



Pannon Egyetem
Intézményi Tudományos Diákköri
Konferencia
2022



Különböző hőmérsékleten kezelt zeolitok regenerációs ciklusainak vizsgálata

Készítette: Székely Nóra

Témavezető: Zsinka Viktória

Mérnöki Kar, MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

A pályamunka lezárásának dátuma: 2022. 11.06.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
2. Irodalmi áttekintés.....	2
2.1. Főbb alapanyagok.....	2
2.1.1. Biomassza.....	2
2.1.1.1. Biomassza elgázosítása.....	3
2.1.2. Műanyagok.....	4
2.1.2.1. Műanyagok elgázosítása.....	7
2.2. Gáztisztítás.....	8
2.2.1. Hideg gáztisztítás.....	8
2.2.2. Meleg gáztisztítás.....	10
2.3. Adszorpció.....	13
2.4. Zeolitok, mint adszorbensek.....	16
2.4.1. Zeolitok jellemzése.....	16
2.4.2. Zeolitok alkalmazása szén-dioxid megkötésre.....	19
2.4.3. Klinoptilolit alkalmazása.....	20
2.5. Deszorpció és regenerálás.....	21
3. Mérési eredmények.....	23
3.1. Alkalmazott anyagok.....	23
3.2. Berendezés.....	23
3.3. Termékanalitika.....	24
3.4. Kísérleti eredmények.....	24
3.4.1. Tömegállandóság vizsgálata.....	24
3.4.2. Szén-dioxid megkötés vizsgálata.....	25
3.4.3. Szemcseméret-eloszlás vizsgálata.....	28
4. Konklúzió.....	30

1. Bevezetés

A fosszilis és az alternatív anyagok termikus hasznosítása során keletkezett gáztermékek nagy mennyiségben tartalmaznak szennyezőket. Az alternatív alapanyagok, mint a biomassza pirolízise, gázosítása során a gáztermék az alapanyagtól függően számos komponenst (CO_2 , H_2S , könnyebb szénhidrogének, HCl , NH_3) tartalmazhat a szintézisgáz (H_2 , CO) mellett, melyek eltávolítása szükséges a további felhasználás miatt. Annak érdekében, hogy a gáztermék további eljárásokban felhasználható legyen, tisztaságát tekintve számos elvárásnak kell megfelelnie. A keletkezett gáztermék komponenseit vizsgálva a szén-dioxid eltávolítása kulcsfontosságú, mivel a környezetre negatív hatással rendelkezik, emellett egyes eljárásokban, pl. Fischer-Tropsch szintézis, katalizátorméreg. A főbb tisztítási eljárások közül az abszorpciót és az adszorpciót fontos megemlíteni. Előbbinél a leggyakoribb módszer a különböző aminosavat (pl. MEA, DEA) alkalmazó eljárás vagy a lúgos mosás. Az adszorpciót tekintve különböző fém-oxidokat, aktív szenet, zeolitokat alkalmaznak, melyek nagy BET felülettel és pórustérfogattal rendelkeznek.

A kutatási munka folyamán modellelegetből, különböző hőmérsékleten kezelt természetes zeolitok regenerációs ciklusainak vizsgálata történik gázkromatográfiás meghatározási módszer segítségével. A TDK munkám során klinoptilolitot alkalmaztam, mely egy természetes zeolit illetve ennek az ismételt regenerációs ciklusában történő változásait vizsgáltam a szén-dioxid megkötő képességre fókuszálva.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Főbb alapanyagok

2.1.1. Biomassza

A globális felmelegedéssel és az éghajlatváltozással kapcsolatos problémák és azok megoldása, főként a szén-dioxid és egyéb üvegházhatású gázok emissziójának csökkentésére irányuló törekvések napjainkban előtérbe kerülnek. A cél minél több megújuló energiaforrás használata, melyben a nap- és szélenergia mellett nagy szerepet kap a biomasszák felhasználása. A biomasszák nagy előnye más megújuló energiaforrással szemben, hogy a környezeti hatásoktól függetlenül is alkalmazhatóak energiatermelésre. A nem megújuló energiaforrásokkal (szén, földgáz, kőolaj) szemben a biomassza a világ legtöbb pontján megtalálható vagy előállítható. Az elgázosítás során többféle alapanyagból is előállítható szintézisgáz, amelyből utána energia termelése és energiahordozók előállítása is lehetséges. Az így kapott legfőbb energiahordozók a hő, elektromos áram, bioüzemanyagok és a hidrogén. Az elgázosítás parciális oxidációval történik, magas hőmérsékleten valamilyen oxidálószer jelenlétében, ami lehet levegő, tiszta oxigén vagy vízgőz. A keletkező gázelegy összetétele nagyban függ a biomassza típusától, annak összetételétől, az oxidálószerrel és az alkalmazott hőmérséklettől, valamint a tartózkodási időtől [1].

A főbb típusok a fásszárú-, lágyszárú- és vízínövényekből származó biomasszák, valamint a különböző hulladékokból származó biomasszák is külön kategóriát képeznek. A fásszárú kategóriába tartozó növények szerkezete szorosan kapcsolódó cellulóz és lignin rostokból áll. A lágyszárú kategóriába tartozók ezzel szemben kevésbé szoros rostokat tartalmaznak, jelentősen kisebb a cellulóz és lignin tartalmuk a fásszárúaknál. A vízínövények legjelentősebb eltérése a másik két kategóriától az, hogy ennek a típusnak kiemelkedően magas a nedvességtartalma. A hulladékok közé főként a szennyvíztisztításból származó hulladékokat és az állati eredetű biomasszát soroljuk, ezek többsége is igen nagy nedvességtartalommal rendelkezik. Az **1. táblázat** összefoglalja a különböző típusok főbb jellemzőit [2].

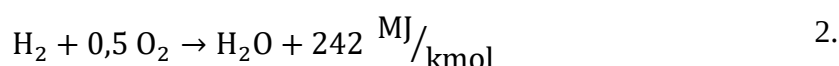
1. táblázat: Biomassza típusok összehasonlítása [2]

Típus	Fásszárú növény	Lágyszárú növény	Vízinövény	Hulladék
Példa	Kezeletlen fa	Fű	Alga	Trágya
Nedvességtartalom [m/m%]	18,6	29,8	31,9	74
Fűtőérték [kJ/kg]	18,772	18,298	23,147	18,906
Illékonyanyag tartalom [m/m%]	81,9	82,5	85,2	80,9
Hamutartalom [m/m%]	2,2	6,9	6,1	28,5
Cellulóz tartalom [m/m%]	39,8	43,9	30	23,1
Lignin tartalom [m/m%]	24,8	10,9	-	11,3

2.1.1.1. Biomassza elgázosítása

Az elgázosítás olyan technológiai eljárást jelöl mely során az alapanyagok magas hőmérsékleten történő termokémiai átalakítása megy végbe, ez a folyamat gyakran parciális oxidációval jár. A keletkező termékgáz a szintézisgáz, amely fő komponensei a szén-monoxid, hidrogén, szén-dioxid, vízgőz, metán, nitrogén, valamint pernye és kátrány. Az elgázosítás egy reaktorban játszódik le oxidálószer (általában tiszta oxigén), gőz és levegő jelenlétében [3].

A folyamat jellemzően négy lépésre bontható: szárítás, pirolízis, oxidáció és redukció. Mivel az alapanyag általában 5-35% nedvességtartalommal rendelkezik ezért szükséges a szárítása, hogy a benne lévő víz eltávolításra kerüljön. A pirolízis a biomassza termikus bomlását jelenti oxigénmentes környezetben, melynek során a szilárd, szénalapú alapanyagok az elsődleges reakciók során elgőzölögnek, a maradékból pedig másodlagos reakciók során szén és hamu keletkezik. A pirolízis során keletkező termékek összetételét jelentősen befolyásolja az alapanyag összetétele és a műveleti paraméterek. Az oxidáció magas hőmérsékleten (975-1275K), levegő (oxigén, vízgőz, nitrogén, argon) jelenlétében lejátszódó folyamat. A folyamat az 1. és 2. reakcióegyenletek alapján játszódik le.



Redukció során a reakciók magas hőmérsékleten, oxigéntől elzárva játszódnak le. Ebben a lépésben a reakciók lejátszódásához hő szükséges, ezért a kilépő gázelegy hőmérséklete

csökkenni fog. Amennyiben a teljes elgázosítási folyamat lejátszódik akkor az alapanyag összes széntartalma szén-monoxiddá alakul [4].

Biomassza gázosításakor a keletkező termékelegy fő szennyezőkomponensei a kátrány, nitrogén-és kéntartalmú vegyületek, valamint különböző halogének és alkálifémek.

Kátrány alatt olyan szerves vegyületeket értünk, amelyek a benzolnál nagyobb molekulatömeggel rendelkeznek, főként oxigenátok, fenolvegyületek, olefinek, aromás- és poliaromás szénhidrogének. A szintézisgázban megjelenő mennyisége attól függ, hogy a műveletet milyen anyagon és milyen körülmények között végezzük, valamint a gázosító anyag típusa is befolyásolja [5].

A biomasszában található nitrogénből ammónia, hidrogén-cianid és nitrogén-oxidok keletkezhetnek. A termék-gázban az ammónia jelenik meg a legnagyobb mennyiségben (350-18.000 ppmv betáptól függően). Az ammónia-képződést a műveleti paraméterek közül a hőmérséklet befolyásolja a legjobban, 800°C alatt a biomasszában lévő nitrogén 60 m/m%-a ammóniává alakul. Azonban 800°C fölött főként N₂ fog keletkezni a biomassza nitrogéntartalmából. Kénből elsősorban hidrogén-szulfid, karbonil-szulfid és szén-diszulfid keletkezik. A termék-gázban legnagyobb mennyiségben a hidrogén-szulfid jelenik meg (100ppmv). A halogéneket hidrogén-halidok (pl. HCl) formájában kapjuk meg, a fémek pedig főként alkálifémek (Na, K főleg) melyek a biomasszában lévő sókból keletkeznek [6].

2.1.2. Műanyagok

Napjainkban a környezetterhelés igen jelentős részét a műanyag-hulladékok nem megfelelő feldolgozása és kezelése jelenti. Magyarországon 2019-ben 1,6 millió tonna műanyag alapanyagot állítottak elő, legnagyobb részben polietilént, polipropilént, PVC-t és polisztirolt. Az ezekből keletkező hulladékot hulladéklerakókban és -égetőkben kezelik, viszont ezek az eljárások jelentős szén-dioxid emisszióval járnak. Igaz, hogy újra felhasználható és újrahasznosítható anyagokról van szó, mégis egy idő után szemét vagy nem újrahasznosítható termék keletkezik belőlük. Annak érdekében, hogy ezt csökkenteni tudjuk több eljárás során is kísérleteznek a műanyag hulladék átalakításával valamilyen értékesebb terméké vagy energiahordozóvá [7].

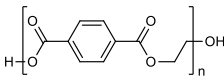
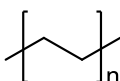
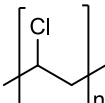
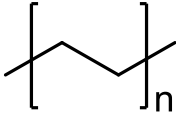
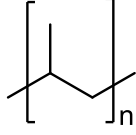
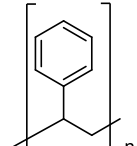
A műanyag-hulladékból általánosan kémiai újrahasznosítás útján állítanak elő értékesebb termékeket, például magas fűtőértékkel rendelkező olajokat, különböző szénhidrogéneket és szintézisgázt. A leggyakrabban alkalmazott eljárások a pirolízis, reformálás és gázosítás.

Ezeket a folyamatokat jellemzően magas hőmérsékleten játszatják le, mivel standard körülmények között a műanyagok kémiaiilag inertnek tekinthetők. Gyakori a katalizátorok alkalmazása, mivel segítségükkel jelentősen növelhető a reakció lejátszódási sebessége, a termékszelektivitás és a folyamat hatékonysági foka. Az említett folyamatok ipari méretben történő megvalósítását jelentősen akadályozza a műanyag hulladékok jellege, mivel ezek rendszerint szennyezett és/vagy kevert formában érkeznek feldolgozásra. Továbbá az alkalmazott katalizátorok is a legtöbb esetben még fejlesztés alatt állnak, így előfordulhat, hogy nem megfelelő a szelektivitásuk vagy a stabilitásuk [8].

Műanyag hulladék újrahasznosítása során több kihívással is szembe kell nézni. Figyelembe kell venni, hogy a szennyezett hulladék nem feltétlenül hasznosítható újra, valamint a műanyag előállítás során alkalmazott lágyítószer, hőstabilizátorok, színezékek, antisztatikus anyagok és égésgátlók mind problémát okozhatnak a feldolgozás során, mivel a pontos mennyiségük nem meghatározott és ezáltal az adott műanyag pontos összetétele sem ismerhető meg.

A **2. táblázat** bemutatja a hulladékban leggyakrabban előforduló polimereket és fontosabb tulajdonságaikat. Kémiai úton újrahasznosítható műanyagok a hőre lágyulók, köszönhetően alacsony szennyezőtartalmuknak és egyszerű gyűjthetőségüknek. A poliolefin (HDPE, LDPE, PP) kémiaiilag igen ellenállóak és jó dielektromos tulajdonságokkal rendelkeznek, viszont közülük általában csak a HDPE kerül újrahasznosításra. A PVC a vinil-klorid monomer klórozásával keletkezik, ezért fontos az elválasztása a kevert hulladékból mivel újrahasznosítás előtt szükséges a dehidroklórozása. A PS a sztirol polimerizálásával jön létre, igen széles a sűrűségtartománya, ami nehezé teszi az ez alapján történő válogatást [8].

2. táblázat: A műanyag hulladékban leggyakrabban előforduló polimerek [8]

	PET	HDPE	PVC
Szerkezet			
Leggyakoribb felhasználás	PET-palack, élelmiszer tároló edények	tejes doboz, játékok, tisztálkodószerek csomagolása, csövek	csövek, kábelszigetelés, nyílászárók, padlóburkolat
Globális termelése (2019)	38 Mt (10,3%)	57 Mt (15,5%)	39 Mt (10,6%)
Globális műanyag hulladék termelése (2019)	36 Mt	46 Mt	18 Mt
Újrahasznosíthatóság	széleskörben újrahasznosított	széleskörben újrahasznosított	a klórtartalom miatt nem hasznosítható újra a többivel együtt
Újrahasznosítás aránya [%]	19,5	10	0
	LDPE	PP	PS
Szerkezet			
Felhasználás	zacskók, bevásárlótáskák, mezőgazdasági fóliák, tálcák	élelmiszerek csomagolása, bőröndök, autóiipari alkatrészek	csomagolóanyag, hungarocell, műanyag evőeszközök
Globális termelése (2019)	68 Mt (18,5%)	69 Mt (18,7%)	29 Mt (7,9%)
Globális műanyag hulladék termelése (2019)	63 Mt	57 Mt	18 Mt
Újrahasznosíthatóság	nehéz mert nem viseli jól a mechanikai terhelést	általában nem újrahasznosítható	nehezen szétválogatható, de néha újrahasznosítják
Újrahasznosítás aránya [%]	5	1	1

2.1.2.1. *Műanyagok elgázosítása*

A műanyagok elgázosítása egy termokémiai újrahasznosítási folyamat, melynek során a műanyag hulladékból szintézisgáz keletkezik. A folyamat 700-1000°C-on játszódik le, a szénhidrogének parciális oxidációjával valamilyen gázosító reagens (oxigén, levegő, gőz) jelenlétében.

A keletkező szintézisgáz legnagyobb részben szén-monoxidból, hidrogénből, szén-dioxidból és metánból áll, kis mennyiségben más szénhidrogének is megtalálhatóak benne. Különböző gázosító reagenseket alkalmazva a termék minősége is jelentősen változik. Tiszta oxigénnel történő gázosítás során magas fűtőértékű szintézisgázt kapunk termékként, viszont a tiszta oxigén beszerzése megnöveli az eljárás költségeit. Levegővel történő elgázosítás során a keletkező termék fűtőértéke alacsonyabb lesz, mivel az inert nitrogén felhígítja azt. Ez a termék kiválóan alkalmazható kazánokban vagy turbinákban, viszont kémiai szintézisre nem alkalmas. A gőzzel történő elgázosítás ezzel szemben magas fűtőértékű, nitrogén-szegény szintézisgázt eredményez, mely magas hidrogén: szén-monoxid aránnyal rendelkezik. Fontos a megfelelő levegő-tüzelőanyag arány beállítása mivel, ha ez túl alacsony akkor a gáztermelés is jelentősen csökken viszont, ha túl magas akkor könnyen lejártszódik a teljes égés és ez a szén-dioxid keletkezésének kedvez a szintézisgázéval szemben. Az optimális arány 0,2-0,3 közötti érték. Ennek az eljárásnak a hátránya, hogy az endoterm reakciók nagy energiaigénnyel játszódnak le melynek előállítása jelentős pluszköltség lehet a technológia tervezése során [7].

A gázosítás egy- vagy többfokozatú gázosító rendszerben is végbe mehet. Az egyfokozatú rendszerek, katalizátor alkalmazásával megfelelőek a műanyag hulladék szénrel, települési szilárd hulladékkal, gumival vagy biomasszával történő együttes elgázosítására. A reakciót olivin (magnézium-vas-szilikát) katalizátor jelenlétében lejátszva jóval kevesebb kátrány keletkezik, ami jobb minőségű szintézisgázt eredményez. A többfokozatú elgázosítás több lehetőséget kínál illékonyabb komponensek szintézisgázzá való alakítására. Az eljárás hatékonysága katalizátorokkal vagy más műveletekkel (például reformálás) való kombinálással jelentősen növelhető. A katalizátor csökkenti a krakkolási és reformálási reakciók aktiválási energiáját, valamint a nitrogén-oxidok és kén-oxidok emisszióját is. A legjobb katalizátor tisztább szintézisgáz előállításához az aktív szén nikkellal hordozóval, mivel a nikkel megnöveli a keletkező hidrogén mennyiségét, az aktív szén pedig csökkenti a keletkező kátrány mennyiségét. A folyamat során katalizátorként aktív szén, dolomit és nikkel alkalmazható viszont ezek hatásfokát a savasság, a pórusméret- és szerkezet is befolyásolhatja [8].

Összességében elmondható, hogy az elgázosítás előnye az, hogy nagy méretben is megvalósítható és kátrány mentes, hidrogénben gazdag szintézisgáz keletkezik az eljárás során. Hátránya lehet a nagy energiaigény, a tiszta oxigén alkalmazása esetén az oxigén előállításának költsége is jelentős [9].

2.2. Gáztisztítás

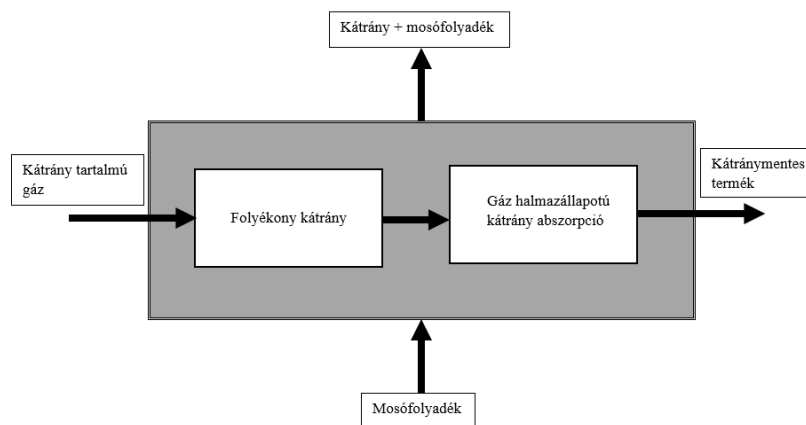
2.2.1. Hideg gáztisztítás

Az eljárást általában szobahőmérsékleten vagy alacsonyabb hőmérsékleten végzik. Két fajta különböztethető meg, a nedves- és a száraz hideg gáztisztítás. Nedves, hideg gáztisztítás során a szennyező anyagokat adszorpcióval vagy abszorpcióval, esetleg a kettő kombinációjával távolítják el. A leggyakrabban alkalmazott műveleti egységek a mosótorony, a venturi mosók, a nedves elektrosztatikus cseppleválasztó és a ciklon. A száraz, hideg gáztisztítás során ezzel szemben csak mechanikai vagy elektrosztatikus elválasztókat alkalmaznak. Ide sorolhatók a ciklonok, a különböző szűrők és a száraz elektrosztatikus cseppleválasztók [6].

A nedves módszer alkalmazása az iparban elterjedtebb, mivel ezzel egyszerre több szennyező is könnyen eltávolítható, köszönhetően annak, hogy a leggyakoribb szennyezők (ammónia, sósavgáz, kén-hidrogén) vízben igen jól oldódnak.

2.2.1.1. Kátrány eltávolítása

A kátrány eltávolítása a nedves módszernél mosókkal és folyékony abszorbensekkel történik, ahol rendkívül fontos a megfelelő oldószer kiválasztása a hatásfok szempontjából. Az oldószer leggyakrabban víz, mivel poláros jellegéből adódóan a hasonlóan könnyű komponenseket és az oxigenátokat is jól oldja. A víz használatakor a főbb probléma, hogy a nem-poláris jellegű nehezebb heterociklusos vegyületeket rosszul oldja, ezért az elválasztás hatékonysága csökken, valamint a keletkező szennyvíz utókezelése is igen nagy költségekkel járhat. Napjainkban egyre több kísérlet van olajos bázisú abszorbensek alkalmazására, mivel ezek a nem-poláros, nehezebb vegyületeket is jó hatásfokkal tudják eltávolítani. Erre jó példa az OLGA (holland rövidítés; olajos bázisú gázmosó berendezés) technológia, amely többfázisú mosótoronyokat alkalmaz, melyekben a mosófolyadék olajos bázisú mely a technológia végén regenerálható egy meleg-levegős sztripper segítségével. A technológia vázlatos felépítését mutatja be az **1. ábra** [10].



1. ábra: OLGA technológia blokkrajza

Egy másik módszer dízel gázolajat, motorolajat és növényi olajokból származó zsírsav-metilésztereket használ abszorbensként. Az olajos bázisú abszorbensek alkalmazásának nagy előnye, hogy magasabb hőmérséklet alkalmazható, mint a vizes mosás során, így a folyamat hatékonysága növelhető. Továbbá a folyamatok végén az olaj teljesen vagy részben regenerálható, míg a víz alkalmazásakor a keletkező szennyvíz tisztítása plusz költségeket jelenthet. Egyetlen hátrányuk az olajos technológiáknak az, hogy a komplexitásuk és az abszorbens ára növelheti a beruházási költségeket [6, 11].

2.2.1.2. Nitrogéntartalmú vegyületek eltávolítása

Nitrogén tartalmú komponensek esetében mosótornyokat alkalmaznak az eltávolításukra, mivel általában jól oldódnak vízben és a vízben oldott anyagból kinyerhetők ammónia-sók a regenerálás során. Sok esetben a kátránnyal együtt történik az ammónia eltávolítása, viszont ez a későbbi szennyvízkezelés során jelenthet plusz szennyeződést és az alkalmazott nitrifikáló baktériumokat is mérgezhetheti [6].

2.2.1.3. Kéntartalmú vegyületek eltávolítása

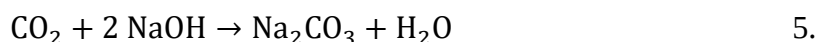
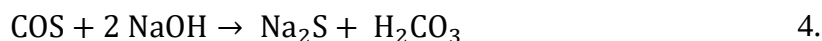
A kéntartalmú komponensek nedves- és száraz módszerrel is eltávolíthatóak. Mivel az eljáráshoz a keletkező szintézisgázt abszorpciós módszer esetén 40°C alá, kifagyasztásos módszer esetén pedig -40°C alá kell hűteni, ezért ez jelentősen megnövelheti a beruházás és üzemeltetés költségeit. Oldószeres eltávolításra kémiai reakcióval végbemenő vagy fizikai abszorpcióval történő módszereket alkalmaznak, azonban az utóbbi években kísérleteznek ionfolyadékok segítségével történő megkötéssel is. A száraz eljárás esetében a megkötésre különböző porózus anyagokat alkalmaznak, mint például az aktív szén vagy a fémmel impregnált aktív szén [6].

2.2.1.4. Halogenidek eltávolítása

A halogenidek eltávolítása általában vizes mosással történik, ahol gyakran alkalmazzák nátrium-hidroxid vizes oldatát a víz helyett. A nátrium-hidroxid segíti a klór kiválását és így nem kell az elválasztáshoz valamilyen ioncserélő anyagot is alkalmazni. A halogenidek közül általában a hidrogén-klorid fordul elő és ez a 3. reakció során nátrium-kloriddá fog alakulni.



Ennek az előnye, hogy a keletkező nátrium-klorid az oldatból könnyen kinyerhető, míg a vizes mosás alkalmazásánál ioncserélő anyagok szükségesek a keletkező klorid-ion eltávolításához. Ez a módszer alkalmas lehet még a COS és CO₂ eltávolítására is, ahogy a 4. és 5. reakcióegyenletek szemléltetik [6].



A hideg gáztisztítás legnagyobb hátránya, hogy a bemutatott technológiákhoz első lépésként a ~800°C hőmérsékletű szintézisgázt közel szobahőmérsékletűre kell lehűteni és ez jelentősen növelheti az eljárás költségeit.

2.2.2. Meleg gáztisztítás

Meleg gáztisztítás során a szintézisgázt 300°C feletti hőmérsékleten tisztítják, így növelve az eltávolítás hatásfokát a hideg gáztisztítási eljárásokhoz képest. Az eljárást katalizátorok vagy szorbensek segítségével végzik, mivel így még nagyobb mennyiségű szintézisgáz tisztítható.

2.2.2.1. Kátrány eltávolítása katalizátor segítségével

Többféle eljárás is létezik a kátrány eltávolítására a végterméktől függően. Termikus krakkolás során, megfelelő körülmények között (1100°C feletti hőmérséklet) szén és hidrogén gáz keletkezik a kátrányban lévő szénhidrogénekből, míg hidrokrakkolás során a termék metán lesz. Amennyiben az alapanyagot katalitikus reformálással dolgozzák fel, akkor szén-monoxid és hidrogén keletkezik. A reformálás a katalizátor típusától függően 650-900°C közötti hőmérsékleten játszódik le.

Mivel a biomasszából keletkező kátrány nem egy konkrét vegyületet jelöl, hanem szénhidrogének, oxigenátumok és policiklusos aromás szénhidrogének összességét ezért a kutatások során többféle modellvegyületet alkalmaznak az elválasztások vizsgálatához.

Nagyrészt ezek a modellvegyületek megtalálhatóak a kátrányban, kivéve a benzolt, amit azért sorolnak ide mivel az elgázosítás során jelentős koncentrációban keletkezik. Továbbá ide tartozik még a toluol, fenol és a naftalin is. Ez utóbbit alkalmazzák a legszélesebb körben, mivel stabil és ellenálló a katalitikus tisztításkor. A katalizátorok közül a dolomit, olivin, limonit, kalcium- és magnézium karbonátok, valamint a nikkel alapú katalizátorokat is széles körben alkalmazzák 500-900°C közötti tartományban [6].

Az eltávolítás történhet zeolit katalizátor segítségével is, mivel gyakran alkalmazzák őket a biomasszából keletkező szénhidrogénekhez hasonló vegyületek krakkolása során is a kőolajipar különböző területein. Számos kutatás vizsgálja a zeolitok hatékonyságát a naftalin konverziót figyelembe véve, amikből arra következtethetünk, hogy a pórusméret és a savasság is befolyásolja a folyamatot. A savasság növelésével a naftalin konverzió nőtt, viszont megnövekedett a kokszképződés is. A pórusméret és a fajlagos felület növelése szintén növeli a konverziót. A kísérlethez ZSM-55, ZY, Z β és chabazit zeolitokat használtak és ezek aktivitását vizsgálták a naftalin eltávolítás során. Minden reakciót 750°C-on, 5:1 gőz-szén arány mellett végeztek. Elmondható, hogy a fajlagos felület a lehetséges aktív helyek száma miatt befolyásolja a zeolitok aktivitását és megállapították, hogy a ZSM-55 fajlagos felülete kisebb, mint a ZY és a Z β felülete így a legkevésbé aktív [11].

2.2.2.2. Nitrogéntartalmú vegyületek eltávolítása katalizátor segítségével

Az elgázosítás során keletkező ammóniát magas hőmérsékleten igen nehéz eltávolítani katalizátor alkalmazása nélkül. Többféle katalizátort is alkalmazható az eltávolításához, például aktív fémek, Co-Zn oxid keverék, de a legelterjedtebb és leghatékonyabban alkalmazható az Al₂O₃ és az aktív szén. A meleg gáztisztító eljárások során 450-750°C közötti hőmérsékleten távolítják el az ammóniát [6].

Az ammónia elgázosításához leggyakrabban használt katalizátorok főbb tulajdonságait a **3. táblázat**ban foglaltam össze, látható, hogy az alumínium-oxid hordozóra felvitt nikkel-cérium katalizátor a leghatékonyabb mivel szinte 100%-os konverzió érhető el vele.

3. táblázat: Ammónia eltávolításhoz használt katalizátorok összehasonlítása [6]

Katalizátor	Gázösszetétel [m/m%]	Reakció körülmények	Konverzió	Forrás
Ni-Ce/ Al ₂ O ₃	NH ₃ - 100	500°C WHSV:30.000 ml/g/h	~100	[12]
Co ₃ O ₄	NH ₃ – 0,50 H ₂ – 11,70 CO – 9,56 CO ₂ – 5,20 Inert N ₂	600°C GHSV: 5000 1/h	~95	[13]
Fe/aktív szén	NH ₃ – 0,20 Inert He	750°C GHSV: 45.000 1/h	~90	[14]
Fe ₂ O ₃	NH ₃ – 0,17 H ₂ – 13,2 CO – 17,2 CO ₂ – 8,00 CH ₄ – 1,6 H ₂ O – 25,9	900°C Tartózkodási idő: 0,3s	87	[15]

2.2.2.3. Kéntartalmú vegyületek eltávolítása szorbensek segítségével

Az előző vegyületcsoportokhoz képest eltérés, hogy a kéntartalmú vegyületek eltávolítása a meleg gáztisztítás során szorbensekkel történik. A leggyakrabban valamilyen fém-oxidot használnak erre a célra, ami a kénvegyülettel reagál és fém-szulfid keletkezik a 6. reakcióegyenlet alapján.

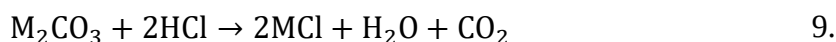
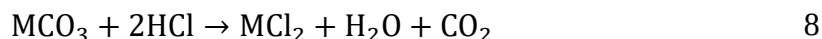


A reakciót kéntelenítésnek nevezzük, mivel a szintézisgázból eltávolítjuk a ként, viszont a fém-oxidra nézve a reakció igazából egy kénezési folyamat mely során kialakul a fém-szulfid. Mindkét megközelítés helyes, attól függően kell elnevezni melyik esetet szeretnénk vizsgálni. A kéntartalom eltávolításához leggyakrabban alkalmazott szorbensek a fém-oxidok, ezek közül főként a cink- és réz-oxidok jelentősek [6].

2.2.2.4. Hidrogén-halogenidek eltávolítása szorbensek segítségével

A biomassa elgázosításakor legnagyobb mértékben keletkező hidrogén-halogenid a hidrogén-klorid, melynek eltávolítása igen könnyű a megfelelő szorbens segítségével. A szintézisgázból dehidrohalogénezéssel távolíthatóak el ezek a vegyületek, a hidrogén-klorid esetében ezt a folyamatot dehidroklórozásnak nevezzük és az alábbi reakcióegyenletek alapján

játszódhat le, ahol az M a fématomot jelöli. Kísérletek során megállapították, hogy a különböző fém-oxidok szorbens kapacitása a hidrogén-klorid eltávolítására a következőképpen alakul: $\text{BaO} > \text{SrO} > \text{CaO} > \text{MgO}$. Kimutatható még az is, hogy a leghatékonyabbak az oxidok, mivel megfigyelhető kalcium bázisú szorbensek esetében, hogy az aktivitás az alábbi módon változik $\text{CaO} = \text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{CaCO}_3$ [6].



2.2.2.5. *Fémek eltávolítása szorbensek segítségével*

A fémek általában már a halogenidekkel együtt eltávolíthatóak a szintézisgázból halogenid-sók formájában. Amennyiben nem így történik az eltávolításuk, akkor a kaolinit és a zeolit hatékonyan alkalmazható az alkáli-gőzök eltávolításakor [6].

2.3. Adszorpció

Az adszorpció felületen történő, fizikai (fizisorpció) vagy fizikai-kémiai (kemisorpció) folyamat. Az adszorpció során az anyagok leggyakrabban van der Waals-kötéssel, ritkábban kemisorpcióval kötődnek meg az adszorbensnek a felületén. A jó adszorbens nagy fajlagos felületű, ezért erre a célra alkalmasak például az olyan lyukacsos szerkezetű anyagok, mint az aktívszén vagy a természetes és mesterséges zeolitok. A megkötött anyag lehet gáz, folyadék vagy oldott szilárd anyag. Fizisorpció során a molekulaszervezet nem változik meg és kis szorpciós hő jellemzi a folyamatot ($|\Delta_{\text{ads}}H| = 5-50 \text{ kJ/mol}$), többnyire többretegű, nem specifikus adszorpció. A kemisorpció során a molekulák az adszorbeáló felülethez kovalens kötéssel kapcsolódnak, a felületen kémiai reakció játszódik le a felület és az adszorbeátum között. A folyamatra jellemző a nagy adszorpciós hő és általában egyrétegű, specifikus adszorpció megy végbe melynek során a molekulaszervezet is megváltozik.

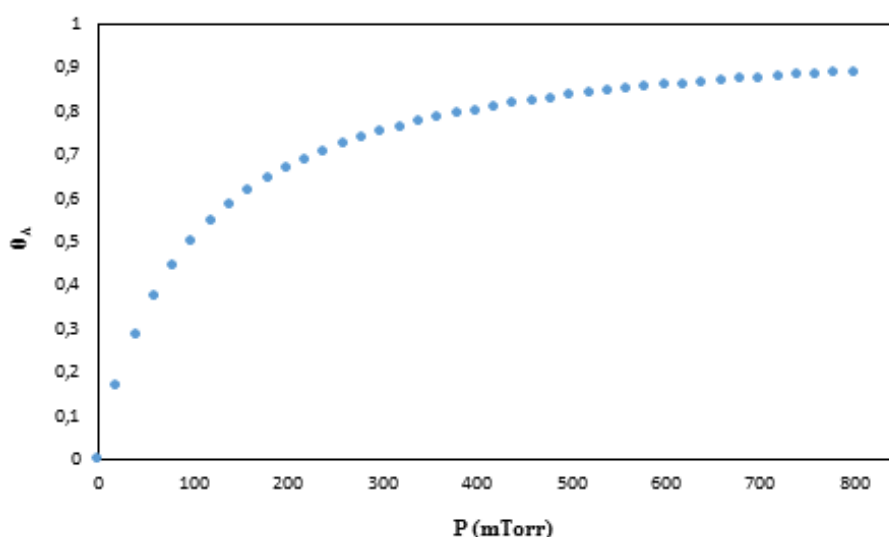
2.3.1. Adszorpciós izotermák

1916-ban az egyrétegű adszorpciót Langmuir írta le elsőként, az általa megfogalmazott elmélet olyan fontos és alapvető információkat tartalmazott mint, hogy az adszorpció az aktív centrumokon megy végbe, ezekkel a gázmolekulák rugalmatlanul ütköznek majd az adszorpció

során megkötődnek és a deszorpció során elpárolognak róluk. Továbbá kimondja még azt, hogy a két folyamat dinamikus egyensúlyban van egymással és az adszorbeált molekulák között nincs kölcsönhatás. Az **2. ábra** mutatja a Langmuir féle adszorpciós izotermát, melyen látható, hogy az adszorbeálódott gáz parciális nyomásával arányosan, hogyan változik a felületi borítottság. Ennek értéke gázelegy adszorpciója esetén az alábbi 10. egyenlet segítségével határozható meg.

$$\Theta_i = \frac{v_i}{v_{mi}} = \frac{b_i p_i}{1 + \sum_j b_j p_j} \quad 10.$$

Az egyenletben Θ a felület molekulákkal borított hányadát, v az adott parciális nyomáson megkötött anyag mennyiségét, v_m a felület monomolekulás borításához szükséges adszorptívum mennyiségét, p az adszorbeálódott gáz parciális nyomását a gázfázisban és b az anyagi minőségtől függő állandót jelöli [16].

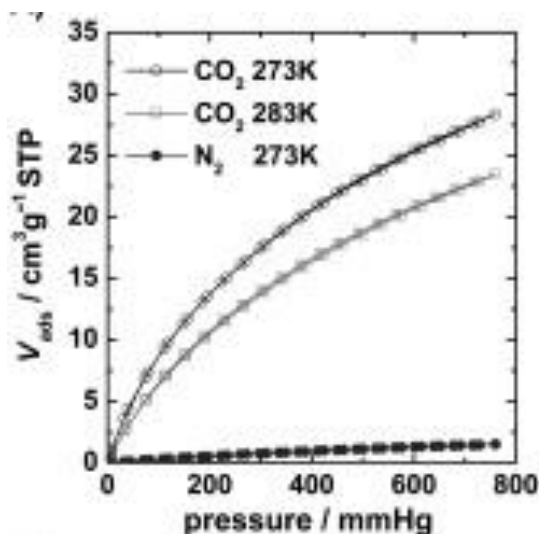


2. ábra: Langmuir adszorpciós izoterma

Míg a Langmuir elmélet csak monomolekuláris réteg kialakulását feltételezi, vele szemben a BET (Brunauer-Emmett-Teller) elmélet már többrétegű adszorpció leírására szolgál. Az elmélet legfőbb eleme, hogy az adszorpciós fázis több molekularétegből áll, de csak az első réteg molekulái érintkeznek az adszorbens felületével, a további rétegek molekulái csak egymással érintkeznek. A BET izoterma mutatja azt, hogy az adszorbeált mennyiség, hogyan változik az adszorbeálódó gáz relatív nyomásának függvényében, A **3. ábra** esetében különböző hőmérsékleten vizsgálták a CO₂ és N₂ gázok megkötődését. A BET izoterma paramétereit a 11. egyenlet segítségével határozhatjuk meg.

$$\frac{v}{v_m} = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{c}{1+(c-1)x} \quad 11.$$

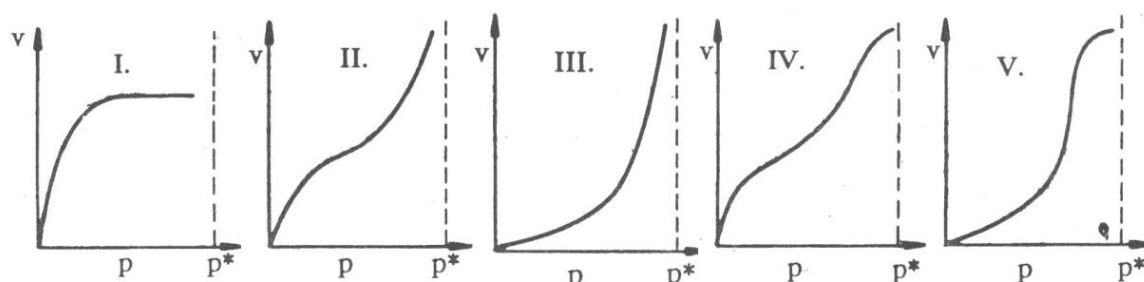
Az egyenletben a v az adott parciális nyomáson megkötött anyag teljes mennyiségét, a v_m a felület monomolekuláris borításához szükséges adszorptívum mennyiségét, a c az anyagi minőségtől függő állandót jelöli. Az x értékét megkapjuk, ha az adszorptívum parciális nyomását gázfázisban (p) elosztjuk az adszorbátum egyensúlyi gőznyomásával az adszorpció hőmérsékletén (p^*) [17].



3. ábra: Szén-dioxid és nitrogén BET adszorpciós izoterma különböző hőmérsékleteken [18]

Ezekon kívül említést érdemel még a Freundlich izoterma is, amely jól leírja a durva, heterogén felületeken lejátszódó adszorpciót, valamint a Tóth izoterma mely a gáz-és folyadékfázisból történő adszorpció modellezésére alkalmas kis- és nagy nyomáson is [16].

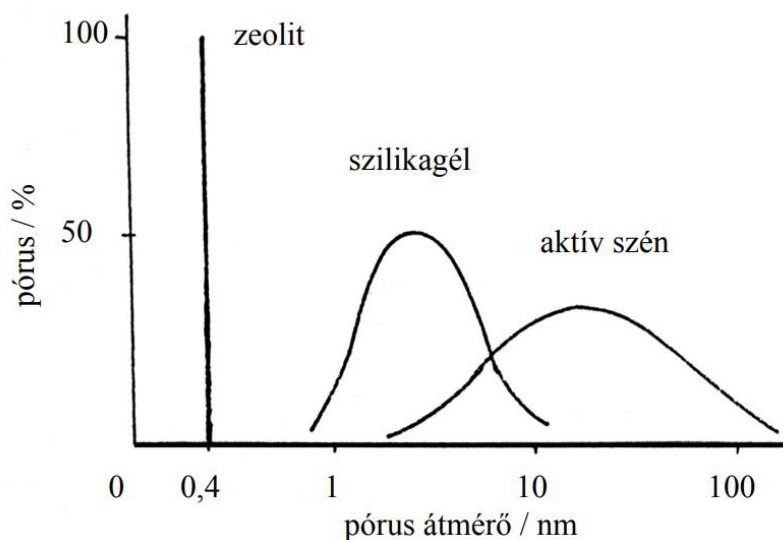
Összehasonlításként az adszorpciós izotermákat ötféle fő típusba sorolhatjuk, ezt szemlélteti a **4. ábra**. Az I. izoterma egy tipikus Langmuir izoterma, mely a monomolekuláris adszorpciót hivatott bemutatni kis felületű, mikropórusos adszorbensek esetén. A II. egy tipikus BET izoterma, amelyen a többrétegű megkötődés látható makropórusos vagy nempórusos adszorbenseknél, ugyanezt az esetet szemlélteti a IV. izoterma is csak mezopórusos adszorbensek esetében. A III. egy nempórusos adszorbens adszorpciós izotermája, az V. izoterma pedig hasonló a III.-hoz viszont csak mezopórusos adszorbensek esetén értelmezhető [19].



4. ábra: Adszorpciós izoterma típusok

2.4. Zeolitok, mint adszorbensek

A zeolitok egyik legfontosabb tulajdonsága, hogy a vázukat alkotó AlO_4 és SiO_4 tetraéderek térbeli kapcsolódása úgy jön létre, hogy a zeolitok kristályrácsa csatornákat és üregeket tartalmaz, amiket a természetbeni keletkezés és a mesterséges előállítás során egyaránt vízmolekulák töltenek ki. Amennyiben a zeolitokat 300-400 °C-ra melegítve a vizet eltávolítjuk (aktiválás), több száz m^2/g felületű szelektív adszorbenshez jutunk. Az egyedülálló szelektivitás annak köszönhető, hogy egy típusú zeolitra csak egyfajta pórusméret jellemző, ellentétben más, klasszikus adszorbensekkel (pl. szilikagél, aktív szén), amelyek széles pórusméret eloszlással rendelkeznek. Az alábbi 5. ábra mutatja a NaA zeolit pórusméret eloszlását másik két gyakori adszorbensével összehasonlítva. Jól látható, hogy a zeolit minden pórusa azonos méretű ($\sim 4\text{\AA}$), míg az aktív szén és szilikagél pórusméret eloszlása szélesebb tartományban változik [20].



5. ábra: Adszorbensek pórusméret eloszlása [20]

2.4.1. Zeolitok jellemzése

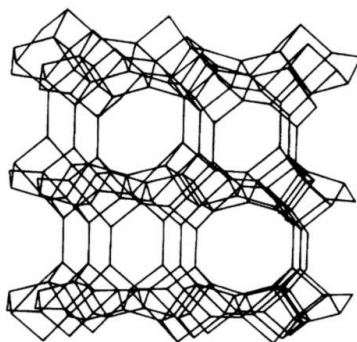
A zeolitok olyan mikropórusos alumíniumszilikát ásványok, amelyeket a szerkezetük miatt abszorbensként és katalizátorként is kiválóan lehet alkalmazni. A zeolitokat molekulaszitáknak

is nevezik, mivel a szerkezetükből adódóan képesek a molekulákat méretük alapján elválasztani. Széles körben használják őket gázelegyek elválasztásánál, gáz-gőz adszorpció során továbbá nehézfémek és radioaktív elemek eltávolítására, valamint víztisztító eljárások során is [21].

A zeolitok háromdimenziós vázának alapjai a szilícium központú SiO_4 tetraéderek, amelyeket izomorf módon AlO_4 tetraéderek helyettesítenek a rácsban. A tetraéderek egymáshoz közös oxigénatomokon keresztül kapcsolódnak. Az alapszerkezet megtartásával, az izomorf helyettesítők és/vagy kationok igény szerinti változtatásával a molekulasziták tulajdonságai sokféleképpen változtathatók, az éppen aktuális szükségletekhez szabhatók. A térbeli kapcsolódás úgy jön létre, hogy a zeolitok kristályrácsa csatornákat és üregeket tartalmaz és ezekben található a hidratált töltéskompenzáló kationok és a vízmolekulák. A kristályközi víz sok zeolitból melegítéssel reverzibilisen eltávolítható, ezáltal szabaddá válnak a molekuláris méretű üregek és pórusok, lehetővé téve idegen molekulák befogadását. Ez az alapja a zeolitok szelektív adszorbensként való alkalmazásának [22].

Az így dehidratált (aktivált) anyagok a kritikus méretű gázokat és gőzöket abszorbeálják, kationjaik kicserélhetők, katalikus tulajdonságokkal rendelkeznek. A természetes zeolitok hidrotermálisan keletkeznek, általában vulkanikus kiömlési kőzetek hólyagos üregeiben. Ezek közül a leggyakoribbak a chabazit, klinoptilolit és a gmelinit.

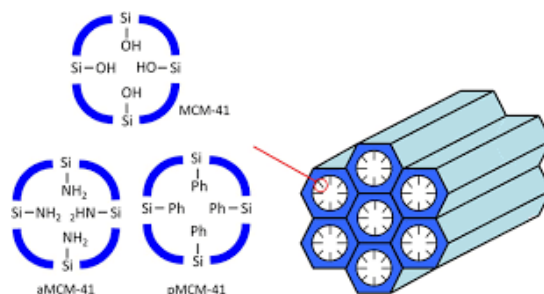
A klinoptilolit egy makropórusos anyag szivacszerű szerkezettel. A klinoptilolit kristályszerkezetét a **6. ábra** mutatja be, látható, hogy 8 és 10 tagú gyűrűkből épül fel és egymást metsző csatornák kétdimenziós sorozata jellemzi. A rétegeket tetraédes hálózatu gázáteresztő réteg választja el egymástól [21].



6. ábra: A klinoptilolit szerkezete [11]

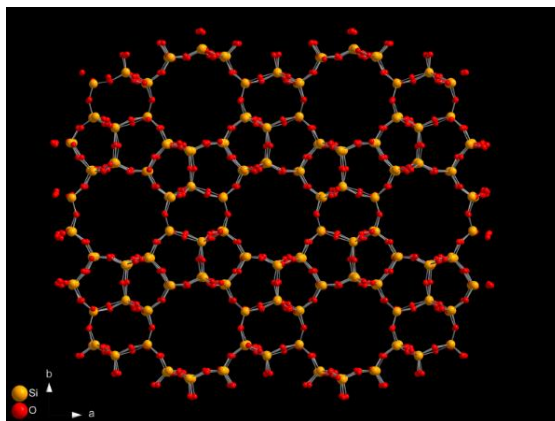
Amennyiben nem természetes eredetű a zeolit akkor előállítására szol-gél eljárással történhet, melynek során a szintéziselegye többnyire tartalmaz egy templátot, amely döntően hozzájárul a molekulaszita pórusrendszerének kialakulásához. A **4. táblázat** mutatja különböző szintetikus

zeolitok fontosabb tulajdonságait. AZ MCM-41 zeolit hengeres mezopórusok szabályos elrendezéséből áll, amelyek egydimenziós pórusrendszert alkotnak. Ezt a szerkezetet a **7. ábra** mutatja be. Jellemzője a szabadon változtatható pórusátmérő, a nagy felület és a nagy pórustérfogat. A többi zeolittal ellentétben az MCM-41 vázában nincsenek savas centrumok, mivel nem tartalmaz alumíniumot.



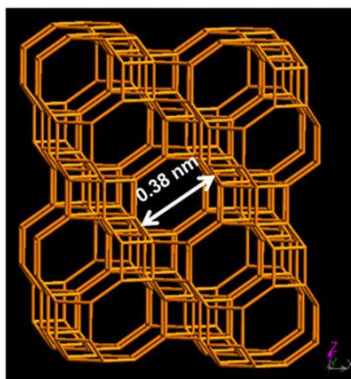
7. ábra: MCM-41 szerkezete [23]

A ZSM-12 egy szilícium-dioxidban gazdag zeolit, amely egydimenziós, 12 tagú gyűrűs csatornarendszerrel rendelkezik. A pórusnyílása nem sokkal nagyobb, mint a ZSM-5 zeolité. A ZSM-5 egy alumínium-szilikát zeolit, amely több egymáshoz oxigénhíddal kapcsolódó egységből áll és ezek láncokat alkotnak. Egy egység nyolc darab öttagú gyűrűből áll, melyeknek csúcsában Al vagy Si atomok találhatók. A láncok 10 gyűrűs lyukakkal rendelkező hullámos lemezeket alkotnak (**8. ábra.**) [24].



8. ábra: ZSM-5 szerkezete

A SAPO-34 egy mikropórusú zeolit, melynek szerkezete nagyon hasonlít a természetben is előforduló chabazitéhez. Különösen jó a vízfellevő képessége és brönsted savassággal is rendelkezik (**9. ábra**).



9. ábra: SAPO-34 szerkezete [25]

A szintetikus zeolitok használata egyre elterjedtebb, mivel ezek szerkezetét és jellemzőit akár egyedileg is meg lehet szabni így sokkal egyszerűbben alkalmazhatóak különböző speciális elválasztásra vagy katalizátorként.

4. táblázat: Szintetikus zeolitok jellemzői

Pórusméret [10 ⁻¹ nm]	Pórusméret- tartomány	Tipikus képviselő	Képlet	Gyűrű tagszám	Pórusátmérő [10 ⁻¹ nm]
20-500	mezopórusos	MCM-41		-	15-100
<20	nagy pórusú	ZSM-12	$[\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Al}_x\text{Si}_{28-x}\text{O}_{56}]_2$	12	5,5 x 5,9
<20	közepes pórusú	ZSM-5		10	5,3 x 5,6 5,1 x 5,5
<20	kis pórusú	SAPO-34	$(\text{SiO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y(\text{P}_2\text{O}_5)_z$	8	4,3

2.4.2. Zeolitok alkalmazása szén-dioxid megkötésre

Általánosan elmondható, hogy a CO₂ adszorbenseknek nagy szelektivitással, megfelelő adszorpciós kapacitással és adszorpciós/deszorpciós kinetikával kell rendelkeznie, továbbá fontos, hogy több adszorpciós/deszorpciós művelet után is stabil maradjon. A CO₂ leválasztásra alkalmazható adszorbensek közül a legelterjedtebbek az aktív szén, szilikagél, ioncserélő gyanták valamint napjainkban egyre több helyen zeolitokat alkalmaznak erre a célra. Azért is terjednek el ezek a molekulasziták, mivel az aktív szénhez képest 5-10-szer nagyobb a szelektivitásuk CO₂-ra nézve, továbbá alacsonyabb nyomáson és hőmérsékleten nagyobb mennyiségű CO₂-ot tudnak megkötni [26].

Az alábbi 5. táblázat különböző zeolitok CO₂ megkötő képességét hasonlítja össze.

5. táblázat: Zeolitok szén-dioxid megkötő képessége [26, 27]

Zeolit típusa	T [K]	p_{CO2} [bar]	q [mmol.g⁻¹]
NaX	373	1	1,24
5A	393	0,15	0,38
13 X	393	0,15	0,7
Klinoptilolit	290,15	0,27	1,7

A CO₂-adszorpciót a zeolitok különböző szerkezeti jellemzői befolyásolják, beleértve a zeolitok méretét, polarizációs erősségét, a kationok eloszlását és számát, a pórusok méretét és a Si/Al arányt. Ezenkívül az adszorbeált anyagok jellemzői, mint például a méret és a polaritás, a víz jelenléte és az adszorpció körülményei, beleértve a gázfázis nyomását és hőmérsékletét, szintén befolyásolhatják a CO₂-adszorpciót. A zeolitokon történő CO₂-adszorpció kapacitása főként a pórusok méretétől és az adszorbeált molekuláktól függ. Általánosságban elmondható, hogy a zeolitok, amelyek nagyon bázikusak és erős elektro-pozitivitással rendelkeznek, azok megkötő képessége a legalkalmasabb a savas karakterű molekulák, például a CO₂ számára [27].

A szén-dioxid megkötésre leggyakrabban alkalmazott eljárások a szilárd fázisú adszorpció, oldószeres mosás és a membránszeparációs műveletek. Ezek közül a szilárd adszorpció rendelkezik a legtöbb előnnyel, mivel nem alkalmaz korrozív vagy illékony anyagokat, valamint az energiaigénye is kisebb, mint a másik két eljárásnak. A szilárd adszorbensek közül a zeolitok nagy hatékonysággal alkalmazhatóak szén-dioxid megkötésre előnyös szerkezetük, polaritásuk és a kationcserélő hatásuk miatt. Gyakran választják a természetes zeolitokat, mivel a természetben nagy mennyiségben előfordulnak és így beszerzésük viszonylag olcsó. A reakciók során a legjelentősebb befolyásoló tényező a szén-dioxid parciális nyomása, a hőmérséklet és a nedvességtartalom [28].

A zeolitok szén-dioxid megkötését több kutatás során vizsgálják, mivel molekulaszűrő hatásuk van és a zeolitvázban megtalálható alkálifém kationok a szén-dioxid molekulákkal elektrosztatikus kölcsönhatásba tudnak lépni ezzel is növelve a megkötés hatásfokát. Nagy előnyük még, hogy a mesterséges zeolitokban kialakíthatóak 0,5-1,2 nm méretű specifikus csatornák, melyek megkönnyítik az ioncserét, gáz adszorpciót, elválasztást és tisztítást [29].

2.4.3. Klinoptilolit alkalmazása

A legtöbbször használt természetes zeolit a klinoptilolit, alkalmazása széles körben kezd elterjedni miután több sikeres vizsgálatot is végeztek a gáz adszorpció és gázválasztási

hatékonyságára, valamint a nehézfém elválasztási készségére. Alkalmazható víz elválasztására üzemanyagokból és ionszelektív elektródok előkészítése során is.

A klinoptiloliton pár módosítást végezve a szén-dioxid megkötő képessége javul. Először a pórusméret növelése lehet szükséges akkorára, hogy a szén-dioxid molekula illeszkedjen a zeolit pórusaiba. Ezen túl az aktív felületek számát is érdemes növelni, így erősebb polarizáló hatás érhető el, a pórustér fogat növelése pedig az érintkezési felületek nagyságának növelésében játszik szerepet. A klinoptilolit kationcserélő tulajdonsága is előnyös a szén-dioxid megkötése során, a folyamathoz poláris kationokat építünk be a szerkezetébe. A legjobb kationoknak az alkáli- és alkáliföldfémek bizonyultak, a hatékonyságuk a következőképp alakul: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ és $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$.

2.4.3.1. A hőmérséklet és az adszorpciós helyek változtatásának hatása a szén-dioxid megkötésre

A vizsgálathoz az alkalmazás előtt a klinoptilolit előkészítése szükséges, ami úgy történik, hogy az ásványt ioncserélt vízzel mossák, leszűrik és száradni hagyják 353 K hőmérsékleten. Ezután következik az ioncsere, melynek során 1 g klinoptilolit port kation tartalmú sóoldattal ($c = 0,6 \text{ mol/dm}^3$, $V = 250 \text{ ml}$) kevernek 2 óráig 323 K hőmérsékleten. A keletkezett elegyet háromszor mossák és centrifugálják. Végül a mintákat 338 K-en 24 óráig szárítják. A minta összetételét EDX vizsgálat segítségével végzik, általában három különböző helyen ($\sim 0,1 \text{ mm}^2$).

A szén-dioxid megkötést klinoptiloliton, ioncserélt (Na és Ca) klinoptiloliton vizsgálták 293-338 K közötti hőmérsékleten, az eredményeket pedig a Z13X zeolit adataival hasonlították össze. Megállapították, hogy a természetes zeolit tudja a legtöbb szén-dioxidot felvenni 338 K-en, $\sim 25\%$ -kal többet, mint a Z13X szintetikus zeolit. A reakció lejátszódása után a zeolitok szerkezetét és annak változását FTIR vizsgálatokkal elemezték [28].

2.5. Deszorpció és regenerálás

A regenerálás az adszorpciós folyamat egyik legfontosabb lépése, hiszen mind gazdasági mind fenntarthatósági szempontból is a legjobb megoldás az, ha minél később kell új adszorbenst beszerezni. A regenerálás sikeresen növelheti az adszorbens élettartamát és így kevesebb elhasználódott adszorbent kell ártalmatlanítani bármilyen technológia során. Az adszorbens regenerációja többféle módon történhet, gyakran alkalmazzák az oldószeres mosást, termikus kezelést és a kémiai- és elektrokémia regenerálást is. [30]

A deszorpciós eljárások közül legszélesebb körben a termikus folyamatok terjedtek el. Az eljárás alapja az adszorbens megkötő képességének magasabb hőmérsékleten történő rohamos

csökkenése. Az adszorbens gázmegkötő képessége erősen függ a nyomástól is ezért gyakran alkalmaznak a magas nyomású adszorpciót követően alacsony nyomáson (vákuumban) végrehajtott, öblítéssel kombinált deszorpciót a regenerálás során.

3. Mérési eredmények

3.1. Alkalmazott anyagok

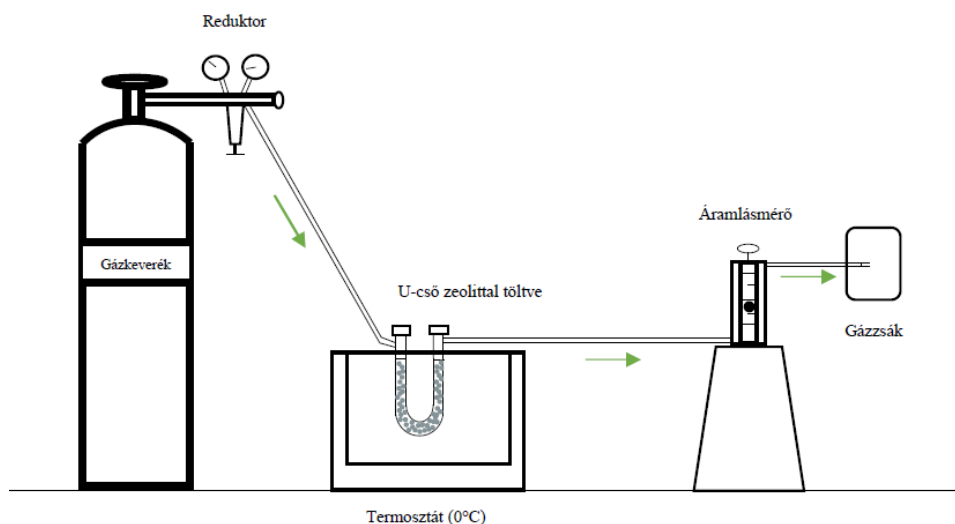
A vizsgálatot előre elkészített gázkeverékkel végeztem, mely $64 \frac{V}{V}\%$ hidrogént, $14 \frac{V}{V}\%$ metánt és $22 \frac{V}{V}\%$ szén-dioxidot tartalmazott. A gázkeveréket gázpalackból reduktoron keresztül csövön vezettem az adszorbenst tartalmazó U-csőbe. Adszorbensként ~2 gramm 1,6-2,5 mm szemcseméretű klinoptilolitot alkalmaztam.

A klinoptilolit egy természetes zeolit, tehát egy olyan háromdimenziós, mikroporózusos, kristályos szilárd anyag, amely jóldefiniált szerkezettel rendelkezik. A zeolitok széleskörű és speciális felhasználási lehetőségeit a különleges tulajdonságuknak, az egyedülálló szelektivitásuknak köszönhetik, vagyis egy típusú zeolitra csak egyfajta pórusméret (a csatorna méreténél nagyobb molekula bevitele nem történhet) jellemző, ellentétben más, klasszikus adszorbensekkel (pl. szilikagél, aktívszén), amelyek széles pórusméret eloszlással rendelkeznek. A klinoptilolit szerkezeti felépítése tehát lehetővé teszi azt, hogy széleskörben alkalmazni tudják szén-dioxid megkötő adszorbensként.

3.2. Berendezés

A **10. ábra** szemlélteti a mérés során használt berendezés elrendezését, a zöld nyilak a gázkeverék áramlási irányát mutatják. A mérés során a gáz áramlási sebességét 1-1,5 l/min értéken tartottam, ezt áramlásmérővel tudtam ellenőrizni. A zeolitot tartalmazó U-csövet termosztátba helyezve a hőmérsékletet 0°C-on tartottam, hogy a mérési eredmények összehasonlíthatóak legyenek és ne befolyásolja a szén-dioxid megkötő képességet a hőmérséklet változása.

A zeoliton átáramlott gázt gázzsákba gyűjtöttem és ebből 10 percenként mintát véve gázkromatográffal meghatároztam, hogy milyen összetételű gáz lépett ki a rendszerből. Ezt nyomon követve jól meghatározható a klinoptilolit szén-dioxid megkötő képességének változása.



10. ábra: Mérőberendezés

A klinoptilolitot minden ciklus után kemencében regeneráltam majd szitaanalízissel meghatároztam a szemcseméret- eloszlását. Ezután 30 percig nitrogén gázzal fűvattam, hogy minden esetleges maradék szén-dioxidot eltávolítsak az adszorbens felületéről.

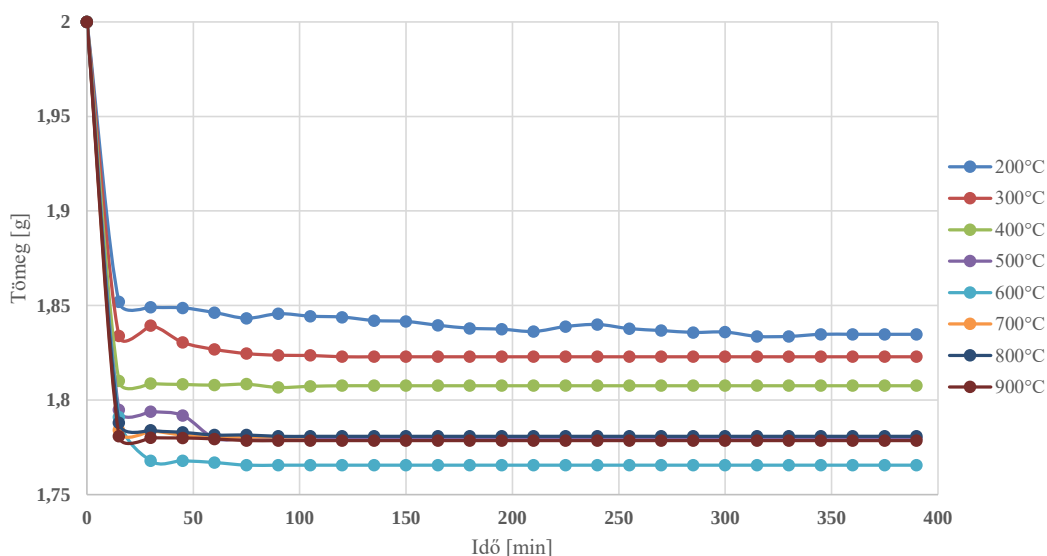
3.3. Termékanalitika

Az átáramoltatott gázkeverék összetételét gázkromatográfiás módszerrel határoztam meg DANI típusú gázkromatográfot használva (TCD detektorral), Carboxen TM 1006 PLOT (30m × 0,53mm) kolonnát alkalmazva. A vizsgálatok során olyan hőmérsékletprogramot alkalmaztam, amely segítségével 5 percig 85°C-on tartottam a kolonnátér hőmérsékletét, majd 15°C/perces felfűtési sebességgel 90°C-ra emeltem. Ezután a kolonnátér hőmérsékletét 1,5 percig 90°C-on tartottam.

3.4. Kísérleti eredmények

3.4.1. Tömegállandóság vizsgálata

A méréseimet a klinoptilolit tömegállandóságig szárításával kezdtem, 200-900°C között 100°C-ként vizsgáltam mennyi idő alatt lesz változatlan a tömege. Első lépésként 2 gramm klinoptilolitot mértem be izzítótégelybe, majd ezt az aktuális hőmérsékletre melegített kemencébe helyeztem. A mintát 15 percenként kivettem és lemértem a tömegét, így követve nyomon a tömegváltozást. Amikor már nem változott négy egymást követő alkalommal a tömege azt tekintettem az állandóság elérésének.



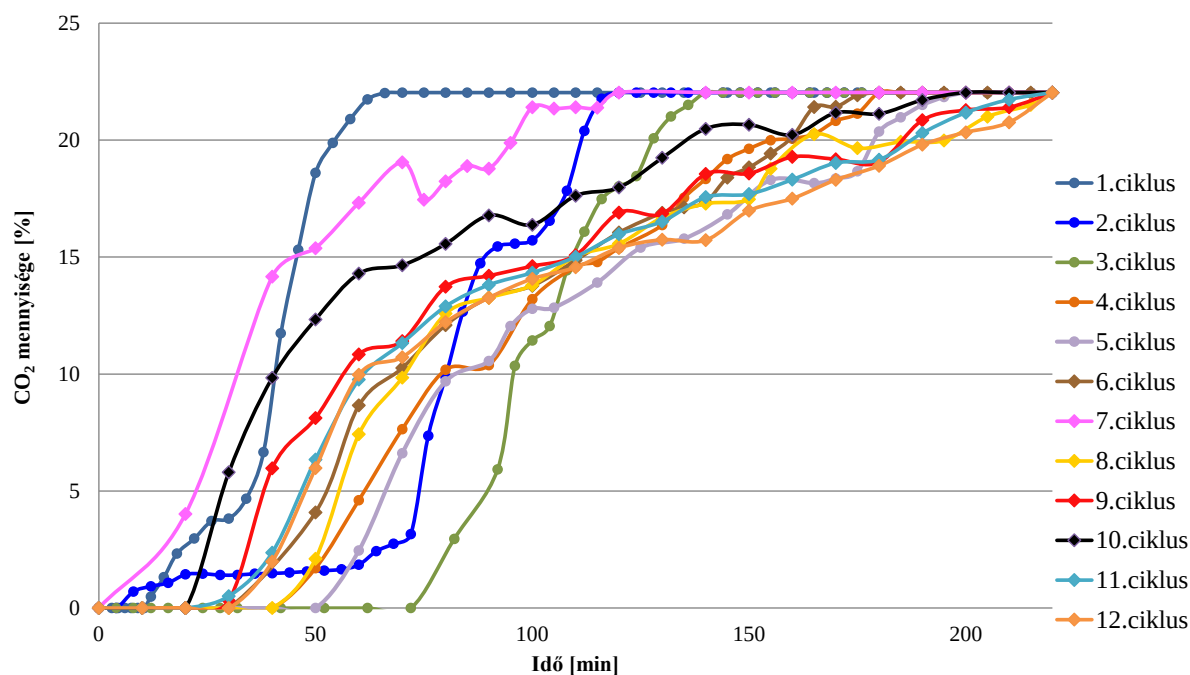
11. ábra: Tömegállandóság vizsgálata különböző hőmérsékleteken

A **11. ábra** mutatja, hogy a hőmérséklet emelésével az állandó tömeg sokkal hamarabb beállt, mint a legelső 200°C-on szárított minta esetében. Ez az eredmény igen fontos a további mérések során, hiszen az adszorbenseket regenerálása is ezeken a hőmérsékleteken fog történni a későbbiekben. Megfigyelhető, hogy a legnagyobb mennyiségű kristályvíz 900°C-on távozott a zeolitból, mivel itt változott a legtöbbet a tömege. Ezen a hőmérsékleten volt a legeredményesebb a szárítás.

3.4.2. Szén-dioxid megkötés vizsgálata

A kísérleti munkám legfőbb célja annak vizsgálata, hogy a klinoptilolit szén-dioxid megkötő képessége a regenerációs ciklusok hatására hogyan változik. Előzetes kutatások adataiból azt az eredményt vártam, hogy az első 5-7 ciklusban javulni fog ez a képessége viszont utána jelentősen romlik és beáll egy állandó értékre, ami a ciklusok számának növelésével sem fog már változni.

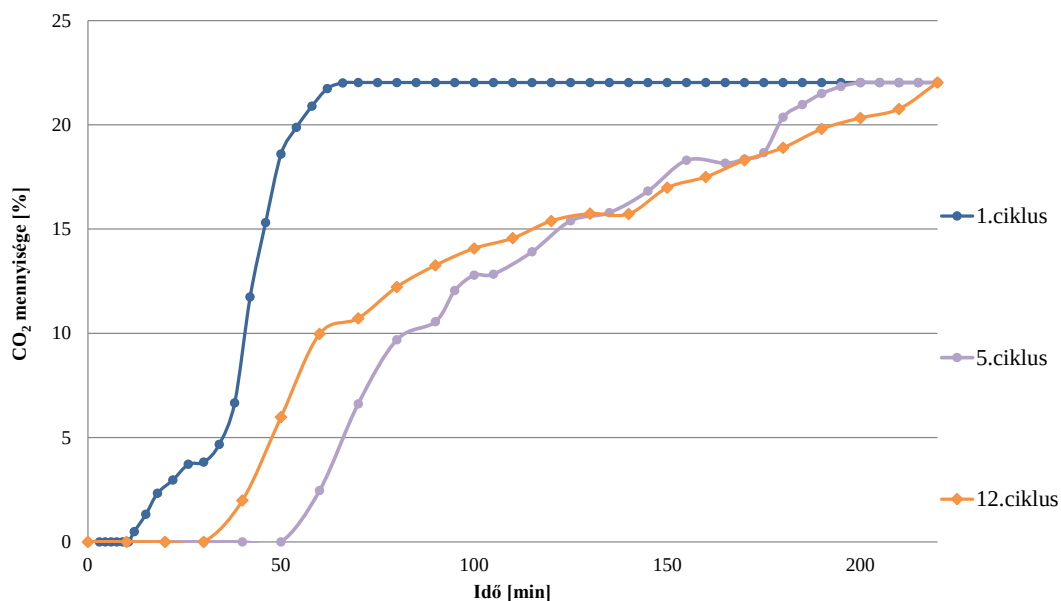
A méréseim során 400°C-on regeneráltam a zeolitot és ezeket a regenerációs ciklusokat hasonlítottam össze. A szén-dioxid megkötést úgy vizsgáltam, hogy az adszorbensen átáramlott gázkeverékből mintát vettem és annak az összetételét határoztam meg. A **12. ábra** mutatja a különböző ciklusokban, hogyan alakult a szén-dioxid megkötés az idő függvényében.



12. ábra: Regenerációs ciklusok 400°C-on

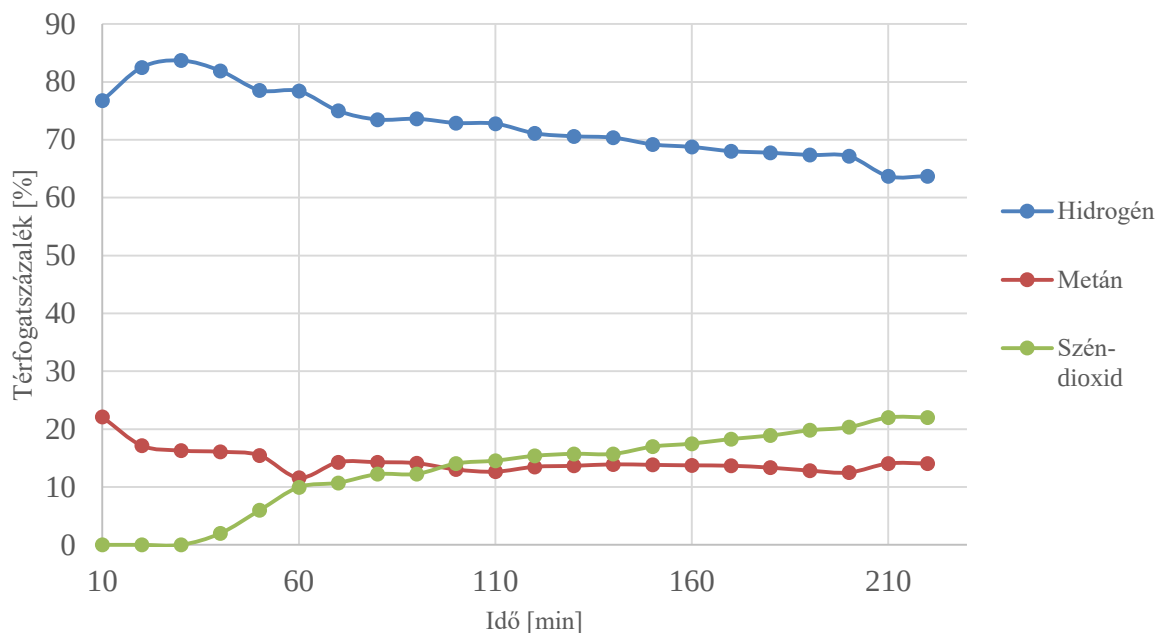
Jól látható, hogy az első öt ciklus során javult a megkötő képesség, mivel a szén-dioxid jóval később jelent meg a mintában és tovább tartott amíg az adszorbens telítődött, mint az 1.ciklusban. Azonban a 6.ciklustól kezdődően romlik a megkötő képesség, ismét egyre hamarabb jelenik meg a szén-dioxid a gázmintában. Ez azért következhetett be, mivel ahogy a **16. ábra** is mutatja, a klinoptilolit ezt követően már nem aprózódik olyan mértékben, mint az előtte lévő ciklusokban. Továbbá a pórusok megteltek és így már a regenerálás sem volt hatékony. A 7. ciklusban volt a legrosszabb a megkötő képesség, az ezt követő ciklusokban viszont megfigyelhető egy állandó értékhez való közelítés. Ebből azt a következtetést vontam le, hogy a klinoptilolit szén-dioxid megkötő képessége már nem javítható jelentősen további regenerációs ciklusok alkalmazásával sem.

A **13. ábra** összehasonlításként az 1., 5. és 12. regenerációs ciklusban mutatja a szén-dioxid megkötés idejét. Annak oka, hogy ezt a három ciklust emeltem ki, hogy ezek alapján megállapítható az először javuló, majd romló tendencia az adszorbens megkötő képességét illetően. Elmondható, hogy a klinoptilolit a várakozásoknak megfelelően viselkedett, hiszen az 5. ciklusban jelentősen lassabban telt fel, mint bármelyik másikkban. Az ezt követő ciklusokban a 12.ciklushoz hasonló görbéket figyelhetünk meg, tehát a szén-dioxid a további regenerálások hatására is ugyanannyi idő alatt telíti fel az adszorbenst. Ez azt bizonyítja, hogy nem érdemes a továbbiakban regenerálást alkalmazni mivel a megkötő képességen már nem javít.



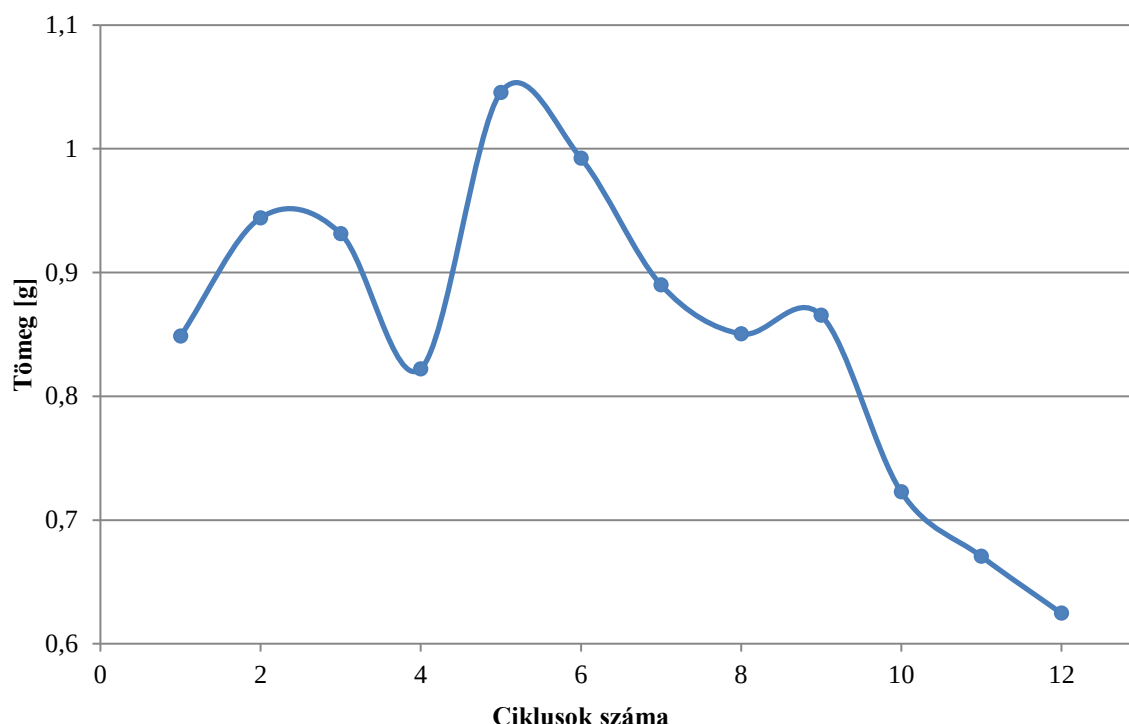
13. ábra: Regenerációs ciklusok hatása a megkötő képességre

A gázösszetétel változását az idő függvényében vizsgálva megállapítható, hogy a hidrogén és metán mennyisége a 90.percről kezdve szinte állandó. Ez alapján elmondható, hogy nincs adszorpció és átférnek a pórusokon a molekulák.



14. ábra: Gázösszetétel változása a 12. regenerációs ciklusban

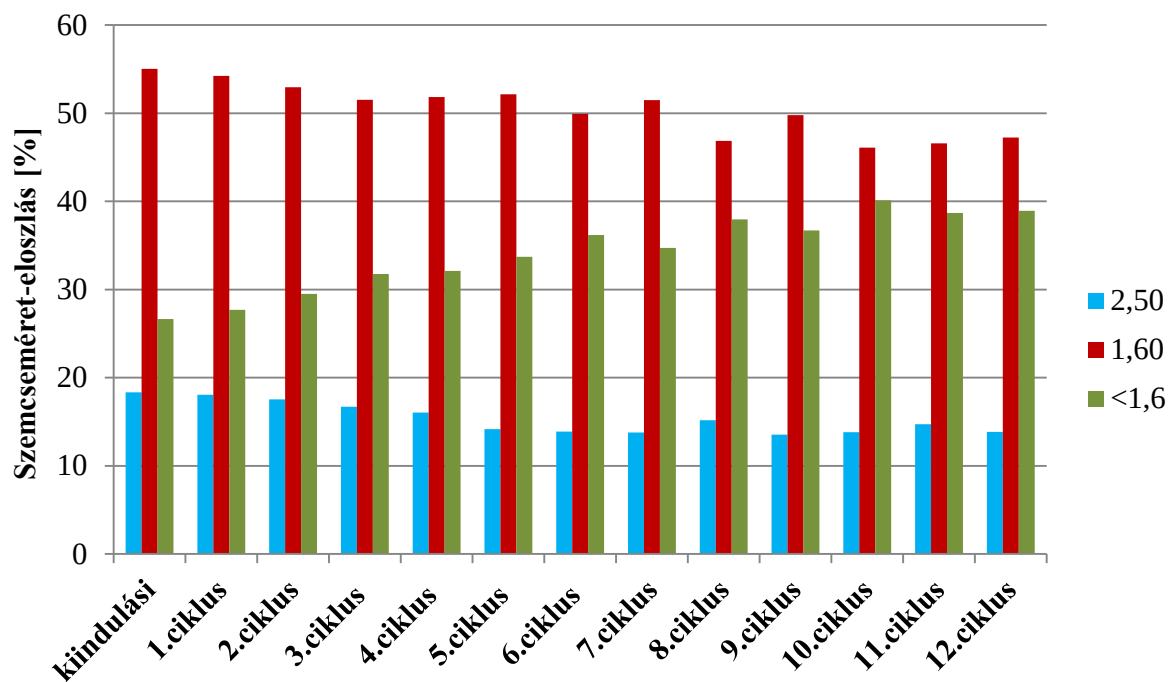
A kísérleti mérések során a zeolit tömegét a telítés előtt és után is lemértem, így jól nyomon követhető volt a megkötött szén-dioxid mennyiségének változása. Itt is azt tapasztaltam, hogy az 5.ciklusig egyre több szén-dioxidot kötött meg az adszorbens, viszont ezután a megkötött mennyiség csökkenni kezdett mivel a regenerálás már nem volt olyan hatékony, mint az előző ciklusokban. Ez is azt bizonyítja, hogy a további regenerálás nem hoz pozitív változást a megkötő képességben. A tömegváltozást szemléletei a **15. ábra**, melyen jól látható a csökkenő tendencia.



15. ábra: Megkötött szén-dioxid mennyiségének változása a ciklusok során

3.4.3. Szemcseméret-eloszlás vizsgálata

A regenerációs ciklusokat követően szitaanalízissel megvizsgáltam a klinoptilolit szemcseméret eloszlását, hiszen az ismételt regenerálásokat követően a szemcsék aprózódása következik be. Ez látható a **16. ábra** oszlopdiagrammjaiban is, a kezdeti minta főként nagyobb szemcséket tartalmazott, de a 400°C-on való hőkezelés hatására ezek a szemcsék folyamatosan elaprózódtak és a <1,6 mm méretű szemcsék mennyisége jelentősen megnőtt, mely magyarázatot adhat a javuló szén-dioxid felvevő képességre. A többszöri regenerálást követően a rácsszerkezet összeesik, emiatt következik be az aprózódás, a tömegcsökkenést a maradék kristályvíztartalom távozása okozza.



16. ábra: Szemcseméret-eloszlás az egymást követő ciklusokban

4. Konklúzió

A TDK munkám során a klinoptilolit szén-dioxid megkötését vizsgáltam, illetve azt, hogy 400°C-on regenerálva több cikluson keresztül ez a képessége hogyan változik.

A méréseim során a gázkeveréket 1,5 m/perc sebességgel áramoltattam át a zeoliton, melyet 0°C-on termosztáltam a vizsgálat ideje alatt. A mintát gázszákból 10 percenként vettem, majd az összetételét gázkromatográffal vizsgáltam meg, azt figyelve, hogy az adszorbens pórusai mikor kezdenek el megtelni, illetve mikor telítődnek teljesen. Ezt abból tudtam megállapítani, hogy a gázmintában milyen térfogatszázalékban volt jelen a szén-dioxid. Jellemzően 220 percig tartott amíg a pórusok teljesen telítődtek, ekkor $22 \frac{V}{V}\%$ volt a szén-dioxid aránya a mintában.

A klinoptilolit szén-dioxid felvevő képessége a 6. regenerációs ciklusig javult, viszont ez után már nem volt olyan hatékony a regenerálás és kevesebb idő után kezdett el megjelenni a szén-dioxid a mintában. A szemcseméret vizsgálatból arra is lehet következtetni, hogy a többszöri hőkezelés hatására az adszorbens szerkezete összeszakadt, így már nem tudott annyi gázt megkötni.

A mérési eredményekből az a következtetés vonható le, hogy a klinoptilolit 6 regenerációs cikluson keresztül jól alkalmazható a szén-dioxid adszorbeálására viszont az ez utáni ciklusok már csak rontják ezt a képességét. További munkám során szeretném megvizsgálni több hőmérsékleten is a regenerációs ciklusokat és összehasonlítani a 400°C-os regenerálást az ott kapott eredményekkel is.

Irodalomjegyzék

- [1] Heidenreich, S., & Foscolo, P. U. New concepts in biomass gasification. *Progress in energy and combustion science*, 2015., **46**, 72-95.
- [2] Fantini, M. Biomass availability, potential and characteristics. In *Biorefineries 2017*. 21-54
- [3] Demirbas, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in energy and combustion science*, 2004., **30(2)**, 219-230.
- [4] Couto, N., Rouboa, A., Silva, V., Monteiro, E., & Bouziane, K. Influence of the biomass gasification processes on the final composition of syngas. *Energy Procedia*, 2013., **36**, 596-606.
- [5] De Filippis, P., Scarsella, M., De Caprariis, B., & Uccellari, R. Biomass gasification plant and syngas clean-up system. *Energy Procedia*, 2015., **75**, 240-245.
- [6] Abdoulmoumine, N., Adhikari, S., Kulkarni, A., & Chattanathan, S. A review on biomass gasification syngas cleanup. *Applied Energy*, 2015., **155**, 294-307.
- [7] Saebea, D., Ruengrit, P., Arpornwichanop, A., & Patcharavorachot, Y. Gasification of plastic waste for synthesis gas production. *Energy Reports*, 2020., **6**, 202-207.
- [8] Huang, J., Veksha, A., Chan, W. P., Giannis, A., & Lisak, G. Chemical recycling of plastic waste for sustainable material management: A prospective review on catalysts and processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022., **154**, 111866.
- [9] Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Alvarez, J., Bilbao, J., & Olazar, M. Recent advances in the gasification of waste plastics. A critical overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018., **82**, 576-596.
- [10] Boerrigter, H, Van Paasen, S, Bergman, P, Koenemann, J W, Emmen, R, and Wijnands, A. OLGA tar removal technology. Proof-of-Concept (PoC) for application in integrated biomass gasification combined heat and power (CHP) systems. Netherlands: N. p., 2005. Web. legutolsó megtekintés dátuma: 2022.10.15.

- [11] Buchireddy, P. R., Bricka, R. M., Rodriguez, J., & Holmes, W. Biomass gasification: catalytic removal of tars over zeolites and nickel supported zeolites. *Energy & Fuels*, 2010., **24(4)**, 2707-2715.
- [12] Z. J. G. Q. X. H. L. W. Zheng W, *Applied Catalysis B*, 2008. 98-105.
- [13] Park, J. J., Park, C. G., Jung, S. Y., Lee, S. C., Ragupathy, D., & Kim, J. C. A study on Zn-based catal-sorbents for the simultaneous removal of hydrogen sulfide and ammonia at high temperature. *Research on Chemical Intermediates*, 2011. **37(9)**, 1193-1202.
- [14] Cui, H., Turn, S. Q., Keffer, V., Evans, D., Tran, T., & Foley, M. Contaminant estimates and removal in product gas from biomass steam gasification. *Energy & Fuels*, 2010., **24(2)**, 1222-1233.
- [15] Simell, P., Kurkela, E., Ståhlberg, P., & Hepola, J. Catalytic hot gas cleaning of gasification gas. *Catalysis Today*, 1996., **27(1-2)**, 55-62.
- [16] Fábri, Gy., Fonyó, Zs., *Vegyipari művelettani alapismeretek*, Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó, 2004.
- [17] S. Béla, *Vegyipari műveletek II.*, Typotex Kiadó, 2011.
- [18] Jeromenok, J., Böhlmann, W., Jäger, C., & Weber, J. Carbon Dioxide Adsorption in Betulin-Based Micro-and Macroporous Polyurethanes. *ChemistryOpen*, 2013., **2(1)**, 17-20.
- [19] R. H. Perry, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, The McGraw-Hill Companies, Inc., 2008.
- [20] H. István, „Zeolitok, mint adszorbensek és szárító anyagok”.
- [21] Favvas, E. P., Tsanaktsidis, C. G., Sapalidis, A. A., Tzilantonis, G. T., Papageorgiou, S. K., & Mitropoulos, A. C. Clinoptilolite, a natural zeolite material: Structural characterization and performance evaluation on its dehydration properties of hydrocarbon-based fuels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016., **225**, 385-391.
- [22] I. Pálkó, „Elsődleges és másodlagos kötőerőkkel összetartott rendszerek készítése és jellemzése (Doctoral dissertation).” 2006.

- [23] Amolegbe, S. A., Hirano, Y., Adebayo, J. O., Ademowo, O. G., Balogun, E. A., Obaleye, J. A., & Hayami, S. Mesoporous silica nanocarriers encapsulated antimalarials with high therapeutic performance. *Scientific reports*, 2018., **8(1)**, 1-9.
- [24] Jedli, H., Almoneef, M. M., Mbarek, M., Jbara, A., & Slimi, K. Adsorption of CO₂ onto zeolite ZSM-5: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Fuel*, 2022., **321**, 124097.
- [25] Carreon, M. A. Molecular sieve membranes for N₂/CH₄ separation. *Journal of Materials Research*, 2018., **33(1)**, 32-43.
- [26] Songolzadeh, M., Ravanchi, M. T., & Soleimani, M. Carbon dioxide capture and storage: a general review on adsorbents. World Academy of Science, *Engineering and Technology*, 2012., **70**, 225-232.
- [27] Bonenfant, D., Kharoune, M., Niquette, P., Mimeault, M., & Hausler, R. Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites. *Science and technology of advanced materials*, 2008., **9(1)**, 013007.
- [28] Davarpanah, E., Armandi, M., Hernández, S., Fino, D., Arletti, R., Bensaid, S., & Piumetti, M. CO₂ capture on natural zeolite clinoptilolite: Effect of temperature and role of the adsorption sites. *Journal of Environmental Management*, 2020., **275**, 111229.
- [29] Firdaus, R. M., Desforges, A., Mohamed, A. R., & Vigolo, B. Progress in adsorption capacity of nanomaterials for carbon dioxide capture: A comparative study. *Journal of Cleaner Production*, 2021., **328**, 129553.
- [30] Kulkarni, S., & Kaware, J. Regeneration and recovery in adsorption-a review. *Int. J. Innov. Sci. Eng. Technol*, 2014., **1(8)**, 61-64.
- [31] Katz, L. E., Bowman, R. S., & Sullivan, E. J. Treatment of produced oil and gas waters with surfactant-modified zeolite. University of Texas (US). 2003.