

## BADANIA SEPARACJI CO<sub>2</sub> NA WYBRANYCH SORBENTACH METODĄ ADSORPCJI ZMIENNOCIŚNIENIOWEJ PSA

Dariusz WAWRZYŃCZAK\*, Izabela MAJCHRZAK-KUCĘBA, Wojciech NOWAK

Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Dąbrowskiego 73, 42-200 Częstochowa

**Streszczenie:** Przedstawiono rezultaty badań nad zastosowaniem wybranych sorbentów komercyjnych i syntezowanych z popiołów lotnych w adsorpcyjnej metodzie separacji dwutlenku węgla z gazów pochodzących ze spalania węgla w atmosferze wzbogaconej tlenem, jako jednej z metod wychwytywania CO<sub>2</sub> po procesie spalania. Jako gaz surowy zastosowano symulowaną mieszaninę gazów spalinowych zawierających CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, która podlegała rozdzielaniu w dwukolumnowej instalacji adsorpcji zmiennociśnieniowej PSA. Proces prowadzono przy różnym ciśnieniu i przepływach gazu zasilającego oraz różnych udziałach strumienia gazu płuczącego. Dla wybranej konfiguracji procesu przedstawiono wyniki w postaci średniego stężenia dwutlenku węgla w produkcie niskociśnieniowym i odzysku CO<sub>2</sub> z gazu surowego.

*Słowa kluczowe:* adsorpcja zmiennociśnieniowa, PSA, dwutlenek węgla, separacja gazów, zeolity.

### 1. Wprowadzenie

Przyjęte przez Parlament Europejski projekty legislacyjne (określane jako pakiet klimatyczny) umożliwią osiągnięcie ogólnych celów w zakresie przeciwdziałania zmianom klimatycznym (2009/28/WE, 2009/29/WE, 2009/30/WE, 2009/31/WE, 2009/406/WE, Rozporządzenie PE nr 443/2009). Unia Europejska zamierza ograniczyć do 2020 roku emisję gazów cieplarnianych o 20%, zwiększyć udział źródeł odnawialnych w bilansie energetycznym do 20% oraz podnieść o 20% efektywność energetyczną.

Wśród gazów cieplarnianych duży udział przypada na dwutlenek węgla, którego redukcję emisji można realizować na różne sposoby: poprzez podniesienie sprawności urządzeń, konwersji oraz przesyłu energii, stosowanie nowych technologii, czy też paliw o niższej zawartości węgla. W przypadku energetyki dąży się jednak do wprowadzenia niskoemisyjnych technologii węglowych, które wymagają zastosowania procesu separacji CO<sub>2</sub> z gazów a następnie jego magazynowaniu, bądź zastosowaniu jako produktu do innych celów. Ponieważ polska energetyka oparta jest w 90% na węglu kamiennym i brunatnym, jesteśmy zobligowani (poza koniecznością zwiększenia udziału energii odnawialnej poprzez budowę na przykład: elektrowni wiatrowych, atomowych, czy zwiększenia udziału biomasy jako paliwa) do poszukiwania rozwiązań pozwalających na skuteczną i efektywną redukcję dwutlenku węgla, powstającego w olbrzymich ilościach podczas spalania paliw.

Według IPCC największa ilość energii na świecie pochodziła ze spalania paliw kopalnych – 86%, a około 75% całkowitej emisji CO<sub>2</sub> to emisja antropogeniczna, w której największy udział ma sektor energetyczny i przemysłowy. Około 38% energii wytworzonej na świecie w 2000 roku (IPCC, 2005) pochodziło z węgla. W Unii Europejskiej ma on szczególne znaczenie; jest od dawna najważniejszym paliwem kopalnym stosowanym w produkcji energii elektrycznej (około 30% udziału w produkcji energii elektrycznej), a jednocześnie powodującym największą emisję dwutlenku węgla – 24% całkowitej emisji CO<sub>2</sub>. Jednocześnie uważa się (KOM, 2006), że węgiel w najbliższych dziesięcioleciach powinien pozostać alternatywą, umożliwiającą pokrycie zasadniczego zapotrzebowania na energię elektryczną, którego nie mogą zaspokoić inne źródła odnawialne.

Emitowany dwutlenek węgla można wydzielić ze spalin stosując następujące metody separacji: wychwytywanie CO<sub>2</sub> po procesie spalania (*post-combustion*), przed spalaniem na etapie konwersji paliwa (*pre-combustion*), oraz spalanie tlenowe (*oxy-combustion*), zaś dostępne techniki separacji CO<sub>2</sub> opierają się na: absorpcji chemicznej oraz fizycznej, adsorpcji, separacji kriogenicznej czy membranowej.

Głównym celem zastosowania technologii wychwytywania CO<sub>2</sub> są duże, scentralizowane źródła jak: elektrownie opalane paliwami kopalnymi, rafinerie, huty, cementownie, itp. (IPCC, 2005). Oczekuje się, że zrównoważone technologie paliw kopalnych, a w szczególności CCS pozwolą wyeliminować do 90% emisji CO<sub>2</sub> z elektrowni (KOM, 2006). Co prawda

\* Autor odpowiedzialny za korespondencję. E-mail: dwawrzynczak@is.pcz.czest.pl

technologia wychwytywania CO<sub>2</sub> powinna być uwzględniana już na etapie projektowania elektrowni w celu efektywnej optymalizacji całkowitej jej sprawności, ale może być również zastosowana do obecnych jednostek jako dodatkowa opcja (tak zwany retrofitting). W istniejących elektrowniach znajduje zastosowanie przede wszystkim metoda wychwytywania CO<sub>2</sub> po procesie spalania. Ponadto istnieje również możliwość przystosowania obecnych kotłów do spalania w atmosferze wzbogaconej tlenem do zawartości 28% O<sub>2</sub>, bez konieczności adaptacji kotła (Jäntti i in., 2006). Pozwala to na uzyskanie wyższej zawartości dwutlenku węgla, zmniejszając jednocześnie objętość spalin.

Podjęte zostały próby zastosowania technologii adsorpcyjnej do usuwania CO<sub>2</sub> ze spalin kotłowych (Gomes i Yee, 2002; Chou i Chen, 2004). Z uwagi na dość znaczne obniżenie sprawności elektrowni (Riemer, 1996) przy zastosowaniu technik separacji CO<sub>2</sub> (około 10%), rozdział gazu techniką adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA) przeprowadzono przy niewielkich nadciśnieniach gazu zasilającego złożo kolumn adsorpcyjnych. Przeprowadzone badania pozwoliły na określenie średniego stężenia CO<sub>2</sub> w produkcie niskociśnieniowym (wzbogaconym w CO<sub>2</sub>) oraz odzysku dwutlenku węgla z gazu zasilającego. Do badań wybrano jeden z czterech rozpatrywanych sorbentów (dwóch sorbentów komercyjnych i dwóch sorbentów otrzymanych na bazie popiołów lotnych), który wykazał się największą pojemnością sorpcyjną względem CO<sub>2</sub>, określoną na podstawie analizy termogravimetrycznej.

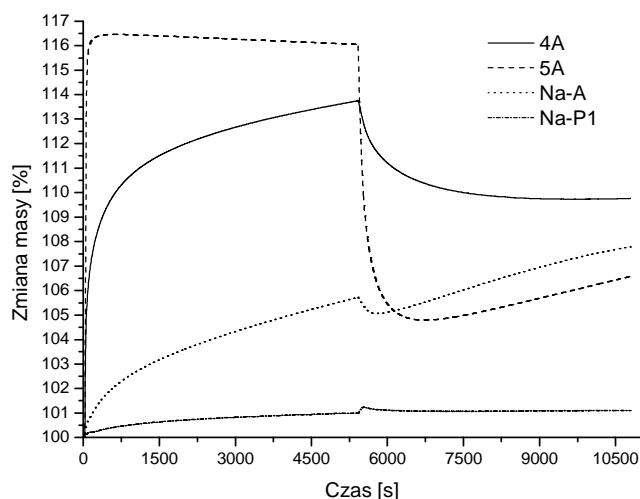
## 2. Badanie separacji dwutlenku węgla metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej

### 2.1. Określenie pojemności sorpcyjnej wybranych sorbentów

Pojemność sorpcyjną względem dwutlenku węgla określono poprzez wykonanie analizy termogravimetrycznej. W badaniach uwzględniono cztery sorbenty w postaci sypkiej: zeolity komercyjne: 4A, 5A, oraz zeolity otrzymane z popiołów lotnych: Na-P1 – metodą hydrotermalną (Shigemoto i in., 1993) oraz Na-A – metodą fuzji z NaOH (Querol i Moreno, 2007).

Analizę przeprowadzono po uprzednim wygrzaniu około 15 mg próbki w temperaturze 360°C przez 30 minut w atmosferze azotu. Sorpcję i desorpcję przeprowadzono odpowiednio w atmosferze CO<sub>2</sub> oraz N<sub>2</sub> w temperaturze 25°C w ciągu 90 minut. Otrzymane wyniki zostały przedstawione na rys. 1.

Spośród analizowanych sorbentów największą adsorpcją charakteryzuje się zeolit 5A – około 16,5% wag., dlatego też został wybrany do procesu rozdziału gazu metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej PSA.



Rys. 1. Profil adsorpcji i desorpcji CO<sub>2</sub> dla zeolitu 4A, 5A oraz Na-A, Na-P1

### 2.2. Ustalenie parametrów pracy instalacji PSA

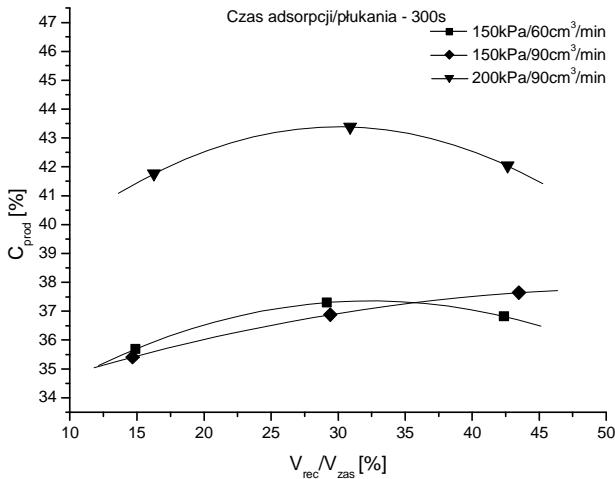
Na podstawie przeprowadzonych prób rozdziału mieszaniny gazowej o składzie 30 % CO<sub>2</sub>, 10 % O<sub>2</sub>, 60 % N<sub>2</sub> dla stałego czasu adsorpcji (300 s), ciśnienia gazu zasilającego (150 kPa) oraz ciśnienia końcowego rozprężania (około 100 kPa), przy różnych wartościach ciśnienia dla etapów: wyrównania ciśnienia w kolumnach, jak również rozprężania współprądowego, do dalszych badań wybrano konfigurację, w której we wzbogaconym produkcie stężenie CO<sub>2</sub> wyniosło  $C_{\text{prod}} > 37\%$ , zaś odzysk  $R_{\text{eco}} > 45\%$ . Wartości te uzyskano dla procesu adsorpcji prowadzonego przy ciśnieniu 150 kPa, wyrównaniu ciśnienia między kolumnami do 125 kPa, następnie dalszego rozprężania współprądowego kolumny do ciśnienia 120 kPa, poprzedzającego etap rozprężania przeciwnieprądowego do ciśnienia atmosferycznego, tj. około 100 kPa. Konfiguracja ta została uwzględniona w dalszych badaniach, zaś dla procesu adsorpcji prowadzonego przy wyższym ciśnieniu – 200 kPa wartości ciśnienia dla etapu wyrównania ciśnienia i rozprężania przyjęto proporcjonalnie wyższe, tj. 150 kPa i 140 kPa. Wszystkie wartości ciśnienia odnoszą się do ciśnienia bezwzględnego.

### 2.3. Separacja CO<sub>2</sub> metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej

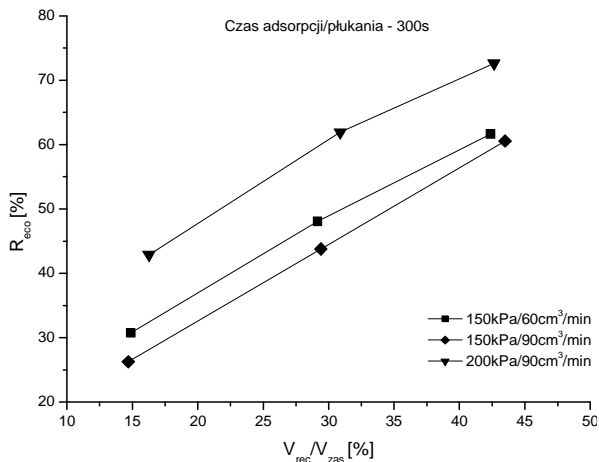
Proces separacji dwutlenku węgla z symulowanej mieszaniny gazów spalinowych zawierających 30% CO<sub>2</sub>, 10% O<sub>2</sub>, 60% N<sub>2</sub> przeprowadzono w dwukolumnowej, laboratoryjnej instalacji PSA, wypełnionej granulowanym sorbentem 5A o średnicy około 4,5 mm. Pomiary stężenia CO<sub>2</sub> prowadzone były z dokładnością  $\pm 1\%$ , przepływu  $\pm 3\%$ , a ciśnienia  $\pm 0,25\%$ . Zmiany ciśnienia podczas procesu utrzymywane były w zakresie  $\pm 2$  kPa, strumienia  $\pm 3$  cm<sup>3</sup>/min, zaś cały proces odbywał się w temperaturze otoczenia, tj. 28 °C  $\pm 3$  °C. Badania przeprowadzono przy strumieniu gazu zasilającego około 60 cm<sup>3</sup>/min i 90 cm<sup>3</sup>/min oraz udziale strumienia gazu płuczącego kolumnę (gazu po procesie adsorpcji z przeciwnej

kolumny - recykulowanego) do gazu zasilającego  $V_{rec}/V_{zas}$  równego: 15%, 30%, 45%. W przypadku większego strumienia gazu zasilającego proces adsorpcji prowadzono przy dwóch ciśnieniach 150 kPa oraz 200 kPa. Doświadczenie prowadzono do momentu ustalenia stanu równowagi – CSS (*cyclic steady state*) tak, aby z dwóch ustalonych cykli pracy instalacji można było określić średnie stężenie dwutlenku węgla w produkcji niskociśnieniowym (wzbogaconym w  $CO_2$ ) –  $C_{prod}$  oraz odzysk  $CO_2$  z gazu zasilającego –  $R_{eco}$ . Uzyskane wyniki zostały przedstawione na rysunkach 2-9. Przedstawione krzywe zgodnie z legendą uwzględniają: ciśnienie prowadzenia procesu adsorpcji/średni strumień gazu podczas procesu adsorpcji, tj.: 150kPa/60cm<sup>3</sup>, 150kPa/90cm<sup>3</sup>, 200kPa/90cm<sup>3</sup> i strumień gazu płuczącego  $V_{rec}/V_{zas}$ : 15%, 30% i 45% w zależności od czasu adsorpcji/płukania wynoszącego: 300s, 600s, 900s, 1800s.

Dla czasu adsorpcji/płukania 300 sekund i ciśnienia adsorpcji 150 kPa nie osiągnięto znacznego wzbogacenia gazu w dwutlenek węgla (rys. 2). Wzrost ciśnienia adsorpcji ze 150 kPa do 200 kPa dla przepływu 90cm<sup>3</sup>/min spowodował wzrost stężenia  $CO_2$  w produkcji niskociśnieniowym o około 6%, tj. do 43,5% przy odzysku  $CO_2$  wynoszącym ok. 62 % (rys. 3) dla  $V_{rec}/V_{zas} = 31\%$ .

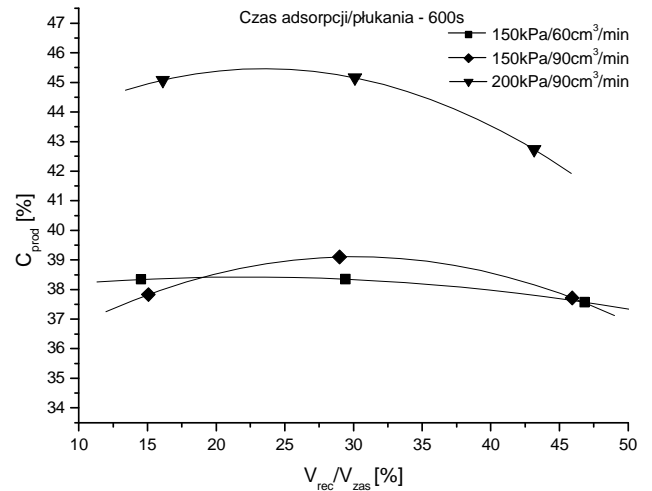


Rys. 2. Wpływ strumienia gazu płuczącego na stężenie  $CO_2$  podczas 300 s procesu adsorpcji

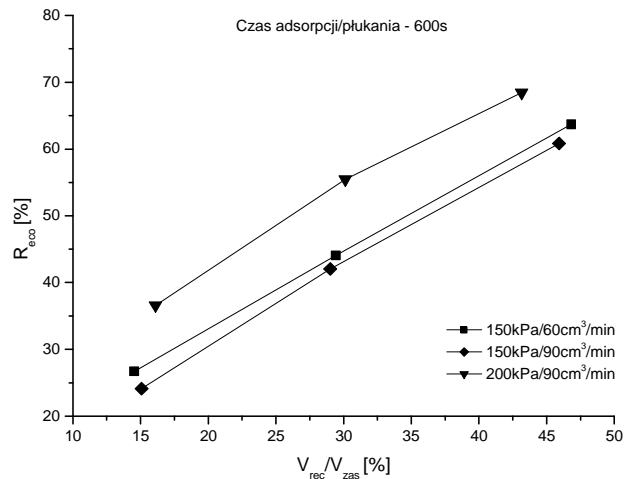


Rys. 3. Wpływ strumienia gazu płuczącego na odzysk  $CO_2$  podczas 300 s procesu adsorpcji

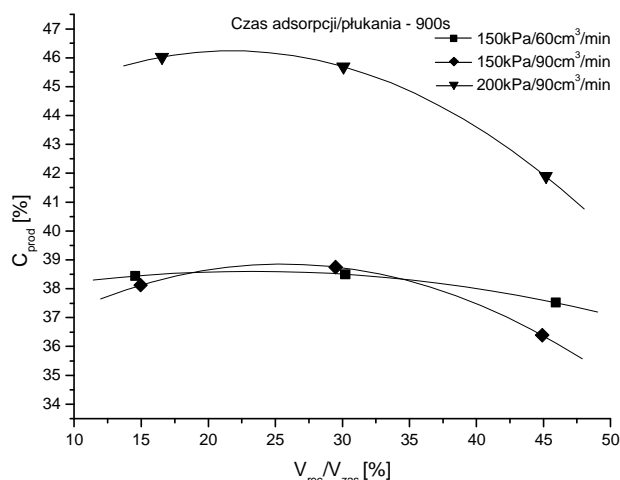
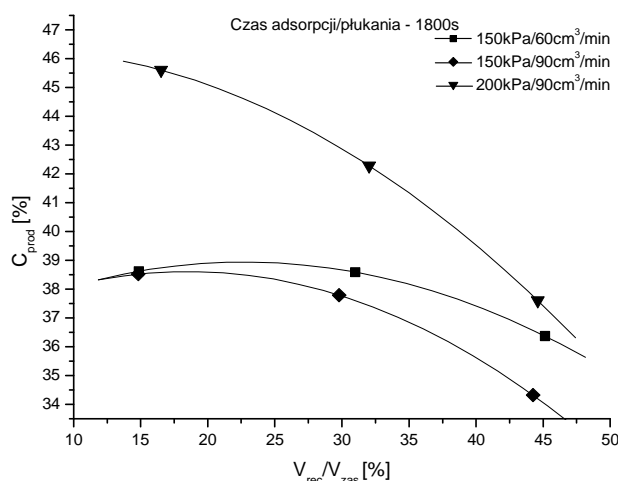
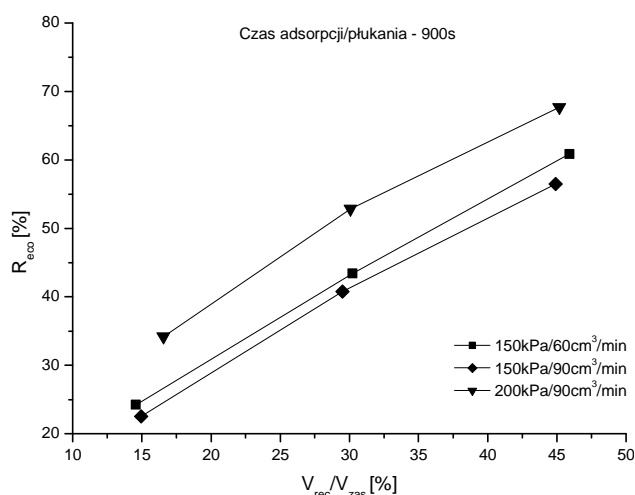
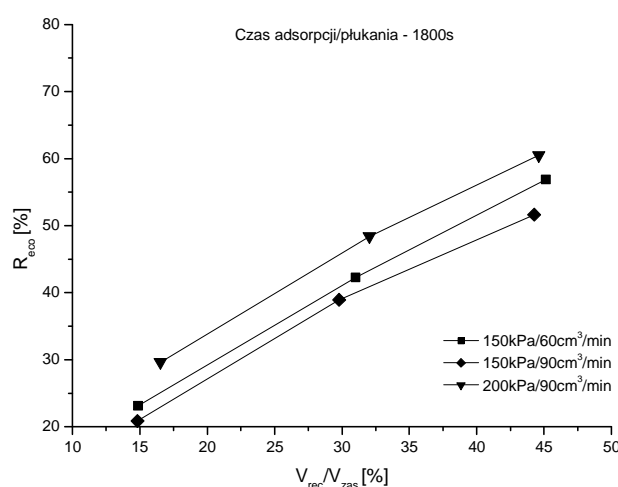
W przypadku adsorpcji realizowanej przez 600 sekund przy ciśnieniu 200 kPa i udziale strumienia gazu płuczącego do zasilającego  $V_{rec}/V_{zas} = 23\%$  stężenie  $CO_2$  wyniosło 45,5%, zaś odzysk  $CO_2$  46%. Jednocześnie dla takiej samej konfiguracji, lecz przy ciśnieniu adsorpcji 150kPa i  $V_{rec}/V_{zas} = 30\%$  stężenie dwutlenku węgla wyniosło nieco ponad 39%, zaś odzysk  $CO_2$  około 43%. Dla mniejszego strumienia gazu zasilającego – 60 cm<sup>3</sup>/min wzrosła natomiast ilość odzyskanego  $CO_2$  o około 2%, ale stężenie  $CO_2$  w produkcji niskociśnieniowym było za to niższe. Wyższe stężenie dla przepływu 60 cm<sup>3</sup>/min i ciśnienia 150 kPa można uzyskać jedynie w przypadku strumienia gazu płuczącego  $V_{rec}/V_{zas}$  poniżej 18%, lecz wiąże się to również z niższym odzyskiem dwutlenku węgla – poniżej 33% (rys. 4 i 5).



Rys. 4. Wpływ strumienia gazu płuczącego na stężenie  $CO_2$  podczas 600 s procesu adsorpcji



Rys. 5. Wpływ strumienia gazu płuczącego na odzysk  $CO_2$  podczas 600 s procesu adsorpcji

Rys. 6. Wpływ strumienia gazu płuczącego na stężenie CO<sub>2</sub> podczas 900 s procesu adsorpcjiRys. 8. Wpływ strumienia gazu płuczącego na stężenie CO<sub>2</sub> podczas 1800 s procesu adsorpcjiRys. 7. Wpływ strumienia gazu płuczącego na odzysk CO<sub>2</sub> podczas 900 s procesu adsorpcjiRys. 9. Wpływ strumienia gazu płuczącego na odzysk CO<sub>2</sub> podczas 1800 s procesu adsorpcji

Dla 900 sekundowej adsorpcji i  $V_{rec}/V_{zas} = 22\%$  najwyższe osiągnięte stężenie CO<sub>2</sub> wyniosło 46,2% przy odzysku 42%; proces realizowany był dla ciśnienia 200 kPa i strumienia gazu zasilającego 90cm<sup>3</sup>/min. W pozostałych konfiguracjach stężenie dwutlenku węgla we wzbogaconym produkcie nie przekroczyło 39%.

Kolejne doświadczenie wykonane dla czasu adsorpcji/płukania 1800 sekund nie spowodowało dalszego wzrostu stężenia CO<sub>2</sub> w produkcie niskociśnieniowym. Dla adsorpcji realizowanej przy ciśnieniu 200 kPa, strumieniu gazu zasilającego 90cm<sup>3</sup>/min i  $V_{rec}/V_{zas} = 15\%$  stężenie dwutlenku węgla nie przekroczyło 46%. Zmalała także wartość odzysku CO<sub>2</sub> – poniżej 30% (rys. 8 i 9).

### 3. Podsumowanie

W przeprowadzonych badaniach rozdzielu mieszaniny gazowej, zawierającej w swoim składzie CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> na syntetycznym sorbencie 5A dla założonych parametrów, najwyższe średnie stężenie dwutlenku węgla, jakie osiągnięto w produkcie niskociśnieniowym (wzbogaconym) wyniosło 46,2% przy odzysku CO<sub>2</sub> 42%. Wartości te otrzymano dla procesu adsorpcji/płukania realizowanego przez 900 sekund i przy udziale strumienia gazu płuczącego do strumienia gazu zasilającego  $V_{rec}/V_{zas} = 22\%$ .

Na podstawie przedstawionych wyników należy stwierdzić, iż w celu osiągnięcia najwyższego średniego stężenia CO<sub>2</sub> dla danych parametrów (ciśnienie, strumień gazu zasilającego, temperatura), wraz ze wzrostem czasu adsorpcji maleje udział strumienia gazu płuczącego do strumienia gazu zasilającego  $V_{rec}/V_{zas}$ . Wzrost ciśnienia adsorpcji o 50 kPa pozwolił na uzyskanie wyższego stężenia CO<sub>2</sub> w produkcie niskociśnieniowym o 4,5-6,5%. Czas adsorpcji wynoszący 1800 s wpłynął niekorzystnie na proces separacji – dla ciśnienia 200 kPa, strumienia

gazu zasilającego  $90\text{cm}^3/\text{min}$  i  $V_{\text{rec}}/V_{\text{zas}} = 15\%$  stężenie wyniosło poniżej 46%, a odzysk nie przekroczył 30%.

### Literatura

- Chou Ch.-T., Chen Ch.-Y. (2004). Carbon dioxide recovery by vacuum swing adsorption. *Separation and Purification Technology*, Vol. 39, No. 1-2, 51-65.
- Decyzja Parlamentu Europejskiego i Rady nr 2009/406/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie wysiłków podjętych przez państwa członkowskie, zmierzających do zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych w celu realizacji do roku 2020 zobowiązań Wspólnoty dotyczących redukcji emisji gazów cieplarnianych.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie stosowania energii ze źródeł odnawialnych.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/29/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. zmieniająca dyrektywę 2003/87/WE w celu usprawnienia i rozszerzenia wspólnotowego systemu handlu uprawnieniami do emisji gazów cieplarnianych.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/30/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. zmieniająca dyrektywę 98/70/WE odnoszącą się do specyfikacji benzyny i olejów napędowych oraz wprowadzająca mechanizm monitorowania i ograniczania emisji gazów cieplarnianych.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/31/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie geologicznego składowania dwutlenku węgla.
- Gomes V.G., Yee K. (2002). Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases. *Separation and Purification Technology*, Vol. 28, No. 2, 161-171.
- IPCC (2005). Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage.
- Jäntti T., Eriksson T., Hotta A., Hyppänen T., Nuritimo K. (2006). Circulating fluidized-bed technology – toward zero CO<sub>2</sub> emissions. W: Power-gen Europe 2006, Cologne, Germany, 2006.
- Komunikat Komisji do Rady i Parlamentu Europejskiego zrównoważona produkcja energii z paliw kopalnych: cel – niemal zerowa emisja ze spalania węgla po 2020r., 10.01.2007, KOM (2006) 843 wersja ostateczna.
- Querol X., Moreno N. (2007). Synthesis of high ion exchange zeolites from coal fly ash. *Geologica Acta*, Vol. 5, No. 1, 49-57.
- Riemer P. (1996). Greenhouse Gas Mitigation Technologies, an Overview of the CO<sub>2</sub> Capture, Storage and Future Activities of the IEA Greenhouse Gas R&D Programme. *Energy Conversion and Management*, Vol. 37, No. 6-8, 665-670.
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 443/2009 z dnia 23 kwietnia 2009 r. określające normy emisji dla nowych samochodów osobowych w ramach zintegrowanego podejścia Wspólnoty na rzecz zmniejszenia emisji CO<sub>2</sub> z lekkich pojazdów dostawczych.
- Shigemoto N., Hayashi H., Miyaura K. (1993). Selective formation of Na-X zeolite from coal-fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction. *Journal of Material Science*, Vol. 28, No. 17, 4781-4786.

### CO<sub>2</sub> SEPARATION RESEARCH ON SELECTED SORBENTS BY PRESSURE SWING ADSORPTION METHOD

**Abstract:** The paper presents the research results of applying selected commercial sorbents and synthesized from fly ash ones in adsorption method applying for carbon dioxide separation from flue gases emitted during coal burning, in oxygen-enriched atmosphere, as the one of the post-combustion CO<sub>2</sub> capture methods. The feed gas is a simulated flue gas mixture containing: CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> separated in two-bed pressure swing adsorption (PSA) installation. The process was carried out under different pressures and velocity of feed gas as well as different purge ratios. The results of average concentration of CO<sub>2</sub> in low-pressure product and average recovery of CO<sub>2</sub> from feed gas were presented for specific configuration of conducted process.

Prace przeprowadzono w ramach projektu finansowanego ze środków Mechanizmu Finansowanego EOG oraz Norweskiego Mechanizmu Finansowego (E031/T02/2008/02/85)

This work was carried out with support from the Project supported by a grant from Iceland, Liechtenstein and Norway through the EEA Financial Mechanism and the Norwegian Financial Mechanism (E031/T02/2008/02/85).

