



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Igoris Vilčinskas

CO₂ ADSORBCIJA METILDIETANOLAMINO – CEOLITO
ADSORBENTU

Baigiamasis magistro darbas

Vadovas

prof. dr. **Saulius Kitrys**

KAUNAS, 2016



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

CO₂ ADSORBCIJA METILDIETANOLAMINO – CEOLITO
ADSORBENTU

Baigiamasis magistro darbas
Chemijos inžinerija (621H81004)

Vadovas:

prof. dr. Saulius Kitrys

Recenzentas:

dr. Andrius Jaskūnas

Atliko:

Igoris Vilčinskas

KAUNAS, 2016



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
FIZIKINĖS CHEMIJOS KATEDRA

Igoris Vilčinskas

Studijų programa: M1136M31 Chemijos inžinerija (621H81004)

Baigiamojo darbo „CO₂ adsorbicija metildietanolamino – ceolito adsorbentu“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2016 m. birželio mėn. 7 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, Igorio Vilčinsko, baigiamasis darbas tema „CO₂ adsorbicija metildietanolamino – ceolito adsorbentu“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:

Cheminės technologijos fakulteto dekanas

Prof. E.Valatka

Dekano įsakymas Nr. ST18-F-02-1

2016 m. vasario mėn. 02 d.

Suderinta:

Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros vedėja

prof. dr. Ingrida Ancutienė

2016 m. vasario mėn. 02 d.

MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS

Išduota studentui **Igoriui Vilčinskui**

1. Darbo tema: CO₂ adsorbicija metildietanolamino – ceolito adsorbentu

2. Darbo tikslas ir uždaviniai:

2.1. Pagaminti MDEA/NaX, MDEA/NaA, MDEA/CaX, C₄H₁₀N₂/CaX ir C₄H₁₀N₂/NaX adsorbentus, nustatyti jų savybes ir įvertinti jų panaudojimo CO₂ šalinimui galimybes.

2.2. Nustatyti pasirinktų adsorbentų gamybos optimaliausias sąlygas.

2.3. Nustatyti gautų adsorbentų sudėtį, terminį stabilumą, mechaninį atsparumą.

2.4. Nustatyti adsorbentų talpas CO₂ atžvilgiu ir prisotintų adsorbentų CO₂ adsorbcijos rodiklius.

2.5. Įvertinti adsorbentų panaudojimo CO₂ šalinimui iš technologinių dujų galimybę.

3. Darbo sudėtinės dalys:

3.1. Įvadas

3.2. Literatūros apžvalga

3.3. Metodinė dalis

3.4. Tyrimo rezultatai ir jų aptarimas

3.5. Technologinės rekomendacijos

3.6. Išvados

3.7. Literatūros sąrašas

3.8. Priedai

Užduoties išdavimo data: 2016 m. vasario mėn. 02 d.

Užbaigto darbo pateikimo terminas: 2016 m. birželio 07 d.

Vadovas: prof. dr. Saulius Kitrys
(vardas, pavardė)

2016-02-02 _____
(parašas)

Užduotį gavau: Igoris Vilčinskas
(studento vardas, pavardė)

2016-02-02 _____
(parašas)

TURINYS

TURINYS.....	5
LENTELIŲ SĄRAŠAS.....	6
PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS.....	7
SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS	9
SANTRAUKA	10
SUMMARY	11
1. ĮVADAS	12
2. LITERATŪROS APŽVALGA.....	14
2.1 Alternatyvios žaliavos sintezės dujoms.....	14
2.2. Dujų valymas nuo CO ₂	18
2.2.1. Aminų alkoholiai	20
2.2.2. Piperazino tirpalas.....	23
2.3. Ceolitų savybės, gamyba ir panaudojimas	23
2.3.1 Adsorbicija.....	28
3. METODINĖ DALIS	29
3.1. Naudotos medžiagos.....	29
3.2. Adsorbentų ir tirpalų paruošimas	29
3.3. Tyrimų aparatūra	31
3.4. Instrumentinės analizės metodai.....	33
4. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	35
4.1 MDEA/ceolitas adsorbentų gamybos sąlygos ir jų aptarimas	35
4.2 CO ₂ adsorbicijos rodikliai.....	38
4.2.1 MDEA/ceolito asorbento adsorbicijos gebos kitimas	38
4.3 Prisotintų adsorbentų CO ₂ desorbicijos rodikliai ir jų aptarimas	44
4.4 Technologinės rekomendacijos	48
IŠVADOS.....	51
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	52
CURRICULUM VITAE	55
PRIEDAI.....	56

LENTELIŲ SĄRAŠAS

2.1 lentelė. Biomasės pirolizės metu susidarančių dervų ir sintezės dujų kiekis [22].	17
2.2 lentelė. Aminų alkoholių pagrindinės fizikinės ir cheminės savybės [4].	20
2.3 lentelė. Amino alkoholių ir CO ₂ tarpusavio reakcijų charakteristikos [31].	21
2.4 lentelė. Kai kurių ceolitų savitojo paviršiaus ploto dydžiai [27].	24
4.1 lentelė. Ceolitų impregnavimo C ₂ H ₅ OH ir C ₄ H ₁₀ N ₂ tirpalais rezultatai.	35
4.2 lentelė. Vidutinis CaX granulių stipris.	38
4.3 lentelė. MDEA ir piperazino kiekio kitimas MDEA/CaX ir C ₄ H ₁₀ N ₂ /CaX adsorbentuose eksploatacijos metu.	43
4.4 lentelė. Vidutinis impregnuotų ceolitų granulių stipris.	46
4.5 lentelė. Biodujų sudėtis [33].	48
4.6 lentelė. Adsorbcijos - desorbcijos proceso parametrai biodujų išvalymui nuo CO ₂ .	50

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

2.1 pav. Sintezės dujų žaliavos, technologiniai procesai, produktai.....	14
2.2 pav. Fišerio - Tropšo sintezės principinė schema.	15
2.3 pav. Biodujų gamybos supaprastinta technologinė schema [3].	18
2.4 pav. Principinė CO ₂ absorbcijos - desorbcijos schema: 1 - absorberis; 2 - adsorberis;...	19
2.5 pav. Piperazino struktūra.	23
2.6 pav. Pagrindinių ceolitų struktūra: a) Sodalito gardelė, beta gardelė arba tetraedro formos gardelės ceolitas b) A tipo ceolitas; c) Faujazito X arba Y tipo ceolitas [10].	24
2.7 pav. Ceolitų struktūra vaizduojant aliuminio ir silicio jungimąsi per deguonies atomus [12].	25
2.8 pav. Molekulių ir ceolitų porų tarpusavio skersmenų paliginimai, esant 350 °C temperatūrai [12].	26
2.9 pav. Natūralaus ceolito iškasimas pasaulyje procentais iš viso išgaunamo natūralaus ceolito kiekio [28, 29].	27
2.10 pav. Technologinė CO ₂ sugaudymo metodų klasifikacija.	28
3.1 pav. Prieš adsorbcinių dujų paruošimo principinė schema: 1 - N ₂ dujų balionas, 2 - CO ₂ dujų balionas, 3 - dujų srauto matuoklis „FlowMeter” , 4 - dujų transportavimo indas (maišas).	31
3.2 pav. Adsorbcijos pusiausvirųjų parametrų matavimo aparatūra: 1 - reomtras, 2 - izoterminė stiklinė, 3 - termostatas, 4 - svarstyklės, 5 - adsorbento kiuvetė, 6 - terminis regenerorius, 7 - temperatūros matuokliai.	32
4.1 pav. Termogravimetrinė (TG) analizė gynam CaX.	36
4.2 pav. Termografinė (T) kreivė gynam CaX ceolitui.	36
4.3 pav. Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK) analizė gynam CaX ceolitui.	37
4.4 pav. CO ₂ adsorbcijos kinetinės kreivės: 1 - NaX; 2 - CaX; NaA - 3. Esant 25 °C temperatūrai, atmosferiniam slėgiui bei CO ₂ kocentracijai 100 %.	39
4.5 pav. CO ₂ adsorbcijos kinetinės kreivės: 1 - NaX 100 % MDEA; 2 - NaX 50:50 % MDEA : C ₂ H ₅ OH; 3 - NaX 50:50 % MDEA : H ₂ O.	40
4.6 pav. CO ₂ adsorbcijos kinetinės kreivės: 1 - CaX 100 % MDEA; 2 - CaX 50 : 50 % MDEA : C ₂ H ₅ OH; 3 - CaX 50 : 50 % MDEA : H ₂ O.	40
4.7 pav. CO ₂ adsorbcijos kinetinė kreivė: 1 - C ₄ H ₁₀ N ₂ /NaX; 2 - C ₄ H ₁₀ N ₂ /CaX.	41

4.8 pav. CO ₂ adsorbcijos kinetinės kreivės: 1 - NaX 50 : 50 % C ₄ H ₁₀ N ₂ : C ₂ H ₅ OH; 2 - CaX 50 : 50 % C ₄ H ₁₀ N ₂ : C ₂ H ₅ OH.....	42
4.9 pav. CO ₂ adsorbcijos kinetinės 100 % C ₄ H ₁₀ N ₂ /CaX kreivės, kai CO ₂ koncentracija mišinyje su N ₂ : 1 - 100 %; 2 - 80 %; 3 - 60 %; 4 - 40 %; 5 - 20 %.....	42
4.10 pav. MDEA/CaX ir C ₄ H ₁₀ N ₂ /CaX adsorbentų masės pokytis daugkartinės CO ₂ adsorbcijos - regeneracijos metu: 1 - MDEA/CaX; 2 - C ₄ H ₁₀ N ₂ /CaX.	43
4.11 pav. Termogravimetrinė TG analizė: 1 - MDEA/CaX; 2 - C ₄ H ₁₀ N ₂ /CaX.	44
4.12 pav. Termografinė (T) kreivė: 1 - MDEA/CaX; 2 - C ₄ H ₁₀ N ₂ /CaX.....	45
4.13 pav. Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK): 1 - C ₄ H ₁₀ N ₂ /CaX; 2 - MDEA/CaX.	46
4.14 pav. Infraraudonojo spektro molekulinės absorbcijos spektrinės analizės spektrai spektrai: 1 - C ₄ H ₁₀ N ₂ /CaX; 2 - MDEA/CaX.	47
4.15 pav. Biodujų išvalymo nuo CO ₂ adsorbcijos įrenginių schema: 1A, 1B - adsorberiai; 2 - šilumokaitis; 3 - kompresoriai.	49

SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS

MDEA – metildienanolaminas;

DEA – dietanolaminas;

MEA – monoetanolaminas;

C_p – molinė šilumos talpa pastoviam slėgyje, J/(mol·K);

D_p – adsorbentų porų skersmuo, nm;

DSK – diferencinė skenuojanti kalorimetrija;

IR – infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė;

m – masė, kg;

NaX, NaY – faujasito (FAU) struktūros sintetiniai ceolitai;

t, T – temperatūra, °C arba K;

V_p – adsorbentų porų tūris cm³/g;

τ – laikas, s;

NaA – Linde's A tipo struktūros sintetinis ceolitas;

GtL – sintetiniai degalai iš gamtinių dujų;

BtL – sintetiniai degalai iš biomasės;

Am – aminų alkoholis;

Selixol – dimetileterio ir polietilenglikolio tirpalų mišinys;

Rectisol – rūgščių dujų pašalinimo metodas, kurio metu naudojami organiniai (dažniausiai metanolis) tirpikliai;

Vilčinskis Igoris. CO₂ adsorbcija metildietanolamino – ceolito adsorbentu. Magistro baigiamasis darbas. Vadovas dr. Saulius Kitrys. Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: chemijos ir procesų inžinerija, technologijos mokslai.

Reikšminiai žodžiai: ceolitai, desorbcija, adsorbcija, anglies dioksidas.

Kaunas, 2016. 62 p.

SANTRAUKA

Anglies dioksido šalinamas iš procese esančių sintezės dujų, šiuolaikinėje pramonėje yra labai svarbus gamybos etapas, dėl galutinės produkto kokybės, įrenginių našumo bei ilgaamžiškumo, ekonominių ir gamtosauginių priežasčių. Pagrindinis anglies dioksido sugavimas didelės gamybos masto pramonėje yra absorbcijos – desorbcijos procesas, kuris priverčia naudoti tokius aktyvatorius, kaip amino alkoholiai.

Šių dienų pramonėje egzistuoja begalė anglies dioksido dujų pašalinimo iš sintezės dujų aktyvatorių, tokių kaip piperazinas (C₄H₁₀N₂), metildienanolaminas (MDEA), monoetanolaminas (MEA), dietanolaminas (DEA). Šie aktyvatoriai labiausiai paplitę didelės apimties pramoninėje gamyboje. Šitoks pirminio, antrinio ir tretinio etanolaminų mišinių veikimo principas pagrįstas palyginus dideliu CO₂ dujų reakcijos greičiu su šalutiniais etanolaminais. Tokiu būdu pasiekiamas didelis absorbcijos laipsnis absorbcijos bokšte bei mažesnės šilumos ir energijos sąnaudos regeneracijos stadijoje.

Žinios apie masės mainus absorbcijos – desorbcijos procese, iškelia dvi dilemas: pirma – termodinaminė pusiausvyra, antra – projekto sudėtingumas, konstruojant absorbcijos – desorbcijos koloną, kurioje bus naudojamas piperazino ir metildienanolamino aktyvuoti tirpalai – aktyvatoriai. Dėl termodinaminių ir masės mainų sunkumų, buvo imtasi naujų junginių kūrimo piperazino ir metildienanolamino pagrindu.

Nors ir dauguma aminų gali aktyvuoti MDEA, tačiau būtent piperazinas yra dažniausiai naudojamas aktyvatorius aplinkoje, kai iš sintezės dujų norima pašalinti CO₂ dujas. Didžiausias šios stadijos, CO₂ dujų sugaudymas, yra pritaikomas amoniako gamyboje iš gamtinių dujų. Dėl labai mažo energijos suvartojimo regeneracijos metu, MDEA aktyvatorius būtų kaip ir tinkamas, tačiau reakcija tirpale su CO₂ dujomis yra labai lėta, o adsorbcijos procesas kontroliuojamas masės mainų pasipriešinimu tirpale, t.y. tirpinančioje fazėje. Piperazinas labai greitai reaguoja su anglies dioksidu – apytiksliai 10 kartų greičiau nei MDEA, ko pasakoje didėja adsorbcijos greitis. Be viso šito, piperazinas naudojamas mažesnės koncentracijos, o regeneracijos, šilumos ir ekonominiai nuostoliai, palyginti nėra aukštesni nei MDEA.

Vilčinskas Igoris. Carbon Dioxide Adsorption in Methyldiethanolamine – Zeolite Adsorbent. Chemical engineering's Master's thesis. Supervisor assoc. prof. Saulius Kitrys. The Faculty Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Research area and field: Chemical and Process Engineering, Technology Studies.

Key words: zeolite, adsorbent, carbon dioxide, adsorption, desorption.

Kaunas, 2016. 62 p.

SUMMARY

Removal of carbon dioxide from gas streams is important process in many industries, which are using synthesis gas for production technically, economically and environmentally. The main CO₂ abatement technology in large scale production is the absorption – desorption process, which utilizes solutions of alkanolamines used as solvents production.

Today, there are many activators for removal carbon dioxide, such as piperazine (C₄H₁₀N₂), N-methyldiethanolamine (MDEA), which has found widespread application in the bulk removal of carbon dioxide. The principle of such a blend of a primary or secondary (alkanol)amine and a tertiary alkanolamine is based on the relatively high rate of reaction of CO₂ with the primary or secondary alkanolamine combined with the low heat of reaction of CO₂ with the tertiary alkanolamine, which leads to higher rates of absorption in the absorber column and lower heats of regeneration in the stripper section.

Knowledge on mass transfer related issues on one hand and thermodynamic equilibrium on the other hand is indispensable for an optimal design and operation of both an absorber and a desorber column using the piperazine activated MDEA solvent. As the aforementioned information related to this particular solvent in the literature was still rather limited, it was the incentive of this thesis to provide more insights into the absorption of carbon dioxide into compounds containing piperazine and MDEA.

Although a number of amines can activate methyldiethanolamine – MDEA, piperazine is the most commonly used promoter in applications involving CO₂ removal from syngas, as well as from natural gas in production. Because of its very low regeneration energy, removing CO₂ using MDEA alone would be preferred, however, the reaction in solution is extremely slow and the absorption process is controlled entirely by resistance to mass transfer in the solvent phase. Piperazine is highly reactive with CO₂ (about ten times faster kinetics than monoethanolamine) which greatly enhances CO₂ absorption rates. Yet because only relatively small concentrations of piperazine are needed, solvent regeneration energy requirements are not much higher than for MDEA alone.

1. ĮVADAS

Apžvalga. CO₂ šalinimas yra aktualus klausimas ne tik iš ekologinės pusės. Tai labai svarbus aspektas pramonėje, siekiant gauti tik kokybiškiausius produktus. Sintezės dujos svarbiausias komponentas amoniako, metanolio, acto rūgšties, aldehydų, sintetinių degalų ir kt. pramoninėje gamyboje. Pagrindinė žaliava sintezės dujoms gaminti yra nafta, gamtinės dujos, anglis. Tačiau dėl brangstančių žaliavų, ieškoma alternatyvių žaliavų sintezės dujoms gauti, tokių kaip biomasė ar biodujos.

Sudujinimo metu nafta, anglys, gamtinės dujos, biomasė paverčiamos sintetinėmis dujomis, kurios susidaro iš CO, H₂ ir priemaišų. Komponentų kiekis sintezės dujose priklauso nuo įvykdomo proceso sąlygų, technologijos, įrengimų ir naudojamų priedų. Gautos sintezės dujos valomos nuo skystų, lakių, kietų dalelių bei nuo CO₂.

Sintezės dujose esantys vandenilis ir anglies monoksidas gali būti koreguojami į pradinį sintezės dujų mišinį įvedant papildomą CO₂ kiekį, ar iš pradinio mišinio šalinant CO₂. Nereikalingas CO₂ paprastai šalinamas dalinai valant dujas. Anglies dioksido absorbcija aminių alkoholiais yra vienas iš pagrindinių būdų CO₂ šalinimui iš technologinių dujų. Monoetanolaminas (MEA) – geriausiai absorbuojantis CO₂ dujas amino alkoholis. Kiek prastesnėmis absorbcinėmis savybėmis pasižymi dietanolaminas (DEA) ir trietanolaminas (TEA). Jei technologinėse dujose yra junginių, kurie reaguoja su MEA, tokiu atveju naudojamas DEA tirpalas. Metildietanolaminas (MDEA) tai tarpinis aminių alkoholis tarp fizinių ir cheminių sorbentų. MDEA pasižymi lengvesne regeneracija, mažesniu tirpalo praradimu, mažesne korozija, lyginant su MEA. MDEA naudojimas technologinėje linijoje sumažina šilumos nuostolius iki ~27 %. MDEA išsiskiria ir tuo, kad sintezės dujų valymui nuo CO₂ pilnai pakanka ir parcialinio slėgio (<2 atm). Dažniausiai pramonėje į MDEA yra pridedama papildomų priedų – aktyvatorių (piperazinas). Grynas MDEA naudojamas tik daliniam anglies dioksido pašalinimui iš biodujų, kai būtina gauti tik reikiamos sudėties prieškonversinį dujų mišinį. Tokio proceso trūkumai yra dideli šilumos nuostoliai regeneracijai, brangus medžiagų laikymas ir transportavimas.

Tęsiant atliktus tyrimus, kai CO₂ adsorbicijai naudojami MDEA vandeniniai tirpalai, būtų tikslinga naujų adsorbentų su MDEA paieška, MDEA ir priedų (piperazino) tirpalo naudojimas, siekiant mažesnių eksploatacinių išlaidų, daliniam CO₂ šalinimui iš technologinių dujų.

Darbo tikslas. Nustatyti MDEA/ceolito ir $C_4H_{10}N_2$ /ceolito adsorbentų savybes, įvertinti galimybę panaudojant šiuos junginius pramoninėje gamyboje sintezės dujų valymui nuo anglies dioksido.

Darbo tikslui pasiekti reikėjo įvykdyti šiuos uždavinius:

1. Pagaminti MDEA/NaX, MDEA/NaA, MDEA/CaX, $C_4H_{10}N_2$ /CaX ir $C_4H_{10}N_2$ /NaX adsorbentus, nustatyti jų savybes ir įvertinti jų panaudojimo CO_2 šalinimui galimybes.
2. Nustatyti pasirinktų adsorbentų gamybos optimaliausias sąlygas.
3. Nustatyti gautų adsorbentų sudėtį, terminį stabilumą, mechaninį atsparumą.
4. Nustatyti adsorbentų talpas CO_2 atžvilgiu ir prisotintų adsorbentų CO_2 adsorbcijos rodiklius.
5. Įvertinti adsorbentų panaudojimo CO_2 šalinimui iš technologinių dujų galimybę.

Mokslinis naujumas. Pagaminti nauji MDEA ir $C_4H_{10}N_2$ ceolitų adsorbentai, iširtos jų savybės absorbuojant skirtingos koncentracijos anglies dioksidą. Šie tyrimai galėtų būti tęsiami tiriant naujus dujų adsorbentus, siekiant pažaboti šiltnamio efektą.

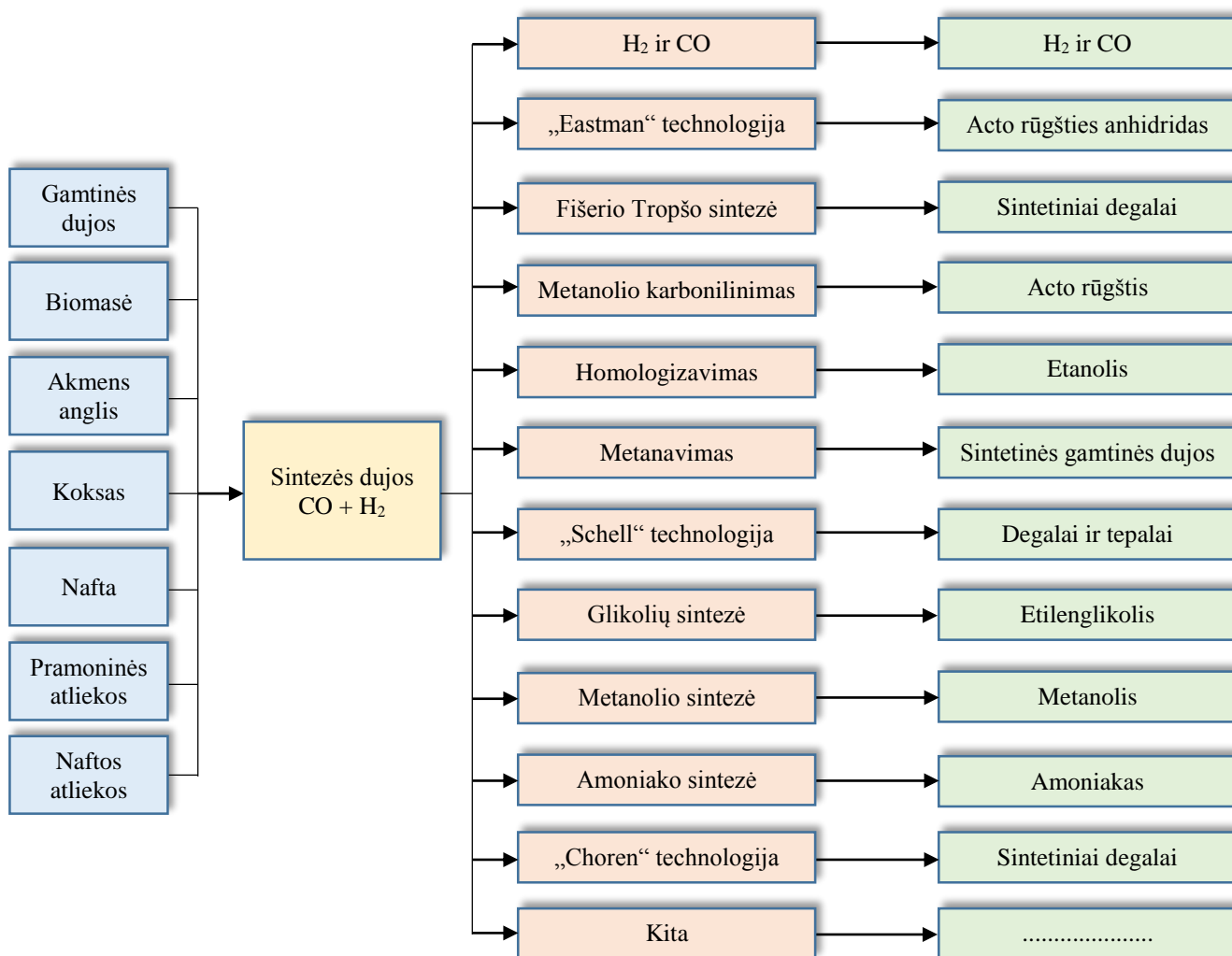
Praktinė vertė. Adsorbentai naudotini pigesnėse technologijose, keičiant skystus CO_2 chemisorbentus ir jų transportavimo technologinėse schemose sistemas.

Darbo apimtis. Magistro darbą sudaro: santrauka lietuvių ir užsienio (anglų kalba), įvadas, literatūros apžvalga, eksperimentų rezultatai ir jų aptarimas, išvados, 33 pavadinimų literatūros šaltinių sąrašas. Darbą sudaro 55 puslapiai aiškinamojo rašto, įskaitant 10 lentelių ir 27 paveikslų.

2. LITERATŪROS APŽVALGA

2.1 Alternatyvios žaliavos sintezės dujoms

Sintezės dujų žaliavomis šių dienų pramonėje gali būti biomasė, buitinės atliekos, akmens anglis, naftos perdirbimo produktai. Iš šių žaliavų sintezės dujos pradėtos gaminti maždaug prieš 16 metų. Sinezės dujos tai alternatyva, nereikalaujanti pakeitimų infrastruktūroje, tačiau praplečianti žaliavų rezervą bei kaip nauja degalų rūšis - saugesnė ekologiškai (2.1 pav).



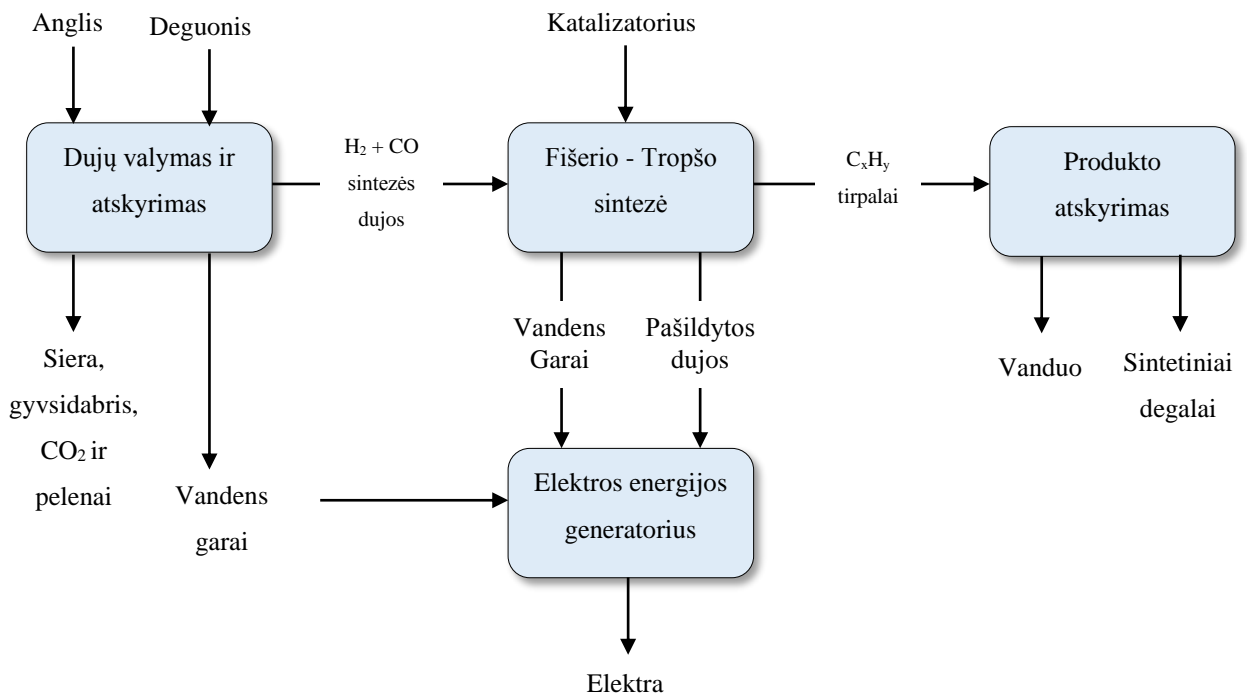
2.1 pav. Sinezės dujų žaliavos, technologiniai procesai, produktai.

Sinezės dujų naudojimas tampa vis aktualesnė priežastis. Pirma, naftos išteklių bei jos atsargos sparčiai mažėja. Skaičiuojama, kad šių atsargų pakaks dar 49 metams. Europa pasauliniu mastu suvartoja 24,5 % visos išgaunamos pasaulyje naftos. Besivystančios ir didelį

gyventojų skaičių turinčios šalys, tokios kaip Kinija ir Indija, dėl ten augančių ekonomikų, vis daugiau sunaudoja naftos produktų.

Augant lengvųjų automobilių rinkai pasaulyje, naftos perdirbimas ir išgavimas tapo ribotas, dėl senkančių naftos atsargų. 1993 m. didžiulė naftos perdirbimo įmonė „Schell“ [1] naudodama gamtines dujas pradėjo gaminti sintetinius degalus. Sintezės dujų metu gaunami aukštos kokybės degalai, kurių savybes galima keisti valdant sintezės proceso parametrus.

Kaip pagrindinė žaliava sintezės dujoms gaminti gali būti naftos perdirbimo produktai ar naftos atliekos. Tokiai žaliavų grupei priskiriamos sunkiosios naftos frakcijos – mazutas. Sintezės dujos gaunamos mazuto sudujinimo būdu. Mazute yra parafinų, naftenų, olefinų, aromatinių junginių, sieros. Mazutas sudarytas iš didesnio kiekio parafinų ir naftenų, yra labiau tinkamas sudujinimui, kadangi susidaro mažesnis šalutinių produktų kiekis.



2.2 pav. Fišerio – Tropšo sintezės principinė schema.

Fišerio – Tropšo sintezė, tai vienas pagrindinių procesų (2.2 paveikslas), kurie naudojami didelės gamybinės apimtys pramonėje. Vyksta skystų angliavandenilių gamyba iš anglies oksido ir vandenilio. Gamyboje, reakcijos greičiui padidinti, plačiai naudojami katalizatoriai. Šis sintezės procesas buvo sukurtas dviejų chemikų Franz Fischer ir Hanz Tropsch 1926 metais, Vokietijoje [24].

Proceso metu gaunami skysti angliavandeniliai toliau gali būti naudojami kaip degalai. Kietos agregatinės būsenos bei turintys aukštą grynumą angliavandeniliai, chemijos pramonėje ir farmacijoje naudojami kaip viena iš pagrindinių žaliavų. Šis metodas buvo sukurtas kaip alternatyva tuo metu rinkoje vyraujantiems degalams. Pagrindinė žaliava, t.y. sintezės dujos šiam procesui vykti buvo gaunamos deginant koksą ar akmens anglį.

Po antro pasaulinio karo Vokietijoje veikė aštuonios gamyklos, kurios pagamindavo daugiau nei 550000 tonų per metus sintetinių dujų – degalų, pastatytos ir atidarytos naujos gamyklos Japonijoje.

Fišerio – Tropšo sintezė, dar pirmo pasaulinio karo metais prarado savo reikšmę sintezės dujų gamyboje. Buvo atrastas naujas, daug pigesnis sintezės dujų gamybos būdas iš naftos ir gamtinių dujų. Afrikos respublikoje, kur dėl vyraujančių ekonominių priežasčių, Fišerio – Tropšo technologija ir toliau yra naudojama. Pagrindine žaliava prieš daugiau nei 70 metų ir iki šios dienos buvo ir yra anglis. Pietų Afrikos koncernas „Sasol“, Fišerio – Tropšo sintezės pagalba (perdirbant daugiau negu 44 milijonus tonų anglies per metus) pagamina ir aprūpina sintezės dujomis – degalais dalį Afrikos. Gaminti sintezės dujas iš anglies, aktualu dideles anglies atsargas turinčioms šalims, tokioms kaip Jungtinės Amerikos Valstijos, Kinija, Rusija [1, 23, 24].

H₂ ir CO reaguodami tarpusavyje, Fišerio – Tropšo sintezės metu sudaro ilgą grandinę turintį angliavandenilį. Pati reakcija gali vykti daug kartų, sudarydama tiesią, ilgą -CH₂-komponentų grupę – grandinę, pagal žemiau pateiktą reakcijos lygtį:



čia: n – skaičius nuo 10 iki 20.

GtL – tai iš gamtinių dujų gaunamos sintezės dujos, degalai. Sinezės dujos gali būti gaunamos ir iš kitų medžiagų, kurios išskiria CO ir H₂ dujas. GtL kuras pradėtas pirmą kartą gaminti 1993 metais koncerno „Shell“. Tokio tipo degalų gamyba pasaulyje yra populiariausia, kadangi ekonominiu požiūriu – tai naudingiausia. „Shell“ koncerno gamykla Katare yra didžiausia gamykla pasaulyje, pagaminanti daugiau negu 6,6 milijonų tonų per metus sintetinių degalų [1, 21].

Didžiosios Britanijos naftos koncernas „BP“ pagamina daugiau nei 1,6 milijonus tonų per metus sintetinių degalų. Pasaulyje panašios gamybinės įmonių suskaičiuojama virš kelių šimtų. Planuojama, kad iki 2020 metų GtL sintetiniai degalai bent jau 20 % pakeis įprastą mineralinių degalų gamybą. GtL gamybai tinka net ir tokie gamtiniai dujų telkiniai, kurie

ekonominiu požiūriu yra per brangūs tradiciniam išgavimui. GtL būdu pagamintas produktas gali būti transportuojamas transportu, tuo tarpu tradiciniu būdu išgautos dujos, privalo būti transportuojamos brangiais vamzdiniais. GtL gamyklos, kaip žaliavą naudoja dujas, kurios išsiskiria naftos gamybos metu. Įprastai šios dujos yra sudeginamos fakeluose, tačiau būtent naujų technologijų dėka, šios dujos bus paverčiamos degalais [25].

Pagaminti sintetiniai degalai sudaryti iš 100 % skystų alkanų. Savo sudėtyje šie degalai beveik neturi sieros junginių, kitų mineralinių priemaišų ar aromatinių angliavandenilių. Tokių sintetinių degalų naudojimas smarkiai sumažina į atmosferą išmetamų teršalų kiekį.

BtL - sintetiniai degalai iš biomasės. Tai iš biomasės gaunami sintetiniai degalai, naudojant lygiai tokį pat Fišerio – Tropšo metodą, tik vietoje gamtinių dujų žaliavos, čia naudojama biomasė. Kokybės rodikliai pagamintų sintezės dujų, o vėliau ir produkto, nenusileidžia kitiems metodams.

Dėl to, kad žaliava, naudojama šiam procesui vykti, yra biomasė, toks gamybos procesas pavadintas BtL, kas iš anglų kalbos išvertus reiškia (Biomass to Liquid) [1].

Pradinė žaliava reikalinga šiam procesui vykti, gali būti labai įvairi. Dažniausiai tai šiaudai, pjuvenos ar medienos atliekos, žolė, greitai išaugantys augalai.

2.1 lentelė. Biomasės pirolizės metu susidarančių dervų ir sintezės dujų kiekis [22].

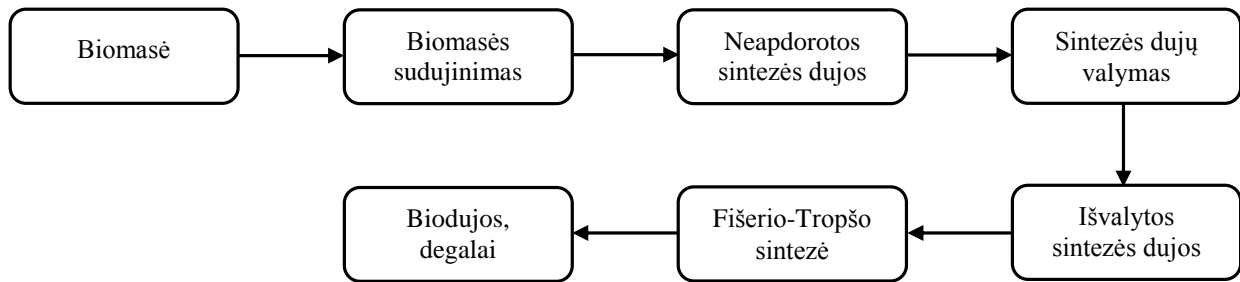
Biomasė	Derva, g/kg	CO, %	H ₂ , %
Mediena	273	45	7
Šiaudai	370	36	9
Žolė	351	29	8

Degalų gamyba BtL būdu vyksta trimis etapais. Pirma, paruošiama reikiamo smulkumo biomasė. Vėliau ji džiovinama ir presuojama į briketus ar granules. Pirmo proceso etape paruošta biomasė deginama 410-510 °C temperatūroje. Vyksta biomasės terminis skaidymas į lakius komponentus bei į anglį.

Antrojo proceso etape atskirti pirmo etapo lakieji komponentai toliau deginami tol, kol susidaro dujiniai produktai.

Paskutiniame trečiajame etape į susidariusius dujinius produktus papildomai dozuojamos sumaltos anglių dulkės, kurios pirmame proceso etape susidarė deginant biomasę. Anglies

dulkės reaguoja su dujiniais produktais, vyksta endoterminė reakcija tol, kol susidaro sintezės dujos. Gautos sintezės dujos valomos ir paruošiamos naudojimui ar tolimesnei produkto gamybai. Sinezės dujos gali būti panaudojamos sintetinių degalų gamybai, elektros energijai, garų ar šilumos gamybai. Šiuo metu populiarėjanti gamyba Fišerio – Tropšo sintezės metu iš sintezės dujų gaminami degalai [1, 16].

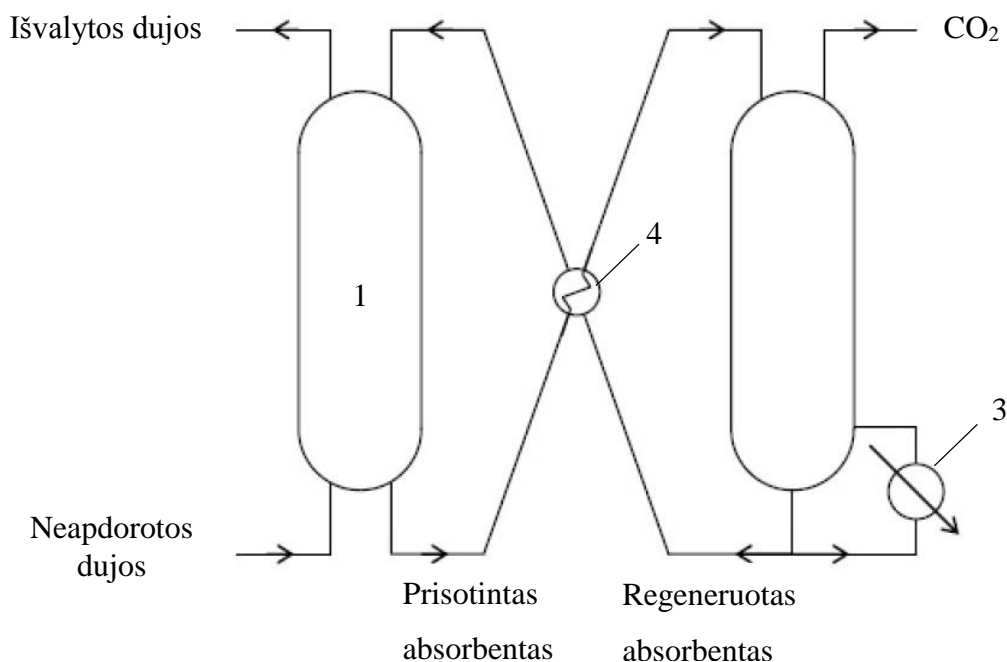


2.3 pav. Biodujų gamybos supaprastinta technologinė schema [3].

Per vienerius metus pasaulyje užaugintuose augaluose slypi tiek energijos, jog šios užtektų penkis kartus daugiau, nei šiuo metu pasaulyje yra jos suvartojama. Augaluose yra sukauptos labai didelės energijos atsargos.

2.2. Dujų valymas nuo CO₂

Anglies dioksido pašalinimas iš technologinio dujų proceso yra svarbus žingsnis didelės gamybinės apimties pramonėje, dėl techninių, ekonominių ir aplinkosauginių priežasčių. Vanduo su CO₂ sudaro rūgščias dujas, kurios padidina korozijos riziką technologinės linijos įrenginiuose. Anglies dioksido buvimas gamtinėse dujose padidina šilumos nuostolius bei sumažina šių dujų transportavimo greitį vamzdynuose. Suskystintų gamtinių dujų įrenginiuose, CO₂ dujos sumažina užšalimo temperatūrą žema temperatūrinuose aušintuvuose. Amoniako gamyboje, anglies dioksidas nuodija patį katalizatorių. Galiausiai, anglies dioksido dujos kelia didžiulę grėsmę aplinkosaugai, sukeldami šiltnamio efektą. CO₂ išvalymui plačiausiai naudojama technologija yra absorbcijos – desorbcijos procesas, kurio veikimo schema pavaizduota (2.4 pav.).



2.4 pav. Principinė CO₂ absorbcijos – desorbcijos schema: 1 – absorberis; 2 – adsorberis; 3 – šildytuvas; 4 – šilumokaitis [26].

Neapdorotas dujų srautas patenka į absorberio (1) kolonos dugną. Absorbcijos kolonoje esantis tirpalas, besileisdamas iš viršaus į apačią, absorbuoja anglies dioksido dujas iš neapdorotų dujų. Toks tirpalo judėjimas iš viršaus į apačią, paremtas didesne absorbcijos geba. Skysčio tekėjimas sienelėmis sudaro didesnę paviršiaus plotą. Prisotintas tirpalas anglies dioksido dujomis nuteka per absorbcijos kolonos apačioje esančią angą ir siurbliais transportuojamas į šilumokaitį (4). Šilumokaityje, prisotintas CO₂ dujomis absorbentas pašildomas, prieš patenkant į desorbcijos koloną (2). Pro viršuje esančią absorbcijos kolonos angą išeina išvalytos dujos tolimesniam naudojimui. Desorbcijos kolonoje palaikoma aukštesnė temperatūra bei žemesnis slėgis, lyginant su absorbcijos kolona. Regeneruotas absorbentas iš desorbcijos kolonos išteka per apačioje esančias angas. Siurbliais transportuojamas per vamzdynus į šilumokaitį (4), kur aušinamas, o vėliau siurbliais transportuojamas į absorbcinės kolonos viršų. Šilumokaityje (4) iš absorbento atskiriamos dervos, o vėliau pakaitintas absorbentas grąžinamas į desorbcijos kolonos apačią.

Energijos sąnaudos yra vienas iš pagrindinių parametru, siekiant sumažinti išlaidas. Todėl regeneracija absorbcijos – desorbcijos procesui apsprendžia energijos išlaidas, reikalingas absorbento regeneracijai. Priklausomai nuo pasirinktų sąlygų, techninių galimybių ir biudžeto, CO₂ absorbentai gali būti naudojami skirtingomis kombinacijomis – fizikiniai arba cheminiai.

2.2.1. Aminų alkoholiai

Aminų alkoholiai – tai junginiai, susidarantys etileno oksido ir amoniako tarpusavio reakcijos metu. Jie yra bespalviai arba šiek tiek gelsvos spalvos, klampūs, higroskopiški skysčiai. Vandenyje ar žemesniuose alkoholiuose jie maišosi bet kokių santykiu, tačiau netirpsta jokiuose nepoliniuose tirpikliuose. Pagrindinės aminų alkoholių savybės pateiktos (2.2 lentelėje).

2.2 lentelė. Aminų alkoholių pagrindinės fizikinės ir cheminės savybės [4].

Aminų alkoholis	Cheminė formulė	Tankis kg/m ³	Molekulinė masė, g/mol	Užšalimo temperatūra, °C	Pliūpsnio temperatūra, °C	Virimo temperatūra, °C
Dietanolaminas	C ₄ H ₁₁ NO ₂	1091,9	105,14	28	220	270
Monoetanolaminas	C ₂ H ₇ NO	1017,9	61,08	10,3	93	171
Metildietanolaminas	C ₅ H ₁₃ NO ₂	1038	119,16	-21	137	242
Piperazinas	C ₄ H ₁₀ N ₂	1100	86,13	-	106	146

Aminų alkoholiai skirstomi į tris grupes, priklausomai nuo vandenilinio atomų skaičiaus amoniako molekulėje [5]:

1. Pirminiai – tai tokie aminų alkoholių junginiai, kuriuose etanolio grupė pakeista vandenilio atomais. Pavyzdys, geriausiai atspindintis šią grupę, yra monoetanolaminas (MEA):



2. Antriniai – tai aminų alkoholių junginiai, prie kurių yra prijungtos dvi etanolio grupės. Geriausiai žinomas pavyzdys yra dietanolaminas (DEA):



3. Tretiniai – šie junginiai pasižymi tuo, kad juose visi vandenilio atomai, esantys amoniako molekulėje, yra pakeisti alkil- arba alkanol- grupėmis. Žinomiausias pavyzdys yra N-metildietanolaminas (MDEA):



Ketvirtos klasės aminų alkoholiai nebus nagrinėjami šiame darbe dėl sudėtingos jų struktūros.

Pirminiai, antriniai, tretiniai aminų alkoholiai su vandeniu sudarydami vandeninius tirpalus, pasižymi skirtingomis sąveikomis su CO₂ dujomis. Pirmos ir antros grupės aminų alkoholiai reaguodami su anglies dioksido dujomis sudaro karbamato darinius, pagal žemiau pateiktas reakcijų lygtis:



Trečios grupės aminų alkoholiai, reaguodami su anglies dioksidu nesudaro karbamatų, vyksta hidrolizės katalizinė reakcija:



čia: R-HOCH₂CH₂-

2.3 lentelė. Amino alkoholių ir CO₂ tarpusavio reakcijų charakteristikos [31].

Nr.	Aminų grupė	Pavadinimas	Trumpinys	Am : CO ₂ santykis	k ₂ , m ³ /kmol·s	CO ₂ tirpimo šiluma ΔH, kJ/mol
1	Pirminiai	Monoetanolaminas	MEA	2 : 1	5,9	-81,9
2	Antriniai	Dietanolaminas	DEA	2 : 1	1,31	-69,1
3	Tretiniai	N-metildietanolaminas	MDEA	1 : 1	0,0044	-49,2

Remiantis 2.3 lentelės duomenimis, galima pastebėti, kad MEA reakcija su CO₂ dujomis yra greičiausia. MDEA turi kur kas daugiau privalumų prieš kitus aminų alkoholius: mažiausia regeneracijai reikalinga šiluma, atsižvelgiant į reakcijos stochiometriją (tūrį). Šios skirtingos absorbcijos charakteristikos yra priežastis, dėl kurios MEA vandeniniai tirpalai yra populiarūs kūryklose, kur anglies dioksido kiekis paprastai neviršija 15 %. MDEA tirpalas dažniausiai naudojamas CO₂ dujoms pašalinti, esant didesniai šių dujų kiekiui. MDEA naudojamas ir dėl mažesnių energijos sąnaudų regeneracijos metu.

Sintezės dujų valymas DEA tirpalais yra beveik nenaudojamas arba naudojamas labai retai, kadangi šių junginių adsorbcijos geba, palyginus su kitais junginiais, yra labai maža.

MEA tirpalas, dėl sąlyginai nedidelės kainos yra gan dažnai naudojamas pramonėje. Iš 2.3 lentelės duomenų matyti, kad MEA geriausiai absorbuoja anglies dioksido dujas, be to šio junginio regeneracijai nereikia daug energijos išteklių.

Šiuo metu naujai besistatančiose gamylose, MEA tirpalų naudojimą pakeitė MDEA absorbentai. MDEA pasižymi kur kas geresnėmis cheminės ir fizikinėmis savybėmis už MEA. Tai ir tapo viena iš pagrindinių priežasčių, kodėl keitėsi absorbentų naudojimas dujų valymo nuo CO₂ technologinėse linijose.

MDEA, kaip ir DEA vandeniniai tirpalai sintezės dujų valymui dažniausiai naudojami tada, kai norimose išvalyti dujose yra priemaišų, galinčių reaguoti su MEA. Tokios priemaišos dažniausiai pasitaiko sieros vandenilio, peroksido ar vandenilio sulfido pavidalu. MDEA išsiskiria savo selektyvumu, tad pastarasis intensyviausiai absorbuoja sieros vandenilio junginius iš valomųjų dujų. Būtent dėl šios priežasties MDEA nenaudojamas ten, kur reikalingas intensyvus dujų valymas [6].

MDEA, priešingai nei kiti aminų alkoholiai, pasižymi didele rūgščių dujų absorbcija, neturi tokių korozinių savybių kaip MEA ar DEA. Taip pat pasižymi mažu skilimo laipsniu, maža reakcijos šiluma, mažais tirpalo nuostoliais ir sąlyginai nedideliu garų slėgiu.

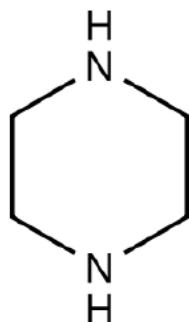
Tačiau MDEA turi ir trūkumų: lėta reakcija su CO₂, brangesnė medžiaga, dėl didesnės MDEA koncentracijos tirpale gali susidaryti putos.

MDEA ir CO₂ reakcijos greitis gali būti padidintas pridėjus atitinkamų priedų. Dažniausiai tokie priedai būna pirminiai arba antriniai aminai, pavyzdžiui ciklinis diaminas piperazinas. Piperazinas pridėtas į MDEA tirpalą padidina anglies dioksido absorbcijos greitį, tačiau smarkiai išbrangina medžiagą, padidina koroziją bei skilimą. Kitas būdas, siekiant pagreitinti CO₂ reakciją su MDEA, yra technologinės linijos modifikavimas. Geresniems rezultatams pasiekti būtina tinkamai suderinti absorbcijos – desorbcijos darbinės temperatūras. Tai pasiekama papildomai sumontuojant specialaus tipo lėkštes absorberiuose. Lėkštės absorberiuose išdėstomos taip, kad maksimaliai padidintų absorbento sąlytį su valomųjų dujų paviršiumi, prailgintų dujų buvimo absorberiuose trukmę.

MDEA be jokių papildomų priedų dažniausiai naudojamas tik daliniam anglies dioksido iš valomųjų dujų pašalinimui.

2.2.2. Piperazino tirpalas

Piperazinas – ciklinis diaminas, kurio struktūra parodyta 2.5 pav. [7]



2.5 pav. Piperazino struktūra.

$C_4H_{10}N_2$ reaguoja santykiyje su anglies dioksidu bent 10 kartų greičiau nei su MEA. Pavyzdžiui, piperazino antrojo laipsnio greičio konstanta, esant $25^\circ C$ temperatūrai yra $59000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, tuo tarpu MEA tomis pačiomis sąlygomis – $6000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

$C_4H_{10}N_2$ yra labiausiai reaguojantis su CO_2 dujomis reagentas, kuris pasiekiamas komerciškai. MDEA sintezės dujų valymo nuo anglies dioksido procesas, didžiąją pramoninės gamybos dalį užėmė kaip pagrindinis būdas pašalinti nereikalingas dujas amoniako gamyboje iš sintezės dujų [8]. MDEA procesas taip pat labai plačiai naudojamas amoniako gamyboje ir sintetinių dujų valymo rinkoje.

MDEA taip pat gali būti naudojamas ir CO_2 valymui dideliu mastu, dideliame slėgyje, tačiau MDEA reakcijos greitis su anglies dioksidu yra labai lėtas. Dėl šios priežasties MDEA nėra skirtas giliam sintezės dujų išvalymui nuo anglies dioksido. Būtent dėl šios priežasties, giliam valymui reikalingas kitas junginys – piperazinas. Egzistuoja daugybė piperazino – MDEA pagrindu sukurtų tirpalų greitesniam ir geresniam sintezės dujų išvalymui nuo CO_2 dujų.

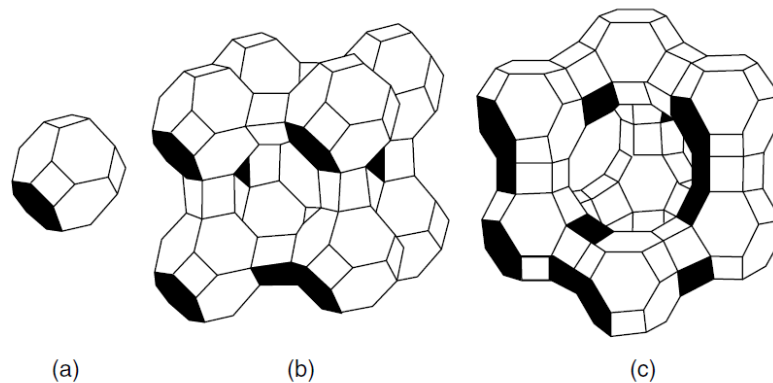
2.3. Ceolitų savybės, gamyba ir panaudojimas

Ceolitai yra vieni iš pigiausių sorbentų, kurie naudojami CO_2 valymui iš sintezės dujų. Ceolitams yra keliami tokie reikalavimai: didelis absorbcijos laipsnis, didelis porėtumas ir savitasis paviršiaus plotas, didelis aktyvumas keičiantis sorbato koncentracijoms, didelis

absorbcijos greitis, selektyvumas, lengvai ir greitai regeneruojamas, maža gamybos ir laikymo kaina [9].

Didelės apimties pramoninėje gamyboje, kaina yra viena svarbiausių ekonominių rodiklių, lemiančių žaliavos panaudojimą. Pigia žaliava yra laikoma ta žaliava, kurios gamyboje reikia nedaug, arba žaliava, kurios dideli klodai randami gamtoje. Ceolitų gamtoje egzistuoja išties dideli kiekiai.

Ceolitai yra trimatės karkasinės struktūros, priskiriami kristalinių aliumosilikatų struktūrai su atvira gardele, sudaryta iš (Al, Si)O₄ tetraedrų. Jie klasifikuojami priklausomai nuo SiO₂ ir Al₂O₃ santykio. Esant didesniai santykiui, ceolitai yra atsparesni rūgštims.



2.6 pav. Pagrindinių ceolitų struktūra: a) Sodalito gardelė, beta gardelė arba tetraedro formos gardelės ceolitas b) A tipo ceolitas; c) Faujazito X arba Y tipo ceolitas [10].

Ceolitai pasižymi šiais privalumais: taisyklinga struktūra, dideliu vidiniu savituoju paviršiumi (600-800 m²/g), vienodo dydžio poromis, geru terminiu stabilumu.

2.4 lentelė. Kai kurių ceolitų savitojo paviršiaus ploto dydžiai [27].

Medžiaga	Savitasis paviršiaus plotas, m ² /g	Vidutinis porų dydis, nm	Porų tūris, cm ³ /g
NaY	752,9	-	0,331
NaX	924	-	0,323
ZSM-5	432	0,531-0,565	0,282
γ-Al ₂ O ₃	238-315	3,79-18,29	0,429-1,631

Gamtiniams ir sintetiniams ceolitams būdinga molekulinė sietų savybė, didelė sorbcijos geba esant mažam slėgiui, mažas priklausomumas nuo temperatūros, ribose nuo 10 °C iki 150 °C. Gamtiniai ceolitai yra tinkami naudoti gamybinėms dujoms į atmosferą valyti. Sintetiniai

ceolitai dažnai naudojami kenksmingiems dujų srautams nukenksminti, dujiniams mišiniams perskirti.

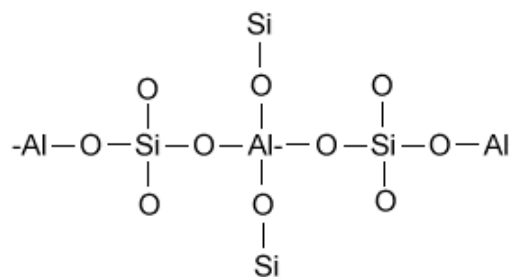
Labai svarbios ceolitų dehidratacinės savybės, kadangi jos susijusios su absorbcinėmis savybėmis. Ceolitai aukštesnėje nei 450-500 °C temperatūroje, laipsniškai praranda rehidracijos gebą. Tai yra susiję su daliniu ceolito gardelės suirimu. Didesnėje nei 750 °C temperatūroje, gamtinis ceolitas visiškai praranda absorbcines savybes. Ceolitų kaitinimas grįžtamai pašalina kristalizacinį vandenį, tačiau nesuardo pačio ceolito struktūros – gardelės. Ceolitams būdingas didelis hidratacijos laipsnis, o dehidratuoti bandiniai yra stabilūs, mažo tankio ir santykinai didelio tūrio. Ceolitų vidinis tuštumų tūris gali būti iki 45-50 % viso kristalų tūrio.

Ceolitai yra kristaliniai aliumosilikatai, sudaryti iš šarminių arba žemės šarminių elementų, tokių kaip natris, kalis, kalcis. Ceolitų bendra cheminė formulė gali būti užrašyta taip [11]:



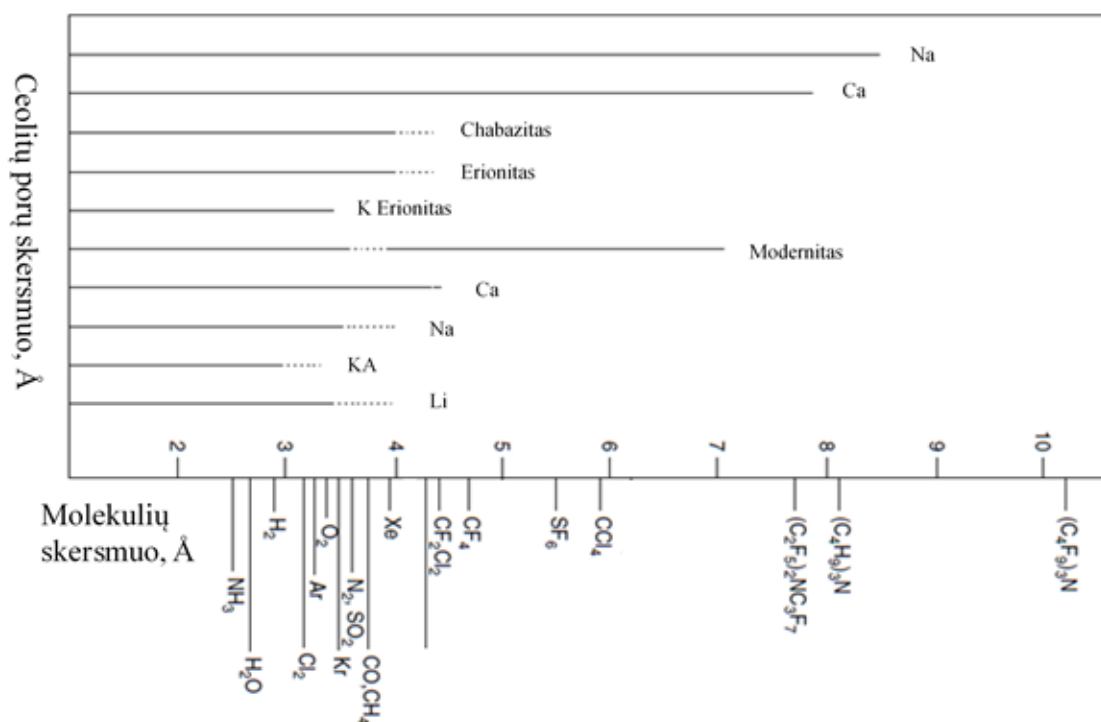
čia: x ir y – integralai lygūs arba artimi 1, n – kationo valentingumas, z – vandens molekulių skaičius kiekvienoje celėje.

Aluminio ir silicio atomai, esantys viršutiniuose molekulės kampuose, tarpusavyje jungiasi per deguonies atomus. Struktūriškai tai vaizduojama taip:



2.7 pav. Ceolitų struktūra vaizduojant aliuminio ir silicio jungimąsi per deguonies atomus [12].

2.8 paveiksle pateiktas sintetinių ceolitų porų ir jų molekulių dydžių palyginimas. Ceolituose esančių porų dydis siejamas su šilumos kiekiu, tad tai dydžiai, priklausantys vienas nuo kito. Vykstant difuzijai, tai gali būti kontroliuojama keičiant adsorbcijos temperatūrą. Selektivią adsorbciją ir desorbciją galima vykdyti esant tinkamam ceolitų porų dydžiui.



2.8 pav. Molekulių ir ceolitų porų tarpusavio skersmenų paliginimai, esant 350 °C temperatūrai [12].

Panaudojimas:

Ceolitai plačiai naudojami jonų mainų reakcijose vandens valymui, minkštinimui, nukalkinimui. Chemijos pramonėje, ceolitai naudojami siekiant atskirti molekules (tik tam tikro dydžio ir formos). Naudojami kaip molekulių stabilizatoriai, norint išanalizuoti pačią molekulės sandarą.

Ceolitai taip pat dažnai naudojami kaip katalizatoriai ar adsorbentai. Dėl jų porų struktūros ir rūgštingumo, šie labai aktyvus įvairiausiose reakcijose.

Ceolitų potencialas, tai preciziškai atskirti tam tikras dujas iš bendro dujų mišinio. Pavyzdžiui: H₂O, CO₂ ar SO₂ dujų atskyrimas iš žemos kokybės gamtinių dujų. Ceolitai taip pat pajėgus atskirti ir N₂, O₂, freono ar formaldehido dujas.

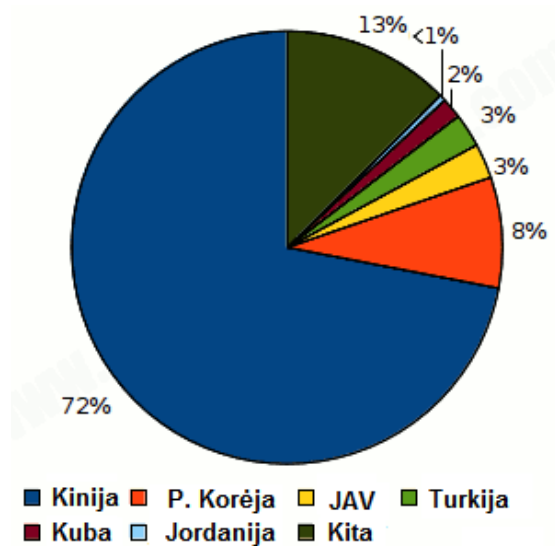
Ceolitai plačiai naudojami pašalinant azotą iš suspausto oro balionų ar talpyklų, skirtu saugoti ar transportuoti gyvybės palaikymui skirtą deguonį.

Naftos perdirbimo pramonėje sintetiniai ceolitai dažnai naudojami kaip katalizatoriai katalizinio krekingo ar hidrokrekingo metu. Ceolitų molekulės yra susitelkusios mažoje erdvėje, kas sąlygoja pačių ceolitų struktūrinius pakitimus ir reakcinį aktyvumą.

Ceolitai yra naudojami pažangioje radioaktyvių atliekų perdirbimo stadijoje. Ceolituose esančios mikroporos gali sulaikyti kai kuriuos jonus, kai tuo metu kiti jonai nesulaikomi. Tokiu

būdu yra pašalinami skilimo produktai iš branduolinių atliekų. Labai svarbios ceolito mineralinės savybės. Dėl aliuminio – silicio struktūros, ceolitai yra atsparūs radiacijai, būdami atviros – porėtos formos. Ceolitai taip pat naudojami sandarinant radioaktyvių atliekų išsiliejimo vietas.

Ceolitai gali būti naudojami kaip saulės kolektoriai ar adsorbatai šaldant. Be viso šito, ceolitai gali adsorbuoti didelį šilumos kiekį ar drėkinti/džiovinti, naudojimo metu išlaikant nepakitusią savo struktūrą.



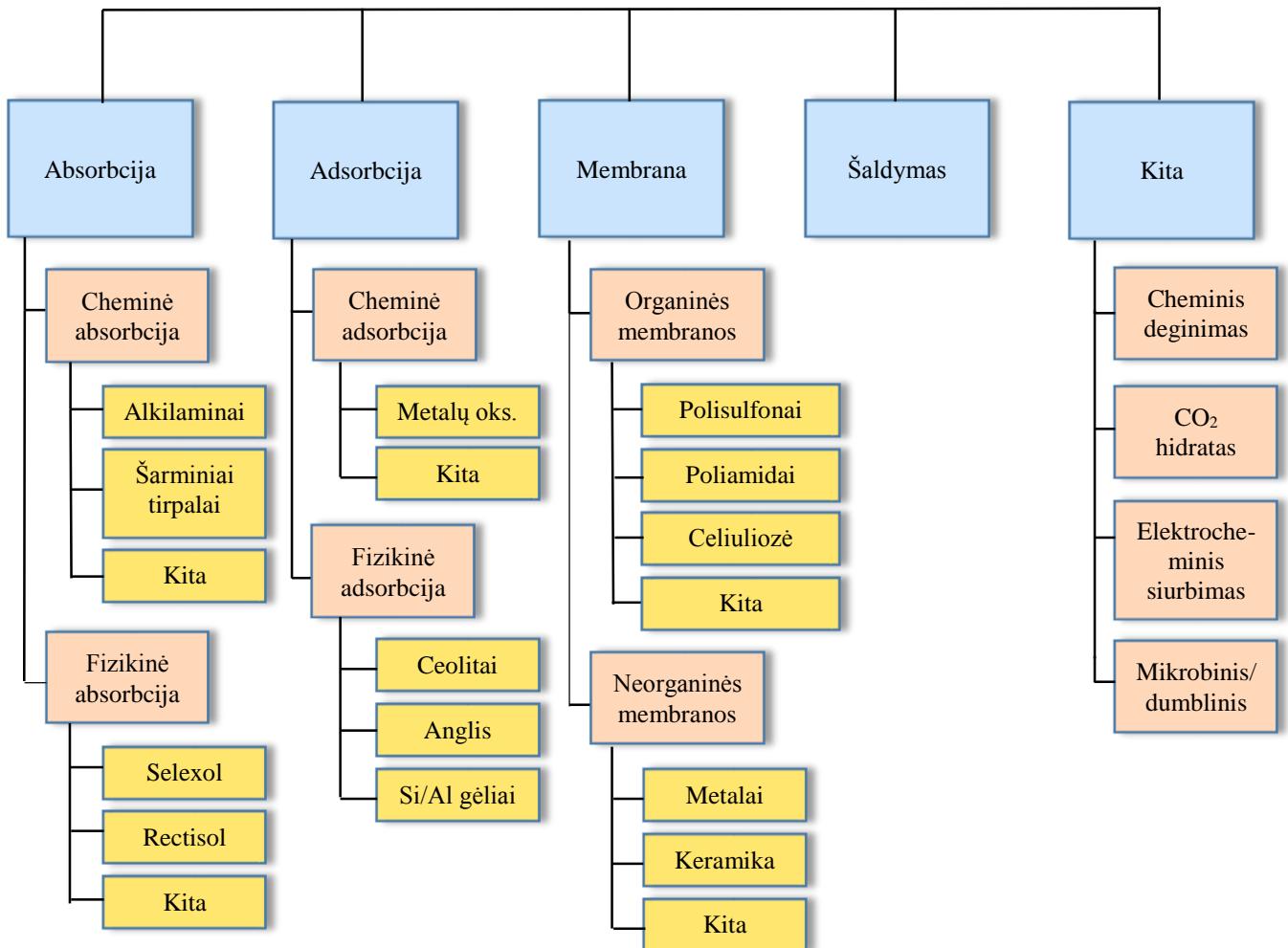
2.9 pav. Natūralaus ceolito iškasimas pasaulyje procentais iš viso išgaunamo natūralaus ceolito kiekio [28, 29].

Didžiausias sunaudojamo ceolito kiekis tenka skalbimo milteliams. Tai sudaro daugiau nei 1,45 milijonų tonų per metus. Ceolitai taip pat naudojami kačių kraikui gaminti.

Nuo 2016 metų planuojama pasaulinė natūralaus ceolito gamyba yra 3 milijonai tonų per metus. Didžiausi natūralaus ceolito gamintojai yra pasiskirstę taip: 1. Kinija – 2 milijonai tonų per metus; 2. Pietų Korėja – 210 tūkstančių tonų per metus; 3. Jordanija – 140 tūkstančių tonų per metus; 4. Turkija – 100 tūkstančių tonų per metus; 5. Slovakija – 85 tūkstančiai tonų per metus.

Lengvas prieinamumas, nebrangus iškasimas bei kitų mineralinių uolienu trūkumas yra tik keletas iš daugelio priežasčių, dėl ko pastebima didesnė natūralaus ceolito gavyba, masinė gamyba ir vis platesnis panaudojimas.

2.3.1 Adsorbicija



2.10 pav. Technologinė CO₂ sugaudymo metodų klasifikacija.

Adsorbicija paremta chromatografijos procesu, kuris vyksta ant ceolitų kristalų paviršiaus. Toks procesas priklauso nuo skirtingo įvairių junginių judėjimo adsorbento paviršiumi greičio ar nuo įvairių junginių sąveikos su pačio ceolito paviršiumi [13].

Molekulinėje adsorbicijoje ceolitai plačiai naudojami dėl jų paviršiaus selektyvumo savybių. Ceolitų gebėjimas pirma adsorbuoti tik tam tikras molekules iš bendro dujų mišinio, atvėrė platų molekulinį atskyrimo panaudojimą.

Adsorbicija priklauso nuo ceolitų porų dydžio, jų formos. Šios savybės leidžia kontroliuoti molekulių patekimą adsorbicijos metu į ceolitus.

Ceolitai taip pat gali būti naudojami kaip oro ar dujų džiovinimo agentai (hidrofiliniai ceolitai). Hidrofobiniai silicio pagrindą turintys ceolitai priešingai, labiau sugeria organinius tirpiklius. Ceolitai yra skirstomi priklausomai nuo molekulių dydžio, formos ir poliškumo.

3. METODINĖ DALIS

3.1. Naudotos medžiagos

Tiriamajame darbe buvo naudojamos žemiau pateiktos medžiagos bei reagentai:

1. Distiliuotas vanduo;
2. NaX, NaA, CaX ceolitai – analitiškai grynai;
3. Metildietanolaminas MDEA $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ – chemiškai grynas;
4. Etilo alkoholis $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – analitiškai grynas;
5. Piperazinas $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$ – chemiškai grynas.

3.2. Adsorbentų ir tirpalų paruošimas

Kaip adsorbentai buvo pasirinkti tik tam tikros rūšies ceolitai, pasižymintys didžiausiomis poromis, patvarumu, prieinamumu bei santykinai nedidele kaina. Tyrimų pradžioje NaX, NaA ir CaX ceolitai atrinkti tik reikiamo tyrimams dydžio 6-8 mm ilgio ir 4 mm skersmens. Ceolitų bandiniai, siekiant pašalinti iš jų drėgmę bei jų viduje esantį tarp sluoksninį ir chemiškai sujungtą vandenį, buvo kaitinami krosnyje 400 °C temperatūroje 120 minučių. Aušinami krosnyje iki 40-50 °C ir patalpinami į eksikatorių laikymui bei saugojimui nuo drėgmės.

Ceolitai prieš impregnavimą patalpinami į vakuuminį biuhnerio piltuvą, prieš tai atsveriant kiekvieno ceolito apytiksliai po 2 gramus. Biuhnerio piltuve sukeliamas nedidelis vakuumas, kurio pagalba iš ceolitų išsiurbiamą drėgmę. Ceolitai vakuume laikomi apie 10 minučių, o vėliau užpilami paruoštais tirpalais. Užpilama 100 ml tirpalu. Toks kiekis pasirinktas dėl to, kad ceolitai nėra pajėgūs sugerti visą tirpalo kiekį. Ceolitai tirpale laikomi 60 minučių, kartas nuo karto juos pamaišant, kambario temperatūros ir slėgio sąlygomis.

Tyrimams atlikti buvo pasirinkti 5 skirtingos koncentracijos bei sudėties tirpalai. Tokiu būdu buvo siekiama nustatyti, kokios koncentracijos bei sudėties tirpalas labiausiai prisidėtina į ceolitus.

Tyrimui atlikti buvo naudojami tokie tirpalai:

1. 100 % MDEA tirpalas;
2. 50 % MDEA ir 50 % H_2O tirpalas;
3. 50 % MDEA ir 50 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ tirpalas;
4. 100 % $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$ tirpalas;

5. 50 % C₄H₁₀N₂ ir 50 % C₂H₅OH tirpalas.

Tirpalams gaminti buvo naudojamos chemiškai grynios medžiagos. Etilo alkoholis ir vanduo buvo pasirinkti tam, jog praskiestų MDEA ir C₄H₁₀N₂ tirpalus, siekiant sumažinti jų klampumą, o tuo pačiu prasiskverbimą į ceolitų poras. To pasakoje turėtų greitėti impregnavimo procesas. Tačiau ši prielaida nepasitvirtino (4.1 lentelė). Lyginant adsorbcijos greitį, C₄H₁₀N₂ /CaX adsorbente šis buvo didesnis nei MDEA/CaX, esant toms pačioms temperatūros, slėgio sąlygomis ir CO₂ koncentracijai 100 %.

Vėliau prisisotinę MDEA ar C₄H₁₀N₂ tirpalų ceolitai nusausinami ir patalpinami į eksikatorių tolimesniems bandymams.

Kadangi ceolitai greitai absorbuoja drėgmę iš aplinkos, svarbu leisti jiems kontaktuoti su oro aplinka kuo mažesnę laiką. Tyrimo metu ceolitai buvo sveriami apytiksliai bei visuomet laikomi eksikatoriuje.

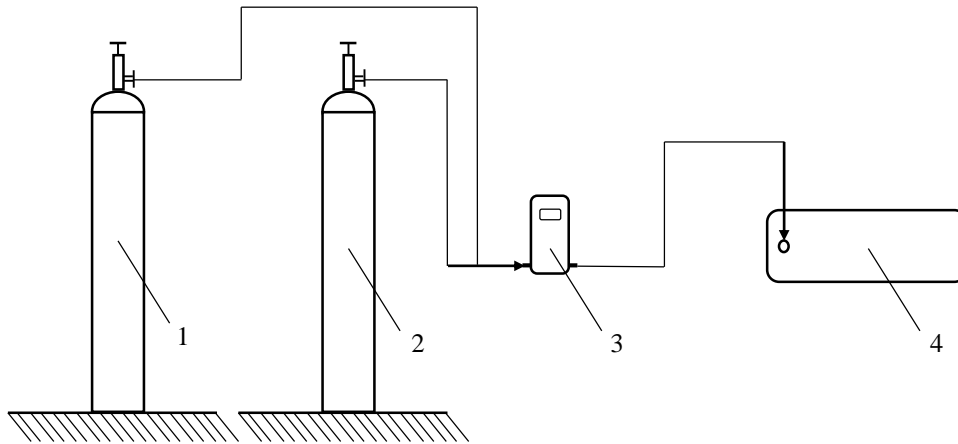
Remiantis atliktais aktyvintos anglies impregnavimo MDEA tirpalu tyrimais [16], buvo iš karto pasirinkta tik viena impregnavimo trukmė – 60 minučių. Impregnuojant ilgesnį laiką, jokių pastebimų rezultatų – adsorbato kiekis padidėdavo tik labai maža dalimi. Intensyviausiai ne tik anglis, bet ir ceolitai, tirpalus adsorbuoja per pirmas 30-60 minučių, toliau jų svoris kinta labai nežymiai. Tiek anglis, tiek ceolitai, kurių granulės buvo pastebimai mažesnės, o pačių bandinių masė mažesnė, prisisotinimo tirpalais laipsnis per trumpesnę laiką atitinkamai buvo didesnis.

Ceolitų impregnavimas buvo atliekamas aplinkos temperatūroje ~20-21 °C, atmosferos slėgio sąlygomis ~950-1150 hPa bei aplinkos oro drėgmei patalpoje esant ~50-70 %.

Po impregnavimo ceolitai nusausinami filtro popieriumi ir patalpinami laikymui bei apsaugai nuo drėgmės į eksikatorių. Prieš adsorbcijos proceso tyrimą, adsorbentai regeneruojami azoto aplinkoje atmosferinėmis sąlygomis, esant ~90 °C temperatūrai. Vėliau aušinami iki kambario temperatūros regeneratoriuje, į kurį tiekiamos azoto dujos apie 45 minutes.

3.3. Tyrimų aparatūra

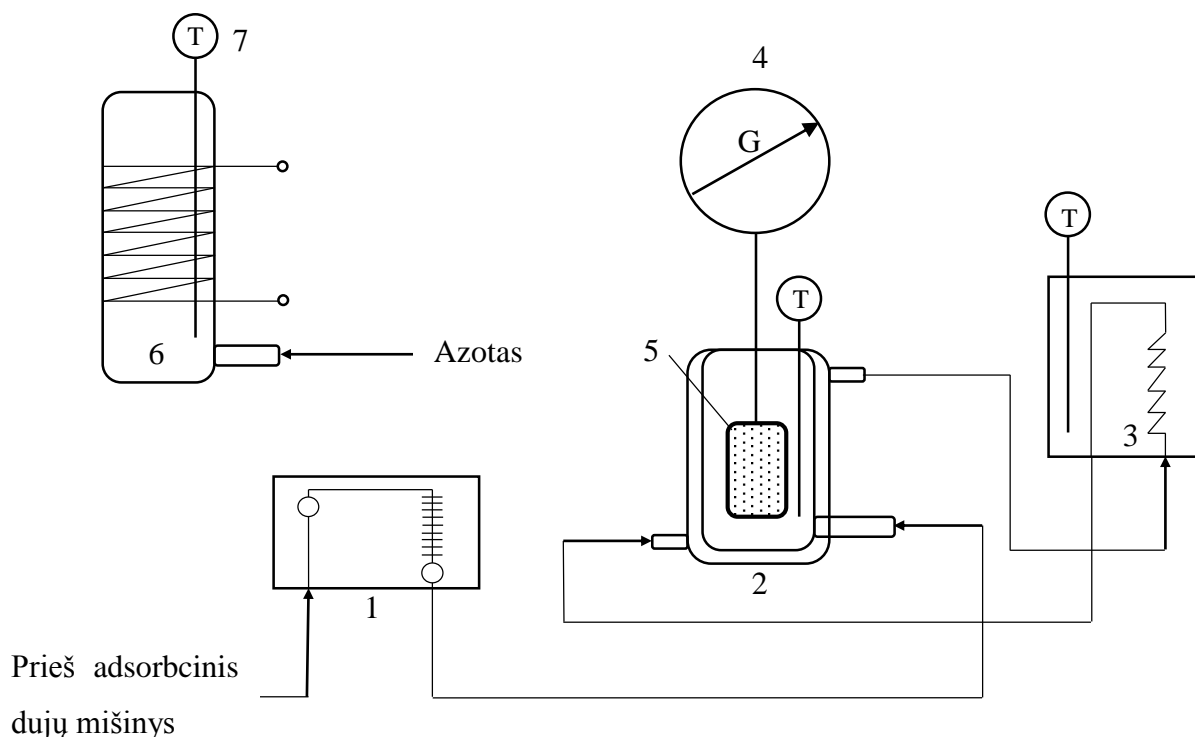
Prieš adsorbicinių dujų paruošimas. Reikiamos sudėties prieš adsorbiciniai dujų mišiniai buvo ruošiami pagal pateiktą principinę schema (3.1 pav.).



3.1 pav. Prieš adsorbicinių dujų paruošimo principinė schema: 1 – N₂ dujų balionas, 2 – CO₂ dujų balionas, 3 – dujų srauto matuoklis „FlowMeter“, 4 – dujų transportavimo indas (maišas).

N₂ arba CO₂ dujos atitinkamai tiekiamos į dujų transportavimo indą paeiliui, kontroliuojant pratekanti dujų tūrį dujų srauto matuokliu „FlowMeter“. Tokiu būdu į dujų transportavimo indą patenka tik reikiamas dujų kiekis. Žinant patenkančių dujų greitį į dujų transportavimo indą, sumaišytos reikiamų koncentracijų dujų mišiniai: 100 % CO₂, 80 % CO₂ ir 20 % N₂, 60 % CO₂ ir 40 % N₂, 40 % CO₂ ir 60 % N₂, 20 % CO₂ ir 80 % N₂.

Adsorbentų sorbcinių savybių tyrimas ir aparatūra. Tyrimui atlikti buvo naudojama pusiausvirųjų procesų tyrimo stendinė aparatūra (3.2 pav.). Stendinė aparatūra sudaryta iš prieš adsorbicinių dujų mišinio debito reguliavimo ir matavimo sistemos, termostatuojamos adsorbicinės kiuvetės, kuri patalpinta į izoterminę stiklinę (reaktorių) ir prijungtos prie svorio pokyčių matavimo aparatūros ir terminio regeneratoriaus.



3.2 pav. Adsorbcijos pusiausvirųjų parametrų matavimo aparatūra: 1 – reometras, 2 – izoterminė stiklinė, 3 – termostatas, 4 – svarstyklės, 5 – adsorbento kiuvetė, 6 – terminis regenerorius, 7 – temperatūros matuokliai.

Prieš adsorbcinis žinomos koncentracijos dujų mišinys iš dujų transportavimo indo pastoviu debitu, kurį palaiko reometras (1) patenka į izoterminės stiklinės (2) apačią. Dujų mišinys buvo laikomas kambario temperatūroje ir papildomai nešildomas prieš patenkant jam į izoterminę stiklinę. Izoterminėje stiklinėje patalpinama adsorbento kiuvetė (5) su jos viduje esančia bandinio medžiaga – impregnuotais ceolitais. Adsorbento kiuvetė – tai indelio formos metalinis tinklelis, sveriantis 1,9866 g., matmenys: aukštis – 45 mm, ilgis – 24 mm, plotis – 6 mm. Adsorbento kiuvetė adsorbentu užpildoma 35-40 % viso jos tūrio.

Temperatūra izoterminėje stiklinėje palaikoma termostatu Tamson TC6B (3).

Adsorbentų sorbcinė geba adsorbtyvo dujomis nustatyta naudojant ypač tikslias laboratorines svarstykles BJIA – 200 – M (4), kurios sveria keturių skaičių po kabelio tikslumu.

Temperatūra regeneratoriuje matuojama multimetru Mastech MY – 6 (7).

Prieš patalpinant adsorbentą į izoterminę stiklinę ir norint atlikti adsorbcinius matavimus, adsorbentą regeneruojame ~90 °C temperatūroje 60 minučių, leidžiant į regeneratorių N₂ dujas. Vėliau adsorbentas paliekamas aušti apie 30 minučių, palaikant N₂ aplinką regeneratoriuje.

Adsorbentas impregnuotas piperazino tirpalu, regeneruotas 60 minučių inertinių azoto dujų aplinkoje toje pačioje ~90 °C temperatūroje. Regeneruotas C₄H₁₀N/CaX ir C₄H₁₀N/NaX ataušinti laikant juos apie 30 minučių regeneratoriuje, toliau į jį tiekiant azoto dujas. Vėliau perkeltas į eksikatorių.

Adsorbcijos ir desorbcijos metu pusiausvyris anglies dioksido kiekis ir prisotinimo laipsnis apskaičiuoti pagal lygtis:

$$X_{CO_2} = \frac{\Delta m_{CO_2}}{m_{adsor.}} \cdot 1000, \text{ mg/g} \quad (10)$$

čia: X_{CO_2} – pusiausvyris adsorbuotas CO₂ kiekis mg/g, Δm_{CO_2} – adsorbuotas CO₂ kiekis g, $m_{adsor.}$ – adsorbento masė g.

$$\alpha = \frac{n_{CO_2}}{n_{MDEA}}, \text{ mol/mol} \quad (11)$$

čia: α – prisotinimo laipsnis mol/mol, n_{CO_2} – anglies dioksido kiekis adsorbente mol, n_{MDEA} – MDEA kiekis adsorbente mol.

3.4. Instrumentinės analizės metodai

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija. Analizė atlikta prietaisu „Linseis STA PT1000“. Naudotas uždaromas aliuminis tiglio į kurį buvo patalpinama 5-8 mg bandinio medžiagos. Temperatūros didinimo greitis 10 °C/min. Temperatūros intervalas, kuriame buvo atliekama analizė 30-220 °C. Šiuo metodu buvo nustatyti: savitoji šiluma, reakcijos kinetika.

Termogravimetrinė analizė. Analizei atlikti buvo naudojamas prietaisas „Linseis STA PT1000“. Nustatytos sąlygos identiškos atliktai DSK analizei: 5-8 mg bandinio medžiagos, temperatūros intervalas 30-220 °C. Šios analizės metu nustatyta: masės pokytis, dehidratacija, terminis stabilumas, reakcijos kinetika.

Granulių stiprio nustatymas. Naudotas prietaisas „IPG-2“, kurio matavimų ribos 5-200 N, ribinė paklaida ± 2 % nuo viršutinės matavimo ribos (kai temperatūra 20 ± 5 °C. Atliktas

kalibravimas prie 5-100 N arba 0,51-10,20 kg ribose. Iš kiekvienos frakcijos bandymui paimta 20 granulių.

Molekulinė absorbcinė spektrinė analizė. Atlikta „Perkin Elmer FT – IR System“ spektrometru, spektro dalyje nuo 4000 iki 400 cm^{-1} . Analizė taikyta tik infraraudonajame spektre. Analizei buvo naudojamos iš optiškai švaraus KBr (200 mg) ir analizuojamo bandinio (1 mg) paruoštos tabletės.

4. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

4.1 MDEA/ceolitas adsorbentų gamybos sąlygos ir jų aptarimas

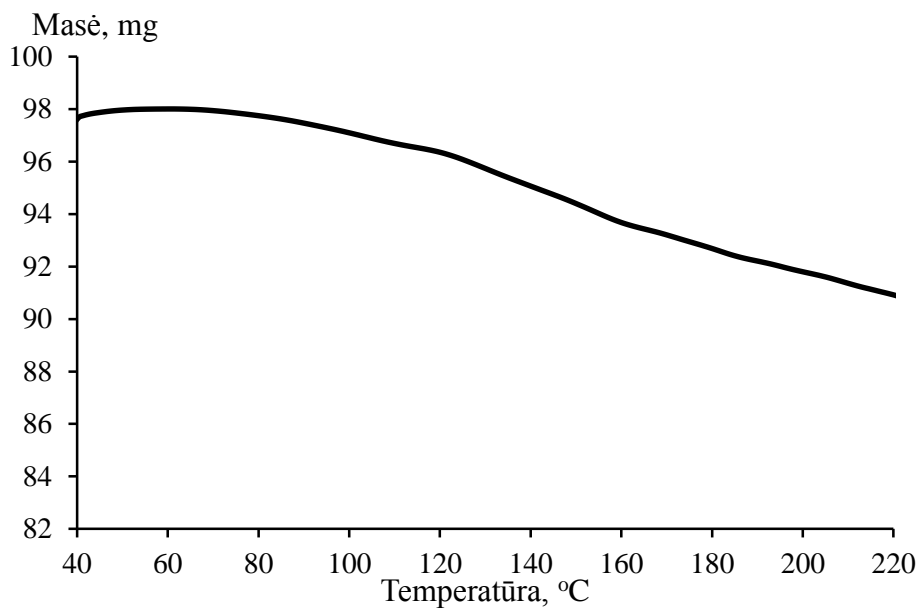
Iš lentelės 4.1 duomenų matyti, kad ceolitas prisotino skirtingus kiekius tirpalų. Geriausių rezultatų parodė ceolitas, impregnuoti 100 % MDEA tirpalu. Blogiausių rezultatų parodė 50:50 % MDEA:H₂O tirpalu impregnuoti ceolitas. 100 % MDEA tirpalu geriausiai prisotino CaX, net 0,948 g. NaX ir NaA atitinkamai po 0,737 g. ir 0,506 g.

100 % piperazino tirpalu CaX prisotino 0,849 g., o NaX tik 0,609 g. Spiritinių MDEA ir piperazino tyrimų rezultatai panašūs. Didesnis skirtumas tarp absorbuotos tirpalo masės pastebimas ceolitų NaX impregnuotu spiritiniu MDEA (0,224 g.) ir spiritiniu piperazino tirpalu (0,465 g.). Ceolitas NaA impregnuotas 100 % MDEA, spiritiniu MDEA ir vandeniniu MDEA tirpalais prisotino mažiausią tirpalo kiekį lyginant su kitais ceolitais.

4.1 lentelė. Ceolitų impregnavimo C₂H₅OH ir C₄H₁₀N₂ tirpalais rezultatai.

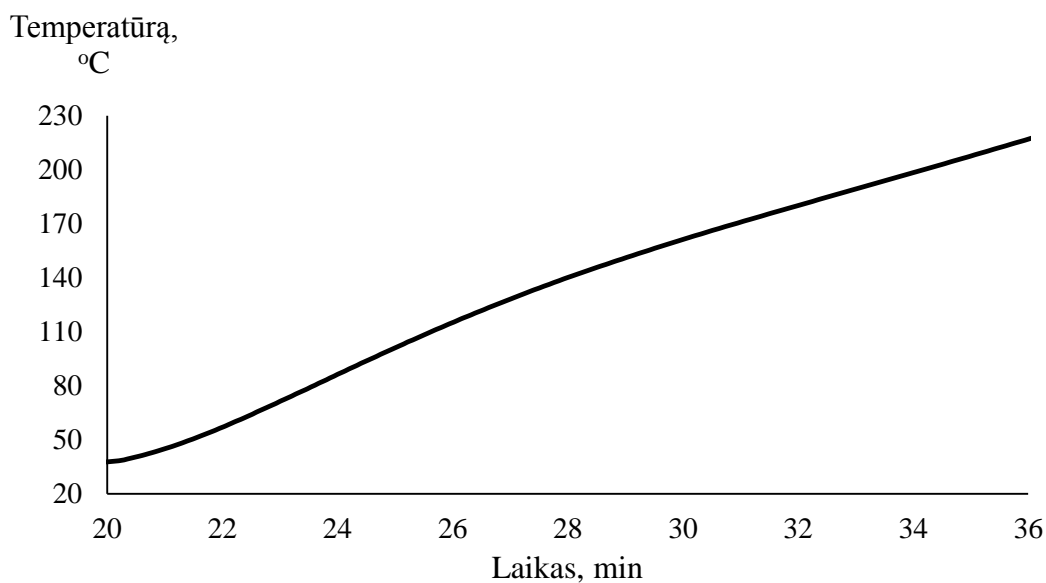
Eil. Nr.	Ceolitas	Tirpalas	Ceolitų masė prieš impregnavimą, g	Po impregnavimo ir nusausinimo	
				Absorbuoto tirpalo masė, g	Ceolitų masė po impregnavimo, g
1	NaX	100 % MDEA	2,181	0,737	2,918
2	CaX		2,054	0,948	3,002
3	NaA		2,011	0,506	2,517
4	NaX	50 % MDEA ir 50 % C ₂ H ₅ OH	2,078	0,224	2,302
5	CaX		2,151	0,479	2,63
6	NaA		2,071	0,248	2,319
7	NaX	50 % MDEA ir 50 % H ₂ O	2,038	0,29	2,328
8	CaX		2,089	0,45	2,539
9	NaA		2,018	0,222	2,24
10	NaX	100 % C ₄ H ₁₀ N ₂	2,078	0,609	2,687
11	CaX		2,033	0,849	2,882
12	NaX	50 % C ₄ H ₁₀ N ₂ ir 50 % C ₂ H ₅ OH	2,055	0,465	2,52
13	CaX		2,064	0,572	2,636

Atlikus termogravimetrinę (TG) analizę grynam CaX ceolitui, gauta termogravimetrinė kreivė 4.1 pav.



4.1 pav. Termogravimetrinė (TG) analizė gryniam CaX.

Masės kitimo kreivė rodo, kad iš pradžių CaX bandinio masė nežymiai didėjo. Tai įvyko dėl to, kad grynas ceolitas esant temperatūrai iki 70 °C iš oro aplinkos sugėrė drėgmę – vandenį. Bandinio masė lyginant nuo tyrimų pradžios padidėjo apie 2 % viso bandinio masės. Temperatūrai pakilus daugiau negu 70 °C, bandinio masė pradėjo mažėti. Masės mažėjimas atsiranda dėl vandens esančio ceolito paviršiuje praradimu – garavimu. Masės kitimas (TG kreivė) prasideda temperatūrai artėjant prie 80 °C ir tęsiasi iki 220 °C temperatūros.



4.2 pav. Termografinė (T) kreivė gryniam CaX ceolitui.

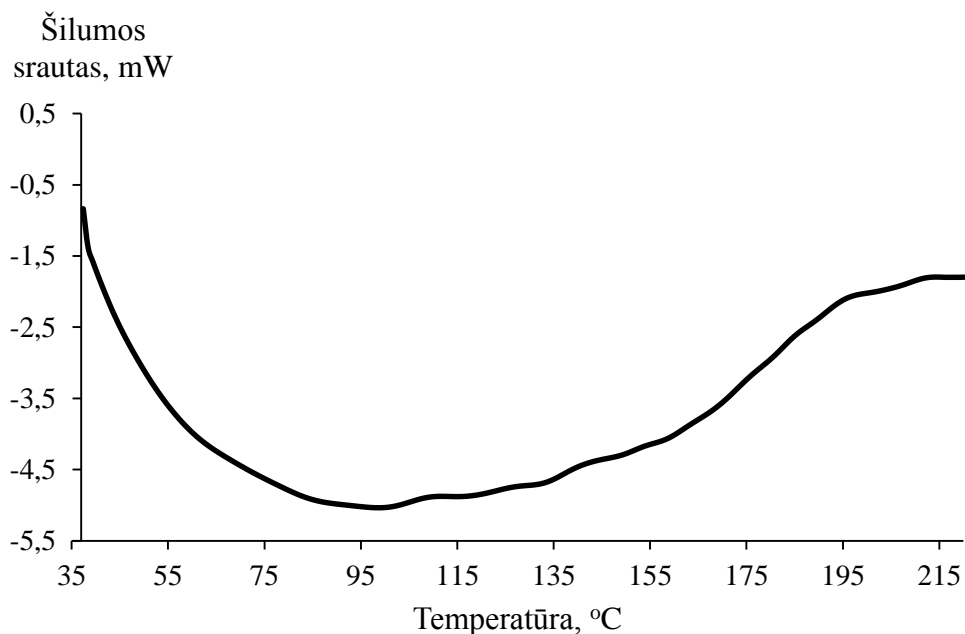
Temperatūros (T) kreivė (4.2 paveikslas) atitinka masės praradimo procesą. Tai patvirtina, kad sistemos masės kitimo metu šiluma neišskiriama. Galima teigti, kad jokių organinių medžiagų tiriamajame bandinyje neužfiksuota – nevyksta joks degimo procesas.

Bandomosios medžiagos masės mažėjimas (TG kreivė), temperatūros kilimo vėlavimas (T kreivė) rodo, kad vyksta endoterminis procesas.

Žinoma, kad kaitinami grynai, gamtiniai ar susintetinti ceolitai išskiria drėgmę – vandenį. Vandens garavimas yra endoterminis procesas, todėl TG, DSK kreivių kritinės smailės kartu žymi išgaruojančio vandens kiekį. Žinant svarstyklių jautrumą, paklaidą ir pradines bandinių mases, galima suskaičiuoti masės pokyčius įvairiose temperatūros kreivės vietose. Atlikus šiuos skaičiavimus nustatyta, kad gyno CaX ceolito masės sumažėjimas procentais sudarė 13,94 %.

Kadangi grynas CaX nebuvo impregnuojamas jokiais tirpalais, jis daugiausiai atlaisvino savo viduje esančio vandens, todėl matomas masės praradimas.

Pabrėžtina tai, kad TG ir DSK analizei atlikti gyno CaX bandinys prieš analizę buvo regeneruotas ir apipūstas dideliu kiekiu CO₂ dujomis.



4.3 pav. Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK) analizė grynai CaX ceolitui.

Atliktoje diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) analizėje įžiūrimas endoterminis efektas nuo 40 iki 140 °C temperatūros intervale. Šis reiškinys priskiriamas drėgmės, t.y. H₂O ir anglies dioksido desorbcijai nuo adsorbento paviršiaus pasišalinimui.

Mažiausias endoterminis efektas pasireiškia grynai CaX ceolitui, kuris nebuvo impregnuojamas jokių papildomu tirpalu.

Granulių stiprio nustatymui buvo paimta 20 vienodų gryno CaX granulių. Šioms granulėms buvo nustatyta gniuždymo jėga. Granulių stiprio nustatymui buvo atrinkti tik geriausius absorbcijos rezultatus parodę absorbentai. Rezultatai pateikti 4.2 lentelėje ir I priedas.

4.2 lentelė. Vidutinis CaX granulių stipris.

Adsorbentai	CaX grynas
20 bandinių vidurkis, N	17,38
Vidutinis granulių stipris, N/granulei	45,18

Vidutinis granulių stipris apskaičiuotas pagal formulę [18]:

$$G_{vid} = \frac{G_1 + G_2 + \dots + G_n}{n \cdot (\pi \cdot d^2) / 4}, \text{ N/cm}^2; \quad (12)$$

čia: G_{vid} – vidutinis granulių stipris, N/cm^2 (kg/cm^2); G_1, G_2, \dots, G_n – kiekvienos granulės stipris, N (kg); n – granulių skaičius; π – 3,14; d – granulių dydis, cm.

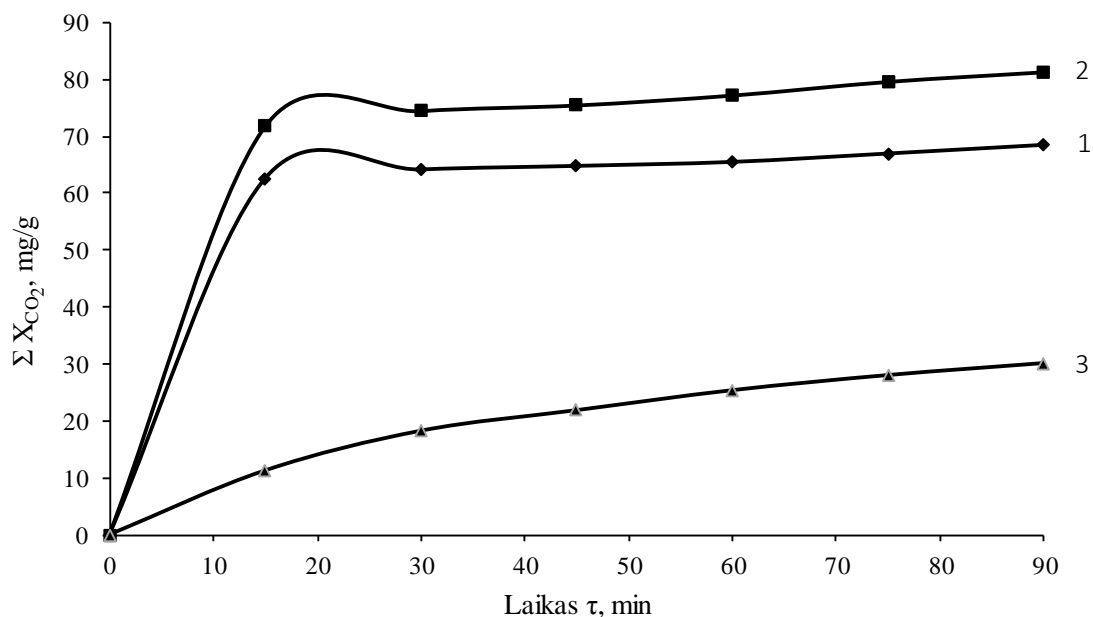
4.2 CO₂ adsorbcijos rodikliai

4.2.1 MDEA/ceolito asorbento adsorbcijos gebos kitimas

Tyrimo pradžioje buvo atliktas adsorbcijos tyrimas su grynais ceolitais, juos dar neimpregnavus MDEA ar piperazino tirpalais. Tokiu būdu buvo siekiama sužinoti, kuris iš pasirinktų ceolitų pasižymi geriausia adsorbcijos geba. Prieš tyrimą ceolitai buvo regeneruojami 60 minučių regeneratoriuje, N₂ aplinkoje. Iš 4.4 paveikslo bei II priedo duomenų matyti, kad geriausia adsorbcijos geba pasižymi ceolitas CaX. Blogiausius rezultatus rodo – NaA.

NaX ir CaX per pirmas 20 adsorbcijos minučių, atitinkamai adsorbuoja iki 64,05 ir 74,5 mg/g anglies dioksido. Laiko intervale nuo 0 iki 20 minučių matomas staigus masės padidėjimas. Tai reiškia, jog ceolitai labai greitai adsorbuoja anglies dioksidą. Vėliau adsorbcija

sulėtėja. NaX ir CaX dvigubai daugiau nei NaA per 90 minučių trukusius matavimus adsorbuoja CO₂ dujų.



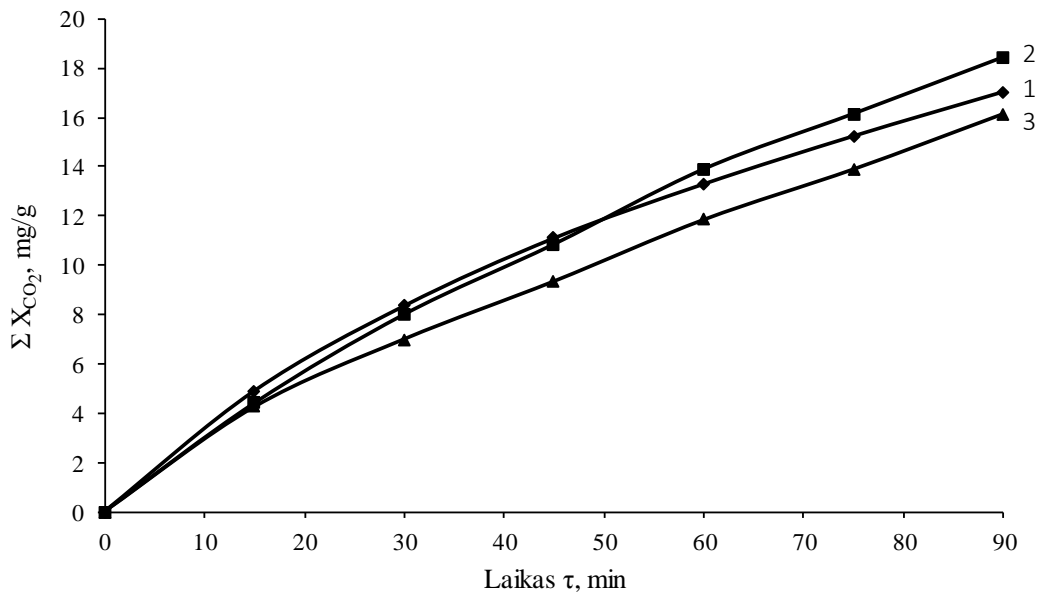
4.4 pav. CO₂ adsorbcijos kinetinės kreivės: 1 – NaX; 2 – CaX; NaA – 3. Esant 25 °C temperatūrai, atmosferiniam slėgiui bei CO₂ koncentracijai 100 %.

Gryna anglis per 90 minučių adsorbuoja 13,7 mg/g [16] ir tai yra mažiau už tyrimuose naudotus NaA, NaX ir CaX ceolitus.

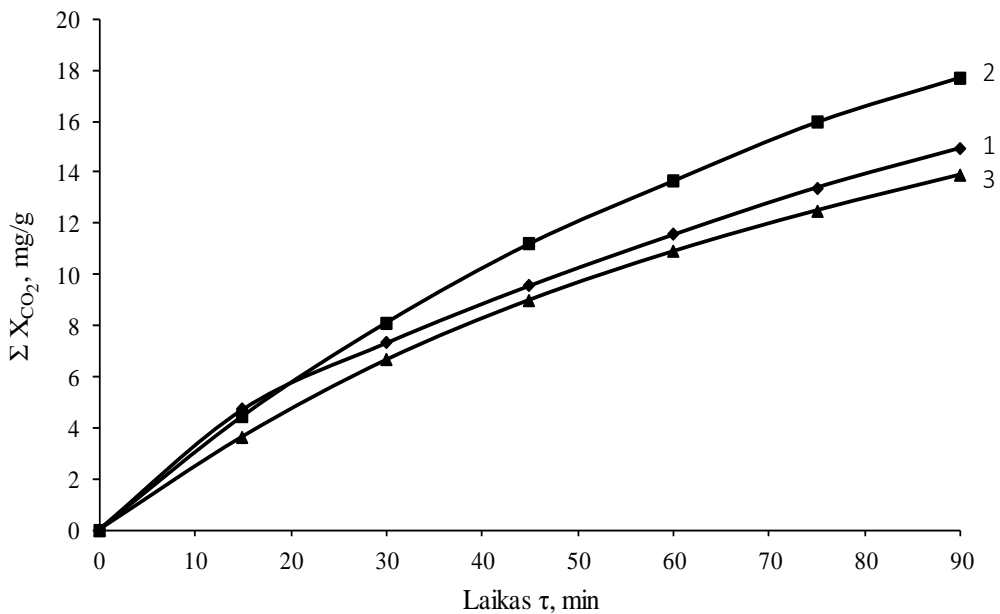
Tolimesniuose tyrimuose temperatūra ir slėgis nesikeitė, kadangi remiantis MDEA/C_{akt}. [16] atliktais tyrimais matyti, kad geriausia adsorbcijos geba gaunama esant kambario temperatūrai bei atmosferiniam slėgiui.

Atliktuose tyrimų duomenyse (4.5 paveikslas ir III priedas) su 100 % MDEA, 50:50 % MDEA:C₂H₅OH ir 50:50 % MDEA:H₂O tirpalais matyti, kad gauti rezultatai su skirtingais NaX impregnuojančiais tirpalais yra panašūs. Galima teigti, kad bandinių masė didėja tolygiai, o adsorbcijos greitis nėra didelis.

Naudojant tuos pačius impregnuojančius tirpalus, atlikti tyrimai ir su adsorbentu CaX. Iš gautų rezultatų (4.6 paveikslas ir IV priedas) matyti, kad adsorbuojamas mažesnis CO₂ kiekis, t.y. bandinio masė po 90 minučių yra mažesnė nei naudojant NaX adsorbentą. Palyginimui NaX impregnuotas 100 % MDEA tirpalu galutiniame rezultate adsorbavo 17,05 mg/g., kai tuo tarpu CaX – 14,95 mg/g. NaX adsorbcijos kinetinėje kreivėje matomas bandinių masės tolygus didėjimas.



4.5 pav. CO₂ adsorbcijos kinetinės kreivės: 1 – NaX 100 % MDEA; 2 – NaX 50:50 % MDEA : C₂H₅OH; 3 – NaX 50:50 % MDEA : H₂O.

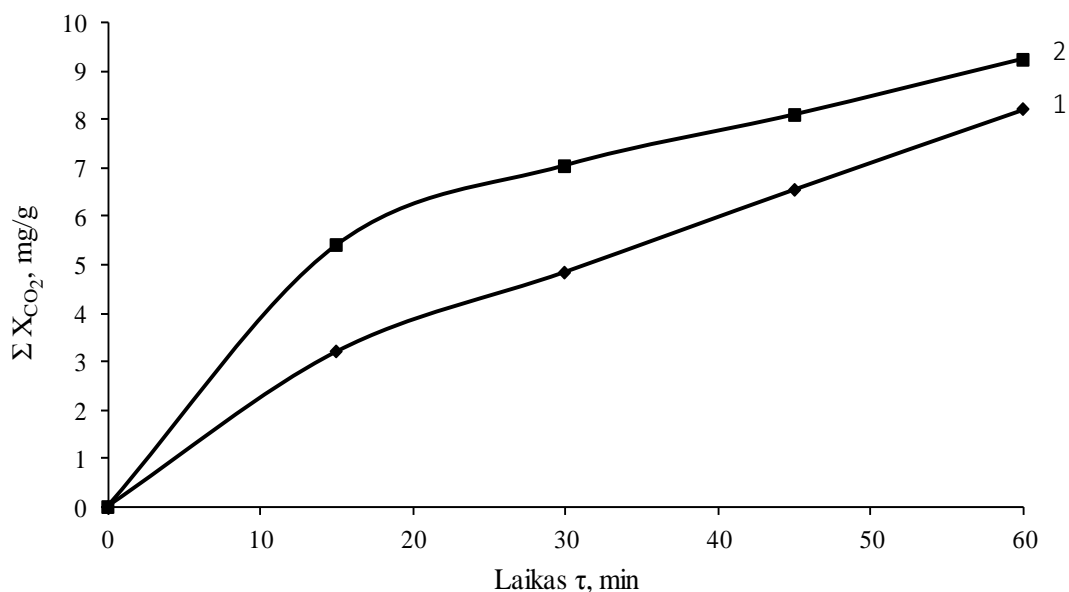


4.6 pav. CO₂ adsorbcijos kinetinės kreivės: 1 – CaX 100 % MDEA; 2 – CaX 50 : 50 % MDEA : C₂H₅OH; 3 – CaX 50 : 50 % MDEA : H₂O.

Atlikus šiuos tyrimus pastebėta, kad prasčiausi rezultatai gaunami naudojant vandeninį MDEA tirpalą. Atitinkamai su NaX ir CaX vandeninis MDEA tirpalas nuo didžiausio gauto rezultato buvo mažesnis per 1,35 ir 3,8 mg/g. Iš [16] duomenų matyti, kad anglis impregnuota

100 % MDEA tirpalu adsorbavo 22,54 mg/g CO₂, anglis impregnuota 50 : 50 % MDEA : H₂O – 12,19 mg/g bei anglis impregnuota 50 : 50 % MDEA : C₂H₅OH – 17,23 mg/g CO₂. Anglies adsorbcijos rezultatai yra geresni už ceolitų adsorbentų rezultatus tomis pačiomis sąlygomis.

Tolimesniems tyrimams naudojamas grynas piperazino ir spiritinis piperazino tirpalai. Prieš tai atliktuose tyrimuose su MDEA, būtent grynas MDEA ir spiritinis MDEA tirpalai rodė geriausius adsorbcijos rezultatus.



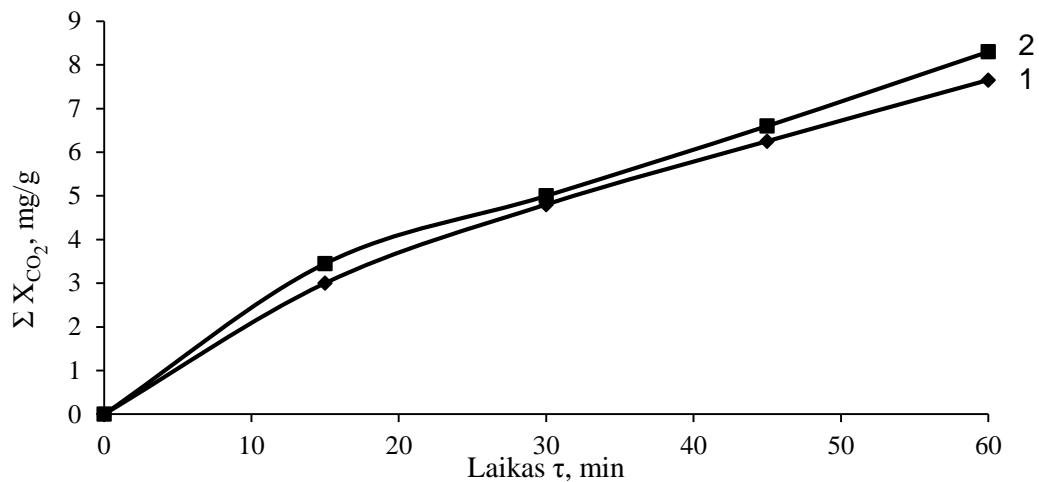
4.7 pav. CO₂ adsorbcijos kinetinė kreivė: 1 – C₄H₁₀N₂/NaX; 2 – C₄H₁₀N₂/CaX.

4.7 paveiksle ir V priede matyti, kad grynas piperazino tirpalas NaX ir CaX adsorbentus paveikė teigiamai. Gaunamas didesnis nei su MDEA pagrindu skiestais tirpalais adsorbcijos greitis. Šiuo atveju matoma žymi riba tarp C₄H₁₀N₂/CaX ir C₄H₁₀N₂/NaX, ypač pirmoje bandinio trukmės pusėje.

Bandinio trukmė buvo sutrumpinta nuo 90 iki 60 minučių, kadangi iš ankstesnių rezultatų matyti, kad duomenys šioje laiko atkarpoje nesikeičia ir yra tolygiai didėjantys.

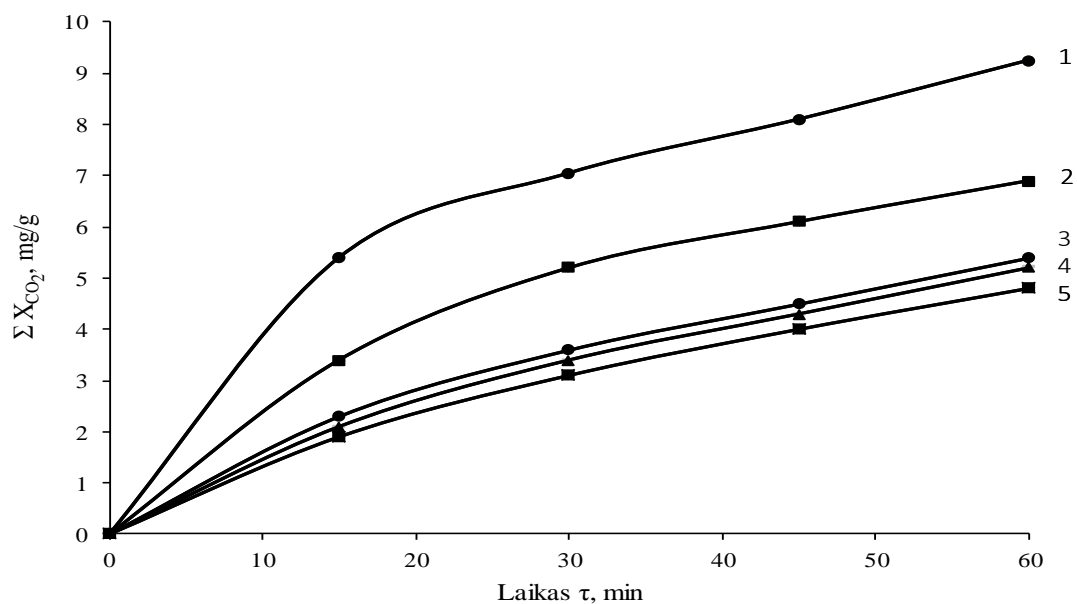
15 minutėje C₄H₁₀N₂/CaX ir C₄H₁₀N₂/NaX adsorbcijos skirtumas sudaro 2,2 mg/g. Šis skirtumas išlieka nepakitęs įpusėjus bandymui t.y. iki 30 minutės. Vėliau jis ima mažėti ir tyrimo pabaigoje sudaro tik 1.15 mg/g.

NaX ir CaX adsorbentai impregnuoti 50:50 % C₄H₁₀N₂ : C₂H₅OH tirpalu neparodė tokių rezultatų, kaip 100 % C₄H₁₀N₂ tirpalas (4.8 paveikslas ir VI priedas). Gauti adsorbcijos rezultatai yra mažesni, adsorbcijos greitis, ypač CaX, pastebimai skiriasi. Palyginimui 100 % C₄H₁₀N₂/CaX adsorbcija 15 minutėje buvo 5,4 mg/g, kai CaX 50 : 50 % C₄H₁₀N₂ : C₂H₅OH tik 3,45 mg/g.



4.8 pav. CO₂ adsorbcijos kinetinės kreivės: 1 – NaX 50 : 50 % C₄H₁₀N₂ : C₂H₅OH; 2 – CaX 50 : 50 % C₄H₁₀N₂ : C₂H₅OH.

Atlikus tyrimą ir gavus rezultatus (4.9 paveikslas ir VII priedas) patvirtiname prielaidą, kad proceso greitis yra limituojamas CO₂ difuzijos dujos – skystis sąlyčio paviršiuje. Dėl šios savybės CO₂ adsorbcija pilnai neįvyksta. Iš kitos pusės, dėl šios savybės galima adsorbuoti tik norimą dalį CO₂ iš sintezės ar kitų dujų.



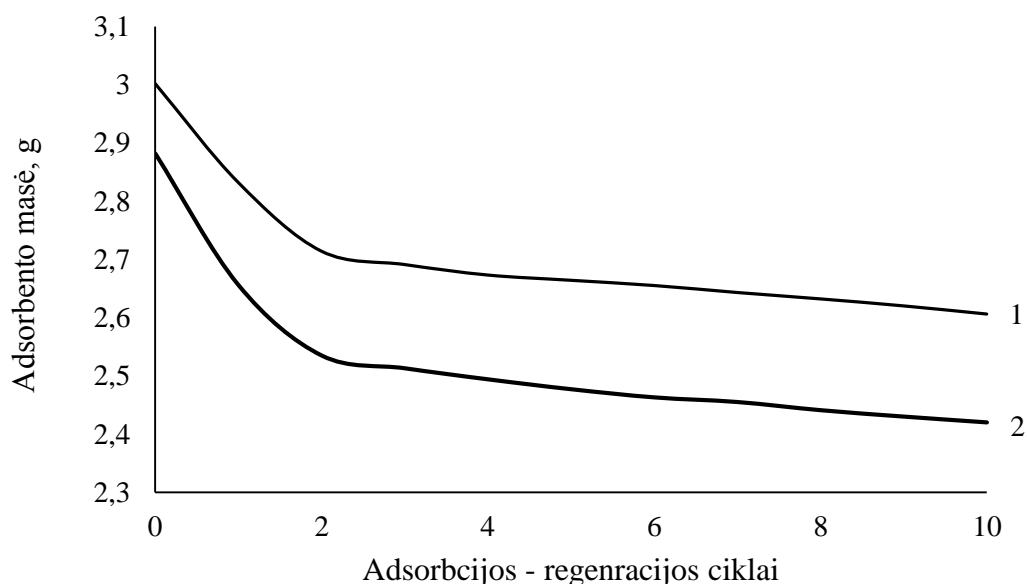
4.9 pav. CO₂ adsorbcijos kinetinės 100 % C₄H₁₀N₂/CaX kreivės, kai CO₂ koncentracija mišinyje su N₂: 1 – 100 %; 2 – 80 %; 3 – 60 %; 4 – 40 %; 5 – 20 %.

Laiko tarpe nuo 0 iki 15 minutės matomas skirtingas adsorbcijos greitis. Nuo 15 minutės iki tyrimo pabaigos adsorbcija didėja tolygiai.

Palyginimui, 15 minutėje $C_4H_{10}N_2/CaX$ adsorbuoja 5,4 mg/g 100 % CO_2 , 3,4 mg/g 80 % CO_2 , 2,3 mg/g 60 % CO_2 , 2,1 mg/g 40 % CO_2 ir 1,9 mg/g 40 % CO_2 . Tarp 3, 4 ir 5 bandinių žymių adsorbento masės nuostolių nėra. Žymus adsorbento masės nuostolis gaunamas tik tarp pirmų dviejų bandinių.

4.3 lentelė. MDEA ir piperazino kiekio kitimas MDEA/CaX ir $C_4H_{10}N_2/CaX$ adsorbentuose eksploatacijos metu.

Adsorbicijos - regeneracijos ciklai	MDEA/CaX adsorbento masė, g	MDEA kiekis adsorbente, % (masės)	$C_4H_{10}N_2/CaX$ adsorbento masė, g	$C_4H_{10}N_2$ kiekis adsorbente, % (masės)
Pradžioje	3,002	31,58	2,882	28,38
1	2,732	24,82	2,556	19,25
2	2,714	24,32	2,535	18,58
3	2,691	23,67	2,513	17,87
4	2,673	23,16	2,494	17,24
5	2,664	22,90	2,477	16,67
6	2,655	22,64	2,463	16,20
7	2,643	22,29	2,455	15,93
8	2,632	21,96	2,441	15,44
9	2,62	21,60	2,43	15,06
10	2,606	21,18	2,42	14,71

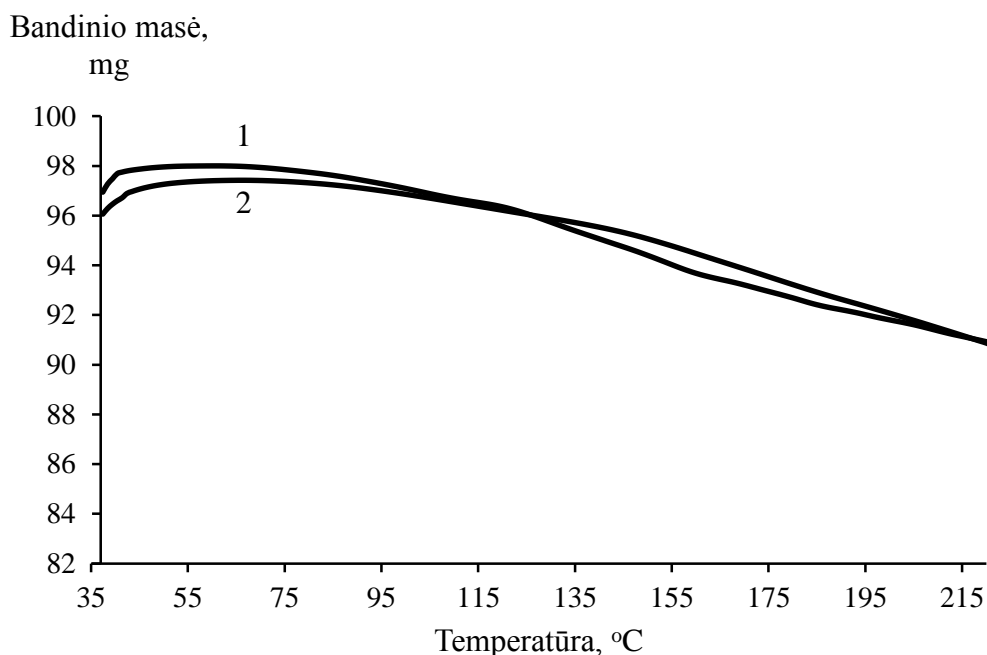


4.10 pav. MDEA/CaX ir $C_4H_{10}N_2/CaX$ adsorbentų masės pokytis daugkartinės CO_2 adsorbicijos – regeneracijos metu: 1 – MDEA/CaX; 2 - $C_4H_{10}N_2/CaX$.

4.3 lentelės duomenyse ir 4.10 paveiksle matyti adsorbcijos – regeneracijos ciklo diagrama. Paruoštuose CaX adsorbentuose atitinkamai MDEA ir piperazino buvo 31,58 % (masės) ir 28,38 % (masės), o po 10 adsorbcijos – regeneracijos ciklo MDEA ir piperazino kiekis tuose pačiuose bandiniuose sumažėjo iki 21,96 % ir 15,44 %. Atliekant tolimesnius adsorbcijos – regeneracijos ciklus, MDEA ir piperazino masės dalys adsorbentuose kito labai nežymiai (mažėdavo kas 0,2 %).

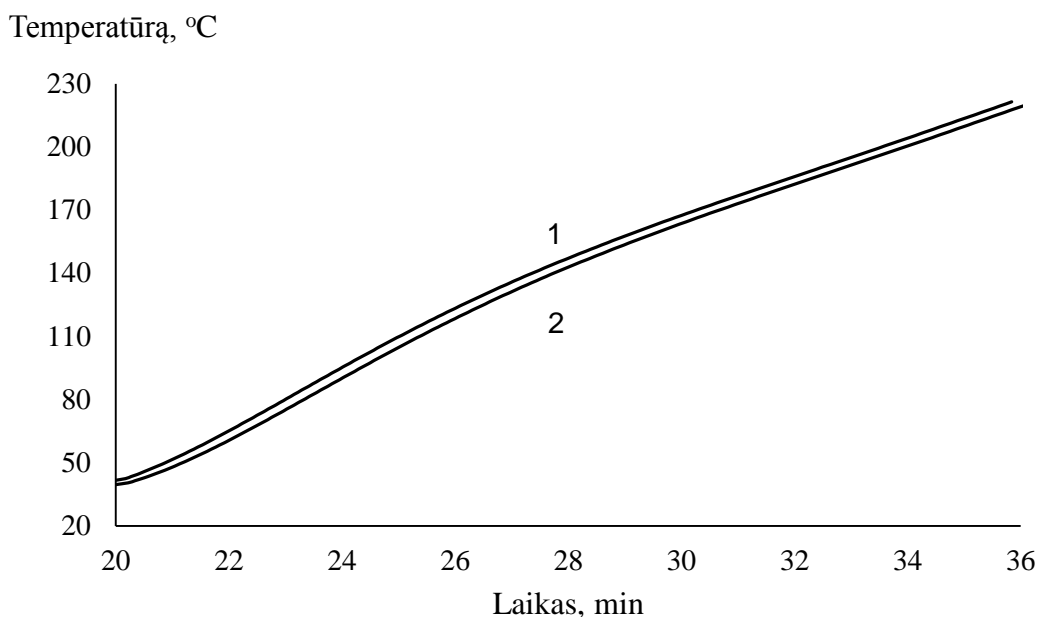
4.3 Prisotintų adsorbentų CO₂ desorbcijos rodikliai ir jų aptarimas

Atlikus termogravimetrinę (TG) analizę MDEA/CaX bei C₄H₁₀N₂/CaX impregnuotiems ceolitams, gauta termogravimetrinė kreivė 4.11 pav.



4.11 pav. Termogravimetrinė TG analizė: 1 – MDEA/CaX; 2 – C₄H₁₀N₂/CaX.

Nors ir ceolitai impregnuoti MDEA, piperazino tirpalais, masės kitimo kreivėje matomas nežymus abiejų bandinių masių didėjimas tyrimo pradžioje. Toks masės didėjimas siejamas su drėgmės iš oro sugėrimu, esant temperatūrai nuo 37 °C iki 60 °C. MDEA/CaX, C₄H₁₀N₂/CaX bandinių masė padidėjo atitinkamai nuo 2 iki 3 masės %. Temperatūrai perkopus 70 °C ribą, matomas (4.11 pav.) bandinių masės mažėjimas. Toks staigus masės mažėjimas siejamas su bandiniuose esančių vandens, MDEA ir piperazino tirpalų praradimų – išgaravimu. Masės mažėjimas matomas temperatūros intervale nuo 60 °C iki 215 °C.



4.12 pav. Termografinė (T) kreivė: 1 – MDEA/CaX; 2 – C₄H₁₀N₂/CaX.

4.12 paveiklėse matomos kreivės yra šiek tiek įgaubtos. Tai liudija apie vykstančius masės praradimo procesus bandinio metu. Organinių medžiagų degimo proceso analizėje neužfiksuota.

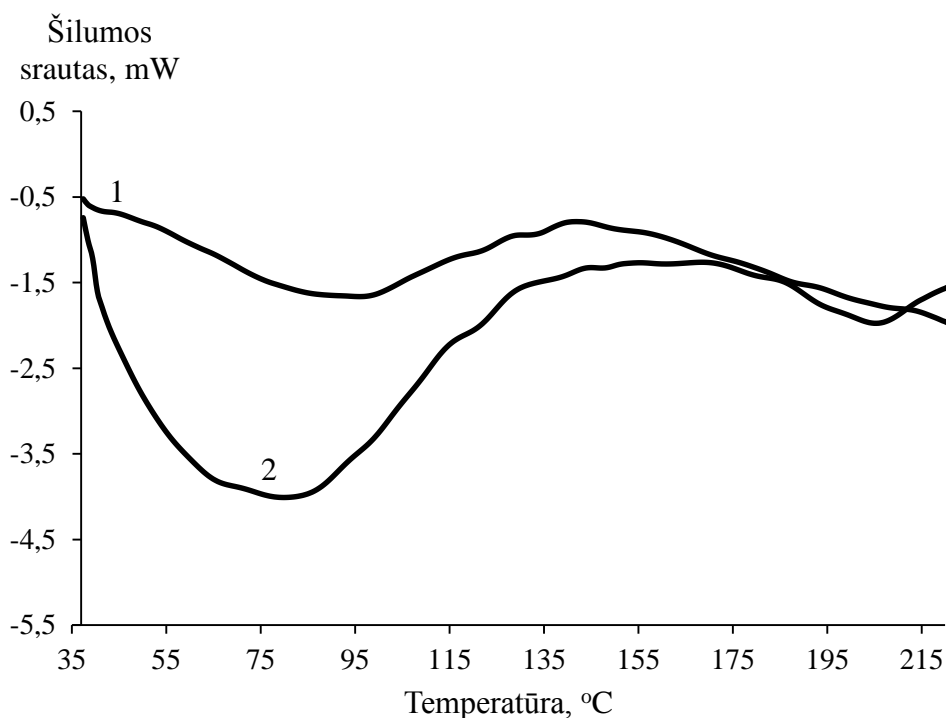
Impregnuoto MDEA/CaX bandinio masės sumažėjimas sudaro 7,18 % (masės), o C₄H₁₀N₂/CaX – 6,62 % (masės).

MDEA/CaX ir C₄H₁₀N₂/CaX pasižymėjo mažesniu masės praradimu, lyginant su neimpregnuotu, grynu CaX ceolitu. MDEA/CaX ir C₄H₁₀N₂/CaX bandiniai prieš TG ir DSK analizę buvo regeneruojami, o vėliau apipučiami dideliu kiekiu CO₂ dujomis.

(DSK) analizėje matomi endoterminiai efektai temperatūros intervale nuo 40 °C iki 140 °C. Šie reiškiniai priskiriami MDEA, piperazino, H₂O ir anglies dioksido desorbcijai nuo impregnuoto adsorbento paviršiaus.

Didžiausias efektas pasireiškia MDEA/CaX bandinyje. 40-100 °C (MDEA/CaX atveju 40-85 °C) temperatūroje matomi tarp sluoksninio (kristalohidratinio), chemiškai sujungto vandens ir MDEA tirpalo netekimas [17].

MDEA/C_{akt}. DSK analizės rezultatai [16] panašūs į impregnuotų ceolitų DSK analizės rezultatus. Jokių didesnių skirtumų nepastebėta. Vyrauja tie patys efektai prie panašių temperatūrų.



4.13 pav. Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK): 1 – $C_4H_{10}N_2/CaX$; 2 – MDEA/CaX.

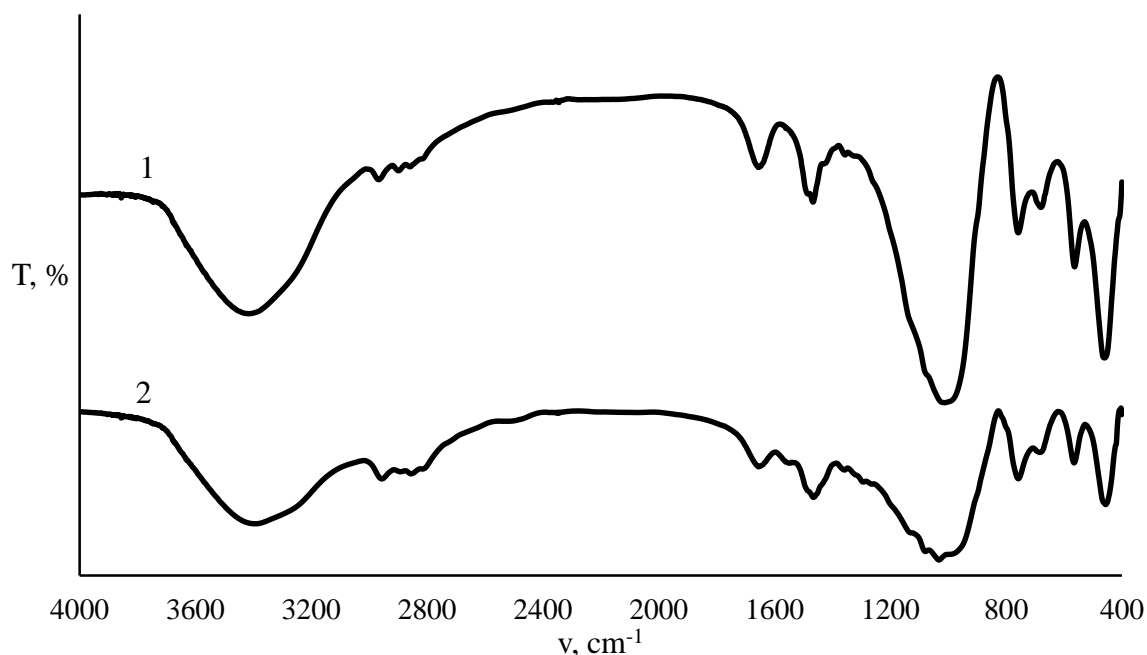
Granulių stiprio nustatymui buvo paimta po 20 vienodų impregnuoto MDEA tirpalu CaX ir impregnuotu $C_4H_{10}N_2$ tirpalu CaX granulių. Rezultatai pateikti 4.4. lentelėje ir I priedas.

4.4 lentelė. Vidutinis impregnuotų ceolitų granulių stipris.

Adsorbentai	100 % $C_4H_{10}N_2/CaX$	100 % MDEA/CaX
20 bandinių vidurkis, N	24	22,07
Vidutinis granulių stipris, N/granulei	62,39	57,36

Remiantis gautais rezultatais galime daryti prielaidą, kad ceolitų impregnavimas MDEA bei $C_4H_{10}N_2$ tirpalais, turi įtakos granulių vidutiniam stipriui. CaX impregnavimas MDEA tirpalu granulių stipriui įtakos turi nežymiai, lyginant su gryno CaX vidutiniu granulių stipriu (4.1 lentelė). Matomas žymus impregnuoto $C_4H_{10}N_2/CaX$ adsorbento granulių stiprio padidėjimas, lyginant su gryno CaX ir MDEA/CaX granulių stiprio vidurkiu. Vidutinis granulių stipris po kiekvieno absorbcijos – desorbcijos ir regeneracijos procesų didėja, todėl granulių stiprio bandymas buvo atliktas su impregnuotais ir grynu CaX juos regeneravus tik tris kartus.

MDEA/C_{akt.} granulių stiprio rezultatai [16] skiriasi nuo impregnuotų ceolitų granulių stiprio rezultatų. Anglies granulėms impregnavimas MDEA tirpalais jokios pastebimo įtakos neturėjo. Atvirkščiai, MDEA/C_{akt.} susintetinto, tačiau dar nenaudotų granulių stipris sumažėja, lyginant su grynos anglies granulių stiprio vidurkiu. Susintetintų MDEA/C_{akt.} Granulių stiprio vidurkis padidėja ir viršija grynos anglies granulių stiprio vidurkį tik po 25 adsorbcijos – regeneracijos ciklų.



4.14 pav. Infraraudonojo spektro molekulinės absorbcijos spektrinės analizės spektrai: 1 – C₄H₁₀N₂/CaX; 2 – MDEA/CaX.

Infraraudonojo spektro analizė taikyta MDEA/CaX ir C₄H₁₀N₂/CaX adsorbentams, iškaitinant juos 90 °C temperatūroje, azoto aplinkoje, o vėliau prisotinant 100 % koncentracijos anglies dioksido dujomis (4.14 pav.). Šie adsorbentai buvo prisotinami ir regeneruojami vienodą kartų skaičių, siekiant nustatyti jų struktūrinius pokyčius, kurie galėjo atsirasti adsorbentą impregnuojant, adsorbuojant, regeneruojant.

Abiejuose absorbcijos juostose ties 2970-2850 ir 1466-1460 cm⁻¹ matomos smailės, priklausančios metil- ir metilen- grupėms. Kad bandiniuose yra šių grupių elementų patvirtina ir absorbcijos juostos esančios 1357 ir 1355 cm⁻¹.

Antros pagal platumą ir intensyvumą juostos absorbcijos spektre ties 3395 ir 3415 cm⁻¹ parodo, kad tiriami bandiniai savo sudėtyje turi alkoholio. Apie alkoholio buvimą įrodo ir plačiausia bei intensyviausia absorbcijos juosta, atitinkanti 1031 ir 1012 cm⁻¹. Šiame spektre dažniausiai IR spinduliuotę absorbuoja pirminiai alkoholiai.

Ryšys C-O. Šis ryšys pasireiškia tik alkoholiuose ir eteriuose bei atitinka valentinius grupės virpesius intensyvioje absorbcijos juostoje ties 1300-1400 cm^{-1} .

Esant 1020-1030 ir 1040-1050 cm^{-1} bangos skaičiams, pastebimos smailės, kurios būdingos C-O ryšio valentiniams virpesiams, o tiksliau $-\text{CH}_2\text{-OH}$ grupėje.

2965-2850 cm^{-1} virpesių srityje esančios mažo intensyvumo smailės atitinka valentinius C-H ryšių virpesius CH_2 , CH_3 ir N-CH_3 grupėse [19].

Ryšys O-H. Šis ryšys pastebimas 3600-3200 cm^{-1} spektro srityje. Tai valentiniai O-H ryšio virpesiai, kurie pasižymi intensyviausia absorbcijos juosta paminėtoje srityje. Absorbcijos juostos forma ir padėtis priklauso nuo hidroksigrupės, ar ši sudaro vandenilinį ryšį, ar ne. Susintetintų MDEA/CaX ir $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2/\text{CaX}$ adsorbentų infraraudonuosiuose spektruose matomos ryškios sugėrimo juostos, ties 3395 ir 3414 cm^{-1} . Šios juostos apibūdina hidroksigrupių virpesius, kurios tarpusavyje yra sujungtos vandeniliniiais ryšiais.

Grupių, nesujungtų vandeniliniiais $-\text{OH}$ ryšiais spektro srityje ties 3700 cm^{-1} nepastebėta.

O-H grupės deformaciniai virpesiai pastebimi 1453 ir 1470 cm^{-1} dažnių srityje. Analizės atveju virpesiai pasireiškia 1465 ir 1466 cm^{-1} srityje, kas taip pat liudija apie deformacinius vandens molekulių virpesius.

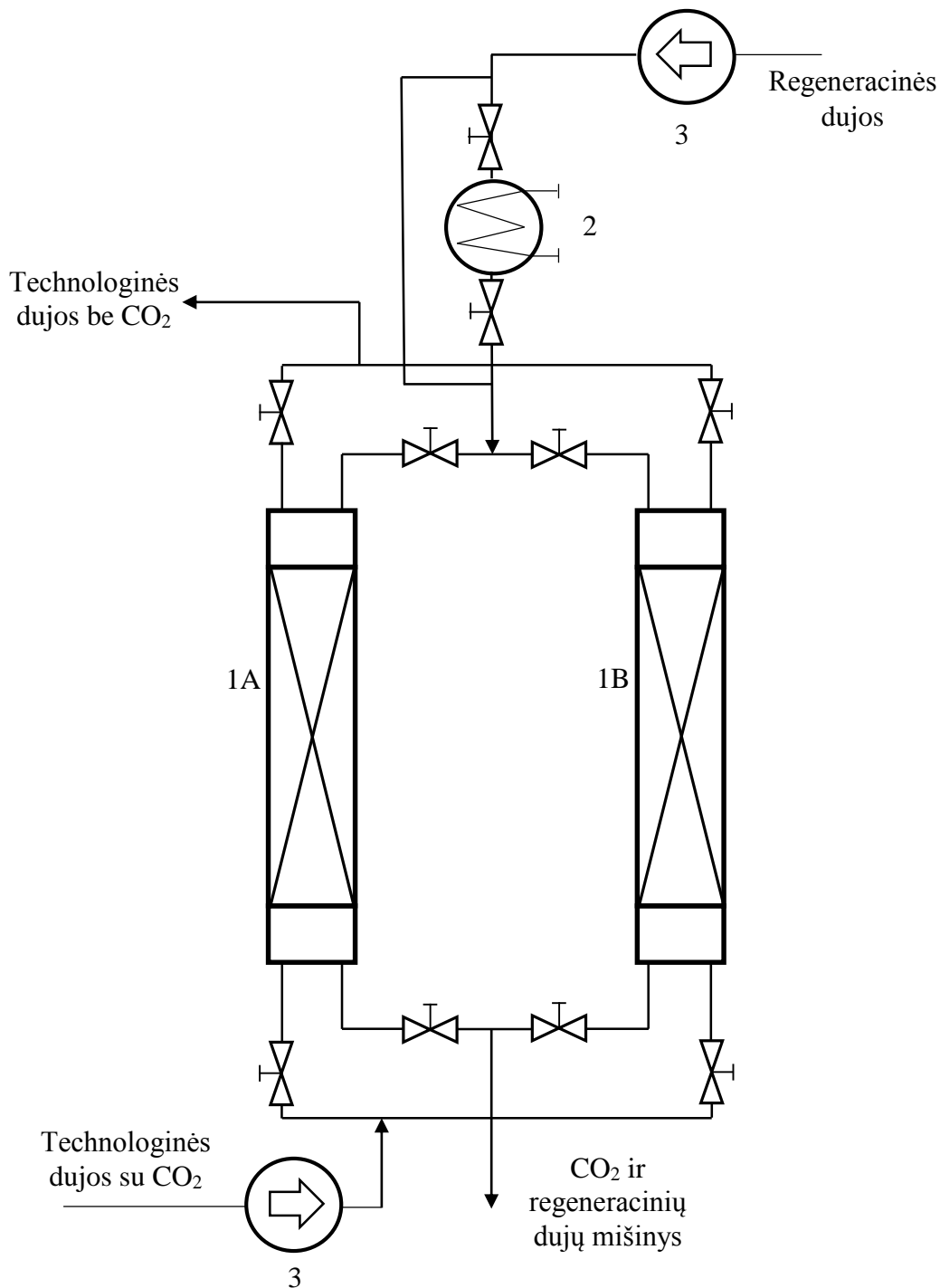
Virpesiai esantys $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ srityje, paliudija apie Si(Al)-O ryšio buvimą [20].

N-H ryšio virpesiai matomi, kaip mažo intensyvumo smailės 1540-1560 cm^{-1} spektro srityje. Šie virpesiai pasireiškia tik MDEA/CaX adsorbentui.

4.4 Technologinės rekomendacijos

4.5 lentelė. Biodujų sudėtis [33].

Dujos	Sudėtis (%)			
	Žemės ūkio atliekos	Sąvartyno atliekos	Pramoninės atliekos	Pageidaujama sudėtis
CH_4	50-80	50-80	50-70	>70
CO_2	30-50	20-50	30-50	<10
H_2	0-2	0-5	0-2	-
H_2S	0,7	0,1	0,8	<0,01
NH_3	Pėdsakai	Pėdsakai	Pėdsakai	-
CO	0-1	0-1	0-1	-
N_2	0-1	0-1	0-1	-
O_2	0-1	0-1	0-1	-



4.15 pav. Biodujų išvalymo nuo CO₂ adsorbcijos įrenginių schema: 1A, 1B – adsorberiai; 2 – šilumokaitis; 3 – kompresoriai.

Biodujų išvalymui naudojamas nuolatinio veikimo, horizontalaus tipo adsorberis (4.16 pav). Tokių adsorberių privalumai yra: didelis efektyvumas (95-98 %), pilnai pašalinamos H₂S dujos, mažos energijos sąnaudos, aukštas slėgis, kompaktiški įrengimai, galimybė dirbti su mažais debitais. Trūkumai – brangi pradinė investicija į įrengimus, sunkus įrengimų valdymas, CH₄ praradimas.

4.6 lentelė. Adsorbcijos – desorbcijos proceso parametrai biodujų išvalymui nuo CO₂.

Parametrai	Adsorbcija
Dujų debitas, m ³ /h	100
CO ₂ prieš valymą, %	20
CO ₂ po valymo, %	1

Pasirinktas adsorbentas C₄H₁₀N₂/CaX, kadangi tyrimuose šis bandinys greičiausiai adsorbavo CO₂ (V priedas). CO₂ koncentracijai didėjant nuo 20 % iki 100 %, didėja ir C₄H₁₀N₂/CaX adsorbuotas CO₂ kiekis nuo 4,45 mg/g iki 9,25 mg/g (P_B = 1 atm.).

Norint adsorbuoti 9,25 mg/g 20 % CO₂, būtina didinti slėgį nuo 1 atm. iki 5 atm.

Adsorberiai dirba esant 25-30 atm. slėgiui. Apskaičiuojame, kad esant 30 atm. slėgiui, 1 g. adsorbento C₄H₁₀N₂/CaX adsorbuos 26,7 mg/g 20 % CO₂. Esant 1000 kg. adsorbento, šis adsorbuos 26,7 kg. CO₂.

100 m³ neišvalytų dujų sraute yra 20 m³ 20 % CO₂ dujų. Apskaičiuojame, kad 26,7 kg. 20 % CO₂ yra 13,6 m³ neišvalytų dujų tūryje. Tai reiškia, kad adsorbentas C₄H₁₀N₂/CaX pajėgus išvalyti tik 68 m³ 20 % CO₂ dujų kiekį per valandą.

Išvada: pasirinktas adsorbentas C₄H₁₀N₂/CaX pajėgus išvalyti tik 68 m³ biodujų per valandą, kuriose CO₂ koncentracija yra ~20 %. Užsiduotam tikslui (100 m³) įvykdyti reiktų keisti adsorbentą, didinti slėgį adsorberiuose, naudoti kitą impregnantą su aktyvatoriais ar valyti dujas su mažesne CO₂ koncentracija.

C₄H₁₀N₂/CaX panaudojimas adsorberiuose galimas tais atvejais, kai biodujų kiekis nėra didelis (~60 m³), o CO₂ koncentracija jose neviršija 20 %. Adsorberiai turėtų būti periodinio veikimo.

Galimas panaudojimas ūkiuose, kur gaminamos biodujos nedideliais kiekiais.

IŠVADOS

1. Po 60 minučių trukmės ceolitų impregnavimo MDEA ir piperazino tirpalais, MDEA kiekis adsorbentuose yra ~32 %, piperazino ~28 %.
2. Didžiausia CO₂ adsorbcijos geba nustatyta MDEA/NaA ($\sum X_{CO_2}=18,4$ mg/g) esant ~19 – 25 °C temperatūrai ir atmosferiniam slėgiui. MDEA/CaX – 14,95 mg/g; MDEA/NaX – 17,05 mg/g; C₄H₁₀N₂/CaX – 9,25 mg/g; C₄H₁₀N₂/NaX- 8,2 mg/g.
3. Impregnavimas MDEA ir piperazino tirpalais įtakoja adsorbento granulių statinį stiprį: grynas CaX statinis stipris yra ~45,18 N/granulei; po impregnavimo MDEA tirpalu ~57,36 N/granulei; po impregnavimo C₄H₁₀N₂ tirpalu ~62,39 N/granulei.
4. Eksploatacijos metu adsorbento adsorbcijos geba mažėja iki 4 adsorbcijos – regeneracijos ciklo. Toliau praktiškai nekinta ir svyruoja ± 2 % ribose. MDEA kiekis MDEA/CaX adsorbente sumažėja po 10 adsorbcijos – regeneracijos ciklų nuo 31,58 % iki 21,18 % (masės). C₄H₁₀N₂ kiekis C₄H₁₀N₂/CaX adsorbente sumažėja nuo 28,38 % iki 14,71 % (masės).
5. Didžiausias adsorbcijos greitis nustatytas C₄H₁₀N₂/CaX: per pirmas tyrimo 15 minučių adsorbentas adsorbavo 5,4 mg/g. 100 % CO₂.
6. Technologinių dujų giliam valymui labiausiai tiktų C₄H₁₀N₂/CaX adsorbentas. Technologiniuose dujose CO₂ koncentracijai nesant didelei, galima naudoti ir MDEA/CaX.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Kusta A., Biodegalų gamybos atliekų efektyvaus panaudojimo energetinėms reikmėms technologiniuose procesuose galimybių ištyrimas ir įvertinimas ir ekonomiškai pagrįstų rekomendacijų kaip vykdant šį procesą galima mažinti biodegalų gamybos savikainą ir aplinkos taršą parengimas, studijos ataskaita, Kaunas, 2006.
2. Biliūnas T., Metanolio gamybos technologija ir joje naudojamų medžiagų statistinė analizė, magistro baigiamasis darbas, Vytauto Didžiojo universitetas, gamtos mokslų fakultetas, fizikos katedra, Kaunas, 2011.
3. Wereko – Brobby CH., Hagan E., Biomass conversion and technology. New York. 1996.
4. Versteeg G. F., Van Dijk L. A. J., Van Swaaij W. P. M., On the kinetics between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions. An overview. Chem. Eng., 1996, psl. 113-158.
5. Derks P.W.J., Carbon Dioxide Absorption in Piperazine Activated N-Methyldiethanolamine, PhD thesis, University of Twente, The Netherlands, ISBN: 90-365-2439-3.
6. И.Л. Лейтес, А.К. Аветисов, Н.В. Язвикова, С.В. Суворкин, Ю.К. Байчток, Н.В. Дудакова, К.Н. Деев, Г.В. Косарев, Исследование физико-химических свойств модифицированного МДЭА–абсорбента для тонкой очистки синтез–газа от диоксида углерода в производстве аммиака, ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва.
7. Wagner R., Lichtfers U. ir Schuda V., Removal of Carbon Dioxide from Combustion Exhaust Gases, Patent Application US 2009/0320682 A1, 31 gruodžio 2009.
8. Scott A. R., Hatcher N. A., Weiland R. H., CO₂ Removal from Syngas Using Piperazine - Activated MDEA and Potassium Dimethyl Glycinate, Optimized Gas Treating, Inc., 12337 Jones Rd., Suite 432 Houston, TX 77070.
9. Anisimova R., Brannvall E., Paliulis D., Jaskėlevičius B., Eksperimentiniai gamtinio ceolito panaudojimo sunkiųjų metalų sorbcijai iš vandeninių tirpalų tyrimai ir analizė, Aplinkos apsaugos katedra, Vilniaus Gedimino technikos universitetas. 2014.
10. Johnson, E. B. G.; Arshad, S. E. Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review. *Applied Clay Science*. 2014.
11. Yang R. T., Adsorbents. Fundamentals and applications. New Jersey, 2003, psl. 132.

12. Yang R. T., Adsorbents. Fundamentals and applications. New Jersey, 2003, psl. 159.
13. M. Guisnet, J.-P. Gilson. Zeolites for Cleaner Technologies. Imperial College Press, London, 2002.
14. I. Weitkamp J., Puppe L. Catalysis and zeolites: fundamentals and applications, Springer-Verlag, Berlin, 1999.
15. F. R. Ribeiro, A. E. Rodrigues, L. D. Rollmann, C. Naccache. Zeolites: Science and Technology. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1984.
16. Ruchajus A., CO₂ adsorbcija metildietanolamino – aktyvintos anglies adsorbentu, magistro darbas. KTU Cheminės technologijos fakultetas, Kaunas. 2009.
17. Šaučiūnas R., Baltakys K., Baltušinskas A., Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė, Lietuva, KTU Cheminės Technologijos fakultetas, ISBN: 978-9955-686-36-1, 2007. Psl.: 50 – 96.
18. Sviklas M. A., Paleckienė R., Šlinkšienė R., Minereralinių trąšų laboratoriniai darbai, mokomoji knyga, ISBN 9955-09-297-1, Kaunas. Technologija. 2002.
19. Mickevičius D., Cheminės analizės metodai 1 dalis (Spektrinė analizė), vadovėlis, Vilnius, 1998.
20. Šaučiūnas R., Baltakys K., Baltušinskas A., Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė, Lietuva, KTU Cheminės Technologijos fakultetas, ISBN: 978-9955-686-36-1, 2007. Psl.: 171 – 206.
21. Jessica Prystenski. The Impact of Biofuels on Agriculture and the Economy // Report 2008.
22. Bioenergetikos plėtros perspektyvų analizė ir būtinos priemonės, siekiant užtikrinti mokslinių tyrimų ir technologinės plėtros bioenergetikoje koordinavimą. [žiūrėta 2016 05 10]. Prieiga per internetą: http://www.lsta.lt/files/studijos/2007/5_bioenergetika.pdf
23. H. Boerrigter, Economy of Biomass-to-Liquids (BTL) plants. [žiūrėta 2016 05 18]. Prieiga per internetą: <http://www.ecn.nl/docs/library/report/2006/c06019.pdf>
24. Fischer Tropsch Synthesis. [žiūrėta 2016 05 20]. Prieiga per internetą: http://www.tc2.ch.tum.de/fileadmin/tuchtc2/www/ICP1/ICP1_1314/9-FT_synthesis-2013_PW.pdf
25. Arno de Klerk, Gas to liquids conversion. [žiūrėta 2016 05 22]. Prieiga per internetą: http://www.arpa-e.energy.gov/sites/default/files/documents/files/De_Klerk_NatGas_Pres.pdf
26. Carbon dioxide absorption in piperazine activated N-methyldiethanolamine. [žiūrėta 2016 05 23]. Prieiga per internetą: <http://doc.utwente.nl/57600/>

27. Tonbul, Y.; Zahmakiran, M.; Özkar, S. Iridium(0) nanoparticles dispersed in zeolite framework: A highly active and long-lived green nanocatalyst for the hydrogenation of neat aromatics at room temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014.
28. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2011. [žiūrėta 2016 05 24]. Prieiga per internetą:
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/mcs-2011-zeoli.pdf>
29. Robert L. Virta, Zeolites. [žiūrėta 2016 05 24]. Prieiga per internetą:
<http://www.zeolite-products.com/ktml2/files/uploads/zeolites.pdf>
30. David Chiche, Chantal Diverchy, Anne-Claire Lucquin, Fabien Porcheron, Françoise Defoort, Synthesis gas purification, 2013, Prancūzija.
31. Hermann Hofbauer, Reinhard Rauch, Karl Ripfel-Nitsche, Report on Gas Cleaning for Synthesis Applications. [žiūrėta 2016 05 27]. Prieiga per internetą:
https://ec.europa.eu/energy/intelligent/projects/sites/iee-projects/files/projects/documents/thermalnet_report_on_syngas_cleaning.pdf
32. J.I. Huertas, N. Giraldo and S. Izquierdo, Removal of H₂S and CO₂ from Biogas by Amine Absorption. [žiūrėta 2016 05 30]. Prieiga per internetą:
<http://www.intechopen.com/books/mass-transfer-in-chemical-engineering-processes/removal-of-h2s-and-co2-from-biogas-by-amine-absorption>
33. Edelman W., Schleiss K. Ecologic, energetic and economic comparison of treating biogenic wastes by digesting, composting or incinerating. Switzerland. 1999.
34. Kveselis V., Dzejenavičienė F. Potencialios inovacinės technologijos, naudojant biomą. Kaunas. 2007.

CURRICULUM VITAE

Vardas	Igoris
Pavardė	Vilčinskas
Gimimo data	1991 07 02
Gimimo vieta	Jonava
1998 – 2002	Mokėsi Jonavos pradinėje Lakštingalos mokykloje.
2002 – 2003	Mokėsi Jonavos Raimundo Samulevičiaus vidurinėje mokykloje.
2003 – 2010	Mokėsi Jonavos Jeronimo Ralio vidurinėje mokykloje.
2006 – 2009	Mokėsi Jonavos Achemos mokymo centre.
2010 – 2014	Studijavo Kauno technologijos universitete Cheminės technologijos ir inžinerijos fakultete cheminės technologijos ir inžinerijos studijų programoje ir įgijo kvalifikacinį bakalauro laipsnį.
2014 – 2016	Studijavo Kauno technologijos universitete Cheminės technologijos fakultete chemijos krypties magistratūroje.

PRIEDAI

I priedas. Granulių stiprio nustatymas.

CaX grynas	Bandinio nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Granulių stipris, N/cm ²	21	22	20,1	15,7	13,6	16,8	15,6	11,1	15,8	22,2
	Bandinio nr.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	Granulių stipris, N/cm ²	18,6	20,2	15,3	12,8	19,6	20,2	14,4	17,7	18,5	16,4
CaX 100% PIPE	Bandinio nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Granulių stipris, N/cm ²	21,1	12,4	25,4	24	27,4	29,2	21,6	28,7	25,3	27
	Bandinio nr.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	Granulių stipris, N/cm ²	23,6	25,4	24,8	21,2	19,9	28,7	27,1	25,5	20,3	21,4
CaX 100% MDEA	Bandinio nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Granulių stipris, N/cm ²	25,7	17,9	15,9	23,6	13,4	17,2	22,6	25,8	28,7	24,7
	Bandinio nr.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	Granulių stipris, N/cm ²	24,3	21,6	19,2	26,6	16,8	21,3	24,8	24,9	27,5	18,8

II priedas. Grynų ceolitų NaX, CaX, NaA adsorbcijos tyrimų rezultatai.

Medžiaga	Eil. nr.		1	2	3	4	5	6	7
	Trukmė, t		0	15	30	45	60	75	90
NaX	1 bandymas	Adsorbento masė, mg	2929,5	2992	2993,6	2994,2	2994,9	2996,4	2997,9
	2 bandymas	Adsorbento masė, mg	2929,3	2991,8	2993,2	2993,9	2994,6	2996	2997,6
	Vidurkis	Adsorbento masė, mg	2929,4	2991,9	2993,4	2994,05	2994,75	2996,2	2997,75
	1 bandymas	ΣX_{CO_2} , mg/g	0	62,5	64,1	64,7	65,4	66,9	68,4
	2 bandymas	ΣX_{CO_2} , mg/g	0	62,5	64	64,65	65,35	66,8	68,35
	Vidurkis	ΣX_{CO_2} , mg/g	0	62,5	64,05	64,675	65,375	66,85	68,375
CaX	1 bandymas	Adsorbento masė, mg	2967	3038,8	3041,6	3042,5	3044,2	3046,8	3048,4
	2 bandymas	Adsorbento masė, mg	2966,7	3038,5	3041,1	3042,2	3044	3046,2	3048
	Vidurkis	Adsorbento masė, mg	2966,85	3038,65	3041,35	3042,35	3044,1	3046,5	3048,2
	1 bandymas	ΣX_{CO_2} , mg/g	0	71,8	74,6	75,5	77,2	79,8	81,4
	2 bandymas	ΣX_{CO_2} , mg/g	0	71,8	74,4	75,5	77,3	79,5	81,3
	Vidurkis	ΣX_{CO_2} , mg/g	0	71,8	74,5	75,5	77,25	79,65	81,35
NaA	1 bandymas	Adsorbento masė, mg	2904,3	2915,6	2922,5	2926	2929,6	2932,2	2934,3
	2 bandymas	Adsorbento masė, mg	2904	2915,2	2922,2	2925,9	2929,3	2932	2934,1
	Vidurkis	Adsorbento masė, mg	2904,15	2915,4	2922,35	2925,95	2929,45	2932,1	2934,2
	1 bandymas	ΣX_{CO_2} , mg/g	0	11,3	18,2	21,7	25,3	27,9	30
	2 bandymas	ΣX_{CO_2} , mg/g	0	11,2	18,2	21,9	25,3	28	30,1
	Vidurkis	ΣX_{CO_2} , mg/g	0	11,25	18,2	21,8	25,3	27,95	30,05

III priedas. NaX 100 % MDEA, NaX 50:50 % MDEA:C₂H₅OH, NaX 50:50 % MDEA:H₂O adsorbcijos tyrimų rezultatai.

Medžiaga	Eil. nr.		1	2	3	4	5	6	7
	Trukmė, t		0	15	30	45	60	75	90
NaX 100 % MDEA	1 bandymas	Adsorbento masė, mg	2819,1	2824,5	2828,2	2830,9	2833,1	2834,9	2836,6
	2 bandymas	Adsorbento masė, mg	2784,3	2788,7	2791,9	2794,7	2796,9	2799	2800,9
	Vidurkis	Adsorbento masė, mg	2801,7	2806,6	2810,05	2812,8	2815	2816,95	2818,75
	1 bandymas	ΣX _{CO2} , mg/g	0	5,4	9,1	11,8	14	15,8	17,5
	2 bandymas	ΣX _{CO2} , mg/g	0	4,4	7,6	10,4	12,6	14,7	16,6
	Vidurkis	ΣX _{CO2} , mg/g	0	4,9	8,35	11,1	13,3	15,25	17,05
NaX 50:50 % MDEA:C ₂ H ₅ OH	1 bandymas	Adsorbento masė, mg	2776,5	2780,5	2784	2786,5	2789,6	2791,6	2793,5
	2 bandymas	Adsorbento masė, mg	2775	2779,8	2783,5	2786,7	2789,7	2792,2	2794,9
	Vidurkis	Adsorbento masė, mg	2775,75	2780,15	2783,75	2786,6	2789,65	2791,9	2794,2
	1 bandymas	ΣX _{CO2} , mg/g	0	4	7,5	10	13,1	15,1	17
	2 bandymas	ΣX _{CO2} , mg/g	0	4,8	8,5	11,7	14,7	17,2	19,9
	Vidurkis	ΣX _{CO2} , mg/g	0	4,4	8	10,85	13,9	16,15	18,45
NaX 50:50 % MDEA:H ₂ O	1 bandymas	Adsorbento masė, mg	3009,5	3013,5	3015,8	3018	3020,4	3022,4	3024,3
	2 bandymas	Adsorbento masė, mg	3013,5	3018	3021,2	3023,7	3026,3	3028,4	3031
	Vidurkis	Adsorbento masė, mg	3011,5	3015,75	3018,5	3020,85	3023,35	3025,4	3027,65
	1 bandymas	ΣX _{CO2} , mg/g	0	4	6,3	8,5	10,9	12,9	14,8
	2 bandymas	ΣX _{CO2} , mg/g	0	4,5	7,7	10,2	12,8	14,9	17,5
	Vidurkis	ΣX _{CO2} , mg/g	0	4,25	7	9,35	11,85	13,9	16,15

IV priedas. CaX 100 % MDEA, CaX 50:50 % MDEA:C₂H₅OH, CaX 50:50 % MDEA:H₂O adsorbcijos tyrimų rezultatai.

Medžiaga	Eil. nr.		1	2	3	4	5	6	7
	Trukmė, t		0	15	30	45	60	75	90
CaX 100 % MDEA	1 bandymas	Adsorbento masė, mg	2872,2	2877	2879,6	2881,9	2883,9	2885,8	2887,3
	2 bandymas	Adsorbento masė, mg	2919,4	2924	2926,6	2928,8	2930,8	2932,6	2934,2
	Vidurkis	Adsorbento masė, mg	2895,8	2900,5	2903,1	2905,35	2907,35	2909,2	2910,75
	1 bandymas	ΣX _{CO2} , mg/g	0	4,8	7,4	9,7	11,7	13,6	15,1
	2 bandymas	ΣX _{CO2} , mg/g	0	4,6	7,2	9,4	11,4	13,2	14,8
	Vidurkis	ΣX _{CO2} , mg/g	0	4,7	7,3	9,55	11,55	13,4	14,95
CaX 50:50 % MDEA:C ₂ H ₅ OH	1 bandymas	Adsorbento masė, mg	2987,2	2991,6	2995	2998	3000,4	3002,7	3003,9
	2 bandymas	Adsorbento masė, mg	2982,5	2987	2990,9	2994,1	2996,6	2998,9	3001,2
	Vidurkis	Adsorbento masė, mg	2984,85	2989,3	2992,95	2996,05	2998,5	3000,8	3002,55
	1 bandymas	ΣX _{CO2} , mg/g	0	4,4	7,8	10,8	13,2	15,5	16,7
	2 bandymas	ΣX _{CO2} , mg/g	0	4,5	8,4	11,6	14,1	16,4	18,7
	Vidurkis	ΣX _{CO2} , mg/g	0	4,45	8,1	11,2	13,65	15,95	17,7
CaX 50:50 % MDEA:H ₂ O	1 bandymas	Adsorbento masė, mg	2816,7	2820	2823,3	2825,9	2827,9	2829,6	2831,2
	2 bandymas	Adsorbento masė, mg	2785,5	2789,5	2792,2	2794,3	2796,1	2797,6	2798,8
	Vidurkis	Adsorbento masė, mg	2801,1	2804,75	2807,75	2810,1	2812	2813,6	2815
	1 bandymas	ΣX _{CO2} , mg/g	0	3,3	6,6	9,2	11,2	12,9	14,5
	2 bandymas	ΣX _{CO2} , mg/g	0	4	6,7	8,8	10,6	12,1	13,3
	Vidurkis	ΣX _{CO2} , mg/g	0	3,65	6,65	9	10,9	12,5	13,9

V priedas. C₄H₁₀N₂/NaX ir C₄H₁₀N₂/CaX adsorbcijos tyrimų rezultatai

Medžiaga	Eil. nr.		1	2	3	4	5
	Trukmė, t		0	15	30	45	60
NaX 100 % C ₄ H ₁₀ N ₂	1 bandymas	Adsorbento masė, mg	2797,5	2801,2	2803	2805	2806,8
	2 bandymas	Adsorbento masė, mg	2788,8	2791,5	2793	2794,4	2795,9
	Vidurkis	Adsorbento masė, mg	2793,15	2796,35	2798	2799,7	2801,35
	1 bandymas	ΣX _{CO₂} , mg/g	0	3,7	5,5	7,5	9,3
	2 bandymas	ΣX _{CO₂} , mg/g	0	2,7	4,2	5,6	7,1
	Vidurkis	ΣX _{CO₂} , mg/g	0	3,2	4,85	6,55	8,2
CaX 100 % C ₄ H ₁₀ N ₂	1 bandymas	Adsorbento masė, mg	2899,5	2904,2	2906,1	2907	2908
	2 bandymas	Adsorbento masė, mg	2846	2852,1	2853,5	2854,7	2856
	Vidurkis	Adsorbento masė, mg	2872,75	2878,15	2879,8	2880,85	2882
	1 bandymas	ΣX _{CO₂} , mg/g	0	4,7	6,6	7,5	8,5
	2 bandymas	ΣX _{CO₂} , mg/g	0	6,1	7,5	8,7	10
	Vidurkis	ΣX _{CO₂} , mg/g	0	5,4	7,05	8,1	9,25

VI priedas. NaX 50 : 50 % C₄H₁₀N₂:C₂H₅OH ir CaX 50 : 50 % C₄H₁₀N₂:C₂H₅OH adsorbcijos tyrimų rezultatai.

Medžiaga	Eil. nr.		1	2	3	4	5
	Trukmė, t		0	15	30	45	60
NaX 50:50 % C ₄ H ₁₀ N ₂ :C ₂ H ₅ OH	1 bandymas	Adsorbento masė, mg	2788,8	2791,5	2793	2794,4	2795,9
	2 bandymas	Adsorbento masė, mg	2862	2865,3	2867,4	2868,9	2870,2
	Vidurkis	Adsorbento masė, mg	2825,4	2828,4	2830,2	2831,65	2833,05
	1 bandymas	ΣX _{CO2} , mg/g	0	2,7	4,2	5,6	7,1
	2 bandymas	ΣX _{CO2} , mg/g	0	3,3	5,4	6,9	8,2
	Vidurkis	ΣX _{CO2} , mg/g	0	3	4,8	6,25	7,65
CaX 50:50 % C ₄ H ₁₀ N ₂ :C ₂ H ₅ OH	1 bandymas	Adsorbento masė, mg	2979,5	2983,1	2984,4	2985,9	2987,2
	2 bandymas	Adsorbento masė, mg	2973,2	2976,5	2978,3	2980	2982,1
	Vidurkis	Adsorbento masė, mg	2976,35	2979,8	2981,35	2982,95	2984,65
	1 bandymas	ΣX _{CO2} , mg/g	0	3,6	4,9	6,4	7,7
	2 bandymas	ΣX _{CO2} , mg/g	0	3,3	5,1	6,8	8,9
	Vidurkis	ΣX _{CO2} , mg/g	0	3,45	5	6,6	8,3

VII priedas. Adsorbcijos tyrimų rezultatai, kai CO₂ koncentracija mišinyje su N₂ palaipsniui mažėja.

Medžiaga	Eil. nr.	1	2	3	4	5
	Trukmė, t	0	15	30	45	60
100 % C ₄ H ₁₀ N ₂ /CaX (100 % CO ₂)	Adsorbento masė, mg	2872,75	2878,15	2879,8	2880,85	2882
	ΣX _{CO₂} , mg/g	0	5,4	7,05	8,1	9,25
100 % C ₄ H ₁₀ N ₂ /CaX (80:20 % CO ₂ :N ₂)	Adsorbento masė, mg	2872	2875,4	2877,2	2878,1	2878,9
	ΣX _{CO₂} , mg/g	0	3,4	5,2	6,1	6,9
100 % C ₄ H ₁₀ N ₂ /CaX (60:40 % CO ₂ :N ₂)	Adsorbento masė, mg	2848	2850,3	2851,6	2852,5	2853,4
	ΣX _{CO₂} , mg/g	0	2,3	3,6	4,5	5,4
100 % C ₄ H ₁₀ N ₂ /CaX (40:60 % CO ₂ :N ₂)	Adsorbento masė, mg	2845,3	2847,4	2848,7	2849,6	2850,5
	ΣX _{CO₂} , mg/g	0	2,1	3,4	4,3	5,2
100 % C ₄ H ₁₀ N ₂ /CaX (20:80 % CO ₂ :N ₂)	Adsorbento masė, mg	2836,4	2838,3	2839,5	2840,4	2841,2
	ΣX _{CO₂} , mg/g	0	1,9	3,1	4	4,8