

Smanjenje emisija ugljikovog (IV) oksida procesima adsorpcije

Gorup, Veronika

Undergraduate thesis / Završni 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:149:468497>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-14**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Veronika Gorup
ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.

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

Kandidatkinja Veronika Gorup

Predala je izrađen završni rad dana: 19. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Goran Lukač, poslijedoktorand, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Vesna Tomašić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 22. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Veronika Gorup
SMANJENJE EMISIJA UGLJIKOVOG (IV) OKSIDA
PROCESIMA ADSORPCIJE
ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

Krunoslav Žižek, izv. prof. dr. sc.

Goran Lukač, dr.sc.

Zagreb, rujan 2023.

Zahvala

Zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Igoru Dejanoviću, na pruženoj prilici da pod njegovim mentorstvom izrađujem svoj završni rad. Veliko hvala na uloženom trudu i svim korisnim savjetima koji su pridonijeli izradi mog završnog rada.

Voljela bih zahvaliti i svojoj obitelji, dragim i strpljivim roditeljima, bratu te prijateljima i svima koji su vjerovali u mene u svakom trenutku te bili moja najveća podrška i motivacija kroz dosadašnje obrazovanje. Bez vas ništa od ovog ne bi bilo moguće.

SAŽETAK

Znatne emisije CO₂ u atmosferu doprinose globalnom zagrijavanju što uzrokuje niz ekoloških problema. Smanjenje emisija CO₂ ključno je za očuvanje okoliša i budućnosti naše planete, stoga ih je potrebno ograničiti u najvećoj mjeri. Svrha ovog rada je analiza procesa adsorpcije kao potencijalnog načina za smanjenje emisije CO₂. Adsorpcija je proces u kojem se tvari (u ovom slučaju CO₂) akumuliraju na površinu materijala (adsorbenta) kako bi se smanjila njegova koncentracija u okolišu. Uporaba adekvatnih adsorbenta može biti ključna za uspješnu adsorpciju CO₂, a jedni od najkorištenijih su zeolit, aktivni ugljen i metal-organski okviri (MOF). Maksimalna količina adsorbata koja se može vezati na površini adsorbenta može se prikazati adsorpcijskim izotermama u ovisnosti o tlaku. Proces adsorpcije može se primijeniti u različitim industrijama, ali ponajviše u petrokemijskoj jer izgaranje fosilnih goriva je glavni krivac povećanju emisije CO₂. S ciljem smanjenja emisije CO₂, u ovom radu proučavane su metode adsorpcije s promjenom temperature (TSA), s promjenom tlaka (PSA) i u vakuumskim uvjetima (VSA) koji se provode cikličkim šaržnim radom s fiksnim slojem adsorbenta.

U TSA, veća čistoća i učinkovitost se postiže povećanjem temperature adsorpcije i desorpcije te korištenjem MOF-74 u odnosu na zeolit i aktivni ugljen, dok za veću razinu koncentracije CO₂ je bolje primijeniti zeolit. Prednosti TSA metode su visoka selektivnost adsorpcije i mogućnost regeneracije adsorbenta.

U PSA procesu, pri visokom tlaku, CO₂ se adsorbira na površini čvrstog adsorbenta, a zatim se promjenom tlaka na nižu vrijednost, oko atmosferskog tlaka, desorbira s adsorbenta i otpušta se za daljnji transport. PSA metoda također omogućuje visoku selektivnost adsorpcije i mogućnost regeneracije adsorbenta, jednostavnog je dizajna. Komercijalno je izvediva tehnologija za izdvajanje CO₂ u termoelektranama zbog niskih energetskehtjeva i niskih investicijskih troškova s učinkovitošću od 84% i više.

VSA je tehnika adsorpcije koja se temelji na promjeni vakuumskih uvjeta. Adsorbent se koristi za adsorpciju CO₂ pri povišenom tlaku, a zatim se stvara vakuum kako bi se oslobodio CO₂. Ova metoda omogućuje rad pod nižim tlakovima te visoku selektivnost adsorpcije. S druge strane, VPSA, koristi kombinaciju VSA i PSA te se smjesa plinova dovodi pod povišeni tlak i prolazi kroz adsorbent koji selektivno adsorbira CO₂, a nakon što se tvar adsorbirala se stvara vakuum kako bi se adsorbirana tvar oslobodila.

Ključne riječi: izdvajanje CO₂, adsorpcija, TSA, PSA, VSA.

ABSTRACT

Large amounts of CO₂ emissions contribute to global warming and have adverse effects on the atmosphere. The purpose of this study is to research and analyse the process of adsorption as a potential method for reducing CO₂ emissions. Adsorption is a process in which substances (in this case, CO₂) accumulate on the surface of a material (adsorbent) to reduce its concentration in the environment. The use of suitable adsorbents can be crucial for successful CO₂ adsorption, with commonly used ones being zeolite, activated carbon, and metal-organic frameworks (MOFs). The maximum amount of adsorbate that can be bound to the adsorbent's surface can be represented by adsorption isotherms as a function of pressure. The process of adsorption can be applied in various industries, particularly in petrochemicals, as the combustion of fossil fuels is a major contributor to increased CO₂ emissions. To reduce CO₂ emissions, this study examines temperature swing adsorption (TSA), pressure swing adsorption (PSA), and vacuum swing adsorption (VSA) methods, which are conducted through cyclic batch operation with a fixed bed.

In TSA, higher purity, CO₂ recovery, and efficiency are achieved by increasing the adsorption and desorption temperature and using MOF-74 compared to zeolite and activated carbon, while zeolite is preferable for higher CO₂ concentration levels. The advantages of the TSA method include high selectivity of adsorption and the ability to regenerate the adsorbent.

In the PSA process, CO₂ is adsorbed on the surface of a solid adsorbent at high pressure and then desorbed from the adsorbent by lowering the pressure to around atmospheric pressure for further release and transport. The PSA method also allows for high selectivity of adsorption and the ability to regenerate the adsorbent, and it is a commercially viable technology for CO₂ separation in power plants due to its low energy requirements and investment costs, with efficiencies of 84% and above.

VSA is a technique based on changing vacuum conditions, where an adsorbent is used to adsorb CO₂ at elevated pressure, and then a vacuum is created to release the CO₂. This method enables operation under lower pressures and high selectivity of adsorption. On the other hand, VPSA combines VSA and PSA, where the gas mixture is brought to elevated pressure and passes through an adsorbent that selectively adsorbs CO₂, and after adsorption, a vacuum is created to release the adsorbed substance.

Keywords: CO₂ capture, adsorption, TSA, PSA, VSA.

Sadržaj

1.UVOD.....	1
2.ADSORPCIJA.....	3
2.1.ADSORPCIJSKE IZOTERME.....	4
2.1.1.FREUNDLICOVA ADSORPCIJSKA IZOTERMA.....	4
2.1.2.LANGMUIROVA IZOTERMA.....	4
2.1.3.BET IZOTERMA.....	5
2.2.FIZIKALNI I KEMISJKI ADSORPCIJSKI PROCESI.....	6
3.ADSORPCIJSKI MATERIJALI.....	7
3.1.ZEOLITI.....	8
3.2.AKTIVNI UGLJEN.....	9
3.3.METAL-ORGANSKE MREŽE.....	10
4.PRAKTIČNE IZVEDBE PROCESA ADSORPCIJE.....	11
4.1.ADSORPCIJA S PROMJENOM TEMPERATURE.....	11
4.2.ADSORPCIJA S PROMJENOM TLAKA.....	18
5.PROJEKTIRANJE PROCESA PSA.....	21
5.1.ODABIR ODGOVARAJUĆEG ADSORBENTA.....	21
5.2.RASPODJELA VELIČINE I OBLIK ČESTICA.....	21
5.3.ODREĐIVANJE TLAKA ADSORPCIJE CO ₂	22
5.4.ODREĐIVANJE VREMENA ADSORPCIJE CO ₂	23
5.5.IZJEDNAČAVANJE TLAKA.....	23
5.6.DIMENZIONIRANJE.....	24
6.VAKUUMSKI CIKLUS ADSORPCIJE.....	25
6.1. VSA U KOMBINACIJI S PSA.....	25
6.1.1.UTJECAJ PROTOKA PLINA.....	27
6.1.2.UTJECAJ TLAKA DESORPCIJE.....	27
7.TRANSPORT I SKLADIŠTENJE CO ₂	29
8.ZAKLJUČAK.....	30
9.LITERATURA.....	31

1.UVOD

Ugljikov (IV) oksid (CO₂) jedan je od najznačajnijih stakleničkih plinova koji doprinose globalnom zagrijavanju i klimatskim promjenama što ima ozbiljne posljedice poput porasta razine mora, nestabilnih vremenskih uvjeta, gubitka bioraznolikosti te smanjenje poljoprivrednih prinosa. Najveći uzroci emisije CO₂ su proizvodnja i potrošnja fosilnih goriva, proizvodnja cementa i deforestacija, ali izgaranje ugljena je unijelo daleko najviše CO₂ u atmosferu, posebno kad je u pitanju proizvodnja električne energije.[1]

Svjetska emisija CO₂ povećala se za više od 70% između 1970. i 2002. godine, a prosječna koncentracija CO₂ u atmosferi 2019. iznosila je 414,7 ppm, što predstavlja porast od 45% u odnosu na razdoblje između 1980. i 1990. Protokol u Kyotu, potpisan 1997. godine, uveo je obvezu smanjenja emisija ugljika razvijenih zemalja koje su kroz povijest doprinijele sadašnjoj visokoj razini koncentracije stakleničkih plinova u atmosferi. Elektrane na fosilna goriva doprinose 33%-40% ukupnih emisija CO₂ na globalnoj razini te se javlja potreba za smanjenjem antropogenih emisija CO₂ iz elektrana. Tehnologija hvatanja i skladištenja ugljika (eng. *carbon capture and storage* – CCS) razvijena je za primjenu u elektranama kao jedan od najučinkovitijih načina za smanjenje emisije CO₂ u atmosferu. Ova tehnologija uključuje hvatanje otpadnog ugljičnog dioksida iz velikih stacionarnih točkastih izvora, poput elektrana na ugljen ili plin, i njegovo ukapljivanje i skladištenje na sigurnom mjestu, odakle se neće moći vratiti u atmosferu. Kao drugo rješenje za smanjenje emisije CO₂ mogu se primijeniti alternativni obnovljivi izvori energije i poboljšanje energetske učinkovitosti postojećih sustava.[1]

Tri su pristupa izdvajanju CO₂: hvatanje izgaranjem čistog kisika, izdvajanje prije izgaranja i izdvajanje nakon izgaranja. Tehnologija hvatanja izgaranjem kisika (eng. *oxy-fuel combustion capture*) koristi gotovo čisti kisik (oko 98%) za spaljivanje primarnog goriva i proizvodi dimne plinove koji se sastoje od vodene pare i CO₂, dok su količine ostalih plinova minimalne, što pojednostavljuje proces ukapljivanja i skladištenja CO₂, jer je iz dimnih plinova potrebno samo ukloniti vodu paru, što se provodi hlađenjem. Primarni problem ove metode je odvajanje kisika iz zraka do postizanja čistoće 95% do 99% jer zahtijeva puno energije.

Tehnologija hvatanja prije izgaranja (eng. *pre-combustion capture*) je proces uklanjanja CO₂ prije samog izgaranja goriva. U ovim procesima koriste se vodena para te zrak ili kisik za obradu primarnog goriva u reaktoru, odnosno proizvodnju sinteznog plina (smjesa CO i H₂). Nakon toga, u drugom reaktoru se reakcijom CO s parom proizvode CO₂ i dodatni H₂. Dobivena smjesa H₂ i CO₂ može se lako separirati. Izdvojeni CO₂ se obično ukapljuje i transportira na mjesto skladištenja, a sagorijevanjem H₂ se proizvodi energija, odnosno toplina.

Tehnologije hvatanje nakon izgaranja (eng. *post combustion capture* – PCC) koriste se za uklanjanje CO₂ iz ispušnih plinova, nakon njegova nastanka u procesima izgaranja fosilnih goriva. Glavne prednosti ove tehnike uključuju mogućnost ugradnje u postojeća industrijska postrojenja i elektrane, prilagodljivost tržišnim uvjetima i manji tehnološki rizik u usporedbi s drugim tehnologijama. Primjenjuju se najčešće u naftnoj i petrokemijskoj industriji te

proizvodnji električne energije u termoelektranama, gdje se generiraju velike količine CO₂ kao nusprodukt izgaranja fosilnih goriva. Neki od procesa su procesi adsorpcije, adsorpcije ili membranske separacije.[2]

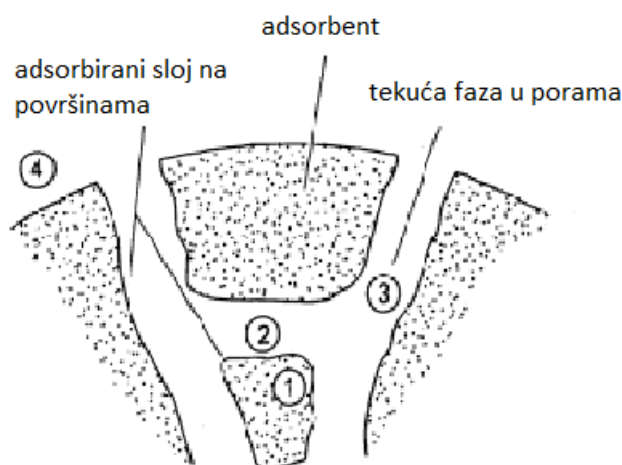
Cilj pohranjivanja izdvojenog CO₂ je držati ga podalje od atmosfere dovoljno dugo da se smanji efekt stakleničkih plinova. S obzirom na cijenu, očekivano vrijeme zadržavanja i utjecaja na okoliš, najbolje je podzemno skladištenje CO₂ u iscrpljena ležišta nafte i plina te u velike i duboke slane akvifere. Procjenjuje se da će se 99% ili više ubrizganog CO₂ u takvim strukturama zadržati 1000 godina. Nadalje, CO₂ se može skladištiti u vodonosniku koji sadrži visoko mineralizirane slane vode i koji imaju veliki potencijalni volumen skladištenja te u oceanima gdje je omogućena duga vremenska izolacija iz atmosfere i ogroman skladišni kapacitet, ali može naškoditi morskim organizmima. Također, procesom karbonizacije CO₂ se može ubrizgavati u odgovarajuće geološke formacije (in situ) ili u postrojenja za kemijsku preradu (ex situ).[3]

Ovaj rad usredotočit će se na procese adsorpcije kao način smanjenja emisija CO₂ uključujući adsorpciju s promjenom temperature, adsorpciju s promjenom tlaka i adsorpciju u vakuumskim uvjetima.

2.ADSORPCIJA

Adsorpcija je proces u kojem se molekule, atomi ili ioni iz plina ili tekućine akumuliraju na površinu krutine, zbog djelovanja privlačnih sila između čestica na krutoj površini i onih iz plina ili tekućine. Vezanje se odvija na graničnoj površini koja odjeljuje dvije faze (krutinu i tekućinu ili krutinu i plin). Adsorbirane tvari nazivaju se adsorbat, dok se čvrsta tvar na čijoj se površini odvija adsorpcija naziva adsorbent, što prikazuje slika 1. Tijekom adsorpcije, kruto sredstvo postaje zasićeno ili gotovo zasićeno molekulama, atomima ili ionima prenesenim iz tekuće faze. Nakon toga, potrebno je ukloniti adsorbirane tvari i regenerirati adsorbent, kako bi se mogao ponovo koristiti.

Adsorpcija se koristi za pročišćavanje plinova, otopina ili odvajanje smjesa plinova ili para, kromatografiju i ionsku izmjenu.[4]

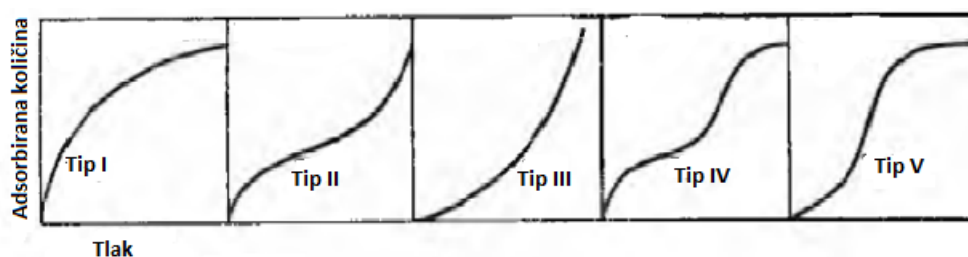


Slika 1. Adsorpcija, čvrste čestice kao adsorbenti

Adsorpcijsko odvajanje CO₂ iz struja plina temelji se na sposobnosti adsorbenta da selektivno adsorbira CO₂ odvajajući ga od ostatka plinske smjese i mogućnosti desorpcije i skupljanja CO₂ promjenom temperature ili tlaka sustava čime se omogućuje ponovno korištenje adsorbenta i ciklički rad sustava. Mehanizam adsorpcije događa se samo na površini adsorbenta i zato je poželjno koristiti vrlo porozne čvrste tvari s velikom unutarnjom površinom za veći kapacitet adsorpcije CO₂ po jedinici volumena ili mase. Količina plina koja se adsorbira ovisi o površini materijala, poroznosti, parcijalnom tlaku plina, temperaturi i prisutnosti drugih molekulskih vrsta. Proces adsorpcije je spontan, pa je popraćen oslobađanjem energije i pogoduju mu niske temperature, dok je desorpcija adsorbiranog plina iz krutine obrnuti proces te je endoterman. Toplina adsorpcije je izravna mjera koliko je čvrsto adsorbat vezan za krutu površinu, odnosno to je promjena u energiji između adsorpcije i desorpcije.[3]

2.1. Adsorpcijske izoterme

Maksimalna količina adsorbata koja se može vezati na površini adsorbenta određuje se eksperimentalno, a rezultati se prikazuju adsorpcijskim izotermama od kojih svaka prikazuje kako se mijenja adsorbirana količina tvari (po jedinici mase adsorbenta) kad se mijenja tlak pri konstantnoj temperaturi, odnosno kada se govori o adsorpciji iz kapljevine onda se mijenja broj molekula adsorbirane tvari u odnosu na koncentraciju. Tipovi adsorpcijskih izoterma prikazani su na slici 2.



Slika 2. Tipovi adsorpcijskih izoterma

I. tip adsorpcijske izoterme prikazuje kako adsorbirana količina plina s porastom tlaka stalno raste, no može se utvrditi da ta količina raste samo do određene vrijednosti, nakon čega se adsorbirana količina plina više ne mijenja s povećanjem tlaka. Kod II. tipa adsorpcijske izoterme pri višim tlakovima dolazi do naglog povećanja adsorbirane količine koji se onda asimptotski približava maksimalnoj adsorpciji pri nekom tlaku. Do naglog povećanja adsorbirane količine tvari pri višim tlakovima dolazi zbog zasićenja površine adsorbenta. S povećanjem tlaka, veći broj čestica posjeduje kinetičku energiju što dovodi do bržeg i učinkovitijeg adsorbiranja tvari na površinu adsorbenta, stoga dolazi i do naglog povećanja adsorbirane količine tvari. U III. tipu adsorpcijske izoterme se povećanjem tlaka višestruko povećava adsorbirana količina tvari. Krivulje IV. i V. tipa razlikuju se od krivulja II. i III. po tome što se, nakon početnog rasta s porastom tlaka, postiže konstantna vrijednost adsorbirane količine tvari.[5,6]

2.1.1. Freundlichova adsorpcijska izoterma

Freundlichova adsorpcijska izoterma pripada I. tipu adsorpcijske izoterme. Empirijski postavljena jednačina (1) prikazuje eksponencijalnu ovisnost o tlaku gdje je $1/n$ intenzitet adsorpcije vrijednosti u intervalu 0,4-0,6, dok konstanta α govori o kapacitetu adsorpcije.[5]

$$V = \alpha * p^{1/n} \quad (1)$$

2.1.2. Langmuirova izoterma

Langmuir je pretpostavio da je adsorpcija moguća samo na praznim mjestima na površini ili tek kad se neki atom, odnosno molekula desorbira te da su adsorpcija i desorpcija međusobno uravnoteženi procesi. Druga pretpostavka kaže da se postiže ravnoteža u monomolekularnom sloju kada je cijela površina prekrivena adsorbatom, što znači da se

formira monosloj. U ravnoteži su brzina adsorpcije i desorpcije jednaki po iznosu, ali suprotnog smjera iz čega se dobije izraz za površinu koju su zauzele molekule plina:

$$\Theta = \frac{k_a * p}{k_a * p + k_d} = \frac{b * p}{b * p + 1} \quad (2)$$

gdje je $b = \frac{k_a}{k_d}$, a k_a i k_d su konstante adsorpcije, odnosno desorpcije.

Pri visokim tlakovima, vrijednost Θ približava se jedinici, a količina adsorbiranog plina približava se maksimalnoj adsorbiranoj količini, V_{max} . U tom slučaju, umjesto Θ može se koristiti omjer količine adsorbiranog plina i maksimalne moguće adsorpcijske količine, u jednadžbi izoterme za monomolekulsku adsorpciju:

$$V = V_{max} * \Theta = V_{max} * \frac{b * p}{b * p + 1} \quad (3)$$

Jednadžba (3) govori da će volumen biti maksimalan, tj. V/V_{max} jednak jedinici, ako je pokrivenost maksimalna. Langmuirova izoterma također pripada I. tipu adsorpcijske izoterme.

Da bi lakše očitali V_{max} i konstantu b [Pa^{-1}] koja ima značenje koeficijenta adsorpcije i koja je karakteristična za svaki sustav pojedinačno iz krivulje potrebno je jednadžbu linearizirati u ovisnost $(p/V)=f(p)$:

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{V_{max} * b} + \frac{1}{V_{max}} * p \quad (4)$$

Gdje je $\frac{1}{V_{max} * b}$ predstavlja odsječak, a $\frac{1}{V_{max}}$ nagib pravca.

Langmuirova izoterma pogodna je za opisivanje 30% slučajeva adsorpcije, a to su one na metalima i površinama sličnim metalima, kao što su metalni oksidi i sulfidi.[5]

2.1.3. BET izoterma

Jednostavnija verzija Langmuir-ovog pristupa je pretpostavka da se formira samo jedan sloj adsorbiranih molekula na površini adsorbenta i moguća je samo ako su interakcije između adsorbiranih molekula znatno slabije od interakcija između adsorbenta i adsorbata. Krivulje izoterme tipa II i III objašnjavaju se pretpostavkom da se na površini adsorbenta može formirati više od jednog sloja adsorbiranih molekula. Tu pretpostavku objašnjavaju S. Brunauer, P. H. Emmet i E. Teller (BET). BET izoterma je eksperimentalno potvrđena za mnoge sustave kao krivulja tipa II. Takve izoterme omogućuju procjenu utjecaja temperature na adsorpciju i koriste se za mjerenje površina poroznih tijela i zrnatih agregata. Točka infleksije krivulje označava količinu adsorbata potrebnu za formiranje monomolekularnog sloja, a ta se količina može koristiti za procjenu površine adsorbenta.[6]

2.2. Fizikalni i kemijski adsorpcijski procesi

Adsorpcija je jedna od mnogih separacijskih tehnika koje se koriste u obradi otpadnih plinova. S obzirom na tip veze koji se uspostavlja, može se podijeliti na kemisorpciju koja je obično ireverzibilna i regeneracija se ne provodi, te fizisorpciju koja je reverzibilna i regeneracija se obavlja toplinom ili promjenom tlaka.

Fizička adsorpcija je dinamički proces u kojem se uspostavlja dinamička ravnoteža između adsorpcije i desorpcije. U procesu odvajanja CO₂ pomoću fizičke adsorpcije, CO₂ se adsorbira na adsorbent koji selektivno odabire CO₂ umjesto drugih plinova zahvaljujući slabo privlačnim van der Waalsovima silama koje su po jačini najslabije i ne raspoznaju kakve su površine. Nakon toga, CO₂ se desorbira iz adsorbenta dekompresijom ili zagrijavanjem kako bi se dobio koncentrirani CO₂.

Ti procesi u praksi rade ciklički, u većem broju paralelnih slojeva ispunjenih adsorbentom, a prema načinu kojim se provodi regeneracija dijele se na:

- adsorpciju s promjenom tlaka (*eng. pressure swing adsorption – PSA*)
- adsorpciju s promjenom tlaka u uvjetima vakuuma (*eng. vacuum swing adsorption – VSA*) i
- adsorpciju s promjenom temperature (*eng. temperature swing adsorption – TSA*).

Procesi s promjenom tlaka koriste se uglavnom za fizičku adsorpciju, a TSA za kemijsku adsorpciju. Proučava se i metoda promjene tlaka i temperature (PTSA), koja kombinira PSA i TSA metodu.[7]

Dok fizička adsorpcija uključuje van der Waalove sile, kemijska adsorpcija uključuje nastajanje kemijskih veza. Molekule ili atomi adsorbata stvaraju kemijske veze s adsorbentom, pri čemu nastoje pronaći optimalna mjesta za maksimalno povezivanje s adsorbentom. Kada se jednom formira kovalentna veza, vrlo ju je teško raskinuti pa se kod kemisorpcije desorpcija odvija vrlo teško te se može reći da je to nepovratan proces. Međutim, ako dođe do desorpcije, to više nije ista tvar koja se adsorbirala. Na primjer, na aktivnom ugljenu se adsorbira O₂, ali se desorbira CO. [5] Osnovne razlike između fizikalne i kemijske adsorpcije nalaze se u tablici 1.[7]

Tablica 1. Razlika između fizičke i kemijske adsorpcije

	Fizička adsorpcija	Kemijska adsorpcija
Načelo povezivanja	Van der Waalove sile	Kemijska veza (prijenos elektrona)
Temperatura	Pri niskoj temperaturi	Pri visokoj temperaturi
Adsorbent	Neselektivan	Selektivan
Toplina adsorpcije	Mala (8-20 kJ mol ⁻¹)	Velika (40-800 kJ mol ⁻¹)
Reverzibilnost	Reverzibilna	Može biti ireverzibilna
Brzina adsorpcije	Brza	Spora (zahtijeva energiju aktivacije), može trajati danima

3. ADSORPCIJSKI MATERIJALI

Adsorpcijski materijali, odnosno adsorbenti, trebaju imati određene karakteristike da bi se koristili za hvatanje CO₂, uključujući dobru selektivnost prema CO₂ za postizanje visoke čistoće CO₂, visoki adsorpcijski radni kapacitet (količina CO₂ koja se može adsorbirati tijekom cijelog adsorpcijsko-desorpcijskog ciklusa), lakoću regeneracije i povećanje gravimetrijskog i volumetrijskog kapaciteta kako bi se izbjegle nepraktične velike veličine opreme. Na temelju veličine pora, porozni materijali se klasificiraju u tri kategorije: mikroporozni, mezoporozni i makroporozni, a za adsorpciju plinova koriste se mikroporozni i mezoporozni adsorbenti. Uz to, efekt molekularnog prosijavanja i modifikacija adsorbenta umetanjem aminske skupine, koje se mogu kemijski vezati s adsorbirajućim CO₂, na površinu pomažu u postizanju visoke selektivnosti za CO₂. Idealan adsorbent za hvatanje CO₂ trebao bi pokazati brzu kinetiku adsorpcije bez ograničenja prijenosom tvari (difuzijom). Za industrijske procese, obično se koristi u obliku kuglica, peleta ili neke druge strukture kako bi se izbjegli veliki padovi tlaka. Važni faktori koje treba uzeti u obzir pri odabiru adsorbenta su mehanička i toplinska stabilnost u radnim uvjetima, kao i tolerancija prema nečistoćama poput vode koja je uvijek prisutna u dimnim plinovima elektrana.[3]

U postupku fizičke adsorpcije za uklanjanje CO₂ uglavnom se koriste zeolit ili aktivni ugljen kao adsorbent, a podjela fizičkih adsorbenata za adsorpciju ugljikovog (IV) oksida prikazana je na slici 3. Ugljični materijali su jeftini, visoke specifične površine i velikog volumena pora. Zeoliti, silikatni materijali i MOF-ovi spadaju u skupinu adsorbenata koji ne sadrže ugljik. MOF, metal-organska mreža, je koordinacijska mreža s organskim ligandima koja posjeduje moguće šupljine. Fizički adsorbenti zahtijevaju nisku potrošnju energije u usporedbi s kemijskim adsorbentima. Razlog tome je što se ne stvaraju nove kemijske veze između ugljikovog dioksida i površine adsorbenta, što rezultira manjom potrošnjom energije za regeneraciju ugljičnog dioksida. [8] Kod ove metode odvajanja, adsorbent se može višestruko koristiti nakon desorpcije i regeneracije adsorbiranih tvari promjenom temperature i tlaka tijekom procesa adsorpcije i time ćemo se dalje u radu baviti.

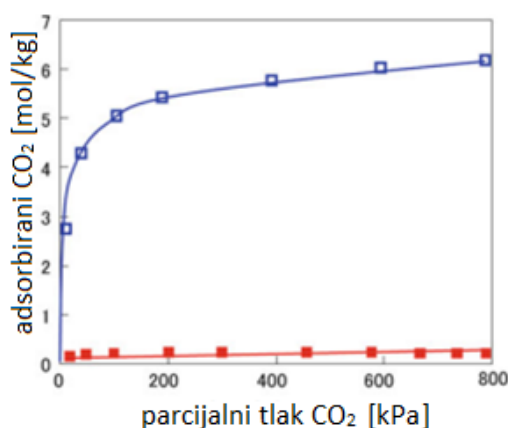


Slika 3. Podjela fizičkih adsorbenata

Kao adsorbenti za kemijsku adsorpciju, mogu se primijeniti anorganski porozni materijali modificirani aminskom skupinom, hidrotalcit, kalcijev oksid, litijev silikat i drugi. Za razliku od fizičkih adsorbenata, kemijski se adsorbenti obično koriste na višim temperaturama. Neki adsorbenti, kao što su litijev hidroksid i srebrov oksid, teško se regeneriraju, pa se nakon korištenja odbacuju.[7]

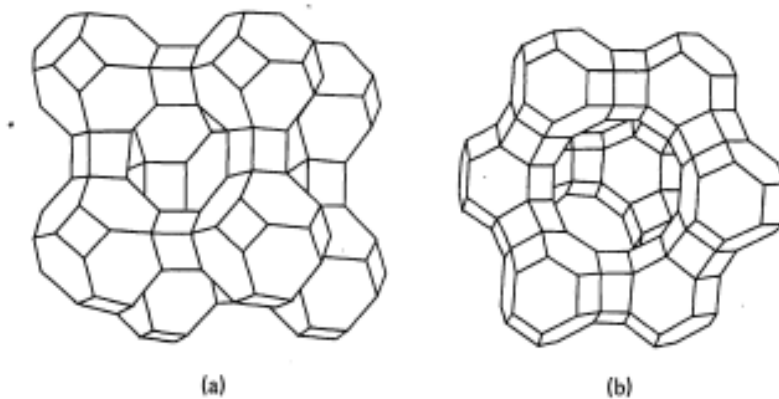
3.1. Zeoliti

Zeoliti su jedan od najpoželjnijih adsorbenta za hvatanje CO₂ zbog svoje niske cijene. Njihova kristalna struktura pruža dobro definiranu poroznu mrežu s uskom raspodjelom veličine pora, što omogućava savršeno prosijavanje, odnosno pore u zeolitima su gotovo jednake veličine i pravilno raspoređene. To omogućava zeolitima da selektivno propuštaju samo molekule CO₂ dok zadržavaju druge tvari. Zeoliti pokazuju visok kapacitet za CO₂ pri niskim parcijalnim tlakovima, što ih čini vrlo dobrim kandidatima za primjenu u tehnologijama izdvajanja nakon izgaranja. Mogu biti prirodnog porijekla ili umjesto sintetizirani, a od komercijalno dostupnih, najboljim za izdvajanje CO₂ iz dimnih plinova pokazao se zeolit 13X.[3] Slika 4. prikazuje Langmuirove adsorpcijske izoterme 13X za CO₂ u suhim i mokrim uvjetima. U suhim uvjetima, visoki kapacitet adsorpcije može se dobiti pri niskim parcijalnim tlakovima CO₂, 10-15 kPa što odgovara tipičnim udjelima CO₂ u ispušnim plinovima termoelektrana. U procesu desorpcije potrebno je smanjenje tlaka (PSA i VSA) ili zagrijavanje (TSA) te velika količina energije.[7] Glavni izazov u upotrebi zeolita za izdvajanje CO₂ je potreba za prethodnim uklanjanjem vode iz dimnih plinova kako bi se osigurala učinkovita adsorpcija.[3]



Slika 4. Adsorpcijska izoterma CO₂ primjenom zeolita 13X pri suhim uvjetima (plavo) i mokrim uvjetima (crveno)

Postoje različite vrste zeolita koji su pogodni za izdvajanje CO₂: 3A, 4A, 5A, 10X i 13X. Razlikuju se po veličini pora, a neki imaju i različiti kation u kristalnoj strukturi. Otvori pora omogućuju malim molekulama da uđu u kristalni kavez, a isključuju velike molekule. Kod zeolita 3A, u kristalnoj strukturi se nalazi K⁺, kod 4A i 13X Na⁺ te kod 5A i 10X se nalazi Ca²⁺. Slika 5.a prikazuje strukturu jedinične ćelije zeolita tipa A kao trodimenzionalnu strukturu silicijevih i aluminijevih tetraedara, pri čemu svaki tetraedar sadrži četiri atoma kisika koji okružuju atom silicija ili aluminijsa. Tetraedri se ravnomjerno grade u četiri smjera zbog činjenice da kisik i silicij imaju dva negativna i četiri pozitivna naboja, dok aluminijs s valencijom 3 stvara negativno nabijeni tetraedar. Slika 5.b prikazuje zeolit tipa X, a razlika je u tome što struktura njegove jedinične ćelije ima veći otvor sita.[4]



Slika 5. Linijske strukture zeolita: a) jedinična ćelija tipa A i
b) jedinična ćelija tipa X

3.2. Aktivni ugljen

Aktivni ugljen, prikazan na slici 6., je materijal visoke poroznosti koji sadrži amorfni ugljik. Proizvodi se suhom destilacijom organskih materijala bogatih ugljikom, poput drveta, ugljena i kokosovih ljuski, čime se dobiva u poroznom obliku s relativno slabom sposobnošću adsorpcije. Nakon postupka aktivacije, dobiva se materijal visokog kapaciteta adsorpcije koji se zove aktivnim ugljenom. Postupak aktivacije uglavnom se provodi vodenom parom ili kemikalijama. Prvi postupak uključuje zagrijavanje drvenog ugljena na visokoj temperaturi (oko 900°C) s dodatkom pare i zraka, dok drugi uključuje natapanje materijala kao što je drvena pilovina koncentriranom otopinom cinkova klorida ili fosforne kiseline, nakon čega slijedi zagrijavanje na oko 550°C bez prisutnosti zraka. Nakon hlađenja, kemikalije se uklanjaju iz ugljena vodom ili razrijeđenom kiselinom. Aktivni ugljen koristi se za adsorpciju plinova i para u granuliranom obliku, a primjenjuje se u mnogim industrijama. Najbolji ugljeni za adsorpciju plinova i para dobivaju se od kokosovih ili bademovih ljusaka, koštica od šljiva, trešanja, bresaka ili sličnog materijala.[6]

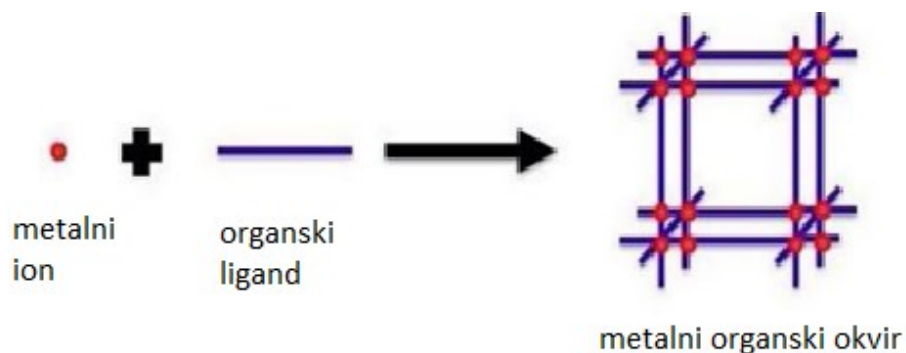


Slika 6. Aktivni ugljen [9]

Aktivni ugljen ima manju toplinu adsorpcije od zeolita, što ima prednost u pogledu energetske zahtjeva za regeneraciju, ali rezultira nižim kapacitetom CO₂. Ima manju selektivnost od zeolita te je osjetljiv na visoke temperature što za posljedicu ima smanjenje adsorpcije CO₂ s porastom temperature. Kemijska modifikacija aktivnog ugljena dodavanjem CO₂-filnih skupina, poput amina, može pomoći u rješavanju problema visokih temperatura i poboljšati sposobnost adsorpcije CO₂ na visokim temperaturama.[3]

3.3. Metal-organske mreže

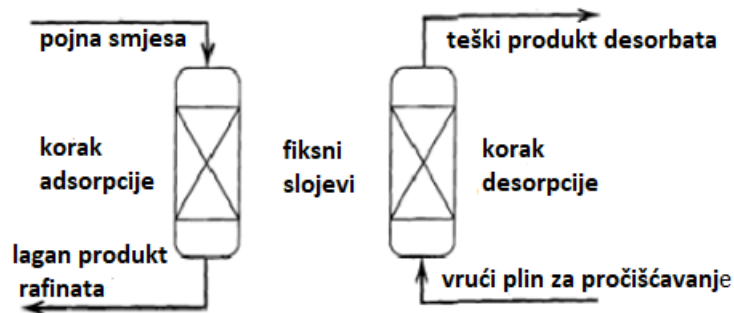
Metal-organske mreže (eng. *metal-organic frameworks* - *MOF*), novija su klasa adsorbenata s visokokristalnom strukturom pora i kanala velike površine i velikog volumena pora, čime se postižu iznimni kapaciteti adsorpcije CO₂, posebno pri visokim tlakovima. Tu su vrlo porozni materijali koji se sastoje od metalnih iona povezanih organskim ligandima, što je prikazano na slici 7. Glavni izazov s MOF-ovima je njihova stabilnost tijekom duljeg vremenskog razdoblja te osjetljivost na vlagu i nečistoće.[3]



Slika 7. Dijagram proizvodnje MOF materijala

4. PRAKTIČNE IZVEDBE PROCESA ADSORPCIJE

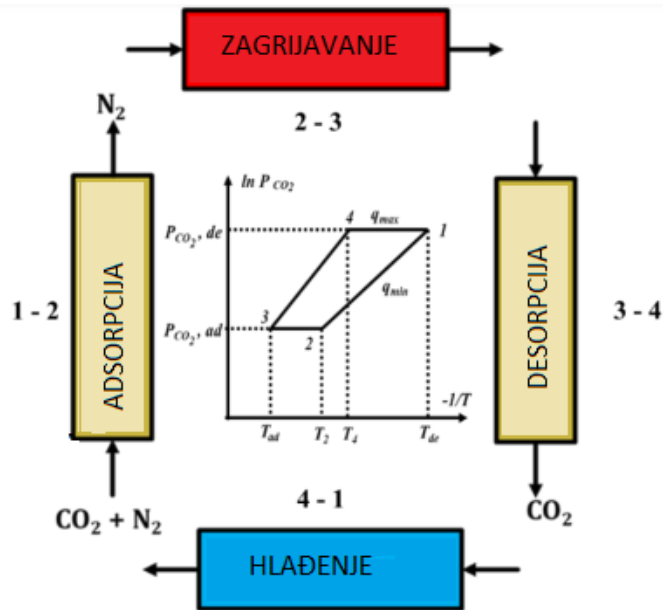
Za adsorpciju plinova koristi se ciklički način rada s fiksnim slojem adsorbenta (slika 8.) gdje se prilikom pročišćavanja ili separacije plinova adsorbent gotovo uvijek regenerira na licu mjesta promjenom tlaka, temperature ili u vakuumu.[4]



Slika 8. Ciklička provedba procesa adsorpcije i desorpcije

4.1. Adsorpcija s promjenom temperature

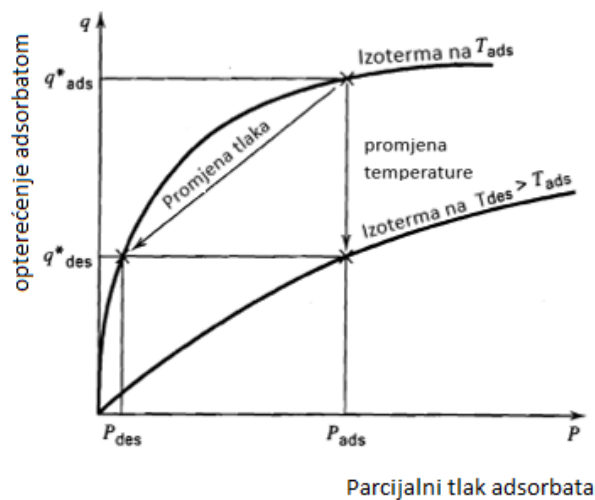
Faze cikličke adsorpcije s promjenom temperature (TSA) prikazane su na slici 9. Prva faza je adsorpcija pri nižoj temperaturi u kojoj smjesa plinova ulazi u sloj ispunjen granulama adsorbenta.[10] Adsorbent selektivno adsorbira CO₂ umjesto drugih plinova zbog relativno slabih interakcija uzrokovanih van der Waalsovima što znači da CO₂ ima veću vjerojatnost da bude privučen i zadržan na površinu adsorbenta. [7] Nakon toga slijedi faza predgrijavanja, gdje se sloj s adsorbentom zagrijava pomoću ogrjevnog medija. U toj fazi još ne dolazi do desorpcije CO₂. Kada se CO₂ adsorbira na adsorbentu na nižoj temperaturi, interakcije između CO₂ molekula i površine adsorbenta postaju jače. Zagrijavanjem adsorbenta, energija unutar sustava se povećava, ali te jače veze ostaju stabilne na određenoj temperaturi. Tako će CO₂ ostati adsorbiran na površini adsorbenta sve dok temperatura ne dosegne zasićenu granicu temperature na kojoj te veze postaju dovoljno slabe da se CO₂ može osloboditi. Tek nakon što temperatura bude viša od zasićene, CO₂ će se početi desorbirati i oslobađati iz adsorbenta. Desorpcija je proces oslobađanja adsorbiranog CO₂ iz adsorbenta te se provodi na višoj temperaturi u odnosu na adsorpciju.[10] Toplina potrebna za desorpciju adsorbenta može se osigurati izravnim kontaktom s vrućim medijem, poput pare, pod uvjetom da je adsorbent otporan na vlagu, ili neizravno, pomoću izmjenjivača topline.[3]. Posljednji korak je predhlađenje u kojem se toplina iz adsorpcijskog reaktora uklanja pomoću rashladnog medija. Uspostavljanjem novih radnih uvjeta omogućuje početak novog ciklusa TSA u četiri stupnja. [10]



Slika 9. Shema TSA ciklusa

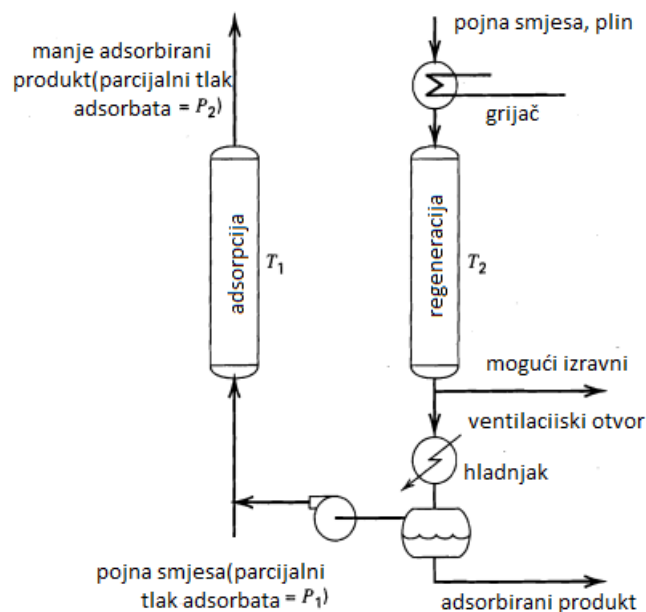
TSA proces se koristi za separaciju CO_2 iz plinskih smjesa, a ključni faktor je sposobnost adsorbenta da selektivno adsorbira i desorbira CO_2 na različitim temperaturama. Tijekom grijanja i hlađenja se protok plina zaustavlja kako bi se osigurala selektivna adsorpcija i desorpcija CO_2 iz plinske smjese.

Kod TSA, dok jedan sloj adsorbira tvar pri temperaturi blizu temperature okoline, T_1 , drugi sloj se regenerira na temperaturi T_2 , višoj od one koja se koristi tijekom koraka adsorpcije, pri kojoj je ravnotežno opterećenje adsorbata mnogo manje za zadani udio tvari u fluidu (slika 10). Temperatura desorpcije je visoka, ali ne toliko visoka da bi uzrokovala oštećenje adsorbenta.[4] Korak regeneracije u TSA ciklusu zahtijeva vrijeme za zagrijavanje, desorpciju i hlađenje sloja.[11]



Slika 10. Shematski prikaz TSA i PSA

Iako je sloj moguće zagrijati prijenosom topline iz grijaćih spirala unutar sloja uz umjereno vakuumiranje ili korištenjem inertnog, neadsorbirajućeg, vrućeg plina za ispiranje, kao što je para, grijanje i hlađenje slojeva ne može se postići trenutačno zbog relativno niske toplinske provodljivosti slojeva. Promjene temperature sloja se lakše postižu predgrijavanjem ili predhlađivanjem plina za ispiranje kao na slici 11. Nakon desorpcije, sloj adsorbenta se hladi prije nego što se nastavi s adsorpcijskim korakom u ciklusu, odnosno kako bi se kondenzirao desorbirani adsorbat. Budući da zagrijavanje i hlađenje sloja traje nekoliko sati, tipično trajanje ciklusa TSA je nekoliko sati do nekoliko dana. Što je duže vrijeme ciklusa, to je potrebna veći volumen i veća iskorištenost slojeva tijekom adsorpcije, odnosno adsorbent ima više vremena da adsorbira CO₂ iz plinske smjese te će se više CO₂ adsorbirati na površini adsorbenta.[4]



Slika 11. TSA ciklus, protustrujna regeneracija

Tijekom procesa adsorpcije, pojna smjesa se kreće s dna prema vrhu sloja, dok se kod koraka desorpcije može koristiti isti ili suprotni smjer, ali se preferira suprotni jer je učinkovitiji. U slučaju protustrujne regeneracije, fluid za ispiranje struji od vrha prema dnu, suprotno od smjera u koraku adsorpcije što omogućuje bolju iskoristivost adsorbensa i veću čistoću produkta jer se desorbirana tvar lakše uklanja iz sloja.[4]

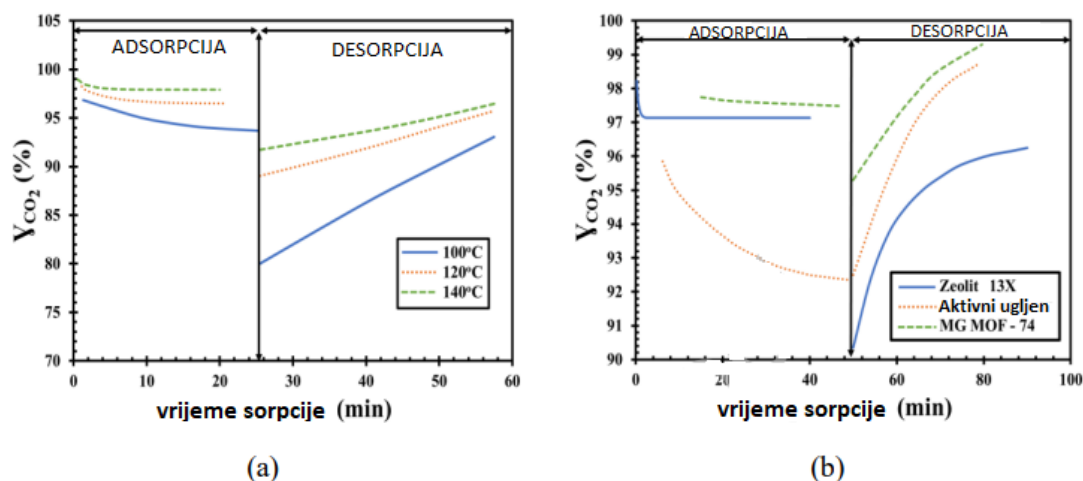
Općenito, kapacitet adsorpcije CO₂ čvrstog adsorbenta je veći pri visokim temperaturama i smanjuje se pri nižim temperaturama. U slučaju drugih plinova, npr. N₂, kapacitet adsorpcije je nizak u cijelom rasponu temperatura. Stoga se proces adsorpcije odvija pri niskim temperaturama, a zatim se zagrijava radi regeneracije adsorbenta.[12] Regeneracija adsorbenta može se provesti u sustavu u kojem se čvrsti materijal premješta unutar plinskog toka, primjerice reaktori s pokretnim slojevima ili s cirkulirajućim fluidiziranim slojevima. Ove vrste konfiguracije su preferirane u TSA procesu radi poboljšanja razmjene topline i povećanja učinkovitosti procesa smanjenjem vremena ciklusa. [3]

Sljedeći primjeri, kod procesa TSA, uzeti su iz literature [10] Eswar Babu P., Tejes P.K.S., Kiran Nalk B., Parametric Investigation on CO₂ Separation from Flue Gas Through Temperature Swing Adsorption Process Using Different Sorbent Materials.

Čistoća CO₂, γ , tijekom procesa adsorpcije/desorpcije procjenjuje se razlikom između potpuno napunjenog adsorpcijskog sloja i dijeljenjem omjera koncentracije u trenutnom vremenu sorpcije sa zbrojem omjera koncentracija tijekom vremena sorpcije, prikazano jednadžbom (5). [10] Razina čistoće CO₂ važna je jer određuje koliko čist CO₂ se može dobiti kao proizvod ili koliko se nečistoća ili drugih plinova može odvojiti od CO₂.

$$\gamma = \frac{\int c_{CO_2} dt}{\sum_i \int c_{CO_2} dt} \quad (5)$$

Slika 12.a prikazuje kako se čistoća izdvojenog CO₂ povećava s povećanjem temperature i kod adsorpcije i desorpcije zbog razrjeđenja CO₂ unutar adsorbenta. Kako se temperatura povećava, plinovi, uključujući CO₂, imaju tendenciju širiti se i razrjeđivati unutar adsorbenta te će koncentracija CO₂ unutar adsorbenta biti niža na povišenim temperaturama u usporedbi s nižim temperaturama. Prema definiciji čistoće CO₂, smanjenjem koncentracije CO₂ unutar adsorbenta rezultira povećanjem čistoće CO₂ u plinskoj fazi. Smanjenje čistoće CO₂ tijekom vremena rezultat je smanjenja kapaciteta adsorpcije. Slika 12.b prikazuje da je čistoća CO₂ za Mg MOF-74 visoka zbog njezine izvrsne porozne strukture u usporedbi s aktivnim ugljenom i zeolitom 13X. [10]

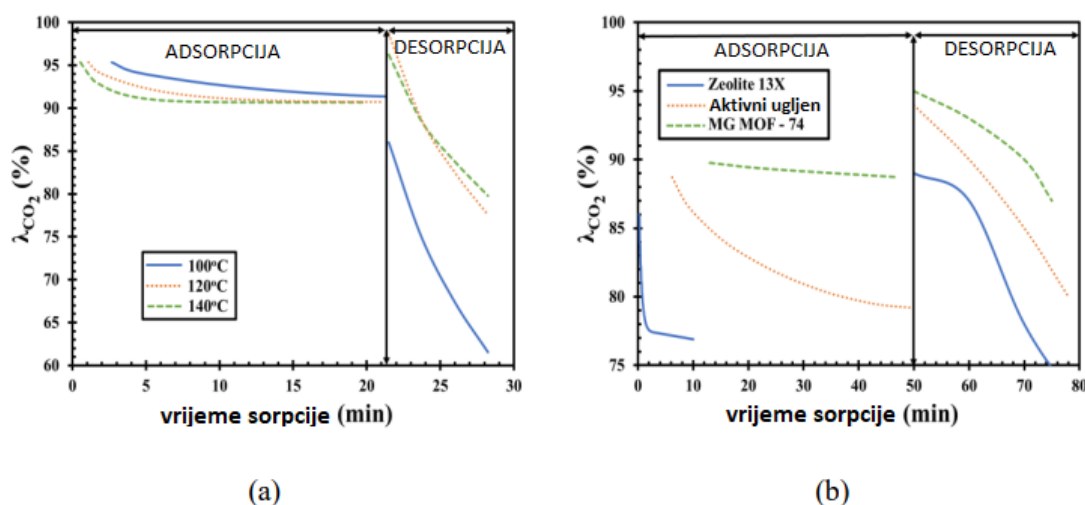


Slika 12. Čistoća CO₂ kod adsorpcije i desorpcije za a) različite temperature i b) različite adsorpcijske materijale [10]

Iscrpak CO₂, λ , količina je CO₂ koja se oporavi tijekom procesa adsorpcije/desorpcije, odnosno omjer količine CO₂ koji je adsorbiran/desorbiran i količine CO₂ u pojnoj smjesi koja ulazi u adsorpcijski sloj. [10]

Slika 13.a prikazuje da je pri višim temperaturama iscrpak CO₂ veći zbog visokog kapaciteta adsorpcije pri višim temperaturama. Kako se povećava količina adsorbiranog CO₂, smanjuje se kapacitet adsorbenta te se smanjenje iscrpak CO₂ tijekom vremena. U slučaju

desorpcije, viša temperatura vodi do većeg iscrpka CO₂ zbog povećanja količine adsorbiranog CO₂ pri višim temperaturama. Slika 13.b prikazuje da je iscrpak CO₂ uz Mg MOF-74 veća nego uz aktivni ugljen i zeolit 13X zbog njegovog nižeg toplinskog kapaciteta.[10]

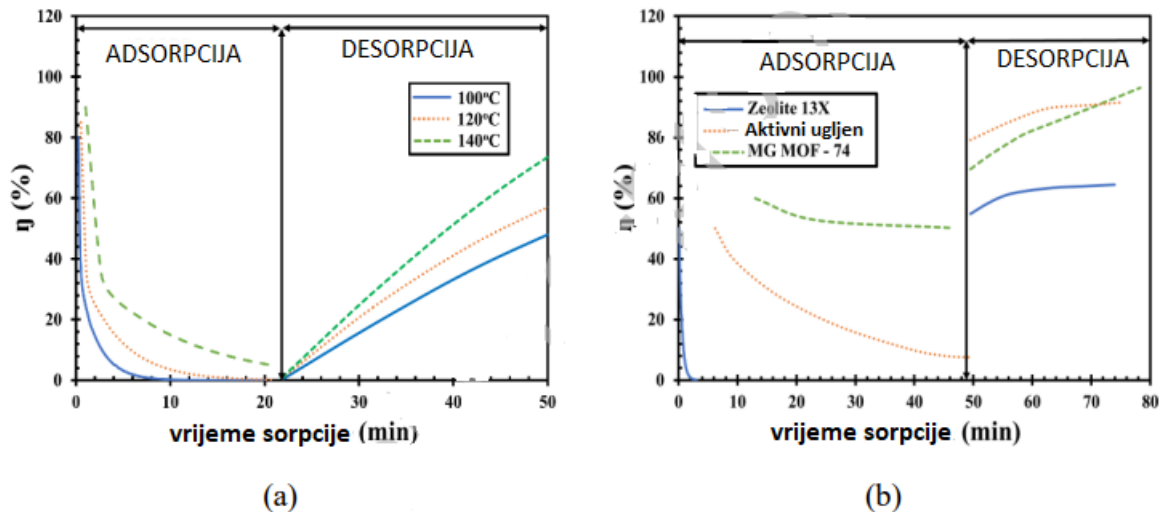


Slika 13. Iscrpak CO₂ kod adsorpcije i desorpcije za a)različite temperature i b)različite adsorpcijske materijale[10]

Učinkovitost, η , količina je CO₂ koja je adsorbirana/desorbirana tijekom vremena sorpcije i označava učinkovitost modela. Definira se kao omjer količine plina adsorbiranog/desorbiranog prema količini proizvedenog plina tijekom vremena sorpcije, prikazano jednadžbom (6).

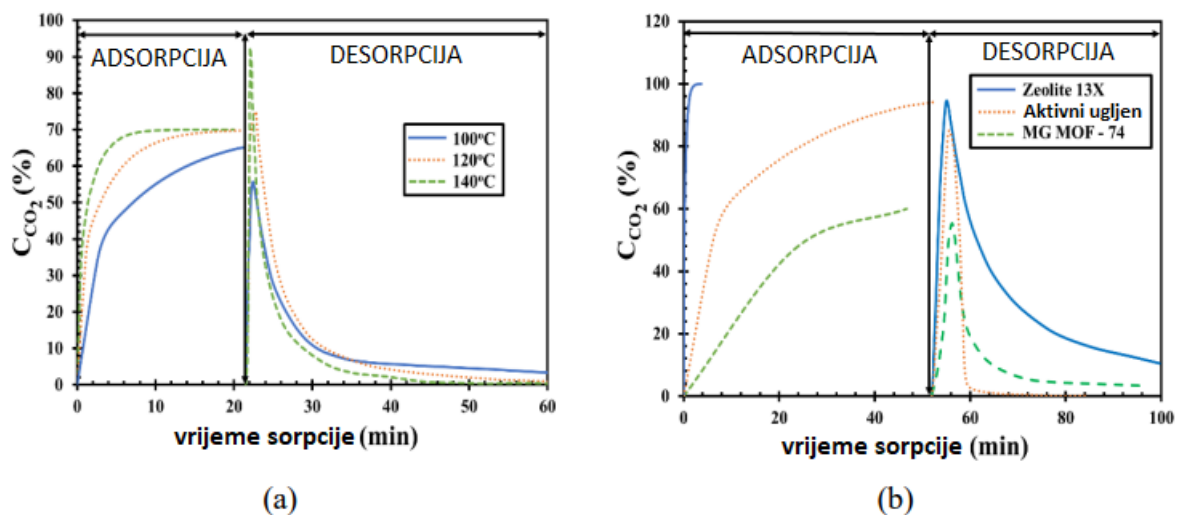
$$\eta = \frac{\text{koncentracija } CO_2 \text{ u bilo kojem trenutku } t}{\text{maksimalna moguća koncentracija } CO_2} = \frac{c(t)}{c_{max}} \quad (6)$$

Iz slike 14.a uočljivo je da se povećanjem temperature povećava učinkovitost, budući da veća toplina omogućava veću razmjenu energije u procesu adsorpcije. Također, visoke temperature čine proces desorpcije vrlo učinkovitim jer povećanje temperature olakšava odvajanje adsorbirane tvari od adsorbenta. Na slici 14.b se vidi da je zeolit 13X manje učinkovit jer brže doseže stadij zasićenosti od aktiviranog ugljena i Mg MOF-74 zbog manje aktivacijske energije. [10]



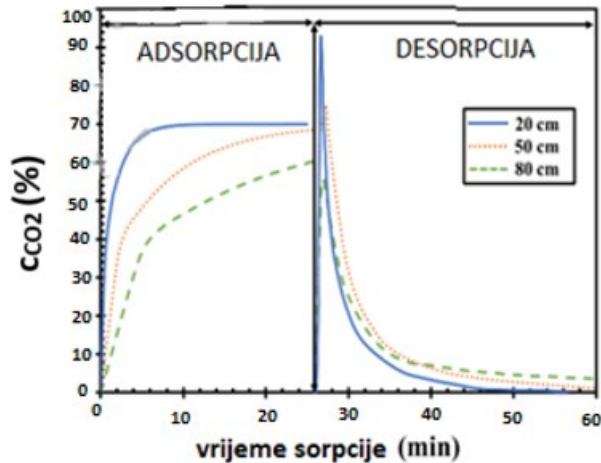
Slika 14. Učinkovitost kod adsorpcije i desorpcije za a)različite temperature i b)različite adsorpcijske materijale[10]

Na slici 15.a primjećuje se da se udio CO_2 povećava s povećanjem temperature u koraku adsorpcije. Promjena temperature uzrokuje razliku u koeficijentima difuzivnosti adsorbenta, koji su ujedno ovisni o koncentraciji. U procesu desorpcije, kad je temperatura viša, udio CO_2 je također viši, ali se smanjuje nakon postizanja maksimalne vrijednosti. To je posljedica prodora plina unutar adsorbenta za ispiranje adsorbiranog CO_2 u procesu desorpcije. Slika 15.b pokazuje da zeolit 13X ima veću koncentraciju CO_2 u plinskoj fazi za oba procesa jer ima veću toplinu adsorpcije u usporedbi s aktivnim ugljenom i Mg MOF-74.[10]



Slika 15. Razina koncentracije CO_2 kod adsorpcije i desorpcije za a)različite temperature i b)različite adsorpcijske materijale[10]

Slika 16. prikazuje da se povećanjem visine sloja adsorbenta povećava i njegova površina pa je potrebno i više vremena do zasićenja, odnosno mogu adsorbirati veću količinu CO_2 . U slučaju desorpcije, niži slojevi mogu brže desorbirati veću količinu adsorbiranog CO_2 . [10]

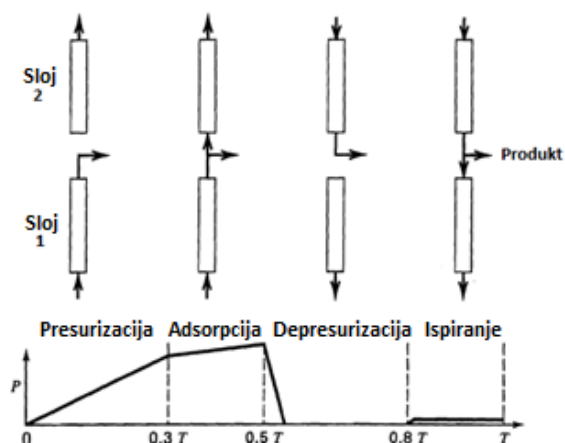


Slika 16. Razina koncentracije CO₂ kod adsorpcije i desorpcije za različite visine sloja adsorbenta[10]

Prednost TSA je što se može postići visok udio CO₂ (više od 95%) i iscrpak veći od 80%. S druge strane, uz korištenjem zeolita kao adsorbenta proces TSA ima veću specifičnu potrošnju energije od procesa adsorpcije u otopinama amina. Kako bi se smanjili troškovi energije, potrebno je iskoristiti otpadnu toplinu termoelektrana i industrijskih postrojenja. Druga metoda TSA je već navedeni spor proces zagrijavanja i hlađenja, što ograničava vrijeme trajanja procesa.[12]

Iako se najčešće koriste sustavi s dva sloja, mogu se koristiti i sustavi s tri sloja gdje se zaštitni sloj nalazi između sloja u kojem se provodi adsorpcija i onog koji se regenerira. Koriste se za sustave s dugim neiskorištenim slojem koji predstavlja sloj koji ostaje neiskorišten tijekom adsorpcijskog ciklusa i ne doprinosi učinkovitosti adsorpcije ili regeneracije. Kad se sastav na izlazu iz primarnog sloja gotovo izjednači sa sastavom pojenja, slojevi se zamjenjuju. Zasićeni primarni sloj započinje fazu regeneracije, zaštitni sloj postaje primarni sloj, a tek regenerirani sloj postaje novi zaštitni sloj. Na ovaj način osigurava se da dio neiskorištenog sloja bude uvijek u zaštitnom sloju te da je primarni sloj uvijek potpuno napunjen na početku regeneracije. Ovaj proces omogućava dobivanje visokokvalitetnog proizvoda i ekonomičnu regeneraciju, Međutim, za mnoge uobičajene procese pročišćavanja, trošak dodatnog sloja može biti veći od njegove koristi.[11]

zauzimaju veći udio u vremenu, jer se presurizacija i depresurizacija mogu brzo odvijati. U usporedbi s TSA vrijeme ciklusa PSA je kratko, a mjeri se u sekundama ili minutama.[4]



Slika 18. Redosljed koraka kod PSA[4]

Tablica 2. Otvorenost ventila u koracima „Skarstorm ciklusa“[12]

Sloj 1	Presurizacija	Adsorpcija	Depresurizacija	Ispiranje
	Ventil 1	Ventili 1,7	Ventil 3	Ventili 5,3
Sloj 2	Depresurizacija	Ispiranje	Presurizacija	Adsorpcija
	Ventil 4	Ventili 6,4	Ventil 2	Ventili 2,8

U PSA procesu CO_2 se adsorbira na površini čvrstog adsorbenta pod visokim tlakom, a zatim se desorbira smanjenjem tlaka na razinu blisku atmosferskom, uklanja s adsorbenta radi daljnjeg transporta. PSA je široko usvojena tehnologija za separaciju CO_2 u termoelektranama s učinkovitošću od 84% ili više.[12] Osim toga, njezina glavna primjena uključuje i separaciju plinova i uklanjanja nečistoća iz plinskih tokova, a može se koristiti i za povrat vodene pare iz različitih plinskih tokova što može biti korisno za smanjenje gubitka pare i poboljšanje energetske učinkovitosti.[4]

Niski energetske zahtjevi i niski investicijski troškovi učinili su PSA raširenom tehnikom za pročišćavanje plinova. Preporuča se kada je komponente koja se mora ukloniti visoke koncentracije jer se tada sloj brzo puni teškom komponentom, a budući da je tlak sustava moguće brzo mijenjati, postiže se ravnoteža između trajanja adsorpcije i regeneracije. U slučaju niske koncentracije komponente, faza adsorpcije može trajati predugo, pa se preporuča primjena drugih metoda, poput TSA. Za poboljšanje procesa nužan je razvoj novih adsorbentata visoke selektivnosti i kapaciteta adsorpcije CO_2 . [4]

Napravljeno je mnogo poboljšanja od uvođenja Skarstromovog procesa kako bi se povećali čistoća, energetska učinkovitost procesa te produktivnost adsorbenta definirana kao omjer količine adsorbirane tvari koja se može vezati na adsorbentu i vremena tijekom kojeg se

tvar adsorbira. Neka od tih poboljšanja su upotreba tri, četiri ili više paralelnih slojeva te dodavanje koraka izjednačavanja tlaka u kojem se tlak u paralelnim slojevima izjednačava prije faza presurizacije i ispiranja. [4]

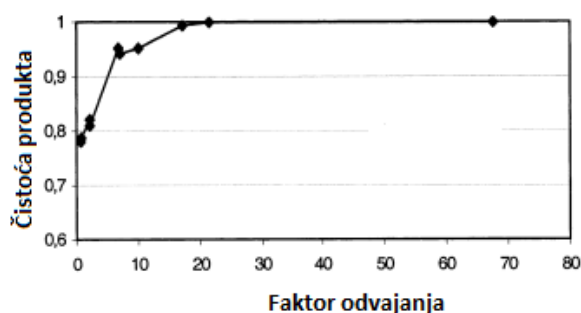
5. PROJEKTIRANJE PROCESA PSA

5.1. Odabir odgovarajućeg adsorbenta

Jedan od ključnih čimbenika za postizanje učinkovitog procesa adsorpcije je odabir odgovarajućeg adsorbenta koji ima značajan afinitet prema CO₂, visok kapacitet adsorpcije i sposobnost desorpcije, a detaljniji pregled dan je u 3. poglavlju. Korisniku je od interesa visoka selektivnost, a faktor odvajanja adsorbenta (α), prikazan jednadžbom (7), može se koristiti kao procjena selektivnosti, gdje su x_1 i y_1 molni udjeli komponente 1 u adsorbiranoj fazi, odnosno u fluidu.[13] Selektivnost je količina adsorbata koja se veže na površinu materijala adsorbenta.[12]

$$\alpha_{12} = \frac{x_1/x_2}{y_1/y_2} \quad (7)$$

Na slici 19. prikazana je ovisnost utjecaja faktora odvajanja na čistoću produkta. Čistoća proizvoda bit će povećana ako je faktor odvajanja veći, stoga treba koristiti adsorbent koji daje najveći faktor odvajanja.[13]



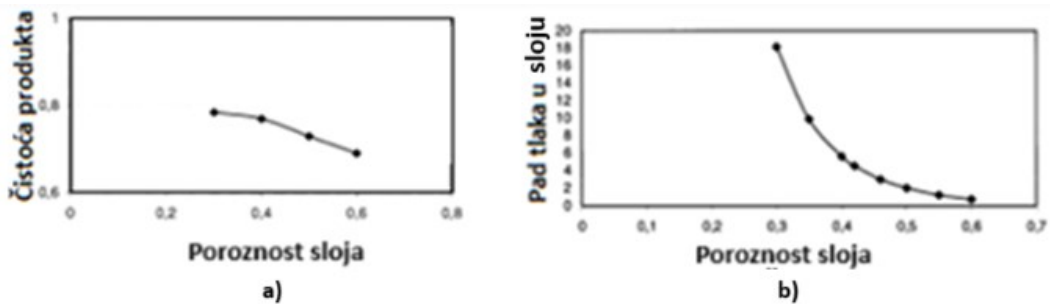
Slika 19. Utjecaj faktora odvajanja na čistoću produkta[13]

Ovaj i sljedeći grafovi vezani uz projektiranje PSA procesa uzeti su iz literature [13] Jain S., Moharir A.S., Li P., Wozny G., Heuristic design of pressure swing adsorption: a preliminary study (2002).

5.2. Raspodjela veličine i oblik čestica

Različiti oblici i veličine čestica određuju poroznost sloja. Niža poroznost sloja dovodi do većeg pada tlaka u sloju, ali istovremeno povećava adsorpcijski kapacitet. Osim toga, niža poroznost smanjuje gubitak adsorbirajuće komponente tijekom ispiranja. Preporuča se da poroznost sloja bude između 0,3 i 0,5.[13]

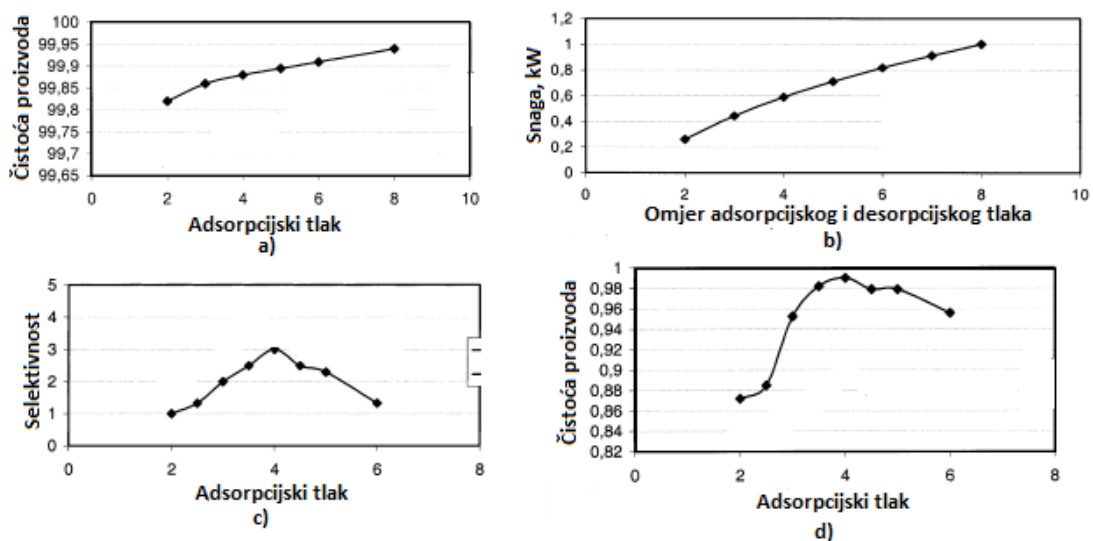
Povećanje poroznosti rezultira smanjenjem čistoće proizvoda (slika 20.a). Slika 20.b) prikazuje da se s povećanjem poroznosti sloja smanjuje pad tlaka.[13]



Slika 20. Ovisnost a) čistoće produkta i b) pada tlaka u sloju o poroznosti sloja[13]

5.3. Određivanje tlaka adsorpcije CO₂

Povećanjem tlaka adsorpcije u PSA povećava se količina adsorbirane tvari na adsorbentu što povećava čistoću proizvoda (slika 21.a). Međutim, ovo također može dovesti do velikih gubitaka energije u fazi depresurizacije i značajnim troškovima kompresije. Potrebna snaga za kompresiju raste s povećanjem omjera tlakova adsorpcije i desorpcije (slika 21.b). Stoga je važno pronaći ravnotežu između kvalitete proizvoda i potrošnje energije prilikom odabira tlaka. Ako se selektivnost mijenja s tlakom, adsorpcijski tlak treba biti onaj pri kojem je selektivnost maksimalna. Čistoća proizvoda je maksimalna pri tlaku na kojem je maksimalna i selektivnost(slike 21.c i 21.d).[12,13]

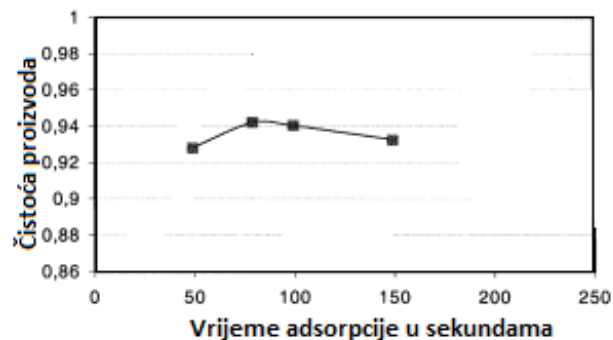


Slika 21. Ovisnost a) i d) čistoće proizvoda, b) potrebne snage kompresije i c) selektivnosti o tlaku adsorpcije [13]

5.4. Određivanje vremena adsorpcije CO₂

Vrijeme potrebno za adsorpciju može se odrediti analizom krivulje proboja. Krivulja proboja prikazuje omjer koncentracije adsorbata na izlazu u odnosu na vrijeme i obično ima oblik slova „S“. Proboj se javlja kada koncentracija adsorbata na izlazu dosegne 5% početne koncentracije. Kad postotak početne koncentracije adsorbata u odnosu na konačnu koncentraciju postane jednak jedinici, dosegnuto je stanje zasićenosti i postupak adsorpcije

se zaustavlja. Trajanje koraka adsorpcije treba biti blizu vremena probijanja (slika 22). Za PSA procese s dva sloja, vrijeme adsorpcije i desorpcije treba biti jednako.[12,13]



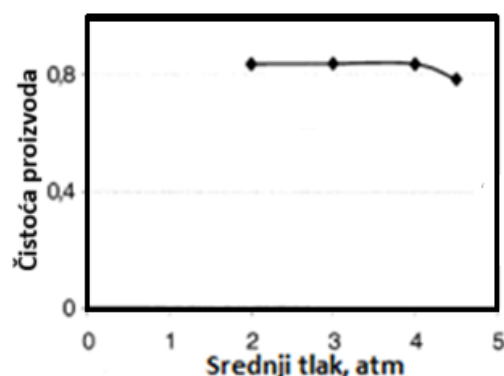
Slika 22. Ovisnost čistoće proizvoda o vremenu adsorpcije

Adsorpcija se odvija i tijekom presurizacije i koraka adsorpcije. Učinkovitost PSA procesa ovisi o tom, ukupnom vremenu adsorpcije. Povećanje rezultira nižom čistoćom proizvoda.[12]

5.5. Izjednačavanje tlaka

Uvođenjem koraka izjednačavanja tlaka može se poboljšati Skarstromov ciklus. Nakon što je prvi sloj regeneriran, a u drugom je završio korak adsorpcije pri visokom tlaku, slojevi se povezuju kako bi se postiglo izjednačavanje njihovih tlakova. Na taj se način prvi sloj presurizira plinom koji izlazi iz drugog sloja. Kada se postigne izjednačavanje tlakova, slojevi se odvajaju. Ovaj korak štedi energiju i smanjuje gubitke pri depresurizaciji.[12]

Odabir srednjeg tlaka nakon koraka izjednačavanja tlaka je važan faktor. Povećanje srednjeg tlaka rezultira većom zasićenošću snažno adsorbirane komponente u sloju što negativno utječe na čistoću. Kad srednji tlak prijeđe određenu granicu, čistoća proizvoda se smanjuje (slika 23). Stoga, srednji tlak treba biti ispod te granice.[13]



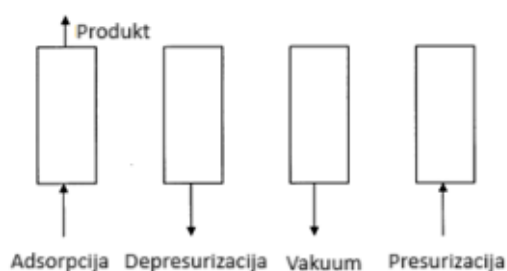
Slika 23. Ovisnost čistoće proizvoda o srednjem tlaku[13]

5.6. Dimenzioniranje

Dimenzioniranje PSA jedinice temelji se na razlici u kapacitetu adsorpcije između uvjeta adsorpcije i regeneracije. Promjer sloja treba biti takav da brzina unutar sloja ne prelazi 70% minimalne brzine fluidizacije. Maksimalni preporučeni promjer je četiri metra radi praktičnosti prijevoza velikih spremnika PSA. Visina sloja ne smije prijeći granicu pri kojoj može doći do drobljenja čestica adsorbenta pod težinom sloja. Tipična površinska brzina protoka, brzina kojom plin struji kroz sloj adsorbenta, kreće se između 0,01 i 0,05 m/s. [12,13]

6. VAKUUMSKI CIKLUS ADSORPCIJE

Vakuumski ciklus adsorpcije (*eng. Vacuum swing adsorption - VSA*) je također Skarstromov ciklus u kojem je korak depresurizacije zamijenjen ili dopunjen vakuumskom desorpcijom.[13] Na slici 24. je prikazan jedan sloj s naznačenim smjerovima protoka plina u različitim fazama ciklusa. Ako u VSA procesu koristimo isti radni tlak kao i kod PSA, možemo dobiti istu čistoću proizvoda. No, važna prednost VSA procesa je da je gubitak neželjene adsorbirane komponente tijekom koraka depresurizacije manji nego kod koraka ispiranja. Značajne energetske uštede mogu se ostvariti ako se adsorpcija odvija blizu atmosferskog tlaka, a desorpcija pri vrlo niskom tlaku. VSA je pogodan kada je niski tlak prihvatljiv za dobivanje željenog produkta.[13]



Slika 24. Koraci u VSA ciklusu[13]

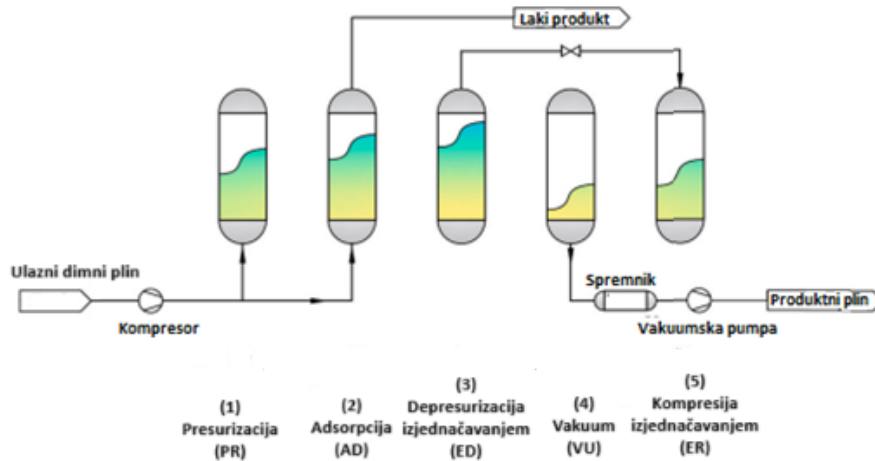
Kao i PSA, koristi se za pročišćavanje plinova. Separacije putem PSA i VSA kontroliraju ravnotežu adsorpcije ili kinetike adsorpcije pri čemu se kinetika adsorpcije odnosi na prijenos mase u ili iz čestice adsorbensa.[4] U procesima kontroliranim kinetikom, glavna mana korištenja standardnog Skarstromovog ciklusa je da će se sporo difundirajući rafinatni produkt kontinuirano adsorbirati tijekom čišćenja. Taj problem se može izbjeći uporabom VSA.[13]

Kod procesa adsorpcije, bilo bi poželjno postići cikličko stabilno stanje kako bi se osigurala pouzdanost i stabilnost procesa, odnosno željena čistoća produkta. Cikličko stanje zapravo predstavlja ponavljajuću učinkovitost procesa tijekom ciklusa. Dok je kod TSA, nakon faze desorpcije, regenerirani sloj obično čist i cikličko stabilno stanje se približava u jednom ciklusu, kod PSA i VSA se potpuna regeneracija rijetko postiže. Potrebno je samo postići cikličko ustaljeno stanje u kojem proizvod ima željenu čistoću nakon faze adsorpcije.[4]

6.1. VSA u kombinaciji s PSA

Za postizanje veće učinkovitosti kombiniraju se VSA i PSA procesi. Adsorpcija s promjenom i vakuumiranjem (*eng. Vacuum pressure swing adsorption - VPSA*) je učinkovitiji zbog niže energije potrošnje i veće produktivnosti.[14] U VSA procesu prvo se odvija adsorpcija (*eng. Adsorption - AD*). Ulazni plin (plin nakon izgaranja) ulazi u prvi sloj s donje strane, CO_2 se adsorbira na adsorbentu, a N_2 izlazi iz vrha. Drugi korak je depresurizaciju izjednačavanjem (*eng. Equalization depressurization - ED*) u kojem se zatvara tok ulaznog plina, a plin u prvom sloju prelazi u drugi sloj kako bi podigao tlak i smanjio potrošnju energije za kompresiju, a sve to prije nego što adsorbent postane zasićen s CO_2 . U sljedećem koraku, vakuumiranju (*eng. Vacuum - VU*), tlak u sloju se brzo smanjuje pomoću vakuumske crpke, pri čemu je desorpcija najintenzivnija te struja bogata CO_2 izlazi s donje strane sloja. Četvrti korak

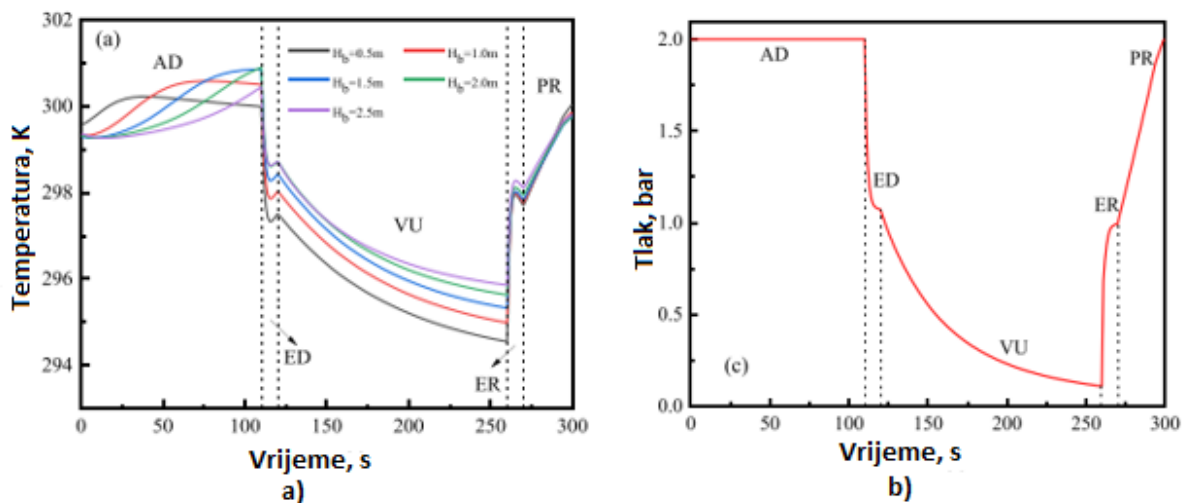
je kompresija izjednačavanjem (*eng. Equalization repressurization - ER*) gdje se u sloj na nižem tlaku uvodi plin iz drugog sloja koji je u fazi depresurizacije. Na kraju dolazi do presurizacije (*eng. Pressurization - PR*) te se ulazni plin transportira u sloj s ciljem povećanja tlaka na tlak adsorpcije. [15]



Slika 25. Shematski dijagram konfiguracije ciklusa VPSA u sloju[15]

Sljedeći grafovi vezani uz VPSA proces navedeni su u literaturi [15] Tian J., Shen Y., Zhang D., Zhongli T., CO₂ capture by vacuum pressure swing adsorption from dry flue gas with a structured composite adsorption medium (2021).

Slika 26. a) prikazuje promjenu temperature tijekom jednog ciklusa VPSA. Tijekom adsorpcije, temperatura sloja adsorbenta raste jer je to egzoterman proces. Zatim slijedi gotovo linearan pad temperature tijekom koraka depresurizacije izjednačavanjem. Tijekom vakuumiranja, temperatura nastavlja padati i doseže minimum, zbog desorpcije koja je endotermni proces. Slika 26. b) prikazuje promjenu tlaka u VPSA procesa tijekom jednog ciklusa. Korak adsorpcije izveden je pri konstantnom tlaku, a najniži tlak je na kraju vakuumiranja. Tijekom ED i ER koraka dolazi do nagle promjene tlaka. U PR koraku se tlak u sloju povećava na adsorpcijski tlak pomoću ulaznog plina.[15]

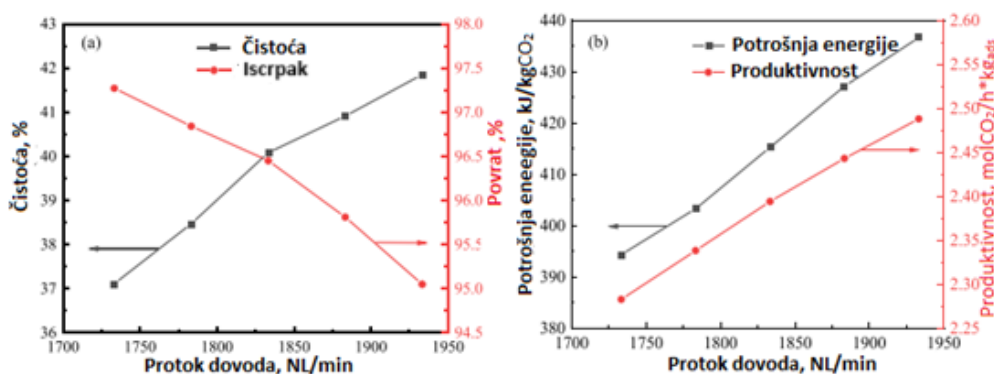


Slika 26. Promjena a) temperature i b) tlaka tijekom jednog ciklusa VPSA procesa[15]

Na učinak VSA procesa za izdvajanje CO₂ u velikoj mjeri utječu protok plina i tlak desorpcije.[15]

6.1.1. Utjecaj protoka plina

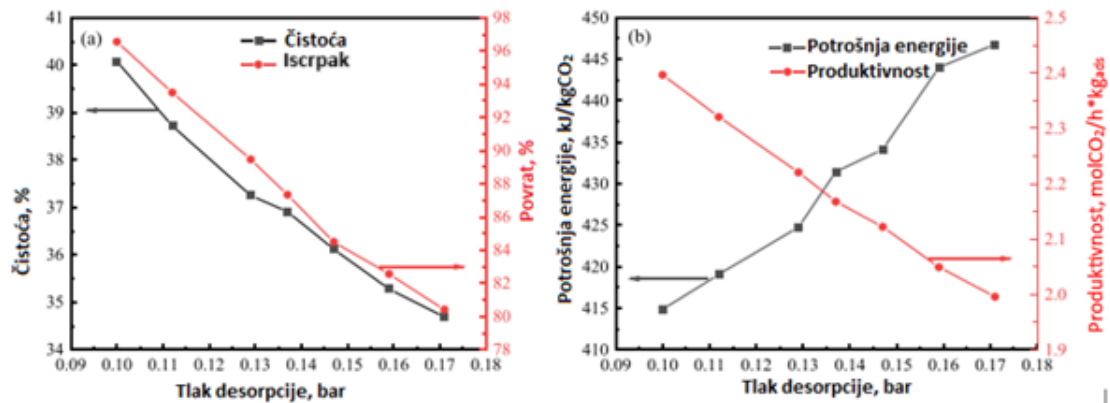
Protok plina na ulazu u proces u velikoj mjeri utječe na iskorištenje adsorbenta i performanse procesa. Mali protok smanjuje iskorištenje adsorbenta, dok prevelik protok može dovesti do probijanja teških komponenti. Povećanje protoka plina rezultira većom iskoristivošću sloja adsorbenta, odnosno većom čistoćom CO₂ i smanjenjem iscrpka CO₂, odnosno više CO₂ će biti izgubljeno tijekom procesa adsorpcije(slika 27.a). S povećanjem protoka raste potrošnja energije jer su se na sloju adsorbirale više teških komponenta(koje nisu CO₂) te dolazi do poteškoća u desorpciji CO₂. Kada se povećava protok ulaznog plina, više teških komponenti iz plina će se adsorbirati na adsorbent jer postoji više kontakata između plina i adsorbenta što povećava sposobnost adsorbenta da privuče teške komponente iz plina. S povećanjem adsorpcije teških komponenti može se otežati proces desorpcije CO₂ pošto je desorpcija proces u kojem se CO₂ oslobađa s adsorbenta kako bi produkt, CO₂ bio što čišći. Produktivnost, definirana kao omjer količine CO₂ koja se proizvodi(izražena u molovima CO₂) tijekom određenog vremenskog razoblja i mase adsorbenta(izražene u kilogramima adsorbenta) koji se koristi u procesu, mjerna jedinica je molCO₂/h*kg_{adsorbenta}, raste s povećanjem protoka(slika 27.b). To proizlazi iz toga da je s povećanjem protoka bolja iskorištenost sloja pa se povećava i adsorbirana količina CO₂. Važno je pronaći optimalan protok plina koji će maksimizirati iskorištenje sloja i minimizirati gubitak CO₂ tijekom procesa adsorpcije.[15]



Slika 27. Utjecaj dovoda protoka na a)čistoću i iscrpak CO₂ te b) potrošnju energije i produktivnost[15]

6.1.2. Utjecaj tlaka desorpcije

Tlak desorpcije utječe na iscrpak CO₂ i potrošnju energije. Pri nižem tlaku desorpcije mogu se postići veća čistoća i iscrpak CO₂ u proizvodu (slika 28a). Slika 28.b prikazuje da se povećanjem tlaka desorpcije produktivnost smanjuje, a glavni razlog tome je značajan pad iscrpka CO₂, dok se potrošnja energije se povećava (slika 28b). Važno je naći optimalne vrijednosti, kako bi se postigla visoka čistoća CO₂, iscrpak CO₂ i energetska učinkovitost.[15]



Slika 28. Utjecaj tlaka desorpcije na a) čistoću i iscrpak CO₂ te b) potrošnju energije i produktivnost[15]

Procesom VSA moguće je postići iscrpke CO₂ veće od 90%, a udio veći od 95%.[14] Razlika između PSA i VSA je u tome što se kod PSA desorpcija odvija pri tlaku bliskom atmosferskome, a kod VPSA u vakuumu. Odabir tlaka desorpcije usko je povezan s tlakom plina koji se obrađuje. Ako je plin dimni plin iz elektrane na atmosferskom tlaku, VSA je preferirani izbor zbog prilično velikog rada kompresije potrebnog za dovod plina u PSA u usporedbi s vakuumskim usisavanjem potrebnim za desorpciju u VPSA.[3]

7.TRANSPORT I SKLADIŠTENJE CO₂

Nakon procesa adsorpcije CO₂, sljedeći korak je transport i skladištenje CO₂. Transport CO₂ može se obavljati putem cjevovoda (morskih i kopnenih) ili brodova. Ti način transporta ekonomski su prihvatljiv zbog velikih količina CO₂, pogotovo transport brodovima. CO₂ se može transportirati u tekućem (ukapljuje se) ili superkritičnom stanju. Nakon transporta, CO₂ se mora skladištiti na siguran i dugotrajan način. Postoje različite tehnologije za skladištenje CO₂, a najčešće se koristi podzemno skladištenje. Podzemno skladištenje CO₂ uključuje skladištenje u dubokim ležištima nafte, plina, ugljena ili slanim vodnonosnicima, moguće je nadzemno skladištenje CO₂ ili skladištenje u oceane, no zbog ekoloških problema se manje koriste. Važno je istaknuti da su transport i skladištenje CO₂ nakon procesa adsorpcije važne komponente postupka hvatanja i smanjenja emisija CO₂ u cilju ublažavanja klimatskih promjena. Razvoj tehnologija za hvatanje, transport i skladištenje CO₂ ključno je za postizanje održivih i učinkovitih rješenja u borbi protiv klimatskih promjena.[3]

8. ZAKLJUČAK

Procesi adsorpcije predstavljaju obećavajući način za smanjenje emisija CO₂ te tako doprinose održivoj proizvodnji i smanjenju negativnih klimatskih promjena. Kroz adekvatnu selekciju adsorbenta i optimizaciju procesa, moguće je postići značajno smanjenje koncentracije CO₂ u atmosferi.

Kod TSA, veća čistoća, iscrpak CO₂ i učinkovitost postižu se povećanjem temperature adsorpcije i desorpcije te korištenjem MOF-74 u odnosu na zeolit i aktivni ugljen, a za veće udjele CO₂ je bolje primijeniti zeolit. U adsorpcijskom koraku, viši slojevi mogu adsorbirati veću količinu CO₂, ali proces desorpcije dulje traje.

Za projektiranje procesa PSA potrebno je odabrati odgovarajući adsorbent visoke selektivnosti, a poroznost sloja održati između 0,3 i 0,5. Povećanjem tlaka adsorpcije povećava se količina adsorbiranog CO₂ i omogućuje veća čistoća CO₂, ali ujedno raste potrebna snaga za kompresiju što značajno povećava troškove. Stoga je prilikom odabira adsorpcijskog tlaka važno pronaći ravnotežu između kvalitete proizvoda i potrošnje energije. Potrebno je odrediti optimalno vrijeme adsorpcije, a povećanje vremena adsorpcije rezultira nižom čistoćom proizvoda. Korak izjednačavanja tlaka slojeva štedi energiju i smanjuje gubitke. Kod dimenzioniranja sloja, važno je da površinska brzina unutar sloja ne prelazi 70% minimalne brzine fluidizacije. Visina sloja ne smije prijeći granicu drobljenja čestica adsorbenta. Kao alternativa se može koristiti VSA.

U VSA procesu, korak čišćenja je zamijenjen vakuumskom desorpcijom. Značajne energetske uštede mogu se ostvariti ako se adsorpcija odvija blizu atmosferskog tlaka, a desorpcija pri vrlo niskom tlaku. VSA je pogodan kada je niski tlak prihvatljiv za dobivanje željenog produkta. Količina adsorbiranog CO₂ povećava se s tlakom pri konstantnoj temperaturi i smanjuje s temperaturom pri stalnom tlaku. Povećanje protoka plina može poboljšati iskoristivost adsorbenta i čistoću CO₂, ali istovremeno može uzrokovati poteškoće u desorpciji CO₂ zbog veće adsorpcije teških komponenata. Stoga je važno pronaći optimalan protok plina na ulazu koji će maksimizirati iskorištenje sloja i minimizirati gubitak CO₂ tijekom procesa adsorpcije.

Iako su postignuti određeni napreci u primjeni adsorpcijskih tehnologija, daljnja istraživanja i razvoj su nužni kako bi se maksimizirala učinkovitost procesa. Također, kombiniranje adsorpcije s drugim metodama smanjenja emisija, kao što su obnovljivi izvori energije ili povećana energetska učinkovitost, mogu biti ključni za postizanje dugoročnog cilja smanjenja globalnih emisija CO₂.

9. LITERATURA

1. O.Yoro K., O. Daramola M., CO₂ emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect (2020) 8-19.
2. Sadatshojaie A., Reza Rahimpour M., CO₂ emission and air pollution (volatile organic compounds, etc.)-related problems causing climate change (2020) 17-19.
3. O.Nord L., Bolland O., Carbon Dioxide Emission Management in Power Generation, 2020., 19-22., 29-31., 201-202., 202-206.
4. Seader J.D., J.Henley E., Separation process principles, 2.izdanje 2006., 548-549., str. 555., str. 587., 573.-574.
5. Košutić K. Fizikalna kemija II, Zbirka nastavnih tekstova za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije diplomskog studija 89-99.
6. <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/adsorpcija.pdf> (pristup 9. svibnja 2023.)
7. Nakao S., Yogo K., Goto K., Kai T., Yamada H., Advanced CO₂ Capture Technologies, 2019., 45-50.
8. Ali Abd A., Zaki Naji A., Saad Hashim A., Roslee Othman M., Carbon dioxide removal through physical adsorption using carbonaceous and non-carbonaceous adsorbent: A review (2020) str.3. i str. 14.
9. https://hr.wikipedia.org/wiki/Aktivni_ugljen#/media/Datoteka:Activated_Carbon.jpg (pristup 16. svibnja 2023.)
10. Eswar Babu P., Tejes P.K.S., Kiran Nalk B., Parametric Investigation on CO₂ Separation from Flue Gas Through Temperature Swing Adsorption Process Using Different Sorbent Materials (2023) str 7., 16-20.
11. Yang R.T., Gas Separation by adsorption processes (1987) 204-205.
12. Fouladi N., Makarem M.A., Sedghamiz M.A., Rahimpour H.R., CO₂ adsorption by swing technologies and challenges on industrialization (2020) 246-254.
13. Jain S., Moharir A.S., Li P., Wozny G., Heuristic design of pressure swing adsorption: a preliminary study (2002) 30-40.
14. Wilkes M.D., Brown S., Flexible CO₂ capture for open-cycle gas turbines via vacuum-pressure swing adsorption: A model-based assessment (2022) str.2.
15. Tian J., Shen Y., Zhang D., Zhongli T., CO₂ capture by vacuum pressure swing adsorption from dry flue gas with a structured composite adsorption medium (2021) 4-11.