



Adsorpce v CCS technologiích – konstrukce laboratorní jednotky

Michael DVOŘÁK^{1,}, Jan HRDLIČKA¹, Lukáš PILAŘ¹*

¹ České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Ústav energetiky, Technická 4, 166 28 Praha 6

* **Email:** michael.dvorak1@fs.cvut.cz

V tomto článku jsou porovnány jednotlivé procesy umožňující záchyt CO₂ v rámci post-combustion technologií. Dále je popsán návrh jednotky pro záchyt CO₂ pracující na principu PSA a popis funkce navrhované adsorpční jednotky. V článku je také představen 3D návrh adsorpční jednotky.

Klíčová slova: CCS, post-combustion, VPSA, adsorpce, adsorpční jednotka

1 Úvod

Tento článek obsahuje shrnutí dosavadních poznatků v oblasti technologií zachycování CO₂ ze spalin zdrojů spalujících fosilní, nebo biomasová paliva se zaměřením na adsorpci pomocí pevných sorbentů. Technologie Carbon Capture and Storage (CCS) je soubor technologií navržených ke snížení množství oxidu uhličitého uvolňovaného do atmosféry po spalování fosilních paliv. Technologie CCS lze využít i v jiných energeticky náročných odvětvích (např. cement, metalurgie, petrochemie atd.). Dnes jsou tyto technologie považovány za klíčové pro aktivní snižování skleníkových plynů, protože oxid uhličitý je jedním ze skleníkových plynů způsobujících globální oteplování. [1, 2]

2 Post-combustion metody

Principy metod záchytu CO₂ po spalovacím procesu, tedy post-combustion, můžeme dělit následovně:

- Absorpce
- Membránová separace
- Kryogéní procesy
- Biologické procesy
- Adsorpce

Výše zmiňované principy jsou v článku dále popsány.

2.1 Absorpce

Absorpce je proces, při kterém se plyn rozpouští v kapalném rozpouštědle. V případě, kdy se plyny na kapalinu pouze váže, ale nevytváří s ní chemické vazby, mluvíme o fyzikální adsorpci. Pokud by docházelo k vytváření nových sloučenin mluvíme o chemické adsorpci. [3]

Klíčovým parametrem při procesu adsorpce je teplota. Při vysokých teplotách se účinnost procesu adsorpce snižuje. Toto má také vliv na další vedlejší reakce, jako je koroze, pění,

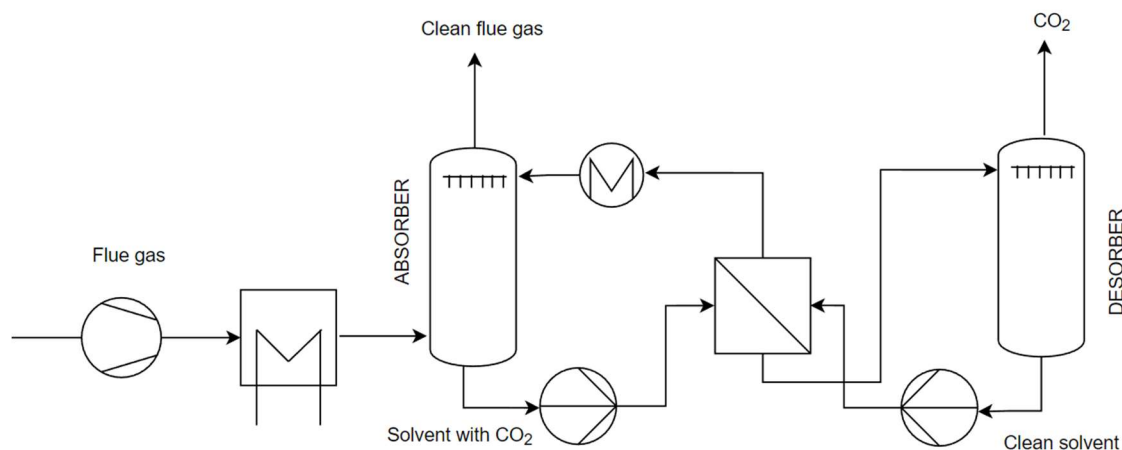


těkavost roztoku. Dále degradace roztoku, nebo tvorba solí při dosažení vysokých teplot. Jedním z hlavních provozních problémů je koroze absorpční jednotky. Jinak se jedná o průmyslově velmi dobře zvládnutý proces velmi podobný mokrému odsiřování spalin z velkých spalovacích zdrojů. [4]

První rozpouštědla testovaná v procesu absorpce byla převzata právě z konvenčních procesů úpravy plynů. Tato rozpouštědla byla vesměs na bázi aminů. Druhá generace rozpouštědel se skládá z funkcionalizovaných rozpouštědel.

Mezi hlavní výhody absorpce patří: jde o technologicky zvládnutý proces, vznikající sloučeniny lze dále využít a dosahuje vysokého separačního faktoru. Nevýhodou tohoto procesu je nutnost vysoké vstupní koncentrace CO_2 při využití fyzikální absorpce, dále nutnost vysokého předčištění plynu. Mezi nevýhody také patří vysoká korozivita a toxicita solventu.

Schématický diagram absorpce je znázorněn na následujícím obrázku (Obr. 1).



Obr. 1 Schématický diagram absorpce

2.2 Membránová separace

Membránová separace pracuje na principu tzv. molekulového síta. Díky velikosti membránové matrice je možné separovat jednotlivé sloučeniny plyné směsi na základě velikosti molekul. [3]

Momentálně nejvíce diskutovaná a podrobovaná experimentálním měřením jsou síta na bázi polymerů, nebo anorganické membrány. Polymerní membrány na bázi skelných vláken jsou tuhé, vykazují dobrou selektivitu vůči CO_2 , ale horší propustnost. Na druhou stranu polymery vlastnostmi podobnými gumě jsou elastické a mají mnohem lepší propustnost, avšak horší selektivitu. [5]

Další variantou membránové separace je tzv. membránová absorpce, kdy membrána nese kapalinu, která absorbuje oxid uhličitý.

Výhodou membránové separace je vysoká čistota výstupního CO_2 . Nevýhodou je nutný tlakový rozdíl mezi extrahovanou složkou a vstupním plynem, nutné je také velmi dobré předčištění spalin. [5]



2.3 Kryogenní separace

Kryogenní separace CO₂ ze spalin se provádí chlazením spalin na takovou úroveň aby oxid uhličitý zkondenzoval. Následně je separován v kapalně formě. Tento proces separace je velmi energeticky náročná. Při atmosférickém tlaku a parciálním tlaku CO₂ ve spalinách odpovídající 1%obj. je teplota rosného bodu -121,9 °C. Výhodou tohoto procesu je produkce kapalného oxidu uhličitého, čímž se eliminují náklady na přepravu. Další výhodou je vysoká čistota CO₂ a to až 99%. Nevýhodou je již zmíněná energetická náročnost a omezený separační faktor. Tento způsob separace se používá především jako koncový dočišťující. [6]

2.4 Biologické procesy

Tato metoda využívá výhod přirozené vlastnosti rostlin, a to fotosyntézy. Využívají se zejména řasy k separaci oxidu uhličitého a jeho přeměně na kyslík. Schopnost některých řas adaptovat se a tolerovat různé extrémní podmínky zvyšuje použitelnost této metody mimo laboratorní podmínky. Pro zlepšení podmínek kultivace je použito trubkových bio-reaktorů, kde nedochází k omezení přístupu světla nutného pro kultivaci řas. Důležitými faktory pro dosažení maximální účinnosti jsou mimo jiné hodnota pH, teplota roztoku, koncentrace a doba expozice plynu. Běžné optimální hodnoty teplot pro růst řas jsou mezi 20 až 45 °C. Některé řasy jsou však schopny tolerovat i teploty dosahují hodnot 120 °C. Optimální hodnota pH se pohybuje od 7 do 10. Avšak některé řasy jsou schopny prosperovat v silně kyselém prostředí. [7, 8]

2.5 Adsorpce

Adsorpce je proces, při kterém je separovaný plyn zachycen látkou v pevném skupenství. Princip zachytu CO₂ adsorpcí je velmi podobný absorpčnímu procesu. Podobně jako u absorpce můžeme i adsorpci rozdělit na fyzikální a chemickou. [9]

V průběhu posledních let bylo vynaloženo značné úsilí na vývoj sorbentů vhodných pro adsorpci CO₂. Mezi sorbenty schopné fyzikální adsorpce patří sorbenty na bázi zeolitů a aktivního uhlí.

Aktivní uhlí má obecně vysokou sorpční kapacitu, ale nízkou selektivitu vůči CO₂ zvláště pak ve směsi s dusíkem. Proto nejsou sorbenty na bázi aktivního uhlí příliš vhodné. Aby bylo dosaženo vysoké odlučivosti bylo by třeba použít vysoké množství sorbentu. Naproti tomu zeolity mají vyšší selektivitu vůči CO₂, ale nižší sorpční kapacitu. Jejich schopnost adsorpce navíc negativně ovlivňuje přítomnost vlhkosti v plynu. [10]

Méně úsilí však bylo vynaloženo do vývoje adsorpčních jednotek zvláště pak kontinuálních. Většina testů byla také provedena se simulovanými spalinami (směs 15% CO₂ a 85% N₂). Není tedy plně prozkoumán vliv zbytkových složek spalin na proces adsorpce.

Podle způsobu adsorpce a desorpce dělíme procesy na:

- Adsorpce za změny tlaku (PSA)
- Adsorpce za změny teploty (TSA)

Speciálním případem procesů PSA a TSA jsou pak vakuová adsorpce (VPSA) a adsorpce vakuová v kombinaci se změnou teploty (VTSA).



2.5.1 Adsorpce PSA

Při tomto způsobu adsorpce je oxid uhličitý adsorbován na povrchu částic pod vysokým tlakem. Snížením tlaku dojde k oslabení silového účinku a z povrchu sorbentu se začne uvolňovat zachycený oxid uhličitý. Tlakový rozdíl mezi adsorpční fází a desorpční fází může dosahovat až vyšších jednotek MPa. Ve většině aplikací tento rozdíl však činí spíše desetiny MPa. Desorpční fáze probíhá většinou za atmosférického tlaku. Pokud desorpce probíhá za částečného nebo plného podtlaku mluvíme o vakuové sorpci (VSA). Proces PSA a VSA lze kombinovat do procesu VPSA. Regenerace (proplach) sorbentu probíhá za atmosférického tlaku. [11]

Obvykle se PSA jednotky skládají z několika paralelně pracujících adsorbérů a dosahují tak kontinuálního provozu. Nevýhodou PSA procesu jsou právě vysoké tlaky, které vyžadují použití kompresoru, což zvyšuje energetickou náročnost procesu. Další nevýhodou je pomalé cyklování, nízká kapacita sorbentů, která je právě vysoce závislá na tlakovém rozdílu. Výhodou tohoto procesu je dostupnost, flexibilita a možnost plně automatizovaného procesu.

Vliv kontaminace zbytkovými složkami spalin (jako SO₂, těžké kovy, atp.) nebyl ještě plně prozkoumán.

2.5.2 Adsorpce TSA

Jak již bylo řečeno TSA adsorpce probíhá za rozdílných teplot. Samotná adsorpce probíhá za normální (ambientní) teploty. Postupným zvyšováním teploty se zvýší kinetická energie adsorbovaných molekul a tím dojde k uvolnění adsorbovaného plynu. Obvykle se desorpční teplota pohybuje v rozmezí od 120 do 250 °C. [10]

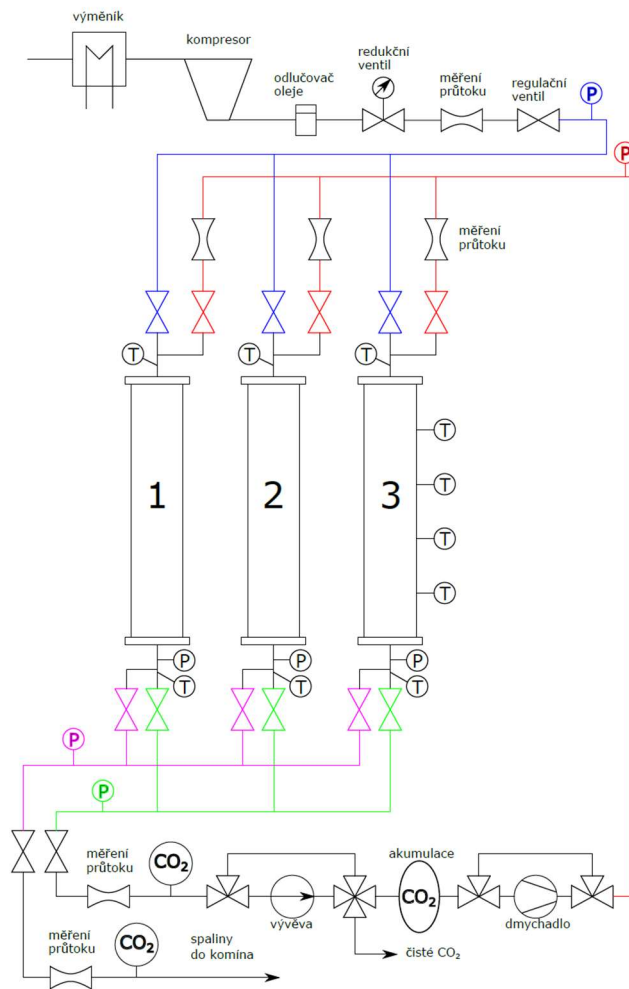
Proces TSA může probíhat buď v přímém, nebo v nepřímém režimu. V přímém režimu dochází při desorpci k přímému kontaktu ohřívacího média a sorbentu. V nepřímém režimu se sorbent ohřívá přes výměník tepla. Tato metoda je náročnější na provedení, neboť sorbent je v pevné fázi. [10]

Výhodou TSA procesů je možnost regenerace tepla ze spalin a tím snížit energetickou náročnost celého procesu. Současným provozem několika adsorpčních jednotek lze přenášet teplo mezi těmito jednotkami a tím opět snížit energetickou náročnost. Nevýhodou může být energetická náročnost procesu, pokud nedochází k regeneraci tepla. Další nevýhodou je tlaková ztráta sorbentu. Tento problém lze eliminovat použitím adsorbéru s fluidní vrstvou, nevýhodou je ovšem již zmíněný výměník tepla pro pevnou fázi sorbentu. Sorbenty využívané v procesu TSA jsou dražší než sorbenty používané pro PSA a to z důvodu nutnosti teplotní stability.

3 Adsorpční jednotka

Na základě výše uvedených způsobů adsorpce a rešerše konstrukcí adsorpčních jednotek v jiných výzkumných skupinách bylo přistoupeno ke konstrukci jednotky pracující na principu VPSA. Desorpce bude tedy probíhat za částečného podtlaku způsobeného vývěvou.

Hlavní části adsorpční jednotky se budou skládat z předúpravy spalin, vlastních adsorpčních kolon, vývěvy, ventilátoru pro regeneraci adsorbentu. Další části pak bude tvořit zařízení pro zajištění bezpečného a automatizovaného provozu jednotky. Návrhový P&I diagram je zobrazen na následujícím obrázku (Obr. 2).



Obr. 2 P&I diagram adsorpční jednotky

Hlavní návrhové parametry jednotky vyplývající z požadavků a řešerše ostatních výzkumných adsorpčních zařízení jsou tyto. Průtok spalin je zvolen tak, aby odpovídal hodnotě 30 až 50 m³/h. Vstupní teplota do adsorpčních jednotek je navržena přibližně o teplotě 2 až 4 °C.

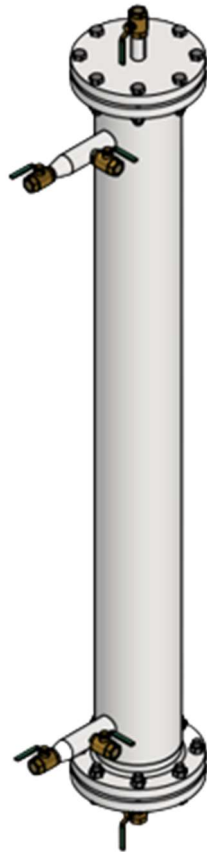
Předúprava spalin se skládá z výměníku, kde dojde ke zkondenzování vodních par ve spalinách, tak aby nebyl znehodnocen použitý sorbent. Dále jsou spaliny stlačeny na tlak 8 bar. V navazujícím regulačním ventilu je poté tlak zregulován na provozní hodnotu adsorbéru (5 bar).

Vlastní adsorpční jednotky jsou tvořeny nerezovými válci DN 200 PN 10, které jsou opatřeny nezbytnými armaturami a regulací. Na obrázku (Obr. 2) je vidět, že bylo přistoupeno ke konstrukci tří (3) adsorpčních válců. Při provozu jednotky jeden válec adsorbuje CO₂ z plynu, dva potom desorbují případně regenerují. Vzhledem k prozatímni nezkušenosti s konstrukcí těchto jednotek, je konstrukce jednotky uzpůsobena, tak aby bylo možné v případě potřeby přidat další adsorpční válec.

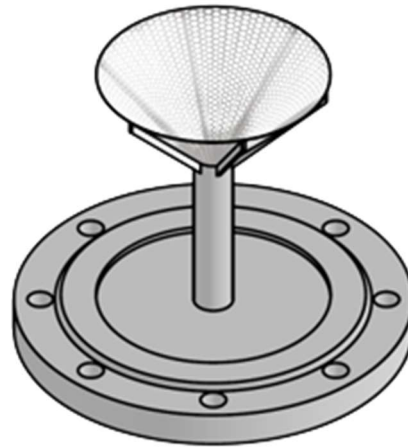
Víko a dno každého válce je přírubové konstrukce opatřené kulovým ventilem pro bezproblémové vkládání a vysypávání adsorbčního materiálu. Konstrukce vstupu a výstupu plynu do válce musí zabezpečit nemožnosti úniku adsorpčního materiálu mimo adsorpční válec, neboť by mohlo dojít k poškození navazující technologie.



Na obrázku (Obr. 3) a na obrázku (Obr. 4) je pak 3D model adsorpčního válce a jeho víka respektive dna i se sítím zajišťující nemožnost úniku adsorbentu mimo pracovní prostor válce.



Obr. 3 3D model adsorpčního válce



Obr. 4 3D model víka/dna válce

4 Závěr

V této práci byly shrnuty poznatky k post-combustion záchytu CO₂ ze spalin. Byly shrnuty dosavadní metody záchytu a poznatky o výhodách a nevýhodách daných metod. Z této rešerše vyplynula metoda použitá ke konstrukci adsorpční jednotky, která bude pracovat na principu VPSA.

Dále byl představen konstrukční návrh vlastní jednotky P&I diagram, hlavní komponenty a 3D návrhový model, který bude použit ke stavbě jednotky.

Dalším postupem prací bude dokončení konstrukce jednotky, její stavba a optimalizace. Po provedení funkčních testů na inertních plynech, popřípadě vzduchu bude přistoupeno k testům na reálných spalinách. Zde bude plně prozkoumán vliv provozních parametrů, použitých sorbentů, zbytkových sloučenin a prvků v reálných spalinách na adsorpci. Ve spolupráci s VŠCHT jsou také připravovány nové typy sorbentů, které budou na jednotce otestovány a porovnány s již existujícími a používanými sorbenty na bázi zeolitů a aktivního uhlí.



Poděkování

Tato práce byla podpořena z projektu Centrum výzkumu nízkouhlíkových energetických technologií CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000753.

Použitá literatura

- [1] SONG, Chunshan. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. *Catalysis Today* [online]. 2006, **115**(1-4), 2-32 [cit. 2022-01-15]. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2006.02.029
- [2] CORMOS, Ana-Maria a Abel SIMON. Dynamic Modeling and Validation of Post-combustion Calcium-looping Process. 24th European Symposium on Computer Aided Process Engineering [online]. Elsevier, 2014, 2014, s. 1645-1650 [cit. 2022-05-31]. Computer Aided Chemical Engineering. ISBN 9780444634344. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-63455-9.50109-4
- [3] VEGA, F., F.M. BAENA-MORENO, Luz M. GALLEGO FERNÁNDEZ, E. PORTILLO, B. NAVARRETE a Zhien ZHANG. Current status of CO₂ chemical absorption research applied to CCS: Towards full deployment at industrial scale. *Applied Energy* [online]. 2020, 260 [cit. 2022-06-06]. ISSN 03062619. Dostupné z: doi:10.1016/j.apenergy.2019.114313
- [4] SVENDSEN, Hallvard F., Erik T. HESSEN a Thor MEJDELL. Carbon dioxide capture by absorption, challenges and possibilities. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2011, 171(3), 718-724 [cit. 2022-08-01]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2011.01.014
- [5] MORALI, Ugur, Hakan DEMIRAL a Sevgi SENSOZ. Synthesis of carbon molecular sieve for carbon dioxide adsorption: Chemical vapor deposition combined with Taguchi design of experiment method. *Powder Technology* [online]. 2019, 355, 716-726 [cit. 2022-06-06]. ISSN 00325910. Dostupné z: doi:10.1016/j.powtec.2019.07.101
- [6] DE GUIDO, Giorgia a Laura Annamaria PELLEGRINI. Calculation of solid-vapor equilibria for cryogenic carbon capture. *Computers & Chemical Engineering* [online]. 2022, 156 [cit. 2022-06-06]. ISSN 00981354. Dostupné z: doi:10.1016/j.compchemeng.2021.107569
- [7] ONYEAKA, Helen, Taghi MIRI, KeChrist OBIKEKE, Abarasi HART, Christian ANUMUDU a Zainab T. AL-SHARIFY. Minimizing carbon footprint via microalgae as a biological capture. *Carbon Capture Science & Technology* [online]. 2021, 1 [cit. 2022-06-06]. ISSN 27726568. Dostupné z: doi:10.1016/j.ccst.2021.100007
- [8] GOLI, Amin, Ahmad SHAMIRI, Amirreza TALAIEKHOZANI, Nicky ESHTIAGHI, Nasrin AGHAMOHAMMADI a Mohamed Kheireddine AROUA. An overview of biological processes and their potential for CO₂ capture. *Journal of Environmental Management* [online]. 2016, 183, 41-58 [cit. 2022-08-01]. ISSN 03014797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2016.08.054
- [9] WANG, Lu, Zhen LIU, Ping LI, Jianguo YU a Alirio E. RODRIGUES. Experimental and modeling investigation on post-combustion carbon dioxide capture using zeolite 13X-APG by hybrid VTSA process. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2012, 197, 151-161 [cit. 2022-06-01]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2012.05.017
- [10] JIANG, Nan, Yuanhui SHEN, Bing LIU, Donghui ZHANG, Zhongli TANG, Guobing LI a Bo FU. CO₂ capture from dry flue gas by means of VPSA, TSA and TVSA. *Journal of*



- CO2 Utilization [online]. 2020, 35, 153-168 [cit. 2022-06-01]. ISSN 22129820. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcou.2019.09.012
- [11] DURÁN, Inés, Fernando RUBIERA a Covadonga PEVIDA. Modeling a biogas upgrading PSA unit with a sustainable activated carbon derived from pine sawdust. Sensitivity analysis on the adsorption of CO₂ and CH₄ mixtures. Chemical Engineering Journal [online]. 2022, 428 [cit. 2022-05-31]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2021.132564