

Hanna KIERZKOWSKA-PAWLAK¹

ABSORPCJA I DESORPCJA DITLENKU WĘGLA Z PRZESYCONYCH ROZTWORÓW WĘGLANU PROPYLENU

PRESSURE SWING ABSORPTION OF CARBON DIOXIDE IN PROPYLENE CARBONATE SOLUTIONS

Abstrakt: Zaprezentowano wyniki badań szybkości absorpcji i desorpcji CO₂ z przesyconych roztworów węglanu propylenu. Badania prowadzono w okresowym reaktorze zbiornikowym z mieszadłem w zakresie temperatury (293,15÷323,15) K. Pomiar składał się z etapu absorpcji gazu, a następnie desorpcji wywołanej przez obniżenie ciśnienia gazu nad roztworem. W zależności od stopnia przesyconienia roztworu zaobserwowano wystąpienie obszaru desorpcji dyfuzyjnej i nukleacyjnej. Otrzymane wyniki wskazują na wzrost szybkości desorpcji CO₂ wraz ze wzrostem stopnia przesyconienia roztworu, temperatury i szybkości obrotowej mieszadła.

Słowa kluczowe: separacja CO₂, desorpcja nukleacyjna, szybkość ruchu masy, przesyconienie

Procesy desorpcji składnika gazowego z roztworu przesyconego mają duże znaczenie przemysłowe. Idea absorpcji zanieczyszczenia gazowego w danym rozpuszczalniku, a następnie jego desorpcji, która prowadzi do regeneracji absorbentu, znajduje zastosowanie w licznych technologiach usuwania SO₂, H₂S, CO₂ oraz NH₃ z gazów przemysłowych i odlotowych. O kosztach oczyszczania gazów metodami absorpcyjnymi decyduje praca węzła regeneracji absorbentu, dlatego prawidłowe zaprojektowanie właśnie tej operacji jest szczególnie ważne [1]. Przykładem potencjalnego zastosowania technologii absorpcji jest separacja CO₂ z gazów odlotowych z procesów energetycznego spalania paliw. Przegląd istniejących technologii separacji CO₂ wskazuje na możliwość zastosowania w tej dziedzinie metod wykorzystujących absorpcję fizyczną w węglanie propylenu, metanolu, glikolach bądź chemiczną w wodnych roztworach amin [2]. W procesie desorpcji, inicjowanej przez obniżenie ciśnienia lub wzrost temperatury, następuje regeneracja rozpuszczalnika i uwolnienie CO₂, który następnie jest sprężany do postaci ciekłej lub nadkrytycznej oraz zatłaczany do podziemnych struktur geologicznych.

Problemom desorpcji składnika gazowego z roztworu przesyconego poświęcono w literaturze niewiele uwagi w porównaniu do absorpcji. Pod wieloma względami desorpcja zachodząca według mechanizmu dyfuzyjnego jest odwróceniem absorpcji. W przypadku gdy desorpcji gazu z roztworu towarzyszy nukleacja pęcherzy gazowych w fazie ciekłej, stosowanie analogicznego opisu ruchu masy jak dla absorpcji jest niewłaściwe ze względu na zasadniczą zmianę mechanizmu procesu.

Obecnie nie ma zadowalającej teorii, która pozwoliłaby na ilościowy opis procesu desorpcji w obszarze przenoszenia nukleacyjno-dyfuzyjnego. Brakuje metod obliczeń szybkości desorpcji uwzględniającej wzajemne oddziaływanie i wpływ hydrodynamiki, dyfuzyjnego ruchu masy i szybkości nukleacji na ogólną szybkość procesu, co zmusza wielu badaczy do opisu procesu za pomocą zależności półempirycznych [3].

Przedmiotem badań prezentowanych w tej pracy jest desorpcja ditlenku węgla z przesyconych roztworów wywołana przez obniżenie ciśnienia ogólnego nad cieczą. Jako

¹ Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź, tel. 042 631 37 74, email: kierzkow@p.lodz.pl

absorbent zastosowano węgiel propylenowy ($C_4H_6O_3$) wykorzystywany w skali przemysłowej w technologii Fluor-Solvent. Celem badań desorpcji przy znacznym przesyleniu fazy ciekłej rozpuszczonym gazem była doświadczalna ocena wpływu stopnia przesylenia roztworu, temperatury i szybkości obrotowej mieszadła na szybkość desorpcji. Wyniki prezentowane w niniejszej pracy stanowią jedynie fragment szerszego programu badawczego związanego z określeniem kinetyki desorpcji nukleacyjnej dla wybranych układów absorpcyjnych.

Część doświadczalna i wyniki badań

Pomiary prowadzono w warunkach okresowych w reaktorze zbiornikowym z mieszadłem o pojemności nominalnej 250 cm^3 . Omawiany reaktor stanowi integralną część kalorymetru reakcyjnego CPA (*Chemical Process Analyser*, ChemiSens AB, Szwecja). Szklane ściany reaktora umożliwiły obserwację przebiegu procesu. Cykl pomiarowy składał się z etapu absorpcji, w którym nasycono roztwór gazem do stanu równowagi fizykochemicznej w danych warunkach ciśnienia i temperatury, a następnie desorpcji wywołanej przez obniżenie ciśnienia ogólnego nad cieczą. Badania wykonano w zakresie temperatury $293,15\div 323,15\text{ K}$ i w zakresie ciśnienia $0,1\div 1,5\text{ MPa}$. Pomiarzy szybkości desorpcji prowadzono dla różnych początkowych stopni przesylenia σ_0 . Szybkość obrotową mieszadła zmieniano w przedziale $(100\div 250)\text{ min}^{-1}$. W obu etapach procesu rejestrowano zmiany ciśnienia gazu: zmniejszenie ciśnienia podczas etapu absorpcji oraz zwiększenie podczas desorpcji. Ciągły pomiar zmian ciśnienia gazu w reaktorze pozwolił na obliczenie szybkości absorpcji/desorpcji, ilości pochłoniętego lub wydzielonego gazu, jego zawartości w cieczy c_A i przesylenia roztworu σ zdefiniowanego jako:

$$\sigma = \frac{c_A}{c_A^*} - 1 \quad (1)$$

gdzie: c_A - stężenie gazu w rdzeniu cieczy [$\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$], c_A^* - równowagowe stężenie gazu w cieczy. Stężenie równowagowe CO_2 odpowiada równowagowej rozpuszczalności gazu w danych warunkach ciśnienia i zostało obliczone na podstawie prawa Henry'ego.

Szybkość absorpcji CO_2 można opisać równaniem:

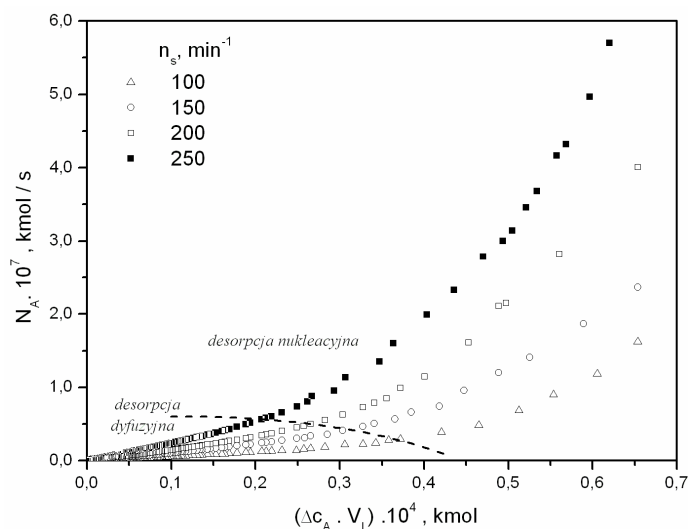
$$N_{A,abs} = (k_L a) V_L (c_A^* - c_A) \quad (2)$$

gdzie: $k_L a$ - objętościowy współczynnik wnikania masy w fazie ciekłej [s^{-1}], V_L - objętość roztworu. Dla desorpcji obowiązuje analogiczne równanie:

$$N_{A,des} = (k_L a)_{des} V_L (c_A - c_A^*) \quad (3)$$

Wyniki badań szybkości desorpcji N_A [$\text{kmol}\cdot\text{s}^{-1}$] analizowano zgodnie z jej zależnością od siły napędowej procesu ($c_A - c_A^*$). Na rysunku 1 zilustrowano wpływ szybkości obrotowej mieszadła na szybkość desorpcji CO_2 z przesyconych roztworów węgla propylenowego dla czterech przykładowych eksperymentów wykonanych dla tych samych warunków początkowych przesylenia roztworu $\sigma_0 = 2,73$. Otrzymane zależności wskazują na zmniejszenie szybkości desorpcji ze spadkiem szybkości obrotowej mieszadła i przesylenia roztworu, które zmieniło się od wartości maksymalnej na początku procesu σ_0 do $\sigma = 0$ na końcu, gdy układ osiągnął stan równowagi fizykochemicznej. Na wykresie

wyraźnie zaznaczają się dwa obszary desorpcji: nukleacyjna i dyfuzyjna. W początkowym etapie przebiegu procesu dla dużych wartości przesylenia roztworu (czyli dla dużej siły napędowej) o szybkości desorpcji decyduje zjawisko nukleacji pęcherzy gazowych w cieczy, w których wydziela się część zaabsorbowanego CO_2 . W obszarze desorpcji nukleacyjnej szybkość desorpcji jest dużo większa niż absorpcji dla danej siły napędowej, ze względu na zwiększenie powierzchni międzyfazowej, która wpływa na intensywność procesu. Wraz ze spadkiem stopnia przesylenia zanika zjawisko nukleacji pęcherzy gazowych w cieczy i ruch masy odbywa się na drodze dyfuzji. W tym obszarze szybkość desorpcji zależy liniowo od siły napędowej procesu. W desorpcji dyfuzyjnej objętościowy współczynnik wnikania masy w fazie ciekłej $(k_L a)_{des}$, wyznaczony jako nachylenie prostej opisującej zależność szybkości desorpcji od siły napędowej, jest równy współczynnikowi $k_L a$, wyznaczonemu w procesie absorpcji. Jak widać z wykresu, krytyczna wartość przesylenia roztworu σ_{kryt} , przy którym desorpcja zachodzi jeszcze według mechanizmu dyfuzyjnego, zależy od szybkości obrotowej mieszadła, czyli burzliwości w układzie. Fakt ten można przypisać intensyfikacji procesu desorpcji, a przede wszystkim zjawiska nukleacji ze wzrostem intensywności mieszania. Im większa burzliwość w cieczy, tym nukleacja pęcherzy gazowych zachodzi przy mniejszej sile napędowej procesu, czyli przy mniejszych wartościach przesylenia σ . W warunkach technicznych prowadzenia desorpcji zawsze występuje nukleacja heterogenna, zarodkowanie pęcherzy gazowych zachodzi między innymi na powierzchni ścian reaktora i mieszadła. Wzrost intensywności mieszania ułatwia etap odrywania pęcherzy, co powoduje obniżenie granicznej wartości przesylenia, przy którym inicjuje się desorpcja nukleacyjna. Podobne wnioski wynikają z wcześniejszych badań desorpcji w układzie CO_2 - *N*-metylopirolidon [4].

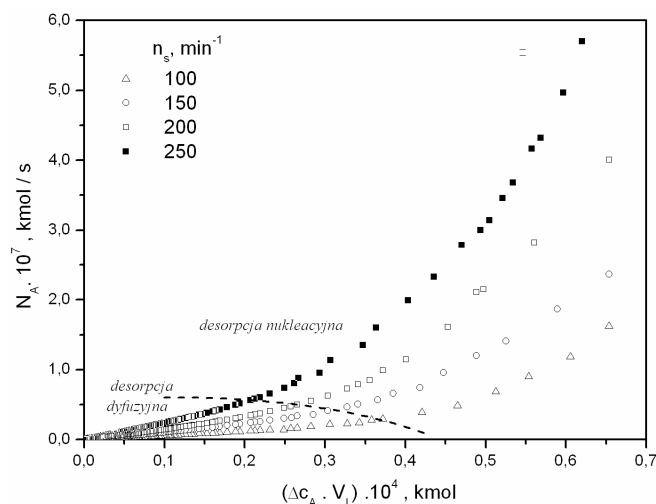


Rys. 1. Wpływ szybkości obrotowej mieszadła n_s na szybkość desorpcji CO_2 z przesyconych roztworów węgla propylenu w temperaturze 293,15 K (początkowa wartość przesylenia roztworu we wszystkich eksperymentach $\sigma_0 = 2,73$)

Fig. 1. Influence of stirring speed n_s on CO_2 desorption rate from supersaturated propylene carbonate solutions at 273.15 K (for the initial supersaturation of the solution of $\sigma_0 = 2.73$ in all runs)

Rysunek 2 ilustruje wpływ temperatury na szybkość desorpcji CO₂. Na wykresie przedstawiono zależność szybkości procesu od siły napędowej dla dwóch przykładowych eksperymentów w temperaturze 293,15 i 323,15 K. Pozostałe parametry operacyjne, takie jak szybkość obrotowa mieszadła i początkowa wartość przesylenia roztworu, były zbliżone w obu pomiarach. Dla porównania linią przerywaną zaznaczono na wykresie szybkość desorpcji dyfuzyjnej. Otrzymane zależności wskazują na wzrost szybkości desorpcji ze wzrostem temperatury. Ten wzrost widoczny jest w obu obszarach desorpcji. Współczynnik $(k_{LA})_{des}$ wyznaczony dla desorpcji dyfuzyjnej jako nachylenie prostej na rysunku 2 (linia przerywana) rośnie wraz z temperaturą, co jest zgodne z ogólnym trendem wpływu temperatury na objętościowy współczynnik wnikania masy w fazie ciekłej. Dla desorpcji nukleacyjnej możliwe jest wyznaczenie chwilowej wartości współczynnika $(k_{LA})_{des}$, który maleje w miarę uwalniania się gazu z roztworu jako stosunek chwilowej szybkości desorpcji $N_{A,des}$ do iloczynu siły napędowej i objętości roztworu V_L . Analizując wyniki dla desorpcji nukleacyjnej, daje się zauważyć wykładniczy charakter wpływu siły napędowej procesu (czyli przesylenia roztworu) na szybkość desorpcji, a dokładniej na współczynnik $(k_{LA})_{des}$, który maleje ze spadkiem przesylenia roztworu aż do stałej wartości w obszarze dyfuzyjnym. Ilościowe oszacowanie tego wpływu wykracza poza ramy niniejszej pracy.

Prezentowane w tej pracy wyniki pomiarów szybkości desorpcji CO₂ z przesyconych roztworów węglanu propylenu oraz rezultaty przeprowadzonych badań w innych układach CO₂-ciecz [4] stanowiąc będą podstawę do opisu kinetyki desorpcji nukleacyjnej za pomocą zależności półempirycznych. Problem opisu desorpcji w warunkach nukleacji pęcherzy gazowych jest bardzo ważny zarówno z punktu widzenia poznawczego, jak i aplikacyjnego. Desorpcja nukleacyjna występuje bowiem w większości przemysłowych instalacji oczyszczania gazów odlotowych w węzle regeneracji absorbentu.



Rys. 2. Wpływ temperatury na szybkość absorpcji i desorpcji w funkcji siły napędowej procesu dla układu CO₂-węglan propylenu (szybkość obrotowa mieszadła $n_s = 200 \text{ min}^{-1}$)

Fig. 2. Influence of temperature on CO₂ absorption and desorption rate versus driving force for CO₂-propylene carbonate system (for the stirring speed of $n_s = 200 \text{ min}^{-1}$)

Podsumowanie i wnioski

- Dla układu CO₂-węglan propylenu zaobserwowano wystąpienie obszaru desorpcji dyfuzyjnej i nukleacyjnej.
- Otrzymane wyniki wskazują na wzrost szybkości desorpcji CO₂ wraz ze wzrostem stopnia przesyconienia roztworu, temperatury i szybkości obrotowej mieszadła.
- Analiza wyników dla desorpcji nukleacyjnej wskazuje na wykładniczą zależność objętościowego współczynnika wnikania masy w fazie ciekłej $(k_{La})_{des}$, a tym samym szybkości desorpcji od przesyconienia roztworu.

Podziękowanie

Praca finansowana w ramach grantu MNiSzW Nr 1 T09C 018 30.

Literatura

- [1] Kohl A. i Nielsen R.: Gas Purification, 5th ed. Gulf Publishing Co., Houston 1997.
- [2] Yang H., Xu Z., Fan M., Gupta R., Slimane R.B. i Bland A.E.: *Progress in carbon dioxide separation and capture: A review*. J. Environ. Sci., 2008, **20**(1), 14-27.
- [3] Lubethin S.D.: *Why is it much easier to nucleate gas bubbles than theory predicts?* Langmuir, 2003, **19**, 2575-2589.
- [4] Kierzkowska-Pawlak H.: *Pressure swing absorption of carbon dioxide in n-methyl-2-pyrrolidone solutions*. Polish J. Chem. Technol., 2007, **9**(2), 106-109.

PRESSURE SWING ABSORPTION OF CARBON DIOXIDE IN PROPYLENE CARBONATE SOLUTIONS

Abstract: The rates of CO₂ desorption from supersaturated propylene carbonate solutions were investigated at temperature range (293.15÷323.15) K using laboratory reaction calorimeter. Measurements were based on a batch isothermal absorption in the agitated vessel and subsequent desorption, which was initialized by the pressure release in the system. Based on the measured values of pressure change, the desorption rate was determined and compared with the absorption rate at the same driving force. The obtained results show that the CO₂ desorption rate increases with increasing supersaturation, stirring speed and temperature. Two distinct mechanisms of desorption were observed depending on the supersaturation of the solution. For low supersaturations, the desorption process can be regarded as a reverse one to the absorption. The desorption rate under bubbling conditions was significantly greater than the absorption rate for the same driving force. The present finding would be helpful for design considerations of the regeneration step in several industrial processes for separating CO₂ based on physical solvents. Although this study has provided an improved understanding of the desorption process, issues related to the quantitative description of the desorption kinetics under bubbling conditions need to be studied further.

Keywords: CO₂ separation, bubbling desorption, mass transfer rate, supersaturation