

Hanna Kierzkowska-Pawlak, Lech Nowicki, Roman Zarzycki

Nowa technika pomiarowa wyznaczania szybkości absorpcji

Badania szybkości procesów absorpcyjnych były do tej pory prowadzone w urządzeniach laboratoryjnych, typowych dla tego rodzaju badań, np. w kolumnie o ściankach zraszanych, aparacie ze strugą laminarną lub w bezgradientowym kontaktorze [2,3]. W pewnych warunkach, np. w układach zawierających ciało stałe, poprawne działanie tych urządzeń jest trudne lub wręcz niemożliwe do osiągnięcia. Ponadto pomiary w tych urządzeniach, z wyjątkiem kontaktora, wykonuje się w warunkach odbiegających od rzeczywistych warunków panujących w reaktorach przemysłowych.

Z punktu widzenia przemysłowych zastosowań procesów absorpcyjnych interesujący jest wpływ warunków operacyjnych, takich jak temperatura, ciśnienie i szybkość mieszania, na przebieg procesu. Aparatem, który spełnia te wymogi i nie ma negatywnych cech powyższych urządzeń jest zwykły reaktor laboratoryjny z mieszadłem, używany do pomiarów szybkości transportu masy [1,4]. Grupę w pełni zautomatyzowanych i sterowanych przez komputer urządzeń tego typu, mających możliwość pomiaru efektów cieplnych procesu, określa się jako kalorymetry reakcyjne.

W niniejszej pracy wykorzystano kalorymetr szwedzkiej firmy ChemiSens o nazwie CPA (*Chemical Process Analyzer*). Zastosowanie kalorymetru, jako urządzenia pomiarowego do oceny szybkości absorpcji z reakcją chemiczną, stanowi istotną innowację. Mierzona w sposób ciągły wielkość strumienia ciepłego generowanego w mieszaninie reakcyjnej dostarcza dodatkowych informacji o szybkości procesu. Kalorymetr umożliwia prowadzenie procesu w warunkach prawie dokładnie izotermicznych, co do tej pory stanowiło istotną trudność, z uwagi na znaczny efekt cieplny w układach z reakcją chemiczną. Niewątpliwą zaletą zastosowania kalorymetru, jako urządzenia do badania absorpcji z reakcją chemiczną, jest fakt, że zmiany stężeń reagentów w obu fazach podczas trwania procesu mogą być określone bezpośrednio z zarejestrowanego spadku ciśnienia (faza gazowa) i pomiaru pH (faza ciekła), bez konieczności pobierania próbek.

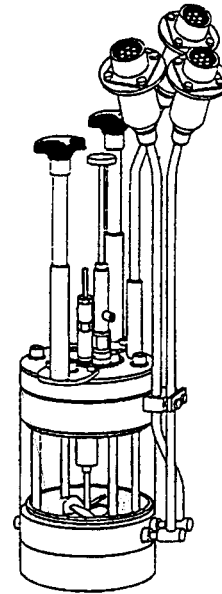
Zaproponowana w niniejszej pracy nowa technika pomiarowa do określenia szybkości i mechanizmu absorpcji stanowi kombinację kalorymetrii reakcyjnej oraz klasycznej metody pomiaru absorpcji fizycznej [1].

Prezentowany materiał doświadczalny, stanowiący jedynie część szerszego programu badawczego, dotyczył weryfikacji tej techniki na przykładzie fizycznej absorpcji CO₂ w czystej wodzie i absorpcji z reakcją chemiczną w wodnych roztworach NaOH.

Część doświadczalna

Aparatura

Pomiary szybkości absorpcji wykonano w szklanym reaktorze z mieszadłem o objętości nominalnej równej 250 cm³. Schemat reaktora, stanowiącego zasadniczy element kalorymetru reakcyjnego CPA, przedstawiono na rysunku 1.



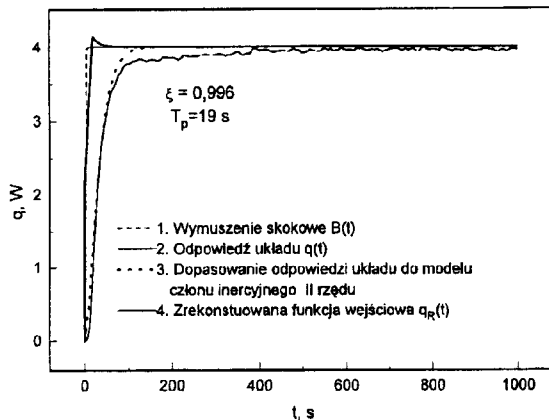
Rys. 1. Schemat reaktora laboratoryjnego CPA

W skład wyposażenia reaktora wchodziły układy do pomiaru temperatury, ciśnienia, pH, wielkości strumienia ciepłego (na zasadzie baterii Peltiera [5]) oraz bardzo czuły układ do regulacji temperatury, który zapewniał utrzymanie stałej temperatury z dokładnością do 0,1 °C. System CPA sterowany był przez komputer typu IBM PC, natomiast specjalne oprogramowanie pozwalało na zaprojektowanie eksperymentu, rejestrację mierzonych wielkości i ich bieżącą wizualizację. Aby umożliwić późniejszą analizę matematyczną zmierzonych wielkości za pomocą innych programów, system eksportował dane w postaci plików ASCII.

Właściwości dynamiczne układu pomiarowego

Ze względu na bezwładność układu pomiarowego, zmierzona przez kalorymetr szybkość wydzielania się ciepła podczas absorpcji $q(t)$ nie odpowiadała rzeczywistej szybkości i nie mogła być bezpośrednio użyta do wyznaczenia szybkości procesu. Aby na podstawie krzywej $q(t)$ uzyskać rzeczywistą szybkość wydzielania się ciepła, dokonano identyfikacji

dynamiki układu pomiarowego na podstawie odpowiedzi skokowej, podobnie jak w pracy [6]. Doświadczenia wykonano w warunkach izotermicznych (20+60 °C), przy napełnieniu reaktora wodą destylowaną w ilości od 100 do 200 cm³ i przy prędkości obrotowej mieszadła w zakresie od 200 do 800 obr/min. Realizacja wymuszenia skokowego o wartościach 2, 4 i 6 W była możliwa dzięki zainstalowanej w naczyniu pomiarowym kalorymetru grzałce kalibracyjnej o stałej mocy grzania. Otrzymany przebieg czasowy odpowiedzi kalorymetru $q(t)$ na wymuszenie skokowe oraz metodę identyfikacji dynamiki układu dla przykładowego eksperymentu pokazano na rysunku 2.



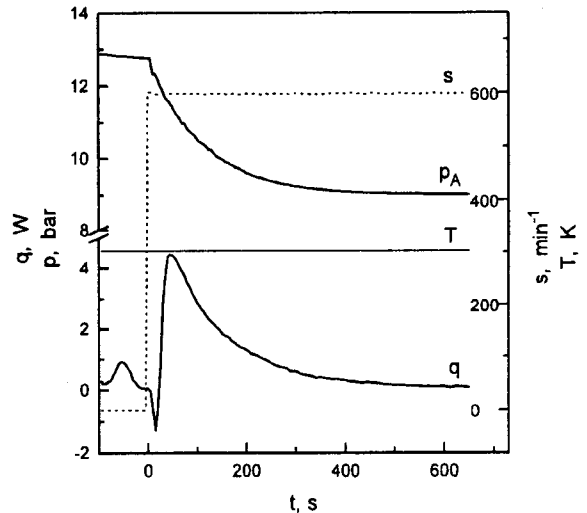
Rys. 2. Identyfikacja dynamiki układu pomiarowego

Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że badany układ był członem inercyjnym drugiego rzędu, niedotłumionym, o stałej czasowej z przedziału 20+30 s i współczynniku tłumienia 0,9+1,0, zależnych od temperatury, objętości cieczy, prędkości obrotowej mieszadła i wielkości strumienia cieplnego. Znacząc parametry dynamiczne układu pomiarowego oraz korzystając z modelu matematycznego dla członu inercyjnego drugiego rzędu można z funkcji wyjściowej zmierzonej przez kalorymetr, czyli $q(t)$, odtworzyć przebieg funkcji wejściowej $q_R(t)$, czyli rzeczywistą szybkość wydzielania się ciepła (rys.2).

Metoda pomiaru

Przed rozpoczęciem pomiaru określoną ilość wody destylowanej umieszczono w reaktorze i odgazowano pod próżnią. W tym samym czasie układ ogrzewano (lub schładzano) do odpowiedniej temperatury. Następnie przy wyłączonym mieszadle do przestrzeni reaktora nie wypełnionej cieczą wprowadzono dwutlenek węgla pod ciśnieniem p_A^0 , po czym inicjowano proces absorpcji przez włączenie mieszadła i rejestrowano zmieniające się wartości ciśnienia oraz strumienia cieplnego, aż do ustalenia się końcowego ciśnienia równowagi p_A^* . Zapis zmian ciśnienia gazu $p_A(t)$ umożliwił wyznaczenie szybkości absorpcji, natomiast całkowity spadek ciśnienia – rozpuszczalność gazu w cieczy. Zmierzona przez kalorymetr szybkość wydzielania się ciepła $q(t)$ umożliwiła wyznaczenie ciepła absorpcji i pośrednio szybkości procesu.

Pomiary absorpcji CO₂ w wodzie wykonano w temperaturach 10, 20 i 30 °C, w zakresie ciśnień 0,5+1,5 MPa i prędkości obrotowej mieszadła 200+800 obr/min. Masa wody wynosiła 100 i 150 g. Zarejestrowany w postaci graficznej wynik pomiaru absorpcji dwutlenku węgla w wodzie, dla jednego z wykonanych doświadczeń, przedstawiono na rysunku 3.



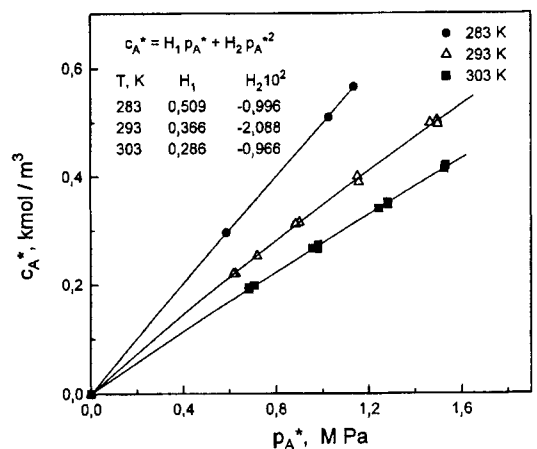
Rys. 3. Zarejestrowane w postaci graficznej wyniki pomiarów absorpcji CO₂ w wodzie

Wyniki pomiarów absorpcji CO₂ w wodzie

Rozpuszczalność równowagowa (c_A^*), ciepło absorpcji (ΔH_A) oraz szybkość absorpcji (N_A) obliczono zakładając stałą objętość fazy ciekłej oraz w efekcie również fazy gazowej. Wyniki pomiarów w postaci izoterm rozpuszczalności dwutlenku węgla w wodzie przedstawiono na rysunku 4.

Z rysunku tego widać, że dla wyższych ciśnień cząsteczkowych dwutlenku węgla przebieg funkcji $c_A^* = f(p_A^*)$ nie był prostoliniowy, co oznaczało, że układ CO₂/woda przy ciśnieniach powyżej 0,5 MPa nie stosował się do prawa Henry'ego. Tę właściwość układu było widać lepiej po obliczeniu stosunków $He = p_A^* / c_A^*$. Otrzymane doświadczalnie wartości stałych Henry'ego zweryfikowano przez porównanie ich z wartościami uzyskanymi przez Bartholome i Fritza [7]. Otrzymano dużą zgodność obu zbiorów wartości, gdyż różnice nie przekraczały na ogół 3% wartości stałych.

Całkowitą ilość ciepła wydzielonego podczas absorpcji obliczono bezpośrednio z danych doświadczalnych jako wartość całki pod krzywą szybkości wydzielania się ciepła $q(t)$. Wyznaczone na tej podstawie wartości molowego ciepła rozpuszczania zmieniały się od -22,3 do -19,4 kJ/mol w zakresie temperatur od 10 do 30 °C. Dla porównania, w pracy [8] podano wartość $H_{a,293K} = -19,9$ kJ/mol, a więc zbliżoną do otrzymanych wartości.

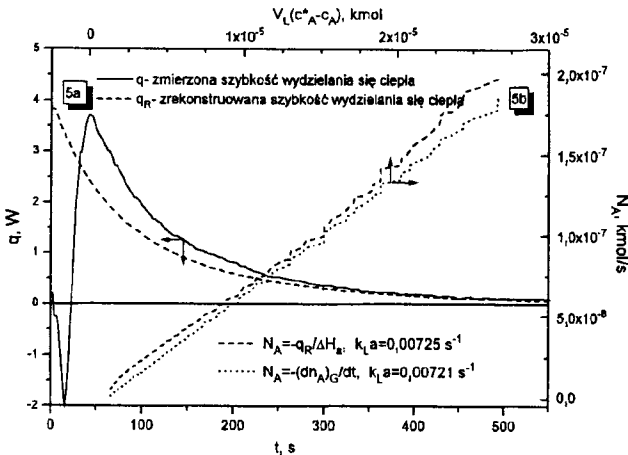


Rys. 4. Izoterm absorpcji dla układu CO₂/woda

Ogólna szybkość wnikania masy składnika absorpcyjnie czynnego w fazie ciekłej może być zapisana w oparciu o teorię błonkową w postaci następującego wyrażenia:

$$N_A = \frac{(dn_A)_L}{dt} = - \frac{(dn_A)_G}{dt} = (k_L a) V_L (c_A^* - c_A) \quad (1)$$

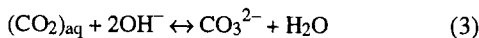
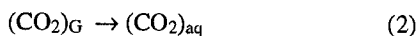
Na rysunku 5 przedstawiono zależność szybkości absorpcji (N_A), wyznaczonej w oparciu o krzywą ciśnienia, od siły napędowej procesu. Jak wynika z równania (1), zależność ta była prostoliniowa, a współczynnik kierunkowy tej prostej wyznaczała wartość $k_L a$. Szybkość absorpcji może być, niezależnie od ciśnienia, obliczona w oparciu o rzeczywistą (zrekonstruowaną) szybkość wydzielania się ciepła. Jak pokazano na rysunku 5, obie metody dały zbliżone wartości N_A i $k_L a$.



Rys. 5. Strumień wydzielonego ciepła podczas okresowej absorpcji CO_2 w 100 g wody w temp. 30°C i 600 obr/min (5a) oraz sposób wyznaczenia $k_L a$ na podstawie krzywej zmian ciśnienia gazu i na podstawie zrekonstruowanej krzywej szybkości wydzielania się ciepła (5b)

Absorpcja CO_2 w wodnych roztworach NaOH

Kolejnym procesem, który posłużył jako test nowej techniki pomiarowej, była absorpcja CO_2 w wodnych roztworach wodorotlenku sodu. Sumaryczne równania opisujące w dużym uproszczeniu przebieg procesu były następujące:

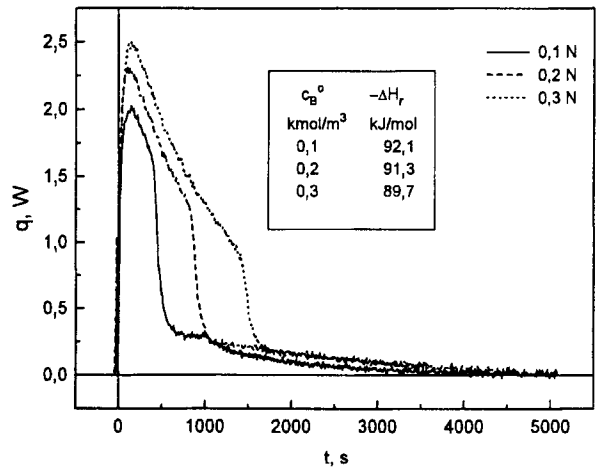


Celem badań było wyznaczenie ciepła reakcji (3) oraz szybkości absorpcji. Podjęto również próbę weryfikacji wyznaczonego doświadczalnie obszaru reakcji chemicznej. Badania przeprowadzono stosując wcześniej opisaną technikę pomiarową w temperaturze 20°C , przy prędkości obrotowej mieszadła 200 obr/min, dla roztworu w ilości 150 g o stężeniach 0,1, 0,2 i 0,3 N. Wyniki badań doświadczalnych, w postaci zależności szybkości wydzielania się ciepła podczas procesu od czasu, dla różnych stężeń, pokazano na rysunku 6.

Molowe ciepło reakcji (3) obliczono z następującej zależności:

$$-\Delta H_r = \frac{Q_r}{\Delta n_{A,r}} = \frac{\int q(t) dt - \Delta n_A (-\Delta H_A)}{V_L c_B^0/2} \quad (4)$$

gdzie Δn_A oznacza całkowitą ilość moli zaabsorbowanego gazu.



Rys. 6. Szybkość wydzielania się ciepła podczas absorpcji CO_2 w wodnych roztworach NaOH

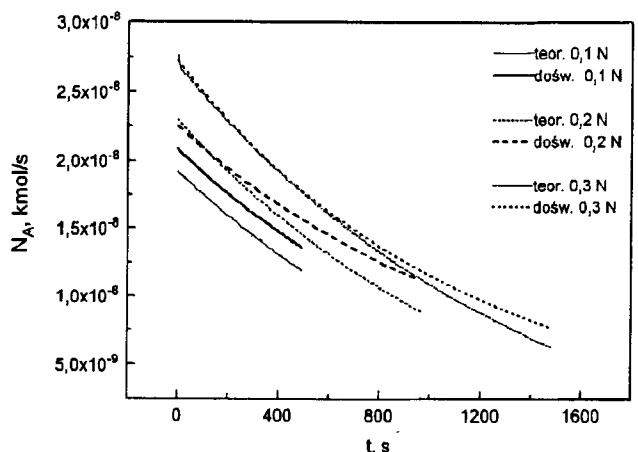
Otrzymane wartości ΔH_r przedstawiono na rysunku 6. Wykazują one dobrą zgodność z ciepłem obliczonym na podstawie ciepła tworzenia, które wynosiło -89 kJ/mol .

Obszar reakcji chemicznej został wyznaczony doświadczalnie w oparciu o krzywą $p(t)$ i krzywą $q_R(t)$, otrzymaną po rekonstrukcji doświadczalnie zmierzonych wartości strumienia cieplnego. Widoczny wyraźny spadek szybkości wydzielania się ciepła wynikał z przereagowania całkowitej ilości jonów OH^- obecnych w roztworze. Wydzielające się ciepło po tym momencie, jednak ze znacznie mniejszą szybkością, było efektem przebiegającej dalej absorpcji fizycznej.

Z porównania ilości zaabsorbowanego CO_2 do tego momentu wynikało, że ilość ta odpowiadała ilości moli gazu, która ulegała reakcji chemicznej ($\Delta n_{A,r}$). Wynika stąd wniosek, że w warunkach prowadzenia procesu reakcja (3) była natychmiastowa i szybkość procesu była limitowana szybkością wnikania masy w fazie ciekłej.

Do weryfikacji tej hipotezy zastosowano model błonkowy. Po obliczeniu czynnika reakcji (M_A) i czynnika przyspieszenia (E_∞) wg [9] można zauważyć, że warunek $\sqrt{M_A} > 10E_\infty$ był spełniony w całym zakresie zmienności stężeń jonów OH^- we wszystkich eksperymentach. W tym przypadku reakcja może być traktowana jako natychmiastowa i szybkość reakcji oblicza się z następującej zależności:

$$N_A = E_\infty (k_L a) V_L c_A^* \quad (5)$$



Rys. 7. Porównanie doświadczalnie i teoretycznie wyznaczonej szybkości absorpcji dla układu $\text{CO}_2/(\text{NaOH})_{\text{aq}}$

Porównanie eksperymentalnie wyznaczonej szybkości absorpcji i szybkości obliczonej z zależności (5) przedstawiono na rysunku 7. Różnice w tych wartościach nie przekraczały 20%.

Podsumowanie

Zaproponowana technika pomiarowa wyznaczania szybkości absorpcji została zweryfikowana na przykładzie fizycznej absorpcji CO₂ w czystej wodzie i absorpcji z reakcją chemiczną w wodnych roztworach NaOH. Otrzymane wyniki wykazały dobrą zgodność z danymi literaturowymi.

Przedstawiono nową, użyteczną metodę wyznaczania szybkości absorpcji w oparciu o krzywą szybkości wydzielania się ciepła. Zweryfikowana technika pomiarowa znajduje obecnie zastosowanie w badaniach kinetyki absorpcji CO₂ w wodnych roztworach MDEA.

LITERATURA

1. M. Y. CHANG, B. I. MORSE: Chem. Eng. Sci., 1991, 46, 2639.
2. P. V. DANCKWERTS: Gas-Liquid Reactions, McGraw-Hill., New York 1970.
3. O. LEVENSPIEL, J. M. GODFREY: Chem. Eng. Sci., 1974, 29, 1723.
4. J. B. JOSHI, A. B. PANDIT, M. M. SHARMA: Chem. Eng. Sci., 1982, 37, 813.
5. W. HEMMINGER, G. MOHNE: Calorimetry – Fundamentals and Practice, Verlag Chemie GmbH, 1984.
6. R. POINT, J. L. PETIT, P. C. GRAVELLE: Journal Thermal Anal., 11, 1977, 11, 431.
7. E. BARTLOME, H. FRITZ: Chem. Ing. Tech., 1956, 28, 706.

8. A. J. ELLIS, R. M. GOLDING: Amer. J. Sci., 1963, 261, 47.

9. R. ZARZYCKI, A. CHACUK: Absorption: Fundamentals and Applications, Pergamon Press, Oxford 1993.

OZNACZENIA

c – stężenie w fazie ciekłej, kmol/m³
 ΔH – ciepło molowe, kJ/mol
 k_{LA} – objętościowy współczynnik wnikania masy, s⁻¹
 n – liczba moli, kmol
 N – szybkość absorpcji, kmol/s
 p – ciśnienie cząstkowe, MPa
 t – czas, s
 T – temperatura, K
 T_p – stała czasowa, s
 V – objętość, m³
 q – strumień ciepła, W
 Q – ilość ciepła, J
 ξ – współczynnik tłumienia

Indeksy

A – CO₂
 B – NaOH
 G – faza gazowa
 L – faza ciekła
 o – warunki początkowe
 * – stan równowagi
 a – absorpcja fizyczna
 r – reakcja chemiczna
 R – wartość zrekonstruowana

A New Measuring Method for the Determination of the Absorption Rate

A new measuring technique was developed for determining the rate and mechanism of absorption in gas-liquid systems with and without a chemical reaction in the liquid phase. The technique itself combines the classical measurement of physical absorption with reaction calorimetry. The method proposed was verified by investigating the physical absorption of CO₂ in water. The measuring technique applied makes use of the phenomenon of gas absorption by surface aeration in an initially degassed system, under isothermal conditions (batch system). Under such conditions, absorption produces a gas pressure drop which can easily be measured and recorded as a function of time, thus enabling determination of the absorption rate. Knowledge of gas pressure variations is a prerequisite to determine the mass transfer rate in the liquid phase. The determination of total pressure drop makes it possible to calculate the equilibrium solubility of the gas, and there is no need to perform those

troublesome quantitative analyses of the liquid phase. The application of a calorimeter provided continuous measurement of the heat generated in the reaction mixture. Knowing the total quantity of the heat released, it is possible to calculate the heat of dissolution. A new method, which makes use of the measured heat production rate to determine the rate of absorption (irrespective of the method involving the pressure drop curve), was proposed. The measuring technique described here (which is of utility in studying the physical gas absorption process) was found to be applicable to the investigation of the mechanism governing CO₂ absorption in aqueous solutions of NaOH. In this way it was possible to determine both the heat of the chemical reaction and the rate of absorption. Calculated and measured results showed that the reaction of CO₂ with OH⁻ ions might be regarded as running infinitely fast in the mass transfer regime.