

**Dariusz WAWRZYŃCZAK\***, **Dominika BUKALAK**

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii  
Instytut Zaawansowanych Technologii Energetycznych  
ul. Dąbrowskiego 73, 42-201 Częstochowa

\* e-mail: dwawrzynczak@is.pcz.czest.pl

## Separacja CO<sub>2</sub> z gazów spalinowych metodą V-PSA na zeolicie 13X

Spalanie paliw kopalnych przyczynia się do nadmiernej emisji gazów cieplarnianych, zaś największym emitentem dwutlenku węgla jest przemysł energetyczny. Jednym ze sposobów redukcji emisji CO<sub>2</sub> do atmosfery jest jego wychwytywanie ze strumienia spalin oraz magazynowanie lub zastosowanie w przemyśle. Do wychwytywania dwutlenku węgla z gazów spalinowych zaproponowano metodę adsorpcyjną. Dokonano oceny właściwości komercyjnego zeolitu 13X poprzez przedstawienie charakterystyki pojemności sorpcyjnej za pomocą testu programowanej temperaturowo adsorpcji oraz możliwości jego regeneracji w układzie próżniowym TG-Vacuum (test wieloetapowej adsorpcji/regeneracji). W celu określenia przydatności zastosowanego adsorbentu do separacji dwutlenku węgla pochodzącego ze spalania węgla w konwencjonalnych elektrowniach przeprowadzono testy separacji CO<sub>2</sub> z symulowanej mieszanki gazów spalinowych techniką adsorpcji zmiennociśnieniowej z zastosowaniem próżni w etapie regeneracji złoża (V-PSA). W badaniach uwzględniono wpływ ciśnienia oraz czasu etapu adsorpcji/regeneracji złoża na średnie stężenie dwutlenku węgla, uzyskiwane w produkcie wzbogaconym, jak również na stopień odzysku dwutlenku węgla z gazu zasilającego.

**Słowa kluczowe:** adsorbenty, separacja CO<sub>2</sub>, adsorpcja, V-PSA

### Wprowadzenie

Wytwarzanie energii w procesach spalania paliw kopalnych jest przyczyną nadmiernej emisji gazów cieplarnianych, która spowodowała, że jednym z głównych priorytetów polityki energetycznej UE jest dążenie do ich ograniczenia. Aby zapobiec zmianom klimatu, Parlament Europejski uchwalił pakiet projektów legislacyjnych [1] określanych jako pakiet klimatyczny nazywany „Pakiem Energetycznym 3 x 20”, mówiący o:

- zmniejszeniu emisji gazów cieplarnianych do 2020 r. co najmniej o 20% w porównaniu do 1990 r.,
- racjonalnym wykorzystaniu energii i ograniczeniu jej zużycia o 20%,
- zwiększeniu udziału energii produkowanej z OZE do 20% całkowitego zużycia energii w UE w 2020 r.

Wobec stawianych wymagań istnieje konieczność rozwoju technologii, które z powodzeniem będą mogły sprostać postawionym celom.

Jednym ze sposobów redukcji emisji CO<sub>2</sub> jest jego wychwytywanie ze strumienia spalin oraz magazynowanie lub zastosowanie w przemyśle. Dobór odpowied-

niej metody wychwytywania dwutlenku węgla ze spalin zależy od wielu czynników, przede wszystkim od temperatury i ciśnienia spalin [2]. W przypadku spalin pochodzących z elektrowni mamy do czynienia z dużymi objętościami gazów pod ciśnieniem atmosferycznym. Z kolei stężenie dwutlenku węgla w gazach spalinowych zależy od typu kotła, w jakim zachodzi proces spalania, jak również od rodzaju stosowanego paliwa i wynosi około 5% obj. w przypadku elektrowni opalanych gazem oraz około 15% obj. dla elektrowni węglowych (spaliny suche) [2]. Wśród metod separacji dwutlenku węgla ze spalin kotłowych wyróżnia się: absorpcję fizyczną, chemiczną, adsorpcję, separację membranową oraz kriogeniczną.

Najbardziej rozwinięty i możliwy do zastosowania na skalę przemysłową jest proces z zastosowaniem skrubców aminowych [3, 4]. Produkt uzyskany w tym procesie charakteryzuje się dużą czystością przy wysokiej efektywności procesu oczyszczania. Jednak metoda ta wymaga użycia drogich cieczy absorpcyjnych, a konieczność doprowadzenia ciepła do procesu regeneracji, jak również degradacja absorbentu dodatkowo podwyższają koszty eksploatacyjne. Z uwagi na konieczność schładzania całej objętości gazu zastosowanie metody kriogenicznej do separacji CO<sub>2</sub> nie jest atrakcyjne pod względem ekonomicznym, ale w połączeniu z innymi technikami może być korzystne, zwłaszcza gdy istnieje potrzeba skroplenia dwutlenku węgla w celu jego przetransportowania do miejsca magazynowania lub utylizacji [5]. Z kolei proces membranowy, z uwagi na mały stopień separacji, wymaga zastosowania wieloetapowego procesu rozdzielania z recyrkulacją strumienia produktu, prowadząc do złożoności procesu i dużej energochłonności [6]. Alternatywą procesu wzbogacania mieszaniny gazów spalinowych w dwutlenek węgla jest metoda adsorpcyjna. Adsorpcja zmiennociśnieniowa jest procesem powszechnie stosowanym przy rozdzielaniu mieszaniny gazów, m.in. do wydzielania wodoru z gazów przemysłowych, otrzymywania tlenu i azotu z powietrza, separacji metanu czy węglowodorów, osuszania gazów. Charakteryzuje się niskim nakładem energetycznym oraz krótkim czasem cykli. Badania nad rozwojem tej technologii ukierunkowane są na uzyskanie wysokiego stężenia dwutlenku węgla w produkcie przy wysokim stopniu odzysku oraz na obniżenie zapotrzebowania na adsorbent i energię niezbędną w procesie separacji. Bardzo ważnym czynnikiem przy prowadzeniu procesu adsorpcji jest odpowiedni dobór substancji adsorbującej. Istotą procesu jest pochłanianie przez adsorbent jednego ze składników mieszaniny gazowej, który w kolejnym etapie jest desorbowany poprzez obniżenie ciśnienia (PSA), obniżenie ciśnienia poniżej ciśnienia atmosferycznego (V-PSA) lub podwyższenie temperatury (TSA). Jako adsorbenty stosuje się substancje porowate o dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej. Do grupy tej można zaliczyć węgle aktywne, sита węglowe molekularne oraz zeolity. Aby proces mógł być prowadzony w sposób ciągły, konieczne jest zastosowanie co najmniej dwóch kolumn wypełnionych sorbentem stanowiącym złożę. W celu zwiększenia efektywności procesu i uzyskania produktu o możliwie wysokiej czystości w procesach przemysłowych stosuje się systemy złożone z kilku lub kilkunastu złożów. Głównymi zaletami instalacji adsorpcji zmiennociśnieniowej są [7]:

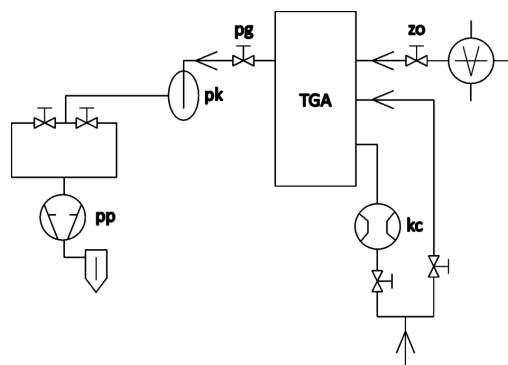
- niskie koszty inwestycyjne oraz eksploatacyjne,
- szybkość działania,
- długa żywotność stosowanego adsorbentu,
- duża wydajność procesu i stałe koszty ruchowe.

Odmianą techniki PSA jest adsorpcja zmiennociśnieniowa z zastosowaniem próżni podczas etapu regeneracji złoża (V-PSA). Istotą tego procesu jest wychwycenie danego składnika z mieszaniny gazowej poprzez jego adsorpcję w porach ciała stałego, a następnie regenerację złoża poprzez obniżenie ciśnienia (poniżej ciśnienia atmosferycznego) i oczyszczenie sorbentu oraz przygotowanie go do kolejnego cyklu. Dzięki obniżonemu ciśnieniu podczas etapu regeneracji złoża gaz w etapie adsorpcji nie musi być znacznie sprężany.

W celu potwierdzenia zalet techniki adsorpcji zmiennociśnieniowej z zastosowaniem obniżonego ciśnienia w etapie regeneracji (V-PSA) w procesie separacji dwutlenku węgla z symulowanej mieszaniny gazów spalinowych prze-prowadzono testy na zeolicie 13X. Testy te obejmowały badania wstępne przy zastosowaniu układu TG-Vacuum oraz dwukolumnowej instalacji adsorpcyjnej. Pozwoliły zarówno ukazać właściwości sorbentu podczas cyklicznej pracy adsorpcji/desorpcji oraz określić wpływ ciśnienia i czasu na średnie stężenie dwutlenku węgla w produkcie, jak również odzysk CO<sub>2</sub> z gazu zasilającego.

## 1. Badania wstępne

W poszukiwaniu skutecznych adsorbentów CO<sub>2</sub> niezmiernie istotna jest ocena ich pojemności sorpcyjnej, czasu potrzebnego do osiągnięcia równowagowej pojemności sorpcyjnej oraz zdolności do desorpcji. Charakterystyki te można wykonać za pomocą metody termogravimetrycznej TGA. Metoda TGA jest prostą i szybką metodą laboratoryjną pozwalającą na ocenę pojemności sorpcyjnej materiałów i określenie ich przydatności do separacji CO<sub>2</sub> oraz wyznaczenie profili sorpcji/desorpcji dla badanych adsorbentów.



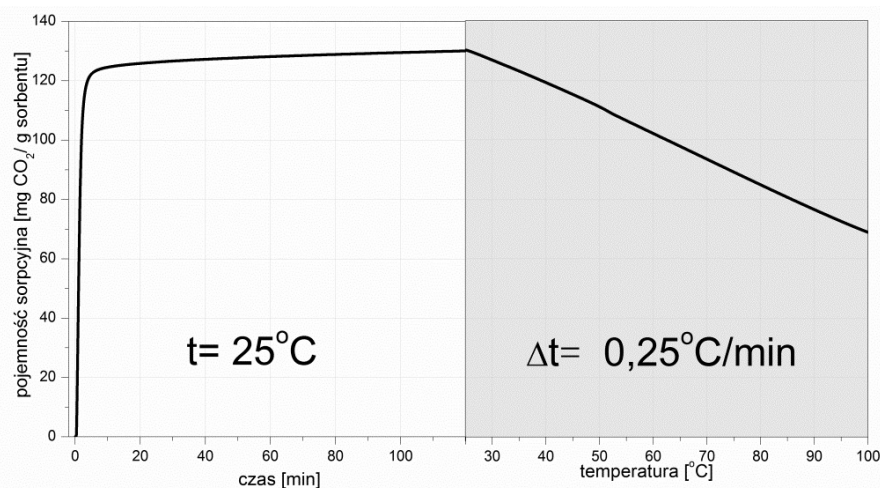
Rys. 1. Schemat stanowiska do badań procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej z zastosowaniem termowagi oraz układu próżniowego: pp - pompa próżniowa, zo - zawór odpowietrzający, pg - pułapka gazowa, pk - pułapka kriogeniczna, kc - kontroler ciśnienia

Przeprowadzone badania wstępne polegały na określeniu czynnej pojemności sorpcyjnej oraz możliwości zastosowania w układzie próżniowym zeolitu 13X. Zastosowany do badań sorbent w formie granulatu charakteryzował się dużą powierzchnią właściwą na poziomie  $466 \text{ m}^2/\text{g}$ , objętość porów wynosiła  $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ , a średnia średnica porów  $9,313 \text{ \AA}$ . Dodatkowo dla badanego sorbentu przeprowadzony został test programowanej temperaturowo adsorpcji. Schemat stanowiska badawczego został przedstawiony na rysunku 1.

Głównym elementem układu TG-Vacuum jest termograwimetr TGA/SDTA 851°. Aby praca w układzie symulowała proces V-PSA, termograwimetr został wyposażony w układ pozwalający na sterowanie ciśnieniem w etapie desorpcji. Badania sorbentu przeprowadzone zostały zgodnie z poniższymi procedurami.

### 1.1. Test programowanej temperaturowo adsorpcji (TPTA)

Test programowanej temperaturowo adsorpcji składał się z trzech etapów: regeneracji sorbentu, adsorpcji  $\text{CO}_2$  w stałej temperaturze (nasycaenie sorbentu) oraz adsorpcji/desorpcji  $\text{CO}_2$  przy zmianie temperatury.



Rys. 2. Profil TG dla zeolitu 13X na podstawie testu programowanej temperaturowo adsorpcji

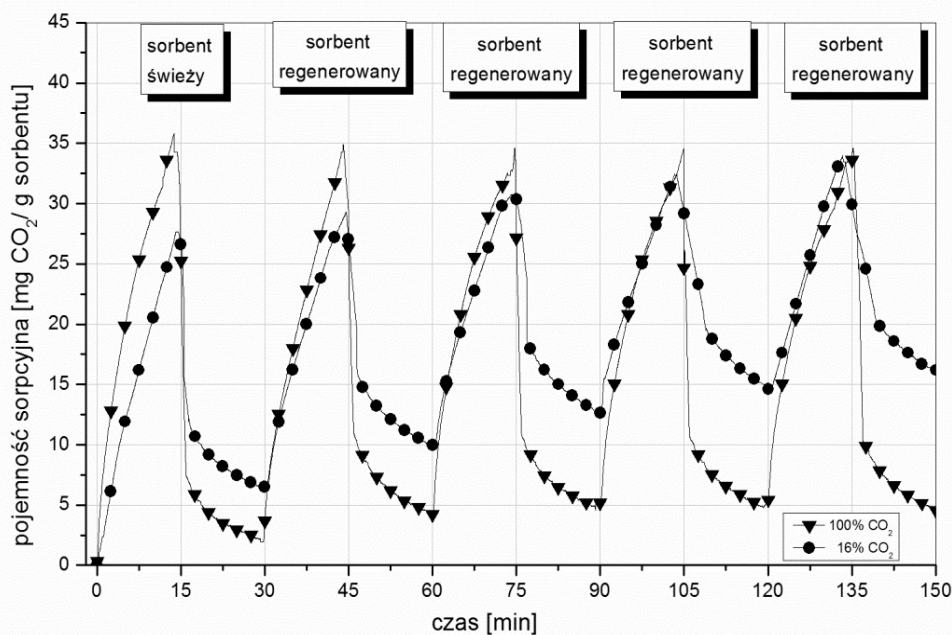
Badania rozpoczęto od regeneracji próbki sorbentu poprzez ogrzewanie w atmosferze azotu od temperatury 25 do  $100^\circ\text{C}$  (szybkość ogrzewania  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) oraz wygrzewanie w tej temperaturze przez 15 minut (do osiągnięcia stałej masy próbki). Następnie próbka została ochłodzona do temperatury  $25^\circ\text{C}$ , po czym w drugim etapie poddano ją procesowi adsorpcji (nasycaenia)  $\text{CO}_2$  przez założony okres 120 minut w strumieniu czystego dwutlenku węgla ( $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ ). Zmiana masy próbki, która nastąpiła podczas tego procesu, stanowi pojemność sorpcyjną  $\text{CO}_2$  w tej temperaturze. Ostatni etap polegał na stopniowym wzroście temperatury od 25 do  $100^\circ\text{C}$  z szybkością nagrzewania  $0,25^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$ . Zmiana wagi próbki

podczas tego etapu pozwoliła na ocenę wpływu temperatury na równowagową pojemność sorpcyjną CO<sub>2</sub> przez zeolit 13X (mgCO<sub>2</sub>/g sorbentu) aż do temperatury 100°C. Po przeprowadzonym procesie sorpcji CO<sub>2</sub> można również prowadzić opcjonalnie proces desorpcji. Profil pojemności sorpcyjnej zeolitu 13X w zależności od temperatury na podstawie testu programowanej temperaturowo adsorpcji przedstawiono na rysunku 2.

Jak wynika z tego rysunku, pojemność sorpcyjna komercyjnego zeolitu 13X jest najwyższa w temperaturze 25°C i wynosi około 130 mgCO<sub>2</sub>/g sorbentu. Wraz ze wzrostem temperatury pojemność sorpcyjna zeolitu 13X malała i w najwyższej temperaturze 100°C wyniosła 69 mgCO<sub>2</sub>/g sorbentu. Obserwowany trend jest efektem fizycznej adsorpcji CO<sub>2</sub>, która w dużym stopniu zależy od temperatury (charakteryzując się obniżeniem pojemności sorpcyjnej wraz ze wzrostem temperatury).

### 1.2. Test wieloetapowej cyklicznej adsorpcji/desorpcji (TWAD) TG-Vacuum

W celu określenia stabilności adsorbentów przeprowadzono kilkukrotne cykle adsorpcji/regeneracji dwutlenku węgla. Testy wykonano dla: czystego CO<sub>2</sub> oraz mieszanki zawierającej 16% CO<sub>2</sub>, 3,5% O<sub>2</sub>, 80,5% N<sub>2</sub>. W procesie regeneracji adsorbentu zastosowano obniżone ciśnienie - do 30 mbar abs. Czas trwania pojedynczego cyklu składającego się z etapu adsorpcji oraz regeneracji wynosił 30 minut, przepływ gazu 50 cm<sup>3</sup>/min, a temperatura podczas procesu 30°C. Uzyskany profil TG dla pięciu cykli adsorpcji/regeneracji przedstawiono na rysunku 3.

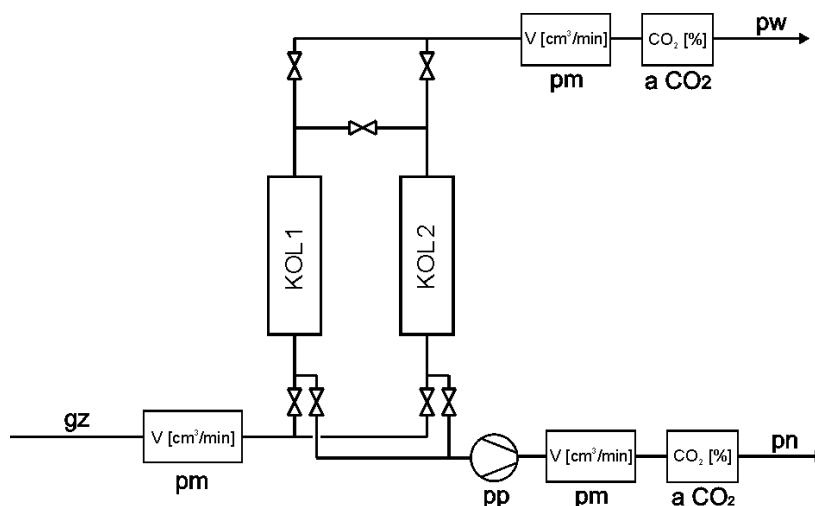


Rys. 3. Cykle adsorpcji/regeneracji dwutlenku węgla na zeolicie 13X dla gazów o różnej zawartości CO<sub>2</sub> przy ciśnieniu regeneracji wynoszącym 30 mbar abs

Przeprowadzone badania potwierdzają zdolność sorbentu do cyklicznej pracy w układzie z próżniową regeneracją. Stabilny stan pracy sorbentu przy zastosowaniu czystego  $\text{CO}_2$  występuje już po drugim cyklu. W tym przypadku adsorbent osiąga czynną pojemność sorpcyjną wynoszącą około  $30 \text{ mgCO}_2/\text{g}$  sorbentu. Z kolei przy zastosowaniu mieszaniny zawierającej 16%  $\text{CO}_2$ , 3,5%  $\text{O}_2$  oraz azot osiągnięcie stabilnego stanu pracy sorbentu wymaga dużo większej liczby cykli, co można zaobserwować poprzez ciągły wzrost wagi sorbentu przed regeneracją i po niej. Od czwartego cyklu stabilizuje się wartość czynnej pojemności sorpcyjnej, biorącej udział w procesie separacji na poziomie około  $18 \text{ mgCO}_2/\text{g}$  sorbentu. Pomimo iż sorbent staje się coraz bardziej obciążony, po pewnym czasie zostanie osiągnięty stan równowagi, zaś czynna pojemność sorpcyjna dla kolejnych cykli pozostanie stała.

## 2. Badania separacji $\text{CO}_2$ techniką V-PSA

Badania separacji dwutlenku węgla z symulowanej mieszaniny gazów spalinyowych, na poddanej wcześniejszej analizie granulowanym zeolicie 13X, zostały przeprowadzone w dwukolumnowej instalacji adsorpcji zmiennociśnieniowej, pozwalającej na regenerację sorbentu w próżni - technika V-PSA (rys. 4).



Rys. 4. Schemat instalacji adsorpcji zmiennociśnieniowej V-PSA: gz - gaz zasilający, pw - produkt wysokociśnieniowy, pn - produkt niskociśnieniowy, pm - przepływomierz masowy, pp - pompa próżniowa,  $\text{CO}_2$  - analizator dwutlenku węgla

Proces separacji  $\text{CO}_2$  z gazu zasilającego odbywał się w kolumnach instalacji, wypełnionych zeolitem 13X, stanowiącym złożo. Cykl pracy dla jednej z kolumn składał się z następujących etapów:

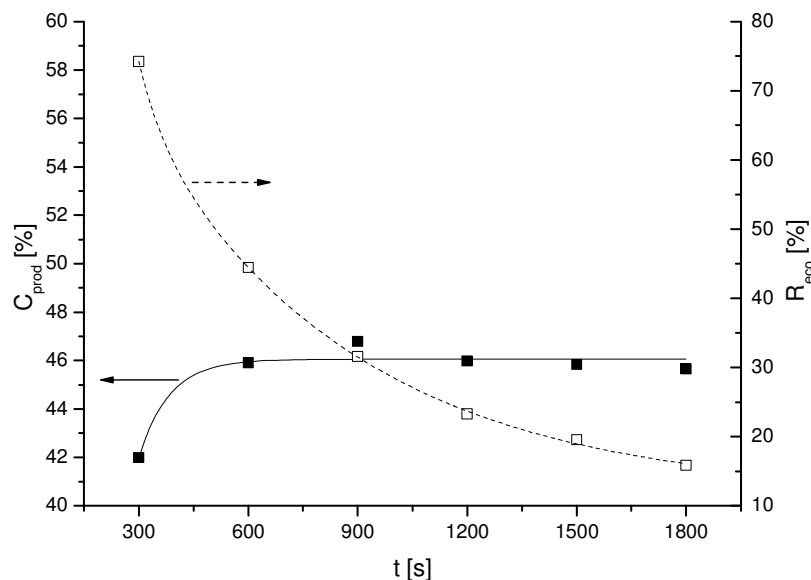
- sprężania złoża,
- adsorpcji,

- wyrównania ciśnienia pomiędzy kolumnami,
- regeneracji złoża poprzez desorpcję próżniową do określonego ciśnienia.

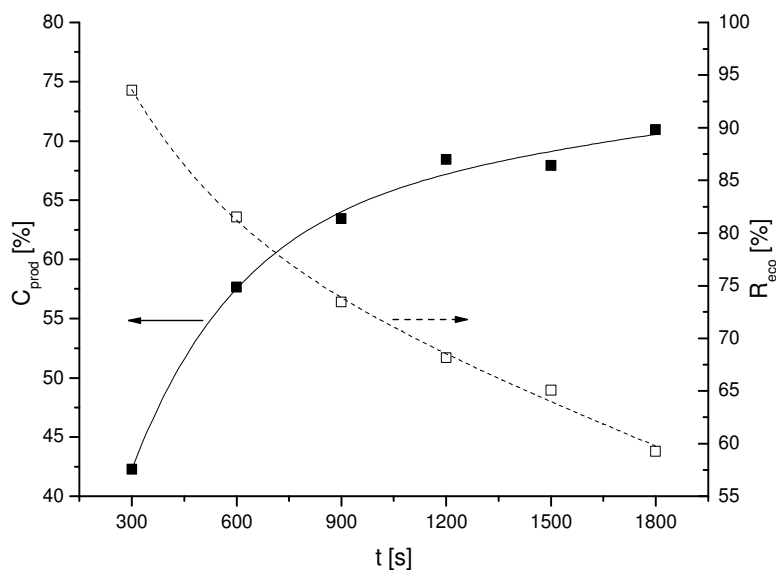
W chwili gdy jedno ze złóż było regenerowane, w drugim prowadzony był proces adsorpcji, zaś po zakończeniu obu etapów następował krótki etap wyrównania ciśnienia. W badaniach nie stosowano płukania złoża podczas próżniowej regeneracji.

Etap adsorpcji realizowany był przy ciśnieniu 125 kPa abs i strumieniu gazu zasilającego złoża 90 cm<sup>3</sup>/min, podczas gdy regeneracja odbywała się przy trzech różnych ciśnieniach bezwzględnych: 200, 100 lub 30 mbar. W celu zapewnienia podobnych warunków do uzyskania stabilnego cyklu pracy złoża temperatura kolumn była utrzymywana na stałym poziomie, wynoszącym około 30°C. Przepływ gazu w instalacji sterowany był za pomocą zaworów elektromagnetycznych oraz zaworów precyzyjnych, pozwalających na regulację strumienia gazu. Strumień gazu zasilającego złoża, jak również produktu wysoko- i niskociśnieniowego, mierzony był za pomocą przepływomierzy masowych, zaś pomiar stężenia dwutlenku węgla za pomocą czujników NDIR. Otrzymane wyniki pozwoliły określić wpływ ciśnienia desorpcji (przy stałym ciśnieniu adsorpcji) oraz czasu etapu adsorpcji/regeneracji złoża na średnie stężenie dwutlenku węgla uzyskiwane w produkcie wzbogaconym  $C_{\text{prod}}$  [%], jak również na stopień odzysku dwutlenku węgla z gazu zasilającego złoża  $R_{\text{eco}}$  [%]. Dokładność pomiaru wynosiła: dla ciśnienia  $\pm 0,25\%$ , dla strumienia  $\pm 3\%$ , dla stężenia dwutlenku węgla  $\pm 1\%$ .

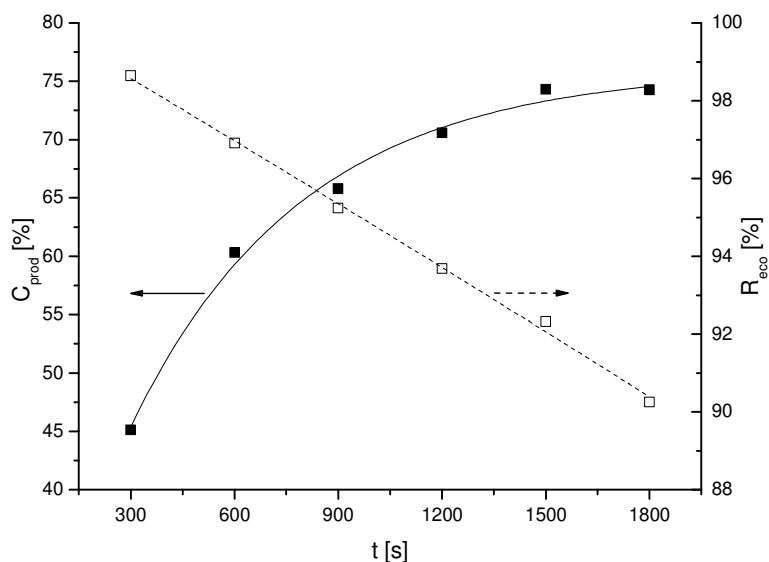
Przeprowadzone badania (rys. 5-7) ukazują wpływ zależności czasu adsorpcji/regeneracji oraz ciśnienia w etapie regeneracji złoża na średnie stężenie dwutlenku węgla w produkcie wzbogaconym w CO<sub>2</sub> ( $C_{\text{prod}}$ ) oraz na stopień odzysku dwutlenku węgla z gazu zasilającego.



Rys. 5. Wpływ czasu adsorpcji/regeneracji na stężenie CO<sub>2</sub> w produkcie oraz na stopień odzysku dwutlenku węgla przy ciśnieniu regeneracji 200 mbar



Rys. 6. Wpływ czasu adsorpcji/regeneracji na stężenie  $CO_2$  w produkcji oraz stopień odzysku dwutlenku węgla przy ciśnieniu regeneracji 100 mbar



Rys. 7. Wpływ czasu adsorpcji/regeneracji na stężenie  $CO_2$  w produkcji oraz stopień odzysku dwutlenku węgla przy ciśnieniu regeneracji 30 mbar

Jak wynika z przeprowadzonych badań (rys. 5-7), dłuższy czas w etapie adsorpcji/regeneracji wpłynął na wzrost stężenia dwutlenku węgla w produkcji niskociśnieniowym (wzbogaconym w  $CO_2$ ) - największy wzrost wystąpił w przypadku zmiany czasu z 300 na 600 sekund i malał wraz z wydłużaniem etapu. Największy wzrost stężenia z 45 do 60% zaobserwowano również przy najniższym z ciśnień



w etapie regeneracji złoża, tj. 30 mbar. Z kolei przy ciśnieniu regeneracji wynoszącym 200 mbar czas adsorpcji dłuższy niż 600 sekund praktycznie nie wpływał na stężenie dwutlenku węgla w produkcie niskociśnieniowym.

Odwrotna sytuacja występuje w przypadku stopnia odzysku dwutlenku węgla z gazu zasilającego - dłuższy czas etapu adsorpcji/regeneracji wpłynął na obniżenie stopnia odzysku, zwłaszcza w przypadku ciśnienia desorpcji 200 mbar. Przy ciśnieniu desorpcji wynoszącym 30 mbar spadek stopnia odzysku pomiędzy czasem 300 a 1800 sekund jest niewielki i wynosi ok. 9%, przy ciśnieniu desorpcji 100 mbar - ok. 35%, natomiast przy ciśnieniu desorpcji 200 mbar - ok. 60% (z 74 do 15%).

## Podsumowanie

Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość zastosowania zeolitu 13X w procesie separacji dwutlenku węgla z gazów spalinowych metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej V-PSA.

Test programowanej temperaturowo adsorpcji pozwolił określić pojemność adsorpcyjną CO<sub>2</sub> wynoszącą około 125 mgCO<sub>2</sub>/g sorbentu (przy 30°C), zaś test wieloetapowej adsorpcji/regeneracji potwierdził możliwość osiągnięcia stabilnego stanu pracy sorbentu oraz powtarzalną czynną pojemność sorpcyjną.

Badania separacji dwutlenku węgla z symulowanej mieszaniny gazów spalinowych, wykonane przy zastosowaniu dwukolumnowej instalacji adsorpcji zmiennociśnieniowej V-PSA, pozwoliły ukazać wpływ przyjętych parametrów procesowych na stężenie dwutlenku węgla w produkcie wzbogaconym, jak również odzysk dwutlenku węgla z gazu zasilającego. Przeprowadzone testy zależności procesowych pozwoliły określić optymalny czas adsorpcji/regeneracji wynoszący 600 s. Przy ciśnieniu regeneracji wynoszącym odpowiednio 100 oraz 30 mbar otrzymano stosunkowo wysokie stężenie CO<sub>2</sub> na poziomie ok. 58 i 60% przy odzysku dwutlenku węgla z gazu zasilającego wynoszącym ok. 82 i 97%.

## Podziękowania

*Przedstawione w artykule wyniki zostały uzyskane w badaniach współfinansowanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach umowy SP/E/67484/10 - Strategiczny Program Badawczy - Zaawansowane technologie pozyskiwania energii: Opracowanie technologii dla wysokosprawnych „zero-emisyjnych” bloków węglowych zintegrowanych z wychwytem CO<sub>2</sub> ze spalin.*

## Acknowledgements

The results presented in this paper were obtained from research work co-financed by the National Centre of Research and Development in the framework of Contract SP/E/1/67484/10 – Strategic Research Program – Advanced

technologies for obtaining energy: Development of a technology for highly efficient zero-emission coal-fired power units integrated with CO<sub>2</sub> capture.

## Literatura

- [1] Decyzja Parlamentu Europejskiego i Rady nr 2009/406/we z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie wysiłków podjętych przez państwa członkowskie, zmierzających do zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych w celu realizacji do roku 2020 zobowiązań Wspólnoty dotyczących redukcji emisji gazów cieplarnianych.
- [2] Kanniche M., Gros-Bonnivard R., Jaud P., Valle-Marcos J., Amann J-M., Bouallou Ch., Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO<sub>2</sub> capture, *Applied Thermal Engineering* 2010, 30, 55-62.
- [3] Shao R., Stangeland A., Amines Used in CO<sub>2</sub> Capture – Health and Environmental Impacts, The Bellona Foundation, Norwegia, 2009.
- [4] Goto K., Okabe H., Shimizu S., Onada M., Fyjioka Y., Evaluation method of novel absorbents for CO<sub>2</sub> capture, *Energy Procedia* 2009, 1, 1083-1089.
- [5] Wójcicki A., Geologiczne składowanie CO<sub>2</sub>, [w:] Technologia wychwytywania i geologicznego składowania dwutlenku węgla (CCS) sposobem na złagodzenie zmian klimatu, Raport przygotowany na zlecenie Polskiej Konfederacji Pracodawców Prywatnych Lewiatan przy wsparciu funduszu brytyjskiego Ministerstwa Spraw Zagranicznych, Warszawa 2010.
- [6] Kotowicz J., Janusz K., Sposoby redukcji CO<sub>2</sub> z procesów energetycznych, *Rynek Energii* 2007, 1, 10-18.
- [7] Knoll H., Harms U., Hose W., Furtig H., Przegląd procesów adsorpcji na zeolitowych sitach molekularnych przy zmiennym ciśnieniu, *Chemik* 1991, 1, 10-15.

## CO<sub>2</sub> Separation from Combustion Gases by V-PSA Method on Zeolite 13X

Burning fossil fuels leads to increased greenhouse gas emissions into the atmosphere. One of the largest emitters of carbon dioxide is the power industry sector. Therefore, reduction in greenhouse gas emissions is the main priority of the EU energy policy. One way to reduce CO<sub>2</sub> emissions can be carbon dioxide capture and storage, or utilization in the industry. The study proposes a method of adsorption to capture carbon dioxide from flue gases. Some properties of zeolite 13X were evaluated using characterization of sorption capacity by means of temperature-programmed adsorption test. The opportunities for its regeneration in the TG-Vacuum system by multi-stage adsorption/desorption test were also investigated. Furthermore, tests of separation of CO<sub>2</sub> from a simulated mixture of flue gases were carried out by means of pressure swing adsorption technique using a vacuum in the regeneration step (V-PSA) in a two-bed installation. Six different adsorption/desorption times (from 300 s to 1800 s, with 300 s steps) and three different pressures in the bed (30 mbar, 100 and 200 mbar) were used during the regeneration step. The results obtained in the study were used to determine average concentration of carbon dioxide in the product and CO<sub>2</sub> recovery from feed gas.

The temperature-programmed test showed the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of about 125 mgCO<sub>2</sub>/g sorbent at 30°C while the multi-stage adsorption/desorption test demonstrated opportunities for reaching a cyclic steady state and invariable active sorption capacity. The test of separation of carbon dioxide from simulated mixture of flue gas using two-bed pressure swing adsorption system (V-PSA) confirmed the possibility of application of zeolite 13X in the separation process. The adsorption/regeneration time of 600 s seems to be the most appropriate parameter for the process.

A relatively high concentration of CO<sub>2</sub> in the product (58 and 60%) and the recovery of carbon dioxide from the feed gas of about 82 and 97% were achieved respectively at the desorption pressure of 100 and 30 mbar.

**Keywords:** adsorbents, CO<sub>2</sub> separation, adsorption, V-PSA