



## Testování polymerních dutých vláken pro separaci CO<sub>2</sub> z bioplynu

*Kristýna Hádková<sup>1,2</sup>, Zdeněk Beňo<sup>2</sup>, Robert Válek<sup>1</sup>, Jakub Peter<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, Stráž pod Ralskem 471 27

<sup>2</sup> VŠCHT Praha, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6

<sup>3</sup> Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v. v. i., Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6

e-mail: [kristyna.hadkova@vscht.cz](mailto:kristyna.hadkova@vscht.cz); [zdenek.beno@vscht.cz](mailto:zdenek.beno@vscht.cz); [robert.valek@membrain.cz](mailto:robert.valek@membrain.cz); [peter@imc.cas.cz](mailto:peter@imc.cas.cz)

\* **Email:** [kristyna.hadkova@vscht.cz](mailto:kristyna.hadkova@vscht.cz)

*Jednou z možných úprav bioplynu na biomethan je membránová separace. Pro membránovou separaci nejen bioplynu jsou využívány především polymerní materiály, které lze pro průmyslové využití zpracovat do membránových modulů několika způsoby. Tento článek je zaměřen na testování nových, laboratorně připravených membrán ve formě dutých vláken pro separaci CO<sub>2</sub>. Měření bylo realizováno se dvěma vzorky průmyslově vyráběných vláken a dvěma vzorky z nových polymerních materiálů.*

**Klíčová slova:** separace CO<sub>2</sub>, dutá vlákna, membrána, bioplyn

### 1 Úvod

Bioplyn patří mezi čím dále více využívané alternativní zdroje energie. Největšího využití se mu v současnosti dostává spalováním v kogeneračních jednotkách, čímž je získána elektrická energie a teplo. Vzhledem k tomu, že bioplynové stanice jsou často umístěné mimo obytnou zástavbu, není možné teplo využít jinak než k technologickým účelům a tím tedy klesá možnost využití energie obsažené v bioplynu. Tuto energii lze lépe využít při úpravě bioplynu na biomethan, který lze pak využívat jako náhradu za zemní plyn jak k pohonu motorových vozidel, tak k vtláčení do plynárenské sítě. Tato úprava zahrnuje především odstranění CO<sub>2</sub>, čímž se zvýší obsah methanu. CO<sub>2</sub> lze z bioplynu odstranit několika způsoby, např. absorpcí fyzikální nebo chemickou, adsorpcí a také membránovou separací.

Membránová separace prochází v posledních desetiletích velkým rozvojem a přináší tak stále nové materiály, či modifikace stávajících materiálů, postupy jejich zpracování a přípravy membrán a membránových modulů. V této práci jsou popsány vybrané separační vlastnosti dvou nových membránových materiálů vhodných pro separaci CO<sub>2</sub>. Jedná se o dutá vlákna z polyetherimidu a vlákna na bázi semi-interpenetrujících sítí z polyetherimidu a zesíťovaného bismaleinimidu. Pro porovnání byly proměřeny také separační schopnosti dvou průmyslově vyráběných materiálů firem Air Products a Parker, v obou případech taktéž ve formě dutých vláken.



## 2 Teoretická část

### 2.1 Bioplyn

Za bioplyn se obecně považuje směs především methanu a oxidu uhličitého, které spolu tvoří téměř 100 % obj. Vedle těchto majoritních složek obsahuje bioplyn také řadu příměsí, jejichž složení je dáno především substrátem, ze kterého bioplyn vzniká, hodnotou pH, teplotou, vlhkostí a dalšími okolnostmi jeho vzniku. Těmito minoritními složkami jsou obvykle  $N_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $H_2$  a vodní pára. Skládkový bioplyn obvykle obsahuje 50 – 85 % obj. methanu, ovšem tento obsah může značně kolísat. V reaktorovém bioplynu je za stabilního provozu obsah methanu v rozmezí 60 – 65 % obj. a kolísá v rozmezí 2 % obj. Skládkový bioplyn obvykle obsahuje 50 – 85 % obj. methanu, ovšem tento obsah může značně kolísat. [1]

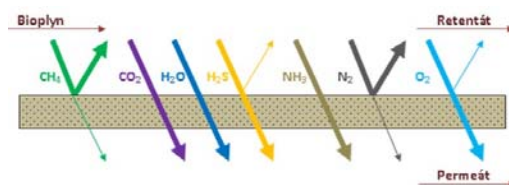
Využití bioplynu i počet bioplynových stanic v posledních letech v České republice neustále roste. Za posledních 13 let se zvýšil z původních 6 na 500 bioplynových stanic a bioplyn dnes tvoří 22,1 % OZE (stav k 1. 1. 2014) [2]. Bioplyn se nejen v České republice využívá především jako zdroj elektrické energie a tepla ze spalování bioplynu v kogeneračních jednotkách. Pro větší efektivitu využití energie z bioplynu je možné bioplyn upravit na biomethan a dále ho využívat jako náhradu zemního plynu. Odstraněním  $CO_2$  dojde ke zvýšení obsahu methanu v bioplynu a pro jeho využití místo zemního plynu je třeba dosáhnout koncentrace methanu alespoň 95 % obj. Biomethan lze využít jako palivo pro pohon motorových vozidel, nebo může být vtlačěn přímo do plynárenské sítě. [3; 4]

### 2.2 Membránová separace

#### Princip membránové separace

Separční membránou rozumíme tenkou vrstvu, která umožňuje oddělení různých látek. Některé membrána propustí, jiné ne. Na tomto principu funguje i řada přírodních biologických membrán, pro průmyslové využití jsou však obvykle využívány membrány syntetické. Separace složek probíhá na základě několika různých mechanismů. Při separaci plynů a par se uplatňuje mechanismus rozpouštění – difúze, přičemž hnací silou je tlakový rozdíl mezi stranami membrány. [5]

Membránová separace bioplynu probíhá podle schématu na Obr. 1. Na původní, tzv. retentátové straně, zůstává především  $CH_4$ , na druhou, tzv. permeátovou stranu prochází  $CO_2$  a většina dalších nežádoucích složek. [6]



Obr. 1: Schéma membránové separace bioplynu [6]

#### Příprava dutých vláken z polyetherimidu a vláken na bázi semi-interpenetrujících sítí z polyetherimidu a zesíťovaného bismaleinimidu

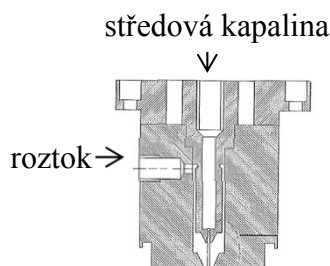
Při laboratorní přípravě dutých vláken je třeba nejdříve připravit roztok polymeru ve vhodném aprotickém rozpouštědle. Mísení látek probíhá v uzavřeném boxu s inertní dusíkovou



atmosférou. Roztok je uzavřen ve skleněné nádobě a umístěn do rotační laboratorní míchačky temperované na 45 °C po dobu cca 72 hodin, dokud nedojde k úplné homogenizaci směsi. Zároveň je třeba také připravit tzv. středovou srážecí kapalinu (bore liquid), která při výrobě formuje střed dutého vlákna. Tato středová kapalina je směsí stejného rozpouštědla, které bylo použito k přípravě roztoku polymeru, a srážedla, kterým je voda. Čím více srážedla středová kapalina obsahuje, tím je jemnější vnitřní porézní struktura dutého vlákna a její koncentrací lze tedy ovlivnit mechanické vlastnosti vlákna. Stejně jako při přípravě roztoku polymeru je i středová kapalina připravena z odplyněných látek a jejich mísení probíhá v uzavřeném boxu s inertní atmosférou.

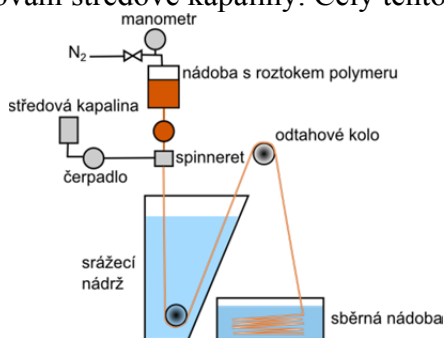
Roztok polymeru se umístí do zásobní temperované nádoby, v nádobě je umístěno míchadlo a nádoba je zcela utěsněna. Nejdříve je napojena na vakuum a provede se odplynění roztoku. Po odplynění je nádoba natlakována dusíkem na tlak cca 0,2 MPa a následně se roztok vpusť do celé soustavy až po místo, kde se mísí se středovou kapalinou a vzniká duté vlákno. Středová kapalina je umístěna v uzavřené nádobě a vháněna samostatným čerpadlem do samostatného potrubí vedoucího až k tzv. spinneretu, kde se setká se roztokem polymeru. Je třeba pracovat v inertní atmosféře bez přístupu vzduchu, protože na vzduchu reaguje polymer se vzdušnou vlhkostí a dojde k jeho srážení.

Roztok polymeru je pomocí čerpadla vháněn do soustavy potrubí aparatury a prochází až do spinneretu, kde se setkává se středovou kapalinou, jak ukazuje Obr. .



Obr. 2: Mísení roztoku polymeru a středové kapaliny ve spinneretu [7]

Zásobní nádoba, čerpadlo i spinneret jsou temperovány. Ve spinneretu dochází ke vzniku vlákna, jehož plášť tvoří polymer a střed je vyplněn středovou kapalinou. Spinneret je umístěn několik centimetrů nad vodní lázní (tzv. air gap), ve vodní lázni dochází k přechodu aprotického rozpouštědla do vody a ve vodě nerozpustný polymer se sráží ve formě dutého vlákna (inverze fáze). Vlákno prochází vodní lázní dále na vzduch a je taženo pomocí navíjení na válec. Přes válec vlákno pokračuje do zásobní nádoby s vodou, kde je navíjeno do kruhů a následně ponecháno k vylouhování středové kapaliny. Celý tento proces ukazuje Obr. .



Obr. 3: Schéma procesu přípravy dutých vláken



Vlákna se sváží a na jedné straně svazku přestřihnou, aby tak vytvořily snop vláken, který se následně umístí do válce s vodou ve vertikální poloze, aby došlo k vyplavení zbytků středové kapaliny. Takto se vlákna nechají louhovat asi 48 hodin, následují dvě obdobné lázně v ethanolu a následně dvě lázně v hexanu. Poté je možné vlákna umístit na vzduchu a nechat vyschnout. S vlákny je po celou dobu přípravy třeba zacházet velmi opatrně, protože i když nejsou křehká, mohlo by dojít k porušení velmi tenké separační vrstvy a tím ke znehodnocení celého separačního procesu. Separací i mechanické vlastnosti vláken jsou ovlivňovány celou přípravou od samotného roztoku polymeru, přes středovou kapalinu, air gap, teplotu vodní lázně, rychlost čerpadel, které vhání do soustavy polymerní roztok a středovou kapalinu, navíjecí rychlosti válce, na kterém se uchyťává vytvořené vlákno a samozřejmě i celým dalším procesem, při kterém je třeba neponechávat vlákna na vzduchu, dokud není proces dokončen, a zacházet s nimi velmi opatrně, aby nedošlo k jejich poškození.

### 3 Experimentální část

V laboratoři byly testovány dva nové polymerní materiály připravené v laboratoři. Jednalo se o dutá vlákna z polyetherimidu (A3-2) a vlákna na bázi semi-interpenetrujících sítí z polyetherimidu a zesíťovaného bismaleinimidu. (A4-1). Dále byly měřeny separační schopnosti dvou průmyslově vyráběných materiálů firm Air Products a Parker, v obou případech taktéž ve formě dutých vláken. Testované vzorky jsou shrnuty v Tab. 1.

Tab. 1: Materiály testovaných dutých vláken

| zdroj        | materiál                                | označení |
|--------------|---|----------|
| Parker       | polyfenylenoxid                         | PAR      |
| Air Products | polyetherimid                           | AP       |
| NRC          | polyetherimid                           | A3-2     |
| NRC          | směs polyetherimidu<br>a bismaleinimidu | A4-1     |

Vzorky A3-2 a A4-1 byly připraveny výše zmíněným postupem. Pro hodnocení separačních vlastností testovaných vláken byly zvoleny následující parametry.

Stage cut – podíl z celkového množství nástřiku do membránového modulu, který prochází membránou jako permeát. Tento výraz se do češtiny nepřekládá.[8]

Výtěžek (recovery) CH<sub>4</sub> – poměr množství požadované složky v produktu k celkovému množství složky v nástřiku. Výtěžek se značí  $\eta$  a uvádí se v %. [8] V tomto případě se jedná tedy o množství methanu v retentátu v poměru k množství methanu ve vstupním proudu.

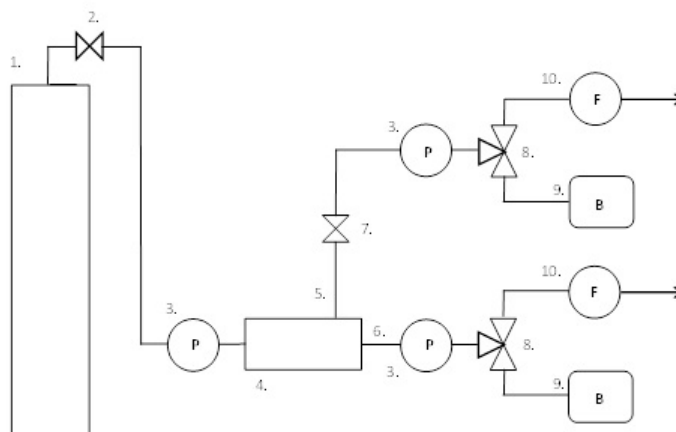
Čistota CH<sub>4</sub> – množství methanu obsažené v daném proudu. V tomto textu je veličina označena  $\varphi$  a uvedena v % obj.

Všechny typy vláken byly následně umístěny do laboratorního modulu. Do každého modulu bylo vybráno 10 vláken, která byla na jedné straně zalita epoxidovou pryskyřicí do trubky o průměru 12 mm a délce 5 cm. Na druhém konci byl snop vláken spojen a zaslepen kapkou pryskyřice, aby došlo k zneprůchodnění tohoto konce. Po zaschnutí pryskyřice (cca 12 hodin) byla takto připravená vlákna třikrát ponořena do ethanolu na dobu 10 sekund a následně sušena při teplotě 80°C po dobu 12 hodin. Následovalo ponoření do 2,5 % hm. roztoku polydimethylsiloxanu a sušení při teplotě 60°C po dobu 24 hodin. Následně byla vlákna



vložena do trubky o délce 25 cm a uspořádání modulu bylo tzv. dead. Vstupní proud proudí z vnější strany vláken, přes stěnu prochází primárně CO<sub>2</sub> na permeátovou stranu a CH<sub>4</sub> zůstává převážně na retentátové straně.

Laboratorní modul by zapojen do aparatury, kterou znázorňuje schéma na Obr..



Obr. 4: Schéma laboratorní aparatury

1. tlaková lahev se směsí CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub>; 2. redukční ventil; 3. tlakoměr; 4. membránový modul; 5. retentátová větev; 6. permeátová větev; 7. jehlový ventil; 8. trojcestný přepínací ventil; 9. vzorkovací plynotěsný vak; 10. průtokoměr

Součástí aparatury je tlaková lahev se směsí CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub>. Plyn prochází redukčním ventilem, na kterém je nastaven požadovaný výstupní tlak. Ten lze ještě kontrolovat na tlakoměru před vstupem do membránového modulu. Výstupem z modulu jsou permeátová a retentátová větev. Na retentátové větvi je umístěn jehlový ventil, kterým lze regulovat průtok retentátu a tím nastavit stage cut. Dále je na obou větvích tlakoměr a následuje trojcestný ventil, kterým lze proud pustit buď na průtokoměr (první fáze při nastavování stage cut), nebo do plynotěsného vzorkovacího vaku. Nejdříve byl tedy vždy nastaven požadovaný stage cut pomocí jehlového ventilu na retentátové straně, přičemž průtoky na retentátové a permeátové straně jsou kontrolovány průtokoměry Agilent ADM 2000 Universal Gas Flowmeter. Poté, co je nastaven požadovaný stage cut a průtoky jsou ustálené, přepnou se trojcestné ventily a permeát a retentát jsou jímány do plynotěsných vaků. Po odebrání dostatečného množství vzorku je odečten čas a vaky odpojeny. Plyn z vaků byl následně analyzován na dvoukanálovém plynovém chromatografu firmy Hewlett-Packard HP 6890 s plamenově-ionizačním (FID) a tepelně-vodivostním detektorem (TCD).

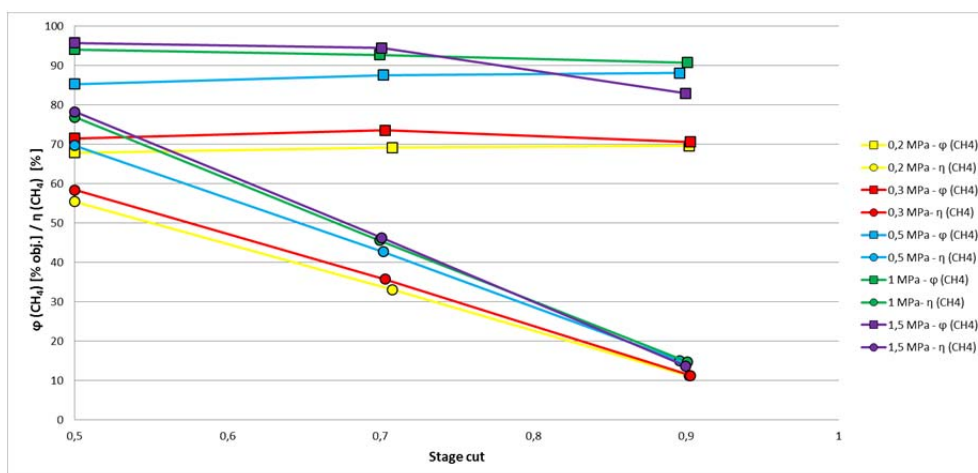
## 4 Výsledky a diskuze

### 4.1 Výsledky měření s vlákny firmy Parker

V první řadě byl testován modul s vlákny firmy Parker. Měření probíhala se směsí 61,2 % obj. CH<sub>4</sub> a 38,8 % obj. CO<sub>2</sub>. Měření probíhalo při laboratorní teplotě a při tlacích 0,2 ;



0,3 ; 0,5 ; 1 a 1,5 MPa na retentátové straně, na permeátové straně byl atmosférický tlak. Stage cut byly nastaveny na 0,5 ; 0,7 a 0,9. Výsledky měření shrnuje Obr. .



Obr. 5: Charakteristika separačních vlastností vláken firmy Parker

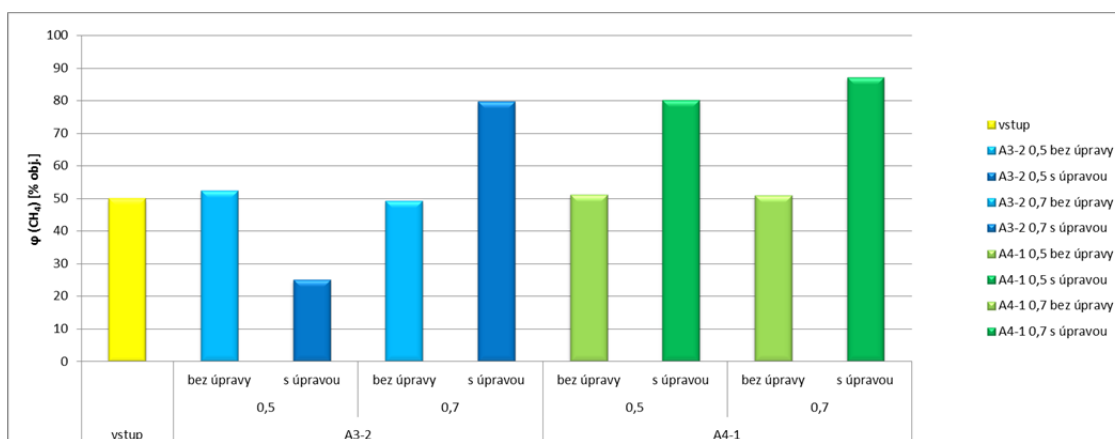
Z tohoto grafu je patrné, že při stejném tlaku s rostoucím stage cut klesá výtěžek CH<sub>4</sub>. Tento pokles je tím rapidnější, čím vyšší tlak je na retentátové straně použitý. Velmi blízké jsou si tyto závislosti při tlaku 0,2 a 0,3 MPa a při tlaku 1 a 1,5 MPa.

Ne zcela jednoznačný trend vykazuje závislost čistoty CH<sub>4</sub> na zvyšujícím se stage cut při stejném tlaku. Při tlacích 0,2 a 0,5 MPa se jedná o závislost mírně stoupající s rostoucím stage cutem. V případě tlaků 1 a 1,5 MPa se jedná o závislost mírně klesající s rostoucím stage cutem. Při tlaku 1,5 MPa dokonce dochází mezi stage cut 0,7 a 0,9 k výraznějšímu poklesu čistoty CH<sub>4</sub>. Při tlaku 0,3 MPa nelze žádný trend vysledovat.

Z daného grafu lze konstatovat, že nejlepší výsledek vlákna firmy Parker vykazují při tlaku 1,5 MPa na retentátové straně a stage cut 0,5. Za těchto podmínek je dosaženo nejvyšší čistoty CH<sub>4</sub> a zároveň největšího výtěžku CH<sub>4</sub>. Čistota CH<sub>4</sub> dosahuje mírně přes 95 % obj. a to za výtěžku CH<sub>4</sub> téměř 80 %. Nejhorší výsledek vlákna vykazují při tlaku 0,2 MPa na retentátové straně a při stage cut 0,9. V tomto případě je dosaženo nejnižší čistoty CH<sub>4</sub>, která dosahuje pouhých 70 % obj. a výtěžek CH<sub>4</sub> je pouze mírně nad 10 %.

#### 4.2 Výsledky měření vláken firmy Air Products a vzorků A3-2 a A4-1 bez povrchové úpravy a s povrchovou úpravou

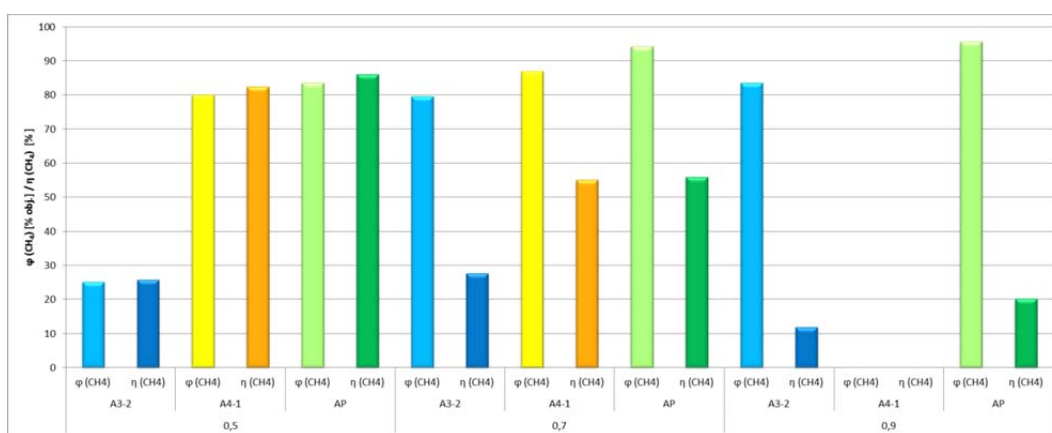
Vzorky A3-2 a A4-1 byly testovány nejdříve bez povrchové úpravy. Poté byla provedena povrchová úprava, při které se vlákna smočila v ethanolu a roztoku polydimethylsiloxanu dle výše zmíněného postupu. Následovalo další testování, tentokrát s vlákny s povrchovou úpravou. Tato měření probíhala při laboratorní teplotě, při tlaku 1 MPa na retentátové straně, na permeátové straně byl atmosférický tlak. Stage cut byly zvoleny 0,5 a 0,7. Čistota CH<sub>4</sub> byla měřena na retentátové straně. Výsledky ukazují Obr. .



Obr. 6: Separční schopnosti membrán bez povrchové úpravy a s povrchovou úpravou

Tento graf ukazuje, že pokud byla vlákna použita pro separaci CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> bez úpravy, v podstatě se shodovala čistota CH<sub>4</sub> v retentátu s čistotou CH<sub>4</sub> ve vstupním proudu a to při stage cut 0,5 i 0,7. Je tedy zřejmé, že samotná vlákna neseperují a je tedy třeba povrchové úpravy, aby se vytvořila na jejich povrchu separační vrstva. Po úpravě vláken došlo ke zlepšení separačních schopností a ke zvýšení čistoty CH<sub>4</sub> v retentátu. Výjimkou je pouze modul s vlákny A3-2 při stage cut 0,5, který po povrchové úpravě separoval hůře. Tato odchylka byla nejspíše způsobena chybou měření.

Následující graf zobrazuje porovnání čistoty CH<sub>4</sub> a recovery CH<sub>4</sub> vláken A3-2, A4-1 a Air Products při různých stage cutech.



Obr. 7: Porovnání čistoty CH<sub>4</sub> a recovery CH<sub>4</sub> vláken A3-2, A4-1 a Air Products při různých stage cutech

Při stage cut 0,5 je zcela zřejmé, že nejlepší separační charakteristiku vykazuje modul s vlákny firmy Air Products. Tato vlákna dokáží separovat s nejvyšší čistotou CH<sub>4</sub> přesahující 80 % obj. a zároveň dosahovat výtěžku CH<sub>4</sub> kolem 85 %. Vlákna A4-1 však dosahují srovnatelných výsledků, čistota CH<sub>4</sub> 80 % obj., výtěžek CH<sub>4</sub> lehce přesahuje 80 %. Při stage cut 0,7 je výsledek taktéž jednoznačný. U všech typů vláken došlo ke zvýšení čistoty CH<sub>4</sub>, která je opět nejvyšší u vláken Air Products a pohybuje se kolem 95 % obj. Modul s vlákny A4-1 dosahuje čistoty téměř 90 % obj. U obou modulů byl naměřen podobný výtěžek CH<sub>4</sub> kolem 55 %.



Při stage cut 0,9 bohužel chybí data pro vlákna A4-1. Ze zbývajících dvou typů vláken však opět nejlépe vychází modul s vlákny Air Products, který dosahoval čistoty CH<sub>4</sub> kolem 95 % obj., avšak o něco více než při stage cut 0,7. Výtěžek CH<sub>4</sub> byl v tomto případě kolem 20 %.

## 5 Závěr

Při testování vláken firmy Parker bylo dosaženo nejlepších výsledků při stage cut 0,5 a tlacích 1 MPa a 1,5 MPa na retentátové straně. V obou případech se čistota CH<sub>4</sub> pohybovala kolem 95 % obj. a výtěžek CH<sub>4</sub> přesahoval 75 %.

Při těchto měřeních se vzorky A3-2, A4-1 a vzorky vláken firmy Air Products za stejného tlaku 1 MPa a různých stage cut vykazovaly nejlepší výsledky vlákna Air Products. Naměřenými hodnotami však může konkurovat vzorek vláken A4-1. Nejlepších výsledků dosáhly vzorky při stage cut 0,5. Čistota CH<sub>4</sub> pohybovala u obou vzorků kolem 80 % obj. při výtěžku kolem 85 %. Vzorek A3-2 nedosahoval za žádných z testovacích podmínek potřebných kvalit. Vlákna A4-1 by tedy mohla být potenciálně zajímavá pro podrobnější charakterizaci separačních vlastností a další testování s reálným bioplynem.

## Poděkování

Tato práce vznikla za podpory Ministerstva průmyslu a obchodu České republiky v rámci projektu LO1418 „Progresivní rozvoj Membránového inovačního centra“ podporovaného programem NPU I Ministerstva školství a tělovýchovy České republiky a s využitím infrastruktury Membránového inovačního centra..

## Použitá literatura

1. Straka, F.; et al. *Bioplyn*, 3rd ed.; GAS s.r.o.: Praha, 2010.
2. Česká bioplynová asociace. <http://www.czba.cz/> (accessed Aug 18, 2014).
3. Tenkrát, D.; Čermáková, J. Využití bioplynu a biomethanu. *Paliva* [Online] 2010, 2, 36-41. <http://paliva.vscht.cz/cz/archiv-clanku/detail/7> (accessed Aug 06, 2012)
4. Procházková, A. Odstraňování organických sloučenin křemíku z bioplynu. Dizertační práce, VŠCHT Praha, 2012
5. Palatý, Z.; et al. *Membránové procesy*, 1st ed.; VŠCHT Praha: Praha, 2012
6. Membránová separace bioplynu. MemBrain. <http://www.membrain.cz/membranova-separace-bioplynu.html> (accessed Dec 13, 2014).
7. Li, N., Fane, A., Ho, W., Matsuura, T., Eds. *Advanced Membrane Technology and Applications*; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, 2008.
8. Kúdela, V.; Valášek, P.; Palatý, Z. *Anglicko - český a česko - anglický membranologický výkladový slovník*, 1st ed.; Česká membránová platforma, o. s.: Havlíčkův Brod, 2010.