

ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN, MAREK TAŃCZYK, JOLANTA JASCHIK, ARTUR
WOJDYŁA, ELŻBIETA SOŁTYS

ZASTOSOWANIE SEPARACJI MEMBRANOWEJ DO UZDATNIANIA BIOGAZU

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Przeprowadzono analizę możliwości zatężania metanu pochodzącego z syntetycznych mieszanin gazowych o składzie zbliżonym do biogazu w komercyjnym module membranowym firmy Air Products. Przeprowadzono doświadczalne badania procesu permeacji czystego metanu i ditlenku węgla oraz badania separacji mieszanin CH_4/CO_2 zawierających 50 lub 60% obj. CH_4 . W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że moduł ten można zastosować do uzdatniania biogazu do biometanu.

Słowa kluczowe: separacja membranowa, biogaz, biometan

An analysis was carried out of the possibility of concentrating methane from a synthetic biogas in an Air Products membrane module. Experimental investigations concerning the permeation of pure gases and mixture of these gases containing 50 and 60 vol.% of methane and carbon dioxide, were carried out. An important conclusion from the investigation is that this module can be used for the upgrading of biogas to biomethane.

Keywords: membrane separation, biogas, biomethane

1. WPROWADZENIE

Nowoczesne technologie energetyczne stały się w ostatnich latach istotnym przedmiotem badań i innowacji. Wśród nich, uzdatnianie surowego biogazu do biometanu wydaje się być przyszłościowe i obiecujące, w szczególności biorąc pod uwagę możliwość zatłaczania wzbogaconego biogazu do sieci przesyłowej lub zastosowanie go w sektorze transportowym.

W Unii Europejskiej odnotowano w ostatnim dziesięcioleciu istotny wzrost udziału energii elektrycznej wytworzonej ze źródeł odnawialnych. Udział odnawialnych źródeł energii (OZE) w końcowym zużyciu energii brutto wyniósł w Polsce w 2018 r. ok. 11%, przy czym cel krajowy na 2020 r. wynosi 15% [1]. W przekazanym do Komisji Europejskiej „Krajowym planie na rzecz energii i klimatu na lata 2021-2030” Polska zobowiązała się między innymi do osiągnięcia 21-23% udziału OZE w finalnym zużyciu energii brutto w 2030 roku, uwzględniając w tym 14% udział OZE w transporcie [1].

Możliwość dotrzymania tych zobowiązań uzależniona jest od rozwoju energetyki rozproszonej.

Wytwarzanie energii ze słońca czy wiatru podlega ciągłym wahaniom wynikającym z nagłych zmian pogody czy pór dnia. Przy zwiększającej się ilości energii ze źródeł odnawialnych coraz bardziej istotna staje się elastyczność pozostałych elementów systemu energetycznego, które muszą szybko reagować na wahania podaży i popytu, utrzymując stabilność sieci. Nie jest to możliwe w elektrowniach węglowych, których nie można szybko włączać i wyłączać, ale taką możliwość daje, m.in., energetyka rozproszona oparta na biogazie. Energia z biogazu jest szczególnie użyteczna w skojarzonym wytwarzaniu energii elektrycznej i ciepła, gdyż biogaz należy do tzw. sterowalnych OZE. Dodatkowym atutem przemawiającym za biogazem jest możliwość magazynowania energii w biogazie lub w biometanie.

Aktualnie większość produkowanego w Europie biogazu spalana jest w agregatach kogeneracyjnych w celu produkcji energii elektrycznej i ciepła. Ze względu na to, że biogazownie budowane są w znacznej odległości od terenów zabudowanych, poziom wykorzystania wytworzonego ciepła jest niezadowalający. Alternatywą jest wzbogacanie biogazu do biometanu, jako nośnika energii. Technologie wzbogacania biogazu w dużej skali znalazły już praktyczne zastosowanie. Są to jednak duże instalacje, o wydajności kilkaset $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ biogazu i pracujące pod ciśnieniem wyższym niż 1 MPa [2,3]. W Polsce nie ma ani jednej instalacji produkującej biometan, chociaż potencjał energetyczny naszego sektora rolno-spożywczego w zakresie wytwarzania biogazu szacuje się na ponad 7,8 mld m^3 rocznie [1]. W Polsce przeważają małe gospodarstwa rolne, przydatna byłaby zatem technologia produkcji biometanu o wydajności kilku $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ biogazu. Powstanie rodzimej technologii uzdatniania surowego biogazu i produkcji biometanu przyczyniłoby się do rozwoju energetyki rozproszonej, a jednocześnie stanowiłoby dopełnienie ekologicznego cyklu, który łączy gospodarkę odpadami z produkcją czystej energii i biopaliwami transportowymi.

W niniejszej pracy omówiono niektóre z problemów towarzyszących wzbogacaniu biogazu do biometanu oraz dokonano wstępnej oceny przydatności modułu PRISM PA1020 firmy Air Products z membraną polisulfonową do realizacji takiego procesu. Przeprowadzono w związku z tym doświadczalne badania permeacji czystych gazów wchodzących w skład biogazu, a więc metanu i ditlenku węgla. Otrzymany współczynnik permeacji ditlenku węgla porównano z wartością tego współczynnika uzyskaną w latach wcześniejszych. Pozwoliło to na ocenę stopnia starzenia się posiadanej membrany polimerowej. Przeprowadzono także badania separacji dwuskładnikowych mieszanin gazowych (CH_4 i CO_2) w celu określenia wpływu ciśnienia i składu mieszaniny wejściowej na proces wzbogacania biogazu w metan.

2. OD BIOGAZU DO BIOMETANU

Biogaz jest produktem ubocznym biologicznego rozkładu substancji organicznych w warunkach beztlenowych. Źródłem biogazu są składowiska odpadów, oczyszczalnie

ścieków oraz biogazownie, które przetwarzają odpady rolnicze lub odpady pochodzące z przemysłu spożywczego. Istotny wpływ na ilość i jakość wytwarzanego biogazu mają zarówno ilość i jakość substancji poddawanych procesowi fermentacji, jak i warunki procesowe. Różnice w składzie i wartościach kalorycznych biogazu pochodzącego z różnych źródeł przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład i wartość kaloryczna biogazu [4]
Table 1. Composition and calorific value of biogas [4]

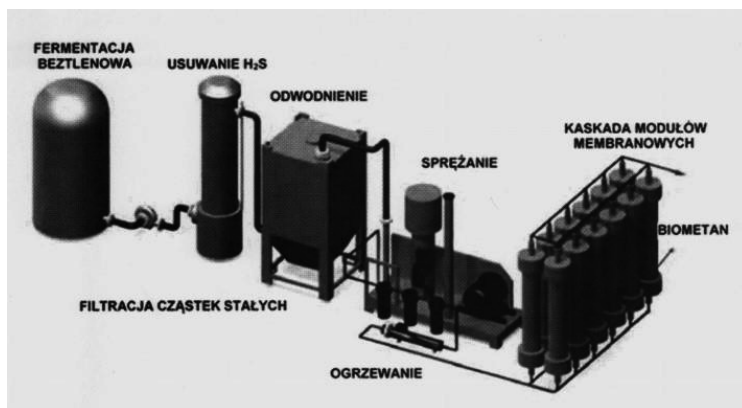
Składnik biogazu	Jednostka	Składowiska odpadów	Oczyszczalnie ścieków	Biogazownie rolnicze
Metan	%	45 ÷ 65	57 ÷ 65	53 ÷ 85
Ditlenek węgla	%	25 ÷ 35	32 ÷ 37	14 ÷ 48
Tlen	%	< 3	< 1	< 1
Azot	%	10 ÷ 20	0,2 ÷ 0,4	0,5 ÷ 7,5
Siarkowodór	ppm	15 ÷ 428	24 ÷ 8 000	10 ÷ 30 000
Benzen	mg m ⁻³	0,1 ÷ 36	0,1 ÷ 5,0	< 300
Toluen	mg m ⁻³	10 ÷ 287	0,1 ÷ 5,0	< 300
Wartość opałowa	MJ m ⁻³	16 ÷ 23,5	20,5 ÷ 23,5	18,7 ÷ 30,6

Głównymi składnikami biogazu są metan i ditlenek węgla, a w przypadku gazu wysypiskowego także azot. Podobieństwo chemiczno-fizyczne biogazu do gazu ziemnego pozwala na jego wykorzystanie jako zamiennika tego gazu. Warunkiem takiego zastosowania jest standaryzacja biogazu, tj. uzyskanie biometanu o stałej wartości opałowej, zbliżonej do kaloryczności gazu ziemnego, poprzez obniżenie stężenia CO₂ i innych śladowych zanieczyszczeń. W Polsce jakość gazu ziemnego dostarczanego do odbiorcy reguluje Rozporządzenie Ministra Gospodarki [5]. W tabeli 2 przedstawiono skład i wartość kaloryczną przesyłanego w Polsce gazu ziemnego.

Tabela 2. Skład i wartość kaloryczna gazu ziemnego w Polsce [6]
Table 2. Composition and calorific value of natural gas in Poland [6]

Składnik	Jednostka	Typ gazu ziemnego		
		Ls	Lw	E
Metan	%	71	79	97,8
Ditlenek węgla	%	1	0,5	0,2
Azot	%	27	19,5	1
Etan, propan, butan	%	1	1	1
Wartość opałowa	MJ m ⁻³	≥ 24,0	≥ 27,0	≥ 31,0

Największym problemem jest obecność w biogazie śladowych ilości siarkowodoru, gdyż zawarta w biogazie para wodna tworzy z H_2S związki o charakterze korozyjnym. Nieprzestrzeganie wymagań jakościowych biometanu może prowadzić do wzrostu kosztów eksploatacyjnych, przyspieszonego zużycia urządzeń, wzmożonej ich korozji, a z czasem awarii. Dopuszczalna ilość zanieczyszczeń w biometanie zależy od jego przeznaczenia: biometan stosowany w silnikach samochodowych może zawierać zwykle od 50 do 100 ppm H_2S [7], natomiast załączany do sieci gazu ziemnego – tylko do 5 ppm H_2S [7-9]. Na rys. 1 przedstawiono kolejne etapy przygotowania biogazu do membranowego procesu wzbogacania go w metan.



Rys. 1. Schemat wzbogacania biogazu w metan [10]

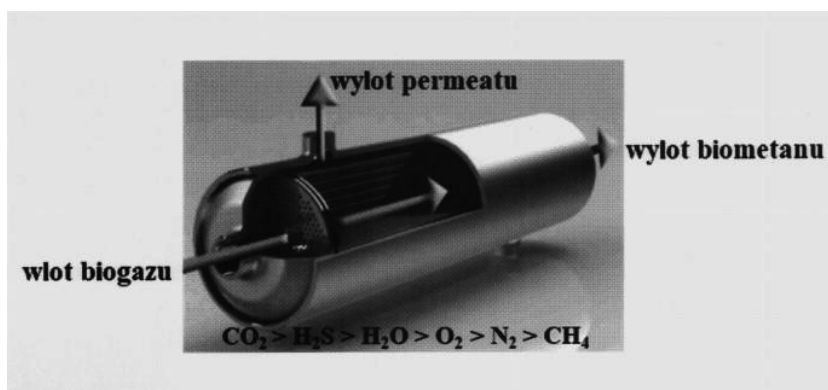
Fig. 1. Scheme of biogas upgrading to biomethane [10]

Uzdatnianie biogazu do biometanu poprzez usunięcie ditlenku węgla prowadzi się z reguły na drodze absorpcji, adsorpcji, separacji kriogenicznej lub membranowej. Obecnie priorytetem dla przemysłu stały się działania zmierzające do radykalnego zmniejszenia energochłonności procesów technologicznych i ograniczenia ich szkodliwego wpływu na środowisko. Bezodpadowe oczyszczanie strumieni gazowych, recykling surowców i ograniczenie zużycia energii jest możliwe między innymi dzięki zastosowaniu technik membranowych. W przeciwieństwie do klasycznych metod, procesy membranowe cechują się zwartą zabudową modułów, łatwym powiększaniem skali procesu prowadzonego w sposób ciągły, niskim zużyciem energii (co wynika z braku przejść międzyfazowych) oraz brakiem konieczności stosowania dodatkowych sorbentów [2,3,11-15]. Jako ograniczenia w upowszechnianiu procesów membranowych do uzdatniania biogazu wymienia się zarówno konieczność sprężania gazu do ciśnień 10-20 bar [2,3], jak i wstępnego przygotowania biogazu [1,3,10]. Innym ważnym problemem jest brak w Polsce uregulowań prawnych dotyczących biometanu jako paliwa transportowego. Tymczasem to właśnie produkcję biometanu wyraźnie promuje kluczowa dla branży OZE Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/2001 z 11 grudnia 2018 r. [16]. Podstawową korzyścią wynikającą z zastosowania

biometanu, jako paliwa do napędu silników spalinowych, jest ochrona środowiska. Pojazdy napędzane biometanem lub sprężonym gazem ziemnym emitują o wiele mniej spalin, pyłów i innych toksycznych zanieczyszczeń. Dlatego wykorzystanie biometanu, jako nośnika energii dla środków transportu, może być zarówno jednym z elementów ograniczenia negatywnego wpływu transportu na środowisko, jak i walki ze smogiem.

3. WZBOGACANIE BIOGAZU W METAN W MODULE PRISM PA1020 FIRMY AIR PRODUCTS

Do uzdatniania biogazu w metan metodami membranowymi stosuje się najczęściej membrany polimerowe wykonane z octanu celulozy, poliimidu, polisulfonu lub poliwęglanu [2,3,11,14]. Na rys. 2 pokazano rozdział strumieni oraz względną przenikalność składników biogazu w modułach polimerowych.

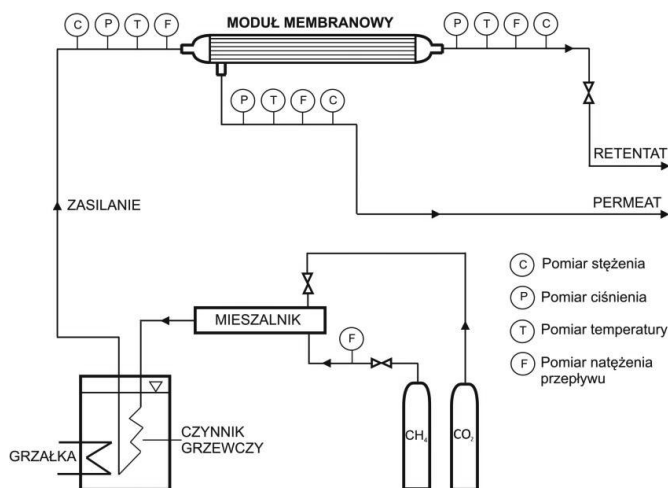


Rys. 2. Rozdział składników biogazu w module membranowym [10]
Fig. 2. Separation of biogas components in the membrane module [10]

Można zauważyć, że biometan pozostaje po stronie wysokiego ciśnienia, co jest ogromną zaletą w przypadku stosowania separacji wielostopniowej.

3.1 APARATURA BADAWCZA

Badania permeacji czystych gazów oraz separacji mieszanin gazowych przeprowadzono w instalacji badawczej, której schemat przedstawiono na rys. 3. Szczegółowy opis instalacji przedstawiono w pracy [17]. W badaniach wykorzystano polimerowy moduł membranowy z włóknami pustymi typu PRISM PA1020 firmy Air Products. Warstwę aktywną membrany stanowi modyfikowany polisulfon.



Rys. 3. Schemat doświadczalnej instalacji membranowej

Fig. 3. Experimental setup

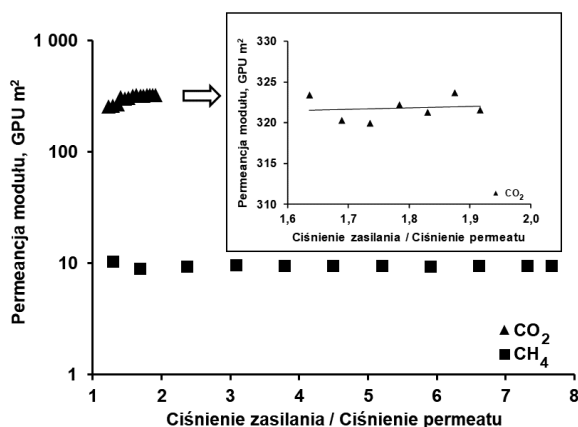
3.2 METODYKA I ZAKRES BADAŃ

W czasie badań permeacji czystych gazów mierzono i kontrolowano natężenie przepływu, ciśnienie i temperaturę w strumieniu zasilającym, retentacie i permeacie. Dla każdego czystego składnika wyznaczono iloczyn współczynnika permeacji i powierzchni modułu, który nazwano permeancją modułu. W przypadku badań separacji mieszanin gazowych, technicznie czyste gazy (CH_4 i CO_2) pobierano z butli ciśnieniowych poprzez zawory regulacyjne i kierowano, w odpowiednich proporcjach, do mieszalnika. Strumień gazu, poprzez mieszalnik i termostat, wprowadzano do wnętrza włókien modułu membranowego. Część gazu przechodziła przez materiał membrany do przestrzeni międzywłóknowej, skąd była odbierana jako permeat. Reszta gazu odprowadzana była z modułu jako retentat. W badaniach separacji mieszanin gazowych mierzono i kontrolowano te same parametry co w przypadku badań permeacji czystych gazów, a dodatkowo mierzono skład ilościowy gazu w każdym strumieniu za pomocą mikrochromatografu gazowego firmy Varian. Badania przeprowadzono dla mieszanin CH_4/CO_2 zawierających 50 lub 60% obj. CH_4 , a natężenie przepływu gazu zasilającego wynosiło $0,04 \text{ kmol h}^{-1}$. Przy zadanej temperaturze zmieniano ciśnienie zasilania w zakresie 1,15–7,5 bar (abs) za pomocą reduktora gazowego. Ciśnienie po stronie permeatu wynosiło ok. 1 bar (abs). Górna granica ciśnienia gazu zasilającego uwarunkowana była ograniczeniami zastosowanej aparatury kontrolno-pomiarowej.

4. WYNIKI BADAŃ

4.1 CZYSTE GAZY

Na rys. 4 przedstawiono w postaci graficznej wyniki permeancji modułu dla czystych gazów (CO_2 , CH_4), dla natężenia przepływu równego $0,04 \text{ kmol h}^{-1}$ i w temperaturze 295 K.



Rys. 4. Zależność permeancji modułu od stosunku ciśnień
Fig.4. Module permeance vs. the feed to permeate pressure ratio

Z przedstawionego wykresu wynika, że lepiej permeującym gazem był ditlenek węgla. Można zauważyć, że w przypadku CO_2 permeancja modułu stopniowo rosła wraz ze wzrostem stosunku ciśnień, by ustabilizować się ostatecznie na stałym poziomie równym $322 \pm 1,4 \text{ GPU m}^2$. Powyżej stosunku ciśnień równego 1,8 punkty eksperymentalne bardzo dobrze układają się wzdłuż linii prostych równoległych do osi odciętych. Oznacza to, że permeancje modułu były stałe w danej temperaturze i niezależne od ciśnienia. W przypadku CO_2 już przy stosunku ciśnień równym 1,92, cały gaz przeszedł na stronę permeatu. Można zatem powiedzieć, że testowany moduł w przypadku separacji ditlenku węgla będzie pracował w zakresie niskich ciśnień gazu zasilającego. Dla metanu również można zauważyć niewielkie odchylenia permeancji dla najniższych stosunków ciśnień. Jednak już przy stosunku ciśnień około 2,3 uzyskano stałą wartość permeancji CH_4 równą $9,47 \pm 0,06 \text{ GPU m}^2$. Idealny współczynnik separacji CO_2/CH_4 wynosi zatem 34,0.

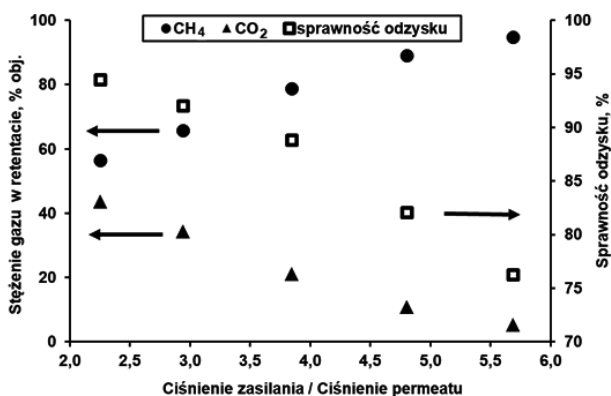
Właściwości separacyjne membran polimerowych mogą się zmieniać pod wpływem takich czynników jak ilość i rodzaj permeujących składników, rzeczywisty czas pracy membrany, ciśnienie zasilania, lub po prostu z upływem czasu. Przyjmuje się, że żywotność membran dostępnych na rynku wynosi 3–5 lat [11,18,19], a przepuszczalność może spaść o co najmniej 30% w pierwszych 3–4 latach życia membrany [11]. Moduł

PRISM PA1020 był wykorzystywany przez 8 lat w różnych procesach separacji. Stwierdzono, że w tym czasie współczynnik permeancji modułu dla CO₂ zmniejszył się o 8,8%. W związku z tym można powiedzieć, że właściwości separacyjne badanej membrany uległy umiarkowanym zmianom.

Ditlenek węgla jest gazem, który może zwiększyć elastyczność łańcucha polimeru i doprowadzić do plastyfikacji membrany. Takie uplastycznienie zwykle pogarsza selektywność membrany [20-23]. Jeśli to zjawisko ma miejsce, obserwuje się paraboliczną zależność przepuszczalności CO₂ od ciśnienia, co wykazali Adewole i in. [23] dla membrany polisulfonowej. W naszym laboratorium nie zaobserwowano plastyfikacji membrany wywołanej ditlenkiem węgla (rys. 4).

4.2 MIESZANINY GAZOWE

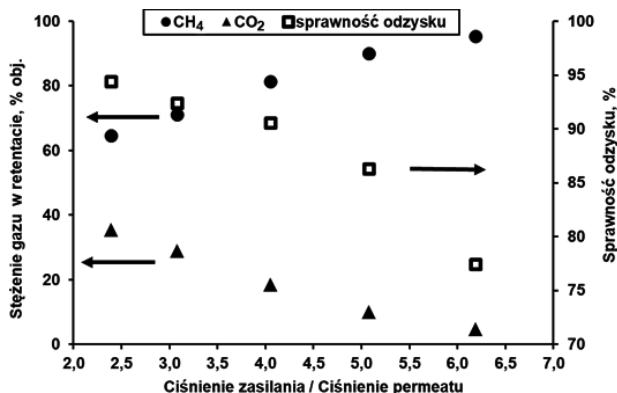
Wyniki badań separacji mieszanin gazowych dla mieszanin zawierających 50% i 60% obj. CH₄ w CO₂, dla natężenia przepływu gazu zasilającego równego 0,04 kmol h⁻¹ przedstawiono w postaci graficznej na rys. 5 i 6.



Rys. 5. Efektywność procesu separacji dla mieszaniny zawierającej 50% CH₄
 Fig. 5. The efficiency of the separation process for the mixture containing 50% CH₄

Z przedstawionych wykresów wynika, że wraz ze wzrostem stosunku ciśnień rośnie stężenie metanu w produkcie, ale jednocześnie spada sprawność jego odzysku. Stwierdzono, że dla stosunku ciśnień równego 5,7 możliwe jest zwiększenie stężenia metanu z 50% obj. do prawie 95% obj. przy 76% sprawności odzysku. Dla mieszaniny zasilającej zawierającej 60% obj. CH₄ można uzyskać produkt zawierający ponad 95% obj. CH₄ przy 77% sprawności odzysku, ale dla stosunku ciśnień równego 6,2. Tak więc zmiana składu mieszaniny zasilającej z 50% na 60% obj. CH₄ spowodowała wzrost stosunku ciśnień o 8,8%, na potrzeby uzyskania produktu o podobnych parametrach. W module firmy Air Products możliwe jest osiągnięcie wysokich stężeń metanu w produkcie (95% obj.) przy umiarkowanym, jak na wzbogacanie biogazu, stosunku ciśnień.

Jednak w produkcji pozostaje około 5% CO₂. W związku z tym otrzymany biometan nie może zastąpić gazu ziemnego (zob. tabela 2). W celu dalszego usuwania ditlenku węgla z biometanu należałoby zastosować separację wielostopniową. Teoretyczna analiza wielostopniowych układów do separacji CO₂/CH₄, jak również usuwanie siarkowodoru z biogazu, jest przedmiotem dalszych badań.



Rys. 6. Efektywność procesu separacji dla mieszaniny zawierającej 60% CH₄

Fig. 6. The efficiency of the separation process for the mixture containing 60% CH₄

WNIOSKI

- W celu oceny właściwości transportowych modułu membranowego PRISM PA1020, przeprowadzono badania współczynników permeacji czystych gazów wchodzących w skład biogazu, czyli metanu i ditlenku węgla. Stwierdzono, że lepiej permeującym składnikiem jest CO₂, a więc CH₄ pozostaje pod wysokim ciśnieniem.
- Na podstawie przeprowadzonych badań separacji syntetycznych mieszanin gazowych o składzie zbliżonym do biogazu stwierdzono, że możliwe jest zwiększenie stężenia metanu w produkcie z 50% obj. do prawie 95% obj. dla natężenia przepływu gazu zasilającego równego 0,04 kmol h⁻¹ i stosunku ciśnień równym 5,7. Jednak w produkcji dalej pozostaje około 5% CO₂, co powoduje, że otrzymany biometan wymaga dalszego uzdatniania.
- Zauważono, że skład gazu zasilającego nie wpływa znacząco na skład produktu. Oznacza to, że pewne wahania składu biogazu z rzeczywistych biogazowni nie będą wpływały na skład otrzymywanego biometanu.

- Określenie potencjalnych możliwości zastosowania komercyjnego modułu PRISM PA1020 firmy Air Products, jako jednego ze stopnia kaskady membranowej, jest pierwszym krokiem w opracowaniu małoskalowej i ekonomicznie opłacalnej technologii uzdatniania surowego biogazu do biometanu.

OZNACZENIA – SYMBOLS

<i>E</i>	– gaz ziemny wysokometanowy typu E (dawniej GZ-50) E-type high-methane natural gas (formerly GZ-50)
<i>Ls</i>	– gaz ziemny zaazotowany typu Ls (dawniej GZ-35) Ls nitrogen-rich natural gas (formerly GZ-35)
<i>Lw</i>	– gaz ziemny zaazotowany typu Lw (dawniej GZ-41.5) Lw nitrogen-rich natural gas (formerly GZ-41.5)

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] <https://www.gov.pl/web/aktywa-panstwowe/krajowy-plan-na-rzecz-energii-i-klimatu-na-lata-2021-2030-przekazany-do-ke>, dostęp: 04.11.2020.
- [2] Angelidaki I., Treu L., Tsapekos P., Luo G., Campanaro S., Wenzel H., Kougias P., 2018. Biogas upgrading and utilization: current status and perspectives. *Biotechnology Advances*, 36, 452-466. DOI:10.1016/j.biotechadv.2018.01.011.
- [3] Kárászová M., Sedláková Z., Izák P., 2015. Gas permeation processes in biogas upgrading: a short review. *Chemical Papers*, 69 (10), 1277-1283. DOI: 10.1515/chempap-2015-0141.
- [4] Holewa J., Kukulska-Zajac E., 2012. Analiza możliwości wprowadzenia biogazu do sieci przesyłowej. *Nafta-Gaz*, 8, 523-529.
- [5] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 2 lipca 2010 r. Dz. U. nr 133 poz. 891.
- [6] <http://pgnig.pl/dla-domu/poradnik/czym-jest-gaz-ziemny>, dostęp: 05.11.2020.
- [7] Żarczyński A., Rosiak K., Anielak P., Ziemiński K., Wolf W., 2015. Praktyczne metody usuwania siarkowodoru. Cz. II. Zastosowanie roztworów sorpcyjnych i metod biologicznych. *Acta Innovations*, 15, 57-71.
- [8] Ahmad M., Peters T., Konnertz N., Visser T., Téllez C., Coronas J., Fila V., de Vos W., Benes N., 2020. High-pressure CO₂/CH₄ separation of Zr-MOFs based mixed matrix membranes. *Sep. Purif. Technol.*, 230, 115858. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115858.
- [9] Harrigan D., Lawrence III J., Reid H., Rivers J., O'Brien J., Sharber S., Sundell B., 2020. Tunable sour gas separations: Simultaneous H₂S and CO₂ removal from natural gas via crosslinked telechelic poly(ethylene glycol) membranes. *J. Membr. Sci.*, 602, 117947. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.117947.
- [10] <http://www.airproducts.com.pl/~media/Files/PDF/microsites/biogas/en-pb-sales-brochure.pdf?la=pl-PL>, dostęp: 05.11.2020
- [11] Baker R., Low B., 2014. Gas separation membrane materials: a perspective. *Macromol.*, 47, 6999-7013. DOI: 10.1021/ma501488s.
- [12] Ning X., Koros W., 2014. Carbon molecular sieve membranes derived from Matrimid polyimide for nitrogen/methane separation. *Carbon*, 66, 511-522. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.028.
- [13] Carreon M., 2018. Molecular sieve membranes for N₂/CH₄ separation. *J. Mater. Res.*, 33 (1), 32-43. DOI: 10.1557/jmr.2017.297.
- [14] Chmielewski A., Urbaniak A., Palige J., Roubinek O., Wawryniuk K., Dobrowolski A., 2019. Membrane installation for biogas enrichment – field tests and system simulation. *Chem. Proc. Eng.*, 40 (2), 235-260. DOI: 10.24425/cpe.2019.126116.

- [15] Khan I., Othman M., Hashim H., Matsuura T., Ismail A., Rezaei-DashtArzhandi M., Azelee I., 2017. Biogas as a renewable energy fuel – a review of biogas upgrading, utilization and storage. *Energy Conv. Manag.*, 150, 277-294. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.08.035.
- [16] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/2001 z dnia 11 grudnia 2018 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018L2001>, dostęp: 05.11.2020.
- [17] Warmuziński K., Jaschik M., Tańczyk M., Wojdyła A., Janusz-Cygan A., Soltys E., 2016. Badania procesu rozdziału mieszaniny metan - azot w komercyjnych modułach membranowych. *Prace Naukowe IICh PAN*, 20, 117-125. <http://www.iich.gliwice.pl/index.php/pl/zeszyt-20-2016>.
- [18] White L., Wei X., Pande S., Wu T., Merkel T., 2015. Extended flue gas trials with a membrane-based pilot plant at a one-ton-per-day carbon capture rate. *J. Membr. Sci.*, 496, 48-57. DOI:10.1016/j.memsci.2015.08.003.
- [19] Kusuma V.A., Li Z., Hopkinson D., Luebke D.R., Chen S., 2016. Evaluating the energy performance of a hybrid membrane-solvent process for flue gas carbon dioxide capture. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016, 55, 11329–11337, DOI:10.1021/acs.iecr.6b01656.
- [20] Matteucci S., Yampolskii Y., Freeman B.D., Pinnau, J., 2006. Transport of Gases and Vapors in Glassy and Rubbery Polymers. In *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*. John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, pp. 1–47.
- [21] Duthie X., Kentish S.E., Powell C., Nagai K., Qiao G., Stevens G., 2007. Operating temperature effects on the plasticization of polyimide gas separation membranes. *J. Membr. Sci.*, 294, 40–49, DOI:10.1016/j.memsci.2007.02.004.
- [22] Scholes C.A., Chen G.Q., Stevens G.W., Kentish S.E., 2010. Plasticization of ultra-thin polysulfone membranes by carbon dioxide. *J. Membr. Sci.*, 346, 208–214, DOI:10.1016/j.memsci.2009.09.036.
- [23] Adewole J., Ahmad A., Ismail S., Leo C., 2013. Current challenges in membrane separation of CO₂ from natural gas: A review. *Int. J. Greenh. Gas Control.*, 17, 46–65, DOI:10.1016/j.ijggc.2013.04.012.

ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN, MAREK TAŃCZYK, JOLANTA JASCHIK, ARTUR WOJDYŁA, ELŻBIETA SOLTYS

THE BIOGAS UPGRADING BY MEMBRANE SEPARATION

Modern energy technologies have become an important subject of research and innovation in recent years. Among them, the treatment of raw biogas into biomethane seems to be future-oriented and promising, particularly given the possibility of injecting enriched biogas into the natural gas transportation network or using it in the transport sector. Distributed energy sources based on biogas are particularly useful in the cogeneration of electricity and heat, as biogas belongs to the so-called Controlled Renewable Energy Sources (RES). An additional advantage related to biogas is the possibility to store energy in biogas or biomethane.

This paper discusses some of the problems associated with biogas upgrading to biomethane and makes an initial assessment of the applicability of Air Products' PRISM PA1020 module with a polysulphon membrane for this process. Therefore, experimental studies were carried out on the permeation of the pure gases that are main component of biogas, i.e. methane and carbon dioxide, and on the separation of its mixtures with a composition similar to biogas. These experimental studies were carried out in a laboratory installation, presented in Fig. 3. A detailed description of the installation is presented in the paper [17]. For each pure component the product of permeance and module surface area was determined, which was called the module permeance. The results of the research are presented in Fig. 4. It was found that in the case of CO₂,

the module permeance gradually increased with the increase in pressure ratio to finally stabilize at a constant level of 322 ± 1.4 GPU m^2 . For methane, a constant module permeance of 9.47 ± 0.06 GPU m^2 was obtained. The ideal separation coefficient for CO_2/CH_4 is therefore 34.0. The obtained module permeance of carbon dioxide was compared with the value of this coefficient obtained in previous years. It was found that during 8 years the module permeance coefficient for CO_2 decreased by 8.8%. Therefore, it can be said that the separation properties of the tested membrane have changed moderately.

Studies on the enrichment of methane in biogas were carried out for synthetic binary mixtures containing 50 and 60 vol.% CH_4 and CO_2 . At a given temperature, the feed gas pressure was varied in the range of 1.15-7.5 bar (abs). The pressure on the permeate side was about 1 bar (abs). The results of the research are presented in graphical form in Fig. 5 and 6. It was found that it is possible to increase the concentration of methane in the product from 50 vol.% to almost 95 vol.% for the flow rate of the feed gas equal to 0.04 $kmol\ h^{-1}$ and the pressure ratio equal to 5.7. However, about 5 vol.% CO_2 remains in the product, thus the obtained biomethane require further treatment. It has been noted that the composition of the feed gas does not significantly affect the composition of the product. This means that certain fluctuations in the composition of biogas from actual biogas plants will not affect the composition of the biomethane obtained.

The verification of the prospective applicability of Air Products' commercial PRISM PA1020 module as one of the steps in the membrane cascade, is the first step in the development of a small-scale and economically viable technology for upgrading raw biogas to biomethane.

Received: 16.11.2020

Accepted: 4.12.2020