

ZENON ZIOBROWSKI, ADAM ROTKEGEL, MAREK TAŃCZYK, ROMAN KRUPICZKA

POCHŁANIANIE DITLENKU WĘGLA W CIECZACH JONOWYCH [EMIM][AC] I [BMIM][AC]

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

W pracy przedstawiono wyniki badań równowagowych pojemności absorpcji ditlenku węgla w cieczach jonowych [bmim][Ac] i [emim][Ac]. Badania przeprowadzono w analizatorze grawimetrycznym IGA i aparacie barbotażowym, w temperaturach od 20 do 60°C. Stwierdzono, że przebadane cieczki jonowe mają zbliżone wielkości równowagowych pojemności absorpcji w porównaniu do stosowanych w przemyśle 15% wodnych roztworów MEA. Duża pojemność absorpcyjna, stabilność termiczna oraz bardzo mała lotność mogą być alternatywą dla roztworów MEA, pomimo znacznie niższej szybkości absorpcji CO₂ w cieczach jonowych.

Słowa kluczowe: absorpcja, ditlenek węgla, cieczki jonowe

The experimental results of equilibrium capacity of carbon dioxide absorption in ionic liquids are presented. [bmim][Ac] and [emim][Ac] ionic liquids were investigated in gravimetric analyser IGA and in bubbling apparatus in temperature range 20-60°C. Measured equilibrium carbon dioxide absorption capacities are comparable with those obtained for 15% aqueous MEA solutions used in industry. High absorption capacities, thermal stability and negligible volatility of investigated ionic liquids may be an alternative for MEA solutions despite of much lower carbon dioxide absorption rate in ionic liquids.

Keywords: absorption, carbon dioxide, ionic liquids

1. WPROWADZENIE

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie procesami umożliwiającymi obniżenie emisji ditlenku węgla z gazów przemysłowych do atmosfery. Wpływ powstającego ditlenku węgla na efekt cieplarniany jest przedmiotem licznych badań oraz dyskusji naukowych. Usuwanie CO₂ ze spalin i gazów syntezowych może być zrealizowane przy pomocy różnych procesów takich jak: kriogeniczna destylacja, adsorpcja, absorpcja oraz procesy membranowe.

Obecnie najczęściej stosowaną metodą usuwania ditlenku węgla ze spalin na skalę przemysłową jest absorpcja ditlenku węgla w wodnych roztworach amin takich jak: monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA), metylo-dietanolamina (MDEA) [1,2].

Wyżej wymienione substancje absorbujące ditlenek węgla charakteryzują się takimi własnościami jak: duża pojemność sorpcyjna, niska cena, stosunkowo duża szybkość reakcji. Wykazują one jednak szereg poważnych mankamentów takich jak: znacząca lotność, degradacja termiczna w wyższych temperaturach, degradacja chemiczna, silna korozyjność (zwłaszcza MEA) oraz duże zużycie energii w procesie desorpcji ditlenku węgla.

Zaprojektowanie ekonomicznych układów aparaturowych i zastosowanie nowych absorbentów staje się poważnym wyzwaniem dla naukowców i inżynierów [3]. Prowadzone obecnie badania nad cieczami jonowymi wskazują na ich potencjalne znaczne możliwości absorpcji ditlenku węgla. W przeciwieństwie do roztworów amin ciecze jonowe charakteryzują się następującymi własnościami: bardzo mała prężność par, niepalność, duża stabilność termiczna, szeroki zakres występowania w stanie ciekłym, zdolność rozpuszczania różnorodnej gamy substancji. Kwasowość i zasadowość cieczy jonowych zależy od rodzaju posiadanego anionu. W zależności od struktury ciecze jonowe mogą być hydrofobowe lub hydrofilowe, co rozszerza zakres ich zastosowań w różnych procesach chemicznych. Ze względu na ich znikomą lotność są one uważane za bezpieczne dla środowiska naturalnego, przez co mogą być stosowane jako rozpuszczalniki w wielu reakcjach chemicznych. Szczególnie cenne i popularne są ciecze jonowe, topiące się w stosunkowo niskich temperaturach np. octan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ([bmim][Ac]), octan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy ([emim][Ac]), tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ([bmim][BF₄]) lub heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ([bmim][PF₆]) [3-7]. Ważną cechą cieczy jonowych jest możliwość przewidywania niektórych ich własności, takich jak mieszalność z wodą i rozpuszczalnikami organicznymi oraz temperatura topnienia.

Fukumoto i wsp. [8] otrzymali serię cieczy jonowych, które wykazują się dużą szybkością absorpcji CO₂ i uzyskaniem stanu równowagi gaz-ciecz w czasie poniżej 60 minut.

W pracy [9] autorzy stwierdzili, że CO₂ jest silnie rozpuszczalny w cieczach jonowych zawierających kation będący pochodną imidazolu. Ich zdolność do rozpuszczania ditlenku węgla silnie rośnie z ciśnieniem, a maleje wraz ze wzrostem temperatury. Fizyczna absorpcja CO₂ w cieczy jonowej jest utrudniona, ponieważ dla uzyskania wysokiej efektywności procesu konieczne jest jego prowadzenie w warunkach wysokiego ciśnienia przez długi okres czasu (nawet do 24 h).

W pracach [8-11] autorzy stwierdzili wyjątkowo dużą rozpuszczalność ditlenku węgla w octanie 1-butylo-3-metyloimidazoliowym ([bmim][Ac]).

W pracy [12] autorzy dokonali porównania kosztów pracy instalacji opartej na klasycznej metodzie absorpcji CO₂ w roztworze amin z kosztami pracy instalacji usuwania CO₂ wykorzystującej ciecz jonową (bmim)[Ac]. Autorzy stwierdzili, że instalacja

wykorzystująca ciecze jonowe może być tańsza od instalacji tradycyjnej, głównie ze względu na oszczędności energetyczne dotyczące procesu desorpcji.

Przy rosnącej liczbie cieczy jonowych istotne znaczenie ma odpowiedni dobór, określenie własności, porównanie pojemności absorpcyjnej cieczy jonowych oraz możliwości ich zastosowania do usuwania ditlenku węgla w warunkach przemysłowych.

2. BADANIA DOŚWIADCZALNE

2.1 Metodyka badań

Opierając się na informacjach literaturowych do badań wybrano następujące ciecze jonowe: octan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ([bmim][Ac]) oraz octan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy ([emim][Ac]).

Badania równowagowej pojemności absorpcyjnej CO₂ w cieczach jonowych prowadzono w analizatorze grawimetrycznym IGA firmy Hiden oraz w aparacie z barbotażem.

Analizator grawimetryczny IGA umożliwia przeprowadzenie całej procedury pomiarowej związanej z wyznaczaniem pojemności sorpcyjnej CO₂ w dowolnym adsorbencie stałym lub ciekłym. Procedura obejmuje przygotowanie próbki sorbentu, przez odgazowanie próżniowe (10 Pa) i regenerację termiczną, określenie rzeczywistej gęstości adsorbentu, wyznaczanie pojemności sorpcyjnej dla wymaganych temperatur i w zadanym zakresie stężeń CO₂ oraz prezentację wyników pomiarów bądź ich eksport do zewnętrznego programu. Pomiarzy są całkowicie zautomatyzowane i sterowane przez specjalistyczne oprogramowanie.

W analizatorze grawimetrycznym, próbka cieczy jonowej (około 100 mg) umieszczona była w ampułce szklanej omywanej przez mieszaninę gazową zawierającą ditlenek węgla i azot. Masę próbki rejestrowano w sposób ciągły, jako funkcję czasu. W komorze analizatora grawimetrycznego (IGA) znajduje się elektroniczna mikrowaga, zawór dolotowy (MV1) i wylotowy (MV2) oraz elektroniczne układy sterujące. Rozdzielczość pomiarowa mikrowagi wynosi $\pm 2 \cdot 10^{-7}$ g. Gaz doprowadzano z butli. Mikrowaga oraz układ kontroli ciśnienia były w pełni termostatowane w celu wyeliminowania wpływu zmian temperatury otoczenia. Wahania temperatury w układzie nie przekraczały $\pm 0,2$ K. Pojemności absorpcyjne cieczy jonowych ([bmim][Ac] i [emim][Ac]) wyznaczono eksperymentalnie dla temperatury 40°C i dla szeregu stężeń CO₂ od 13 do 100% CO₂ w mieszaninie z azotem. Sporym utrudnieniem w stosowaniu analizatora grawimetrycznego IGA do wyznaczania pojemności sorpcyjnej CO₂ w wybranych cieczach jonowych jest długi czas dochodzenia układu do stanu równowagi, dochodzący do stu godzin pomiarów. Spowodowane jest to dużymi oporami wnikania masy w fazie ciekłej i gazowej (brak mieszania fazy ciekłej, mały otwór w ampułce szklanej utrudniający dostęp fazy gazowej do ciekłej). W warunkach przemysłowych

konieczne jest zastosowanie rozwiązań zwiększających szybkość procesu absorpcji CO₂.

Dla porównania otrzymanych wyników pojemności sorpcyjnej CO₂ w cieczach jonowych wykonano badania absorpcji ditlenku węgla w cieczy jonowej w aparacie barbotażowym składającym się z termostатовanego naczynia, w którym znajduje się określona ilość cieczy jonowej. Do naczynia doprowadzony jest strumień gazu zawierającego ditlenek węgla. Gaz przez barbotkę zostaje równomiernie rozprowadzony w cieczy jonowej. Naczynie wyposażone jest w mieszadło, które zwiększa intensyfikację wymiany masy. W czasie pomiarów rejestruje się temperaturę cieczy jonowej, temperaturę łaźni wodnej, temperaturę i natężenie przepływu gazu, oraz czas i zmianę masy cieczy jonowej.

Zdolność absorpcyjną cieczy jonowej określono poprzez rejestrację zmiany masy próbki cieczy jonowej w trakcie procesu absorpcji ditlenku węgla. Masa badanej próbki cieczy jonowej wynosiła ok. 70 g, zmianę masy próbki oznaczano z dokładnością do 0,1 g. Temperaturę absorpcji zmieniano w zakresie od 20 do 60°C.

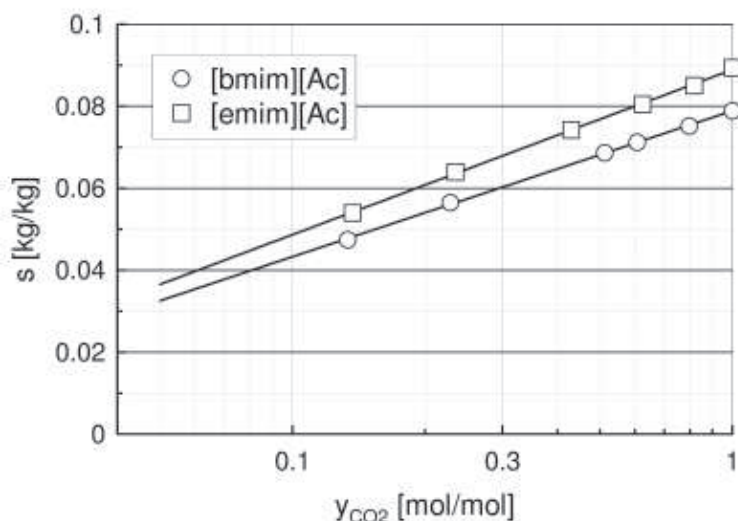
We wszystkich pomiarach natężenie przepływu ditlenku węgla wynosiło 500 cm³·min⁻¹. Po osiągnięciu stanu równowagi międzyfazowej ciecz jonowa – ditlenek węgla w zadanej temperaturze i wykonaniu pomiarów rozpoczynano proces regeneracji cieczy jonowej, polegający na ogrzaniu do wyższych temperatur (60 do 95°C) cieczy jonowej i desorpcji ditlenku węgla. Zregenerowaną ciecz jonową wykorzystywano w dalszych badaniach absorpcji ditlenku węgla.

Dzięki bezpośredniemu wprowadzeniu gazu, poprzez barbotkę, do mieszanej cieczy znacząco zredukowano opory wnikania masy w stosunku do oporów wnikania występujących w analizatorze grawimetrycznym, co spowodowało istotne skrócenie czasu potrzebnego do osiągnięcia równowagi ciecz-gaz.

2.2. Wyniki badań doświadczalnych

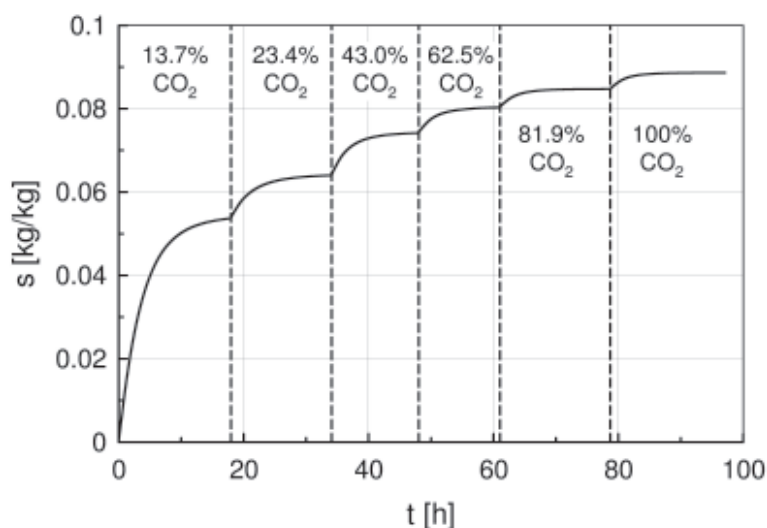
Wyniki badań doświadczalnych absorpcji ditlenku węgla w cieczach jonowych przeprowadzonych w analizatorze grawimetrycznym przedstawiono na rys. 1, na którym pokazano zależność pojemności sorpcyjnej cieczy jonowych od stężenia CO₂ w gazie w temperaturze 40°C. Badania prowadzono zwiększając stopniowo stężenie CO₂ w gazie, a następnie czekając do ustalenia się stanu równowagi. Zdolność absorpcyjną badanej cieczy jonowej wyznaczano jako ilość zaabsorbowanego CO₂ w jednostce masy cieczy jonowej, s [kg/kg].

Ze wzrostem zawartości CO₂ w gazie wzrasta równowagowa pojemność absorpcyjna obu cieczy jonowych, przy czym równowagowa pojemność sorpcyjna dla [emim][Ac] jest około 10% większa niż dla [bmim][Ac], rys. 1. Czas osiągnięcia stanu równowagi jest długi, sięgający kilkadziesiąt godzin, rys. 2. Spowodowane jest to znacznymi oporami wnikania masy w fazie ciekłej i gazowej (kształt naczynka w aparacie grawimetrycznym IGA powodujący utrudniony kontakt fazy gazowej z fazą ciekłą, brak mieszania fazy ciekłej).



Rys. 1. Zależność równowagowej pojemności sorpcyjnej CO_2 cieczy jonowych od stężenia CO_2 w gazie dla temperatury 40°C

Fig. 1. Equilibrium CO_2 absorption capacity of ionic liquid vs. CO_2 molar concentration in gas phase for the temperature 40°C



Rys. 2. Przebieg czasowy absorpcji CO_2 w cieczy jonowej [emim][Ac] zarejestrowany w analizatorze grawimetrycznym IGA firmy Hiden dla temperatury 40°C

Fig. 2. CO_2 uptakes curves in ionic liquid [emim][Ac] obtained in gravimetric analyzer IGA by Hiden for the temperature 40°C

Wyniki badań przeprowadzonych w aparacie barbotażowym przedstawiono na rysunkach 3-5. Na rysunkach tych naniesiono dane doświadczalne oraz krzywe opisujące przebieg procesu absorpcji CO_2 w czasie. Szybkość procesu absorpcji ditlenku węgla w

cieczach jonowych oszacowano przybliżając zmianę masy zaabsorbowanego ditlenku w czasie za pomocą zależności

$$\frac{ds}{dt} = k(s^* - s)$$

gdzie s^* , $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ jest równowagową pojemnością sorpcyjną CO_2 w badanej temperaturze, a k [s^{-1}] jest stałą szybkości procesu.

Wyestymowane metodą najmniejszych kwadratów wartości stałej k zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Stałe szybkości procesu absorpcji CO_2 w aparacie z barbotażem k , s^{-1}

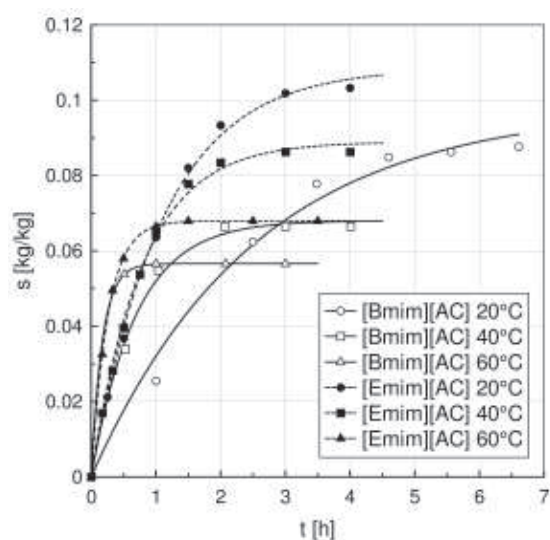
Table 1. Absorption of CO_2 rate constants k , s^{-1} in bubbling apparatus

absorbent	temperatura, °C		
	20, 1/s	40, 1/s	60, 1/s
[bmin][Ac]	0,000115	0,000374	0,000833
[bmim][Ac] + 5% H_2O		0,001167	
[bmim][Ac] + 10% H_2O		0,001420	
[emim][Ac]	0,000256	0,000356	0,001082
[emim][Ac] + 5% H_2O		0,001255	
[emim][Ac] + 10% H_2O		0,001571	
MEA 15%		0,006550	

Dla wszystkich przypadków odchylenie standardowe wartości s nie przekraczało 0,0023, a współczynnik korelacji r^2 był większy od 0,99. Analizując powyższą tabelę można zauważyć, że szybkość procesu rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Dodatek 5% wody wydatnie zwiększa szybkość procesu.

Absorpcja CO_2 w [emim][Ac] jest nieznacznie szybsza niż w [bmim][Ac]. Szybkość procesu absorpcji w 15% wodnym roztworze MEA jest kilkukrotnie wyższa niż w przypadku cieczy jonowych.

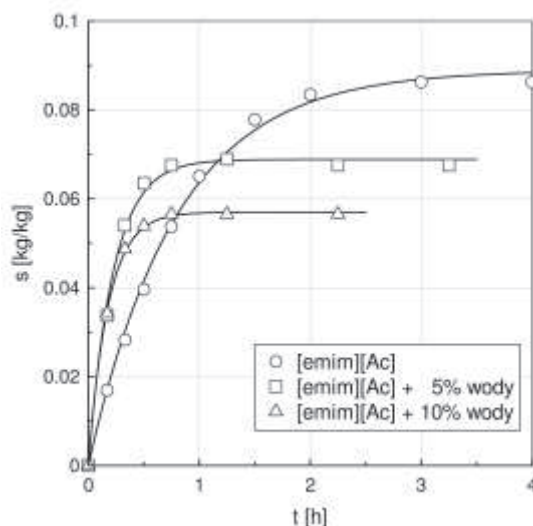
Jak można zauważyć, ze wzrostem temperatury absorpcji od 20 do 60°C rośnie szybkość procesu absorpcji, podczas gdy równowagowa pojemność absorpcyjna maleje, rys. 3. Zmierzone wartości równowagowej pojemności sorpcyjnej w cieczy jonowej [emim][Ac] są około 10% większe niż dla cieczy jonowej [bmim][Ac]. Zmierzone w temperaturze 40°C, dla przypadku nasycania czystym ditlenkiem węgla, wartości równowagowej pojemności absorpcyjnej badanych cieczy jonowych w analizatorze grawimetrycznym i aparacie barbotażowym są porównywalne.



Rys. 3. Pojemność sorpcyjna CO₂ w cieczech jonowych [bmim][Ac] i [emim][Ac] w temperaturach 20, 40 i 60°C

Fig. 3. CO₂ absorption capacity of ionic liquids [bmim][Ac] and [emim][Ac] for temperatures 20, 40 and 60°C

Badane ciecze jonowe bardzo dobrze mieszają się z wodą. Niewielki dodatek wody destylowanej (5%) zwiększa szybkość procesu absorpcji w cieczy jonowej, rys. 4, tab. 1.



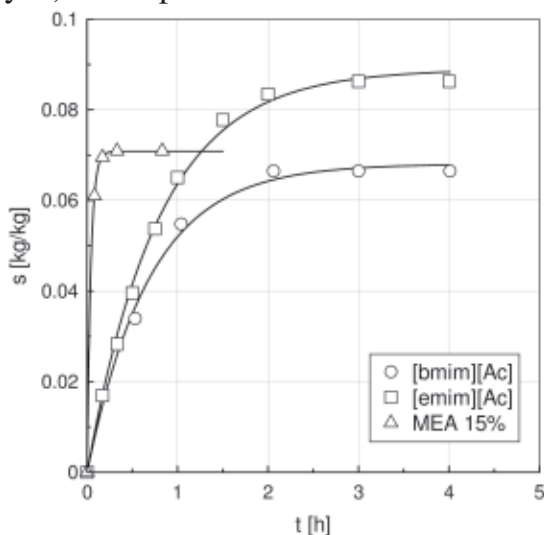
Rys 4. Wpływ dodatku wody na absorpcję CO₂ w cieczy jonowej [emim][Ac] w temperaturze 40°C

Fig. 4. Influence of water addition to ionic liquid [emim][Ac] on CO₂ absorption capacity in temperature 40°C

Zwiększenie zawartości wody do 10% nie zwiększa istotnie szybkości absorpcji CO₂ w przebadanych cieczech jonowych, natomiast zdecydowanie obniża równowa-

gową wartość pojemności absorpcyjnej, co jest niekorzystne biorąc pod uwagę potencjalne zastosowania cieczy jonowych.

Na rys. 5 przedstawiono porównanie równowagowej pojemności absorpcji ditlenku węgla w cieczach jonowych i 15% wodnym roztworze MEA (stosowanym w warunkach przemysłowych) w temperaturze 40°C.



Rys. 5. Porównanie absorpcji CO₂ w cieczach jonowych [bmim][Ac] i [emim][Ac] oraz w 15% wodnym roztworze MEA

Fig. 5. Comparison of CO₂ absorption in ionic liquids [bmim][Ac], [emim][Ac] and 15% water solution of MEA

Dla roztworu MEA zmierzone wartości równowagowej pojemności są większe od cieczy jonowej [bmim][Ac] i mniejsze od cieczy jonowej [emim][Ac]. Natomiast szybkość absorpcji w tych samych warunkach (przepływ CO₂, temperatura) jest zdecydowanie większa w roztworze MEA niż badanych cieczach jonowych, tab. 1.

3. WNIOSKI

Porównanie zmierzonych równowagowych wartości pojemności absorpcji ditlenku węgla w analizatorze grawimetrycznym IGA i aparacie barbotażowym pozwala stwierdzić, że wartości zmierzone w obu aparatach są podobne w przypadku absorpcji czystego ditlenku węgla w temperaturze 40°C.

Wraz ze wzrostem stężenia ditlenku węgla w gazie wzrasta równowagowa pojemność absorpcji badanych cieczy jonowych, rys. 1.

Ze wzrostem temperatury wyraźnie wzrasta szybkość procesu absorpcji. W temperaturach 20, 40, 60°C równowagowa pojemność absorpcyjna zostaje osiągnięta odpowiednio po 3-5 h, 2-3 h, i 0,5-1 h. Zmierzone pojemności absorpcyjne CO₂ w

cieczy jonowej [emim][Ac] są około 10% wyższe niż w cieczy jonowej [bmim][Ac] dla temperatur 20, 40, 60°C, rys. 3.

Dodatek niewielkiej ilości wody (5%) nieznacznie obniża pojemność absorpcyjną badanych cieczy jonowych, natomiast znacząco zwiększa szybkość procesu absorpcji ditlenku węgla. Zwiększenie zawartości wody w cieczy jonowej do 10% nieznacznie zwiększa szybkość procesu absorpcji i obniża równowagową pojemność absorpcji cieczy jonowej, rys. 4., tab. 1.

Porównanie wyników pomiarów przeprowadzonych w tych samych warunkach (przepływ CO₂, temperatura) pokazuje, że szybkość procesu absorpcji w roztworze MEA jest znacznie większa, stan równowagi osiągnąony jest po około 15 minutach, podczas gdy dla badanych cieczy jonowych po około 2 godzinach. Równowagowa pojemność absorpcji 15% wodnego roztworu MEA jest nieznacznie większa niż dla cieczy jonowej [bmim][Ac] i mniejsza niż dla cieczy jonowej [emim][Ac], co stwarza możliwości użycia cieczy jonowych zamiast roztworów amin, rys. 5.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] Budzianowski W.M., 2015. Single solvents, solvent blends, and advanced solvent systems in CO₂ capture by absorption: a review. *Int.J.Global Warming*, Vol. 7 No. 2, 184-225.
- [2] Moniuk W., Pohorecki R., Chachniewski P., 2012. Carbon dioxide absorption into aqueous blends of N-Methyldiethanolamine and -2-Ethylaminoethanol. *Chem.Process. Eng.*, 33(4), 546-561.
- [3] Inamuddin A.M., 2012. Green Solvents II, Properties and applications of the ionic liquids. Springer Dordrecht Heilderberg, New York, London.
- [4] Galan Sanchez L.M., Meindersma G.W., Haan A.B., 2007. Solvent properties of functionalized ionic liquids for CO₂ absorption. *Trans IChemE*, 85(A1), 31-39.
- [5] Yokozeki A., Shiflett M.B., Junk C.P., Grieco L.M., Foo T., 2008. Physical and chemical absorption of carbon dioxide in room temperature ionic liquids. *J.Phys. Chem B*, 112, 16654-16632.
- [6] Shiflett M.B., Kasprzak D.J., Junk C.P., Yokozeki A., 2008. A phase behavior of carbon dioxide + [bmim][Ac] mixtures, *J.Chem.Thermodyn.*, 40, 25-31.
- [7] Shiflett M.B., Yokozeki A., 2009. A phase behavior of carbon dioxide in ionic liquids:[emim][acetate], [emim][trifluoroacetate], and [emim][acetate]+[emim][trifluoroacetate] mixtures. *J.Chem.Eng.Data*, 54, 108-114.
- [8] Fukumoto K., Yoshizawa M., Ohno H., 2005. Room Temperature Ionic Liquids from 20 Natural Amino Acids. *J.Am.Chem.Soc.*, 127, 2398 - 2399.
- [9] Bernard M. et al., 2012. CO₂ in 1-butyl-3-methylimidazolium.2.NMR investigation of chemical reactions. *J.Phys.Chem.A.*,116(20), 4890-4901.

- [10] Bogolitsyn K.G., Screbets T.E., Malkhova T.A., 2009. Physicochemical Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate. *Russian Journal of General Chemistry*, 79(1), 125-128.
- [11] Shiflett M.B., Drew D.W., Cantini R.A., Yokozeki A., 2010. Carbon dioxide Capture Using Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate. *Energy Fuels*, 24 (10), 5781-5789.

ZENON ZIOBROWSKI, ADAM ROTKEGEL, MAREK TAŃCZYK, ROMAN KRUPICZKA

CARBON DIOXIDE ABSORPTION IN IONIC LIQUIDS [EMIM][AC] AND [BMIM][AC]

The experimental results of equilibrium capacity of carbon dioxide absorption in ionic liquids are presented. Ionic liquids [bmim][Ac] and [emim][Ac] were investigated in gravimetric analyser IGA and in bubbling apparatus.

Measured equilibrium carbon dioxide absorption capacities in both apparatus are similar (absorption of pure carbon dioxide in the temperature 40°C) and comparable with those obtained for 15% aqueous MEA solutions used in industry (Fig. 5). The equilibrium carbon dioxide absorption capacity in IGA analyser increases with carbon dioxide concentration in gas mixture for both ionic liquids (Fig. 1).

The measured absorption rate increases and equilibrium capacity decreases with temperature in the temperature range 20-60°C (Fig. 3).

The influence of water content in [emim][Ac] on CO₂ absorption rate is significant. It was found that small water content in [emim][Ac] increases absorption rate. Higher amount of water (10%) decreases CO₂ equilibrium absorption capacity (Fig. 4, Tab. 1).

High absorption capacities, thermal stability and negligible volatility of investigated ionic liquids may be an alternative for MEA solutions despite of much lower carbon dioxide absorption rate in ionic liquids. The research for new ILs with lower viscosity and price is needed to take advantages of ionic liquids for the process of CO₂ absorption.

Received: 13.11.2017

Accepted: 4.12.2017