	.127	1,25	.00391	
.6250	.0294	5,94	3,53	.0987	2,40	.00158	
.6875	.0165	6,53	2,95	.0750	3,58	.000808	
.7500	.00993	7,13	2,36	.0551	4,76	.000446	
.8125	.00597	7,72	1,77	.0382	5,94	.000248	
.8750	.00332	8,31	1,18	.0236	7,13	.000128	
.9375	.00143	8,91	.593	.0110	8,31	.0000512	
.0625	10,9	.783	.778	.165	.00142	4,47	$a_0 = 12,5$
.1250	9,38	1,56	1,56	.165	.00332	1,92	
.1875	7,82	2,35	2,34	.165	.00598	1,07	
.2500	6,26	3,13	3,11	.165	.00995	.641	
.3125	4,70	3,91	3,89	.165	.0165	.385	
.3750	3,15	4,69	4,66	.165	.0295	.215	
.4375	1,63	5,47	5,40	.164	.0664	.0951	
.5000	.343	6,25	5,91	.157	.343	.0177	
.5625	.0663	7,03	5,40	.127	.163	.00302	
.6250	.0295	7,81	4,66	.0989	3,15	.00121	
.6875	.0165	8,59	3,89	.0751	4,70	.000616	
.7500	.00995	9,38	3,11	.0551	6,26	.000340	
.8125	.00598	10,2	2,34	.0382	7,82	.000188	
.8750	.00333	10,9	1,56	.0237	9,38	.0000973	
.9375	.00143	11,7	.779	.0110	10,9	.0000389	

I risultati originali di entrambi i procedimenti di calcolo sono conservati presso questo Istituto. In Tabella III sono riportate le concentrazioni delle varie specie, con tre cifre significative. Per $\alpha < 0,3$, le stesse sono state desunte dal primo procedimento di calcolo; per $\alpha > 0,6$ dal secondo; per $0,3 < \alpha < 0,6$, da ambedue, in quanto in tale zona i due procedimenti forniscono risultati coincidenti entro uno scarto massimo dell'1 %. Sono immediate le seguenti considerazioni:

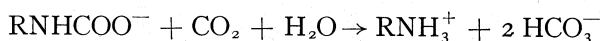
1° per gradi di carbonatazione inferiori a 0,5, la forma del carbamato è favorita rispetto a quella del carbonato; la reazione di carbonatazione è quindi essenzialmente:



la quale è anche cineticamente favorita [7, 8]. Tale reazione implica un coefficiente stechiometrico 2, come trovato sperimentalmente da Emmert [3] e da Astarita [9]. La lenta reazione di spostamento osservata da Emmert e da lui attribuita alla reversione verso la forma del carbonato, va alla luce dei nostri risultati interpretata come un fenomeno di scarsa entità che si arresterebbe non appena raggiunta la modesta concentrazione di carbonato richiesta dall'equilibrio termodinamico;

2° la concentrazione di idrossilioni decresce al crescere di α , senza però presentare cadute brusche né per $\alpha = 0,5$, né per $\alpha = 1$. Ciò è confermato dai dati di pH forniti da Kohl e Riesenfeld [10], e giustifica la impossibilità della determinazione acidimetrica del grado di carbonatazione, osservata da Gioia [11]. In particolare, ai valori più alti di α_0 ed α , il pH della soluzione è minore di 7; ciò trova conferma nel fatto che, in tali condizioni, la tensione di vapore di anidride carbonica è superiore ad 1 atmosfera;

3° per gradi di carbonatazione superiori a 0,5, la forma favorita è il bicarbonato. La reazione globale di carbonatazione è quindi essenzialmente:



la quale è assai più lenta di quella di formazione del carbamato dalla ammina libera [1, 6]. Ciò giustifica la sensibilissima diminuzione della velocità di carbonatazione che si osserva allorché il grado di carbonatazione supera il valore 0,5 [12].

Ci è gradito ringraziare per la sua collaborazione l'ing. Bruno Fadini del Centro di Calcolo Elettronico della Università di Napoli.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] M. B. JENSEN, E. JORGENSEN e C. FAURHOLT, «Acta Chem. Scand.», 8, 1137 (1954).
- [2] R. G. BATES e G. D. PINCHING, «J. Res. Natl. Bur. Stds.», 46, 349 (1951).
- [3] R. E. EMMERT, Ph. D. Thesis, Newark, Del., U.S.A. (1958).
- [4] R. L. PIGFORD, *Erratum*, «A. I. Ch. E. J.», nov. 1962.

- [5] O. A. HOUGEN e K. M. WATSON, *Chemical Process Principles*, vol. II, J. Wiley & Sons, New York 1947, p. 745.
- [6] A. JENSEN e C. FAURHOLT, « Acta Chem. Scand. », 8, 385 (1952).
- [7] G. ASTARITA, « Ric. Sci. », 30, 658 (1960).
- [8] G. ASTARITA, « Chem. Eng. Sci. », 16 202 (1961).
- [9] G. ASTARITA, MChE Thesis, Newark, Del., U.S.A. (1960).
- [10] A. L. KOHL e F. C. RIESENFELD, *Gas Purification*, McGraw-Hill, New York 1960, p. 21.
- [11] F. GIOIA, Tesi in ing. Chim., Napoli 1962.
- [12] A. SPAGNUOLO, Tesi in ing. Chim., Napoli 1963, in prep.
- [13] J. H. WILKINSON, « Numerische Math. », 1, 150 (1959).