

# Biogaz jako źródło biometanu – badania procesu rozdziału biogazu metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej PSA

## Biogas as a source of biomethane – the studies on biogas separation process using the pressure swing adsorption method (PSA)

W artykule przedstawiono zagadnienia związane z możliwością pozyskania biometanu z biogazu. Przedstawiono charakterystykę sektora biogazowniczego, z uwzględnieniem potencjału produkcyjnego krajowych biogazowni. Przedstawiono wstępne wyniki procesu separacji biometanu metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej (z ang. Pressure Swing Adsorption – PSA).

**Słowa kluczowe:** biogaz, biometan metody separacji gazu, adsorpcja zmiennociśnieniowa – PSA

The article presents issues related to the possibility of obtaining biomethane from biogas. The characteristics of the biogas sector are presented, taking into account the production of potential of domestic biogas plants. The paper presents preliminary results of the biomethane separation process using the Pressure Swing Adsorption (PSA) method.

**Keywords:** biogas, biomethan, gas separation method, Pressure Swing Adsorption – PSA

### Wstęp

Zgodnie z prowadzoną polityką energetyczno-klimatyczną UE i zapisami Zielonego Ładu rozwój odnawialnych źródeł energii – OZE ma stanowić podstawowe narzędzie w dekarbonizacji gospodarki i osiągnięciu klimatycznej neutralności w 2050 r. Polityka energetyczna krajów europejskich, w tym również Polski, opierają się na znaczącym przyroście OZE, który w przyszłości ma zastąpić przynajmniej część konwencjonalnych bloków węglowych (obarczonych emisją CO<sub>2</sub>) w systemie elektroenergetycznym. Energetyka wiatrowa i słoneczna charakteryzuje się niestabilnością produkcji energii elektrycznej i ciepła w cyklu dobowym, jak również w ujęciu sezonowym. Dodatkowo źródła te są trudno sterowalne i dla zaspokojenia potrzeb systemu elektroenergetycznego wymagać będą w przyszłości budowy kosztownych systemów magazynowania energii dla zapewnienia stałości dostaw na potrzeby odbiorców przemysłowych i indywidualnych.

Do źródeł OZE należą również biogazownie, które do tej pory nie doczekały się tak intensywnego przyrostu mocy, przynajmniej w Polsce, jak wymienione wcześniej: energetyka wiatrowa i fotowoltaika. Biogazownie, jako jedne z niewielu OZE stanowią w pełni sterowalne i stabilne źródło zielonej energii, czyli posiadają pożądane cechy z punktu widzenia bezpieczeństwa systemu elektroenergetycznego. Biogazownie mogą generować z wyprodukowanego biogazu prąd, ciepło lub biometan. Ten ostatni produkt możliwy jest do wydzielenia z biogazu w ramach jego uszlachetniania/upgradingu polegającego na oczyszczeniu biogazu i jego separacji – wydzieleniu

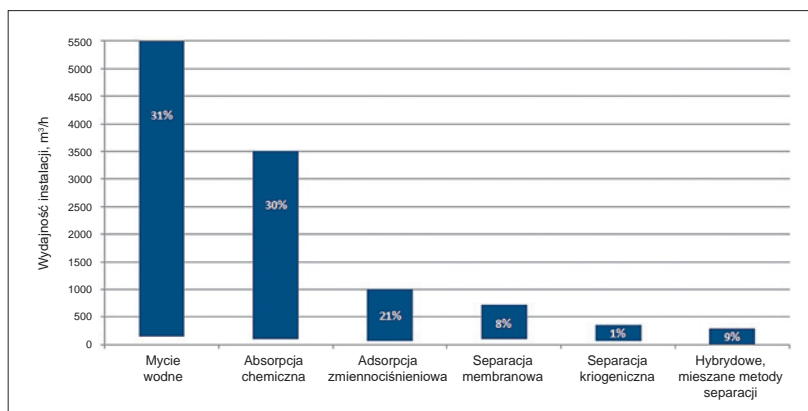
ni biometanu spełniającego wymagania sieciowe systemu gazowniczego [1,2]. W przypadku produkcji energii elektrycznej i ciepła z biogazu z wykorzystaniem silników, wymagania jego czystości i zawartości metanu nie są aż tak restrykcyjne jak w przypadku biometanu, który miałby być wprowadzony do sieci gazowniczey lub stanowić paliwo wykorzystywane w sektorze transportowym.

Jest kilka metod upgradingu biogazu, do podstawowych z nich należą:

- absorpcja fizyczna – mycie wodą pod wysokim ciśnieniem,
- absorpcja chemiczna – mycie aminowe,
- adsorpcja – adsorpcja zmiennociśnieniowa PSA,
- metody membranowe,
- metody kriogeniczne.

Oczywiście zastosowanie metod upgradingu wiąże się ze wzrostem kosztów inwestycyjnych i operacyjnych biogazowni i wpływa na ekonomię całego procesu. Dodatkowo z uwagi na koszt jednostkowy produkcji biometanu oczywistym jest, że zainstalowanie dodatkowego upgradingu będzie opłacalne dla większych biogazowni lub grup mniejszych biogazowni, które mogłyby potążyć swe siły budując taką instalację dla kilku biogazowni, dzieląc wzajemnie koszty CAPEXU i OPEXU związanego z jej działaniem. Jest to sytuacja bardziej skomplikowana i wymaga wypracowania odpowiednich modeli biznesowych, pozwala jednak na zmniejszenie ryzyka finansowego w przeliczeniu na pojedynczego producenta biogazu.

Na rysunku 1 przedstawiono udział metod uszlachetniania biogazu w powiązaniu z wydajnością biogazowni.



Rys. 1. Typowy zakres (maksymalna i minimalna wydajność instalacji) dla technologii upgradingu biogazu i jej względny udział w biogazowniach w UE [1]

Większość biogazowni ukierunkowana jest na produkcję energii elektrycznej i ciepła, coraz częściej jednak wymienia się biometan produkowany w biogazowniach jako ten gaz, który ma pomóc w osiągnięciu dekarbonizacji sektora gazowniczego poprzez jego wprowadzenie do sieci przesyłowej gazu ziemnego. Biometan wymienia się również jako surowiec do produkcji zielonego wodoru, na drodze klasycznego reformingu parowego  $\text{CH}_4$ . Biogazownie zaliczane do źródeł OZE, obok farm wiatrowych i fotowoltaicznych, mają jednak tę przewagę nad nimi, że jest to stabilne i w pełni sterowalne źródło OZE. W przypadku produkcji biogazowni ukierunkowanej na biometan kierowany do sieci gazowej biogazownie muszą być wyposażone w cały system upgradingu biogazu w celu spełnienia restrykcyjnych wymagań firm przesyłowych.

W Polsce, mimo działających ponad 100 biogazowni o łącznej mocy 255,699 MW (stan na 31.12.2020 wg [3]), nie ma ani jednej biometanowni. Oznacza to, że w Polsce nie ma ani jednej instalacji upgradingu biogazu w pełni przystosowanej do produkcji biometanu spełniającego wymagania przesyłowe jak dla gazu ziemnego. Z przeglądu literatury w obszarze biogazowni i upgradingu biogazu wynika, że najwięcej takich instalacji pracuje w Niemczech, gdzie rynek biogazu jest wysoce rozwinięty. Instalacje uszlachetniania biogazu są kosztowne i z przeprowadzonych analiz wynika, że dla osiągnięcia pozytywnych wskaźników ekonomicznych opłacalne jest budowanie np. układu uszlachetniania biogazu dla kilku zlokalizowanych w pobliżu siebie biogazowni. W tym przypadku znaczenia nabiera efekt skali, który odgrywa znaczącą rolę w kosztach inwestycyjnych CAPEX [2].

Od dłuższego czasu trwa dylemat związany z opłacalnością biogazowni w zależności od skali versus koszty transportu odpadowej biomasy będącej surowcem dla biogazowni. W przypadku produkcji biometanu efekt ekonomiczny będzie jeszcze bardziej powiązany z efektem skali biogazowni i instalacji uszlachetniania biometanu z uwagi na wysoki CAPEX w przeliczeniu na jednostkę produkowanego biometanu. Oczywiście jest to jeden z elementów analiz i studiów wykonalności dla nowych inwestycji, które realizowane są dla konkretnych przypadków, ponieważ należy w nich uwzględnić dostępność surowca biomasowego wynikającego z planowanej lokalizacji biogazowni, możliwość zbytu produktu, jakim jest biometan, bądź możliwość przyłączenia do sieci przesyłowej gazu przy takiej opcji zagospodarowania biogazu.

W przypadku wprowadzenia biometanu do sieci przesyłowej rodzą się również nowe możliwości w zakresie produkcji zielonego wodoru. W dowolnej lokalizacji z dostępem do sieci

przesyłowej, gdzie z metanu posiadającego certyfikat biometanu możliwa będzie produkcja zielonego wodoru w małych jednostkach reformingu parowego SMR (Steam Methane Reforming), w ilości dostosowanej do potrzeb lokalnego rynku – odbiorców wodoru.

## Rynek biogazu w Polsce, stan obecny i perspektywy

W 2018 r. w Europie było 18 202 biogazowni o łącznej mocy 11 082 MW. Liderami są Niemcy i Włochy oraz Wielka Brytania. A jak na tym tle przedstawia się Polska i sektor biogazowy?

Moc zainstalowanych biogazowni w Polsce to 255,699 MW (dane URE stan na 31.12.2020 r.) [3]. Zgodnie z informacjami zawartymi w Raplocie biogaz w Polsce [4], w latach 2015-2020 całkowita moc zainstalowana instalacji wykorzystujących biogaz wzrosła tylko o 32,651 MW, co stanowiło wzrost jedynie o ok. 15%. Biogazownie charakteryzują się zatem najniższym wskaźnikiem przyrostu mocy zainstalowanych w porównaniu z innymi źródłami, dla których w analogicznym okresie odnotowano wzrosty o ok. 637 MW (897%) dla fotowoltaiki i 1457,9 MW (31,8%) dla energetyki wiatrowej.

W przypadku sektora biogazowego rozróżniamy trzy podstawowe źródła pozyskania biogazu, tj. gaz ze składowisk, gaz pozyskiwany z oczyszczalni ścieków oraz biogaz rolniczy. Udział pierwszego ze źródeł w produkcji biogazu w ostatnich latach systematycznie spada z uwagi na zmiany związane ze składowaniem odpadów komunalnych i przemysłowych i zmianą zagospodarowania odpadów komunalnych.

Zgodnie z [4] w 2018 r. w Polsce funkcjonowało 286 składowisk odpadów komunalnych, z czego 258 było wyposażonych w instalację odgazowywania, a w tym 23 wyposażono w instalacje odgazowywania z odzyskiem energii cieplnej i 68 w instalacje odgazowywania z odzyskiem energii elektrycznej. W instalacjach tych wyprodukowano 84 800 GJ energii cieplnej oraz 105 356 MWh energii elektrycznej.

W przypadku biogazu w oczyszczalniach ścieków, otrzymuje się go w procesie fermentacji metanowej osadu ściekowego, która ma za zadanie biologiczną stabilizację osadów, eliminację organizmów patogennych i redukcji emisji uciążliwych zapachów, a dodatkowo pozwala na produkcję biogazu, który spożytkowany na cele energetyczne poprawia efektywność oczyszczalni ścieków. W 2018 r. w Polsce zainstalowanych było

ok. 72 MW mocy elektrycznych wykorzystujących biogaz pochodzący z oczyszczalni ścieków, w porównaniu z ok. 102 MW wykorzystujących biogaz z pozostałych źródeł (głównie biogaz rolniczy i z przemysłu spożywczego) oraz ok. 52 MW wykorzystujących biogaz składowiskowy. Łączne moce wytwórcze w zakresie biogazu w Polsce stanowią ok. 0,5% wszystkich mocy wytwórczych.

W tabeli 1 przedstawiono ilość generowanej energii elektrycznej i ciepłej w zależności od źródła biogazu (w 2018 r.). Zgodnie z danymi, moce wytwórcze biogazowni pozwoliły wygenerować ok. 0,7% krajowej produkcji energii elektrycznej oraz ok. 0,2% produkcji ciepła w Polsce.

**Tabela 1**

**Krajowa produkcja energii elektrycznej i ciepła z instalacji spalających biogaz w 2018 r. [4]**

Wyszczególnienie	Jednostka	Składowiska	Oczyszczalnie ścieków	Pozostałe
Produkcja energii elektrycznej	GWh	170	337	622
Produkcja ciepła	TJ	31	106	785

Na koniec 2019 r. w Polsce w instalacjach ujętych w rejestrze wytwórców biogazu rolniczego wyprodukowano 306,395 mln m<sup>3</sup> biogazu, a ilość energii elektrycznej wytworzonej z biogazu rolniczego wyniosła 646,284 GWh. Największy udział w dotychczasowym łącznym wykorzystaniu substratów do produkcji biogazu rolniczego miała gnojowica (27%), wywar gorzelniany (21%), pozostałości z przetwórstwa owoców i warzyw (21%) oraz kiszonka z kukurydzy (16%). Substraty pochodzące z przemysłu rolno-spożywczego, np.: odpady z cukrowni, rzeźni, gorzelnii, browarów, mleczarni, odpady z przetwórstwa żywności, mają coraz większe znaczenie w sektorze biogazowym. Popularność tych surowców wynika głównie z dużej dostępności, łatwego transportu oraz niskich kosztów pozyskania.

W Polsce jest spore zainteresowanie biogazowniami w skali mikro- (do 0,1 MW) i małymi (do 0,5 MW). Można spodziewać się dalszego rozwoju biogazowni o mocy 0,5 MW oraz 1 MW, zwłaszcza w branży rolno-spożywczej, która w tego typu instalacjach może upatrywać rozwiązania problemów związanych z podwyżką cen prądu i wzrostu opłat za odbiór odpadów organicznych. W ostatnim czasie zauważalny jest wzrost zainteresowania sektorem biogazowym dużych spółek, jak PGNiG i PKN ORLEN.

Polska zużywa ponad 18 mld m<sup>3</sup> gazu ziemnego rocznie, z czego tylko 4 mld stanowi krajowe wydobycie. Potencjał biogazu w Polsce ocenia się na 13-15 mld m<sup>3</sup>, z czego połowę, czyli 7-8 mld m<sup>3</sup> stanowi biometan. Planowane instalacje mogą wyprodukować 4 mld m<sup>3</sup> biometanu rocznie w perspektywie dziesięciu lat, co stanowiłoby 20% krajowego zapotrzebowania [4]. Z uwagi na obecne problemy z dostawami gazu ziemnego i zagrożenie dostaw gazu ziemnego na potrzeby gospodarki, należy spodziewać się zwiększonej dynamiki rozwoju sektora biogazowego w Polsce, jako jednego z elementów dywersyfikacji źródeł metanu i zabezpieczenia dostaw gazu na rynek krajowy.

**Tabela 2**

**Średni skład biogazu w zależności od źródła pozyskania [4]**

Wyszczególnienie	J.m.	Składowiska	Oczyszczalnie ścieków	Rolnictwo
Metan	%	44 - 64	57 - 67	53 - 72
Dwutlenek węgla	%	24 - 34	32 - 41	14 - 39
Tlen	%	< 3	< 1	< 1
Azot	%	10 - 20	0,2 - 0,7	0,5 - 7,5
Siarkowodor	ppm	15 - 427	23 - 8.000	10 - 30.000
Amoniak	mg/m <sup>3</sup>	< 100	< 100	50 - 400
Wartość opałowa	MJ/m <sup>3</sup>	15,8 - 23,0	20,5 - 23,9	18,8 - 25,8
Wartość opałowa	kWh/m <sup>3</sup>	4,4 - 6,5	5,7 - 6,5	5,2 - 7,2

Zgodnie z informacjami Prezesa Unii Producentów i Pracodawców Przemysłu Biogazowego koszty inwestycyjne w 2021 roku w porównaniu z 2020 rokiem wzrosły średnio o 20% dla biogazowni o wydajności 1 MW i wynosiły około 18 mln zł [4]. Według [5] dla technologii wytwarzania energii elektrycznej z biogazu w oczyszczalni ścieków jednostkowe nakłady inwestycyjne CAPEX przedstawiono w zakresie 4500–5000 tys. EUR/MW, natomiast w ramach OPEX: koszty stałe na poziomie 150 tys. EUR/MW/rok oraz koszty zmienne (pozapaliwowe) na poziomie 3 EUR/MWh. Zmiany kursu walut, z którymi mamy do czynienia w ostatnich miesiącach wskazują, jak dużą niepewnością i ryzykiem finansowym obciążone są tego typu inwestycje w obecnej sytuacji geopolitycznej. W przypadku nastawienia inwestycji na produkcję biometanu koszty te należy odpowiednio zmodyfikować w związku z koniecznością zmiany konfiguracji wytwórni biometanu i związane z tym koszty instalacji oczyszczania i separacji biogazu. Pomijając aspekty finansowe produkowany biometan stanowić może jeden z elementów wspierających bezpieczeństwo energetyczne krajowej gospodarki, co w obecnej sytuacji trudno wycenić w jednostkach monetarnych.

## Badania separacji biogazu metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej PSA

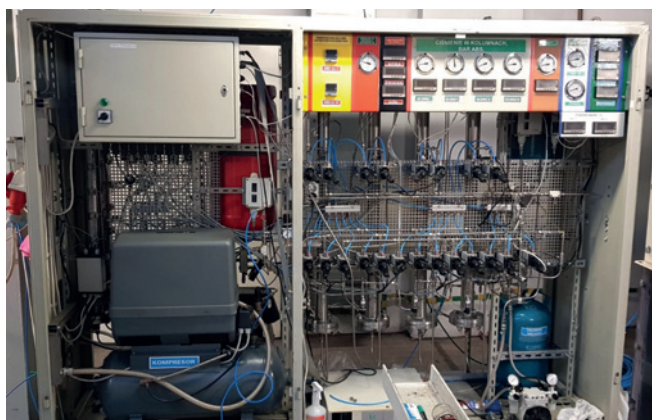
Instytut Technologii Paliw i Energii – ITPE (dawniej Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla – ICHPW) od lat zajmuje się procesami separacji i oczyszczania różnego rodzaju gazów przemysłowych. ITPE posiada bogate doświadczenie w procesach oczyszczania i separacji gazów z procesów pirolizy i zgazowania paliw stałych (węgla, biomasy i paliw alternatywnych). Co najważniejsze, Instytut posiada doświadczenie operacyjne procesów separacji CO<sub>2</sub>: metodą aminową ze spalin bloków węglowych, separacją bio-CO<sub>2</sub> z gazów gorzelnianych, czy też metodą amoniakalną z gazów przemysłu sodowego. Stąd naturalnym krokiem było podjęcie prac związanych z badaniami procesów separacji CO<sub>2</sub> z biogazu dla produkcji biometanu.

Analizując stan krajowego sektora biogazu i przeciętną wydajność biogazowni zdecydowano się na rozwój procesów separacji CO<sub>2</sub> metodą PSA. Zgodnie z danymi z tabeli 1 udział technologii PSA w procesach upgradingu biogazu w instalacjach UE szacuje się na 21%, a typowy zakres wydajności to ok 300-1000 m<sup>3</sup>/h biogazu, dlatego metoda ta wydaje się posiadać największe szanse na wdrożenie w najbliższej perspektywie czasowej

w polskim sektorze biogazu, szczególnie w segmencie małych i średnich wytwórców biogazu. Metoda PSA jest stosowana powszechnie na świecie do rozdzielania mieszanin gazowych, w tym m.in. wydzielania wodoru z procesu reformingu parowego. Wybór odpowiedniej techniki PSA jest uzależniony od składu chemicznego mieszaniny gazowej, która podlega oczyszczaniu i separacji. W przypadku biogazu mamy do czynienia z gazem, który składa się głównie z  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}_2$  oraz innych gazów  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  w mniejszej ilości. W tabeli 2 przedstawiono typowe składy biogazu w zależności od zastosowanego surowca.

PSA jest metodą oczyszczania i rozdzielania mieszanin gazowych w nieruchomym złożu adsorbentu. Jest ona realizowana w sposób cykliczny przez zmiany ciśnienia jako najważniejszego parametru procesowego. Podstawą tych procesów jest zdolność składników mieszaniny gazowej do selektywnej adsorpcji na stałym adsorbencie. Temperatura procesu jest limitowana poprzez temperaturę gazu zasilającego, najczęściej jest to temperatura otoczenia.

Na rysunku 2 przedstawiono instalację PSA wykorzystywaną do badań procesu separacji biogazu.



Rys. 2. Instalacja laboratoryjna PSA

Instalacja PSA jest instalacją badawczą, o wydajności przepływu gazów w zakresie 10–20 litrów/min ( $0,6\text{--}1,2 \text{ m}^3/\text{h}$ ). Stanowisko umożliwia prowadzenie badań nad oczyszczaniem oraz separacją mieszanin gazowych, z wykorzystaniem ogólnie rozumianej metody adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA). Możliwe jest również prowadzenie procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej, próżniowej (VPSA), jak i zmiennotemperaturowej (TSA). Stanowisko składa się z dwóch niezależnych od siebie układów:

PSA i TSA, toteż prowadzenie procesu adsorpcji PSA i TSA można prowadzić jednocześnie, jak i niezależnie. Część PSA stanowiska posiada 4 kolumny, a część TSA 2 kolumny adsorpcyjne. Przewoźny charakter stanowiska umożliwił prowadzenie badań zarówno na hali technologicznej ITPE, jak i na obiekcie zewnętrznym (obiekt energetyczny, przemysłowy itd.).

## Opis procesu

Zgodnie ze schematem instalacji przedstawionym na rysunku 3, surowy gaz zasysany jest poprzez kompresor gazu i kierowany na kolumny czyszczące. W kolumnach czyszczących, wypełnionych określonym względem zanieczyszczeń gazowych adsorbentem, poprzez cykliczną zmianę temperatury (aż do ok.  $150^\circ\text{C}$ ) i kierunku przepływu gazu pomiędzy kolumnami, następuje usunięcie zanieczyszczeń gazowych różnego typu oraz wilgoci. Oczyszczony wstępnie gaz następnie dopływa do kolumn separacyjnych (ciśnieniowych). Po drodze zamontowano zbiornik buforowy.

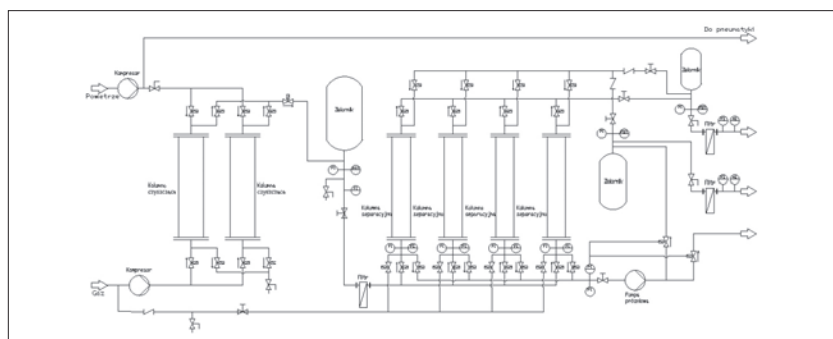
W kolumnach separacyjnych, poprzez cykliczną zmianę ciśnienia i kierunku przepływu gazu pomiędzy kolumnami, następuje oddzielenie wybranych składników gazu zasilającego. Składniki gazu surowego, słabo się adsorbujące w określonym przedziale czasowym na złożu, opuszczają kolumny separacyjne z ich górnych części. Gaz oczyszczony, będący głównym produktem, w przypadku instalacji PSA nazywany jest rafinatem. Składniki gazu silnie się adsorbujące na złożu w określonym przedziale czasowym opuszczają kolumny separacyjne z ich dolnych części. Gaz opuszczający kolumny z ich dolnej części (gaz odpadowy) w przypadku instalacji PSA nazywany jest ekstraktem.

Dodatkowo instalacja posiada trzy zbiorniki buforowe, których zadaniem jest stabilizowanie ciśnień, ze względu na silnie zmieniające się przepływy i ciśnienie procesu, w czasie różnych faz cyklu pracy instalacji.

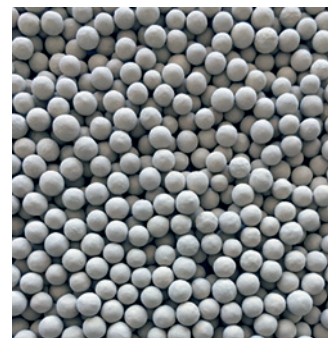
Badania prowadzono dla dwuskładnikowej mieszaniny imitującej skład biogazu:

- zastępczej ( $40\% \text{ obj. CO}_2 + 60\% \text{ obj. N}_2$ ) – mieszanina ta zgodnie z literaturą [6] ze względów bezpieczeństwa (brak palności) była używana w celu sprawdzenia działania poszczególnych elementów nowo powstałej instalacji,
- docelowej ( $40\% \text{ obj. CO}_2 + 60\% \text{ obj. CH}_4$ ).

Zgodnie z doniesieniami literaturowymi [6-8] do rozdziału wybranej mieszaniny gazowej wybrano sита molekularne o oznaczeniu handlowym 13X, dostawca *Hurtgral* (rys. 4).



Rys. 3. Schemat instalacji laboratoryjnej PSA



Rys. 4. Widok wybranego adsorbentu 13X



Zasadę oczyszczania biogazu z użyciem sit molekularnych przedstawiono na rysunku 5.

Wybrane właściwości zastosowanych sit molekularnych typu 13X przedstawiono w tabeli 3.

Rys. 5. Schemat oczyszczania biogazu za pomocą sit molekularnych [7]

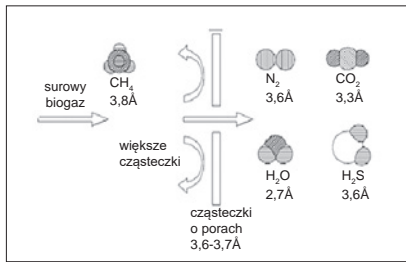


Tabela 3

Właściwości wybranego sita molekularnego 13X [9]

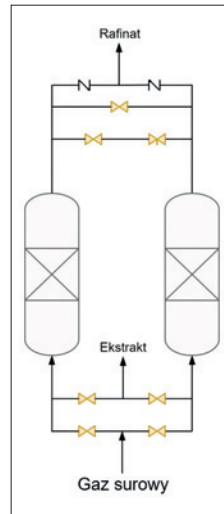
Model	13X
Kolor	jasnoszary
Nominalny wymiar porów	10 Å
Kształt	sfera
Średnica, mm	3,0 - 5,0
Stosunek kształtu do nachylenia, %	≥ 98
Gęstość usypowa, g/ml	0,68
Siła kruszenia, N	85 (na pojedyncze ziarno)
Adsorpcja wody, statyczna, %	≥ 25
Adsorpcja ditlenku węgla, statyczna, %	≥ 17
Zawartość wilgoci, %	≤ 1
Skład chemiczny	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2,8 \pm 0,2) \text{SiO}_2 \cdot (6-7) \text{H}_2\text{O}$ $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,6-3,0$

## Metodologia prowadzenia badań – wybrana sekwencja (cykl) pracy instalacji PSA

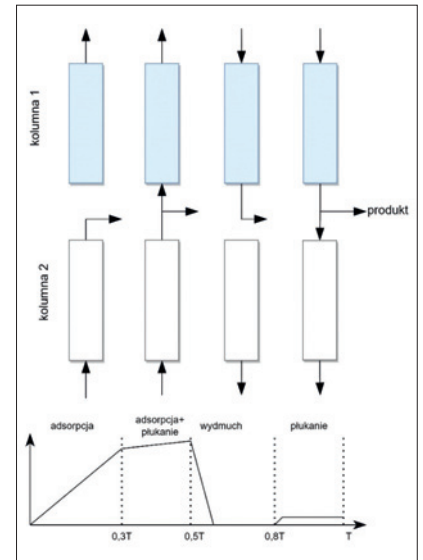
Adsorpcja zmiennociśnieniowa została wprowadzona w 1959 roku przez Skarstroma [10], który zastosował ją do usuwania wilgoci z powietrza. Proces oryginalny prowadzony był w dwóch kolumnach (rys. 6), a pełny podstawowy cykl pracy jednej z kolumn składał się z czterech etapów (faz), czyli różnych operacji jednostkowych (rys. 7).

Wśród podstawowych faz cyklu pracy jednej kolumny PSA wyróżnia się [7], [11-12]:

- sprężanie – zwiększenie ciśnienia gazu surowego w kolumnie do ustalonego poziomu;
- adsorpcję pod wysokim ciśnieniem z odbiorem rafinatu, czyli przepływ sprężonej mieszaniny przez złożo adsorpcyjne, w czasie którego lepiej się adsorbują jeden ze składników, a faza gazowa opuszczająca kolumnę staje się bogatsza w składnik gorzej adsorbowany;
- rozprężanie gazu (wydmuchiwanie) – obniżenie ciśnienia gazu w kolumnie poprzez odcięcie dopływu gazu surowego; rozprężanie można prowadzić współprądowo lub przeciwnieprądowo do kierunku gazu surowego;
- płukanie złoża adsorbentu (przedmuchiwanie pod zmniejszonym ciśnieniem gazem inertnym lub częścią rafinatu przeciw lub współprądowo).



Rys. 6. Układ dwukolumnowej adsorpcji w cyklu PSA

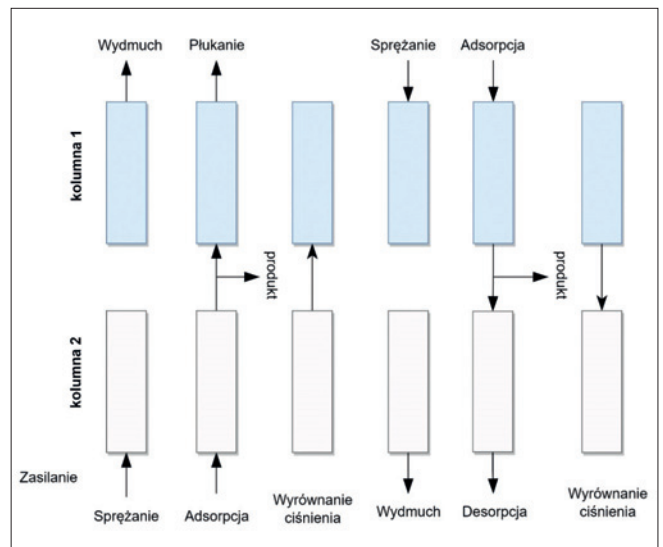


Rys. 7. Cykl Skarstroma

Wybór odpowiedniej sekwencji (cyklu) i czasu pracy kolumn separacyjnych instalacji PSA są w rzeczywistości kluczowe dla procesu rozdzielania gazu.

Badania rozdzielenia mieszaniny gazowej imitującej skład biogazu prowadzono w układzie dwóch kolumn sorpcyjnych, wykorzystując, zmodyfikowany przez Berlina, cykl Skarstroma. Modyfikacja Berlina (rys. 8., tab. 4) polegała na wprowadzeniu do klasycznego cyklu Skarstroma, dodatkowej fazy, w postaci wyrównania ciśnienia [13]. Faza wyrównania ciśnienia zmniejsza przede wszystkim wydatek energetyczny instalacji na sprężanie oraz poprawia odzysk rafinatu.

Do badań składu gazu (w systemie ciągłym wraz z archiwizacją danych) wykorzystano analizatory gazu Ultramat 23 (Siemens), które wykorzystują technologię pomiarową NDIR. Pomocniczo wykorzystano także optyczny sensor dla pojedynczych gazów ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ) IRMA. Do regulacji przepływów gazów do instalacji zastosowano masowe regulatory przepływu firmy Aalborg.



Rys. 8. Cykl Skarstroma, z modyfikacją Berlina [13]

Opis głównych cykli stosowanych w badaniach PSA

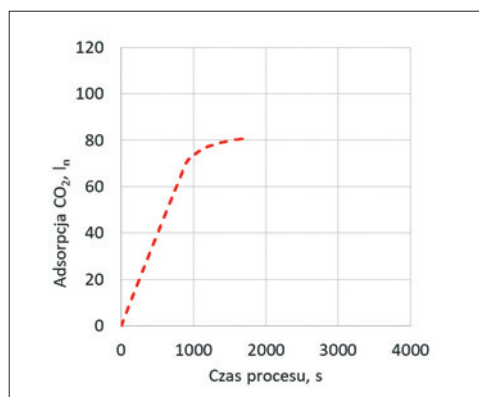
Stosowany harmonogram pracy instalacji PSA						
Kolumna 1	WYDMUCH		Wyrównanie ciśnienia	Sprężanie	ADSORPCJA Płukanie	Wyrównanie ciśnienia
Kolumna 2	Sprężanie	ADSORPCJA Płukanie	Wyrównanie ciśnienia	WYDMUCH		Wyrównanie ciśnienia

## Wstępne wyniki badań

Przed przystąpieniem do badań układu w sekwencji, wyznaczono krzywą przebiecia, pozwalającą określić czas poszczególnych faz sekwencji, jak i maksymalną ilość pochłanianego składnika aktywnego gazu (bardziej adsorbującego się na złożu) dla strumienia gazu surowego o określonych parametrach fizykochemicznych.

Krzywą przebiecia (rys. 9) złoża wykonano w kolumnie separacyjnej nr 1. Gazem zasilającym była mieszanina gazu CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (40%/60% obj.), pod ciśnieniem ok. 5 barów, w temperaturze 25°C i o przepływie 11 dm<sup>3</sup><sub>n</sub>/min. Objętościowe natężenie przepływu strumienia gazu, które odpowiadało ok. 0,01 m/s prędkości przepływu w przeliczeniu na pusty aparat, zostało określony na podstawie wykonanego przeglądu literaturowego [6, 14, 15].

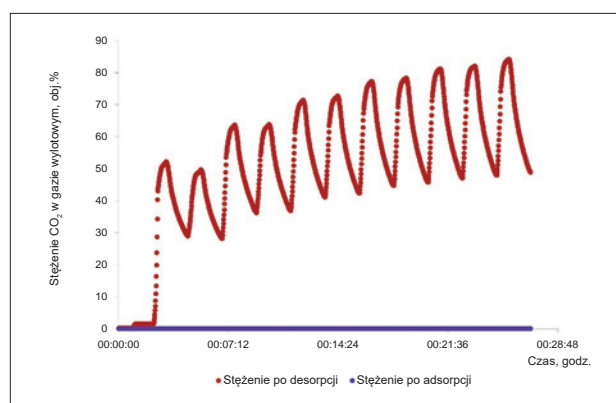
Na podstawie rysunku 9, po scałkowaniu krzywej zależności ilości pochłoniętego CO<sub>2</sub> w złożu od czasu, obliczono, że w danych warunkach prowadzenia procesu i zadanego strumienia gazu surowego można maksymalnie pochłoniąć 95,5 g CO<sub>2</sub>/kg sorbentu. Przebiecia złoża nastąpiło po około 12 minutach. Na podstawie wykresu określono czasy poszczególnych faz wybranej sekwencji pracy kolumn.

Rys. 9. Krzywa przebiecia złoża dla strumienia 11 dm<sup>3</sup><sub>n</sub>/h

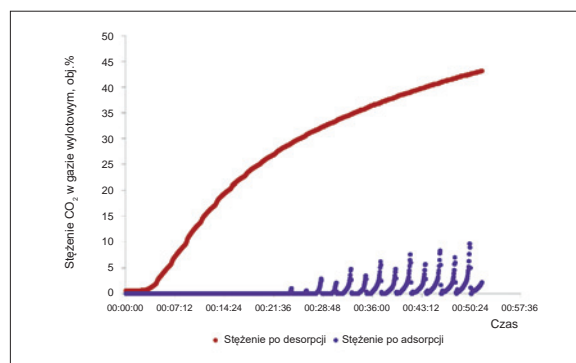
## Testy na gazach zastępczych

W instalacji PSA przeprowadzono kilka testów w układzie ciągłego doprowadzania surowego gazu zastępczego i w opisanej wcześniej sekwencji pracy dwóch kolumn według Berlina. Dla określonego przepływu na poziomie 11 dm<sup>3</sup><sub>n</sub>/min uzyskano w kilku cyklach wysokiej czystości rafinatu, na poziomie ok. 74%. Po nieznacznych modyfikacjach stałych czasowych faz, jak i przepływu strumienia płuczącego poprawiono czystość rafinatu

aż do 99,8% azotu (rys.10). Widać wyraźnie, że w gazie po adsorpcji (rafinatu) brak jest ditlenku węgla, zatem otrzymywany jest niemalże czysty azot. Natomiast w gazie po desorpcji (ekstrakt), stężenie CO<sub>2</sub> rośnie, aż do poziomu 85% obj. Z wykresu ponadto można odczytać „przepracowaną” przez instalację liczbę cykli, obserwując tylko zmiany stężenia CO<sub>2</sub> w strumieniu gazu po desorpcji. Zmiany stężenia wynikały z faktu fluktuacji ciśnienia układu – w tych testach nie dołączono bufora gazowego ekstraktu.

Rys. 10. Zmiana stężenia CO<sub>2</sub> w rafinacie i ekstrakcie z instalacji PSA dla gazu zastępczego

Po włączeniu do układu bufora i przejściu na gazy docelowe (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>), fluktuacje stężenia w ekstrakcie ustały (rys.11). W czasie testu ciągłego procesu separacji biogazu, czystość metanu wyniosła ponad 90%.

Rys. 11. Zmiana stężenia CO<sub>2</sub> w rafinacie i ekstrakcie z instalacji PSA dla gazu docelowego

Obecnie trwają prace na doskonaleniu zaproponowanej sekwencji, poprzez wprowadzenie dodatkowych faz. W następnym kroku planowane jest dołączenie trzeciej i czwartej kolumny, jak i przejście na układ 3-składnikowego gazu surowego.

## Podsumowanie

Zgodnie z raportem [4] biogazownie i biometanownie odegrają istotną rolę w transformacji energetycznej Polski stanowiąc istotne narzędzie w procesie dekarbonizacji gospodarki, redukcji emisji gazów cieplarnianych (w tym metanu), rozwoju gospodarki obiegu zamkniętego Biogaz, zgodnie z wymogami UE, ma stanowić ważny element w miksie energetycznym Polski jako jedno z odnawialnych źródeł energii. Według szacunków branży, Polska ma duży potencjał w postaci 120-150 mln ton odpadów rocznie do zagospodarowania przez biogazownie. Przekłada się to na 12-15 mld m<sup>3</sup> biogazu, co odpowiada 8 mld m<sup>3</sup> metanu [5]. Tempo rozwoju rynku biogazowego nie jest zadowalające, branża do tej pory walczy o zniesienie barier rynkowych, prawnych i finansowych, związanych z możliwościami przyłączenia nowych biogazowni do sieci. Do głównych barier finansowych w dalszym ciągu należą wysokie koszty inwestycyjne w porównaniu z kosztami innych źródeł OZE.

Instytut w swoich badaniach skoncentrował się na aspektach technicznych procesu separacji biogazu w kierunku produkcji biogazu. W ramach pracy potwierdzono w sposób eksperymentalny możliwość rozdzielenia CO<sub>2</sub> od CH<sub>4</sub> i wysoką sprawność układu separacji biogazu metodą PSA. Wykazano poprawny dobór wybranego złoża adsorpcyjnego w postaci sita molekularnego 13X oraz poprawność założonej sekwencji pracy instalacji. Na podstawie przeprowadzonych testów z mieszaniną CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> wnioskuje się, że metoda PSA pozwala na wysokosprawny rozdział surowego gazu. Uzyskiwany strumień rafinatu z układu pracujących dwóch (z czterech) kolumn adsorpcyjnych zawierał ok. 90% obj. CH<sub>4</sub>.

Zaprezentowane w niniejszej publikacji wyniki badań zostały uzyskane podczas realizacji projektu nr 11.22.002 pt. „Rozwój technologii oczyszczania gazów za pomocą metody PSA” ze środków Ministerstwa Edukacji i Nauki w ramach subwencji na rok 2022.

### PIŚMIENNICTWO

[1] Prussi M. et al. *Review of technologies for biomethane production and assessment of Eu transport share in 2030*, “Journal of Cleaner Production” 222 (2019).

- [2] Comesana-Gándara B. et al. Recent trends and advances in biogas upgrading and methanotrophs-based valorization, “Chemical Engineering Journal Advances” 11 (2022).
- [3] [ure.gov.pl](http://ure.gov.pl)
- [4] *Raport biogaz w Polsce 2020*, magazyn biomasa.pl
- [5] Branża: liczba biogazowni rolniczych rośnie w Polsce zbyt wolno, 10.02.2022, dostępny na <https://portalkomunalny.pl/>
- [6] Chen Y.-F., et al., *Biogas Upgrading by Pressure Swing Adsorption with Design of Experiments*, “Processes”, t. 9, nr 8, Art. nr 8, sie. 2021, DOI: 10.3390/pr9081325.
- [7] Cebula J., *Wybrane metody oczyszczania biogazu rolniczego i wysypiskowego*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2012.
- [8] M. S. et al., *New cycle configuration to enhance performance of kinetic PSA processes*, “Chem. Eng. Sci.”, t. 66, nr 8, s. 1590–1599, kwi. 2011, DOI: 10.1016/j.ces.2010.12.032.
- [9] *Sita Molekularne 13X APG | Hurtgral – Sita molekularne, katalizatory, żel krzemionkowy*. <https://hurtgral.pl/sita-molekularne-13x-apg/> (dostęp: 12 października 2022).
- [10] Skarstrom, *Use of Adsorption Phenomena in Automatic Plant-Type Gas Analysers*, “Ann N Acad Sci”, nr 72, s. 751–763, 1959.
- [11] Douglas M. Ruthven and all, *Pressure Swing Adsorption*. New York: WILEY-VCH, 1994.
- [12] Paderweski M.L., *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*. WNT, 1999.
- [13] Berlin N.H., *Method for providing an oxygen-enriched environment*, US3280536A, 25 października 1966 (dostęp: 13 października 2022) [Online]. Dostępne na: <https://patents.google.com/patent/US3280536A/en>
- [14] Heck H.H., et al., *Pressure swing adsorption separation of H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas mixtures with molecular sieves 4A, 5A, and 13X*, “Sep. Sci. Technol.”, t. 53, nr 10, s. 1490–1497, lip. 2018, DOI: 10.1080/01496395.2017.1417315.
- [15] *Unveiling the critical role of biogas compositions on carbon dioxide separation in biogas upgrading using pressure swing adsorption | SpringerLink* <https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-021-02106-4> (dostęp: 13 października 2022).



**INSTYTUT TECHNOLOGII  
PALIW I ENERGII**

ul. Zamkowa 1; 41-803 Zabrze • tel.: 32-271-00-41 • fax: 32-271-08-09 • e-mail: [office@itpe.pl](mailto:office@itpe.pl)

[www.itpe.pl](http://www.itpe.pl)