



Academia Oamenilor de Știință din România
Universitatea POLITEHNICA din București
Facultatea de Energetică



RAPORT DE CERCETARE

**Temă de cercetare: Evaluarea performanțelor
materialelor adsorbante de CO₂**

ECHIPĂ DE PROIECT

Director proiect: Conf.dr.ing. Cristian DINCĂ

Cercetător senior: Prof. dr. habil. ing. Catinca SECUIANU

Asistent cercetare: As.drd.ing. Nela SLAVU

Cuprins

Introducere	3
1 Captarea și stocarea dioxidului de carbon	5
1.1 Importanța și potențialul CCS	6
1.2 Tehnologii de captare CO ₂	7
1.3 Adsorbția vs. Adsorbția	10
2 Caracteristicile materialelor adsorbante de CO ₂	14
2.1 Zeoliții	14
2.2 Cărbunele activat	16
2.3 Adsorbantii pe bază de amine	17
2.4 Structurile metal-organice (MOFs)	19
3 Echilibrele de faze și proprietățile termofizice în captarea CO ₂	21
3.1 Difuzia	21
3.2 Echilibrele de faze	23
3.3 Modelarea cu ecuații de stare	24
4 Tehnologia de adsorbție	30
4.1 Factori fundamentali pentru designul adsorbantilor	31
4.2 Procesul de regenerare a materialului adsorbant	33
4.3 Tehnologii de adsorbție pentru captarea CO ₂	35
5 Modelarea și simularea procesului de adsorbție	39
5.1 Ecuațiile modelului	40
5.2 Descrierea procesului simulat în Aspen	43
5.3 Indicatorii procesului de adsorbție	48
6 Rezultate	49
Concluzii	54
Bibliografie	56

Introducere

În ultimii ani s-au accentuat efectele încălzirii globale asupra planetei, odată cu creșterea acestui impact dioxidul de carbon a intrat în atenție datorită contribuției sale la gazele cu efect de seră și consecințele acestuia asupra schimbărilor climatice. Odată cu dezvoltarea continuă a industriei, în atmosferă au fost adăugate cantități mari de CO₂, din arderea combustibililor fosili, prin despăduriri și, de asemenea din prelucrarea diferitelor produse chimice. Rezultatul acestei creșteri și exploatari rapide din resursele naturale a crescut concentrația de CO₂ din atmosfera Pământului. Schimbările climatice pe care le observăm zilnic se datorează surplusului de CO₂ din atmosferă care a devenit acum o amenințare imediată pentru prosperitatea și existența noastră ca ființe umane de pe această planetă.

Concentrația dioxidului de carbon din atmosferă a crescut la aproape 400 ppm (părți per milion), reprezentând o creștere de peste 100 ppm în comparație cu nivelul din perioada pre-industrială [1]. În perioada 2000 – 2014 au fost înregistrate cele mai mari temperaturi a suprafeței globale a Pământului (începând din 1850), anul 2014 fiind cel mai cald din istoria modernă [2]. Trendul alarmant de creștere a temperaturii liniare arată că temperatura că, creșterea temperaturii în ultimii 50 de ani, din 1956 până în 2005, este de aproape două ori mai mare decât în cei 100 de ani din perioada 1906 – 2005. Deoarece CO₂ este cel mai important gaz cu efect de seră, în concentrația cea mai mare din totalul gazelor cu efect de seră, există o corelație incontestabilă între creșterea alarmantă a temperaturii și concentrația CO₂ din atmosferă.

Conform unor previziuni pentru perioada 2004 – 2030 [3], cererea de energie la nivel global ar crește cu aproximativ 53 %, ceea ce ar conduce la o creștere cu 55 % a emisiilor globale de CO₂. Combustibilii fosili ar fi principala sursă care să asigure necesarul de energie, în proporție de 83 %, iar ca un efect imediat producția de energie ar fi responsabilă pentru aproape 44 % din emisiile globale de CO₂ până în 2030, pe măsură ce cererea de energie electrică. Dacă nivelul emisiile de CO₂ nu este atenuat, poate provoca evenimente catastrofale care includ: creșterea nivelurilor oceanelor, dislocarea așezărilor umane și evenimente meteorologice extreme (frecvență mai mare a undelor de căldură, furtuni și inundații, secetă) [4]. Rezultatul final al acestui fapt ar fi lipsa de hrană, înmulțirea bolilor umane și, în final, a mortalității.

La nivel global, principalele gaze cu efect de seră emise de activitățile umane sunt:

- Dioxidul de carbon (CO_2) – utilizarea combustibililor fosili este sursa primară de CO_2 . De asemenea, CO_2 poate fi emis de impacturile directe induse de om asupra silviculturii și a altor utilizări ale terenurilor, cum ar fi prin defrișări, curățarea terenurilor pentru agricultură și degradarea solurilor. De asemenea, terenurile pot elimina CO_2 din atmosferă prin reîmpădurire, îmbunătățirea solurilor și alte activități.
- Metanul (CH_4): Activitățile agricole, gestionarea deșeurilor, consumul de energie și arderea biomasei contribuie la emisiile de CH_4 .
- Oxidul de azot (N_2O): Activitățile agricole, cum ar fi utilizarea îngrășămintelor, reprezintă sursa primară de emisii de N_2O . Combustia combustibililor fosili generează, de asemenea N_2O .
- Gazele fluorurate (gaze F): Procesele industriale, refrigerarea și utilizarea diverselor produse de consum contribuie la emisiile de gaze fluorurate, care includ hidrofluorocarburile (HFCs), perfluorocarburile (PFCs) și hexafluorura de sulf (SF_6).

Conform raportului IPCC [5] (Intergovernmental Panel on Climate Change) distribuția concentrațiilor gazelor cu efect de seră la nivel global este prezentată în Fig. 1. Se observă că CO_2 are cea mai mare parte, având un total de 76 % din total, iar arderea combustibililor și proceselor industriale reprezentând 65 %. Emisiile globale de gaze cu efect de seră pot fi, de asemenea, defalcate pe activitățile economice care duc la generarea lor. În Fig. 2 sunt prezentate pe sectoare de activitate.

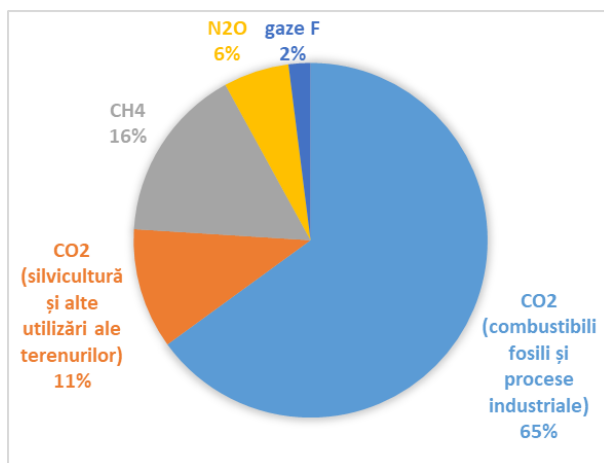


Fig. 1. Distribuția globală a gazelor cu efect de seră [5]

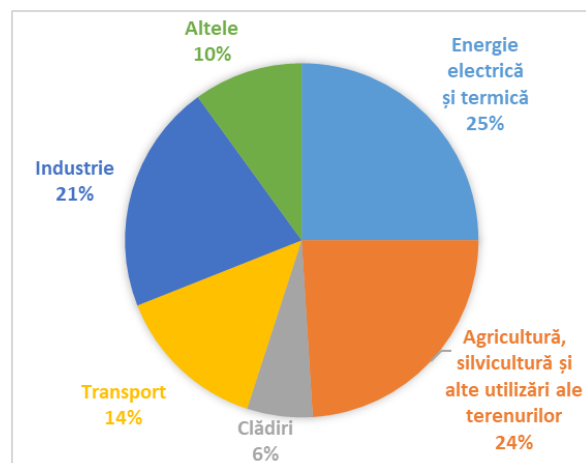


Fig.2. Distribuția globală a gazelor cu efect de seră pe sectoare de activitate [5]

În aceste condiții, există o nevoie urgentă de reducere a emisiilor globale de CO₂ în viitorul apropiat. Prin urmare agenda de cooperare globală privind reducerea emisiilor de CO₂ fără compromiterea creșterii economice, a securității și a nivelului nostru de trai a fost prezentată în mod explicit din punct de vedere al dezvoltării durabile pe termen lung. Ținând cont de evoluțiile recente în ceea ce privește tehnologiile de captare a CO₂, există o gamă largă de posibilități de îmbunătățire a acestora pentru captarea CO₂ provenit de la centralele electrice, ceea ce ar conduce la atenuarea celei mai mari surse generatoare de emisii de CO₂.

1 Captarea și stocarea dioxidului de carbon

Captarea și stocarea dioxidului de carbon (CCS), denumită uneori și captarea, utilizarea și stocarea dioxidului de carbon (CCUS), reprezintă un ansamblu de tehnologii care pot preveni eliberarea unor cantități mari de CO₂ în atmosferă.

Sunt trei direcții majore implicate în acest concept:

1. **Captarea** – separarea și comprimarea CO₂ provenit din diferite fluxuri gazoase produse în instalații industriale, cum ar fi centralele electrice pe cărbune sau gaz natural, fabrici de oțel, fabrici de ciment și instalații chimice și petrochimice.
2. **Transportul** – odată ce CO₂ este separat și comprimat, este transportat, de obicei prin conducte, către un loc de depozitare adecvat.
3. **Stocarea** – stocarea geologică a CO₂ la o scară adecvată pentru a susține realizarea unui proiect de tip CCS poate fi realizată prin injectarea subterană în formațiuni de rocă selectate (în principal, formări saline și rezervoare de hidrocarburi epuizate), de obicei la adâncimi de 1 km sau mai adânci. De asemenea, stocarea CO₂ poate fi realizată prin utilizarea acestuia, prin injectarea subterană în siturile de unde se extrage petrol, prin recuperarea îmbunătățită a petrolului (EOR) pe distanțe similare de adâncime. Alte opțiuni de utilizare, care implică în mod direct procesele industriale, se află într-o fază incipientă de dezvoltare tehnică, având un potențial mult mai mic de atenuare.

1.1 Importanța și potențialul CCS

În decembrie 2015, la Paris, a avut loc reuniunea celor 195 de țări care fac parte din UNFCCC, COP21, unde s-a stabilit obiectivul de a menține creșterea temperaturii globale la sub 2 °C. În cadrul adunării s-a pus problema de limitare a creșterii temperaturii la 1.5 °C. În această privință IPCC va prezenta un raport în 2018 privind implicațiile unui astfel de obiectiv.

Realizarea decarbonizării, oferind în același timp o cantitate de energie mai mare și o creștere economică, devine o provocare care trebuie îndeplinită prin implementarea mai multor soluții ecologice, inclusiv măsuri care cuprind eficiența energetică și gestionarea surselor regenerabile de energie, surselor de energie nucleară și alte surse cu emisii scăzute de CO₂ și implicit arderea combustibililor fosili și a biomasei cu CCS.

De-a lungul ultimului deceniu, de la lansarea raportului special din 2005 de IPCC cu privire la captarea și stocarea dioxidului de carbon, conceptul CCS a fost acceptat drept o soluție majoră de atenuare a schimbărilor climatice și inclus în toate scenariile majore de reducere a gazelor cu efect de seră (GHG). Prin urmare, pentru îndeplinirea obiectivelor pe termen lung privind atenuarea schimbărilor climatice, CCS joacă un rol esențial. În cel de-al cincilea raport de sinteză a evaluării IPCC (2014) s-a constatat că fără CCS, costurile de atenuare a schimbărilor climatice ar crește cu 138 %.

CCS este în prezent singura tehnologie disponibilă care poate reduce în mod semnificativ emisiile de GES din anumite procese industriale și este o opțiune tehnologică cheie de decarbonizare a sectorului energetic, în special în țările cu o cotă mare de combustibili fosili în producția de energie electrică. Prognoze independente și credibile sunt că, până în 2040, lumea va continua să se bazeze în principal pe energia din combustibili fosili, chiar și cu o creștere fără precedent a utilizării tehnologiilor cu emisii reduse de carbon și a măsurilor de eficiență energetică [6].

În ceea ce privește integrarea CSC, există 22 de proiecte pe scară largă privind CSC aflate în prezent în funcțiune sau în construcție în întreaga lume, capabile să captureze până la 40 de milioane de tone de CO₂ pe an (Mtpa). Aceste proiecte acoperă o gamă largă de industrii, inclusiv prelucrarea gazelor, energia electrică, îngrășăminte, producția de oțel, producția de hidrogen

(aplicații de rafinare) și produse chimice. Acestea sunt situate predominant în America de Nord, unde cea mai mare parte a capacității de captare a CO₂ este destinată utilizării în EOR [7].

Tehnologiile de captare a CO₂ pot fi aplicate la toate tipurile de centrale electrice noi pe bază de cărbune și gaz natural. În cazul centralelor existente, este nevoie de o rețofitare, ceea ce necesită un spațiu și o integrare extinsă pentru adaptarea sistemului de captare CO₂.

Prima aplicație la scară largă a tehnologiei de captare a CO₂ în sectorul energetic a început să funcționeze în octombrie 2014, la centrala electrică de la Boundary Dam din Saskatchewan, Canada. În SUA există două proiecte mari de captare a CO₂ la scară largă, la Kemper County Energy Facility din Mississippi și Petra Nova din Texas (2016-2017) [8].

Procesele industriale utilizate în fabricarea cimentului, oțelului, sticlei, celulozei și hârtiei, chimicalelor și prelucrarea gazelor naturale, generează cantități semnificative de CO₂ în atmosferă, reprezentând aproape 21 % din totalul emisiilor de CO₂ la nivel global.

Tehnologiile de captare/separare a CO₂ sunt aplicate la scară largă în industria gazelor naturale și a îngrășămintelor de zeci de ani. De asemenea, în anul 2016, a fost lansat primul proiect CCS la scară largă din industria fierului și oțelului, în Abu Dhabi din Emiratele Arabe Unite (UAE) [8].

În unele cazuri, emisiile de CO₂ sunt un produs secundar al proceselor de fabricație. În aceste cazuri (cum ar fi fabricarea cimentului, a sticlei și fabricarea oțelului de furnal), CCS este singura opțiune tehnologică care poate contribui la reducerea semnificativă a emisiilor.

1.2 Tehnologii de captare CO₂

Dioxidul de carbon se formează în timpul arderii, iar tipul procesului de ardere influențează în mod direct alegerea unui proces adecvat pentru separarea CO₂. Tehnologiile de captare CO₂ sunt disponibile pe piață, dar sunt foarte costisitoare în general, deținând o cotă de aproximativ 70 – 80 % din costul total al unui sistem CCS complet, inclusiv captarea, transportul și stocarea [9]. Prin urmare, direcțiile de cercetare și dezvoltare în domeniul tehnologiilor de captare sunt axate pe reducerea costurilor operaționale și pe reducerea penalității de energie. Există trei tipuri de tehnologii de captare CO₂ asociate cu tipul procesului de ardere, și anume: post-combustie, pre-combustie și oxi-combustie. Aceste trei tehnologii sunt prezentate în Fig. 3.

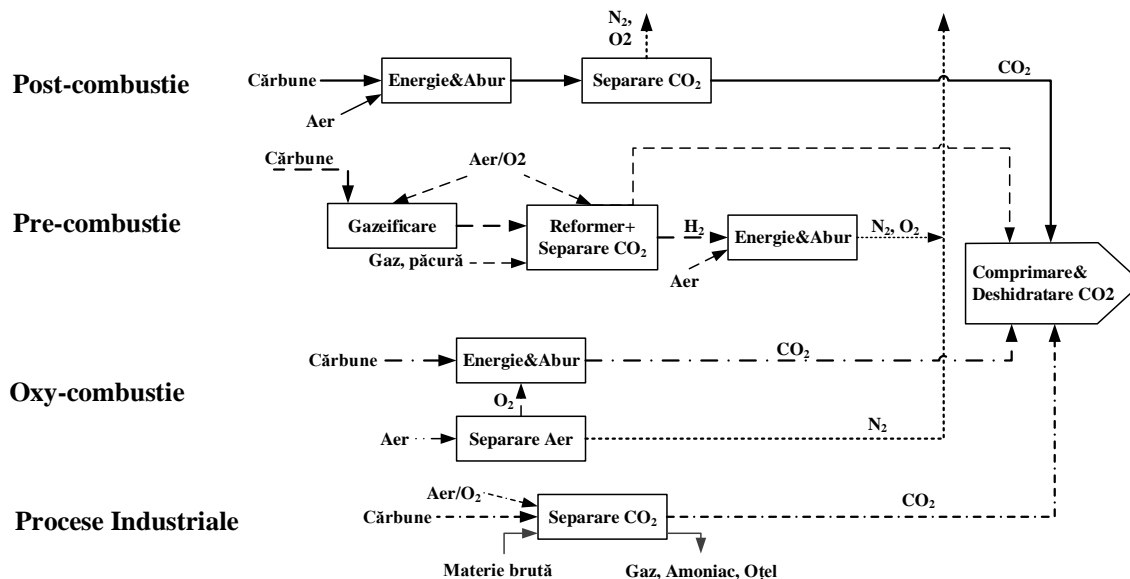


Fig. 3. Tehnologiile de captare CO₂ [5]

Tehnologia de captare CO₂ post-combustie

Prin acest proces, dioxidul de carbon este separat după ce are loc arderea combustibilului. Aceste tehnologii sunt preferate deoarece se pot integra în centralele electrice deja existente. Tehnologia de captare post-combustie prin absorbție chimică utilizând amine a fost validată tehnic și economic la scară industrială. Cu toate acestea, provocarea majoră pentru captarea CO₂ post-combustie este tratarea unui volum foarte mare de gaze de ardere, cu un conținut diferit de CO₂, în funcție de tipul de combustibil utilizat, acest lucru având un impact asupra dimensiunilor și performanțelor de captare a procesului aplicat. De exemplu, la arderea cărbunelui, concentrația de CO₂ din gazele de ardere este cuprinsă în intervalul 7-14 %, în schimb la arderea gazului natural, această concentrație este mai mică, respectiv 4-7 % [10]. Un alt dezavantaj major al acestei tehnologii este cantitatea de energie termică utilizată în proces, acesta are un efect imediat asupra prețului energiei electrice.

Tehnologia de captare CO₂ pre-combustie

În acest proces, combustibilul (cărbune/biomasă sau gaz natural) este tratat înainte de ardere. În cazul cărbunelui/biomasei, înainte de aplicarea procesului de captare CO₂ pre-combustie, are loc procesul de gazeificare, în urma acestui proces rezultă un gaz alcătuit în principal din CO și H₂, apoi gazul fiind supus unei reacții de schimbare apă – gaz (WGS), formând

mai mult H₂, în timp ce CO este transformat în CO₂. Concentrația ridicată de CO₂ din gazul ce urmează a fi tratat, facilitează procesul de captare [11].

Tehnologia de captare CO₂ oxy-combustie

În procesul oxi-combustie se utilizează oxigen în locul aerului pentru arderea combustibilului. Prin această metodă se reduce cantitatea de nitrogen din gazele de ardere care afectează ulterior procesul de separare. Reducerea substanțială a NO_x-ului termic este un alt avantaj al acestui proces [12]. Prin utilizarea oxigenului pur pentru ardere, gazele de ardere sunt compuse în principal din CO₂, H₂O, particule solide și SO₂. Particulele solide și SO₂ pot fi înlăturate prin metodele convenționale, utilizarea unui electrofiltru, respectiv prin desulfurare. Gazele de ardere rămase conțin o concentrație ridicată de CO₂, 80 – 98 % în funcție de combustibilul utilizat [13], acestea pot fi comprimate, transportate și depozitate. Acest proces este fezabil din punct de vedere tehnic [12], dar necesită cantități mari de oxigen, oxigen care vine dintr-un proces intensiv energetic, respectiv dintr-o unitate de separare a aerului [14].

În Tab. 1 sunt centralizate câteva dintre avantajele și dezavantajele celor trei tipuri de tehnologii de captare CO₂.

Tab. 1. Avantajele și dezavantajele tehnologiilor de captare [15 – 17]

<i>Tehnologie</i>	<i>Avantaje</i>	<i>Dezavantaje</i>
<i>Post-combustie</i>	Tehnologie matură în comparație cu alte procese, cu integrare ușoară în centralele electrice existente. Principiu de funcționare similar implementat în mai multe industrii, în întreaga lume. Validată tehnic la scară largă, prin integrarea într-o centrală de 110 MW (proiectul Boundary Dam de Sask Power in Canada).	Necesită o cantitate mare de energie termică pentru regenerarea solvenților utilizați. Grad de coroziune ridicat al solvenților utilizați. Costuri mari de capital și exploatare. Integrarea acestei tehnologii conduce la scăderea puterii centralei electrice cu cca. 30 % și a eficienței cu cca. 11%.
<i>Pre-combustie</i>	Tehnologie existentă cu emisii foarte scăzute. Eficiență de absorbție ridicată datorită concentrației ridicate de CO ₂ . Practică utilizată în alte sectoare industriale. Penalitate de energie mai scăzută (cca. 20 %) în comparație cu captarea post-	Problemele legate de transferul de căldură datorită temperaturilor ridicate din proces și de utilizarea combustibilului bogat în hidrogen în turbine cu gaz, scad eficiența instalației energetice. Penalitate de energie mare pentru regenerarea absorbantului.

	combustie (cca. 30 %) pentru o eficiență de captare de 90 %.	Câteva instalații IGCC aflate în exploatare la nivel mondial, care au întâmpinat probleme de experiență și aplicare.
Oxi-combustie	<p>Concentrația ridicată a CO₂ din gazele de ardere îmbunătățește eficiența procesului de separare.</p> <p>Tehnologie relativ simplă, cu posibilitatea integrării în centralele deja existente.</p> <p>Tehnologii mature de separare a aerului. Volumul de gaz care trebuie manipulat este redus semnificativ, astfel echipamentele necesare sunt mai mici și disponibile în comerț.</p>	<p>Poate provoca o coroziune excesivă datorită concentrațiilor ridicate de CO₂ și SO₂.</p> <p>Producerea de O₂ este un proces costisitor. Combustia cu oxigen este un proces dificil ce poate genera complicații.</p> <p>Această tehnologie trebuie testată la scară comercială.</p>

Separarea CO₂ post-combustie din volume mari de gaze la presiune atmosferică este cea mai promițătoare tehnologie de captare. În comparație cu tehnologia pre-combustie care este limitată la integrarea în centralele existente, și cu tehnologia oxi-combustie care este foarte costisitoare, captarea post-combustie rămâne deocamdată tehnologia cea mai viabilă atât din punct de vedere tehnic cât și economic.

1.3 Absorbția vs. Adsorbția

Separarea CO₂ din fluxurile de gaze poate fi realizată prin mai multe metode fizice și chimice de separare, aceste metode sunt următoarele: absorbție, adsorbție, membrane, criogenie care au fost dezvoltate până în prezent, și metode mai noi cum ar fi lichide ionice.

În continuare sunt prezentate metodele de captare CO₂ prin absorbție și adsorbție, absorbția fiind cea mai dezvoltată metodă, iar adsorbția este metoda pe care am ales să o studiez în acest proiect.

Absorbția

Procesul de captare CO₂ prin absorbție chimică pe bază de amine (monoethanolamină – MEA, diethanolamină – DEA, etc.), în diferite concentrații (10 – 40 %), este un proces aplicat în industrie de 60 ani. Acesta constă în afinitatea aminei pentru CO₂ și este prezentat în Fig. 4. Într-o primă etapă, gazele și solventul chimic sunt introduse într-o coloană de absorbție, unde are loc reacția dintre amină și CO₂. După această etapă, gazele trate sunt evacuate pe la partea superioară

a coloanei, iar solventul chimic bogat în CO₂ este trimis la o coloană de desorbție unde are loc regenerarea solventului. Pe la partea superioară a coloanei de desorbție se colectează CO₂ pur pentru comprimarea, transportul și stocarea acestuia. Regenerarea solventului chimic bogat în CO₂ are loc la o temperatură de aproximativ 125 °C. După etapa de regenerare solventul sărac în CO₂ este recirculat către coloana de absorbție, prin intermediul pompelor, dar nu înainte de a ceda o parte din căldură solventului bogat în CO₂, reducând-se în acest mod necesarul de energie termică în coloana de absorbție. Căldura necesară regenerării, de obicei este luată de la corpul de medie presiune al turbinei cu abur.

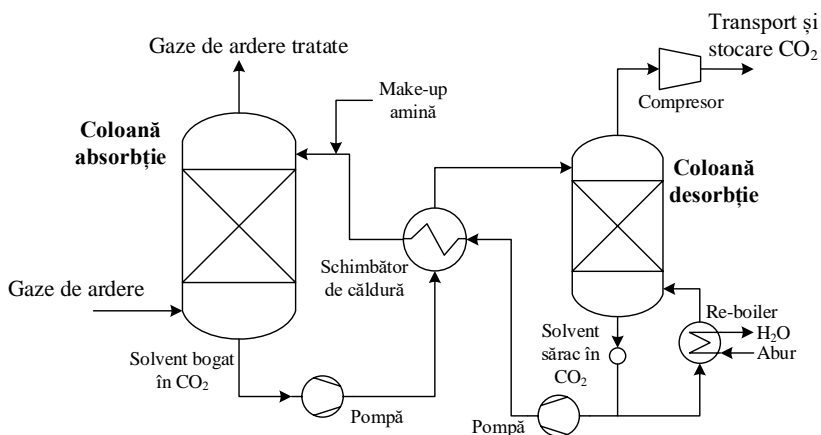


Fig. 4. Procesul de captare CO₂ prin absorbție chimică [15]

Procesul de captare CO₂ prin absorbție chimică are următoarele dezavantaje:

- Capacitate redusă de încărcare a solventului (g CO₂ absorbit/g absorbant);
- Înlocuirea regulată a echipamentelor datorită ratelor ridicate de coroziune a aminelor utilizate;
- Degradarea aminei în prezența NO_x, SO_x, HCl, HF și O₂, acest lucru conduce la o cantitate mai mare de amină adăugată pentru păstrarea unei anumite eficiențe de captare (de obicei de 90 %). În cazul captării CO₂ de la o centrală electrică pe bază de cărbune, procesul de absorbție chimică cu MEA nu poate fi aplicat înainte de îndepărtarea SO₂ din fluxul gazos, deoarece MEA suferă o degradare oxidantă care formează produse ireversibile.
- Cantitatea de energie necesară pentru regenerarea solventului chimic conduce la scăderea puterii centralei electrice și implicit la creșterea prețului energiei electrice.

Se studiază în continuare acest proces, pentru a găsi căi de îmbunătățire a performanțelor procesului și a solvenților utilizați. Între timp, tehnologiile alternative câștigă mult interes și atenție, o astfel de tehnologie este captarea CO₂ prin adsorbție.

Adsorbția

Adsorbție de gaz este un proces de separare în care o componentă gazoasă este separată de un curent de gaz prin utilizarea unui material solid. Componenta gazoasă intră în contact cu substanța solidă și este adsorbită din faza gazoasă pe suprafața solidă.

Adsorbanti sunt unici prin modul în care aceștia pot fi adaptați pentru a capta CO₂ din fluxurile gazoase fie post/pre-combustie, în funcție de mai mulți factori. Fig. 5 este o schemă generală pentru captarea CO₂ prin adsorbție post-combustie, după cum se poate observa există mai multe similitudini cu diagrama flux pentru absorbție.

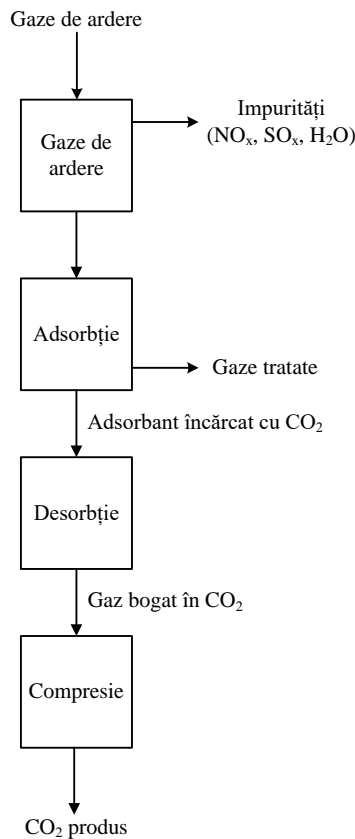


Fig. 5. Diagrama flux [18]

În procesele de adsorbție CO₂ fluxul de gaze de ardere trebuie să treacă printr-o etapă de pre-tratament pentru a reduce concentrația de impurități, cum ar fi NO_x, SO_x, și H₂O în fluxul de gaz. Aceste impurități concurează cu moleculele de CO₂ pentru locurile de adsorbție, reducând drastic capacitatea de adsorbție a materialului adsorbant. Este deosebit de important ca gazele de ardere să fie uscate înainte de adsorbție.

S-a dovedit că apa nu concurează doar la locurile de adsorbție, ci și degradează structura cristalină a unor adsorbanți. După pretratare, gazul trebuie să fie răcit la aproximativ temperatura camerei înainte de etapa de adsorbție. Cei mai mulți adsorbanti prezintă o scădere drastică a capacității de adsorbție la temperaturi ridicate (>100°C). În funcție de adsorbant, CO₂ va fi absorbit fie prin interacțiuni fizice slabe (fizicosorbție) sau interacțiuni chimice puternice (chemosorbție). Fizicosorbția este de obicei asociată cu o căldură mai mică de reacție decât chemosorbția, ceea ce conduce în etapa de desorbție la un consum mai mic de energie. După adsorbție, adsorbantii trec printr-o etapă de desorbție. În timpul desorbției, CO₂ gazos este condus în afara adsorbantului și adsorbantul este, prin urmare, regenerat în proces.

Materialele adsorbante pentru captarea dioxidului de carbon se află în stadiul de cercetare-dezvoltare și sunt considerate una dintre numeroasele tehnologii promițătoare de captare a CO₂. Unele dintre avantajele materialelor adsorbante de CO₂, față de alte opțiuni de captare, inclusiv față de aminele apoase, sunt următoarele [18, 19]:

- Reducerea penalității de energie: reducerea căldurii latente de vaporizare a apei, dezvoltarea recuperării de căldură va reduce sensibil necesarul de căldură.
- Rată de coroziune mică: nu sunt necesari inhibitori de coroziune, lipsa mediului coroziv permite utilizarea unor echipamente mai puțin costisitoare.
- Economisirea apei: necesar mic de apă de răcire, deșeuri lichide neglijabile.
- Probleme operaționale mai mici: nu mai apar problemele legate de funcționarea lichidelor.

2 Caracteristicile materialelor adsorbante de CO₂

Atunci când se analizează procesul de adsorbție pentru captarea CO₂, este important ca materialul adsorbant (adsorbantul) să posede anumite calități, cum ar fi [20]:

1. Capacitate ridicată de adsorbție a CO₂: ca regulă generală, un adsorbant trebuie să posede o capacitate de adsorbție de 0.088-0.176 g CO₂/g adsorbant [21].
2. Suprafață mare: sugerează mai multe site-uri de suprafață pentru adsorbția CO₂, ceea ce duce la o capacitate mare de adsorbție.
3. Cinetică rapidă: CO₂ se va adsorbi mai repede.
4. Selectivitate ridicată pentru CO₂: CO₂ ar trebui să absoarbă în mod preferențial la adsorbant. Selectivitatea determină și puritatea CO₂ produs în timpul desorbției.
5. Condiții de regenerare moderate: valori mai mici ale condițiilor de regenerare (temperatură și presiune), etapa de regenerare va fi mai puțin costisitoare.
6. Stabilitatea în timpul ciclului de adsorbție/desorbție: durata de viață a adsorbantului are un impact semnificativ asupra costurilor de funcționare a sistemului.
7. Toleranța față de impurități: adsorbantul trebuie să fie tolerant la impuritățile comune ale gazelor de ardere, cum ar fi NO_x, SO_x și la vaporii de apă. Impuritățile pot reduce în mod semnificativ capacitatea de adsorbție a adsorbantului și chiar să degradeze structura cristalină a adsorbantului.
8. O gamă largă de proprietăți reglabile: permite adsorbantului să fie adaptat la diferite medii de operare.
9. Cost redus: varietatea materiilor prime pentru fabricarea materialelor adsorbante de CO₂.

Printre materialele potențiale pentru separarea CO₂ dintr-un flux de gaze se numără: cărbunele activ, silicagelul, zeoliții, structurile metal-organice (MOFs), adsorbții pe bază de amine și compuși înrudiți.

2.1 Zeoliții

Zeoliți sunt structuri ordonate de aluminosilicați cristalini poroși. Studiile anterioare privind adsorbția de CO₂ folosind zeoliții au arătat că mecanismul primar este cel de adsorbție fizică [22, 23]. Zeoliți sunt în măsură să adsorbă CO₂ în mare parte datorită prezenței aluminiului

în structura silicat. Prezența aluminiului (Al) induce o sarcină-cadru negativă, care este compensată cu schimbul de cationi (adesea alcalini) în spațiul porilor. Acești cationi alcalini permit zeoliților să adsorbă gaze acide, cum ar fi CO₂ [24]. În mod ideal, se dorește un raport siliciu-aluminu (Si/Al) scăzut, inducând prezența mai multor cationi [25].

Înainte de procesul de adsorbție cu zeoliți, gazele de ardere trebuie să fie răcite la aproximativ 0-100°C și aplicat un proces de pre-tratare, pentru îndepărtarea impurităților, cum ar fi SO_x, NO_x, și a vaporilor de apă. Zeoliții tind să fie mai sensibili la vaporii de apă decât gazele acide datorită naturii lor hidrofile [25]. Moleculele polare de H₂O vor adsorbi preferențial cationii schimbabili, eliberând în mod eficient locurile de adsorbție pentru moleculele de CO₂ [26].

După pre-tratament, gazele de ardere sunt puse în contact cu materialul adsorbant pentru reținerea de CO₂. Cinetica de adsorbție este extrem de favorabilă pentru adsorbția CO₂ de către zeoliți. În cele mai multe cazuri, se ajunge la o capacitate maximă în câteva minute. Zeoliții au capacități de adsorbție relativ ridicate în anumite condiții de funcționare (0-100 °C, 0.1-1 bar), dar arată scăderi semnificative ale capacității de adsorbție la temperaturi ridicate și condiții de umiditate. Capacitatea de adsorbție a zeoliților în condițiile de funcționare specificate mai sus variază între 0.004-0.216 gCO₂/gzeolit [24]. Deși adsorbția folosind zeoliții este clasificată ca adsorbție fizică, studiile au constatat că unele molecule de CO₂ sunt adsorbite chimic pe suprafața zeoliților sub formă de carbonați și carboxilați. Dacă desorbția se realizează cu ajutorul unui proces de variație a presiunii aceste molecule de CO₂ adsorbite chimic nu pot fi eliberate de pe suprafața materialului. Acest lucru are ca rezultat o reducere a capacității de adsorbție, ce variază între 0.007-0.022 gCO₂ /gzeolit [22, 26]. Cu toate acestea, cu ajutorul unui sistem cu variația temperaturii s-a demonstrat că regenerarea completă poate fi realizată la temperaturi de aproximativ 350 °C [24].

Adsorbția de CO₂ prin utilizarea zeoliților este potrivită pentru fluxurile de gaze post-combustie, datorită cineticii lor favorabile și capacității de adsorbție în condiții de funcționare ușoare. Pentru o performanță optimă de adsorbție folosind zeoliți fluxul de gaze de ardere trebuie să fie curățat de impurități (NO_x, SO_x) și de vaporii de apă, înainte de adsorbție. Pentru a recupera toată cantitatea de CO₂ adsorbită de către zeolit, este recomandată pentru etapa de desorbție metoda prin variația temperaturii. Procesul de variație a temperaturii va elimina și cantitatea de CO₂ care este adsorbită chimic.

2.2 Cărbunele activat

Cărbunele activat sau carbonul activat are un avantaj față de alți adsorbanți datorită stabilității termice ridicate și a costului redus cu materia primă [25]. Cărbunele activat poate fi format dintr-o varietate de materiale, inclusiv cărbuni, subproduse industriale, din lemn sau din alte surse de biomasă [26, 27]. Cu toate că variația mare a materiilor prime reprezintă un avantaj, aceasta contribuie și la variații mari ale distribuției porilor, structurii porilor și dimensiunii porilor. Acest lucru duce adesea la o variație largă a performanțelor adsorbantilor. Această secțiune se va concentra doar pe studiul cărbunilor activi, deoarece aceștia sunt foarte bine cunoscuți ca materiale adsorbante de CO₂. Cu toate acestea, alți adsorbanti pe bază de carbon activ au apărut pentru captarea CO₂, cum ar fi sitele moleculare de carbon [28, 29] și nanotuburilor de carbon [30].

Înainte de adsorbția cu cărbune activat, gazele de ardere trebuie să fie răcite la 25-75 °C și curățate de NO_x, SO_x și de vaporii de apă. Impuritățile cum ar fi NO_x, SO_x, și vaporii de apă s-au dovedit a concura cu CO₂ pentru locurile de adsorbție. Așa cum este și în cazul zeoliților, cărbunele activat este extrem de sensibil la H₂O (chiar dacă acesta este hidrofob în natură). Un studiu în care s-a utilizat cărbune activat, la 0 °C și 1 bar, a arătat că în prezența apei, capacitatea de adsorbție a scăzut cu aproximativ 75% [24].

După pre-tratament, gazele de ardere intră în contact cu cărbunele activ pentru adsorbția CO₂. Adsorbția prin carbon activat este o metodă de adsorbție fizică. Cinetica de adsorbție a CO₂ pentru cărbunele activat este similară cu cea a zeoliților, capacitatea fiind atinsă în câteva minute. Ca și în cazul zeoliților, studiile au arătat că pe măsură ce temperatura sistemului crește, capacitatea de adsorbție de CO₂ a cărbunelui activat scade. Cărbunii activi sunt mai eficienți în jurul temperaturii camerei, s-a dovedit că prezintă o capacitate mai redusă de adsorbție de CO₂ la temperatura și presiunea la care se lucrează cu zeoliții. Capacitatea de adsorbție a cărbunelui activat în condiții de funcționare ușoare (0.1-1 bar CO₂ și 25-75 °C) variază între 0.003-0.154 gCO₂/gcărbune activ, mai scăzută decât cea a zeoliților în condiții similare de operare [24]. Cu toate acestea, studiile au arătat că atomii de cărbune activat sunt superiori zeoliților la presiuni ridicate. Un studiu care a comparat PX21 cărbune activat și zeolit 5A, la temperatură ambiantă și presiunea parțială a CO₂ de 10 bar, a arătat că cărbunele activ are o capacitate de 0,44 gCO₂/gcărbune activ, în timp ce zeolitul are o capacitate de 0,22 gCO₂/gzeolit [26]. Studiile ulterioare au comparat G-32H cărbune activ și zeoliții 4A și 13X, s-a constatat că cărbunele activ a avut o capacitate de adsorbție

a CO₂ mai mică decât zeoliții, în cazul în care presiunea dioxidului de carbon este mai mică decât 1.7 bar. Cu toate acestea, peste o presiune a CO₂ de 1.7 bar, cărbunele activ a prezentat o capacitate de adsorbție a CO₂ mai mare decât a zeoliților testați [31]. Cărbunele activat MAXSORB, s-a dovedit a avea o capacitate de adsorbție a CO₂ la fel de mare (de 1,13 gCO₂/g_{cărbune activ}) la o presiune a CO₂ de 35 bar și temperatura camerei.

Studiile privind adsorbția cu cărbune activat au arătat, de asemenea, că căldura de adsorbție a cărbunelui activat este mai mică decât cea a zeoliților [32]. Din cauza căldurilor inferioare de adsorbție, cărbuni activi pot fi regenerați ușor cu ajutorul unui sistem cu variația presiunii în locul sistemelor cu variația temperaturii, acestea fiind mari consumatoare de energie și de timp, utilizate pentru a regenera zeoliții [25].

Cărbunii activi vor rămâne competitivi pe viitor, datorită costurilor materiilor prime reduse și a metodei de regenerare. Ca și în cazul zeoliților, este necesară o etapă de pre-tratament pentru o adsorbție eficientă a CO₂. Cărbunele activat prezintă capacități de adsorbție ridicate de CO₂ la presiuni ridicate și temperaturi moderate. Acest lucru sugerează faptul că sunt aplicabile pentru captarea CO₂ pre-combustie din fluxurile de gaze cu o presiune ridicată.

2.3 Adsorbanții pe bază de amine

Adsorbanții ce funcționează pe bază de amine constau dintr-o amină imobilizată pe suporturi solide de silice (se mai numesc și silice impregnate cu amină). Cercetătorii au trecut la imobilizarea aminei pentru a rezolva unele dintre problemele majore ale procesului de captare CO₂ prin adsorbție chimică pe bază de amine, cum ar fi: costuri ridicate de regenerare (datorită volumului mare de lichid asociat cu adsorbția aminei), gradul de coroziune al echipamentelor datorită aminei și pierderea aminei din cauza evaporării în coloana de desorbție. Impregnând suportul de silice cu amină, este adesea la fel de simplu ca și amestecarea celor două materiale. Este nevoie de un timp de amestecare, suficient pentru a permite aminei să difuzeze în spațiul porilor de silice pentru a crea site-uri active pentru adsorbție. Cea mai comună amina utilizată pentru impregnare este poli (ethylenimine) (PEI) din cauza concentrației sale ridicate de amină cu aproximativ 33 % azot [24].

Înainte de procesul de adsorbție pe bază de amine, este important să se răcească gazele arse între 50-75 °C și să se îndepărtează impuritățile precum NO_x și SO_x . La temperaturi ridicate adsorbantii pe bază de amine se degradează, limitând în mod semnificativ capacitatea lor de adsorbție a CO_2 [24]. Impuritățile, cum ar fi oxizii de azot și oxizii de sulf, au un impact negativ asupra aminei utilizate, deoarece procesul de adsorbție pe bază de amine se realizează prin intermediul chemisorbției [25]. Acest lucru înseamnă că adsorbția va avea loc prin reacții chimice similare cu cele ce apar în cazul adsorbției chimice pe bază de amine. Este bine cunoscut faptul că NO_x și SO_x reacționează ireversibil cu aminele formând-se produse secundare nedorite, reducând astfel capacitatea de adsorbție a materialului adsorbant. Spre deosebire de alți adsorbanți, adsorbantii pe bază de amine nu cer ca fluxul de gaze de ardere să fie uscate înainte de adsorbție. S-a demonstrat că apa este un factor ce contribuie la creșterea eficienței de adsorbție permițând formarea de bicarbonat. Studiile în care s-au examinat structura de silice SBA-15, impregnată cu TEPA și DEA, au arătat o creștere a eficienței de adsorbție de 20 %, în condiții de umiditate [32]. Un raport molar de 1:1 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ este considerat a fi optim pentru adsorbție [24].

Adsorbția este influențată în mod semnificativ de suportul de silice. Cadrele de silice amorfe au de obicei o matrice aleatoare a dimensiunilor porilor și formelor. Acest lucru conduce adesea la o distribuție slabă a aminei în structura porilor. Din acest motiv, sunt de preferat suporturile de silice mezoporoase realizate cu o distribuție a mărimii porilor uniformă. Interesant este faptul că s-a dovedit că presiunea parțială a CO_2 are un impact scăzut asupra capacității de adsorbție, spre deosebire de cazul zeoliților și a cărbunilor activi, prin urmare acești adsorbanti pot fi utilizați atât în cazul captării post-combustie, cât și în cazul captării pre-combustie. Capacitatea de adsorbție în condiții de funcționare de 0.05-1 bari și 25-75 °C, variază între 0.089 și 0.22 $\text{g}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{adsorbant}}$ [24].

Din moment ce adsorbția pe bază de amine are loc prin intermediul chemisorbției, un proces cu variația temperaturii este necesar pentru desorbție. Studiile au examinat TEPA, MCM-41 și SBA-15 încărcate pe suporturi de silice, acestea au prezentat o pierdere de 4-9% din capacitatea de adsorbție a materialului după regenerare, din cauza evaporării aminei [33, 34].

Adsorbantii pe bază de amine prezintă un avantaj prin faptul că, capacitatea lor de adsorbție nu este foarte afectată de presiunea parțială a CO_2 . Acest lucru conduce la utilizarea lor pentru

captarea CO₂ dintr-un flux gazos post-combustie sau pre-combustie. Cu toate acestea, necesitatea unei etape de desorbție prin creșterea temperaturii și pierderea capacității de adsorbție în urma acestui proces este o preocupare care trebuie să fie abordată în viitor.

2.4 Structurile metal-organice (MOFs)

Structurile metal-organice sunt o clasă de adsorbanti în curs de dezvoltare de structuri cristaline microporoase compuse din molecule cationice centrale legate între ele prin elemente de legătură organice (liganzi) pentru a forma o structură 3-D. MOFs au cunoscut recent o creștere în popularitate datorită aplicațiilor lor în separarea gazelor, cataliză, optice neliniare, și de stocare a gazelor [35-36]. MOFs sunt deosebit de interesante ca material adsorbant de CO₂ datorită capacității de adsorbție, dimensiunii porilor și topografia acestora.

Pentru adsorbția CO₂ folosind MOFs, gazele de ardere trebuie să fie răcite la aproximativ 25 °C și tratate pentru îndepărtarea impurităților, cum ar fi NO_x, SO_x, și a vaporilor de apă. Studiile au arătat că, capacitatea de adsorbție a MOFs scade odată cu creșterea temperaturii [24]. În cazul în care impuritățile sunt prezente, acestea vor concura cu CO₂ pentru locurile de adsorbție, reducând drastic capacitatea de adsorbție a MOFs. S-a dovedit că vaporii de apă prezintă o problemă deosebit de mare în timpul adsorbției. Dacă aceștia nu sunt îndepărtați, moleculele de apă se vor deplasa deasupra elementelor de legătură și creând astfel defecte structurale în rețeaua cristalină a MOFs. De asemenea, studiile au arătat că MOFs prezintă caracteristici slabe de adsorbție la presiuni parțiale scăzute ale CO₂ în comparație cu zeoliții și cărbunii activi [37]. Cu toate acestea, studiile efectuate la presiuni parțiale ridicate ale CO₂, au arătat că MOFs au capacități mai mari de adsorbție față de zeoliți și cărbunii activi. În studiile realizate folosind ca și adsorbant MOF-177, la temperatura camerei și o presiune a CO₂ de 35 bari s-a obținut o capacitate de adsorbție de 1,47 g_{CO2}/g_{MMF} [38]. În aceleași condiții de temperatură și presiune, cărbunele activat MAXSORB a avut o capacitate de adsorbție de 1,13 g_{CO2}/g_{adsorbant} [39], iar zeolitul-13X o capacitate de 0.326 g_{CO2}/g_{adsorbant} [40]. Acest lucru sugerează că MOFs au un potențial mai mare pentru captarea CO₂ dintr-un flux de gaz cu o presiune ridicată, adică captarea CO₂ pre-combustie. Sistemul de desorbție prin scăderea presiunii ar fi cea mai eficientă metodă pentru regenerarea materialului.

Cu toate că MOFs posedă un potențial enorm pentru captarea CO₂, există probleme majore ce inhibă utilizarea lor, cum ar fi materialele costisitoare de pornire, lipsa datelor experimentale ce examinează impactul mai multor cicluri de adsorbție/desorbție asupra performanțelor procesului, precum și lipsa unor date experimentale ce descriu efectele presiunii sau a temperaturii pentru regenerarea MOFs.

În Tab. 2 sunt prezentate avantajele și dezavantajele materialelor adsorbante prezentate anterior. În figurile 6 sunt prezentate capacitățile de adsorbție a CO₂ pentru diferite materiale adsorbante (preluate din literatură) în funcție de suprafața și tipul adsorbantului, se poate observa că acestea au valori diferite, deoarece acest proces depinde de presiunea și temperatura la care are loc, adsorbantii comportându-se diferit dacă sunt testați în aceleași condiții de funcționare. Iar, în Fig. 7 este prezentată doar capacitatea de adsorbție a zeoliților în funcție de presiunea și temperatura procesului.

Tab. 2. Avantajele și dezavantajele materialelor adsorbante studiate [41]

<i>Tehnologie</i>	<i>Avantaje</i>	<i>Dezavantaje</i>
<i>Zeoliți</i>	<p>Cinetică de adsorbție favorabilă.</p> <p>Capacitate mare de adsorbție în condiții de funcționare ușoare (0-100 °C, 0.1-1 bar CO₂).</p> <p>Potrivii pentru captarea CO₂ post-combustie din fluxurile de gaze.</p>	<p>Prezența impurităților (NO_x, SO_x) și a vaporilor de apă, au un impact semnificativ asupra performanțelor de adsorbție a CO₂.</p> <p>Pentru o regenerare completă, desorbția trebuie să se producă prin intermediul sistemului cu variația temperaturii, acest sistem având nevoie de un consum mare de energie pentru regenerare.</p>
<i>Cărbune activat</i>	<p>Stabilitate termică ridicată.</p> <p>Cinetică de adsorbție favorabilă.</p> <p>O gamă largă de materii prime pentru producerea de carbon activat (conduce la scăderea costurilor cu materii prime).</p> <p>Capacitate de adsorbție mare la presiuni ridicate.</p> <p>Desorbția poate fi realizată cu ușurință prin scăderea presiunii.</p>	<p>Capacitate de adsorbție a CO₂ scăzută în condiții moderate.</p> <p>Varietatea mare de materii prime conduce la o varietate mare a porilor (aceste caracteristici sunt adesea observate între adsorbantii).</p> <p>NO_x, SO_x, și H₂O au un impact negativ asupra capacității de adsorbție a CO₂.</p>
<i>Adsorbantii pe bază de amine (silicagel)</i>	<p>Capacitatea de adsorbție nu este afectată de presiunea parțială a CO₂.</p> <p>Umiditatea îmbunătățește eficiența de adsorbție a CO₂.</p> <p>Cinetică de adsorbție favorabilă.</p>	<p>Se degradează la temperaturi în jur de 150 °C.</p> <p>Reacțiile ireversibile cu NO_x și SO_x produc produși secundari nedoriti.</p> <p>Este necesară metoda de desorbție prin creșterea temperaturii, ce conduce la o</p>

		pierdere de 4-9% a capacității de adsorbție după desorbție.
Structuri metal-organice (MOFs)	Stabilitate termică ridicată. Funcționalitate chimică reglabilă; Porozitate ridicată. Capacitate de adsorbție ridicată la presiuni ridicate (35 bari CO ₂). Caracteristici ale porilor ușor reglabile.	Afectate negativ de NO _x , SO _x , și H ₂ O. Selectivitate scăzută a CO ₂ în fluxuri de gaze CO ₂ /N ₂ . Lipsa datelor experimentale asupra performanțelor procesului după multiple cicluri de adsorbție/desorbție.

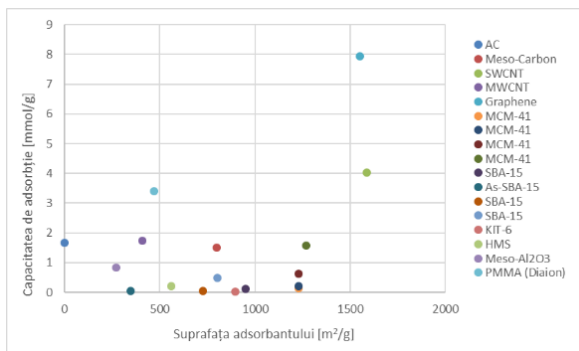


Fig. 6. Variația capacității de adsorbție CO₂ în funcție de suprafața și tipul adsorbantului [42]

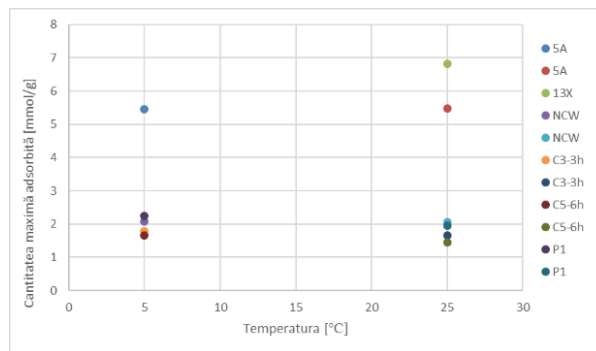


Fig. 7. Capacitatea de adsorbție CO₂ a zeoliților în funcție de presiune și temperatură [42]

3 Echilibrele de faze și proprietățile termofizice în captarea CO₂

În investigarea substanțelor/materialelor potrivite pentru captarea și stocarea CO₂, trebuie să se țină seama de comportamentul de faze, de proprietățile termodinamice și cele de transport.

Proprietățile de transport includ în general vâscozitatea, conductivitatea termică și difuzia/coeficienții de difuzie.

3.1 Difuzia

Difuzia este una dintre proprietățile de interes mai ales la nivelul porilor, dar nu numai. Coeficienții de difuzie sunt necesari în modele de simulare a rezervoarelor petrolifere, pentru validarea modelelor teoretice, pentru a înțelege fenomenele de transport de masă, pentru a înțelege comportamentul speciilor în sisteme a căror concentrație nu atinge echilibrul și pentru a determina procesele de difuzie în amestecuri multicomponente, etc. Există o serie de metode experimentale pentru determinarea coeficienților de difuzie: tehnica celulelor cu diafragma, metode interferometrice (cea mai precisă la temperatura camerei), metoda dizolvării solide (pseudo-

stabilă), metoda de extindere a picului capilar - metoda de dispersie Taylor, spectroscopie de corelare fonică, rezonanță magnetică nucleară, celula PVT, etc.

În metoda de dispersie Taylor, din profilul de concentrație se pot determina coeficienții de difuzie [43]:

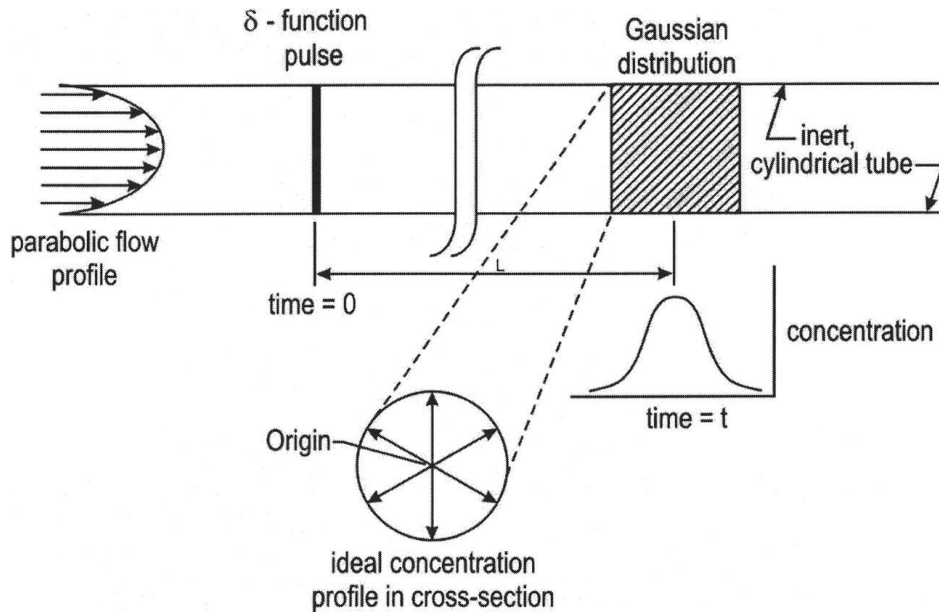


Fig.8. Profilul concentrației în tubul de difuzie. Reprodus din T.J. Bruno, *Combust. Sci. & Tech.* 2006, 178, 3-46 [44]

$$c(t) = \frac{m}{\pi R^2 (4\pi Kt)^{1/2}} \exp\left[-\frac{(L - vt)^2}{4Kt}\right]. \quad (1)$$

În ecuația (1), m este masa solutului injectat, R este diametrul intern al coloanei de difuzie, L este lungimea coloanei de difuzie, v este viteza axială a solventului mediate cu diametrul coloanei, t este timpul, iar K este coeficientul de dispersie care este legat de coeficientul binar de difuzie prin relația [45]:

$$K = D + \frac{R^2 v^2}{48D}. \quad (2)$$

Pentru a se putea aplica această metodă, trebuie îndeplinite simultan o serie de criterii [45], cum ar fi regimul laminar, volumul probei injectate, profilul concentrației, efectele debitului, etc.

3.2 Echilibrele de faze

Echilibrele de faze sunt esențiale în înțelegerea și dezvoltarea tehnologiilor viabile de captarea și stocarea dioxidului de carbon. Printre amestecurile de interes se numără CO₂-hidrocarburi, CO₂-naftene, CO₂-amine, CO₂-alcooli, etc [46, 47].

Echilibrele de faze se studiază experimental și teoretic. În cele mai multe studii, se investighează compozițiile fazelor cu presiunea, la o temperatură dată, dar de interes pentru aplicații sunt diagramele de faze complete.

Metodele experimentale pentru investigarea echilibrelor de faze la presiuni înalte [48] pot fi împărțite în două clase, în funcție de modul în care este determinată compoziția: **metode analitice** (sau metode directe de luare a probelor) și **metode sintetice** (sau metode indirecte, numite și determinări stoichiometrice). Criteriul utilizat de toți autorii pentru clasificarea metodelor analitice este modul cum se atinge echilibrul. În unele lucrări, **metodele analitice** sunt împărțite în *statice* și *dinamice*. La rândul lor, metodele dinamice sunt subîmpărțite în *metode în flux continuu* și *metode cu circulare*. În lucrări recente din literatură, **metodele analitice** sunt clasificate ca *metode de temperatură constantă* (sau *metode izoterme*), *metode de presiune și temperatură constante* (*metode izobarice - izoterme*) și *metode de presiune constantă* (*metode izobarice*).

Metodele sintetice implică o determinare indirectă a compozițiilor de echilibru, fără a se lua probe. Ambele metode, atât cea analitică, cât și cea sintetică, au încorporat și capacitatea de observare vizuală a comportamentului fazelor. Avantajul unei celule de echilibru vizuale este observarea directă a separării fazelor și se elimină, de asemenea, posibilitatea de a nu sesiza o fază suplimentară.

Dezavantajele de care trebuie să se țină seama în cazul utilizării uneia sau alteia dintre metode în cazul experimentelor de echilibre lichid-vapori sunt:

1. Metode analitice izoterme

- extragerea unei probe din celulă poate să producă modificarea stării de echilibru: presiune, temperatură și compoziție;
- datorită vaporizării parțiale sau condensării în timpul colectării probelor, proba rezultată poate avea o compoziție diferită de compoziția de echilibru;

2. Metode analitice în flux continuu

- trebuie să existe un control precis al fluidului de alimentare și al nivelului de lichid din celulă pentru a menține masele componentelor fixate;
- ar trebui să se dezvolte o tehnică potrivită de luare a probelor, astfel încât să se colecteze întreaga cantitate de probă, mai ales pentru amestecurile multicomponente;

3. Metode analitice cu recirculare

- pompa de recirculare trebuie să fie suficient de performantă într-un domeniu larg de temperaturi și presiuni (să nu aibă o cădere mare de presiune);
- toate părțile componente ale instalației trebuie să fie plasate într-un câmp constant și uniform de temperatură pentru a evita vaporizările parțiale și condensările în conductele de recirculare;

4. Metode sintetice

- detectarea precisă a momentului formării unei faze, mai ales pentru punctele de rouă, este dificilă și poate cauza erori în presiune și temperatură;
- compoziția fazelor coexistente poate fi determinată doar indirect pentru amestecurile binare și, în general, nu se poate determina pentru amestecurile multicomponente.

3.3 Modelarea cu ecuații de stare

Ecuațiile de stare pot prezice cu succes echilibrele lichid-vapori și proprietățile termodinamice ale componentelor puri și ale amestecurilor acestora. Ideea care stă la baza ecuațiilor de stare este exprimarea presiunii ca o combinație a unui termen repulsiv (de respingere) și a unui termen de atracție. Prima ecuație de stare, cu un pronunțat caracter teoretic, propusă de van der Waals în 1873, a fost o ecuație cubică în volum:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (3)$$

în care termenul a/V^2 , denumit presiune internă, este termenul de coeziune, care include efectul interacțiunilor moleculare asupra presiunii fluidului, iar b , denumit covolum, conține efectul volumului propriu al moleculelor asupra volumului molar V [49].

Ulterior, în literatură, au apărut o serie de ecuații cubice de stare (de tip van der Waals) care conțin acești doi termeni, care au fost însă modificate empiric astfel încât să se obțină o concordanță mai bună între comportarea reală a fluidelor și cea prezisă de aceste ecuații. Prin introducerea de noi parametri, estimați în general din date experimentale, noile ecuații cubice de stare au pronunțat caracter empiric sau semi-empiric, dar prezic valori ale proprietăților termodinamice și ale echilibrelor de faze mult mai apropiate de valorile experimentale decât ecuația van der Waals.

Reguli de amestecare de tip van der Waals. Regulile de amestecare sunt expresii care dau dependența de compoziție a parametrilor unui amestec. Ele reprezintă cea mai utilizată metodă de extindere a ecuațiilor de stare în descrierea amestecurilor de fluide și au fost propuse prima oară de van der Waals.

Diagrama de faze prezintă domeniile ocupate de diferitele faze ale unui sistem, granițele care separă aceste regiuni și punctele speciale ale sistemului, ca o funcție de două variabile independente [48]. O alegere practică a acestor variabile este aceea a presiunii (P) și a temperaturii (T), care se pot măsura experimental. Legea fazelor stabilește că pentru un sistem cu un component, curbele de coexistență, fie ele lichid-vapori, solid-vapori sau solid-lichid, sunt monovariante [49]. Curbele separă în diagrama de faze domeniile de existență ale fiecărei faze (vapori, lichid, solid).

Cea mai cunoscută clasificare a tipurilor de diagrame de faze a fost propusă de Scott și van Konyneburg [50]. Ei au aplicat ecuația van der Waals combinată cu reguli de amestecare de tip van der Waals în sisteme binare și au prezis cantitativ aproape toate tipurile de echilibre de faze ale fluidelor cunoscute din experimente. Rezultatele au fost prezentate într-o diagramă de faze globală și în proiecțiile presiune-temperatură (P - T) ale acesteia. Scott și van Konyneburg [16] au clasificat diferitele tipuri de diagrame de faze ținând seama de natura proiecțiilor P - T și, în particular, de prezența sau absența liniilor celor trei faze și liniilor de azeotrop, cât și de modul în care liniile critice se conectează cu acestea. Conform clasificării realizate de Scott și van Konyneburg, se pot distinge șase tipuri principale de diagrame de faze. Primele cinci tipuri de comportare ale fluidelor au fost calculate de van Konyneburg și Scott cu ecuația sus menționată, cel de-al șaselea tip fiind calculat cu alte ecuații de stare [48].

Cele șase tipuri principale de diagrame de faze sunt următoarele:

- **Tipul I** – o curbă critică lichid-vapori unește punctele critice ale celor doi componenți puri.
- **Tipul II** – o curbă critică la fel ca în cazul tipului I și, în plus, o curbă critică lichid-lichid care începe într-un punct critic superior (“upper critical endpoint”- UCEP) și evoluează rapid la presiuni mari și o curbă de echilibru a celor trei faze lichid-lichid-vapori (LLV) care se termină în UCEP.
- **Tipul III** – o curbă critică lichid-vapori ce începe în punctul critic al unuia dintre componenții puri și se termină într-un UCEP în care se sfârșește și curba celor trei faze lichid-lichid-vapori; o altă curbă critică lichid-vapori ce începe din punctul critic al celuilalt component pur și se conectează cu o curbă critică lichid-lichid la presiuni foarte ridicate.
- **Tipul IV** – două curbe critice lichid-vapori distincte ce pornesc fiecare din punctele critice ale componenților puri și o curbă de echilibru lichid-lichid-vapori a celor trei faze care mărginește cele două curbe critice lichid –vapori, cele două puncte critice în care se intersectează reprezentând un UCEP și, respectiv, un punct critic inferior, (“lower critical endpoint”- LCEP). De asemenea, în acest tip de diagramă se mai întâlnește la temperaturi joase o curbă critică lichid-lichid ce se sfârșește în alt UCEP, în care se termină și o curbă de echilibru a celor trei faze LLV.
- **Tipul V** – o curbă critică similară celei de la tipul IV, dar fără curba critică lichid-lichid și fără curba de echilibru a celor trei faze de la temperaturi joase.
- **Tipul VI** – o curbă critică ca în cazul tipului I, dar și o curbă critică lichid-lichid ce se desfășoară între un LCEP și un UCEP, ce mărginesc și curba de echilibru a celor trei faze.

Încadrarea unui sistem într-un anumit tip de comportament de faze este extrem de important pentru aplicațiile industriale și, în particular, pentru captarea și stocarea CO₂.

De exemplu, în investigarea sistemelor binare dioxid de carbon (1) + alcoolii (2), s-au identificat tipurile I, II, III și IV de diagrame de faze. Recent [47], s-a aratat că solubilitatea alcoolilor cu moleculă mare, cum ar fi 1-undecanol, în dioxid de carbon crește cu temperatura, iar 1-undecanolul nu este solubil în apă, ceea ce ar putea inhiba formarea hidraților de CO₂.

Sistemul binar CO₂ + 1-undecanol este de tipul III de diagrame de faze [13], ceea ce înseamnă că prezintă 3 curbe critice și o curbă de echilibru lichid-lichid-vapori. Astfel, o curbă critică lichid-vapori pornește din punctul critic al CO₂ și se termină într-un punct critic superior unde se intersectează cu curba de echilibru a celor trei faze lichid-lichid-vapori, o a doua curbă critică lichid-vapori începe din punctul critic al 1-undecanolului, trece printr-un maxim și apoi un minim și se continuă cu o curbă critică lichid-lichid la presiuni înalte.

În Fig. 9 [47], este exemplificată proiecția P - T a diagramei de faze pentru sistemul binar CO₂ (1) + 1-undecanol (2). În Fig. 9a sunt ilustrate curba critică experimentală lichid-lichid (LL) și o porțiune din curba critică experimentală lichid-vapori (LV), precum și calculul curbelor critice, al curbei de echilibru lichid-lichid-vapori (LLV), al curbelor de presiuni de vapori ale componentelor puri cu trei ecuații cubice de stare (General Equation of State, GEOS, Peng-Robinson, PR, și Soave-Redlich-Kwong, SRK) cuplate cu reguli de amestecare pătratice de tip van der Waals.

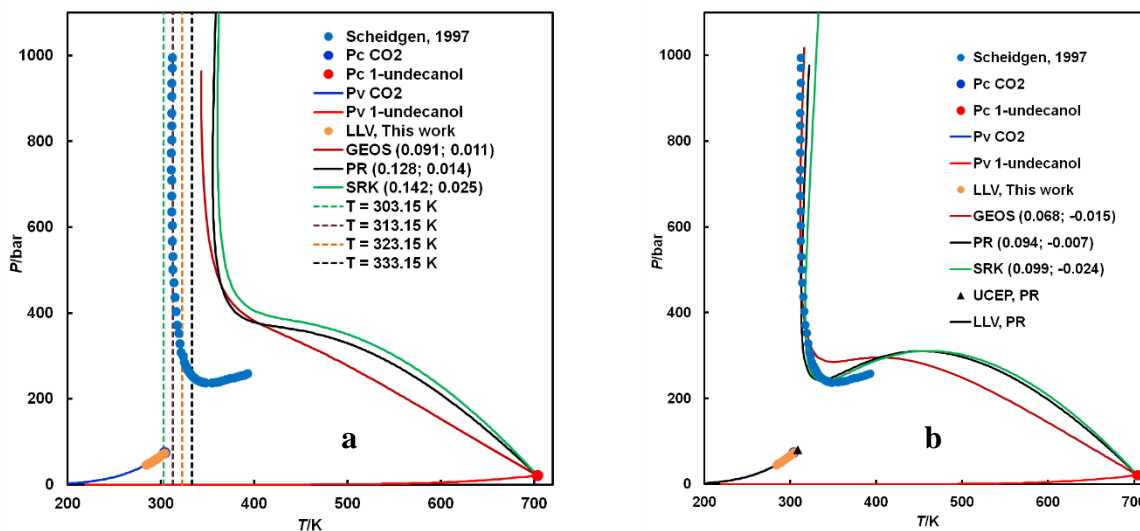


Fig. 9. Diagrama presiune-temperatura pentru sistemul binar CO₂ + 1-undecanol [47]

Parametrii binari de interacțiune utilizați pentru calculul curbelor critice au fost determinați prin medierea parametrilor binari de interacțiune optimizați pentru patru izoterme pentru care s-au determinat experimental date de echilibru lichid-vapori [47]. Se poate observa că cele trei modele conduc la tipul corect de diagramă de faze, III, dar sunt semnificativ diferite în comparație cu datele experimentale. În figură sunt reprezentate cu linii punctate cele patru izoterme și se poate observa că ele sunt localizate la temperaturi mai mici și mai mari decât temperatura punctului critic

superior, precum și de o parte și de alta a curbei critice lichid-lichid. Cum cele 4 izoterme determinate experimental nu intersectează curbele critice calculate cu cele 3 modele, înseamnă că în diagramele presiune-compoziție (Fig. 10) acestea nu vor avea un punct critic, ceea ce este în contradicție cu realitatea experimentală.

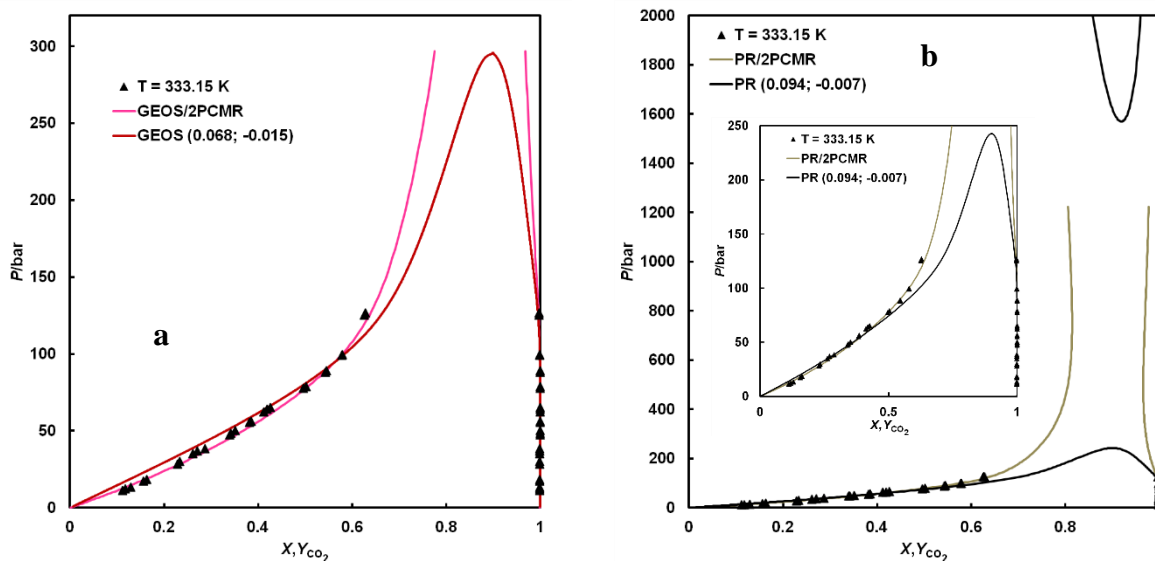


Fig. 10. Diagrame presiune-compoziție pentru sistemul binar $\text{CO}_2 + 1\text{-undecanol}$ la $T = 333.15 \text{ K}$: (a) calcule cu modelul GEOS; (b) calcule cu modelul PR [47]

În Fig. 9b se poate observa că modelele și datele experimentale sunt în bună concordanță, dar parametri binari de interacție au fost ajustați astfel încât să conducă la o reprezentare cantitativă și nu doar calitativă [47]. Cu toate acestea, deoarece modelele SRK și PR prezic o pantă pozitivă a curbei critice lichid-lichid, în diagramele presiune-compoziție aceasta conduce la apariția a două puncte critice la aceeași temperatură (Fig. 10b). Astfel, în Fig. 10a este arătată comparația între date experimentale de echilibru lichid-vapori la temperatura de 333.15 K și calculele cu modelul GEOS. Curba deschisă reprezintă rezultatul optimizării parametrilor binari de interacție la această temperatură, reflectată în proiecția P - T de Fig. 9a, în timp ce curba închisă, care prezintă punct critic, reprezintă rezultatul predicției cu GEOS cu parametri ajustați (Fig. 9b). În Fig. 10b se văd de asemenea aceleași date experimentale măsurate la 333.15 K, precum și calculele de corelare și predicție cu ecuația PR. Curba deschisă reprezintă rezultatul optimizării, iar cele două curbe închise cel al predicției cu acest model. Deși în al doilea caz, rezultatele modelării sunt semnificativ mai bune decât în cazul corelării, se observă apariția unui al doilea punct critic la presiuni foarte ridicate ($> 1600 \text{ bar}$), care apare datorită faptului că modelul prezice

o formă diferită a curbei critice lichid-lichid și izoterma intersectează de două ori această curbă critică.

Un alt exemplu este reprezentat de sistemele binare CO_2 + naftene (cicloalcani). Pentru aceste sisteme, care pot fi de interes în captarea și stocarea dioxidului de carbon, nu este elucidat până în prezent tipul de comportament de faze [46]. Datele experimentale din literatură sugerează că acest sistem ar putea fi de tip I sau II de diagrame de faze. În Fig. 11 este ilustrată comparația între diagramele de faze ale dioxidului de carbon cu n-hexan, respectiv ciclohexan [46]. Se poate observa că ciclohexanul prezintă un punct critic situat la temperatură și presiune mai ridicate decât n-hexanul, iar curba critica LV este de asemenea situată la presiuni și temperaturi mai ridicate. În figură sunt reprezentate datele experimentale cu simboluri, iar rezultatele de modelare cu linii. Ambele modele utilizate (RKPR și PR) conduc la rezultate similare, prezicând tipul I de diagrama de faze [46].

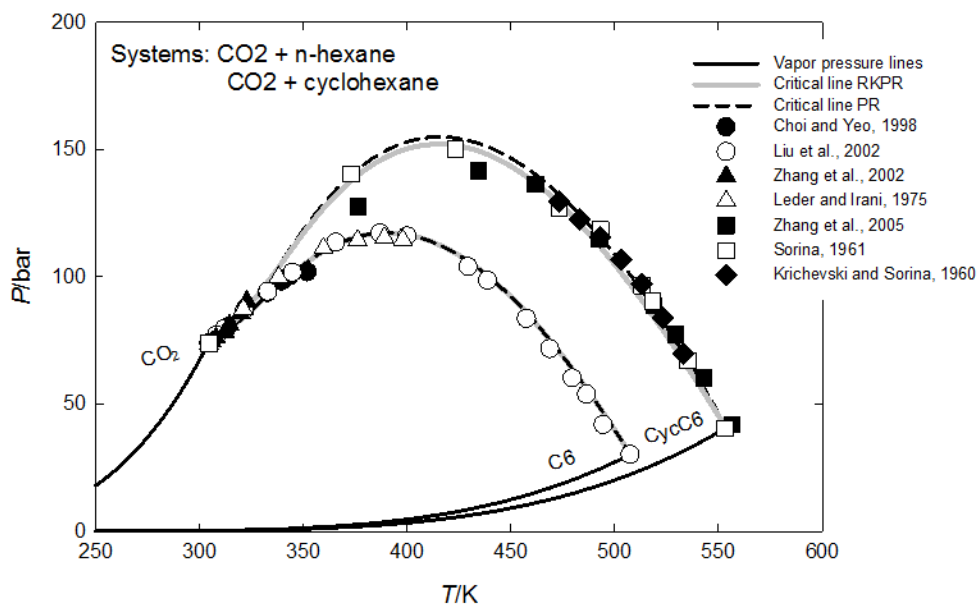


Fig. 11. Comparație între diagramele de faze ale sistemelor binare CO_2 + n-hexan și CO_2 + ciclohexan [46]

4 Tehnologia de adsorbție

Adsorbția are loc la suprafața adsorbantului unde solidul și gazul vin în contact, adică la interfața dintre faze. Acest lucru este posibil prin auto-redistribuire a moleculelor de adsorbat între faza gazoasă și faza adsorbită (aproape instantaneu, în unele cazuri, în altele, la o rată măsurabilă), până când se ajunge la o stare de echilibru. Diferite forțe operează pentru a ține împreună atomii sau moleculele care constituie solidul. Indiferent de natura forțelor predominante, o moleculă în corpul solid este supusă unor forțe neechilibrate, forța interioară fiind mai mare decât forța exterioară [51]. Gazele sunt adsorbite prin saturarea forțelor atomilor de suprafață care nu acționează pe solide prin forța moleculele de gaz la suprafața solidă. Astfel, reducerea tensiunii superficiale a substanței solide este evidentă. Acest proces tinde în mod spontan la diminuarea energiei de suprafață, care depinde de suprafață și tensiunea superficială. De aceea, toate fenomenele de adsorbție sunt spontane [52], având ca rezultat o scădere a energiei libere a sistemului.

Procesul de adsorbție este un proces termodinamic exoterm, cu degajare de căldură. Prin urmare, căldura de la sursa externă scade pentru a se echilibra cu degajările de căldură ale sistemului, astfel temperatura de adsorbție trebuie să fie constantă în proces. Astfel, adsorbția fizică și chimică vor fi relevante prin natura forțelor implicate, prin amploarea evoluției căldurii generale. De fapt, adsorbția fizică are loc în cazul în care forța fundamentală care interacționează este cauzată de forțe Van der Waals ca forță reversibilă. Această forță lucrează în anumite condiții, inclusiv de înaltă presiune, prin interacțiuni slabe, cum ar fi forțe van der Waals, astfel adsorbția pot separa CO₂ dintr-un flux gazos, prin ea atrăgând CO₂ în mod preferențial la suprafața materialului.

La modificarea condițiilor pentru eliminarea CO₂, adsorbția pot fi regenerați, capacitatea de a inversa faza potențialului chimic adsorbit. Provocarea în procesul de adsorbție este de a îmbunătăți eficiența prin corelarea cu schimbările de temperatură limitate care necesită un anumit ciclu de timp, din cauza capacității calorice a materialului adsorbant. Avantajul principal al metodelor de adsorbție fizică este că au nevoie de un necesar de energie scăzut pentru regenerarea materialului adsorbant, iar un timp de regenerare rapid asociat cu modificarea presiunii [53]. În ceea ce privește adsorbția chimică, moleculele de gaz se leagă chimic la suprafața unor materiale.

Molecula va fi complet adsorbită la suprafață sub formă de proces asociativ, și se va regenera ca proces disociativ. De cele mai multe ori, acest lucru necesită ca adsorbantul să fie compus dintr-un strat superficial activ susținut de un substrat inert.

4.1 Factori fundamentali pentru designul adsorbanților

Caracteristicile suprafeței și a structurii porilor sunt principalele proprietăți ale adsorbanților în determinarea eficienței de adsorbție a CO₂. O zonă mare a suprafeței raportată la volumul de gaz tratat va determina un adsorbant de succes deoarece adsorbția este un fenomen de suprafață. Capacitatea de adsorbție este un aspect important, ca o proprietate pentru caracterizarea materialelor adsorbante, necesitând înțelegerea mai multor parametri precum: eficiența adsorbției, inclusiv suprafața specifică și distribuția mărimii porilor.

Cantitatea de gaz adsorbită per gram de adsorbant la echilibru depinde de temperatura, presiunea și natura adsorbantului, fabricarea și istoria adsorbatului și adsorbantului. Cantitatea de gaz adsorbită de către un anumit adsorbant variază foarte mult de la solid la altul, chiar dacă aparent au aceeași compoziție chimică. Un adsorbant mai poros, nu adsoarbe neapărat o cantitate mai mare de gaz, forma porilor este un considerent important.

Structura porilor adsorbantului joacă un rol în adsorbția unimoleculară numai dacă o mare parte a suprafeței este format din pori care nu au mai mult de una sau două diametre moleculare mari. În astfel de pori înguști căldura de adsorbție este mai mare decât pe o suprafață plană, deoarece adsorbantul este supus unor forțe atractive mai mari. Aceasta are ca rezultat o creștere a cantității de gaz adsorbită. În cazul în care porii sunt prea înguști, moleculele pot fi în măsură să nu pătrudă. Acest lucru poate duce la o scădere considerabilă a cantității de gaz adsorbită sau procesul de adsorbție nu va mai avea loc. Porii foarte fini acționează ca site moleculare, care permit pătrunderea moleculelor mici și oprindu-le pe cele mari. Adsorbția de gaz, și cantitatea preluată de un anumit adsorbant, la o temperatură și presiune fixă, depinde de natura gazului adsorbit. Cu toate acestea, au fost dezvoltate relații pentru a exprima adsorbția în funcție de natura adsorbantului.

Atât adsorbția fizică cât și cea chimică depind de caracteristicile suprafeței adsorbanților și de afinitatea lor pentru gazul ce urmează a fi adsorbit.

Alegerea unui adsorbant adecvat pentru o anumită separare este o problemă complexă. O bază științifică importantă pentru selectarea adsorbantului este echilibrul izoterm. În general, rata de difuzie are o importanță secundară. Trebuie să fie luate în considerare izotermele de echilibru ale tuturor elementelor constitutive în amestecul de gaz, presiunea și temperatura în intervalul de funcționare. Izoterma de adsorbție se bazează în general pe: (1) potențialul de interacțiune, și (2) geometria/structura adsorbantului. Aceasta arată importanța studiilor fizico-chimice asupra stării de aderență și reactivitatea grupărilor funcționale de pe suprafața adsorbantului [54]. Astfel, o proiectare specifică a dimensiunii porilor și suprafeței adsorbantilor va afecta cu siguranță aria suprafeței și interacțiunea dintre adsorbat, respectiv adsorbant. Adsorbția constă în fenomenul de interacțiune dintre adsorbat-adsorbant, în funcție de dispersie, electrostatică și legătura chimică [55]. Legăturile chimice slabe care implică un anumit număr de electroni pot fi un bun factor de proiectare a adsorbantilor noi și foarte selectivi.

Din izotermele de adsorbție, următorii factori sunt importanți pentru proiectarea procesului de separare prin metoda adsorbției [56]:

- Capacitatea de adsorbție a materialului, în intervalul de funcționare de temperatură și presiune.
- Metoda de regenerare a adsorbantului.
- Lungimea inutilizabilă (nefolosită) a patului adsorbant (LUB).
- Puritya gazului adsorbit după etapa de regenerare a adsorbantului.
- Fluxul de gaz care trece prin patul adsorbantului.
- Transferul de masă și cinetica adsorbției.
- Energiile potențiale ale procesului de adsorbție.
- Căldura de adsorbție.

Un adsorbant va intra în contact cu un flux de gaz, cu scopul obținerii unei eficiențe în timpul procesului de adsorbție; cu toate acestea, toți factorii designului adsorbantului pot fi modificați.

4.2 Procesul de regenerare a materialului adsorbant

Procesul de regenerare al materialului adsorbant (desorbția adsorbantului) se bazează pe separarea gazului adsorbit, în acest caz eficiența procesului depinde de condițiile de funcționare, inclusiv temperatură, presiune și pH-ul mediului. Regenerarea adsorbantului utilizat este necesară, pentru a menține costul economic redus cu materia primă și o funcționare continuă.

Adsorbția este un proces care funcționează în condiții diferite în etapele specifice. Regenerarea adsorbantilor se face, pe de o parte pentru a restabili capacitatea de adsorbție a adsorbantului utilizat, iar pe de altă parte, pentru a recupera componentele valoroase prezente în faza adsorbită, dacă este cazul. Adsorbantii trebuie să fie regenerați pentru majoritatea aplicațiilor comerciale, operațiile de adsorbție se realizează ciclic. Prin urmare, un studiu adecvat trebuie făcut ca să indice eficiența și costul de regenerare, care joacă un rol important în fezabilitatea generală a procesului de adsorbție.

Există mai multe metode pentru regenerarea adsorbantilor utilizați:

- Prin variația ciclică a temperaturii (Thermal swing adsorption-TSA);
- Prin variația ciclică a presiunii (Pressure swing adsorption-PSA);
- Prin depresurizare ciclică (Vacuum swing adsorption-VSA);
- Prin variația ciclică a unui curent electric (Electrical swing adsorption-ESA).

Prin variația ciclică a temperaturii – TSA

Într-un proces cu variația temperaturii (TSA), regenerarea adsorbantului se realizează odată cu creșterea temperaturii. Astfel, scăderea temperaturii favorizează adsorbția, în timp ce creșterea temperaturii favorizează regenerarea sau desorbția. Modul adecvat pentru creșterea temperaturii materialului adsorbant prin injectarea de abur în pat. Acest proces este important pentru curățarea adsorbantului, pentru a îndepărta CO₂ sau apa încorporată anterior în rețeaua de pori, în scopul de a oferi mai multe locuri disponibile pentru adsorbție.

Cea mai mare provocare în procesele de adsorbție folosind TSA este timpul de încălzire și de răcire, care în general prelungește fiecare ciclu, de obicei de la câteva ore până la peste o zi. Pentru a evita acest impediment, sistemul de adsorbție necesită un schimbător de căldură specific

intern capabil de a colecta căldura eliberată din proces, inclusiv cea de la adsorbție și de la răcire, pentru a încălzi adsorbantul în procesul de desorbție [57, 58]. Prin urmare, un număr specific de paturi trebuie să fie aranjate pentru a sincroniza sistemul TSA. Din moment ce TSA operează cu un ciclu complet de adsorbție și desorbție, sistemele pat-dual sunt cel mai frecvent utilizate pentru acest proces. Sistemele pat-dual vor funcționa în acest mod continuu, în așa fel încât, atunci când pe un pat se realizează adsorbția, simultan pe celălalt se realizează desorbția. Pentru a evita apariția unor momente neașteptate în operarea sistemului TSA, integrarea unui al treilea pat este soluția adecvată, pentru a funcționa ca un pat de protecție [59]. Un număr mare de paturi adsorbante pentru asigurarea funcționării continue a procesului TSA va crește rata de adsorbție a procesului, însă va avea un dezavantaj, necesitatea unui spațiu mai mare, cantitate mai mare de energie termică pentru regenerare și un cost mai mare al echipamentelor.

Procesul TSA este adecvat pentru gazele puternic adsorbite [60], schimbarea temperaturii având avantajul de a crește în mod semnificativ capacitatea de adsorbție. În plus, gazul adsorbit este recuperat în concentrație ridicată. Cu toate acestea, degradarea termică a adsorbantului este unul dintre dezavantajele procesului TSA. De asemenea, pierderile de căldură determină ineficiența utilizării energiei [61, 62]. Mai mult decât atât, sistemul TSA nu este adecvat pentru cicluri rapide din cauza incapacității adsorbantului de a se regenera într-un timp foarte scurt.

Pentru captarea dioxidului de carbon, procesul TSA este adecvat pentru separarea post-combustie, în acest caz gazele de ardere sunt la presiune scăzută și la o temperatură ridicată.

Prin variația ciclică a presiunii – PSA

Metoda de desorbție prin variația ciclică a presiunii (PSA) este o tehnologie instabilă pentru separarea și purificarea amestecurilor de gaze. Creșterea presiunii favorizează adsorbția în timp ce scăderea presiunii favorizează regenerarea sau desorbția. PSA este favorabilă pentru o puritate ridicată a gazului, prin urmare, este indicată atunci când adsorbția este slabă. Operația ciclică de adsorbție-desorbție este rapidă și eficientă în procesul PSA, cu toate acestea, procesul necesită energie mecanică mare, care este mai scumpă decât energia termică și, de asemenea, desorbatul este recuperat la puritate scăzută. Procesul convențională PSA implică un ciclu alcătuit din patru etape clasate astfel: comprimare (presurizare), producție de presiune înaltă (de alimentare), depresurizare (curățare) și separarea la presiune joasă [63].

Prin depresurizare ciclică – VSA

VSA funcționează la temperatură scăzută, prin urmare necesită mai puțină energie. VSA este mai eficientă și necesită mai puțină întreținere decât TSA și PSA. Diferența principală dintre PSA și VSA este că în procesul PSA gazul de alimentare este comprimat în mod semnificativ, este adus la o presiune mult mai mare decât presiunea atmosferică, iar recuperarea se face la presiune atmosferică. În timp ce în procesul VSA, gazul este doar "ușor" comprimat (până la 1,5 atm cel mult), iar recuperarea se efectuează în condiții de vid [64].

Prin variația ciclică a unui curent electric – ESA

Prin variația ciclică a unui curent electric (ESA) se înțelege aplicarea unui câmp electric, pentru realizarea ciclului de adsorbție-desorbție, acest lucru se face cu un comutator de bază capabil să fie pornit/oprit pentru separarea gazelor. Prin urmare în acest proces are loc modificarea instantanee a termodinamicii adsorbantului/adsorbatului prin interacțiunea cu câmpul magnetic extern. Realizarea completă a procesului ESA la potențialul său maxim, are avantajul de a crește eficiența producției de energie globale [65]. Mai mult decât atât, procesul ESA este foarte rapid, deoarece temperatura adsorbantului este crescută rapid prin aplicarea unui curent electric de joasă tensiune prin efectul Joule direct [66] și necesită mai puțină energie. Unul dintre dezavantajele aplicării procesului ESA este că energia electrică este utilizată pentru a crește temperatura, în comparație cu procesul TSA unde căldura reziduală este utilizată pentru a crește temperatura [67].

4.3 Tehnologii de adsorbție pentru captarea CO₂

Tehnologia de adsorbție pentru captarea CO₂ separă dioxidul de carbon din gazele de ardere provenite de la centralele electrice alimentate cu combustibili fosili. Adsorbția CO₂ se bazează pe un proces ciclic, în care CO₂ este adsorbit dintr-un flux de gaz pe o suprafață solidă numită adsorbant. Fluxul de gaz, cu cea mai mare parte a CO₂ eliminat, este emisă apoi în atmosferă. Adsorbantul este regenerat fie prin diferențele de presiune, sau de temperatura pentru a elimina CO₂ și a-l comprima pentru depozitare. În ambele metode de captare pre-combustie și post-combustie, gazele de ardere sunt fierbinți și umede și necesită un pre-tratament specific. Dar, de cele mai multe ori gazele de ardere de la post-combustie sunt pre-tratate prin procesul de desulfurare, și, prin urmare, îndeplinesc condițiile de adsorbție a CO₂. Dezvoltarea unui sistem

bazat pe adsorbanti pentru captarea CO₂ necesita un material care este ieftin, ecologic, tolerant la impuritati si apa, si are o buna stabilitate termica.

Tehnologiile de adsorbție pentru captarea de CO₂ utilizează diferite tipuri de pat (în pat fix, în pat circulant și în pat fluidizat), unde eficiența de adsorbție a CO₂ joacă un rol important.

Tehnologia de adsorbție pentru captarea CO₂ folosind patul fix

Un pat fix este format dintr-o umplutură compactă, granule catalizatoare imobile, într-un vas în general dispus vertical [68]. În tehnologia de adsorbție cu pat fix, de obicei adsorbantul este dispus într-un pat cilindric vertical, unde gazul este injectat din aval în amonte, în caz de joasă presiune sau din amonte în aval, în cazul unei presiuni ridicate. Unul dintre avantajele patului fix este faptul că uzura este redusă la minimum, și prin urmare adsorbantul are o durată lungă de viață. Fig. 12 prezintă trei paturi care funcționează într-un proces TSA/PSA, unde un ciclu complet se realizează în următoarele etape [69]:

- Alimentarea: gazele de ardere intră în patul de adsorbție, CO₂ este absorbit și N₂ circulă prin patul de adsorbție.
- Spălarea: CO₂ este pompat din nou în patul de adsorbție pentru a spăla azotul prins în spațiile dintre granulele adsorbantului.
- Evacuarea: prin creșterea temperaturii/scăderea presiunii CO₂ este eliminat din patul adsorbant.
- Re-presurizarea: N₂ curge înapoi în patul de adsorbție pentru al re-presuriza

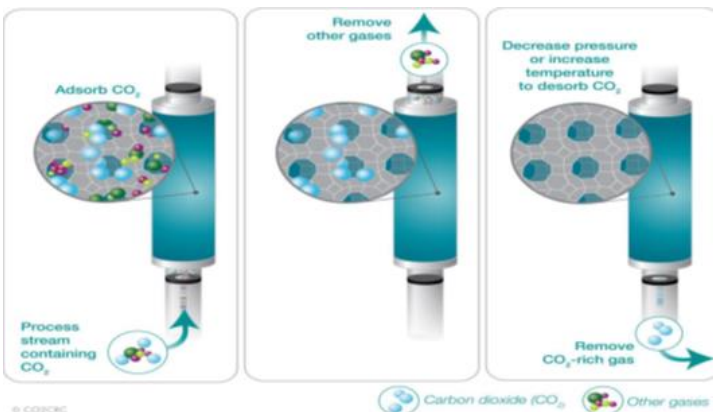


Fig. 12. Trei paturi fixe care funcționează în sistem TSA/PSA pentru captarea CO₂ [65]

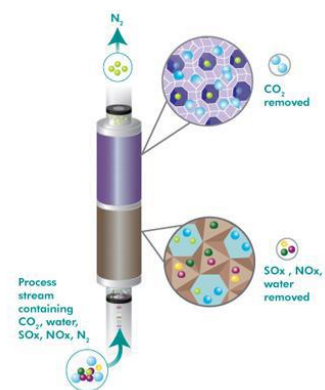


Fig. 13. Un pat fix cu două tipuri diferite de adsorbant [70]

În Fig. 13 este prezentat un sistem de adsorbție a CO₂ prin procesul TSA unde un pat fix este alcătuit din două tipuri de adsorbant. Gazele de ardere sunt injectate pe la partea inferioară a adsorbantului, unde este amplasat primul pat adsorbant ce are rolul captării SO_x, NO_x și a apei. Gazele de ardere, lipsite de SO_x, NO_x și apă, își continuă traseul în partea superioară a adsorbantului, unde este dispus cel de-al doilea pat și unde este reținut CO₂. Cele două tipuri de adsorbant trebuie să aibă condiții diferite de adsorbție și desorbție. Prin urmare, acești adsorbanți sunt concepuți în așa fel încât CO₂ nu ar trebui să fie adsorbit pe adsorbantul inferior, iar SO_x, NO_x și apă să nu adere la adsorbantul superior, cu toate acestea ele pot trece în momentul în care are loc regenerarea adsorbantului.

În comparație cu alte tipuri de reactoare sau modele care utilizează catalizatori heterogeni, reactoarele cu umplutură în pat fix sunt de preferat, datorită tehnologiei simple și a ușurinței de operare [64].

Tehnologia de adsorbție pentru captarea CO₂ folosind patul circulant

Tehnologia de adsorbție a CO₂ în paturi circulante (Fig. 14) constă în circulația solidelor (adsorbantilor) de la adsorber la regenerator, și vice-versa. În timpul procesului de adsorbție, gazele de ardere și aburul, la presiune joasă, sunt injectate în contra curent în adsorber și în regenerator pentru reținerea și, respectiv, eliberarea CO₂. Patul circulant are avantajul de regenerare rapidă după finalizarea adsorbției, iar transferul de căldură este mai bun decât în paturile fixe. Tehnologia cu pat circulant este mai scumpă, deoarece cuprinde un sistem mai complex de echipamente, comparativ cu paturile fixe. Mai mult decât atât, în mod inevitabil uzura adsorbantului se produce odată cu cea a echipamentului. Acest lucru necesită mai multă atenție în selectarea echipamentelor.

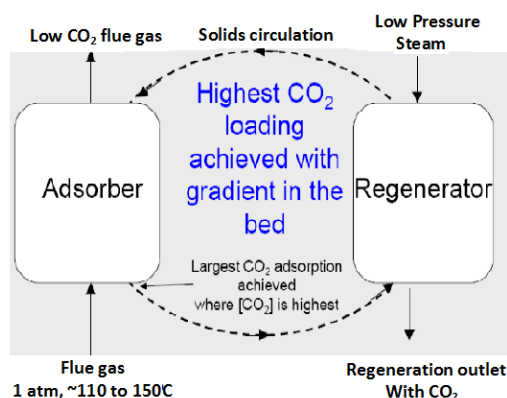


Fig. 14. Adsorbant circulant în contra-curent continuu [71]

Tehnologia de adsorbție a CO₂ folosind reactoare cu pat fluidizat (FBRs)

Tehnologia cu pat fluidizat (Fig. 15) este formată dintr-o suspensie de particule solide într-o circulație ascendentă a gazelor de ardere sub presiune, realizându-se un pat de adsorbție a CO₂. O viteză limitată a fluidului este necesară pentru a evita mișcarea aleatorie a particulelor, cauzată de circulația fluidelor cu viteză mai mare [72]. Particulele solide saturate cu CO₂ sunt recuperate prin deversare pentru regenerarea acestora.

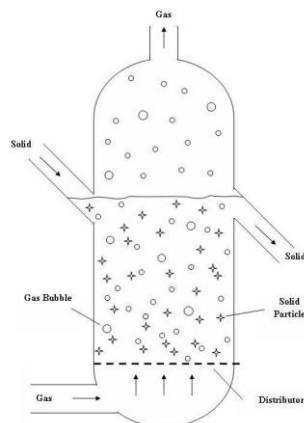


Fig. 15. Reactor în pat fluidizat (FBR) [73]

Avantajele utilizării unui pat fluidizat sunt următoarele [74]:

- Un bun transport și transfer termic în interiorul sistemului, deoarece contactul particulelor solide cu mediul de fluidizare este mult sporit. Astfel, sistemul FBR este benefic pentru operațiuni la scară largă.
- Amestecare uniformă a particulelor conducând la eliminarea gradientilor de concentrații radiale și axiale.
- Gradientii uniformi de temperatură conduc la reacții exoterme.
- Capacitatea reactorului de operare în stare continuă.

Dezavantajele folosirii unui pat fluidizat sunt următoarele [75]:

- Mărirea dimensiunii vasului reactorului determinând extinderea materialelor adsorbante din reactor.
- Cerințele de pompare și căderea de presiune conduc la o viteză mai mare a fluidului pentru suspensia solidelor.

- Antrenarea particulelor necesită o unitate suplimentară pentru separarea particulelor fine antrenate în fluid.
- Lipsa datelor exacte, deoarece este foarte dificil de prezis și calculat debitele masice complexe și căldură din interiorul patului.
- Eroziunea componentelor interne pot cauza o uzură a vasului reactorului.

5 Modelarea și simularea procesului de adsorbție

Pentru a evalua performanțele materialelor adsorbante de CO₂ am simulat procesul de adsorbție în Aspen Adsorption [76]. Aspen Adsorption este un program de simulare dezvoltat pentru proiectarea optimă, simularea, optimizarea și analiza proceselor de adsorbție. Aspen Adsorption este utilizat pe scară largă în industrie de către ingineri și utilizatorii finali pentru a optimiza și a simula o gamă largă de procese de adsorbție a gazelor și lichidelor. Software-ul poate fi folosit cu ușurință pentru a proiecta mai bine ciclurile de adsorbție, pentru a îmbunătăți operațiunile generale ale instalațiilor și, de asemenea, pentru a testa diferiți adsorbanți.

Programul este capabil să simuleze atât procese de laborator la scară mică, cât și procese pilot și industriale. Software-ul poate fi folosit pentru a modela procesele PSA, TSA, VSA și alte variante ale acestora pentru o gamă largă de adsorbanti solizi cum ar fi sitele moleculare, silicagelul, zeoliții și cărbunele activ. În plus, există diferite pachete termodinamice care iau în considerare aspecte precum transferul de masă pe bază de echilibru. Un model riguros de pat adsorbant poate fi modelat folosind acest software, având geometrii diferite, cum ar fi pat vertical, orizontal și radial extins în 1-D și 2-D. Dispersia axială în pat poate fi studiată și inclusă în bilanțul material. O gamă largă de modele cinetice pot fi construite în simulator, cum ar fi rezistența micro/macro porilor.

În plus, software-ul conține multe dintre modelele standard de echilibru izoterm, cum ar fi Langmuir, Freundlich, Toth, Sips și B.E.T. Software-ul permite utilizatorului să simuleze și comportamentul non-izotermic al unui material (coloana solid/gaz), și funcționarea neadiabatică și alte elemente ce țin de peretele coloanei. Pe lângă specificarea precisă a modelului patului adsorbant, Aspen Adsorption oferă, de asemenea, utilizarea tehnicilor de estimare și optimizare

dinamică pentru proiectarea rapidă și optimizarea ciclurilor. Software-ul este, de asemenea, capabil de regresia parametrilor și poate să modeleze datele experimentale sau de proces.

5.1 Ecuțiile modelului

În scopul de a dezvolta un model matematic pentru o coloană dinamică unidimensională, s-au făcut următoarele ipoteze [77]:

- Faza gazoasă rezultă din legea gazului ideal.
- Fluxul de gaz este reprezentat cu ajutorul unui model de curgere axial dispersat.
- Patul este inițial umplut cu N_2 în echilibru termic cu temperatura de alimentare.
- Patul funcționează în condițiile de bază ale conductivității izoterme și adiabate ale gazului și solidului.
- Masa radială, presiunea și dispersia de căldură sunt neglijate și numai dispersia axială este luată în considerare.
- Viteza superficială este dată de gradientul de presiune total în conformitate cu legea lui Darcy.
- Principalele rezistențe ale transferului de masă sunt combinate într-un singur parametru concentrat, unde cinetica de transfer de masă în fază solidă poate fi descrisă prin modelul liniar de forțe motrice (LDF).
- Patul și dimensiunea particulelor sunt uniforme în întreaga coloană.
- Se utilizează modelul Langmuir pentru un singur component cu parametrii izotermi.
- Peretele exterior al coloanei se află în echilibru cu atmosfera mediului ambiant.

Având în vedere ipotezele de mai sus, în continuare sunt prezentate ecuațiile modelului [78].

Legea gazului ideal (Ideal Gas Law)

$$P_{y_i} = RT_g c_i \quad (4)$$

unde, P este presiunea totală, y_i este fracția molară a componentului i în fază gazoasă, T_g este temperatura în fază gazoasă, c_i este concentrația substanței dizolvate în fluid, iar R este constanta universală a gazelor.

Bilanțul de masă

Echilibrul masic în faza gazoasă ia în considerare efectul dispersiei axiale, termenul de convecție, acumularea în faza gazoasă, și viteza fluxului către adsorbant.

$$-\varepsilon_b D_{ax} \frac{\partial c_i}{\partial z^2} + \frac{\partial(v_g c_i)}{\partial z} + \varepsilon_t \frac{\partial c_i}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (5)$$

unde, ε_b și ε_t este fracția de goluri a interparticulei și fracția de goluri totală a patului, respectiv, v_g este viteza fazei gazoase, z și t sunt coordonatele axiale și de timp, respectiv, ρ_b este densitatea adsorbantului, iar q_i este valoare medie a cantității de substanță dizolvată și adsorbită. Coeficientul de dispersie D_{ax} variază de-a lungul patului după concordanță.

$$D_{ax} = 0.73D_m + \frac{v_g r_p}{\varepsilon_b (1 + 9.49 \frac{\varepsilon_b D_m}{2v_g r_p})} \quad (6)$$

aici, r_p este raza particulei. Coeficientul de difuzivitate moleculară D_m este estimat din ecuația Chapman-Enskog.

Condițiile la limită pentru debitul de fluid sunt:

$$D_{ax} \frac{\partial c_i}{\partial z} \Big|_{z=0} = -v_g \Big|_{z=0} (c_i \Big|_{z=0^-} - c_i \Big|_{z=0}) \quad (7a)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (7b)$$

Echilibrul de moment

Viteza superficială este dată de gradientul de presiune total conform legii lui Darcy:

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = K_p v_g \quad (8a)$$

unde P este presiunea totală exprimată în bar, v_g este viteza în faza gazoasă și K_p este constanta de proporționalitate a lui Darcy dată de:

$$K_p = \frac{150\mu}{4r_p^2} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)^2 \quad (8b)$$

unde r_p este raza particulelor solide, ε este fracția de goluri a patului și μ este vîscozitatea fluidului calculată folosind ecuația Chapman-Enskog și se presupune că este independentă de temperatură.

Cinetica transferului de masă

Transferul de masă dintre gaz și adsorbant (gaz-solid) este descris prin modelul liniar de forțe motrice (LDF):

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_{MTC_i} (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (9)$$

unde q_i^* este gradul de încărcare, aflat în echilibru cu, compoziția fazei gazoase. Coeficientul efectiv de transfer de masă, k_{MTC_i} , este dat ca parametru concentrat ce cuprinde rezistența externă și termenii de difuzie a macroporilor.

Bilanțul de energie pentru faza gazoasă

Bilanțul de energie pentru faza gazoasă include conducția termică axială, convecția energiei, acumularea de căldură, transferul de căldură gaz-solid și transferul de căldură gaz-perete. Ecuația diferențială parțială este următoarea:

$$-\varepsilon_b k_{gz} \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} + v_g C_{vg} \rho_b \frac{\partial T_g}{\partial t} + \varepsilon_t C_{vg} \rho_b \frac{\partial T_g}{\partial t} h_p a_p (T_g - T_s) + \frac{4h_w}{d_B} (T_g - T_w) = 0 \quad (10)$$

unde C_{vg} este căldura specifică fază gazoasă la volum constant, $a_p = (1 - \varepsilon_b)3/r_p$ este suprafața specifică a particulelor pe unitatea de volum a patului, d_B este diametrul interior al patului, și T_g , T_s și T_w sunt temperaturile gazului, solidului, respectiv peretelui interior.

Condițiile la limită pentru bilanțul de energie fază gazoasă sunt:

$$k_{gz} \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} = -\rho_g C_{pg} v_g \Big|_{z=0} (T|_{z=0^-} - T|_{z=0}) \quad (11a)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (11b)$$

Bilanțul de energie pentru faza solidă

Bilanțul de energie pentru faza gazoasă include conductivitatea termică axială, acumularea de entalpie, căldura de adsorbție și transferul de căldură gaz-solid:

$$-k_{sz} \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + c_{ps} \rho_b \frac{\partial T_s}{\partial t} + \rho_b \sum_{i=1}^n (\Delta H_i \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial z}) - h_p a_p (T_g - T_s) = 0 \quad (12)$$

unde k_{sz} este conductivitatea termică axială efectivă și c_{ps} este căldura specifică a adsorbantului. Căldura de adsorbție a componentului i , ΔH_i , în simulările efectuate este preluată din literatură, de obicei, aceasta se obține experimental.

Bilanț de energie perete-coloană

Bilanțul de energie al peretelui include conductivitatea termică axială de-a lungul peretelui, conținutul de căldură al peretelui, și ambele schimburi de căldură dintre gaz-perete și perete-coloană.

$$-k_{wz} \frac{\partial^2 T_w}{\partial z^2} + C_{pw} \rho_w \frac{\partial T_w}{\partial t} - h_w \alpha_w (T_g - T_w) + H_{amb} \alpha'_w (T_w - T_{amb}) = 0 \quad (13)$$

unde k_{wz} este conductivitatea termică a peretelui coloanei, T_{amb} este temperatura mediului ambiant, C_{pw} este căldura specifică și ρ_w este densitatea peretelui, respectiv α_w este raportul dintre suprafața internă și volumul peretelui coloanei, α'_w este raportul dintre suprafața externă și volumul peretelui coloanei și H_{amb} este coeficientul de transfer termic perete-mediul ambiant.

Setul de ecuații a fost rezolvat numeric utilizând Aspen Adsorption.

5.2 Descrierea procesului simulat în Aspen

În cadrul analizei am evaluat performanțele a două tipuri de materiale solide: silicagel impregnat cu amină (polietilenimină – PEI) și cărbune activ. Proprietățile fizice ale acestor adsorbanti sunt prezentate în Tab. 3.

Tab. 3. Proprietăți fizice materiale adsorbante studiate [79]

Proprietăți	Silicagel cu PEI	Cărbune activ
Suprafața specifică (m ² /g)	845	800
Densitate (kg/m ³)	1216	2100
Temperature de desorbție (°C)	150	150
Volum pori (% din total)	~ 56	~ 32
Mărime pori (nm)	~ 35	~ 25
Volume pori (cm ³ /g)	0.38	0.57

Metoda aleasă pentru regenerarea patului adsorbant este TSA, deoarece adsorbantii studiați prezintă capacități de adsorbție mai ridicate la temperaturi mai mici, desorbția acestora realizând-

se prin creșterea temperaturii și după cum se poate observa și în tabelul cu proprietățile fizice au aceeași temperatură de desorbție. Presiunea parțială a CO₂ în secțiunea transversală a patului este menținută constantă. Diagrama de principiu a procesului TSA este prezentată în Fig. 16.

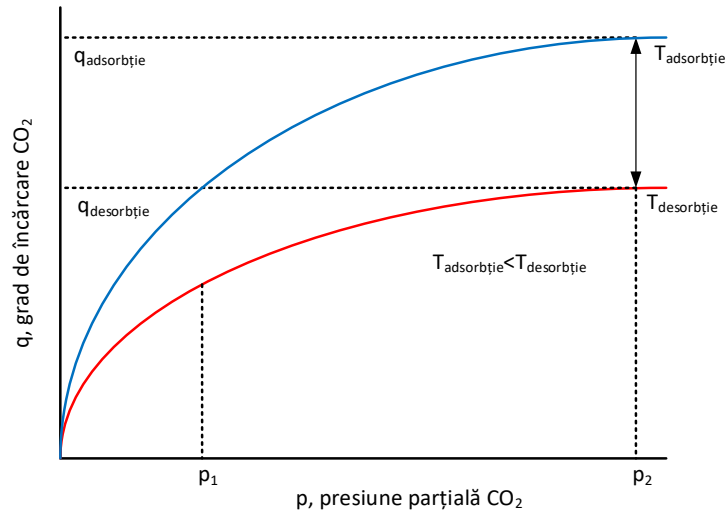


Fig.16. Diagrama procesului TSA [79]

Procesul de adsorbție simulat în Aspen este prezentat în Fig. 17. Ciclul TSA este alcătuit din trei etape: adsorbția, încălzirea (regenerarea) și răcirea (Fig. 18) și este explicat mai jos. Compoziția gazelor tratate luată în considerare a fost de 13 % CO₂ și 87 % N₂, am considerat că înaintea procesului de adsorbție gazele de ardere sunt pretratate, îndepărtându-se impuritățile (SO_x, NO_x, etc) și vaporii de apă.

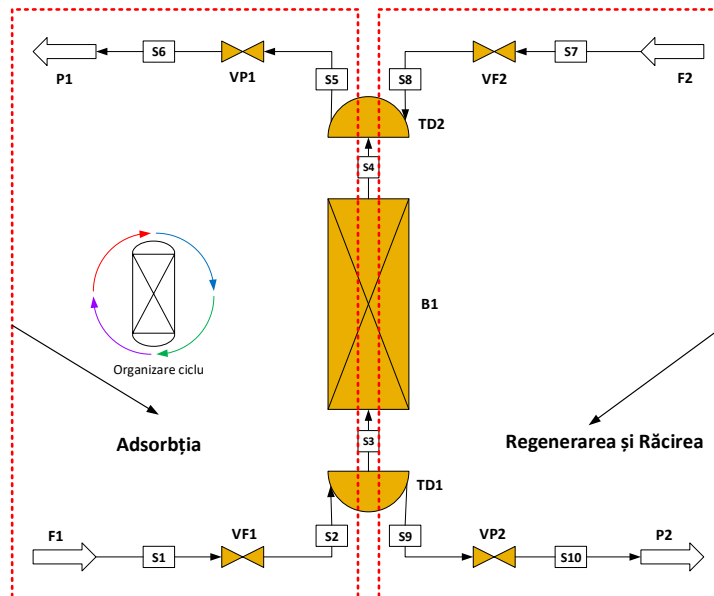


Fig. 17. Schema procesului de adsorbție în Aspen [76]

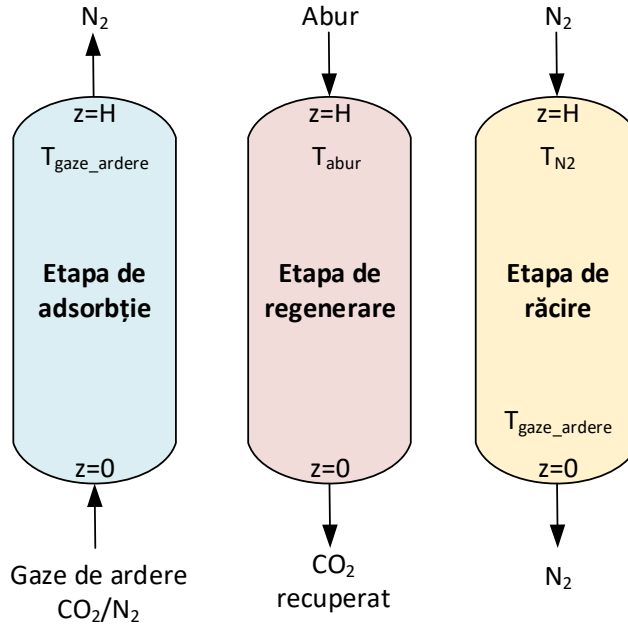


Fig. 18. Ciclu TSA în 3 etape

Adsorbția

Înainte etapei de adsorbție, patul este la presiune atmosferică și la temperatura de alimentare. În acest moment patul este saturat cu N_2 și nu există urme de CO_2 . Gazele de ardere sunt introduse în pat pe la capătul $z = 0$ la presiunea și temperatura de alimentare. În această etapă CO_2 se leagă preferențial la adsorbant comparativ cu componentul slab adsorbit (N_2).

Capătul superior al patului, $z = H$ este menținut în poziție deschisă și N_2 este colectat. Pe măsură ce patul devine saturat este monitorizat îndeaproape, astfel încât să se prevină orice pierdere de CO_2 pe la capătul $z = H$. Prevenirea pierderii de CO_2 în această etapă se realizează prin menținerea intervalului de timp, care ajută la maximizarea recuperării totale a CO_2 la sfârșitul ciclului.

Datorită naturii exoterme a proceselor de adsorbție, temperatura patului este obligată să crească și, prin urmare și cantitatea de CO_2 adsorbită. Această creștere a temperaturii scade echilibrul de încărcare dincolo de încărcare ideală într-un proces izoterm. După ce efectul termic se deplasează în întreaga coloană, încărcarea va crește și mai mult.

Ecuatiile parțiale diferențiale pentru bilanțul de masă și de energie sunt rezolvate simultan, în scopul de a proiecta procesul complet și de a determina încărcarea de echilibru, temperatura și timpul de saturare, precum și cantitatea de alimentare necesară pentru saturația patului.

Încălzirea

Deoarece CO₂ este adsorbit în pat, aceasta trebuie să fie eliminat, astfel patul este pregătit pentru ciclul următor. Regenerarea adsorbantului se face cu ajutorul unui proces de variație ciclică a temperaturii. Temperatura patului este mărită cu ajutorul aburului la 150 °C, care vine în contact direct cu adsorbantul. Deoarece aburul este introdus pe la partea superioară a patului, capătul $z = H$, în contracurent, nodul de la acest capăt s-ar încălzi mai repede decât nodul de la partea de alimentare ($z = 0$). Intervalul de timp pentru această etapă s-a menținut astfel încât temperatura nodului final de la capătul $z = 0$ să fie mai mare decât 100°C. Datorită creșterii temperaturii adsorbantului, CO₂ este transferat din faza solidă în faza fluidă și se deplasează împreună cu aburul pentru a fi colectate la pe la partea inferioară a patului.

Răcirea

Ultima etapă a acestui ciclu este etapa de răcire, se realizează folosind N₂ la 105°C, care este liniar răcit până la 75°C, în proporție de 10°C/min. Deoarece patul a fost saturat cu abur la sfârșitul ultimei etape, N₂ este alimentat pe la partea superioară a patului, $z = H$, acesta trebuie să fie introdus la o temperatură mai mare de 100°C, astfel încât să se prevină orice condensare a aburului în pat. Purjarea cu N₂ are două scopuri, în primul rând acesta trebuie să răcească patul în jos pentru al pregăti pentru următorul ciclu și al doilea este de a elimina aburul rezidual stocat în pat.

Așa cum am menționat mai devreme, singura pierdere de CO₂ în ciclu ar putea fi în timpul etapei de adsorbție, dacă se produce saturarea patului și acesta trece prin pat și evacuat pe la partea superioară a acestuia. Starea patului, la sfârșitul fiecărei etape este considerată condiția inițială pentru etapa ulterioară. Coloana la sfârșitul etapei de răcire trebuie să fie la aceleași condiții din etapa de adsorbție.

Modelul ecuațiilor, condițiile inițiale și la limită trebuie să fie definite. Condițiile la limită, specificațiile fizice și matematice pentru fiecare capăt al coloanei trebuie definite, ele sunt necesare pentru a rezolva ecuațiile diferențiale pentru fiecare etapă. Pentru cele trei etape descrise anterior, condițiile la limită sunt prezentate în Tab. 4, iar parametrii simulării se regăsesc în tabelul 5.

Tab. 4. Condițiile la limită pentru ciclul TSA

	<i>Alimentare</i> <i>[z=0]</i>	<i>Produs</i> <i>[z=H]</i>
<i>Toate etapele</i>	$D_L \frac{\partial(y_i)}{\partial z} \Big _{z=0} = -v \Big _{z=0} (y_{i,feed} - y_i \Big _{z=0})$	$\frac{\partial y_i}{\partial z} \Big _{z=H} = 0$
	$\frac{\partial T}{\partial z} \Big _{z=0} = \varepsilon \rho_g C_{p,g} v \Big _{z=0} (T_{feed} - T \Big _{z=0})$	$\frac{\partial T}{\partial z} \Big _{z=H} = 0$
	$T_w \Big _{z=0} = T_{feed}$	$T_w \Big _{z=H} = T_{feed}$
	$P \Big _{z=0} = P_{feed}$	$P \Big _{z=H} = P_{feed}$

Tab. 5. Parametrii simulării ciclului TSA în Aspen [80]

<i>Caracteristici coloană</i>	<i>Silicagel cu PEI</i>	<i>Cărbune activ</i>
Înălțime coloană, H, (mm)	100	100
Grosime perete, δ (mm)	0.0254	0.0254
Diametru interior coloană, d_i , (mm)	9.5	9.5
Rază particulă, r, (mm)	0.9	1
Fracție de goluri, ϵ , (-)	0.32	0.39
Porozitate, Φ , (-)	0.4	0.312
Tortuozitate, τ , (-)	2.2	2.9
<i>Caracteristici gaze de ardere și adsorbant</i>	<i>Silicagel cu PEI</i>	<i>Cărbune activ</i>
Presiune gaze de ardere, p_{flue_gases} , (bar)	1	1
Temperatură gaze de ardere, T_{flue_gases} , ($^{\circ}C$)	95	95
Temperatură mediu ambiant, T_{am} , ($^{\circ}C$)	20	20
Densitate perete coloană, ρ_{wall} , (kg/m^3)	7850	7850
Densitate adsorbant (kg/m^3)	1216	2100
Vîscozitate dinamică gaze de ardere, μ_{gases} , ($kg/m\cdot s$)	0.0000215	0.0000215
Difuzivitate moleculară, D_m , (m^2/s)	0.0000183	0.0000183
Căldură specifică gaze de ardere, $c_{p,gases}$, ($J/(kg\cdot^{\circ}C)$)	31.3	31.3
Căldură specifică adsorbant, $c_{p,ad}$, ($J/(kg\cdot^{\circ}C)$)	1650	1230
Căldură specifică perete, $c_{p,wall}$, ($J/(mole\cdot^{\circ}C)$)	500	500
Căldură specifică etapă adsorbție, $c_{p,ads}$, ($J/(mole\cdot^{\circ}C)$)	43.8	39.5

Timpu de adsorbție este un parametru ce influențează performanțele întregului ciclului TSA. Acesta a fost variat, între 0 – 110 s, iar în etapele de regenerare și răcire a fost menținut constant (Tab. 6).

Tab. 6. Timpii setați pentru ciclul TSA

<i>Ciclu TSA în 3 etape</i>	<i>Temperature flux</i>	<i>Timpu etapă</i>
Etapa de adsorbție	$T_{gaze_ardere}=95\ ^{\circ}C$	$t_{adsorbție}=0..110\ s$
Etapa de regenerare	$T_{abur}=150\ ^{\circ}C$	$t_{regenerare}=250\ s$
Etapa de răcire	$T_{N_2}=105\ ^{\circ}C$	$T_{răcire}=400\ s$

Un ciclu complet a fost simulat utilizând parametrii de simulare menționați în tabelele anterioare pînă cînd procesul a fost finalizat, iar coloana a atins condițiile inițiale la sfîrșitul ciclului. Folosind tehnicile de modelare, dinamica patului a fost simulată și au fost generate profilele de temperatură în faza de gaz, în faza solidă și în întreaga coloană. Studiind cu atenție aceste profile, au fost determinați timpii pentru fiecare dintre cele trei etape sub forma unor condiții optime de proces în ceea ce privește timpul total și eficiența procesului de adsorbție.

5.3 Indicatorii procesului de adsorbție

Pentru a evalua performanțele procesului de adsorbție a fost calculată puritatea CO₂ și cantitatea de CO₂ recuperat.

Puritatea CO₂ a fost calculată ca raport între cantitățile totale de CO₂ și cantitatea totală de CO₂ și N₂ colectate după regenerarea patului adsorbant (ecuația 10) [78].

$$CO_{2_puritate} = \frac{n_{CO_2}^{reg}}{n_{CO_2}^{reg} + n_{N_2}^{reg}} * 100 \text{ (\%)} \quad (14)$$

Cantitatea totală de CO₂ recuperat (CO₂ capturat) este raportul dintre cantitatea totală de CO₂ după regenerarea patului adsorbant și cantitatea totală de CO₂ care intră în coloană în etapa de adsorbție (ecuația 11) [78].

$$CO_{2_recuperat} = \frac{n_{CO_2}^{reg}}{n_{CO_2}^{ads}} * 100 \text{ (\%)} \quad (15)$$

Pentru a evalua capacitatea de adsorbție a materialelor solide studiate, s-a calculat productivitatea CO₂. Productivitatea este relația dintre totalul de moli de CO₂ la sfârșitul etapei de adsorbție și produsul dintre masa patului adsorbant utilizat și timpul pentru ciclul complet TSA (ecuația 12). Timpul total al ciclului este egal cu suma timpilor din fiecare etapă (ecuația 13) [80].

$$CO_{2_productivitate} = \frac{n_{CO_2}^{reg}}{q_{ads} \cdot t_{ciclu}} \text{ (mole/(g·s))} \quad (16)$$

$$t_{ciclu} = t_{ads} + t_{reg} + t_{ră} \text{ (s)} \quad (17)$$

unde: $n_{CO_2}^{reg}$ - numărul de moli de CO₂ după etapa de regenerare în fluxul gazos (mol); $n_{N_2}^{reg}$ - numărul de moli de N₂ după etapa de regenerare în fluxul gazos (mol); $n_{CO_2}^{ads}$ - numărul de moli de CO₂ din compoziția inițială a gazelor de ardere (mol); q_{ads} - cantitatea de adsorbant utilizat (g); t_{ciclu} - este timpul total pentru ciclul TSA (s); t_{ads} - este timpul pentru etapa de adsorbție (s); t_{reg} - este timpul pentru etapa de regenerare (s); $t_{ră}$ - este timpul pentru etapa de răcire (s).

6 Rezultate

În cadrul acestui studiu am analizat și comparat două tipuri de materiale adsorbante, silica gel imprenat cu PEI și cărbunele activat, din punct de vedere al performanțelor procesului de adsorbție. Pentru compararea materialelor am considerat că presiunea și temperatura procesului de adsorbție sunt aceleași, respectiv de 1.013 bar și 95 °C și pentru determinarea timpului de adsorbție optim, am variat timpul în etapa de adsorbție între 0 – 110 s.

Înainte de compararea rezultatelor obținute pentru cele două tipuri de materiale adsorbante, am analizat cantitatea de amină impregantă pe suportul de silice și am determinat temperatura optimă de adsorbție pentru cele două materiale.

Odată cu creșterea cantității de amină impregnată pe suportul de silice, capacitatea de adsorbție a materialului crește. Am variat această cantitate între 10 – 50 %, dacă utilizăm un grad de încărcare mai mare de 50 %, vom avea nevoie de o instalație mai mare, ceea ce ar conduc la costuri mai mari. După analizarea rezultatelor obținute, gradul de încărcare optim obținut a fost de 50 % impregnare cu PEI, pentru această valoare au fost realizate analizele ulterioare.

Pentru determinarea temperaturii optime în etapa de regenerare a patului adsorbant, au fost făcute simulări pentru mai multe temperaturii: 45 °C, 55 °C, 65 °C, 75 °C, 95 °C și 115 °C. Atât pentru silicagelul impregnat cu PEI, cât și pentru cărbunele activ, cantitatea de CO₂ adsorbită crește odată cu creșterea temperaturii, până se atinge starea de echilibru, după o temperatură de 100 °C, acesta începe să scadă. Temperatura aleasă pentru etapa de adsorbție a fost de 95 °C, ținând cont și de temperatura gazelor provenite de la o centrală electrică pe cărbune. În Fig. 19 sunt prezentate valorile obținute pentru gradul de încărcare, se observă ca pentru silicagel impregnat cu PEI s-au obținut valori mai mari, datorită aminei imobilizate pe suportul de silice.

Evaluând rezultatele obținute putem spune că adsorbția este controlată cinetic la temperaturi mai scăzute, chiar dacă procesul global este controlat prin difuzie, ceea ce explică capacitatea de adsorbție mai scăzută la temperaturi mai scăzute. Dar, odată cu creșterea temperaturii, rezistențele difuziei sunt reduse, iar la 75 °C acestea sunt minime. După acest punct, procesul devine controlat termodinamic, iar capacitatea de adsorbție scade odată cu creșterea temperaturii așa cum era de așteptat. Astfel, se poate spune că adsorbția se realizează atunci când se atinge echilibrul cinetic și termodinamic.

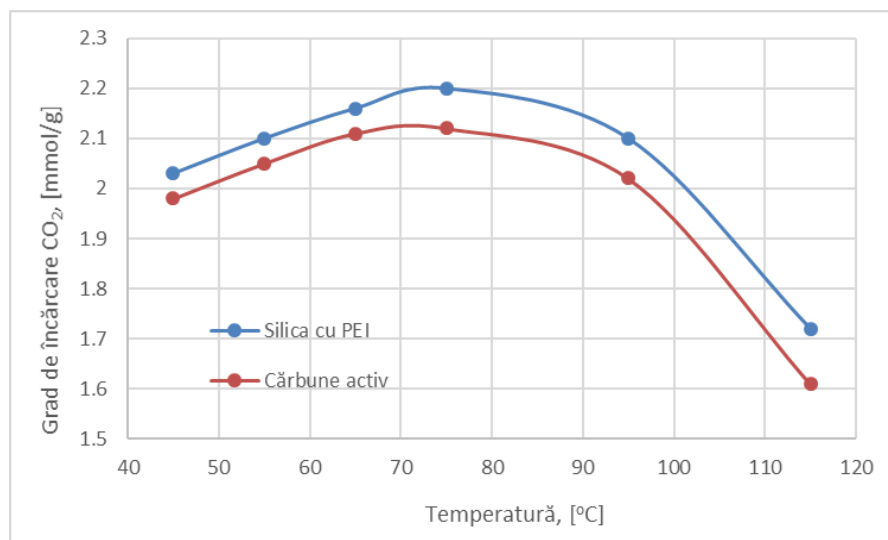


Fig. 19. Gradul de încărcare cu CO₂ a adsorbanților în funcție de temperatura în etapa de adsorbție

Pentru stabilirea influenței caracteristicilor patului asupra variației concentrației de CO₂ de-a lungul lungimii patului adsorbant, în Fig. 20-21 sunt prezentate șase variante pentru diferiți timpi de adsorbție pentru ambii adsorbanți. Astfel, nu s-au observat variații mari ale concentrației de CO₂ de-a lungul patului în faza solidă, indiferent de expunerea timpului de adsorbție. Cu toate acestea, prezența aminei în structura de silicagel are o influență pozitivă asupra atracției de CO₂.

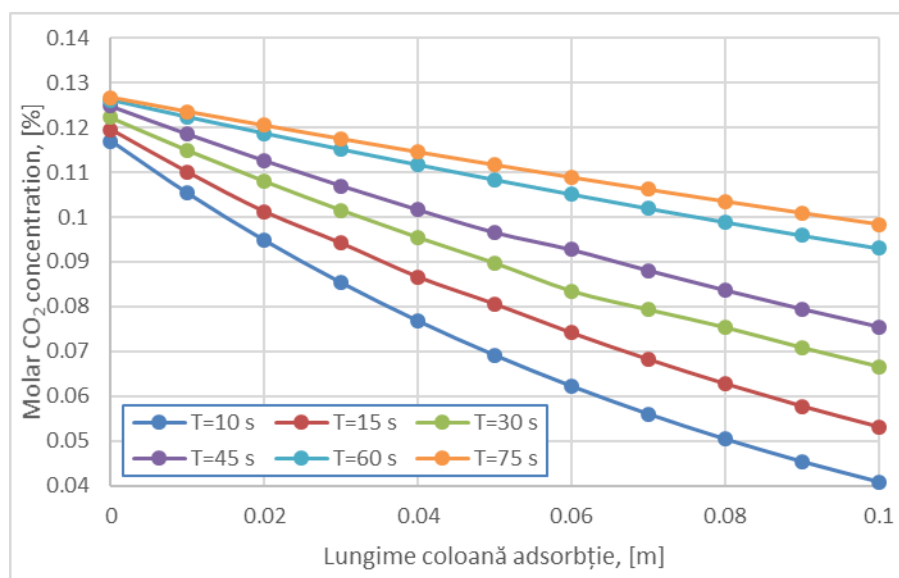


Fig. 20. Concentrația CO₂ în faza solidă de-a lungul patului pentru silicagel impregnat cu PEI în funcție de timpul de adsorbție

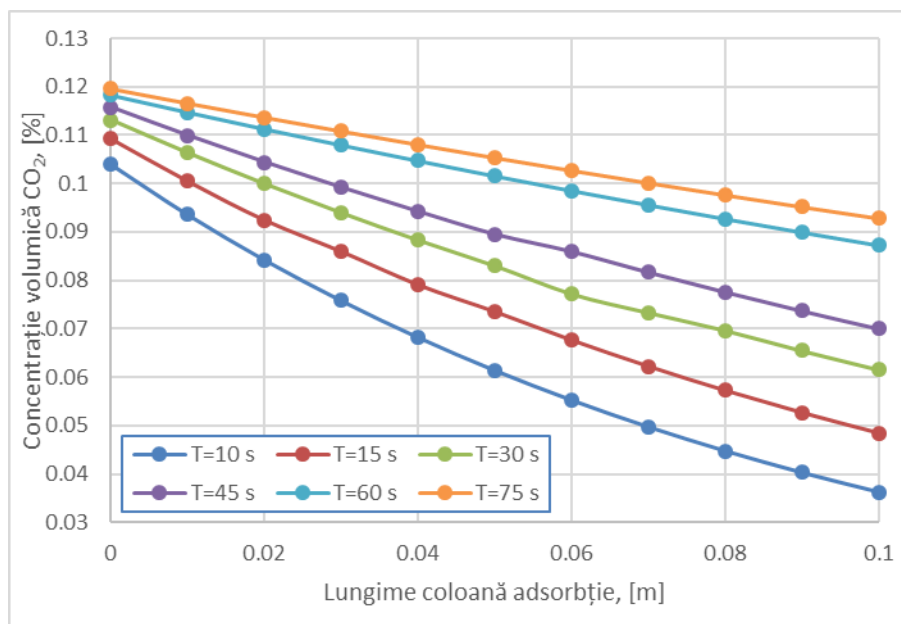


Fig. 21. Concentrația CO₂ în faza solidă de-a lungul patului pentru cărbunele activat în funcție de timpul de adsorbție

După cum ne-am așteptat, pe măsură ce timpul de adsorbție crește, s-a obținut o saturație mai rapidă a adsorbantilor. Pentru evidențierea concluziei menționate mai sus, o comparație între cei doi adsorbantți a fost realizată în Fig. 22. Concentrația de CO₂ la intrarea în coloana de adsorbție a fost mai mare în silicagelul impregnat cu PEI, comparativ cu cazul cărbunelui activ datorită prezenței aminei. Diferența dintre cazuri este menținută indiferent de timpul de adsorbție.

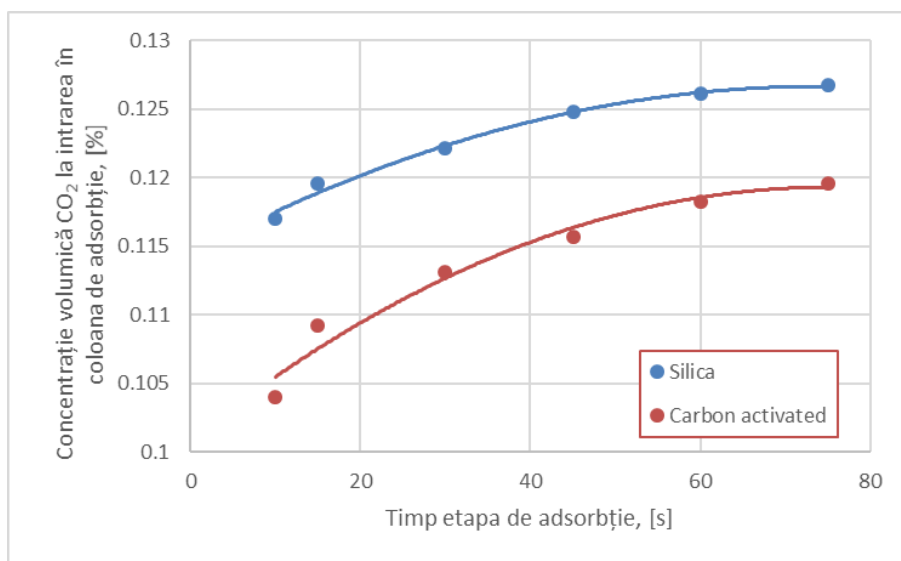


Fig. 22. Concentrația CO₂ la intrarea în coloana în funcție de timpul de adsorbție

Pentru a determina efectul timpului etapei de adsorbție asupra purității și recuperării CO₂, s-au efectuat simulări în condițiile prezentate în partea a 4-a. În acest studiu, timpul de adsorbție a variat în intervalul 0-110 s, iar coloana de adsorbție a fost umplută inițial cu azot. În Fig. 23, sunt prezentate rezultatele obținute pentru puritatea și recuperarea CO₂ pentru silicagel impregnat cu PEI. Puritatea CO₂ crește odată cu timpul de adsorbție datorită cantității mai mari de CO₂ din gazele de ardere. Pe de altă parte, deoarece CO₂ este adsorbit în pat, azotul este eliberat din coloana de adsorbție, astfel, în pat se găsesc mai mulți moli de dioxid de carbon. Recuperarea CO₂ scade odată cu creșterea timpului de adsorbție datorită cantității reduse de dioxid de carbon absorbită de-a lungul patului în timpul procesului.

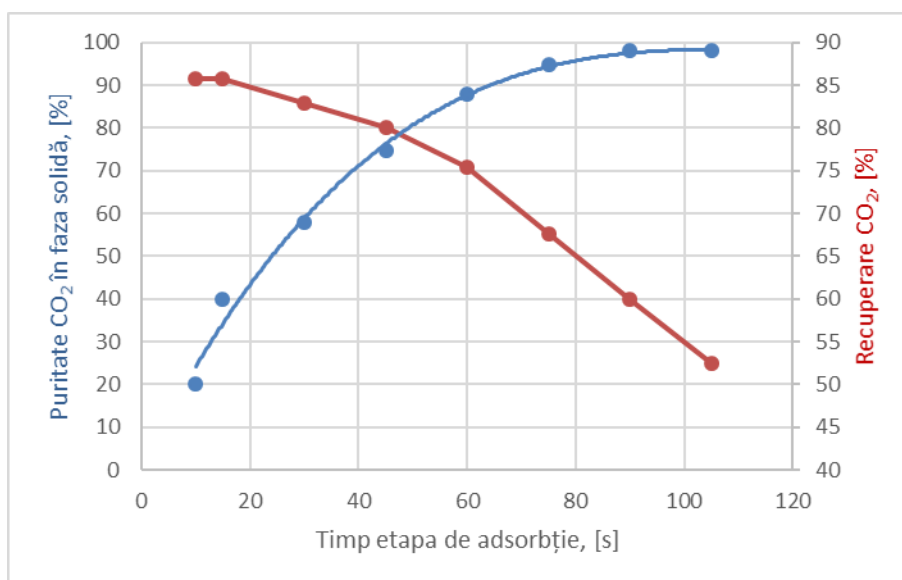


Fig. 23. Puritatea și gradul de recuperare a CO₂ pentru silicagel în funcție de timpul de adsorbție

După cum se poate observa, nu există o diferență majoră între variațiile de puritate a CO₂ în cazul carbului activ în comparație cu gelul de silice cu PEI (Fig. 24). Puritatea maximă a fost atinsă după aceeași perioadă de timp datorită aceleiași compoziții a gazelor de ardere și acelorași condiții inițiale în coloana de adsorbție. Putem concluziona că timpul de adsorbție optim, în ceea ce privește puritatea, pentru adsorbția de CO₂ este de 100 s. Pentru silicagel imprgnat cu PEI s-a obținut o puritate a CO₂ de 98 % pentru un timp de adsorbție de 100 s, respectiv de 97 % pentru cărbunele activat. În schimb gradul de recuperare a CO₂ scade odată cu creșterea purității. De exemplu, pentru silicagel, la 100 s, gradul de recuperare este de 53 %, iar pentru 10 s este de 86 %. Pentru cărbunele activ valorile pentru gradul de recuperare, pentru aceeași timp de adsorbție, sunt mai mici, de 37 %, respectiv de 60 %.

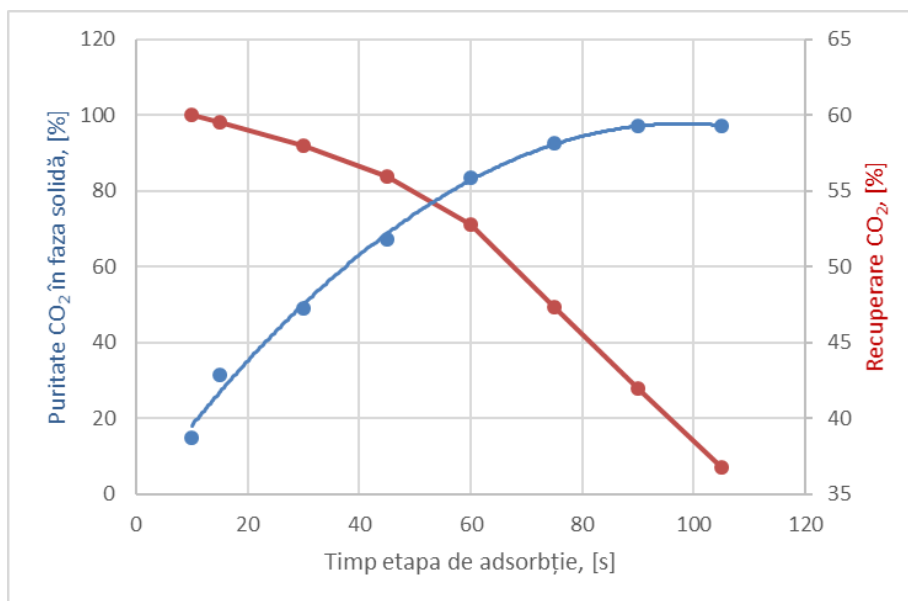


Fig. 24. Puritatea și gradul de recuperare a CO₂ pentru cărbunele activat în funcție de timpul de adsorbție

Pentru determinarea capacității de adsorbție a materialelor studiate, s-a determinat productivitatea CO₂ (Fig. 25), luând în considerare masa adsorbanților și timpul total al unui ciclu complet TSA. Datorită faptului că pentru o perioadă de adsorbție redusă, o cantitate mai mare de dioxid de carbon este adsorbită de silicagelul impregnat cu PEI comparativ cu cărbunele activat și cărbunele activat este definit printr-o densitate mai mare (2100 față de 1216 kg/m³), productivitatea CO₂ este mai mare pentru primul adsorbant indiferent de timpul de adsorbție. Valorile cele mai bune au fost obținute pentru timpi de adsorbție mai mici.

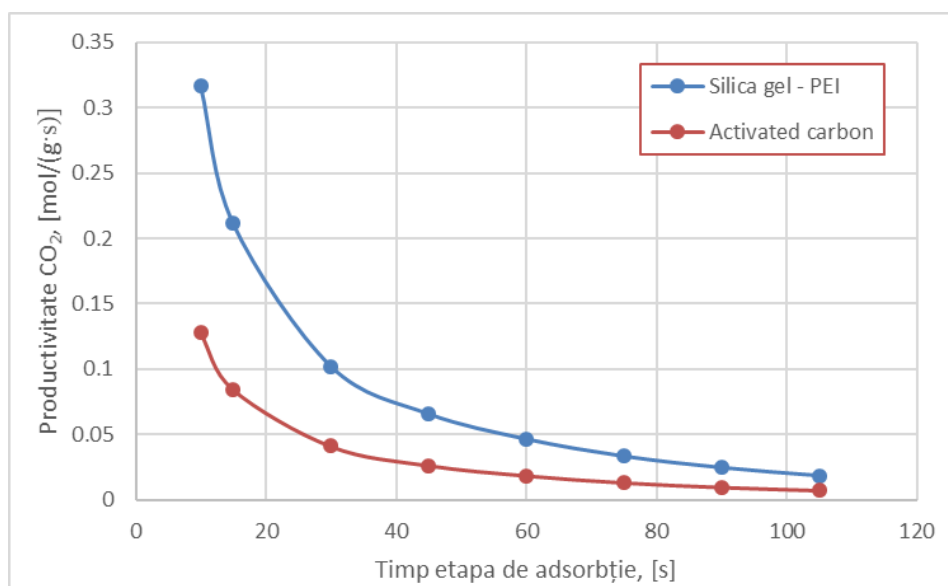


Fig. 25. Productivitatea CO₂ în funcție de timpul de adsorbție

Validarea rezultatelor obținute pe baza modelului matematic și datelor inițiale introduse în simulare se poate face prin compararea acestora cu cele din literatură sau/și cu date obținute experimental. În prezent lucrăm la construirea unei instalații pilot de captare CO₂ prin adsorbție/adsorbție, prezentată în Fig. 25. După finalizarea acestei instalații putem valida rezultatele obținute din simularea procesului de adsorbție în Aspen. După cum se poate observa instalația este alcătuită din două coloane, una de adsorbție și una de desorbție. Noutatea acestei instalații este că în coloana de adsorbție putem schimba materialul adsorbant și putem aplica diferite metode de regenerare, cum ar fi PSA, TSA și VSA. Coloana de desorbție este construită pe același principiu ca la tehnologia de captare CO₂ pe baza absorbției chimice utilizând amine.

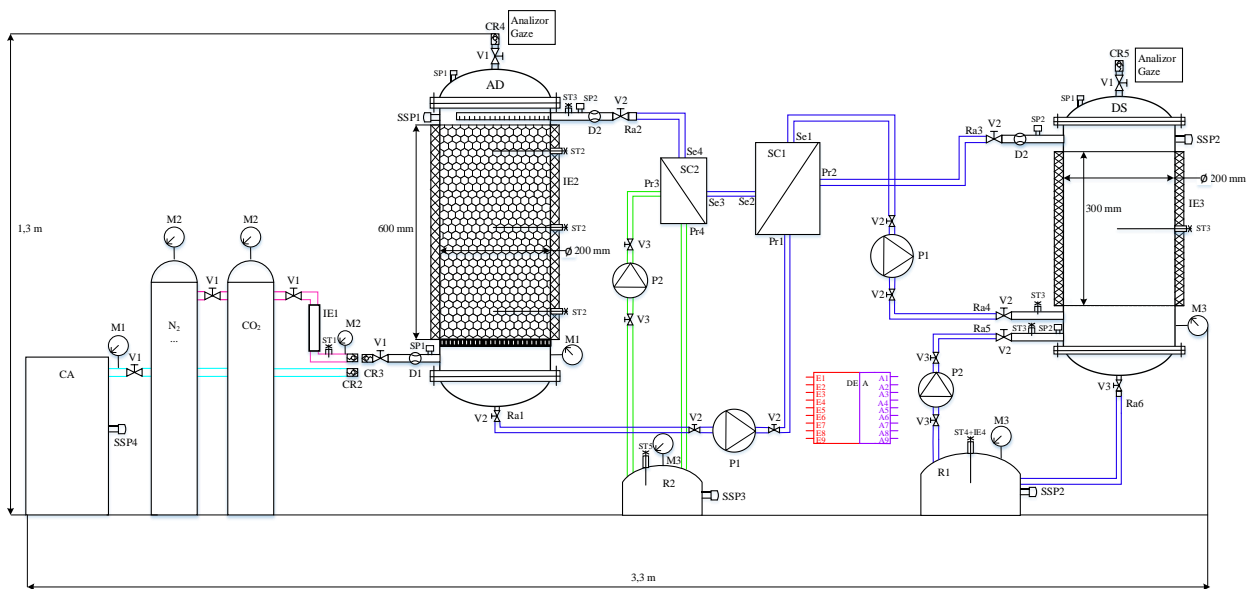


Fig. 25. Instalație pilot de captare CO₂ prin adsorbție/adsorbție

Concluzii

Materialele solide adsorbante de CO₂ prezintă un potențial mare de utilizare a acestora în tratarea gazelor rezultate în urma arderii combustibililor fosili. Acestea sunt unice prin modul de adaptare într-un proces de captare a CO₂, având caracteristici diferite, cum ar fi dimensiunea porilor, capacități de adsorbție diferite în funcție de presiunea și temperatura procesului. Materialele adsorbante de CO₂ tratate în acest studiu au fost: zeoliții, cărbunele activat, adsorbantii pe bază de amine și structurile metal-organice. Procesul de adsorbție este alcătuit din 3 etape principale: adsorbția, desorbția și răcirea materialului adsorbant de CO₂.

Cele mai răspândite metode pentru desorbția materialelor adsorbante sunt procesele în care se oscilează presiunea (scade) sau temperatura (crește). În sistemele cu variația presiunii, adsorbția se realizează la o presiune ridicată, astfel încât atunci când presiunea din interiorul sistemului este redusă, CO₂ este evacuat din materialul solid. Avantajul unui sistem cu variația temperaturii este că adsorbantul poate fi regenerat menținând în același timp o presiune parțială ridicată a CO₂, evitând astfel penalizarea energiei asociate cu recomprimarea CO₂, așa cum este în cazul sistemelor cu variația presiunii. Cu toate acestea, avantajul unui sistem cu variația presiunii este că regenerarea poate fi realizată în câteva secunde, spre deosebire de ore, pentru cazul unui sistem cu variația temperaturii.

Pentru compararea materialelor adsorbante prezentate, în capitolul 5 a fost realizat un studiu privind adsorbția dioxidului de carbon utilizând software-ul Aspen Adsorption V9. Înainte de simularea procesului, a fost dezvoltat modelul matematic necesar simulării acestui proces. Obiectivul principal al studiului a constat în analizarea performanțelor procesului de adsorbție (puritatea CO₂, recuperarea CO₂, productivitatea CO₂) pentru captarea dioxidului de carbon generat de centralele pe bază de combustibili fosili. Astfel, s-au analizat doi adsorbanți, silicagelul cu amină impregnată (PEI 50 %) și cărbunele activat ca punct de referință.

Pentru simplificarea analizei noastre, am considerat că fluxul conține numai dioxid de carbon și azot într-o concentrație molară de 13/87%. În acest caz, o coloană de adsorbție cu lungimea de 10 cm a fost utilizată în funcție de debitul gazelor de evacuare pentru a obține o eficiență de captare a CO₂ de 85%. Cu toate acestea, eficiența de captare a CO₂ de 85% a fost obținută numai pentru silicagelul impregnat cu PEI datorită proprietăților sale chimice. În cazul cărbunelui activ, eficiența captării CO₂ a fost de 77%. În ambele cazuri, eficiența maximă a fost obținută după 10 s datorită capacității de adsorbție a patului.

Am constatat că timpul de adsorbție este un factor cheie pentru dimensionarea coloanei de adsorbție și pentru alegerea adsorbantului optim. Astfel, dacă silicagelul impregnat cu PEI va fi utilizat pentru separarea CO₂, procesul de adsorbție are performanțe mai bune după un timp mai scurt de adsorbție și totodată va fi necesară o investiție mai mică pentru re tehnologizarea unei centrale electrice sau a unei tehnologii din industrie.

Bibliografie

- [1] Dlugokencky, E., Tans, P. Trends in atmospheric carbon dioxide, August 2015.
- [2] GISTEMP T. GISS surface temperature analysis (GISTEMP), August 2015.
- [3] Agency I. E. World energy outlook 2007-executive summary. Head of Communication and Information, France 2007.
- [4] Parry, M. L., Canziani, O. F., Palutikof, J. P., van der Linden, P. J., & Hanson, C. E. (2007). Contribution of working group II to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change, 2007. *Climate change*.
- [5] Intergovernmental Panel on Climate Change. (2014). *Climate Change 2014—Impacts, Adaptation and Vulnerability: Regional Aspects*. Cambridge University Press. [6] IEA, O. (2015). Energy and climate change, world energy outlook special report.
- [7] Projects data is sourced from the Global CCS Institute. <http://www.globalccsinstitute.com/>
- [8] McCulloch, S. (2016). 20 Years of Carbon Capture and Storage: Accelerating Future Deployment. *International Energy Agency: Paris*.
- [9] Blomen, E., Hendriks, C., & Neele, F. (2009). Capture technologies: improvements and promising developments. *Energy Procedia*, 1(1), 1505-1512.
- [10] Olajire, A. A. (2010). CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications—a review. *Energy*, 35(6), 2610-2628.
- [11] Figueroa, J. D., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H., & Srivastava, R. D. (2008). Advances in CO₂ capture technology—the US Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *International journal of greenhouse gas control*, 2(1), 9-20.
- [12] Thomas, L., Schneider, M., & Winkler, A. (2013). Threats to the Quality of Water Resources by Geological CO₂ Storage: Hydrogeochemical and Other Methods of Investigation: A Review. In *Threats to the Quality of Groundwater Resources* (pp. 31-51). Springer Berlin Heidelberg.
- [13] Zero, Zero Emissions Resource Organization, (<http://www.zeroCO2.no>); 2013.
- [14] Pfaff, I., & Kather, A. (2009). Comparative thermodynamic analysis and integration issues of CCS steam power plants based on oxy-combustion with cryogenic or membrane based air separation. *Energy Procedia*, 1(1), 495-502.

- [15] Figueroa, J. D., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H., & Srivastava, R. D. (2008). Advances in CO₂ capture technology—the US Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *International journal of greenhouse gas control*, 2(1), 9-20.
- [16] Leung, D. Y., Caramanna, G., & Maroto-Valer, M. M. (2014). An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 426-443.
- [17] MacDowell, N., Florin, N., Buchard, A., Hallett, J., Galindo, A., Jackson, G., ... & Fennell, P. (2010). An overview of CO₂ capture technologies. *Energy & Environmental Science*, 3(11), 1645-1669.
- [18] Starns, T., Sjostrom, S., Krutka, H., Wilson, C., & Ivie, M. (2012). *Solid Sorbents as a Retrofit CO₂ Capture Technology: Update on 1 MWe Pilot Progress*. Paper 2012-A-53-MEGA-Air and Waste Management Association, Baltimore, MD, Aug. 20– 23.
- [19] Sjostrom, S., & Krutka, H. (2010). Evaluation of solid sorbents as a retrofit technology for CO₂ capture. *Fuel*, 89(6), 1298-1306.
- [20] Yang, Q., Guillerm, V., Ragon, F., Wiersum, A. D., Llewellyn, P. L., Zhong, C., ... & Maurin, G. (2012). CH₄ storage and CO₂ capture in highly porous zirconium oxide based metal–organic frameworks. *Chemical Communications*, 48(79), 9831-9833.
- [21] Tans, P., & Keeling, R. (2014). Trends in atmospheric carbon dioxide. *NOAA/ESRL & Scripps Institute of Oceanography*, [http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/\(January 2012\)](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/(January 2012)).
- [22] Bertsch, L., & Habgood, H. W. (1963). An infrared spectroscopic study of the adsorption of water and carbon dioxide by Linde molecular sieve X1. *The Journal of Physical Chemistry*, 67(8), 1621-1628.
- [23] Ward, J. W., & Habgood, H. W. (1966). The infrared spectra of carbon dioxide adsorbed on Zeolite X. *The Journal of Physical Chemistry*, 70(4), 1178-1182.
- [24] Choi, S., Drese, J. H., & Jones, C. W. (2009). Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *ChemSusChem*, 2(9), 796-854.
- [25] Sayari, A., Belmabkhout, Y., & Serna-Guerrero, R. (2011). Flue gas treatment via CO₂ adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 760-774.
- [26] Sircar, S., Golden, T. C., & Rao, M. B. (1996). Activated carbon for gas separation and storage. *Carbon*, 34(1), 1-12.

- [27] Davini, P. (2002). Flue gas treatment by activated carbon obtained from oil-fired fly ash. *Carbon*, 40(11), 1973-1979.
- [28] Bae, Y. S., & Lee, C. H. (2005). Sorption kinetics of eight gases on a carbon molecular sieve at elevated pressure. *Carbon*, 43(1), 95-107.
- [29] Zhou, L., Liu, X., Li, J., Wang, N., Wang, Z., & Zhou, Y. (2005). Synthesis of ordered mesoporous carbon molecular sieve and its adsorption capacity for H₂, N₂, O₂, CH₄ and CO₂. *Chemical Physics Letters*, 413(1), 6-9.
- [30] Kishimoto, Y., & Hata, K. (2008). Behaviors of single CO₂ molecule on pentagon at carbon nanotube tip observed by field emission microscopy. *Surface and Interface Analysis*, 40(13), 1669-1672.
- [31] Siriwardane, R. V., Shen, M. S., Fisher, E. P., & Poston, J. A. (2001). Adsorption of CO₂ on molecular sieves and activated carbon. *Energy & Fuels*, 15(2), 279-284.
- [32] Kikkinides, E. S., Yang, R. T., & Cho, S. H. (1993). Concentration and recovery of carbon dioxide from flue gas by pressure swing adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32(11), 2714-2720.
- [33] Yue, M. B., Chun, Y., Cao, Y., Dong, X., & Zhu, J. H. (2006). CO₂ Capture by As-Prepared SBA-15 with an Occluded Organic Template. *Advanced Functional Materials*, 16(13), 1717-1722.
- [34] Yue, M. B., Sun, L. B., Cao, Y., Wang, Y., Wang, Z. J., & Zhu, J. H. (2008). Efficient CO₂ Capturer Derived from As-Synthesized MCM-41 Modified with Amine. *Chemistry-A European Journal*, 14(11), 3442-3451.
- [35] Hafizovic, J., Bjorgen, M., Olsbye, U., Dietzel, P. D., Bordiga, S., Prestipino, C., & Lillerud, K. P. (2007). The inconsistency in adsorption properties and powder XRD data of MOF-5 is rationalized by framework interpenetration and the presence of organic and inorganic species in the nanocavities. *Journal of the American Chemical Society*, 129(12), 3612-3620.
- [36] Huang, L., Wang, H., Chen, J., Wang, Z., Sun, J., Zhao, D., & Yan, Y. (2003). Synthesis, morphology control, and properties of porous metal-organic coordination polymers. *Microporous and mesoporous materials*, 58(2), 105-114.
- [37] Arstad, B., Fjellvag, H., Kongshaug, K. O., Swang, O., & Blom, R. (2008). Amine functionalised metal organic frameworks (MOFs) as adsorbents for carbon dioxide. *Adsorption*, 14(6), 755-762.

- [38] Millward, A. R., & Yaghi, O. M. (2005). Metal– organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 127(51), 17998-17999.
- [39] Himeno, S., Komatsu, T., & Fujita, S. (2005). High-pressure adsorption equilibria of methane and carbon dioxide on several activated carbons. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 50(2), 369-376.
- [40] Cavenati, S., Grande, C. A., & Rodrigues, A. E. (2004). Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49(4), 1095-1101.
- [41] Spigarelli, B. P. (2013). *A novel approach to carbon dioxide capture and storage* (Doctoral dissertation, Michigan Technological University).
- [42] Yu, C. H., Huang, C. H., & Tan, C. S. (2012). A review of CO₂ capture by absorption and adsorption. *Aerosol Air Qual. Res*, 12(5), 745-769.
- [43] Levenspiel, O., & Smith, W. K. (1957). Notes on the diffusion-type model for the longitudinal mixing of fluids in flow. *Chemical Engineering Science*, 6(4-5), 227-235.
- [44] Bruno, T. J. (2006). Experimental approaches for the study and application of supercritical fluids. *Combustion science and technology*, 178(1-3), 3-46.
- [45] Secuianu, C., Maitland, G. C., Trusler, J. M., & Wakeham, W. A. (2011). Mutual diffusion coefficients of aqueous KCl at high pressures measured by the Taylor dispersion method. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(12), 4840-4848.
- [46] Sima, S., Milanesio, J. M., Ramello, J. I., Cismondi, M., Secuianu, C., Feroiu, V., & Geana, D. (2016). The effect of the naphthenic ring on the VLE of (carbon dioxide+ alkane) mixtures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 93, 374-385.
- [47] Secuianu, C., Ionița, S., Feroiu, V., & Geana, D. (2016). High pressures phase equilibria of (carbon dioxide+ 1-undecanol) system and their potential role in carbon capture and storage. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 93, 360-373.
- [48] C. Secuianu (2007). Echilibre între faze la presiuni înalte. *Ed. Printech, Bucuresti*.
- [49] Geana, D., & Feroiu, V. (2000). Ecuatii de stare. Aplicatii la echilibre de faze. *Editura Tehnică, Bucuresti*, 7.
- [50] Hua, J. Z., Brennecke, J. F., & Stadtherr, M. A. (1996). Reliable prediction of phase stability using an interval Newton method. *Fluid Phase Equilibria*, 116(1), 52-59.

- [51] Suzuki, M. (1990). Adsorption Engineering. *Kodanha LTD., Tokyo and Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo* 295 pages.
- [52] Boden, N., Cullis, C. F., & Fish, A. (1962). Spontaneous ignition in carbon adsorption beds. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 12(4), 145-148.
- [53] Frankenburg, W. G., Komarewsky, V. I., & Rideal, E. K. (1952). *Advances in catalysis* (Vol. 4). Academic Press.
- [54] Unger, K. (1972). Structure of porous adsorbents. *Angewandte Chemie International Edition*, 11(4), 267-278.
- [55] Yang, R. T. (2003). *Adsorbents: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- [56] Ma'mun, S., Svendsen, H. F., Hoff, K. A., & Juliussen, O. (2007). Selection of new adsorbents for carbon dioxide capture. *Energy Conversion and Management*, 48(1), 251-258.
- [57] Bonjour, J., Chalfen, J. B., & Meunier, F. (2002). Temperature swing adsorption process with indirect cooling and heating. *Industrial & engineering chemistry research*, 41(23), 5802-5811.
- [58] Clause, M., Bonjour, J., & Meunier, F. (2003). Influence of the presence of CO₂ in the feed of an indirect heating TSA process for VOC removal. *Adsorption*, 9(1), 77-85.
- [59] Chi, C. W. and Cummings, W. P. (1978). Adsorptive separation processes: gases. *In Kirk Othner Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed., Vol. I. Wiley Interscience, New York.
- [60] Pajonk, G. M., Teichner, S. J., & Germain, J. E. (1983). Spillover of Adsorbed Species: Studies in Surface Science and Catalysis 17.
- [61] Ruthven, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons.
- [62] Yang, R. T. (1987). *Gas separation by adsorption processes*.
- [63] Knaebel, K.S. (1991). High purity oxygen and nitrogen, The Ohio State University. Patents. Publication number: US5032150A .
- [64] Zhang, J., Webley, P. A., & Xiao, P. (2008). Effect of process parameters on power requirements of vacuum swing adsorption technology for CO₂ capture from flue gas. *Energy Conversion and Management*, 49(2), 346-356.
- [65] Finamore, N. K., Liu, C., Mohanty, P., Moore, D. T., & Landskron, K. (2011). Electric Field Swing Adsorption for Carbon Capture Applications. *Department of Chemistry, Lehigh University, Bethlehem*.

- [66] Burchell, T. D., Judkins, R. R., Rogers, M. R., & Williams, A. M. (1997). A novel process and material for the separation of carbon dioxide and hydrogen sulfide gas mixtures. *Carbon*, 35(9), 1279-1294.
- [67] Grande, C. A., & Rodrigues, A. E. (2008). Electric swing adsorption for CO₂ removal from flue gases. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2(2), 194-202.
- [68] Jakobsen, H. A. (2014). *Chemical reactor modeling: multiphase reactive flows*. Springer Science & Business Media.
- [69] CO2CRC. CO₂ capture/separation technologies: Adsorption. www.CO2crc.com.
- [70] CO2CRC – Leaders in research into Carbon Capture and Storage. <http://www.CO2crc.com>.
- [71] Ruthven, D (2011). CO₂ Capture by Adsorption General Principles. University of Maine, Orono, ME 04469. *Stanford University, May 26 – 27th 2011*.
- [72] Trambouze, P. and Euzen, J.P. (2002). *Chemical Reactors From Design to Operation*. Ed. Technip, Paris. pp 454-459.
- [73] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/37/Fluidized_Bed_Reactor_Graphic.JPG.
- [74] Kunii, D., & Levenspiel, O. (2013). *Fluidization engineering*. Elsevier.
- [75] Jakobsen, H. A. (2014). *Chemical reactor modeling: multiphase reactive flows*. Springer Science & Business Media.
- [76] Aspen Plus – Aspen Adsorption software V9. <http://www.aspentech.com/products/engineering/aspen-adsorption/>.
- [77] Hasan, M. F., Baliban, R. C., Elia, J. A., & Floudas, C. A. (2012). Modeling, simulation, and optimization of postcombustion CO₂ capture for variable feed concentration and flow rate. 2. Pressure swing adsorption and vacuum swing adsorption processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(48), 15665-15682.
- [78] Bangar, S. (2015). *Temperature Swing Adsorption Using Amine Impregnated Adsorbent for CO₂ Capture* (Doctoral dissertation, University of Alberta).
- [79] Crittenden, B., & Thomas, W. J. (1998). *Adsorption technology and design*. Butterworth-Heinemann.
- [80] Marx, D., Joss, L., Hefti, M., & Mazzotti, M. (2016). Temperature swing adsorption for postcombustion CO₂ capture: single-and multicolumn experiments and simulations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(5), 1401-1412.