

Separace plynů a par

Karel Friess

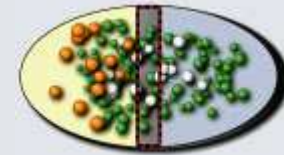
Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha



Seminář  10. 5. 2012 Praha

Membránové separace

SEPARAČNÍ MEMBRÁNA



pasivní nebo aktivní bariéra průchodu částic mezi dvěma fázemi

Pro membrány je typický *výběrový (selektivní) transport* jako důsledek rozdílné rychlosti transportu jednotlivých složek dělené směsi membránou

Pro membránový proces je charakteristický *princip transportu nebo zadržení*

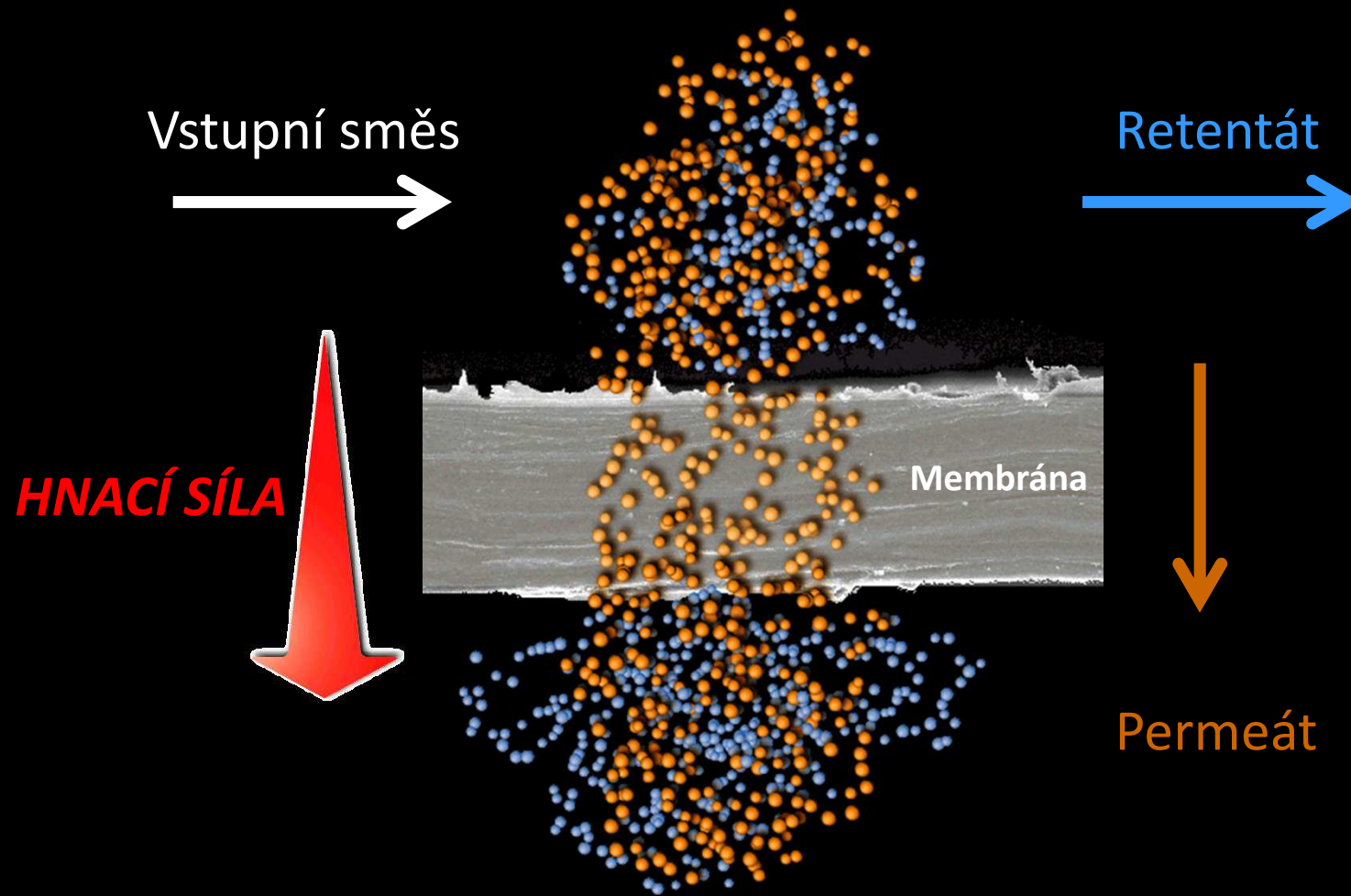
Důvody rozvoje membránových separací

- Rozvoj elektrotechnického průmyslu (MF, UF, RO)
- Rozvoj potravinářského průmyslu
- Rozvoj biotechnologií + enzymového inženýrství
- Ekologické problémy – čištění odpadních vod, získání pitné vody
- Znovuzískání a použití chemických látek (ethanol, CO₂)
- Znovuzískání kovových iontů ze zředěných roztoků
- Racionální využití surovin energeticky náročnými metodami
- Biomedicinální aplikace – umělé ledviny, mimotělní oxidace krve
- Umělé fotosyntetické membrány – studium fotosyntézy
- Kontrolované dávkování léků nebo hnojiv
- Vývoj palivových článků (kosmický výzkum)
- Konzervace potravin
- Dělení plynů a jejich čištění

Historie

1748	OSMÓZA	J.A. Nollet
1855	DIFÚZE, DIALÝZA	A. Fick
1861	PERMEACE PLYNŮ	T. Graham
1887	OSMOTICKÝ TLAK	J.H. van't Hoff
1911	DISTRIBUČNÍ ZÁKON	F.G. Donnan
1926	REVERZNÍ OSMÓZA	L. Michaelis
1944	HEMODIALÝZA	W.J. Kolff

Mechanismus transportu



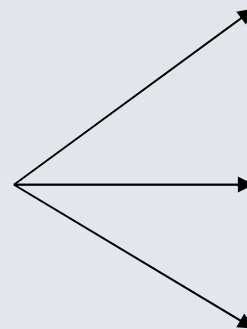
Mechanismus transportu

Rychlost transportu závisí na:

- *velikosti hnacích sil*
- *pohyblivosti a koncentraci jednotlivých složek v membráně*

Hnací síly:

gradient

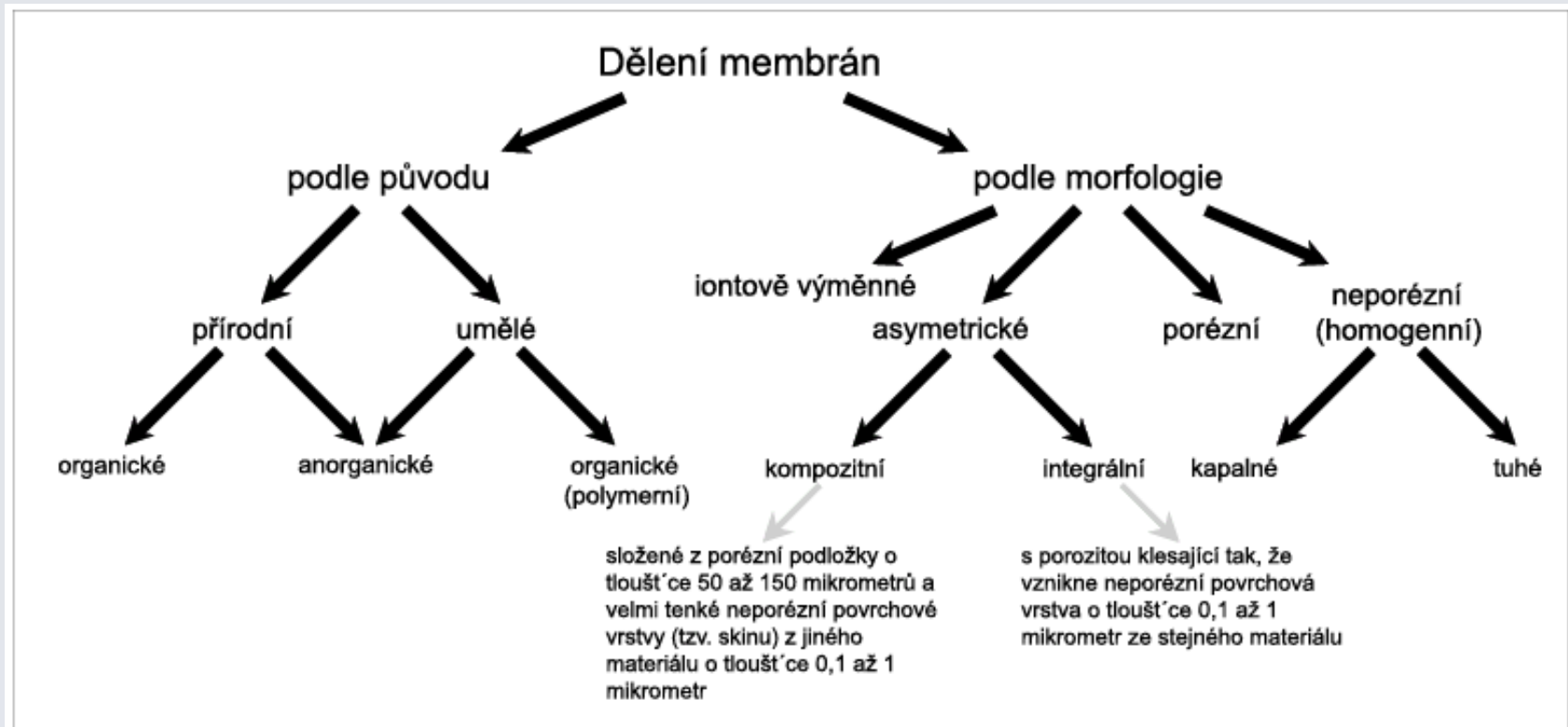


*chemického potenciálu
(aktivita – koncentrace)*

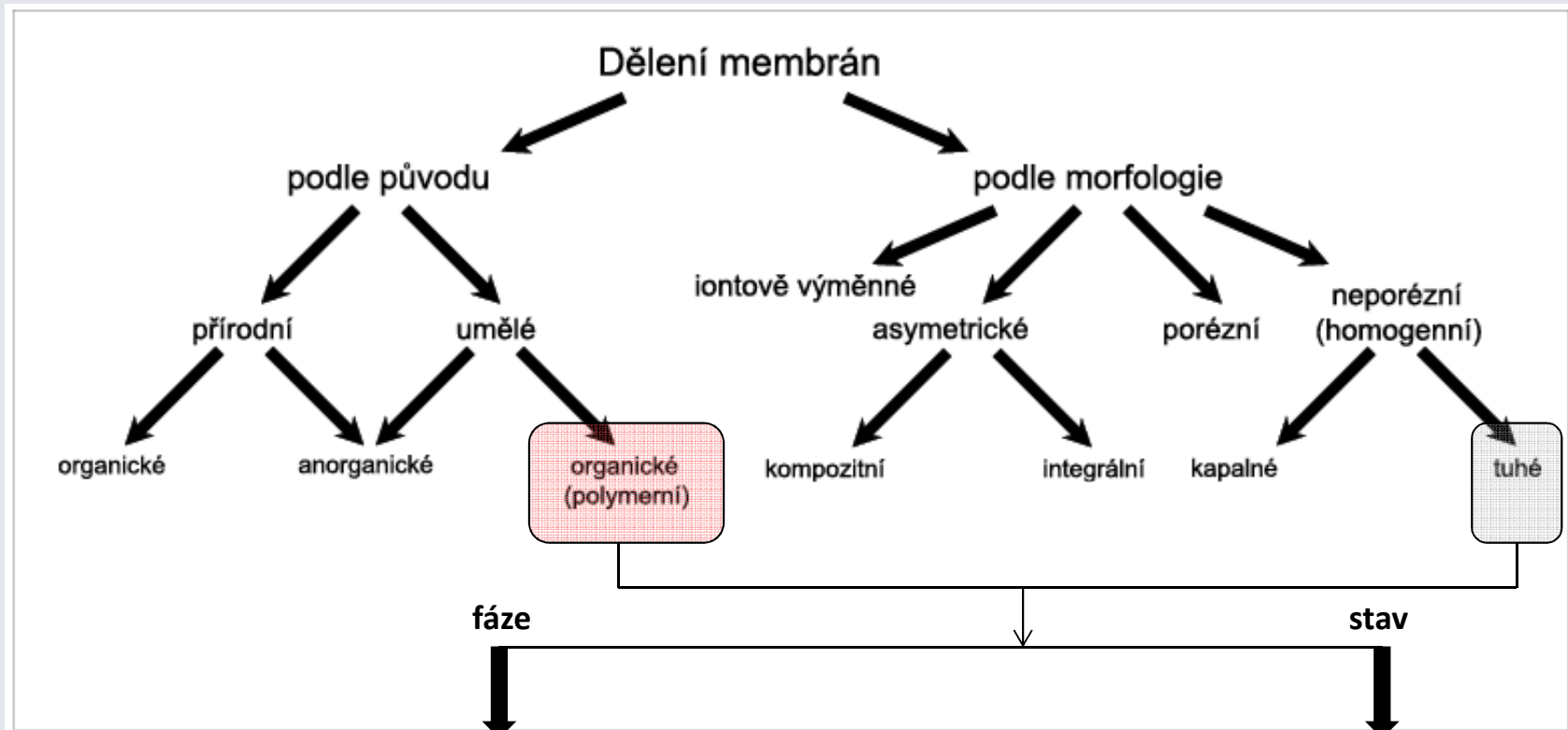
teploty, tlaku

elektrického potenciálu

Membránové materiály



Membránové materiály



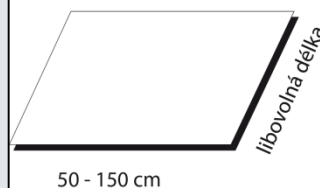
- sklovité
- kaučukovité

- amorfní
- krystalické

Membránové moduly

Podle tvaru:

*ploché listy (tabulární moduly)
dutá vlákna, trubice
spirálově vinuté
kapalné membrány*

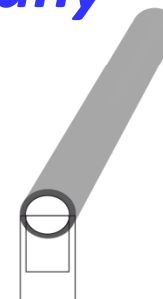


Tabulární membrány



Dutá vlákna

vnitřní d 0,04-0,5 mm
vnější d 0,08-0,8 mm



Kapiláry

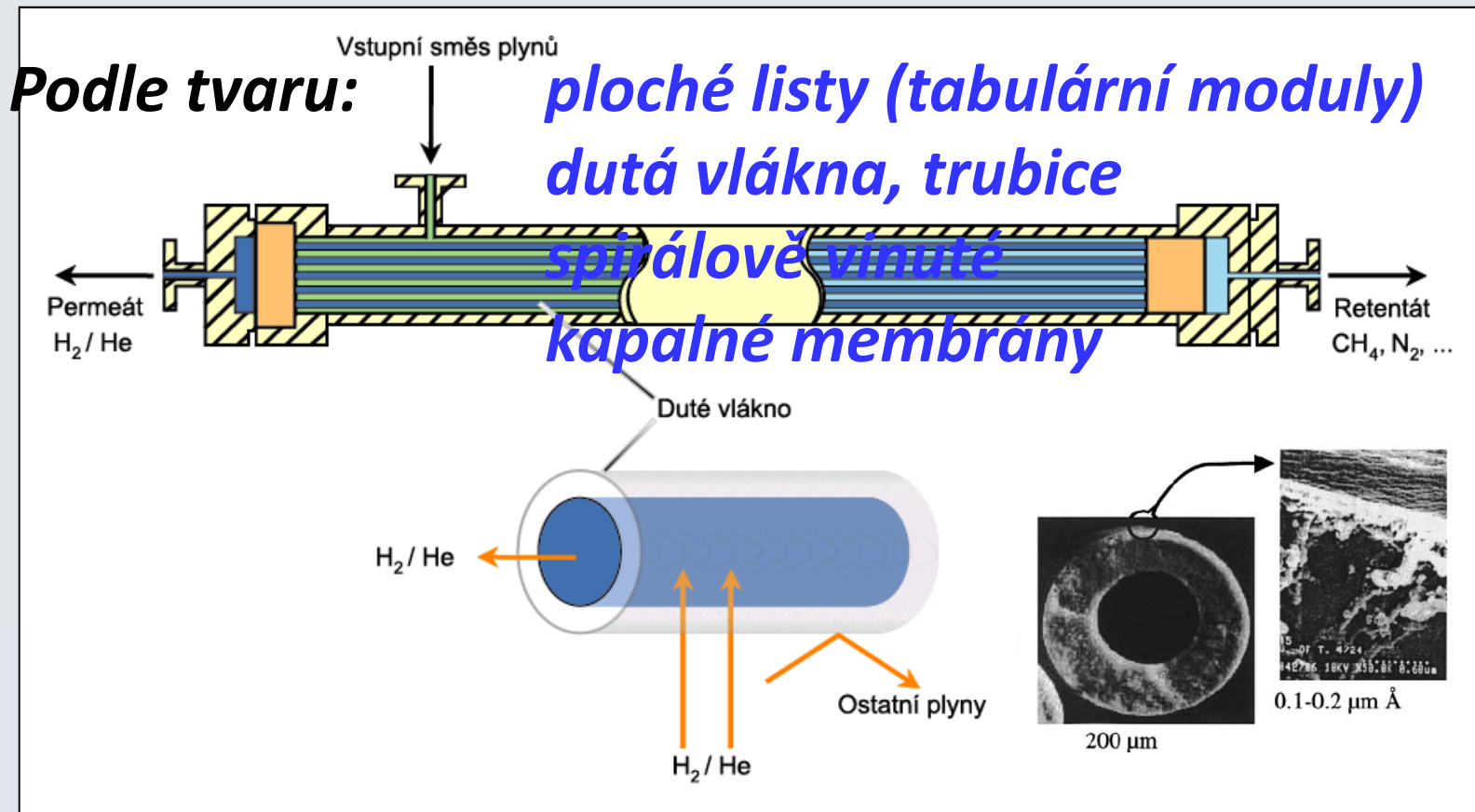
vnitřní d 0,5 - 5 mm
vnější d 0,8 - 7 mm



Tubulární moduly

vnější d 5 - 25 mm

Membránové moduly



Druhy komerčních separačních membrán

Type	Typical Features of Current Primary Membrane Types
A. Asymmetric polymeric solution-diffusion	<p>Thin selective skin layer (0.1 μm)</p> <p>Highly porous support (0.1-10 μm)</p> <p>250 μm OD</p> <p>$D_i = f_i \lambda_i^2 / 6$</p> <p>diffusion step</p> <p>λ</p>
B. Molecular sieving (zeolite or carbon)	<p>Reverse selective skin layer (0.1 μm)</p> <p>Highly porous support layer (wide range of sizes & morphologies)</p>
C. "Reverse selective" surface diffusion	<p>Reverse selective skin layer (1-5 μm)</p> <p>Highly porous ceramic or carbon support (7600 μm)</p>
D. Complexing & Reactive	<p>e.g. O₂ carrier facilitated membranes</p> <p>N₂ ← O₂ ← Air</p> <p>e.g. palladium alloy membranes for H₂</p> <p>H₂ → H₂ → 2 H</p>

Membránové separace

1. Separace H_2 (oddělení H_2 od N_2 , Ar, CO, CO_2 , alifatických a aromatických C_xH_y , regulace poměru CO : H_2 v syntézním plynu)
2. Získání He ze zemního plynu
3. Dělení vzduchu (obohacení vzduchu kyslíkem, získání dusíku ze vzduchu - inert k ochraně hořlavin a skladování potravin)
4. Odstranění CO_2 (a H_2S ze zemního plynu a bioplynu, *CO_2 capturing & storage*)
5. Odstranění aromatických uhlovodíků ze vzduchu
6. Odstranění vodních par ze směsí plynů

Membránové separace

Dělení plynných směsí

Propustnost (výkon)

$$J = P \cdot \frac{\text{hnací síla}}{l}$$

$$\alpha^* = \frac{P_i}{P_j}$$

P je koeficient propustnosti

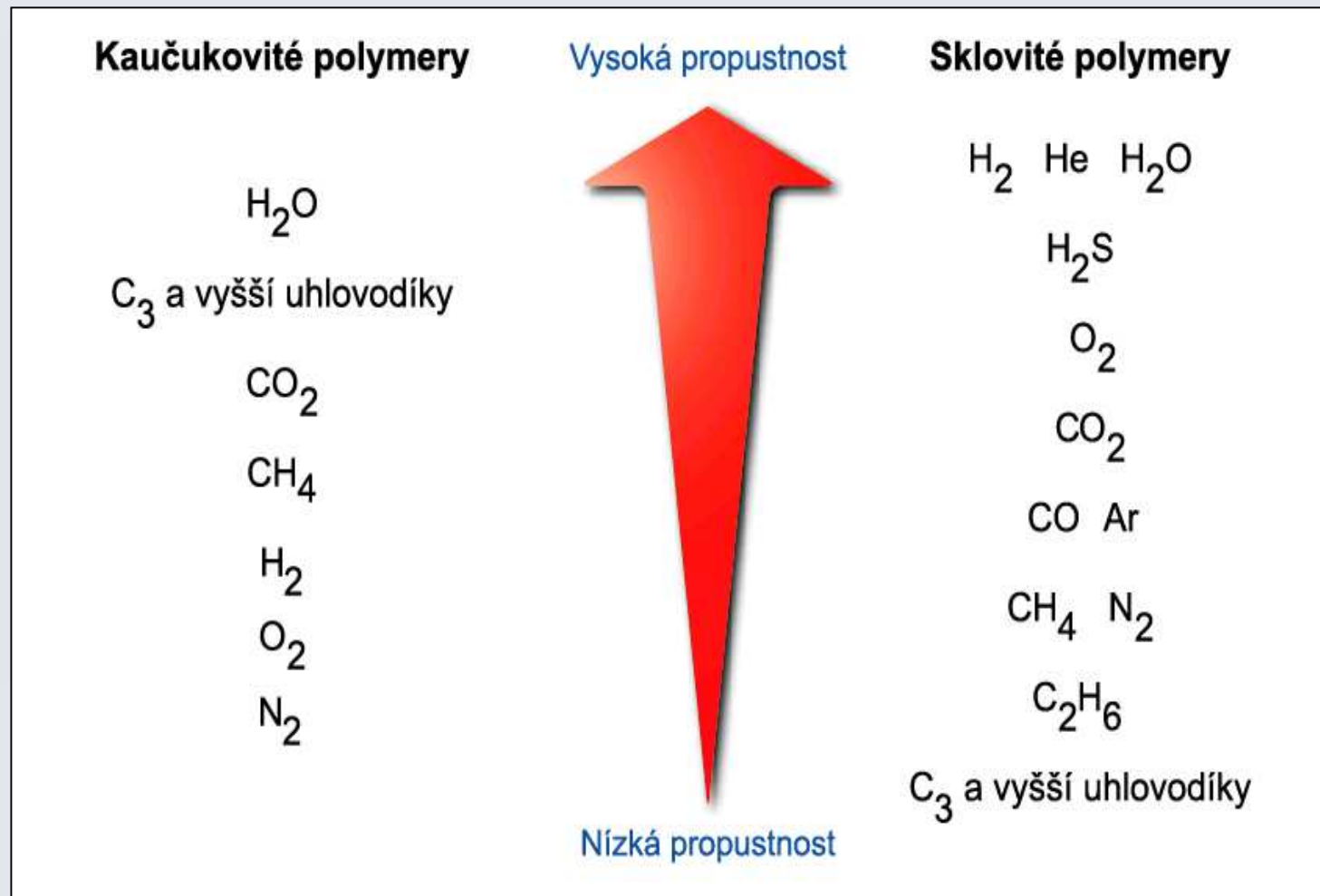
l je tloušťka membrány

$(i \neq j)$

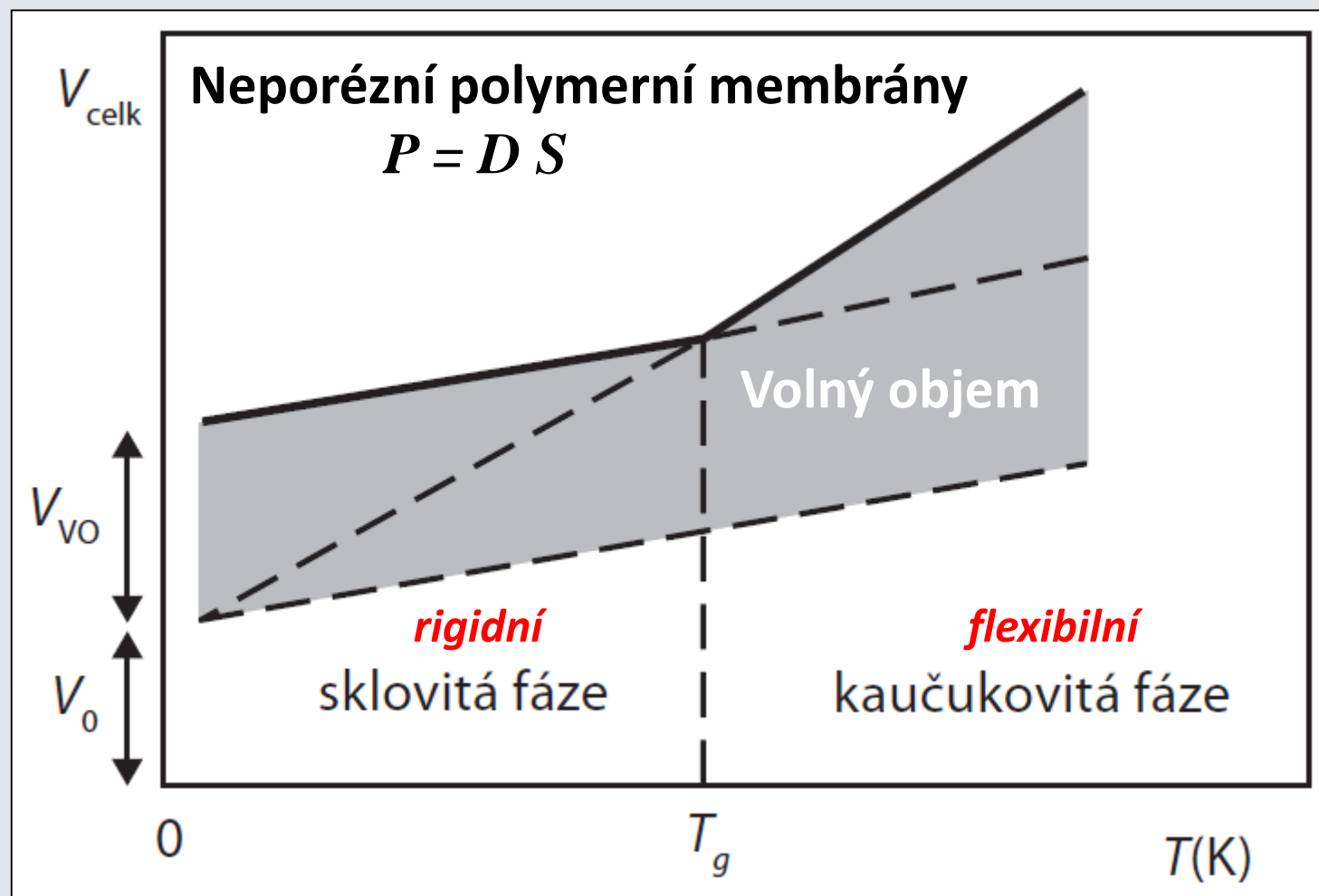
Membránové separace

Polymer	Koeficient propustnosti P (Barrer)*					Ideální separační faktor $\alpha = (P_i / P_j)$		
	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	O ₂ / N ₂	CO ₂ / N ₂	CO ₂ / CH ₄
PTMSP	17 000	34 000	9 700	6 300	15 000	1,5	5,4	2,3
PDMS	550	2 700	500	250	800	2,0	10,8	3,4
PPO	113	76	17	4	11	4,4	19,9	6,9
PSf	14	5,6	1,4	0,3	0,2	4,6	18,7	27,9
PI(Kapton)	1,3	0,3	0,08	0,006	0,005	12,6	50,9	67,0

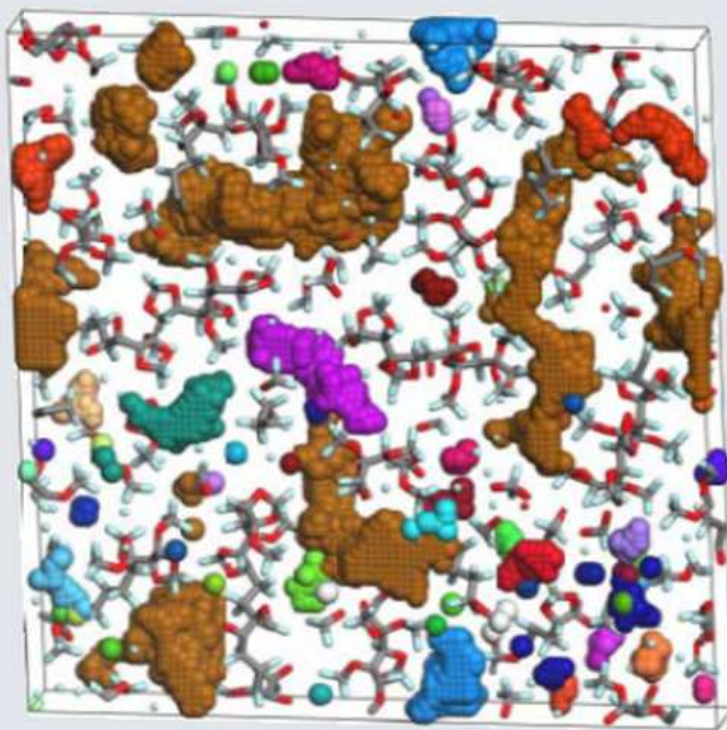
Membránové separace



Volný objem a fáze polymeru



Volný objem a fáze polymeru

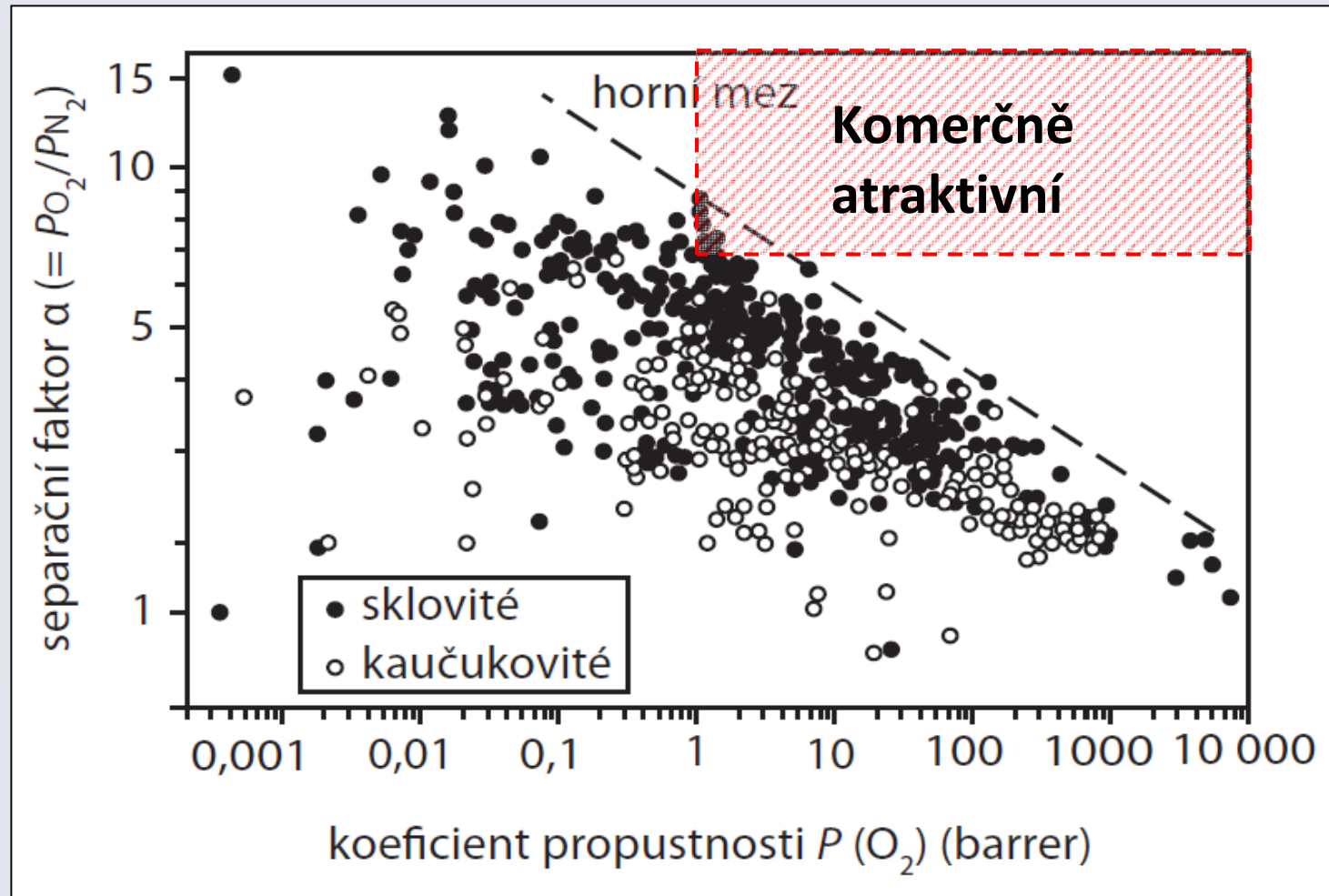


Volný objem a fáze polymeru



Volný objem

Robesonův diagram



Membránové separace

Dělení plynných směsí

Výhody

- Separace bez chemikálií
- Účinnost separace 90 – 99%
- Úspora energie
- Úspora místa a prostoru (mobilní)
- Teplotní stabilita
- Vysoké náklady



*Typical PRISM® Nitrogen Generator
supplied for offshore platform.
Capacity 50 Nm³/h at 95% purity.*

Klasické metody separace plynů

1. Kryogenní destilace (O_2 / N_2 , H_2 / C_xH_y , N_2 / CH_4)



*Typical PRISM® Nitrogen Generator
supplied for offshore platform.
Capacity 50 Nm³/h at 95% purity.*

Klasické metody separace plynů

1. Kryogenní destilace (O_2 / N_2 , H_2 / C_xH_y , N_2 / CH_4)

- Separace směsí na bázi různých teplot varu

N_2 $-195,8^\circ\text{C}$ (77,35K),

Ar $-185,87^\circ\text{C}$ (87,13K)

O_2 $-182,95^\circ\text{C}$ (90,20K)

- Získávání kapalných i plynných produktů (zkapalněné plyny se dobře transportují, ale náklady na jejich skladování jsou vysoké)
- H_2O – problém, snižuje účinnost, nutné předsušení plynů

Klasické metody separace plynů

1. Kryogenní destilace (O_2 / N_2 , H_2 / C_xH_y , N_2 / CH_4)

PSF, PI, ethyl CA

UBE

Air Liquide

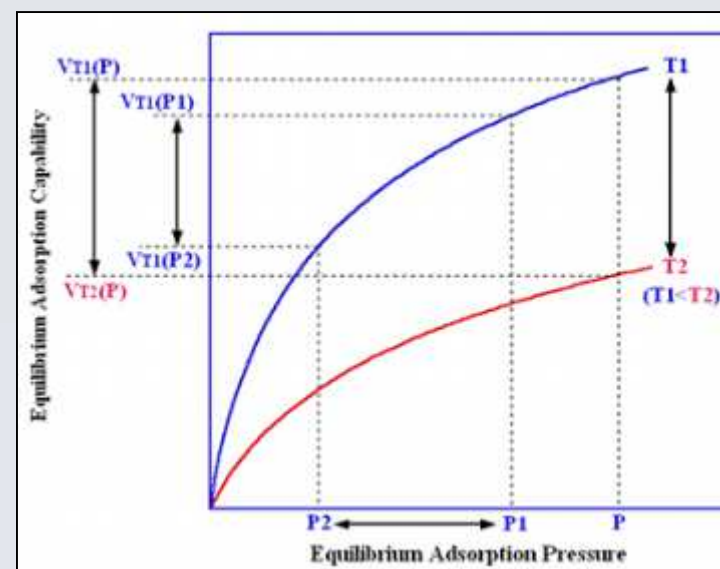
PTMSP, PMP,
silikon. kaučuk

Air Products

PMP, PEBAX

Klasické metody separace plynů

1. Kryogenní destilace (O_2 / N_2 , H_2 / C_xH_y , N_2 / CH_4)
2. Cyklická PSA (pressure swing adsorption - H_2 / N_2 , H_2 / CO , H_2 / C_xH_y)



Klasické metody separace plynů

1. Kryogenní destilace (O_2 / N_2 , H_2 / C_xH_y , N_2 / CH_4)
2. Cyklická PSA (pressure swing adsorption - H_2 / N_2 , H_2 / CO , H_2 / C_xH_y)
 - Mnohočetné absorbéry (zeolity, molekulární síta)
 - Pracovní podmínky 15 – 30 bar

Klasické metody separace plynů

1. Kryogenní destilace (O_2 / N_2 , H_2 / C_xH_y , N_2 / CH_4)

2. Cyklická PSA (pressure swing adsorption - H_2 / N_2
 H_2 / CO , H_2 / C_xH_y)

PI

Separex

PI, silikon. kaučuk

DuPONT

PSF

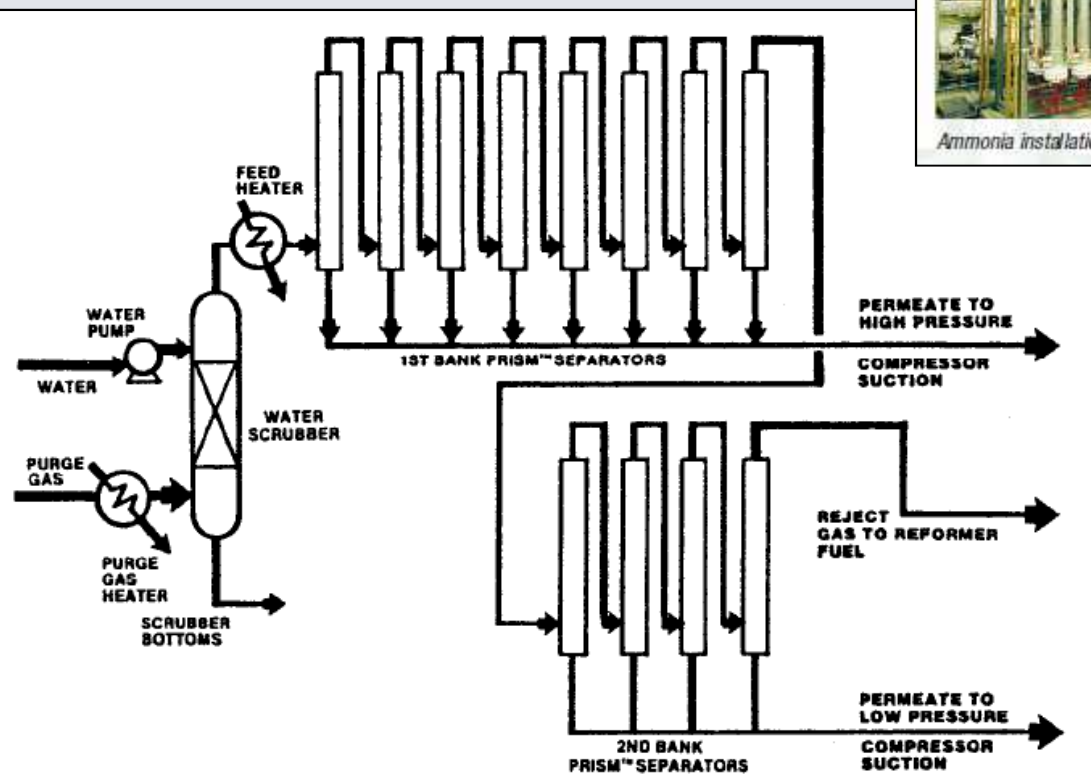
Prism/PERMEA

Prism/PERMEA - separate N₂



Ammonia installation

This two stage PRISM[®] SEPARATORS system recovers hydrogen from an ammonia purge stream in Louisiana, USA. The system recycles 90% pure hydrogen to the process synthesis loop. A water scrubber is used for pre-treatment to reduce feed stream ammonia concentration. The system has operated successfully since September, 1979.



Hydrogen recovery from ammonia plant purge.

Klasické metody separace plynů

1. Kryogenní destilace (O_2 / N_2 , H_2 / C_xH_y , N_2 / CH_4)
2. Cyklická PSA (pressure swing adsorption - H_2 / N_2 , H_2 / CO_2 , H_2 / C_xH_y)
3. Aminové vypírky (CO_2 / CH_4 , CO_2 / N_2) a glykolové vypírky (H_2O / CH_4 , CO_2 / C_xH_y)



Klasické metody separace plynů

1. Kryogenní destilace (O_2 / N_2 , H_2 / C_xH_y , N_2 / CH_4)
 2. Cyklická PSA (pressure swing adsorption - H_2 / N_2 , H_2 / CO_2 , H_2 / C_xH_y)
 3. Aminové vypírky (CO_2 / CH_4 , CO_2 / N_2) a glykolové vypírky (H_2O / CH_4 , CO_2 / C_xH_y)
- Absorbce – MEA (monoethylamin; 2-aminoethanol)

Klasické metody separace plynů

1. Kryogenní destilace (O_2 / N_2 , H_2 / C_xH_y , N_2 / CH_4)

2. Cyklická PSA (pressure swing adsorption - H_2 / N_2 , H_2 / CO_2 , H_2 / C_xH_y)

3. Aminové vypírky (CO_2 / CH_4 , CO_2 / N_2) a glykolové vypírky (H_2O / CH_4 , CO_2 / C_xH_y)

CA

PI

PfP

CA

PI

NATCO MEDAL MTR

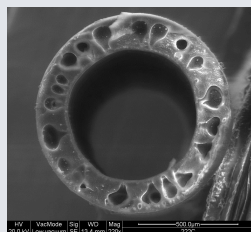
Perspektivy a trendy



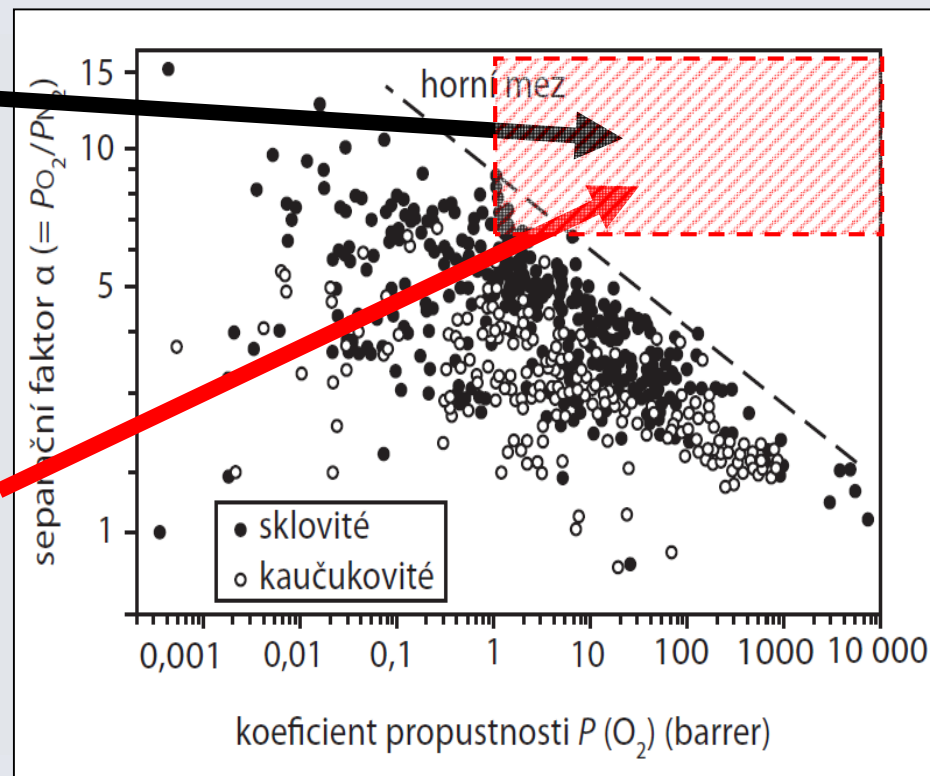
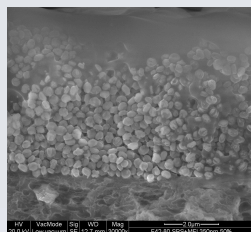
Perspektivy a trendy



polymer



polymer + nanoplnivo



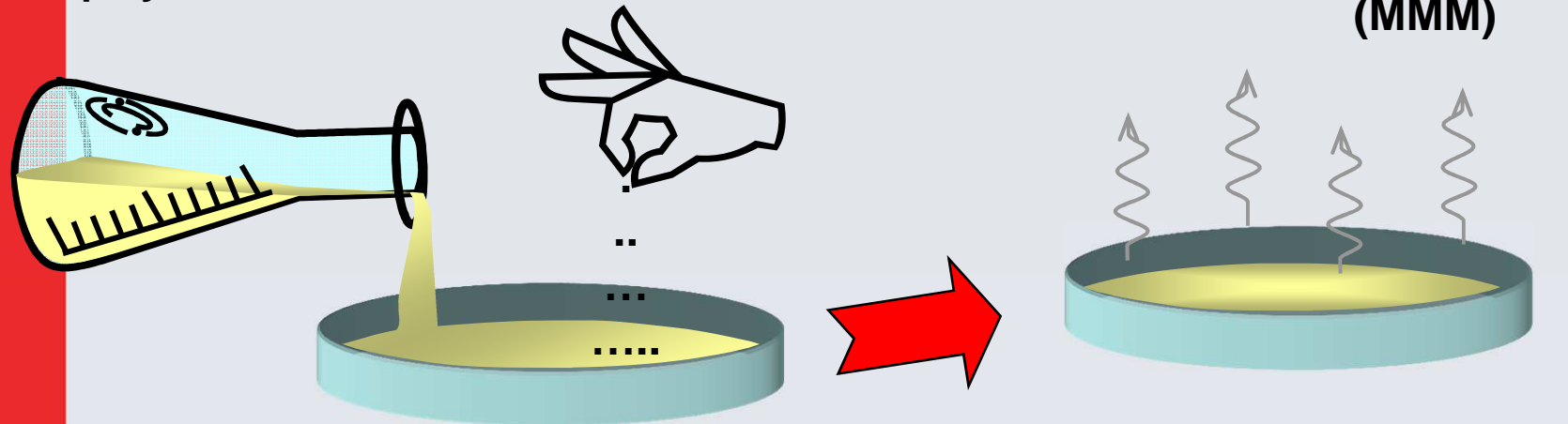
Syntéza nových polymerů nebo kopolymerů vykazujících vysokou propustnost i dobré separační vlastnosti

Perspektivy a trendy

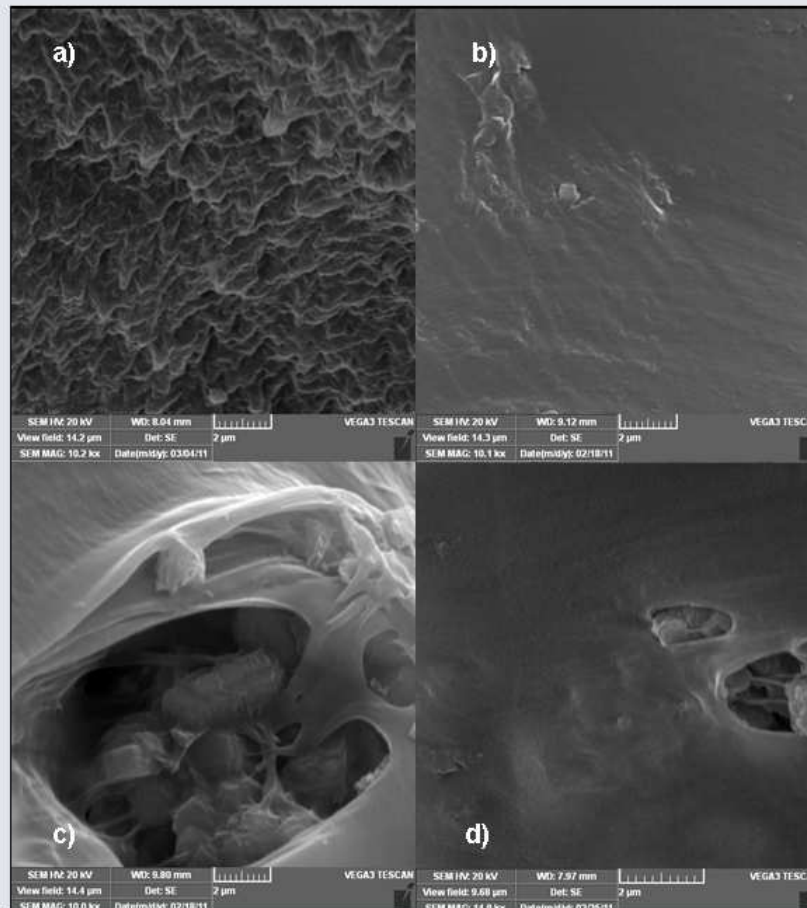
Příprava hybridních membrán - polymer + nano plnivo
(tzv. Mixed Matrix Membranes)

2-5 hm.%
polymeru v roztoku

+ 5, 10 až 60 hm.% nanočástic



Perspektivy a trendy



K. Friess *et al.*, Permeation and sorption properties of PEBAX membranes filled by two types of zeolites. *Separation and Purification Technology*, 80 (2011) 418-427

Děkuji Vám za pozornost

Seminář  10. 5. 2012 Praha

