

B01D 53/62 (2006.01)
B01D 53/78 (2006.01)
B01D 53/34 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2023-306
(22) Přihlášeno: 07.08.2023
(40) Zveřejněno: 16.04.2025
(Věstník č. 16/2025)
(47) Uděleno: 06.03.2025
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 16.04.2025
(Věstník č. 16/2025)

(56) Relevantní dokumenty:
KR 101351464 B1; KR 101139398 B1; EP 2754482 A1; US 5770167 A; CN 114797361 A.

(73) Majitel patentu:
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 vynálezu:
Způsob eliminace oxidu uhličitého
(57) Anotace:
Způsob eliminace oxidu uhličitého ze spalin vznikajících spalováním zejména organických látek spočívá v tom, že spaliny obsahující oxid uhličitý jsou vedeny pod tlakem do pěnnotvorného zařízení, do kterého je přiváděn současně zásaditý roztok obsahující pěnnotvornou přísadu, přičemž vzniká pěna, která je tvořena bublinami, jejichž stěna je tvořena ze zásaditého roztoku a pěnnotvorné přísady a výplň bublin je tvořena spalinovým plynem obsahující oxid uhličitý, přičemž dochází k vlastní acidobazické neutralizaci oxidu uhličitého bez jeho rozpuštění v zásadité lázni, kdy po ukončení acidobazické neutralizace pěna zaniká vlivem ztenčení a protržení stěny a/nebo vytékáním disperzního prostředí z Gibbsových Plateauových kanálek působením gravitace a/nebo vypařováním disperzního prostředí z přepážek povrchové vrstvy a/nebo ztrátou spalinového plynu vyplňujícího bublinu a vzniklý produkt acidobazické neutralizace tvoří surovinu pro další využití, nebo odpad.

Způsob eliminace oxidu uhličitého

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu eliminace oxidu uhličitého vznikajícího spalováním zejména organických látek, při využití acidobazické neutralizace ve spalinových cestách.

10

Dosavadní stav techniky

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.

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 poréznych 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

55

5 přiváděn o vysoké teplotě. Kalcinace je naopak endotermická a probíhá za vysoké teploty cca 900 °C. Je tedy nutné 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
 10 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
 15 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 teplotou 1000 °C. Nevýhodou použití vysokoteplotní karbonátové smyčky je, že se jedná se
 20 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
 25 pomocí 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.

25 Je známo řešení dle dokumentu 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.

30 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 spaliny, což představuje vysoce energeticky nákladný proces.

35 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
 40 jako vícestavový systém výměny tepla, tzn. 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.

45 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
 50 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
 55 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 specifikován amoniak rozpuštěný ve vodě.

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 uhličitého rozpuštěným ve vodě. Nevýhodou tohoto technického řešení, stejně jako u technického řešení dle americké přihlášky vynálezu US 2009320683 A1, je vždy nutnost rozpouštění 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.

Podstata vynálezu

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob eliminace oxidu uhličitého ze spalín vznikajících spalováním zejména organických látek podle tohoto vynálezu, vyznačující se tím, že spaliny obsahující oxid uhličitý jsou vedeny pod tlakem do pěnnotvorného zařízení, do kterého je současně přiváděn zásaditý roztok obsahující pěnnotvornou přísadu, přičemž vzniká pěna. Tato pěna je tvořena bublinami, jejichž stěny jsou vytvořeny ze zásaditého roztoku a pěnnotvornou přísadou a výplň bublin je tvořena spalínovým plynem obsahující oxid uhličitý. Nyní dochází k vlastní acidobazické neutralizaci oxidu uhličitého bez jeho rozpouštění v zásadité lázni, kdy po ukončení acidobazické neutralizace pěna zaniká vlivem ztenčení a protržení stěny a/nebo vytékáním disperzního prostředí z Gibbsových Plateauových kanálků působením gravitace a/nebo vypařováním disperzního prostředí z přepážek povrchové vrstvy a/nebo ztrátou spalínového plynu vyplňujícího bublinu. Vzniklý produkt acidobazické neutralizace tvoří surovinu pro další využití, nebo odpad.

Je výhodné, aby spaliny byly vedeny do pěnnotvorného zařízení pomocí přetlakového ventilátoru, čímž je dosaženo vyššího pěnicího efektu, přičemž je účelné, aby pěnnotvorná přísada byla tvořena proteinovými pěnidly a/nebo pěnidly na bázi sulfátů nebo sulfonátů a/nebo pěnidly na bázi fluoroproteinu a/nebo pěnidly na bázi perfluoruhlíkatých sloučenin.

Je účelné, aby zásada byla ze skupiny hydroxidů a/nebo uhličitanu sodného a/nebo draselného a/nebo amoniaku a/nebo karbaniontů a/nebo amidů a/nebo amidinů a/nebo hydridů sodného, draselného, vápenatého a/nebo alkoxidu.

Je výhodné, aby bylo možné pěnu odseparovat do samostatného zásobníku pro snadnější sběr produktu acidobazické neutralizace.

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

Další značnou výhodou je ta skutečnost, že proces eliminace pomocí pěny je velmi efektivní z hlediska přesného řízení procesu acidobazické neutralizace a vyznačuje se úsporou použitých chemikálií a variabilitou použití.

Příklady uskutečnění vynálezu

5 Způsob eliminace oxidu uhličitého podle předloženého vynálezu spočívá v tom, že kouřový plyn vzniklý po spalování zemního plynu obsahující 15 % objemových oxidu uhličitého je veden pomocí ventilátoru do tlakového pěnnotvorného zařízení vytvářejícího lehkou pěnu a rozprachovou tryskou je do proudu spalin vstřikován vodní roztok hydroxidu sodného o hmotnostní koncentraci 5 % s pěnnotvornou přísadou na bázi směsi povrchově aktivních uhlovodíků o hmotnostní koncentraci 3 %.

10 Vzniklá směs kouřového plynu, vodního roztoku hydroxidu sodného a napěňovací přísady je pod tlakem vedena přes napěňovací síto, přičemž ve struktuře každé jednotlivé bubliny této pěny vzniklé na výstupu napěňovacího síta, dochází k vlastní acidobazické neutralizaci plynu obsahujícího 15 % oxidu uhličitého podle rovnice $CO_2 + NaOH \rightarrow H_2O + Na_2CO_3$, a výsledným produktem je voda a uhličitán sodný.

20 Jednotlivé bubliny pěny při této acidobazické neutralizaci zmenšují svůj objem, podle toho, jak oxid uhličitý reaguje na uhličitán sodný s hydroxidem sodným a po ukončení acidobazické neutralizace pěna zaniká vlivem ztenčení a protržení stěny, a/nebo vytékáním disperzního prostředí z Gibbsových Plateauových kanálek působením gravitace, a/nebo vypařováním disperzního prostředí z přepážek povrchové vrstvy.

25 Pokud spaliny obsahují další plyn, jako je vzduch, kyslík, vodní páru apod. tyto plyny se acidobazické neutralizace neúčastní.

Zbytkové produkty lze využít pro další zpracování.

Průmyslová využitelnost

30 Způsob eliminace 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

1. Způsob eliminace oxidu uhličitého ze spalin vznikajících spalováním zejména organických látek, **vyznačující se tím**, že spaliny obsahující oxid uhličitý jsou vedeny pod tlakem do pěnотvorného zařízení, do kterého je přiváděn současně zásaditý roztok obsahující pěnотvornou přísadu, přičemž vzniká pěna, která je tvořena bublinami, jejichž stěna je tvořena ze zásaditého roztoku a pěnотvorné přísady a výplň bublin je tvořena spalinovým plynem obsahujícím oxid uhličitý, přičemž dochází k vlastní acidobazické neutralizaci oxidu uhličitého bez jeho rozpuštění v zásadité lázni, kdy po ukončení acidobazické neutralizace pěna zaniká vlivem ztenčení a protržení stěny a/nebo vytékáním disperzního prostředí z Gibbsových Plateauových kanálků působením gravitace a/nebo vypařováním disperzního prostředí z přepážek povrchové vrstvy a/nebo ztrátou spalinového plynu vyplňujícího bublinu a vzniklý produkt acidobazické neutralizace tvoří surovinu pro další využití nebo odpad.

2. Způsob eliminace oxidu uhličitého podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že vedení spalin je pomocí přetlakového ventilátoru.

3. Způsob eliminace oxidu uhličitého podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že pěnu lze odseparovat do samostatného zásobníku pro snadnější sběr produktu acidobazické neutralizace.

4. Způsob eliminace oxidu uhličitého podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že zásada je ze skupiny hydroxidů a/nebo uhličitanu sodného a/nebo draselného a/nebo amoniaku a/nebo karbaniontů a/nebo amidů a/nebo amidinů a/nebo hydridů sodného, draselného, vápenatého a/nebo alkoxidu.

5. Způsob eliminace oxidu uhličitého podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že pěnотvorná přísada je tvořena proteinovými pěnidly a/nebo pěnidly na bázi sulfátů nebo sulfonátů a/nebo pěnidly na bázi fluoroproteinu a/nebo pěnidly na bázi perfluoruhlíkatých sloučenin.