



INVESTMENTS IN EDUCATION DEVELOPMENT

Úprava bioplynu na biomethan pomocí zakotvené kapalné membrány

Ústav chemických procesů AV ČR, Rozvojová 135, 165 02 Praha 6

M. Kárászová, J. Vejražka, V. Veselý, P. Izák





Původ bioplynu

- Anaerobní digesce rostlinného a živočišného odpadu = $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$
- Mokřiny (bahenní plyn)
- Zemědělství
- Sklárky
- Čističky odpadních vod





Složení bioplynu

Hlavní složky

- Methan 50 - 70 vol.%
- Oxid uhličitý 30 – 50 vol.%
- Vodní pára





Složení bioplynu

Stopové složky

- Kyslík + dusík
- Sulfan
- Amoniak
- Siloxany
- Sirné sloučeniny





Použití bioplynu

- Spalování bioplynu
- Kogenerace
- Teplo a elektrický proud
- Obohacený bioplyn jako palivo pro auta, autobusy i vlaky
- Dodávky do RWE





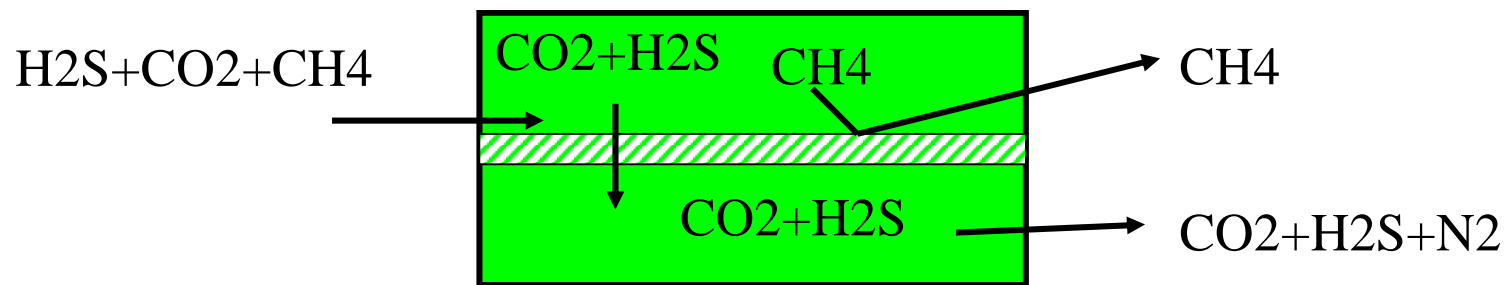
Čištění bioplynu

- Biopalivo v kvalitě zemního plynu (95%)
- Odstraňování agresivních plynů - absorpce
- Odstraňování vody – kryogenní procesy
- Separace CO₂ – vodní vypírka, PSA, adsorpce, membránové separace
- Mnoho kroků = vysoké náklady



Membránová separace

- Membrána = semipermeabilní bariéra

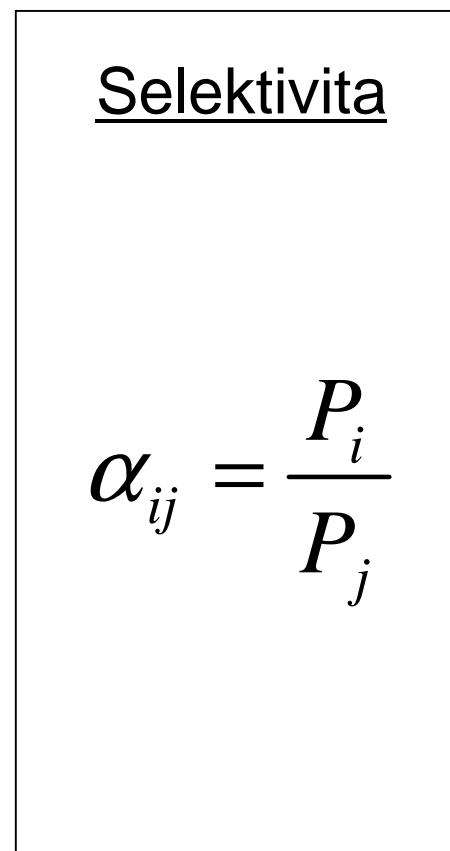
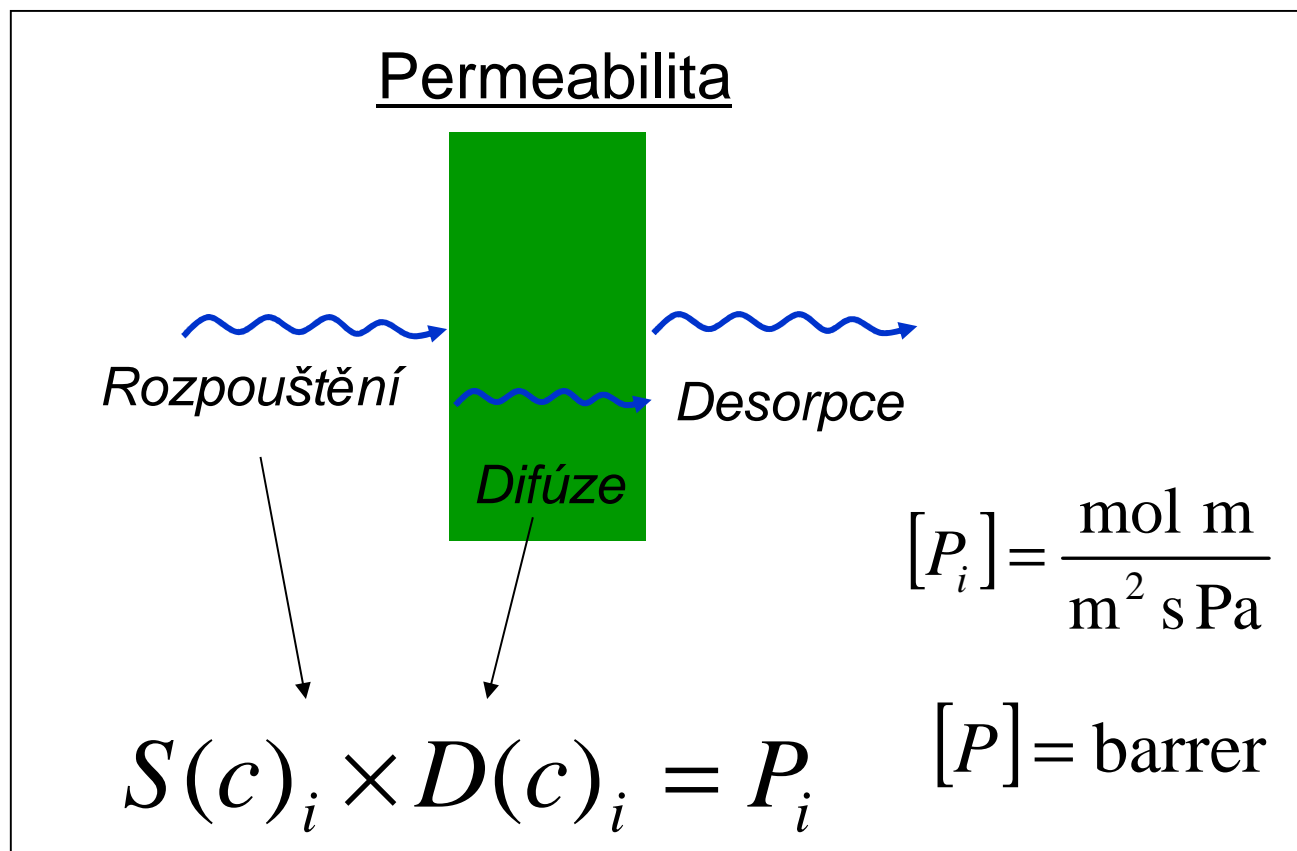


- Rozpustnostně – difúzní model
- Hnací síly = rozdíl chemických potenciálů



Rozpustnostně - difúzní model

$$N_i = \frac{P_i}{l} (p_i^{(1)} - p_i^{(2)})$$



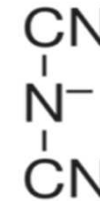
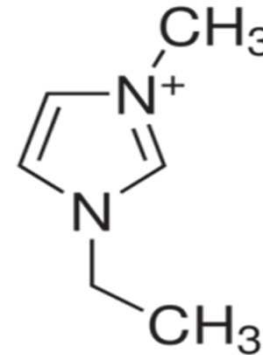
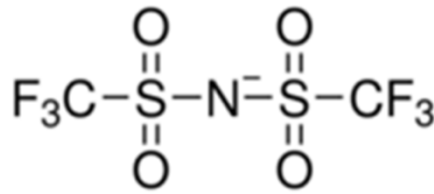
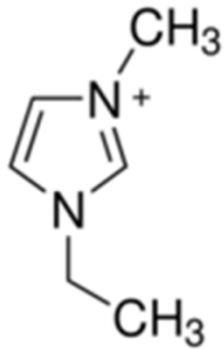


Iontové kapaliny

- Chemické látky podobné solím, bod tání pod 100°C
- Široké spektrum chemických a fyzikálních vlastností – velký výběr
- Vyšší rozpustnost CO_2 než CH_4
- Neměřitelná tenze par při pokojové teplotě



Iontové kapaliny



1-ethyl-3-methylimidazolium
bis(trifluormethylsulfonyl)imid

1-ethyl-3-methylimidazolium
dikyanamid

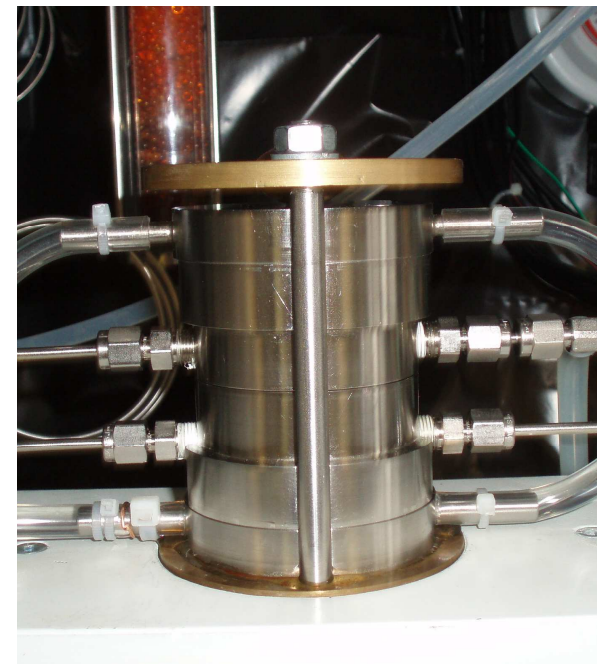
Podklad:

porézní **polyvinyliden fluorid**, průměr pórů 0,1 μm,
tloušťka membrány 125 μm, průměr membrány 142 mm



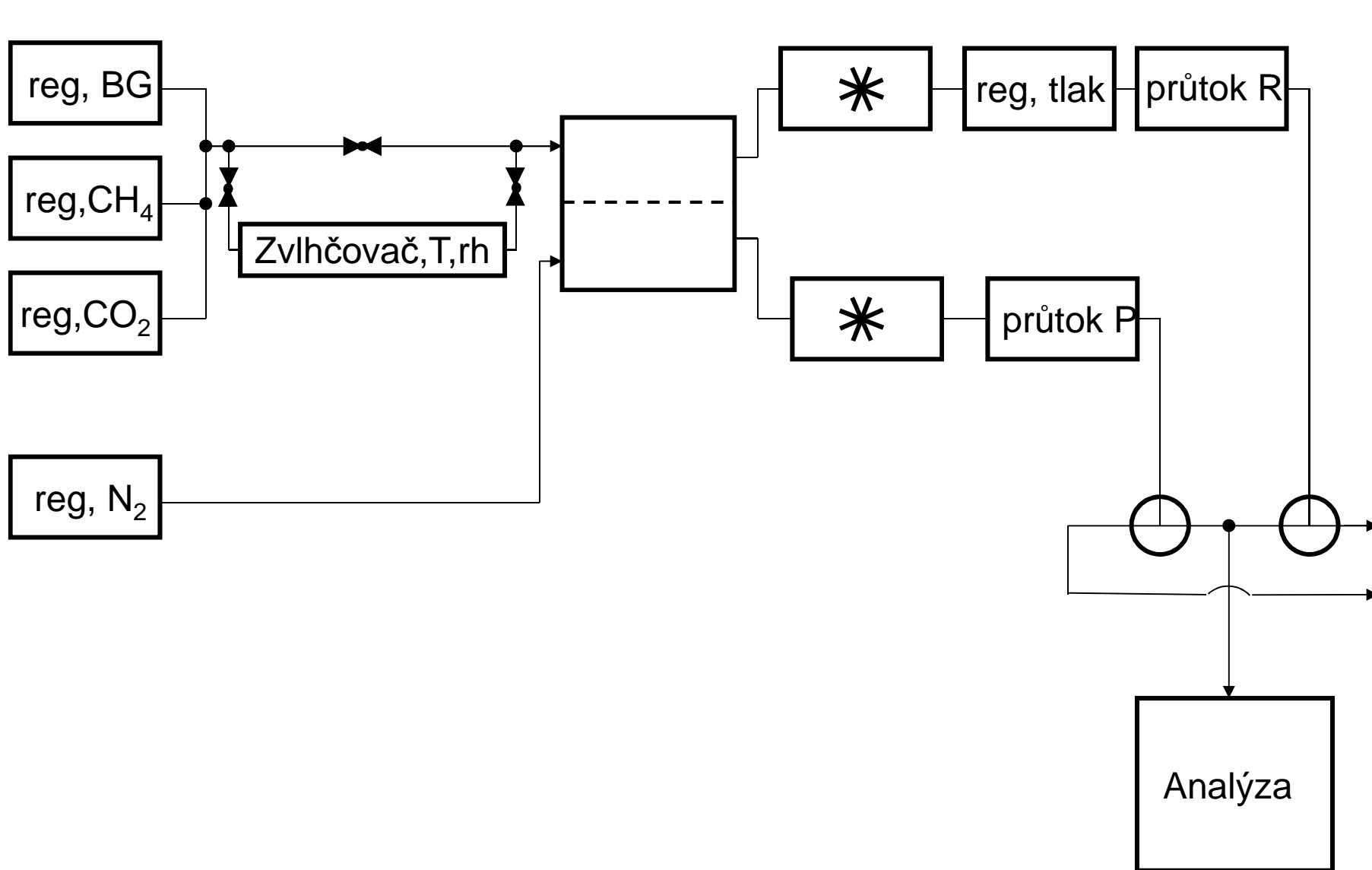
Experiment

- Membrány připraveny pod vakuem
- Přemístěny do cely na porézní ocel
- Permeace do nosného plynu N_2
- Analýza permeátu





Aparatura



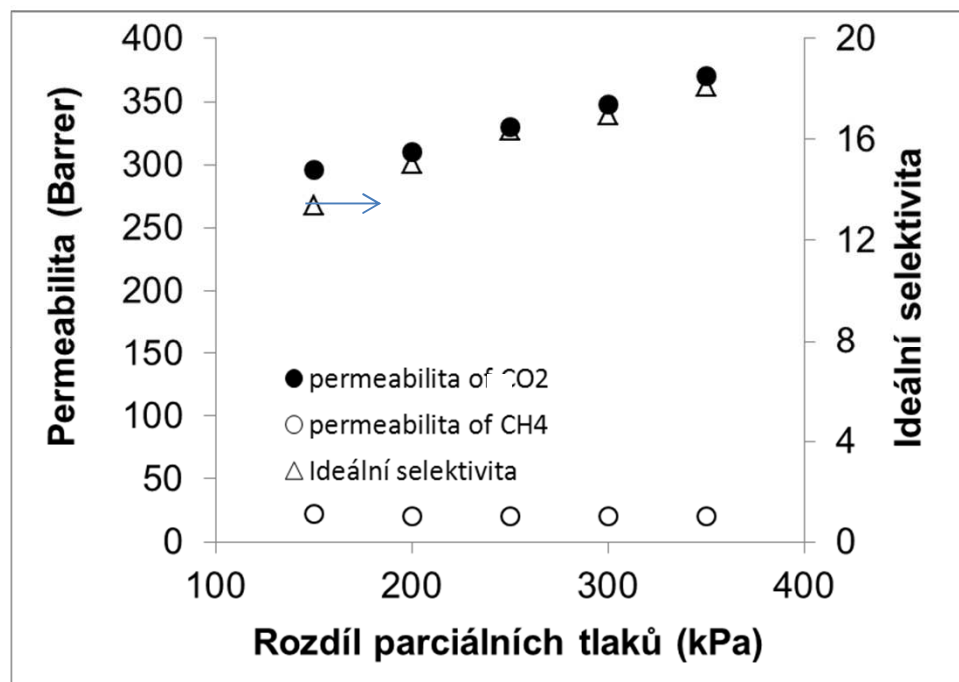


Experimentální podmínky

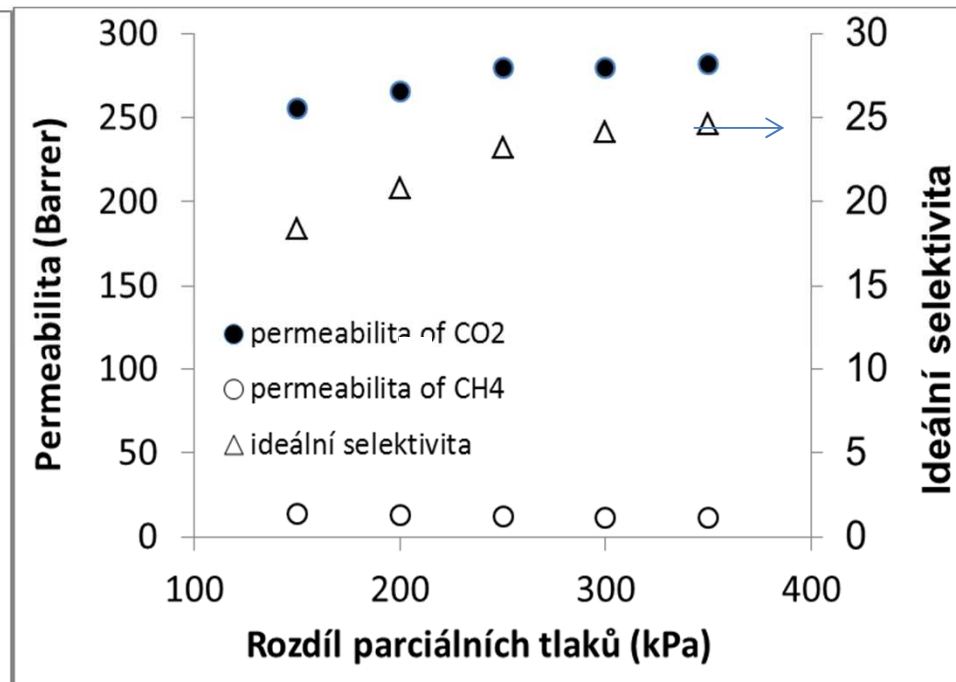
- průtok nástřiku 20ml/min
- max, tlak nad membránou 350kPa
- plocha membrány 124,6cm²
- permeace do nosného plynu (N₂)
- použity čisté plyny, binární směs, surový bioplyn



Propustnost iontových kapalin pro čisté plyny



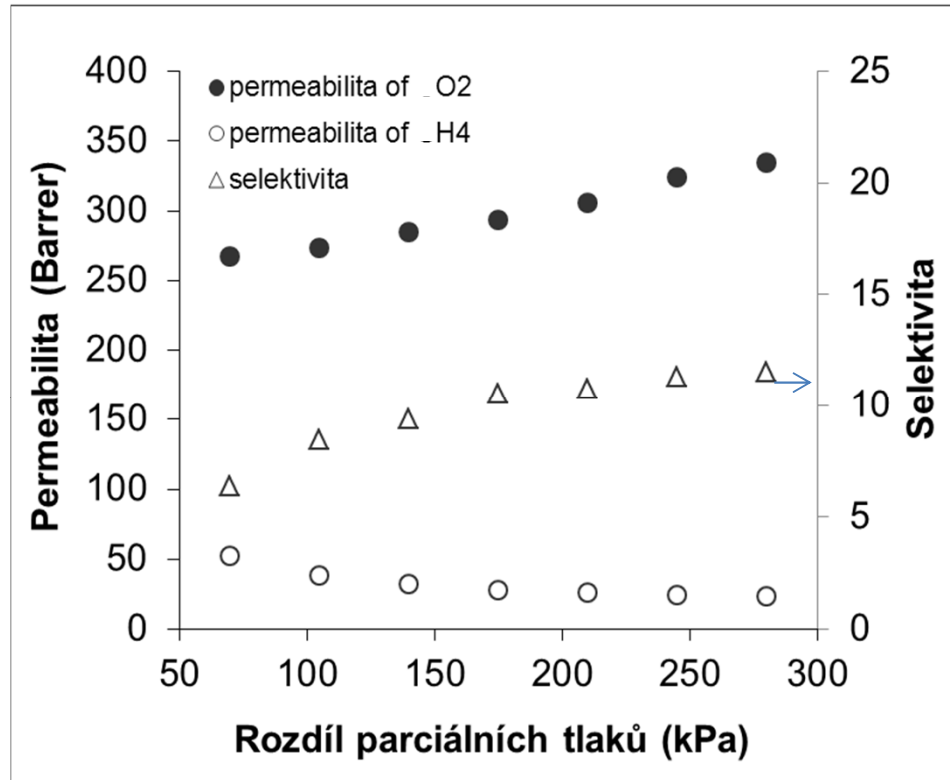
[emim][Tf₂N] v PVDF



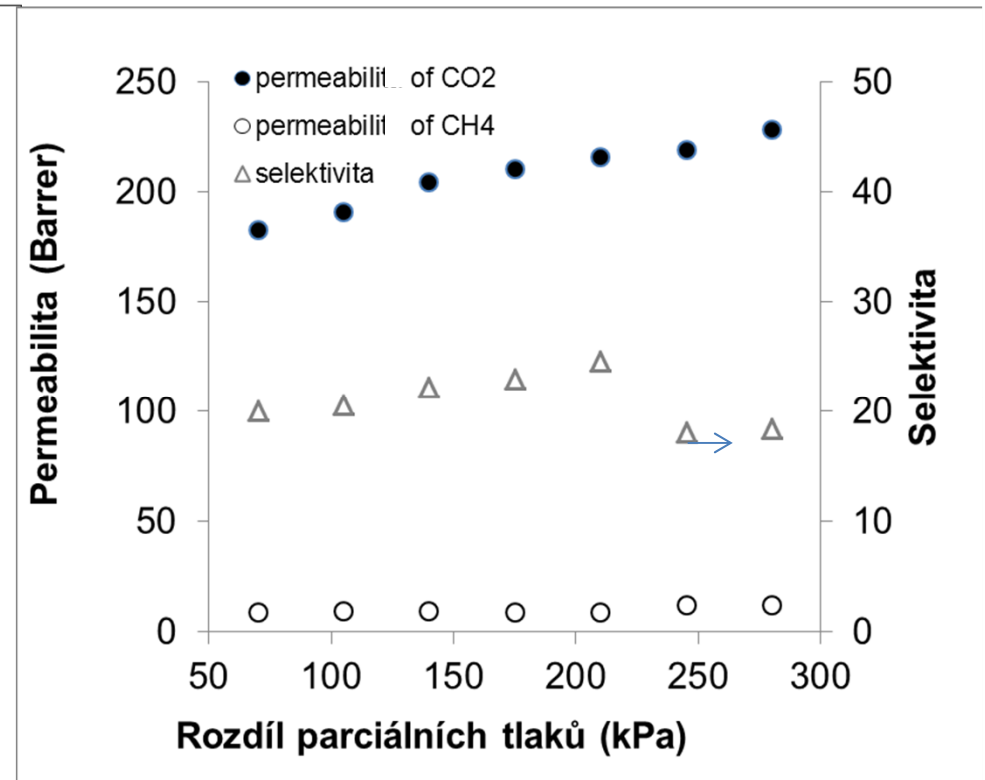
[emim][dca] v PVDF



Propustnost iontových kapalin pro binární směs



[emim][Tf₂N] v PVDF



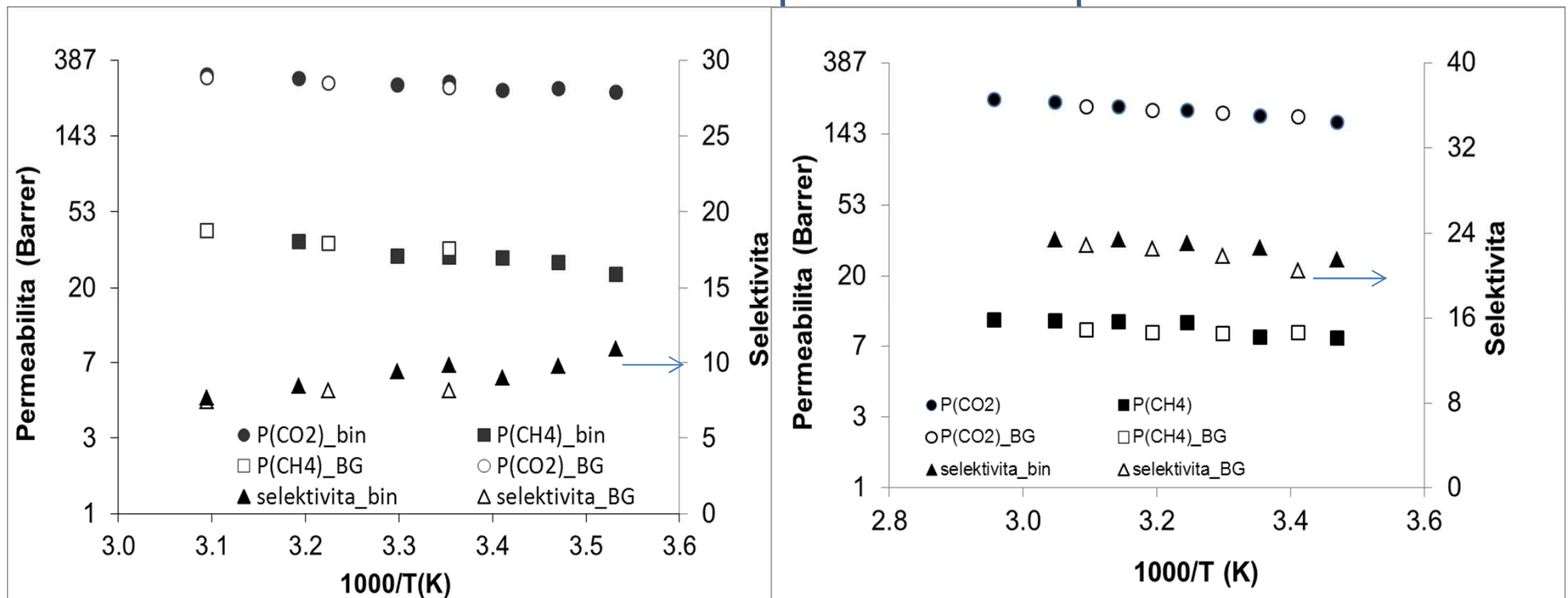
[emim][dca] v PVDF



Teplotní závislosti propustnosti iontových kapalin

van't Hoffova – Arrheniova rovnice

$$P = P_0 e^{\frac{-E_P}{RT}}$$



[emim][Tf₂N] v PVDF

[emim][dca] v PVDF



Permeabilita čistých kapalin

Zpracování dat – eliminace vlivu podkladu

$$P_0 = P_{ef} \frac{\tau}{\varepsilon}$$

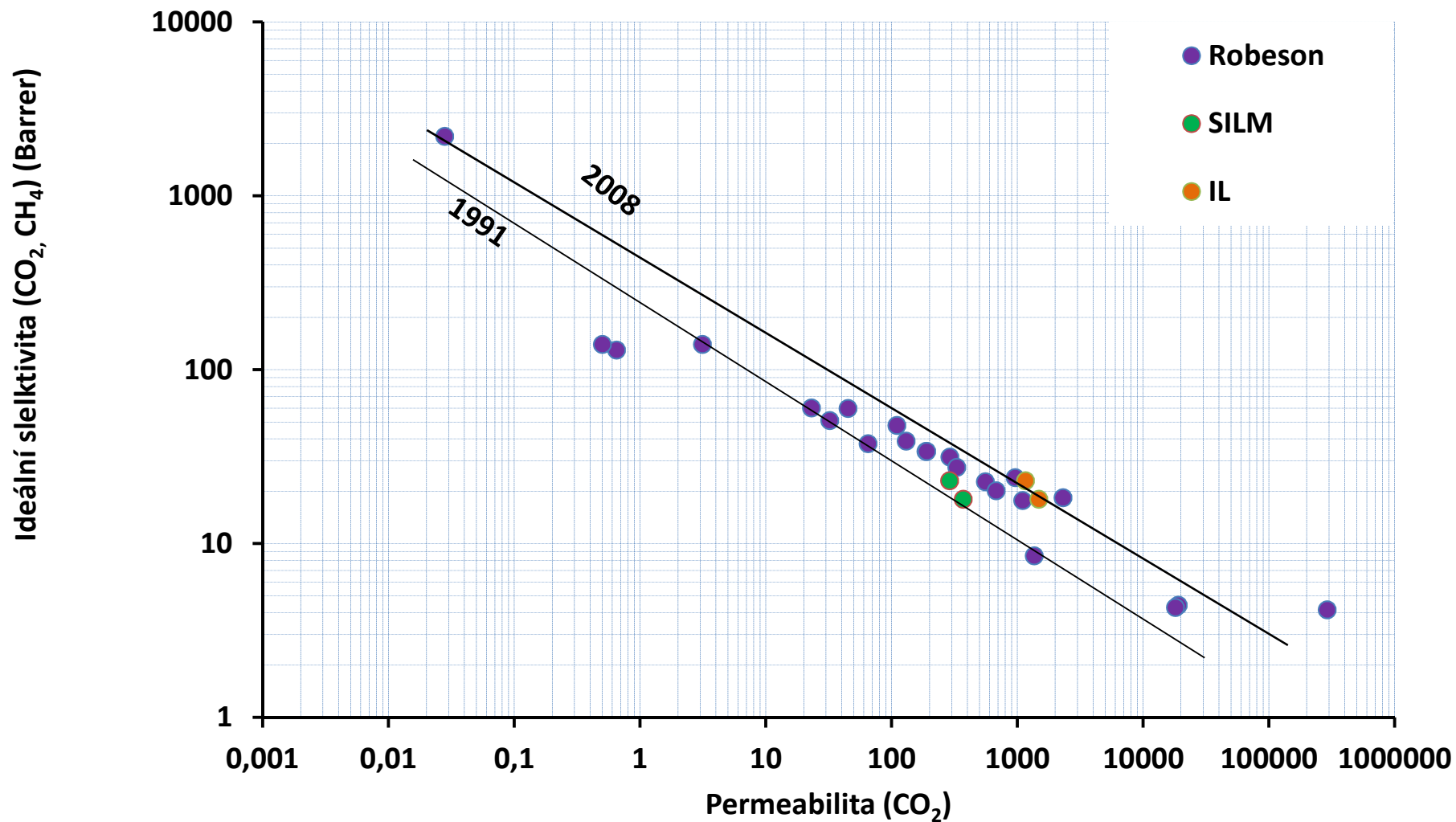
tortuozita $\tau = \frac{(2 - \varepsilon)^2}{\varepsilon}$

porozita ε

	[emim][Tf ₂ N]	[emim][dca]
Permeabilita čistého CO ₂ v membráně (Barrer)	370	289
Ideální selektivita	18	23
Permeabilita přepočtená pro $\varepsilon=0,8$ $\tau=3,2$	1480	1156



Robesonův diagram





Iontové kapaliny - shrnutí

- selektivní pro směs CO_2/CH_4
- použitelné se suchým bioplynem, ovšem ne s vlhkým
- stabilní výkon při různých teplotách
- poměrně vysoká cena



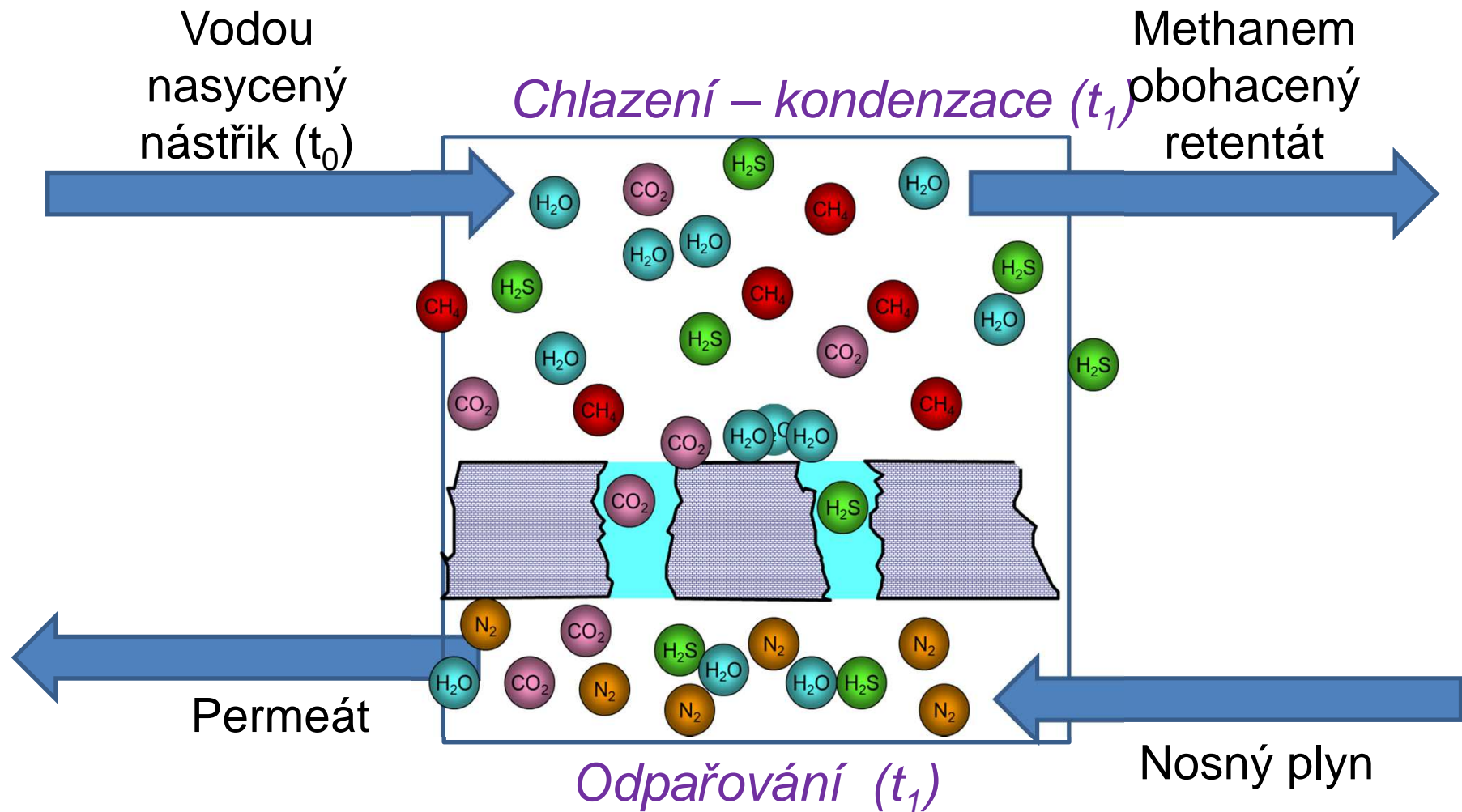
Vodní membrána

- Nejlevnější kapalina v ČOV
- Neustále se obnovující perm-selektivní povrch membrány
- Dostupná
- $k_{h(\text{H}_2\text{S}, \text{voda})}^* = 0.100 \text{ mol}/(\text{kg bar})$
- $k_{h(\text{CO}_2, \text{voda})}^* = 0.035 \text{ mol}/(\text{kg bar})$
- $k_{h(\text{CH}_4, \text{voda})}^* = 0.0014 \text{ mol}/(\text{kg bar})$

*[298.15 K, atm]



Kondenzující vodní membrána





Kondenzující vodní membrána materiály a experimentální podmínky

- Porézní podklad: hydrofilní Teflon[®]; průměr póru 0,1 μ m; porozita 70%; tloušťka 30 μ m
- Plocha membrány 124,6cm²
- Max, tlak nad membránou 350kPa, teplota sycení 26[°] C, teplota chlazení 14[°] C
- Prováděny experimenty se surovým bioplynem



Výsledky analýzy pro TFC membránu ve spirálně vinutém modulu

Složka	Jednotky	Nástřik	Retentát	Permeát
Toky	(ml/min)	10,08	8,88	10,94
Suma aromátů	(mg/m ³)	87,1	7,92	<23,8
Suma chlorovaných uhlovodíků	(mg/m ³)	8,26	2,00	<3,80
Suma siloxanů	(mg/m ³)	130	9,10	<13,0
Sulfan	(vol.%)	0,34	0,19	0,43
Voda	(vol.%)	3,40	2,51	0,41
Dusík	(vol.%)	1,15	2,46	87,58
CO ₂	(vol.%)	27,2	21,3	9,74
CH ₄	(vol.%)	67,6	76,0	1,77



Kondenzující vodní membrána - funkce

- plyn přiváděný k membráně se sytí vodou
- většina vlhkosti z plynu kondenzuje na membráně
- voda z membrány je odváděna nosným plynem v permeatu
- výhody: neustálé obnovování, cena



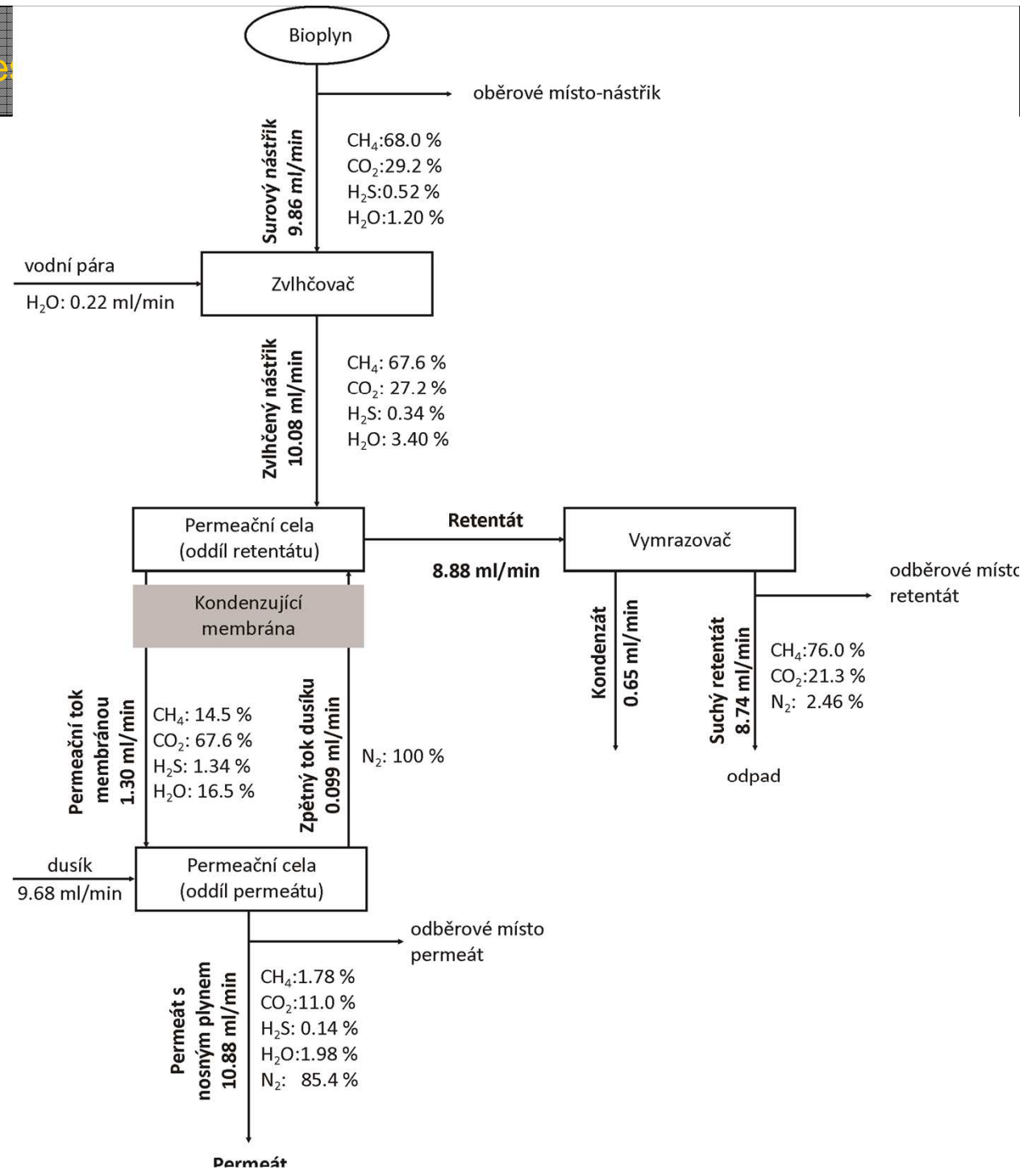
Vodní kondenzující membrána

- Podklad – porézní hydrofilní teflon
 - ✓ velikost pórů $0,1\mu\text{m}$
 - ✓ porozita 65-75%
 - ✓ tloušťka $30\mu\text{m}$
 - ✓ průměr membrány 142mm
 - ✓ chemická odolnost
 - ✗ mechanické vlastnosti do 4,5 bar



Experimentální podmínky

- Tlak nad membránou 300kPa
- Průtok bioplynu 10ml/min
- Průtok dusíku 10ml/min
- Teplota zvlhčovače 26° C
- Teplota cely 14° C





Složení bioplynu před a po separaci vodní kondenzující membránou (hydrofilní teflon + voda)

Složka	Jednotky	Nástřik	Retentát	Permeát
Průtoky	ml/min	10.08	8.88	1.30
Suma aromátů	(mg/m ³)	87.1	7.92	23.8
Suma chlorovaných alifatických uhlovodíků	(mg/m ³)	8.26	2.00	3.80
Suma siloxanů	(mg/m ³)	130	9.10	13.0
Sulfan	(vol%)	0.34	0.19	1.34
Voda	(vol%)	3.40	2.51	16.5
Oxid uhličitý	(vol%)	27.2	21.3	67.6
Methan	(vol%)	67.6	76.0	14.5



Toky membránou

- Tok oxidu uhličitého 6,12 l/(h m²)
- Tok methanu 1,31 l/(h m²)
- Tok vody 0,97 l/(h m²)

- poměrně nízké toky!!!



Nutno najít **levnější, permeabilnější a komerčně dostupnou membránu** vyráběnou průmyslově v modulech

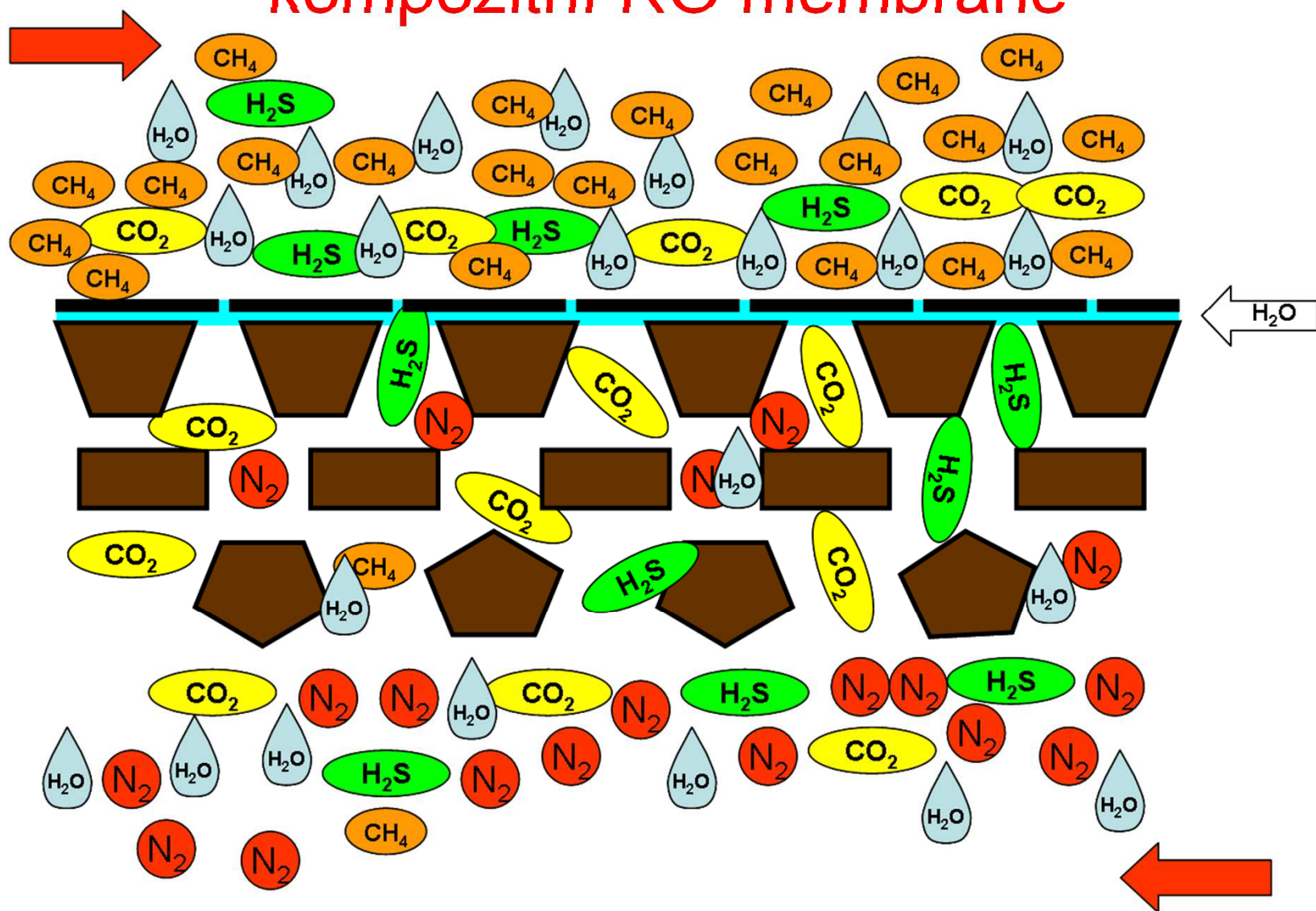
- Podklad – Koch membrane system Inc.
 - ✓ velikost pórů 1 nm
 - ✓ porozita $76\text{-}80\%$
 - ✓ tloušťka polyamidu $30\mu\text{m}$
 - ✓ celková tloušťka membrány $100\mu\text{m}$
 - ✓ průměr membrány 142mm
 - ✓ **chemická odolnost**



Kondenzující vodní membrána

- změna materiálu (průmyslově vyráběná) – Koch membrane, reverzně osmotická membrána
- thin film composite
- Charakterizace SEM:

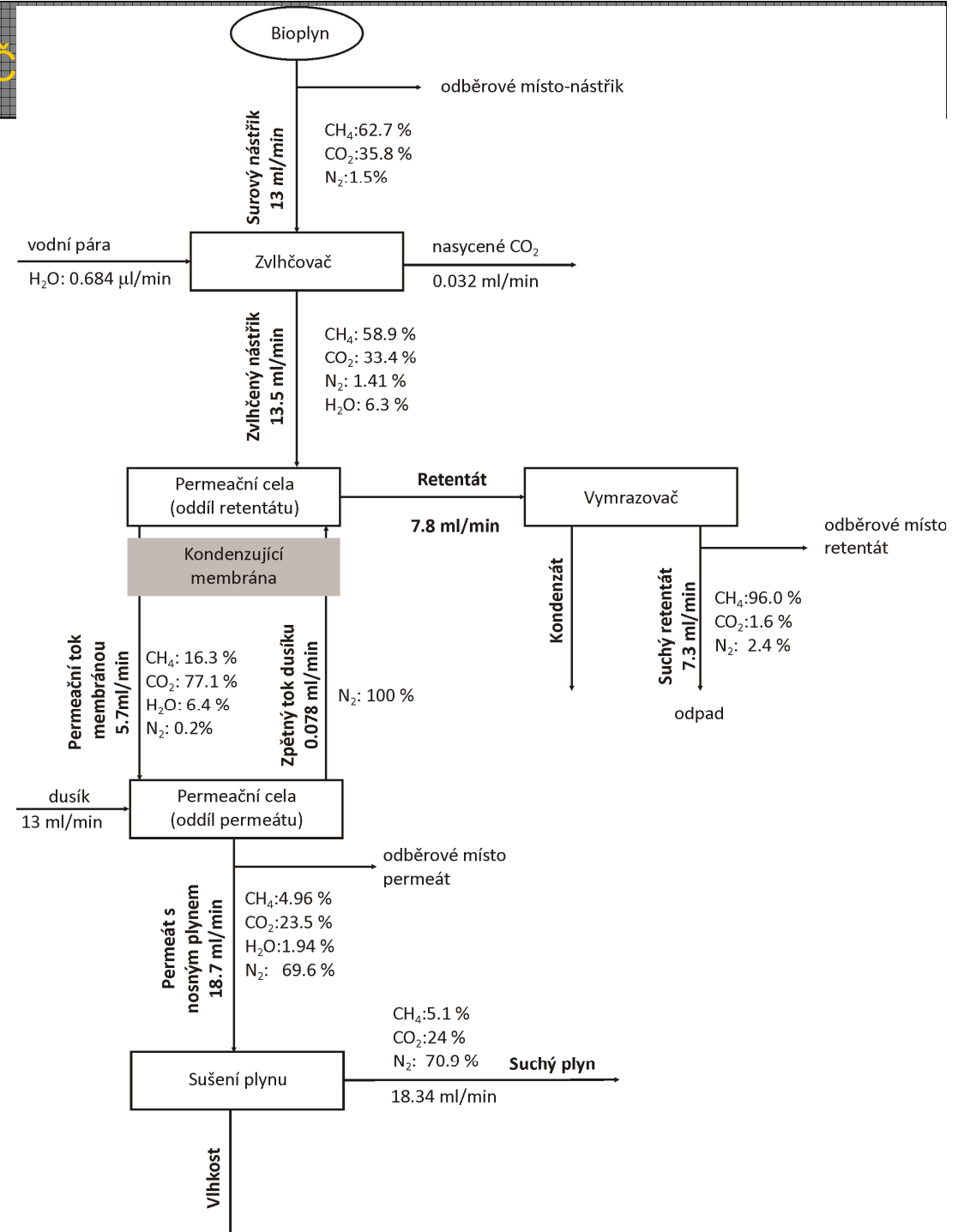
Kondenzující vodní membrána – na kompozitní RO membráně





Kondenzující vodní membrána

- prokázána možnost použití na bioplyn
- 96% methanu v retentátu za laboratorních podmínek:
 - nástřík 13ml/min, nosný plyn 13ml/min
 - $t_{\text{sycení}}=37^{\circ}\text{ C}$, $t_{\text{cela}}=21^{\circ}\text{ C}$
 - $\Delta p = 400\text{kPa}$
 - obsah methanu v nástříku 63% (bioplyn z ČOV)





Toky membránou

- Tok oxidu uhličitého 28,4 l/(h m²)
- Tok methanu 4,91 l/(h m²)

- již ekonomicky zajímavé!
- závisejí na tloušťce a porozitě membrány



Co můžeme říci nyní?

- Plochá membrána je stabilní (minimálně 5 dnů)
- Prokázána selektivita membrány
- Výsledky jsou slibné, ale je třeba dalšího výzkumu a vývoje
- Přenést měřítko na membránové moduly!

Patenty:

- P. Izák, M. Poloncarzová, J. Vejražka; 2010. "Způsob obohacení bioplynu z čističek odpadních vod nebo zemědělské prvovýroby o methan a zařízení k jeho obohacení" PV 2010-437
- P. Izák, M. Poloncarzová, J. Vejražka; 2010. "Způsob separace plynů a zařízení k jeho obohacení" PV 2010-438

Články

- M. Poloncarzová, J. Vejražka, V. Veselý, P. Izák: Effective purification of biogas by “condensing liquid membrane”, ***Angewandte Chemie Int. Ed.***, 50 (2011) 669-671
- M. Kárászová, J. Vejražka, V. Veselý, K. Friess, A. Randová, V. Hejtmánek V., L. Brabec, P. Izák: A water-swollen thin film composite membrane for effective upgrading of raw biogas by methane, ***Separation and purification technology***, 89 (2012) 212-216.



Co můžeme ještě udělat?

- Staví se poloprovoz pro ČOV Podbaba
- Toky v řádech l/min
- Membránové moduly od Koch membrane system Inc.
- Experimentální nalezení optimálních podmínek (max. retentátový tok s čistotou aspoň 95% CH₄)



Poděkování

Hledáme Ph.D. studenta pro pokračování tohoto projektu

- Všem za pozornost
- Mechanická dílna ÚCHP pod vedením J. Goliáše
- Česká hlava s.r.o. a IPRA s.r.o.
- MPO FR-TI1/265