

Krzysztof WARMUZIŃSKI*, Marek TAŃCZYK**, Manfred JASCHIK**

Hybrydowe układy do rozdziału mieszanin wodoru i dwutlenku węgla. Prezentacja projektu UE HY2SEPS

STRESZCZENIE. Ograniczanie emisji gazów cieplarnianych, zwłaszcza CO₂ jest obecnie jednym z najpoważniejszych wyzwań podejmowanych przez instytucje naukowe, rządy państw i organizacje przemysłowe na całym świecie. Inicjowanie działań zmierzających do rozwiązania tego problemu stało się m.in. celem priorytetu tematycznego 6.1 (Zrównoważone Systemy Energetyczne) w ramach 6. Programu Ramowego UE. W niniejszej pracy przedstawiono projekt UE HY2SEPS jako przykład działań podejmowanych w obszarze priorytetu tematycznego 6.1. Omówiono cele projektu oraz planowane sposoby ich realizacji. Zaprezentowano także wstępne wyniki badań właściwości separacyjnych pierwszego materiału membranowego, planowanego do wykorzystania w układzie hybrydowym.

SŁOWA KLUCZOWE: ograniczanie emisji CO₂, wytwarzanie wodoru, proces hybrydowy, adsorpcja zmiennociśnieniowa, procesy membranowe

Wprowadzenie

Rosnąca emisja CO₂ do atmosfery jest skutkiem działalności człowieka związanej z wytwarzaniem energii z paliw kopalnych. Ze względu na to, że paliwa te pozostaną

* Prof. dr hab. inż. — Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice; e-mail: kwarmuz@iich.gliwice.pl

** Dr inż. — Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice

Recenzent: prof. dr hab. Leszek CZEPIRSKI

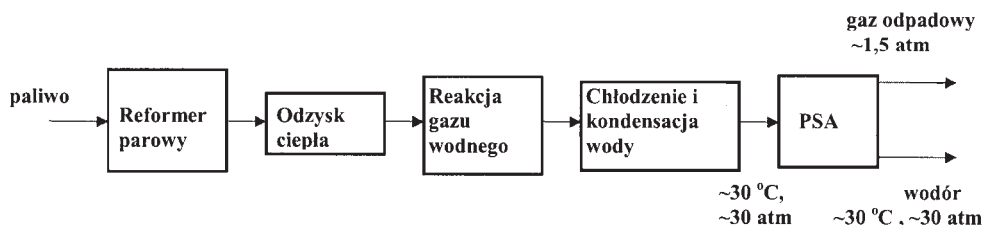
najprawdopodobniej głównym źródłem energii także w następnych latach, na całym świecie podejmowane są działania zmierzające do ograniczenia emisji CO₂. Problem ten znalazł także swoje odbicie w priorytecie tematycznym 6.1 (Zrównoważone Systemy Energetyczne) 6. Programu Ramowego UE. Przedstawiony w niniejszym opracowaniu projekt UE „Hybrydowe układy do rozdziału mieszanin wodoru i dwutlenku węgla” (HY2SEPS) jest jednym z narzędzi realizacji celów wyznaczonych w priorytecie tematycznym 6.1. Zasadniczym celem projektu jest bowiem opracowanie hybrydowego, membranowo-adsorpcyjnego (adsorpcja zmiennociśnieniowa) procesu separacji mieszanin H₂/CO₂, który będzie stanowił część procesu dekarbonizacji paliw kopalnych. Realizacja projektu wiąże się zatem z praktycznym zagadnieniem ograniczania emisji CO₂ w etapie poprzedzającym proces spalania. W związku z tym, że podstawowym sposobem produkcji wodoru jest reforming metanu parą wodną, przypadek ten zostanie potraktowany w projekcie jako modelowy. Wodór o dużej czystości (powyżej 99,99%) jest zazwyczaj otrzymywany w procesie adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA — *Pressure Swing Adsorption*) jako strumień wysokociśnieniowy. Jednakże typowy strumień odpadowy z instalacji PSA (55% CO₂, 35% H₂ oraz łącznie około 10% CH₄ i CO) nie jest zwykle zawracany do procesu, gdyż wymagałoby to ponownego sprężenia do ciśnienia gazu zasilającego. Proces taki nie może być zatem traktowany jako sposób ograniczania emisji gazów cieplarnianych, gdyż wyniku jego realizacji uchodzi do atmosfery mieszanina zawierająca duże ilości CH₄ i CO₂. Ograniczenie emisji gazów cieplarnianych jest natomiast możliwe w procesie hybrydowym, łączącym zalety obu procesów jednostkowych: wysoką wydajność i czystość produktu adsorpcji zmiennociśnieniowej oraz niskie koszty eksploatacji procesu membranowego. Proces hybrydowy winien prowadzić do zwiększenia odzysku wodoru oraz generowania wolnego od H₂ strumienia dwutlenku węgla, łatwego do zagospodarowania lub składowania. Realizacja projektu HY2SEPS rozpoczęła się 1 listopada 2005 roku i potrwa do 31 października 2008 roku.

Aktualny stan wiedzy

Wodór, w powszechnym odczuciu, jest paliwem przyszłości, które z jednej strony ograniczy zależność gospodarki europejskiej od importu ropy naftowej, a z drugiej przyczyni się do redukcji emisji gazów cieplarnianych. Niestety, jednostkowy koszt energii pozyskanej z wodoru jest wyższy niż koszt tej samej ilości energii wytworzonej z paliw węglowodorowych. Ponadto, wodór wykorzystywany w ogniach paliwowych musi być czysty, w związku z tym upowszechnienie ogni w paliwowych jest ściśle związane z dostępnością tanich źródeł tego gazu.

Jednym z najbardziej popularnych sposobów wytwarzania wodoru jest obecnie reforming metanu parą wodną i następująca po nim reakcja gazu wodnego. Wynikiem tego procesu jest mieszanina wodoru, dwutlenku i tlenku węgla, metanu i pary wodnej. Mieszanina ta, po uprzednim usunięciu wody, jest najczęściej rozdzielana w procesie adsorpcji

zmiennociśnieniowej na czysty wodór (ponad 99,99%) [1] i gaz odpadowy zawierający 30–40% H₂, 50–60% CO₂, 10–25% CO i CH₄. Typowy schemat procesowy wytwarzania wodoru z gazu ziemnego przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat procesu wytwarzania wodoru z gazu ziemnego

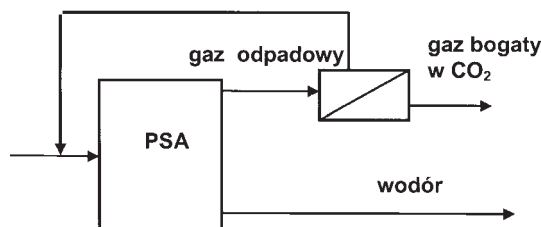
Fig. 1. Block diagram of hydrogen production from natural gas

Koszt produkcji wodoru tą metodą jest niestety wysoki, m.in. z powodu niskich sprawności odzysku tego gazu w instalacji PSA. Ponadto gaz odpadowy z instalacji PSA, uwalniany do atmosfery, zawiera duże ilości CO₂. Zawracanie tego gazu do procesu PSA nie ma uzasadnienia ekonomicznego, gdyż wymagałoby to ponownego jego sprężenia, a w rezultacie odzyskiwano by jedynie 40–50% wodoru zawracanego do procesu [2]. Z drugiej strony bezpośrednia neutralizacja CO₂ zawartego w gazie odpadowym jest utrudniona wskutek obecności wodoru i metanu, które wymagają szczególnego traktowania.

Opłacalność produkcji wodoru może być zwiększona w hybrydowych, membranowo-adsorpcyjnych (PSA) procesach rozdzielania. Zależnie od właściwości separacyjnych membran i adsorbentów oraz parametrów ruchowych można stworzyć różne konfiguracje procesu hybrydowego [1–7]. W projekcie zostaną zbadane trzy omówione poniżej schematy.

Schemat I procesu hybrydowego. Membrana przepuszczalna dla gazów (CO₂, CO i CH₄), instalacja membranowa za instalacją PSA

W tym układzie w instalacji membranowej następuje rozdział gazu odpadowego na strumień bogaty w wodór oraz strumień bogaty w CO₂. Pierwszy z nich, po sprężeniu, jest zawracany na wlot do instalacji PSA [2, 3]. Schemat ten został przedstawiony na rysunku 2.



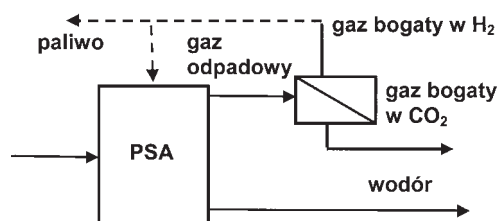
Rys. 2. Proces hybrydowy z instalacją membranową za instalacją PSA i membraną przepuszczalną dla CO₂

Fig. 2. PSA/membrane (CO₂ selective) process

Jego główną zaletą jest to, że ciśnienie gazu bogatego w wodór jest takie samo, jak na wlocie do instalacji membranowej, a zatem koszt jego sprężenia jest niższy niż w przypadku, gdyby wodór opuszczał instalację membranową po stronie permeatu. Wstępne obliczenia symulacyjne [8] wykazały, że ogólna sprawność odzysku wodoru w takim procesie może sięgać 83–93%, podczas gdy w najbardziej efektywnych procesach PSA wynosi ona około 80%.

Schemat II procesu hybrydowego. Membrana przepuszczalna dla H_2 , instalacja membranowa za instalacją PSA

W tym przypadku (rys. 3) gaz odpadowy z instalacji PSA jest rozdzielany w instalacji membranowej na niskociśnieniowy, bogaty w wodór strumień permeatu oraz wzbogacony w CO_2 strumień retentatu [2, 7]. Pierwszy z nich, zależnie od stężenia wodoru, może być używany jako paliwo, bądź jako gaz płuczący w procesie PSA.

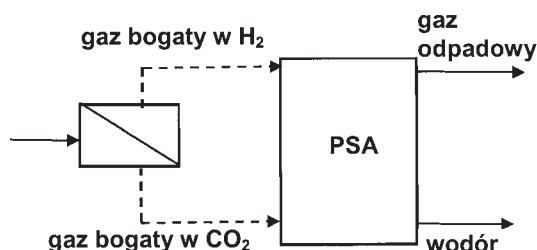


Rys. 3. Proces hybrydowy z instalacją membranową za instalacją PSA i membraną przepuszczalną dla H_2

Fig. 3. PSA/membrane (H_2 selective) process (I)

Schemat III procesu hybrydowego. Membrana przepuszczalna dla H_2 , instalacja membranowa przed instalacją PSA

W tym układzie (rys. 4) instalacja membranowa, z membraną przepuszczalną dla wodoru, znajduje się przed instalacją PSA. Strumienie permeatu i retentatu są doprowadzane do instalacji PSA w różnych fazach cyklu PSA [4]. Wstępne obliczenia symulacyjne [8]



Rys. 4. Proces hybrydowy z instalacją membranową przed instalacją PSA i membraną przepuszczalną dla H_2

Fig. 4. PSA/membrane (H_2 selective) process (II)

rozdziłu mieszaniny H_2/CH_4 wykonane dla tej konfiguracji procesu hybrydowego wykazały polepszenie sprawności odzysku wodoru bez uszczerbku dla jego czystości.

Można stwierdzić, że wiedza dotycząca procesów PSA i stosowanych adsorbentów jest bardzo obszerna. Nie można jednak powiedzieć tego samego o procesach membranowych i membranach, zwłaszcza w kontekście rozdziłu mieszanin H_2/CO_2 . Przeprowadzone studia literaturowe [8] pozwoliły na wyselekcjonowanie najbardziej obiecujących grup materiałów dla tego przypadku separacji. Są to membrany węglowe, zeolitowe i oparte o tlenki metali. Zaprojektowanie optymalnego procesu hybrydowego (membranowo-adsorpcyjnego) wymaga jednak zbadania wielu jego konfiguracji, różniących się także stosowanymi sorbentami i membranami. Konieczne jest zatem przeprowadzenie systematycznych badań właściwości separacyjnych tak membran jak i adsorbentów w celu doboru optymalnych materiałów do procesu hybrydowego.

Zasadnicze zadania realizowane w projekcie HY2SEPS

Zasadniczy cel projektu, czyli opracowanie efektywnego i obojętnego dla środowiska naturalnego hybrydowego procesu rozdziłu mieszaniny H_2/CO_2 będzie osiągnięty przez realizację niżej opisanych zadań.

Badania właściwości separacyjnych nowych membran i adsorbentów

Badania te są ukierunkowane głównie zarówno na usprawnienie, jak i opracowanie nowych metod syntezy materiałów membranowych i adsorbentów. Prowadzone są też kompleksowe prace doświadczalne dotyczące równowagi adsorpcji i kinetyki transportu masy H_2 , CO_2 , CH_4 , CO i N_2 na opracowanych nowych membranach i sorbentach. Uzyskane dane zostaną wykorzystane w obliczeniach modelowych prowadzących do zaprojektowania i optymalizacji procesu hybrydowego.

Projektowanie procesu hybrydowego

W ramach realizacji tego zadania zostaną opracowane i zweryfikowane modele matematyczne PSA i procesu membranowego. Przy ich pomocy zostaną dobrane najbardziej odpowiednie adsorbenty i membrany oraz będą określone optymalne parametry pracy instalacji PSA i membranowej. Na tej podstawie zostanie opracowany model matematyczny procesu hybrydowego, a w dalszej kolejności zostaną przeprowadzone badania teoretyczno-doświadczalne mające na celu wyselekcjonowanie najbardziej odpowiedniego, z punktu widzenia sprawności odzysku wodoru, schematu procesu hybrydowego.

Ocena wpływu procesu hybrydowego na środowisko przy wykorzystaniu metody LCA

W zadaniu tym metoda LCA (*Life Cycle Analysis*) zostanie wykorzystana do oszacowania wpływu opracowanego procesu hybrydowego na środowisko przyrodnicze.

TABELA 1. Podstawowe zadania partnerów w projekcie HY2SEPS

TABLE 1. Main activities of the partners in the HY2SEPS project

		FORTH/ICE-HT	LSRE/FEUP	IIC/PAS	IMPERIAL	PSE	HYGEAR	CTI
Membrany	Synteza materiałów	X						X
	Charakterystyka materiałów	X					X	
	Badania właściwości adsorpcyjnych i transportowych	X		X				
	Modelowanie transportu i adsorpcji	X		X				
	Modelowanie i projektowanie membranowego układu separacji	X		X	X	X		
	Projektowanie urządzeń i budowa instalacji prototypowej w skali laboratoryjnej	X					X	X
Adsorbenty	Synteza materiałów		X					
	Charakterystyka materiałów	X						
	Badania właściwości adsorpcyjnych i transportowych		X	X			X	
	Modelowanie transportu i adsorpcji		X	X				
	Testowanie adsorbentów w pilotowej instalacji PSA						X	
	Modelowanie i projektowanie instalacji PSA		X	X	X	X		
	Projektowanie urządzeń i budowa instalacji prototypowej w skali laboratoryjnej						X	
Proces hybrydowy	Modelowanie i projektowanie instalacji hybrydowej				X	X		
	Opracowanie układu do sterowania instalacją hybrydową				X	X		
	Ocena wpływu na środowisko metodą LCA	X	X	X	X	X	X	X
	Projektowanie urządzeń i budowa instalacji prototypowej w skali laboratoryjnej	X					X	X

Projektowanie urządzeń instalacji hybrydowej

W ramach realizacji tego zadania w pilotażowej instalacji PSA oraz membranowej zostaną przeprowadzone badania doświadczalne mające na celu ocenę własności separacyjnych dobranych wcześniej membran i adsorbentów. W następnej kolejności zostaną skonstruowane i przetestowane prototypy instalacji PSA, membranowej i hybrydowej w skali laboratoryjnej.

Skład konsorcjum i podział zadań między partnerami

Konsorcjum realizujące projekt składa się z 7 instytucji z sześciu krajów europejskich, w tym trzy firmy komercyjne plasujące się w kategorii małe i średnie przedsiębiorstwa. Lista partnerów znajduje się poniżej, natomiast w tabeli 1 przedstawiono ich podstawowe zadania.

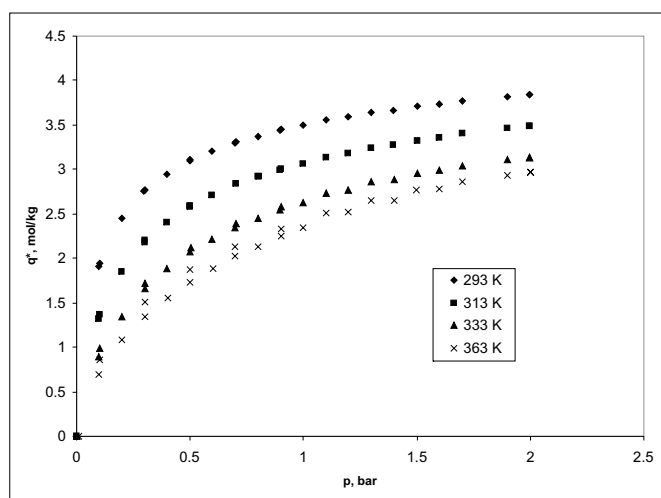
1. *Foundation for Research and Technology Hellas; Institute of Chemical Engineering & High Temperature Chemical Processes (FORTH/ICE-HT)*, Grecja.
2. *Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (LSRE/FEUP)*, Portugalia.
3. Instytut Inżynierii Chemicznej PAN (IIC/PAS), Polska.
4. *Imperial College of Science, Technology and Medicine (IMPERIAL)*, Wielka Brytania.
5. *Process Systems Enterprise Ltd (PSE)*, Wielka Brytania.
6. HYGEAR, Holandia.
7. *Ceramiques Techniques et Industrielles SA (CTI)*, Francja.

Wstępne badania doświadczalne równowagi i kinetyki transportu masy CO₂ i CH₄ na pierwszym materiale membranowym

Równowaga adsorpcji CO₂ i CH₄ na próbce warstwy aktywnej

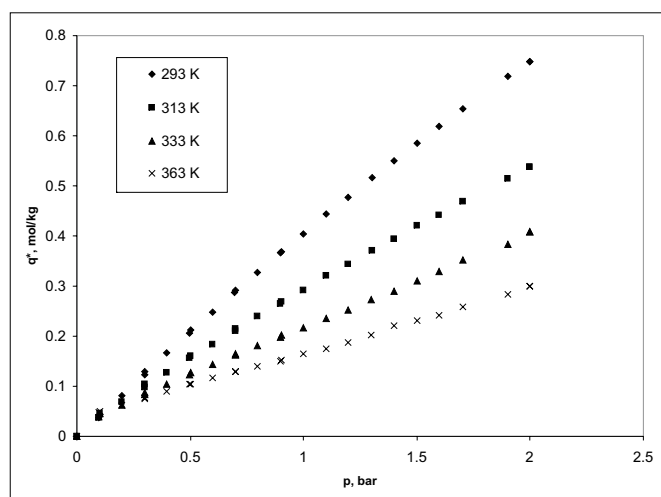
Badania równowagowe i kinetyczne prowadzone były za pomocą analizatora grawimetrycznego firmy Hiden. Dane konieczne do wyznaczenia izoterm adsorpcji i określenia szybkości transportu masy otrzymywane są równocześnie. Z każdym punktem izotermi związana jest bowiem krzywa sorpcji, na podstawie której można wyznaczyć dyfuzyjne stałe czasowe. Punkty izoterm wyznaczano w dwu przebiegach, najpierw zwiększając stopniowo ciśnienie, a następnie je obniżając. Próbkę odgazowywano wstępnie przez 24 godziny w warunkach próżniowych i w temperaturze 150°C. W badaniach przyjęto także, że gęstość próbki wynosi 1,57 g/cm³ [9]. Próbką użytą w badaniach była warstwa aktywna usunięta z nośnika membrany. Próbka ta jest nazywana dalej „warstwą aktywną”.

Na rysunkach 5 i 6 przedstawiono izotermę adsorpcji CO_2 i CH_4 w zakresie ciśnień od 0 do 2 bar oraz dla temperatur 90, 60, 40 i 20°C. Wartości równowagowe dla metanu są o rząd wielkości mniejsze niż w przypadku dwutlenku węgla. Biorąc też pod uwagę fakt, że izotermę metanu są liniowe (również dla niskich temperatur) można w ogólności stwierdzić, że metan adsorbuje się słabo na warstwie aktywnej. Z drugiej strony obserwowano, że równowaga metanu ustala się wyraźnie szybciej niż w przypadku CO_2 . Wyższe wartości równowagowe CO_2 tłumaczy lepsze powinowactwo dwutlenku węgla względem warstwy aktywnej, zawierającej w swej strukturze atomy sodu.



Rys. 5. Izotermę adsorpcji CO_2 na próbce warstwy aktywnej

Fig. 5. Adsorption isotherms of CO_2 on the active layer



Rys. 6. Izotermę adsorpcji CH_4 na próbce warstwy aktywnej

Fig. 6. Adsorption isotherms of CH_4 on the active layer

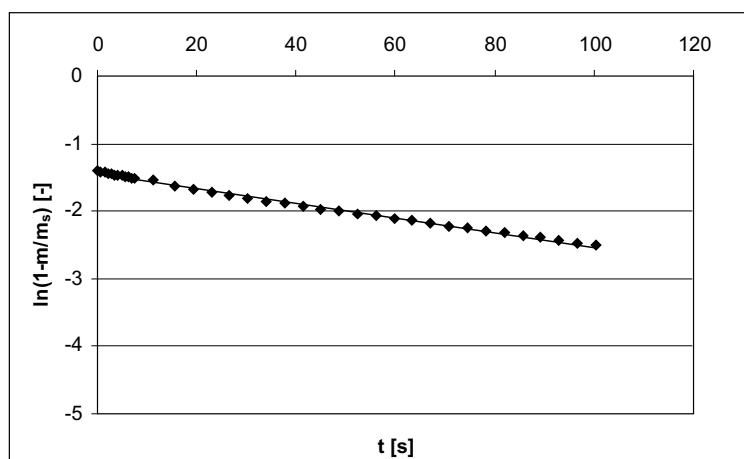
Szybkość transportu masy dla CO₂ i CH₄ na próbce warstwy aktywnej

W trakcie pomiarów równowagowych ciśnienie w zakresie 0—1,2 bar zmieniano z małym krokiem (100 mbar). Było to spowodowane wymogami metody określania dyfuzyjnych stałych czasowych, podanej w pracach [10—12]. Dyfuzyjną stałą czasową można wyznaczyć z krzywej sorpcji, jeżeli zmiana ciśnienia jest skokowa, a krzywa sorpcji obrazuje przejście między dwoma stanami równowagi. W związku z tym, że ciśnienie w aparacie musi być zmieniane płynnie, ze skończoną szybkością (około 100—200 mbar/min), jednorazowa zmiana ciśnienia musi być na tyle mała, żeby czas potrzebny na osiągnięcie nowego poziomu ciśnienia był krótszy niż czas ustalania się równowagi adsorpcji. Krzywą sorpcji w mikro- porach można opisać następującą zależnością [12]:

$$\ln\left(1 - \frac{m}{m_s}\right) \approx \ln\left(\frac{6}{\pi^2 (1 + 3\alpha/\beta)}\right) - \frac{\pi^2 D t}{r^2}$$

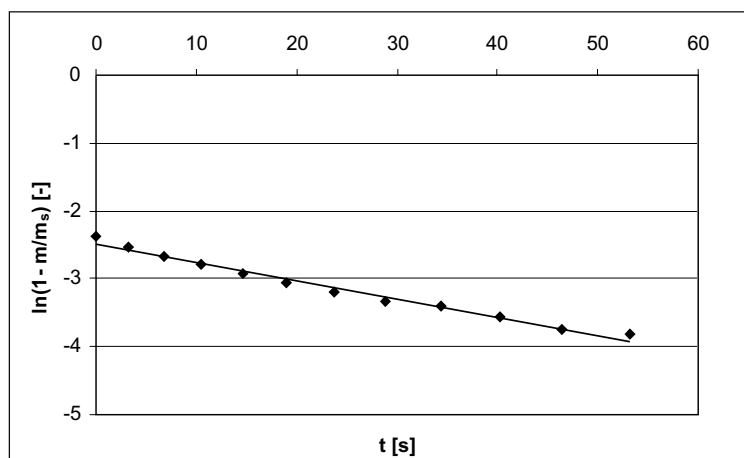
Przykładowe krzywe sorpcji CO₂ i CH₄ w układzie $\ln(1 - m/m_s) = f(t)$ przedstawiono na rysunkach 7 i 8. Są to linie proste, a dyfuzyjne stałe czasowe (D/r^2) wyznacza się ze współczynników kierunkowych tych prostych. Krzywe sorpcji są analizowane od momentu osiągnięcia żądanej wartości ciśnienia w układzie; jest to czas równy 0 na wykresach. Jednak poziomem odniesienia do wyznaczenia ilości masy zaadsorbowanej jest wartość równowagowa dla poprzedniego ciśnienia, stąd na wykresach pojawia się różna od zera masa zaadsorbowana w chwili $t = 0$ s.

W tabeli 2 przedstawiono przykładowe wartości D/r^2 dla CO₂ i CH₄. Dyfuzyjne stałe czasowe metanu są dwa–trzy razy większe niż dla dwutlenku węgla. Z przeprowadzonej analizy rozkładu wielkości cząstek wynika, że cząstki warstwy aktywnej mają w przybli-



Rys. 7. Krzywa sorpcji CO₂ dla ciśnienia 800 mbar i w temperaturze 30°C

Fig. 7. Uptake curve for CO₂ at 800 mbar and 30°C



Rys. 8. Krzywa sorpcji CH₄ dla ciśnienia 800 mbar i w temperaturze 30°C

Fig. 8. Uptake curve for CH₄ at 800 mbar and 30°C

TABELA 2. Przykładowe wartości dyfuzyjnych stałych czasowych CO₂ i CH₄ dla próbki warstwy aktywnej w temperaturze 30°C

TABLE 2. Selected diffusional time constants of CO₂ and CH₄ for the active layer at 30°C

p [mbar]	D/r ² [s ⁻¹]	
	CO ₂	CH ₄
600	1,08 · 10 ⁻³	2,25 · 10 ⁻³
800	1,11 · 10 ⁻³	2,64 · 10 ⁻³
1000	1,14 · 10 ⁻³	2,59 · 10 ⁻³

żeniu kształt kuli o przeciętnej średnicy $9,084 \cdot 10^{-3}$ cm, uśredniony współczynnik dyfuzji CO₂ wynosi $2,3 \cdot 10^{-8}$ cm²/s, a dla CH₄ $5,1 \cdot 10^{-8}$ cm²/s. Wartości te dotyczą temperatury 30°C i zakresu ciśnień 0,6—1 bar.

Podsumowanie

Zaprezentowany został projekt 6. Programu Ramowego UE HY2SEPS jako przykład realizacji priorytetu 6.1 (Zrównoważone Systemy Energetyczne). Zasadniczy cel projektu, którym jest opracowanie hybrydowej instalacji membranowo-adsorpcyjnej, mieści się

w głównych obszarach tematycznych priorytetu tematycznego 6.1. Przedstawiono aktualny stan wiedzy w zakresie produkcji wodoru i jednoczesnego ograniczania związanej z nią emisji CO₂. Wskazano na konieczność podejmowania badań m.in. w zakresie poszukiwania nowych materiałów separacyjnych (membran i adsorbentów) do procesu hybrydowego. Przedstawiono także wstępne wyniki badań dla warstwy aktywnej membrany, będącej obiecującym materiałem do produkcji membran na potrzeby instalacji hybrydowej.

Oznaczenia

- D/r^2 — dyfuzyjna stała czasowa [s⁻¹],
 m — masa zaadsorbowanego gazu [mg],
 m_s — masa gazu zaadsorbowanego przy $t \rightarrow \infty$ [mg],
 p — ciśnienie [bar],
 q^* — stężenie równowagowe w fazie zaadsorbowanej [kmol/kg lub mol/kg],
 t — czas [s],
 $\beta/3\alpha$ — stosunek pojemności sorpcyjnych mikroporów i makroporów w stanie równowagi.

Literatura

- [1] SIRCAR S., GOLDEN T.C., 2000 — Purification of hydrogen by pressure swing adsorption. Separation Science and Technology Vol. 35, s. 667.
- [2] SIRCAR S., WALDRON W.E., RAO M.B., ANAND M., 1999 — Hydrogen production by hybrid SMR-PSA-SSF membrane system. Sep.Pur.Tech. Vol. 17, s. 11.
- [3] ANAND M., RAO M.B., SIRCAR S., 1995 — Hydrogen recovery by adsorbent membranes. Patent USA nr 5 435 836.
- [4] ESTEVES I., MOTA J.P.B., 2002 — Simulation of a new hybrid membrane/pressure swing adsorption process for gas separation. Desalination Vol. 148, s. 275.
- [5] FENG X.S., PAN C.Y., IVORY J., GHOSH D., 1998 — Integrated membrane/adsorption process for gas separation. Chem. Eng. Sci. Vol. 53, s. 1689.
- [6] PERAMANU S., COX B.G., PRUDEN B.B., 1999 — Economics of hydrogen recovery processes for the purification of hydroprocessor purge and off-gasses. International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 24, s.405.
- [7] DOSHI K. J., 1987 — Integrated pressure swing adsorption/membrane separation process. Patent USA nr 4,783,203.
- [8] NIKOLAKIS V. (red.), 2005 — Hybrid Hydrogen — Carbon Dioxide Separation Systems. Aneks I do kontraktu nr SES6 019887.
- [9] RUTHVEN D.M., DERRAH R.I., 1972 — Sorption in Davidson 5A molecular sieves. Can. J. Chem.Eng. Vol. 50, s. 743.
- [10] REID C.R., THOMAS K.M., 1999 — Adsorption of gases on a carbon molecular sieve used for air separation: Linear adsorptives as probes for kinetic selectivity. Langmuir Vol. 15, 3206.

- [11] O'KOYE I.P., BENHAM M., THOMAS K.M., 1997 — Adsorption of gases and vapors on carbon molecular sieves. *Langmuir* Vol. 13, 4054.
- [12] RUTHVEN D.M., RAGHAVAN N.S., HASSAN M.M., 1986 — Adsorption and diffusion of nitrogen and oxygen in a carbon molecular sieve. *Chem.Eng.Sci.* Vol. 41, 1325.

Krzysztof WARMUZIŃSKI, Marek TAŃCZYK, Manfred JASCHIK

Hybrid hydrogen — carbon dioxide separation systems. Presentation of the HY2SEPS project

Abstract

Increased CO₂ emissions in the atmosphere are the result of human activities related to energy production from fossil fuels. Fossil fuels are expected to be the main source of energy for the next decades, and the main source of CO₂ emissions associated with human activity. To meet future regulations and standards, sustainable energy systems based on fossil fuels will require a significant reduction of emitted greenhouse gases and other pollutants. According to the 4/2004 European Environmental Agency report, CO₂ emissions from fossil fuels account to 78% of the total EU greenhouse gases emissions. The reduction of CO₂ emissions is included in the workprogramme of Priority 6.1. The case examined in the “Hybrid hydrogen — carbon dioxide separation systems” (HY2SEPS) project is the pre-combustion CO₂ capture, which is one of the four strategically important research areas of the thematic priority 6.1.

The main goal of the HY2SEPS project is the development of a hybrid membrane/ pressure swing adsorption (PSA) H₂/CO₂ separation process, which will be a part of a fossil fuel de-carbonization process used for the pre-combustion CO₂ capture. Methane steam reforming is currently the major route for hydrogen production and will be employed as a model case. High purity hydrogen (99.99+%) is usually recovered from the reformat by using a PSA process. A typical PSA waste gas stream (CO₂ ~55%, H₂ ~35%, CH₄ & CO ~ 15%) is not usually recycled since it has to be recompressed to the PSA feed pressure for recovering only a small fraction of the recycled hydrogen. Furthermore, it cannot be used for CO₂ sequestration since it contains significant amounts of H₂ and CH₄. A hybrid process is expected to combine the high throughput and H₂ product purity of a PSA process with the lower operating costs of a membrane process. It is expected to enhance the overall H₂ recovery and provide an H₂-free CO₂ stream ready for capture and sequestration.

Below are listed main task carried out within the HY2SEPS project.

1. Material research related to existing and new membrane and sorbent materials.
2. Process design and integration.
3. Evaluation of hybrid process sustainability using life cycle analysis.
4. Component design.

Preliminary experimental studies for the adsorption equilibria and kinetics of the mass transport of CO₂ and CH₄ on the first membrane material were performed. For the sample scraped off the active layer of the membrane, equilibrium and kinetic experiments were done over the pressure range 0–2 bar

and temperatures between 20 and 90°C. It is concluded that the equilibrium capacities for methane are by an order of magnitude lower than those for carbon dioxide (Figs 5 and 6). In the case of diffusional time constants the appropriate values for methane are 2—3 times higher than those for carbon dioxide (Tab. 1).

KEY WORDS: carbon dioxide capture, hydrogen production, hybrid process, pressure swing adsorption, membrane processes