

SEPARACE BIOPLYNU POMOCÍ MEMBRÁNOVÝCH SEPARAČNÍCH PROCESŮ, PŘEHLED

Pavel Izák

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

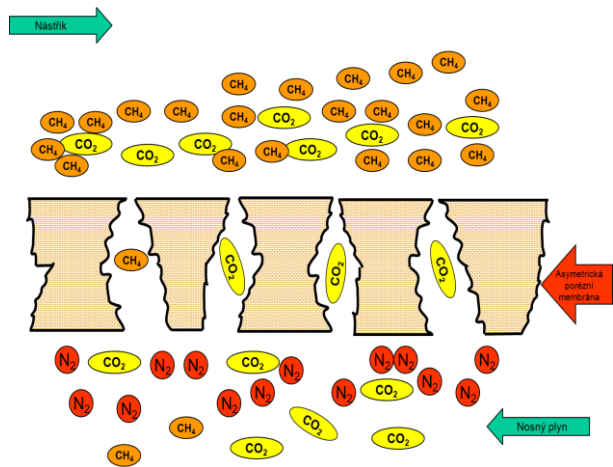
Práce má za cíl seznámit čtenáře i širokou laickou veřejnost s novými trendy při čištění bioplynu membránovými separačními procesy. Článek seznámí čtenáře s mechanismem separačního membránového procesu, s teplotně modifikovanými polymery, zakotvenými iontovými membránami a vodní kondenzující membránou.

Klíčová slova: rozpustnostně - difuzní model, teplotně modifikované polymery, zakotvené iontové membrány, vodní kondenzující membrána

Došlo 11. 4. 2014, přijato 26. 5. 2014

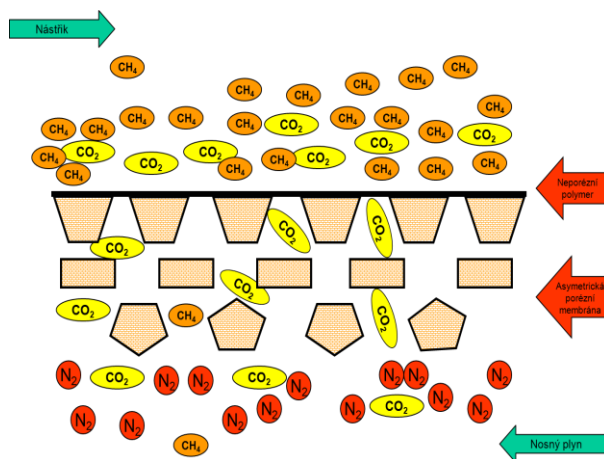
1. Úvod

V současné době dochází k nárůstu průmyslových aplikací pro separaci plynů a par, které pracují na bázi membránových procesů. Separace plynů se uskutečňuje pomocí porézních anebo neporézních membrán. U porézních membrán je princip separace založen na tzv. **sítovém efektu** [1] využívajícím různých velikostí pórů membrány a i různých velikostí jednotlivých molekul plynů, které je potřeba dělit (obr. 1).



Obr. 1 Separace porézní membránou

V případě neporézních membrán (obr. 2) je princip separace založen na tzv. **rozpustnostně-difuzním mechanismu** [2], pro který platí, že $P = D \times S$, kde P je koeficient propustnosti, D je difuzní koeficient a S rozpustnostní koeficient. Separace jednotlivých složek ve směsi je na základě tohoto mechanismu účinná pouze v případě, je-li alespoň v jednom koeficientu (rozpustnostním nebo difuzním) řádový rozdíl mezi jednotlivými složkami (obr. 2). Celkový transport hmoty membránou je způsoben hnací silou (respektive jejím gradientem). U separace plynů je touto hnací silou **tlakový rozdíl** po obou stranách membrány (< 8MPa).



Obr. 2 Separace neporézní membránou

Tlakový rozdíl může být vytvořen buď pomocí vakua na druhé (permeátové) straně membrány anebo pomocí nosného plynu, kde na nástřikové straně membrány je použito přetlaku. U rozpustnostně - difuzního mechanismu se předpokládá, že nejprve dochází k sorpci molekul na nástřikové straně membrány, poté molekuly difundují skrze membránu a nakonec se desorbují z permeátové strany membrány do nosného plynu či vakua. Řídicím krokem separace je buď difuze, nebo sorpce složky, která je v dané membráně nejpomalší anebo se sorbuje nejméně. Permeabilita (propustnost) určitého materiálu pro plyny a páry je charakteristický technologický parametr, který se stanovuje experimentálně na základě různých přímých či nepřímých technik a udává se většinou v jednotkách Barrer, kde:

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \times \frac{\text{cm}^3 (\text{STP}) \text{cm}}{\text{cm}^2 \text{s cmHg}}$$

Účinnost separace směsí plynů a par se vyjadřuje například pomocí tzv. ideálního separačního faktoru, který je dán podílem koeficientů propustnosti jednotlivých čistých složek směsi:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \left[\frac{D_A}{D_B} \right] \left[\frac{S_A}{S_B} \right]$$

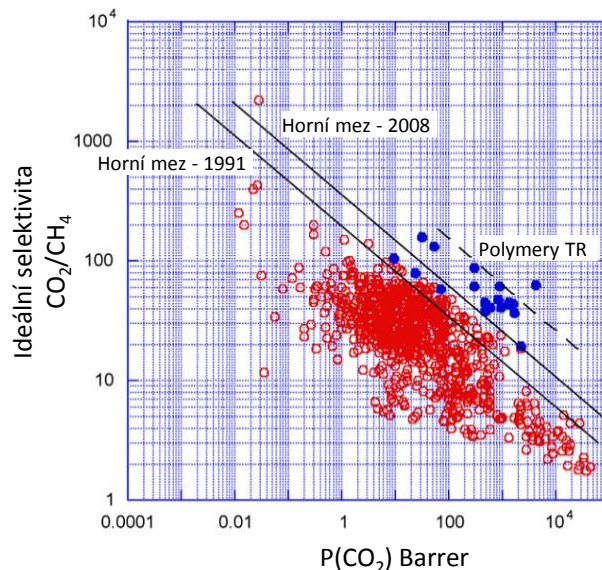
Poměr difuzních koeficientů D_A/D_B postihuje rozdíly ve velikosti molekul permeujících plynů, poměr koeficientů rozpustnosti S_A/S_B odráží míru interakcí mezi molekulami penetrantů a membránou, respektive rozpustnost jednotlivých složek v membráně. Dalším možným způsobem vyjadřujícím účinnost separace je separační faktor $S_f(AB)$, definovaný jako:

$$S_f(AB) = (X_A|X_B)_{Permeat} / (X_A|X_B)_{Retentat}$$

kde X je molární zlomek složky v permeátu či retentátu.

1.1. Separace bioplynu - teplotně modifikované polymery

Účinnost separace plynů membránami se obecně porovnává pomocí tzv. Robesonova diagramu [3]. V tomto diagramu je na ose Y reprezentována ideální selektivita binárního systému a na ose X permeabilita přednostně procházejícího plynu. Snahou vědeckých týmů je se dostat v tomto diagramu nad „horní mez“, která reprezentuje membrány s největší selektivitou a zároveň i permeabilitou. Jak je z obr. 3. patrné horní mez se díky výzkumu nových materiálů (každé červené kolečko reprezentuje jednu polymerní membránu o dané selektivitě a permeabilitě, modré body reprezentují teplotně modifikované polymery). Velký praktický význam v poslední době zaznamenalo dělení bioplynu. Bioplyn je produktem anaerobního rozkladu organických materiálů. Bakterie v anaerobních podmínkách během tohoto procesu rozkládají živočišné a rostlinné materiály. Vzniká při něm jednak digestát (pevné zbytky) a plyn, který je tvořen zejména methanem a oxidem uhličitým. Procentní zastoupení těchto dvou dominantních plynů se liší podle původu bioplynu. Objem methanu může kolísat mezi 50 obj. % (bioplyn ze skládek odpadů) a 70 obj. % (bioplyn z čistíček). Jeho zbylou část tvoří oxid uhličitý a mnoho stopových množství sloučenin (např. sulfan, merkaptany, siloxany, amoniak, voda). Díky vysokému podílu methanu je bioplyn použitelný jako palivo. Ostatní složky však tuto možnost komplikují, neboť většinou mají korozivní účinky. Kvůli podílu oxidu uhličitého, což je vlastně balastní plyn, je výhřevnost bioplynu mnohem nižší než výhřevnost zemního plynu nebo čistého methanu [4]. Proto mnoho vědeckých skupin po celém světě hledá separační membránu s vysokou permeabilitou a optimální selektivitou, která by byla svými separačními vlastnostmi nad horní mezí Robesonova diagramu (obr. 3) pro binární směs CO_2/CH_4 [5]. Obr. 3 také ukazuje, že od roku 1991 se podařilo výzkumem hranici poněkud posunout, nicméně zásadní průlom hranice nenastal. Důvodem je to, že v podstatě všechny polymery, pro které platí zmíněná hranice, fungují na základě stejného mechanismu separace – rozpustnostně-difuzního modelu. Nové membrány, které by byly zásadním způsobem nad horní mezí Robesonova diagramu, musí být zásadně modifikované



Obr. 3 Robesonův diagram pro směs plynů CO_2/CH_4 [5,6].

tak, aby umožňovaly separaci i jiným mechanismem, např. porézní nebo heterogenní membrány. Příkladem modifikovaných membrán jsou tepelně modifikované polymery, které leží mimo horní hranici v Robesonově grafu (teplotně modifikované polymery (TR) v Obr. 3). Tyto polymery obsahují benzoxazol-fenylenové nebo benzothiazol-fenylenové segmenty v hlavním řetězci [7] a jejich prekurzorem jsou polyimidy. Touto cestou lze kontrolovat distribuci a velikost volného objemu v membráně [5].

1.2. Kapalně membrány

představují nový přístup v membránových separacích CH_4/CO_2 . O kapalně membráně hovoříme tehdy, je-li selektivní vrstva v kapalně fázi. Na tyto membrány se obvykle aplikuje rozpustnostně - difuzní model – jejich selektivita je dána rozpustností permeujících částic ve zvolené kapalině. Existují různé typy kapalných membrán. Nejčastěji užívaný typ sestává ze selektivní kapaliny zakotvené v porézní membráně kapilárními silami. Tento typ kapalně membrány se nazývá zakotvená nebo imobilizovaná kapalná membrána. V literatuře se užívají oba termíny, ačkoli jejich definice je odlišná, viz Krull et al. [8]. Pro využití v kapalně membráně samozřejmě není vhodná jakákoli kapalina. Ideální kapalina by měla mít nízkou tenzi par, velkou chemickou stabilitu a velkou afinitu k jedné ze separovaných složek. Proto bývají k přípravě kapalných membrán často využívány iontové kapaliny, které mívají všechny zmíněné vlastnosti.

1.3. Zakotvené iontové membrány

Dnes je role **iontových kapalin** zcela zásadní pro separaci plynů i pro další separační procesy včetně extrakce a chromatografie. Přehled těchto procesů i nejčastěji užívaných iontových kapalin zpracovali Han a Row [9]. Nejvíce se podle nich v separačních procesech

používají iontové kapaliny na bázi imidazolu. Běžnými anionty jsou $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ i klasické typu $[\text{PF}_6]^-$ a $[\text{BF}_4]^-$, oba posledně jmenované mohou ve vlhku hydrolyzovat a produkovat HF. Tyto membrány lze široce aplikovat při separacích CO_2 z nepolárních plynů jako je methan, ale také dusík a kyslík, pokud jsou tyto plyny dostatečně suché.

Již dlouhou dobu je zevrubně diskutována otázka transportního mechanismu CO_2 v membránách z iontových kapalin. Podle počátečních názorů byla rozpustnost CO_2 v iontových kapalinách spojena s interakcí mezi CO_2 a alkylamoniovými nebo aminovými skupinami přítomnými v iontových kapalinách, takže se předpokládalo, že zde dochází k usnadněnému transportu [10]. Titíž autoři o pět let později zjistili, že pravděpodobnějším řešením této otázky je rozpustnostně-difuzní transport. Jednu z nejnovějších studií na téma separace směsi CO_2/CH_4 publikovali Scovazzo et al. [11], kteří testovali různé iontové kapaliny v rozličných experimentálních podmínkách. Dokázali, že membrány z iontových kapalin mohou překonat horní mez Robesonova diagramu. Dosud však nebyly publikovány výsledky žádného seriózního výzkumu, při němž by byly iontové kapaliny testovány za přítomnosti surového bioplynu.

Zakotvení iontové kapaliny v polymerním gelu může zlepšit stabilitu membrány i její odolnost vůči výkyvům tlaku ve srovnání s membránami, v nichž je iontová kapalina fyzikálně zachycena kapilárními silami uvnitř pórů [12]. Granite a O'Brien [13] shrnuli některé zajímavé alternativní metody zachycování CO_2 :

- využití elektrochemických pump,
- membránovou separací (membrány na bázi palladia nebo polyimidové),
- chemický přesmyk.

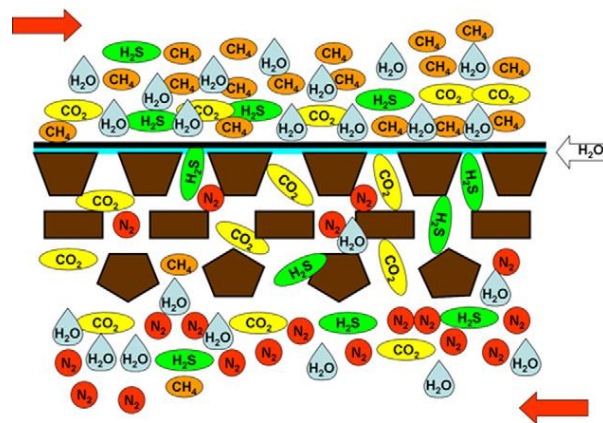
Tyto metody pracují s drahými materiály, jako je např. palladium nebo jiné drahé kovy, takže jejich využitelnost v případě surového bioplynu ve větším množství není příliš pravděpodobná.

1.4. Vodní kondenzující membrány

Zcela nový **jednokrokový postup** (od methanu se oddělí i ostatní nežádoucí látky jako CO_2 , H_2O , H_2S , NH_3 , aromatické i alifatické uhlovodíky) při čištění bioplynu od nežádoucích složek založený na membránové separaci nedávno patentoval Izák se spolupracovníky [14]. Při čištění se používá kondenzující vodní membrána, která využívá vlhkost obsaženou v bioplynu. Postup je založen na rozdílné rozpustnosti methanu a ostatních složek bioplynu ve vodě, ovšem proti klasické výpírce je zde zapotřebí mnohokrát nižší množství vody. Membrána je díky stále se obnovujícímu povrchu odolná vůči zanášení. Pomocí kondenzující vodní membrány je prokazatelně možné zvýšit podíl methanu v bioplynu.

Kárszová se spolupracovníky později modifikovali tuto metodu na jednokrokové čištění surového bioplynu a použili tenkou vodou zbotnalou hydrofilní kompozitní membránu, jejíž princip dělení je vyobrazen na

obr. 4 [15]. Díky teplotě kompozitní membrány, která je nižší než teplota nástřikového proudu, kondenzuje vodní pára obsažená v surovém bioplynu na jejím povrchu a vytvoří se tak velmi tenká selektivní vrstva vody. Právě řádový rozdíl mezi rozpustnostními koeficienty methanu a CO_2 , H_2S a NH_3 ve vodě je zodpovědný za úspěšné obohacení surového bioplynu o methan. Cílem postupu je získat plyn s podílem methanu větším než 95 obj. %, který je možno použít jako vhodnou náhradu zemního plynu. Pokud by tento postup byl převeden ve větším měřítku do praxe, znamenal by snadnou cestu k získávání kvalitního paliva bez závislosti na současných zásobách ropy a zemního plynu.



Obr. 4 Princip dělení surového bioplynu na tenké kompozitní reverzně osmotické membráně [15].

Na základě této metody byla postavena poloprovozní jednotka v Bílovci, kde se ověřil přenos měřítka z laboratorní ploché polymerní membrány na spirálně-vinutý modul. Po úspěšných poloprovozních testech byla vyrobena firmou Jinpo Plus provozní jednotka o výkonu $6 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Tato plně automatická jednotka je testována z hlediska dlouhodobé stability a výkonu v technologickém parku v Jihlavě. Další informace o metodách čištění bioplynu lze získat např. v [4,14,15].

1.5. Závěr

Byly popsány mechanismy transportu plynů přes porézní i neporézní membrány. Dále se přehledový článek soustředil na nejnovější trendy v separaci bioplynu membránovými procesy. Konkrétně se jednalo o postupy dělení bioplynu teplotně modifikovanými polymery, zakotvenými iontovými membránami a byla také zmíněna alternativa, nová jednokroková metoda separace bioplynu vodní kondenzující membránou.

Poděkování

Práce byla realizována s podporou projektů GAČR 14-12695S a LH14006. Autor by rovněž rád poděkoval České membránové platformě, o.s. za podporu a osvětovou práci v oblasti všech membránových separačních procesů, která přiblížila tyto procesy široké laické veřejnosti.

Literatura

1. Mikulášek, P.; Tlakové membránové procesy. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze: Praha, 2013. Str. 21-28.
2. Schauer H.; Kočířík, M.; Membránové materiály. In: Membránové procesy (Palatý, Z., Ed.). Vysoká škola chemicko-technologická v Praze: Praha, 2012. Str. 87-91.
3. Robeson, L. M. J. Mem. Sci. 1991, 62, Str. 165.
4. Kárászová M., Izák P.: Bioplyn. In: Membránové dělení plynů a par. (Šípek, M., Ed.), Vydavatelství VŠCHT, Praha 2014, Str. 133-152.
5. Bobák M., Dolejš P., Izák P., Sedláková Z.: Průmyslové aplikace dělení plynů a par. In: Membránové dělení plynů a par. (Šípek, M., Ed.), Vydavatelství VŠCHT, Praha, Str. 103-132.
6. Robeson, L. M. J. Mem. Sci. 2008, 320, Str. 390-400.
7. Park, H. B.; Jung, C. H.; Lee, Y. M.; Hill, A. J.; Pas, S. J.; Mudie, S. T.; Wagner, E. V.; Freeman, B. D.; Cookson, D. J. Science 2007, 318/5848, Str. 254-258.
8. Krull, F. F.; Fritzmann, C.; Melin, T. Liquid membranes for gas/vapor separations. J. Mem. Sci. 2008, 325, Str. 509-519.
9. Han, D.; Row, H. K. Recent applications of ionic liquids in separation technology. Molecules 2010, 15, Str. 2405-2426.
10. Hua, X.; Tang, J.; Blasig, A.; Shen, Y.; Radosz, M. CO₂ permeability, diffusivity and solubility in polyethylene glycol-grafted polyionic membranes and their CO₂ selectivity relative to methane and nitrogen. J. Mem. Sci. 2006, 281, Str. 130-138.
11. Scovazzo, P.; Havard, D.; McShea, M.; Mixon, S.; Morgan, D. Long-term, continuous mixed-gas dry fed CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation performance and selectivities for room temperature ionic liquid membranes. J. Mem. Sci. 2009, 327, Str. 41-48.
12. Jansen, J. C.; Friess, K.; Clarizia, G.; Schauer, P.; Izák, P. High ionic liquid content polymeric gel membrane: preparation and performance. Macromolecules 2011, 44 (1), Str. 39-45.
13. Granite, J. E.; O'Brien, T. Review of novel methods for carbon dioxide separation from flue and fuel gases. Fuel Processing Technology 2005, 86, Str. 1423-1434.
14. Izák P.; Poloncarzová M.; Vejražka J. Česká Republika „Způsob obohacení bioplynu z čističek odpadních vod nebo zemědělské prvovýroby o methan a zařízení k jeho obohacení“. CZ303106.
15. Kárászová M.; Vejražka J.; Veselý V.; Friess K.; Randová A.; Hejtmánek V.; Brabec L.; Izák P. A Water-Swollen Thin Film Composite Membrane for Effective Upgrading of Raw Biogas by Methane. Sep. Purif. Technol. 2012, 89, Str. 212-216.

Summary

Pavel Izák

Institute of Chemical Processes Fundamentals of the AS CR

Separation of biogas by membrane separation processes, overview

The work aims to acquaint the reader and the general public with new trends in the biogas purification by membrane separation processes. Article readers will get information about the mechanism of membrane separation processes in porous and nonporous membranes. Separation properties of a thermally modified polymers, supported ionic liquid membranes and water condensing membrane for biogas purification are discussed.