

Uklanjanje CO₂ iz otpadnih plinova procesom adsorpcije s promjenom tlaka

Blagec, Tomislav

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:888323>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Tomislav Blagec

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, Rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidat **Tomislav Blagec**

Predao je izrađen diplomski rad dana: 20. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Prof. dr. sc. Aleksandra Sander, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Dr. sc. Goran Lukač, poslijedoktorand, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 25. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Tomislav Blagec

**UKLANJANJE CO₂ IZ OTPADNIH PLINOVA
PROCESOM ADSORPCIJE S PROMJENOM TLAKA**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Igor Dejanović, izv. prof. dr. sc.

Članovi ispitnog povjerenstva: Igor Dejanović, izv. prof. dr. sc.

Aleksandra Sander, prof. dr. sc.

Goran Lukač, dr. sc.

Zagreb, Rujan, 2023.

Zahvaljujem mentoru, izv. Prof. dr. sc. Igoru Dejanoviću na odabiru teme, uloženom radu, prenesenom znanju i savjetima koji su pomogli u izradi ovog rada.

Zahvaljujem asistentu dr. sc. Goranu Lukaču na uloženom trudu i vremenu pri izvedbi eksperimentalnog dijela ovog rada.

Zahvaljujem obitelji i prijateljima koji su bili podrška tijekom cijelog školovanja.

SAŽETAK

Adsorpcija s promjenom tlaka je najkorištenija tehnologija za izdvajanje ugljikova (IV) oksida iz dimnih plinova u industrijskim razmjerima. Tehnologija se temelji na tlačenju kolona i spuštanju tlaka u kolonama pri kojima se ugljikov (IV) oksid adsorbira i desorbira protustrujnim ispiranjem.

U svrhu izdvajanja ugljikova (IV) oksida iz dimnog plina čistoće preko 80 mol%, napravljena je simulacija u dva stupnja. U prvom stupnju, ugljikov (IV) oksid uklanja se iz dimnog plina adsorpcijom s promjenom tlaka pomoću dvije kolone. U drugom stupnju, pojnu struju predstavlja izlazna struja bogata s ugljikovim (IV) oksidom iz prvog stupnja. Drugim stupnjem dodatno se pročišćava struja zbog dobivanja veće čistoće. Međutim cilj simulacije je i postići veliki iscrpak. Simulacijom drugom stupnja se dodatno gubi ugljikov (IV) oksid, stoga drugi stupanj smanjuje ukupni iscrpak ugljikova (IV) oksida.

Dobiveni rezultati ukazuju da je primjenom ove metode moguće dobiti čistoću ugljikova (IV) oksida oko 80 mol%, ali nije moguće dobiti veliki iscrpak ovakvom postavkom metode.

Ključne riječi

Adsorpcija, promjena tlaka, ugljikov (IV) oksid, izdvajanje, simulacija, čistoća, iscrpak

ABSTRACT

Pressure swing adsorption is the most widely used technology for carbon capture from flue gases on an industrial scale. The technology is based on column pressurization and depressurization where carbon is adsorbed and desorbed by countercurrent purging.

In order to capture carbon from flue gas with a purity of over 80 mol%, a two-stage simulation was made. In the first stage carbon is removed from the flue gas by pressure swing adsorption using two columns. In the second stage, the feed current is the output current which is rich with carbon from first stage. In the second stage, the current is additionally purified to obtain greater purity. However, the aim of simulation is also to achieve a large recovery. By simulating the second stage, carbon is additionally lost, therefore the second stage reduces the total recovery of carbon.

The obtained results indicate that by applying this method it is possible to obtain a purity of about 80 mol% of carbon, but is not possible to obtain a large recovery.

Key words

Adsorption, pressure change, carbon, carbon capture, simulation, purity, recovery

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Izvori ugljikovog (IV) oksida	2
2.2. Tehnologije izdvajanja i skladištenja ugljikova (IV) oksida	3
2.2.1. Izdvajanje nakon izgaranja	6
2.2.1.1. Amino postrojenje	7
2.2.1.2. Benfield proces	8
2.2.2. Izdvajanje prije izgaranja.....	8
2.2.3. Izgaranje kisikom	9
2.3. Adsorpcija	11
2.3.1. Adsorpcijske izoterme	12
2.3.2. Tehnologije adsorpcije plina.....	14
2.3.2.1. Adsorpcija s promjenom tlaka	15
2.3.2.2. Adsorpcija s promjenom temperature	17
2.3.2.3. Adsorpcija uz primjenu vakuuma	17
2.4. Aspen Adsorption.....	19
3. METODIKA RADA.....	21
3.1. Postavke i pojednostavljenja simulacije	21
3.2. Adsorbens	21
3.3. Adsorpcijske izoterme	22
3.4. Simulacija prvog stupnja.....	23
3.4.1. Koraci simulacije	24
3.4.2. Određivanje veličine kolone	26
3.4.2.1. Proračun.....	27
3.4.2.2. Dimenzije kolone	28
3.5. Simulacija drugog stupnja	29

3.5.2.	Koraci simulacije	30
3.5.3.	Određivanje veličine kolone	31
3.5.3.1.	Proračun.....	31
3.5.3.2.	Dimenzije kolone	32
4.	REZULTATI I RASPRAVA	34
4.1.	Simulacija prvog stupnja	34
4.2.	Simulacija drugog stupnja	38
4.3.	Numerički rezultati.....	40
5.	ZAKLJUČAK.....	43
	LITERATURA.....	45

1. UVOD

Ugljikov (IV) oksid sastavni je dio stakleničkog plina čije se emisije pokušavaju smanjiti zbog globalnog zatopljenja. Ugljikov (IV) oksid smatra se glavnim krivcem za globalno zatopljenje zbog relativno velike koncentracije u atmosferi. Kako bi se smanjili štetni učinci ugljikova (IV) oksida razvijaju se razne studije i tehnologije za izdvajanje i spremanje ugljikova (IV) oksida. [1]

Izdvajanje i skladištenje ugljikova (IV) oksida, (eng. *Carbon Capture and Storage*, CCS), je održiva tehnologija koja se može implementirati u već postojeću energetska infrastrukturu. Tehnologija se sastoji od izdvajanje ugljikova (IV) oksida iz dimnog plina i njegova pohranjivana na dulje vrijeme. [1]

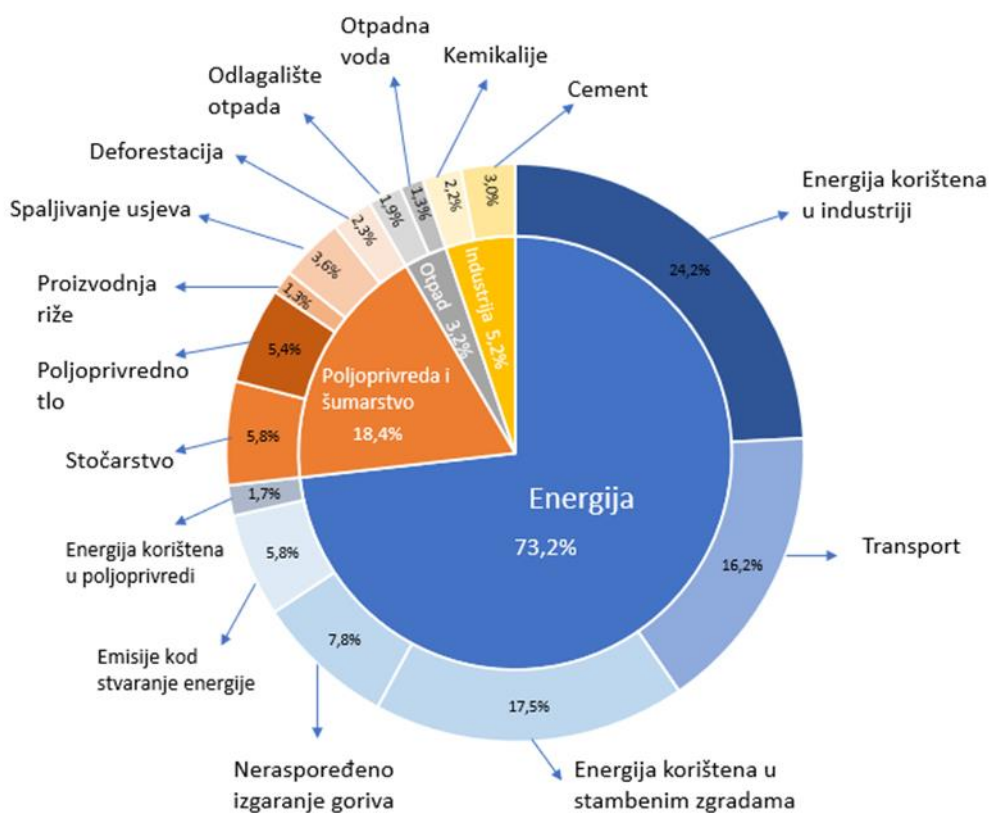
Najkorištenija tehnologija za izdvajanje ugljikova (IV) oksida iz dimnih plinova u industrijskim razmjerima je adsorpcija s promjenom tlaka. Adsorpcija s promjenom tlakom izvodi se periodičnim promjenama tlaka sa svrhom optimizacije uklanjanja ugljikova (IV) oksida. Izbor adsorbensa ključan je za učinkovit rad adsorpcije s promjenom tlaka. Adsorbens mora biti selektivan prema ugljikovom (IV) oksidu. Mnogo istraživanja i studije se bave pronalaženjem novih i boljih adsorbensa upravo kako bi poboljšali selektivnost prema ugljikovom (IV) oksidu. [1]

U ovom radu prikazane su simulacije adsorpcije s promjenom tlaka napravljene u simulacijskom softveru Aspen Adsorption. U simulaciji se simulira uklanjanje ugljikova (IV) oksida iz dimnog plina. Svrha programa je uklanjanje ugljikova (IV) oksida najmanje 80 mol% te velikog iscrpka.

2. TEORIJSKI DIO

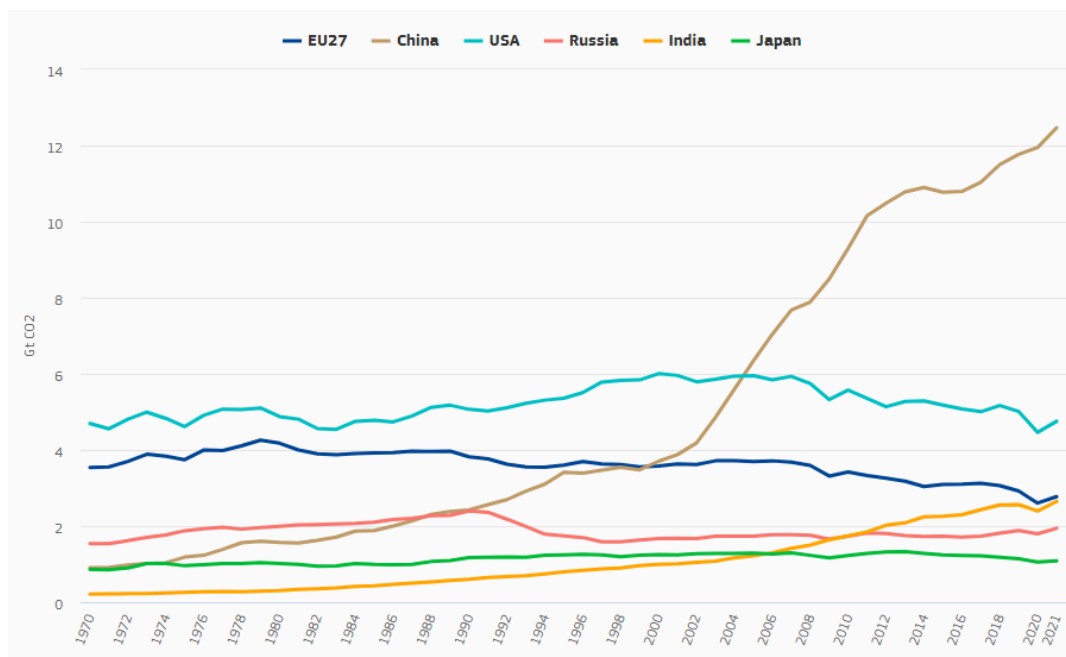
2.1. Izvori ugljikovog (IV) oksida

U posljednjih nekoliko desetljeća sve je veća potražnja za energijom u svijetu. Energija je uglavnom ovisna o fosilnim gorivima što je uzrokovalo velike koncentracije stakleničkih plinova u zemljama s najvećom proizvodnjom energije. Najveći udio u stakleničkim plinovima ima ugljikov (IV) oksid (76 %), zatim metan (16 %), dušikovi oksidi (6 %) i fluorovi spojevi (oko 2 %) [1]. Na slici 1 prikazan je dijagram iz kojeg se može vidjeti da najveći udio emisije stakleničkih plinova vezan za energiju (73,2 %).



Slika 1. Globalna emisija stakleničkih plinova po sektorima (2016. g) [2]

Ostale emisije stakleničkih plinova su vezane za šumarstvo i agrokulturu (18,4 %), industrije cementa i kemikalija (5,2 %), te zbrinjavanje otpada (3,2%) [2]. Na slici 1 također je prikazano da se najveći udio energije koristi za industriju, transport i za proizvodnju električne energije za kućanstva, zbog čega najveće emisije ugljikovog (IV) oksida potječu iz zemalja koje imaju najveće industrije i najveći broj stanovnika, a ponajviše iz Kine, što je prikazano na slici 2 [3].



Slika 2. Emisija fosilnog ugljikova (IV) oksida u gospodarstvima s najvećim emisijama, 1970.-2021. u Gt [3]

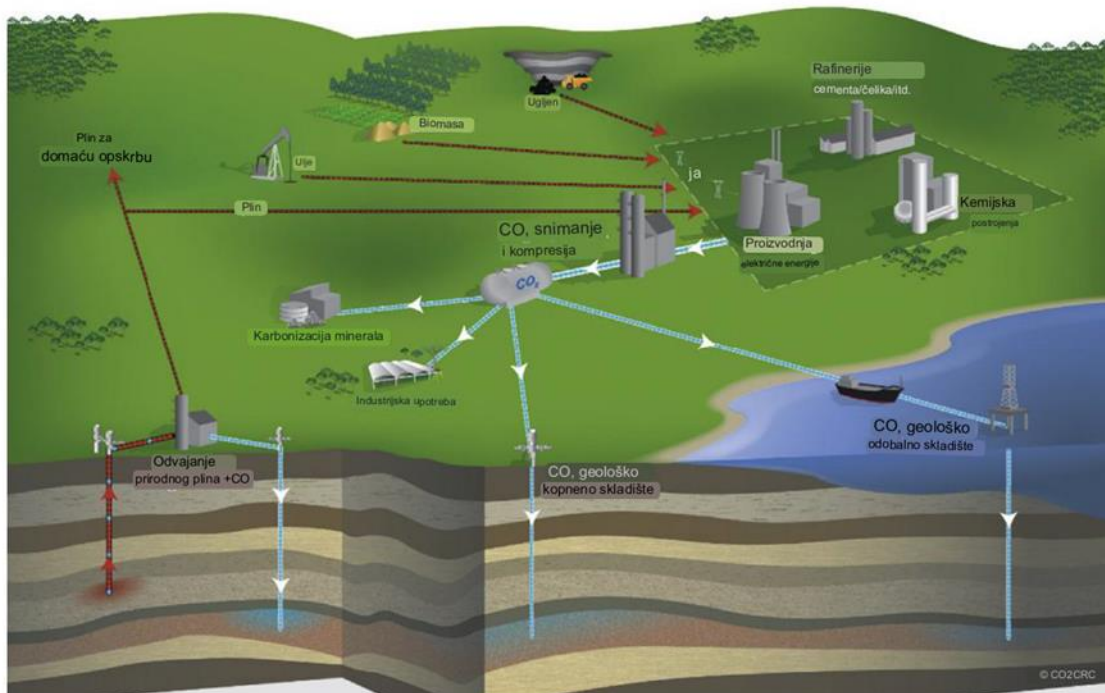
2.2. Tehnologije izdvajanja i skladištenja ugljikova (IV) oksida

Ugljikov (IV) oksid smatra se glavnim uzrokom globalnog zatopljenja, zbog čega su se počele razvijati razne tehnologije za smanjenje emisije, te izdvajanja i sakupljanja ugljikova (IV) oksida. Neke metode poznate su već desetljećima, ali nisu dovoljno upotrebljavane kao što su pošumljavanje ili povećanje sposobnosti tla da veže ugljik. Javljaju se i novije metode kao što je tehnologija izdvajanja i skladištenja ugljikovog (IV) oksida, (eng. *Carbon capture and storage* – CCS), izravno izvlačenje ugljikovog (IV) oksida iz zraka, (eng. *Direct air capture* – DAC), pojačano trošenje minerala, (eng. *Enhanced weathering of minerals* – AW), te gnojidba oceana, (eng. *Ocean fertilization* – OF) [4].

Tehnologija izdvajanja i skladištenja ugljikovog (IV) oksida, (eng. *Carbon capture and storage* – CCS), je tehnologija za ublažavanje klimatskih promjena gdje se ugljikov (IV) oksid izdvaja iz dimnih plinova elektrana i drugih industrijskih procesa umjesto da se ispušta u atmosferu. Izdvojeni ugljikov (IV) oksid se ukapljuje i skladišti u podzemlju, kao što su na primjer iscrpljena naftna ili plinska polja, s ciljem da se ukloni iz atmosfere na neodređeno vrijeme (Slika 3.). Tehnologija izdvajanja i skladištenja ugljikovog (IV) oksida je privremena tehnologija koja omogućuje nastavak uporabe fosilnih goriva u proizvodnji električne energije i industriji dok se u većoj mjeri ne uvedu tehnologije s niskim udjelom ugljikova (IV) oksida. Procesi tehnologije izdvajanja i skladištenja ugljikovog (IV) oksida sastoji se od tri glavne

cjeline: procesa izdvajanja ugljikovog (IV) oksida iz stacionarnih izvora (npr. otpadnih plinova elektrana na ugljen), transporta ugljikovog (IV) oksida do mjesta skladištenja i ubrizgavanja ugljikovog (IV) oksida u podzemlje radi trajnog skladištenja. Procesi kojima se ugljikov (IV) oksid izdvaja iz dimnih plinova poslije izgaranja, su separacijski procesi kao što je adsorpcija, kriogena destilacija, membranska separacija te adsorpcija[1].

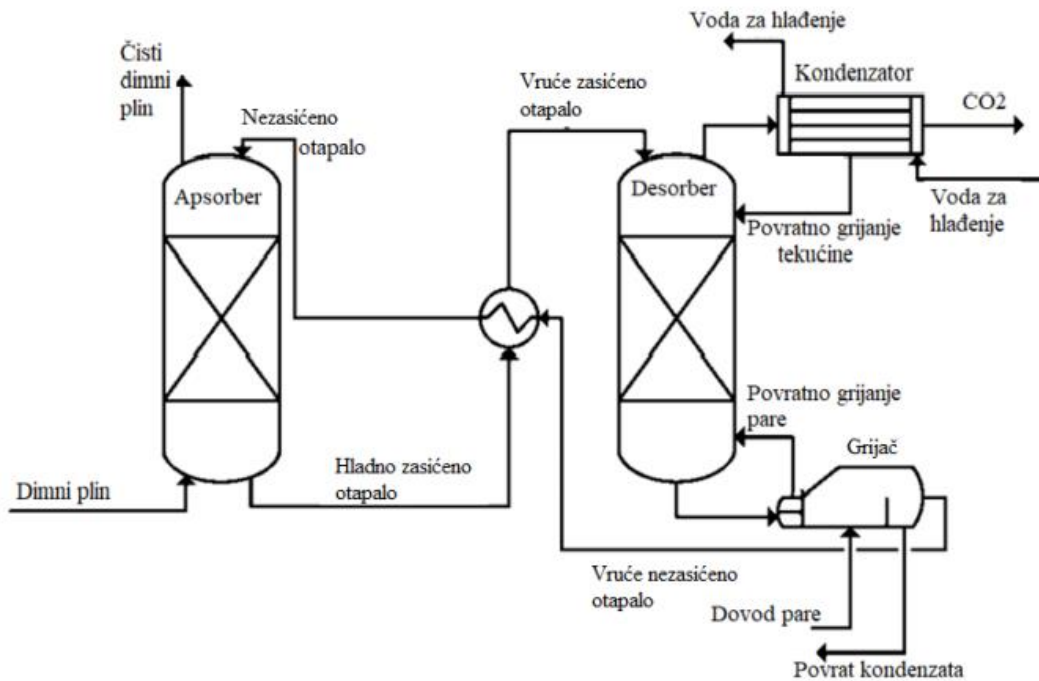
Nakon izdvajanja ugljikovog (IV) oksida iz dimnih plinova potrebno je transportirati ugljikov (IV) oksid do mjesta skladištenja. Zbog velikih količina ugljikovog (IV) oksida, za industrijske procese tehnologije izdvajanja i skladištenja ugljikovog (IV) oksida najprikladniji je transport cjevovodom. Prije transportiranja potrebno je plinoviti ugljikov (IV) oksid ukapljiti tako da se ugljikov (IV) oksid komprimira iznad 7,4 MPa i na temperaturi iznad 31°C kako bi se smanjio volumen. S obzirom na količinu primjesa prisutnih nakon izdvajanja, temperatura i tlak za ukapljivanje može se smanjiti ili povećati. Najčešće se tlak poveća na 10-15 MPa kako bi se spriječili utjecaji primjesa [5]. Također je potrebno ukloniti svu vlagu jer je vlažni ugljikov (IV) oksid vrlo korozivan. Korozija je ozbiljan problem u cjevovodima jer i mala curenja mogu dovesti do dekompresije i naknadnog širenja ugljikovog (IV) oksida. Na mjestu skladištenja, ukapljeni ugljikov (IV) oksid ubrizgava se duboko ispod površine radi trajnog skladištenja. Skladišne formacije sastoje se od poroznih stijena, kao što su pješčenjak, slani vodonosnici ili iscrpljena naftna i plinska polja. Krajnji cilj tehnologije izdvajanja i skladištenja ugljikovog (IV) oksida je trajno skladištenje, ali se izdvojeni ugljikov (IV) oksid može koristiti i kao sirovina za industrijske procese kao što je u petrokemiji za proizvodnju uree. Također se izdvojeni ugljikov (IV) oksid može koristiti za povećanje iscrpka nafte [6].



Slika 3. Konceptualni dijagram izdvajanja i skladištenja ugljikova (IV) oksida [6]

Kao što je već spomenuto, prvi korak u radu tehnologije izdvajanja i skladištenja ugljikovog (IV) oksida je izdvajanje ugljikovog (IV) oksida iz industrijskog procesa umjesto emitiranja ugljikovog (IV) oksida u atmosferu. Glavno razmatranje tehnologije izdvajanja i skladištenja ugljikovog (IV) oksida je izdvajanje ugljikovog (IV) oksida iz dimnih plinova nakon izgaranja. Dimni plin se sastoji od mnogih različitih sastojaka kao što su npr. dušik, vodena para, kisik, ugljikov (II) oksid, dušikovi oksidi, sumporni oksidi, a ugljikov (IV) oksid ima relativno nisku koncentraciju u dimnom plinu (oko 10%) zbog čega ga je potrebno izdvojiti iz dimnog plina kako bi se dobila struja relativno čistog ugljikovog (IV) oksida. Izdvajanje plina uobičajeni je industrijski proces i često se postiže sorpcijom ugljikovog (IV) oksida u tekućinu s visokim afinitetom prema ugljikovu (IV) oksidu. Izdvajanje ugljikovog (IV) oksida iz dimnih plinova nakon izgaranja atraktivna je metoda za naknadno opremanje postojećih elektrana jer je potrebno malo ili nimalo modificirati postojeću opremu (Slika 4B). Međutim koncentracija ugljikovog (IV) oksida u dimnim plinovima je relativno mala, a što je niža koncentracija ugljikovog (IV) oksida, to je veći trošak energije za hvatanje određenog volumena ugljikovog (IV) oksida. Zbog tog razloga procesi izgaranja koji dovode do visoko koncentriranih tokova ugljikovog (IV) oksida energetski su učinkovitiji za izdvajanje ugljikovog (IV) oksida. Jedan od pristupa u procesu izgaranja je korištenje čistog kisika umjesto okolnog zraka (Slika 4D). Izgaranje goriva kisikom dovodi do gotovo čistog ugljikovog (IV) oksida, iako se drugi sastojci

za povećanje vremena kontakta između plina i otapala. Plin u kolonama teče prema gore, a otapalo prema dolje. Plin napušta reaktor s većinom ili svim uklonjenim željenim produktima. Produkt se uklanja iz otapala, a čisto otapalo ponovno se koristi u reaktoru ili se otapalo zajedno sa produktom obrađuje za daljnju upotrebu [6].



Slika 5. Dijagram izdvajanja ugljikovog (IV) oksida nakon izgaranja na temelju aaminskog otapala [7]

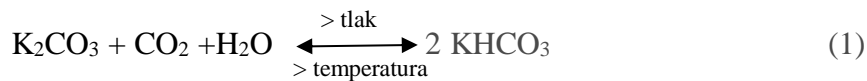
2.2.1.1. Aminsko postrojenje

U slučaju izdvajanja ugljikovog (IV) oksida iz dimnih plinova najčešće se koriste protustrujni reaktori s otapalima na bazi amina (Slika 5.). Amini su organski spojevi izvedeni iz amonijaka zamjenom jednog ili više atoma vodika s organskim skupinama. Koriste se u procesu izdvajanja zbog visoke topljivosti ugljikovog (IV) oksida i brze kinetike reakcije. Kako su otapala na bazi amina, poput monoetanolamina i dietanolamina, skupa, obično se regeneriraju te ponovno koriste u procesu izdvajanja. Stoga je potrebno ukloniti ugljikov (IV) oksid iz otapala tijekom svakog ciklusa. Kako bi se uklonio ugljikov (IV) oksid, otapalo dolazi u kontakt s parom u reaktoru "stripera", koji je sličan skruberu. Otapalo ulazi s gornje strane u reaktor, a para ulazi s donje strane. Temperatura u striperu je oko 60°C viša nego u skruberu, a topljivost ugljikovog (IV) oksida u otapalu manja je pri višim temperaturama. Ugljikov (IV) oksid tako prelazi iz otapala u paru, a otapalo može se ponovno upotrijebiti. Para bogata s ugljikovim (IV) oksidom prolazi kroz niz kondenzatora i kompresora za odvajanje vode od

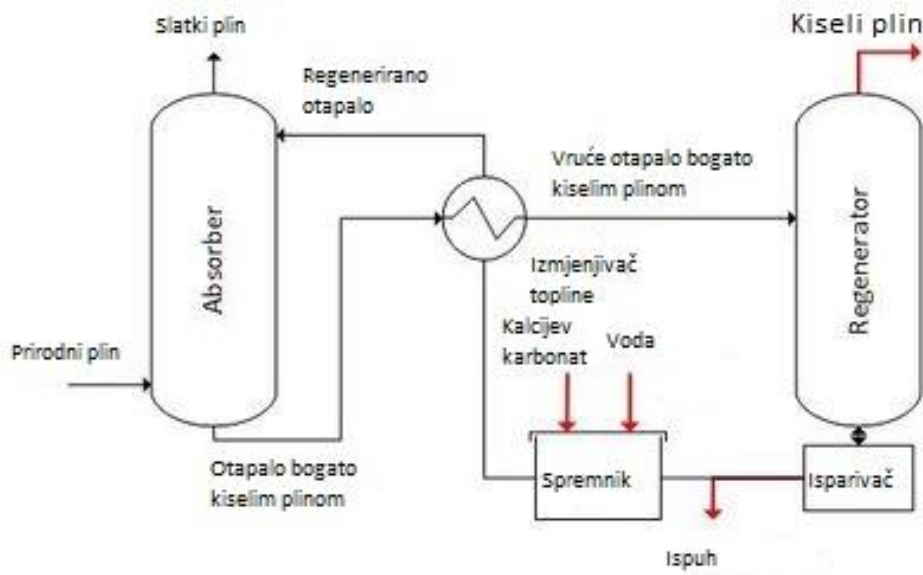
ugljkovog (IV) oksida i tlačenja. Dehidratacija je važna jer značajno smanjuje korozivnost plina [6].

2.2.1.2. Benfield proces

Benfield proces povrativa je kemijska reakcija apsorpcije kiselih plinova s vodenom otopinom kalijeva karbonata i zatim obnavljanje zasićene otopine desorpcijom. Primjenjuje se pri sastavu smjese plinova s višim udjelima ugljikovog (IV) oksida u plinu. Proces se sastoji od protustrujnog ispiranja plina u koloni s vodenom otopinom kalijeva karbonata masenog udjela od 5 do 10 %, pri tlaku od 20 do 70 bara i temperaturi od približno 20 °C (Slika 6). Otopina se obnavlja zagrijavanjem, najčešće vodenom parom pri normalnom tlaku prema sljedećoj jednadžbi:



Apsorpcija se odvija pri 20 bara i 20 °C, a desorpcija pri 1 bar i 105 °C [7].

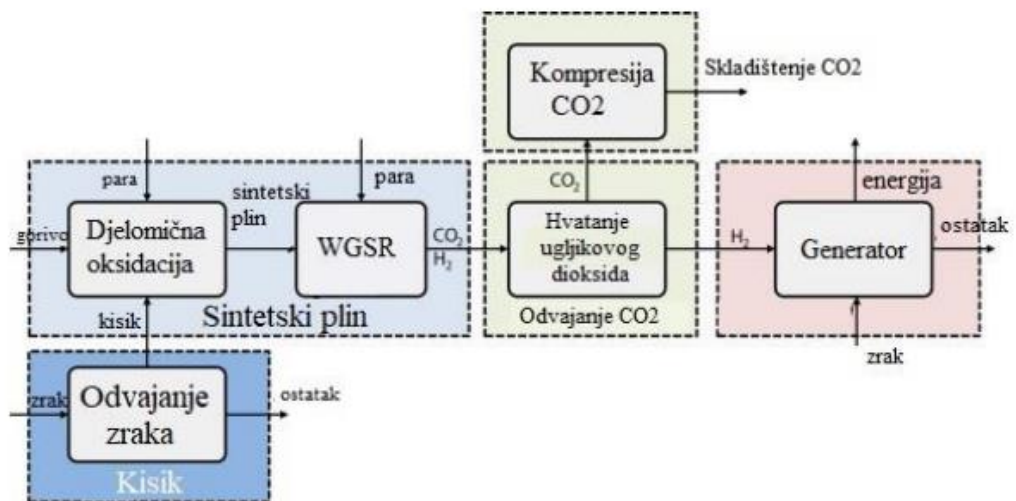


Slika 6. Shematski prikaz Benfield procesa [8]

2.2.2. Izdvajanje prije izgaranja

Koncept izdvajanja ugljikovog (IV) oksida prije izgaranja je pretvaranje fosilnog goriva u ugljikov (IV) oksid i u gorivo bez ugljikovih spojeva (Slika 7.). U kontekstu tehnologije

izdvajanja i skladištenja ugljikova (IV) oksida, ugljen ili prirodni plin reagiraju s čistim kisikom ili parom kako bi se formirao sintetički plin koji se uglavnom sastoji od ugljikova (II) oksida i vodika. Zatim sintetički plin reagira s parom kako bi se ugljikov (II) oksid pretvorio u ugljikov (IV) oksid i vodik. Ugljikov (IV) oksid zatim se izdvaja iz plina korištenjem sličnih procesa kao kod izdvajanja nakon izgaranja, ostavljajući plin bogat vodikom koji se koristi kao gorivo s niskim udjelom ugljikovog (IV) oksida u kotlovima, plinskim turbinama i gorivim ćelijama. Dok je tehnologija izdvajanja plina (obično otapala na bazi amina) vrlo slična izdvajanju nakon izgaranja, uvjeti su povoljniji tijekom izdvajanja prije izgaranja. Kao prvo, koncentracija ugljikovog (IV) oksida nakon parnog pomaka mnogo je viša nego u dimnom plinu, te je također viši tlak što je povoljno za izdvajanje ugljikovog (IV) oksida. Također, za istu količinu fosilnog goriva, ukupni volumen plina iz sintetičkog plina manji je od volumena dimnog plina jer je dušik iz zraka koji se koristi tijekom izgaranja glavna komponenta dimnog plina. Međutim, elektrane moraju biti posebno projektirane za rad s ovom vrstom izdvajanja ugljikovog (IV) oksida, tako da naknadno opremanje postojećih postrojenja nije moguće. IGCC i kombinirani ciklus prirodnog plina dva su dizajna elektrana pogodnih za izdvajanje ugljikovog (IV) oksida prije izgaranja. Nažalost, kapitalni troškovi su veći, a operacije složenije za ove vrste elektrana nego za konvencionalne, tako da ih je vrlo malo izgrađeno u svijetu [6].



Slika 7. Shema za izdvajanje ugljikova (IV) oksida prije izgaranja [6]

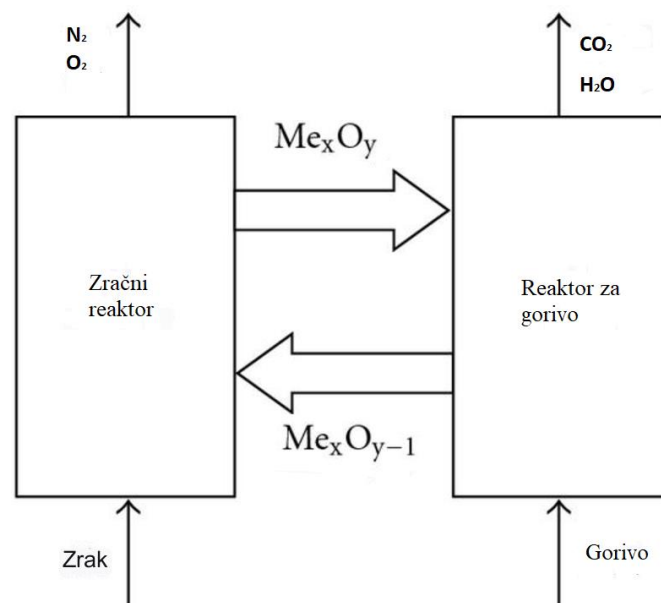
2.2.3. Izgaranje kisikom

U ovom pristupu, fosilno gorivo izgara korištenjem čistog kisika umjesto zraka. Prednost korištenja kisika je u tome što je volumen dimnih plinova manji nego kod izgaranja s zrakom,

jer je potreban veći volumen zraka za isporuku kisika potrebnog za izgaranje. Zbog veće koncentracije ugljikovog (IV) oksida u dimnim plinovima, izdvajanje ugljikovog (IV) oksida postaje učinkovitije. Postoji nekoliko pristupa provedbi izgaranja kisikom.

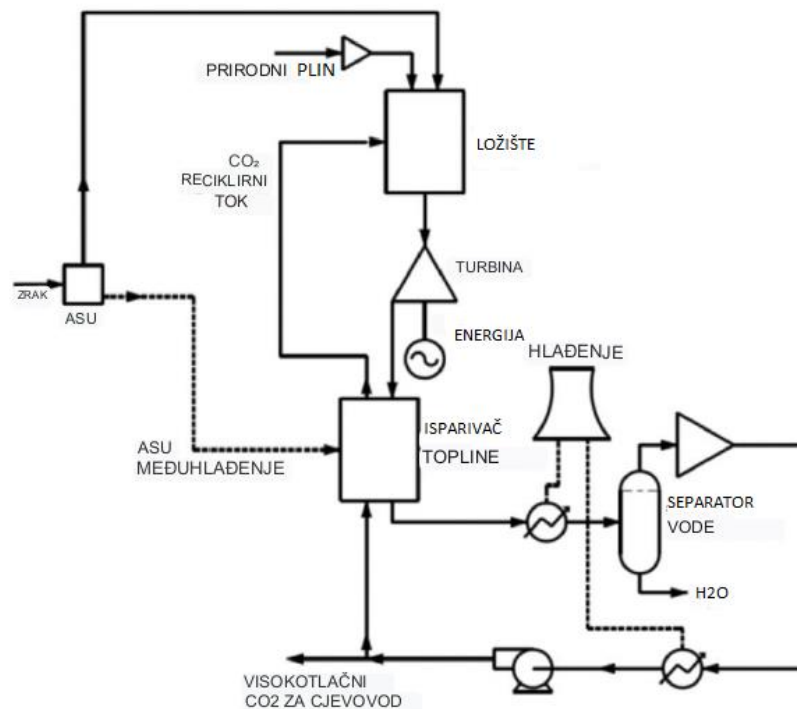
Jedan pristup je zamjena zraka kisikom u konvencionalnom kotlu. To zahtijeva neke preinake na elektrani, uključujući dodavanje postrojenja za izdvajanje kisika iz zraka, sprječavanje curenja okolnog zraka u komoru za izgaranje i recirkulaciju dijela dimnih plinova natrag u komoru za izgaranje kako bi se optimiziralo izgaranje. Ovaj pristup je uspješno primijenjen u pilot testovima industrijske razmjere u Vattenfallovom pilot postrojenju Schwarze Pumpe (Njemačka), Totalovom pilot postrojenju Lacq (Francuska), CIUDEN-ovim programima za tehnološki razvoj (Španjolska) i COPL-ovom projektu Callide Oxyfuel (Australija) [6].

Napredniji pristup naziva se kemijskom petljom (*eng. Chemical looping*). U kemijskoj petlji metal reagira s kisikom kako bi se stvorio oksid, a taj oksid zatim reagira s fosilnim gorivom u drugom reaktoru za izgaranje. Metal se zatim vraća u prvi reaktor da se ponovno oksidira. Izgaranje dovodi do dimnog plina koji se sastoji od ugljikovog (IV) oksida i vode, a voda se može ukloniti kondenzacijom (Slika 8). Kemijska petlja još nije testirana na industrijskoj razini, ali istraživanje i razvoj različitih metalnih oksida i radnih uvjeta je u tijeku. Treba napomenuti da se konvencionalno izgaranje goriva s kisikom može naknadno ugraditi u postojeće elektrane, ali kemijska petlja zahtijeva ukupno drugačiji dizajn postrojenja [6].



Slika 8. Shematski prikaz kemijske petlje [6]

Allamov ciklus nedavno je razvijena varijanta izgaranja s kisikom u gorivu. U Allamovom ciklusu koristi se superkritični ugljikov (IV) oksid, umjesto pare, kao radni fluid u Braytonovom ciklusu zatvorene petlje, visokog tlaka i niskog omjera tlaka (Slika 9). Iz perspektive tehnologije za izdvajanje i skladištenje ugljikova (IV) oksida, jedna od glavnih prednosti Allamovog ciklusa je to što rezultira strujom čistog ugljikovog (IV) oksida pod dovoljnim pritiskom i čistoćom da se može unijeti u cjevovod za transport do mjesta korištenja ili skladištenja. Stoga nije potrebno izdvajanje ili kompresija, čime se eliminira dodatan utrošak energije. Osim toga, zamjenom pare s ugljikovim (IV) oksidom kao radnim fluidom značajno se povećava učinkovitost pretvaranja goriva u električnu energiju. Ukupna energetska učinkovitost procjenjuje se na oko 59%, što bi bilo jednako ili bolje od postojećih elektrana koje ne izdvajaju ugljikov (IV) oksid [6].



Slika 9. Shematski prikaz Allamova ciklusa [6]

2.3. Adsorpcija

Adsorpcija je sposobnost svih čvrstih tvari da na svoju površinu privuku molekule plinova ili otopina s kojima su u dodiru. Tvari koje se koriste za adsorpciju plinova ili otopljenih tvari su krutine i nazivaju se adsorbensi, a tvari koje se adsorbiraju nazivaju se adsorbat. Adsorpcija može biti fizička ili kemijska. Fizička adsorpcija ovisi o van der Waalsovima silama privlačenja

između krutog adsorbensa i molekula adsorbata. U kemijskoj adsorpciji plinovi se drže na na čvrstoj površini pomoću kemijskih sila koje su specifične za svaku površinu i svaki plin. Kemijska adsorpcija događa se na višim temperaturama od fizičke adsorpcije, te je pretežno sporiji proces od fizičke adsorpcije jer se stvaraju kemijske veze [9].

2.3.1. Adsorpcijske izoterme

Adsorpcija se obično opisuje kroz odnos neovisan o vremenu između količine adsorbata vezanog za adsorbens i tlaku ako se radi od plinu ili koncentraciji ako je plin otopljen u otapalu. Odnos je matematički opisan u jednadžbi 3 gdje q predstavlja adsorbiranu masu po jedinici mase adsorbensa, a c koncentraciju adsorbata.

$$q = f(c) \quad (3)$$

Ovakvi odnosi se nazivaju izoterme stoga je njihova primjena ograničena na konstantne temperature. Postoji nekoliko vrsti izoterma, a najviše se koriste Langmuirova izoterma, Freundlichova izoterma, te BET izoterma [10].

Langmuirova izoterma opisana je sljedećom jednadžbom:

$$q = \frac{bq_m c}{1 + bc} \quad (4)$$

gdje q_m predstavlja najveću količinu adsorbata u adsorbensu, a b konstanta ravnoteže povezana s entalpijom procesa. Iza Langmuirove izoterme stoje četiri hipoteze.

1. Adsorbat može se vezati samo na određenim mjestima na površini koje zadovoljavaju određene uvjete, tj. mogu uspostaviti vezu s adsorbensom putem van der Waalsovih sila ili kemijske veze.
2. Adsorpcija se događa samo u monosloju.
3. Mjesta koja su dostupna za adsorbat energetske su ekvivalenta.
4. Adsorbirane molekule ne mogu utjecati na adsorpciju i desorpciju jer ne stupaju u interakciju s drugim molekulama adsorbata [10].

Langmuirova izoterma prikazana je na slici 10.

Freundlichova izoterma opisana je sljedećom jednadžbom:

$$q = aC^{1/n} \quad (5)$$

gdje je a masa adsorbirana s jedinstvenom koncentracijom, a n je empirijska konstanta obično veća od 1. Freundlichov model nije empirijski, ali je teorijski utemeljen. Temelji se na dvjema pretpostavkama:

1. Adsorpcije nije jednoslojna, već se na adsorbatu može pričvrstiti više slojeva zbog čega Freundlichova izoterma nije pogodna za visoku koncentraciju adsorbata
2. Energija potrebna za adsorpciju nije konstantna, nego je eksponencijalno raspoređena. Stoga što je veći broj molekula vezanih za mjesto na adsorbensu, manje je vjerojatno da će se druga molekula vezati na isto mjesto jer je potrebna eksponencijalno veća snaga [10].

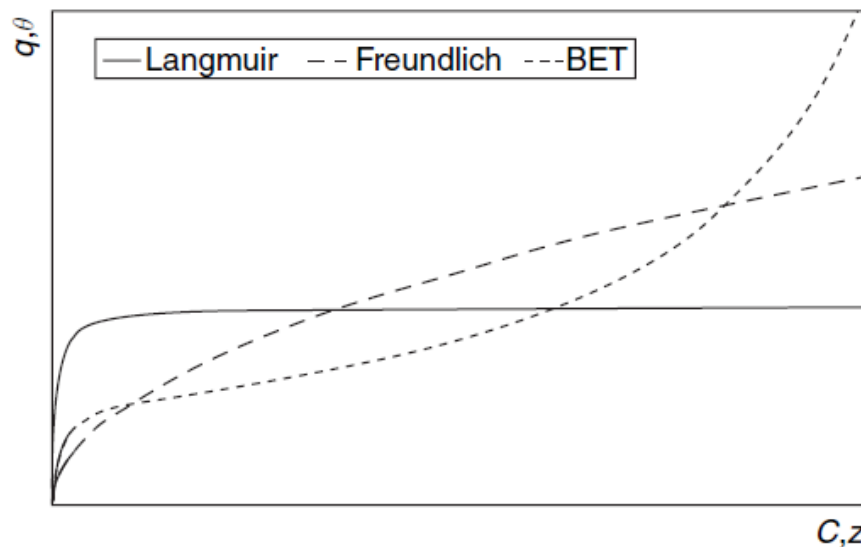
Freundlichova izoterma prikazana je na slici 10 iz koje se vidi da se nagib krivulje smanjuje kada koncentracija adsorbata raste.

Za obje izoterme vrijedi da porast temperature dovodi do smanjenja udjela adsorbirane tvari jer viša temperatura rezultira jače vibracijsko gibanje, odnosno veću vjerojatnost da će adsorbat prekinuti slabe van der Waalsove veze.

Brunauer–Emmett–Teller (BET) izoterma opisana je sljedećom jednačbom:

$$\theta = \frac{cz}{(1-z)\{1-(1-c)z\}} \quad (6)$$

gdje je θ udio mjesta na adsorbensu koja su adsorbirala molekulu, z je omjer između tlaka adsorbata i njegovog tlaka zasićenja pri istoj temperaturi, a c je konstanta koja ovisi o entalpiji desorpcije i isparavanja. Glavana pretpostavka modela je da se prvi sloj adsorbata može adsorbirati na svom drugom sloju [10]. BET izoterma prikazana je na slici 10 te se vidi da nagib krivulje raste s porastom tlaka adsorbata.



Slika 10. Graf ovisnosti količine adsorbata izraženih kao maseni udio q ili udio mjesta zauzetih za BET izotermu, θ , ovisno o njegovoj koncentraciji C ili tlaku plinovitog adsorbata u odnosu na tlak zasićenja, z . Langmuirova izoterma (puna linija), Freundlichova izoterma (isprekidane crte), BET izoterma (točke) [10]

2.3.2. Tehnologije adsorpcije plina

Adsorpcija plina događa se kada molekule plina stupaju u interakciju s čvrstim materijalom i zadržavaju ga. Razlozi za ovo prijanjanje su brojni i mogu uključivati razlike u naboju, kemijske reakcije i učinke veličine ili oblika. Te interakcije često se razlikuju između molekula plina i stoga služe kao korisna osnova za njihovo razdvajanje. Kontinuirani procesi adsorpcijske separacije moraju uvijek uključivati najmanje dva koraka:

- 1) Faza adsorpcije, tijekom koje adsorbens selektivno zadržava adsorbirane vrste iz hrane.
- 2) Korak regeneracije ili desorpcije, tijekom kojeg adsorbens otpušta zadržane vrste, te se regenerira za upotrebu u sljedećem ciklusu [11].

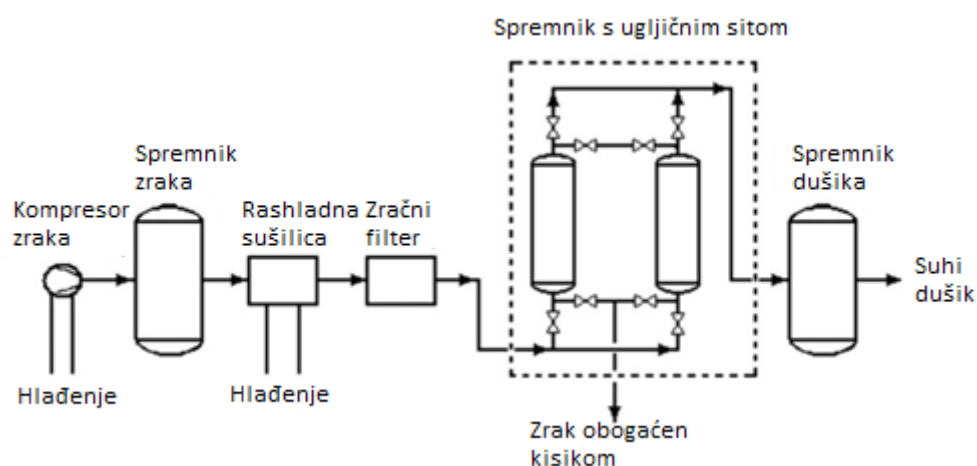
Postoji ograničen broj metoda koje postižu otpuštanje u fazi regeneracije, pa te metode karakteriziraju tehnologije adsorpcije plina. Kada se regeneracija postiže promjenom tlaka, proces naziva se adsorpcija s promjenom tlaka (eng. *Pressure swing adsorption* – PSA). Alternativa, koja ostvaruje regeneraciju promjenom temperature, naziva se adsorpcija s promjenom temperature (eng. *Temperature swing adsorption* – TSA). Pristupi se mogu kombinirati, pa na primjer, kada adsorpcija s promjenom tlaka uključuje vakuum, dobiva se adsorpcija vakuumske promjene tlaka (*Vacuum swing adsorption* – VSA) [11].

2.3.2.1 Adsorpcija s promjenom tlaka

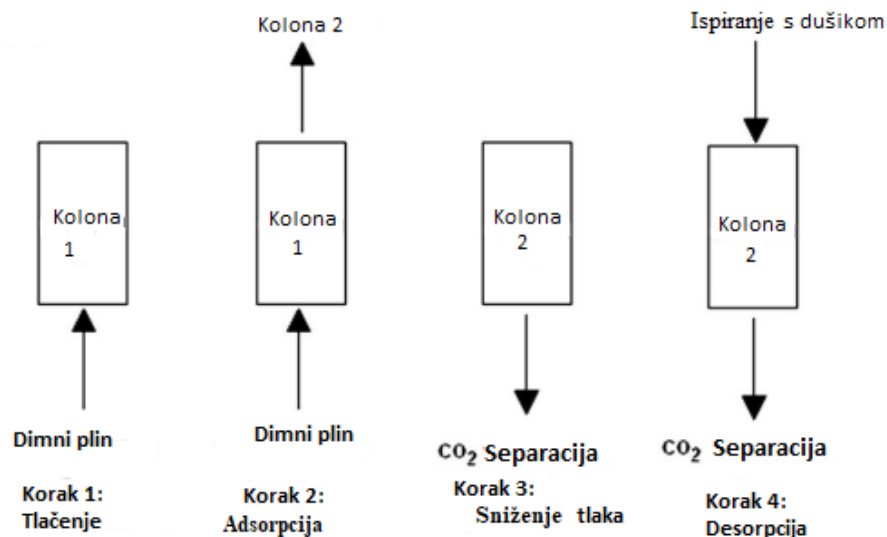
Adsorpcija s promjenom tlaka, (eng. *Pressure swing adsorption* – PSA), je metoda odvajanja plinskih smjesa pri visokom tlaku i niskoj temperaturi, propuštanjem kroz reaktor koji sadrži adsorbens. Propuštanjem plinske smjese kroz reaktor tlak se smanjuje, te se relativno lako oslobađa ugljikov (IV) oksid s površine adsorbensa, jer se elektroni između adsorbensa i adsorbata ne dijele. Slike 11 ilustrira primjer adsorpcijskog sustava s promjenom tlaka, a na slici 12 prikazani su koraci adsorpcije s promjenjivim tlakom. Rad adsorpcije s promjenom tlaka uključuje:

1. Tlačenje ulaznog plina (preko 3 atm),
2. Adsorpciju s ulaznim plinom pri visokom tlaku,
3. Smanjenje tlaka do atmosferskog tlaka, otpuštanje ugljikovog (IV) oksida na dnu desorpcijske kolone,
4. Desorpcija plina ugljikovog (IV) oksida iz adsorbensa plinom za pročišćavanje na otprilike 1 atm [12].

Nakon što se dimni plinovi uvedu u prvu kolonu, prva kolona je pod tlakom, što rezultira adsorpcijom ugljikova (IV) oksida. Primijenjeni tlak se zatim prenosi na drugu kolonu. Kada je druga kolona pod tlakom, tlak u prvoj koloni smanjuje se na otprilike 1 atmosferu, a ugljikov (IV) oksid izdvaja se od dimnog plina. Za korake desorpcije, ulazni tok plina ugljikovog (IV) oksida se zaustavlja i dušik se uvodi samo za desorpciju ugljikova (IV) oksida nakon pada tlaka. Ciklus se nastavlja kao način prebacivanja s adsorpcijske kolone na desorpcijsku kolonu.



Slika 11. Shematski dijagram adsorpcijskog sustava s promjenom tlaka [12]



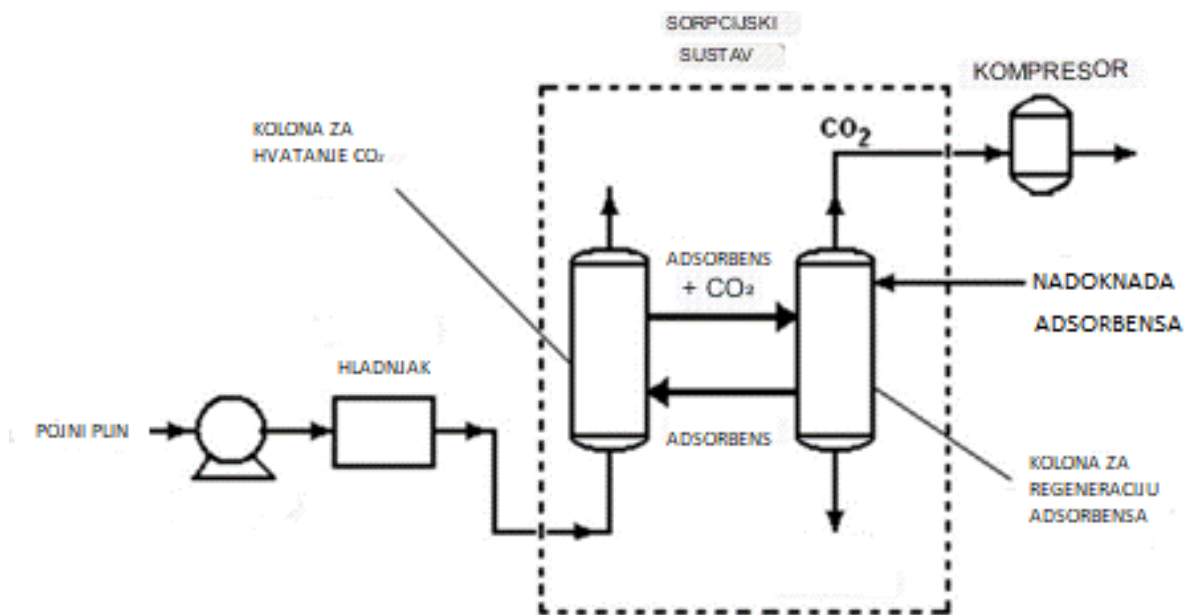
Slika 12. Radni koraci adsorpcije s promjenom tlaka [12]

Mehanizam adsorpcije s promjenom tlaka temelji se ili na selektivnosti termodinamike ravnoteže ili selektivnosti kinetike. Selektivnost termodinamičke ravnoteže ovisi o različitim koncentracijama plina u stanju ravnoteže molekularne smjese plina za procese razdvajanja. Za adsorpciju s promjenom tlaka pomoću ravnotežne selektivnosti, snažno adsorbirane plinske komponente ostaju u koloni adsorbensa, dok se slabo adsorbirane vrste ispuštaju u strujama plina visokog tlaka. Kinetička selektivnost, s druge strane, temelji se na različitim brzinama difuzije molekula plina u neravnotežnom sustavu. Plinovi koji brže difundiraju odlaze u kolonu sa adsorbensom dok plinovi koji sporije difundiraju izlaze. Dakle, brzina difuzije određuje mehanizam selektivnosti. Za optimizaciju procesa adsorpcije s promjenom tlaka, radni uvjeti i čimbenici sustava određeni su mehanizmom za određivanje brzine [12].

Adsorpcija s promjenom tlaka ima tri značajna nedostatka. Prije svega, kratka vremena ciklusa donose velike gubitke "prekidanja", a to su gubici pojnog plina u sloju nakon ispuštanja u koraku sniženja tlaka, depresurizacije. Osim toga, kratka vremena ciklusa mogu uzrokovati promjenu brzine ulaznog protoka, što dovodi do nestabilnog tlaka u koloni tijekom rada postrojenja. Drugo, procesi adsorpcije s promjenom tlaka obično dodaju nečistoće plinskim komponentama pri niskim tlakovima i te će se komponente adsorbirati jače od ugljikovog (IV) oksida. Treće, adsorpcija s promjenom temperature ima nisku isplativost za oporavak ugljikovog (IV) oksida iz dimnih plinova [12].

2.3.2.2. Adsorpcija s promjenom temperature

Adsorpcija s promjenom temperature (*eng. Temperature swing adsorption – TSA*), temelji se na adsorpciji na niskim temperaturama i desorpciji adsorbiranih komponenti plina na višim temperaturama pri konstantnom tlaku. Na slici 13 prikazan je shematski dijagram adsorpcijskog sustava s promjenom temperature. Struja plina koja sadrži ugljikov (IV) oksid ulazi u reaktor nakon što prođe hladnjak i adsorbira se. Adsorbens se tada zagrijava i oslobađa ugljikov (IV) oksid. Adsorbens se regenerira tijekom desorpcije. Tijekom upotrebe, kemijska priroda adsorbensa može se modificirati površinskom reakcijom ili nepotpunom disocijacijom tako da se izvorni adsorbensi možda neće u potpunosti regenerirati nakon desorpcije. Adsorpcija s promjenom temperature obično je energetska intenzivna zbog velike potrošnje energije tijekom procesa regeneracije. Osim toga, adsorpcija s promjenom temperature može imati problema s nečistoćom u otpadnoj pari. Za optimalno stanje sustava treba uzeti u obzir visok adsorpcijski afinitet adsorbensa i poboljšanje procesa, što dovodi do ekonomičnog rada i održavanja [12].

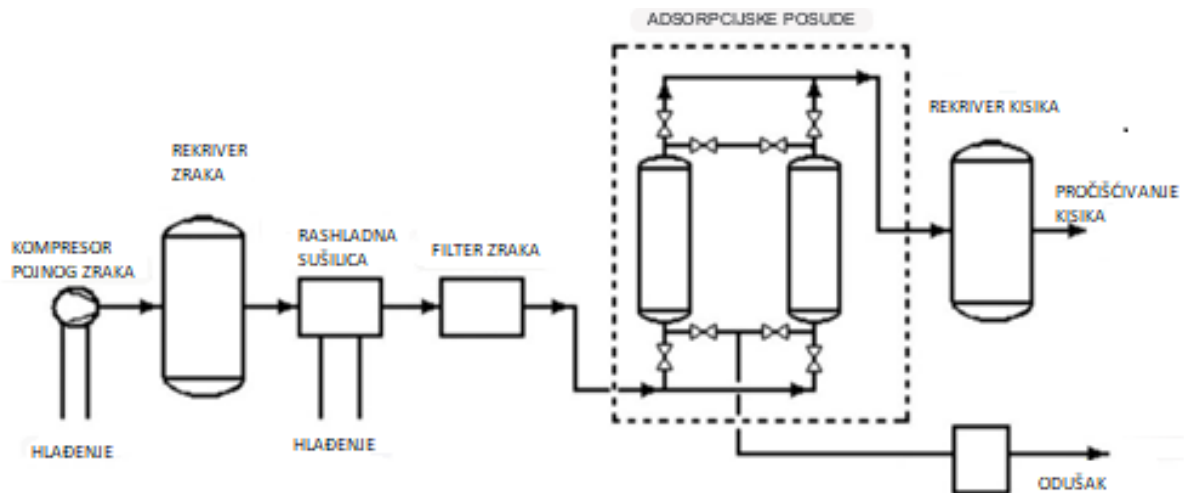


Slika 13. Dijagram toka procesa za izdvajanje ugljikovog (IV) oksida sustavom adsorpcije s promjenama temperature (TSA) [12]

2.3.2.3. Adsorpcija uz primjenu vakuuma

Adsorpcija uz primjenu vakuuma, (*eng. Vacuum swing adsorption – VSA*), modifikacija je procesa adsorpcije s promjenom tlaka. Razvijena je za poboljšanje učinkovitosti regeneracije uz manju potrošnju energije i lakši radni postupak. Od adsorpcije s promjenom tlaka razlikuje se korištenjem niskih apsolutnih tlakova. Korištenje adsorpcije uz primjenu vakuuma ovisi o prirodi plinske komponente i njenom afinitetu prema adsorbensima [12].

Slika 14 prikazuje tipičnu aparaturu za adsorpcijski sustav uz primjenu vakuuma u kojem je ulaz lagano komprimiran, tlak je manji od 1,5 atm. Ovaj proces sastoji se od reaktora s dvostrukim adsorbensom za adsorpciju i desorpciju, te vakuumske pumpe za obnavljanje ugljikovog (IV) oksida.

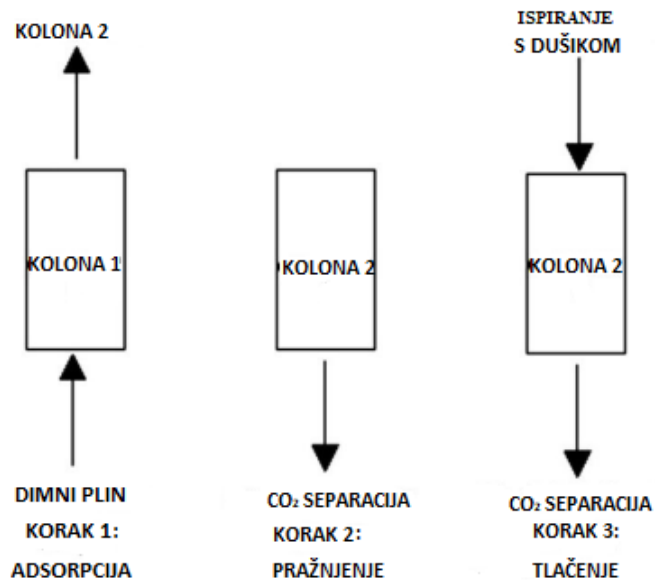


Slika 14. Sustav adsorpcije uz primjenu vakuuma [12]

Na slici 15 prikazan je trostupanjski ciklus adsorpcije uz primjenu vakuuma:

1. Adsorpcija ulaznog plina;
2. Uklanjanje adsorbiranih komponenti;
3. Tlačenje na atmosferski tlak s otpadnim plinom

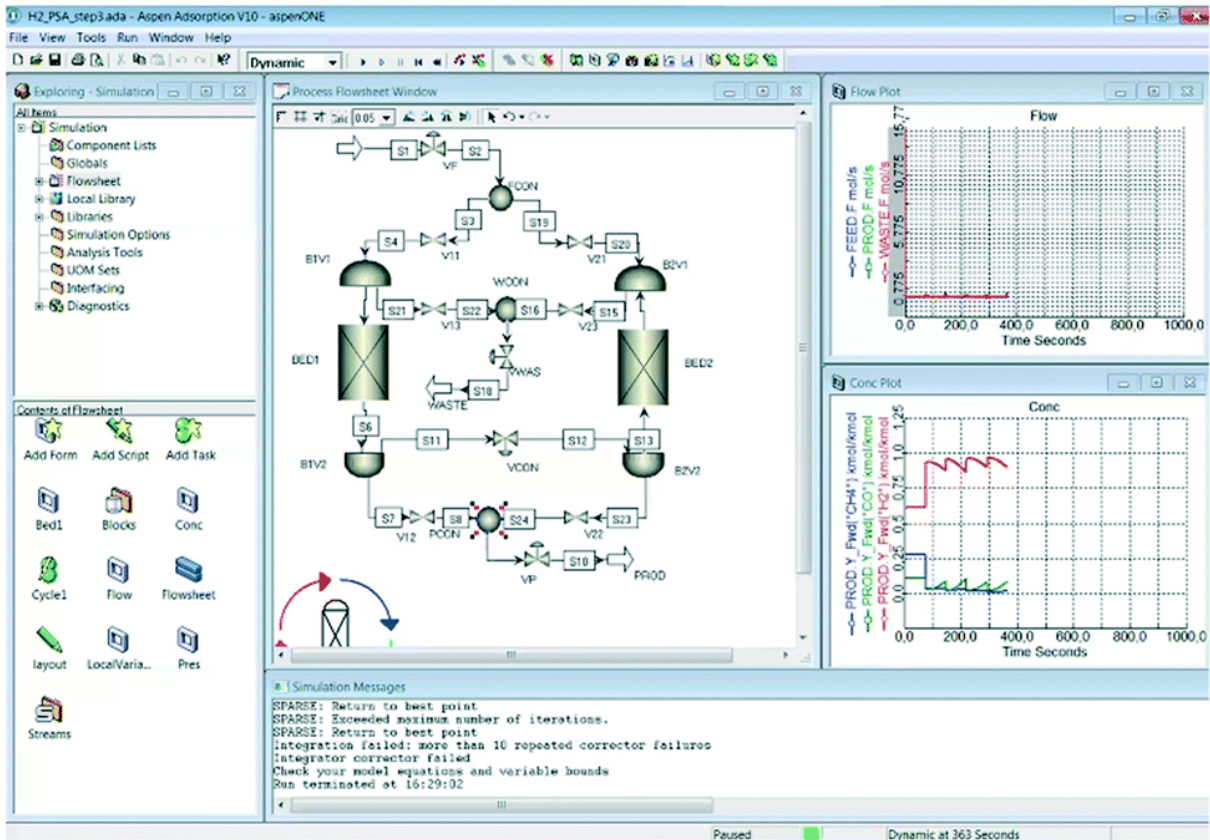
Ciklus adsorpcije uz primjenu vakuuma prilično je sličan adsorpcije s promjenom temperature, osim što nema koraka tlačenja prve kolone, što ga čini jednostavnijim i vjerojatno isplativijim [12].



Slika 15. Radni koraci za adsorpciju uz primjenu vakuuma [12]

2.4. Aspen Adsorption

Aspen Adsorption je sveobuhvatan simulator sheme toka za optimalni dizajn, simulaciju, optimizaciju i analizu industrijskih procesa adsorpcije plina i tekućina. Aspen Adsorption omogućuje simulaciju i optimizaciju procesa za širok raspon industrijskih procesa adsorpcije plina i tekućina uključujući reaktivnu adsorpciju, ionsku izmjenu i cikličke procese. Omogućuje kompletno modeliranje adsorpcije s promjenom tlaka, modeliranje adsorpcije s promjenom temperature i modeliranje adsorpcije s promjenom vakuuma (Slika 16). Aspen Adsorption uključuje Aspen Properties, najopsežniju svjetsku bazu podataka o fizičkim svojstvima. Mogu se upotrijebiti najsvremeniji modeli koeficijenata aktivnosti i jednadžbe stanja uključujući opsežne baze podataka širokog raspona komponenti [13].



Slika 16. Primjer sučelja u Aspen Adsorption

3. METODIKA RADA

U eksperimentalnom dijelu napravljena je simulacija uklanjanja ugljikova (IV) oksida iz otpadnih plinova procesom adsorpcije s promjenom tlaka u softverskom paketu Aspen Adsorption. Cilj zadatka je iz pojne smjese prikazane u Tablici 2 izdvojiti ugljikov (IV) oksid čistoće najmanje 80 mol% u dva stupnja adsorpcije, uz što veći iscrpak..

Eksperimentalni dio sastoji se od simulacije prvog stupnja koja sadrži dvije paralelne kolone i simulacije drugog stupnja koja sadrži jednu kolonu.

3.1. Postavke i pojednostavljenja simulacije

Sastavni dio simulacije su matematički modeli kojima se predviđaju fenomeni prijenosa tvari i topline, utjecaj termodinamičkih svojstava, kao i sam proces adsorpcije. Korišteni su sljedeći modeli i pretpostavke:

1. Kao termodinamički model korišten je Peng- Robinson;
2. Kao kinetički model korišten je linearni model ukupnog otpora (eng. *lumped resistance*);
3. Odnos pada tlaka i rezultirajućeg protoka fluida u kolonama opisan je Ergunovom jednadžbom;
4. Korištene su Freundlichove izoterme ovisne o parcijalnom tlaku plinova.

U svrhu lakšeg i bržeg simuliranja korištena su sljedeća pojednostavljenja:

1. Prijenos tvari ostvaruje se samo konvekcijom;
2. Koeficijent prijenosa tvari je konstantan kroz cijeli sloj punila;
3. Nema kemijske reakcije;
4. Izotermni način rada;
5. Rad pojedine procesne opreme (npr. kompresora, vakuum pumpe) simuliran je postavljanjem odgovarajućih tlakova na granične tokove simulacije.

3.2. Adsorbens

Kolone su ispunjene s zeolitnim 5A adsorbensom. Zeolitni 5A adsorbens je alkalni aluminosilikatni ugljik u obliku kristalne strukture tipa A s veličinom pora od 5 angstrema. Najčešće se koristi u sljedećim procesima:

1. Proces odvajanja n-parafina;
2. Adsorpciji vlage i ugljikovog (IV) oksida iz kreiranog plina i prirodnog plina;

3. Uklanjanju vlage i ugljikovodika iz rashladnih sredstava;
4. Sušenju i pročišćivanju kisika adsorpcijom s promjenjivim tlakom;
5. Sušenju i odvajanju aromata;
6. Zaslađivanju ukapljenog naftnog plina;
7. Pročišćavanju etanola sušenjem vlage i ugljikova (IV) oksida;
8. Adsorpciji kisika i vodika procesom adsorpcije s promjenjivim tlakom [14].

Zeolitni 5A adsorbens može se regenerirati na temperaturama od 200 do 300 stupnjeva Celzijusa [14]. Fizikalna svojstva zeolitnog 5A adsorbensa korištenog u simulaciji prikazana su u tablici 1.

Tablica 1. Fizikalna svojstva adsorbensa u kolonama

Fizikalno svojstvo	Vrijednost
Visina sloja adsorbensa / m	5
Promjer sloja adsorbensa / m	1
Poroznost adsorbensa / m ³ m ⁻³	0,4
Poroznost čestica adsorbensa / m ³ m ⁻³	1 x 10 ⁻⁷
Gustoća adsorbensa / kg m ⁻³	685
Radius čestica adsorbensa / m	0,003

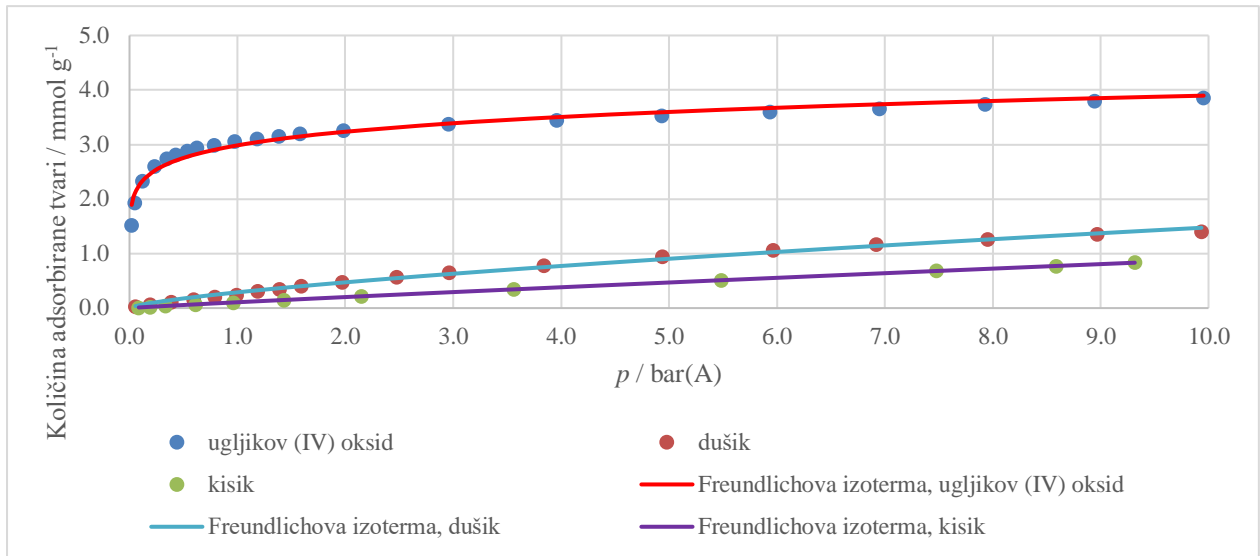
3.3. Adsorpcijske izoterme

Za opis odnosa između količine adsorbiranog plina u adsorbensu i koncentracije plina korištena je Freundlichova izoterma. Freundlichova izoterma je eksponencijalna krivulja jer energija potrebna za adsorpciju nije konstantna, nego je eksponencijalno raspoređena. To znači da što je veći broj molekula vezanih za adsorbens, to je manja vjerojatnost da će se druga molekula vezati na isto mjesto jer je potrebna eksponencijalno veća energija [10]. Freundlichova izoterma opisana je sljedećom jednadžbom:

$$q = aC^{1/n} \quad (5)$$

gdje je a masa adsorbirana s jedinstvenom koncentracijom, a n je empirijska konstanta obično veća od 1. Uvrštavanjem podataka u jednadžbu dobivene su Freundlichove izoterme za dušik, kisik i ugljikov (IV) oksid prikazane na slici 17. Podaci za izradu Freundlichovih izoterma uzeti

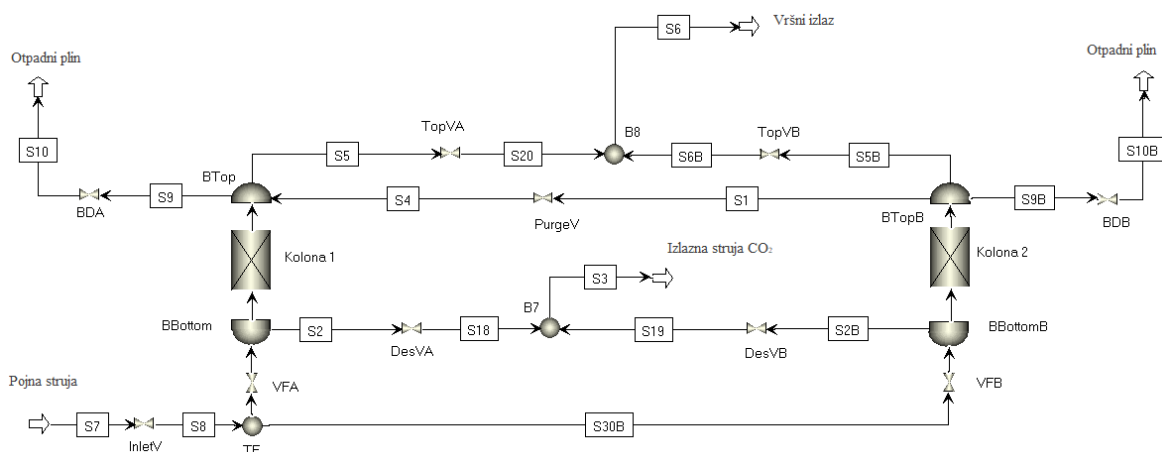
su iz literature za svaku od korištenih komponenata pri istoj ispitivanoj temperaturi [15][16][17].



Slika 17. Freundlichove izoterme za dušik, kisik i ugljikov (IV) oksid [15][16][17]

3.4. Simulacija prvog stupnja

Simulacija prvog stupnja sastoji se od pojne struje, dvije kolone s adsorbensom, skupa ventila za reguliranje i usmjeravanje protoka, dvije izlazne struje s otpadnim plinom, vršnog izlaza s otpadnim plinom te izlazne pročišćene struje koja sadrži uglavnom ugljikov (IV) oksid. Prikaz procesne sheme iz simulacijskog softvera prikazan je na slici 18.



Slika 18. Shematski prikaz simulacije iz Aspen Adsorptiona

Pojna struja predstavlja smjesu plinova dušika, kisika i ugljikovog (IV) oksida u udjelima prikazanih u tablici 2. U istoj tablici prikazano je i stanje pojne struje.

Tablica 2. Svojstva i sastav pojne struje

Protok, $F / \text{kmol h}^{-1}$	67,20
Temperatura, T / K	298,15
Tlak, $p / \text{bar(A)}$	2,5
Sastav, mol. / %	
Dušik, N_2	76,27
Kisik, O_2	20,28
Ugljikov (IV) oksid, CO_2	3,45

3.4.1. Koraci simulacije

Simulacija, odnosno razvijeni proces adsorpcije s promjenjivim tlakom, sastoji se od četiri koraka.

Prvi korak - tlačenje prve kolone pojnom strujom definiranom u tablici 1 sve dok se ne postigne radni tlak adsorpcije od 1,65 bar(A). Istodobno ispuštanje tlaka druge kolone.

Drugi korak – otvaranje vršnog izlaza prve kolone te uspostavljanje konstantnog protoka kroz sloj punila čime se odvija adsorpcija ugljikova (IV) oksida. Istodobno ispiranje druge kolone pri niskom tlaku pomoću dijela vršnog produkta prve kolone u svrhu poboljšane desorpcije ugljikova (IV) oksida.

Treći korak - ispuštanje tlaka u prvoj koloni, pri čemu dolazi do desorpcije uglavnom nepoželjnih adsorbiranih komponenti (N_2 i O_2) te u manjoj mjeri ugljikovog (IV) oksida. Istodobno tlačenje druge kolone do tlaka 1,65 bar(A) pojnom strujom.

Četvrti korak - desorpcija ugljikovog (IV) oksida sa adsorbensa. Desorpcija se odvija pod sniženim tlakom uz ispiranje s plinom siromašnim s ugljikovim (IV) oksidom iz vršnog toka druge kolone. U ovom koraku strujanje kroz sloj punila odvija se u suprotnom smjeru. U tablici 3 prikazana je ovisnost otvorenosti ventila o koraku adsorpcije s promjenjivim tlakom.

Tablica 3. Koraci adsorpcije s promjenjivim tlakom i popis ventila; TL – tlačenje, ST – ispuštanje tlaka, AD – adsorpcija, DE – desorpcija/ispiranje

Kolona	Korak adsorpcije			
	TL	AD	ST	DE
1	TL	AD	ST	DE
2	ST	DE	TL	AD
Ventili				
BDA	0	0	1	0
BDB	1	0	0	0
DesVA	0	0	0	1
DesVB	0	1	0	0
Purge V	0	1	0	1
TopVA	0	1	0	0
TopVB	0	0	0	1
VFA	1	0	0	0
VFB	0	0	1	0
0 - zatvoreno		1 - otvoreno		

Prelazak iz koraka u korak određen je uvjetima koji moraju biti zadovoljeni prije prelaska na sljedeći korak sekvence rada. Iz tako definiranih uvjeta proizlaze vremena trajanja pojedinih koraka, prikazana u tablici 4.

Korišteni uvjeti završetka pojedinog koraka su sljedeći:

1. Uvjet tlačenja – postizanje tlaka u prvoj koloni u vrijednosti od 1,65 bar(A);
2. Uvjet adsorpcije – istek vremena adsorpcije od 16 min;
3. Uvjet ispuštanja tlaka – postizanje tlaka u drugoj koloni u vrijednosti od 1,65 bar(A);
4. Uvjet desorpcije – istek vremena ispiranja/desorpcije od 16 min.

Tablica 4. Koraci adsorpcije u koloni 1 i 2 te njihovo vrijeme trajanja

Kolona	Koraci adsorpcije			
1	Tlačenje	Adsorpcija	Sniženje tlaka	Desorpcija/ispiranje
2	Sniženje tlaka	Desorpcija/ispiranje	Tlačenje	Adsorpcija
Vrijeme trajanja koraka	1 min	16 min	1 min	16 min

3.4.2. Određivanje veličine kolone

Za određivanje veličine kolone korišten je maseni i volumni protok pojne struji. Maseni protok plina potreban je za izračun Ergunove jednadžbe uz ostala svojstva adsorbensa i plina navedena u tablici 4. Ergunova jednadžba (7) služi za predstavljanje odnosa između pada tlaka i protoka fluida u kolonama s fiksnim slojem punila, budući da ono značajno utječe na profil strujanja fluida. Pad tlaka je jedan od najvažnijih parametara koje treba znati za odgovarajući dizajn procesa [18].

$$\frac{\Delta p}{L} = K_e \times Re \times (150 + 1,75 \times Re) \times \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \times \frac{\mu^2}{\rho_f \times D_p^3} \quad (7)$$

Za izračun Ergunove jednadžbe potrebno je prvo izračunati modificiranu Reynoldsovu značajku (8):

$$Re = \frac{S_f \times W \times D_p}{\mu \times (1-\varepsilon)} \quad (8)$$

Tablica 5. Parametri potrebni za izračun Ergunove jednadžbe i jednadžbe na temelju fluidizacije sloja adsorbensa

Parametri	Vrijednosti
Projektni faktor za protok, S_f	1,100
Nasipna gustoća punila, $\rho_p / \text{kg m}^{-3}$	685
Gustoća plina, $\rho_f / \text{kg m}^{-3}$	2,001
Udio praznog prostora u punilu, ε	0,428
Ekvivalentni promjer peleta, D_p / m	0,002

Maseni protok plina, $m / \text{kg s}^{-1}$	0,548
Površina poprečnog presjeka, A / m^2	0,785
Masena brzina plina, $W / \text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$	0,700
Viskoznost plina, $\mu / \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$	$1,80 \times 10^{-5}$
Konstanta u Ergunovoj jednadžbi, K_e	0,001
Konstanta za BL, K_{bl}	0,098

Nakon izračuna pada tlaka uslijed protjecanja fluida pomoću Ergunove jednadžbe potrebno je izračunati pad tlaka potreban za fluidizaciju sloja adsorbensa (9). Fluidizacija sloja adsorbensa predstavlja silu koja je potrebna da se sloj adsorbensa podigne duž kolone.

$$\frac{\Delta p}{L} = K_{bl} \times (\rho_p - \rho_f) \times (1 - \varepsilon) \quad (9)$$

Budući da je fluidizacija sloja adsorbensa vrlo nepoželjan efekt, pad tlaka dobiven na temelju strujanja kroz sloj mora biti barem dvostruko manji od pada tlaka potrebnog da dođe do efekta fluidizacije.

Također je izračunat omjer mase punila i mase ugljikova (IV) oksida. Omjer utječe na potrebnu duljinu koraka adsorpcije i na sam kapacitet sloja punila.

3.4.2.1. Proračun

Za izračun Ergunove jednadžbe potrebno je prvo izračunati modificiranu Reynoldsovu značajku:

$$Re = \frac{S_f \times W \times D_p}{\mu \times (1 - \varepsilon)}$$

$$Re = \frac{1,1 \times 0,70 \frac{\text{kg}}{\text{s} \times \text{m}^2} \times 0,002 \text{ m}}{1,80 \times 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{m} \times \text{s}} \times (1 - 0,428)}$$

$$Re = 149$$

Zatim se Reynoldsova značajka uvrsti u Ergunovu jednadžbu;

$$\frac{\Delta p}{L} = K_e \times Re \times (150 + 1,75 \times Re) \times \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \times \frac{\mu^2}{\rho_f \times D_p^3}$$

$$\frac{\Delta p}{L} = 0,001 \times 149 \times (150 + 1,75 \times 149) \times \frac{1 - 0,428}{0,428} \times \frac{(1,80 \times 10^{-5} \frac{kg}{m \times s})^2}{2,001 \frac{kg}{m^3} \times (0,002)^3}$$

$$\frac{\Delta p}{L} = 1,66 \frac{kPa}{m}$$

Kao što je već rečeno za određivanje veličine kolone potrebno je izračunati pad tlaka na temelju fluidizacije sloja adsorbensa:

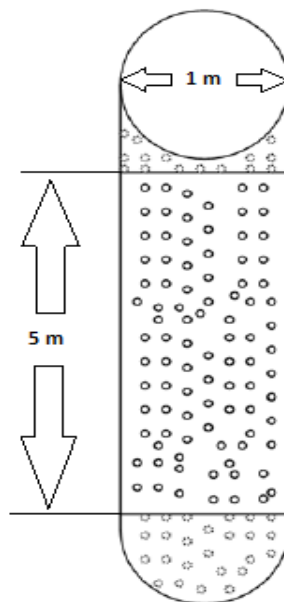
$$\frac{\Delta p}{L} = K_{bl} \times (\rho_p - \rho_f) \times (1 - \epsilon)$$

$$\frac{\Delta p}{L} = 0,098 \times \left(685 \frac{kg}{m^3} - 2,001 \frac{kg}{m^3} \right) \times (1 - 0,428)$$

$$\frac{\Delta p}{L} = 3,829 \frac{kg}{m^3}$$

3.4.2.2. Dimenzije kolone

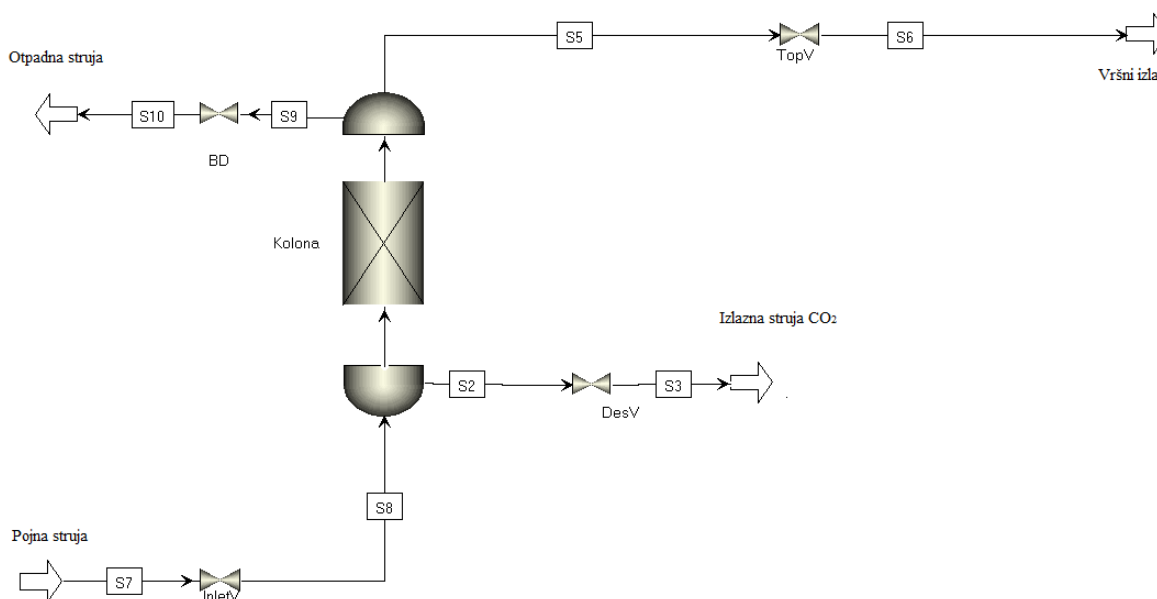
Nakon izračuna pada tlaka po Ergunu i na temelju fluidizacije sloja adsorbensa određene su dimenzije kolone koje su prikazane na slici 19.



Slika 19. Dimenzije kolone

3.5. Simulacija drugog stupnja

Simulacija drugog stupnja je simulacija s jednom kolonom u kojoj je pojna struja izlazna struja bogata s ugljikovim (IV) oksidom iz simulacije prvog stupnja. Osim pojne struje simulacija se sastoji od otpadne struje, otpadne struje na vršnom izlazu, te izlazne struje bogate ugljikovim (IV) oksidom. Na slici 20 prikazana je shema procesa adsorpcije s promjenjivim tlakom s jednom kolonom korištena u simulacijskom softveru.



Slika 20. Simulacija drugog stupnja u Aspen Adsorptionu

Simulacija drugog stupnja dodatno izdvaja ugljikov (IV) oksid s ciljem postizanja veće čistoće. Fizikalna svojstva i sastav pojne struje prikazani su u tablici 6.

Tablica 6. Fizikalna svojstva i sastav pojne smjese za simulaciju drugog stupnja

Protok, $F / \text{kmol h}^{-1}$	4,83
Temperatura, T / K	298,15
Tlak, $p / \text{bar(A)}$	2,5
Sastav, mol. / %	
Dušik, N_2	47,86
Kisik, O_2	6,42
Ugljikov (IV) oksid, CO_2	45,72

3.5.2. Koraci simulacije

Kao i u prvom stupnju, proces se također odvija u četiri koraka:

Prvi korak - tlačenje sloja adsorbensa kolone pomoću pojne struje sastava i stanja navedenog u tablici 5. Tlačenje se odvija dok se ne postigne tlak od 1,65 bar(A).

Drugi korak – otvaranje gornjeg izlaza kolone čime se uspostavlja protok kroz sloj adsorbensa te se vrši adsorpcija ugljikova (IV) oksida.

Treći korak – ispuštanje tlaka iz kolone do postizanja željene vrijednosti. Tlak se ispušta u istom smjeru kao i za trajanja koraka adsorpcije.

Četvrti korak – desorpcija, odnosno daljnje spuštanje tlaka u smjeru suprotnom od smjera adsorpcije. Prethodno adsorbirane komponente (primarno ugljikov (IV) oksid) se pritom desorbiraju te prikupljaju kao konačni produkt procesa.

Koraci adsorpcije te popis ventila prikazani su u tablici 7.

Tablica 7. Koraci adsorpcije s promjenjivim tlakom s obzirom na otvorenost ventila

Koraci adsorpcije	Ventili			
	B4	DesV	InletV	TopV
Tlačenje	0	0	1	1
Adsorpcija	0	0	1	1
Smanjenje tlaka	1	0	0	1
Desorpcija	0	1	0	1
0 – zatvoreno		1 - otvoreno		

Prelazak iz koraka u korak određen je uvjetima koji moraju biti zadovoljeni prije prelaska na sljedeći korak sekvence rada. Iz tako definiranih uvjeta proizlaze vremena trajanja pojedinih koraka, prikazana u tablici 8.

Korišteni uvjeti završetka pojedinog koraka su sljedeći:

1. Uvjet koraka tlačenja – postizanje tlaka na vrhu kolone u vrijednosti od 1,65 bar(A);
2. Uvjet koraka adsorpcije – istek vremena u trajanju od 12 min;
3. Uvjet koraka ispuštanja tlaka – snižavanje tlaka vrha kolone do vrijednosti 0,5 bar(A);

4. Uvjet koraka desorpcije – istek vremena u trajanju od 12 min.

Tablica 8. Vrijeme trajanja koraka adsorpcije u koloni

Kolona	Koraci adsorpcije			
	1	Tlačenje	Adsorpcija	Sniženje tlaka
Vrijeme trajanja koraka	9 min	12 min	2 min	14 min

3.5.3. Određivanje veličine kolone

Veličina kolone određuje se na identičan način kao i za prvi stupanj, korištenjem Ergunove jednadžbe (7), te jednadžbe na temelju fluidizacije sloja adsorbensa (9). Podaci za izračun pad tlaka s Ergunovom jednadžbom i jednadžbe na temelju fluidizacije sloja adsorbensa prikazani su u tablici 9.

Tablica 9. Parametri potrebni za izračun Ergunove jednadžbe i fluidizacije sloja

Parametri	Vrijednosti
Projektni faktor za protok, S_f	1,100
Nasipna gustoća punila, $\rho_p / \text{kg m}^{-3}$	685
Gustoća plina, $\rho_f / \text{kg m}^{-3}$	2,001
Udio praznog prostora u punilu, ε	0,428
Ekvivalentni promjer peleta, D_p / m	0,002
Maseni protok plina, $m / \text{kg s}^{-1}$	0,042
Površina poprečnog presjeka, A / m^2	0,196
Masena brzina plina, $W / \text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$	0,210
Viskoznost plina, $\mu / \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$	$1,80 \times 10^{-5}$
Konstanta u Ergunovoj jednadžbi, K_e	0,001
Konstanta za BL, K_{bl}	0,098

3.5.3.1. Proračun

Za izračun Ergunove jednadžbe potrebno je prvo izračunati modificiranu Reynoldsovu značajku:

$$Re = \frac{S_f \times W \times D_p}{\mu \times (1 - \varepsilon)}$$

$$Re = \frac{1,1 \times 0,21 \frac{kg}{s \times m^2} \times 0,002 m}{1,80 \times 10^{-5} \frac{kg}{m \times s} \times (1 - 0,428)}$$

$$Re = 45,56$$

Zatim se Reynoldsova značajka uvrsti u Ergunovu jednadžbu;

$$\frac{\Delta p}{L} = K_e \times Re \times (150 + 1,75 \times Re) \times \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \times \frac{\mu^2}{\rho_f \times D_p^3}$$

$$\frac{\Delta p}{L} = 0,001 \times 45,56 \times (150 + 1,75 \times 45,56) \times \frac{1 - 0,428}{0,428} \times \frac{(1,80 \times 10^{-5} \frac{kg}{m \times s})^2}{2,001 \frac{kg}{m^3} \times (0,002)^3}$$

$$\frac{\Delta p}{L} = 0,28 \frac{kPa}{m}$$

Kao što je već rečeno za određivanje veličine kolone potrebno je izračunat pad tlaka na temelju fluidizacije sloja adsorbensa:

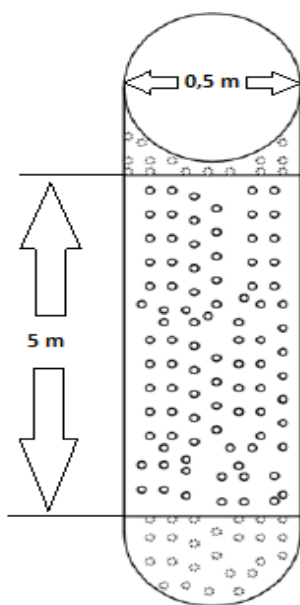
$$\frac{\Delta p}{L} = K_{bl} \times (\rho_p - \rho_f) \times (1 - \varepsilon)$$

$$\frac{\Delta p}{L} = 0,098 \times \left(685 \frac{kg}{m^3} - 2,001 \frac{kg}{m^3} \right) \times (1 - 0,428)$$

$$\frac{\Delta p}{L} = 3,829 \frac{kg}{m^3}$$

3.5.3.2. Dimenzije kolone

Nakon izračuna pada tlaka po Ergunu i na temelju fluidizacije sloja adsorbensa određene su dimenzije kolone koje su prikazane na slici 21.



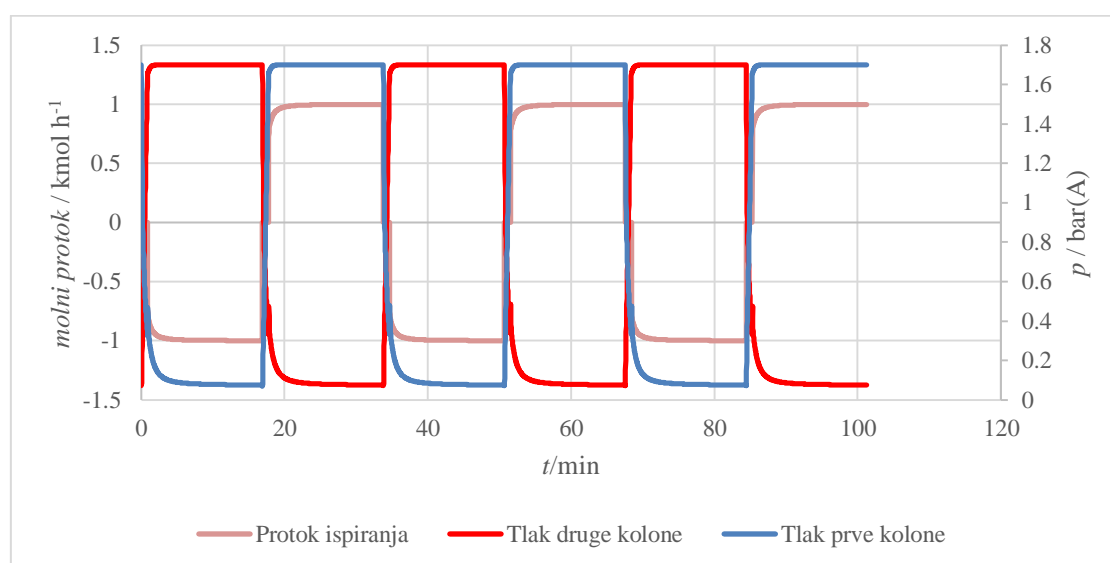
Slika 21. Dimenzije kolone drugog stupnja

4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom poglavlju opisat će se grafički rezultati dobiveni izvedbom simulacije za prvi i drugi stupanj. Rezultati dobiveni simulacijom biti će tablično prikazani zasebno za svaki stupanj.

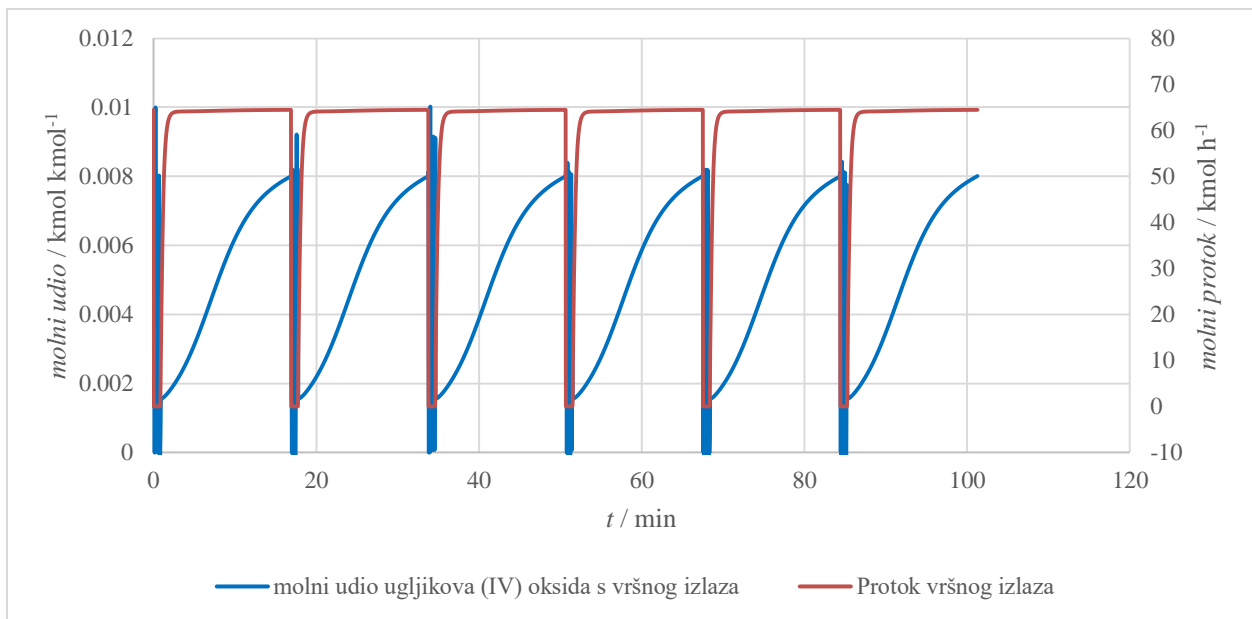
4.1. Simulacija prvog stupnja

Prvi korak adsorpcije s promjenjivim tlakom je tlačenje. Tlačenje se prekida kada na vrhu kolone tlak dostigne 1,65 bar(A) te tada započinje adsorpcija. Što je veći ukupni tlak, količina adsorbiranog ugljikova (IV) oksida će biti veća, ali isto tako i ostalih komponenti, budući da se povećava i njihov parcijalni tlak. Adsorpcija se odvija pri konstantnom tlaku i temperaturi. Iz slike 22 može se očitati vrijeme adsorpcije od 16 min. Nakon adsorpcije započinje sljedeći korak, spuštanje tlaka. Kada se postigne dovoljno nizak tlak započinje i posljednji korak desorpcija. Tijekom desorpcije tlak pada na minimalnu postignutu vrijednost što se može vidjeti na slici 22. Na njoj se također vidi i usporedni rad kolona. Dok se u jednoj koloni smanjuje tlak i desorbira ugljikov (IV) oksid, druga kolona se tlači te se odvija adsorpcija ugljikova (IV) oksida. Protok ispiranja varira između pozitivnih i negativnih vrijednosti. Razlog tome je što se koristi ista procesna struja i isti ventil za oba smjera strujanja, stoga se protok u drugom smjeru detektira kao negativna vrijednost. Povećanjem protoka ispiranja više se desorbira ugljikov (IV) oksid, ali njegova čistoća opada jer je plin za ispiranje siromašan s ugljikovim (IV) oksidom, a bogat s dušikom te stoga povećava koncentracija dušika. Smanjenjem protoka ispiranja povećava se čistoća ugljikova (IV) oksida, ali ga se manje desorbira s adsorbensa što rezultira smanjenjem kapaciteta adsorpcije u sljedećem koraku.



Slika 22. Grafički prikaz ovisnosti protoka ispiranja, te tlaka na vrhu kolona o vremenu

Simulacija prvog stupnja sadrži tri izlaza otpadnih struja koje sa sobom nose mali udio ugljikova (IV) oksida. Ugljikov (IV) oksid u njima predstavlja gubitak. Najviše ugljikova (IV) oksida gubi se preko vršnog izlaza stoga je na slici 23 grafički prikazano kako se mijenja njegov molni u vremenu. Vidljivo je da je maksimalna vrijednost molnog udjela višestruko manja (maksimalno 0,8%) od udjela u ulaznoj struji, što znači da se, unatoč gubicima, velika većina ulaznog ugljikova (IV) oksida adsorbira na punilu.

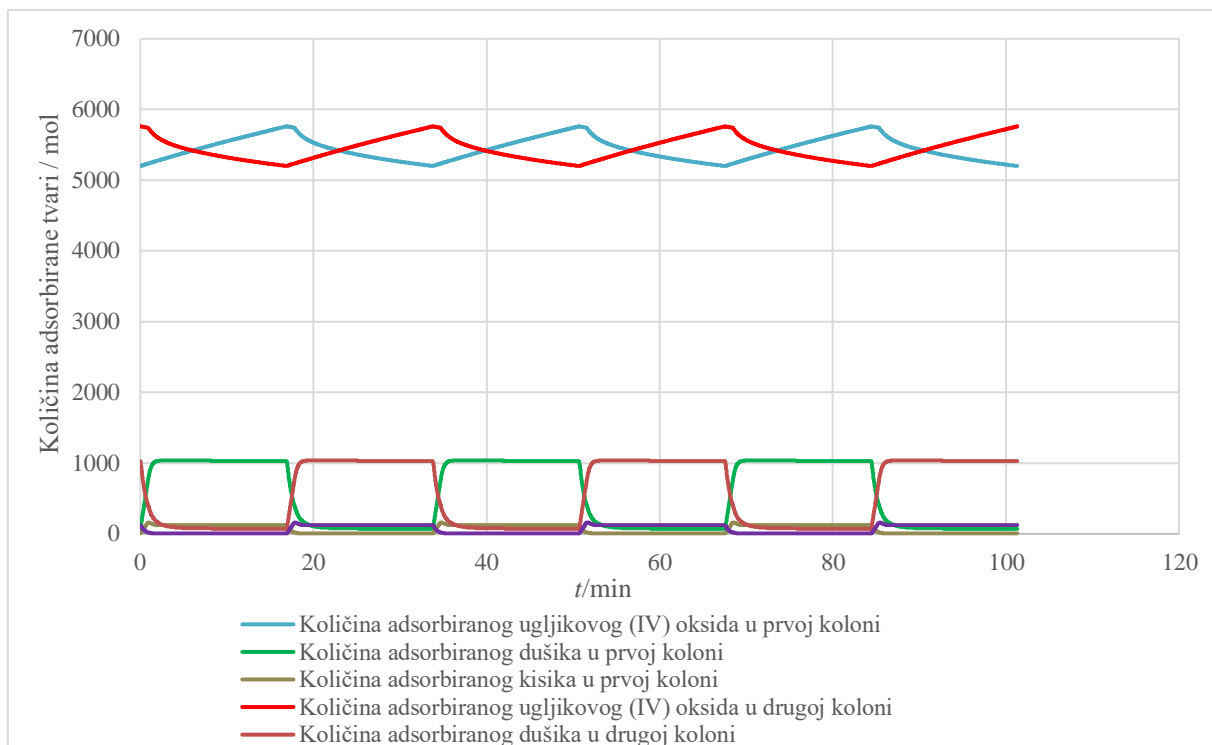


Slika 23. Grafički prikaz ovisnosti molnog udjela ugljikova (IV) oksida u vršnom izlazu o vremenu

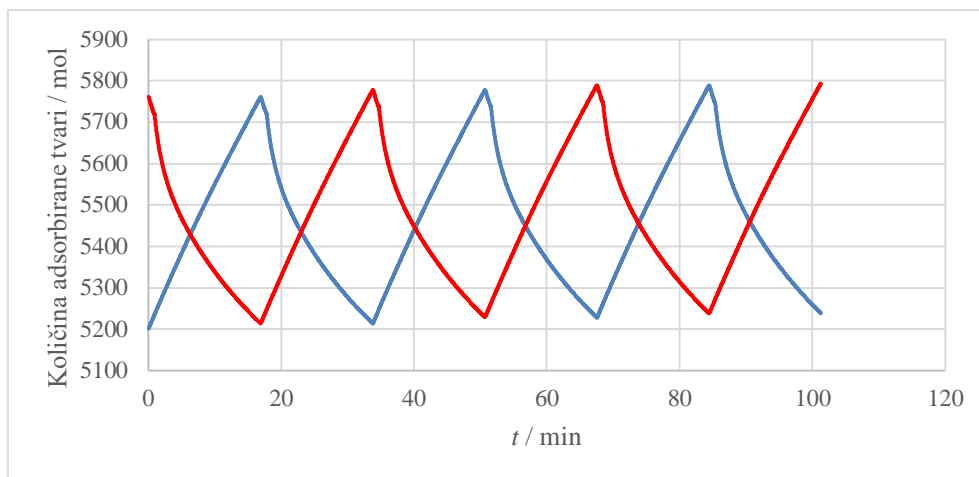
Na slici 24 prikazane su ukupne količine adsorbiranog ugljikova (IV) oksida, dušika i kisika na adsorbensu prve i druge kolone. Maksimalna vrijednost količine adsorbiranog ugljikova (IV) oksida je oko 5,5 puta veća od maksimalne vrijednosti količine adsorbiranog dušika i kisika što pokazuje da je da je odabrani adsorbens selektivan prema ugljikovom (IV) oksidu. Vidljivo je da prilikom desorpcije vrijednost količine adsorbiranog ugljikova (IV) oksida nikad ne dolazi do nule. S obzirom da se ugljikov (IV) oksid puno jače veže na adsorbens u odnosu na ostale komponente, za njegovo potpuno uklanjanje bilo bi potrebno postići duboki vakuum, što u praksi često nije moguće niti ekonomski opravdano. To nam pokazuje i korištena Freundlichova izoterma koja pokazuje vrlo strm pad ukupno adsorbiranog ugljikovog (IV) oksida u području ekstremno niskih tlakova. Vrijednosti količine adsorbiranog dušika i kisika s druge strane dolaze gotovo do nule jer su te komponente slabije vezane na adsorbens.

Tijekom odvijanja simulacije, jedan od ciljeva je također bio postići cikličko stacionarno stanje. Cikličko stacionarno stanje je stanje u kojemu su sve varijable jednake vrijednosti u istoj vremenskoj točki svakog ciklusa. Simulacijom prvog stupnja postignuto je takvo stanje što se može vidjeti na primjeru adsorbiranog ugljikova (IV) oksida na slici 24. Maksimalne adsorbirane količine ugljikova (IV) oksida i količina desorbiranog ugljikova (IV) oksida su konstantne u svakom ciklusu u svakoj od kolona.

Za usporedbu, na slici 25 prikazan je graf ukupne adsorbirane količine ugljikova (IV) oksida u kojem nije postignuto cikličko stacionarno stanje. Iz njega se vidi da količina adsorbirane tvari u obje kolone raste u svakom ciklusu te je tako svaki novi ciklus različit od prethodnoga. U ovakvom slučaju, proces nije postigao stacionarno stanje te se kvaliteta i stanje izlaznih proizvoda u svakom ciklusu razlikuju.

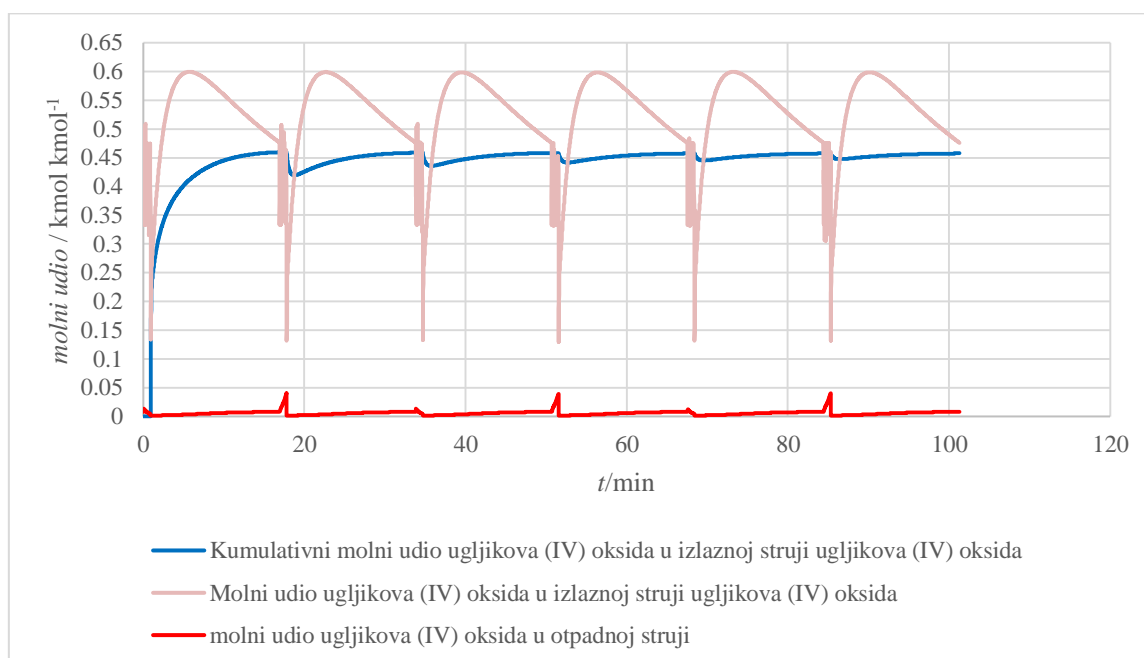


Slika 24. Graf količine adsorbiranog ugljikova (IV) oksida, kisika i dušika u vremenu



Slika 25. Prikaz cikličkog nestacionarnog stanja

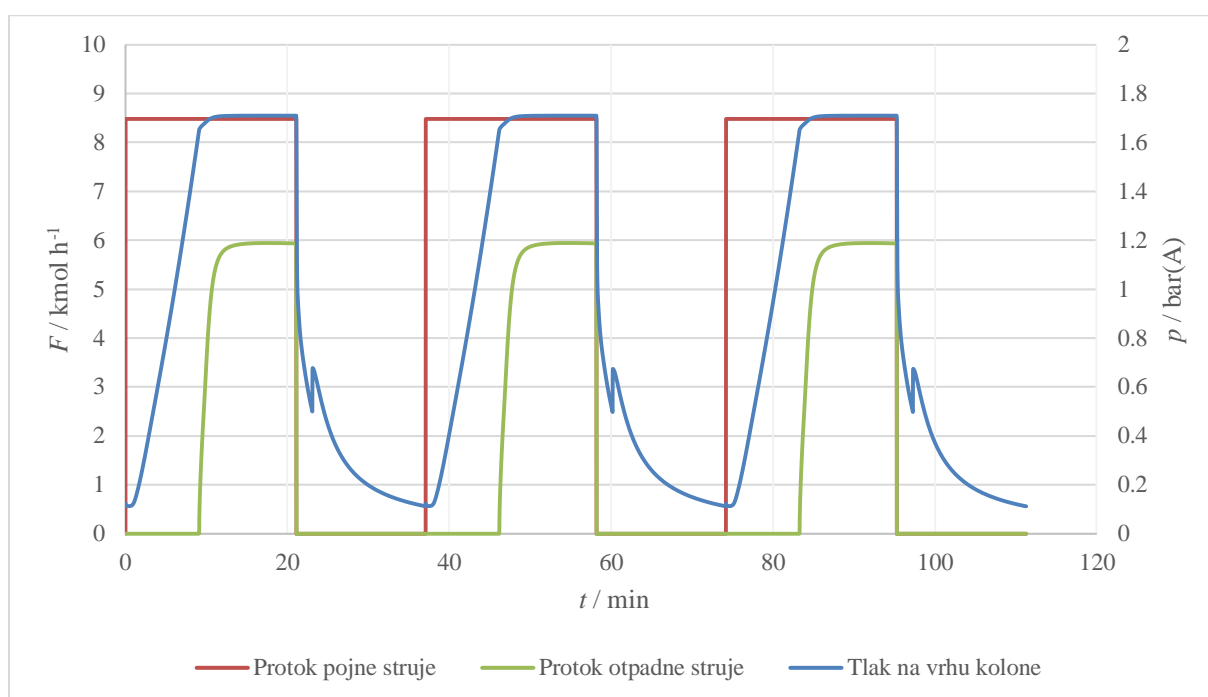
Na slici 26 prikazan je trenutni udio desorbiranog ugljikova (IV) oksida u otpadnoj struji (za vrijeme koraka ispuštanja tlaka) i izlaznoj struji bogatoj s ugljikovim (IV) oksidom (za vrijeme desorpcije/ispiranja), kao kumulativni udio ugljikova (IV) oksida u glavnom produktu procesa - izlaznoj struji bogatoj s ugljikovim (IV) oksidom. Kumulativna vrijednost čistoće ugljikova (IV) oksida iznosi oko 45 mol % na izlazi iz prvog stupnja. S grafičkog prikaza također je vidljivo da se vrlo malo ugljikova (IV) oksida gubi u otpadnoj struji ispuštanja tlaka, što ima pozitivan utjecaj na ukupni iscrpak.



Slika 26. Kumulativni i molni udio ugljikova (IV) oksida u otpadnoj struji te u izlaznoj struji bogatoj s ugljikovim (IV) oksidom

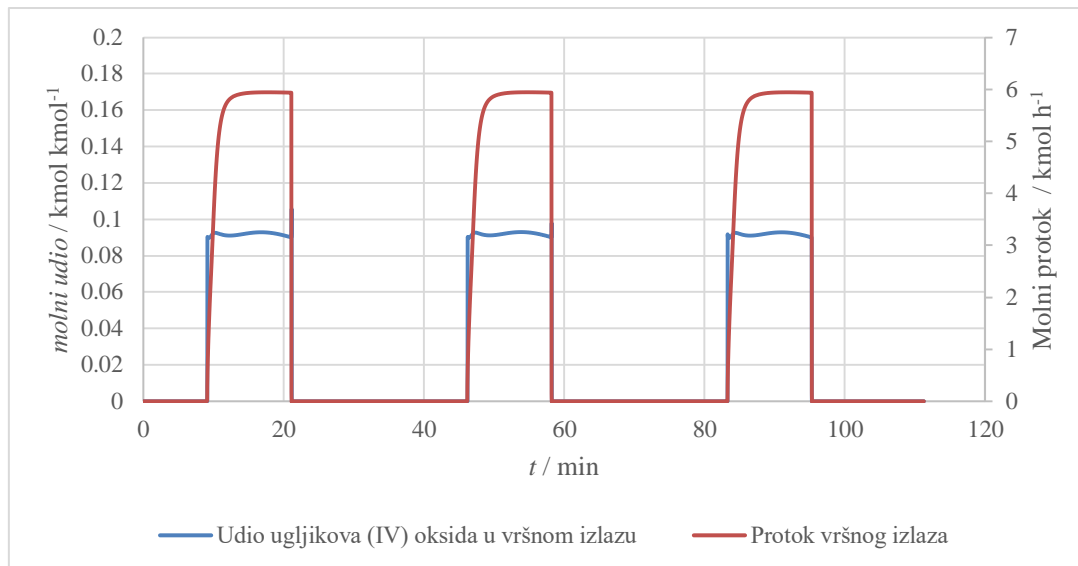
4.2. Simulacija drugog stupnja

Koraci adsorpcije isti su kao i u simulaciji prvog stupnja. Prvo se tlači kolona do tlaka od 1,65 bar(A) kao što je prikazano na slici 27. Nakon što je postignut tlak od 1,65 bar(A) započinje adsorpcija ugljikova (IV) oksida na adsorbensu. Proces adsorpcije traje 12 minuta. Nakon adsorpcije započinje spuštanje tlaka. Kada se tlak spusti do 0,5 bar(A) započinje desorpcija. Desorpcija se provodi 14 min, a tlak se za to vrijeme spusti do 0,06 bar(A). Na temelju protoka pojne struje sa slike 27, novi ciklus započinje otvaranjem ventila koji propušta pojnu struju te tlak ponovo raste u koloni. Tijekom adsorpcije je otvoren ventil koji propušta otpadni plin bez adsorbiranog ugljikova (IV) oksida sa vrha kolone.



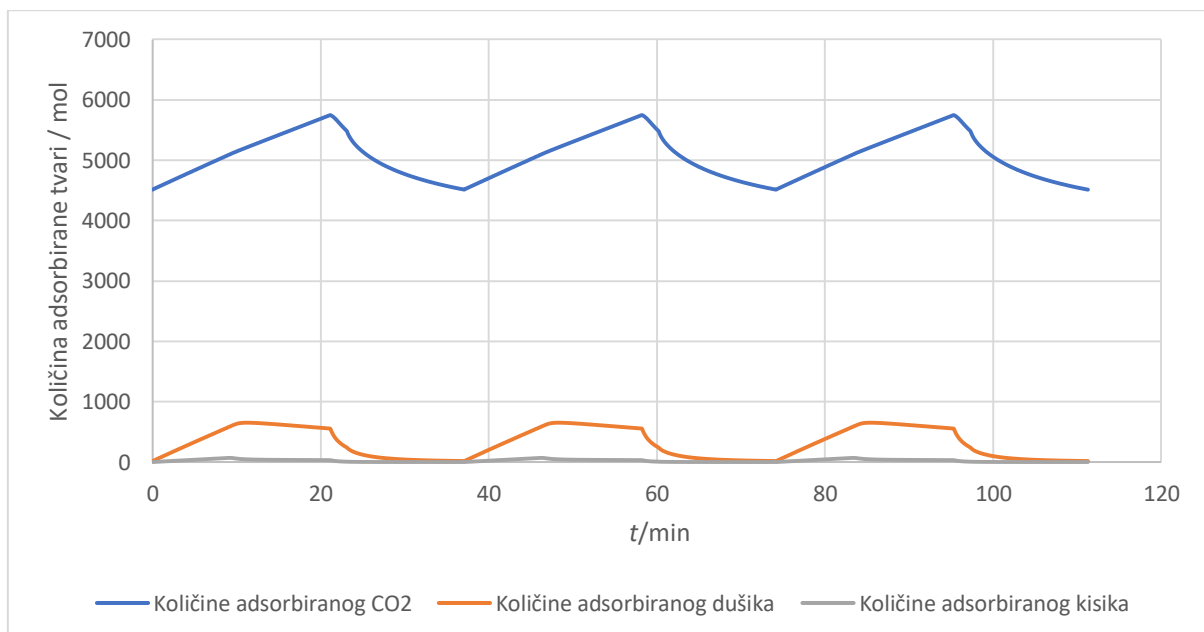
Slika 27. Ovisnost tlaka te protoka pojne i otpadne struje o vremenu

Kao što je već rečeno ranije, prisutnost ugljikova (IV) oksida u bilo kojem od vršnih izlaza predstavlja gubitak. Pritom se najviše ugljikova (IV) oksida gubi na vršnom izlazu. Vršni izlaz predstavlja struju otpadnih plinova kisika i dušika u velikim udjelima, te mali udio ugljikova (IV) oksida koji se nije adsorbirao za vrijeme adsorpcije. Iz slike 28 vidi se da je ventil za vršni izlaz otvoren samo dok traje adsorpcija te je udio ugljikova (IV) oksida u otpadnom plinu oko 9 %.



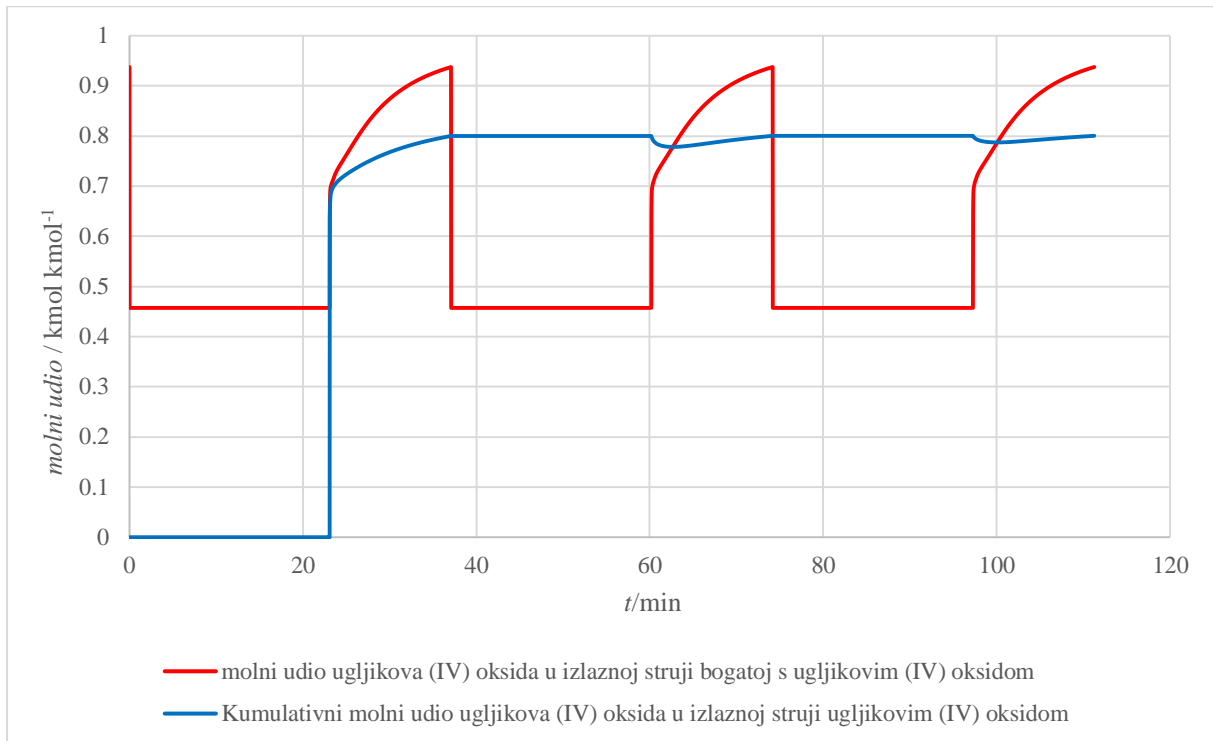
Slika 28. Prikaz molnog udjela ugljikova (IV) oksida u otpadnoj struji na vršnom izlazu

Kao što je bio slučaj u simulaciji prvog stupnja, na adsorbensu se adsorbira znatno više ugljikova (IV) oksida, nego dušika i kisika što je prikazano na slici 29. Razlika je u ovom slučaju još i veća u odnosu na prvi stupanj zbog većeg parcijalnog tlaka ugljikovog (IV) oksida i manjeg parcijalnog tlaka dušika. Ugljikov (IV) oksid nikad se ne desorbira potpuno s adsorbensa, za razliku od kisika i dušika, zbog već spomenute nemogućnosti postizanja dubokog vakuuma.



Slika 29. Količina adsorbiranog ugljikova (IV) oksida, kisika i dušika tijekom provedbe simulacije

Cilj drugog stupnja adsorpcije je dodatno povećanje čistoće izlazne struje. Na slici 30 prikazan je trenutni i kumulativni udio ugljikova (IV) oksida u donjoj izlaznoj struji. Postignuta čistoća ugljikova (IV) oksida je nešto veća od traženih 80 mol %.



Slika 30. Kumulativni i molni udio ugljikova (IV) oksida u struji bogatoj s ugljikovim (IV) oksidom

4.3. Numerički rezultati

U tablici 10 prikazane vrijednosti protoka i sastava procesnih struja prvog i drugog stupnja dobivenih simulacijom. U tablici 11 i 12 prikazane su količine komponenata u pojnoj i izlaznim strujama za simulacije prvog i drugog stupnja.

Tablica 10. Parametri i svojstva pojnih i izlazne struje s desorpcijskom komponentom

	Prvi stupanj		Drugi stupanj	
	Pojna struja	Izlaz desorpcijske komponente	Pojna struja	Izlaz desorpcijske komponente
Sastav, mol / %				
Ugljikov (IV) oksid, CO ₂	3,45	45,72	45,72	80,03
Dušik, N ₂	76,27	47,86	47,86	19,44
Kisik, O ₂	20,28	6,42	6,42	0,53
Protok, F / kmol h ⁻¹	67,20	4,22	4,83	2,01
Tlak, p / bar(A)	2,5	1,65	2,5	1,65
Temperatura, T / K	298,15	298,15	298,15	298,15
Ukupni pad tlaka, Δp / kPa	8,3039		4,2597	
Omjer $\frac{p_{unilo}}{CO_2}$ / kg kg ⁻¹	26,2612		23,6342	
Brzina strujanja / m s ⁻¹	0,3465		0,1744	
Iscrpak / %	83,70		72,65	
Ukupni iscrpak / %	60,81			

Tablica 11. Količina tvari komponenata smjese plinova u pojnoj struji i izlaznim strujama simulacije prvog stupnja po jednom ciklusu

Struja	Dušik, N ₂ / mol	Kisik, O ₂ / mol	Ugljikov (IV) oksid, CO ₂ / mol
Pojna struja, S7	28817,9	7660,46	1303,47
Otpadna struja, S10	678,58	119,72	17,52
Otpadna struja, S10B	681,19	120,04	17,64
Vršni izlaz, S6	26334,4	7270,27	176,99
Izlazna struja ugljikova (IV) oksida, S3	1123,73	150,44	1089,37

Tablica 12. Količina tvari komponenata smjese plinova u pojnoj struji i izlaznim strujama simulacije drugog stupnja po jednom ciklusu.

Struja	Dušik, N₂ / mol	Kisik, O₂ / mol	Ugljikov (IV) oksid, CO₂ / mol
Pojna struja, S7	1427,44	191,35	1363,75
Otpadna struja, S10	340,63	30,59	270,02
Vršni izlaz, S6	845,37	154,15	101,13
Izlazna struja ugljikova (IV) oksida, S3	241,42	6,61	992,15

5. ZAKLJUČAK

Ugljikov (IV) oksid predstavlja sve veći problem u svijetu, te se traže razni načini za njegovo uklanjanje i zbrinjavanje. Adsorpcija s promjenjivim tlakom perspektivna je tehnologija za uklanjanje ugljikova (IV) oksida iz dimnih plinova, te bi mogla ostvariti kapitalne i energetske uštede. Primjena adsorpcije s promjenjivim tlakom za sad nije velika, ali je moguće da će se u budućnosti s razvojem novih adsorbentasa povećati.

U ovom radu napravljena je simulacija adsorpcije s promjenjivim tlakom u dva stupnja. U prvom stupnju cilj je bio ukloniti što više ugljikova (IV) oksida iz dimnog plina sa što većim iscrpkom i čistoćom. Količina adsorbiranog ugljikovog (IV) oksida ograničena je njegovom izotermom. Zbog niskog udjela ugljikova (IV) oksida u dimnom plinu, parcijalni tlak ugljikova (IV) oksida u dimnom plinu nije velik stoga je potreban duboki vakuum da se značajnija količina ugljikovog (IV) oksida učinkovito desorbira. Za stvaranje dubokog vakuuma potrebno je mnogo energije što iziskuje velike operativne troškove. Stoga je u radu spuštanjem tlak najviše do 70 mbar(A). To je uzrokovalo zaostajanje ugljikova (IV) oksida na adsorbentu što posljedično negativno utječe na mogućnosti postizanja veće čistoće i velikog iscrpka.

U radu je bilo potrebno odrediti veličine kolone čije se određivanje temelji na izračunu padova tlakova. Pad tlaka izračunat je na temelju Ergunove jednadžbe.

Općenito, što se adsorpcija odvija na višem tlaku, povećava se količina svih adsorbiranih komponenti. U konkretnom slučaju, povećanjem tlaka povećava se količina adsorbiranog ugljikova (IV) oksida, ali se istodobno, i to u većoj mjeri, povećavaju i količine ostalih adsorbiranih komponenti, dušika i kisika. Stoga je radni tlak odabran za ovu separaciju (1,65 bar(A)) relativno nizak.

Adsorpcija s promjenjivim tlakom sastoji se od 4 koraka – tlačenje, adsorpcije, ispuštanja tlaka i desorpcije. Ukoliko je potrebno, desorpciju je moguće poboljšati koristeći ispiranje plinom siromašnim ugljikovim (IV) oksidom. Budući da plin za ispiranje u pravilu vrlo brzo počinje smanjivati čistoću desorbiranog produkta, ima ga smisla koristiti u prvom stupnju.

Simulacijom drugog stupnja dodatno se pročišćava ugljikov (IV) oksid, te je postignuta konačna čistoća od 80,03 mol%. Ipak, ukupni postignuti iscrpak ugljikova (IV) oksida je relativno skromnih 60,81 %. Glavni razlog lošeg iscrpka leži u činjenici da je ugljikov (IV) oksid iznimno teško potpuno desorbirati samo korištenjem vakuuma. Neka od mogućih rješenja koja bi doprinijela boljim rezultatima su korištenje procesa adsorpcije s promjenjivom

temperaturom (TSA) ili razvojem i primjenom novih adsorbenasa koji bi omogućili ekonomičniji rad, čistiji produkt te znatno bolji iscrpak.

LITERATURA

- [1] Siqueira, R. M., Freitas, G. R., Peixoto, H. R., do Nascimento, J. F., Musse, A. P. S., Torres, A. E. B., Azevedo, D. C. S., Bastos-Neto, M., Carbon Dioxide Capture by Pressure Swing Adsorption, *Energy Procedia*, 114 (2017), 2182–2192.
- [2] <https://ourworldindata.org/emissions-by-sector> (pristupljeno 25. kolovoza 2023.)
- [3] Crippa, M., Guizzardi, D., Banja, M., Solazzo, E., Muntean, M., Schaaf, E., Pagani, F., Monforti-Ferrario, F., Olivier, J. G. J., Quadrelli, R., Risquez Martin, A., Taghavi-Moharamli, P., Grassi, G., Rossi, S., Oom, D., Branco, A., San-Miguel, J., Vignati, E., CO2 emissions of all world countries., *JRC/IEA/PBL 2022 Report*, 2022., 3-5
- [4] Leonzio, G., Fennell, P. S., Shah, N., Analysis of Technologies for Carbon Dioxide Capture from the Air, *Appl. Sci.* 2022, 12, 8321
- [5] Anheden, M., Andersson, A., Bernstone, C., Eriksson, S., Yan, J., Liljemark, S., Wall, C., CO2 quality requirement for a system with CO2 capture, transport and storage. *Greenhouse Gas Control Technologies* 7, 2005., 2559–2564.
- [6] Bandilla, K. W., *Future Energy, Carbon Capture and Storage*, 2020., 669–692.
- [7] Janović Z., *Polimerizacije i polimeri*, Zagreb, 1997., str. 194-195.
- [8] https://ebrary.net/183013/engineering/carbon_dioxide_removal_stream_energy_interchange (pristupljeno 25. kolovoza 2023.)
- [9] <https://www.britannica.com/science/adsorption> (pristupljeno 25. kolovoza 2023.)
- [10] Artioli, Y. (2008). Adsorption, *Encyclopedia of Ecology*, 60–65.
- [11] *Simulation of Adsorption Processes, Design, Simulation and Optimization of Adsorptive and Chromatographic Separations*, 2018., 5–20.
- [12] Kwon, S., Fan, M., DaCosta, H. F. M., Russell, A. G., Berchtold, K. A., Dubey, M. K., *CO2 Sorption, Coal Gasification and Its Applications*, 2011., 293–339.
- [13] <https://www.aspentech.com/en/products/pages/aspens-adsorption> (pristupljeno 25. kolovoza 2023.)

[14] <https://www.molecularsievedesiccants.com/molecular-sieve-5a> (pristupljeno 31. kolovoza 2023.)

[15]

<https://adsorption.nist.gov/isodb/index.php?DOI=10.1016/j.micromeso.2014.08.022#biblio>

(pristupljeno 31. kolovoza 2023.)

[16] <https://adsorption.nist.gov/isodb/index.php?DOI=10.1021/Je8006919#biblio> (pristupljeno 31. kolovoza 2023.)

[17] <https://adsorption.nist.gov/isodb/index.php?DOI=10.1021/je4005036#biblio> (pristupljeno 31. kolovoza 2023.)

[18] Mustafa, B., Sema Nur, K., Onur, A., International gap agriculture & livestock congress, Application of Ergun's Equation in Food Unit Operations, 2018., 970 – 975.