

VISKOZNOST BINARNE SMEŠE DMA + 2-BUTANOL ZA POTENCIJALNU UPOTREBU KAO RASTVARAČA ZA REGENERATIVNE PROCESSE ODSUMPORAVANJA DIMNIH GASOVA

VISCOSITY OF BINARY MIXTURE DMA + 2-BUTANOL WITH POTENTIAL USE AS SOLVENT FOR REGENERATIVE FLUE GAS DESULFURIZATION PROCESSES

Divna MAJSTOROVIĆ^{1*}, Nikola ŽIVKOVIĆ²,
Mirjana KIJEVČANIN¹, Emila ŽIVKOVIĆ¹

¹ Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu,

² Institut za nuklearne nauke Vinča Univerziteta u Beogradu

<https://doi.org>

Sumpor dioksid (SO₂) je zagađivač životne sredine sa višestrukim štetnim efektima na biološki svet. Jedan od glavnih izvora emisije su industrijske aktivnosti u termoelektranama, livnicama i železarama, koje uključuju sagorevanje fosilnih goriva koja sadrže sumpor, kao što su ugalj i nafta.

Početni korak u uklanjanju SO₂ iz dimnih gasova bio je takozvani krečnjački postupak, mokri neregenerativni proces koji je i danas najčešće korišćen metod odsumporavanja dimnih gasova. Međutim, mokri regenerativni procesi sa apsorpcijom gasa u tečnom organskom rastvaraču i termalnom regeneracijom nedavno su našli praktičnu primenu. Procesni zasnovani na n,n-dimetilanilinu (DMA) su već patentirani i industrijski primenjeni. Ovaj rastvarač ima visoku selektivnost prema SO₂ u poređenju sa drugim komponentama dimnog gasa kao što je CO₂, i odličnu sposobnost vezivanja mehanizmima hemijske apsorpcije, ali glavni nedostatak je visoka toksičnost. S druge strane, u, sa stanovišta životne sredine prihvatljivijem, 2-butanolu do vezivanja sumpor-dioksida dolazi fizičkom apsorpcijom. Istraživanja su pokazala da smeše fizičkih i hemijskih rastvarača obično pokazuju bolje karakteristike u pogledu mogućnosti vezivanja i selektivnosti od tradicionalno korišćenih vodenih rastvora amina, zbog sinergetskog efekta.

Jedno od najvažnijih termofizičkih svojstava rastvarača, neophodno za simulaciju procesa i proračun opreme, je dinamička viskoznost. U ovom istraživanju, viskoznost binarne smeše DMA + 2-butanol eksperimentalno je određena u temperaturnom i koncentracionom opsegu i nakon toga korelisana korišćenjem različitih literaturnih modela. Ove korelacije predstavljaju korisnu metodu za dobijanje pouzdanih podataka potrebnih za analizu protoka fluida i proračune prenosa mase i toplote, jer eksperimentalne vrednosti za željene uslove procesa često nisu dostupne. U ovom istraživanju korišćeni su dvo- ili troparametarski modeli Eyring-UNIQUAC, Eyring-NRTL i McAllister, dok je model koji povezuje Eyring jednačinu, Peng-Robinson jednačinu stanja i van der Waals pravilo mešanja testiran za istovremeno izračunavanje gustine i viskoznosti. Dobijeni rezultati su prikazani i diskutovani u pogledu potencijalne primene, ograničenja i složenosti korišćenog pristupa i modela.

Ključne reči: *uklanjanje oksida sumpora; dimni gasovi; termoelektrane; termofizičke veličine; korelativni modeli*

Sulfur dioxide (SO₂) is an environmental pollutant with multiple harmful effects on biological world. One of the main emission sources are industrial activities in thermal power plants, foundries and steel mills which involve combustion of fossil fuels containing sulfur, such as coal and oil.

Initial step towards removal of SO₂ from flue gases was the so-called limestone process, a wet non-regenerative process that even today is the most used flue gas desulfurization method. However, wet regenerative processes with gas absorption in liquid organic solvent and thermal regeneration recently have found practical application. Processes based on n,n-dimethylaniline (DMA) have already been patented and industrially applied. This solvent has high selectivity towards SO₂ in comparison to the other components of flue gas like CO₂, and excellent binding capability by the

* Corresponding author, e-mail: dbajic@tmf.bg.ac.rs

mechanisms of chemical absorption, but main disadvantage is its high toxicity. On the other hand, in more ambient friendly 2-butanol binding of sulfur-dioxide occurs by means of physical absorption. Investigations have shown that mixtures of physical and chemical solvents usually show better characteristics regarding binding capacity and selectivity than traditionally used aqueous solutions of amines, due to the synergetic effect.

One of the most important thermophysical properties of solvents, necessary for process and equipment design is dynamic viscosity. In this investigation viscosity of binary mixture DMA + 2-butanol is experimentally determined in temperature and concentration range and correlated afterwards using different literature models. These correlations present useful method to acquire reliable data necessary for fluid flow analysis and mass and heat transfer calculations, since experimental values for desired process conditions are often not available. In this study, two or three-parameter Eyring-UNIQUAC, Eyring-NRTL and McAllister models were used, while model that couples Eyring equation, Peng-Robinson equation of state and van der Waals mixing rule, was tested for simultaneous calculation of density and viscosity. The obtained results are presented and discussed regarding potential application, limitations and complexity of used approach and models.

Key words: *removal of sulfur oxides; flue gases; thermal power plant; thermophysical properties; correlative models*

1 Uvod

Sumpor-dioksid (SO_2) je zagađivač životne sredine sa višestrukim štetnim efektima na biološki svet. Prirodne emisije SO_2 u atmosferu potiču od vulkana, iz toplih geotermalnih izvora i iz močvara u kojima dolazi do degradacije biološkog materijala. Međutim, emisije iz ljudskih izvora daleko prevazilaze prirodne izvore. Jedan od glavnih izvora emisije su industrijske aktivnosti u termoelektrana, livnicama i železarama, koje uključuju sagorevanje fosilnih goriva koja sadrže sumpor, kao što su ugalj i nafta. Drugi značajan izvor su putnička i teretna motorna vozila i druga prevozna sredstva koja koriste fosilna goriva kao pogonsko gorivo.

Početni korak u uklanjanju SO_2 iz dimnih gasova bio je takozvani krečnjački postupak, koji je patentiran 1909. godine [1], i od tada je stekao široku praktičnu primenu. Krečnjački postupak pripada grupi mokrih neregnerativnih procesa, u kojima se kao reagens koristi alkalna smeša CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ili CaCO_3 sa vodom. Ovaj postupak, sa nekim poboljšanjima odnosno modifikacijama, čak i danas predstavlja glavni metod odsumporavanja dimnih gasova. Međutim, u poslednje vreme, regenerativni procesi sa apsorpcijom gasa u tečnom organskom rastvaraču i termalnom regeneracijom su našli praktičnu primenu. Osnovni koncept regenerativnog procesa je da se sastoji od dve faze: prva je apsorpcija sumpor-dioksida koja se odvija u apsorpcionom tornju, nakon čega, u drugoj fazi, rastvarač prolazi kroz termalnu regeneraciju u koloni za desorpciju i može se ponovo koristiti u procesu.

Izbor pogodnog organskog rastvarača je od najveće važnosti. Pored selektivnosti i kapaciteta vezivanja prema SO_2 , da bi se izbegli njegovi veliki gubici u procesu, rastvarač mora da ima visoku tačku ključanja i nizak napon pare. U nekim slučajevima mešavina rastvarača pokazuje mnogo bolja svojstva zbog sinergetskog efekta [2,3]. Procesi bazirani na n,n-dimetilanilinu (DMA) su već patentirani i industrijski primenjeni [4,5]. Glavni nedostatak DMA je njegova visoka toksičnost koja nameće potrebu za ekološki prihvatljivijim zamenama. N,N-dimetilanilin, kao terciarni amin, ima visoku selektivnost prema SO_2 u poređenju sa drugim komponentama dimnog gasa kao što je CO_2 , i odličnu sposobnost vezivanja mehanizmima hemijske apsorpcije. Sa druge strane, u alkoholu 2-butanolu vezivanje sumpor-dioksida se odvija fizičkom apsorpcijom.

Projektovanje apsorpcionog procesa, uključujući i projektovanje opreme, zahteva precizne i pouzdane podatke o termofizičkim i transportnim svojstvima korišćenih rastvarača. Viskoznost je jedno od najvažnijih svojstava koje se koristi u brojnim hemijsko-inženjerskim korelacijama za analizu protoka fluida i proračun prenosa mase i toplote. Ovi proračuni treba da se zasnivaju na pouzdanim eksperimentalnim podacima za određenu čistu supstancu ili smešu, na uslovima procesa. Međutim, ovi podaci često nisu dostupni, pa je neophodno koristiti različite modele za izračunavanje viskoznosti.

U ovom istraživanju, viskoznost binarne smeše DMA + 2-butanol merena je u temperaturnom opsegu 288,15 - 323,15 K, sa korakom 5 K, i na atmosferskom pritisku. Izmereni podaci modelovani

su korišćenjem odgovarajućih modela, Eyring-UNIQUAC [6], Eyring-NRTL [7] i McAllister [8], u kojima su optimizovana dva ili tri interakciona parametra. Pored toga, korišćen je model koji uključuje jednačinu stanja, kako bi se omogućilo istovremeno modelovanje gustine i viskoznosti. Ovaj model [9] je baziran na Eyring jednačini i testiran je zajedno sa Peng-Robinson jednačinom stanja [10] i van der Waals pravilom mešanja [11].

2 Materijali i metode

Tokom eksperimentalnog rada, korišćene su sledeće hemikalije sa čistoćom garantovanom od strane proizvođača: n,n-dimetilanilin (Merck, 99,0%) i 2-butanol (Merck, 99,0%). Pre upotrebe hemikalije su držane na suvom, tamnom mestu u originalnim bocama. Obe hemikalije su korišćene bez prethodnog prečišćavanja i degazirane pre upotrebe. Poređenje eksperimentalnih vrednosti za dinamičku viskoznost čistih supstanci, sa raspoloživim podacima iz literature [12-16], na atmosferskom pritisku i temperaturi od 298,15/303,15 K, dato je u Tabeli 1. Razlike između izmerenih i literaturnih vrednosti viskoznosti su oko 0,1 mPa·s.

Tabela 1. Dinamičke viskoznosti (η) čistih komponenti DMA i 2-butanola na $T = 298,15/303,15$ K i $p = 0,1$ MPa.^a

Component	T [K]	η [mPa·s]	
		Eksp.	Lit.
DMA	303,15	1,2035	1,174 [12] 1,170 [13]
2-butanol	298,15	2,9542	3,132 [14] 3,068 [15] 2,9975 [16]

^aStandardne nesigurnosti u za svaku veličinu su $u(T) = \pm 0,01$ K i $u(p) = \pm 5\%$, a proširena relativna nesigurnost U_r je $U_r(\eta) = \pm 0,9\%$, sa nivoom pouzdanosti 0,95 ($k \approx 2$).

Viskoznosti čistih supstanci i binarne smeše merene su digitalnim Anton Paar Stabinger viskozimetrom (model SVM 3000/G2) sa tačnošću od $\pm 0,1\%$ merene vrednosti. Temperatura u ćeliji je regulisana termostatom koji se nalazi u instrumentu sa nesigurnošću od $\pm 0,01$ K. Detaljan opis aparata i procedure merenja dat je u našim prethodnim radovima [17,18].

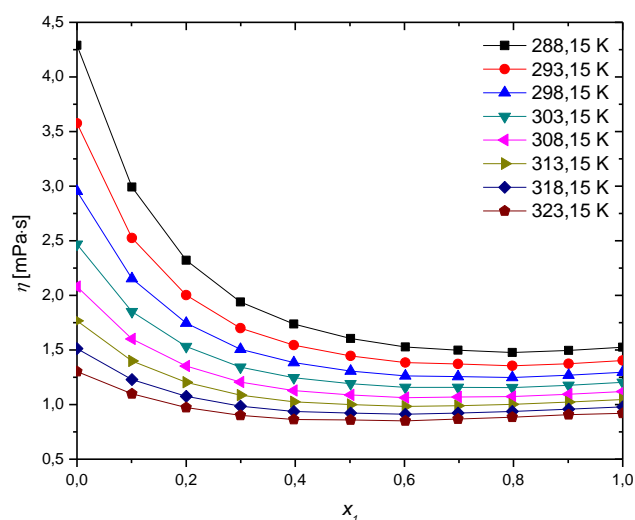
Smeše su pripremane merenjem mase čistih supstanci na Mettler AG 204 vagi sa preciznošću od 1×10^{-7} kg. Standardna nesigurnost vrednosti molskih udela iznosi $\pm 1 \times 10^{-4}$, dok je proširena relativna nesigurnost ($k \approx 2$) merenja viskoznosti $\pm 0,9\%$.

3 Rezultati i diskusija

Viskoznost (η) za sistem n,n-dimetilanilin + 2-butanol merena je na osam temperatura ($T = 288,15; 293,15; 298,15; 303,15; 308,15; 313,15; 318,15$ i $323,15$) K i na atmosferskom pritisku. Eksperimentalni podaci grafički su prikazani na Slici 1.

Sa Slike 1 može se zaključiti da su vrednosti viskoznosti smeše za pojedine udele manje od vrednosti za obe čiste komponente, što predstavlja vrlo značajan podatak sa stanovišta industrijske primene ispitivane smeše. Vrednosti viskoznosti čistih komponenti i smeše opadaju sa porastom temperature, dok se viskoznost smeša značajno menja i sa sastavom zbog velike razlike između viskoznosti čistih komponenti. Ova promena je izraženija na višim temperaturama.

Korelisanje viskoznosti smeše urađeno je koristeći nekoliko literaturnih modela: dvoparametarske McAllister-3 [8], Eyring-UNIQUAC [6], Eyring-NRTL [7] modele i troparametarski McAllister-4 [8] model. Pored toga, istovremena korelacija gustine i viskoznosti izvršena je pomoću Eyring pristupa u kombinaciji sa Peng-Robinson jednačinom stanja (PR EOS) i van der Waals pravilom mešanja (vdW1-3) [9]. Više detalja o korišćenim modelima i proceduri modelovanja može se naći u našim prethodnim radovima [19,20].



Slika 1. Eksperimentalne vrednosti dinamičke viskoznosti (η) smeše DMA (1) + 2-butanol (2), kao funkcija molarnog udela DMA na temperaturama od 288,15 K do 323,15 K i atmosferskom pritisku.

Korelativni modeli uključuju interakcione parametre dobijene nekom metodom optimizacije. Ovi modeli zahtevaju eksperimentalne podatke kako bi se utvrdila vrednost parametara jedinstvenih za svaku smešu za definisane vrednosti temperature i pritiska.

U cilju dobijanja korelativnih parametara modela, u ovom radu korišćena je Marquard tehnika optimizacije [21] za minimiziranje funkcije cilja:

$$OF = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left(\frac{\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{cal}}}{\eta_{\text{exp}}} \right)^2 \rightarrow \min \quad (1)$$

dok je za utvrđivanje kvaliteta modela ispitanih u ovom radu za izračunavanje viskoznosti smeše DMA + 2-butanol korišćeno procentualno odstupanje (PD):

$$PD = \frac{100}{m} \sum_{i=1}^m \left| \frac{\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{cal}}}{\eta_{\text{exp}}} \right|_i \quad (2)$$

gde su η_{exp} i η_{cal} eksperimentalne vrednosti viskoznosti i vrednosti izračunate pomoću modela, a m broj eksperimentalnih tačaka.

Vrednosti procentualnih odstupanja za sve modele na svakoj od temperatura date su u Tabeli 2.

Iz Tabele 2 može se zaključiti da su modeli McAllister-3 i McAllister-4, u kojima su parametri tretirani kao temperaturno zavisni, dali odlične rezultate za sve temperature.

Zadovoljavajući rezultati korelacije ostvareni su i sa modelom Eyring-NRTL, što je posebno značajno za praktičnu primenu, jer su vrednosti parametara iste u celom temperaturnom opsegu, tako da se mogu iskoristiti za pouzdano određivanje viskoznosti na bilo kojoj temperaturi u ispitivanom opsegu. Modelom Eyring-PR EOS+vdW1-3 dobijeni su prihvatljivi rezultati na temperaturama na sredini ispitivanog opsega, dok su rezultati dobijeni sa Eyring-UNIQUAC modelom generalno nezadovoljavajući. Iako je bolje rezultate odnosno manja procentualna odstupanja pomoću ova dva modela moguće postići ako bi se parametri modela tretirali kao temperaturno zavisni umesto konstantni u istraživanom temperaturnom opsegu, mogućnost praktične primene bi bila sužena.

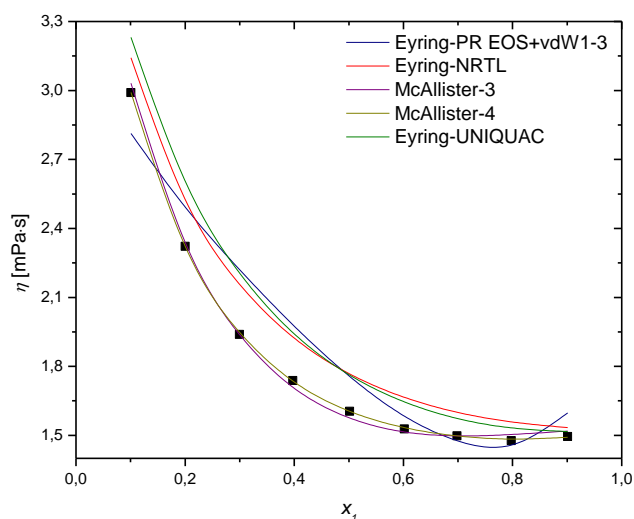
Na Slici 2 prikazano je poređenje eksperimentalnih i izračunatih vrednosti viskoznosti sistema DMA + 2-butanol, gde se i grafički može videti kvalitet korišćenih modela za dati sistem na temperaturi 288,15 K.

Tabela 2. Rezultati modelovanja viskoznosti binarne smeše DMA (1) + 2-butanol (2) pomoću McAllister, Eyring-UNIQUEAC, Eyring-NRTL i Eyring-PR EOS+vdW1-3 modela.

T [K]	PD [%]				
	Eyring-UNIQUEAC ^a	Eyring-NRTL ^a	McAllister-3 ^b	McAllister-4 ^b	Eyring-PR EOS+vdW1-3 ^a
288,15	7,16	7,79	1,09	0,19	8,21
293,15	6,59	5,80	1,20	0,26	6,22
298,15	5,50	2,92	1,06	0,22	3,43
303,15	5,03	0,62	0,98	0,20	2,29
308,15	4,51	2,06	0,83	0,20	2,54
313,15	4,53	4,38	0,67	0,19	4,04
318,15	4,83	6,55	0,55	0,15	6,20
323,15	5,44	9,17	0,21	0,21	8,83

^ajedinstveni parametri za ceo temperaturni opseg

^bparametri su određeni na svakoj temperaturi pojedinačno



Slika 2. Poređenje eksperimentalnih i izračunatih vrednosti dinamičke viskoznosti sistema DMA (1) + 2-butanol (2) na temperaturi 288,15 K. Simbolima su prikazani eksperimentalni podaci, a linijama rezultati dobijeni pomoću modela.

4 Zaključak

U ovom radu, odabrana binarna smeša koja se sastoji od n,n-dimetilanilina i 2-butanola ispitivana je kao potencijalni rastvarač za procese odsumporavanja dimnih gasova. Jedan od ovih rastvarača već je pronašao industrijsku primenu, dok bi dodavanje drugog, 2-butanola, moglo povoljno da utiče na efikasnost procesa kao i pozitivan uticaj na životnu sredinu. Proučavanje predložene smeše uključivalo je merenje viskoznosti čistih komponenta i smeše na atmosferskom pritisku i u temperaturnom opsegu od 288,15 K do 323,15 K. Za modelovanje viskoznosti korišćeni su različiti literaturni modeli. McAllister-3 i McAllister-4 modeli dali su odlične rezultate na svim temperaturama, ali je i zadovoljavajuća korelacija postignuta modelom Eyring-NRTL. Slabiji rezultati su dobijeni sa Eyring-UNIQUEAC i modelom baziranim na Eyring pristupu u kombinaciji sa Peng-Robinson EOS i vdW1-3 pravilom mešanja. Svi primenjeni modeli, izuzev McAllister, tretiraju parametre kao konstantne u istraživanom temperaturnom opsegu kako bi se olakšala njihova praktična primena.

Zahvalnica

Autori zahvaljuju na finansijskoj podršci Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (projekat br. 172063) i Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu.

5 Literatura

- [1] **Kohl, A. L., R. B. Nielsen**, *Gas Purification*, 5th edition, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, United States, 1997.
- [2] **Murrieta-Guevara, F., E. Rebolledo-Libreros, A. Trejo**, Solubility of carbon dioxide in binary mixtures of N-methylpyrrolidone with alkanolamines, *J. Chem. Eng. Data*, 37 (1992), 1, pp. 4-7.
- [3] **Murrieta-Guevara, F., A. Trejo**, Solubility of carbon dioxide, hydrogen sulfide, and methane in pure and mixed solvents, *J. Chem. Eng. Data*, 29 (1984), 4, pp. 456-460.
- [4] **Bhattacharya, S., B. K. Dutta, M. Shyamal, R. K. Basu**, Absorption of sulfur dioxide in aqueous dispersions of dimethyl aniline, *Can. J. Chem. Eng.*, 74 (1996), 3, pp. 339-346.
- [5] **Heisel, M. P., A. E. Belloni**, Options available in the Solinox vent gas purification process, *Gas Sep. Pur.*, 5 (1991), 2, pp. 111-113.
- [6] **Martins, R. J., M. J. E. D. Cardoso, O. E. Barcia**, Excess Gibbs Free Energy Model for Calculating the Viscosity of Binary Liquid Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39 (2000), 3, pp. 849-854.
- [7] **Novak, L. T.**, Relationship between the Intrinsic Viscosity and Eyring-NRTL Viscosity Model Parameters, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004), 10, pp. 2602-2604.
- [8] **McAllister, R. A.**, The viscosity of liquid mixtures, *AIChE J.*, 6 (1960), 3, pp. 427-431.
- [9] **Lee, L.-s., Y.-s. Lee**, The application of the equations of state incorporated with mixing rules for viscosity estimations of binary mixtures, *Fluid Phase Equilib.*, 181 (2001), 1-2, pp. 47-58.
- [10] **Peng, D.-Y., D. B. Robinson**, A New Two-Constant Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15 (1976), 1, pp. 59-64.
- [11] **Adachi, Y., H. Sugie**, A new mixing rule—modified conventional mixing rule, *Fluid Phase Equilib.*, 28 (1986), 2, pp. 103-118.
- [12] **Kondaiah, M., D. Sravana Kumar, K. Sreekanth, D. Krishna Rao**, Densities and Viscosities of Binary Mixtures of Propanoic Acid with N,N-Dimethylaniline and N,N-Diethylaniline at T = (303.15, 313.15, and 323.15) K, *J. Chem. Eng. Data*, 57 (2012), 2, pp. 352-357.
- [13] **Oskoei, A. G., N. Safaei, J. Ghasemi**, Densities and Viscosities for Binary and Ternary Mixtures of 1,4-Dioxane + 1-Hexanol + N,N-Dimethylaniline from T = (283.15 to 343.15) K, *J. Chem. Eng. Data*, 53 (2008), 2, pp. 343-349.
- [14] **Almasi, M., H. Iloukhani**, Densities, Viscosities, and Refractive Indices of Binary Mixtures of Acetophenone and 2-Alkanols, *J. Chem. Eng. Data*, 55 (2010), 3, pp. 1416-1420.
- [15] **Martínez, S., R. Garriga, P. Pérez, M. Gracia**, Densities and viscosities of binary mixtures of butanone with butanol isomers at several temperatures, *Fluid Phase Equilib.*, 168 (2000), 2, pp. 267-279.
- [16] **Lomte, S. B., M. J. Bawa, M. K. Lande, B. R. Arbad**, Densities and Viscosities of Binary Liquid Mixtures of 2-Butanone with Branched Alcohols at (293.15 to 313.15) K, *J. Chem. Eng. Data*, 54 (2009), 1, pp. 127-130.
- [17] **Bajić, D.M., G.R. Ivaniš, Z.P. Visak, E.M. Živković, S.P. Šerbanović, M.Lj. Kijevčanin**, Densities, viscosities, and refractive indices of the binary systems (PEG200 + 1,2-propanediol, +1,3-propanediol) and (PEG400 + 1,2-propanediol, +1,3-propanediol) at (288.15 to 333.15) K and atmospheric pressure: measurements and modeling, *J. Chem. Thermodyn.*, 57 (2013), pp. 510-529.
- [18] **Živković, E.M., M.Lj. Kijevčanin, I.R. Radović, S.P. Šerbanović, B.D. Djordjević**, Viscosity of the binary systems 2-methyl-2-propanol with n-alkanes at T = (303.15, 308.15, 313.15, 318.15 and 323.15) K: prediction and correlation – New UNIFAC-VISCO interaction parameters, *Fluid Phase Equilib.*, 299 (2010), 2, pp. 191-197.
- [19] **Bajić, D. M., S. P. Šerbanović, E. M. Živković, J. Jovanović, M. Lj. Kijevčanin**, Prediction and correlation of viscosity of binary mixtures of ionic liquids with organic solvents, *J. Mol. Liq.*, 197 (2014), pp. 1-6.
- [20] **Kijevčanin, M.Lj., V.Z. Kostić, I.R. Radović, B.D. Djordjević, S.P. Šerbanović**, Viscosity of binary non-electrolyte liquid mixtures: prediction and correlation, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, 14 (2008), 4, pp. 223-226.
- [21] **Marquardt, D. W.**, An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters, *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, 11 (1963), 2, pp. 431-441.