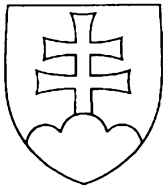


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ
PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA

- (22) Dátum podania prihlášky: **26 .6. 2023**
(30) Údaje o priorite: **CZ2023-138, 12. 4. 2023, CZ**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **6. 11. 2024**
Vestník ÚPV SR č.: **21/2024**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky
v prípade vylúčenej prihlášky:
(67) Číslo pôvodnej prihlášky úžitkového vzoru
v prípade odbočenia:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky
podľa PCT:
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky
podľa PCT:
(96) Číslo podania európskej patentovej prihlášky:

(21) Číslo dokumentu:

85-2023

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

- B01D 53/26** (2006.01)
B01D 53/34 (2006.01)
C07C 1/04 (2006.01)

- (71) Prihlasovateľ: **Průmyslově právní strategie, spol. s r.o., Šenov, CZ;**
Považská cementárň, a.s., Ladce, SK;
(72) Pôvodca: **Daxner Jaromír, Mgr. et Mgr., Ph.D., Šenov, CZ;**
Martauz Pavel, Ing., Trenčín, SK;
(74) Zástupca: **Silesia Patent, s.r.o., Václavovice, CZ;**

(54) Názov: **Neutralizácia oxidu uhličitého**

(57) Anotácia:
Neutralizácia oxidu uhličitého zo spalín vznikajúcich spaľovaním fosílnych palív sa vyznačuje tým, že vodná para s teplotou 50 °C až 372 °C a tlakom 0,01 MPa až 30 MPa a zásada sú privádzané do spalínovej cesty, kde dochádza k dispergácii molekúl vody a zároveň aj k dispergácii molekúl zásady, pričom dochádza k miešaniu pary so zásadou a spalínami a k acidobázickej neutralizácii oxidu uhličitého priamo v spalínových cestách, pričom vzniknuté produkty acidobázickej neutralizácie sú zachytávané na filtračnom alebo odlučovačom zariadení odvodu spalín, pričom dochádza k miešaniu pary so zásadami a spalínami, kde dochádza k acidobázickej neutralizácii oxidu uhličitého priamo v spalínových cestách, pričom vzniknuté produkty acidobázickej neutralizácie sú zachytávané na filtračnom odlučovačom zariadení odvodu spalín.

Oblasť techniky

Vynález sa týka neutralizácie oxidu uhličitého vznikajúceho spaľovaním palív obsahujúcich uhlík pri využití acidobázickej neutralizácie v spalínových cestách.

5

Doterajší stav techniky

Spaľovanie fosílnych palív obsahujúcich uhlík je neoddeliteľne spojené s produkciou oxidu uhličitého, ktorý je jedným z významných tzv. skleníkových plynov. Skleníkové plyny (okrem oxidu uhličitého napr. metán, oxid dusný, halogénované uhľovodíky, ozón) podľa mnohých diskusií spôsobujú zmenu klímy. Tieto plyny zadržiavajú teplo v atmosfére a tým môžu spôsobovať globálne otepľovanie. Koncentrácia oxidu uhličitého v atmosfére sa do polovice 18. storočia pohybovala do hodnoty 290 ppm, potom sa koncentrácia začala zvyšovať a dnes dosahuje hodnoty okolo 400 ppm.

Technológia dlhodobého znižovania emisií oxidu uhličitého označovaná ako CCS sa skladá z troch častí: záchyt, doprava a ukladanie oxidu uhličitého. Oxid uhličitý sa skladuje pri vysokom tlaku pod zemou vo vyťažených ložiskách ropy a zemného plynu, týmto spôsobom je možné tiež zvýšiť výťažnosť ropy a zemného plynu, čo je potenciál najmä pre ťažobné spoločnosti. Ďalej možno oxid uhličitý skladovať v hlbinných slaných poréznych horninách obsahujúcich v póroch slanú vodu. Oxid uhličitý je uchovávaný v horninách, ktoré majú dobrú pórovitosť a priepustnosť. Ďalšou z možností ukladania je vstrekovanie oxidu uhličitého do oceánu. Vstrekovanie sa vykonáva do hĺbok väčších ako 1 km. Tu je väčšina oxidu uhličitého izolovaná od atmosféry, a pretože je oxid uhličitý rozpustný vo vode, môže dochádzať k prirodzenej výmene oxidu uhličitého medzi atmosférou a vodou na povrchu oceánov. Ďalšou možnosťou je tvorba pevných hydrátov oxidu uhličitého alebo kvapalných jazier na morskom dne.

Nevýhoda týchto technických riešení spočíva v technickej a energetickej náročnosti separácie a záchytu oxidu uhličitého, v náročnosti dopravy zachyteného oxidu uhličitého a najmä ide iba o uloženie oxidu uhličitého, alebo iba o karbonatáciu oxidu uhličitého s horninovým prostredím, čo je proces veľmi dlhodobý a ťažko predikovateľný. Pri ukladaní oxidu uhličitého v geologických vrstvách sú určité riziká, ktoré v súčasnosti nevieme spoľahlivo odhadnúť. Predpokladá sa napríklad, že oxid uhličitý bude aspoň čiastočne unikáť pozdĺž geologických zlomov. Ukladaný oxid uhličitý má byť stlačovaný pod vysokým tlakom alebo skvapalňovaný. Zvýšenie tlaku môže spôsobiť nepredvídateľný pohyb hlbinných vôd alebo môže byť príčinou mikrozemetrasenia s rizikom narušenia nadložných vrstiev. Zmena pH pri rozpúšťaní oxidu uhličitého môže viesť k rozpúšťaniu niektorých minerálov s ďalšími negatívnymi dôsledkami. Vo všetkých serióznych publikáciách sa opakovane zdôrazňuje, že skôr ako bude technológia CCS zahrnutá medzi vhodné riešenia na zníženie emisií oxidu uhličitého, je potrebné dôkladne vyhodnotiť možné riziká, zdravotné a environmentálne dopady.

Ďalším technickým riešením je vysokoteplotná sorpcia oxidu uhličitého, nazývaná tiež vysokoteplotná karbonátová slučka, post-combustion technológia, ktorá je založená na princípe chemickej reakcie medzi oxidom uhličitým a adsorbentom pri zvýšenej teplote. Podstatou karbonátovej slučky je chemisorpcia – adsorpcia oxidu uhličitého na pevný adsorbent, kedy zároveň dochádza k chemickej reakcii medzi oxidom uhličitým a adsorbentom. Ako adsorbent sa používa oxid vápenatý. Systém karbonátovej slučky sa skladá z dvoch kľúčových reaktorov – karbonátora a kalcinátora. Karbonátor je reaktor, kde prebieha vlastný záchyt oxidu uhličitého, tzv. karbonatácia, podľa nasledujúcej reakcie: $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$. Z karbonátora je potom produkt záchytu – uhličitán vápenatý CaCO_3 transportovaný do druhého reaktora, ktorý sa nazýva kalcinátor. Tu dochádza k regenerácii adsorbentu podľa nasledujúcej reakcie – kalcinácie: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. Karbonatácia je exotermická reakcia, v karbonátore sa teda uvoľňuje teplo a teplota sa tu pohybuje okolo 650 °C. Prívod tepla tu zabezpečuje prevažne regenerovaný adsorbent z kalcinátora, ktorý je privádzaný za vysokej teploty. Kalcinácia je naopak endotermická a prebieha pri vysokej teplote cca 900 °C. Je teda nutné zabezpečiť dostatočný zdroj tepla, aby reakcia mohla prebehnúť. Spaliny, z ktorých chceme oxid uhličitý zachytiť, vstupujú spolu s regenerovaným adsorbentom do karbonátora, kde prebieha samotná adsorpcia. Výstupom z karbonátora sú pôvodné spaliny ochudobnené o zachytený oxid uhličitý a nasýtený sorbent idúci do kalcinátora. V kalcinátore teda prebieha regenerácia adsorbentu a výstupom z neho je práve regenerovaný adsorbent, ktorý sa vracia späť do karbonátora, a prúd čistého oxidu uhličitého. Do kalcinátora sa nepretržite privádza čerstvý adsorbent – vápenec. Kontinuálny prísun vápenca znižuje účinok klesajúcej sorpčnej kapacity adsorbentu s rastúcim počtom cyklov karbonatácie/kalcinácie a zároveň sa musí časť odstraňovať, aby sa minimalizovalo hromadenie neaktívnej látky. Pokiaľ by boli do procesu privedené neodsírené spaliny, oxid siričitý SO_2 by reagoval s adsorbentom na síran vápenatý (CaSO_4) podľa rovnice: $\text{CaO} + \text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$. Tento síran nie je

možné regenerovať pod teplotou 1 000 °C. Nevýhodou použitia vysokoteplotnej karbonátovej slučky je, že ide o vysoko tepelne nákladný proces, ktorého výsledkom je rozklad vzniknutého vápenca späť na oxid vápenatý a oxid uhličitý v koncentrovanej podobe. Ďalšou nevýhodou je postupná deaktivácia materiálu – vápenca CaCO_3 , ktorý je súčasťou procesu. Ďalej technológia karbonátovej slučky spôsobuje obrovské korózne namáhanie materiálu reaktora, kedy aj kvalitné antikoročné ocele sa po niekoľkých stovkách prevádzkových hodín začínajú degradovať. V patentových spisoch č. US009085497B2 a č. US9133074B2 je popísaný spôsob konverzie oxidu uhličitého na uhľovodíky v reaktore za pomoci oxidu uhoľnatého a vodíka. Nevýhodou tohto technického riešenia je predovšetkým nutnosť použiť čistý oxid uhličitý, oxid uhoľnatý a vodík, čo je ekonomicky náročné, a tiež je nutné následné katalytické čistenie získaných uhľovodíkov.

Je známe riešenie podľa patentu č. US2014316016A1, kde je popísaná premena oxidu uhličitého na uhľovodíky hydrogenáciou, čo je však iba iná technická realizácia vyššie uvedených patentov, ale s opätovnou technickou nevýhodou, a to s použitím čistého oxidu uhličitého, oxidu uhoľnatého a vodíka.

Ďalším známym technickým riešením je karbonatácia stavebných odpadov, odpraškov pri výrobe cementu a vápna akcelorovanou karbonatáciou – technológia CCU pri zvýšených teplotách. Nevýhodou tohto technického riešenia je, že na karbonatáciu používa značne heterogénne hydratačné produkty – odpady, a to vo veľkých objemoch, ktoré je nutné drviť a premiešavať so spalínami, čo predstavuje vysoko energeticky nákladný proces.

Ďalej je známe riešenie podľa čínskej prihlášky vynálezu č. CN114797361A, ktorá popisuje acidobázickú neutralizáciu formou vypierania spalín, následnú tepelnú úpravu mokrých vypraných spalín a solidifikáciu spalín soľným roztokom za použitia Venturiho injektorov. Zásadnou nevýhodou tohto technického riešenia je použitie veľkého objemu vody a nízka účinnosť takéhoto vypierania a tiež nutnosť solidifikácie výsledku acidobázickej neutralizácie. Systém je projektovaný ako viacstavový systém výmeny tepla, tzn., že je nutné využitie priamej výmeny tepla a nepriamej výmeny tepla alebo kombinácie priamej výmeny tepla a nepriamej výmeny tepla, čo kladie vysoké nároky na riadiaci systém a technické vybavenie takejto technológie.

Ďalej je známe riešenie podľa čínskej prihlášky vynálezu č. CN114870592A, kde sa využíva komplexné technické riešenie čistenia plynov, a to ako od oxidov síry, tak oxidov uhlíka pomocou acidobázickej neutralizácie hydroxidom sodným, alebo hydroxidom vápenatým, pričom časť spalín obsahujúca oxidy síry je upravovaná v kúpeli koncentrovanou kyselinou sírovou a časť spalín obsahujúca oxidy uhlíka neutralizovaná hydroxidom sodným a/alebo hydroxidom vápenatým. Nevýhodou tohto technického riešenia je, že jednoduchým vypieraním spalín dosiahneme veľmi malú efektivitu procesu, pretože plyn, ktorý chceme neutralizovať, vo vysokých prietokoch tvorí v neutralizačnom kúpeli bubliny, ktoré rýchlo stúpajú k hladine a následne vystupujú z kúpeľa bez toho, aby boli neutralizované. Na efektívnu neutralizáciu oxidu uhličitého je potrebné, aby bol oxid uhličitý v zásaditom roztoku rozpustený. Ďalšou nevýhodou tohto technického riešenia je, že ak by došlo k reakcii medzi oxidmi síry a hydroxidom sodným alebo vápenatým, vznikne síran sodný, ktorý kontaminuje zásaditý kúpeľ.

Technické riešenie opísané v čínskej prihláške vynálezu č. CN109603490A je iba usporiadaním aparatury pre acidobázickú neutralizáciu, v podstate ide o modifikáciu systému rozpúšťania oxidu uhličitého v bázičkom kúpeli. Ďalšie technické riešenie podľa amerického patentu č. US7255842B1 je obdobou predchádzajúceho technického riešenia, pre proces acidobázickej neutralizácie je však špecifikovaný amoniak rozpustený vo vode.

Technické riešenia podľa kórejského patentu č. KR101406711B1 alebo čínskych úžitkových vzorov č. CN213725730U, CN214765330U, CN210410018U sú opäť iba popisom usporiadania zariadení pre acidobázickú neutralizáciu. Technické riešenie podľa americkej prihlášky vynálezu č. US2020391157A1 popisuje neutralizáciu oxidu uhličitého bázičným roztokom tvoreným hydroxidom sodným, kde je účinnosť neutralizácie zvýšená niekoľkonásobným preplachom oxidu uhličitého rozpusteným vo vode. Nevýhodou tohto technického riešenia, rovnako ako pri technickom riešení podľa americkej prihlášky vynálezu č. US2009320683A1, je vždy nutnosť rozpustenia plynného oxidu uhličitého vo vode, pričom rozpustnosť oxidu uhličitého vo vode so zvyšujúcou teplotou klesá, avšak rozpustnosť hydroxidu sodného a tým aj účinnosť so vzrastajúcou teplotou stúpa.

Podstata vynálezu

Uvedené nevýhody odstraňuje neutralizácia oxidu uhličitého zo spalín vznikajúcich spaľovaním fosílnych palív podľa tohto vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že vodná para s teplotou 50 °C až 372 °C a tlakom 0,01 MPa až 30 MPa a zásada sú privádzané do spalínovej cesty, kde dochádza k dispergácii molekúl vody a zároveň aj k dispergácii molekúl zásady.

Pri tejto dispergácii molekúl vodnej pary a zároveň molekúl zásady v spalinovej ceste dochádza k zmiešaniu vodnej pary, zásady a spalín a k acidobázickej neutralizácii oxidu uhličitého, kedy pri využití vyššej teploty vodnej pary a jej tlaku nastáva rýchla a efektívna neutralizácia oxidu uhličitého priamo v spalinových cestách bez nutnosti jeho rozpúšťania vo vode a dochádza k odvodu dekarbonizovaných spalín z komínového telesa do vonkajšieho prostredia spolu s vodnou parou, pričom produkty acidobázickej neutralizácie sú zachytené na filtračnom alebo odlučovacom zariadení odvodu spalín.

Je výhodné, aby vodná para bola upravená ako sýta para alebo ako predhriata para s teplotou 50 °C až 372 °C a tlakom 0,01 MPa až 30 MPa.

Je vhodné, aby zásada bola zo skupiny hydroxidov, a/alebo uhličitany sodného a/alebo draselného, a/alebo amoniaku, a/alebo karbaniónov, a/alebo amidov, a/alebo amidínov, a/alebo hydridu sodného, draselného, vápenatého, a/alebo alkoxidu.

Ďalej je vhodné, aby na vedenie vodnej pary so zásadou do spalinovej cesty boli použité trysky, pričom vodná para so zásadou sú do spalinovej cesty vedené akýmkoľvek smerom k smeru prúdenia spalín.

Je vhodné, aby vodná para so zásadou boli do spalinovej cesty privádzané samostatne, alebo aby bola vodná para do spalinovej cesty privádzaná už obohatená o zásadu, pričom na miešanie je použité zmiešavacie zariadenie.

Výhodou tohto vynálezu neutralizácie oxidu uhličitého je, že vlastný reakčný mechanizmus acidobázickej neutralizácie prebieha v rádoch maximálne jednotiek sekúnd.

Ďalšou značnou výhodou je tá skutočnosť, že pokiaľ má vodná para vyššiu teplotu, ako je teplota spalín, nedochádza v spalinových cestách ku kondenzácii vodnej pary na vodu a spaliny bez oxidu uhličitého vystupujú zo spalinových ciest v plynnom skupenstve.

Proces neutralizácie pomocou pary je veľmi efektívny z hľadiska presného riadenia procesu acidobázickej neutralizácie a vyznačuje sa úsporou použitých chemikálií a variabilitou použitia.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad č. 1

Neutralizácia oxidu uhličitého podľa predloženého vynálezu spočíva v tom, že do spalinových ciest sú privádzané spaliny po spaľovaní zemného plynu s teplotou 120 °C s dynamickým tlakom spalín 200 Pa, roztok hydroxidu sodného vo vode s hmotnostnou koncentráciou 20 % a teplotou 150 °C a prehriata vodná para s teplotou 200 °C a tlakom 20 kPa. Pred vstupom do spalinových ciest sa pomocou Venturiho injektora zmieša prehriata para a hydroxid sodný a potom sú vedené do spalinových ciest a tam je sústavou dýz v kruhovom usporiadaní dávkovaná zmes vodnej pary a hydroxidu sodného proti smeru vedenia spalín. Tým dochádza k miešaniu oxidu uhličitého, vodnej pary a hydroxidu sodného pri prevádzkovej teplote a tlaku, pričom je zaistené ustálené prúdenie spalín spalinovou cestou.

V dôsledku miešania spalín s obohatenou prehriatou parou nastáva vlastná acidobázická neutralizácia oxidu uhličitého a odvod dekarbonizovaných spalín z komínového telesa do vonkajšieho prostredia bez toho, aby spaliny obsahovali skondenzovanú vodu. Produkt acidobázickej neutralizácie podľa rovnice $\text{CO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ — uhličitán sodný, je zachytávaný na filtračnom zariadení odvodu spalín.

Príklad č. 2

Neutralizácia oxidu uhličitého podľa predloženého vynálezu spočíva v tom, že do spalínového potrubia sú privádzané spaliny s teplotou 160 °C s dynamickým tlakom spalín 100 Pa, ktoré sú už ošetrované mokrou vápencovou vypierkou (pre desulfatáciu spalín) a po denitrifikácii spalín, pomocou sústavy oceľových dýz v smere prúdenia spalín je vedená sýta vodná para s teplotou 190 °C a tlakom 1 255 kPa obohatená o hydroxid draselný s hmotnostnou koncentráciou 10 %, ktorý bol dávkovaný do zásobníka sýtej pary.

Vzhľadom na tlak sýtej vodnej pary obohatenej o hydroxid draselný je zmiešanie oxidu uhličitého a vodnej pary obohatenej o hydroxid draselný možné po celej dráhe výstupu spalín spalínovým potrubím. Pri zmiešavaní nastáva vlastná acidobázická neutralizácia oxidu uhličitého a odvod dekarbonizovaných spalín zo spalinových ciest do komína bez toho, aby spaliny obsahovali skondenzovanú vodu. Produkt acidobázickej neutralizácie podľa rovnice $\text{CO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3$ — uhličitán draselný, je zachytávaný na filtračnom alebo odlučovacom zariadení odvodu spalín.

Priemyselná využiteľnosť

- 5 Neutralizáciu oxidu uhličitého podľa tohto vynálezu je možné využívať vo všetkých procesoch, kde dochádza k spaľovaniu fosílnych palív, napr. na výrobu tepla, elektriny, pohonných hmôt alebo iných komodít, pričom s ohľadom na životné prostredie je žiaduce znižovať jeho uvoľňovanie do ovzdušia.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Neutralizácia oxidu uhličitého zo spalín vznikajúcich spaľovaním fosílnych palív, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m , ž e** vodná para s teplotou 50 °C až 372 °C a tlakom 0,01 MPa až 30 MPa a zásada sú privádzané do spalínovej cesty, kde dochádza k dispergácii molekúl vody a zároveň aj k dispergácii molekúl zásady, pričom ďalej dochádza k miešaniu pary so zásadou a spalínami a k acidobázickej neutralizácii oxidu uhličitého priamo v spalínových cestách, pričom vzniknuté produkty acidobázickej neutralizácie sú zachytávané na filtračnom alebo odlučovacom zariadení odvodu spalín.

2. Neutralizácia oxidu uhličitého podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m , ž e** vodná para je upravená ako prehriata para alebo sýta para pri teplote 50 °C až 372 °C a tlaku 0,01 MPa až 30 MPa.

3. Neutralizácia oxidu uhličitého podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m , ž e** zásada je zo skupiny hydroxidov a/alebo uhličitanu sodného a/alebo draselného a/alebo amoniaku a/alebo karbaniónov a/alebo amidov a/alebo amidínov a/alebo hydridu sodného, draselného, vápenatého a/alebo alkoxidu.

4. Neutralizácia oxidu uhličitého podľa niektorého z nárokov 1 a 3, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m , ž e** pre vedenie vodnej pary so zásadou do spalínovej cesty sú použité trysky.

5. Neutralizácia oxidu uhličitého podľa niektorého z nárokov 1 až 4, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m , ž e** vodná para so zásadou sú do spalínovej cesty vedené akýmkoľvek smerom k smeru prúdenia spalín.

6. Neutralizácia oxidu uhličitého podľa niektorého z nárokov 1 až 5, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m , ž e** vodná para so zásadou sú do spalínovej cesty privádzané samostatne.

7. Neutralizácia oxidu uhličitého podľa niektorého z nárokov 1 až 5, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m , ž e** vodná para je do spalínovej cesty privádzaná obohatená o zásadu, pričom na miešanie je použité zmiešavacie zariadenie.

Koniec dokumentu
