



Politechnika Wroclawska

# Procesy Chemiczne

*Ćw. nr 3*

*Zmiennociśnieniowa separacja ditlenku węgla*

Opracowane przez:

Mgr inż. Katarzyna Labus

Wrocław 2012

## I. WPROWADZENIE

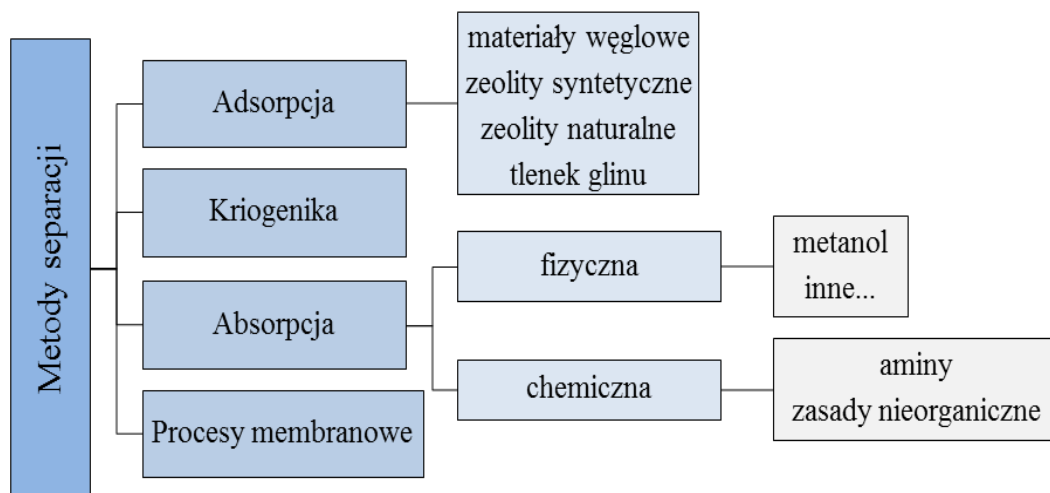
Usuwanie ditlenku węgla ze strumieni mieszanin gazowych jest konieczną operacją w wielu ważnych, wielkotonażowych procesach technologicznych i prawdopodobnie, perspektywicznie w energetyce. Szczególnego znaczenia to ostatnie zagadnienie nabiera w związku z podejmowanymi próbami ograniczenia emisji CO<sub>2</sub>. Wymienić tu należy tak odległe obszary działalności przemysłowej jak choćby produkcja wodoru na drodze parowego reformingu metanu i zgazowania innych węglowodorów, usuwanie CO<sub>2</sub> z gazu ziemnego i gazu syntezowego stosowanych do celów energetycznych czy wreszcie spalin z instalacji energetycznych klasycznych i przyszłościowych.

## II. METODY ROZDZIAŁU MIESZANIN GAZOWYCH

Nie istnieje jedna uniwersalna, optymalna metoda rozdziału mieszanin gazowych. Zastosowana technologia musi uwzględniać takie czynniki jak:

- ✓ skład mieszaniny gazowej,
- ✓ cel oraz skalę procesu,
- ✓ parametry fizykochemiczne (ciśnienie, temperatura),
- ✓ kryteria środowiskowe.

Przyjmując za kryterium zjawisko fizyczne lub chemiczne stanowiące podstawę danej metody, możemy technologie separacji ditlenku węgla z mieszanin gazowych podzielić zgodnie z poniższym schematem (Rys.1)



Rys.1. Metody separacji ditlenku węgla z mieszanin gazowych.



## **Metody kriogeniczne**

Sposób konwencjonalny, stosowany powszechnie, ale w specyficznych uwarunkowaniach. Skraplanie i rektyfikacja są procesami energochłonnymi. Metody te znajdują zastosowanie do rozdziału gazów zawierających duże stężenie ditlenku węgla, najlepiej ponad 90% i bez obecności pary wodnej. Technika ta nie zapewnia precyzji rozdziału. Z drugiej strony operacja skraplania jest nieodzownym, końcowym etapem każdej metody, jeżeli tylko oddzielony CO<sub>2</sub> jest przesyłany na dalsze odległości lub zamierza się go składować.

## **Procesy membranowe**

Rozwijane od kilkudziesięciu lat nie znalazły jednak powszechnego zastosowania. Siłą napędową procesu dyfuzji cząsteczek gazu przez membranę jest różnica ciśnień po obydwu jej stronach [1]. Wymagane jest więc sprężanie gazu do co najmniej kilku bar. Membrany mogą być ceramiczne lub polimerowe jak i stanowić złożone zaawansowane technologicznie układy. Mimo postępów technologicznych membrany są drogie. Procesy oddzielania składników gazu przebiegają z małą szybkością, co stanowi istotną przeszkodę w przypadku dużych, przemysłowych strumieni gazów. Procesy membranowe nie są odpowiednie do separacji gazów występujących w niskich stężeniach. Ponadto łatwiej jest wyodrębnić z mieszaniny gaz o dużej czystości niż uzyskać wysoki stopień odzysku.

## **Procesy absorpcyjne**

Absorpcyjne usuwanie ditlenku węgla w aminach (MEA, DEA, TEA) to najpowszechniej stosowane rozwiązanie. Ta metoda jest rozwiązaniem z wyboru w instalacjach produkcji wodoru z gazu ziemnego po procesach reformingu parowego i konwersji CO do CO<sub>2</sub>. Energochłonność metody, uważana za nadmierną wynika z konieczności stosowania przegrzanej pary wodnej do regeneracji amin. Inne niekorzystne aspekty technologii to straty amin w wyniku degradacji termicznej i lotności oraz korozja instalacji. Na absorpcji CO<sub>2</sub> w cieczach bazują takie procesy jak Selexol i Rectisol.

## **Procesy adsorpcyjne**

Metody rozdziału jak i też oczyszczanie gazów oparte na zjawisku adsorpcji fizycznej od kilkunastu lat uważane są za najbardziej obiecujący kierunek rozwoju [2]. Na zjawisku selektywnej adsorpcji gazów na stałych adsorbentach oparty jest proces adsorpcji zmiennociśnieniowej (Pressure Swing Adsorption - PSA).



### III. ADSORPCJA ZMIENNOCIŚNIENIOWA (PSA)

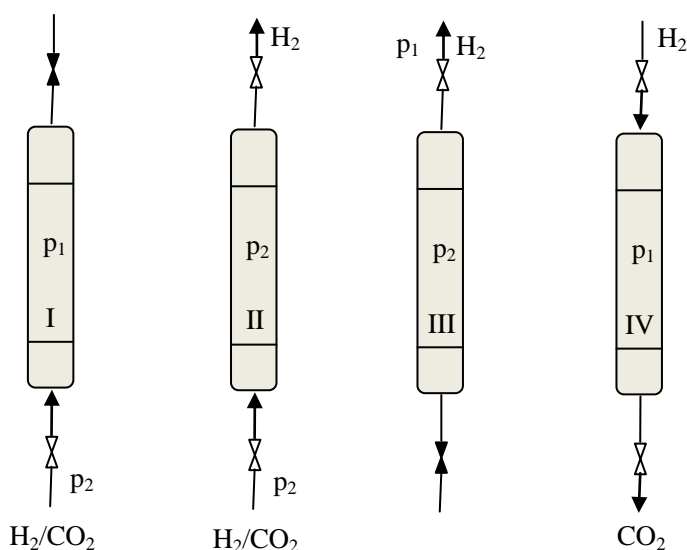
Proces adsorpcji zmiennociśnieniowej stanowi przykład jednej z metod adsorpcyjnych. Proces ten opiera się na zjawisku selektywnej adsorpcji gazów na stałych sorbentach. Siłą napędową procesu jest różnica ciśnień w następujących po sobie cyklach pracy adsorpcji (przebiegających przy podwyższonym ciśnieniu) oraz desorpcji (przebiegający przy obniżonym ciśnieniu).

Proces adsorpcji zmiennociśnieniowej polega na takim dobraniu warunków procesowych i rodzaju adsorbentu, aby selektywnie na złożu adsorbował się jeden ze składników mieszaniny gazowej. Następnie, po wysyceniu się złoża adsorbentu, obniża się ciśnienie desorbując zaadsorbowany składnik. Może być to oczywiście równie dobrze pożądany produkt jak i odpad. Technologie oparte na procesie adsorpcji zmiennociśnieniowej są dziś powszechnie stosowanym rozwiązaniem w instalacjach produkujących wodór z gazu ziemnego, do procesu oddzielania ditlenku węgla (odpad wypuszczany do atmosfery) od wodoru. Podobnie systemy PSA są coraz częściej stosowane do produkcji tlenu i azotu z powietrza, wypierając metody kriogeniczne.

Instalacje adsorpcji zmiennociśnieniowej cechują się niskimi kosztami inwestycyjnymi konserwacji urządzeń oraz niską awaryjnością. Szybko mogą być uruchamiane i wyłączane z ruchu. Są elastyczne w sensie obciążenia. Wolno ulegają dekapitalizacji. Instalacje pracują w zasadzie w temperaturze otoczenia, nie wymagają nakładów na izolację cieplną. Adsorpcja zmiennociśnieniowa jest odpowiednią techniką do separacji składników gazowych występujących w niskich stężeniach. Zjawisko fizycznej adsorpcji gazów na stałych adsorbentach wiąże się z niskim efektem energetycznym, co ma największe znaczenie na etapie desorpcji adsorbentu. W większości układów proces jest zbliżony do izotermicznego.

Zasadę działania prostej klasycznej instalacji PSA można opisać w oparciu o ideowy uproszczony, schemat blokowy (Rys. 2), na przykładzie separacji CO<sub>2</sub> ze strumienia wodoru. Proces przebiega w następujący sposób:

- 1) Do kolumny adsorpcyjnej w której znajduje się złożo adsorbentu wysyczone wodorem, pod ciśnieniem  $p_1$  od dołu wpływa surowiec (H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>) pod ciśnieniem  $p_2$ , większym od  $p_1$ , do osiągnięcia ciśnienia  $p_2$  w kolumnie.
- 2) Górą kolumny jest odbierany czysty wodór do momentu aż czoło fali adsorbującego się CO<sub>2</sub> zbliży się do punktu przebiccia. Zamyka się zawór dolotowy.
- 3) Współprądowo rozpręża się kolumnę do ciśnienia  $p_1$ , górą odbierany jest wodór.
- 4) Przeciwprądowo desorbuje się CO<sub>2</sub>, miejsce którego wypełnia wodór.



Rys. 2. Schemat metody PSA

Cechą wspólną wszystkich adsorberów do rozdzielania mieszanin gazowych metodą PSA jest cykliczna zmiana ciśnienia oraz kierunków przepływu gazu w kolumnie. Pojedynczy aparat pracuje okresowo - przeprowadza się w nim na przemian adsorpcję i desorpcję, dlatego dla uzyskania ciągłości procesu stosuje się dwie lub więcej kolumn o przesuniętym w fazie cyklu pracy.

Bardziej zaawansowane rozwiązania są zazwyczaj nie cztero- a sześciokolumnowe i zawierają układy kilku współpracujących kolumn na różnych etapach cyklu. Dodatkowe operacje to przede wszystkim „płukanie” kolumn pomiędzy określonymi etapami cyklu, w celu oddzielenia poszczególnych strumieni gazów by uzyskać produkt o maksymalnym stężeniu, z wysokim odzyskiem i przy dużej wydajności instalacji.

Dobór odpowiedniego adsorbenta i optymalizacja systemu pracy instalacji może zdecydowanie zminimalizować koszty procesowe, nawet o 40%.

#### IV. MODYFIKACJE KLASYCZNEGO PROCESU PSA

Modyfikacje klasycznego procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej, dotyczące głównie sposobu desorpcji adsorbentu, wykreowały podział zasadniczego procesu na kilka charakterystycznych odmian:

**TSA** (Thermal Swing Adsorption). Desorpcja jest wspomagana podniesieniem temperatury złoża adsorbenta, realizowanym bezprzeponowo, ogrzewanym w wymienniku strumieniem gazu. Zapewnia to szybką i głęboką desorpcję, ale konieczne się staje dodanie operacji chłodzenia po procesie desorpcji, co wydłuża cykl pracy i w efekcie wydajność instalacji.



**VPSA** lub **VSA** (Vacuum Pressure Swing Adsorption). Desorpcja zaadsorbowanego gazu zachodzi pod wpływem obniżonego ciśnienia, zwykle do 0,01-0,05 bara. Dzięki temu proces adsorpcji może przebiegać pod ciśnieniem atmosferycznym. Unika się konieczności sprężania gazu. Z kolei niskie ciśnienie skutecznie desorbuje gaz zwiększając pojemność roboczą złoża i dalej w konsekwencji wydajność dobową instalacji.

**ESA** (Electric Swing Adsorption). Dotyczy procesów adsorpcji na przewodzących materiałach węglowych, nanorurkach i nanowłóknach [3]. Przyłożenie napięcia do złoża adsorbentu powoduje błyskawiczną desorpcję zaadsorbowanego gazu. Efektywność regeneracji sięga 85%, 20% więcej niż z zastosowaniem technik próżniowych. Metoda nowa, w stadium intensywnych badań. Barierą w jej praktycznym zastosowaniu jest cena nanomateriałów węglowych.

Układy „**Rapid Cycles**” [2]. Stosowane są tu szerokie, niskie kolumny i niezwykle krótkie czasy poszczególnych etapów cyklu: napełnianie 0,3 – 1,0 s; przerwa 0,5 – 3,0 s., opróżnianie około 2 s. Taki reżim pracy nie daje wysokiego odzysku, ale za to około pięciokrotny wzrost wydajności.

## V. CHARAKTERYSTYKA CZĘŚCIEJ STOSOWANYCH ADSORBENTÓW

*Adsorbentami nazywamy ciała stałe, mające zdolność do adsorpcji na swojej powierzchni lub w porach innej substancji. Ze względu na mechanizm wyróżniamy dwa rodzaje adsorpcji:*

**Adsorpcję fizyczną** wywołują oddziaływania międzycząsteczkowe (siły van der Waalsa, wiązania wodorowe). Charakteryzuje się ona niewielkim ciepłem adsorpcji, odwracalnością procesu, adsorpcja może zachodzić wielowarstwowo (kilka warstw adsorbentu na powierzchni adsorbentu);

**Adsorpcję chemiczną** (chemisorpcję), w której występuje przejście elektronów pomiędzy adsorbentem a adsorbentem. Charakteryzującą się dużym ciepłem adsorpcji (zbliżonym do ciepła reakcji chemicznej) i drastycznymi warunkami dla wywołania procesu odwrotnego. Adsorbent na powierzchni adsorbentu tworzy jedną (mono-) warstwę [4].

Do najczęściej stosowanych w praktyce adsorbentów należą:

- ✓ Węgłe aktywne,
- ✓ Sita molekularne (zeolity),
- ✓ Żele krzemionkowe,
- ✓ Aktywowane tlenki glinu.



Charakterystyka wybranych sorbentów:

**Węgle aktywne** otrzymuje się wyniku karbonizacji materiału węglowego oraz następnie jego aktywacji (np. parą wodną,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{FeCl}_3$ ). Adsorbenty węglowe różnią się między sobą strukturą porowatą, na której wpływ mają takie czynniki jak: rodzaj surowca wyjściowego, warunki procesu karbonizacji oraz przede wszystkim metoda aktywacji. W strukturze adsorbentów węglowych istnieją pory o rozmiarach mezo-, makro- i mikroporów. Ich głównym zastosowaniem jest oczyszczanie wody oraz usuwanie z powietrza par związków organicznych. Nowym typem adsorbentów węglowych są **sita węglowe** odznaczające się wąskim przedziałem wielkości porów.

**Sita molekularne** stanowią krystaliczne glinokrzemiany metali dwuwartościowych oraz alkalicznych. Zeolity zbudowane są z połączonych jonami tlenu tetraedrów  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$ . Główną zaletą tych materiałów jest wąski zakres wymiarów porów 0,3- 1,1 nm.

**Żele krzemionkowe** (silikażel) są to bezpostaciowe ciała stałe o wzorze ogólnym  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Żele otrzymuje się zwykle przez koagulację mieszaniny kwasu siarkowego i krzemianu sodu. Wyróżnia się żele wąskoporowate (15 nm) lub szerokoporowate (60 nm), a decyduje o tym technologia ich produkcji. Materiały te stosuje się do suszenia gazów i cieczy organicznych.

**Aktywowane tlenki glinu** nie składa się wyłącznie z tlenku glinu, ale zawiera również niewielkie ilości innych tlenków (np. Na, Si, Fe, Ti). Adsorbent ten znalazł zastosowanie do usuwania lotnych związków fluoru.

Adsorbenty do oczyszczania gazów do celów przemysłowych obok odpowiedniego ukształtowania struktury porowatej powinny spełniać szereg cech pozwalających na zastosowanie ich jako wypełnienia kolumny adsorpcyjnej [5]. Wymagania stawiane tym materiałom przedstawiono poniżej.

- **Struktura porowata**
  - ✓ duża powierzchnia właściwa ( $S_{\text{BET}}$  1000- 2500  $\text{m}^2/\text{g}$ )
  - ✓ wysoki udział mikroporów
- **Uwarunkowania procesowe**
  - ✓ wytrzymały mechanicznie
  - ✓ dobra selektywność
  - ✓ mały opór dla strumienia gazów
  - ✓ duża pojemność adsorpcyjna w jednostce objętości



- ✓ całkowita desorpcja zaadsorbowanych gazów w podwyższonej temperaturze i obniżonym ciśnieniu
- ✓ wysokie powinowactwo adsorpcyjne do gazów w obecności pary wodnej

## VI. WYKONANIE ĆWICZENIA

### *Cel ćwiczenia*

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z zasadą działania instalacji do rozdzielania mieszanin gazowych, na przykładzie rozdzielania mieszaniny dwuskładnikowej (20%CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) do ditlenku węgla i wodoru. Do zadań należy uruchomienie instalacji i wykonanie pomiaru w określonych przez prowadzącego warunkach oraz sporządzenie sprawozdania z przeprowadzonych badań.

### *Przebieg doświadczenia*

Przed przystąpieniem do badań, należy napełnić kolumnę adsorpcyjną (poj. ok 100 cm<sup>3</sup>) badanym sorbentem, a następnie do aparatury podłączyć pompę próżniową w celu oczyszczenia układu z resztek powietrza. Do tak przygotowanej aparatury należy wprowadzić od dołu kolumny wodór do ciśnienia atmosferycznego. Po operacjach przygotowawczych można przystąpić do właściwego procesu separacji CO<sub>2</sub> z mieszaniny gazowej.

Proces ten składa się z 6 operacji technologicznych:

I – **Napełnianie** kolumny adsorpcyjnej surowcem z szybkością 1000 ml/min do założonego ciśnienia adsorpcji (3, 5, 10 bar).

II – **Adsorpcja I**. Do kolumny od dołu dopływa surowiec, górą odbierany jest **Produkt 1**, wolny od CO<sub>2</sub>, z szybkością 1000 ml/min.

III – **Adsorpcja II**. Po przekroczeniu zakładanego stężenia CO<sub>2</sub> (2%, przebicie kolumny), w układzie jak w adsorpcji I dołem kolumny dalej podawany jest surowiec a górą odbierany **Produkt 2** do osiągnięcia stężenia CO<sub>2</sub> na poziomie surowca (20%).

IV – **Desorpcja I**. Zamykany jest dopływ surowca do kolumny. Współprądowo odbierany jest górą kolumny **Produkt 3** z szybkością 1000 ml/min, do osiągnięcia ciśnienia w złożu adsorbenta równego ½ ciśnienia adsorpcji. Zakłada się, że **Produkt 2** i **Produkt 3** będą zawracane do strumienia surowca.

V – **Desorpcja II**. Odcinany jest wypływ strumienia gazów z górnej części kolumny. Otwierany jest zawór w dolnej części kolumny. Przeciwwąrdowo dołem kolumny wypływa **Produkt IV**, z szybkością 1000 ml/min, o stężeniu CO<sub>2</sub> zwykle > 50%. Ciśnienie w kolumnie

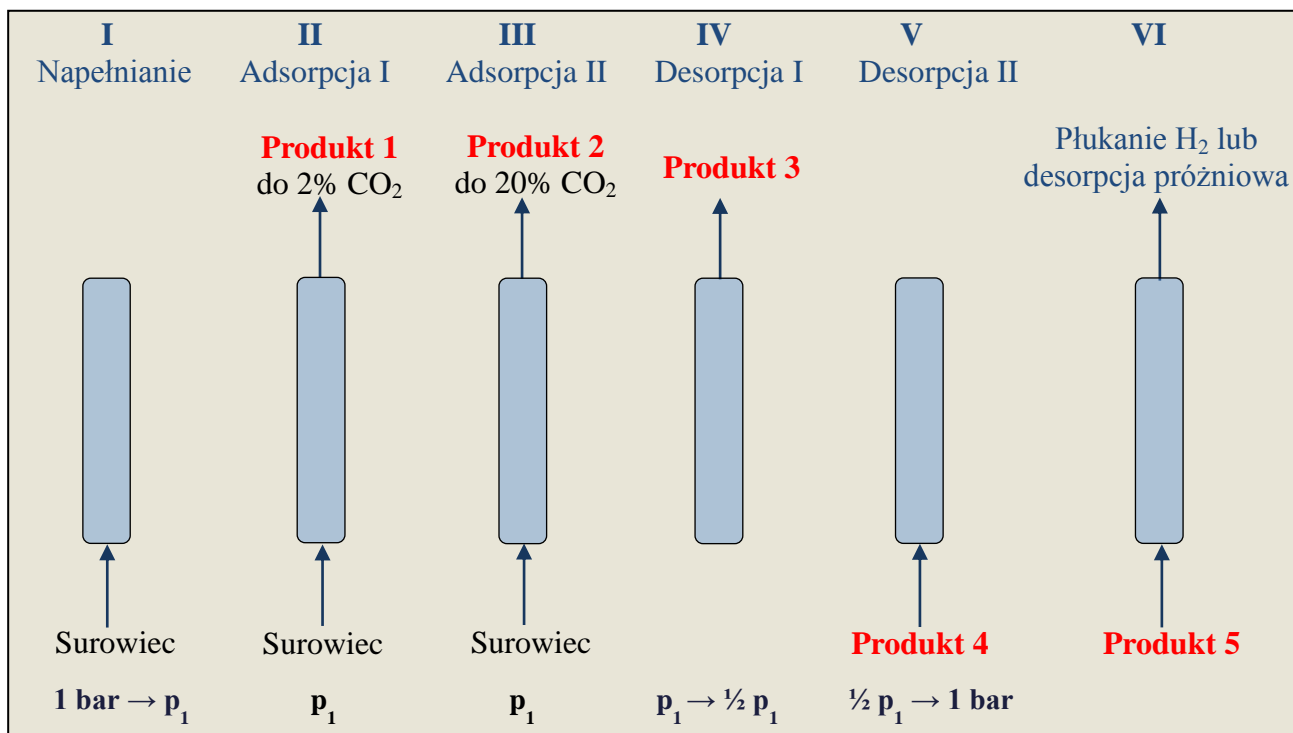




spada do ciśnienia otoczenia. Produkt 4 może być zawracany do strumieni surowca lub poddawany zatężaniu. Zasadniczo operacje desorpcji I i II mają za zadanie usunięcie z przestrzeni międzyziarnowej adsorbenta nie zaadsorbowanych gazów o niskim stężeniu CO<sub>2</sub>.

VI– **Płukanie wodorem** lub **desorpcja próżniowa** lub **termiczna**. Operacje te mają na celu uzyskanie Produktu 5, który z założenia powinien być stężonym strumieniem CO<sub>2</sub> (co najmniej 90% docelowo).

Przebieg procesu separacji ditlenku węgla przedstawiono schematycznie na rys. 3.

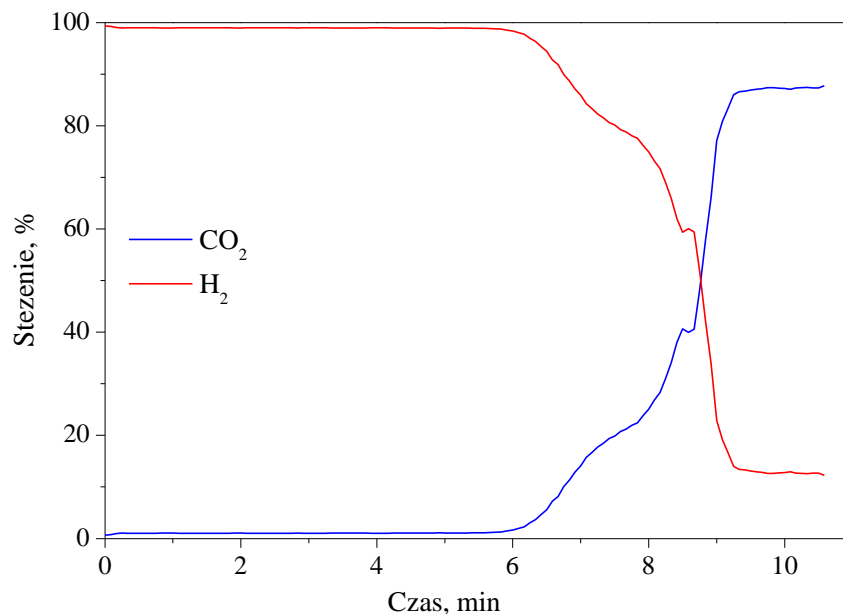


Rys. 3. Schemat procesu technologicznego separacji ditlenku węgla.

## VII. SPRAWOZDANIE

### Opracowanie wyników

Wyniki z aparatury otrzymujemy w formie wykresów zmiany stężeń składników gazu w poszczególnych etapach trwania procesu (rys. 4). Niebieskie linie obrazują zmiany stężenia ditlenku węgla, zaś czerwone zmiany stężenia wodoru w trakcie trwania procesu. Warto tutaj zwrócić uwagę na etap Adsorpcji 1 w którym otrzymujemy duże ilości praktycznie stuprocentowego wodoru oraz na etap desorpcji 3 pod obniżonym ciśnieniem w którym odzyskujemy ok. 90% CO<sub>2</sub>. Takie przedstawienie umożliwia przeprowadzenie bilansu materiałowego dla każdego składnika mieszaniny gazowej w danym etapie cyklu. Pola powierzchni pod krzywymi są proporcjonalne do ilości danego składnika.



Rys. 4. Przykładowy wykres zmiany stężeń składników gazu (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) w poszczególnych etapach trwania procesu.

W sprawozdaniu należy umieścić wykres obrazujący zmianę stężenia poszczególnych składników mieszaniny gazowej w czasie oraz obliczenia wydajności odzysku, jak i czystość otrzymanych produktów. Otrzymane wyniki należy podsumować odpowiednimi wnioskami.

## VIII. LITERATURA

- [1] J. Albo, P. Luis, A. Irabien, Carbon dioxide capture from flue gases using a cross-flow membrane contactor and the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate, *Industrial Engineering Chemistry Research* 49, 11045-11051, 2010.
- [2] A.L. Kohl, R.B. Nielsen, Gas dehydration and purification by adsorption w: *Gas Purification*, Chapter 12, 1022-1052, Elsevier, 1997.
- [3] Seung-Hyun Moon, Jae-Woon Shim, A novel process for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas separation on activated carbon fibres – electric swing adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science* 298, 523-528, 2006.
- [4] M.L. Paderewski, *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*, WNT, Warszawa 1999.
- [5] H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, *Activated Carbon*, s 415- 417, Elsevier 2006.