

Krzysztof WARMUZIŃSKI\*, Manfred JASCHIK\*\*, Marek TAŃCZYK\*\*,  
Aleksandra JANUSZ-CYGAN\*\*\*

## Hybrydowe układy do rozdziału mieszanin wodoru i dwutlenku węgla. Zastosowanie uproszczonych modeli matematycznych do obliczeń membranowego procesu separacji

**STRESZCZENIE.** Ograniczanie emisji gazów cieplarnianych, zwłaszcza CO<sub>2</sub>, jest jednym z głównych zadań stawianych w projektach ramowych UE. Było ono m.in. celem priorytetu tematycznego 6.1 (Zrównoważone Systemy Energetyczne) 6. Programu Ramowego UE. W obrębie tego priorytetu jest realizowany projekt HY2SEPS, zaprezentowany w poprzedniej publikacji [1], którego zasadniczym celem jest opracowanie hybrydowego, membranowo-adsorpcyjnego procesu wydzielania wodoru. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki projektu w zakresie uproszczonego modelowania membranowej części układu hybrydowego. Omówiono jeden z opracowanych modeli permeacji gazów oraz zaprezentowano wyniki symulacji numerycznych procesu rozdziału mieszanin H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> w module membranowym. Dokonano także porównania wyników obliczeń z danymi doświadczalnymi, uzyskanymi od jednego z partnerów projektu – FORTH/ICE-HT z Grecji.

**SŁOWA KLUCZOWE:** ograniczanie emisji CO<sub>2</sub>, wytwarzanie wodoru, proces hybrydowy, adsorpcja zmiennociśnieniowa, procesy membranowe

---

\* Prof. dr hab. inż., \*\* Dr inż., \*\*\* Mgr inż. – Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice.

## Wprowadzenie

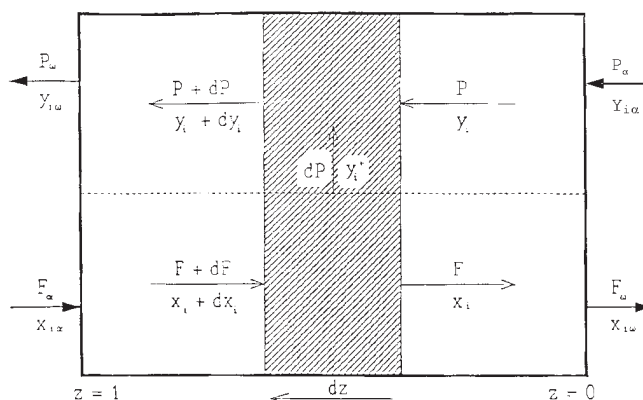
Rosnąca emisja CO<sub>2</sub> do atmosfery jest skutkiem działalności człowieka związanej z wytwarzaniem energii z paliw kopalnych. Problem ten jest przedmiotem szczególnego zainteresowania Komisji Europejskiej, która poprzez różnorodne instrumenty pobudza do podejmowania działań zmierzających do ograniczenia emisji CO<sub>2</sub>. Znajduje to swoje odbicie w priorytetach tematycznych programów ramowych UE. W ramach priorytetu 6.1 (Zrównoważone Systemy Energetyczne) 6. Programu Ramowego UE jest realizowany m.in. projekt UE „Hybrydowe układy do rozdziału mieszanin wodoru i dwutlenku węgla” (HY2SEPS), którego zasadniczym celem jest opracowanie hybrydowego, membranowo-adsorpcyjnego (adsorpcja zmiennociśnieniowa) procesu separacji mieszanin H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Układ ten mógłby stanowić część procesu dekarbonizacji paliw kopalnych. Realizacja projektu, wiąże się zatem z praktycznym zagadnieniem ograniczania emisji CO<sub>2</sub> w etapie poprzedzającym proces spalania. Projekt ten został przedstawiony w pracy [1]. Jako przypadek modelowy przyjęto w projekcie proces wydzielania wodoru z mieszaniny powstałej po reformingu metanu parą wodną. Opracowywany w nim proces hybrydowy ma umożliwić w tym przypadku uzyskiwanie strumienia H<sub>2</sub> o dużej czystości przy jednoczesnym ograniczeniu emisji CO<sub>2</sub>, towarzyszącej produkcji tego gazu w standardowym procesie adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA – *pressure swing adsorption*) [2–5]. Jednym z zadań stawianych w projekcie przed Instytutem Inżynierii Chemicznej było opracowanie uproszczonych modeli matematycznych membranowego procesu separacji mieszanin CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, które miałyby być elementem modelu układu hybrydowego. W niniejszej pracy omówiono jeden z opracowanych modeli – z tłokowym, przeciwpłwowym przepływem po stronie zasilania i permeatu. Przedstawiono też wyniki symulacji numerycznych procesu rozdziału CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> w module membranowym oraz porównano wyniki symulacji z danymi doświadczalnymi uzyskanymi, przez jednego z partnerów projektu – FORTH/ICE-HT z Grecji.

### 1. Modele matematyczne permeacji gazów w module membranowym

W ramach realizacji projektu opracowane zostały dwa uproszczone modele rozdziału mieszanin gazowych w module membranowym: model z tłokowym przeciwpłwowym przepływem po stronie zasilania i permeatu oraz model z tłokowym, współpłwowym przepływem po stronie zasilania i permeatu. W tej pracy przedstawione zostaną dla przykładu podstawowe równania pierwszego z wymienionych modeli. Oba modele zostały opracowane przy następujących założeniach:

- ✧ gaz zasilający może zawierać N permeujących składników,
- ✧ strumień permeatu, oprócz składników mieszaniny zasilającej, może zawierać także dodatkowy składnik inerty, używany jako gaz płuczący,
- ✧ nie ma żadnych oddziaływań między permeującymi gazami,
- ✧ współczynniki permacji nie zależą od ciśnienia,
- ✧ spadki ciśnienia są pomijalnie małe po obu stronach membrany,
- ✧ proces jest izotermiczny,
- ✧ polaryzacja stężeniowa po obu stronach membrany jest pomijalna.

Na rysunku 1 przedstawiono schemat ideowy modelowanego modułu membranowego dla przepływu przeciwnostrumieniowego, poniżej natomiast zaprezentowano równania modelu.



Rys. 1. Natężenie przepływu i skład gazu po stronie zasilania i permeatu

Fig. 1. Feed and permeate flow rates and concentrations

Skład gazu po stronie zasilania jest wyznaczany z równań (1) i (2):

$$\frac{dx_i}{dz} = R \frac{y_1 - x_1}{\left(1 - \frac{P_\omega}{F_\alpha}\right)(y_1 - x_{1\omega}) - \frac{P_\alpha}{F_\alpha} x_{1\omega}} \left[ \alpha_{i1}(x_i - \delta y_i) - x_i \sum_{j=1}^N \alpha_{j1}(x_j - \delta y_j) \right] \quad (1)$$

dla  $i = 1, \dots, N-1$

$$x_N = 1 - \sum_{i=1}^{N-1} x_i \quad (2)$$

dla  $i = N$ . Równanie (1) otrzymano ze skojarzenia bilansu składnika  $i$  w elemencie różniczkowym po stronie zasilania i równania kinetycznego dla składnika  $i$  postaci:  $dP y_i^+ = R F_\alpha \alpha_{i1} (x_i - \delta y_i) dz$ . Po podzieleniu równania wynikowego stronami przez  $dz$  i otrzymuje się wyrażenie na pochodną  $dx_i/dz$ , zawierające nieznaną stosunek  $F_\alpha/F$  i pochodną  $dF/dz$ . Tę ostatnią wyznacza się po zsumowaniu stronami po wszystkich składnikach

wspomnianego wyżej skojarzonego równania bilansowego i kinetycznego dla składnika  $i$ . Stosunek  $F_\alpha/F$  natomiast, jest wyznaczany z dwóch ogólnych równań bilansu masy i równania bilansu masy składnika 1. W wyniku podobnej procedury uzyskuje się też równanie na udział molowy składnika 1 w permeacie w postaci:

$$\frac{dy_1}{dz} = R \frac{y_1 - x_1}{\left(1 - \frac{P_\omega}{F_\alpha}\right)(x_1 - x_{1\omega}) - \frac{P_\alpha}{F_\alpha} x_{1\omega}} \left[ (x_1 - \delta y_1) - y_1 \sum_{j=1}^N \alpha_{j1} (x_j - \delta y_j) \right] \quad (3)$$

Udziały molowe pozostałych permeujących składników są wyrażone zależnością:

$$y_i = \frac{x_{i\omega} (y_1 - x_1) - x_i (y_1 - x_{1\omega}) + \frac{P_\alpha}{F_\omega} x_i y_1}{x_{1\omega} - x_1 + \frac{P_\alpha}{F_\omega} x_1} \quad (4)$$

gdzie  $i = 2, \dots, N$ .

Udział molowy inerty w permeacie wynika wprost z zależności:

$$y_{N+1} = 1 - \sum_{i=1}^N y_i \quad (5)$$

Warunki brzegowe dane są następującymi równaniami:

$$x_i = x_{i\alpha} \quad (i = 1, \dots, N) \quad \text{dla} \quad z = 1 \quad (6)$$

$$y_i = y_{i\alpha} \quad (i = 1, \dots, N + 1) \quad \text{dla} \quad z = 0 \quad (7)$$

Strumienie retentatu i permeatu można obliczyć z poniższych równań:

$$F_\omega = F_\alpha \frac{y_{1\omega} - x_{1\alpha}}{y_{1\omega} - x_{1\omega}} + P_\alpha \frac{y_{1\omega}}{y_{1\omega} - x_{1\omega}} \quad (8)$$

$$P_\omega = F_\alpha + P_\alpha - F_\omega \quad (9)$$

W oparciu o przedstawiony wyżej model został opracowany program komputerowy w języku C++. W modelu przeciwpądowym skład i natężenie przepływu retentatu (dla  $z = 0$ ) muszą być wstępnie założone do obliczeń. Z układu równań (1)–(5) i warunków

brzegowych (6)–(7) wyznaczany jest skład permeatu i gazu zasilającego. Obliczony skład gazu po stronie zasilania dla  $z = 1$  był porównywany z zadaniem składem gazu zasilającego i jeżeli różnice między nimi były zbyt duże, obliczenia powtarzano dla nowych wartości składu i natężenia przepływu retentatu, aż do uzyskania założonej zgodności między obliczonym a danym składem gazu zasilającego.

## 2. Wyniki obliczeń symulacyjnych

Wykorzystując przedstawiony powyżej model matematyczny rozdziału mieszanin gazowych w module membranowym i oparty na nim program obliczeniowy wykonano szereg obliczeń symulacyjnych, dotyczących separacji mieszanin dwuskładnikowych i obejmujących gazy, które mogą pojawić się w mieszaninie poreakcyjnej po konwersji metanu parą wodną. Badano zatem wydzielanie CO<sub>2</sub> z mieszanin z wodorem, azotem i metanem w module membranowym z membraną ceramiczną dla różnych temperatur z zakresu 35–90°C, przy zawartości dwutlenku węgla wynoszącej 50% obj. Ponadto dla temperatury 60°C wykonano obliczenia, w których zmieniano udział molowy dwutlenku węgla w mieszaninach w zakresie od 0,1 do 0,9. Wyniki obliczeń porównano z wynikami doświadczeń przeprowadzonych w FORTH/ICE-HT w Grecji [6].

W tabeli 1 przedstawiono podstawowe dane dotyczące przeprowadzonych obliczeń i eksperymentów (wymiary modułu membranowego, ciśnienia oraz natężenia przepływu i skład strumieni gazowych). W tabeli 2 natomiast zamieszczono wszystkie przypadki obliczeniowe i doświadczenia. W obliczeniach wykorzystano współczynniki permeacji czystych składników (tab. 3), wyestymowane na podstawie wyników badań doświadczalnych permeacji CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> na płaskiej membranie ceramicznej, wykonanych w FORTH/ICE-HT w Grecji. Warstwą aktywną tej membrany był fojazyt.

TABELA 1. Podstawowe parametry membranowego procesu rozdziału

TABLE 1. Basic parameters of the membrane separation process

$F_a$ [mol/s]	$3,568 \cdot 10^{-5}$	$A$ [m <sup>2</sup> ]	$6,217 \cdot 10^{-4}$
$P_a$ [mol/s]	$3.866 \cdot 10^{-5}$	$\delta_M$ [m]	$15 \cdot 10^{-6}$
$p_P$ [kPa]	101	$p_F$ [kPa]	101

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono obliczeniowe i zmierzone strumienie dwutlenku węgla i wodoru w permeacie w zależności od temperatury i ciśnienia cząstkowego CO<sub>2</sub>. Strumień CO<sub>2</sub> w permeacie rośnie monotonicznie zarówno ze wzrostem temperatury jak i ciśnienia. W przypadku zależności od temperatury jest to wzrost znaczący i w rozważanym zakresie temperatur sięga on jednego rzędu wielkości. Strumień wodoru w permeacie maleje ze wzrostem ciśnienia cząstkowego CO<sub>2</sub> w gazie zasilającym. Jeżeli natomiast chodzi o zależ-

TABELA 2. Zestawienie przypadków obliczeniowych i doświadczalnych

TABLE 2. Computational and experimental runs

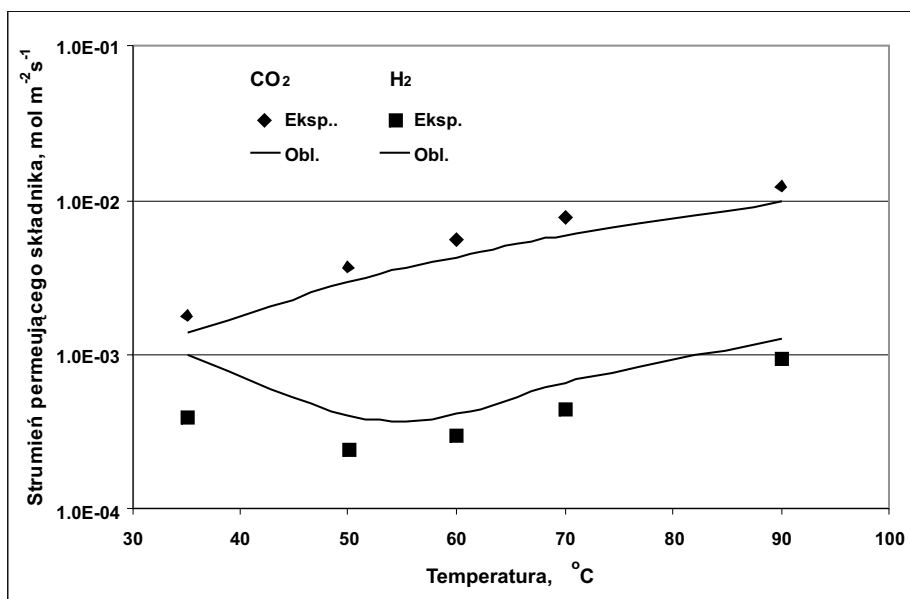
Lp.	Skład gazu zasilającego	Nr rysunku
1	$y_{CO_2(\omega)} = 0,5; y_{H_2(\omega)} = 0,5$ t: 35–90°C	2
2	$y_{CO_2(\omega)}: 0,1-0,9$ $y_{H_2(\omega)}: 0,9-0,1$ t = 60°C	3
3	$y_{CO_2(\omega)} = 0,5; y_{CH_4(\omega)} = 0,5$ t: 35–90°C	4
4	$y_{CO_2(\omega)}: 0,1-0,9$ $y_{CH_4(\omega)}: 0,9-0,1$ t = 60°C	5
5	$y_{CO_2(\omega)} = 0,5; y_{N_2(\omega)} = 0,5$ t: 35–90°C	6
6	$y_{CO_2(\omega)}: 0,1-0,9$ $y_{N_2(\omega)}: 0,9-0,1$ t = 60°C	7

TABELA 3. Współczynniki permeacji czystych składników (warstwa aktywna: fojazyt, suport:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)TABLE 3. Permeabilities of pure components (active layer: FAU, support:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

t [°C]	Q [mol/m · s · Pa]			
	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
35	$2,41 \cdot 10^{-13}$	$3,01 \cdot 10^{-13}$	$6,70 \cdot 10^{-14}$	$4,47 \cdot 10^{-14}$
50	$5,66 \cdot 10^{-13}$	$1,20 \cdot 10^{-13}$	$5,39 \cdot 10^{-14}$	$2,19 \cdot 10^{-14}$
60	$8,64 \cdot 10^{-13}$	$1,20 \cdot 10^{-13}$	$7,00 \cdot 10^{-14}$	$2,59 \cdot 10^{-14}$
70	$1,26 \cdot 10^{-12}$	$1,90 \cdot 10^{-13}$	$1,12 \cdot 10^{-13}$	$3,65 \cdot 10^{-14}$
90	$2,31 \cdot 10^{-12}$	$3,49 \cdot 10^{-13}$	$1,96 \cdot 10^{-13}$	$7,45 \cdot 10^{-14}$

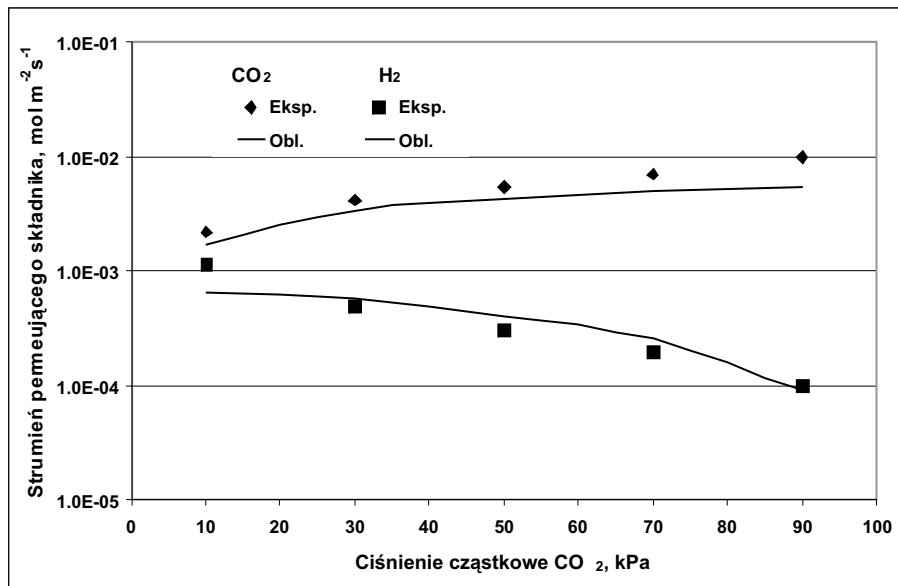
ność strumienia H<sub>2</sub> w permeacji od temperatury, to wraz z jej wzrostem można obserwować początkowy jego spadek, a powyżej 60°C monotoniczny wzrost. Przy około 55°C strumień wodoru w permeacji osiąga wartość minimalną.

Podobne wnioski dotyczące strumienia dwutlenku węgla w permeacji można wyciągnąć także w przypadku pozostałych mieszanin: CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (rys. 4 i 5) oraz CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (rys. 6 i 7). Zależność strumienia azotu i metanu w permeacji od temperatury jest podobna jak w przy-



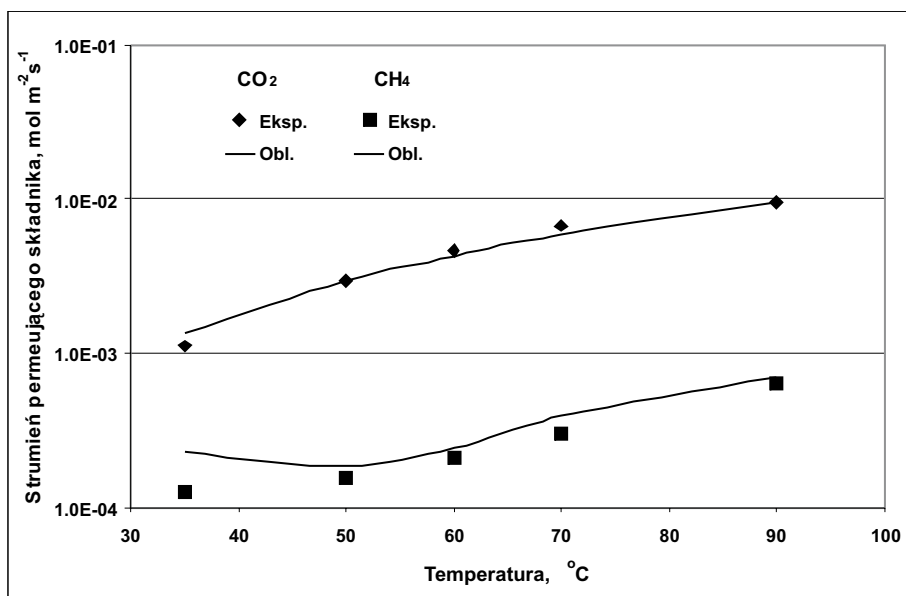
Rys. 2. Przypadek 1. Eksperymentalne (punkty) i obliczeniowe (linie) strumienie CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub> w zależności od temperatury

Fig. 2. Run 1. Experimental (points) and theoretical (lines) fluxes of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> vs. temperature



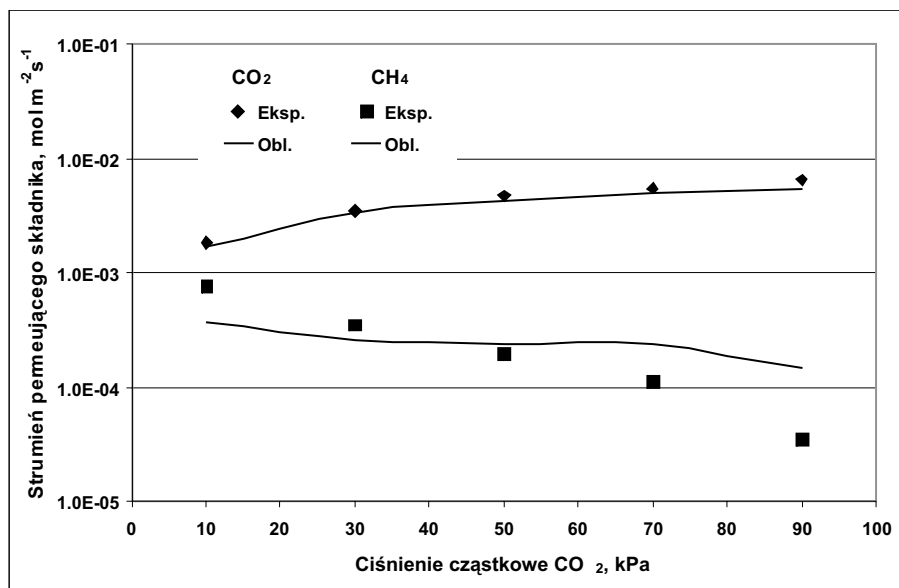
Rys. 3. Przypadek 2. Eksperymentalne (punkty) i obliczeniowe (linie) strumienie CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub> w zależności od ciśnienia cząstkowego CO<sub>2</sub> w temperaturze 60°C

Fig. 3. Run 2. Experimental (points) and theoretical (lines) fluxes of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> vs. CO<sub>2</sub> partial pressure at 60°C



Rys. 4. Przypadek 3. Eksperymentalne (punkty) i obliczeniowe (linie) strumienie CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> w zależności od temperatury

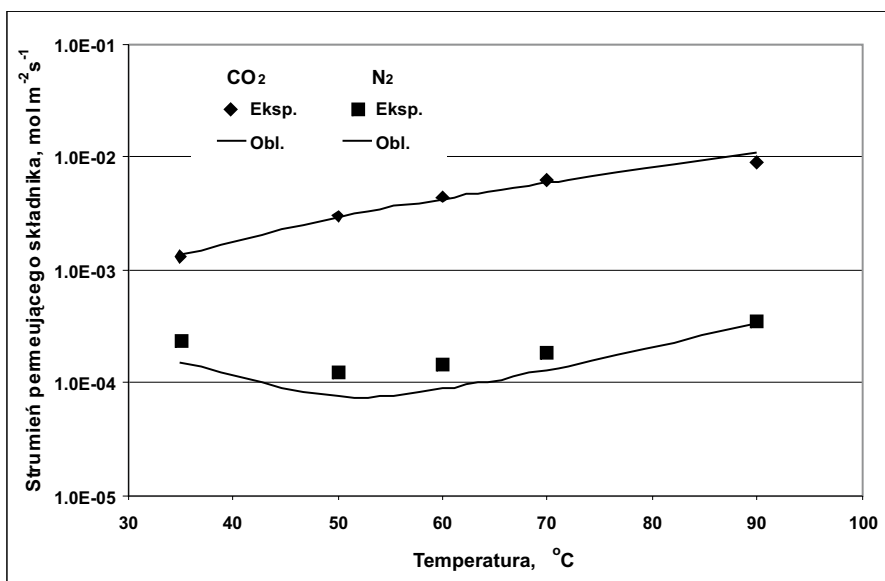
Fig. 4. Run 3. Experimental (points) and theoretical (lines) fluxes of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> vs. temperature



Rys. 5. Przypadek 4. Eksperymentalne (punkty) i obliczeniowe (linie) strumienie CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> w zależności od ciśnienia cząstkowego CO<sub>2</sub> w temperaturze 60°C

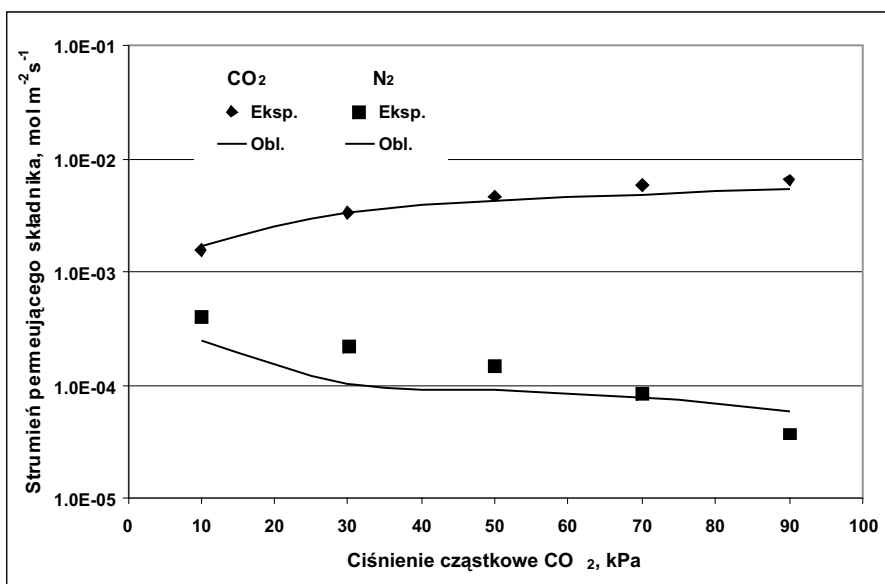
Fig. 5. Run 4. Experimental (points) and theoretical (lines) fluxes of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> vs. CO<sub>2</sub> partial pressure at 60°C





Rys. 6. Przypadek 5. Eksperymentalne (punkty) i obliczeniowe (linie) strumienie CO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub> w zależności od temperatury

Fig. 6. Run 5. Experimental (points) and theoretical (lines) fluxes of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> vs. temperature



Rys. 7. Przypadek 6. Eksperymentalne (punkty) i obliczeniowe (linie) strumienie CO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub> w zależności od ciśnienia cząstkowego CO<sub>2</sub> w temperaturze 60°C

Fig. 7. Run 6. Experimental (points) and theoretical (lines) fluxes of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> vs. CO<sub>2</sub> partial pressure at 60°C

padku wodoru. Podobnie też jak dla wodoru w mieszaninie CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> strumienie azotu i metanu maleją ze wzrostem ciśnienia cząstkowego CO<sub>2</sub>.

W przypadku lepiej permeującego dwutlenku węgla zgodność wyników obliczeń z danymi doświadczalnymi jest bardzo dobra zarówno pod względem jakościowym, jak i ilościowym dla wszystkich mieszanin. Jakościowa i ilościowa zgodność obliczeniowych i zmierzonych strumieni wodoru, azotu i metanu jest na ogół dobra. Zauważalne różnice ilościowe można obserwować m.in. dla niskich temperatur w przypadku H<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> oraz wyższych ciśnień cząstkowych CO<sub>2</sub> w przypadku metanu. Należy jednak zwrócić uwagę na dwa istotne uproszczenia związane z obliczeniami. Z jednej strony złożony, adsorpcyjno-dyfuzyjny transport masy przez membranę ceramiczną opisuje się w modelu jednym, globalnym współczynnikiem permeacji. Z drugiej zaś strony wykorzystano w obliczeniach procesu współczynniki permeacji czystych składników. Mimo to można stwierdzić, że w przypadku mieszanin dwuskładnikowych wykorzystanie takiego modelu do obliczeń projektowych i optymalizacyjnych jest uzasadnione.

## Podsumowanie

Zaprezentowany został jeden z uproszczonych modeli separacji mieszanin gazowych w module membranowym, opracowany w ramach prac nad hybrydowym, membranowo-adsorpcyjnym procesem wydzielania CO<sub>2</sub>. Przedstawiono także wyniki obliczeń symulacyjnych rozdziału mieszanin dwuskładnikowych CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> dla różnych temperatur procesu i ciśnień cząstkowych dwutlenku węgla w gazie zasilającym. Stwierdzono m.in., że strumienie wodoru, metanu i azotu w permeacie osiągają wartość minimalną w temperaturze 50–55°C (przy udziale molowym CO<sub>2</sub> w gazie zasilającym wynoszącym 0,5), co sugeruje, że dobór parametrów ruchowych procesu separacji winien być przedmiotem kompleksowych obliczeń optymalizacyjnych. Wyniki obliczeń zostały też porównane z wynikami badań doświadczalnych, wykonanych w FORTH/ICE-HT w Grecji. Uzyskano w ogólnym przypadku dobrą zgodność wyników symulacji z danymi doświadczalnymi, mimo zastosowania w modelu znacznie uproszczonego opisu transportu masy przez membranę i wykorzystania współczynników permeacji czystych składników.

## Oznaczenia

- $A$  – powierzchnia membrany [m<sup>2</sup>]
- $F$  – natężenie przepływu po stronie zasilania [mol/s]
- $L$  – długość modułu membranowego [m]
- $N$  – liczba składników

- $P$  – natężenie przepływu po stronie permeatu [mol/s]
- $p$  – ciśnienie [Pa]
- $Q$  – współczynnik permacji [mol/m·s·Pa]
- $R$  – liczba permeacji ( $=AQ_1 p_F / \delta_M F_\alpha$ )
- $t$  – temperatura [°C]
- $x$  – udział molowy po stronie zasilania
- $y$  – udział molowy po stronie permeatu
- $y^+$  – lokalny udział molowy składnika po stronie permeatu
- $Z$  – współrzędna po długości modułu [m]
- $z$  – bezwymiarowa współrzędna po długości modułu ( $=Z/L$ )
- $\alpha$  – idealny współczynnik rozdziału ( $=Q/Q_1$ )
- $\delta$  – stosunek ciśnień ( $=p_P/p_F$ )
- $\delta_M$  – grubość warstwy aktywnej membrany [m]

### Indeksy górne i dolne

- $F$  – strona zasilania
- $i$  – składnik  $i$
- $P$  – strona permeatu
- $\alpha$  – wlot do modułu
- $\omega$  – wylot z modułu
- 1 – składnik odniesienia (składnik o najwyższej wartości współczynnika permeacji)

Autorzy składają serdeczne podziękowanie dr. Vladimiroswi Nikolakisowi i jego współpracownikom z FORTH/ICE-HT, Patras, Grecja za uprzejme udostępnienie wyników doświadczeń na płaskiej membranie ceramicznej.

Praca ta została wykonana w ramach realizacji projektu 6.PR UE: Hybrid Hydrogen – Carbon Dioxide Separation Systems (HY2SEPS).

### Literatura

- [1] WARMUZIŃSKI K., TAŃCZYK M., JASCHIK M., 2006 – Hybrydowe układy do rozdziału mieszanin wodoru i dwutlenku węgla. Prezentacja projektu HY2SEPS. Polityka Energetyczna t. 9, z. spec., s. 657.
- [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] 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.

- [4] FENG X.S., PAN C.Y., IVORY J., GHOSH D., 1998 – Intergrated membrane/adsorption process for gas separation. Chem. Eng. Sci. vol. 53, s. 1689.
- [5] DOSHI K.J., 1987 – Integrated pressure swing adsorption/membrane separation process. Patent USA nr 4, 783, 203.
- [6] GIANNAKOPOULOS I.G., NIKOLAKIS V., 2007 – Separation of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> mixtures using FAU membranes. Effect of operating temperature, feed composition and humidity on separation performance. Fourth International Zeolite Membrane Meeting (IZMM-2007) Zaragoza, Spain, July 22–25.

Krzysztof WARMUZIŃSKI, Manfred JASCHIK, Marek TAŃCZYK,  
Aleksandra JANUSZ-CYGAN

## Hybrid hydrogen – carbon dioxide separation systems. Simplified mathematical models for calculating membrane separations

### Abstract

HY2SEPS (Hybrid Hydrogen – Carbon Dioxide Separation Systems) is one of the EU-funded projects directed at the reduction of CO<sub>2</sub> emissions [1]. The principal objective of the project is to develop a hybrid membrane – adsorptive H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation technique that would form an integral element of the pre-combustion process. One of the tasks of the Institute of Chemical Engineering, Polish Academy of Sciences is to derive simplified mathematical models for the membrane separation of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixtures. These models will be included in a comprehensive model of the hybrid system. In the present study one of the simplified models developed is discussed, namely that with the counter-current plug flow of the feed and permeate. It is assumed that the feed may contain N permeating species, an additional inert component may be present in the permeate, the permeation coefficients are independent of the pressure, and the process is isothermal. The system studied is shown in Fig. 1. The feed gas composition is determined using equations (1) and (2), and that of the permeate from equations (3)–(5). Boundary conditions are described by equations (6) and (7), and the retentate and permeate flow rates by equations (8) and (9). A number of simulations were carried out concerning the separation of binary mixtures that may appear following the steam conversion of methane. The separation of CO<sub>2</sub> from its 50/50 binary mixtures with hydrogen, nitrogen and methane was studied in a ceramic membrane module over 35–90°C, and at a temperature of 60°C for CO<sub>2</sub> concentrations of 10 to 90 mole percent. The calculational results were compared with the experimental data obtained by FORTH/ICE-HT (Greece) [6]. In Tables 1 and 3 the basic parameters of the process analysed are shown; Table 2 summarizes all the cases investigated in the present study. The estimated fluxes of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> are shown alongside those measured experimentally as a function of temperature and CO<sub>2</sub> partial pressure in, respectively, Figs 2 and 3. The results concerning the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures are shown, respectively, in Figs 4 and 5 and Figs 6 and 7. It is concluded that, generally, the

CO<sub>2</sub> flux increases monotonically with both temperature and CO<sub>2</sub> partial pressure. It is also found that the fluxes of hydrogen, methane and nitrogen reach a minimum at a temperature slightly above 50°C. Overall, a good agreement was obtained between the simulations and experiments, despite using a simplified description of trans-membrane mass transfer and employing permeation coefficients for pure species.

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

