

# Mogućnost primjene molekulskih sita za adsorpciju CO<sub>2</sub> iz dimnih plinova

---

Petrašević, Ivan

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

*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:149:233655>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-20**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Petrašević

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2024.

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

Kandidat Ivan Petrašević

Predao je izrađen završni rad dana: 11. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

mr. sc. Marinko Markić, viši predavač, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Lidija Furač, viša predavačica, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Matija Cvetnić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Željka Ujević Andrijić, 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: 16. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ  
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

Ivan Petrašević

**MOGUĆNOST PRIMJENE MOLEKULSKIH SITA ZA  
ADSORPCIJU CO<sub>2</sub> IZ DIMNIH PLINOVA**

ZAVRŠNI RAD

Mentor: mr. sc. Marinko Markić, viši predavač

Članovi ispitnog povjerenstva:

mr. sc. Marinko Markić, viši predavač

dr. sc. Lidija Furač, viša predavačica

doc. dr. sc. Matija Cvetnić

Zamjena: izv. prof. dr. sc. Željka Ujević Andrijić

Zagreb, rujan 2024.

## SAŽETAK

Kako bi se ispunili globalni ciljevi postavljeni za smanjenje ugljičnog dioksida (CO<sub>2</sub>), ključnu ulogu ima hvatanje i skladištenje ugljika. U tom okviru, hvatanje CO<sub>2</sub> nakon izgaranja putem adsorpcije smatra se jednim od najperspektivnijih pristupa jer može donijeti značajne energetske uštede u odnosu na standardno hvatanje putem adsorpcije. Do danas, većina istraživačkih napora bila je usmjerena na razvoj novih, naprednih adsorbenta s primarnim ciljem povećanja adsorpcijskog kapaciteta i dugotrajnosti.

Rad se bavi istraživanjem adsorpcije CO<sub>2</sub> korištenjem PSA sustava, tehnologije koja se smatra ključnom za smanjenje emisija CO<sub>2</sub> u postrojenjima za proizvodnju energije. PSA je proces koji koristi promjene tlaka kako bi se odvojile i uklonile željene komponente iz plinovitih smjesa, u ovom slučaju CO<sub>2</sub> iz dimnih plinova. U radu se analizira učinkovitost različitih adsorbenata, s posebnim naglaskom na njihov kapacitet adsorpcije, selektivnost prema CO<sub>2</sub>, te stabilnost tijekom periodičnih ciklusa. Korištenjem naprednih materijala, poput zeolita 5A i 13X, metal-organskog okvira (MOF) PM3, ispituje se mogućnost poboljšanja učinkovitosti PSA sustava.

Ključne riječi: CO<sub>2</sub>, adsorpcija, PSA, 5A, 13X, PM3

## SUMMARY

### *The possibilities of using molecular sieves to adsorb and concentrate CO<sub>2</sub> from flue gases*

In order to meet the global goals set for reducing carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), carbon capture and storage plays a crucial role. In this context, post-combustion CO<sub>2</sub> capture via adsorption is considered one of the most promising approaches, as it can provide significant energy savings compared to standard absorption-based capture. To date, most research efforts have focused on the development of new, advanced adsorbents, with the primary aim of increasing adsorption capacity and longevity.

This paper investigates CO<sub>2</sub> adsorption using the PSA system, a technology considered essential for reducing CO<sub>2</sub> emissions in power generation plants. PSA is a process that uses pressure changes to separate and remove desired components from gas mixtures, in this case, CO<sub>2</sub> from flue gases. The paper analyzes the efficiency of different adsorbents, with a particular focus on their adsorption capacity, selectivity towards CO<sub>2</sub>, and stability during periodic cycles. By utilizing advanced materials such as zeolites 5A and 13X, and the metal-organic framework (MOF) PM3, the potential for improving the efficiency of PSA systems is examined.

Key words: CO<sub>2</sub>, adsorption, PSA, 5A, 13X, PM3

# Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. ADSORPCIJA .....	2
2.1 Fizikalna i kemijska adsorpcija .....	2
2.2 Adsorpcijske izoterme .....	3
2.2.1 Freundlichova adsorpcijska izoterma.....	5
2.2.2 Teorijska Langmuirova izoterma .....	5
2.2.3 B.E.T adsorpcijska izoterma .....	6
3. ADSORPCIJSKI MATERIJALI .....	7
3.1 Zeoliti.....	7
3.2 Metal – organske mreže.....	11
4. ADSORPCIJA S PROMJENOM TLAKA.....	12
4.1 Skarstrom ciklus .....	13
4.2 Uobičajeni PSA ciklus .....	14
4.3 Vakuumski ciklus adsorpcije .....	16
5. EKSPERIMENTALNI DIO .....	17
5.1 Opis rada eksperimenta određivanja kapaciteta adsorbenta .....	17
5.2 Postupak.....	17
5.3 Opis rada eksperimenta jednostupanjskog PSA procesa adsorpcije CO <sub>2</sub> .....	18
5.4 Postupak.....	19
6. REZULTATI I RASPRAVA .....	23
6.1 Određivanje kapaciteta adsorbenta .....	23
6.2 Jednostupanjski PSA proces separacije CO <sub>2</sub> .....	24
7. ZAKLJUČAK .....	30
8. LITERATURA .....	32

## 1. UVOD

Fosilna goriva zadovoljavaju više od 98% svjetskih energetske potrebe. Međutim, izgaranje fosilnih goriva jedan je od glavnih izvora stakleničkog plina CO<sub>2</sub>. Potrebno je razviti tehnologije koje će omogućiti iskorištavanje fosilnih goriva uz smanjenje emisije stakleničkih plinova. Komercijalna tehnologija za hvatanje CO<sub>2</sub> koja danas postoji vrlo je skupa i energetska intenzivna. [1]. Sve veća svjetska potražnja za energijom vezana uz jaku ovisnost o fosilnim gorivima znatno je povećala koncentraciju stakleničkih plinova u atmosferi, dosegnuvši alarmantne razine. Među tim plinovima, ugljični dioksid se smatra glavnim odgovornim za globalno zatopljenje zbog svoje veće koncentracije. Kako bi se ublažili negativni učinci globalnog zatopljenja i smanjile emisije, u posljednjim desetljećima razvijene su mnoge tehnologije za odvajanje i obnavljanje ugljičnog dioksida među kojima je adsorpcija s promjenom tlaka [2].

Adsorpcija uz promjenu tlaka (eng. *PSA - Pressure swing adsorption*) temelji se na adsorpciji željenog plina (npr. CO<sub>2</sub>) na poroznom adsorbentu pri visokom tlaku i rekuperaciji plina pri niskom tlaku. Stoga se porozni adsorbent može ponovno upotrijebiti za naknadnu adsorpciju. Tehnologija PSA stekla je interes zbog niskih energetske zahtjeva i niskih troškova ulaganja. Izvodi se periodičnim promjenama tlaka s ciljem uklanjanja neželjenog plina i smatra se održivim za odvajanje CO<sub>2</sub> iz dimnih plinova. Niska stopa povrata CO<sub>2</sub> jedan je od problema s PSA procesima. Razvoj obnovljivih adsorbentata koji imaju visoku selektivnost, visok kapacitet adsorpcije i visoku stopu desorpcije za adsorpciju/desorpciju CO<sub>2</sub> je kritičan za uspjeh PSA procesa [1]. U posljednje vrijeme intenzivno se radi na razvoju novih adsorpcijskih materijala s primarnom svrhom povećanja adsorpcijskog kapaciteta i njihovog životnog vijeka, čime se smanjuju energetske zahtjevi za regeneraciju adsorbenta [3].



## 2. ADSORPCIJA

Adsorpcija se događa na svim granicama faza, ali s tehničkog aspekta naročito je zanimljiv sustav kruto-plinovito. Radi se zapravo o heterogenoj ravnoteži, do zasićenja čvrste čestice na površini dolazi pomoću molekula iz plina ili iz kapljevine. Prilikom adsorpcije imamo dva pojma, adsorbent, kruta faza na kojoj se događa adsorpcija, te adsorbat, tvar koja adsorbira [4]. Adsorpcija plinova događa se kada molekule plina stupaju u interakciju s čvrstim materijalom i bivaju zadržane na njegovoj površini. Razlozi za ovu adheziju su brojni, a mogu uključivati razlike u naboju, kemijske reakcije te utjecaj veličine ili oblika. Ove interakcije često se razlikuju između molekula plina, što ih čini korisnom osnovom za njihovo razdvajanje [5]. Pokretačka sila za migraciju kemijskih vrsta u poroznu fazu je razlika u koncentraciji. Ako je porozna faza siromašna nekom komponentom kojom je bogata faza fluida, tada će ta komponenta biti potaknuta difuzijom ući u pore [5]. Kontinuirani procesi adsorptivnog razdvajanja, koji koriste ove učinke, uvijek uključuju najmanje dvije faze, fazu adsorpcije, tijekom koje adsorbent selektivno zadržava adsorbirane tvari iz smjese i fazu regeneracije ili desorpcije, tijekom koje adsorbent oslobađa zadržane tvari, obnavljajući adsorbent za korištenje u sljedećem ciklusu [5].

Faktori koji utječu na adsorpciju: [4]

- Površina – mogu biti polarne i nepolarne, adsorpcija je bolja na hrapavim površinama
- Priroda adsorbata – što je topljivost manja adsorpcija je bolja
- pH otopine – utječe na doseg adsorpcije
- Temperatura – adsorpcija je egzotermna reakcija te joj pogoduje niža temperatura
- Vrsta adsorbenta – svaka krutina je potencijalni adsorbent, ali bitan je površinski karakter te krutine, npr aktivni ugljen, metalni oksidi, zeoliti

### 2.1 Fizikalna i kemijska adsorpcija

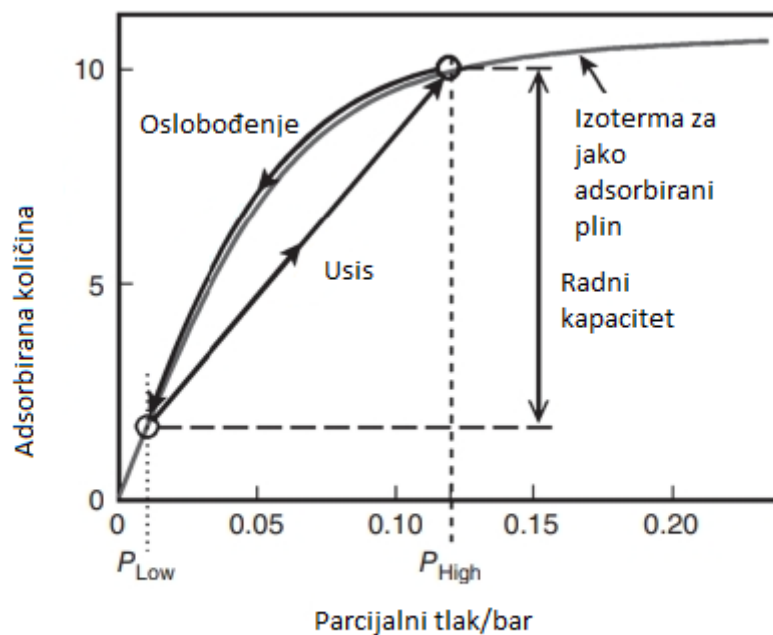
Kod odvajanja i oporavka CO<sub>2</sub> fizikalnom adsorpcijom, CO<sub>2</sub> se adsorbira na adsorbent koji selektivno adsorbira CO<sub>2</sub> umjesto drugih plinova zbog relativno slabih interakcija uzrokovanih van der Waalsovih silama i imaju nisku toplinu adsorpcije (3-10 kJ/mol). Vremenski je fizikalna adsorpcija vrlo brza. Nakon toga, adsorbirani CO<sub>2</sub> se desorbira putem dekompresije

ili zagrijavanja kako bi se koncentrirani CO<sub>2</sub> odvojio i oporavio. Postoje dvije metode desorpcije, metoda adsorpcije s promjenom tlaka (PSA), koja koristi razliku tlaka, i metoda adsorpcije s promjenom temperature (TSA), koja koristi razliku temperature. Naime, nakon odvajanja određenog plina adsorbiranog na adsorbentu od komponente koja nije adsorbirana, prvi se desorbira putem snižavanja tlaka i koristi se uglavnom za metodu fizikalne adsorpcije, dok se drugi desorbira zagrijavanjem. Budući da se vrijeme ciklusa može skratiti, PSA metoda je široko korištena u praktične svrhe, kao što su odvajanje kisika i dušika te pročišćavanje vodika. [4,6]

U kemijskoj adsorpciji, molekule ili atomi adsorbata stvaraju kemijsku vezu s adsorbentom, nastoje naći mjesta da se maksimalno povežu s adsorbentom te im je toplina adsorpcije vrlo velika (100-400 kJ). Vrlo je spora za razliku od fizikalne, ali zato su veze puno jače te desorpcija ide puno teže. Kada se jednom formira kovalentna veza onda ju je teško raskinuti pa prema tome kod kemijske desorpcije ide vrlo teško i može se reći da je kemijska adsorpcija nepovratni proces. [4]. Kemijska adsorpcija vodeća je tehnika separacije dimnih plinova u industriji, ali se zbog velike potrošnje energije prilikom regeneracije adsorbenta uzrokovane nastajanjem kovalentne veze traže alternativna rješenja koja bi olakšala regeneraciju i smanjili troškove. Upravo adsorpcija s promjenom tlaka predstavlja jednu od najizglednijih alternativa kemijskoj adsorpciji za uklanjanje CO<sub>2</sub> iz dimnih plinova

## **2.2. Adsorpcijske izoterme**

Izoterme definiraju radni kapacitet adsorpcijskog sustava. Opisuju kako se količina adsorbenta mijenja ovisno o parcijalnom tlaku komponentata u smjesi. Ključne za razumijevanje ponašanja adsorpcijskih sustava, jer određuju koliko će plina adsorbens moći zadržati pri različitim uvjetima tlaka i temperature, a izvode se pri konstantnoj temperaturi te se zato zovu izoterme [5].

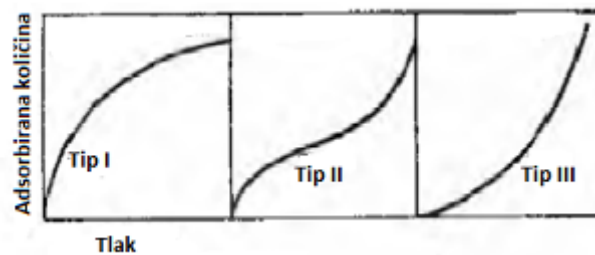


Slika 1. Princip rada PSA [5]

Slika 1. shematski prikazuje kako promjena tlaka omogućuje adsorpciju, a time i desorpciju. Na ovoj slici, kruti adsorbent može zadržati više adsorbiranih komponenti pri visokom tlaku. Dakle, kada se sloj koji sadrži ovaj adsorbens pritisne s plinom iz smjese, krutina će se "napuniti" adsorbiranim komponentama duž linije označene kao "Usis". Nakon što se tlak smanji, adsorbirane molekule bit će oslobođene duž krivulje označene kao "Oslobođenje". Krivulja označena kao "Izoterma za jako adsorbirani plin" opisuje maksimalni kapacitet krutine za svaki tlak [5].

Radni kapacitet definira se kao razlika između točke izoterme pri niskom tlaku ( $P_{Low}$ ) i točke izoterme pri visokom tlaku ( $P_{High}$ ) na slici. Budući da je y os adsorbirana količina, definirana kao (masa adsorbirane komponente)/(masa adsorbenta), ta razlika predstavlja maksimalnu masu adsorbiranog plina koja se može povratiti po ciklusu, po masi adsorbenta [5].

Osnovni tipovi izotermi prikazani su na slici 2.



Slika 2. Osnovni tipovi izotermi

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. U III. tipu adsorpcijske izoterme se povećanjem tlaka višestruko povećava adsorbirana količina tvari [4].

### 2.2.1 Freundlichova adsorpcijska izoterma

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

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

### 2.2.2 Teorijska Langmuirova izoterma

Langmuir je pretpostavio da se na mjesta može adsorbirati neka molekula tek onda kada su ta mjesta prazna, ili tek kada se neki atom ili molekula desorbira, tj postojanje ravnoteže između adsorpcije i desorpcije. Monosloj se ostaruje kada je površina u potpunosti prekrivena te su uspostavlja ravnoteža u monomolekularnom sloju. Ta površina prikazana je jednadžbom 2. gdje su adsorpcija u desorpcija u ravnoteži.

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

gdje je  $b = k_a / k_d$ , a  $k_a$  i  $k_d$  su konstante adsorpcije, odnosno desorpcije.

Pri visokim tlakovima, vrijednost površine približava se 1, a količina adsorbiranog plina približava se maksimalnoj adsorbiranoj količini,  $V_{max}$ . U tom slučaju, umjesto  $\Theta$  može se koristiti omjer količine adsorbiranog plina i maksimalne moguće adsorpcijske količine, u jednadžbi izoterme za monomolekulsku adsorpciju, jednadžba 3:

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

Kako bi se lakše očitale vrijednosti maksimalnog volumena i konstante  $b$  koja ima značenje koeficijenta adsorpcije i koja je karakteristična za svaki sustav pojedinačno iz krivulje, potrebno je jednadžbu linearizirati u ovisnost  $(p/V)=f(p)$ :

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

Pri čemu su  $\frac{1}{V_{max}}$  uz  $p$  predstavlja nagib pravca, a  $\frac{1}{V_{max}*b}$  odječak. [4]

### 2.2.3 B.E.T adsorpcijska izoterma

Jednostavnija verzija Langmuirovog pristupa pretpostavlja da se na površini adsorbenta stvara samo jedan sloj molekula, i to je moguće samo ako su međusobne interakcije između tih molekula slabije od interakcija između molekula i adsorbenta. Izoterme tipa II i III, s druge strane, nastaju kada se na površini adsorbensa formira više slojeva adsorbiranih molekula. Ovu teoriju razvili su S. Brunauer, P. H. Emmet i E. Teller, poznatu kao BET teorija. BET izoterma je potvrđena u mnogim eksperimentima i odgovara izotermama tipa II. Takve izoterme pomažu u razumijevanju kako temperatura utječe na proces adsorpcije i koriste se za mjerenje površine poroznih materijala i zrnatih agregata. Ključna točka na izotermi označava količinu adsorbata koja je potrebna za formiranje jednog molekularnog sloja, a ta vrijednost se koristi za procjenu površine adsorbensa [7].

### 3. ADSORPCIJSKI MATERIJALI

Različite vrste adsorbentnih materijala mogu se koristiti za hvatanje CO<sub>2</sub>, a odabir najprikladnijeg ovisi o složenom skupu značajki: [3]

- Kapacitet adsorpcije takav da odgovarajući adsorbenti pokazuju izotermu adsorpcije CO<sub>2</sub> s naglim porastom (povoljan oblik izoterme), što odgovara visokoj adsorpciji pri niskom parcijalnom tlaku CO<sub>2</sub>. Važan je za troškove sustava za hvatanje, jer određuje količinu potrebnog adsorbenta, a time i veličinu adsorpcijskog spremnika.
- Selektivnost je definirana kao omjer kapaciteta za CO<sub>2</sub> u odnosu na kapacitet za drugu komponentu (npr. N<sub>2</sub>) prisutnu u dimnim plinovima pri određenom sastavu dimnih plinova što utječe na čistoću uhvaćenog CO<sub>2</sub>, što posljedično utječe i na procese transporta i skladištenja te njihove troškove. Stoga, odgovarajući adsorbenti trebaju omogućiti visoku selektivnost za CO<sub>2</sub> u odnosu na ostale komponente prisutne u dimnim plinovima.
- Toleranciju na vlagu i ostale nečistoće u dimnim plinovima.
- Brzina adsorpcije bi trebala biti što veća.
- Lakoća regeneracija adsorbenta kako bi se smanjili troškovi energije prilikom desorpcije.
- Stabilnost pri ponovljenim ciklusima adsorpcije/desorpcije, što bi značilo dug vijek trajanja, stabilnost na mehaničke i toplinske procese te zadržavanje kvalitete adsorpcije CO<sub>2</sub>.
- Ekonomičnost

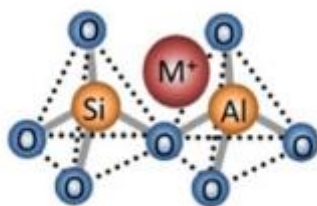
#### 3.1 Zeoliti

Zeoliti i materijali na bazi ugljika (npr. aktivni ugljik) najviše se primjenjuju u industriji. Što se tiče zeolita, mogu se koristiti i prirodni i sintetički tipovi za adsorpciju CO<sub>2</sub> nakon izgaranja. Njihov mehanizam adsorpcije CO<sub>2</sub> reguliran je strukturom njihovog okvira (tj. omjer Si/Al), kao i sastavom/lokacijom izvanokvirnih kationa. Dok su prirodni zeoliti jeftini, ali imaju ograničen kapacitet adsorpcije CO<sub>2</sub>, sintetički zeoliti obično mogu osigurati prilično visok kapacitet adsorpcije CO<sub>2</sub>. [3]

U fizisorpciji, mehanizam hvatanja CO<sub>2</sub> sastoji se od adsorpcije molekula CO<sub>2</sub> na površini adsorbenta kao rezultat van der Waalsovih sila između molekula CO<sub>2</sub> i površine adsorbenta.

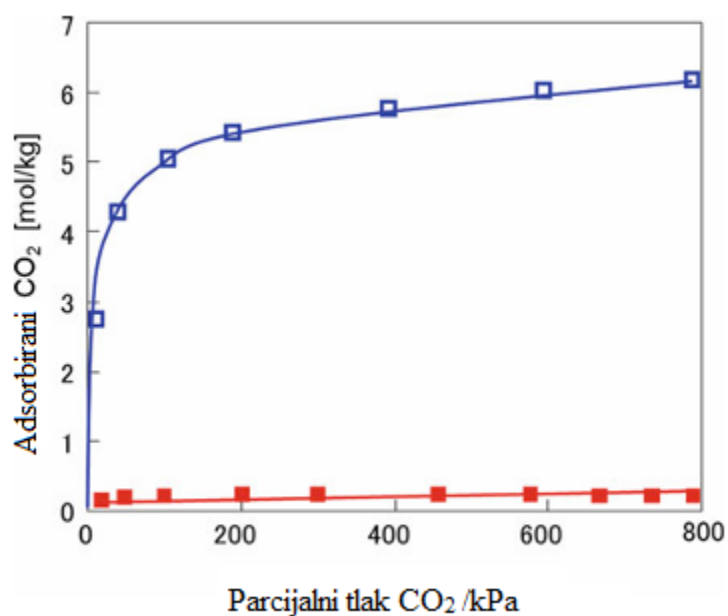
Najčešće korišteni adsorbenti koji se koristi za fizikalnu adsorpciju su zeoliti,. U praksi se ovakvi materijali, upravo zbog svojih karakteristika nazivaju i molekulska sita. To su veoma uređeni mikroporozni kristalni materijali izrađeni od silicija, aluminijsa i kisika. Točnije, njihovi kristali su tetraedri, tvoreći matricu od kanala i šupljina koje je u stanju pružiti dobro razvijenu poroznu strukturu s vrlo velikom specifičnom površinom. Među svim dostupnim adsorbentnim materijalima, zeoliti su se pokazali vrlo pogodnim za hvatanje CO<sub>2</sub> nakon izgaranja jer oni pokazuju visoke adsorpcijske kapacitete. Osim toga kinetika adsorpcije je brza u relativno blagim radnim uvjetima (0-100 °C i 0,1-1 atm), tipičnim za dimne plinove nakon izgaranja i bioplina. Zeoliti su također među najboljim CO<sub>2</sub> adsorbentima u smislu regeneracije; njihove CO<sub>2</sub> izoterme adsorpcije. Naime obično ne pokazuju znatne promjene čak ni nakon velikog broja ciklusa adsorpcije/desorpcije [3].

Kemijski sastav i veličina pora, utječu na njihovu učinkovitost adsorpcije CO<sub>2</sub>. S obzirom na kemijski sastav, negativan naboj u rešetki je induciran kationima prisutnim u silikatnoj strukturi (npr. Na<sup>+</sup> u 13X Ca<sup>2+</sup> u 5A), koji zeolitima osiguravaju sposobnost adsorpcije kvadripolarni molekule CO<sub>2</sub> u mjeri koja ovisi o količini i prirodi kationa. Isto tako, omjer Si/Al također se navodi da igra važnu ulogu u kontroli CO<sub>2</sub> adsorpcije. Tetraedri SiO<sub>4</sub> i AlO<sub>4</sub>, kao primarne strukturne jedinice, slika 3., spojeni su zajedničkim kisikovim atomima u poliedre, a njihovim povezivanjem nastaje karakteristična mikroporozna struktura s porama i šupljinama, u kojima se nalaze kationi i molekule vode. Široko je prihvaćeno da su najbolji zeoliti za hvatanje CO<sub>2</sub> oni koji imaju nizak omjer Si/Al, što odgovara većem broju kationa izvan okvira u rešetki. Atomi aluminijsa prisutni u okviru induciraju negativne naboje u rešetki koje se nadoknađuju s više izmjenjivih kationina. S obzirom na poroznu strukturu (veličinu pora) zeolita, ona kontrolira brzinu difuzije i selektivnost CO<sub>2</sub>. Pore su trodimenzionalnog oblika veličine nekoliko Å (1 Å = 10<sup>-10</sup> m) blizu molekularnog promjera željenog plina koji se adsorbira. Zeoliti s velikim porama karakteriziraju povećanu difuziju CO<sub>2</sub>, dok zeoliti s malim pora (tj. sličnim promjeru CO<sub>2</sub>) mogu pružiti poboljšanu kinetičku selektivnost (odvajanje CO<sub>2</sub> i drugih plinova) [3]. Veličina CO<sub>2</sub> molekule je 4,3 Å.



Slika 3. Struktura zeolita [6]

Iako zeoliti s niskim sadržajem silicijevog dioksida mogu dati visok  $\text{CO}_2$  kapacitet adsorpcije i selektivnost pri niskom tlaku, oni imaju lošu toleranciju na prisutnost vlage, što znatno ometa adsorpciju  $\text{CO}_2$  jer je  $\text{H}_2\text{O}$  preferirano adsorbiran umjesto  $\text{CO}_2$ . Na slici 4. može se vidjeti kako će, u prisutnosti vlage u zraku, parcijalni tlak  $\text{CO}_2$  biti mali jer će zeolit 13X prije adsorbirati polarniju molekulu vode nego  $\text{CO}_2$ . Zeoliti također mogu biti otrovani tragovima  $\text{NO}_x$  ili  $\text{SO}_x$ , što rezultira smanjenim kapacitetom adsorpcije  $\text{CO}_2$  [3]. Plin koji se adsorbira prethodno mora biti pročišćen od svih nečistoća, tj. neželjenih plinova te osušen kako ne bi sadržavao vlagu.



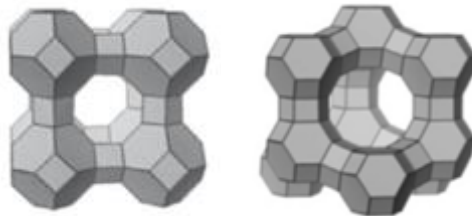
Slika 4. Adsorpcijska izoterma zeolita 13X prilikom suhih uvijeta (plavo) i mokrih (crveno) [6]



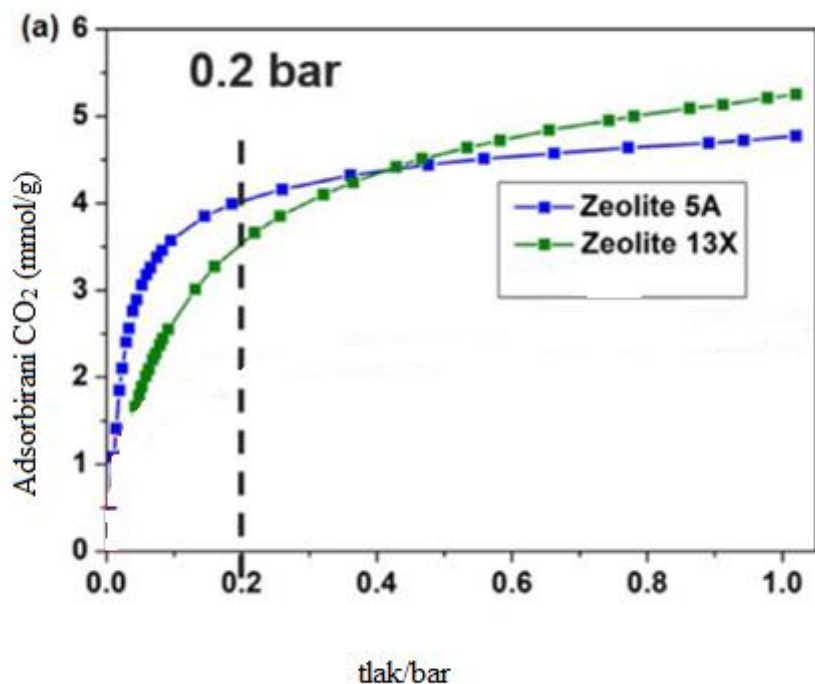
Za adsorpciju CO<sub>2</sub> u literaturi najčešće nalazimo primjenu zeolita 5A i 13X

Zeolit 5A se široko koristi u industrijskim primjenama za separaciju plinova. Koristi se u koncentratorima (generatorima) O<sub>2</sub> u industriji i medicini, a pokazao se dobrim prilikom adsorpcije CO<sub>2</sub>. Srednje je veličine pora promjera 5-6 Å [8] koje pokazuju dobru selektivnost za adsorpciju CO<sub>2</sub> molekule čija je širina 4,3 Å. Osim toga, 5A pokazuje dobru toplinsku i kemijsku stabilnost, što ga čini pogodnim za različite okolišne uvjete i procese.

Zeolit 13X velikih je pora promjera oko 10 Å. Ovaj povećani promjer pora omogućava učinkovitu adsorpciju većih molekula, kao što su ugljikovodici, ali također i CO<sub>2</sub> kada je ulazni plin pročišćen od nečistoća. 13X koristi se u separaciji zraka i pročišćavanju plinova zbog svoje velike površine i velikog teorijskog kapaciteta adsorpcije koji je uzorkovan samom strukturom molekule. Najkorišteniji je zeolit u industriji te je cijenjen zbog svoje visoke stabilnosti u različitim radnim uvjetima, uključujući visoke temperature i tlakove, što poboljšava njegovu primjenjivost u raznim industrijskim procesima.



Slika 5. Zeolit 5A (lijevo) i 13X (desno) [9]



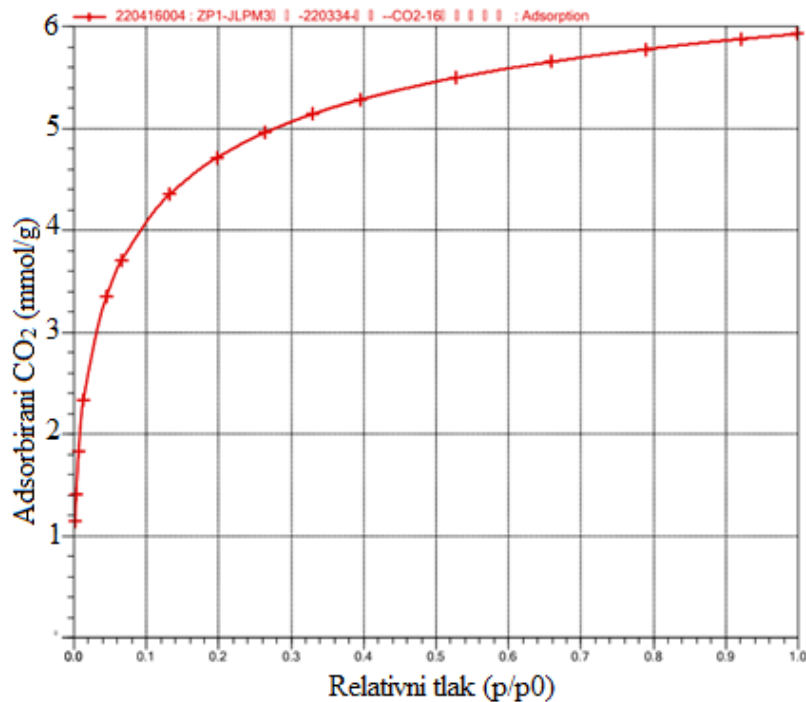
Slika 6. Izoterme 5A i 13X [9]

Na slici 6., može se uvidjeti kako oba zeolita imaju visoki kapacitet adsorpcije CO<sub>2</sub> pri nižim tlakovima, što je poželjno u PSA procesu. Veće količine CO<sub>2</sub> se mogu adsorbirati pri manjim tlakovima što smanjuje troškove energije potrebne da bi se podizanje tog tlaka ostvarilo.

### 3.2 Metal – organske mreže

Metal-organske mreže (eng. *metal-organic frameworks - MOF*) su porozni kristalni materijali sastavljeni od metalnih vrsta i organskih liganda. Pokazuju dobru stabilnost prilikom adsorpcije CO<sub>2</sub> i lakoću regeneracije s gotovo zanemarivim smanjenjem njihove učinkovitosti hvatanja tijekom ponovljenih ciklusa adsorpcije/desorpcije. Budući da se gotovo svi metali i širok raspon organskih spojeva mogu koristiti, može se sintetizirati veliki broj MOF-ova s različitim svojstvima, poput veličine i strukture pora; zapravo, pravilnim odabirom organskih liganda i metalnih vrsta, ova svojstva se mogu lako prilagoditi kako bi se dobile visoke specifične površine i specifične veličine pora [3].

Slika 7. prikazuje izotermu PM3 MOF-a koju je dostavio proizvođač koja prikazuje veće kapacitete adsorpcije CO<sub>2</sub> pri nižim tlakovima nego 5A i 13X. PM3 je jedan od najnovijih MOF-ova te o njemu znamo najviše od samog proizvođača.



Slika 7. Izoterma PM3

#### 4. ADSORPCIJA S PROMJENOM TLAKA

Glavno načelo adsorpcije s promjenom tlaka (PSA) temelji se na razlikama u karakteristikama adsorpcije komponenti plina u krutim materijalima i karakteristikama promjena volumena adsorpcije s tlakom, korištenjem periodičnih promjena tlaka za dovršetak odvajanja i pročišćavanja plina. PSA koristi se u hvatanju ugljika, proizvodnji vodika i kisika, odvajanju zraka, uklanjanju NO<sub>x</sub> i drugim područjima. Budući da se tlak može brzo mijenjati, PSA ciklus općenito je kratak te može trajati nekoliko minuta. Najčešće korišteni adsorbenti su molekularna sita, aktivni ugljen, silikagel i aluminijski oksidi. Zbog svoje velike specifične površine potrebno je odabrati odgovarajući adsorbent prema potrebama sustava odvajanja.

Adsorpcija pod tlakom i desorpcija pod atmosferskim tlakom najčešće su karakteristike su adsorpcije s promjenama tlaka. [10]

PSA sustav obično se sastoji od dvije ili više kolona ispunjenih adsorbensom, međusobno povezanih mrežom ventila, koji kontroliraju istovremeni rad koraka pročišćavanja proizvoda i regeneracije adsorbenta. Stoga se koristi konfiguracija s više kolona kako bi se osigurala stalna opskrba proizvodom, dok su ostale kolone u načinu regeneracije. [11]

#### **4.1 Skarstrom ciklus**

Klasični PSA proces s dva sloja patentirao je Charles Skarstrom 1960-ih, a postao je poznat kao Skarstromov ciklus. Osnovni Skarstromov ciklus koristi dvije kolone ispunjene adsorbentom, ciklus sastoji se od četiri koraka: podizanje tlaka, adsorpciju, smanjivanje tlaka do atmosferskog i ispiranje. Moguće je dodati dodatni korak izjednačavanja tlaka koji omogućuje uštedu energije.

Skarstromov proces za pročišćavanje kisika komercijaliziran je na razinama koje se kreću od nekoliko litara po minuti za male jedinice do desetaka tona dnevno za industrijske sustave. U procesima se izvorno koristio zeolitni adsorbent, najčešće 5A ili 13X [5].

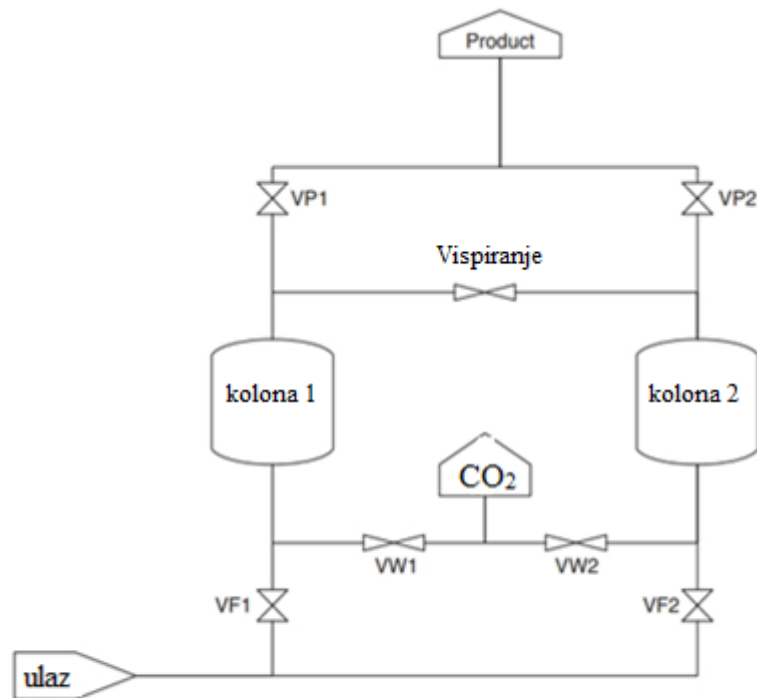
Pilot uređaj na kojem se provode ispitivanja namijenjen je za obradu plinova nastale u gorivnim ćelijama, no ulazni plin u uređaj može biti bilo koji plin u kojem maksimalno uklonjena vlaga i eventualne čestice čađe. Dimni plinovi u pravilu imaju veliki udio dušika, te stoga u ovom radu kao dimni plin koristi smjesa zraka i CO<sub>2</sub> što bi moglo omogućiti dobru procjenu rada u realnim uvjetima.

Ulaznim plinom tlači se jedna kolona, te kod podizanja tlaka dolazi do adsorpcije CO<sub>2</sub>, dok ostale komponente ulaznog plina izlaze kao produkt. Druga kolona, koja je potpuno zasićena s CO<sub>2</sub>, nalazi se u procesu smanjivanja tlaka do atmosferskog te dolazi do desorpcije. Kada se postigne željeni tlak u prvoj koloni, a adsorbirana se komponenta zadržava u drugoj koloni, dio produkta iz prve kolone se preusmjerava u drugu s kako bi se adsorbent u potpunosti regenerirao (ispiranje). Kada je jedna kolona zasićena, a druga regenerirana, jedan ciklus je završen i uloga kolona se mijenja. Radi uštede energije može se dodati korak izjednačavanja tlaka između kolona. Zatim se nastavlja proces ali s obrnutim ulogama kolone [5].

## 4.2 Uobičajeni PSA ciklus

Tablica 1. Koraci PSA ciklusa [5]

<b>Korak</b>	<b>Opis</b>	<b>Motivacija</b>
<b>Podizanje tlaka</b>	U ovom koraku, u koloni se podiže tlak do radnog, obično plinom iz dovodnog toka.	Ovaj korak potiskuje sav obogaćeni plin koji je još prisutan u koloni prema proizvodnom toku, dok istovremeno povećava tlak kako bi kolonu ga pripremio za fazu adsorpcije.
<b>Adsorpcija</b>	Ovaj korak se odvija pri visokom tlaku; plin i čvrsta tvar međusobno djeluju kako bi se ekstrahirala snažno adsorbirana komponenta.	Omogućuje maksimalnu adsorpciju ekstrakta i oporavak manje adsorbirane komponente
<b>Sníženje tlaka do atmosferskog (eng. <i>blowdown</i>)</b>	Jedna kolona povezana je s niskotlačnim odvodom. Ako je ispuhivanje protustrujno, rafinat će imati veću čistoću. Istostrujno se koristi za poboljšanje čistoće ekstrakta.	Ispiranje kolone od preostalog rafinata i priprema kolone za niskotlačnu desorpciju
<b>Desorpcija</b>	Čvrsta faza se oslobađa adsorbirane komponente, a plin se prikuplja kao ekstrakt. Može se izvoditi u vakuumu, s ili bez ispiranja.	Regenerira čvrstu tvar za sljedeći ciklus adsorpcije.
<b>Izjednačavanje</b>	Kolona pod visokim tlakom povezana je sa kolonom pod niskim tlakom, obično na kraju gdje se prikuplja rafinat.	Smanjuje potrošnju energije (potrebno je manje presurizacije).



Slika 8. PSA ciklus [5]

Nakon što smo opisali korake uobičajenog PSA ciklusa u tablici 1. Uz sliku 8. i tablicu 2 prikazana je otvorenost ventila koji se mogu programirati da sustav PSA radi automatski.

Tablica 2. Otvorenost ventila [5]

Korak	Funkcija	VF1	VF2	VW1	VW2	VP1	VP2	Vispiranje
1	Adsorbiraj kolonu 1, isperi kolonu 2	1	0	0	1	1	0	1
2	Snižanje tlaka kolone 1, pozidanje tlaka kolone 2	0	1	1	0	0	1	0
3	Isperi kolonu 1, adsorbiraj kolonu 2	0	1	1	0	0	1	1
4	Podizanje tlaka kolone 1, isperi kolonu 2	1	0	0	1	1	0	0

### 4.3 Vakuumski ciklus adsorpcije

Vakumski ciklus (eng. *VSA - Vacuum swing adsorption*), koristi iste cikličke korake kao Skarstromov ciklus, razlikuje se po tome što koristi vakuum za regeneraciju kolone u koraku ispiranja, umjesto samog produkta. [11]

I PSA i VPSA (eng. *Vacuum Pressure Swing Adsorption*) se oslanjaju na promjenu tlaka kako bi se adsorbent regenerirao. Konkretno, kod PSA, CO<sub>2</sub> se hvata pod visokim tlakom, dok se desorpcija i regeneracija događa snižavanjem tlaka na atmosferski. Iako je ova tehnika široko korištena u industriji, PSA ima značajne nedostatke kada se primjenjuje za hvatanje CO<sub>2</sub> nakon izgaranja. Naime, treba uzeti u obzir da se dimni plinovi ispuštaju pod atmosferskim tlakom s relativno niskom koncentracijom CO<sub>2</sub> (manje od 20 vol%). Stoga bi velike količine plinova, od kojih je većina inertni N<sub>2</sub>, morale biti komprimirane, što jasno narušava ekonomičnost procesa. Osim toga, treba imati na umu da selektivnost adsorbenta za CO<sub>2</sub> opada s porastom tlaka, što otežava postizanje visoke čistoće CO<sub>2</sub> u plinu na izlazu.

Kako bi se ovi problemi prevladali, predložen je VSA kao održivo rješenje. U VSA procesu, adsorpcija CO<sub>2</sub> odvija se pod atmosferskim tlakom, dok se desorpcija CO<sub>2</sub> i regeneracija adsorbenta odvijaju pod vakuumom. Međutim, iako je osnovni VSA proces operativno jednostavan, pati od niske čistoće CO<sub>2</sub> ili slabe regeneracije adsorbenta. Naime, zbog niskog parcijalnog tlaka CO<sub>2</sub> u dovodnom plinu, teško je postići visoku čistoću CO<sub>2</sub> uz visoku razinu regeneracije, što je potrebno da bi se ispunili zahtjevi za hvatanje i skladištenje ugljika u jednostavnoj konfiguraciji s jednim stupnjem. Stoga, da bi VPSA proces bio učinkovito primijenjen za hvatanje CO<sub>2</sub> nakon izgaranja, odnosno da bi se postigla čistoća CO<sub>2</sub> viša od 90% uz relativno visoku razinu oporavka, potrebno je provoditi proces u više stupnjeva. Tipično, prva stupanj može postići oporavak CO<sub>2</sub> od oko 95% uz čistoću CO<sub>2</sub> od 40–60%, dok se drugi i ostali stupnjevi koriste za daljnje poboljšanje čistoće CO<sub>2</sub> do 95% [3].

## 5. EKSPERIMENTALNI DIO

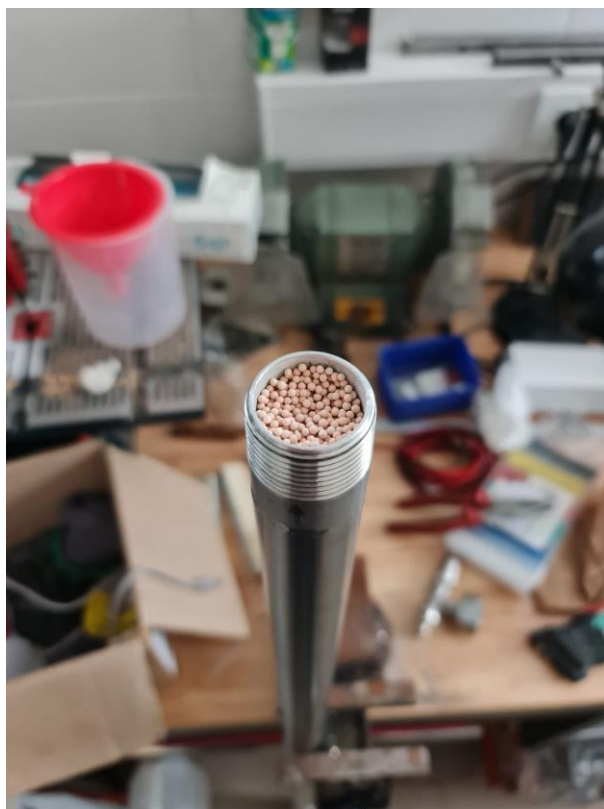
### 5.1 Opis rada eksperimenta određivanja kapaciteta adsorbenta

Provedeno je ispitivanje kapaciteta adsorbentata u svrhu određivanja najpovoljnijeg za adsorpciju CO<sub>2</sub> na PSA sustavu. Odabrani su 5A i 13X kao najčešće korišteni zeoliti zbog svoje dobre selektivnosti i kapaciteta. Također, odabran je PM3 kao primjer novog MOF-a koji bi trebao pokazivati bolju selektivnost i kapacitet od navedenih zeolita. Potrebno je odrediti koliko 5A, 13X i PM3 mogu adsorbirati grama CO<sub>2</sub> po gramu samog materijala. Glavni uređaj korišten u ovom eksperimentu je pilot uređaj PSA sustava tvrtke *Comprehensive Water Technology d.o.o.* kojeg se trebalo prenamijeniti za određivanje kapaciteta. Uz PSA uređaj korišteni su kompresor i odvlaživač zraka, a od kemikalija korištena je boca 99,9% CO<sub>2</sub>. Nakon provedenih mjerenja svih ispuna, podaci o koncentracijama, tlakovima, protocima i vremenu samog procesa preuzeti su s računala te obrađeni.

### 5.2 Postupak

Kao što je objašnjeno u dijelu 3.1. korišteni adsorbenti su vrlo osjetljivi na vlagu jer će se molekule vode adsorbirati prije CO<sub>2</sub> zbog veće polarosti te je zbog toga ulazni zrak, koji je stlačen, prolazi kroz odvlaživač zraka i sloj od silika gela kako bi se uklonila sva voda iz zraka. Ulazni zrak miješa se s čistim CO<sub>2</sub>, te se koncentracija se određuje na ulaznom senzoru. Svi senzori su umjereni od strane akreditiranog laboratorija. Pomoću masenog kontrolera protoka postavili smo protok smjese na 10 SLPM (standardna litra po minuti) koja ulazi u malu kolonu (slika 9.) s donje strane. Tlak u koloni bio je 1 bar. Tijekom adsorpcije CO<sub>2</sub> u koloni, izlazna koncentracija CO<sub>2</sub> bila je bliska nuli, što znači da je ispuna kvalitetno adsorbirala plin. Izlaz iz kolone bio je na vrhu te je sav tok plina prolazio kroz izlazni senzor za CO<sub>2</sub>. Kada se senzor očitao vrijednost CO<sub>2</sub> na izlazu, proces se prekida, a mala kolona se izvlači te joj se mijenja ispuna i tako za sva tri adsorbensa.

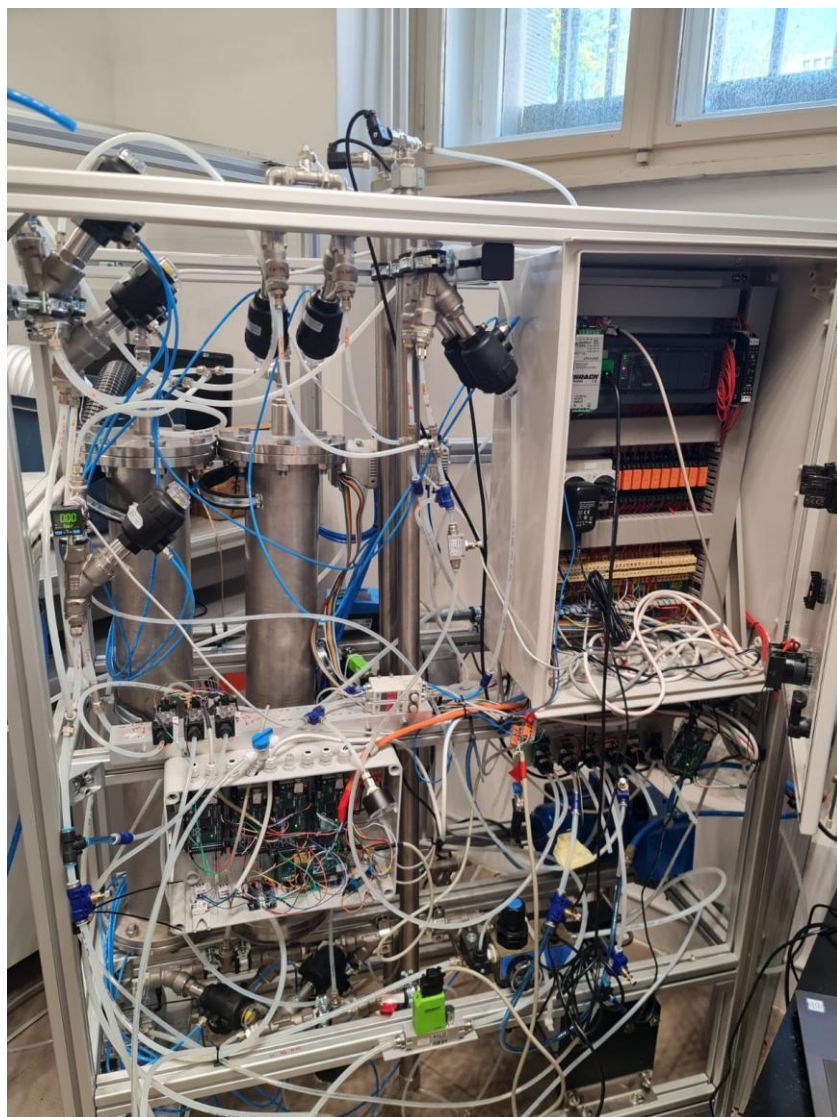




Slika 9. Kolona s ispunom

### 5.3 Opis rada eksperimenta jednostupanjskog PSA procesa adsorpcije CO<sub>2</sub>

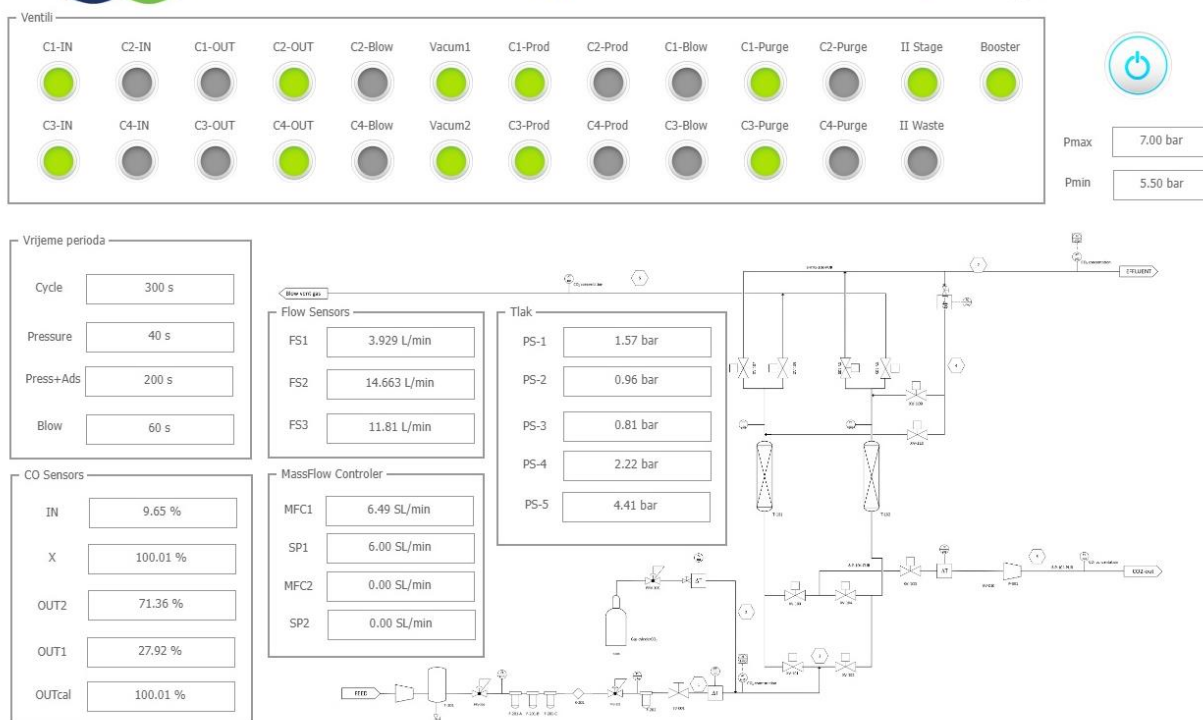
U ovom eksperimentu provedeno je ispitivanje jednostupanjskog PSA procesa za uklanjanje CO<sub>2</sub> iz ulazne smjese plina s različitim adsorbentima. Cilj eksperimenta je procijeniti učinkovitost svakog adsorbenta u adsorpciji CO<sub>2</sub> pri konstantnim uvjetima tlaka, temperature, protoka plinova i vremena ciklusa procesa. Također potrebno je odrediti učinkovitost samog procesa na pilot uređaju (slika 10.) i dobiti bolje razumijevanje u dinamiku procesa. Korišteni su isti mjerni uređaji i materijali kao i u eksperimentu određivanja kapaciteta, samo što u ovom slučaju su korištene dvije veće kolone i cjelokupni set ventila za upravljanje tokom procesa PSA. Proces je automatiziran te se nakon postavljanja početnih uvjeta stavlja u pogon. Podaci o tlaku, koncentracijama i protocima spremaju se na računalu radi naknadne obrade.



Slika 10. Pilot uređaj

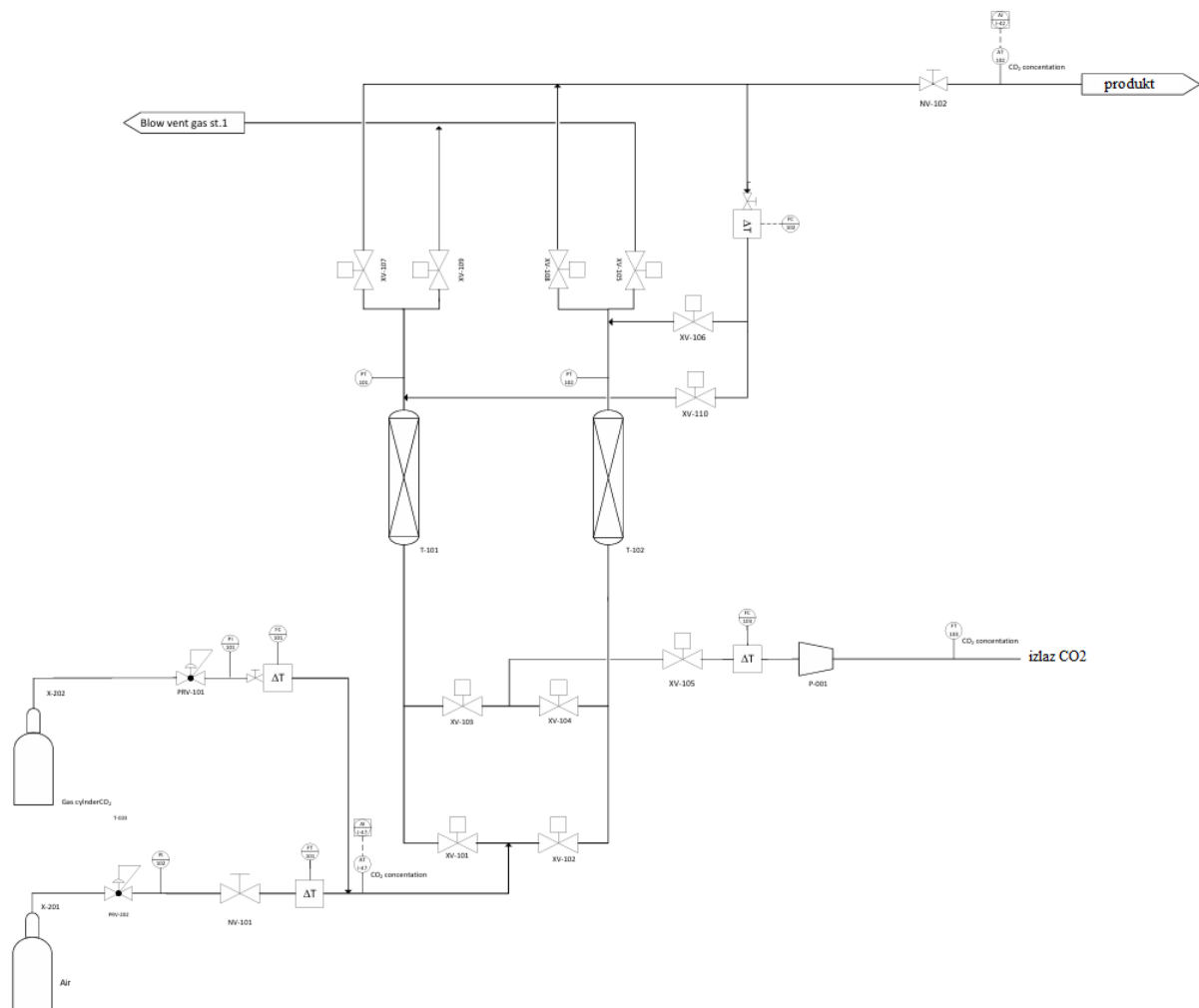
#### 5.4 Postupak

U ovom eksperimentu jednostupanjski PSA proces u dvije kolone uklanjanja CO<sub>2</sub> iz smjese plinova trajao je 90 min od trenutka kada je CO<sub>2</sub> bio pušten u sustav. Jedan PSA ciklus traje 300 s i sastoji se od podizanja/smanjivanja tlaka koji traje 40 s, adsorpcije/desorpcije koja traje 200 s te faze snižavanja tlaka i ispiranja kolone u trajanju od 60 s. Zbog toga što je ovo proces u dvije kolone, dok se u jednoj koloni podiže tlak, u drugoj se spušta, a dok se u jednoj događa adsorpcija u drugoj se ispuna desorbira. Cijeli proces je automatiziran sustavom ventila te se svi parametri mogu pratiti u korisničkom sučelju na računalu koje je prikazano slikom 11.



Slika 11. Korisničko sučelje pilot uređaja

Pomoću kompresora ulazni zrak se stlačuje na 9 bara kako bi se ostvario i osigurao dovoljan tlak za pokretanje automatiziranih ventila koji treba biti 4,5 bara i radni tlak sustava koji iznosi 2,5 bara tijekom cijelog procesa. Ulaznom se zraku pomoću odvlaživača i silika gela uklanja sva vlaga te on takav ulazi u pilot. U ovom ekperimentu željena koncentracija CO<sub>2</sub> u plinskoj smjesi je 10%. Na masenom kontroleru protoka postavljena je vrijednost protoka ulaznog zraka od 40 SLPM koji se miješa s 6,1 L min<sup>-1</sup> čistog CO<sub>2</sub> kako bi dobili vrijednost koncentracije CO<sub>2</sub> na ulaznom senzoru u iznosu 10%.



Slika 12. P&ID shema pilot uređaja

Dobivena smjesa se pomoću cijevi i ventila odvodi do kolone u kojoj se tlak podiže te se događa adsorpcija CO<sub>2</sub> do tlaka 2,5 bara, a ostale komponente ulaznog plina izlaze kao produkt. Na svim kolonama nalaze se senzori za tlak. U drugoj koloni se za to vrijeme događa smanjenje tlaka pa desorpcija uz pomoć vakuum pumpe koja smanjuje tlak na 0,5 bara, a kada se u prvoj koloni postigne željeni tlak dio produkta (zrak bez CO<sub>2</sub>) preusmjerava se u kolonu gdje se događa desorpcija kako bi se adsorbent lakše regenerirao i uklonio sav CO<sub>2</sub>. Ispiranje kolone događa se protokom od 6,5 L min<sup>-1</sup>. Ta smjesa desorbiranog CO<sub>2</sub> ide na senzor koji mjeri koncentraciju CO<sub>2</sub> na izlazu. Zatim se u kolonama izjednačavaju tlakovi i proces se ponavlja u

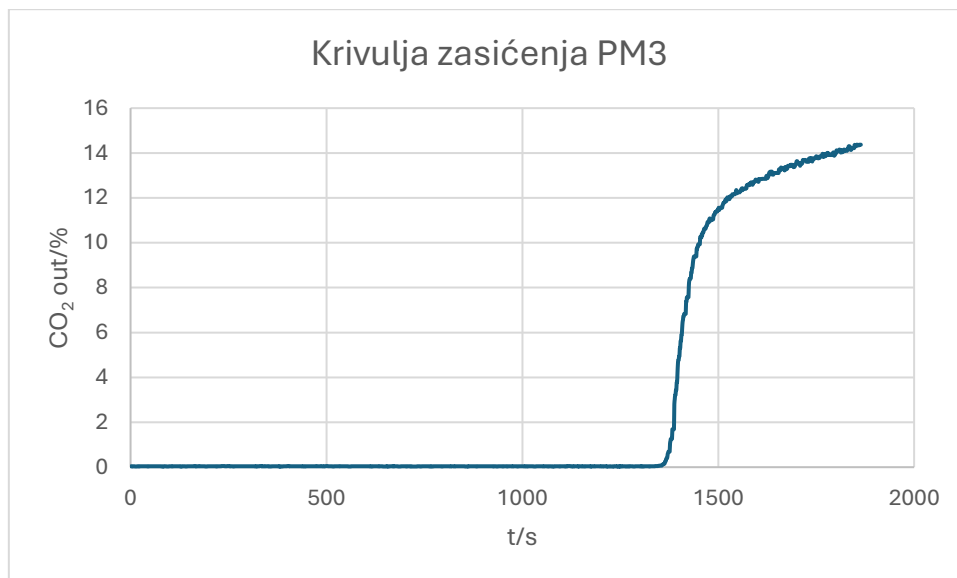
suprotnim kolonama. Nakon 90 minuta potrebno je zamijeniti ispune u obje kolone (slika 13.) te započeti proces ponovo.



Slika 13. Promjena ispune velike kolone

## 6. REZULTATI I RASPRAVA

### 6.1 Određivanje kapaciteta adsorbenta



Slika 14. Graf krivulje zasićenja za PM3

Za mjerenja kapaciteta pojedinih adsorbentata korištena je kolona promjera 28 mm i ukupnog volumena 0,9 L. Na ulaz kolone uvodi se smjesa zraka i CO<sub>2</sub>, te se mjere koncentracije CO<sub>2</sub> na ulazu i izlazu iz kolone te ukupni protok ulazne smjese. Detaljniji postupak izračuna prikazan je u dijelu 6.2. Integriranjem količine dodanog CO<sub>2</sub> i praćenje trenutka proboja dobiva se ukupna količina adsorbiranog CO<sub>2</sub> za isti volumen adsorbenta. Na slici 14. dan je primjer izgleda krivulje zasićenja za jedan od adsorbentata (PM3). Kako je masa adsorbentata bila ista u sva tri slučaja (616,5 g) dobiveni kapacitet se izračunava iz omjera mase adsorbiranog CO<sub>2</sub> prije proboja i mase adsorbentata.

Tablica 3. Usporedba kapaciteta adsorbentata

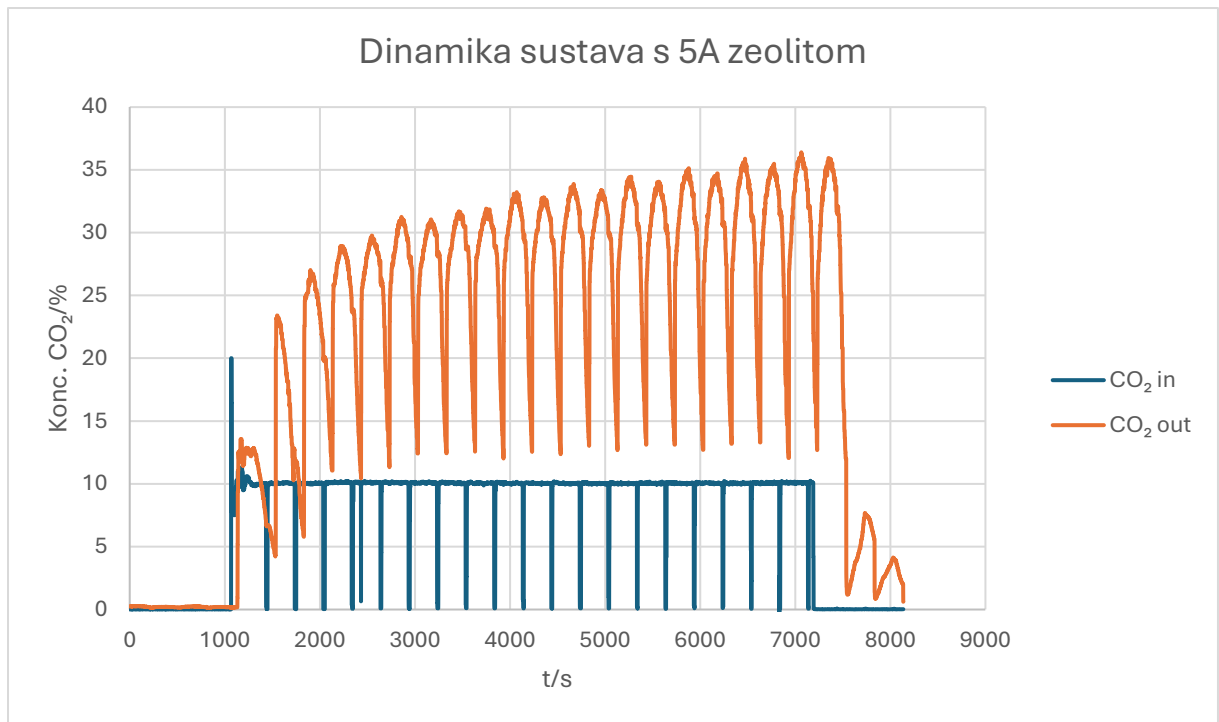
	Masa CO <sub>2</sub> u koloni /g	Kapacitet (g CO <sub>2</sub> /g adsorbenta)
5A	94,074	0,152
13X	56,263	0,0912
PM3	82,099	0,133

Iz tablice 3 jasno je vidljivo da najveći dobiveni kapacitet iznosi 0,152 g/g za zeolit 5A. Slične vrijednosti mogu se približno očitati iz krivulje na slici 6. koja je dobivena istraživanjima opisanim u radu [9]. Razlog relativno najvećem kapacitetu zeolitu 5A vjerojatno se nalazi u veličini pora koje su najbliže upravo veličini molekule CO<sub>2</sub>. Po dobivenim rezultatima kapacitet PM3 iznosi 0,133 g/g. U literaturnim podacima očekivani kapacitet bi trebao biti i dvostruko veći (oko 0,26 g/g), no to ovim istraživanjem nije potvrđeno. Najmanji kapacitet određen je za 13X te iznosi 0,0912 g/g te i ovdje postoji značajno odstupanje od od literaturnih podataka [6]. koji nam govore da bi kapacitet trebao biti 0,22 g/g.

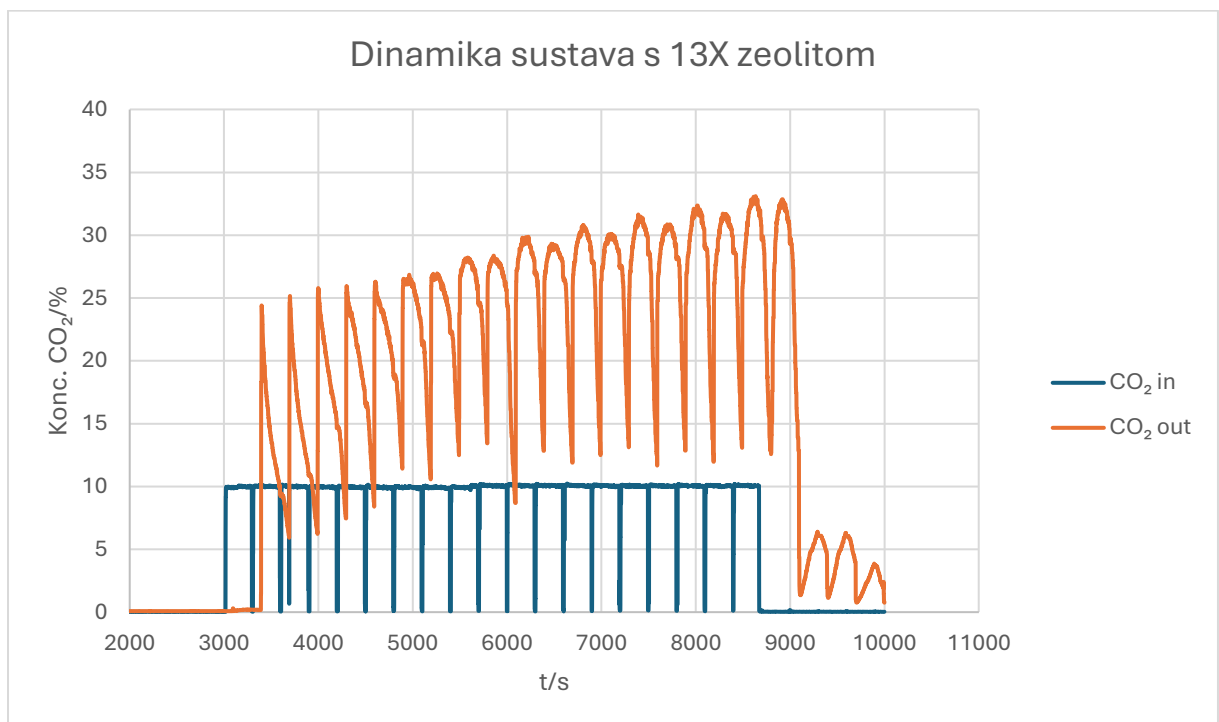
Razlog odstupanja 13X i PM3 mogu biti granule koje nisu bile u potpunosti desorbirane prilikom pakiranja u spremnike i/ili ispravno aktivirane. Poznato je da ovakve ispune imaju dosta i različite karakteristike od proizvođača do proizvođača, te možemo pretpostaviti da je proizvođač ispuna 13X i PM3 isporučio relativno lošije pripremljene ispune. Sam kapacitet nema presudnu ulogu u procesu separacije s obzirom da u PSA procesu nikada ne idemo do potpunog zasićenja, te je daleko važnije postoji li selektivnost i je li moguća dobra desorpcija.

## **6.2 Jednostupanjski PSA proces separacije CO<sub>2</sub>**

Na slikama 15a, b i c prikazani su ključni izmjereni podaci na PSA pilot uređaju tijekom 90 minuta. Plavom bojom označena je ulazna koncentracija CO<sub>2</sub>, a narančastom bojom izlazna koncentracija. Kod sva tri adsorbenta može se primijetiti kako izlazna koncentracija CO<sub>2</sub> raste s brojem ciklusa, ali dolazi do stacionarnog stanja. Stoga je nužno kod pokretanja procesa osigurati oko 60 min da bi došlo do stacionarnog stanja u kojem imamo adsorpciju i desorpciju s maksimalno mogućim učinkom za postvaljene uvjete.

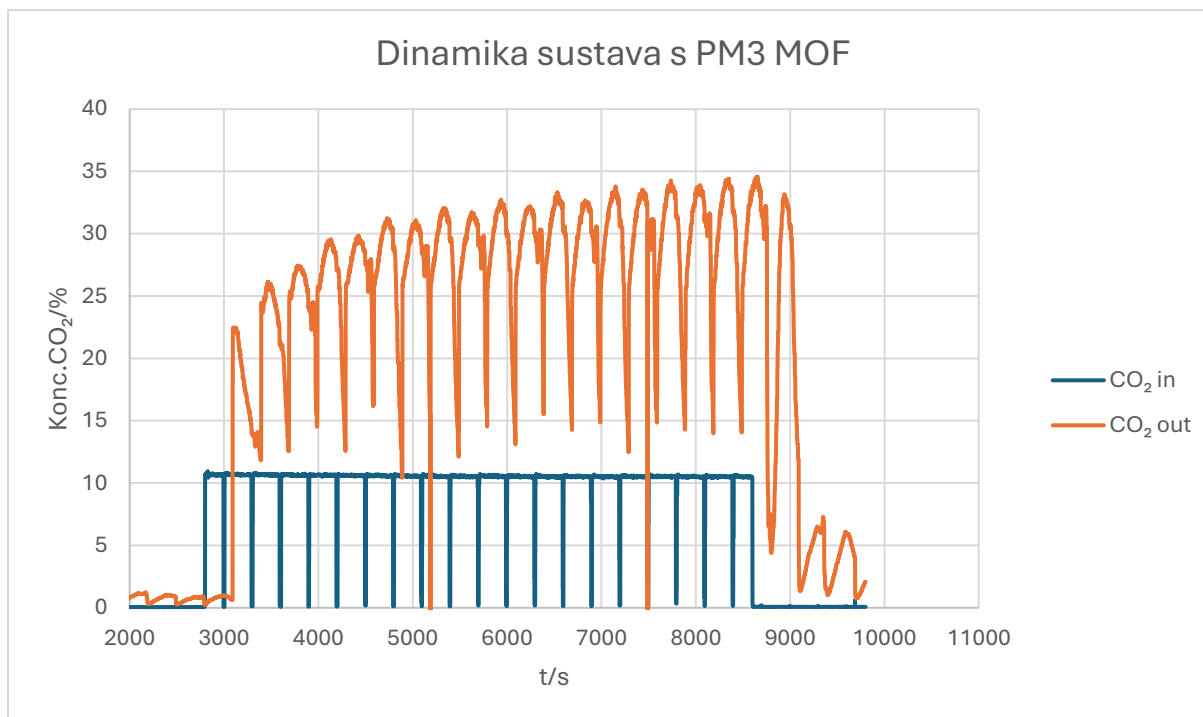


Slika 15.a, Grafički prikaz cjelokupnog istraživanja s 5A ispunom



Slika 15.b, Grafički prikaz cjelokupnog istraživanja s 13X ispunom





Slika 15.c, Grafički prikaz cjelokupnog istraživanja s PM3 ispunom

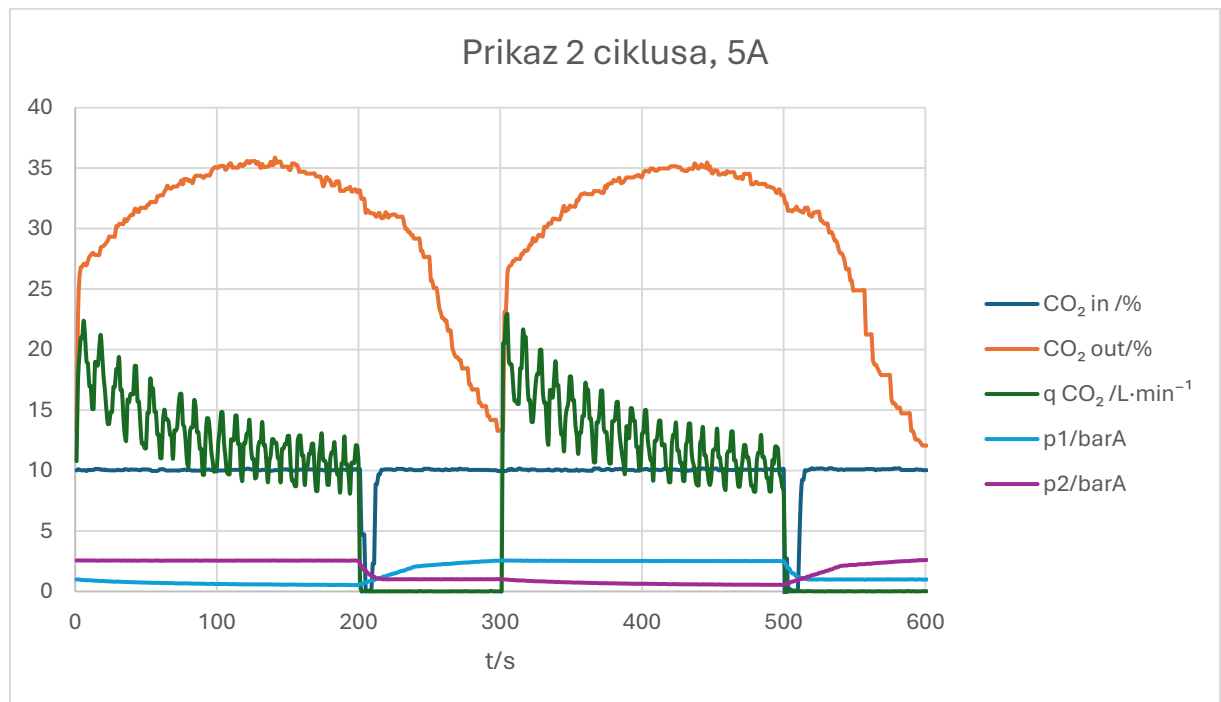
Može se primijetiti kako zeolit 5A prikazuje najveću izlaznu koncentraciju CO<sub>2</sub> od 36%, dok MOF PM3 prikazuje malo ispod 35%, a najlošiji 13X 33%. Zeolit 5A svojim je promjerom pora od 5 Å najbliži promjeru CO<sub>2</sub> što povoljno utječe na kvalitetu adsorpcije. Isto tako može se uočiti da kod sva tri adsorbenta dolazi do nepotpune desorpcije. Ta nepotpuna desorpcija vidljiva je na kraju istraživanja (od oko 9000. sekunde) gdje unatoč tome što nema više ulaznog toka CO<sub>2</sub> postoji mali porast koncentracije na izlazu kolone u desorpciji. Razlog tomu može biti i u karakteru same vakuum pumpe koja u ovom sustavu ne uspijeva postići vakuume niže od oko 0,5 barA, odnosno za potpuno desorpciju potrebni su značajno niži tlakovi. Idealno bi bilo ostvariti tlakove kod desorpcije do 50 mbara, no sam sustav to ne omogućuje te postoji mogućnost kod dužeg rada gomilanja CO<sub>2</sub> u samoj ispuni. S druge strane ostvarivanje tako niskih tlakova predstavlja velik tehnički i operativni izazov.

Na slikama slikama 16. a, b, c prikazan ciklus adsorpcije i desorpcije za obje kolone. Plavom i ljubičastom linijom vidimo promjene tlakova koji nam daju dobru ilustraciju kojem dijelu ciklusa se sustav nalazi. Kada u jednoj koloni tlak raste u drugoj pada jer se u onoj koloni u kojoj raste tlak događa adsorpcija, dok se u drugoj desorbira i tlak pada. Zelenom linijom

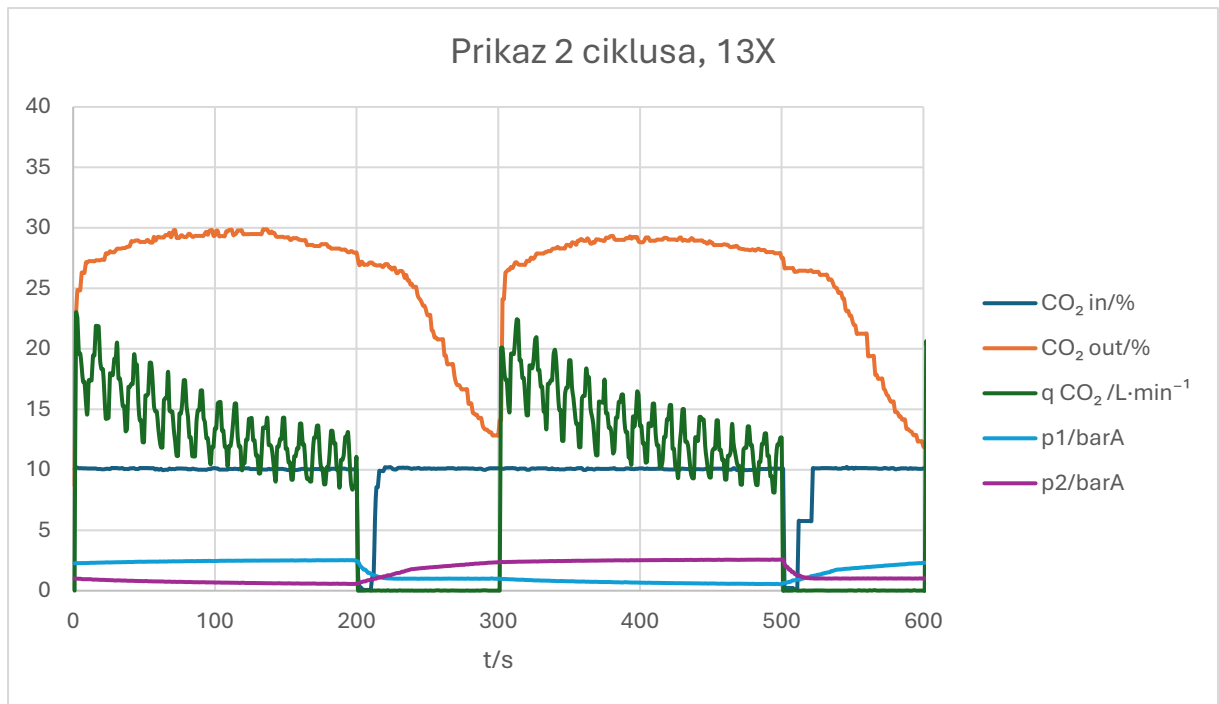
označen je protok CO<sub>2</sub> prilikom desorpcije membranskom vakuom pumpom. Jasno vidljive oscilacije toka vezane su uz samu prirodu rada membranske pumpe.

Ukupno trajanje pojedinog ciklusa je 300 s. Tijekom trajanja cijelog ciklusa od 300 s odvija se adsorpcija na jednoj koloni. Kod procjene učinka adsorpcije treba uzeti u obzir da se radni tlak uspostavlja skoro 100 s, te nemamo tijekom cijelog ciklusa maksimalnu adsorpciju. Tu može doći do gubitka dijela CO<sub>2</sub> kroz liniju produkta.

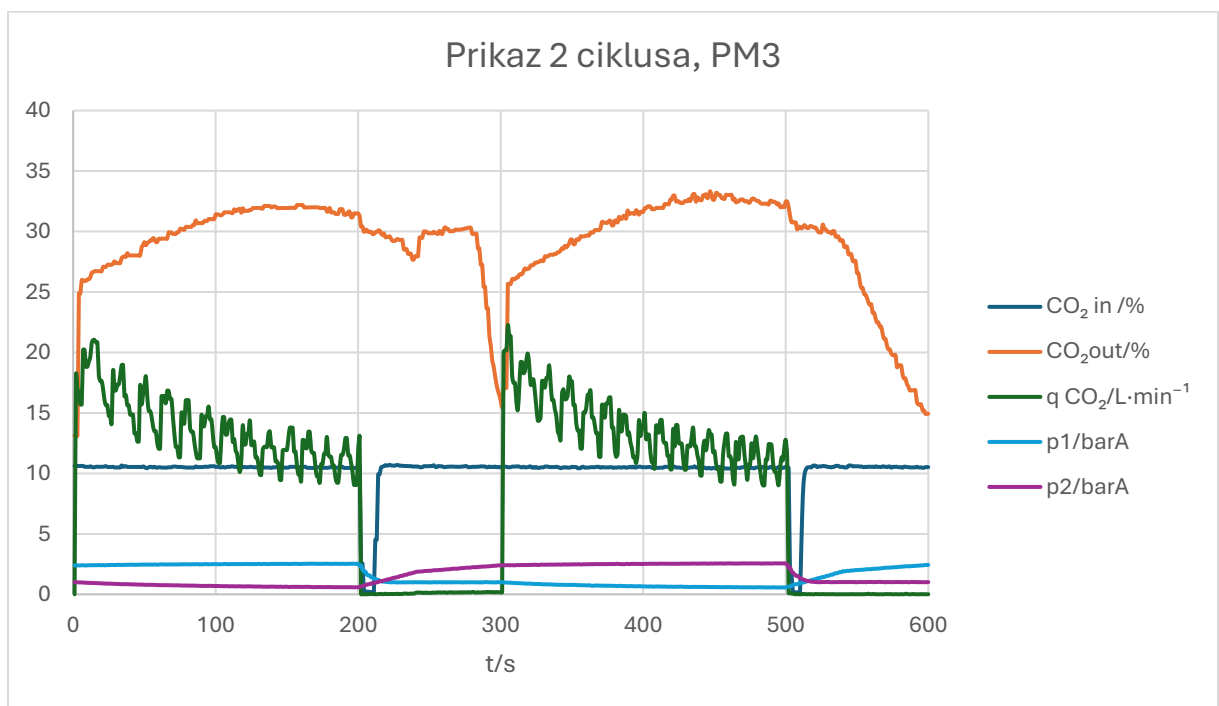
Proces desorpcije traje 200 s te se može vidjeti kako proces desorpcije traje 200 s što se jasno vidi praćenjem izgleda narančasta krivulja koja pokazuje izlaznu koncentraciju CO<sub>2</sub> i zelene koja prikazuje protok izlazne vakuom crpke. Krivulje desorpcije za sve tri ispune pokazuju slične karakteristike i koncentracije.



Slika 16.a, Prikaz 2 ciklusa 5A



Slika 16.b, Prikaz 2 ciklusa 13X



Slika 16.c, Prikaz 2 ciklusa PM3

Iz izmjerenih podataka može izračunati i bilanca tvari kako bi se ocijenio učinak sustava. Za izračun bilance tvari potrebno je odrediti ukupnu masu dodanog i desorbiranog CO<sub>2</sub>. Za taj izračun potrebni su podaci o koncentraciji i protoku plina. Treba uzeti u obzir da su mjerenja protoka provedena uređajima umjerenim za dušik ili zrak, te je potrebno izračunati korekcijski faktor mjerača i kontrolera protoka za svaku smjesu. Korekcijski faktor izračunava se iz izraza  $K = \sqrt{\frac{w \cdot M(\text{zraka}) + w \cdot M(\text{CO}_2)}{M(\text{zraka})}}$ . Gdje se masa CO<sub>2</sub> dobije se iz  $m(\text{CO}_2)/\text{g s}^{-1} = \frac{w \cdot q}{V_m} * M(\text{CO}_2)$ , i gdje q<sub>ulaz</sub> je ulazni protok zraka zbrojen s korigiranim protokom ulaznog CO<sub>2</sub> (L min<sup>-1</sup>), a q<sub>izlaz</sub> korigirana vrijednost izlaza protoka (na slici zeleno označena krivulja).

Integriranjem umnoška koncentracije CO<sub>2</sub> i pripadajućih korigiranog protoka dobivaju se mase adsorbiranog i desorbiranog CO<sub>2</sub>. Rezultati tih izračuna dani su sumarno u tablici 4.

Tablica 4. Ukupna mase adsorbiranog i desorbiranog CO<sub>2</sub> za sve ispune

m/g	Ciklus 1. ulaz	Ciklus 1. izlaz	Ciklus 2. ulaz	Ciklus 2. izlaz
<b>5A</b>	42,5	30,2	42,3	29,9
<b>13X</b>	42,0	27,8	41,8	27,6
<b>PM3</b>	44,1	28,8	44,2	29,2

Jasno je vidljivo da se bilance ulaza i izlaza imaju velike razlike za sve tri ispune. Općenito možemo reći da je ukupna masa desorbiranog CO<sub>2</sub> manja za 20 do 25% u odnosu na očekivanja. Mogući su brojni razlozi za ovu razliku. Prvo jasno je da postoji nepotpuna desorpcija zbog previsokog tlaka prilikom vakuumiranja te potencijalno dolazi do gomilanja CO<sub>2</sub> u kolonama. Taj problem se može vidjeti i na slikama 14. na kraju ispitivanja. Drugi mogući razlog je da dolazi do gubitaka CO<sub>2</sub> prilikom ispuštanja zraka za vrijeme faze smanjivanja tlaka (*blowdown*) kolone koja je u adsorpciji.

Vrlo slične bilance za sve tri ispune pokazuju kako su adsorpcije i desorpcije jednakih učinaka u obje kolone, te za ovakav sustava nema presudnu ulogu odabir bilo koje od ove tri ispune. Ono što se također može zaključiti iz ovakvog ispitivanja je da je nužna pažljiva optimizacija rada ovakvih sustava. Osim toga je nužno opremiti PSA sustave s mjernom opremom na svakom dijelu sustava kako bi sama optimizacija i kasnije kontrola rada uopće bila moguća.

Kroz ova ispitivanja pokazalo se da je nužno ostvariti jače vakuume tijekom desorpcije, te da je nužno kontrolirati i eventualno izdvojiti dio toka koji nastaje tijekom koraka ispuštanja tlaka (*blowdown*). Bolje učinke vjerojatno možemo ostvariti i promjenom trajanja pojedinih koraka i izmjenama tlakova u pojedinoj fazi procesa.

## 7. ZAKLJUČAK

U prvom dijelu istraživanja provedeno je ispitivanje kapaciteta adsorpcije CO<sub>2</sub> zeolita 5A i 13X te MOF-a PM3. Odabrani zeoliti 5A i 13X najkorišteniji su zeoliti za adsorpciju CO<sub>2</sub> u industriji, dok je PM3 nova vrsta MOF-a koja bi trebala imati veliki kapacitet adsorpcije CO<sub>2</sub>. Rezultati su pokazali kako je kapacitet adsorpcije 5A najveći i iznosi 0,152 g(CO<sub>2</sub>)/g(adsorbenta), što je jednako literaturnoj vrijednosti. Razlog tomu je povoljna širina pora i raspored kationa u rešetki. PM3 drugi je po kapacitetu adsorpcije te iznosi 0,133 g(CO<sub>2</sub>)/g(adsorbenta), no postoje velika odstupanja s literaturnim podacima. Također je to slučaj i kod 13X čiji kapacitet iznosi 0,0912 g(CO<sub>2</sub>)/g(adsorbenta). Kroz ova ispitivanja potvrđeno je da odabrani adsorbenti imaju visoku učinkovitost te da uspješno separiraju i adsorbiraju CO<sub>2</sub>.

U nastavku istraživanja ispitan je jednostupanjski PSA proces adsorpcije CO<sub>2</sub> sa sva tri adsorbenta. Sva tri adsorbenta pokazuju slične učinke, te postižu najveću koncentraciju od oko 35% uz ulaznu koncentraciju od 10% CO<sub>2</sub>. Zeolit 5A pokazao se najboljim te daje najveću čistoću, tj. izlaznu koncentraciju u iznosu 36%, s MOF PM3 dobiveno je 35%, a sa zeolitom 13X dobiveno je oko 34% CO<sub>2</sub>. U literaturi se u sličnim slučajevima navodi da je moguće dobiti do oko 40%, što odgovara dobivenim vrijednostima.

Masene bilance ulaza i izlaza pokazuju kako dolazi do velikih gubitaka CO<sub>2</sub> u nekom dijelu procesa. Pretpostavka je da je razlog tomu loša desorpcija pod vakuumom pri čemu se CO<sub>2</sub> ne može dovoljno učinkovito desorbirati te zaostaje u kolonama. Drugi mogući razlog gubitak je izlazak dijela CO<sub>2</sub> iz sustava tijekom tzv. *blowdown* faze gdje se smanjuje tlak kolone nakon adsorpcije. Rješenje ovog problema treba tražiti mjerenjem koncentracije CO<sub>2</sub> i na tom toku, te optimizacijom radnih uvjeta samog sustava

U ovo radu potvrdili smo kako PSA, odnosno, VPSA sustavi mogu se koristiti kao relativno jednostavni procesi za separaciju CO<sub>2</sub> iz dimnih plinova. Bitan odabir je izbor visoko

selektivnih adsorbenata s velikim kapacitetom i dobrom stabilnosti pri ponovljenim ciklusima adsorpcije/desorpcije. Svaki od uobičajenih adsorbensa odabira daje relativno slične rezultate, no zahtijevaju pažljivo optimiziranje rada sustava prema odabranom adsorbensu. Svaki od ispitivanih adsorbensa ima visok kapacitet i stacionarna točka se uspostavlja relativno brzo, u roku od 60 min.

Sasvim je jasno da bi se ovakav proces primijenio u praksi, te ostvarile čistoće izlaznog CO<sub>2</sub> do oko 90%, da je nužno provesti proces u više stupnjeva. Obično, prvi stupanj procesa ne može postići oporavak CO<sub>2</sub> veći od 40 do 60%, te se drugi i ostali stupnjevi koriste za daljnje poboljšanje čistoće CO<sub>2</sub> preko 90%.

Treba naglasiti potrebu za daljnjim istraživanjima kako bi se optimizirali adsorbenti i procesni uvjeti s ciljem postizanja većih ušteda energije i smanjenja emisija CO<sub>2</sub>, što je ključno za globalne napore u borbi protiv klimatskih promjena.

## 8. LITERATURA

- [1] Siriwardane, R. V.; Shen, M.-S.; Fisher, E. P.; Poston, J. A. Adsorption of CO<sub>2</sub> on Molecular Sieves and Activated Carbon. *Energy Fuels* 2001., 15., str 279.
- [2] 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* 2017, 114, 2182–2192., str 2182.
- [3] Raganati, F.; Miccio, F.; Ammendola, P. Adsorption of Carbon Dioxide for Post-combustion Capture: A Review. *Energy Fuels* 2021, 35, str 21845. – 21852., 12859.
- [4] Košutić, K.; FIZIKALNA KEMIJA II, Zbirka nastavnih tekstova za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije dodiplomskog studija, str 89.-112.
- [5] Wood, K. R.; Liu, Y. A.; Yu, Y. Design, Simulation, and Optimization of Adsorptive and Chromatographic Separations: A Hands-On Approach; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2021., str. 2.-5., 12.-16.
- [6] Nakao, S.; Yogo, K.; Goto, K.; Kai, T.; Yamada, H. Advanced CO<sub>2</sub> Capture Technologies: Absorption, Adsorption, and Membrane Separation Methods. *Journal of Carbon Capture and Storage*, str. 45.-51., str 49.
- [7] <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/adsorpcija.pdf> , pristupljeno 1. rujna 2024.
- [8] Abdul Kareem, F.A., Shariff, A.M., Ullah, S., Dreisbach, F., Keong, L.K., Mellon, N., Garg, S., Experimental measurements and modeling of supercritical CO<sub>2</sub> adsorption on 13X and 5A zeolites, *Journal of Natural Gas Science & Engineering* (2017), str 4.
- [9] Chuah, C. Y.; Li, W.; Yang, Y.; Bae, T.-H. Evaluation of Porous Adsorbents for CO<sub>2</sub> Capture under Humid Conditions: The Importance of Recyclability. *Chemical Engineering Journal Advances* 3 (2020) 100021
- [10] <http://hr.gaspurify.com/news/brief-introduction-of-pressure-swing-adsorption-psa-and-variable-temperature-adsorption-tsa/> , pristupljeno 1. rujna 2024.
- [11] Khajuria, H. Model-based Design, Operation and Control of Pressure Swing Adsorption Systems; November, 2011., str 33-35