

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLového
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **02.06.2010**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18.01.2012**
(Věstník č. 3/2012)

(21) Číslo dokumentu:

2010-438

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

B01D 53/00 (2006.01)

B01D 71/36 (2006.01)

B01D 65/00 (2006.01)

(71) Přihlašovatel:

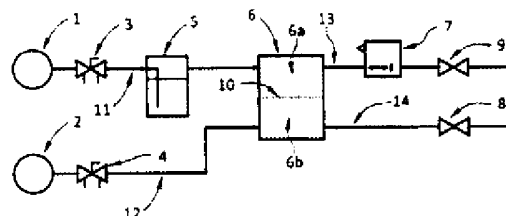
Česká hlava s.r.o., Svatý Jan pod Skalou, okr. Beroun,
CZ

(72) Původce:

Izák Pavel Ing. Ph.D., Praha 9, CZ
Poloncarzová Magda Ing., Litoměřice, CZ
Vejražka Jiří Ing. Ph.D., Praha 6, CZ

(74) Zástupce:

Čermák a spol., JUDr. Karel Čermák, advokát, Národní
32, Praha 1, 11000



(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob separace plynné směsi a zařízení k
provádění tohoto způsobu**

(57) Anotace:

Způsob separace plynné směsi odlišné od bioplynu na dva proudy, z nichž první je ochuzen a druhý obohacen o alespoň jednu složku plynné směsi, při němž se plynná směs přivádí na jednu stranu kapalně membrány s vyšší afinitou k alespoň jedné složce plynné směsi, přičemž kapalná membrána je imobilizována v porézním nosiči s dobrou afinitou ke kapalině tvořící membránu, kde první proud se získává jako retentát a druhý jako permeát. Při tomto způsobu se ztráty kapaliny z membrány, k nimž dochází odváděním kapaliny v proudě permeátu, nahrazují sycením přiváděné plynné směsi párou této kapaliny při teplotě vyšší než je teplota, při níž probíhá membránová separace s následujícím vykondenzováním této páry při ochlazení plynné směsi v membráně. Zařízení k provádění tohoto způsobu zahrnující membránový separátor (6), který je kapalnou membránou imobilizovanou v porézním nosiči (10) rozdělen na retentátový prostor (6a) a permeátový prostor (6b), přičemž k retentátovému prostoru (6a) je připojena přívodní armatura (1, 3, 5, 11) pro plynnou směs a odvodní armatura (13, 7, 9) pro proud retentátu a k permeátovému prostoru je připojena odvodní armatura (8, 14) pro proud permeátu, a v přívodním potrubí (11) pro plynnou směs je zařazen saturátor (5) pro sycení plynné směsi párou použité kapaliny.

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu separace plyné směsi odlišné od bioplynu na dva proudy, z nichž první je ochuzen a druhý obohacen o alespoň jednu složku plyné směsi, při němž se plyná směs přivádí na jednu stranu kapalně membrány s vyšší afinitou k alespoň jedné složce plyné směsi, přičemž kapalná membrána je imobilizována v porézním nosiči s dobrou afinitou ke kapalině tvořící membránu. První proud se získává jako retentát a druhý jako permeát. Dále se vynález také týká zařízení k provádění tohoto způsobu, které zahrnuje membránový separátor, který je kapalnou membránou imobilizovanou v porézním nosiči rozdělen na retentátový prostor a permeátový prostor, přičemž k retentátovému prostoru je připojena přívodní armatura pro plynou směs a odvodní armatura pro proud retentátu a k permeátovému prostoru je připojena odvodní armatura pro proud permeátu.

Dosavadní stav techniky

Jednotlivé složky plynů se separují různými separačními technikami. Tyto techniky zahrnují například membránové procesy, adsorpci, absorpci a kryogenní destilaci. S ohledem na skleníkový efekt nabývá v současné době stále více na významu separace odpadního plynu z průmyslových procesů zaměřená zejména na oddělování oxidu uhličitého. Spaliny zbavené hlavní části oxidu uhličitého lze vypouštět do atmosféry aniž by významně přispívaly ke globálnímu oteplování.

Membránové separace se jeví jako perspektivní postupy pro separaci řady různých plyných směsí. Membránovou separací rozumíme proces, při němž dochází k dělení směsi na základě rozdílné propustnosti jednotlivých složek přes selektivní membránu oddělující dva prostory. Transport složek membránou je ovlivněn jejich fyzikálními a chemickými vlastnostmi, vzájemnými interakcemi složek mezi sebou i s membránou. Při použití porézních membrán jsou složky děleny nejčastěji na základě velikosti částic. U neporézních membrán závisí transportní vlastnosti především na rozpustnosti složek v membráně, případně na možnosti chemické interakce

mezi jednotlivými složkami a membránou i na difuzních koeficientech složek v membráně.

V současné praxi jsou pro rozdělování plyných směsí užívány membrány neporézní, vyrobené z polymerních materiálů (R. Barker: Recent Developments in Membrane Vapour Separation System. *Membrane Technology* 114 (1999) 9-12). Jejich hlavní nevýhodou je možná kontaminace membrány toxickými látkami. Separační membrány ztrácejí v důsledku kontaminace svoji původní selektivitu a také permeační toky klesají. Kontaminované membrány je nutné vyměnit, při čemž se s nimi musí nakládat jako s toxickým odpadem, což je velmi nákladné.

Jiným možným přístupem je separace plynů pomocí tzv. kapalných membrán (J.E. Bara, S. Lessmann, C. J. Gabriel, E. S. Hatakeyama, R. D. Noble, D. L. Gin, Synthesis and Performance of Polymerizable Room-Temperature Ionic Liquids as Gas Separation Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 5397). Nejnovějším trendem jsou v tomto směru tzv. zakotvené iontové membrány (J.E. Bara, SE. Hatakeyama, DL. Gin, RD. Noble; Improving CO₂ Permeability in Polymerized Room-temperature Ionic Liquid Gas Separation Membranes through the Formation of a Solid Composite with a Room-temperature Ionic Liquid. *Polym. Adv. Technol.*; 19 (2008) 1415).

Zakotvené iontové membrány obsahují iontové kapaliny, které pro svou vysokou selektivitu a molekulární difúzi i zanedbatelnou tenzi par představují ideální látky pro tvorbu kapalných membrán (J. E. Bara , Ch. J. Gabriel , E. S. Hatakeyamaa, T. K. Carlisle: Improving CO₂ Selectivity in Polymerized Room-temperature Ionic Liquid Gas Separation Membranes through Incorporation of Polar Substituents, *Journal of Membrane Science* 321 (2008) 3–7). Hlavní nevýhodou kapalných membrán obecně je, že jejich stabilita závisí na mísitelnosti s dělenými látkami, které ne vždy odolají dlouhodobému (či dokonce provoznímu) měření. Iontové kapaliny navíc více či méně pohlcují vlhkost, což vede k poměrně rychlému narušení struktury a tím i stability membrány.

Dosavadní výzkumy ukazují, že pro selektivitu kapalných membrán je rozhodující rozpustnost separované složky v ní (P. Izák, L.Bartovská, K. Friess, M.

Šípek, P. Uchytí; Comparison of Various Models Flat for Transport of Binary Mixtures through Dense Polymer Membrane, *Polymer*, 44 (2003) 2679-2687).

Pro výběr vhodné kapaliny pro separaci je nutné, aby separované plyny byly aspoň o jeden řád rozpustnější ve vybrané kapalině než plyn, kterého je v plynné směsi nejvíce. Výběr kapaliny pro impregnaci v porézní membráně je proto klíčový.

Pro správnou funkci membrány je velmi důležitý výběr tzv. podkladu, do nějž je vybraná kapalina zakotvena, zejména kvůli pevnosti a stabilitě systému. Rovněž je nutná vysoká afinita mezi kapalinou a porézním podkladem.

Nevýhodou všech až dosud známých kapalných membrán pro separaci plynů s cílem získání proudu obohaceného o cenné složky a ochuzeného o balastní a vyloženě škodlivé složky je jistá komplikovanost a nákladnost použitých kapalných systémů a zejména pak určitá nestabilita kapalně membrány způsobená kolísajícím množstvím kapaliny uložené v nosiči membrány. K takovému nežádoucímu kolísání může u relativně tekavých kapalin, jako je například voda, docházet tím, že se za provozu kapalina z membrány rozpouští v separovaném plynu, a tím dochází k faktickému vysušování membrány. Stabilita membrány je přitom velmi důležitá zejména z hlediska kontinuálního provozu separační jednotky.

Podstata vynálezu

Výše uvedené nevýhody řeší způsob a zařízení podle vynálezu, které jsou popsány dále.

Předmětem vynálezu je způsob separace plynné směsi odlišné od bioplynu na dva proudy, z nichž první je ochuzen a druhý obohacen o alespoň jednu složku plynné směsi, při němž se plynná směs přivádí na jednu stranu kapalně membrány s vyšší afinitou k alespoň jedné složce plynné směsi, přičemž kapalná membrána je imobilizována v porézním nosiči s dobrou afinitou ke kapalině tvořící membránu, kde první proud se získává jako retentát a druhý jako permeát. Podstata tohoto způsobu spočívá v tom, že ztráty kapaliny z membrány, k nimž dochází odváděním kapaliny v proudě permeátu, se nahrazují sycením přiváděné plynné směsi párou této kapaliny

při teplotě vyšší než je teplota, při níž probíhá membránová separace s následujícím vykondenzováním této páry při ochlazení plynné směsi v membráně.

Jako porézní nosiče přicházejí obecně v úvahu jakékoliv materiály s vysokou afinitou k vybrané kapalině, v jejichž pórech může při ochlazení plynné směsi na teplotu nižší než je její rosný bod, spontánně kondenzovat pára kapaliny, již je přiváděná plynná směs nasycena. Takovýmto materiálem mohou být polymerní porézní membrány vyrobené například z polytetrafluorethylenu, polyamidu či jiných polymerů nebo keramické membrány například na bázi oxidu hlinitého.

V přednostním provedení tohoto způsobu probíhá permeace do nosného plynu. V jiném provedení se na permeátové straně permeační cely může udržovat snížený tlak.

Předmětem vynálezu je dále také zařízení k provádění tohoto způsobu, které zahrnuje membránový separátor, který je kapalnou membránou imobilizovanou v porézním nosiči rozdělen na retentátový prostor a permeátový prostor. K retentátovému prostoru je připojena přívodní armatura pro plynnou směs a odvodní armatura pro proud retentátu a k permeátovému prostoru je připojena odvodní armatura pro proud permeátu. Podstatou zařízení podle vynálezu je, že v přívodním potrubí pro plynnou směs je zařazen saturátor pro sycení plynné směsi párou použité kapaliny.

Pro správnou funkci způsobu a zařízení podle vynálezu je podstatné, aby byla rozpustnost separovaných plynů v dělicí kapalině výrazně odlišná. Toho se dosáhne správnou volbou dělicí kapaliny. Pro správnou funkci systému je dále nutno zajistit, aby nedocházelo k úbytku kapaliny v pórech nosiče. Plynná směs přiváděná na membránu se proto v předběžném stupni saturuje dělicí kapalinou. Saturace probíhá při teplotě vyšší, než je teplota v membránovém separátoru, v němž je umístěna kapalná membrána imobilizovaná v pórech nosiče. Rozdíl teplot přiváděné plynné směsi a kapalných membrán je takový, aby docházelo ke spontánní kondenzaci kapaliny v pórech. Díky tomu lze zabránit vysušování membrány, které by vedlo ke ztrátě stability a separačních vlastností systému.

Výhodou navrženého separačního postupu je jednoduchost uspořádání projevující se sníženými investičními i provozními náklady a zejména pak hladký provoz separační jednotky vyplývající z neustálé obnovy kapaliny v membráně během procesu separace.

Přehled obr. na výkresech

Na připojeném obrázku je schematicky znázorněno příkladné provedení zařízení podle vynálezu.

Způsob podle vynálezu je ilustrován v následujících příkladech provedení prováděných v zařízení ilustrovaném na připojeném obrázku. Příklady mají výhradně ilustrativní charakter a rozsah vynálezu v žádném ohledu neomezují.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Obohacování plyné směsi $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ o CH_4

Plynná směs tvořená ternární směsí 70% obj. methanu, 30% obj. oxidu uhličitého a 900 ppm sulfanu se přivádí z tlakového zásobníku 1 plyné směsi přes regulátor 3 průtoku plyné směsi do saturátoru 5, kde se plyná směs sytí vodní parou a pak do membránového separátoru 6. Saturátor 5 plyné směsi vodní parou má vyšší teplotu než membránový separátor 6, ve kterém je upevněna porézní podložka z hydrofilizovaného polytetrafluorethylenu impregnovaná vodou. Parciální toky plynů skrze tuto kondenzující vodní membránu při tlaku nad membránou 350 kPa jsou: $J_{\text{CO}_2} = 22,3 \text{ l}/(\text{m}^2\text{h})$, $J_{\text{CH}_4} = 1,26 \text{ l}/(\text{m}^2\text{h})$ a $J_{\text{H}_2\text{S}} = 0,08 \text{ l}/(\text{m}^2\text{h})$.

Tabulka 2.

Dělení plyné směsi pomocí kondenzující vodní membrány

Tlak nad membránou 350kPa	Nástřik	Permeát	Permeační tok (l/m ² /h)	Průtok plynů nad membránou (ml/min)
Methan	70 obj. %	5,4 obj. %	22,3	24
Oxid uhličitý	29,7 obj. %	94,2 obj. %	1,26	10
Sulfan	2800 ppm	3429 ppm	0,08	10

Rozdíl teplot je takový, aby docházelo ke spontánní kondenzaci vody v pórech porézní membrány. Hnací silou procesu separace plynů je rozdílná koncentrace jednotlivých složek plynů a celkový tlak nad a pod membránou. Permeace probíhá do nosného plynu, kterým je dusík přiváděný pod membránu z tlakového zásobníku 2 nosného plynu přes regulátor 4 průtoku nosného plynu. Optimální celkový tlak nad membránou je řízen zpětným regulátorem 7 tlaku.

Příklad 2

Odstraňování CO₂ z odpadního plyného proudu z průmyslového procesu

Odpadní plyn z průmyslového procesu má typické složení 25 % obj. O₂ a 75 % obj. CO₂. Pro ověření separace bylo použito nástřiku plyné směsi dvojího složení, které je uvedeno v tabulce 3. Plyná směs se přivádí z tlakového zásobníku 1 plyné směsi přes regulátor 3 průtoku plyné směsi rychlostí 10 ml/min. do saturátoru 5 plyné směsi vodní parou, do něhož se uvádí vodovodní voda, a pak do membránového separátoru 6. Saturátor 5 plyné směsi vodní parou má vyšší teplotu (27 °C) než membránový separátor 6 (14 °C), ve kterém je upevněna porézní síťka (s póry 3 µm) a na ní vodovodní vodou impregnovaná membrána 10 z hydrofilního teflonu (s póry 0,1 µm o tloušťce 30 µm s porozitou 80 %). Efektivní plocha membrány s poloměrem 13 cm² je 132,7 cm². Permeace je provedena do nosného plynu, kterým je dusík. Z provedených experimentů plyne, že CO₂ může být efektivně odstraněn porézní membránou z hydrofilního teflonu (tabulka 1), v níž kondenzuje voda. Parciální toky plynů skrze tuto „vodní membránu“ při tlaku nad membránou 350 kPa jsou v tabulce 3.

Odstranění CO₂ z odpadního plynného proudu ze spalovacího procesu

Tlak nad membránou 350kPa	Nástřik obj. %	Permeát obj. %	Permeační tok (l/m ² /h)	Průtok plynů nad membránou (ml/min)
Kyslík	25	4,5	2	10
Oxid uhličitý	75	95,5	45	10
Kyslík	50	11	5	10
Oxid uhličitý	50	89	40	10

Rozdíl teplot je takový (13 °C), aby docházelo ke spontánní kondenzaci vody v pórech porézní membrány. Hnací silou procesu separace plynů je rozdílná koncentrace jednotlivých složek plynů a celkový tlak nad a pod membránou. Permeace probíhá do nosného plynu, kterým je dusík přiváděný pod membránu z tlakového zásobníku 2 nosného plynu přes regulátor 4 průtoku nosného plynu. Optimální celkový tlak nad membránou je řízen zpětným regulátorem 7 tlaku.

Průmyslová využitelnost

Ve výše uvedené příkladové části je vynález ilustrován na příkladu dělení směsi CH₄/CO₂/H₂S a O₂/CO₂ za použití vodní membrány imobilizované v hydrofilizovaném porézním polytetrafluorethylenu, jako nosiči. Vynález se však neomezuje na příkladně uvedené separace. Je zřejmé, že zlepšení separačního procesu, kterého se dosahuje za použití principu “kondenzující membrány” (tj. s kompenzací ztrát kapaliny odváděné z membrány jejím průběžným doplňováním vykondenzováním z proudu plynné směsi) je obecně využitelné v celé řadě dalších aplikací, z nichž lze například jmenovat oddělování methanu od sulfanu, jako v případě zpracování důlního plynu, oddělování sulfanu ze vzduchu, jako v případě zpracování toxických sopečných plynů, oddělování oxidu uhličitého nebo siloxanů nebo aromatických uhlovodíků ze vzduchu v případě různých ekologických aplikací.

1. Způsob separace plynné směsi odlišné od bioplynu na dva proudy, z nichž první je ochuzen a druhý obohacen o alespoň jednu složku plynné směsi, při němž se plynná směs přivádí na jednu stranu kapalně membrány s vyšší afinitou k alespoň jedné složce plynné směsi, přičemž kapalná membrána je imobilizována v porézním nosiči s dobrou afinitou ke kapalině tvořící membránu, kde první proud se získává jako retentát a druhý jako permeát, **vyznačující se tím**, že ztráty kapaliny z membrány, k nimž dochází odváděním kapaliny v proudu permeátu, se nahrazují syčením přiváděné plynné směsi párou této kapaliny při teplotě vyšší než je teplota, při níž probíhá membránová separace s následujícím vykondenzováním této páry při ochlazení plynné směsi v membráně.

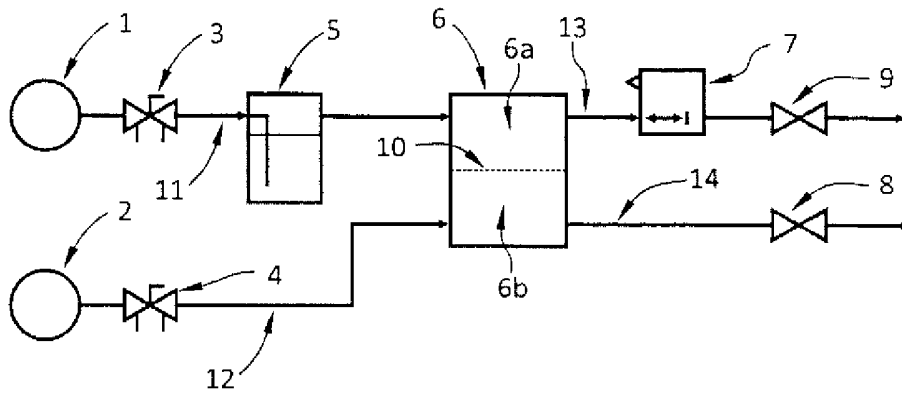
2. Způsob podle nároku 1 **vyznačující se tím**, že permeace probíhá do nosného plynu.

3. Zařízení k provádění způsobu podle nároku 1 nebo 2, zahrnující membránový separátor (6), který je kapalnou membránou imobilizovanou v porézním nosiči (10) rozdělen na retentátový prostor (6a) a permeátový prostor (6b), přičemž k retentátovému prostoru (6a) je připojena přívodní armatura (1, 3, 5, 11) pro plynnou směs a odvodní armatura (13, 7, 9) pro proud retentátu a k permeátovému prostoru je připojena odvodní armatura (8, 14,) pro proud permeátu **vyznačující se tím**, že v přívodním potrubí (11) pro plynnou směs je zařazen saturátor (5) pro syčení plynné směsi párou použité kapaliny.

02.05.10

1/1

7V 2016-438



OBR.