

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2023-138

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.:

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 12.04.2023

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 23.10.2024
(Věstník č. 43/2024)

B01D 53/62 (2006.01)
B01D 53/14 (2006.01)
B01D 53/34 (2006.01)
B01D 53/73 (2006.01)
B01D 53/96 (2006.01)

- (71) Přihlašovatel:
Průmyslově právní strategie, spol. s r.o., Šenov, CZ
Považská cementáren a.s., 01863 Ladce, SK
- (72) Původce:
Mgr. et Mgr. Jaromír Daxner, Ph.D., Šenov, CZ
Ing. Pavel Martauz, Trenčín, SK
- (74) Zástupce:
Silesia Patent s.r.o., Soukromá 261, 739 34
Václavovice

(54) Název přihlášky vynálezu:
Neutralizace oxidu uhličitého

(57) Anotace:
Neutralizace oxidu uhličitého ze spalin vznikajících spalováním fosilních paliv spočívá v tom, že se vodní pára o teplotě 50 až 372 °C a tlaku 0,01 až 30 MPa a zásada přivádí do spalinové cesty, kde dochází k dispergaci molekul vody a zároveň i k dispergaci molekul zásady, přičemž dochází k mísení páry se zásadou a spaliny a dochází k acidobazické neutralizaci oxidu uhličitého přímo ve spalinových cestách, přičemž vzniklé produkty acidobazické neutralizace jsou zachycovány na filtračním nebo odlučovacím zařízení odvodu spalin.

Neutralizace oxidu uhličitého

Oblast techniky

5

Vynález se týká neutralizace oxidu uhličitého vznikajícího spalováním paliv obsahujících uhlík, při využití acidobazické neutralizace ve spalinových cestách.

Dosavadní stav techniky

15

Spalování fosilních paliv, obsahující uhlík je neoddělitelně spojeno s produkcí oxidu uhličitého, který je jedním z významných tzv. skleníkových plynů. Skleníkové plyny (vedle oxidu uhličitého např. metan, oxid dusný, halogenované uhlovodíky, ozón) podle mnohých diskusí způsobují změnu klimatu. Tyto plyny zadržují teplo v atmosféře a tím mohou způsobovat globální oteplování. Koncentrace oxidu uhličitého v atmosféře se do poloviny 18. století pohybovala do hodnoty 290 ppm, poté se koncentrace začala zvyšovat a dnes dosahuje hodnot kolem 400 ppm.

20

Technologie dlouhodobého snižování emisí oxidu uhličitého označována jako CCS se skládá se ze tří částí: zachyt, doprava a ukládání oxidu uhličitého. Oxid uhličitý se skladuje za vysokého tlaku pod zemí ve vytěžených ložiscích ropy a zemního plynu, tímto způsobem je možné taktéž zvýšit výtěžnost ropy a zemního plynu, což je potenciál zejména pro těžební společnosti. Dále lze skladovat oxid uhličitý v hlubinných slaných porézních horninách obsahující v pórech slanou vodu. Oxid uhličitý je uchováván v horninách, které mají dobrou pórovitost a propustnost. Další z možností ukládání je vstřikování oxidu uhličitého do oceánu. Vstřikování se provádí do hloubek větších než 1 km. Zde je většina oxidu uhličitého izolována od atmosféry, a proto, že je oxid uhličitý rozpustný ve vodě, může docházet k přirozené výměně oxidu uhličitého mezi atmosférou a vodou na povrchu oceánů. Další možností je tvorba pevných hydrátů oxidu uhličitého nebo kapalných jezer na mořském dně.

30

Nevýhoda těchto technických řešení spočívá v technické a energetické náročnosti separace a zachytu oxidu uhličitého, náročnosti dopravy zachyceného oxidu uhličitého a zejména jde pouze o uložení oxidu uhličitého, nebo pouze o karbonataci oxidu uhličitého s horninovým prostředím, což je proces velmi dlouhodobý a obtížně predikovatelný. Při ukládání oxidu uhličitého v geologických vrstvách jsou určitá rizika, jež v současnosti neumíme spolehlivě odhadovat. Předpokládá se například, že oxid uhličitý bude alespoň částečně unikat podél geologických zlomů. Ukládaný oxid uhličitý má být stlačován pod vysokým tlakem, nebo zkapalňován. Zvýšení tlaku může způsobit nepředvídatelný pohyb hlubinných vod nebo může být příčinou mikro zemětřesení s rizikem narušení nadložních vrstev. Změna pH při rozpouštění oxidu uhličitého může vést k rozpouštění některých minerálů s dalšími negativními důsledky. Ve všech seriózních publikacích je opakovaně zdůrazňováno, že dříve než bude technologie CCS zahrnuta mezi vhodná řešení ke snížení emisí oxidu uhličitého, je třeba důsledně vyhodnotit možná rizika, zdravotní a environmentální dopady. Dalším technickým řešením je vysokoteplotní sorpce oxidu uhličitého, nazývaná také jako vysokoteplotní karbonátová smyčka, post-combustion technologie, která je založena na principu chemické reakce mezi oxidem uhličitým a adsorbentem za zvýšené teploty. Podstatou karbonátové smyčky je chemisorpce, tj. adsorpce oxidu uhličitého na pevný adsorbent, kdy zároveň dochází k chemické reakci mezi oxidem uhličitým a adsorbentem. Jako adsorbent se používá oxid vápenatý. Systém karbonátové smyčky se sestává ze dvou klíčových reaktorů – karbonátoru a kalcinátoru. Karbonátor je reaktor, kde probíhá vlastní zachyt oxidu uhličitého, tzv. karbonatace, podle následující reakce: $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$. Z karbonátoru je poté produkt zachytu – uhličitán vápenatý CaCO_3 transportován do druhého reaktoru, který se nazývá kalcinátor. Zde dochází k regeneraci adsorbentu, podle následující reakce - kalcinace: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. Karbonatace je exotermická reakce, v karbonátoru se tedy uvolňuje teplo a teplota se zde pohybuje kolem 650 °C. Přívod tepla zde zajišťuje převážně regenerovaný adsorbent z kalcinátoru, který je přiváděn o vysoké teplotě. Kalcinace je naopak endotermická a probíhá za vysoké teploty cca 900 °C. Je tedy nutné

55

zajistit dostatečný zdroj tepla, aby reakce mohla proběhnout. Spaliny, ze kterých chceme oxid uhličitý zachytit, vstupují spolu s regenerovaným adsorbentem do karbonátoru, kde probíhá samotná adsorpce. Výstupem z karbonátoru jsou původní spaliny ochuzené o zachycený oxid uhličitý a nasycený sorbent jdoucí do kalcinátoru. V kalcinátoru probíhá tedy regenerace adsorbentu a výstupem z něj je právě regenerovaný adsorbent, který se vrací zpět do karbonátoru, a proud čistého oxidu uhličitého. Do kalcinátoru se nepřetržitě přivádí čerstvý adsorbent - vápenec. Kontinuální přísun vápence snižuje účinek klesající sorpční kapacity adsorbentu s rostoucím počtem cyklů karbonatace/kalcinace a zároveň se musí část odstraňovat, aby se minimalizovalo hromadění neaktivní látky. Pokud by byly do procesu přivedeny neodsířené spaliny, oxid siřičitý SO_2 by reagoval s adsorbentem na síran vápenatý ($CaSO_4$) podle rovnice: $CaO + SO_2 + 0,5O_2 \rightarrow CaSO_4$. Tento síran nelze regenerovat pod teplotu 1000 °C. Nevýhodou použití vysokoteplotní karbonátové smyčky je, že se jedná se vysoce tepelně nákladný proces, jehož výsledkem je rozklad vzniklého vápence zpět na oxid vápenatý a oxid uhličitý v koncentrované podobě. Další nevýhodou je postupná deaktivace materiálu – vápence $CaCO_3$, který je součástí procesu. Dále technologie karbonátové smyčky způsobuje obrovské korozní namáhání materiálu reaktoru, kdy i kvalitní antikorozní oceli se po několika stovkách provozních hodin začínají degradovat. V patentových spisech US 9085497 B2 a US 9133074 B2 je popsán způsob konverze oxidu uhličitého na uhlovodíky v reaktoru za pomoci oxidu uhelnatého a vodíku. Nevýhodou tohoto technického řešení je především nutnost použití čistého oxidu uhličitého, oxidu uhelnatého a vodíku, což je ekonomicky náročné a také je nutné následné katalytické čištění získaných uhlovodíků.

Je známo řešení dle US 2014316016 A1, kde je popsána přeměna oxidu uhličitého na uhlovodíky hydrogenací, což je však pouze jiným technickým provedením výše uvedených patentů, ovšem s opětovnou technickou nevýhodou, a to použití čistého oxidu uhličitého, oxidu uhelnatého a vodíku.

Dalším známým technickým řešením je karbonatace stavebních sutí, odprašků při výrobě cementu a vápna akcelerovanou karbonatací – technologie CCU za zvýšených teplot. Nevýhodou tohoto technického řešení je, že používá značně heterogenní hydratační produkty pro karbonataci – odpady, a to ve značných objemech, které je nutné drtit a promíchávat se spalinami, což představuje vysoce energeticky nákladný proces.

Dále je známo řešení dle čínské přihlášky vynálezu CN 114797361 A, která popisuje acidobazickou neutralizaci formou vypírky spalin, následnou tepelnou úpravu mokrých vypraných spalin a solidifikaci spalin solným roztokem za použití Venturiho injektorů. Zásadní nevýhodou tohoto technického řešení je použití velkého objemu vody a nízká účinnost takovéto vypírky a také nutnost solidifikace výsledku acidobazické neutralizace. Systém je projektován jako vícestavový systém výměny tepla, tzn. že je nutné využití přímé výměny tepla a nepřímé výměny tepla nebo kombinaci přímé výměny tepla a nepřímé výměny tepla, což klade vysoké nároky na řídicí systém a technické vybavení takové technologie.

Dále je známo řešení dle čínské přihlášky vynálezu CN 114870592 A, kde se využívá komplexní technické řešení čištění plynů, a to jak od oxidů síry, tak oxidů uhlíku pomocí acidobazické neutralizace hydroxidem sodným, nebo hydroxidem vápenatým, přičemž část spalin obsahující oxidy síry je upravována v lázni koncentrovanou kyselinou sírovou, a část spalin obsahující oxidy uhlíku neutralizována hydroxidem sodným, a/nebo hydroxidem vápenatým. Nevýhodou tohoto technického řešení je, že prostou vypírkou spalin dosáhneme velmi malé efektivity procesu, jelikož plyn, jež chceme neutralizovat ve vysokých průtocích tvoří v neutralizační lázni bubliny, které rychle stoupají k hladině, a následně vystupují z lázně, aniž by byly neutralizovány. Pro efektivní neutralizaci oxidu uhličitého je zapotřebí, aby byl oxid uhličitý v zásaditém roztoku rozpuštěn. Další nevýhodou tohoto technického řešení je, že pokud by došlo k reakci mezi oxidy síry a hydroxidem sodným, nebo vápenatým, vznikne síran sodný, který kontaminuje zásaditou lázeň.

Technické řešení popsané v čínské přihlášce vynálezu CN 109603490 A je pouze uspořádáním aparatury pro acidobazickou neutralizaci, v podstatě se jedná o modifikaci systému rozpouštění

oxidu uhličitého v bazické lázni. Další technické řešení dle amerického patentu US 7255842 B1 je obdobou předchozího technického řešení, pro proces acidobazické neutralizace je ovšem specifikována amoniak rozpuštěný ve vodě.

- 5 Technická řešení dle korejského patentu KR 101406711 B1, či čínských užitných vzorů CN 213725730 U, CN 214765330 U, CN 210410018 U jsou opět pouze popisem uspořádání zařízení pro acidobazickou neutralizaci. Technické řešení dle americké přihlášky vynálezu US 2020391157 A1 popisuje neutralizaci oxidu uhličitého bazickým roztokem tvořeným hydroxidem sodným, kde je účinnost neutralizace zvýšena několikerým proplachem oxidu
10 uhličitého rozpuštěným ve vodě. Nevýhodou tohoto technického řešení, stejně jako u technického řešení dle americké přihlášky vynálezu US 2009320683 A1 je vždy nutnost rozpuštění plynného oxidu uhličitého ve vodě, přičemž rozpustnost oxidu uhličitého ve vodě se zvyšující teplotou klesá, ovšem rozpustnost hydroxidu sodného a tím i účinnost se vzrůstající teplotou stoupá.

15

Podstata vynálezu

- Uvedené nevýhody odstraňuje neutralizace oxidu uhličitého ze spalin vznikajících spalováním fosilních paliv podle tohoto vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že vodní pára o teplotě 50 až
20 372 °C a tlaku 0,01 až 30 MPa a zásada jsou přiváděny do spalínové cesty, kde dochází k dispergaci molekul vody a zároveň i k dispergaci molekul zásady.

- Při této dispergaci molekul vodní páry a zároveň molekul zásady ve spalínové cestě dochází k
25 mísení vodní páry, zásady a spaliny a dochází k acidobazické neutralizaci oxidu uhličitého, kdy při využití vyšší teploty vodní páry a jejího tlaku nastává rychlá a efektivní neutralizace oxidu uhličitého přímo ve spalínových cestách bez nutnosti jeho rozpouštění ve vodě a dochází k odvodu dekarbonizovaných spalin z komínového tělesa do vnějšího prostředí spolu s vodní parou jsou, přičemž produkty acidobazické neutralizace jsou zachyceny na filtračním, nebo odlučovacím zařízení odvodu spalin.

30

Je výhodné, aby vodní pára byla upravena jako sytá pára nebo jako přehřátá pára o teplotě 50 až 372 °C a tlaku 0,01 až 30 MPa.

- Je účelné, aby zásada byla ze skupiny hydroxidů, a/nebo uhličitanu sodného, a/nebo draselného,
35 a/nebo amoniaku, a/nebo karbaniontů, a/nebo amidy, a/nebo amidiny, a/nebo hydridů sodného, draselného, vápenatého, a/nebo alkoxidu.

- Dále je účelné, aby pro vedení vodní páry se zásadou do spalínové cesty byly použity trysky,
40 přičemž vodní pára se zásadou jsou do spalínové cesty vedeny jakýmkoliv směrem ke směru proudění spalin.

- Je účelné, aby vodní pára se zásadou byly do spalínové cesty přiváděny samostatně, nebo aby vodní pára do spalínové cesty byla přiváděna již obohacena o zásadu, přičemž ke mísení je použito
45 směšovacího zařízení.

- Výhodou tohoto vynálezu neutralizace oxidu uhličitého je, že vlastní reakční mechanismus acidobazické neutralizace probíhá v řádech maximálně jednotek sekund.

- Další značnou výhodou je ta skutečnost, že pokud má vodní pára vyšší teplotu, než je teplota spalin,
50 nedochází ve spalínových cestách ke kondenzaci vodní páry na vodu a spaliny bez oxidu uhličitého vystupují ze spalínových cest v plynném skupenství.

- Proces neutralizace pomocí páry je velmi efektivní z hlediska přesného řízení procesu acidobazické neutralizace a vyznačuje se úsporou použitých chemikálií a variabilitou použití.

55

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad č.1

- 5 Neutralizace oxidu uhličitého podle předloženého vynálezu spočívá v tom, že ke spalínovým cestám tělesu odvádějící spaliny po spalování zemního plynu o teplotě 120 °C s dynamický tlakem spalin 200 Pa je veden roztok hydroxidu sodného ve vodě o hmotnostní koncentraci 20% a jeho teplotě 150 °C a přehřátá vodní pára o teplotě 200 °C a tlaku 20 kPa. Před vstupem do spalínových cest je pomocí Venturiho injektoru přehřátá pára a hydroxid sodný smísen a poté veden do
- 10 spalínových cest a zde je soustavou trysek v kruhovém uspořádání dávkována směs vodní páry a hydroxidu sodného proti směru vedení spalin. Tím dochází k mísení oxidu uhličitého, vodní páry a hydroxidu sodného při provozní teplotě a tlaku, přičemž je zajištěno ustálené proudění spalin spalínovou cestou.
- 15 V důsledku mísení spalin s obohacenou přehřátou parou nastává vlastní acidobazická neutralizace oxidu uhličitého a odvodu dekarbonizovaných spalin z komínového tělesa do vnějšího prostředí, aniž by spaliny obsahovaly zkondenzovanou vodu. Produkt acidobazické neutralizace podle rovnice $CO_2 + NaOH \rightarrow H_2O + Na_2CO_3$ - uhličitán sodný, je zachycován na filtračním zařízení odvodu spalin.

20

Příklad č.2

- Neutralizace oxidu uhličitého podle předloženého vynálezu spočívá v tom, že do spalínového potrubí odvádějící spaliny o teplotě spalin 160 °C s dynamický tlakem spalin 100 Pa do
- 25 komínového tělesa po příkladně spalování uhlí, které je již ošetřené mokrou vápencovou vypírkou (pro desulfataci spalin) a po denitrifikaci spalin, je pomocí soustavy ocelových trysek ve směru prouštění spalin vedena sytá vodní pára o teplotě 190 °C a tlaku 1255 kPa obohacená o hydroxid draselný o hmotnostní koncentraci 10%, který byl dávkován do zásobníku syté páry.
- 30 Vzhledem k tlaku syté vodní páry obohacené o hydroxid draselný je smísení oxidu uhličitého a vodní páry obohacené o hydroxid draselný možné po celé dráze výstupu spalin spalínovým potrubím. Při směšování nastává vlastní acidobazická neutralizace oxidu uhličitého a odvodu dekarbonizovaných spalin ze spalínových cest do komínu, aniž by spaliny obsahovaly zkondenzovanou vodu. Produkt acidobazické neutralizace podle rovnice $CO_2 + KOH \rightarrow H_2O + K_2CO_3$ - uhličitán draselný je zachycován na filtračním nebo odlučovací zařízení odvodu spalin.
- 35

Průmyslová využitelnost

- 40 Neutralizace oxidu uhličitého podle tohoto vynálezu je možné využívat ve všech procesech, kde dochází ke spalování fosilních paliv např. pro výrobu tepla, elektřiny, pohonných hmot či jiných komodit, přičemž s ohledem na životní prostředí je žádoucí snižovat jeho uvolňování do ovzduší.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Neutralizace oxidu uhličitého ze spalin vznikajících spalováním fosilních paliv, **vyznačující se tím**, že vodní pára o teplotě 50 až 372 °C a tlaku 0,01 až 30 MPa a zásada jsou přiváděny do spalinové cesty, kde dochází k dispergaci molekul vody a zároveň i k dispergaci molekul zásady, přičemž dále dochází k mísení páry se zásadou a spalinami a dochází k acidobazické neutralizaci oxidu uhličitého přímo ve spalinových cestách, přičemž vzniklé produkty acidobazické neutralizace jsou zachycovány na filtračním nebo odlučovacím zařízení odvodu spalin.
- 10 2. Neutralizace oxidu uhličitého podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že vodní pára je upravena jako přehřátá pára nebo sytá pára teplotě 50 až 372 °C a tlaku 0,01 až 30 MPa.
3. Neutralizace oxidu uhličitého podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zásada je ze skupiny hydroxidů a/nebo uhličitanu sodného a/nebo draselného a/nebo amoniaku a/nebo karbaniontů a/nebo amidy a/nebo amidiny a/nebo hydridů sodného draselného vápenatého a/nebo alkoxidu.
- 15 4. Neutralizace oxidu uhličitého podle některého z nároků 1 a 3, **vyznačující se tím**, že pro vedení vodní páry se zásadou do spalinové cesty jsou použity trysky.
5. Neutralizace oxidu uhličitého podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že vodní pára se zásadou jsou do spalinové cesty vedeny jakýmkoliv směrem ke směru proudění spalin.
6. Neutralizace oxidu uhličitého podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že vodní pára se zásadou jsou do spalinové cesty přiváděny samostatně.
- 20 7. Neutralizace oxidu uhličitého podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že vodní pára je do spalinové cesty přiváděna obohacena o zásadu, přičemž k mísení je použito směšovacího zařízení.