

# 碳酸盐缓冲溶液吸收 CO<sub>2</sub> 反应活化能的 脉冲响应法测定

王长泰 林 诚 欧阳瑞珍 王 星  
(化工系)

**提 要** 在气相色谱仪上配置计算机数据采集处理机的装置内,以作者建立的脉冲响应技术测定了 25~33.5℃ 温度范围内碳酸盐缓冲溶液吸收 CO<sub>2</sub> 时反应的活化能  $E$ , 测定值  $E=69.7\text{kJ/mol}$ , 表明该方法和相应装置可以分辨 3 至 5 度的温度差别。

**关键词** 脉冲-响应法; 二氧化碳吸收; 活化能; 反应速率常数

## 0 引言

作者不久前建立了一种脉冲响应技术同静止吸收液相结合的吸收参数测定新方法并进行了系统的数学模型分析<sup>[1]</sup>, 随后又以气相色谱仪建成一套基于此新测定法的实验装置, 并利用它在 25℃ 下测定了 0.625mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.530mol/L NaHCO<sub>3</sub> 缓冲溶液吸收 CO<sub>2</sub> 气过程中的反应速率常数  $k$ <sup>[2]</sup>. 这项测定的结果肯定了新方法本身以及所采用实验装置的可靠性。

本文的目的是说明实验装置在不同温度下测定吸收速率参数的适应性. 为此以同一缓冲溶液在 30℃ 和 33.5℃ 下进行 CO<sub>2</sub> 气吸收测定以确定反应速率常数, 然后连同 25℃ 的速率常数值<sup>[2]</sup> 统一处理求反应活化能, 并同文献值对比。

## 1 测定装置和原理

测定装置如图 1 所示. 它以气相色谱仪为基地, 以吸收池 9 为核心. 热导检测器 6 的输出信号由馈线送入数据采集处理计算机. 吸收池 9 是一长 20.5cm 容积为 80ml 的玻璃管, 内装板式搅拌器. 测定时吸收池内盛 50ml 吸收剂缓冲液。

根据理论分析结果<sup>[1]</sup>, 若在吸收池入口往恒速流经吸收池的载气中注入一可吸收组分的脉冲气样, 气样在掠过吸收液面

时部分溶解, 扩散入液内, 同时同吸收剂反应. 如果反应是一级或拟一级不可逆反应, 则吸

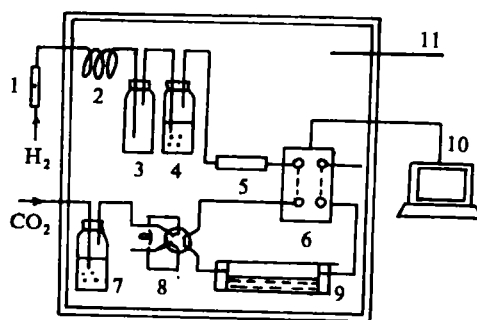


图 1 吸收参数测定装置示意图

- 1—转子流量计; 2—预热器; 3—缓冲器
- 4—水汽饱和器; 5—除沫器; 6—热导池
- 7—水汽饱和器; 8—云通阀; 9—吸收池
- 10—计算机; 11—温度计

收池出口可吸收组分浓度峰的无因次零阶矩  $\mu_0$  将如式(1).

$$\mu_0 = \exp\left(-\frac{W\sqrt{D_{AL}k}}{SH}\tau\right) \quad (1)$$

其中  $\mu_0$  定义如下

$$\mu_0 = \frac{M_0}{G} = \frac{\int_0^\infty C_{AGL} dt}{G} \quad (2)$$

$H$  为按式(3)定义的溶解度系数

$$C_{AL} = C_{AG} / H \quad (3)$$

实验的  $\mu_0$  由吸收池出口和进口气样的零阶矩  $M_0$  和  $G$  确定, 而  $M_0$  和  $G$  则由热导池检测峰信号后送数据采集计算机计算求得. 进行  $G$  的测定时, 为避免热导池检测器对不同浓度信号响应的可能存在的非线性, 不是将气样从气样管直接输入热导池, 而是先让其同样由载气携带流经一与吸收池液面上空间同截面同长度的空玻管.

式(1)取对数得

$$\ln\mu_0 = -\frac{W\sqrt{D_{AL}k}}{SH}\tau \quad (4)$$

表明  $\ln\mu_0$  和  $\tau$  成线性关系. 为获取 30℃、33.5℃ 下的  $k$  值, 在各温度下测定一系列  $\mu_0 \sim \tau$  值, 后按式(4)进行线性回归, 由回归线的斜率  $-W\sqrt{D_{AL}k}/(SH)$  计算该温度下的  $k$  值, 最后依 Arrhenius 式求得活化能  $E$ .

## 2 $H$ 和 $D_{AL}$ 的确定

式(4)  $\tau$  的系数  $-W\sqrt{D_{AL}k}/(SH)$  中  $W$  和  $S$  为吸收池几何参数,  $W = 2.5\text{cm}$ ,  $S = 1.40\text{cm}^2$ .  $H$  和  $D_{AL}$  在各温度下的值的估算方法简述如下.

### 2.1 $H$ 的估算

CO<sub>2</sub> 在所论缓冲溶液中的溶解度系数  $H$  按 van Krevelen-Hoftijzer 法<sup>(3)</sup> 由 CO<sub>2</sub> 在水中的溶解度系数  $H_0$  依下式计算

$$\log_{10}\left(\frac{H}{H_0}\right) = \frac{1}{2}(h_+ + h_- + h_G)\sum C_i z_i^2 \quad (5)$$

式中:  $h_+$ 、 $h_-$  查自文献[4],  $h_G$  由文献[4]所列值内插求得. 由 CO<sub>2</sub> 在 10 至 50℃ 水中的溶解度数据<sup>(5)</sup> 和缓冲溶液的密度值<sup>(6)</sup> 计算得出  $H_0$  的初值, 按式(6)进行数据平滑后求出各温度下的  $H_0$  值.

$$\frac{d\ln H_0}{d(1/T)} = -\frac{H_v}{R} \quad (6)$$

### 2.2 $D_{AL}$ 的估算

CO<sub>2</sub> 在 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaHCO<sub>3</sub> 缓冲溶液的  $D_{AL}$  值文献有少量报道<sup>(3, 7, 8)</sup>, 但由于测定上的困难及测定方法不同, 其数值很不一致, 而且也缺少符合本文所涉及温度和浓度下的值.

本文选取  $D_{AL} = 1.40 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$  作为 25℃ 的值, 然后依 Nernst-Stokes-Einstein 式设<sup>(9-10)</sup>

$$\frac{D\mu}{T} = \text{常数} \tag{7}$$

估计其它温度的  $D_{AL}$  值.

### 3 结果及讨论

测定操作与一般气相色谱分析时色谱仪的操作大同小异. 首先将吸收剂缓冲溶液小心注入吸收池, 调节恒温室温度和热导检测器桥路电流到预定值. 待系统达到稳定状态(约 3h 以上)后开始通过六通阀注  $\text{CO}_2$  气样, 同时启动数据采集处理计算机.  $\text{CO}_2$  气样量为 0.18ml. 每一次注样后待吸收池出口峰出完, 利用池内搅拌桨搅拌吸收液. 在 30℃ 和 33.5℃ 下各以不同气流速进行多次, 每次准确记录  $\mu_0$  和  $\tau$  的对应值.

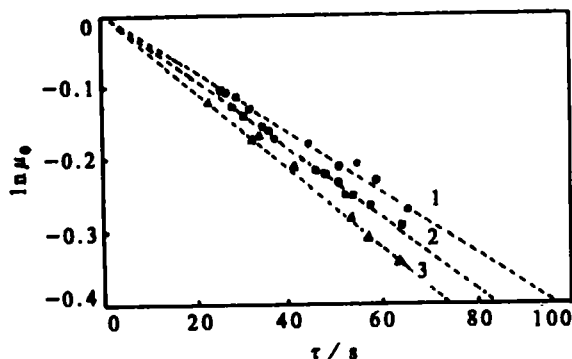


图 2 实验  $\ln\mu_0 \sim \tau$  图 ( 1—25℃; 2—30℃; 3—33.5℃ )

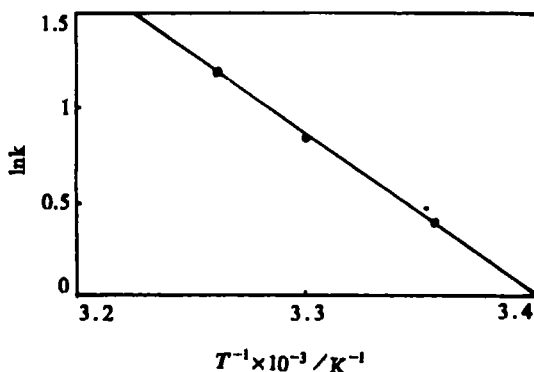


图 3 实验  $\ln k \sim 1/T$  图

3 个温度下的  $\ln\mu_0 \sim \tau$  数据按式 (4) 线性回归的结果如图 2 所示, 各线的回归相关系数都大于 0.999. 由各线的斜率  $-W\sqrt{D_{AL}k} / (SH)$  计算出的  $k$  值列入表 1. 由所得  $k$  值进行线性回归求活化能  $E$ , 如图 3, 回归的相关系数为 0.999;  $E$  值也列入表 1. 同表还列入若干文献作者的测定值.

至此可以写出 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - NaHCO<sub>3</sub> 缓冲溶液吸收 CO<sub>2</sub> 过程中反应步骤的 Arrhenius 式如式 (8).

$$k = 2.386 \times 10^{12} \exp\left(\frac{69.7}{R_g T}\right) \quad (8)$$

表 1 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaHCO<sub>3</sub> 溶液吸收 CO<sub>2</sub> 反应的速率常数  $k$

测定者	测定温度 / °C	$\frac{C_{CO_3^{2-}}}{C_{HCO_3^-}}$	$C_m / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$I / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$k / \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$	$E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
本文作者	25	1.18	1.78	2.41	1.47	69.7
	30				2.28	
	33.5				3.23	
Nysing <sup>[7]</sup>	20	1.0	1.5	2.0	0.56	67.8
	25				0.80	
	30				1.40	
Danckwerts <sup>[8]</sup>	25	1.158	1.775	2.40	1.51	
Robert <sup>[11]</sup>	25	1.18	1.78	2.40	1.01	
Alper <sup>[12]</sup>	25	1.0	1.5	2.0	1.57	
陈毓琛 <sup>[13]</sup>	25	1.0	1.5	2.1	0.83~1.32	

其它符号说明:

A 气体中可吸收组分;

B 吸收剂;

$C_{AG}$ ,  $C_{AL}$  分别为气体和吸收池出口气体中 A 的浓度 (mol/L);

$D_{AL}$  吸收液中 A 的扩散系数 (cm<sup>2</sup>/s);

$E$  反应的活化能 (kJ/mol);

$G$  吸收池进口处脉信号强度 (s · mol/L);

$H$  溶解度系数, 定义如式(3);

$H_0$  气体在纯水中的溶解度系数;

$M_0$  吸收池出口处响应信号的零阶矩 (s · mol/L);

$R_g$  气体常数,  $8.315 \times 10^{-3} \text{kJ} / (\text{mol} \cdot \text{K})$ ;

$C_i$  离子浓度 (mol/L);

$C_m$  金属离子浓度 (mol/L);

$C_{AL}$  吸收液中 A 的浓度 (mol/L);

$H_g$  气体溶解时的焓变 (kJ/mol);

$I$  溶液的离子强度 (mol/L);

$K$  一级反应速率常数 (1/s);

$K_0$  Arrhenius 式的频率因子 (1/s);

$L$  吸收池长度 (cm);

$S$  吸收液上空间横截面积 (cm<sup>2</sup>);

$t$  时间 (s);

$u$  气流流速 (cm/s);

$W$  吸收液液面宽度 (cm);

$z_i$  离子价数;

$\mu_0$   $M_0/G$ , 无因次零阶矩;

$\tau = L/u$ , 平均停留时间 (s).

本课题得到福建省自然科学基金资助, 谨此致谢.

### 参考文献

- 1 王长泰, 林诚, 王星. 脉冲应答技术和静止液结合的吸收参数新测定系统: I 数模分析. 福州大学学报 (自然科学版)(待发表)
- 2 王长泰, 欧阳瑞珍, 林诚, 等. 气相色谱仪为基地吸收反应速率常数的测定. 色谱(待发表)

- 3 Van Krevelen D W, Hoftijzer P J. Numero speciale du XXI<sup>e</sup> Congres international de chimie industrielle. Bruxelles, 1948: 168
- 4 Sherwood T K, Pigford R L, Wilke C R. Mass transfer. New York: McGraw-Hill Inc, 1975
- 5 Weast R C. Handbook of chemistry and physics. 53 rd ed. Cleveland: CRC Press, 1972
- 6 国家医药管理局上海医药设计院编. 化工工艺设计手册. 北京: 化学工业出版社, 1986
- 7 Nysing R A T O, Kramers H. Absorption of CO<sub>2</sub> in carbonate bicarbonate buffer solutions in a wetted wall column. Chem Eng Sci, 1958, 8: 81~89
- 8 Danckwerts P V, Kennedy A M. The kinetics of absorption of carbon dioxide into neutral and alkaline solutions. Chem Eng Sci, 1958, 8(3~4): 201~205
- 9 Satterfield C N, Sherwood T K. The role of diffusion in catalysis. Massachusetts: Addison-wesley publishing company Inc, 1963
- 10 Nysing R A T O, Hendriksz R H, Kramers H. Absorption of CO<sub>2</sub> in jets and falling films of electrolyte solutions, with and without chemical reaction. Chem Eng Sci, 1959, 10: 88~104
- 11 Roberts D, Danckwerts P V. Kinetic of CO<sub>2</sub> absorption in alkaline solution — I transient absorption rates and catalysis by arsenite. Chem Eng Sci, 1962, 17: 961~969
- 12 Alper E, Deckwer W D. Kinetics of absorption of CO<sub>2</sub> into buffer solutions containing carbonic anhydrase. Chem Eng Sci, 1980, 35: 549~557
- 13 陈毓琛, 丁洁, 黄玉华, 等. 碳酸盐缓冲溶液吸收CO<sub>2</sub>时催化反应动力学常数的测定. 大连工学院学报, 1984, 23(2): 65~73

## Determination of Activation Energy of CO<sub>2</sub> Absorption in Carbonate Bicarbonate Buffer Solution by Pulse-Response Method

Wang Changtai Lin Cheng Ou'yang Ruizheng Wang Xing  
(Department of Chemical Engineering)

**Abstract** The determination was carried out at 25-33.5°C with the Pulse-Response method proposed by the authors in the gas chromatograph-based apparatus previously established and equipped with computerized data acquisition system. The obtained value of activation energy,  $E = 69.7 \text{ kJ/mol}$ , was in fairly good agreement with the published data. The results show that the apparatus was able to respond to a difference in temperature of from 3 to 5 degrees.

**Keywords** pulse-response method; absorption of CO<sub>2</sub>; activation energy; reaction rate constant