

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

e-mail: mtanczyk@iich.gliwice.pl

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice

Wyznaczanie właściwości separacyjnych adsorbentów do procesów wydzielania ditlenku węgla ze strumieni spalin

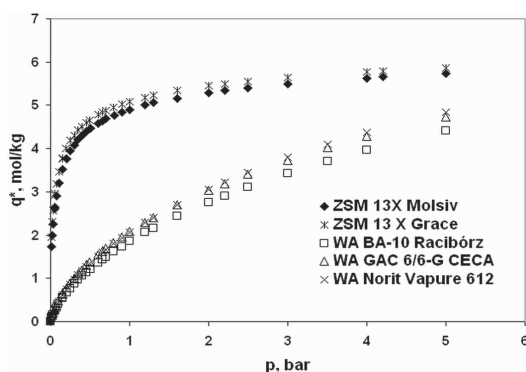
Wstęp

Jedną z najważniejszych dróg ograniczania emisji ditlenku węgla jest usuwanie go ze strumieni gazów odlotowych. Zagadnienie to, definiowane jako *post-combustion capture*, jest jednym z priorytetów tematyki Europejskiej Platformy Technologicznej ZEP (*Zero Emission Fossil Fuel Power Plants*). Usuwanie CO₂ może być w tym przypadku realizowane przy wykorzystaniu znanych z innych zastosowań metod separacji, m.in. adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA – *Pressure Swing Adsorption*), która zaliczona została w Raplocie Specjalnym IPCC *Carbon Dioxide Capture and Storage* [1] do przyszłościowych technik wydzielania CO₂ ze strumieni spalin energetycznych. Kluczowym problemem przy projektowaniu takich procesów PSA 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 adsorbenty z grupy węgla aktywnych (WA) i zeolitowych sit molekularnych (ZSM) 13X [1]. Są one jednak znacznie zróżnicowane pod względem właściwości separacyjnych. W dostępnej literaturze brakuje obszernego i spójnego zestawu danych równowagowych, z którego można by korzystać przy modelowaniu i projektowaniu procesów PSA do wydzielania ditlenku węgla ze strumieni spalin. W niniejszej pracy przedstawiono zatem wyniki badań właściwości separacyjnych dostępnych komercyjnie adsorbentów, które mogą być wykorzystane w takich procesach.

Badania doświadczalne równowagi adsorpcji ditlenku węgla i azotu

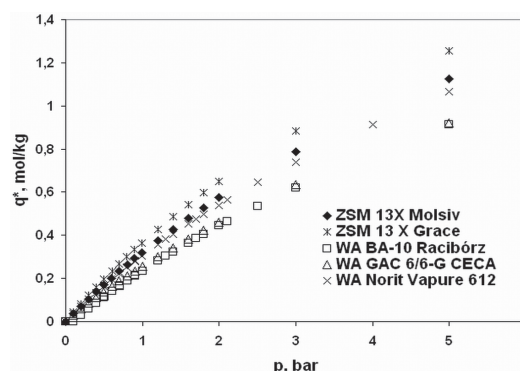
Głównymi składnikami suchego strumienia spalin są ditlenek węgla, azot i tlen. Ze względu na małą selektywność azotu względem tlenu [2] oraz dominującą adsorpcję CO₂ na wielu adsorbentach węglowych i zeolitowych, N₂ i O₂ potraktowano jako pojedynczy składnik. Badania doświadczalne prowadzono zatem tylko dla CO₂ i N₂. Izotermi tych gazów wyznaczono na pięciu komercyjnych adsorbentach (węglach aktywnych i ZSM 13X) w zakresie ciśnień 0–5 bar i temperatur 20–80°C. Tak dobrane zakresy ciśnień i temperatur powinny być odpowiednie dla potencjalnego procesu PSA do wydzielania CO₂ ze strumieni spalin. Badania przeprowadzono wykorzystując analizator grawimetryczny firmy *Hidden Isochema*.

Na rys. 1 przedstawiono doświadczalne izotermi adsorpcji CO₂ w temperaturze 20°C na poddanych badaniom ZSM 13X (*Molsiv* i *Grace*)

Rys. 1. Doświadczalne izotermi adsorpcji CO₂ w temperaturze 20°C

ce) oraz węglach aktywnych (BA-10 Racibórz, GAC 6/6-G CECA, *Norit Vapure* 612). 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.

Izotermi adsorpcji azotu na badanych adsorbentach w temperaturze 20°C przedstawiono na rys. 2. Podobnie jak w przypadku CO₂ wyższe pojemności adsorpcyjne azotu obserwuje się dla ZSM 13X, jednak różnice między równowagowymi stężeniami N₂ na wszystkich adsorbentach nie są znaczące.

Rys. 2. Doświadczalne izotermi adsorpcji N₂ w temperaturze 20°C

Teoretyczny opis równowagi adsorpcji

Doświadczalne izotermi adsorpcji azotu i ditlenku węgla opisano za pomocą izotermi *Langmuira-Freundlicha* [3]:

$$q_i^* = q_{si} \frac{b_i p_i^{n_i}}{1 + b_i p_i^{n_i}}, \quad (1)$$

gdzie q_i^* jest równowagowym stężeniem składnika i w fazie zaadsorbowanej. Zależność parametru b_i izotermi od temperatury jest zdefiniowana zależnością:

$$b_i = b_{0i} \exp(A_i/T) \quad (2)$$

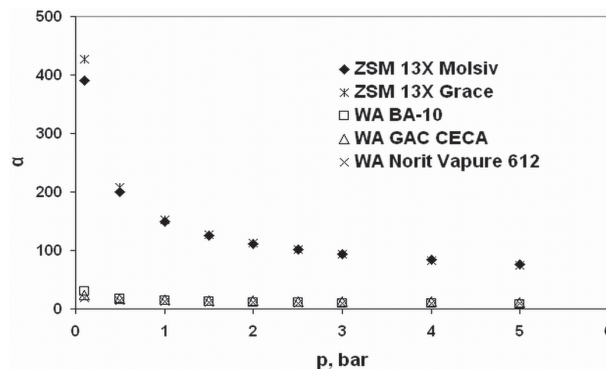
gdzie T – temperatura. Wartości współczynników (q_s , b_0 , A) izotermi *Langmuira-Freundlicha* podano w tab. 1.

Średni błąd względny między stężeniami równowagowymi doświadczalnymi i obliczonymi z równania (1) wahał się w zakresie 3,1–5,8% w przypadku CO₂ oraz od 2,6 do 8,6% w przypadku azotu. Można zatem stwierdzić, że izoterma *Langmuira-Freundlicha* dobrze opisuje w tym przypadku równowagę adsorpcji. Jednak dla celów porównawczych dane doświadczalne opisano także przy pomocy dwu innych trójparametrycznych równań równowagi adsorpcji *Totha* [4] i *UNILAN* [4]. Także w ich przypadku średni błąd względny między doświadczalnymi a teoretycznymi stężeniami równowagowymi wahał się w podobnym zakresie 2,4–11,7%. Przewaga izotermi *Langmuira-Freundlicha* ujawnia się w fakcie, że można ją w prosty sposób przekształcić do opisu równowagi adsorpcji mieszanin gazowych [3, 5]. W tab. 1 przedstawiono także wartości całkowitego ciepła adsorpcji [4] CO₂ i N₂ na badanych adsorbentach, wyznaczone w oparciu o doświadczalne izotermi adsorpcji.

Tab. 1. Współczynniki izotermy *Langmuira-Freundlicha*

Gaz	q_s [mol/kg]	b_0 [bar ⁻ⁿ]	A [K]	n [-]	ΔH [kJ mol ⁻¹]
<i>ZSM 13X HP 8x12 Molsiv</i>					
CO ₂	6,507	1,15·10 ⁻³	2323,5	0,517	35,5
N ₂	3,628	4,30·10 ⁻⁴	1582,1	0,934	9,54
<i>ZSM 13X Grace</i>					
CO ₂	6,687	1,62·10 ⁻³	2235,0	0,483	29,8
N ₂	5,210	1,88·10 ⁻⁴	1749,1	0,928	12,9
<i>WA BA-10 Racibórz</i>					
CO ₂	9,894	1,90·10 ⁻⁴	2082,5	0,768	19,5
N ₂	2,442	2,70·10 ⁻⁴	1744,2	1,085	8,61
<i>WA GAC 6/6 – G CECA</i>					
CO ₂	9,674	1,85·10 ⁻⁴	2141,3	0,762	19,1
N ₂	3,927	2,19·10 ⁻⁴	1680,7	0,956	12,5
<i>WA Norit Vapure 612</i>					
CO ₂	10,56	2,27·10 ⁻⁴	2042,9	0,774	18,9
N ₂	3,813	2,96·10 ⁻⁴	1654,6	0,960	12,4

Na rys. 4. przedstawiono wartości współczynnika selektywności CO₂/N₂ na ZSM 13X *Grace* dla różnych temperatur z zakresu 20–80°C. Selektywność jest tym wyższa im niższa temperatura rozdzielanej mieszaniny. Przy ciśnieniu 1 bar współczynnik selektywności w temperaturze 80°C jest o około 25% niższy niż w temperaturze 20°C, przy czym ta różnica rośnie ze spadkiem ciśnienia.



Rys. 4. Współczynniki selektywności CO₂/N₂ na ZSM 13X *Grace*

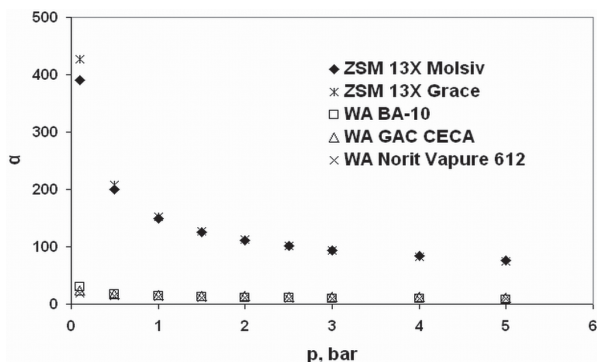
Ocena właściwości separacyjnych badanych adsorbentów

W celu oceny własności rozdzielczych badanych adsorbentów wyznaczono współczynniki selektywności ditlenku węgla względem azotu dla różnych ciśnień bezwzględnych. Współczynnik selektywności α zdefiniowano zależnością [2]:

$$\alpha_{CO_2/N_2} = \frac{q_{CO_2}^*/q_{N_2}^*}{y_{CO_2}/y_{N_2}} \quad (3)$$

gdzie y – udział molowy danego składnika w fazie gazowej. 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 [6].

Zależność współczynnika selektywności od ciśnienia w temperaturze 20°C przedstawiono na rys. 3. Jak można zauważyć, współczynnik selektywności maleje ze wzrostem ciśnienia dla każdego adsorbentu. Współczynniki selektywności dla węgli aktywnych są podobne, przy czym najwyższe obserwuje się w przypadku WA BA-10 (od 29,5 do 8,5), a najniższe dla WA *Norit Vapure 612* (od 18,8 do 9). Należy przy tym zauważyć, że na największe zróżnicowanie właściwości separacyjnych węgli aktywnych obserwuje się w zakresie niskich ciśnień 0–2 bar, w którym byłby prowadzony proces wydzielania ditlenku węgla. Współczynniki selektywności dla ZSM 13X są zdecydowanie wyższe (nawet 20 razy w niskich ciśnieniach) niż w przypadku węgli aktywnych i wynoszą od 390,2 do 76,3 dla sita *Molsiv* oraz od 427 do 74,7 dla sita *Grace*. W zakresie ciśnień 0–2 bar wyraźnie lepsze właściwości separacyjne ma sito *Grace*.



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

Jak wynika z powyższych rozważań, zarówno pojemności adsorpcyjne CO₂, jak i wartości współczynnika selektywności przemawiają zdecydowanie na korzyść zeolitowych sit molekularnych. W rozważanym przypadku separacji za stosowaniem węgli aktywnych mogłyby decydować jednak inne względy (na przykład hydrofobowość). Należy jednak zwrócić uwagę na to, że wiązałoby się to z koniecznością stosowania większych adsorbentów i/lub skracaniem czasu trwania cyklu PSA.

Wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że z punktu widzenia właściwości separacyjnych ZSM 13X są bardziej odpowiednimi adsorbentami do procesu wydzielania CO₂ ze strumieni spalin niż węgle aktywne. Najwyższe współczynniki selektywności oraz największe pojemności adsorpcyjne zaobserwowano przypadku ZSM 13 *Grace*. Przedstawione w niniejszej pracy izotermy i ciepła adsorpcji CO₂ i N₂ mogą być wykorzystane w modelowaniu i optymalizacji procesu PSA do usuwania ditlenku węgla z gazów odlotowych.

Stwierdzono także, że publikowane w literaturze trójparametryczne równania izoterm adsorpcji z podobną, dobrą dokładnością opisują dane doświadczalne. W związku z tym w modelu matematycznym procesu PSA warto stosować taki opis równowagi adsorpcji, który pozwala na proste, nieiteracyjne wyznaczenie równowagi adsorpcji mieszanin, jak to jest w przypadku izotermy *Langmuira-Freundlicha*.

LITERATURA

- [1] B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer (Eds.): IPCC Special Report. Carbon Dioxide Capture and Storage. Cambridge University Press, Cambridge 2005.
- [2] D. M. Ruthven: Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, New York 1984.
- [3] R. T. Yang: Adsorbents. Fundamentals and Applications. John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey 2003.
- [4] D. P. Valenzuela, A. L. Myers: Adsorption equilibrium data handbook. Prentice Hall, Englewood Cliffs 1989.
- [5] J. Jaschik, M. Tańczyk, K. Warmużński, M. Jaschik: Chem. Proc. Eng. **30** (2009).
- [6] E. Kostowski: Przepływ ciepła. Wyd. Pol. Śl., Gliwice 1986.

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego zamawianego PBZ-MEiN-3/2/2006 „Inżynieria procesów ograniczania emisji oraz utylizacji gazów szkodliwych i cieplarnianych”.