

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

306 331

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

B01D 53/00 (2006.01)
B01D 53/78 (2006.01)
B01D 69/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2012-725**
(22) Přihlášeno: **25.10.2012**
(40) Zveřejněno: **07.05.2014**
(Věstník č. 19/2014)
(47) Uděleno: **26.10.2016**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **07.12.2016**
(Věstník č. 49/2016)

(56) Relevantní dokumenty:

EP 1402938 A; CZ 302850 B6; CZ 303106 B6.

(73) Majitel patentu:
Ústav chemických procesů Akademie věd České republiky, Praha 6, CZ

(72) Původce:
Ing. Roman Petrychkových, Praha 8, CZ
Ing. Petr Uchytíl, CSc., Praha 6, CZ
Ing. Jiřina Řezníčková, Ph.D., Praha 9, CZ
Ing. Kateřina Setničková, Ph.D., Praha 10, CZ
Ing. Jan Storch, Ph.D., Praha 10, CZ

(74) Zástupce:
INVENTIA s.r.o., RNDr. Kateřina Hartvichová, Na Bělidle 3, 150 00 Praha 5

(54) Název vynálezu:
Způsob separace plynu ze směsi plynů

(57) Anotace:
Způsob separace plynu ze směsi plynů průchodem membránovou stěnou, při kterém se směs plynů zavede do roztoku podporujícího tvorbu bublin s obsahem směsi plynů a se stěnou odpovídající složení roztoku a umožňující průchod separovaného plynu. Bublíny se poté přivedou do prostředí pro odvod separovaného plynu, kde se destruuji a jejich obsah se izoluje pro další zpracování. Separaci plynu lze provádět za pokojové teploty a za přetlaku 0,1 až 100 kPa.

CZ 306331 B6

Způsob separace plynu ze směsi plynů

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu separace plynu ze směsi plynů průchodem membránovou stěnou.

Dosavadní stav techniky

10

Oxid uhličitý je všeobecně považován za hlavní skleníkový plyn, proto vývoj účinných metod pro jeho odstranění ze vznikajících průmyslových plynů obsahujících vzduch či metan např. při spalování fosilních paliv, bioplyn patří v posledních letech mezi nejčastěji řešené otázky akademického i průmyslového výzkumu. V současnosti je k dispozici celá řada technologií umožňujících zvýšit podíl energeticky hodnotného metanu v plynu, a to oddělením nežádoucích příměsí. Zejména se jedná o odstranění oxidu uhličitého v bioplynu je zastoupen v rozmezí 25 až 55 % a dalších složek jako vodní páry, sulfanu, amoniaku, vodíku a vzduchu. Jednotlivé technologie se od sebe liší v principu separace, komplexnosti odstraňují jen některé nežádoucí složky a robustnosti kapacitních schopností.

20

Pro separaci oxidu uhličitého od metanu lze využít čtyři nejvíce rozšířené technologie, mezi něž patří adsorpce – technologie PSA, absorpce – fyzikální tlaková vypírka, chemická vypírka, kryogenní technologie – nízkoteplotní rektifikace, membránové technologie.

25

Největšího uplatnění v reálném provozu doposud doznaly s jistými modifikacemi v zásadě dvě technologie: proces tlakové adsorpce označovaný jako „PSA“ z angl. „Pressure Swing Adsorption“ a fyzikální či chemická absorpce vodou či jiným vypíracím roztokem v angl. nazývána jako „serubbing“ či „washing“. Slibnou technologií z pohledu energetických i prostorových nároků je pak i membránová separace, která má již první komerční nasazení. Za podobně perspektivní je považováno i využití kryogenní metody separace, jejíž praktické uplatnění je však zatím ve stádiu vývoje a ověřování.

30

Chemická vypírka je v současnosti preferovanou metodou odstraňování CO₂, z procesních plynů [Russ. Chem. Rev. 2012, 81, 435; Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 2489; Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 2414; Energy Convers. Manage. 1999, 40, 1899; Int. J. Greenhouse Gas Control 2008, 2, 9]. Výhodou oproti fyzikální vypírce je vyšší selektivita a rozpustnost nežádoucích plynů, a to i při atmosférickém tlaku. Naproti tomu nevýhodami jsou energeticky náročná regenerace rozpouštědel – aminů, jejich korozivita, nízká kapacita a degradace [Russ. Chem. Rev. 2012, 81, 435].

40

Membránové technologie používané k čištění bio–plynu jsou v dnešní době relativně nové a jsou využívány ojediněle ve Švédsku či Švýcarsku pilotní jednotky. V posledních několika letech se také začaly objevovat v Německu a Nizozemsku [APROCHEM 2008, 1453]. Principem membránové technologie je využití různé afinity, používají se i porézní membrány molekul složek dělené směsí. „Hnací silou“ procesu dělení je tlakový koncentrační gradient po obou stranách membrány. Produktem membránových separací je permeát látky prošlé membránou, a jednak proud látek, neprocházející membránou retentát. Podstatné kritérium pro permeaci příslušných plyných složek je jejich difúze přes membránu a rozpustnost v membráně. Permeabilita CO₂ je asi 20x a H₂S asi 60x větší oproti metanu, a to znamená, že tok těchto dvou složek skrz membránu je zřetelně vyšší. Permeát tedy v případě bioplynu obsahuje oxid uhličitý, vodu, sulfan a retentát obsahuje více metanu, požadovaná hodnota jeho koncentrace je minimálně 96 %. Aby bylo možné dosáhnout požadované čistoty retentátu, je třeba zvyšovat čas kontaktu nástříku s membránou zvětšovat plochu membrány v modulu, tím se ale snižuje výtěžek produktu. V praktickém využití je proto nutný kompromis mezi výtěžkem a čistotou získaného produktu. Vysokou čistotu i výtěžek lze zajistit kaskádovitým uspořádáním membrán se zpětným tokem [APROCHEM 2008,

55

1453]. V českém patentu 303106 je rovněž popsán způsob membránového postupu pro separaci bioplynu. Zde jsou toky separovaných plynů přes membrány poměrně nízké a proces vyžaduje použití membránových modulů s velkou plochou membrán, což je ekonomicky nevýhodné.

5

Podstata vynálezu

Podstata vynálezu způsobu separace plynu ze směsi plynů průchodem membránovou stěnou, který odstraňuje výše uvedené nedostatky, spočívá v tom, že směs plynů se zavede do roztoku podporujícího tvorbu bublin, tvořených membránovou stěnou o složení odpovídajícím složení roztoku a obsahujících směs plynů, načež se bubliny přivedou do prostředí umožňujícího odvod separovaného plynu z bublin a poté se bubliny destruuji a jejich obsah izoluje pro další zpracování.

15 Dále jsou uvedena další možná provedení způsobu podle vynálezu, která jeho podstatné znaky dále rozvíjejí nebo konkretizují.

Prostředím pro odvod plynu je nosný plyn.

20 Směs plynů je vybrána ze skupiny metan : oxid uhličitý; vodík : oxid uhličitý; dusík : oxid uhličitý; metan : oxid siřičitý; vodík : oxid siřičitý; dusík : oxid siřičitý; metan : amoniak; vodík : amoniak; dusík : amoniak; metan : sulfan; vodík : sulfan; dusík : sulfan o libovolném procentuálním složení.

25 Směsí plynů je dusík : kyslík o libovolném procentuálním složení.

Plynná směs má složení 20 až 90 % obj. metan 80 až 10 % obj. oxid uhličitý a roztok má hmotnostní složení 60 až 97 % voda, 1 až 10 % laurylethersulfát sodný SLES, 0 až 5 % lauryldimethylamin oxid, 1 až 10 % glycerol, 0,5 až 5 % sacharóza, 0 až 10 % polyethylen glykol.

30

Plynná směs má složení 20 až 90 % obj. dusík, 80 až 10 % obj. kyslík a roztok má hmotnostní složení 60 až 97 % voda, 1 až 10 % laurylethersulfát sodný, 0 až 5 % lauryldimethylamin oxid, 1 až 10 % glycerol, 0,5 až 5 % sacharóza, 0 až 10 % polyethylen glykol, 0,5 až 5% hemoglobin.

35 Separace plynu se provádí za pokojové teploty a za přetlaku 0,1 až 100 kPa.

Způsob podle vynálezu je založený na separaci plynných směsí ve velmi tenké stěně bublin tzv. dynamických pěnových membrán, které se tvoří zavedením separované směsi do speciálního roztoku. Speciální roztok je navržen tak, aby bubliny, jejichž stěny mají složení určené složením roztoku, měly vysokou stabilitu a pružnost. Způsob využívá toho, že jeden z dělených plynů se podstatně více rozpouští v kapalině, která tvoří bublinu. Tento plyn poté difunduje její stěnou a desorbuje se do okolního prostoru. V bublině pak zůstává prakticky čistá druhá složka směsi. Ta je v bublině dopravena do místa, odkud je po destrukci bubliny odváděna.

45 Princip navrženého dělení plynné směsi je založen na funkci bubliny jako separační membrány, která má velmi tenkou stěnu, její síla je několik nanometrů, a proto je tok separované látky stěnou bubliny velmi vysoký. Výhodou takového uspořádání je, že vede k maximální účinnosti separačního procesu ve stěně vytvořené kapalně bublinové membrány. Membrány lze označit jako „dynamické kapalně bublinové membrány“, protože během separačního procesu mění svoji velikost, plochu pro separaci a sílu stěny bubliny a tloušťku dělicí vrstvy. Na počátku procesu jsou membrány tvořeny zaváděním dělené plynné směsi do roztoku, bubliny narůstají do požadované velikosti, zvětšuje se plocha dynamické bublinové membrány a zároveň klesá její tloušťka a pak se bubliny od roztoku oddělují. Během jejich transportu ve vhodné aparatuře dochází k preferenční permeaci jedné ze složek dělené směsi přes stěnu bubliny. Tím dochází ke zmenšování velikosti membrány a k nárůstu její tloušťky.

55

Vhodným složením bubliny lze dosáhnout maximální efektivity pro daný separovaný systém. Složením roztoku pro přípravu bublin lze také ovlivňovat dobu „životnost“ bublin a tedy dobu nutnou pro požadovanou kvalitu separace.

5

Separace je zefektivněna aktivovaným transportem jedné ze složek plynné směsi. Aktivovaný transport je výsledkem interakcí mezi separovanou směsí a materiálem, ze kterého jsou bubliny vytvořeny. Složka s vyšší permeabilitou proniká stěnou bubliny a tím vzrůstá koncentrace druhé složky směsi v bublině.

10

K velmi rychlé separaci dochází i za pokojových teplot kolem 20 °C, není potřeba zvyšovat tlak separované směsi pomocí kompresorů, k dělení postačuje nepatrný předák několik kPa, který umožňuje vznik bublinek v roztoku.

15

Dosavadní praxe potvrdila, že separace má vysokou selektivitu a vysoký tok jedné z dělených složek přes stěnu bubliny, nabízí kontinuální uspořádání procesu a možnost snadné recyklace.

20

Změnou složení roztoku pro tvorbu bublin lze dosáhnout separace pro jiné plynné systémy. Přidáním iontových kapalin, ze skupiny imidazoliových, fosfoniových nebo pyridiniových, lze významně ovlivnit transportní vlastnosti připravených bublin. Jako povrchově aktivní látky lze použít sloučeniny ze skupiny anion i kation aktivních tenzidů, dále vícesytné alkoholy jako glycerin, propylen glykol, polypropylen glykol, polyethylen glykol, dále sloučeniny na bázi sacharidů jako hydroxyethyl celulóza, hydroxypropyl methylcelulóza. Ze skupiny vícesytných karboxylových kyselin lze použít kyselinu citrónovou, kyselinu vinnou apod. Dalšími složkami jsou anorganické báze jako soda, jako stabilizátor bublin může být guar guma E412.

25

Příklady uskutečnění vynálezu

30

Příklad 1 – separace plynné směsi metan : oxid uhličitý

35

Separace plynné směsi byla prováděna za pokojové teploty 25 °C. Plynná směs o složení 50 % obj. metanu a 50 % obj. oxidu uhličitého byla za mírného předáku cca 1 kPa zaváděna do aparatury. Zde byl roztok s následujícím složením – voda 83 hmot. %, laurylethersulfát sodný (SLES) 4,5 hmot. %, lauryldimethylamin oxid 1 hmot. %, glycerol 5 hmot. %, sacharóza 0,5 hmot. %, polyethylen glykol 6 hmot. %. Zaváděním dělené plynné směsi do roztoku byly vytvářeny bubliny. Složení roztoku umožňuje vysokou stabilitu a pružnost bublin. Stěny bublin, které uzavíraly plynnou směs, mají složení roztoku. Takto vytvořené bubliny stékaly k dolní části aparatury, během jejich transportu trvajícím v řádu několika desítek sekund docházelo k permeaci oxidu uhličitého přes jejich stěny. Oxid uhličitý byl kontinuálně odváděn proudem nosného plynu, v našem případě byl k odvodu oxidu uhličitého použit vzduch. Bubliny po dosažení spodní části aparatury obsahovaly plynnou směs obohacenou o metan cca 99 % obj.. Bubliny poté byly destruovány a obsah uzavřený v bublinách retentát – prakticky čistý metan, byl odsáván k dalšímu použití.

45

Příklad 2 – separace plynné směsi kyslík : dusík

50

Separace plynné směsi byla prováděna za pokojové teploty 25 °C. Plynná směs o složení 78 % obj. kyslíku a 22 % obj. dusíku byla za mírného předáku cca 1 kPa zaváděna do aparatury. Zde byl roztok s následujícím složením – voda 83 hmot. %, laurylethersulfát sodný 4 hmot. %, lauryldimethylamin oxid 1 hmot. %, glycerol 5 hmot. %, sacharóza 1 hmot. %, polyethylen glykol 3 hmot. % a hemoglobin 3 hmot. %. Zaváděním dělené plynné směsi do roztoku byly vytvářeny bubliny. Složení roztoku umožňuje vysokou stabilitu a pružnost bublin. Stěny bublin,

55

5 které uzavíraly plynou směs, mají složení roztoku. Takto vytvořené bubliny stékaly k dolní části aparatury, během jejich transportu trvajícím v řádu několika desítek sekund docházelo k permeaci kyslíku přes jejich stěny. Kyslík byl kontinuálně odváděn proudem nosného plynu, v našem případě bylo k odvodu kyslíku použito helium. Bubliny po dosažení spodní části aparatury obsahovaly plynou směs obohacenou o dusík cca 99 % obj.. Bubliny poté byly destruovány a obsah uzavřený v bublinách o složení 58 % obj. kyslíku a 42 % obj. dusíku, byl odsáván k dalšímu zpracování. Složení směsi v bublině lze měnit délkou doby transportu bublin, s delší dobou se složení posouvá k vyšší koncentraci dusíku.

10

Průmyslová využitelnost

Vynález lze využít k separaci směsí plynů prakticky ve všech oborech průmyslové výroby.

15

PATENTOVÉ NÁROKY

20

1. Způsob separace plynu ze směsi plynů průchodem membránovou stěnou, **vyznačující se tím**, že směs plynů se zavede do roztoku podporujícího tvorbu bublin, tvořených membránovou stěnou o složení odpovídajícím složení roztoku a obsahujících směs plynů, načež se bubliny přivedou do prostředí umožňujícího odvod separovaného plynu z bublin a poté se bubliny destruují a jejich obsah izoluje pro další zpracování.

25

2. Způsob separace plynu ze směsi plynů podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že prostředím pro odvod plynu je nosný plyn.

30

3. Způsob separace plynu ze směsi plynů podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že směs plynu je vybrána ze skupiny metan : oxid uhličitý; vodík : oxid uhličitý; dusík : oxid uhličitý; metan : oxid siřičitý; vodík : oxid siřičitý; dusík : oxid siřičitý; metan : amoniak; vodík : amoniak; dusík : amoniak; metan : sulfan; vodík : sulfan; dusík : sulfan; dusík : kyslík o libovolném procentuálním složení.

35

4. Způsob separace plynu ze směsi plynů podle kteréhokoli nároku 1 až 3, **vyznačující se tím**, že plyná směs má složení 20 až 90 % obj. metan, 80 až 10 % obj. oxid uhličitý a roztok má hmotnostní složení 60 až 97 % voda, 1 až 10 % laurylethersulfát sodný SLES, 0 až 5 % lauryldimethylamin oxid, 1 až 10 % glycerol, 0,5 až 5 % sacharóza, 0 až 10 % polyethylen glykol.

40

5. Způsob separace plynu ze směsi plynů podle nároků 1, 2, 4, **vyznačující se tím**, že plyná směs má složení 20 až 90 % obj. dusík, 80 až 10 % obj. kyslík a roztok má hmotnostní složení 60 až 97 % voda, 1 až 10 % laurylethersulfát sodný, 0 až 5 % lauryldimethylamin oxid, 1 až 10 % glycerol, 0,5 až 5 % sacharóza, 0 až 10 % polyethylen glykol, 0,5 až 5 % hemoglobin.

45

6. Způsob separace plynu ze směsi plynů podle kteréhokoli nároku 1 až 6, **vyznačující se tím**, že separace plynu se provádí za pokojové teploty a za přetlaku 0,1 až 100 kPa.

50

Konec dokumentu

55