

Krzysztof WARMUZIŃSKI*, Marek TAŃCZYK**, Manfred JASCHIK**, Aleksandra
JANUSZ-CYGAN***

Koncepcja wydzielania ditlenku węgla ze spalin w procesie hybrydowym

STRESZCZENIE. Jedną z dróg ograniczania emisji ditlenku węgla jest usuwanie go ze strumieni gazów odlotowych. W niniejszej pracy przedstawiono koncepcję wydzielania CO₂ ze spalin w procesie hybrydowym, łączącym adsorpcję zmiennociśnieniową (PSA) i separację membranową. W szczególności omówiono podstawowe założenia obu węzłów separacji, sformułowane na podstawie analizy literatury przedmiotu oraz wyników własnych badań doświadczalnych i symulacji numerycznych. Stwierdzono, że w proponowanym układzie możliwy będzie prawie 100% odzysk ditlenku węgla w strumieniu gazu o stężeniu CO₂ wynoszącym powyżej 95% z mieszaniny zawierającej 13,3 % CO₂ i 86,7 % N₂. Na podstawie przedstawionej w tej pracy koncepcji wydzielania ditlenku węgla ze spalin budowana jest w Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach instalacja demonstracyjna oraz opracowywany jest symulator numeryczny procesu hybrydowego.

SŁOWA KLUCZOWE: wydzielanie ditlenku węgla, proces hybrydowy, adsorpcja zmiennociśnieniowa, separacja membranowa

* Prof. dr hab. inż., ** Dr inż., *** Mgr inż. — Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice;
e-mail: mtanczyk@iich.gliwice.pl

Wprowadzenie

Opublikowana w czerwcu 2009 r. Dyrektywa 2009/31/WE w sprawie geologicznego składowania ditlenku węgla (tzw. Dyrektywa CCS) jest kolejnym wyrazem determinacji Unii Europejskiej w ograniczaniu emisji tego gazu. Regulując prawnie kwestię składowania ditlenku węgla, Unia Europejska dała wyraźną zachętę do opracowywania i wdrażania technologii wychwytywania tego gazu ze strumieni gazów odlotowych w różnych gałęziach przemysłu, a zwłaszcza w energetyce. Po roku 2015 ma nastąpić pierwsza faza komercjalizacji opracowanych i przetestowanych do tego czasu rozwiązań. Działania podejmowane w Unii Europejskiej na rzecz ograniczenia emisji CO₂ mają istotne znaczenie dla naszego kraju, w którym wytwarzanie energii związane jest ze spalaniem paliw kopalnych, zwłaszcza węgla kamiennego i brunatnego. Biorąc pod uwagę stopniowe ograniczenie puli darmowych uprawnień do emisji ditlenku węgla rodzimy przemysł energetyczny stanie w najbliższych latach przed koniecznością wdrażania technologii usuwania CO₂ ze strumieni gazów odlotowych lub wykupu uprawnień do emisji. W związku z tym istnieje potrzeba prowadzenia intensywnych badań nad rozwojem technologii usuwania CO₂ ze strumieni gazów odlotowych, zwłaszcza w kwestii ograniczenia zużycia energii na tonę usuniętego CO₂.

Wydzielanie ditlenku węgla ze strumieni gazów odlotowych może być realizowane przy wykorzystaniu znanych z innych zastosowań metod separacji, m.in. technikami adsorpcyjnymi i membranowymi. Obie te metody zaliczone zostały w Raporcie Specjalnym IPCC *Carbon Dioxide Capture and Storage* [1] do przyszłościowych technik wydzielania CO₂ ze strumieni spalin energetycznych. Jeżeli chodzi o techniki adsorpcyjne, to zagadnienie usuwania ditlenku węgla z gazów odlotowych jest tematem wielu prac, ukierunkowanych zarówno na poszukiwanie nowych adsorbentów i określanie ich właściwości separacyjnych [1–5], jak i na opracowanie technik adsorpcyjnych, pozwalających na uzyskanie strumienia CO₂ o dużej czystości [6–13]. Zasadniczą wadą technik adsorpcyjnych w tym zastosowaniu jest jednak, oprócz złożoności technologicznej, duże zużycie energii, wynoszące około 560 kWh na tonę usuniętego CO₂ [13].

W przypadku procesów membranowych do wydzielania CO₂ z gazów odlotowych badania ukierunkowane są głównie na opracowanie wysokoselektywnych (z punktu widzenia rozdziału CO₂/N₂) i tanich membran [14, 15]. Procesy membranowe są co prawda stosowane do rozdziału mieszanin zawierających CO₂ [16], jednak przy stężeniach ditlenku węgla wyższych niż występujące w spalinach. Jako ograniczenia w upowszechnianiu procesów membranowych w tej dziedzinie wymienia się konieczność stosowania i konserwacji membran o bardzo dużych powierzchniach [17], narażonych przy tym na obecne w spalinach zanieczyszczenia oraz wahania temperatury i ciśnienia. Z obserwacji kierunków badań w zakresie membranowych i adsorpcyjnych technik separacji mieszanin gazowych wynika, że ograniczenia obu procesów jednostkowych: duże zużycie energii w przypadku adsorpcji zmiennociśnieniowej i znaczne nakłady inwestycyjne w przypadku procesów membranowych mogą być częściowo przynajmniej zniwelowane w hybrydowych, adsorpcyjno-membranowych procesach rozdziału. Jest to nowe zagadnienie, a próby zastosowań

takiego procesu dotyczą głównie rozdziału mieszanin zawierających wodór [16, 18, 19]. W niniejszej pracy przedstawiono zatem koncepcję wydzielania ditlenku węgla ze spalin w procesie hybrydowym, łączącym adsorpcję zmiennociśnieniową (PSA) i separację membranową. Koncepcję tę oparto na wynikach badań teoretycznych i doświadczalnych nad separacją mieszanin CO_2/N_2 w procesie adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA) i membranowej. Proponowany proces ma w założeniu zapewniać ~100% sprawność odzysku ditlenku węgla i generować strumień gazu zawierający powyżej 95% obj. CO_2 . Jest on obecnie wdrażany w Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN w postaci demonstracyjnej instalacji hybrydowej.

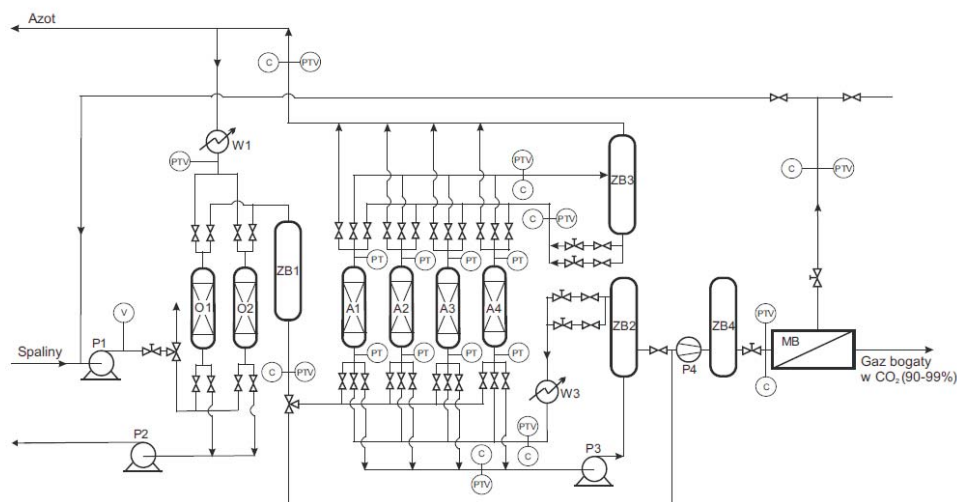
1. Idea hybrydowego procesu do wydzielania CO_2 ze strumieni spalin

Ze względu na niskie stężenie CO_2 w strumieniach spalin (< 20% obj.) zapewnienie wysokiej (> 90%) czystości i sprawności odzysku tego gazu wymaga stosowania dwustopniowego procesu separacji adsorpcyjnej lub membranowej [9, 13, 17, 20–22]. Wysoka sprawność odzysku jest w takich procesach uzyskiwana przez minimalizację stężenia CO_2 w oczyszczanym azocie w pierwszym węźle separacji i zawrót reszty CO_2 z drugiego węzła separacji na wlot pierwszego węzła separacji.

Proces hybrydowy jest niejako naturalnym rozwinięciem adsorpcyjnego lub membranowego dwustopniowego procesu wydzielania CO_2 . Na wstępie rodzi się jednak pytanie o kolejność, w jakiej powinny zostać umieszczone oba węzły separacji. Jeżeli proces wydzielania CO_2 ze strumieni spalin sprowadzić do procesu rozdziału mieszaniny CO_2/N_2 [22], to zarówno membranowy, jak i adsorpcyjny proces rozdziału będzie generować dwa strumienie gazu. W ogólnym przypadku w jednym z tych strumieni stężenie CO_2 będzie większe niż na wlocie do procesu separacji, a w drugim mniejsze. W celu uzyskania około 100% sprawności odzysku CO_2 w pierwszym węźle układu hybrydowego powinno uzyskiwać się strumień czystego azotu i gaz wzbogacony w ditlenek węgla. Jak wykazano w pracy [22], jest to możliwe w procesie adsorpcji zmiennociśnieniowej, w której stężenie CO_2 w gazie wzbogaconym sięgało 80% obj. Całkowity odzysk ditlenku węgla jest też teoretycznie możliwy w membranowym procesie permacji gazów, jednak wymaga to stosowania membran o bardzo dużej powierzchni, a uzyskiwane stężenia CO_2 w gazie wzbogaconym dochodzą zaledwie do 40–50% obj. [17]. W przypadku procesu PSA do wydzielania CO_2 nie jest wymagane wcześniejsze sprężanie spalin. Kolumny mogą być zasilane pod ciśnieniem bliskim ciśnieniu otoczenia [3, 9, 10, 22], a regeneracja odbywa się pod próżnią [6, 8, 9–11, 22]. W przypadku permacji gazów wymagane jest już sprężenie gazu przed procesem rozdziału [20]. Istnieje oczywiście teoretyczna i atrakcyjna ekonomicznie możliwość doprowadzania do membranowego węzła separacji gazu pod ciśnieniem otoczenia i stosowania próżni po stronie permeatu [17, 23, 24]. Należy jednak wziąć uwagę fakt, że dostawcy

modułów membranowych do permeacji gazów na ogół nie zalecają ich stosowania w tych warunkach. Ponadto, według [25] proces membranowy ma niższe niż w przypadku adsorpcji zużycie energii na tonę usuniętego CO₂ netto, jeżeli stężenie CO₂ na wlocie jest wyższe niż 20% obj., a wymagana sprawność odzysku ditlenku węgla w permeacie nie przekracza 80%. Biorąc zatem pod uwagę wymienione wyżej okoliczności wydaje się, że w hybrydowym, adsorpcyjno-membranowym procesie wydzielania CO₂ z gazów odlotowych pierwszym węzłem separacji powinna być adsorpcja zmiennociśnieniowa.

Schemat proponowanego procesu do wydzielania ditlenku węgla ze spalin przedstawiono na rysunku 1. W skład adsorpcyjnego węzła separacji wchodzi: instalacja PSA (adsorbery A1–A4 oraz układ zaworów elektromagnetycznych) zbiornik ZB2 na gaz wzbogacony w CO₂ (zawierający 50–80% CO₂), zbiornik ZB3 na gaz oczyszczony (mieszaninę azotu i tlenu), pompa próżniowa P3 oraz podgrzewacz W3. Natomiast membranowy węzeł separacji składa się z modułu membranowego MB, zbiornika buforowego ZB4 oraz sprężarki P4.



Rys. 1. Schemat instalacji hybrydowej do wydzielania CO₂ ze strumieni spalin

A1–A4 – adsorbery, C – skład mieszaniny gazowej, MB – moduł membranowy, O1–O2 – osuszacze, P – ciśnienie, P1 – dmuchawa, P2 – wentylator, P3 – pompa próżniowa, P4 – sprężarka, T – temperatura, V – natężenie przepływu gazu, W1 i W3 – podgrzewacze elektryczne, ZB1 – zbiornik buforowy, ZB2 – zbiornik gazu wzbogaconego, ZB3 – zbiornik gazu oczyszczonego, ZB4 – zbiornik buforowy

Fig. 1. Hybrid installation for the CO₂ capture from flue gases

A1–A4 – adsorbers, C – gas composition, MB – membrane module, O1–O2 – driers, P – pressure, P1 – blower, P2 – fan, P3 – vacuum pump, P4 – compressor, T – temperature, V – gas flow rate, W1 and W3 – electric heaters, ZB1 – buffer tank, ZB2 – enriched gas tank, ZB3 – purified gas tank, ZB4 – buffer tank

Gaz zasilający (mieszanina 10–20 % CO₂ oraz azotu i tlenu) o natężeniu przepływu 5–10 m³/h i ciśnieniu bezwzględnym około 1,1–1,5 bar jest prowadzony przez układ osuszaczy (O1, O2) i kierowany poprzez zbiornik ZB1 na wlot do instalacji adsorpcyjno-membranowej (PSA). Instalację PSA opuszczają dwa strumienie gazu. Gaz wzbogacony w ditlenek węgla jest odbierany u dołu adsorberów A1–A4 za pośrednictwem

pompy próżniowej P3 i gromadzony w zbiorniku ZB2. Część gazu wzbogaconego jest zwracana do instalacji PSA w krokach współprądowego płukania gazem bogatym w CO₂, a reszta jest prowadzona po sprężeniu do zbiornika ZB4 zasilającego moduł membranowy MB. Drugim strumieniem opuszczającym instalację PSA jest gaz oczyszczony, czyli mieszanina azotu i tlenu oczyszczona z ditlenku węgla, odbierana u góry kolumn A1–A4 we współprądowych krokach zasilania, obniżania ciśnienia gazu w kolumnie z 1,1–1,5 do 1 bar oraz płukania gazem bogatym w CO₂. W dwu ostatnich przypadkach gaz oczyszczony jest prowadzony bezpośrednio do kolektora gazu oczyszczonego, natomiast jego część opuszczająca kolumny A1–A4 w kroku zasilania jest gromadzona w zbiorniku ZB3, z którego pobiera się ją do kolumn pracujących w przeciwprądowych krokach: regeneracji pod obniżonym ciśnieniem (~0,1 bar) oraz podwyższania ciśnienia gazu w kolumnie od ~0,1 do ~1,1–1,5 bar. Gaz wzbogacony, doprowadzany do modułu membranowego, jest rozdzielany na dwa strumienie. Po stronie permeatu jest odbierany pod ciśnieniem otoczenia główny produkt procesu, czyli gaz zawierający około 90–99% CO₂. Wysokociśnieniowy (do 6 bar) strumień retentatu, zawierający 20–60% CO₂, jest po rozprężeniu w całości zwracany na wlot do dmuchawy P1.

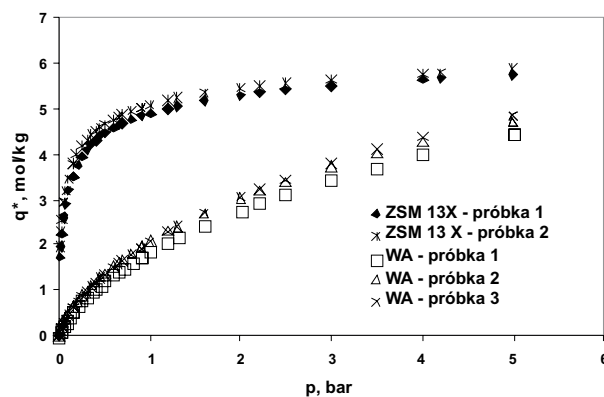
2. Charakterystyka adsorpcyjnego węzła separacji

Dobór adsorbentu

Kluczowym problemem przy projektowaniu procesów PSA do wydzielania ditlenku węgla z gazów odlotowych jest dobór odpowiedniego adsorbentu, który z jednej strony będzie posiadał dużą pojemność adsorpcyjną dla CO₂, a z drugiej wysoką selektywność ditlenku węgla względem pozostałych składników strumieni spalin. W grę wchodzi w tym przypadku węgle aktywne (WA) i zeolitowe sita molekularne (ZSM) 13X [1–5]. W Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN przeprowadzono zatem obszerne badania w zakresie równowagi adsorpcji dwóch głównych składników spalin (azotu i ditlenku węgla) na komercyjnych adsorbentach z obu tych grup. Na rysunku 2 przedstawiono doświadczalne izotermy adsorpcji CO₂ w temperaturze 20°C na poddanych badaniom sitach zeolitowych 13X oraz węglach aktywnych. Jak można zauważyć, pojemności adsorpcyjne ditlenku węgla na obu próbkach ZSM 13X są znacznie wyższe niż w przypadku węgla aktywnych, zwłaszcza w obszarze ciśnień 0–2 bar, istotnym z punktu widzenia wydzielania CO₂ ze strumieni spalin metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej.

W celu oceny właściwości rozdzielczych badanych adsorbentów wyznaczono współczynniki selektywności α ditlenku węgla względem azotu, zdefiniowany zależnością [26]:

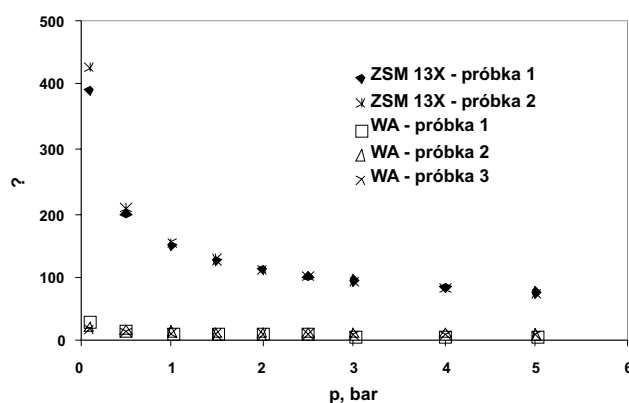
$$\alpha_{CO_2/N_2} = \frac{q_{CO_2}^* / q_{N_2}^*}{y_{CO_2} / y_{N_2}} \quad (1)$$



Rys. 2. Doświadczalne izotermy adsorpcji CO₂ w temperaturze 20°C

Fig. 2. Experimental adsorption isotherms of CO₂ at the temperature of 20°C

Założono przy tym, że stężenie CO₂ w mieszaninie z azotem wynosi 15% obj. Wartość ta jest równa średniemu stężeniu ditlenku węgla w spalinach suchych dla optymalnego stosunku nadmiaru powietrza w paleniskach pyłowych [27]. Jak wykazano w pracy [28] współczynniki selektywności zależą od ciśnienia w przypadku nieliniowych izoterm adsorpcji. Zależność współczynnika selektywności CO₂/N₂ od ciśnienia w temperaturze 20°C przedstawiono na rysunku 3. Jak można zauważyć, współczynnik selektywności maleje ze wzrostem ciśnienia dla każdego adsorbentu, przy czym wartości uzyskane dla ZSM 13X są zdecydowanie wyższe niż w przypadku węgla aktywnych, zwłaszcza w zakresie niskich ciśnień 0–2 bar, w których byłby prowadzony proces wydzielania ditlenku węgla. Z punktu widzenia właściwości separacyjnych ZSM 13X są zatem bardziej odpowiednimi adsorbentami do procesu wydzielania CO₂ ze strumieni spalin niż węgle aktywne i nimi będą wypełnione adsorbery A1–A4 w instalacji hybrydowej.



Rys. 3. Współczynniki selektywności CO₂/N₂ w temperaturze 20°C

Fig. 3. Selectivity coefficients of CO₂/N₂ at the temperature of 20°C

Cykl pracy instalacji PSA

Na podstawie dostępnej literatury przedmiotu [3, 6, 8, 10, 11] oraz własnych prac doświadczalnych i teoretycznych dotyczących procesu PSA do wydzielania ditlenku węgla z gazów odlotowych [22] przyjęto, że cykl takiego procesu PSA powinien zawierać następujące kroki: zasilanie strumieniem spalin, współprądowe rozprężanie, płukanie złoża strumieniem gazu bogatego w CO_2 , przeciwprądowe rozprężanie, próżniowa regeneracja złoża adsorbentu gazem oczyszczonym oraz sprężanie gazem zasilającym (współprądowe) lub częścią strumienia azotu (przeciwprądowe). Termin „przepływ współprądowy” oznacza przepływ, którego kierunek jest zgodny z kierunkiem przepływu gazu przez złożo podczas kroku adsorpcji (zasilania), natomiast określenie „przepływ przeciwprądowy” dotyczy kierunku przeciwnego. Cykl pracy instalacji PSA, stanowiącej część hybrydowego układu do wydzielania CO_2 z gazów odlotowych (rys.1), przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1. Harmonogram pracy instalacji PSA

TABLE 1. PSA cycle

Krok →	1	2	3	4	5	6	7	8
↓ Kolumna								
1	Z↑		R↑	PŁ↑	PŁ	R↓	Reg↓	S↓
2	Reg↓	S↓	Z↑		R↑	PŁ↑	PŁ↑	R↓
3	PŁ↑	R↓	Reg↓	S↓	Z↑		R↑	PŁ↑
4	R↑	PŁ↑	PŁ↑	R↓	Reg↓	S↓	Z↑	

Z↑ – Zasilanie. Gaz zasilający pod ciśnieniem bezwzględnym $\sim 1,1\text{--}1,5$ bar jest doprowadzany od dołu kolumny. Z góry kolumny jest odbierany gaz oczyszczony i doprowadzany do zbiornika ZB3.

R↑ – Rozprężanie współprądowe. Obniżenie ciśnienia z $1,1\text{--}1,5$ do 1 bar. Gaz oczyszczony jest odbierany z góry kolumny i prowadzony do kolektora gazu oczyszczonego.

PŁ↑ – Płukanie. Gaz wzbogacony w CO_2 jest doprowadzany z dołu kolumny. Gaz oczyszczony jest odbierany z góry kolumny i prowadzony do kolektora gazu oczyszczonego.

R↓ – Rozprężanie przeciwprądowe. Obniżenie ciśnienia z 1 do $0,1$ bar. Gaz wzbogacony w CO_2 jest odbierany z dołu kolumny i doprowadzany do zbiornika ZB2.

Reg↓ – Regeneracja gazem oczyszczonym. Od góry kolumny jest doprowadzany gaz oczyszczony ze zbiornika ZB3. Gaz wzbogacony w CO_2 jest odbierany z dołu kolumny i doprowadzany do zbiornika ZB2.

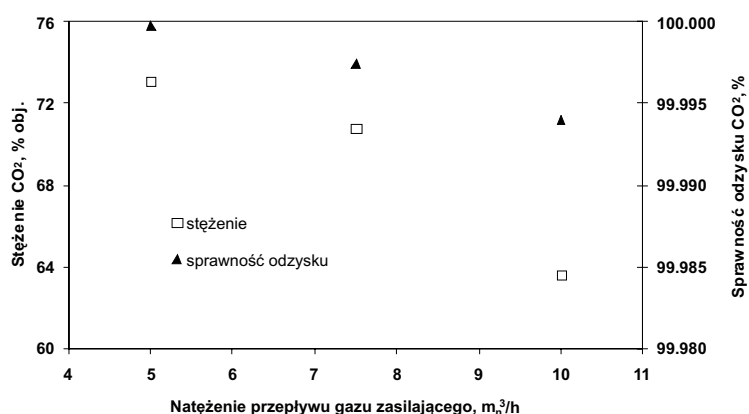
S↓ – Sprężanie gazem oczyszczonym. Podwyższanie ciśnienia od $0,1$ do $1,1\text{--}1,5$ bar. Od góry kolumny jest doprowadzany gaz oczyszczony ze zbiornika ZB3.

Efektywność adsorpcyjnego węzła separacji

Jak już wspomniano, pierwszy węzeł separacji w adsorpcyjno-membranowej instalacji hybrydowej powinien opuszczać strumień czystego azotu oraz gaz bogaty w CO_2 zawierający cały lub prawie cały ditlenek węgla doprowadzony do procesu. Stężenie ditlenku węgla w strumieniu gazu wzbogaconego zależy w takiej sytuacji od odpowiedniego doboru

natężeń przepływu gazu w krokach płukania złoża gazem bogatym w CO_2 ($\text{PL}\uparrow$) i próżniowej regeneracji złoża ($\text{Reg}\downarrow$). W pracy [22] przedstawiono wyniki symulacji numerycznych dotyczących wpływu wielkości tych natężeń przepływu na stężenie CO_2 w gazie wzbogaconym w trójkolumnowej instalacji PSA, będącej koncepcją pierwszego stopnia procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej do wydzielania ditlenku węgla ze strumieni spalin. Z przeprowadzonej tam analizy wynika, że w takim procesie PSA możliwe jest uzyskanie gazu wzbogaconego zawierającego ponad 80% CO_2 , przy założeniu pełnego odzysku ditlenku węgla.

W pracy [22] przedstawiono także model procesu PSA do wydzielania CO_2 z gazów odlotowych oraz zaprezentowano wyniki jego weryfikacji, opierając się na danych doświadczalnych uzyskanych w dwukolumnowej instalacji PSA. Model ten posłużył do wykonania wstępnych obliczeń symulacyjnych adsorpcyjnego węzła separacji, przedstawionego na rysunku 1. Do obliczeń założono, że gaz zasilający zawiera 13,3% obj. CO_2 w mieszaninie z azotem. Jak wynika z rysunku 4, przy natężeniach przepływu gazu zasilającego niższych od $7,5 \text{ m}_n^3/\text{h}$ w adsorpcyjnym węźle separacji będzie można uzyskać gaz wzbogacony, zawierający powyżej 70% obj. CO_2 , przy sprawności odzysku wynoszącej około 100%. Wyznaczone w obliczeniach natężenie przepływu gazu wzbogaconego wynosiło około 18–20% natężenia przepływu gazu zasilającego.



Rys. 4. Stężenie CO_2 w gazie wzbogaconym oraz sprawność odzysku ditlenku węgla w instalacji PSA

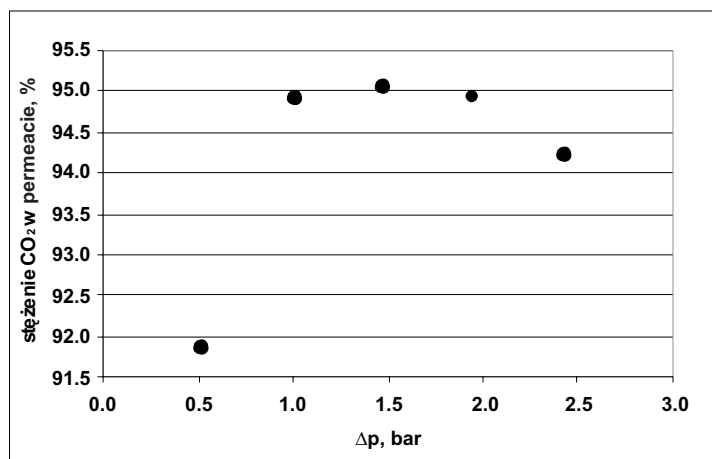
Fig. 4. Carbon dioxide purity and recovery in the PSA installation

3. Membranowy węzeł separacji

Membranowy węzeł separacji będzie oparty na dostępnych komercyjnie modułach membranowych. Najbardziej dojrzałymi rozwiązaniami są moduły z nieporowatymi membranami polimerowymi o rozpuszczalnościowo-dyfuzyjnym mechanizmie transportu gazów przez membranę [14–16]. W Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN prowadzone są badania doświadczalne procesu rozdziału mieszanin CO_2/N_2 i $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ na modułach różnych

producentów w celu określenia ich przydatności w hybrydowym procesie wydzielania ditlenku węgla ze spalin. Parametry gazu zasilającego moduł membranowy są ustalane tak, by odpowiadały spodziewanym parametrom gazu wzbogaconego, opuszczającego adsorpcyjny węzeł separacji.

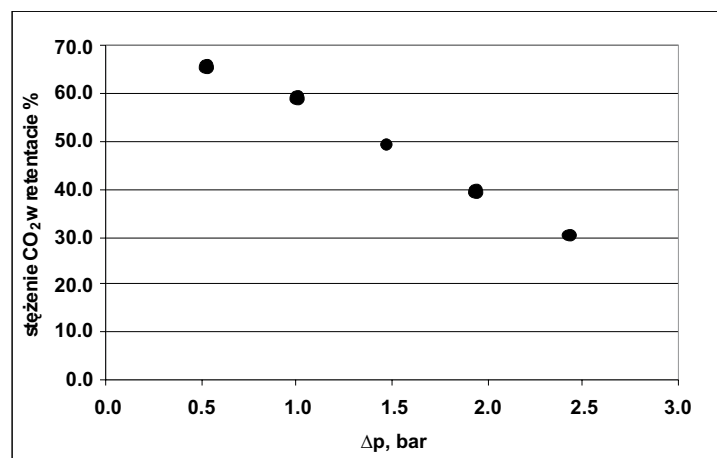
Na rysunku 5 przedstawiono stężenie CO_2 w permeacie w zależności od różnicy ciśnień między stroną zasilania a permeatu (Δp) dla przypadku rozdziału mieszaniny 70% CO_2 i 30% N_2 o natężeniu przepływu $1,2 \text{ m}_n^3/\text{h}$. Jak widać na tym rysunku stężenie ditlenku węgla początkowo rośnie ze wzrostem Δp , a po osiągnięciu wartości maksymalnej zaczyna spadać. Trend ten był podobny także dla innych badanych przypadków separacji CO_2/N_2 w modułach membranowych. Warto zaznaczyć, że maksymalne stężenie CO_2 (> 95%) jest osiągane przy stosunkowo niewielkiej różnicy ciśnień około 1,5 bar. Ponieważ permeat ma ciśnienie otoczenia, oznacza to, że gaz wzbogacony z instalacji PSA należałoby sprężyć jedynie do około 2,5 bar.



Rys. 5. Stężenie CO_2 w permeacie. Parametry gazu zasilającego: $1,2 \text{ m}_n^3/\text{h}$, 70% CO_2

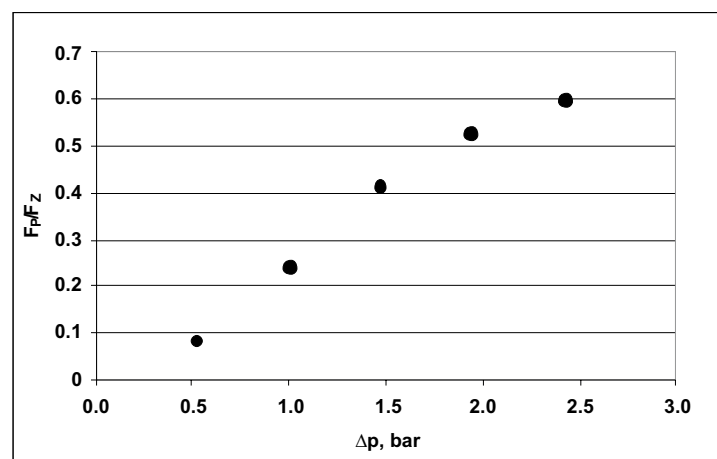
Fig. 5. CO_2 concentration in the permeate. Feed gas parameters: $1.2 \text{ m}_n^3/\text{h}$, 70% CO_2

Jak widać na rysunku 6, stężenie ditlenku węgla w retentacie spada monotonicznie ze wzrostem Δp . Przy transmembranowej różnicy ciśnień równej 1,5 bara, wynosi ono około 50%. Z kolei stosunek podziału strumieni, przedstawiony na rysunku 7, rośnie ze wzrostem Δp . Obrazuje on natężenie przepływu permeatu w odniesieniu do natężenia przepływu gazu zasilającego i dla Δp równego 1,5 bara wynosi około 0,42. Ponieważ retentat z membranowego węzła separacji jest zawracany na wlot instalacji hybrydowej, korzystna jest sytuacja, w której zarówno stężenie CO_2 w retentacie, jak i jego natężenie przepływu są jak najniższe. Warto zatem zauważyć, że zwiększenie Δp do 2 bar powoduje spadek stężenia CO_2 w retentacie o około 10% i wzrost natężenia przepływu permeatu o około 11%, kosztem jedynie niewielkiego zmniejszenia stężenia ditlenku węgla w permeacie (rys. 5). W takim przypadku natężenie przepływu gazu zawracanego na wlot instalacji hybrydowej stanowiłoby jedynie około 8,4–9,4% natężenia przepływu rozdzielanego strumienia spalin.



Rys. 6. Stężenie CO₂ w retentacie. Parametry gazu zasilającego: 1,2 m³/h, 70% CO₂

Fig. 6. CO₂ concentration in the retentate. Feed gas parameters: 1.2 m³/h, 70% CO₂



Rys. 7. Stosunek podziału strumieni. Parametry gazu zasilającego: 1,2 m³/h, 70% CO₂

Fig. 7. Cut ratio. Feed gas parameters: 1.2 m³/h, 70% CO₂

Podsumowanie

Przedstawiono koncepcję hybrydowego procesu wydzielania CO₂ ze strumieni spalin z adsorpcyjnym węzłem separacji do wstępnego zateżnienia ditlenku węgla oraz z następującym po nim węzłem membranowym, który opuszcza gaz bogaty w CO₂. Opierając się na wynikach symulacji numerycznych oraz badaniach doświadczalnych przeprowadzono analizę efektywności działania każdego węzła separacji z osobna. Stwierdzono m.in., że

w węźle adsorpcyjnym możliwe jest zwiększenie stężenia ditlenku węgla z 13,3% do około 64–73% obj., przy praktycznie 100% jego odzysku. Stwierdzono także, że w membranowym węźle separacji możliwe jest zateżnienie CO₂ z 70% do ponad 95%, co powinno być wartością wystarczającą na potrzeby transportu i składowania tego gazu. Na podstawie przedstawionej w tej pracy koncepcji wydzielania ditlenku węgla ze spalin budowana jest w Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach instalacja demonstracyjna oraz opracowywany jest symulator numeryczny procesu hybrydowego. Badania, które będą w niej prowadzone, pozwolą zarówno na weryfikację prezentowanej tu efektywności obu węzłów separacji, jak i na określenie efektywności całego procesu hybrydowego, wyrażonej przez czystość strumienia gazu wzbogaconego, wydajność procesu oraz całkowitą sprawność odzysku CO₂.

Oznaczenia

- F_P – natężenie przepływu permeatu [m_n^3/h]
- F_Z – natężenie gazu zasilającego moduł membranowy [m_n^3/h]
- p – ciśnienie [bar]
- q^* – stężenie równowagowe w fazie zaadsorbowanej [mol/kg]
- y – udział molowy w fazie gazowej
- α – współczynnik selektywności
- Δp – różnica ciśnień między stroną zasilania a permeatu [bar]

Praca ta została wykonana w ramach realizacji projektu rozwojowego NR14 0113-10/2010 „Opracowanie hybrydowego procesu separacji adsorpcyjno-membranowej do wysokosprawnego wydzielania ditlenku węgla z gazów odlotowych”, finansowanego ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju.

Literatura

- [1] METZ B., DAVIDSON O., de CONINCK H., LOOS M., MEYER L. (Eds.) 2005 – IPCC Special Report. Carbon Dioxide Capture and Storage, Cambridge University Press, Cambridge.
- [2] SIRIWARDANE R.V., SHEN M.-S., FISHER E.P., POSTON J.A., 2001 – Adsorption of CO₂ on molecular sieves and activated carbon. Energy and Fuels Vol. 15, s. 279–284.
- [3] CHUE K.T., KIM J.N., YOO Y.J., CHO S.H., YANG R.T. 1995 – Comparison of activated carbon and zeolite 13X for CO₂ recovery from flue gas by pressure swing adsorption. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 34, s. 591–598.
- [4] HOFFMAN J.S., FAUTH D.J., PENNLINE H.W., 2002 – Development of novel dry regenerable sorbents for CO₂ capture. 19th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, USA.
- [5] TAŃCZYK M., JASCHIK M., WARMUZIŃSKI K., JANUSZ-CYGAN A., JASCHIK J., 2010 – Wyznaczanie właściwości separacyjnych adsorbentów do procesów wydzielania ditlenku węgla ze strumieni spalin. Inżynieria i Aparatura Chemiczna vol. 49, s. 82–83.

- [6] NA B.-K., KO K.-K., EUM H.-M., LEE H., SONG H.K., 2001 – CO₂ recovery from flue gas by PSA process using activated carbon. *Korean J. Chem. Eng.* Vol. 18, s. 220–227.
- [7] RUTHVEN D.M., FAROOQ S., KNAEBEL K.S., 1994 – *Pressure Swing Adsorption*, VCH Publishers, New York.
- [8] KIKKINIDES E.S., YANG R.T., CHO S.H., 1993 – Concentration and recovery of CO₂ from flue gas by pressure swing adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 32, s. 2714–2720.
- [9] KIM J.-N., PARK J.H., BEUM H.T., HAN S.-S., CHO S.-H., 2002 – PSA process for recovery of carbon dioxide. *Sixth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Kyoto, Japan.
- [10] CHOU C., CHEN C. 2004 – Carbon dioxide recovery by vacuum swing adsorption. *Sep. Pur. Tech.* Vol. 39, s. 51–65.
- [11] CHANG D., MIN J., MOON K., PARK Y.-K., JEON J.-K., IHM S.-K., 2004 – Robust numerical simulation of pressure swing adsorption process with strong adsorbate CO₂. *Chem. Eng. Sci.* Vol. 59, s. 2715–2725.
- [12] YANG R.T., 1997 – *Gas Separation by Adsorption Processes*, Imperial College Press, London.
- [13] ISHIBASHI M., OTA H., AKUTSU N., UMEDA S., TAJIKA M., IZUMI J., YASUTAKE A., KABATA T., KAGEYAMA Y., 1996 – Technology for removing carbon dioxide from power plant flue gases by physical adsorption method. *En. Conv. Mgmt* Vol. 37, s. 929–933.
- [14] POWELL C.E., QIAO G.G., 2006 – Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases. *J. Mem. Sci.* Vol. 279, s. 1–49.
- [15] SCHOLES C.A., KENTISH S.E., STEVENS G.W., 2008 – Carbon dioxide separation through polymeric membrane systems for flue gas applications. *Rec. Pat. Chem. Eng.* Vol. 1, s. 52–66.
- [16] BERNARDO P., DRIOLI E., GOLEMME G., 2009 – Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 48, s. 4638–4663.
- [17] ZHAO L., RIENSCH E., MENZER R., BLUM L., STOLTEN D., 2008 – A parametric study of CO₂/N₂ gas separation membrane processes for post-combustion capture. *J. Mem. Sci.* Vol. 325, s. 284–294.
- [18] SIRCAR S., WALDRON W.E., RAO M.B., ANAND M., 1999 – Hydrogen production by hybrid SMR-PSA-SSF membrane system. *Sep. Pur. Tech.* Vol. 17, s. 11–20.
- [19] ESTEVES I.A.A.C., MOTA J.P.B., 2007 – Gas separation by a novel hybrid membrane/pressure swing adsorption process. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 46, s. 5723–5733.
- [20] ZHAO L., MENZER R., RIENSCH E., BLUM L., STOLTEN D., 2009 – Concepts and investment cost analyses of multi-stage membrane systems used in post-combustion processes. *Energy Procedia* Vol.1, s. 269–278.
- [21] PARK J.-H., BEUM H.-T., KIM J.-N., CHO S.-H., 2002 – Numerical analysis on the power consumption of the PSA process for recovering CO₂ from flue gas. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 41, s. 4122–4131.
- [22] TAŃCZYK M., WARMUZIŃSKI K., JASCHIK M., WOJDYŁA A., GIEŁZAK K., 2010 – Separation of carbon dioxide from flue gases by pressure swing adsorption. *Chem. Proc. Eng.* Vol. 31, s. 359–372.
- [23] HO M.T., ALLINSON G.W., WILEY D.E., 2008 – Reducing the cost of CO₂ capture from flue gases using membrane technology. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 47, s. 1562–1568.
- [24] FAVRE E., 2007 – Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: Can gas permeation membranes compete with absorption? *J. Mem. Sci.* Vol. 294, s. 50–59.
- [25] BOUNACEUR R., LAPE N., ROIZARD D., VALLIERES C., FAVRE E., 2006 – Membrane processes for post-combustion carbon dioxide capture: A parametric study. *Energy* Vol. 31, s. 2220–2234.

- [26] RUTHVEN D.M., 1984 – Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, New York.
- [27] KOSTOWSKI E., 1986 – Przepływ ciepła. Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- [28] WARMUZIŃSKI K., SODZAWICZNY W., 1999 – Effect of adsorption pressure on methane purity during PSA separations of CH₄/N₂ mixtures. Chem. Eng. Proc. Vol. 38 (1), s. 55–60.
- [29] HO M.T., LEAMON G., ALLINSON G.W., WILEY D.E., 2006 – Economics of CO₂ and mixed gas geosequestration of flue gas using separation membranes. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 45, s. 2546–2552.

Krzysztof WARMUZIŃSKI, Marek TAŃCZYK, Manfred JASCHIK, Aleksandra
JANUSZ-CYGAN

The capture of carbon dioxide from flue gases in a hybrid process

Abstract

Directive 2009/31/WE concerning geological storage of carbon dioxide (the so-called CSS Directive) is yet another step taken by the EU in limiting CO₂ emissions. Since free emission quotas are going to be phased out, our energy sector will be compelled to implement the various CO₂ abatement options or, alternatively, buy emission permits. The present study describes a technique for the removal of CO₂ from flue gases via a hybrid process which combines pressure swing adsorption (PSA) and membrane separation. The scheme of the process is shown in Fig. 1. The procedure for selecting an appropriate adsorbent for the PSA unit is discussed. In Fig. 2 experimental CO₂ adsorption isotherms are shown for a temperature of 20°C. In Fig. 3 a dependence is presented of the CO₂/N₂ selectivity coefficient on pressure (Eq. 1) for both zeolite molecular sieves (ZMS) 13X and activated carbons. It is found that, from the standpoint of CO₂ separation efficiency, ZMS 13X perform better than the activated carbons studied. In Table 1 the proposed PSA cycle is shown. Based on extensive simulations the efficiency of the PSA unit is assessed. As can be seen from Fig 4, at feed flow rates below 7.5 m³/h it is possible to obtain an enriched product that contains over 70 vol. % of CO₂, with an almost complete recovery. In addition, experiments were carried out for the separation of a mixture containing 70% of CO₂ and 30% of N₂, using commercial membrane modules. Figs. 5, 6 and 7 shows, respectively, permeate and retentate CO₂ concentrations and the cut ratio as functions of the pressure difference between the feed side and the permeate side of the module (Δp). It is concluded that the membrane unit can increase the concentration of carbon dioxide from 70% to over 95%, which is quite sufficient in terms of transport and storage. Based on the technique proposed in this study a demonstration installation is currently under construction in the Institute of Chemical Engineering, Polish Academy of Sciences. Also, a versatile numerical simulator for the hybrid CO₂ separation is being developed.

KEY WORDS: carbon dioxide capture, hybrid process, pressure swing adsorption, membrane separation