

# Pressure swing adsorption for pre-combustion CO#capture

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Schell, Johanna

**Publication date:**

2012

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-007632420>

**Rights / license:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH no. 20739

**PRESSURE SWING ADSORPTION FOR  
PRE-COMBUSTION CO<sub>2</sub> CAPTURE**

Dissertation submitted to the  
ETH ZURICH  
for the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES

presented by  
Johanna Schell  
Dipl.-Ing., University of Stuttgart (Germany)  
born on June 15<sup>th</sup>, 1979  
Citizen of Germany

Accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. M. Mazzotti (ETH Zurich), examiner  
Prof. Dr. G. Eigenberger (Univ. of Stuttgart), co-examiner  
Prof. Dr. G. Storti (ETH Zurich), co-examiner

Zurich 2012

---

## Abstract

Among the different technologies under development for pre-combustion CO<sub>2</sub> capture, pressure swing adsorption (PSA) looks promising due to the inherently low energy consumption if the feed stream is already at high pressure as in this case. The aim of this work is to design a suitable PSA process for this application and to assess its potential. In this context, different aspects are investigated.

The first issue is the selection of a suitable adsorbent material. In this work, one commercial activated carbon and three novel adsorbent materials are used. The novel materials, namely USO-2-Ni metal organic framework (MOF), MCM-41 mesoporous silica and a hybrid material consisting of MCM-41 and UiO-67 MOF, are provided in pelletized form from SINTEF<sup>1</sup>. All materials are characterized by measuring their physical properties such as material density, particle density or heat capacity. Furthermore the pure and binary adsorption equilibria of the relevant gases (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>) on these materials are determined in a wide pressure and temperature range (25-140°C and up to 20 MPa) using a Rubotherm Magnetic Suspension Balance (MSB)<sup>2</sup>. The measured data is described by suitable isotherm equations, which are in a next step used to calculate the isosteric heats of adsorption by the Clausius-Clapeyron equation.

One-column breakthrough and two-column PSA experiments are performed in a fully automated laboratory setup with a column length of 1.2 m and an inner diameter of 2.5 cm. As feed, premixed gases of various CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> composition are used. During the experiments the temperatures at five different locations inside the columns are measured by thermocouples whereas the composition of the gas leaving the columns is online analyzed by a mass spectrometer. The experiments are performed at different temperatures and pressure levels providing a broad database for validation of a process model.

A detailed, one-dimensional, non-isothermal, non-equilibrium model is developed consisting of mass, energy and momentum balances together with several

---

<sup>1</sup>SINTEF Materials and Chemistry, Oslo, Norway

<sup>2</sup>Rubotherm, Bochum, Germany

---

thermodynamic equations to describe the properties of the fluid and adsorbed phase as well as the equilibrium between these two. It can describe all individual steps encountered during a PSA cycle and is implemented in Fortran to allow for the simulation of the whole process with different configurations and at different conditions. The parameters related to equilibrium and physical properties are taken from the independent measurements whereas the dynamic model parameters describing heat and mass transfer are determined directly with the model by fitting them to breakthrough experiments.

The validated model is used for process design and development. Various complete PSA cycles are simulated varying the process conditions (temperatures, pressure levels), the cycle configuration as well as the adsorbent material. In this way the influence of the different parameters is identified. It is shown that at fixed conditions with one configuration and using a specified adsorbent material a trade-off between CO<sub>2</sub> purity and capture rate exists which is presented as Pareto set. The latter is an excellent way for comparison of different processes.

---

## Zusammenfassung

Druckwechseladsorption (PSA) ist eine vielversprechende Alternative für die CO<sub>2</sub> Abtrennung vor der Verbrennung. Dies liegt an dem sehr niedrigen Energieverbrauch, falls der Feed Strom, wie in diesem Fall, bereits bei hohem Druck vorliegt. Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines geeigneten PSA-Prozesses sowie die allgemeine Beurteilung seines Potenzials für diese Anwendung.

Hierfür ist zunächst die Auswahl eines geeigneten Adsorbens notwendig. In dieser Arbeit werden eine kommerziell verfügbare Aktivkohle sowie drei neuartige Materialien, die als Pellets bei SINTEF<sup>3</sup> hergestellt werden, berücksichtigt (USO-2-Ni MOF (metal organic framework), MCM-41 mesoporöses Silica sowie ein Mischmaterial aus UiO-67 MOF und MCM-41). Die erste Charakterisierung aller Adsorbentien erfolgt durch die Messung ihrer physikalischen Eigenschaften wie beispielsweise Materialdichte, Partikeldichte und Wärmekapazität. Reinstoff sowie binäre Adsorptionsgleichgewichte der relevanten Gase (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>) werden in einem weiten Druck- und Temperaturbereich (25-140°C und bis 20 MPa) in einer Rubotherm Magnetschwebewaage<sup>4</sup> gemessen und die experimentellen Daten mithilfe geeigneter Isothermengleichungen beschrieben. Letztere bilden in einem nächsten Schritt die Grundlage, um die Adsorptionswärme mit der Clausius-Clapeyron Gleichung zu bestimmen.

In einer vollständig automatisierten 2-Kolonnen-Laboranlage mit einer Kolonnenlänge von 1.2 m und einem Innendurchmesser von 2.5 cm werden Durchbruchprofile gemessen sowie komplette PSA-Experimente durchgeführt. Als Feed dienen vorgemischte Gase mit verschiedenen CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Zusammensetzungen. Während der Experimente wird die Temperatur kontinuierlich an fünf verschiedenen Positionen in der Kolonnen gemessen, wohingegen die Gaszusammensetzung am Kolonnenaustritt online mit einem Massenspektrometer analysiert wird. Verschiedene Temperatur- und Druckniveaus in

---

<sup>3</sup>SINTEF Materials and Chemistry, Oslo, Norway

<sup>4</sup>Rubotherm, Bochum, Germany

---

den Experimenten garantieren eine breite Datengrundlage als Basis für die Validierung eines Prozess-Modells.

Die Modellierung des PSA-Prozesses erfolgt mit einem detaillierten, eindimensionalen, nicht-isothermen und nicht-gleichgewichtsbasierten Modell, das Massen-, Energie- und Impulsbilanzen mit den nötigen thermodynamischen Gleichungen zur Beschreibung des Gleichgewichts und der Eigenschaften der adsorbierten sowie der Gasphase verbindet. Mit diesem Modell ist die Wiedergabe aller Einzelschritte in einem PSA-Prozess möglich. Die Implementierung dieses Modells in Fortran erlaubt die Simulation kompletter PSA-Zyklen mit variabler Konfiguration, bei unterschiedlichen Bedingungen (Temperatur und Druck) und mit verschiedenen Materialien. Modellparameter zur Beschreibung der physikalischen und Gleichgewichtseigenschaften werden von den unabhängigen Messungen übernommen, während die Modellparameter zur Beschreibung dynamischer Vorgänge wie beispielsweise Massen- oder Wärmetransport durch Anpassung des Modells an Durchbruchexperimente bestimmt werden.

Das validierte Modell wird weiterhin zur Prozessentwicklung verwendet. Die Simulation kompletter PSA-Zyklen unter Veränderung der Konfiguration, der Bedingungen oder des Adsorbens zeigt den Einfluss der verschiedenen Größen auf die Trennleistung. Bei festgelegter Konfiguration und definierten Bedingungen sowie für ein Adsorbens existiert ein Trade-off zwischen CO<sub>2</sub> Reinheit und CO<sub>2</sub> Abtrennrate, der in dieser Arbeit in Form von Pareto Sets gezeigt wird. Dies ist eine exzellente Methode zum Vergleich verschiedener Prozesse.