

ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ
ФАКУЛТЕТ
35/33
(Број захтева)

Образац 1
УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ВЕЋЕ НАУЧНИХ ОБЛАСТИ ТЕХНИЧКИХ НАУКА
(Назив већа научне области и коме се захтев упућује)

14.02.2019.
(Датум)

ЗАХТЕВ

за давање сагласности на предлог теме докторске дисертације

Молимо да, сходно члану 47. ст. 5. тач. 3. Статута Универзитета у Београду („Гласник Универзитета“, број 131/06), дате сагласност на предлог теме докторске дисертације:

„Уклањање угљен-диоксида употребом композитног адсорбенса монолитне структуре у цикличном процесу са електротермичком десорпцијом (Carbon dioxide capture in cyclic process with electrothermal desorption using composite adsorbent of monolith structure)“

(пун назив предложене теме докторске дисертације)

НАУЧНА ОБЛАСТ: ТЕХНОЛОШКО ИНЖЕЊЕРСТВО

ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ:

1. Име, име једног од родитеља и презиме кандидата:

МАРИЈА (Војо) ЈЕЧМЕНИЦА ДУЧИЋ, дипломирани инжењер технологије

2. Назив и седиште факултета на коме је стекао основно образовање: Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет.

3. Година дипломирања: 2008.

4. Назив и седиште факултета на коме је стекао мастер образовање: /

5. Година дипломирања: /

Студент је поновно уписан на докторске академске студије школске 2014/2015. године, након истека рока за завршетак студија, уписом на трећу годину студија, уз признавање положених испита.

На захтев студента, у складу са Законом о високом образовању, декан је донео Решење бр.20/129-1 од 28.09.2018. године о продужењу рока за завршетак студија до истека троструког броја школских година потребних за реализацију уписаног студијског програма, односно до краја школске 2018/2019. године, с обзиром на то да је, на основу поднетих докумената, била у статусу мировања права и обавеза шк. 2016/2017. и 2017/2018. године.

Обавештавамо Вас да је Наставно-научно веће, на седници одржаној 31.01.2019. године размотрило предложену тему и закључило да је тема подобна за израду докторске дисертације.

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

Проф. др Петар Ускоковић

Прилог:

1. Предлог теме докторске дисертације са образложењем
2. Акт надлежног тела факултета о подобности теме за израду докторске дисертације
3. Подаци о ментору.

ПОДАЦИ О МЕНТОРУ

за кандидата **Марија Јечменица Дучић**

Име и презиме ментора: **Никола Никачевић**

Звање: Ванредни професор

Списак радова који квалификују ментора за вођење докторске дисертације:

1. **Nikačević N.**, Jovanović M., Petkovska M. Enhanced ammonia synthesis in multifunctional reactor with in situ adsorption, *Chemical Engineering Research and Design*, 89(4) (2011), 398-404, ISSN:0263-8762, (IF(2011)=1,968)
2. Živković L.A., Pohar A., Likozar B., **Nikačević N.M.** Kinetics and reactor modeling for CaO sorption-enhanced high-temperature water-gas shift (SE-WGS) reaction for hydrogen production, *Applied Energy*, 178 (2016):, 844-855, ISSN: 0306-2619 (IF(2016)=7.182)
3. Todić, B., Ordonsky, V. V., **Nikačević, N. M.**, Khodakov, A. Y., Bukur, D. B. Opportunities for intensification of Fischer-Tropsch synthesis through reduced formation of methane over cobalt catalysts in microreactors, *Catalysis Science and Technology*, 5(3) (2015) 1400-1411, ISSN: 2044-4753 (IF(2015)= 5,426)
4. **Nikačević N.M.**, Huesman A.E.M., Van den Hof P.M.J., Stankiewicz, A.I. Opportunities and challenges for process control in process intensification, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 52 (2012), 1-15, ISSN:0255-2701 (IF(2012)= 1,950)
5. **Nikačević N.M.**, Petkovska M., Duduković M.P. Solids flow pattern in gas-flowing solids-fixed bed contactors. part II. mathematical modelling, *Chemical Engineering Science*, 64(10) (2009), 2491-2500, ISSN: 0009-2509 (IF(2009) = 2,136)

Заокружити одговарајућу опцију (А, Б, В или Г):

А) У случају менторства дисертације на докторским студијама у групацији техникотехнолошких, природно-математичких и медицинских наука ментор треба да има најмање три рада са SCI, SSCI, AHCI или SCIE листе, као и Math-Net.Ru листе.

Б) У случају менторства дисертације на докторским студијама у групацији друштвено-хуманистичких наука ментор треба да има најмање три рада са релевантне листе научних часописа (Релевантна листа научних часописа обухвата SCI, SSCI, AHCI и SCIE листе, као и ERIH листу, листу часописа које је Министарство за науку класификовало као M24 и додатну листу часописа коју ће, на предлог универзитета, донети Национални савет за високо образовање. Посебно се вреднују и монографије које Министарство науке класификује као M11, M12, M13, M14, M41 и M51.)

В) У случају израде докторске дисертације према ранијим прописима за кандидате који су стекли академски назив магистра наука ментор треба да има пет радова (референци) које га, по оцени Већа научних области, квалификују за ментора односне дисертације.

Г) У случају да у ужој научној области нема квалификованих наставника, приложити одлуку Већа докторских студија о именовању редовног професора за ментора.

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

Датум: 21.01.2019

М.П.

Проф. др Петар Ускоковић

ДП

На основу чл. 40. став 3. Закона о високом образовању, чл. 112. став 3. Статута Универзитета у Београду, чл. 88. став 3. Статута ТМФ-а и чл. 31. и 32. Правилника о докторским студијама ТМФ-а, на седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета од 31.01.2019. године, донета је

О Д Л У К А

о прихватању Реферата Комисије за оцену подобности теме и кандидата
за израду докторске дисертације

Прихвата се Реферат Комисије за оцену подобности теме и кандидата и одобрава израда докторске дисертације **Марији Јечменици Дучић**, дипломираном инжењеру технологије, под називом: **„Уклањање угљен-диоксида употребом композитног адсорбенса монолитне структуре у цикличном процесу са електротермичком десорпцијом (Carbon dioxide capture in cyclic process with electrothermal desorption using composite adsorbent of monolith structure)“**.

Одлуку о давању сагласности на предлог теме докторске дисертације доноси Универзитет у Београду.

Одобрава се студенту да докторску дисертацију пише и брани на енглеском језику.

За ментора се одређује др Никола Никачевић, ванредни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет.

Одлуку доставити: Универзитету у Београду, кандидату, ментору, Служби за наставно студентске послове и архиви Факултета.

Д Е К А Н

Проф. др Петар Ускоковић

NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU

Odlukom Nastavno – naučnog veća Tehnološko – metalurškog fakulteta br. 35/470 od 06.12.2018. godine, imenovani smo za članove Komisije za ocenu podobnosti kandidata Marije Ječmenica Dučić za izradu doktorske disertacije pod temom „**Uklanjanje ugljen-dioksida upotrebom kompozitnog adsorbensa monolitne strukture u cikličnom procesu sa elektrotermičkom desorpcijom**“ (eng. “**Carbon dioxide capture in cyclic process with electrothermal desorption using composite adsorbent of monolith structure**“), kao i naučne zasnovanosti teme doktorske disertacije.

Na osnovu materijala priloženog uz Zahtev kandidata, Komisija podnosi sledeći

R E F E R A T

1. Podaci o kandidatu

1.1. Biografski podaci

Marija V. Ječmenica Dučić rođena je 03.02.1982. godine u Kragujevcu. Osnovnu i srednju školu završila je u Priboju. Osnovne studije upisala je školske 2000/2001. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu i studijskom programu Hemijsko inženjerstvo. Diplomirala je 2008. godine sa prosečnom ocenom 8,28. Doktorske studije upisala je školske 2014/2015. godine na matičnom fakultetu i istom smeru, pod rukovodstvom mentora dr Nikole Nikačevića. U periodu od 2008 do 2013. godine bila je zaposlena u Inovacionom centru Tehnološko –metalurškog fakulteta, a od 2013-2016. godine na Tehnološko–metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Od 2008. godine angažovana je u kompaniji za eksperimentalni razvoj, inženjering i konsalting Bioeko Tehnologije d.o.o. kao spoljni stručni saradnik, a od 2009. godine učestvuje u realizaciji nastave na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Držala je vežbe u okviru više kurseva obuhvaćenih studijskim programom Hemijsko inženjerstvo: Tehnološke operacije – letnji semestar školske 2008/09. godine, Osnovi projektovanja – zimski semestar školske 2009/10. godine, Osnovi automatskog upravljanja – zimski semestar školske 2015/16. i 2016/17. godine, Modelovanje i simulacija procesa – letnji semestar 2015/16. godine. U periodu od 2011. do 2012. godine bila je angažovana kao asistent projekt menadžera u Fondu za inovacionu delatnost Republike Srbije. Trenutno je zaposlena u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“.

1.2. Stečeno naučnoistraživačko iskustvo

Marija Ječmenica Dučić položila je sve ispite predviđene planom i programom doktorskih studija, uključujući i završni ispit, sa prosečnom ocenom 10,00. Spisak položenih ispita sa ocenama i ostvarenim bodovima prikazan je u sledećoj tabeli:

	Predmet	Ocena	ESPB
1	Završni ispit	10	30

2	Odabrana poglavlja projektovanja u biohemijskom inženjerstvu	10	5
3	Industrijske vode	10	4
4	Fizičko-hemijske osnove farmaceutskog inženjerstva	10	4
5	Hemijska kinetika	10	5
6	Odabrana poglavlja projektovanja u hemijskoj industriji	10	5
7	Viši kurs termodinamike	10	5
8	Fenomeni prenosa u biološkim sistemima	10	5
9	Višefazni sistemi	10	4
10	Specijalna poglavlja prenosa mase	10	4
11	Biomasa kao izvor energije	10	4
12	Matematička obrada eksperimentalnih podataka	10	5
13	Engleski jezik	10	-

Od 2008. do 2010. godine bila je angažovana na projektu osnovnih istraživanja Ministarstva nauke i zaštite životne sredine “Interakcija imobilisanih ćelija, tkiva i biološki aktivnih molekula u bioreaktorskim sistemima”, OI 142075, 2005 – 2010.

Od 2011. do 2013. godine učestvovala je na projektu integralnih interdisciplinarnih istraživanja „Razvoj novih inkapsulacionih i enzimskih tehnologija za proizvodnju biokatalizatora i biološki aktivnih komponenata hrane u cilju povećanja njene konkurentnosti, kvaliteta i bezbednosti”, III 46010, 2011 – 2015.

Od 2013. do 2016. godine bila je istraživač na međunarodnom projektu MATESA – „Advanced Materials and Electric Swing Adsorption Process for CO₂ Capture“, FP7 – ENERGY – 2013 – 1. Tokom realizacije MATESA projekta, period od februara do avgusta 2016. godine provela je kao gost istraživač na institutu SINTEF Materials and Chemistry u Oslu, u Norveškoj.

Spisak objavljenih naučnih i stručnih radova

Kandidatkinja nema objavljenih naučnih radova u časopisima, vezanih za temu doktorskog rada.

Saopštenja sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34)

1. **M.J. Ducic**, I. Djukic, N. Nikacevic, M. Petkovska, N. Samsatli, J. Rodriguez, A.R. Plasencia, *Model reduction (3D to 1D) of a monolithic honeycomb adsorber for optimization of electric swing adsorption cycle for CO₂ capture*, Proceedings of the 10th European Congress of Chemical Engineering, 3th European Congress of Applied Biotechnology and 5th European Process Intensification Congress, Nice, 27th September – 1st October 2015, pp.1315.
2. I. Djukic, **M.J. Ducic**, N. Nikacevic, M. Petkovska, *A 3D model of a honeycomb monolithic adsorber for electric swing adsorption process for CO₂ capture*, Proceedings of the 10th European Congress of Chemical Engineering, 3th European Congress of Applied Biotechnology and 5th European Process Intensification Congress, Nice, 27th September – 1st October 2015, pp.1107.
3. **M.J. Ducic**, I. Djukic, M. Petkovska, N. Nikacevic, J. Rodriguez, G. Sanchis, B. Schuerer, D. Bonalumi, G. Manzolini, C. Grande, *Electric Swing Adsorption Cycle for CO₂ Removal from Flue Gases of Power Plants*, In digital proceedings of the 12th International Conference on the Fundamentals of Adsorption, Friedrichshafen/Lake Constance, 29th May – 3rd June 2016.
4. I. Đukić, **M.J. Dučić**, N. Nikačević, M. Petkovska, Q. Zhao, D. Danaci, R. Singh, P. Xia, P. Webley, *Comparison of Activated Carbon and ZSM5/Activated Carbon Monoliths in Electric*

1.3. Ocena podobnosti kandidata za rad na predloženoj temi

Istraživačko iskustvo i ostvareni rezultati tokom doktorskih studija ukazuju na nadarenost i sposobnost Marije Ječmenica Dučić za bavljenje naučno–istraživačkim radom, i ističu njen multidisciplinarni pristup istraživanju aktuelnih problema. Iz oblasti kojoj pripada predložena tema doktorske disertacije, kandidatkinja je autor, ili koautor, četiri saopštenja na međunarodnim skupovima. Marija ima radno iskustvo u vrhunskoj laboratoriji u Norveškoj, opremljenoj za odgovarajuća eksperimentalna istraživanja, što ukazuje na njenu kompetentnost za rad na predloženoj temi.

2. Predmet i cilj istraživanja

Poznato je da su elektrane na prirodna fosilna goriva jedan od najvećih izvora emisije gasova koji izazivaju efekat staklene bašte, te doprinose klimatskim promenama. U Evropi su postavljeni planovi za smanjenje emisije gasova koji izazivaju efekat staklene bašte od čak 60 – 80%, [1]. Cilj je da se ovi planovi, direktno usmereni na dekarbonizaciju energetskog sektora, ostvare do 2050. godine. Većinski udeo ukupnih troškova procesa uklanjanja i skladištenja ugljen dioksida (eng. Carbon capture and storage, skraćeno CCS) čine troškovi procesa uklanjanja ugljen-dioksida. Sa ciljem minimizacije troškova procesa uklanjanja ugljen-dioksida kontinualno se razmatra upotreba više tipova tehnologija: apsorpcija tečnim rastvaračima, apsorpcija jonskim tečnostima, kriogena destilacija, membranske separacija, kao i adsorpcija [2-3]. Sva pomenuta rešenja mogu se lako integrisati u postojeće sisteme elektrana, što je već pokazano za separacione sisteme na bazi aaminskih rastvarača (prva generacija CCS procesa). Aktuelna istraživanja kreću se u pravcima razvijanja procesa za uklanjanje ugljen-dioksida zasnovanih na upotrebi naprednih rastvarača (druga generacija CCS procesa) i naprednih adsorbenata (treća generacija CCS procesa) [4-6].

Upotreba različitih vrsta adsorbenata sa ciljem uklanjanja ugljen-dioksida ispitivana je za dva osnovna tipa cikličnih adsorpcionih procesa: onih u kojima se adsorbens regeneriše snižavanjem pritiska (eng. Pressure Swing Adsorption, skraćeno PSA) [7-12], i onih u kojima se regeneracija ostvaruje povišavanjem temperature (eng. Temperature Swing Adsorption, skraćeno TSA) [13-16]. Trenutna istraživanja usmerena su ka razvoju novih materijala, namenjenih selektivnoj adsorpciji, čijom upotrebom bi se efikasnost procesa znatno povećala u smislu izdvojene količine i čistoće ugljen-dioksida. Ciklični proces sa brzom elektrotermičkom desorpcijom (eng. Electric Swing Adsorption, skraćeno ESA) [17-28], ostvarenom prolaskom električne energije kroz elektoprovodljiv adsorbens (Džulov efekat), alternativno je rešenje koje bi moglo biti energetski konkurentno postojećim tehnologijama na bazi apsorpcionih rastvarača za isti stepen uklanjanja ugljen dioksida [29-30].

Predmet istraživanja ove predložene disertacije je adsorpcija ugljen-dioksida na kompozitnom materijalu načinjenom od zeolita 13X i aktivnog uglja, označenom kao Z13X_5. Osnovni deo disertacije je ispitivanje cikličnog procesa sa korakom elektrotermičke desorpcije (ESA ciklus) u kojem bi se ugljen-dioksid selektivno i visoko efikasno uklanjao u adsorpcionim kolonama punjenim monolitnim strukturama od navedenog materijala. Ekstudirane monolitne strukture su cilindričnog oblika u obliku saća sa uzdužnim kanalima kvadratnog poprečnog preseka. Upotreba monolitnih struktura u adsorpcionim kolonama ispitivana je u literaturi i dokazane su njihove prednosti u odnosu na kolone pakovane česticama adsorbensa [31-33].

Cilj istraživanja je ispitivanje mogućnosti primene ovog tipa kompozitnog adsorbensa u cikličnim procesima sa elektrotermičkom desorpcijom, što podrazumeva: a) eksperimentalno određivanje fizičko–hemijskih karakteristika i selektivnosti materijala prema ugljen-dioksidu. b) teorijsko ispitivanje pomoću matematičkog modela cikličnog ESA procesa. Model će biti upotrebljen za predviđanje količine i čistoće izdvojenog ugljen-dioksida, kao i utošak energije u zavisnosti od konfiguracije i dizajna sistema, kao i operativnih uslova procesa. Razvijeni model bio bi od velikog značaja pri projektovanju adsorpcionih ciklusa i optimizaciji operativnih uslova rada postrojenja za uklanjanje ugljen-dioksida iz gasnih elektrana.

Literatura

- [1] Commision of the European Communities: *A European Strategic Energy Technology Plan (SET-PLAN)*, COM (2007), 723 final, 2007.
- [2] Li B., Duan Y., Luebke D., Morreale B.: *Advances in CO₂ capture technology: A patent review*, Applied Energy, Vol 102, 2013, p.p. 1439–1447
- [3] Leung D.Y.C., Caramanna G., Maroto-Valer M. M.: *An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol 39, 2014, p.p. 426–443
- [4] Samanta A., Zhao A., Shimizu G. K. H., Sarkar P., Gupta R.: *Post-Combustion CO₂ Capture Using Solid Sorbents: A Review*, Ind. Eng. Chem. Res., Vol 51, 2012, p.p. 1438–1463
- [5] Yu C.H., Huang C.H., Tan C.S.: *A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption*, Aerosol and Air Quality Research, Vol 12, 2012, p.p. 745–769
- [6] D’Alessandro D.M., Smit B., Long J.R.: *Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials*, Angewandte Chemie International Edition, Vol. 49, 2010, p.p. 6058–6082
- [7] Jiang L., Biegler L.T.: *Simulation and Optimization of Pressure-Swing Adsorption Systems for Air Separation*, AIChE Journal, Vol 49, 2003, p.p. 1140–1157
- [8] Ko D., Siriwardane R., Biegler L.T.: *Optimization of Pressure Swing Adsorption and Fractionated Vacuum Pressure Swing Adsorption Processes for CO₂ Capture*, Ind. Eng. Chem. Res., Vol 44, 2005, p.p. 8084–8094
- [9] Choi W.K., Kwon T.I., Yeo Y.K., Lee H., Song H.K., Na B.K.: *Optimal Operation of the Pressure Swing Adsorption (PSA) Process for CO₂ Recovery*, Korean J. Chem. Eng., Vol 20, No 4, 2003, p.p. 617– 623
- [10] Beck J., Friedrich D., Brandani S., Fraga E.S.: *Multi-objective optimisation using surrogate models for the design of VPSA systems*, Computers and Chemical Engineering, Vol 82, 2015, p.p. 318–329
- [11] Cavenati S., Grande C.A., Rodrigues A.E.: *Removal of Carbon Dioxide from Natural Gas by Vacuum Pressure Swing Adsorption*, Energy & Fuels, Vol 20, 2006, p.p. 2648–2659
- [12] Rezaei F., Mosca A., Webley P., Hedlund J., Xiao P.: *Comparison of Traditional and Structured Adsorbents for CO₂ Separation by Vacuum-Swing Adsorption*, Ind. Eng. Chem. Res., Vol 49, 2010, p.p. 4832–4841
- [13] Ntiamoah A., Ling J., Xiao P., Webley P.A., Zhai Y.: *CO₂ Capture by Temperature Swing Adsorption: Use of Hot CO₂ - Rich Gas for Regeneration*, Ind. Eng. Chem. Res., Vol 55, No 3, 2016, p.p. 703–713
- [14] Pahinkar D.G., Garimella S.: *A novel temperature swing adsorption process for natural gas purification, Part II: Performance assessment*, Separation and Purification Technology, Vol 204, 2018, p.p. 81–89
- [15] Tlili N., Grevillot G., Vallieres C.: *Carbon dioxide capture and recovery by means of TSA and/or VSA*, International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol 3, 2009, p.p. 519–527
- [16] Yang M. W., Chen N., Huang C., Shen Y., Yang H., Chou C.: *Temperature Swing Adsorption Process for CO₂ Capture Using Polyaniline Solid Sorbent*, Energy Procedia, Vol 63, 2014, 2351–2358

- [17] Grande C.A., Cavenati S., Barcia P., Hammer J., Fritz H.G., Rodrigues A.E.: *Adsorption of propane and propylene in zeolite 4A honeycomb monolith*, Chemical Engineering Science, Vol 61, 2006, p.p. 3053–3067
- [18] Petkovska M., Tondeur D., Grevillot G., Granger J., Mitrovic M.: *Temperature-Swing Gas Separation with Electrothermal Desorption Step*, Sep. Sci. Technol., Vol 26, 1991, p.p. 425–444
- [19] Petkovska M., Antov-Bozalo D., Markovic A., Sullivan P.: *Multiphysics modeling of electric swing adsorption system with in-vessel condensation*, Adsorption, Vol 13, 2007, p.p. 357–372
- [20] Petkovska M., Mitrovic M.: *One-Dimensional, Nonadiabatic, Microscopic Model of Electrothermal Desorption Process Dynamics*, Chem. Eng. Res. Des., Vol 72, 1994, 713–722
- [21] Grande C.A., Ribeiro R.P.L., Oliveira E.L.G., Rodrigues A.E.: *Electric swing adsorption as emerging CO₂ capture technique*, Energy Procedia, Vol 1, 2009, p.p.1219–1225
- [22] Grande C.A., Rodrigues A.E.: *Electric Swing Adsorption for CO₂ removal from flue gases*, International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol 2, 2008, p.p.194 – 202
- [23] An H., Feng B., Su S.: *CO₂ capture by electrothermal swing adsorption with activated carbon fibre materials*, International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol 5, 2011, p.p. 16–25
- [24] Ribeiro R.P.L., Grande C.A., Rodrigues A.E.: *Activated carbon honeycomb monolith – Zeolite 13X hybrid system to capture CO₂ from flue gases employing Electric Swing Adsorption*, Chemical Engineering Science, Vol 104, 2013, p.p. 304–318
- [25] Grande C.A., Ribeiro R.P.L., Rodrigues A.E.: *CO₂ Capture from NGCC Power Stations using Electric Swing Adsorption (ESA)*, Energy & Fuels, Vol 23, 2009, p.p. 2797–2803
- [26] Grande C.A., Ribeiro R.P.L., Rodrigues A.E.: *Electrothermal performance of an activated carbon honeycomb monolith*, Chemical Engineering Research and Design, Vol 90, 2012, p.p. 2013–2022
- [27] Lillia S., Bonalumi D., Grande C., Manzolini G.: *A comprehensive modeling of the hybrid temperature electric swing adsorption process for CO₂ capture*, International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol 74, 2018, p.p. 155–173
- [28] Bonalumi D., Lillia S., Manzolini G., Grande C.: *Innovative Process Cycle with Zeolite (MS13X) for Post Combustion Adsorption*, Energy Procedia, Vol 114, 2017, p.p. 2211–2218
- [29] Budzianowski W. M.: *Single solvents, solvent blends, and advanced solvent systems in CO₂ capture by absorption: a review*, International Journal of Global Warming, Vol 7, No 2, 2015, p.p. 184–225
- [30] Zhenhong B., Kokkeong L., Mohdshariff A.: *Physical Absorption of CO₂ Capture: A Review*, Advanced Materials Research, Vol 917, 2014, p.p.134–143
- [31] Rezaei F., Webley P.: *Optimum structured adsorbents for gas separation processes*, Chemical Engineering Science, Vol 64, 2009, p.p. 5182–5191
- [32] Wen T., Tian J., Lu T.J., Queheillalt D.T., Wadley H.N.G.: *Forced convection in metallic honeycomb structures*, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol 49, 2006, p.p. 3313–3324
- [33] Heck R.M., Gu S., Farrauto R.J.: *The application of monoliths for gas phase catalytic reactions*, Chemical Engineering Journal, Vol 82, 2001, p.p. 149–156

3. Polazne hipoteze

Da bi neki materijal mogao da se koristiti u procesu za uklanjanje ugljen-dioksida u ciklusu sa elektrotermičkom desorpcijom, on mora da zadovolji dva osnovna uslova:

1. Materijal mora da provodi električnu struju, da bi se mogao regenerisati primenom električne energije;
2. Mora da ima zadovoljavajuće adsorpcione karakteristike, što podrazumeva veliki kapacitet za adsorpciju ugljen-dioksida i zadovoljavajuću selektivnost, prvenstveno u odnosu na azot.

Ispitivanjem fizičko–hemijskih osobina kompozitnog materijala Z13_X5 biće provereno da li on nakon ekstrudiranja u monolitnu strukturu zadržava svojstva poroznog adsorbensa sposobnog da efikasno vezuje ugljen-dioksid (biće određeni stvarna gustina, poroznost i srednji prečnik pora materijala) i istovremeno provodi električnu struju (biće određena specifična električna otpornost za monolitnu strukturu). Pretpostaviće se takođe da je kompozitni materijal homogenog Z13_X5 sastava, što će takođe eksperimentalno biti ispitano i potvrđeno.

Da bi proces adsorpcije bio efikasan u smislu izdvojene količine i čistoće ugljen-dioksida, adsorbens koji se koristi bi trebalo da bude značajno selektiviji prema ugljen-dioksidu u odnosu na ostale komponente gasne smeše koja se tretira. Ispitivanjem ravnoteže adsorpcije čistih hemijskih vrsta od kojih se gasna smeša sastoji (ugljen-dioksida, azota i vode) proveriće se hipoteza o visokoj selektivnosti kompozitnog materijala prema ugljen-dioksidu i odrediti njegov adsorpcioni kapacitet.

Na svom putu do slobodnog mesta za adsorpciju unutar poroznog materijala, molekuli iz gasne faze mogu biti izloženi otporima difuziji u okolnom gasu (otpor prenosu mase u filmu gasa), kao i otporima unutar samog adsorbensa (otpor prenosu mase u porama). Neki adsorbensi imaju bidisperznu strukturu pora: mikro pore i makro pore kod aktivnih ugljeva, i kristali i makro pore u slučaju zeolita, na osnovu čega se može očekivati da i Z13X_5 ima takvu strukturu. Ispitivanjem kinetike adsorpcije čistih hemijskih vrsta proveriće se hipoteza o bidisperznoj strukturi kompozitnog materijala.

Ciklični proces za uklanjanje ugljen-dioksida iz struje otpadnih gasova koje emituju gasne elektrane bi trebalo da bude viskoefikasan u pogledu količine i čistoće izdvojenog ugljen-dioksida. Očekivani rezultati su stepen prečišćavanja od preko 90% ugljen-dioksida minimalne čistoće od 99%. Ova hipoteza biće proverena istraživanjima sprovedenim na eksperimentalnoj ESA jedinici na pilot nivou i simulacijama cikličnog procesa sa elektrotermičkom desorpcijom za uklanjanje ugljen-dioksida na osnovu razvijenog modela.

4. Naučne metode istraživanja

Metode istraživanja u ovoj disertaciji obuhvataju eksperimentalne metode i matematičko-numeričke metode.

Eksperimentalne metode:

Eksperimenti za određivanje fizičko–hemijskih osobina (karakterizaciju) kompozitnog adsorbensa i ravnoteže adsorpcije

U ovom radu, karakterizacija adsorbensa podrazumeva određivanje specifične površine, srednje veličine i ukupne zapremine pora (poroznosti materijala), kao i određivanje stvarne gustine materijala. Eksperimenti će biti izvedeni u automatskoj laboratorijskoj jedinici BelSorpMax, a parametri određeni primenom metode volumetrijske adsorpcije gasa. Stvarna gustina materijala će biti određena u atmosferi helijuma, a ostali parametri merenjem fisisorpcionih BET izoterma azota na 77K. Dva uzorka materijala Z13X_5 biće snimljena skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM). Prvi uzorak će biti pripremljen od debljeg, spoljašnjeg zida (omotača) monolitnog cilindričnog saća, a drugi od unutrašnjih zidova (kanala) monolitnog saća. Analiza SEM slika različitog stepena uvećanja ova dva uzorka će omogućiti procenu homogenosti sastava i uniformnosti distribucije zeolita 13X i aktivnog uglja u kompozitnom materijalu Z13X_5, kao i

samom monolitu, kao i određivanje srednjeg prečnika kristala zeolita 13X, parametra neophodnog za određivanje koeficijenta difuzije.

Ispitivanje ravnoteže adsorpcije čistih hemijskih vrsta podrazumeva merenje adsorpcionih izoterma CO_2 , N_2 i H_2O primenom volumetrijske adsorpcije gasa. Eksperimenti će biti izvedeni u automatskoj laboratorijskoj jedinici BelSorpMax, u širokom opsegu temperatura karakterističnom za proces sa elektrotermičkom desorpcijom (30 – 150°C).

Eksperimenti za ispitivanje kinetike adsorpcije čistih hemijskih vrsta na kompozitnom adsorbensu

Koeficijenti difuzije CO_2 i N_2 određivaće se primenom više različitih eksperimentalnih tehnika zbog nedostatka informacija o mehanizmu prenosa mase u kompozitnom adsorbensu, u širokom opsegu temperatura karakterističnom za proces sa elektrotermičkom desorpcijom (30 – 150°C).

Kinetika adsorpcije CO_2 biće određena primenom ZLC tehnike (eng. Zero Length Column), zatim perturbacione hromatografije sa stepenastom pobudom na ulazu (meranjem probojnih krivih) i na kraju volumetrijskim određivanjem brzine adsorpcije. Kinetika adsorpcije N_2 biće određena metodama perturbacione hromatografije sa impulsnom pobudom na ulazu (meranjem „pulseva“) i volumetrijskim određivanjem brzine adsorpcije.

U ZLC i perturbacionim eksperimentima, uzorak kompozitnog adsorbensa će se ispitivati u eksperimentalnoj koloni sa pakovanim slojem čestica pločastog oblika dobijenih sečenjem unutrašnjih zidova monolitnog saća na delove istih dužina. Koncentracija adsorbata u struji gasa koji napušta kolonu određivaće se metodom gasne hromatografije merenjem toplotne provodljivosti gasova (TCD). Kao noseći gas u za obe hemijske vrste (CO_2 i N_2) koristiće se helijum koji se ne adsorbuje, dok će se pri merenju pulseva helijuma, neophodnih za proračun nekorisne zapremine kolone, koristiti argon.

Brzine adsorpcije čistih hemijskih vrsta biće određene istovremeno sa adsorpcionim izotermama merenjima u automatskoj volumetrijskoj jedinici BelSorpMax.

Eksperimenti u pilotskoj ESA jedinici

Eksperimenti će biti izvedeni na monolitu cilindričnog oblika sa kanalima kvadratnog poprečnog preseka. Razvoj kompozitnog materijala od kojeg je monolit sintetisan, označenog kao Z13X_5, i njegovo estrudiranje u monolitnu strukturu, realizovani su od strane partnera u istraživanjima u okviru MATESA projekta, i neće biti razmatrani u okviru ove doktorske teze. Monolit će biti integrisan u kolonu smeštenu unutar laboratorijske ESA jedinice, opremljene merno-regulacionom opremom za praćenje cikličnih PSA/TSA procesa koji se odvijaju u maksimalno četiri kolone. Napojna smeša tokom adsorpcije sadžiće 4% CO_2 , što odgovara prosečnom sastavu otpadnih gasova iz gasnih elektrana. Temperatura će se pratiti pomoću termoelemenata pozicioniranih na vrhu i na dnu kolone, i pomoću dodatnog termometra pozicioniranog u jedan od centralnih kanala monolita. Kao izvor električne energije za zagrevanje sistema, koristiće se laboratorijski generator napona. Koncentracija komponenti gasne smeše na vrhu i na dnu kolone meriće se kontinualno, tehnikom gasne hromatografije – masene spektrometrije (GC/MS).

Prva grupa eksperimenata u pilotskoj ESA jedinici biće izvedena sa ciljem ispitivanja: a) specifične električne otpornosti materijala, b) transportnih parametara (koeficijenta prenosa toplote i mase) i c) multikomponentnih probojnih krivih. Specifična električna otpornost, kao funkcija temperature, biće određena zagrevanjem monolita do konstantne temperature primenom električnog napona različitih vrednosti, pri čemu će se kontinualno meriti jačina električne struje. Transportni parametri biće određeni na osnovu krivih grejanja i hlađenja u slučaju prenosa toplote i krivih adsorpcije i/ili desorpcije u slučaju prenosa mase. Analiza rezultata ovih eksperimenata će služiti za izbor literaturnih ili razvoj novih korelacionih jednačina za transportne parametre koji će figurisati u modelu cikličnog procesa sa elektrotermičkom desorpcijom. Merenje multikomponentnih probojnih krivih će se vršiti pri različitim operativnim uslovima. Ulazni parametri koji će biti varirani u eksperimentima za ispitivanje transportnih parametara i multikomponentnih probojnih krivih su:

protok napojne smeše, vrednost napona primenjenog za zagrevanje (temperatura), i protok inertnog helijuma tokom hlađenja i desorpcije.

Druga grupa eksperimenata u pilotskoj ESA jedinici biće izvedena sa ciljem ispitivanja adsorpcionih ciklusa. Eksperimenti će biti izvedeni za više konfiguracija ESA procesa. Konfiguracije će se razikovati u broju koraka, smeru proticanja gasne smeše tokom pojedinih koraka, kao i primenjenim radnim uslovima i trajanju pojedinih koraka ESA ciklusa. Pomoću rezultata ovih eksperimenata biće validiran model cikličnog procesa sa elektrotermičkom desorpcijom (ESA).

Matematičko-numeričke metode

Matematičko-numeričke metode istraživanja u okviru ove disertacije obuhvataju razvoj i rešavanje dinamičkih matematičkih modela adsorpcije gasova na kompozitnom materijalu Z13X_5 i elektrotermičke desorpcije. Pri tome će se koristiti metode teorije sistema, determinističkog modelovanja i numeričke metode za rešavanje modela. Dva jednostavnija modela biće razvijena sa ciljem određivanja koeficijenata difuzije čistih hemijskih vrsta, parametara zavisnih od temperature, koji će zatim figurisati u složenijem modelu cikličnog procesa sa elektrotermičkom desorpcijom. Za određivanje koeficijenata difuzije na osnovu perturbacionih eksperimenata biće razvijen model adsorpcione kolone sa pakovanim slojem čestica pločastog oblika, dok će model šaržne adsorpcije biti razvijen za eksperimente volumetrijskog određivanja brzine adsorpcije.

Model cikličnog procesa sa elektrotermičkom desorpcijom (ESA ciklusa) biće razvijen za adsorpcionu kolonu sa monolitnom strukturom. Svi modeli će obuhvatati materijalne i energetske bilanse za posmatrani heterogeni sistem gas–adsorbens. Na ovaj način proces sa elektrotermičkom desorpcijom će fenomenološki biti opisan na makroskopskom (nivo procesa i kolone) i mikroskopskom nivou (difuzija, adsorpcija i električna otpornost kompozitnog materijala). Modeli će biti rešeni primenom numeričkih metoda za rešavanje parcijalnih diferencijalnih jednačina (FEM) i numeričku integraciju. Za određivanje parametara modela, na osnovu eksperimenata, koristiće se determinističke metode optimizacije (SQP-NLP). Sve numeričke metode su inkorporirane u softverske pakete gProms, Matlab i SciLab, koji će se koristiti u ovoj disertaciji. Simulacije različitih konfiguracija ciklusa i dizajna kolona, te variranje radnih uslova će omogućiti analizu sistema i preporuke za dalja ispitivanja i projekovanje.

4. Očekivani naučni doprinos

Očekuje se da će rezultati istraživanja ove doktorske disertacije dati sledeće naučne doprinose:

- doprinos razumevanju fenomena adsorpcije i difuzije ugljen-dioksida i drugih supstanci, kao i električne otpornosti novih kompozitnih materijala monolitne strukture na bazi zeolita i aktivnog uglja;
- eksperimentalna potvrda (pilot razmere) koncepta uklanjanja ugljen-dioksida iz gasnih elektrana u ESA ciklusu, upotrebom kompozitnih monolita;
- razvoj novih matematičkih modela za adsorpcione cikluse sa elektrotermičkom desorpcijom za uklanjanje ugljen-dioksida iz gasnih elektrana;
- određivanje povoljnih procesnih uslova i predlog konfiguracije ciklusa, za inicijalno projektovanje procesa sa elektrotermičkom desorpcijom u kome se ostvaruju visoki stepeni prečišćavanja i čistoće uklonjenog ugljen-dioksida.

6. Plan istraživanja i struktura rada

Planom istraživanja u okviru ove doktorske disertacije prvo je predviđeno određivanje određivanje fizičko-hemijskih osobina kompozitnog materijala Z13_X5. Analizom rezultata eksperimenata koji će biti izvedeni u automatskoj laboratorijskoj jedinici za karakterizaciju materijala, biće određeni stvarna gustina, poroznost i srednji prečnik pora materijala Z13_X5, dok će specifična električna otpornost za monolitnu strukturu biti eksperimentalno određena kao funkcija temperature. Ove veličine, kao značajni parametri, figurisaće u modelu procesa sa elektrotermičkom desorpcijom.

Nakon što se pokaže da tokom procesa umešavanja i ekstrudiranja u monolitnu strukturu materijal zadržava osobine adsorbensa pogodnog za uklanjanje ugljen-dioksida u adsorpcionim ciklusima sa elektrotermičkom desorpcijom, pristupiće se određivanju njegove selektivnosti prema ugljen-dioksidu merenjem ravnoteže adsorpcije ugljen-dioksida, azota i vode. Analiza eksperimentalnih rezultata ovog dela disertacije će omogućiti odabir modela adsorpcione izoterme koji će se koristiti u modelu procesa sa elektrotermičkom desorpcijom, kao i određivanje temperaturnih zavisnosti parametara ravnoteže, koji su ključni za razvoj modela cikličnog procesa sa elektrotermičkom desorpcijom.

Sledeći korak u istraživanju biće ispitivanje kinetike adsorpcije ugljen-dioksida i azota (model prenosa mase), i određivanje njihovih temperaturno zavisnih koeficijenata difuzije koji će se koristiti u razvijenom modelu procesa sa elektrotermičkom desorpcijom.

Nakon toga, biće izvedeni eksperimenti u ESA pilot jedinici. Rezultati ovih eksperimenata poslužiće za određivanje transportnih parametara, električne otpornosti i njihovih zavisnosti od temperature. Ovi eksperimenti će se koristiti i za validaciju razvijenog modela cikličnog procesa sa elektrotermičkom desorpcijom. Simulacijama složenijih konfiguracija ciklusa ispitaće se mogućnost postizanje ciljanih vrednosti stepena prečišćavanja i čistoće izdvojenog ugljen-dioksida. Na osnovu rezultata simulacija uslediće zaključak o opravdanosti upotrebe kompozitnog materijala Z13X_5 kao adsorbensa u procesu sa elektrotermičkom desorpcijom i konkurentnost procesa u odnosu na ostale tehnologije, po pitanju efikasnosti uklanjanja i utroška energije.

Predviđa se sledeća struktura doktorske disertacije:

Značaj adsorpcionih tehnologija u CCS procesima, mogućnost primene procesa sa elektrotermičkom desorpcijom, glavni ciljevi disertacije, predmet istraživanja, kao i naučni i praktični doprinos disertacije biće prikazani u poglavlju 1. *Uvod*;

Osnovni principi i istorijat razvoja PSA, TSA i ESA procesa, tipovi adsorpcionih materijala i njihove prednosti i nedostaci, značaj specifičnih osobina adsorbenata i aktuelni trendovi u istraživanjima od interesa, kao i specifični koraci i mogućnost intenzifikacije procesa sa elektrotermičkom desorpcijom, biće prikazani u poglavlju 2. *Pregled dosadašnjih istraživanja*;

Zatim slede poglavlja sa rezultatima doktorske disertacije: 3. *Karakteristike kompozitnog adsorbensa i ravnoteža adsorpcije*, 4. *Difuzija komponenata u kompozitnom adsorbensu*, 5. *Karakteristike monolita* i 6. *Adsorpcioni ciklusi*. Svako od ovih poglavlja sadržiće potpoglavlja *Eksperimentalni deo*, *Matematički modeli* i *Rezultati i diskusija*. U potpoglavlju *Eksperimentalni deo* biće opisana aparatura na kojoj su izvedeni eksperimenti, primenjene eksperimentalne metode i materijali, i konfiguracije ESA ciklusa za koje su izvedeni eksperimenti. U potpoglavlju *Matematički modeli* biće prikazani razvijeni ili korišćeni matematički modeli i njihove pretpostavke, korelacione jednačine koje figurišu u modelima, numeričke metode i podaci o softverima korišćenim za rešavanje modela. Rezultati eksperimenata i simulacija će biti prikazani grafički i tabelarno i analizirani u potpoglavlju *Rezultati i diskusija*;

Zaključci izvedeni u okviru disertacije, kojim će biti istaknut njihov glavni naučni doprinos, biće prikazan u poglavlju *Zaključak*;

Svi literaturni navodi citirani u ovoj doktorskoj disertaciji biće prikazani u poglavlju *Literatura*.

7. Zaključak i predlog

Na osnovu izloženog komisija smatra da kandidat Marija Ječmenica Dučić, diplomirani inženjer tehnologije, ispunjava sve uslove za izradu predložene doktorske disertacije. Na osnovu iznetih podataka, Komisija smatra da je izrada doktorske disertacije sa predloženom temom naučno utemeljena, i da će rezultati istraživanja u okviru predložene teme dati značajan doprinos naučnoj oblasti Tehnološko inženjerstvo, uža naučna oblast Hemijsko inženjerstvo, za koju je Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu matična ustanova. Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu da kandidatu Mariji Ječmenica Dučić odobri izradu doktorske disertacije pod naslovom **„Uklanjanje ugljen-dioksida upotrebom kompozitnog adsorbensa monolitne strukture u cikličnom procesu sa elektrotermičkom desorpcijom“** (eng. **“Carbon dioxide capture in cyclic process with electrothermal desorption using composite adsorbent of monolith structure”**), a za mentora se predlaže dr Nikola Nikačević, vanredni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

U Beogradu, 21.01.2019. god.

ČLANOVI KOMISIJE

Dr Nikola Nikačević, vanredni profesor Univerziteta u Beogradu,
Tehnološko – metalurški fakultet

Dr Menka Petkovska, redovni profesor Univerziteta u Beogradu,
Tehnološko – metalurški fakultet

Dr Sanja Petronić, viši naučni saradnik Univerziteta u Beogradu,
Institut za nuklearne nauke „Vinča“