

Model Rate-Based Dua-Film Absorpsi Multikomponen Gas Asam Dalam Larutan Kalium Karbonat Dengan Promotor

Oleh

Lily Pudjiastuti

Promotor : Prof. Dr.Ir Ali Altway, MS.

Co-promotor : - Prof. Dr.Ir. Nonot Soewarno, M.Eng

- Dr. Ir. Kuswandi, DEA.

ABSTRAK

Absorpsi gas dalam cairan disertai dengan reaksi kimia (absorpsi reaktif) merupakan operasi yang mendasar dalam berbagai teknologi proses kimia. Pada kilang minyak, gas buang harus dimurnikan untuk memenuhi standar pencemaran udara. Pada pabrik pupuk dan petrokimia, CO₂ harus dihilangkan dari umpan gas asam pada unit sintesis amonia dan unit polimerisasi untuk menghindari terjadinya keracunan katalis. Absorpsi CO₂ dengan larutan alkanolamin atau kalium karbonat telah digunakan secara luas untuk menangkap CO₂ dan H₂S dari gas alam. Namun, larutan alkanolamin rentan terhadap degradasi oksidatif pada suhu tinggi. Keuntungan utama dari larutan kalium karbonat sebagai penyerap CO₂ adalah kelarutan CO₂ dalam sistim karbonat/bikarbonat relatif tinggi, biaya pelarut dan kebutuhan energi untuk regenerasi pelarut rendah. Kelemahan dan sekaligus tantangan utama absorpsi CO₂ oleh larutan kalium karbonat adalah laju reaksi dalam fasa liquida yang relatif rendah, sehingga menyebabkan laju perpindahan massa rendah. Oleh karena itu, perlu ditambahkan promotor agar tingkat absorpsi meningkat, dimana piperazine sering digunakan untuk tujuan ini. Atas dasar pertimbangan ketahanan terhadap degradasi pada suhu tinggi dan keamanan bagi lingkungan maka penelitian ini akan membahas methyl-diethanolamine (MDEA) dan asam borat sebagai promotor alternatif.

Telah dilakukan penelitian eksperimen untuk menentukan data kinetika reaksi absorpsi CO₂ dengan pelarut K₂CO₃ dan promotor MDEA atau asam borat menggunakan kontaktor gas-liquida WWC. Data diperoleh pada range temperature 303-323K dan dengan menambahkan promotor masing-masing 1%, 2% dan 3% berat. Penambahan 1%, 2%, dan 3 % berat MDEA atau asam borat kedalam larutan kalium karbonat dapat meningkatkan absorpsi CO₂ secara signifikan. Untuk kedua promotor, ada dua model kinetik yang diperoleh dalam penelitian ini. Model pertama berdasarkan konstanta laju reaksi orde dua sedangkan model kedua berdasarkan konstanta laju reaksi *pseudo first-order*. Laju absorpsi CO₂ dalam larutan K₂CO₃ 30% dengan promotor MDEA lebih besar dari pada laju absorpsi CO₂ dalam larutan K₂CO₃ 30% dengan promotor asam borat. Penelitian eksperimen juga telah dilakukan untuk menentukan data kesetimbangan larutan

fasa gas-cair sistim elektrolit untuk CO_2 - K_2CO_3 -MDEA- H_2O . Pengaruh penambahan promotor MDEA dalam larutan K_2CO_3 dapat meningkatkan CO_2 loading dan menurunkan tekanan parsial gas CO_2 . Tingkat absorpsi CO_2 telah diukur menggunakan Packed Column pada kondisi atmosferik untuk keperluan validasi model.

Disamping penelitian eksperimental, juga dilakukan pengembangan model matematik untuk proses absorpsi. Pemodelan alat absorpsi reaktif berdasarkan pada gambaran teori dari pasangan reaksi dan perpindahan massa di sistim fluida yang bersifat multikomponen. Sifat multikomponen dari fenomena ini mengarah ke perilaku proses yang kompleks karena adanya superposisi dari beberapa *driving force*, difusi multikomponen dan interaksi kimia. Untuk alasan ini, penggunaan persamaan *Maxwell-Stefan* adalah yang paling memadai untuk memberikan gambaran teori pada sistim absorpsi reaktif multikomponen dan selanjutnya digunakan untuk persamaan gabungan perpindahan massa dengan kinetika reaksi yang relevan. Fluk absorpsi masing-masing komponen (Ni) di film ditentukan dengan menggunakan model film dengan teori difusi multikomponen *Maxwell-Stefan*, yang telah diselesaikan secara analitis oleh Kenig (2001). Pemodelan matematika dilakukan dengan membuat neraca massa dalam *Packed Column*. Neraca massa mikroskopis dibuat untuk setiap komponen dalam fase cair dan gas. Sebagai aplikasi, dilakukan simulasi absorpsi reaktif gas asam dalam *Packed Column*. Validasi model dilakukan dengan membandingkan data hasil prediksi dengan data hasil eksperimen (tekanan rendah) dan data riil di salah satu industri pupuk di Indonesia (tekanan tinggi). Hasil studi menunjukkan bahwa hasil simulasi *rate based model* menggunakan teori difusi *Maxwell-Stefan* dapat diterima.

Dari kajian teoritis menggunakan pendekatan difusi *Maxwell-Stefan*, dapat disimpulkan bahwa, peningkatan konsentrasi CO_2 yang mengakibatkan *driving force* sisi gas naik, tidak signifikan mempengaruhi fluks CO_2 karena tahanan sisi gas juga meningkat, tetapi jika menggunakan pendekatan *enhancement factor*, peningkatan konsentrasi CO_2 secara signifikan mempengaruhi fluks CO_2 . Model difusi *Maxwell-stefan* dapat mengakses adanya titik optimum pada pengaruh temperatur. Hasil prediksi distribusi konsentrasi komponen dapat diketahui bahwa pada posisi atas kolom, pengaruh tahanan sisi gas lebih dominan dibandingkan tahanan sisi liquida, pada posisi bawah kolom, terjadi fenomena yang berlawanan. Pengaruh variabel proses dan parameter operasi seperti laju aliran dan temperatur *inlet* larutan, tekanan kolom dan jenis promotor terhadap kinerja absorpsi gas asam pada *Packed Column* telah dikaji, yang hasilnya dibahas dalam laporan ini.

Kata kunci: absorpsi reaktif, *enhancement factor*, kalium karbonat, *Maxwell-Stefan*, multikomponen, promotor, model *rate-based*.

Two Film Rate-Based Model Multicomponent Gas Acid Absorption in Promoted Potassium Carbonate Solution

by

Lily Pudjiastuti

Promotor : Prof. Dr.Ir Ali Altway, MS.

**Co-promotor : - Prof. Dr.Ir. Nonot Soewarno, M.Eng
- Dr. Ir. Kuswandi, DEA.**

ABSTRACT

Absorption of gases in liquids accompanied by chemical reaction (reactive absorption) is a fundamental operation in a broad spectrum of chemical process technologies. In oil refineries, flue and tail gases need to be purified to meet pollution standards, in fertilizer and petrochemical plants acid gases have to be removed from the feed to ammonia synthesis plants and polymerization units to avoid catalyst poisoning. The absorption of carbon dioxide with alkanolamine or potassium carbonate solvent has gained widespread acceptance for the removal of CO₂ and H₂ from natural gas. However, alkanolamine solution are prone to oxidative degradation at high temperature. The main advantages of potassium carbonate solution for CO₂ removal are the high chemical solubility of CO₂ in the carbonate/bicarbonate system, low solvent costs and the low energy requirement for solvent regeneration. The major challenge concerning absorption of CO₂ into aqueous solution of potassium carbonate is a relatively slow rate of reaction in the liquid phase causing low mass transfer rates. It is often advantageous to add a promoter to increase the absorption rate. While piperazine is often used for this purpose. In this work we consider methyl-diethanolamine (MDEA) and boric acid as an alternative promoter.

Experimental studies have been conducted to determine the reaction kinetics data of CO₂ absorption with K₂CO₃ solvent and promoter MDEA or boric acid using WWC. Data were obtained over the temperature range of 303-323K and for 1-3 wt% MDEA or boric acid. The addition of 1, 2, and 3 wt% MDEA or boric acid to 30 wt% K₂CO₃ system results in a significant enhancement of CO₂ absorption rates. Both of the promoter, two kinetic models were proposed in this work. The first model, based on second-order reaction rate constant measurement, the second model, based on pseudo first-order reaction rate constant measurement. The rate of absorption of CO₂ in a solution of 30 wt% K₂CO₃ with the promoter MDEA is greater than the rate of absorption of CO₂ in 30wt% K₂CO₃ solution with boric acid promoter. Research experiments have also been conducted to

determine equilibria data of gas-liquid electrolyte system for CO₂-MDEA-K₂CO₃-H₂O. Effect of the addition of MDEA in a solution of K₂CO₃ can increase the CO₂ loading and lowering the partial pressure of CO₂. CO₂ absorption rate has been measured using the Packed Column on atmospheric conditions for model validation.

Beside experimental work, this study developed mathematical model of the proposed process. Modeling of reactive absorption are based on the theoretical description of the reaction and mass transport in multi component systems. The multi component nature of these phenomena leads to complex process behavior due to the superposition of many driving forces multi component diffusion, chemical interactions, etc. For this reason, adequate theoretical description of multi component reactive systems calls for the application of the Maxwell-Stefan equations and, further, for the use of coupled mass transfer equations together with the relevant reaction kinetics. On this basis, a two-phase, gas-liquid reactive system is considered and a general static model is developed for its design. Absorption flux of each component (N_i) were determined using steady-state film model film with Maxwell-Stefan multi component diffusion theory, which has been solved analytically by Kenig (2001). Mathematical modeling is done by making a mass balance on a *Packed column*. Microscopic mass balance is performed for each component in the liquid and gaseous phase. As an application, the reactive absorption of sour gases with *Packed columns* is simulated. For the validation of the model, experiments were carried out. The study showed that the rate-based model simulation results using Maxwell-Stefan diffusion theory are in a good agreement with the experimental data.

From the theoretical study using Maxwell-Stefan diffusion approach, it can be concluded that increasing CO₂ concentration (so increasing the gas side driving force) does not significantly affect the calculated CO₂ absorption flux because the gas side resistance also increases. However if enhancement factor approach is used, increasing CO₂ concentration does significantly affect the calculated CO₂ absorption flux. The predicted concentration distribution in the column shows that on the top column position the effect of gas side resistance is more dominant than the liquid side resistance, however in the bottom column position opposite phenomena occurred. The effects of process variables and operating parameters on the performance of absorber were investigated. The effect of process variables and operating parameters such the flow rate of solution, inlet temperature of solution, the pressure of *Packed column* and type of promoter on the performance of a *Packed column* absorber have been examined, which has been discussed in this report.

Key words: reactive absorption, enhancement factor, potassium carbonate, Maxwell-Stefan, multicomponent, promoter, rate-based model.

