

Barbara Bialecka, Dariusz Nowak

SEPARACJA MEMBRANOWA GAZÓW PROCESOWYCH

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań nad wzbogacaniem gazów procesowych w wodór na module membranowym wyprodukowanym przez firmę UBE. Badano wpływ warunków procesowych na skład chemiczny produktów: permeatu i retentatu. Proces prowadzono w sposób równoległy, a ocenę poddano wpływ wielkości stosowanego ciśnienia oraz temperatury w strefie zasilania na uzyskane wyniki rozdzielania. Stwierdzono, że separacja gazu procesowego o zawartości wodoru około 30% na modułach firmy UBE z włóknem czynnym z poliimidów pozwala na uzyskanie, w procesie jednostopniowym, permeatu o zwiększonej koncentracji H₂ w stosunku do surowca, nawet o 80%.

Membrane separation of process gases

Abstract

The article presents the results of investigation into process gas upgrading with respect to hydrogen on a membrane module produced by the UBE firm. The impact of process conditions on the chemical content of the products permeate and retentate was investigated. The process was conducted in parallel current, and the influence of the value of pressure used and temperature in the supplying zone on the obtained separation results were assessed. It has been ascertained that separation of process gas with hydrogen content about 30% on modules of the UBE firm with active fibre of polyamides allows to obtain, in a single-stage process, permeate with increased H₂ concentration in relation to the raw material, even by 80%.

WPROWADZENIE

Ocenia się, że w połowie XXI wieku w całkowitym bilansie energetycznym Europy 20% produkowanej energii będzie pochodzić ze źródeł odnawialnych, 45% z gazu ziemnego i ropy, natomiast 35% będzie wytwarzane nadal przez spalanie węgla brunatnego i kamiennego. W związku z tym, że ponad połowa zasobów stałych paliw kopalnych Europy znajduje się na obszarze Polski, przy światowej tendencji do ponownego traktowania paliw kopalnych jako podstawy systemu energetycznego, wykorzystanie polskiego węgla jako przyszłej bazy energetycznej Europy do produkcji wodoru staje się racjonalne. W takiej sytuacji ważnym kierunkiem prac badawczo-rozwojowych w Polsce może być specjalizacja w zakresie technologii wytwarzania wodoru przez zgazowanie stałych paliw kopalnych. W technologii tej, oprócz problemów związanych z realizacją procesu, jego sterowaniem oraz otrzymywaniem gazu o stosunkowo wysokiej, ustabilizowanej wartości opałowej, istotny jest także rozdział otrzymanych gazów procesowych, a szczególnie wzbogacenie ich w wodór.

W artykule przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych, wykonanych w celu określenia możliwości zastosowania modułów membranowych z poliimidów do rozdzielania i głębokiego oczyszczania mieszanin gazowych zawierających wodór.

1. PRZEGLĄD METOD WZBOGACANIA GAZÓW PROCESOWYCH

Do odzysku wodoru z mieszanin gazowych, złożonych między innymi z CO, NH₃, CO₂, CH₄ i węglowodorów wyższych, są stosowane techniki membranowe, adsorpcja zmiennociśnieniowa (PSA) (Narębska 1997), a także metody kriogeniczne.

Przez separację membranową można zwiększyć zawartość wodoru w gazach procesowych do 85–97%. Pozostałość jest stosowana jako gaz palny (Robeson 1999; Stern 1994).

Moduły membranowe do wydzielania wodoru pracują zwykle w podwyższonej temperaturze i przy podwyższonym ciśnieniu, co powoduje, że membrany, oprócz stawianych im standardowych wymagań, dotyczących szybkiego transportu i dużej selektywności, powinny cechować się znaczną wytrzymałością mechaniczną, odpornością na zmienne ciśnienie, wysoką temperaturę oraz na obecne w mieszaninach węglowodory. Obecność niewielkiej ilości H₂O, H₂S, SO₂ lub lotnych amin przyspiesza starzenie się membran, a składniki skraplające się pogarszają ich przepuszczalność (Rautenbach 1996).

W modułach do wydzielania wodoru są stosowane głównie włókna kanalikowe produkowane z polisulfonu lub moduły spiralne z membranami z octanu celulozy (Kesting, Fritzsche 1993; Mi 1995).

Adsorpcja zmiennociśnieniowa (PSA) jest to proces oczyszczania gazu, polegający na jego przepuszczaniu przez nieruchomą warstwę adsorbenta (ciśnienie do 4,0 MPa, stosowana temperatura z zakresu 563–583 °C). Jako adsorbenty stosuje się wąskoporowate zeolity – zatrzymują one wszystkie składniki gazu oprócz wodoru (Stern 1994). Z mieszaniny gazów można usunąć azot, tlenek węgla, metan, dwutlenek węgla, wodę, argon, metanol, amoniak, siarkowodór, organiczne związki siarki i inne, pozyskując gaz o dużej zawartości wodoru, zwykle powyżej 99% obj. Proces adsorpcji prowadzi się w krótkich cyklach (3–6 min), po czym strumień gazu jest kierowany do adsorbera zawierającego zregenerowany adsorbent, a zużyty adsorbent poddaje się regeneracji przez obniżenie ciśnienia w adsorberze do ciśnienia atmosferycznego, wówczas z adsorbenta desorbują zatrzymane na nim zanieczyszczenia. Technikę PSA można stosować do oczyszczania różnych gazów. Zaleca się stosowanie tego procesu w przypadku gazów zawierających 50% H₂ i więcej. Stopień odzyskania wodoru zależy od składu surowca i wymaganej czystości produktu i mieści się w zakresie 60–98%. Im większa jednostka tym łatwiej uzyskać wysoką czystość i znaczny odzysk wodoru.

Metoda kriogeniczna polega na ochładzaniu gazu pod ciśnieniem do takiej temperatury, aby wszystkie składniki stanowiące zanieczyszczenia uległy wykropleniu. W praktyce stosuje się temperaturę z zakresu 373–393 °C i ciśnienie do 6 MPa.

Podstawowe cechy trzech, wyżej omówionych, metod oczyszczania gazów wodorowych przedstawiono w tablicy 1.

Tablica. 1. Porównanie metod oczyszczania gazu wodorowego

Wyszczególnienie	Proces		
	membranowy	adsorpcyjny	kriogeniczny
Czystość wodoru, %	<95	99,9	95–99
Odzysk wodoru, %	<90	75–90	90–98
Ciśnienie produktu (wodoru)	<< surowca	≈ surowca	różne
Produkty uboczne	–	–	+
Ciśnienie surowca, MPa	1,8–12,6	1–6	1,8–3,5

Separację gazów procesowych na membranach można traktować jako działanie wstępne, pozwalające na wzbogacanie gazu do zawartości wodoru co najmniej 50%. Gaz taki można poddać dalszemu wzbogaceniu w wodór z zastosowaniem techniki PSA.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Badania eksperymentalne wykonano w celu określenia możliwości zastosowania modułów membranowych z poliimidów w procesie wzbogacania w wodór gazów procesowych. Uzyskane dane pozwolą na poprawę technologii i ekonomiki procesu separacji membranowej gazów procesowych.

Dobór membrany do procesu wzbogacania

W praktyce przemysłowej do separacji składników mieszanin gazowych są stosowane moduły membranowe. Moduły te są zbudowane najczęściej z włókien kapilarnych lub z włókien pustych, przy czym w zależności od drogi przepływu mieszaniny wlotowej (wewnątrz włókien czy między nimi) aktywna warstwa membrany znajduje się odpowiednio wewnątrz lub na zewnątrz kapilar – jednak zawsze od strony wysokiego ciśnienia. Aktywne warstwy stanowią między innymi polimery typu poliimidów, poliwęglanów i polisulfonów. Również moduły spiralne mogą być użyte do separacji gazów.

Głównymi producentami modułów przemysłowych są firmy: Monsanto, UBE Industries, Dow Chemical, Du Pont Medal i GKSS Forschungszentrum. Małe moduły do celów badawczych, umożliwiające rozdzielanie mieszanin zawierających wodór, są produkowane jedynie przez UBE Europe GmbH. Do badań laboratoryjnych pozyskano moduł typu A-2, o wydajności około 0,02 N·m³/h, przy ciśnieniu strumienia mieszaniny podawanego na moduł 0,60 MPa, swobodnym ulatnianiu się permeatu oraz podziale strumienia zasilającego na permeat i retentat w proporcji 1:1; zalecany zakres zmian temperatury: 10–70°C.

Podstawowe dane zastosowanego modułu membranowego zawarto w tabelicy 2.

Tablica 2. Charakterystyka modułu membranowego typu A-2 firmy UBE

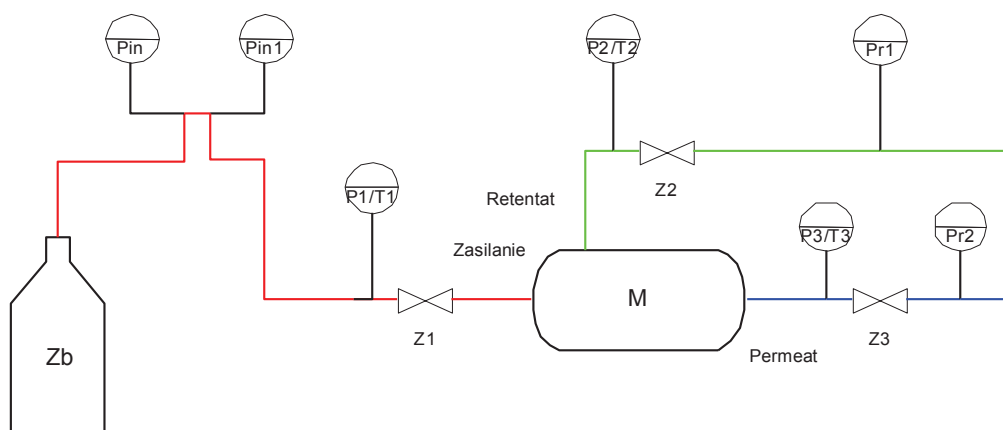
Charakterystyka modułu	
Tworzywo	– włókna kanalikowe poliimidowe
Rdzeń	– ze stali kwasoodpornej 1H18N9T
Średnica modułu, mm	– 40–210
Długość modułu, mm	– 100–540
Masa modułu, kg	– 12
Temperatura maks. °C	– 100
Ciśnienie	– 2200 psig

Aparatura badawcza

Schemat instalacji do wzbogacania gazów procesowych metodą membranową przedstawiono na rysunku 1.

W skład instalacji badawczej, oprócz modułu membranowego, wchodzi także:

- osuszacz gazu lub moduł membranowy pełniący taką funkcję,
- podgrzewacz rurowy umieszczony w termostacie laboratoryjnym ogrzewanym elektrycznie.



Rys. 1. Schemat instalacji badawczej do wzbogacania gazów procesowych: Zb – butla z gazem procesowym, M – moduł membranowy, Z1, Z2, Z3 – układ zaworów umożliwiający pobieranie próbek, P1, P2, P3, Pin, T1, T2, T3 – aparatura kontrolno-pomiarowa umożliwiająca pomiar ciśnienia i temperatury gazów procesowych

Fig. 1. Scheme of testing installation for process gas upgrading: Zb – cylinder with process gas, M – membrane module, Z1, Z2, Z3 – system of valves enabling sampling, P1, P2, P3, Pin, T1, T2, T3 – control and measuring apparatus enabling measurements of pressure and temperature of process gases

Układ pomiarowy zapewnia dokonywanie pomiarów temperatury, ciśnienia i natężenia przepływu gazów przed i za modułem oraz wielkości strumieni permeatu i retentatu. Zawory, umieszczone na końcu rurociągów odprowadzających strumień permeatu i retentatu, umożliwiają niezależną regulację natężenia przepływu strumieni (nie będącą następstwem zdolności permeacyjnej membrany), a także pobieranie do analizy próbek gazu surowego, retentatu i permeatu.

Surowiec do badań

Gaz z procesu podziemnego zgazowania węgla (Hankus, Białecka 2005), stanowiący mieszaninę głównie wodoru i tlenku węgla, dwutlenku węgla i pary wodnej, cechuje się dużą niestabilnością składu chemicznego (tabl. 3).

Tablica 3. Skład gazu z procesu podziemnego zgazowania węgla

Podstawowy składnik	Zawartość, %	Domieszka	Zawartość, %
H ₂	15–30	H ₂ S	0,2–1
CO	30–60	COS	0,0–0,1
CO ₂	5–15	N ₂	0,5–4
H ₂ O	2–30	Ar	0,2–1
CH ₄	1–5	NH ₃ +HCN	0,0–0,3

Surowiec do badań (tabl. 4) stanowiły gazy spreparowane z wodoru (30%), tlenku węgla (50%), dwutlenku węgla (15%) i metanu (5%) o składzie chemicznym zbliżonym do średniego składu gazów faktycznie pozyskiwanych w procesach podziemnego zgazowania węgla. Stężenia poszczególnych składników w gazie surowym, permeacie i retencie oznaczano metodą chromatografii gazowej.

Zakres pracy

Wykonano badania wpływu: zmian ciśnienia strumienia zasilającego oraz temperatury na efektywność procesu separacji gazów. Proces permeacji prowadzono w układzie współprądu, jednostopniowo.

Omówienie wyników doświadczalnych

Przeprowadzono dziewięć doświadczeń w dwóch seriach badawczych, a uzyskane wyniki przedstawiono w tablicach 4 i 5.

W pierwszej serii wykonano wstępne próby określenia wpływu ciśnienia w granicach 0,15–0,75 MPa na wydajność procesu permeacji w temperaturze otoczenia (19 °C). Badania prowadzono przy swobodnym wypływie strumieni permeatu. Wykonano pięć doświadczeń permeacji, utrzymując przez 30 min zakładane parametry, a następnie pobierano próbki permeatu i retentatu do analizy chromatograficznej. W tablicy 5 przedstawiono warunki technologiczne doświadczeń i uzyskane zmiany w składzie chemicznym permeatu i retentatu. I tak permeat, w zależności od zastosowanego ciśnienia, zawierał większe stężenia wodoru, a zmniejszone stężenia metanu, CO₂ i CO. Odwrotne relacje w składzie chemicznym obserwowano w retencie.

Zmiany ciśnienia w badanym zakresie 0,15–0,75 MPa wykazywały ukierunkowany wpływ na stężenia składników w uzyskiwanych z procesu strumieniach permeatu i retentatu.

Tablica 4. Wpływ ciśnienia na przebieg separacji membranowej gazu wodorowego

Określenie, symbol		Doświadczenie nr				
		1	2	3	4	5
Ciśnienie, MPa	p_s	0,15	0,25	0,35	0,50	0,75
	p_p	0,10	0,09	0,12	0,15	0,19
	p_r	0,15	0,23	0,34	0,49	0,76
Temperatura, °C	T_s	19	19	19	19	19
	T_p	17	18	16	17	16
	T_r	18	180	18	18	18
CO ₂ , % obj.	C_s	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
	C_p	13,6	12,6	10,9	9,7	9,2
	C_r	17,9	19,8	20,4	20,8	21,1
CO, % obj.	C_s	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
	C_p	44,5	43,8	43,2	39,7	33,6
	C_r	60,5	61,7	63,6	63,9	64,1
CH ₄ , % obj.	C_s	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
	C_p	4,7	4,3	3,9	3,4	3,1
	C_r	5,4	5,9	6,3	6,6	6,9
H ₂ , % obj.	C_s	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
	C_p	37,2	39,3	42,0	47,2	54,1
	C_r	16,2	12,6	9,7	8,7	7,9

Indeksy dolne: p – permeat, r – retentat, s – surowiec.

W drugiej serii wykonano cztery doświadczenia w celu określenia wpływu temperatury na przebieg procesu permeacji. Podczas badania starano się utrzymywać możliwie stały przepływ gazu i ciśnienie 0,31–0,34 MPa. Temperaturę zmieniano w zakresie 35–70 °C, bezpiecznym dla tworzywa, z którego wykonano membranę. Przed rozpoczęciem podawania gazu układ podgrzewano przez około 30 min w celu wyrównania temperatury.

Z przedstawionych w tabelicy 5 danych wynika, że temperatura w badanym zakresie w nieznacznym stopniu wpływała na zmiany składu produktów, powodując na ogół niewielki wzrost zawartości węglowodorów w retentacie. Wzrost temperatury w zakresie 35–50 °C praktycznie nie powodował jednoznacznych, istotnych i ukierunkowanych zmian w składzie chemicznym permeatu i retentatu.

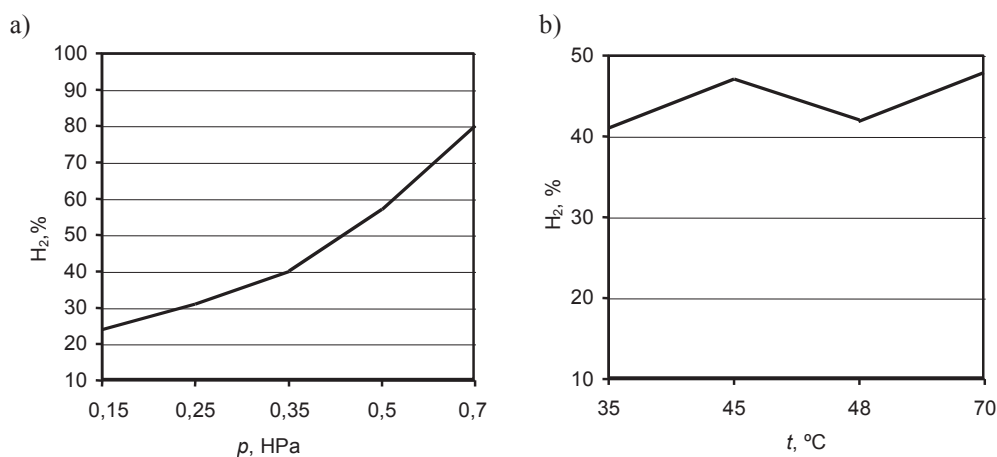
Tablica 5. Wpływ temperatury na przebieg separacji membranowej gazu procesowego

Określenie, symbol		Doświadczenie nr			
		1	2	3	4
Temperatura, °C	T_s	35	45	48	70
	T_p	28	42	42	62
	T_r	33	44	50	60
CO ₂ , % obj.	C_s	15,0	15,0	15,0	15,0
	C_p	10,5	9,90	9,7	9,9
	C_r	20,6	21,6	21,3	21,4
CO, % obj.	C_s	50,0	50,0	50,0	50,0
	C_p	43,1	42,5	41,5	42,7
	C_r	63,8	64,6	62,1	63,1
CH ₄ , % obj.	C_s	5,0	5,0	5,0	5,0
	C_p	3,7	3,4	3,2	3,1
	C_r	6,5	6,8	7,0	7,3
H ₂ , % obj.	C_s	30,0	30,0	30,0	30,0
	C_p	42,7	44,2	42,3	44,3
	C_r	9,1	7,0	9,6	8,2

Indeksy dolne: p – permeat, r – retentat, s – surowiec.

W zakresie temperatury 35–70 °C proces przebiegał stabilnie. Temperatura nie wpływała w istotny sposób na przebieg procesu permeacji i stopień wzbogacania permeatu w wodór.

W celu zobrazowania skuteczności procesu permeacji na analizowanym module kapilarnym z poliimidów, na rysunku 2 przedstawiono procentowe zmiany stężenia wodoru w permeacie w funkcji ciśnienia i temperatury.



Rys. 2. Zawartości wodoru w permeacie w zależności od: a – ciśnienia, b – temperatury

Fig. 2. Hydrogen content in permeate according to: a – pressure, b – temperature

PODSUMOWANIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Badania wzbogacania gazów procesowych, zawierających wodór, wykonano na instalacji badawczej z zastosowaniem modułu membranowego U-2 produkcji firmy UBE z włóknem czynnym z poliimidów. Uzyskane powtarzalne warunki rozdziału gazów pozwoliły na określenie wpływu warunków procesowych na skład chemiczny produktów: permeatu i retentatu. Proces prowadzono we współprądzie, a ocenie poddano wpływ wielkości stosowanego ciśnienia oraz temperatury w strefie zasilania na uzyskane wyniki rozdziału.

Przeprowadzone badania uprawniają do wyciągnięcia następujących wniosków:

- Separacja gazu procesowego o średniej zawartości wodoru około 30% na module membranowym typu U-2 pozwala na uzyskanie permeatu o zwiększonej koncentracji wodoru w stosunku do surowca nawet o 80%, w procesie jednostopniowym. Temperatura procesu w zakresie 19–70°C (poniżej temperatury zeszklenia polimeru) ma nieznaczny wpływ na wydajność i własności produktów permeacji. Ciśnienie w zakresie 0,15–0,75 MPa wykazuje istotny wpływ na przebieg procesu permeacji.
- Zastosowany moduł o konkretnym rozwiązaniu konstrukcyjnym i małych rozmiarach przy zachowaniu znacznej powierzchni permeacji, wydaje się być dobrym rozwiązaniem, jednostopniowa permeacja gazu procesowego daje zadawalający efekt wzbogacenia permeatu w wodór (>50% H₂ w permeacie) umożliwiając dalsze jego wzbogacanie techniką PSA.
- Badania separacji (wzbogacania w wodór) gazów procesowych przeprowadzone na użytym do badań module, wykazały mniejszą o 15% skuteczność separacji membran poliimidowych niż podawana w materiałach reklamowych firmy UBE i w literaturze oraz inną jakościowo charakterystykę permeacji poszczególnych składników (Scott 1995; Puri 1996; Hankus, Białecka 2005).
- Produktem użytecznym z procesu prowadzonego na analizowanym module jest permeat wzbogacony w wodór. Po rozdziale strumieni pozostaje problem zagospodarowania drugiego strumienia gazu (retentatu).

Literatura

1. Hankus A., Białecka B. (2005): *Bilans zasobów do procesu podziemnego zgazowania węgla w Polsce*. Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko nr 4.
2. Kesting R.E., Fritzsche A.K. (1993): *Polymeric gas separation membranes*. N. York, J. Wiley & Sons.
3. Langsam M. (1996): *Polyimides for gas separation*. W: Polyimides: fundamentals and applications. New York, Marcel Dekker.
4. Materiały reklamowe firmy UBE.
5. Mi Y. (1995): *Molecular design of highly selective polyimide membranes for gas separation*. Proceedings of EUROMEMBRANE '95, Univ. of Bath, Sept., p. II-166.
6. Narębska A. (1997): *Separacja gazów*. W: Membrany i membranowe techniki rozdziału. Toruń, Oficyna Wydaw. Uniwersytetu im. Mikołaja Kopernika.
7. Puri S. (1996): *Gas Separation Membranes – Industrial Application*. Materiały z seminarium "Ecological Application of Innovative Membrane Technology in Chemical Industry". Cerato (Włochy), 12–15 maja 1996.

8. Rautenbach R. (1996): *Procesy membranowe*. Warszawa, WNT.
9. Robeson L.M. (1999): *Polymer membranes for gas separation*. Current Opinion in Solid State & Material Science.
10. Scott K. (1995): *Handbook of Industrial Membranes*. Oxford, Elsevier Advanced Technology.
11. Stern S.A. (1994): *Gas separations: the next decade*. Journal of Memb. Sci.

Recenzent: doc. dr hab. inż. Krzysztof Stańczyk