

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ

ÚSTAV PROCESNÍ A ZPRACOVATELSKÉ TECHNIKY



KRYOGENNÍ SEPARACE CO₂ ZE SPALIN

DIPLOMOVÁ PRÁCE

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: Kareis Jméno: Jonáš Osobní číslo: 473703
Fakulta/ústav: Fakulta strojní
Zadávající katedra/ústav: Ústav procesní a zpracovatelské techniky
Studijní program: Energetika a procesní inženýrství
Specializace: Procesní inženýrství

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Kryogenní separace CO₂ ze spalín

Název diplomové práce anglicky:

Cryogenic separation of CO₂ from flue gases

Pokyny pro vypracování:

Vypracujte literární rešerši se zaměřením na technologie separace CO₂ ze spalín. Při rešerši se zaměřte zejména na kryogenní separaci CO₂, používaná řešení a jejich výhody a nevýhody. Na základě poznatků z rešerše:

- Navrhněte vlastní koncept kryogenní separace, ověřte jeho proveditelnost.
- Navrhněte výpočtové/simulační schéma a výpočtové parametry.
- Sestavte model linky ve zvoleném simulačním programu.
- Proveďte základní bilanční výpočty hmoty a tepla linky pomocí zvoleného simulačního programu pro definované provozní stavy.

Seznam doporučené literatury:

Dle doporučení vedoucího práce.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

doc. Ing. Radek Šulc, Ph.D. ústav procesní a zpracovatelské techniky FS

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: 20.04.2022

Termín odevzdání diplomové práce: 05.08.2022

Platnost zadání diplomové práce: 18.09.2022

doc. Ing. Radek Šulc, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

prof. Ing. Tomáš Jirout, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

doc. Ing. Miroslav Španiel, CSc.
podpis diktař(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomant bere na vědomí, že je povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a veškeré k tomu použité podklady a literaturu uvádím v příloženém seznamu použité literatury.

V Praze dne

.....

Jméno a příjmení

Poděkování

Děkuji vedoucímu mé diplomové práce doc. Ing. Radkovi Šulcovi, PhD. za jeho konstruktivní připomínky a rady, ochotu a trpělivost.

Anotační list

Jméno autora:	Jonáš
Příjmení autora:	Kareis
Název práce česky:	Kryogenní separace CO ₂ ze spalin
Název práce anglicky:	Cryogenic separation of CO ₂ from flue gases
Rozsah práce:	Počet stran: 78 Počet obrázků: 22 Počet tabulek: 23 Počet grafů: 26 Počet příloh: 0
Akademický rok:	2021/2022
Jazyk práce:	Český
Ústav:	Ústav procesní a zpracovatelské techniky
Studijní program:	Energetika a procesní inženýrství
Specializace:	Procesní inženýrství
Vedoucí práce:	doc. Ing. Radek Šulc, Ph.D.
Anotace česky:	Cílem této diplomové práce bylo navrhnout a simulačně ověřit proveditelnost kryogenní separace oxidu uhličitého ze spalin pomocí technologie, kde je zdrojem chladu kapalný kyslík, který zároveň zajišťuje kyslíkovou atmosféru pro oxyfuel spalování metanu. Pro simulaci navržené technologie byl použit simulační program Aspen Plus.
Anotace anglicky:	The aim of this thesis was to design and simulate the feasibility of cryogenic separation of carbon dioxide from flue gas using a technology where liquid oxygen is the source of cold, and also provides an oxygen atmosphere for oxyfuel combustion of methane. The Aspen Plus simulation program was used to simulate the proposed technology.
Klíčová slova:	Kryogenní separace, oxid uhličitý, simulace, ověření proveditelnosti
Klíčová slova anglicky:	Cryogenic separation, carbon dioxide, simulation, feasibility study

Využití:

Kryogenní separace CO₂ z oxyfuel spalování metanu s využitím energie uchované v kapalném plynu (kyslíku a/nebo metanu).

Obsah

1	Úvod	1
2	Strategie zachycení CO ₂	2
2.1	Separace CO ₂ před procesem spalování.....	2
2.2	Separace CO ₂ po procesu spalování.....	3
2.3	Separace CO ₂ po spalování v kyslíkové atmosféře.....	3
3	Technologie pro zachycení CO ₂	4
3.1	Absorpce	5
3.2	Adsorpce	5
3.3	Membránová separace.....	6
3.4	Chemické spalování.....	7
3.5	Separace mikrořasami.....	8
4	Kryogenní separace CO ₂	8
4.1	Vlastnosti plynů.....	8
4.2	Technologie kryogenní separace.....	9
4.2.1	Kryogenní náplňová kolona s nestacionárním přenosem tepla.....	9
4.2.2	Desublimační cyklus s vnější chladicí smyčkou.....	10
4.2.3	Desublimace s vymrazováním.....	12
4.2.4	Stirlingův chladicí systém	13
4.3	Výhody kryogenní separace	14
4.4	Nevýhody kryogenní separace	15
5	Koncept	16
6	Ověřovací studie.....	19
7	Simulace v programu Aspen Plus	25
7.1	Základní varianty technologie separace CO ₂	25
7.2	Nastavení podmínek simulace	27
8	Technologie s kompresí před spalováním.....	28

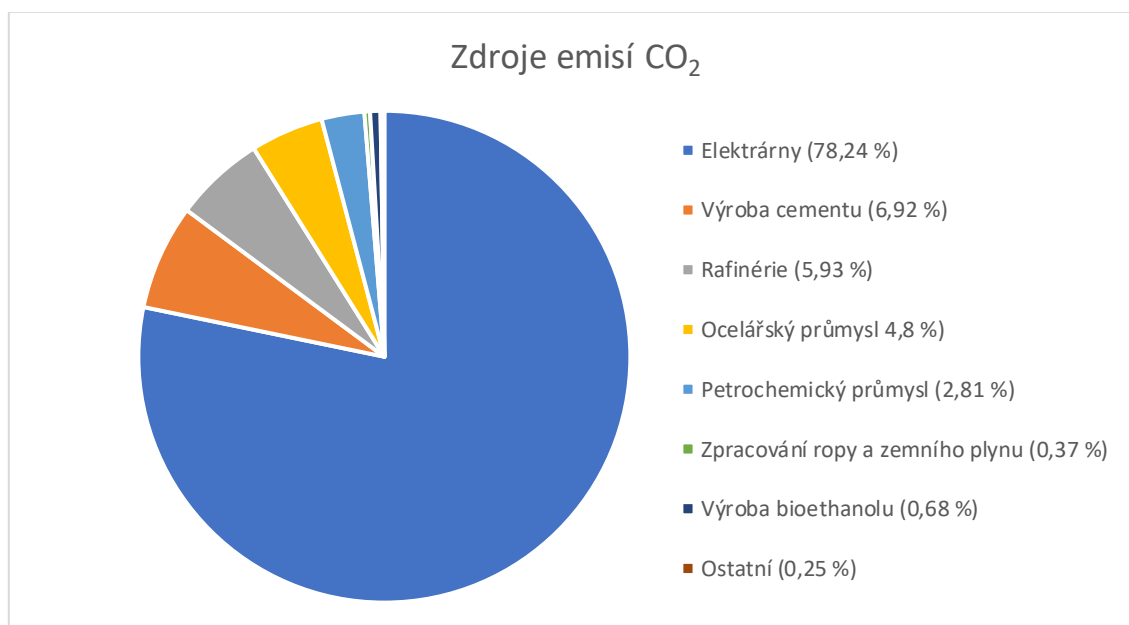
8.1	Popis zařízení a proudů technologie Pre-Comp.....	30
8.2	Specifikace bloků simulace technologie Pre-Comp.....	32
8.3	Výsledky simulace technologie Pre-Comp.....	34
8.3.1	Účinnost separace CO ₂ technologie Pre-Comp.....	35
8.3.2	Pre-Comp: výměník E-111.....	35
8.3.3	Pre-Comp: výměník E-112.....	36
8.3.4	Pre-Comp: výměník E-113.....	37
8.3.5	Pre-Comp: výměník E-116.....	37
8.3.6	Pre-Comp: výměník E-122.....	38
8.3.7	Pre-Comp: výměník E-121.....	39
8.3.8	Pre-Comp: kompresor G-114.....	39
8.4	Pre-Comp: porovnání jednostupňového a dvoustupňového kompresoru .	40
8.5	Řešení problému se zamrzající vodou	42
8.6	Pre-Comp: využití LOX o jiné koncentraci kyslíku	42
8.6.1	Kyslík o koncentraci 95 %	43
8.6.2	Kyslík o koncentraci 100 %	44
8.6.3	Vliv čistoty LOX.....	44
9	Technologie s kompresí po spalování.....	45
9.1	Popis zařízení a proudů technologie Post-Comp	47
9.2	Specifikace bloků simulace technologie Post-Comp.....	48
9.3	Výsledky simulace technologie Post-Comp	50
9.3.1	Účinnost separace CO ₂ technologie Post-Comp.....	51
9.3.2	Post-Comp: výměník E-111	52
9.3.3	Post-Comp: výměník E-112.....	52
9.3.4	Post-Comp: výměník E-113.....	53
9.3.5	Post-Comp: výměník E-114.....	54
9.3.6	Post-Comp: výměník E-123.....	54

9.3.7	Post-Comp: výměník E-122.....	54
9.3.8	Post-Comp: výměník E-121.....	55
9.3.9	Post-Comp: kompresor G-118.....	56
9.3.10	Post-Comp: kompresor G-119.....	56
9.4	Post-Comp: Porovnání jednostupňového a dvoustupňového kompresoru	56
9.5	Post-Comp: využití LOX o jiné koncentraci kyslíku.....	57
10	Technologie bez komprese.....	58
10.1	Popis zařízení a proudů technologie NoComp.....	60
10.2	Specifikace bloků simulace technologie NoComp.....	61
10.3.1	Účinnost separace CO ₂ technologie NoComp.....	63
10.3.2	NoComp: výměník E-111.....	64
10.3.3	NoComp: výměník E-112.....	64
10.3.4	NoComp: výměník E-113.....	65
10.3.5	NoComp: výměník E-114.....	66
10.3.6	NoComp: výměník E-122.....	66
10.3.7	NoComp: výměník E-121.....	66
11	Technologie s využitím chladu LNG.....	68
11.1	Výsledky technologie s využitím chladu LNG.....	70
12	Porovnání technologií a diskuse výsledků.....	70
13	Závěr.....	73
14	Seznam symbolů.....	75
15	Seznam zkratk.....	75
16	Seznam obrázků.....	76
17	Seznam tabulek.....	77
18	Seznam grafů.....	78
19	Reference.....	79

1 Úvod

Jedním z hlavních témat posledních let, které rezonuje ve společnosti, je negativní vliv člověka na životní prostředí. Asi nejkritičtější změnou, která nastává v důsledku činnosti člověka a která se dotýká všech živých organismů na planetě, je globální oteplování. Jeho dopady vidíme již dnes. Ledovce tají, zvyšují se hladiny moří, dochází k extrémním výkyvům počasí, přibývá lesních požárů, zrychluje se desertifikace atd. Globální oteplování je existenčním rizikem, kterého si jsou lidé vědomi, a proto světem v posledních letech hýbe nespočet restrikcí a regulací, jež mají zabránit pokračujícímu zvyšování teploty na planetě Zemi.

Hlavní příčinou oteplování jsou skleníkové plyny, které zabraňují úniku slunečního tepla zpět do vesmíru. Mezi skleníkové plyny patří i oxid uhličitý. Ten k oteplování přispívá nejvíce, a jeho produkce a vypouštění do atmosféry je tak velmi přísně hlídána. Oxid uhličitý vzniká především při spalování, kde je jako odpadní produkt obsažen ve spalinách. V současnosti se ze spalin odstraňují oxidy síry, dusíku, tuhé úlety a rtuť. Více jak $\frac{3}{4}$ emisí CO_2 vzniká při spalování v elektrárnách, jak je vidno v grafu 1.



Graf 1: Zdroje emisí CO_2 . [1]

Z důvodu nejvyššího podílu emisí CO_2 z elektráren je nejefektivnější cestou se zaměřit právě na ně a zamyslet se, jak vzniklý CO_2 co nejefektivněji oddělit. Myšlenka, kterou by tato práce měla rozvést a potvrdit či vyvrátit její validitu, je následující:

Dalším tématem a výzvou je dlouhodobé ukládání energie. Spotřeba energie se v průběhu roku mění. V zimních měsících je spotřeba energie větší, naopak v létě je

produkce nadbytečná. Bylo by tedy výhodné energii vyprodukovanou v létě někde uložit a využít ji později. Možným řešením je uložení energie ve formě kapalného plynu. Část přebytečná energie se spotřebuje na zchlazení a udržování plynu v kryogenních teplotách. Kapalina se v okamžiku spotřeby vypaří a plyn slouží jako palivo pro spalování.

Jednou z možností separace CO₂ je kryogenní separace. Dle mého konceptu, chlad, který je v kryogenní kapalině uchován nebude mařen, ale bude využit pro kryogenní separaci CO₂ ze spalin, která má nejvyšší účinnost z dostupných metod separování CO₂.

Potvrzení nebo vyvrácení tohoto konceptu je předmětem této práce.

2 Strategie zachycení CO₂

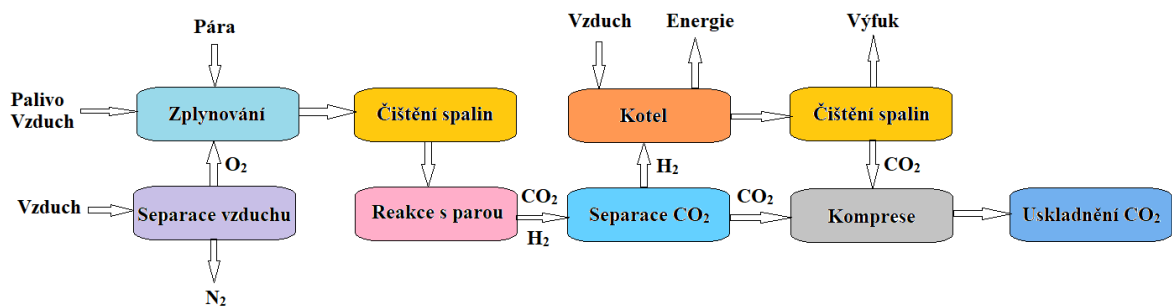
Strategie zachycení CO₂ lze rozdělit do tří hlavních kategorií:

- Separace CO₂ před procesem spalování (pre-combustion)
- Separace CO₂ po procesu spalování (post-combustion)
- Separace CO₂ po spalování v kyslíkové atmosféře (Oxy-fuel combustion)

Volba strategie závisí na podmínkách spalování. Každá z těchto strategií má své výhody a nevýhody.

2.1 Separace CO₂ před procesem spalování

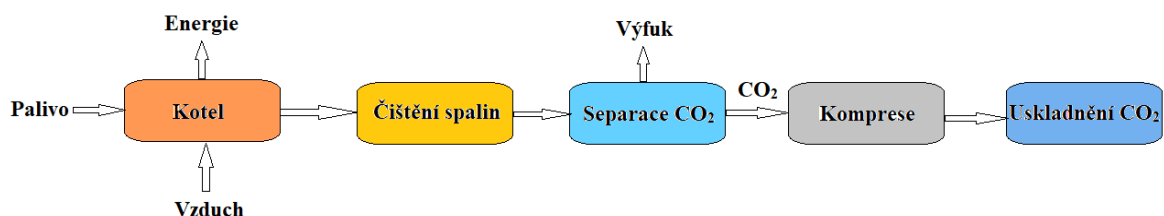
Při separaci CO₂ před procesem spalování (metoda pre-combustion) palivo reaguje s kyslíkem a vodní parou. Uhlík obsažený v palivu oxiduje na oxid uhličitý a oxid uhelnatý a zároveň je produkován čistý vodík. Následuje reakce plynu s vodní parou, kde se oxid uhelnatý mění na oxid uhličitý. Výsledný plyn je tvořen z 60-80 % vodíkem a z 20-40 % oxidem uhličitým. Před spalováním je oxid uhličitý separován a dochází ke spalování čistého vodíku. Generovaný vodík nemusí být okamžitě spálen, ale lze jej využít v jiných procesech nebo skladovat pro pozdější využití. Při spalování vodíku vzniká jako odpadní látka pouze voda. V průmyslu nespalujeme čistý vodík, do spalovací komory jde spolu se vzduchem. Po hoření tedy dochází k čištění spalin, kde je mimo jiné zachyceno další množství oxidu uhličitého, které je však daleko menší než u separace před spalováním. Blokové schéma je naznačeno na obrázku 1. [1]



Obrázek 1: Separace CO₂ před procesem spalování. [1]

2.2 Separace CO₂ po procesu spalování

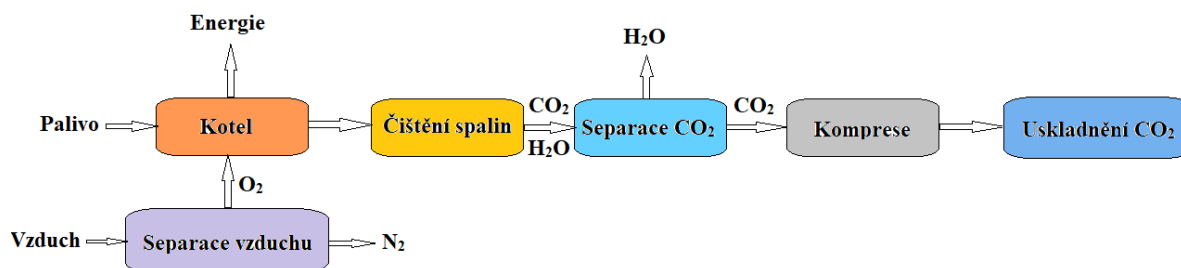
K separaci CO₂ dochází po spalování ve spalovací komoře, do které je vháněn vzduch (metoda post-combustion). Koncentrace CO₂ ve spalinách je nižší ve srovnání s předchozí technologií, a to o 4-14 %. Z důvodu nízké koncentrace CO₂ je následná separace CO₂ těžší a energeticky náročnější. Energetická náročnost se pohybuje kolem 4 MJ/kg CO₂, což je dvakrát více než je doporučovaná hodnota Evropskou unií. Výhodou je možnost začlenění této separace do již fungujících energetických systémů s minimální nutností dovybavení stávající technologie. Blokové schéma procesu je znázorněno na obrázku 2. [1]



Obrázek 2: Separace CO₂ po procesu spalování. [1]

2.3 Separace CO₂ po spalování v kyslíkové atmosféře

Palivo se spaluje v atmosféře tvořené čistým kyslíkem (metoda oxy-fuel spalování). Koncentrace oxidu uhličitého ve spalinách je poté vyšší než 80 % a následná separace je jednodušší než u metody post-combustion. Další výhodou je nízká koncentrace oxidů dusíku. Vyhnout se zcela dusíkatým sloučeninám je obtížné, jelikož všechny fosilní paliva obsahují určité procento dusíku. Spalování probíhá za vyšších teplot. Spaliny s sebou odvádí velké množství tepla. Část tepla lze využít k předehřevu vstupů do spalovací komory. Nevýhodou této metody je nutnost zajištění zdroje kyslíku. Nejčastěji se používá kryogenní destilace vzduchu. Blokové schéma procesu je naznačeno na obrázku 3. [1][16]



Obrázek 3: Separace CO₂ v kyslíkové atmosféře. [1]

Složení spalin na výstupu z kotle pro různé strategie zachytávání CO₂ je uvedeno v tabulce 1.

Tabulka 1: Složení spalin jednotlivých strategií separace CO₂. [1]

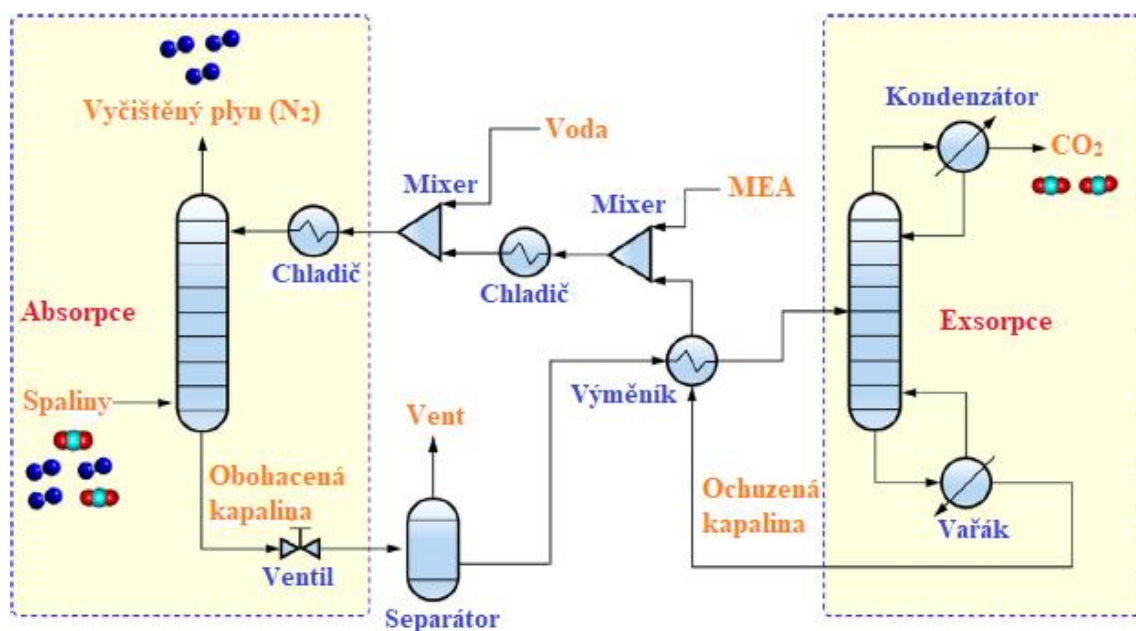
Složení spalin	Pre-combustion	Post-combustion	Oxy-fuel
CO ₂	37,7 %	10-15 %	85 %
N ₂	3,9 %	70-75 %	5,8 %
H ₂ O	0,14 %	5-10 %	100 ppm
H ₂	55,5 %	-	-
O ₂	-	3-4 %	4,7 %
CO	1,7 %	20 ppm	50 ppm
NO _x	-	<800 ppm	100 ppm
SO _x	-	<500 ppm	50 ppm
H ₂ S	0,4 %	-	-

3 Technologie pro zachycení CO₂

Mezi technologie zachytávání CO₂ patří absorpce, adsorpce, zachytávání na membráně, kryogenní separace atd. Výběr technologie závisí na různých parametrech, od kterých se odvíjí účinnost jednotlivých technologií. Cílem této kapitoly je stručně představit jednotlivé technologie. Kryogenní separaci je věnována samostatná kapitola.

3.1 Absorpce

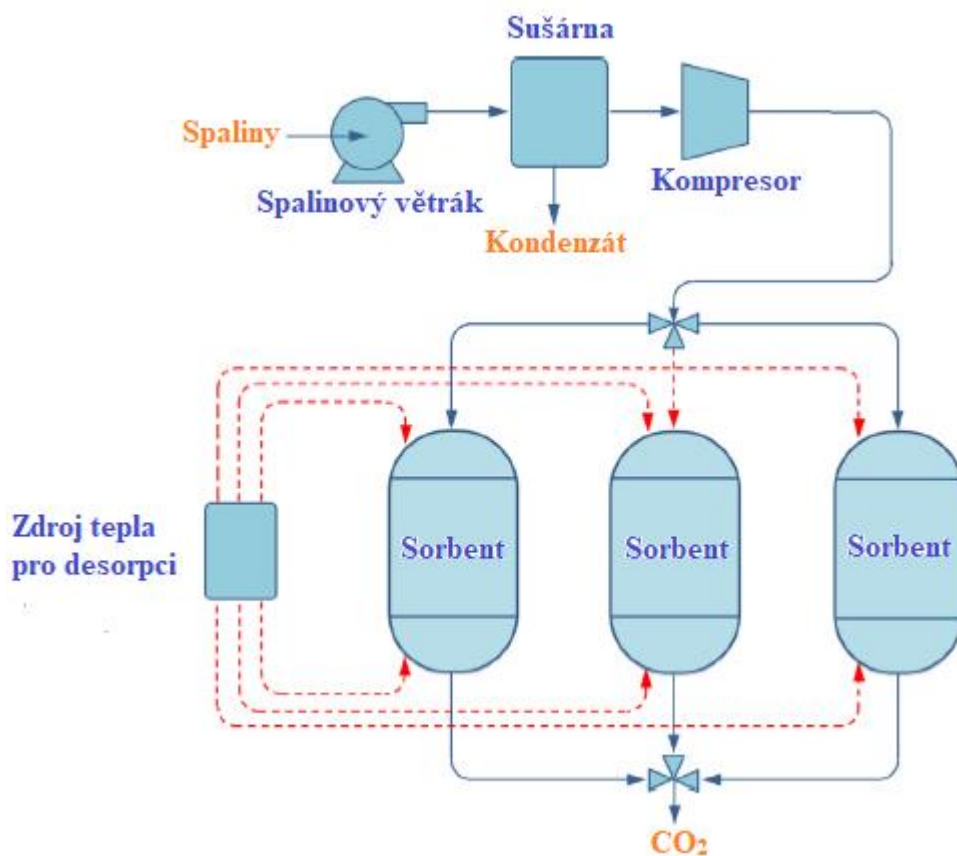
Absorpce, kdy je jedna ze složek plynu přednostně pohlcována kapalným rozpouštědlem, je momentálně nejpoužívanější technologií využívané k post-combustion separaci CO₂. Tato metoda dosahuje účinnosti separace vyšší jak 90 %. Nejpoužívanějším absorpčním činidlem je MEA (monoetanolamin). Problémem je reakce MEA s kyselými plyny (SO_x, NO_x), se kterými tvoří tepelně stabilní soli. Důsledkem je pak snížená účinnost separace procesu. Před separací musí tedy dojít k vyčištění spalín od těchto kyselých plynů a od popílku. Součástí zapojení je absorbér, kde dochází k samotné absorpci a exsorbér, kde je MEA regenerováno. Regenerace je velmi nákladná a může znamenat navýšení energetických nároků až o 30 %. Blokové schéma procesu je naznačeno na obrázku 4. [1]



Obrázek 4: Separace CO₂ pomocí absorpce. [1]

3.2 Adsorpce

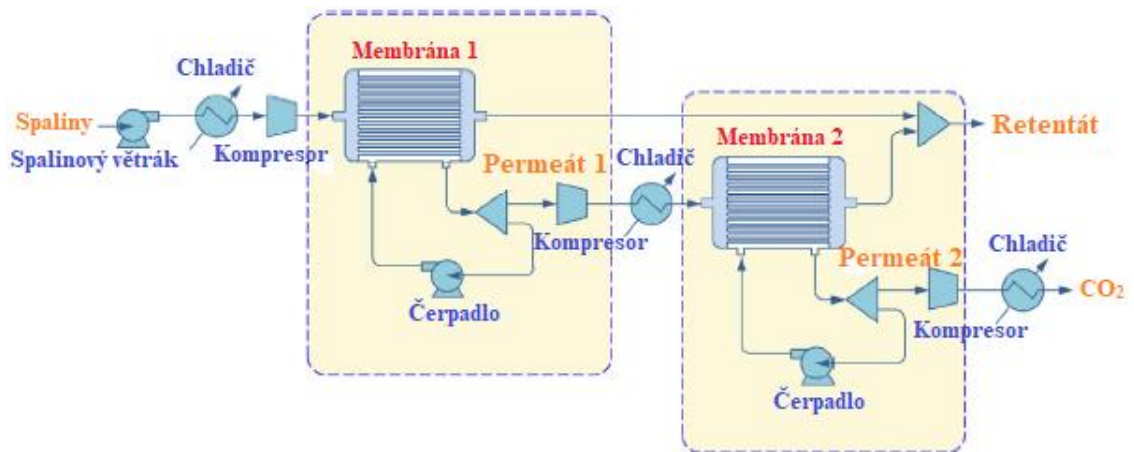
Při adsorpci dochází k zachycení látky na fázovém rozhraní tuhá látka-plyn. Při separaci CO₂ ze spalín se jako adsorbent používá oxid hlinitý nebo zeolitová síta. Schéma procesu je naznačeno na obrázku 5. Spaliny prochází komorou, kde je CO₂ adsorbován adsorbentem, který po dosažení určitého nasycení prochází regenerací, tedy desorpcí, při které se uvolní zachycené CO₂. Komora je do procesu zapojeno více, aby bylo možné zaručit kontinuální provoz. V jedné z komor probíhá adsorpce, v druhé desorpce. Tato technologie dosahuje nižší účinnosti zachycení CO₂ než absorpce a to kolem 85 %, ale navzdory tomu je v průmyslu využívána. [1][11]



Obrázek 5: Separace CO₂ pomocí adsorpce. [1]

3.3 Membránová separace

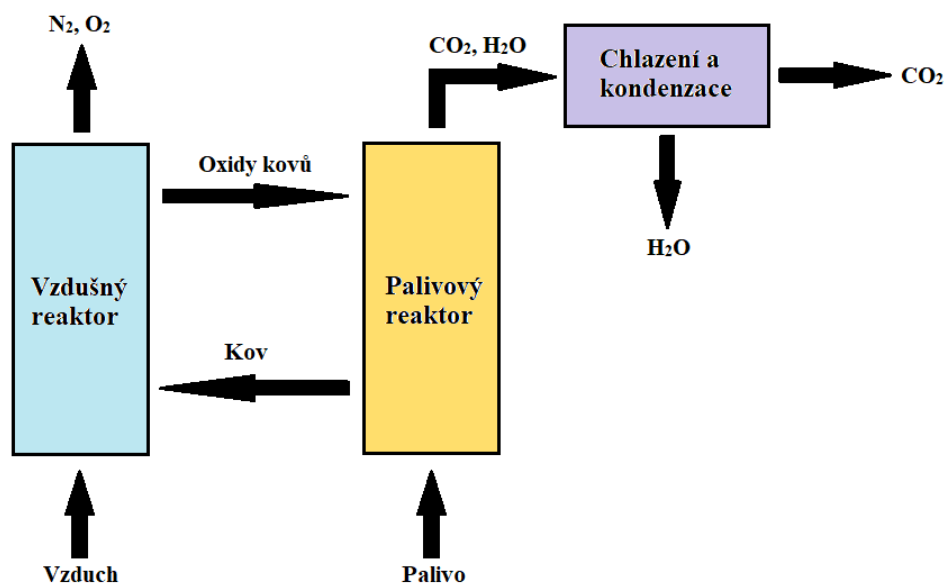
Během membránové separace se využívá různé průchodnosti složek přes membránu. Ke správnému výběru dané membrány je třeba znát co nejpřesněji koncentraci CO₂ ve spalinách. Pro separaci se využívá dvoustupňové membránové separace. Schéma procesu je naznačeno na obrázku 6. Výhodou je jednoduchost procesu, malá energetická náročnost a šetrnost k životnímu prostředí. Nevýhodou je pak nízká tepelná odolnost membrán, citlivost na korozivní plyny a nutnost pravidelné výměny membrán. Proto se tato technologie v praxi příliš nevyužívá a setkáme se s ní spíše v laboratorních podmínkách. [1]



Obrázek 6: Membránová separace CO₂. [1]

3.4 Chemické spalování

Při procesu chemického spalování se využívají dva reaktory, tzv. vzdušný a palivový reaktor. Schéma procesu je naznačeno na obrázku 7. Ve vzdušném reaktoru dochází k oxidaci kovů a vzniku oxidů Fe₂O₃, NiO, CuO nebo Mn₂O₃. Tyto oxidy jsou přiváděny do palivového reaktoru, kde dochází k jejich redukci a uvolnění kyslíku, který reaguje s palivem. Kovy vzniklé redukcí oxidů se následně vrací zpět do vzdušného reaktoru a znovu oxidují. Cirkulují tedy ve smyčce. Výhodou je složení spalin, které tvoří pouze oxid uhličitý s vodou. Voda je pak jednoduše zkondenzována a nemusí se provádět nákladná absorpce či jiná ze separačních technologií. Tato technologie je zatím ve vývojovém stádiu a v provozu ji nenajdeme. [1][17]



Obrázek 7: Zjednodušené schéma chemického spalování. [1]

3.5 Separace mikrořasami

Další technologií, je separace CO₂ mikrořasami. O mikrořasách se v posledních letech spekuluje jako o levném zdroji biomasy. Ke svému vývoji mimo jiné potřebují, jako ostatní organismy schopné fotosyntézy, oxid uhličitý, ze kterého získávají energii a produkují kyslík. Výhodou této technologie je bezpochyby šetrnost k životnímu prostředí, přímé využití solární energie a tvorba již zmiňované biomasy a dalších produktů, kterých jsou zpracované mikrořasy součástí. Produkce řas však naráží na řadu problémů, které nelze ignorovat a na využití technologie v průmyslu si tak budeme muset ještě počkat. [1]

4 Kryogenní separace CO₂

Technologie kryogenní separace využívá rozdílných kondenzačních teplot plynů obsažených ve spalínách. Vzhledem k hodnotám kondenzačních teplot separace probíhá za velmi nízkých teplot. Tato metoda dosahuje nejvyšší účinnosti separace CO₂ ze všech uvedených technologií. Díky ní dokážeme separovat 99,99 % CO₂ v téměř stoprocentní čistotě.

I tady však narážíme na určité problémy, které musíme překonat. Hlavními strastmi při kryogenní separaci je energetická náročnost a nutnost nejprve odseparovat vodu, jinak by docházelo k jejímu vymrazování a ucpání transportních cest. Vznikají nové varianty technologie, které se snaží tyto problémy obejít nebo zmírnit jejich negativní vliv.

K pochopení technologií je třeba znalost vlastností jednotlivých separovaných plynů. Ty objasňuje následující kapitola.

4.1 Vlastnosti plynů

Z hlediska kryogeniky jsou nejzajímavější hodnoty teploty varu a teploty trojného bodu. Tyto hodnoty jsou uvedeny pro vybrané složky v tabulce 2.

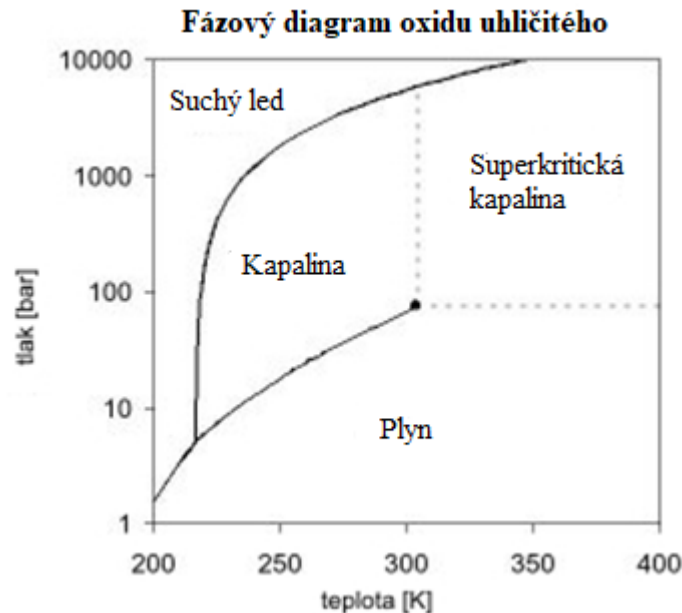
Tabulka 2: Vlastnosti vybraných plynů.

Látka	Teplota varu [K]	Teplota trojného bodu [K]
Metan, CH ₄	111,67	90,69
Kyslík, O ₂	90,19	54,36
Oxid uhličitý, CO ₂	194,69	216,55
Dusík, N ₂	77,36	63,15

Dle hodnot teplot trojného bodu a teplot varu můžeme konstatovat, že oxid uhličitý se začne při snižující se teplotě oddělovat z těchto plynů jako první. Pokud vezmeme v potaz

i vodu, jejíž teplota varu je 373,15 K a teplota trojného bodu 273,16 K, následuje kondenzace oxidu uhličitého až po tuhnutí vody.

Tento princip je stěžejní pro funkci kryogenní separace. Separace je uskutečněna díky změně fáze plynu, který separujeme. Děj je snáze pochopitelný z fázových diagramů.



Graf 2: Fázový diagram oxidu uhličitého. [12]

Jak je patrné z fázového diagramu (graf 2), oxid uhličitý při ochlazování za normálního atmosférického tlaku desublimuje (přechod z plynného stavu do tuhého) a přechází z plynného skupenství rovnou do pevného skupenství. Ve většině případů je využíváno této změny a CO_2 je tak separováno ve formě ledu. Pro skladování CO_2 ve formě kapaliny je nutno tuhé CO_2 stlačit a ohřát a tím převést do stavu kapalného.

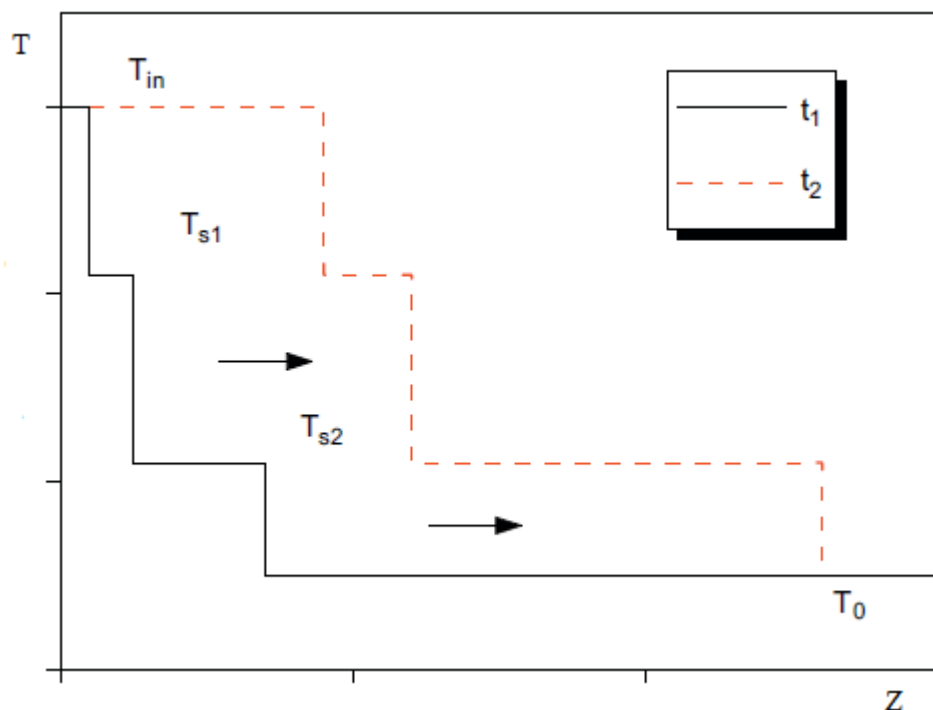
4.2 Technologie kryogenní separace

4.2.1 Kryogenní náplňová kolona s nestacionárním přenosem tepla

U této technologie spaliny procházejí kolonou s kovovými tělísky, která jsou před průchodem spalin zchlazena studeným inertním plynem např. zpětně zplyněným zemním plynem nebo dusíkem. Spaliny tvořené CO_2 , H_2O a inertními plyny předávají tělískům teplo a tím se zchlazují. Při dosažení rosného bodu vody, voda začíná kondenzovat. Kondenzace pokračuje až do okamžiku, kdy se dosáhne rovnovážné teploty, při které nedochází k dalšímu chladnutí. Zkondenzovaná voda odchází z kolony, zároveň se však přivádějí další spaliny o teplotě vyšší, nežli je rovnovážná teplota. Zvýšení teploty tělísek má za následek opětovné odpaření části kondenzované vody. Místo kondenzace vody se tedy postupně posouvá směrem k výstupu z kolony. Zbylé plyny jsou dále ochlazovány

až do dosažení druhé rovnovážné teploty, při které desublimuje oxid uhličitý. Oxid uhličitý podobně jako voda mění během procesu fáze a střídavě desublimuje a sublimuje, přičemž se fázové rozhraní přibližuje výstupu z kolony. Při dosažení bodu, kdy se zmrzlý oxid uhličitý dostane k výstupu z kolony, započne tzv. regenerační cyklus pomocí teplého proudu čistého CO₂. Vlivem proudu teplého, čistého CO₂ pevný CO₂ sublimuje a je tak z kolony odstraněn. Teplo uložené v přední části kolony může být využito k odpaření vody a desublimaci CO₂. Po regeneračním cyklu nastává chladicí cyklus, kdy se tělíska musí znovu vychladit na nízkou teplotu. Jedná se tedy o periodický proces.

Hlavní výhodou tohoto konceptu je současná separace vody a CO₂, čímž se vyhneme nákladným krokům předúpravy, kdy je nutno vodu separovat odděleně. Obsah vody ve spalinách je však omezený a při vyšším obsahu dochází k vymrzání a ucpávání aparátu. Problémem je pak nedokonalá izolace kolon. Energetická náročnost je přibližně 1,8 MJ/kg CO₂. [1] [3]



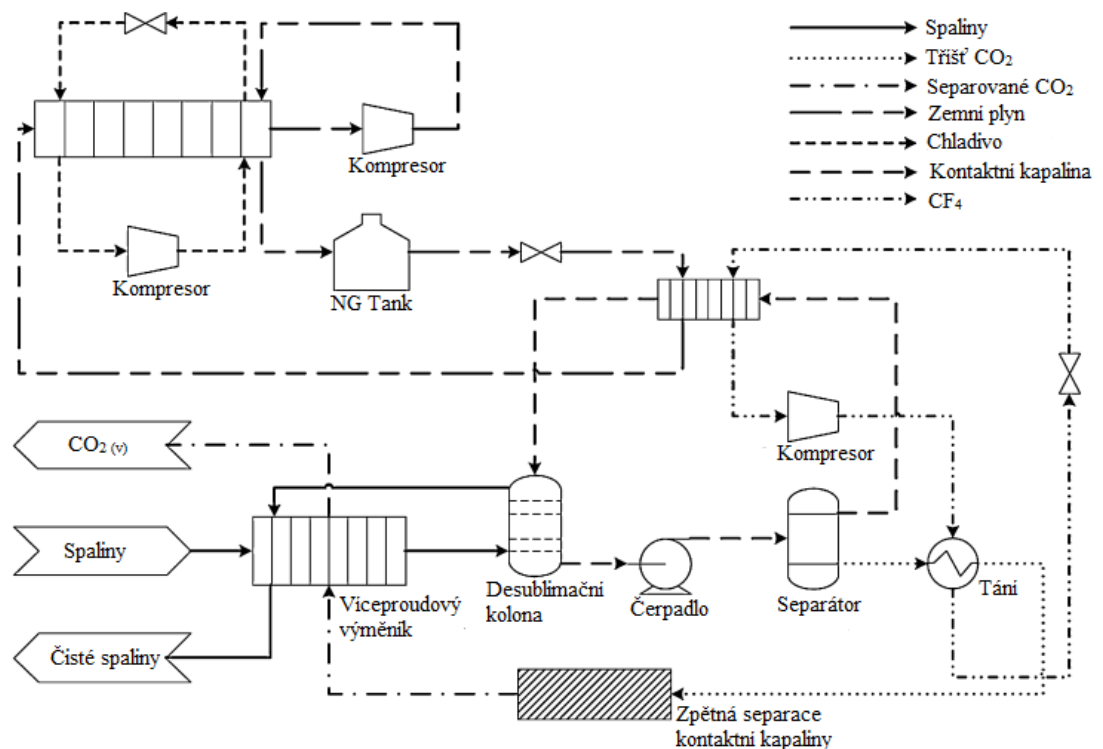
Graf 3: Vývoj teploty během separace tělíska. [3]

4.2.2 Desublimační cyklus s vnější chladicí smyčkou

Obecně lze říct, že nevýhodou kryogenní separace je její značná energetická náročnost. Tu se snaží zmírnit technologie vnější chladicí smyčky. Schéma procesu s vnější chladicí smyčkou je naznačeno na obrázku 8. Spaliny jsou nejdříve zbaveny vody zchlazením na 273 K. Spaliny následně procházejí víceproudovým výměníkem, kde jsou zchlazeny na 175 K. Dále vstupují do desublimační kolony, kde jsou chlazeny přímým

kontaktem kontaktní kapalinou, která teče proti proudu spalin. Ta vzniklou směs spalin a kapaliny vychladí na 154 K, což má za následek desublimaci oxidu uhličitého, který je dále unášen ve formě ledové tříště proudem kontaktní kapaliny do separátoru. Zde je ledová tříšť oddělena od kontaktní kapaliny, která proudí do výměníku, kde je zchlazena kapalným zemním plynem, který se produkuje v samostatném chladicím cyklu. Zchlazená kontaktní kapalina je opětovně vedena do desublimační komory. Kontaktní kapalinu spolu s kapalným zemním plynem ochlazuje chladicí smyčka s chladivem CF₄ (tetrafluormethan). Páry CF₄ odcházející z kompresoru chladicí smyčky a jsou ochlazovány a kondenzovány pomocí ledové tříště CO₂. Předané teplo se tak využije na roztání tříště. Proud vzniklý zplyněním tříště obsahuje kolem 93 % CO₂ a je nutné zbavit jej kontaktní kapalinou, která se vrací zpět do procesu. Z technologie odchází velmi čistý oxid uhličitý s koncentrací 99 %, který se poté stlačí na tlak 100 barů a je uskladněn v kapalně formě. Technologie předpokládá spaliny, které již prošly čištěním, a skládají se pouze z kyslíku, dusíku, oxidu uhličitého, vody a argonu.

Průměrná energetická náročnost tohoto procesu se pohybuje kolem 0,98 MJ/kg CO₂. Jedná se o relativně levnou a jednoduchou technologii, bez potřeby toxických chemikálií. Nevýhodou je však riziko tvoření povlaků zmrzlého oxidu uhličitého na plochách výměníku, které zamezují přechodu tepla a komplikují celý proces. [1] [7]

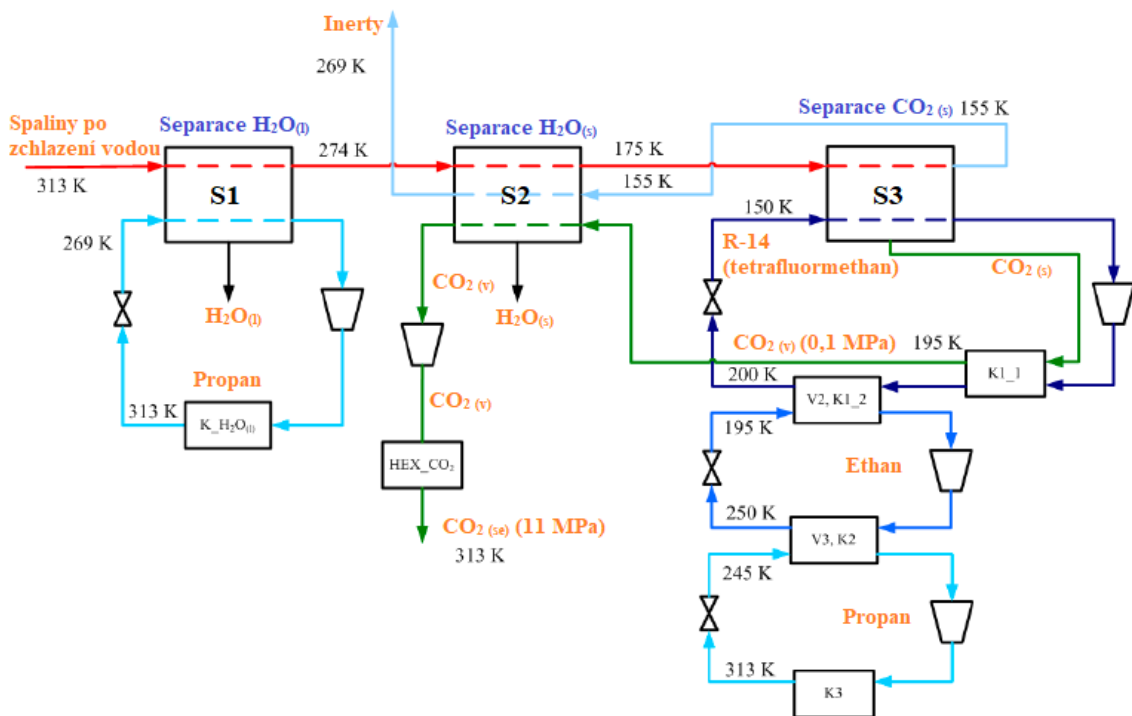


Obrázek 8: Vnější smyčka. [7]

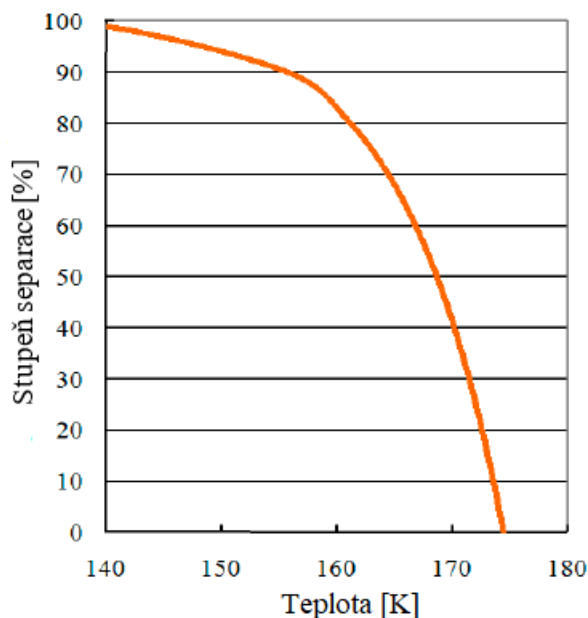
4.2.3 Desublimace s vymrazováním

Tento proces sestává ze tří hlavních částí. Schéma procesu je naznačeno na obrázku 9. Spaliny o teplotě 325 K se nejdříve zchladí studenou vodou na 313 K. Následuje první separace vody v separátoru S1 při teplotě 274 K, což je teplota trojného bodu vody plus 1 Kelvin. Při této teplotě se separuje voda v kapalně formě. Následuje další zchlazení v separátoru S2 na 175 K, což je saturační teplota (teplota kondenzace) CO₂ ve spalinách plus 1 Kelvin. Zároveň se zde separuje zbytek vody ve formě ledu. Po dalším zchlazení v separátoru S3 na 155 K se již separuje 90 % CO₂ v tuhé formě. Výše zchlazení v separátoru S3 má vliv na účinnost separace viz graf 4. Účinnost separace je taktéž ovlivněna tlakem a koncentrací CO₂ ve spalinách. Tuhý CO₂ je poté ohřát a vzniká plyn o teplotě 195 K. Ten je využit jako nositel chladu pro zchlazení spalin v druhém separátoru. Pro snadný transport a skladování je oxid uhličitý poté stlačen na 11 MPa a ohřát na 313 K. Chlad potřebný v separátoru S3 je dodáván pomocí kaskádovitěho cyklu se třemi chladivý. Technologie využívá rekuperace chladu CO₂ a inertních plynů.

Výhodou je využití CO₂ a inertních plynů jako chladícího média ve výměnících tepla a nízká energetická náročnost pohybující se kolem 0,7 MJ/kg CO₂. Nevýhodou je pak, tvorba zmrzlého oxidu uhličitého na plochách výměníku. Řešením je regenerace zmrzlého CO₂ na plochách výměníku horkým proudem. [1] [4]



Obrázek 9: Desublimace s vymrazováním. [4]



Graf 4: Stupeň separace CO₂ v závislosti na teplotě. [4]

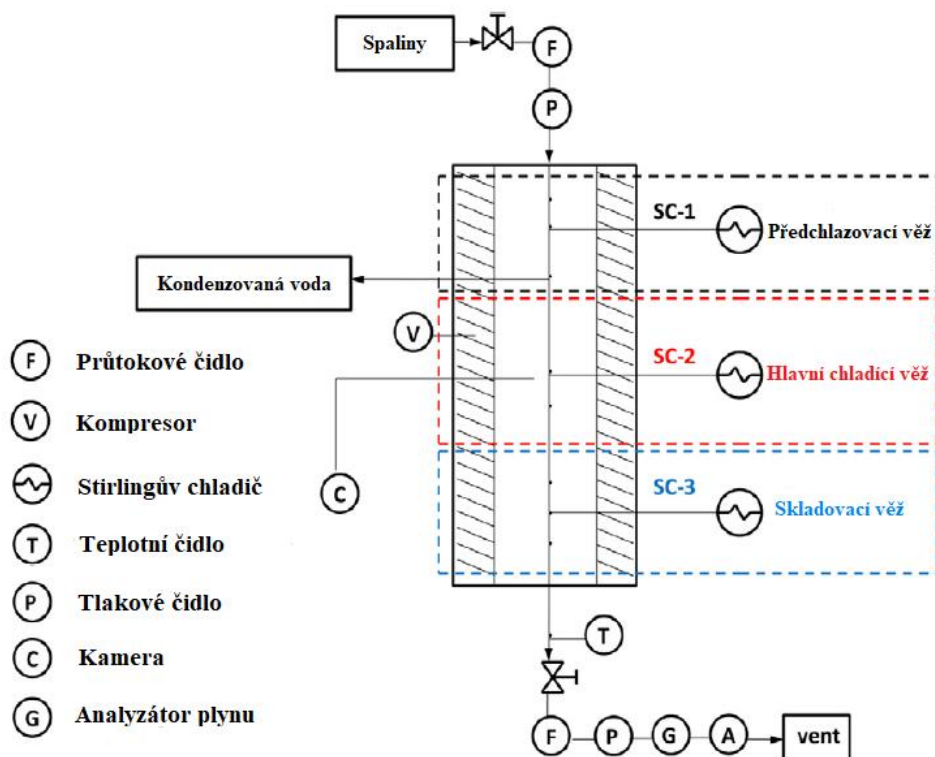
4.2.4 Stirlingův chladicí systém

Stirlingův chladicí systém lze rozdělit do tří částí: chladicí, separační a skladovací, viz obrázek 10. Nejprve jsou spaliny zchlazeny Stirlingovým motorem z 298 K na 273 K v předchlazovací věži. Vodní pára obsažená ve spalinách kondenzuje a je vedena kondenzační trubicou pryč ze systému, aby nedocházelo k zahlcení. Spaliny pokračují dále do hlavní chladicí věže, kde dochází k separaci. V hlavní chladicí věži dochází k zchlazení stirlingovým motorem na přibližně 170 K. Při těchto podmínkách dochází k desublimaci CO₂ a vytvoření ledových krystalků na výměníku tepla Stirlingova motoru.

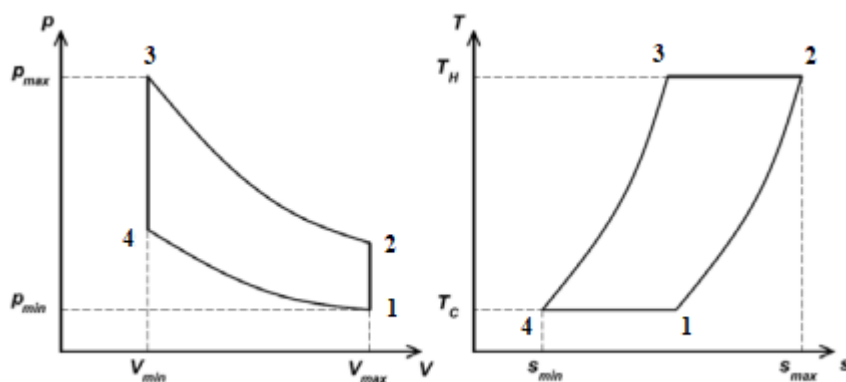
Posledním krokem je uložení pevného oxidu uhličitého ve skladovací věži. Stírací tyče stírají suchý led z žeber výměníku. Ten padá do skladovací věže, kde Stirlingův motor poskytuje kryogenní podmínky kolem 195 K, aby zpomalil zpětnou sublimaci. K té však přesto dochází a plyny tak musí být z věže odvedeny.

Stirlingův cyklus se skládá z izotermem a izochor. Konkrétně z izotermické komprese, z izochorického odvodu tepla, izotermické expanze a izochorického přívodu tepla. Motor odebírá teplo spalinám a odevzdává ho do okolí. Schéma cyklu je prezentováno v grafu 5.

Tato technologie byla instalována v laboratorních podmínkách a testována pro směs CO₂/N₂, kde dosahovala energetické náročnosti 0,55 MJ/kg CO₂. Její průmyslová aplikace však ještě nebyla realizována. Spaliny zde mají jiné složení, vyšší teploty, a tedy i jiné vlastnosti. Výzvou do budoucna je tedy kalibrace systému pro reálné podmínky a jeho využití v průmyslu. [1][13]



Obrázek 10: Schéma Stirlingova chladicího oběhu. [13]



Graf 5: Stirlingův oběh. [14]

4.3 Výhody kryogenní separace

Hlavní výhodou kryogenní separace je vysoká čistota separovaného CO_2 , a to více než 99,9 %. Takto čistý produkt lze účinně využívat jako vstupní surovinu u řady chemických či biologických reakcí nebo v potravinářském průmyslu. Čistý oxid uhličitý lze taktéž snadněji stlačovat na tlak potřebný k přepravě. Tlak v lahvi může dosahovat až 20 MPa. Dodatečné stlačení navíc není většinou potřeba, protože je produkt už stlačen během procesu separování.

Další velkou výhodou je možná využitelnost oxidu uhličitého jako zdroje chladu pro další průmyslové aplikace. Příkladem může být spojení kryogenní separace ze spalin s čištěním zemního plynu mrazicí smyčkou. [1]

4.4 Nevýhody kryogenní separace

Hlavní nevýhodou kryogenní separace, na který se vždy musí myslet, je zdroj chladu. Zdrojem bývá nejčastěji zkapalněný zemní plyn, ale využívá se i chladiivo CF₄ (tetrafluoromethan). Další možností je chlazení pomocí Stirlingových chladičů. Jejich účinnost se klasicky pohybuje kolem 50 %. Je tedy zapotřebí dodat dvojnásobné množství elektrické energie oproti množství tepla. Pomocí může využití chladu separovaného oxidu uhličitého.

Účinnost separace CO₂ by měla být co nejvyšší. Účinnost se zvyšuje s klesající teplotou. Abychom zamezili tepelným ztrátám, je zapotřebí aparáty izolovat vakuovým meziprostorem. Dále je zapotřebí pracovat s materiály vhodnými pro nízké teploty a myslet na zhoršení přenosu tepla ve výměnících se vymrzajícím CO₂.

Před samotnou kryogenní separací by mělo vždy dojít k separaci vody ze spalin, jinak dojde k jejímu zamrznutí a ucpaní transportních cest. Ve spalinách jsou také přítomny NO_x a SO_x, které napomáhají korozi. K jejich separaci by mělo docházet taktéž před separací CO₂. [1]

Nelze opomenout značné provozní náklady, které jsou podobné jako u adsorpční separace. Absorpční separace je rozhodně levnější variantou, nicméně žádná z variant se nevyrovná účinnosti kryogenní separace. Porovnání nákladů technologií je uvedeno v tabulce 3. [8]

Tabulka 3: Cena separace CO₂ jednotlivých technologií. [8]

Technologie	Kryogenní kolona s tělísky	Adsorpce	Absorpce	Membránová separace
Cena USD/tCO ₂	55-130	50-150	40-100	15-55

5 Koncept

Jedním z hlavních cílů environmentální politiky je snižování emisí oxidu uhličitého. Existuje více způsobů, jak oxid uhličitý ze spalin separovat, ale tím neúčinnějším způsobem, s největší výtěžností, je bezesporu kryogenní separace. Díky ní jsme schopni ze spalin separovat téměř veškerý oxid uhličitý o vysoké čistotě a zabránit jeho vypoštění do ovzduší, kde jako skleníkový plyn urychluje globální oteplování. Kryogenní separace má však také nevýhody, a tou nejvýznamnější je její vysoká energetická náročnost. Její provozování tak může být poměrně nákladné. Proto se kryogenní separace využívá pouze pro separaci po spalování v kyslíkové atmosféře (oxy-fuel), při které vznikají spaliny s vysokým podílem oxidu uhličitého, což snižuje množství energie potřebné na zchlazení spalin a separaci CO₂. Práce si klade za cíl najít takové řešení kryogenní separace CO₂, které by co nejvíce snížilo energetickou náročnost a tuto navrženou technologii následně ověřit pomocí simulace.

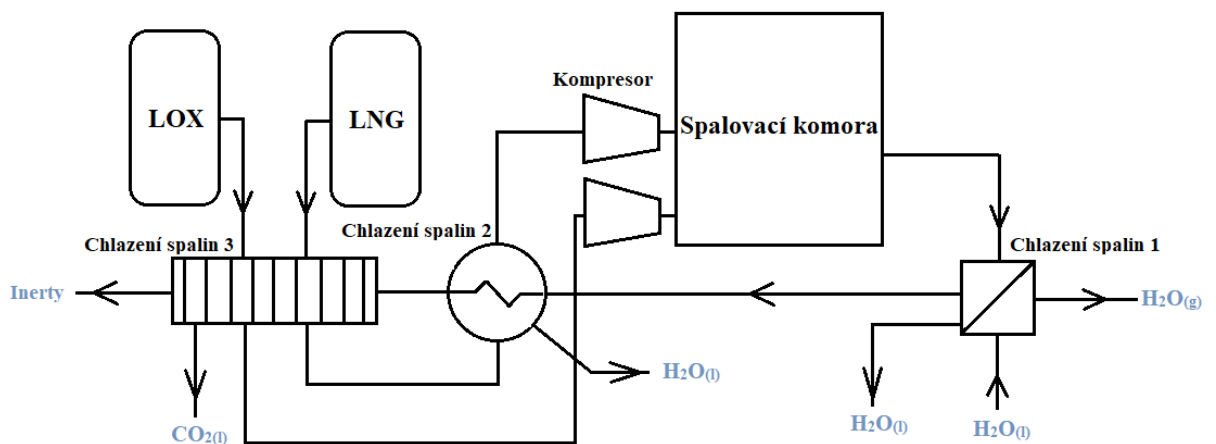
Úskalím kryogenní separace je zajištění potřebného chladu. Musíme si tedy odpovědět na otázku, co bude zdrojem chladu, kde ho vezmeme a jak zaručit nízkou energetickou náročnost při jeho získávání. Zdrojem chladu bývají nejčastěji chladicí cykly s různými chladivými, např. zkapalněným zemním plynem nebo tetrafluormethanem (CF₄). Spaliny jsou zchlazeny na saturační teplotu, při které oxid uhličitý mění skupenství a lze jej separovat. Chladivo v používaných technologiích cirkuluje v chladících smyčkách a energetická náročnost technologie pramení právě z energie nutné pro tyto chladicí oběhy. Otázkou tedy je, zda je možné tyto oběhy z technologie vyřadit a díky tomu dosáhnout výrazného poklesu energetické náročnosti.

Oxyfuel spalování probíhá v plynné kyslíkové atmosféře. Kyslík je u malých jednotek dodáván pomocí PSA technologie nebo ve formě kryogenní kapaliny (LOX), u velkých jednotek přímo z kryogenní dělicí jednotky vzduchu (ASU) ve formě plynného kyslíku (GOX). Jako palivo se používají tuhá paliva (uhlí, lignit, biomasa) nebo uhlovodíková paliva kapalná nebo plynná. Zde se nabízí použití metanu, který může být dodáván ve formě plynné přímo ze sítě nebo ve formě kryogenní kapaliny (LNG). V případě dodávky surovin ve formě kryogenní kapaliny se suroviny před použitím zplyňují, nejčastěji pomocí externího zdroje tepla. V tomto případě se nabízí využití chladu kryogenních kapalin pro kryogenní separaci CO₂. Výměnou tepla mezi spalinami a kryokapalinami bude docházet k odpaření kryokapalin a ohřátí plynů potřebných ke spalování a zároveň bude chlad využit ke zchlazení spalin na teplotu potřebnou k separování oxidu uhličitého.

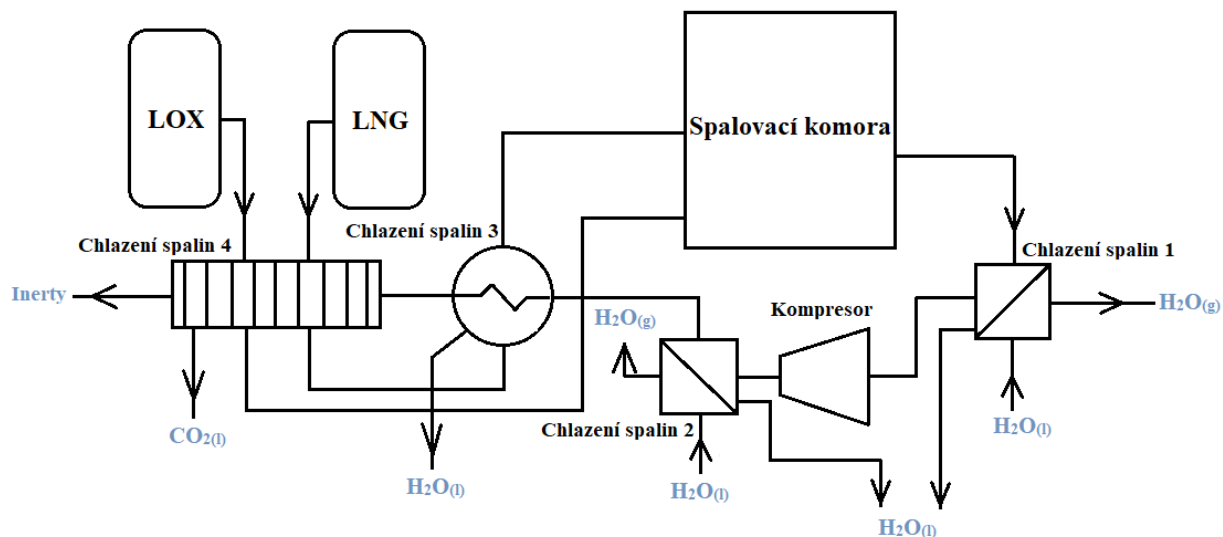
Tímto způsobem maximalizujeme využití generovaného tepla a nemaříme chlad uložený v kapalinách. Obcházím tím taktéž potřebu chladících oběhů.

Námitkou proti tomuto konceptu může být, kde vzít kapalný zemní plyn a kapalný kyslík. Zde se nabízí propojení s další výzvou a tou je dlouhodobé ukládání energie. V průběhu letních měsíců bývá produkce energie větší nežli v zimních měsících. Je to způsobeno zejména obnovitelnými zdroji, jejichž produkce v průběhu roku kolísá a v zimě dosahuje minima. V létě tak disponujeme nadbytečnou energií. K jejímu uložení však máme jen velmi omezené prostředky. Jedním ze způsobů uložení energie může být právě uložení ve formě kryogenních kapalin. Energie se spotřebuje na zchlazení a zkapalnění plynu a jeho udržení v kryogenních teplotách. Využívám tedy přebytečnou energii podobně jako například přečerpávací elektrárny, ale v daleko delším časovém horizontu.

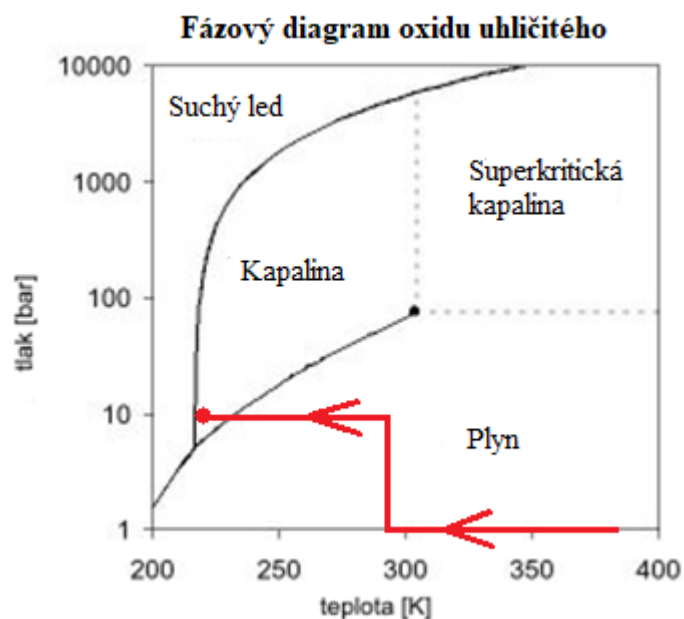
Další myšlenkou, která by mohla snížit energetickou náročnost zařízení, je separace CO_2 ve formě kapaliny. Oxid uhličitý při atmosférickém tlaku neexistuje v kapalném skupenství. Jeho skladování ve formě kapaliny je však výhodné z hlediska minimalizace objemu. Technologie popsané v této práci tento problém řešily tak, že CO_2 separovaly procesem desublimace v tuhém skupenství. Led následně zahřály, získaly čistý plynný CO_2 a až poté plyn stlačily a zkapalnily. Mnou navržená technologie nebude separovanou látku opětovně zahřívát, ale bude ji izolovat rovnou v kapalném skupenství. Aby k tomu mohlo dojít, musí být spaliny před separací stlačeny na přibližně 1 MPa (viz graf 2). Uvažuji dvě možnosti místa stlačení, a to komprese plynu a kyslíku před spalováním (obrázek 11) nebo komprese spalin po spalování (obrázek 12). Schematicky je proces separace CO_2 s kompresí spalin po spalování naznačen v grafu 6.



Obrázek 11: Zjednodušené schéma kryogenní separace CO_2 se stlačením před spalováním.



Obrázek 12: Zjednodušené schéma kryogenní separace CO_2 se stlačením po spalování.



Graf 6: Vývoj stavu CO_2 ve fázovém diagramu. [12]

Produktem spalování je kromě tepla i velmi čistý oxid uhličitý, který lze dále zpracovávat. Oxid uhličitý lze využít spolu s vodíkem k výrobě metanu při tzv. metanizaci. Metan může být uložen a následně energeticky využíván například v oxy-fuel atmosféře, čímž se dostáváme na začátek technologie a okruh se uzavírá. Díky vysoké čistotě CO_2 může být plyn využit i v potravinářském průmyslu jako chladivo při přepravě nebo pro výrobu šumivých nápojů. CO_2 je také možnou vstupní surovinou při výrobě metanolu. Plyn lze využít i pro kultivaci mikrořas, které mají velký význam v potravinářském či farmaceutickém průmyslu.

6 Ověřovací studie

Cílem této části je jednoduchým způsobem pomocí entalpické a hmotové bilance za zjednodušujících předpokladů ověřit, zda je navržený koncept smysluplný a lze dosáhnout požadovaného účinku separace CO₂.

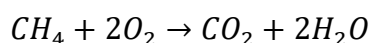
Účelem bilance je ověřit, zda chlad, který odvedu ze zkapalněného kyslíku či zemního plynu pro jejich vypaření a ohřátí, bude dostatečný pro kryogenní separaci CO₂.

Bilance byla provedena za následujících zjednodušujících předpokladů:

- Spalování čistého metanu a kyslíku. Nečistoty v zemním plynu a kyslíku se neuvažují.
- Přebytek kyslíku se neuvažuje.
- Dokonalé spálení metanu (tj. konverze = 100 %).
- Vstupní teplota spalin 40 °C, vstupní teplota kapalného metanu 111,15 K, vstupní teplota kapalného kyslíku 90 K.
- Výstupní teplota metanu a kyslíku 20 °C a CO₂ -53 °C.
- Tlak kyslíku a metanu 1 bar, tlak CO₂ 10 bar. Vliv tlaku na měrnou tepelnou kapacitu se neuvažuje. Předpokládá se komprese spalin před spalováním (obrázek 11).
- Separace části vody ze spalin kondenzací při teplotě 1 °C a zbytku vymrazením.
- Zanedbání odebraného tepla potřebného ke zmrazení zbytku vody po kondenzaci.

Hmotová bilance

Spalování metanu a kyslíku ve spalovací komoře probíhá podle stechiometrické rovnice:

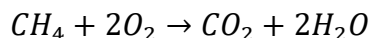


Jako referenční proud byl zvolen metan a množství 1 kmol na vstupu. Výsledkem bilance jsou látková množství vstupních látek, tedy kyslíku a metanu a látková množství výstupních látek, oxidu uhličitého a vodní páry. Bilanční schéma je uvedeno na obr. 13.



Obrázek 13: Hmotová bilance spalování.

- Seznam proudů: 1...Zemní plyn(CH_4)
 2...Kyslík (O_2)
 3...Spaliny (CO_2, H_2O)



$$n_{CH_4} = n_{CH_4^0} \cdot (1 - X_{CH_4}) = 1 \cdot (1 - 1) = 0 \text{ kmol} \quad (1)$$

$$n_{CO_2} = n_{CO_2^0} - n_{CH_4^0} \cdot \frac{\varphi_{CO_2}}{\varphi_{CH_4}} \cdot X_{CH_4} = 0 - 1 \cdot \frac{1}{-1} \cdot 1 = 1 \text{ kmol} \quad (2)$$

$$n_{H_2O} = n_{H_2O^0} - n_{CH_4^0} \cdot \frac{\varphi_{H_2O}}{\varphi_{CH_4}} \cdot X_{CH_4} = 0 - 1 \cdot \frac{2}{-1} \cdot 1 = 2 \text{ kmol} \quad (3)$$

$$n_{O_2^0} = n_{O_2} + n_{CH_4^0} \cdot \frac{\varphi_{O_2}}{\varphi_{CH_4}} \cdot X_{CH_4} = 0 + 1 \cdot \frac{-2}{-1} \cdot 1 = 2 \text{ kmol} \quad (4)$$

Entalpická bilance

Je nutné spočítat změnu měrné entalpie jednotlivých procesů: vypaření a zahřátí u kyslíku a metanu, zchlazení a kondenzaci oxidu uhličitého a zchlazení a kondenzaci vody.

Pro výpočet měrné entalpie vycházím ze vztahu:

$$\Delta h_{zt} = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad (5)$$

Využitím tohoto vztahu spočítám změnu měrné entalpie při chlazení či ohřívání proudu bez fázové přeměny. Pro výpočet měrné tepelné kapacity využívám konstant teplotní závislosti pro ideální plyn z učebnice Dufek [9]:

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (6)$$

Pro výpočet výparného tepla využívám chemickou databázi NIST.

Celková změna měrné entalpie proudu s fázovou změnou (výparem/kondenzací) je součtem výparného/kondenzačního tepla a tepla potřebného k ohřátí/chlazení.

$$\Delta h = \Delta h_{zt} + \Delta h_{vyp} \quad (7)$$

Výsledná entalpie potřebná k uskutečnění jednotlivých procesů je rovna součinu celkové změny měrné entalpie a látkového množství.

$$|\Delta H_c| = \Delta h \cdot n \quad (8)$$

Chlazení spalin

Vstupní teplotu spalin uvažují 40 °C. Na tuto teplotu jsou spaliny zchlazeny výměníkem se studenou vodou jako chladícím médiem. Pro další chlazení je chladícím médiem kapalný kyslík a kapalný metan. Spaliny jsou ze 40 °C zchlazeny na 1 °C, přičemž voda ve spalinách kondenzuje a je separována. Následuje chlazení na -53 °C. Při této teplotě a tlaku 10 barů se nacházíme v oblasti kapalného CO₂. Je tedy nutné spaliny před separací stlačit na tento tlak. Uvažují, že ke stlačení dochází před spalovací komorou a že kyslík s metanem prochází výměníkem tepla za atmosférického tlaku. Výsledky výpočtu jsou uvedeny v tabulce 4. Zchlazení a kondenzace 1 kmol CO₂ při tlaku 10 bar vyžaduje odvézt 18679 kJ.

V případě druhé složky spalin, vody, je výpočet složitější. Voda je ve spalinách ve směsi spolu s oxidem uhličitým a k její kondenzaci dochází postupně s klesající teplotou. Předpokládám, že k odstranění vody dojde ve dvou krocích:

1. Kondenzace části vody ve výměníku při teplotě 1 °C.
2. Vymrazení zbytku vody.

Koncentrace vodní páry po kondenzaci části vody se vypočte dle následujícího vztahu, kde p_s je saturační tlak a p je celkový tlak:

$$c^n = \frac{p_s}{p} \quad (9)$$

Pro nalezení výparných tepel a saturačních tlaků využívám parních tabulek X Steam dostupných ve formě souboru MS EXCEL.

Látkové množství vodní páry n_{H_2O} , které je ochlazené z 40 °C na 1 °C vypočítám pomocí rovnovážné koncentrace vodní páry při teplotě 40 °C $c_{H_2O-40}^n$ následovně:

$$c_{CO_2in}^n = 1 - c_{H_2O-40}^n \quad (10)$$

$$n_{spin} = \frac{n_{CO_2}}{c_{CO_2in}^n} \quad (11)$$

$$n_{H_2Oin} = n_{spin} - n_{CO_2} \quad (12)$$

kde n_{spin} je látkové množství spalin vstupujících do výměníku tepla, n_{CO_2} je látkové množství oxidu uhličitého ve spalinách (1 kmol) a c_i^n jsou molové koncentrace. Pro výpočet látkového množství vodní páry vystupující z výměníku tepla po ochlazení na 1 °C bude postup obdobný:

$$c_{CO_2out}^n = 1 - c_{H_2O-1}^n \quad (13)$$

$$n_{spout} = \frac{n_{CO_2}}{c_{CO_2out}^n} \quad (14)$$

$$n_{H_2Oout} = n_{spout} - n_{CO_2} \quad (15)$$

Množství vykondenzované vody ve výměníku se rovná rozdílu vstupní a výstupní vodní páry:

$$n_{H_2O} = n_{H_2Oin} - n_{H_2Oout} \quad (16)$$

Výslednou změnu entalpie během chlazení a kondenzace části vody ve výměníku spočítám dle následujícího vztahu:

$$|\Delta H_c| = \Delta h_{zt} \cdot n_{H_2O} + \Delta h_{vyp} \cdot n_{H_2O} \quad (17)$$

Výsledky výpočtu jsou uvedeny v tabulce 5. Zchlazení vodních par a kondenzace H₂O bez vymrazení, které zanedbávám, vyžaduje odvézt 313 kJ. Celkově je tak na straně spalin třeba odvézt 18992 kJ.

Tabulka 4: Ověřovací studie – změna entalpie CO₂, O₂ a CH₄.

	CO ₂	O ₂	CH ₄
T_1 [K]	313,5	90	111,15
T_2 [K]	220,15	293,15	293,15
p [MPa]	1	0,1	0,1
a	19,795	28,106	19,25
b	0,07334	3,68E-6	0,05213
c	-5,602E-5	1,75E-5	1,2E-5
d	1,715E-8	-1,07E-8	-1,13E-8
Δh_{zt} [kJ/kmol]	4480,4	-6059,2	-7542,8
Δh_{vyp} [kJ/kmol]	14199	6821,5	8199,7
Δh [kJ/kmol]	-18679,4	12880,7	15742,5
n [kmol]	1	2	1
V_{norm} [m ³]	22,4	44,8	22,4
ΔH_c [kJ]	-18679,4	25761,4	15742,4

Tabulka 5: Ověřovací studie – změna entalpie H_2O .

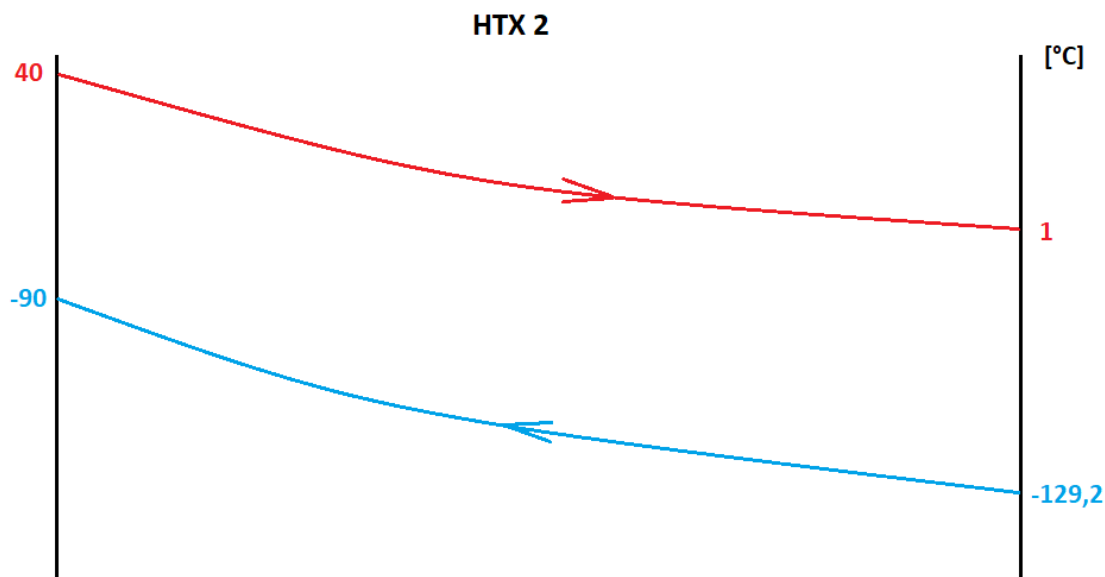
	Hodnota
T_1 [K]	313,15
T_2 [K]	274,15
p [MPa]	1
a	32,243
b	0,0019238
c	1,0555E-5
d	-3,596E-9
Δh_{zt} [kJ/kmol]	1393,9
p_{s1} [MPa]	0,0074
c_1^n	0,0074
n_{H_2Oin} [kmol]	0,0075
p_{s2} [MPa]	0,0007
c_2^n	0,0007
n_{H_2Oout} [kmol]	0,0007
Δh_{vyp} [kJ/kmol]	44973
n [kmol]	2 ^{*1}
V_{norm} [m ³]	44,8
ΔH_c [kJ]	-313,2

Pozn. *1 výstup z reaktoru

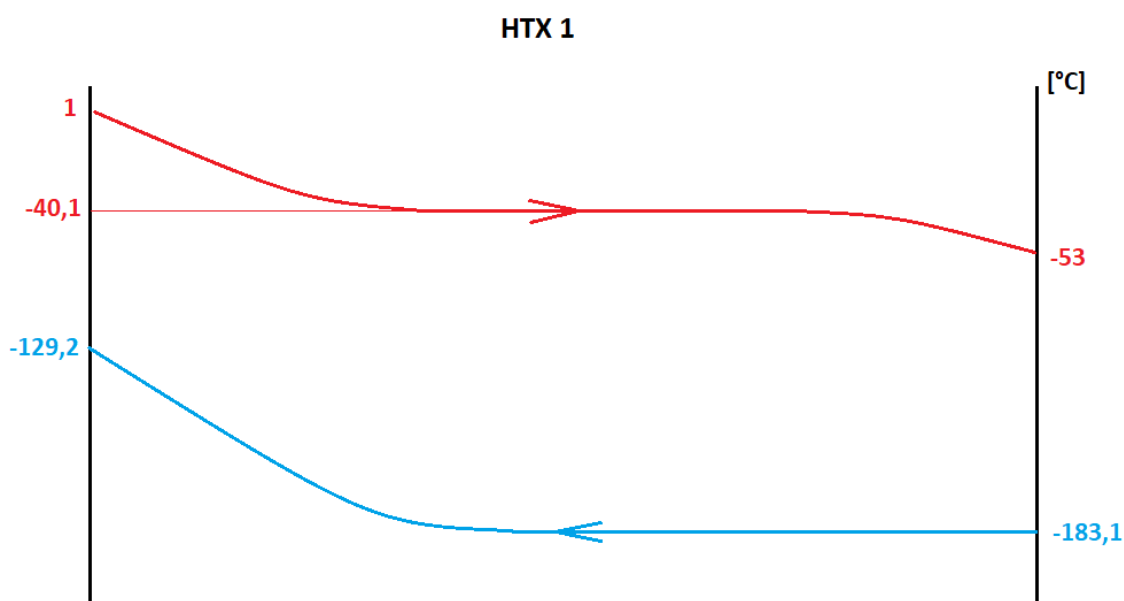
Další možností odstranění vody místo vymrazení je separace vodní páry pomocí adsorpce. Jako adsorpční činidlo se nejčastěji využívá silikagel (SiO_2), alumina (Al_2O_3) nebo molekulární síta (zeolity). Adsorpce je periodický proces, probíhající v kolonových systémech. V jedné koloně dochází k adsorpci, zatímco v druhé k regeneraci adsorpčního činidla. Množství adsorbované látky je závislé na teplotě a tlaku. Adsorbované množství roste s rostoucím tlakem a klesající teplotou. [18]

Zplynění a ohřev kapalného kyslíku a metanu

Postup výpočtů tepla potřebného pro zplynění kapalného kyslíku a metanu a jejich ohřev na předpokládanou teplotu 20 °C je podobný jako v případě CO_2 . Předpokládané teplotní profily při chlazení spalin kyslíkem jsou uvedeny v grafech 7 a 8.



Graf 7: Teplotní profil chlazení spalin kyslíkem z 40 na 1 °C.



Graf 8: Teplotní profil chlazení spalin kyslíkem z 1 na -53 °C.

Výsledky výpočtu jsou uvedeny v tabulce 4. K odpaření 2 kmolů kyslíku potřebného pro spálení 1 kmolu metanu a ohřátí na teplotu 20 °C je potřeba dodat 25761 kJ. Tento entalpický rozdíl (hodnota přijatého tepla) je větší než teplo, které se musí odebrat spalinám pro jejich zchlazení, kondenzaci a vymrazení vody a kondenzaci oxidu uhličitého (22171 kJ), tj. ke kryogenní separaci postačuje samotný kapalný kyslík a metan může být dodáván v plynném stavu.

K odpaření a ohřátí 1 kmolu metanu na teplotu 20 °C je potřeba dodat 15 742 kJ. Samotný kapalný metan tak umožňuje odstranit tímto způsobem maximálně 71 % CO₂.

Pro snazší představu přikládám tabulku výsledných hodnot entalpických rozdílů tepel přepočtených na 1 Nm³ metanu.

Tabulka 6: Ověřovací studie – přepočtená data vztažená na 1 Nm³ metanu.

	CO ₂	O ₂	CH ₄	H ₂ O
$V_{norm} [m^3]$	1	2	1	2
$n [kmol]$	0,0446	0,0892	0,0446	0,0892
$\Delta H_c [kJ]$	-833,4	1149	702,1	-14

7 Simulace v programu Aspen Plus

V rámci studie uvedené v předchozí kapitole bylo ověřeno, že navržený koncept kryogenní separace CO₂ je potenciálně realizovatelný. Pro detailní analýzu navrženého konceptu byl použit simulační program Aspen Plus.

Simulační program Aspen Plus je součástí balíku programů Aspen Engineering Suite. Program využívá technologických schémat, která jsou sestavena z jednotlivých technologických bloků, jež jsou propojeny technologickými proudy (materiálové, energetické, mechanické práce). Na základě vstupních dat program pracuje s materiálovými a energetickými bilancemi a vztahy mezi rychlostmi procesů při chemických reakcích a procesech sdílení tepla a hmoty. Výsledkem jsou pak informace o vlastnostech jednotlivých proudů nebo operační podmínky zařízení.

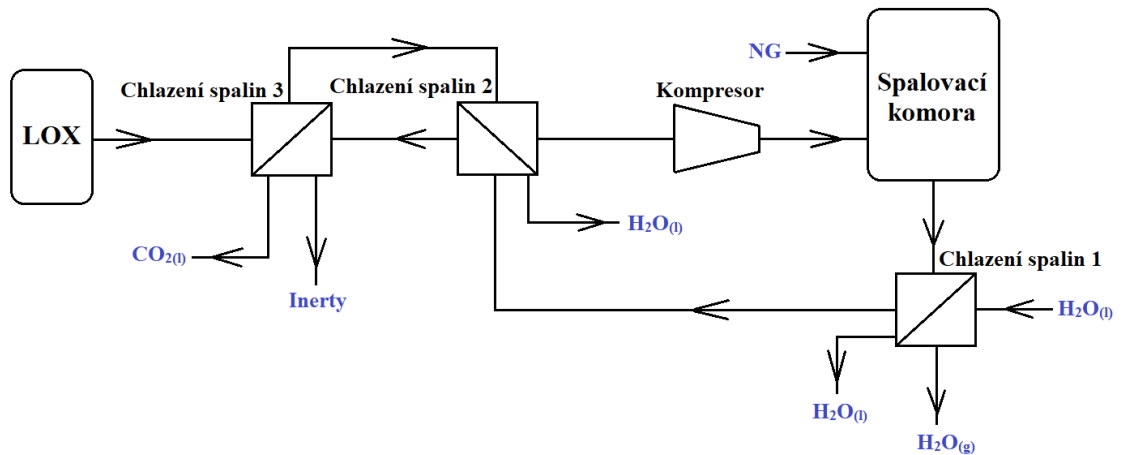
Díky počítačové simulaci lze významně zkrátit a zjednodušit návrh linky. Umožňuje taktéž uživateli vyzkoušet různé provozní podmínky a konfigurace linky při hledání vhodného řešení. Nepomáhá jen při navrhování nových linek, ale lze ji použít i pro simulaci stávajících linek. Díky simulaci lze nasimulovat hypotetické stavy linek a zjišťovat, jak se bude zařízení linek chovat. [10]

7.1 Základní varianty technologie separace CO₂

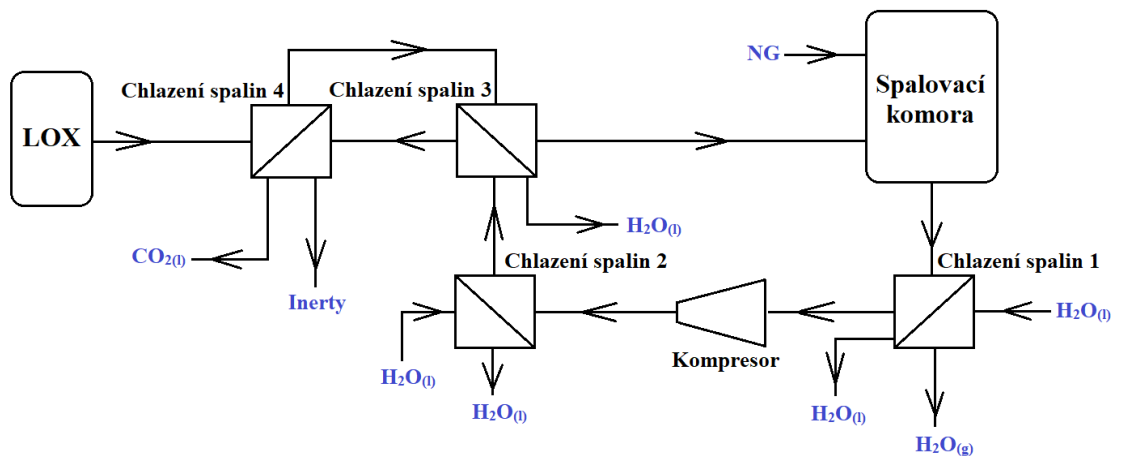
Jak bylo uvedeno v rešeršní části práce, používaná řešení separují CO₂ ve formě ledu. Pro přeměnu pevného CO₂ v kapalinu, je nutné led stlačit a zahřát. Mým záměrem je separovat a získat CO₂ ve formě kapaliny. Aby k tomu mohlo dojít, je nutné provádět separaci již za zvýšeného tlaku. V zásadě jsou dvě možnosti, jak získat spaliny o potřebném tlaku:

- první možností je technologie s kompresí kyslíku a zemního plynu před spalováním – schéma technologie je uvedeno na obrázku 19,
- druhou možností je pak technologie s kompresí spalin po spalování – schéma technologie je uvedeno na obrázku 20.

Obě tyto varianty byly dále rozpracovány, analyzovány a porovnány.



Obrázek 14: Technologie s kompresí před spalováním.



Obrázek 15: Technologie s kompresí po spalování.

7.2 Nastavení podmínek simulace

Před samotnou simulací je nutné nastavit podmínky simulace.

1. Je třeba zvolit jednotky simulace.

V programu si lze vybrat z řady jednotkových setů. Já volím jednotkovou soustavu SI.

2. Je třeba nadefinovat sloučeniny.

Aspen disponuje rozsáhlou knihovnou sloučenin, ze které mohu vybírat, a se kterou může počítat. Sloučeniny, které budu uvažovat během simulace, jsou uvedeny v tabulce 7.

3. Je třeba vybrat metody pro výpočty termodynamických veličin.

Posledním krokem je výběr metody výpočtu termodynamických veličin. Volím metodu Peng-Rob, která vychází z Peng-Robinsonovy kubické stavové rovnice. Dle nápovědy programu Aspen je tato metoda vhodná pro výpočet procesů zpracování plynu.

Tabulka 7: Nastavení potřebných sloučenin v programu Aspen Plus.

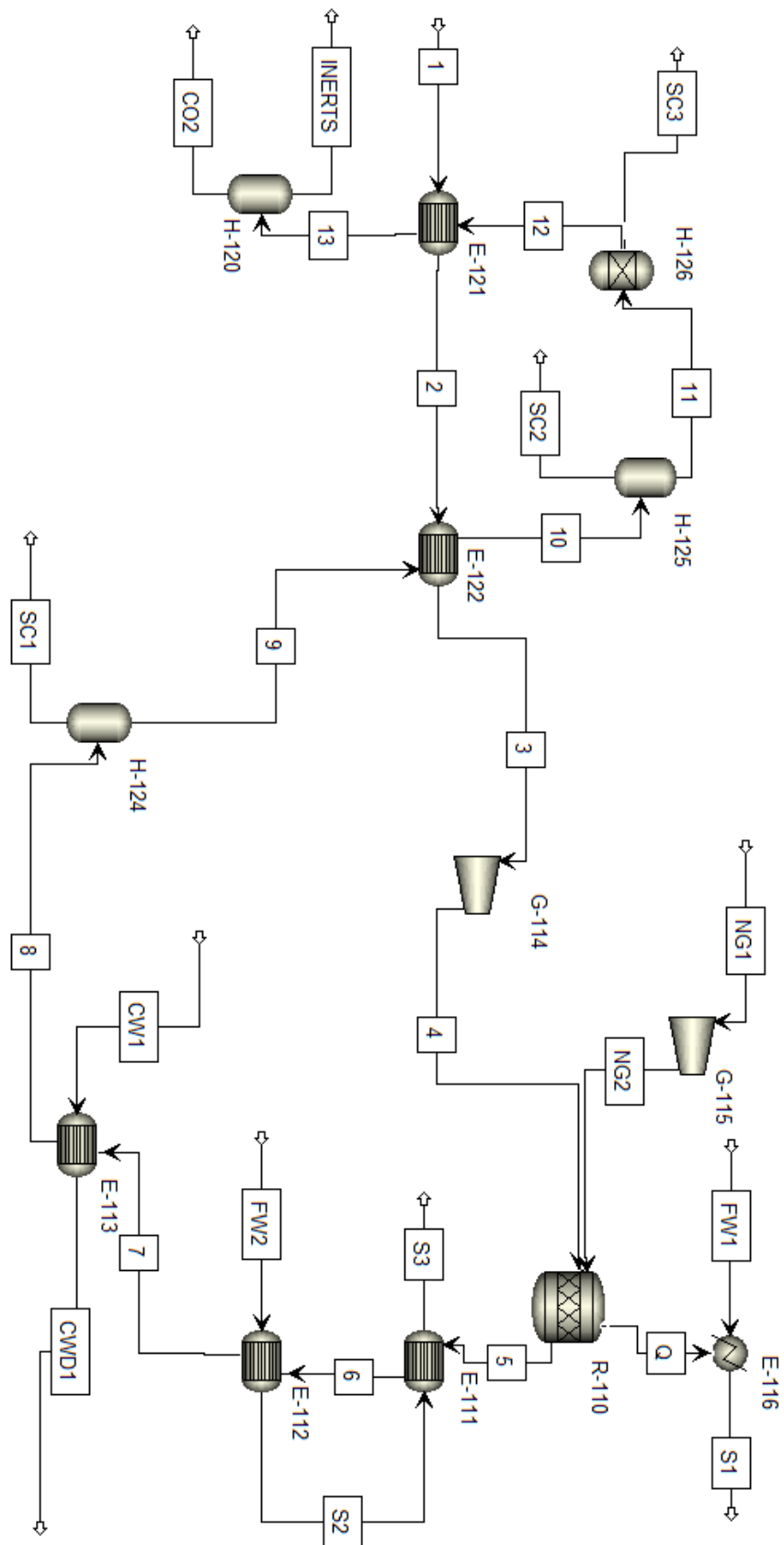
Název	Typ
Metan (CH ₄)	Conventional
Ethan (C ₂ H ₆)	Conventional
Propan (C ₃ H ₈)	Conventional
Butan (C ₃ H ₁₀)	Conventional
Dusík (N ₂)	Conventional
Oxid uhličitý (CO ₂)	Conventional
Kyslík (O ₂)	Conventional
Voda (H ₂ O)	Conventional
Argon (Ar)	Conventional

Následně se pomocí bloků, které představují jednotlivé operace, a proudů sestaví linka, nastaví potřebné parametry zařízení a proudů a lze spustit vlastní simulaci.

8 Technologie s kompresí před spalováním

Blokové schéma technologie s kompresí před spalováním, pro jejíž označení budu dále využívat zkratky Pre-Comp, je prezentováno na obrázku 16.

Technologie funguje následným způsobem: Kapalný kyslík, pro jehož označení budu dále využívat zkratky LOX, je dodáván z jednotky kryogenní separace vzduchu a skladován při tlaku 1 bar. LOX (proud 1) vstupuje do technologie při 89 K. Následně je ve výměnících E-121 a E-122 vypařován a ohříván. Zplyněný kyslík (GOX) je následně stlačen na tlak 1 MPa. Plyn zahřátý vlivem komprese vstupuje spolu se zemním plynem do reaktoru. Zemní plyn je před vstupem do reaktoru stlačen ze 0,3 MPa, což je standardní tlak v přívodním potrubí [21], na 1 MPa. V reaktoru je zemní plyn dokonale spalován v kyslíkové atmosféře při 1 MPa a 900 °C. Teplo generováno spalováním je odvedeno a využito na tvorbu přehřáté páry ve výměníku E-116. Z reaktoru vystupují spaliny tvořené vodou, oxidem uhličitým, dusíkem, argonem a zbytkovým kyslíkem. Energie spalin je využita pro další výrobu přehřáté páry. Spaliny vstupují do přehříváku E-111. Zde se přehřívá pára, která vzniká v parogenerátoru E-112. Spaliny pokračují do výměníku E-113, kde jsou chlazeny vodou na 40 °C a v separátoru H-124 jsou zbaveny zkondenzované vody. Poté spaliny vstupují do výměníku E-122, kde jsou zchlazeny na 1 °C pomocí GOX a jsou zchlazeny na 1 °C. Zkondenzovaná voda je poté separována v separátoru H-125. V proudících spalinách se stále nacházejí vodní páry, kterých je nutno se zbavit. Pokud bychom se vodních par nezbavili, došlo by k jejich vymrzání a tzv. freezing foulingu. Za separátorem kondenzátu se tak nachází adsorbér H-126, který odseparuje zbytek vodních par na takovou koncentraci, aby nedocházelo k fázové přeměně ani za nízkých teplot, kdy kondenzuje oxid uhličitý. Spaliny nyní mohou procházet výměníkem E-121, kde jsou zchlazeny na -53,15 °C pomocí LOX. Při této teplotě a tlaku 1 MPa dochází ke kondenzaci oxidu uhličitého, který je separován v separátoru H-120. Výsledným produktem je tedy kapalný oxid uhličitý a inertní plyny (kyslík, dusík, argon), které jsou vypuštěny do ovzduší.



Obrázek 16: Blokové schéma technologie kryogenní separace CO₂ se stlačením před spalováním (Pre-Comp).

8.1 Popis zařízení a proudů technologie Pre-Comp

Tabulky 8 a 9 obsahují seznam jednotlivých zařízení a proudů spolu s popisem funkce. Značení aparátů dodržuje anglické normy, která přesněji definuje mnou použitá zařízení nežli norma ČSN EN ISO 10628.

Tabulka 8: Pre-Comp: popis jednotlivých zařízení technologie.

Zařízení	Popis zařízení
E-111	Výměník tepla pro výrobu přehřáté páry (přehřívák)
E-112	Výměník tepla pro výrobu páry a ochlazení spalin vystupujících z reaktoru (parogenerátor)
E-113	Výměník tepla pro ochlazení spalin vodou
E-116	Výměník tepla pro výrobu páry (parogenerátor)
E-121	Výměník tepla pro zchlazení spalin a kondenzaci oxidu uhličitého a odpar LOX na GOX
E-122	Výměník tepla pro zchlazení spalin a kondenzaci vody a ohřev GOX
G-114	Kompresor pro stlačení GOX
G-115	Kompresor pro stlačení zemního plynu
H-120	Separátor zkondenzovaného oxidu uhličitého ze spalin
H-124	Separátor zkondenzované vody ze spalin
H-125	Separátor zkondenzované vody ze spalin
H-126	Adsorbční separátor vody ze spalin
R-110	Reaktor, ve kterém dochází ke spalování

Tabulka 9: Pre-Comp: popis jednotlivých proudů technologie.

Proud	Popis proudu
1	Vstupní proud LOX do výměníku tepla
2	Proud GOX po odpaření a ohřátí
3	Vstupní proud GOX do kompresoru
5	Stlačený proud GOX vstupující do reaktoru
5	Proud spalin vystupující z reaktoru a vstupující do přehříváku
6	Proud spalin vstupující do parogenerátoru
7	Proud spalin vstupující do chladiče
8	Proud spalin vstupující do separátoru
9	Proud spalin vstupující do chladiče
10	Proud spalin vstupující do separátoru
11	Proud spalin vstupující do adsorbéru
12	Proud spalin vstupující do chladiče
13	Proud směsi zkapalněného oxidu uhličitého a plynných inertních plynů vstupující do separátoru
CO2	Proud zkapalněného oxidu uhličitého vystupující ze separátoru
INERTS	Proud inertních plynů vystupující ze separátoru
NG1	Proud zemního plynu vstupující do kompresoru
NG2	Proud zemního plynu vstupující do reaktoru
SC1	Proud odseparované zkondenzované vody ze spalin
SC2	Proud odseparované zkondenzované vody ze spalin
SC3	Proud odseparované adsorbované vody ze spalin
FW1	Proud vody vstupující do parogenerátoru
FW2	Proud vody vstupující do parogenerátoru
CW1	Proud chladící vody vstupující do chladiče
CWD1	Proud chladící vody vystupující z chladiče
S1	Proud páry vystupující z parogenerátoru
S2	Proud páry vystupující z parogenerátoru a vstupující do přehříváku
S3	Proud páry vystupující z přehříváku

8.2 Specifikace bloků simulace technologie Pre-Comp

Specifikace jednotlivých bloků – aparátů je uvedena v tabulce 10. Dále je třeba zadat složení vstupních proudů, zemního plynu (proud NG) a kapalného kyslíku (proud 1).

Zadané složení zemního plynu, viz tabulka 11, vychází z protokolu průměrných jakostních znaků zemního plynu na předávacích stanicích mezi NET4GAS, s.r.o. a PPD, a.s. dle předávacího protokolu za měsíc březen 2022.

Tabulka 10: Složení zemního plynu.

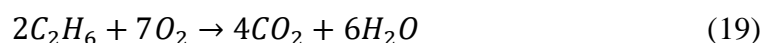
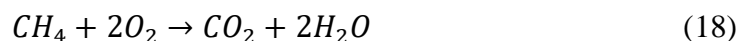
Prvek	mol. %
Metan (CH ₄)	93,5
Ethan (C ₂ H ₆)	4
Propan (C ₃ H ₈)	0,6
Butan (C ₄ H ₁₀)	0,2
Dusík (N ₂)	0,7
Oxid uhličitý (CO ₂)	1

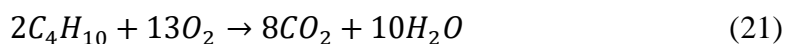
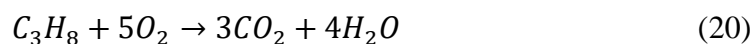
Předpokládá se použití kapalného kyslíku (LOX) dodávaného z jednotky kryogenní destilace vzduchu. Standardně dodávaný kyslík z těchto jednotek obsahuje 99,8 % kyslíku. Zbylé 2 desetiny procenta tvoří argon, který jako inertní plyn může být vypuštěn do ovzduší.

Tabulka 11: Pre-Comp: specifikace aparátů.

Zřízení	Blok Aspen Plus	Specifikace procesu
E-111	HeatX	Typ výpočtu: Shortcut Typ výměníku: Protiproudý Navýšení teploty studené strany: 10 °C
E-112	HeatX	Typ výpočtu: Shortcut Typ výměníku: Protiproudý Obsah parní frakce na výstupu studené strany: 100 %
E-113	HeatX	Typ výpočtu: Shortcut Typ výměníku: Protiproudý Výstupní teplota teplé strany: 40 °C
E-116	Heater	Typ: Tlakový Tlak: 0,5 MPa
E-121	HeatX	Typ výpočtu: Shortcut Typ výměníku: Protiproudý Výstupní teplota teplé strany: 220 K
E-122	HeatX	Typ výpočtu: Shortcut Typ výměníku: Protiproudý Výstupní teplota teplé strany: 1 °C
G-114	Compr	Model: Kompresor Typ: Izoentropický Výstupní tlak: 1 MPa Izoentropická účinnost: 80 % Mechanická účinnost: 90 %
G-115	Compr	Model: Kompresor Typ: Izoentropický Výstupní tlak: 1 MPa Izoentropická účinnost: 80 % Mechanická účinnost: 90 %
H-120	Flash2	Teplota: 220 K Tlak: 1 MPa
H-123	Flash2	Teplota: 40 °C Tlak: 1 MPa
H-124	Flash2	Teplota: 1 °C Tlak: 1 MPa
H-125	Sep	Podíl frakce v proudu W3: H ₂ O...99,8 % CO ₂ ...0 % N ₂ ...0 % O ₂ ...0 %
R-110	RStoic	Teplota: 900 °C Tlak: 1 MPa

Výpočtový model reaktoru RStoic (blok RStoic) vyžaduje pro správnou funkci nadefinovat reakce probíhající v reaktoru. Předpokládají se následující reakce:





Dále se při výpočtu předpokládá dokonalé spalování spalitelných složek zemního plynu.

8.3 Výsledky simulace technologie Pre-Comp

Simulace byla provedena pro nátok zemního plynu do reaktoru 951 Nm³/h. Vybrané vypočtené parametry jednotlivých proudů jsou uvedeny v tabulce 12. Koncentrace jednotlivých složek v proudech jsou uváděny v mol. %. Koncentrace uhlovodíků zde neuvádím. Ve všech proudech jsou nulové kromě proudu NG. Koncentrace v proudu NG jsou v tabulce 11. Vypočtené parametry aparátů jsou popsány v samostatných kapitolách.

Tabulka 12: Pre-Comp: výsledky proudů simulace technologie.

Proud	Hmotnostní tok [kg/h]	Teplota [°C]	Tlak [MPa]	N ₂	CO ₂	O ₂	H ₂ O	Ar
1	2766	-184,15	0,1	0	0	99,8	0	0,2
2	2766	-119,8	0,1	0	0	99,8	0	0,2
3	2766	-87,2	0,1	0	0	99,8	0	0,2
4	2766	127,1	1	0	0	99,8	0	0,2
5	3489,3	900	1	0,23	34,1	≈ 0	65,6	0,13
6	3489,3	895,2	1	0,23	34,1	≈ 0	65,6	0,13
7	3489,3	161,8	1	0,23	34,1	≈ 0	65,6	0,13
8	3489,3	40	1	0,23	34,1	≈ 0	65,6	0,13
9	1962,9	40	1	0,65	98,3	≈ 0	0,69	0,38
10	1962,9	1	1	0,65	98,3	≈ 0	0,69	0,38
11	1957,8	1	1	0,66	98,9	≈ 0	0,06	0,38
12	1957,3	1	1	0,66	98,9	≈ 0	≈ 0	0,39
13	1957,3	-53,15	1	0,66	98,9	≈ 0	≈ 0	0,39
CO2	1948,4	-53,15	1	0,51	99,1	≈ 0	≈ 0	0,34
INERTS	8,95	-53,15	1	29,5	61,7	0,06	≈ 0	8,7
NG1	723,2	20	0,3	0,7	1	0	0	0
NG2	723,2	128	1	0,7	1	0	0	0
SC1	1526,4	40	1	≈ 0	0,01	0	99,99	≈ 0
SC2	5,15	1	1	≈ 0	0,01	0	99,99	≈ 0
SC3	0,46	1	1	0	0	0	100	0
FW1	10777	20	0,5	0	0	0	100	0
FW2	1441	20	0,5	0	0	0	100	0
CW1	8107	20	0,5	0	0	0	100	0
CWD1	8107	139,8	0,5	0	0	0	100	0
S1	10777	163	0,5	0	0	0	100	0
S2	1513,3	152,8	0,5	0	0	0	100	0
S3	1513,3	162,8	0,5	0	0	0	100	0

8.3.1 Účinnost separace CO₂ technologie Pre-Comp

Účinnost separace CO₂ je počítána dle následujícího vztahu:

$$\eta = 1 - \frac{\dot{n}_{CO_2,INERTS}}{\dot{n}_{CO_2,5}} \quad (22)$$

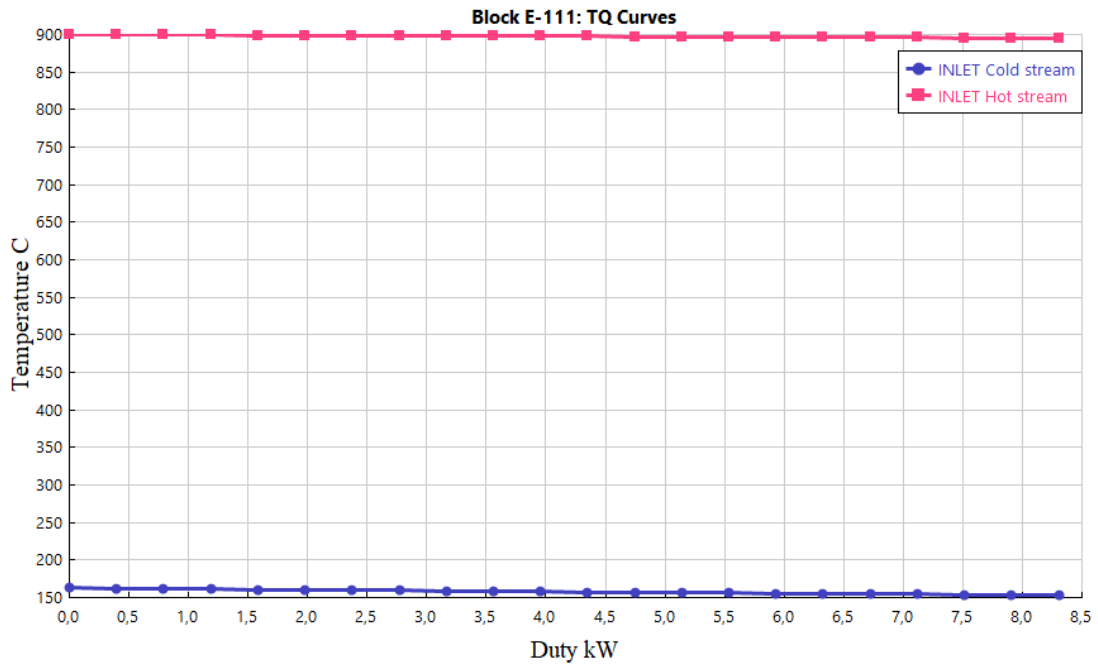
kde $\dot{n}_{CO_2,INERTS}$ je molární tok plynného oxidu uhličitého, který je vypouštěn do ovzduší, $\dot{n}_{CO_2,5}$ je molární tok oxidu uhličitého, který vychází ze spalovací komory.

Tok CO₂ ve spalinách z reaktoru je 44,142 kmol/h, tj. 1942,7 kg/h. Do vzduchu je vypouštěno 0,142 kmol/h CO₂, což odpovídá 6,25 kg/h. Separace dosahuje účinnosti 99,68 %, což je větší účinnost, než které dosahují ostatní dostupné technologie separace CO₂. Téměř veškerý separovaný oxid uhličitý odchází z technologie ve formě kapaliny (proud CO₂) o čistotě 99,14 %. Nečistotami je převážně dusík a argon rozpuštěný v kapalném CO₂. Malá část CO₂, cca 0,013 kg/h, je odseparována již ve zkondenzované vodě, kde je rozpuštěna.

Na účinnost separace má vliv přebytek kyslíku při spalování. V případě přebytku kyslíku 10 % vůči stechiometrii, účinnost separace CO₂ klesne na 70 %. Účinnost separace CO₂ roste s rostoucím tlakem a klesající teplotou spalin při separaci. Teplota však nesmí klesnout pod teplotu tuhnutí oxidu uhličitého ve směsi spalin.

8.3.2 Pre-Comp: výměník E-111

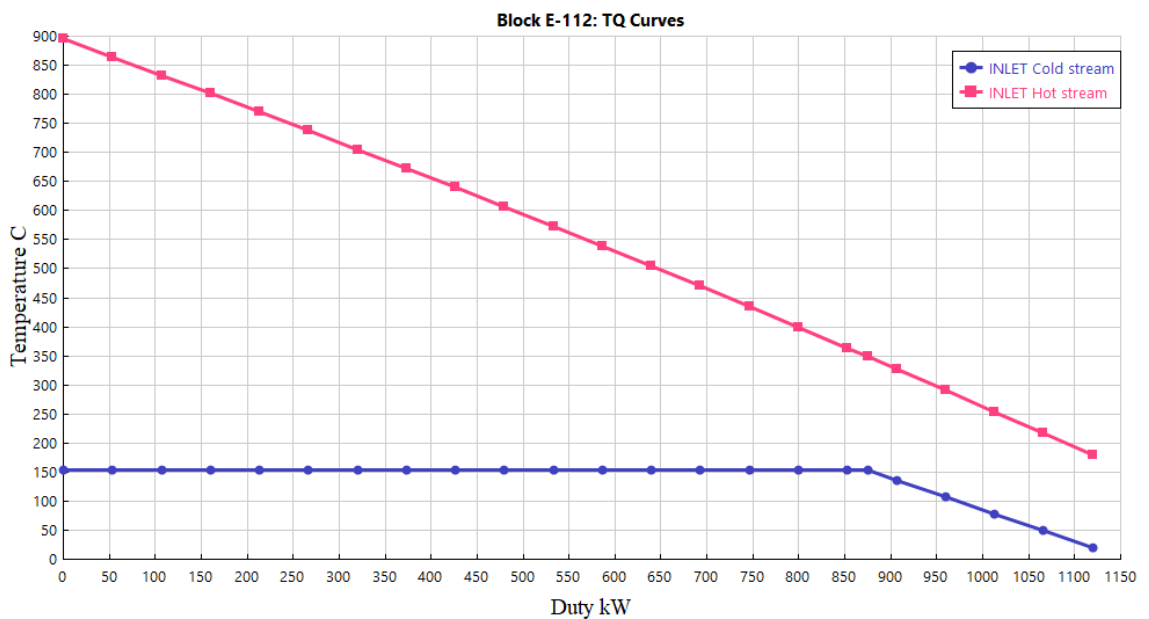
Výměník E-111 funguje jako přehřívák páry. Spaliny (proud 5) předávají teplo páře (proud S2) vytvořené v parogenerátoru a ohřívají ji o 10 °C. Výkon výměníku je 8,3 kW. Vývoj teplot je znázorněn na grafu teplotního profilu výměníku (graf 9).



Graf 9: Pre-Comp: teplotní profil výměníku E-111.

8.3.3 Pre-Comp: výměník E-112

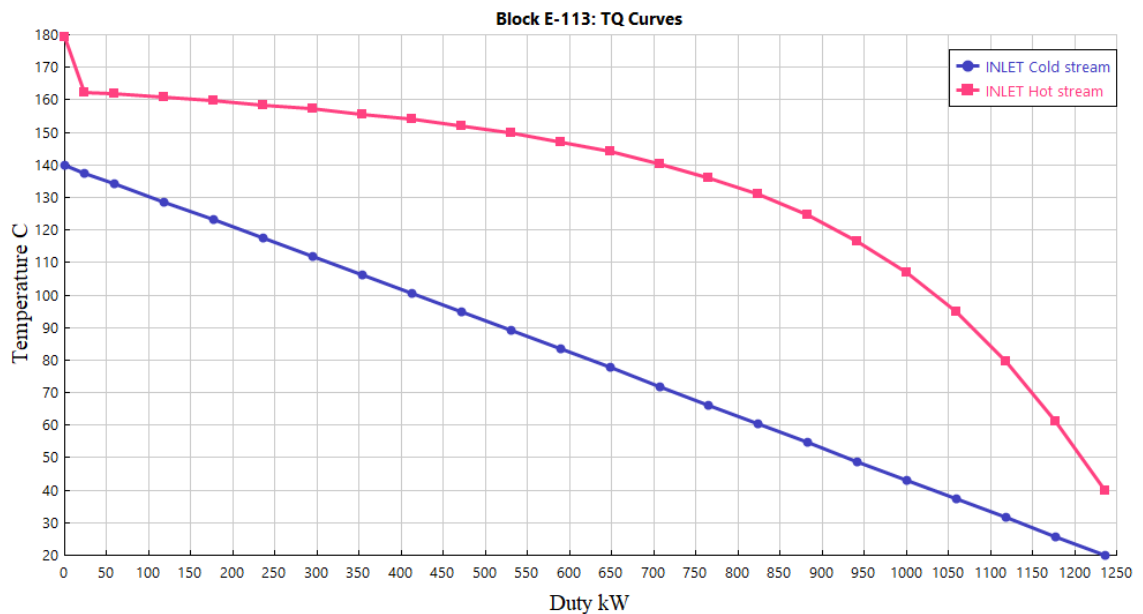
Výměník tepla E-112 funguje jako parogenerátor. Spaliny předávají teplo vodě, která se vypařuje. Z výměníku odchází sytá pára (proud S1) o tlaku 0,5 MPa a 153 °C, která odchází do přehříváku. Proces vypařování je dobře viditelný na teplotním profilu (graf 10), kde studený proud nezvyšuje svou teplotu, ale veškeré teplo se využije na odpar. Výkon výměníku E-112 je 1119 kW.



Graf 10: Pre-Comp: teplotní profil výměníku E-112.

8.3.4 Pre-Comp: výměník E-113

Ve výměníku E-113 dochází k ochlazení spalin vodou na teplotu 40 °C. Během tohoto procesu dochází ke kondenzaci vody ve spalinách. Voda je následně separována v separátoru H-123. Chladící voda odchází z výměníku o teplotě 140 °C. Z důvodu stlačení na 0,5 MPa však nedochází k jejímu odparu. Výkon výměníku je 1236 kW.



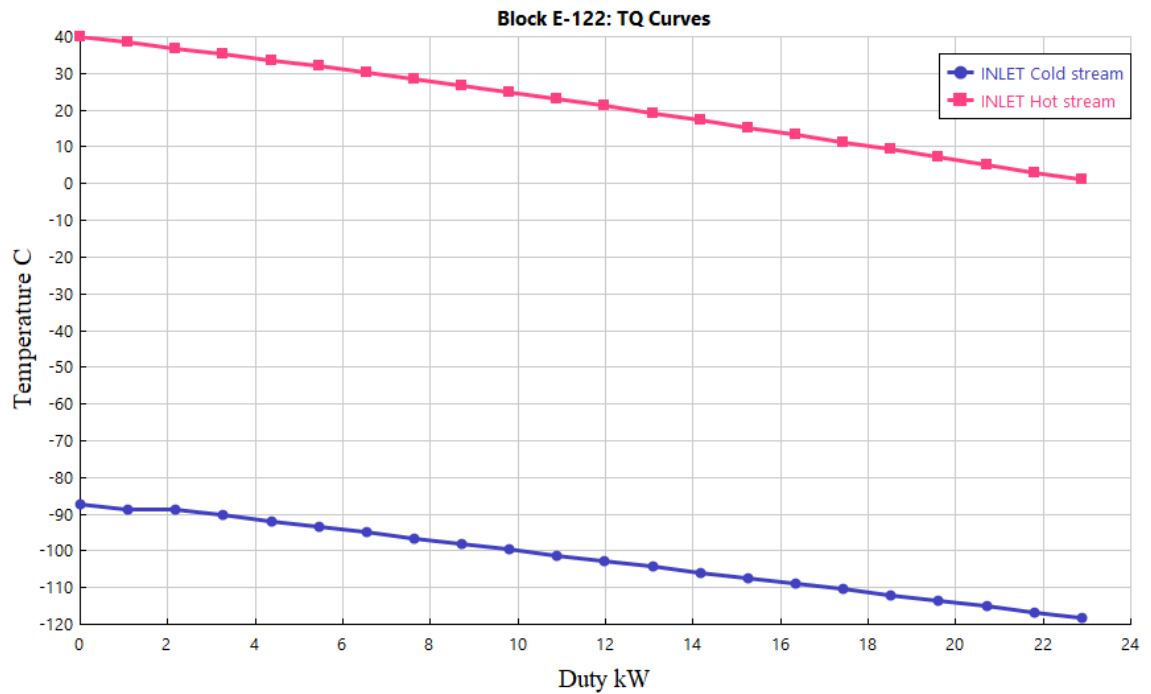
Graf 11: Pre-Comp: teplotní profil výměníku E-113.

8.3.5 Pre-Comp: výměník E-116

Teplo získané spalováním metanu v reaktoru R-110 je ve výměníku E-116 využíváno pro výrobu přehřáté páry do technologie (není předmětem práce). Při předpokládaném spalování 951 Nm³/h zemního plynu se získá tepelný výkon 8430 kW, který je využit pro výrobu 10,78 t/h přehřáté páry o teplotě 163 °C a tlaku 500 kPa.

8.3.6 Pre-Comp: výměník E-122

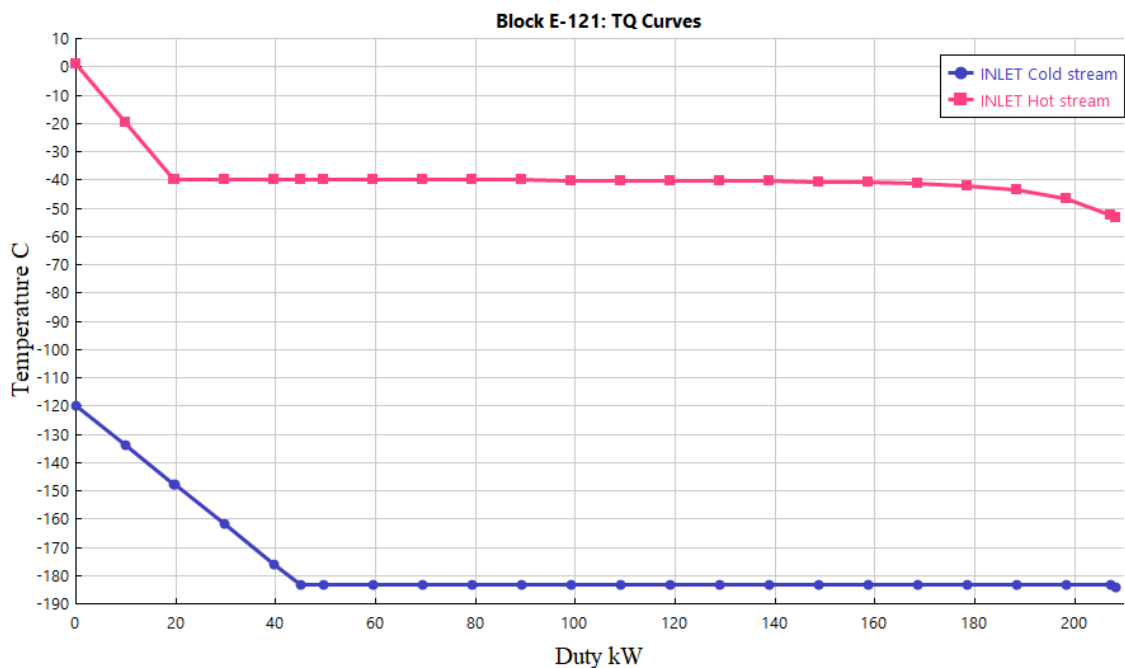
Výměník E-122 slouží k chlazení spalin na teplotu 1 °C, kdy je z kondenzována další část vody, která je odloučena v separátoru H-124. K chlazení se využívá GOX vystupující z výměníku E-121 Ohřátá směs GOX dále putuje do kompresoru. Výkon výměníku je 30 kW.



Graf 12: Pre-Comp: teplotní profil výměníku E-122.

8.3.7 Pre-Comp: výměník E-121

Ve výměníku tepla E-121 dochází k ochlazení spalin na $-53,15\text{ °C}$ (220 K). Zdrojem chladu je LOX. Ten se během chlazení spalin vypařuje a zahřívá a z výměníku odchází již plynný kyslík (GOX). 99,5 % spalin, které jsou tvořeny převážně oxidem uhličitým naopak kondenzují. Kondenzace a vypařování je dobře rozpoznatelné v teplotním profilu, kde se jeví jako vodorovná křivka. Výsledkem je kapalný oxid uhličitý o čistotě 99,1 %, který je separován v separátoru H-120. Nezkondenzovaná část spalin odchází jako inerty. Výkon výměníku je 208 kW.



Graf 13: Pre-Comp: teplotní profil výměníku E-121.

8.3.8 Pre-Comp: kompresor G-114

Kompresor G-114 stlačuje GOX z $0,1\text{ MPa}$ na 1 MPa . Při izoentropické účinnosti 80 % a mechanické účinnosti 90 % se proud ohřeje z $-87,2\text{ °C}$ na $127,1\text{ °C}$. Kompresor k tomu potřebuje výkon 167 kW.

8.3.9 Pre-Comp: kompresor G-115

Kompresor G-115 stlačuje zemní plyn z $0,3\text{ MPa}$ na 1 MPa . Při izoentropické účinnosti 80 % a mechanické účinnosti 90 % se proud ohřeje z 20 °C na 128 °C . Kompresor k tomu potřebuje výkon 54 kW.

8.4 Pre-Comp: porovnání jednostupňového a dvoustupňového kompresoru

Obecně lze říci, že dvoustupňové kompresory s mezichladičem jsou účinnější než jednostupňové a ke stlačení média na požadovaný tlak je zapotřebí menšího výkonu. Dvojstupňový kompresor s mezichladičem dokáže snížit potřebný příkon až o 20 až 30 %. Nasimuloval jsem i toto řešení s cílem ověřit potenciál snížení potřebného příkonu kompresoru. Zapojení linky s dvoustupňovým kompresorem a mezichladičem je prezentováno na obrázku 17.

Mezitolak, na který bude směs stlačovat první stupeň kompresoru vypočítám ze vztahu:

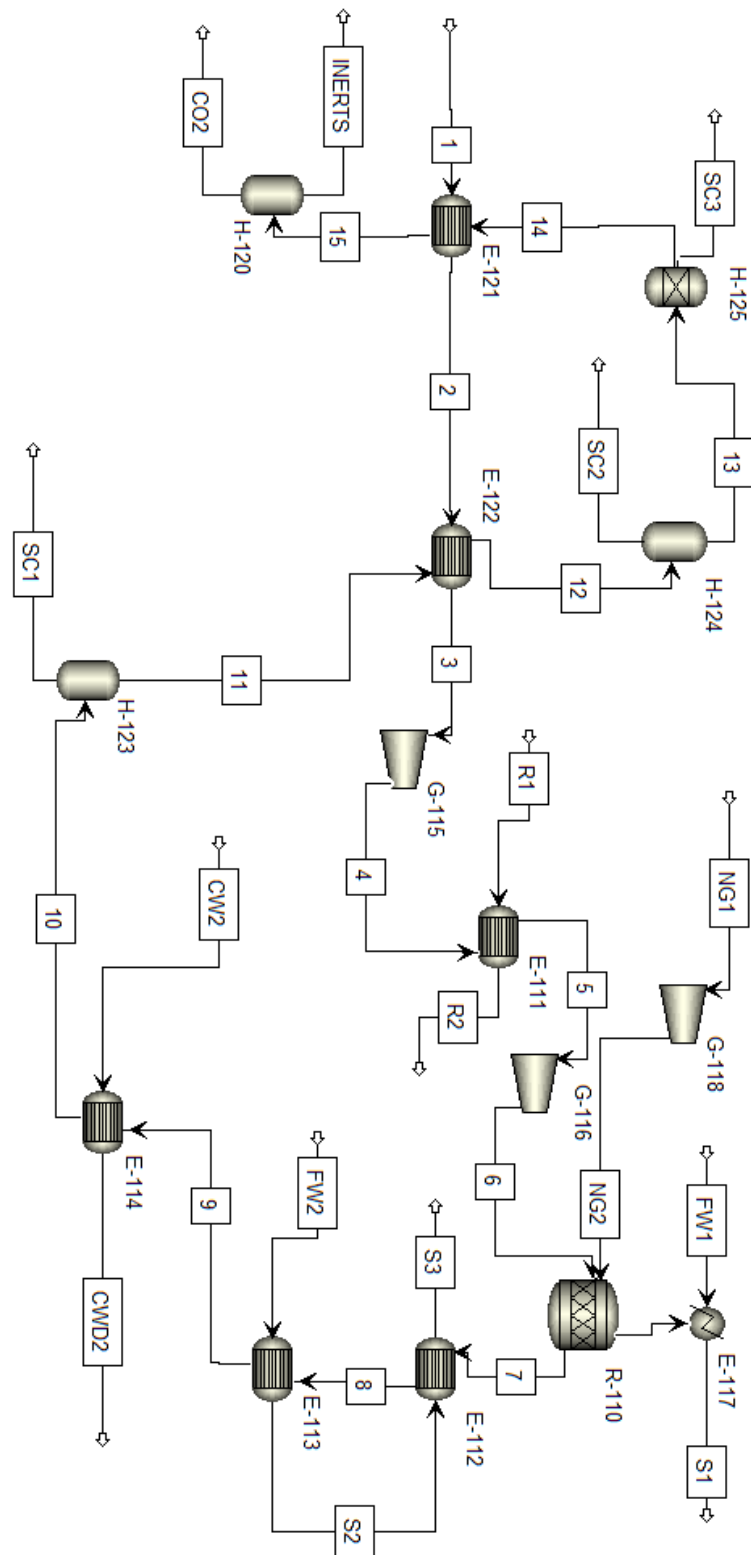
$$p_{1,5} = \sqrt{p_1 \cdot p_2} \quad (23)$$

Tlaky p_1 a p_2 zde představují tlaky na počátku a na konci stlačování. Tedy tlak na vstupu do prvního stupně kompresoru a výstupní tlak za druhým stupněm kompresoru. Stlačuji-li z 0,1 MPa na 1 MPa, bude mezitolak mezi prvním a druhým stupněm 0,316 MPa.

V tomto případě má směs výstupní teplotu z prvního stupně kompresoru cca 3 °C. Nemůžeme tedy v mezichladiči použít jako chladivo vodu. Bylo by nutné použít jiná chladiva jako čpavek nebo opět využít kapalný kyslík.

Pokud bychom GOX po stlačení v prvním stupni kompresoru zchladili o 30 °C, sníží se potřebný výkon oproti jednostupňovému kompresoru pouze o 4,7 kW, což jsou necelá 3 %.

Závěr tohoto pokusu je, že se zapojení dvojstupňového kompresoru v této aplikaci nevyplatí. Technologie se pak stává zbytečně složitou a s ušetřením pouze 3 % výkonu nedává zapojení smysl.



Obrázek 17: Technologie se stlačením před spalováním s dvojstupňovým kompresorem (Pre-Comp).

8.5 Řešení problému se zamrzající vodou

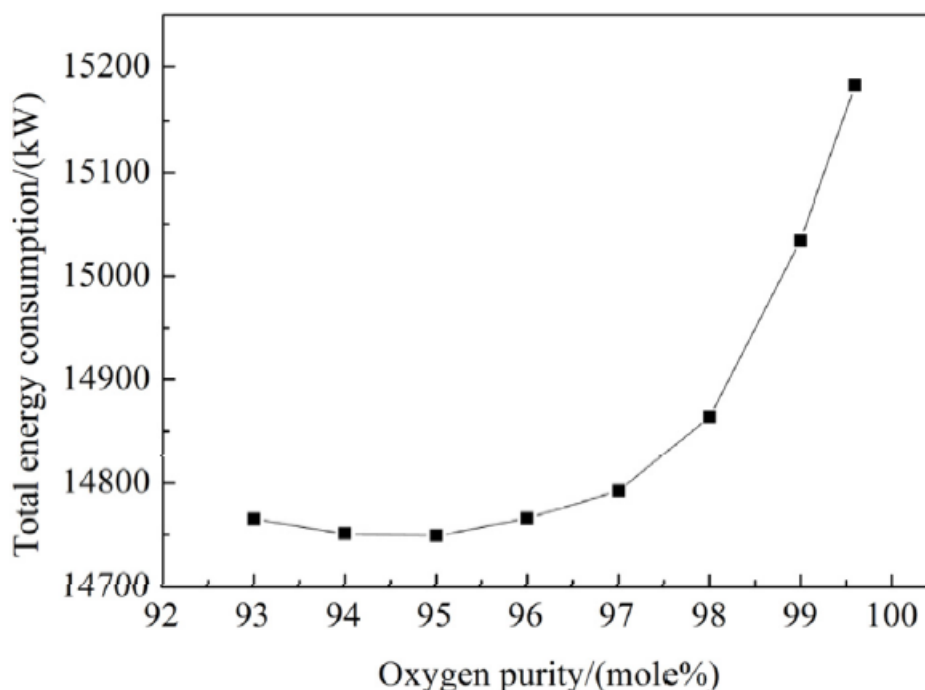
Problém se zamrzající vodou nastává ve výměníku E-121, který zchlazuje spaliny na teplotu $-53,15\text{ °C}$ (220 K). Pokud bychom ve spalinách nechali vodní páru, která se zde v malé koncentraci stále nachází i po separaci při 1 °C , docházelo by ve výměníku k její desublimaci. Na plochách výměníku by se tvořila námraza, která by zhoršovala prostup tepla. Tento jev se nazývá freezing fouling. Pokud k námraze dochází, je nutné proces v určitých intervalech zastavit a buď vyměnit danou trubku, kde dochází k námraze, nebo lze přepojit výměník na teplejší proud, který zajistí roztání námrazy. Těmto řešením se však snažíme vyhnout a snažíme se námraze zcela předejít.

Ideálním řešením je zajistit, aby vodní pára byla ve spalinách v tak nízké koncentraci, aby byl její rosný bod pod teplotou $-53,15\text{ °C}$. Tuto koncentraci zjistím ze vztahu (9), který jsem již použil v ověřovací studii v kapitole 6.

Saturační tlak vodní páry při $-53,15\text{ °C}$ je $2,655\text{ Pa}$. Koncentrace při celkovém tlaku 1 MPa pak činí $2,66\text{e-6}$, tj. $2,66\text{ ppm}$. Pro snížení koncentrace vodních par ve spalinách se předpokládá zapojení adsorbéru do technologie. Při předpokládané účinnosti adsorberu $99,7\%$ dosahuje koncentrace vodní páry ve spalinách hodnoty $1,7\text{e-6}$, tj. $1,7\text{ ppm}$, což odpovídá rosnému bodu $-56,5\text{ °C}$. Dle expertů z firmy Chart Ferox lze pomocí adsorpce dosáhnout rosného bodu až -70 °C .

8.6 Pre-Comp: využití LOX o jiné koncentraci kyslíku

Výše uvedené výsledky simulace technologie separace oxidu uhličitého s kompresí před spalováním platí pro LOX s koncentrací kyslíku $99,8\%$, který je standardně dodáván z jednotek kryogenní separace vzduchu. Čistota kyslíku silně ovlivňuje energetickou náročnost separace kyslíku, a tedy i cenu kyslíku. Závislost čistoty kyslíku na energetické náročnosti dle [20] je vyobrazena na grafu 14.



Graf 14: Graf závislosti čistoty kyslíku na spotřebě energie. [20]

Jak plyne z grafu 14, pro čistotu nad 97 % energetická náročnost prudce roste. Z hlediska spalování je použitelný i kyslík o nižší kvalitě. V případě velkých jednotek oxy-fuel spalování nebo jednotek s parciální oxidací se tak z ekonomických důvodů snižuje koncentrace kyslíku až na 95 %.

Z toho důvodu byla simulace provedena i pro jiné koncentrace kyslíku, a to pro kyslík o čistotě 95 % a 100 % za jinak stejných podmínek. Je třeba uvést, že čistý kyslík se běžně nepoužívá a simulace pro něj byla provedena pouze pro porovnání vlivu čistoty.

8.6.1 Kyslík o koncentraci 95 %

Jak již bylo uvedeno, kyslík o koncentraci 95 % je často využíván při spalování v kyslíkové atmosféře z důvodu úspory energie při separaci kyslíku ze vzduchu oproti kyslíku o čistotě 99,8 %. Pro simulaci bylo použito složení LOX (tabulka 13) dle [19].

Tabulka 13: Pre-Comp: Vliv čistoty LOX – složení LOX o čistotě 95 %. [19]

Prvek	mol. %
Kyslík (O ₂)	95
Argon (Ar)	4,97
Dusík (N ₂)	0,03

Nastavení simulace zůstalo nezměněno oproti simulaci s využitím LOX o čistotě 99,8 %. Jediný parametr, který musel být pozměněn je vstupní tok LOX. Tok musí být navýšen, aby zemní plyn beze zbytku vyhořel z důvodu menšího obsahu kyslíku.

Výsledkem simulace je separace CO₂ s účinností 84,5 %. Zkapalněný oxid uhličitý je separován o čistotě 98,5 %. Účinnost technologie tedy klesla o 15 % a čistota CO₂ o 0,6 %. Vzhledem k takto nízké účinnosti separace CO₂ použití 95 % LOX za těchto podmínek nemá smysl. Byla provedena řada simulací s cílem zjistit, zda by šlo zvýšit účinnost separace CO₂ změnou teploty a tlaku separace. Bylo zjištěno, že účinnost lze zvýšit vychlazením spalin na nižší teplotu nebo navýšením tlaku, při kterém dochází k separaci. S klesající teplotou a zvyšujícím se tlakem však klesá čistota separovaného CO₂. Výsledky simulací jsou sumárně uvedeny v tabulce 14.

8.6.2 Kyslík o koncentraci 100 %

LOX o čistotě 100 % se kryogenně nevyrábí a jeho použití je tedy jen čistě teoretické. Simulace pro LOX o čistotě 100 % byla provedena pouze pro porovnání a zjištění limitních hodnot. V případě použití 100 % kyslíku lze dosáhnout účinnosti separace 99,99 % a čistoty 99,33 % kapalného CO₂.

8.6.3 Vliv čistoty LOX

Výsledky simulace jsou přehledně uvedeny v tabulce 14. Z výsledků vyplývá podstatný vliv obsahu argonu na účinnost separace CO₂. V případě 99,8 % LOX sníží 2 desetiny procenta argonu v LOX účinnost separace o 0,3 %. Avšak v případě 95 % LOX přítomnost 4,97 % argonu v LOX sníží účinnost separace o 15 %.

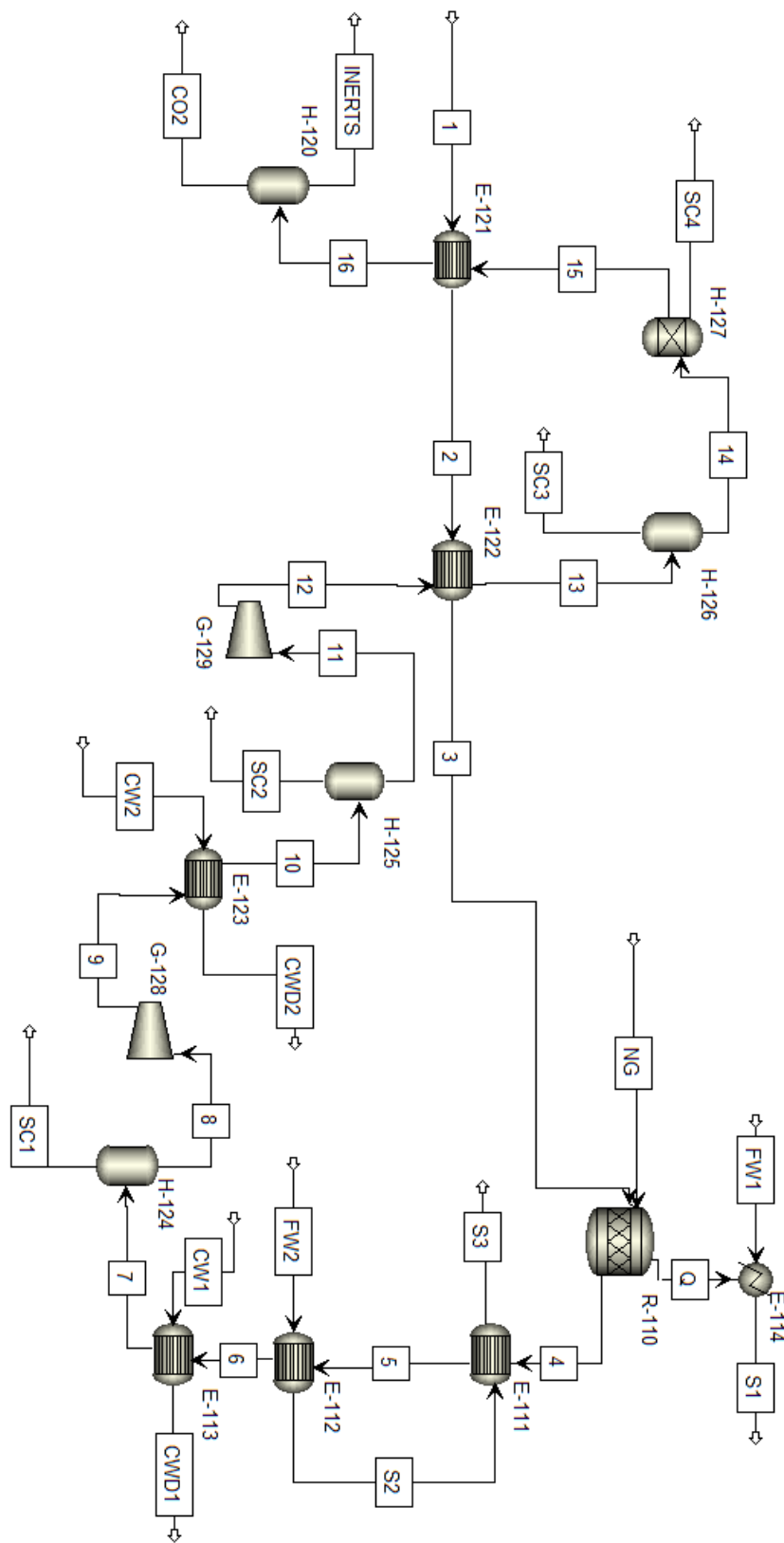
Tabulka 14: Pre-Comp: Vliv čistoty LOX – účinnosti separace CO₂ a čistota LCO₂.

LOX čistota [%]	Teplota spalin [K]	Tlak [MPa]	Účinnost [%]	Čistota LCO ₂ [%]
95	220	1	84,5	98,5
	205	1	96,1	97,24
	220	1,5	94,1	96,74
	205	1,6	98,4	95
99,8	220	1	99,68	99,14
100	220	1	99,99	99,33

9 Technologie s kompresí po spalováním

Blokové schéma technologie s kompresí po spalování, pro jejíž označení budu dále využívat zkratky Post-Comp, je prezentováno na obrázku 18.

Technologie funguje následným způsobem: LOX je dodáván z jednotky kryogenní separace vzduchu a skladován při tlaku 1 bar. LOX (proud 1) vstupuje do technologie při 89 K. Následně je ve výměnících E-121 a E-122 vypařován a ohříván. GOX poté vstupuje spolu se zemním plynem do reaktoru, kde je zemní plyn spalován v kyslíkové atmosféře při atmosférickém tlaku a teplotě 900 °C. Teplo je z reaktoru odváděno a využíváno k výrobě přehřáté páry ve výměníku E-114. Z reaktoru vystupují spaliny tvořené vodou, oxidem uhličitým, dusíkem, argonem a zbytkovým kyslíkem. Energie spalin je využita pro další výrobu přehřáté páry. Spaliny vstupují do přehříváku E-111. Zde se přehřívá pára, která vzniká v parogenerátoru E-112. Spaliny pokračují do výměníku E-113, kde jsou chlazeny vodou na 40 °C a v separátoru H-124 jsou zbaveny zkondenzované vody. Následuje komprese spalin ve dvoustupňovém kompresoru s mezichladičem na tlak 1 MPa. V prvním stupni kompresoru G-128 se spaliny stlačí na tlak 0,316 MPa. Spaliny jsou před vstupem do druhého stupně kompresoru G-129 zchlazeny vodou v mezichladiči E-123 na 40 °C a zbaveny vody separátorem H-125. Voda zkondenzovala, jelikož se zvýšením tlaku zvýšil i rosný bod vodní páry. Stlačené spaliny jsou následně zchlazeny výměníkem E-122 na 1 °C proudícím GOX. Zkondenzovaná voda je separována v separátoru H-126. V proudících spalinách se stále nacházejí vodní páry, kterých je nutno se zbavit. Pokud bychom se vodních par nezbavili, došlo by k jejich vymrzání a tzv. freezing foulingu. Za separátorem kondenzátu se tak nachází adsorbér H-127, který odseparuje zbytek vodních par na takovou koncentraci, aby nedocházelo k fázové přeměně par ani za nízkých teplot, kdy kondenzuje oxid uhličitý. Spaliny nyní mohou procházet výměníkem E-121, kde jsou zchlazeny na -53,15 °C pomocí LOX. Při této teplotě a tlaku 1 MPa dochází ke kondenzaci oxidu uhličitého, který je separován v separátoru H-120. Výsledným produktem je tedy kapalný oxid uhličitý a inertní plyny (kyslík, dusík, argon), které jsou vypuštěny do ovzduší.



Obrázek 18: Blokové schéma technologie kryogenní separace CO₂ se stlačením po spalování (Post-Comp).

9.1 Popis zařízení a proudů technologie Post-Comp

Tabulky 15 a 16 obsahují seznam jednotlivých zařízení a proudů spolu s popisem funkce.

Tabulka 15: Post-Comp: popis jednotlivých zařízení technologie.

Zařízení	Popis zařízení
E-111	Výměník tepla pro výrobu přehřáté páry (přehřívák)
E-112	Výměník tepla pro výrobu páry a ochlazení spalin vystupujících z reaktoru (parogenerátor)
E-113	Výměník tepla pro ochlazení spalin vodou
E-114	Výměník tepla pro výrobu páry (parogenerátor)
E-121	Výměník tepla pro zchlazení spalin a kondenzaci oxidu uhličitého a odpar LOX na GOX
E-122	Výměník tepla pro zchlazení spalin a kondenzaci vody a ohřev GOX
E-123	Mezichladič kompresoru
G-128	První stupeň spalinového kompresoru
G-129	Druhý stupeň spalinového kompresoru
H-120	Separátor zkondenzovaného oxidu uhličitého ze spalin
H-124	Separátor zkondenzované vody ze spalin
H-125	Separátor zkondenzované vody ze spalin
H-126	Separátor zkondenzované vody ze spalin
H-127	Adsorbční separátor vody ze spalin
R-110	Reaktor, ve kterém dochází ke spalování

Tabulka 16: Post-Comp: popis jednotlivých proudů technologie.

Proud	Popis proudu
1	Vstupní proud LOX do výměníku tepla
2	Proud GOX po odpaření a ohřátí
3	Proud GOX vstupující do reaktoru
4	Proud spalin vystupující z reaktoru a vstupující do přehříváku
5	Proud spalin vstupující do parogenerátoru
6	Proud spalin vstupující do chladiče
7	Proud spalin vstupující do separátoru
8	Proud spalin vstupující do prvního stupně kompresoru
9	Proud spalin vstupující do chladiče
10	Proud spalin vstupující do separátoru
11	Proud spalin vstupující do druhého stupně kompresoru
12	Proud spalin vstupující do chladiče
13	Proud spalin vstupující do separátoru
14	Proud spalin vstupující do adsorbéru
15	Proud spalin vstupující do chladiče
16	Proud směsi zkapalněného oxidu uhličitého a plyných inertních plynů vstupující do separátoru
CO2	Proud zkapalněného oxidu uhličitého vystupující ze separátoru
INERTS	Proud inertních plynů vystupující ze separátoru
NG	Proud zemního plynu vstupující do reaktoru
SC1	Proud odseparované zkondenzované vody ze spalin
SC2	Proud odseparované zkondenzované vody ze spalin
SC3	Proud odseparované adsorbované vody ze spalin
SC4	Proud odseparované zkondenzované vody ze spalin
FW1	Proud vody vstupující do parogenerátoru E-114
FW2	Proud vody vstupující do parogenerátoru E-112
CW1	Proud chladící vody vstupující do chladiče
CW2	Proud chladící vody vstupující do chladiče
CWD1	Proud chladící vody vystupující z chladiče
CWD2	Proud chladící vody vystupující z chladiče
S1	Proud páry vystupující z parogenerátoru
S2	Proud páry vystupující z parogenerátoru a vstupující do přehříváku
S3	Proud páry vystupující z přehříváku

9.2 Specifikace bloků simulace technologie Post-Comp

Nastavení jednotlivých bloků obsahuje tabulka 17. Složení zemního plynu se předpokládá stejné jako u technologie Pre-Comp viz tabulka 11. Předpokládá se použití kapalného kyslíku (LOX) o obsahu kyslíku 99,8 %.

Tabulka 17: Post-Comp: specifikace aparátů.

Zřízení	Blok Aspen Plus	Specifikace procesu
E-111	HeatX	Typ výpočtu: Shortcut Typ výměníku: Protiproudý Navýšení teploty studené strany: 10 °C
E-112	HeatX	Typ výpočtu: Shortcut Typ výměníku: Protiproudý Obsah parní frakce na výstupu studené strany: 100 %
E-113	HeatX	Typ výpočtu: Shortcut Typ výměníku: Protiproudý Výstupní teplota teplé strany: 40 °C
E-114	Heater	Typ: Tlakový Tlak: 0,5 MPa
E-121	HeatX	Typ výpočtu: Shortcut Typ výměníku: Protiproudý Výstupní teplota teplé strany: 220 K
E-122	HeatX	Typ výpočtu: Shortcut Typ výměníku: Protiproudý Výstupní teplota teplé strany: 1 °C
E-123	HeatX	Typ výpočtu: Shortcut Typ výměníku: Protiproudý Výstupní teplota teplé strany: 40 °C
G-128	Compr	Model: Kompresor Typ: Izoentropický Výstupní tlak: 0,316 MPa Izoentropická účinnost: 80 % Mechanická účinnost: 90 %
G-129	Compr	Model: Kompresor Typ: Izoentropický Výstupní tlak: 1 MPa Izoentropická účinnost: 80 % Mechanická účinnost: 90 %
H-120	Flash2	Teplota: 220 K Tlak: 1 MPa
H-124	Flash2	Teplota: 40 °C Tlak: 0,1 MPa
H-125	Flash2	Teplota: 40 °C Tlak: 0,316 MPa
H-126	Flash2	Teplota: 1 °C Tlak: 1 MPa
H-127	Sep	Podíl frakce v proudu W3: H ₂ O...99,8 % CO ₂ ...0 % N ₂ ...0 % O ₂ ...0 %
R-110	RStoic	Teplota: 900 °C Tlak: 0,1 MPa

Výpočtový model reaktoru RStoic (blok RStoic) předpokládá stejné reakce jako u technologie Pre-Comp, tj. (18) až (21). Dále se při výpočtu předpokládá dokonalé spalování spalitelných složek zemního plynu.

9.3 Výsledky simulace technologie Post-Comp

Simulace byla provedena pro nátok zemního plynu do reaktoru 951 Nm³/h. Vybrané vypočtené parametry jednotlivých proudů jsou uvedeny v tabulce 18. Koncentrace jednotlivých složek v proudech jsou uváděny v mol. %. Koncentrace uhlovodíků zde neuvádím. Ve všech proudech jsou nulové krom proudu NG. Koncentrace v proudu NG jsou v tabulce 11. Vypočtené parametry aparátů jsou popsány v samostatných kapitolách.

Tabulka 18: Post-Comp: výsledky proudů simulace technologie.

Proud	Hmotnostní tok [kg/h]	Teplota [°C]	Tlak [MPa]	N ₂	CO ₂	O ₂	H ₂ O	Ar
1	2766	-184	0,1	0	0	99,8	0	0,2
2	2766	-120	0,1	0	0	99,8	0	0,2
3	2766	17	0,1	0	0	99,8	0	0,2
4	3489	900	0,1	0,23	34,1	99,8	65,6	0,13
5	3489	895	0,1	0,23	34,1	≈ 0	65,6	0,13
6	3489	90	0,1	0,23	34,1	≈ 0	65,6	0,13
7	3489	40	0,1	0,23	34,1	≈ 0	65,6	0,13
8	2012	40	0,1	0,62	92,7	≈ 0	6,3	0,36
9	2012	164	0,316	0,62	92,7	≈ 0	6,3	0,36
10	2012	40	0,316	0,62	92,7	≈ 0	6,3	0,36
11	1975	40	0,316	0,64	96,9	≈ 0	2	0,38
12	1975	163	1	0,64	96,9	≈ 0	2	0,38
13	1975	1	1	0,64	96,9	≈ 0	2	0,38
14	1958,3	1	1	0,66	98,9	≈ 0	0,06	0,39
15	1957,8	1	1	0,66	99	≈ 0	1,2e-6	0,39
16	1957,8	-53	1	0,66	99	≈ 0	1,2e-6	0,39
CO ₂	1949	-53	1	0,51	99,1	≈ 0	1,2e-6	0,34
INERTS	8,94	-53	1	29,5	61,8	0,06	≈ 0	8,7
NG	723	20	1	0,7	1	0	0	0
SC1	1477	40	1	≈ 0	≈ 0	≈ 0	99,99	≈ 0
SC2	37	40	1	≈ 0	≈ 0	≈ 0	99,99	≈ 0
SC3	16	1	1	≈ 0	≈ 0	≈ 0	99,99	≈ 0
SC4	0,5	1	1	0	0	0	100	0
FW1	10615	20	0,5	0	0	0	100	0
FW2	1585	20	0,5	0	0	0	100	0
CW1	12971	20	0,5	0	0	0	100	0
CW2	900	20	0,5	0	0	0	100	0
CWD1	12971	87	0,5	0	0	0	100	0
CWD2	900	101	0,5	0	0	0	100	0
S1	10615	163	0,5	0	0	0	100	0
S2	1585	153	0,5	0	0	0	100	0
S3	1585	163	0,5	0	0	0	100	0

9.3.1 Účinnost separace CO₂ technologie Post-Comp

Účinnost separace CO₂ je počítána dle následujícího vztahu:

$$\eta = 1 - \frac{\dot{n}_{CO_2,INERTS}}{\dot{n}_{CO_2,4}} \quad (24)$$

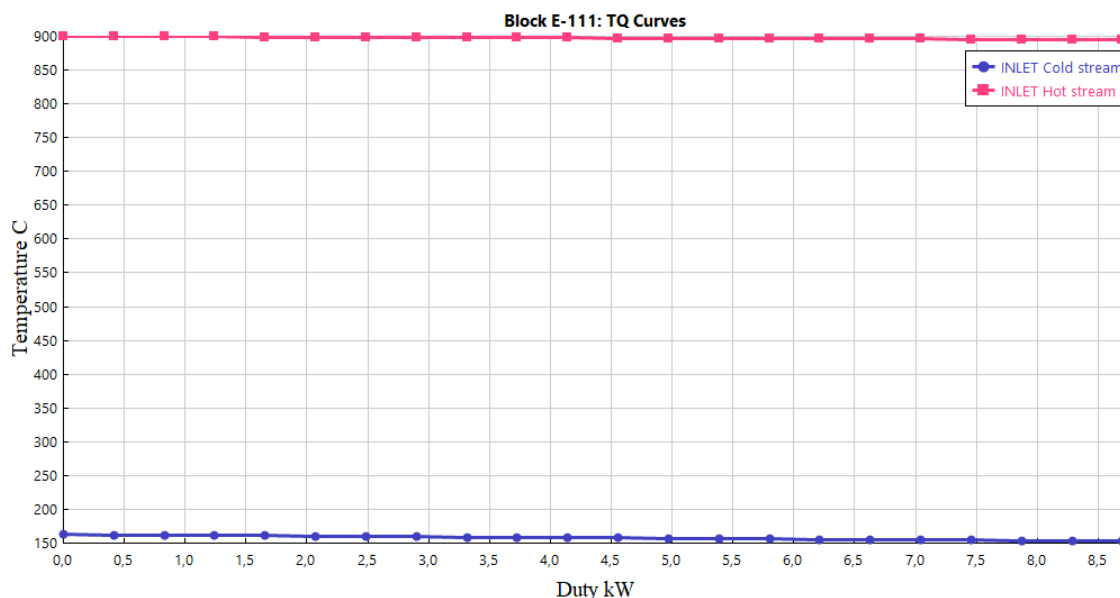
kde $\dot{n}_{CO_2,INERTS}$ je molární tok plynného oxidu uhličitého, který je vypouštěn do ovzduší, $\dot{n}_{CO_2,4}$ je molární tok oxidu uhličitého, který vychází ze spalovací komory.

Tok CO₂ ve spalinách z reaktoru je 44,142 kmol/h, tj. 1942,7 kg/h. Do vzduchu je vypouštěno 0,142 kmol/h CO₂, což odpovídá 6,25 kg/h. Separace dosahuje účinnosti 99,68 %, což je větší účinnost, než které dosahují ostatní dostupné technologie separace CO₂. Téměř veškerý separovaný oxid uhličitý odchází z technologie ve formě kapaliny (proud CO₂) o čistotě 99,14 %. Nečistotami je převážně dusík a argon rozpuštěný v kapalném CO₂. Malá část CO₂, cca 0,003 kg/h, je odseparována již ve zkondenzované vodě, kde je rozpuštěna.

Na účinnost separace má vliv přebytek kyslíku při spalování. V případě přebytku kyslíku 10 % vůči stechiometrii, účinnost separace CO₂ klesne na 70 %. Účinnost separace CO₂ roste s rostoucím tlakem a klesající teplotou spalin při separaci. Teplota však nesmí klesnout pod teplotu tuhnutí oxidu uhličitého ve směsi spalin.

9.3.2 Post-Comp: výměník E-111

Výměník E-111 funguje jako přehřívák páry. Spaliny (proud 4) předávají teplo páře (proud S2) vytvořené v parogenerátoru a ohřívají ji o 10 °C. Výkon výměníku je 8,7 kW. Vývoj teplot je znázorněn na grafu teplotního profilu výměníku (graf 15).

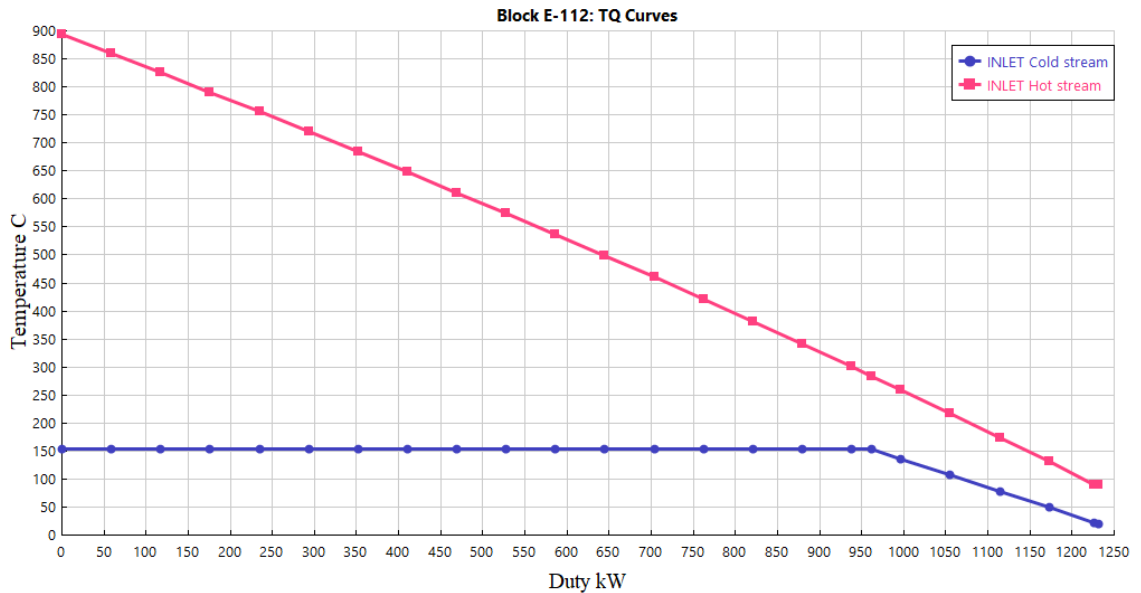


Graf 15: Post-Comp: teplotní profil výměníku E-111.

9.3.3 Post-Comp: výměník E-112

Výměník tepla E-112 funguje jako parogenerátor. Spaliny předávají teplo vodě, která se vypařuje. Z výměníku odchází sytá pára (proud S1) o tlaku 0,5 MPa a 153 °C, která odchází do přehříváku. Proces vypařování je dobře viditelný na teplotním profilu (graf 16), kde studený proud nezvyšuje svou teplotu, ale veškeré teplo se využije na odpar. Část

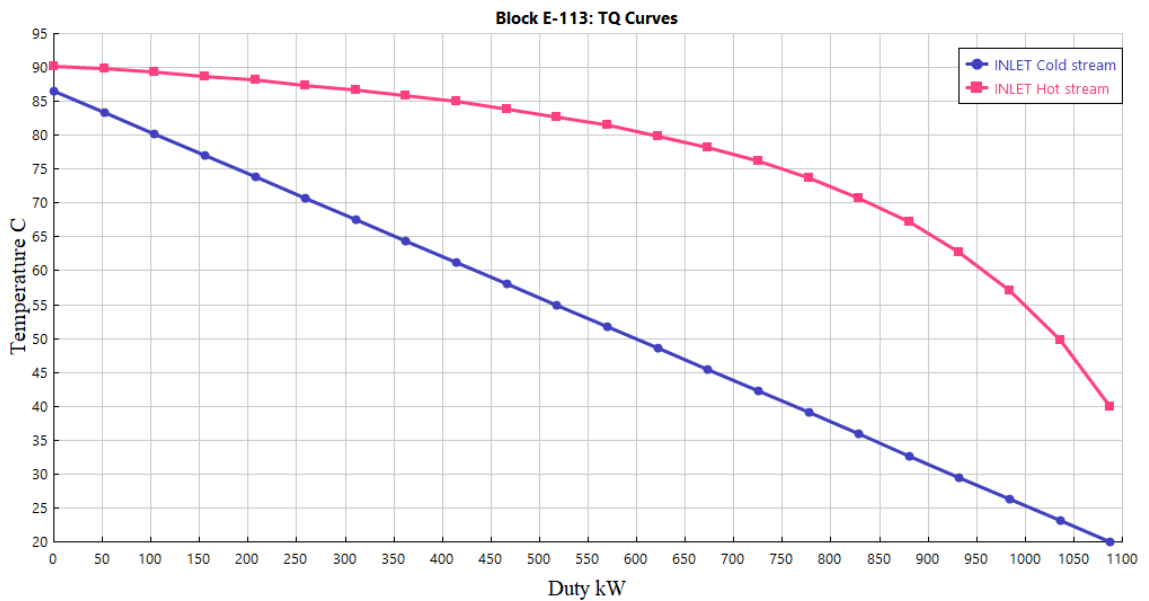
spalin začíná na konci výměníku kondenzovat. Voda je po další kondenzaci spalin ve výměníku E-113 separována v separátoru H-124. Výkon výměníku E-112 je 1231 kW.



Graf 16: Post-Comp: teplotní profil výměníku E-112.

9.3.4 Post-Comp: výměník E-113

Ve výměníku E-113 dochází k ochlazení spalin vodou na teplotu 40 °C. Během tohoto procesu dochází ke kondenzaci vody ve spalinách. Voda je následně separována v separátoru H-124. Chladící voda odchází z výměníku o teplotě 87 °C. Výkon výměníku je 1087 kW.



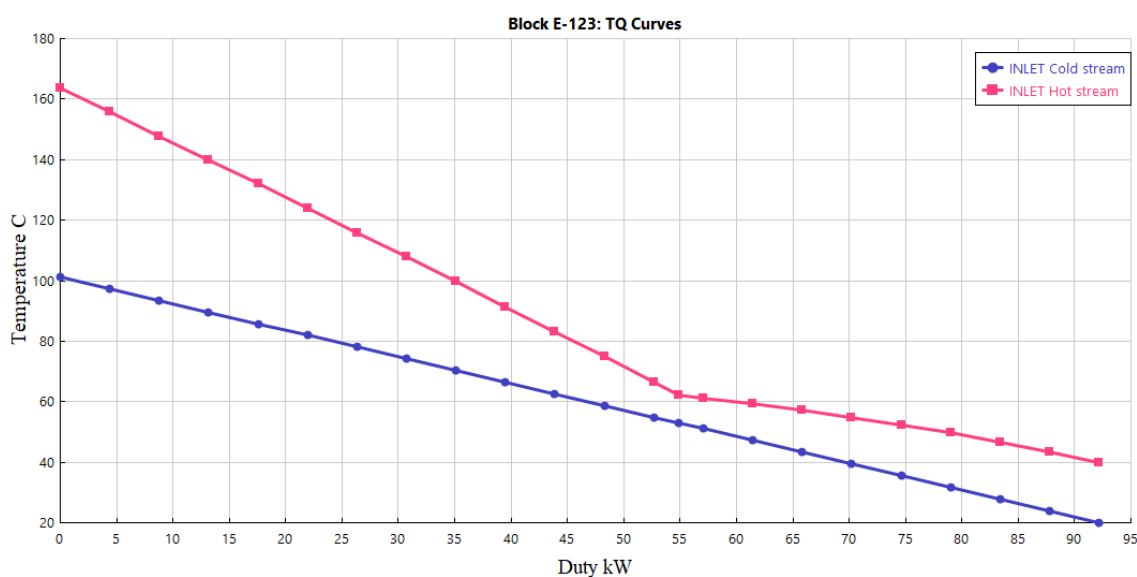
Graf 17: Post-Comp: teplotní profil výměníku E-113.

9.3.5 Post-Comp: výměník E-114

Ve výměníku E-114 je využíváno teplo získané spalováním v reaktoru. Při předpokládaném spalování 951 Nm³/h zemního plynu se získá tepelný výkon 8303 kW, který je využit pro výrobu 10,62 t/h přehřáté páry o teplotě 163 °C a tlaku 500 kPa. Ve srovnání s technologií Pre-Comp je získaný tepelný výkon nižší v důsledku nižší teploty kyslíku a zemního plynu na vstupu do reaktoru.

9.3.6 Post-Comp: výměník E-123

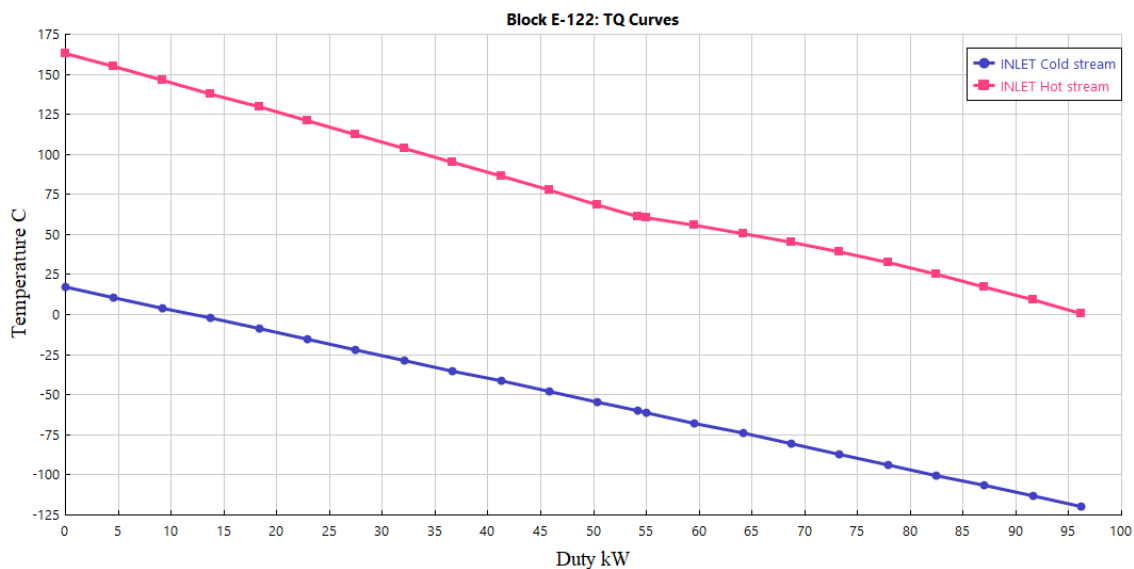
Výměník E-123 slouží k ochlazení spalín mezi stupni kompresoru vodou. Spaliny jsou po kompresi na 0,316 MPa v prvním stupni zchlazeny na 40 °C. Následně je ze spalín odseparována voda v separátoru H-125. Voda kondenzuje, jelikož se zvýšila teplota rosného bodu z důvodu zvýšení tlaku. Výkon výměníku je 92 kW.



Graf 18: Post-Comp: teplotní profil výměníku E-123.

9.3.7 Post-Comp: výměník E-122

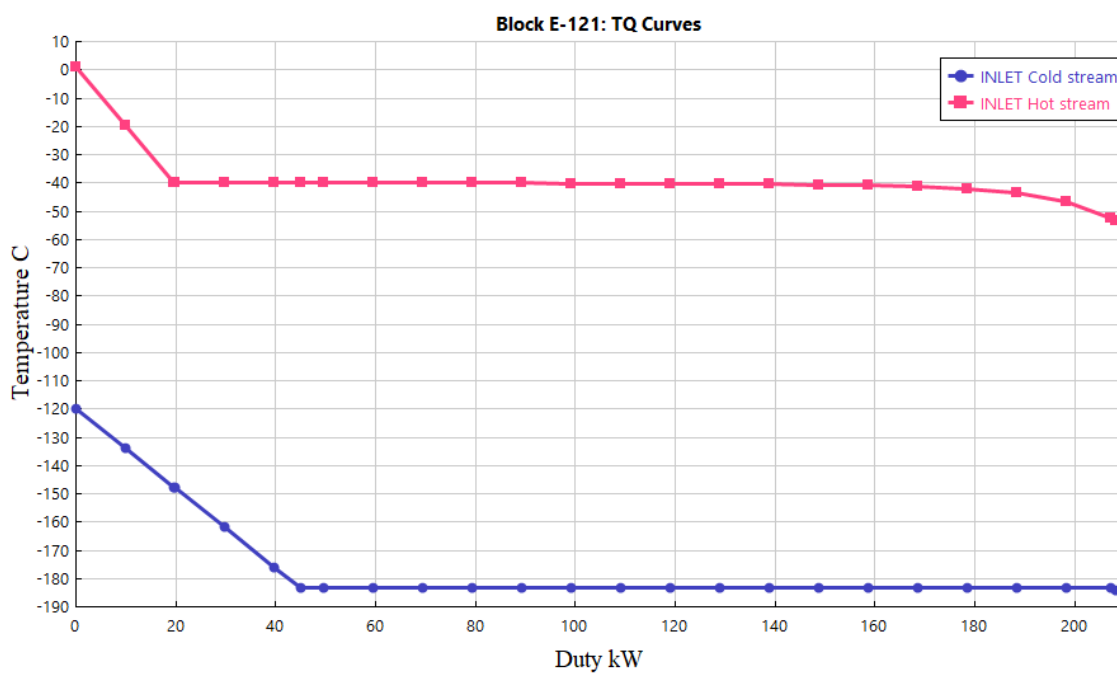
Výměník E-122 slouží k chlazení spalín na teplotu 1 °C, kdy je zkondenzována další voda, která je následně odloučena v separátoru H-126. K chlazení se využívá GOX vystupující z výměníku E-121. Spaliny se chladí z teploty 163 °C, kdy využíváme veškerého chladicí potenciálu GOX, který poté vstupuje do reaktoru o teplotě 17 °C. Výkon výměníku je 96 kW.



Graf 19: Post-Comp: teplotní profil výměníku E-122.

9.3.8 Post-Comp: výměník E-121

Ve výměníku tepla E-121 dochází k ochlazení spalin na $-53,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (220 K). Zdrojem chladu je LOX. Ten se během chlazení spalin vypařuje a zahřívá a z výměníku odchází již plynný kyslík (GOX). 99,5 % spalin, které jsou tvořeny převážně oxidem uhličitým naopak kondenzují. Kondenzace a vypařování je dobře rozpoznatelné na grafu teplotního profilu (graf 20), kde se jeví jako vodorovná křivka. Výsledkem je kapalný oxid uhličitý o čistotě 99,1 %, který je separován v separátoru H-120. Výkon výměníku je 208 kW.



Graf 20: Post-Comp: teplotní profil výměníku E-121.

9.3.9 Post-Comp: kompresor G-118

První stupeň kompresoru G-118 stlačuje spaliny z 0,1 MPa na 0,316 MPa. Při izoentropické účinnosti 80 % a mechanické účinnosti 90 % se proud ohřeje z 40 °C na 163,5 °C. Kompresor k tomu potřebuje výkon 72,3 kW.

9.3.10 Post-Comp: kompresor G-119

Druhý stupeň kompresoru G-119 stlačuje spaliny z 0,316 MPa na 1 MPa. Při izoentropické účinnosti 80 % a mechanické účinnosti 90 % se proud ohřeje z 40 °C (výstupní teplota spalin z mezichladiče) na 163,2 °C. Kompresor k tomu potřebuje výkon 68,2 kW.

9.4 Post-Comp: Porovnání jednostupňového a dvoustupňového kompresoru

Stejně jako u předchozí technologie jsem i zde porovnal zapojení s jednostupňovým a dvoustupňovým kompresorem s mezichladičem. Schéma se zapojením jednostupňového kompresoru je na obrázku 19.

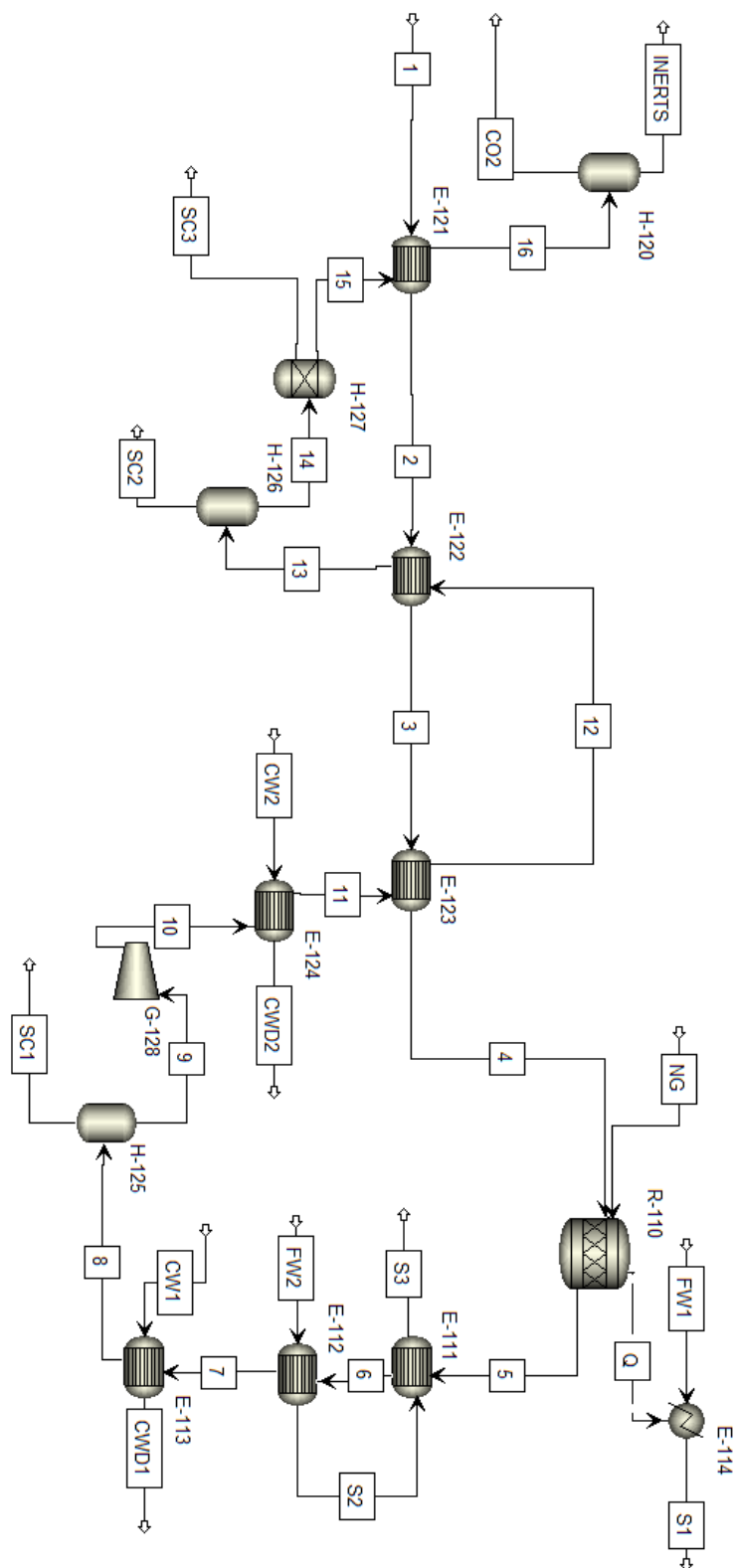
Tlak, na který bude směs stlačovat první stupeň kompresoru vypočítám ze vztahu:

$$p_{1,5} = \sqrt{p_1 \cdot p_2} \quad (25)$$

Stlačuji-li z 0,1 MPa na 1 MPa, bude mezitlak mezi prvním a druhým stupněm 0,316 MPa.

Na rozdíl od předchozí technologie, u technologie Post-Comp není problém s nízkou teplotou stlačovaného média. Ke chlazení z teploty 163,5 °C mohu využít chladící vodu. Spaliny po kompresi chladím na teplotu před kompresí, tedy 40 °C

Potřebný výkon kompresoru při dvoustupňové kompresi je 140,8 kW. Potřebný výkon kompresoru při jednostupňové kompresi je 156 kW. Ušetřím tak 9,7 % výkonu. Volím toto řešení, ačkoliv by výkon měl být ideálně nižší o více jak 20 %, jak se uvádí.



Obrázek 19: Technologie se stlačením po spalování s jednostupňovým kompresorem (Post-Comp).

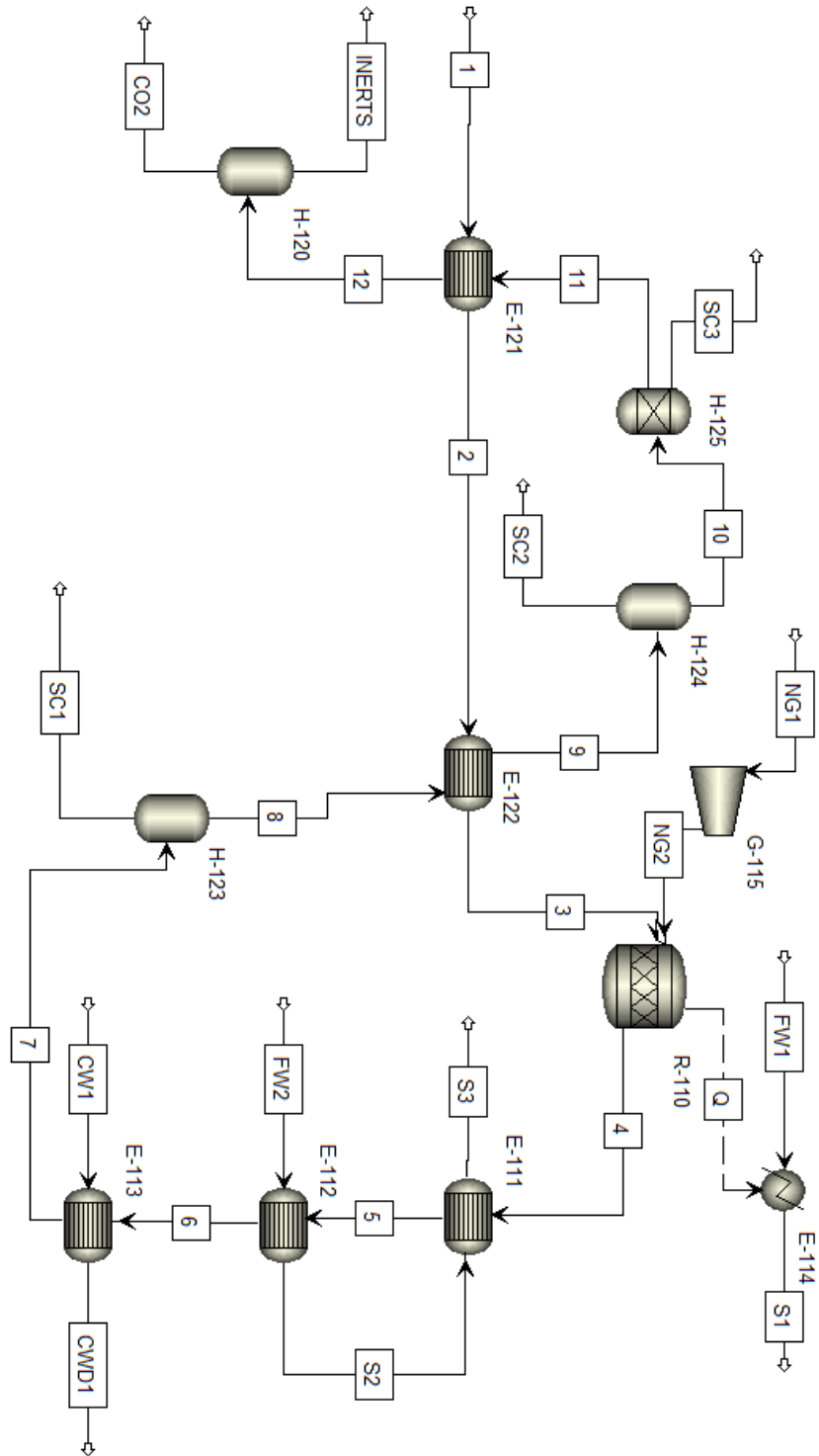
9.5 Post-Comp: využití LOX o jiné koncentraci kyslíku

Účinnosti separace při využití LOX o jiné koncentraci jsou stejné jako u předchozí technologie Pre-Comp. Výsledky viz kapitola 8.6.

10 Technologie bez komprese

U předchozích dvou technologií jsem vycházel z předpokladu, že mám k dispozici LOX o atmosférickém tlaku a ke stlačení na 1 MPa, při kterém lze separovat oxid uhličitý ve formě kapaliny, musí dojít v průběhu procesu buď před spalováním, nebo po spalování. Skladovací nádrže však běžně pracují za zvýšeného tlaku. Většina velkoobjemových nádrží, které dodává česká firma Chart Ferro, může pracovat až při tlaku 1,7 MPa. Nabízí se tedy ověřit další možnost technologie, kde bychom využili již stlačeného kapalného kyslíku a ušetřili bychom výkonu na kompresorech. Pro tuto technologii, kterou budu dále označovat NoComp a která je prezentována na obrázku 20, byla provedena simulace popsána níže.

Technologie funguje následujícím způsobem. LOX (proud 1) vstupuje do technologie při zvýšeném tlaku 1 MPa a teplotě 119 K. Teplota je vyšší než u předchozích technologií Pre-Comp a Post-Comp, jelikož vyšší tlak zapříčiní vyšší teplotu vypařování kapalného kyslíku z nádrže. Následně je LOX ve výměnících E-121 a E-122 vypařován a ohříván. Zplyněný kyslík (GOX) poté vstupuje spolu se zemním plynem do reaktoru. Zemní plyn je před vstupem do reaktoru stlačen z 0,3 MPa na 1 MPa. V reaktoru je zemní plyn spalován v kyslíkové atmosféře při tlaku 1 MPa a teplotě 900 °C. Teplo generované v reaktoru je odváděno a využito na výrobu přehřáté páry. Z reaktoru vystupují spaliny tvořené vodou, oxidem uhličitým, dusíkem, argonem a zbytkovým kyslíkem. Energie spalin je využita pro další výrobu přehřáté páry. Spaliny vstupují do přehříváku E-111. Zde se přehřívá pára, která vzniká v parogenerátoru E-112. Spaliny pokračují do výměníku E-113, kde jsou chlazeny vodou na 75 °C a v separátoru H-123 jsou zbaveny zkondenzované vody. Následuje zchlazení spalin na teplotu 1 °C proudem GOX a separace zkondenzované vody separátorem H-124 a separace vodní páry adsorbérem H-125. Spaliny ochuzené o vodní páru vstupují do výměníku E-121, kde jsou zchlazeny na -53,15 °C proudem LOX. Dochází ke kondenzaci oxidu uhličitého, který je separován v separátoru H-120. Výsledným produktem je tedy kapalný oxid uhličitý a inertní plyny (kyslík, dusík, argon), které jsou vypuštěny do ovzduší.



Obrázek 20: Blokové schéma technologie bez komprese NoComp.

10.1 Popis zařízení a proudů technologie NoComp

Tabulky 19 a 20 obsahují seznam jednotlivých zařízení a proudů spolu s popisem funkce.

Tabulka 19: NoComp: popis jednotlivých zařízení technologie.

Zařízení	Popis zařízení
E-111	Výměník tepla pro výrobu přehřáté páry (přehřívák)
E-112	Výměník tepla pro výrobu páry a ochlazení spalin vystupujících z reaktoru (parogenerátor)
E-113	Výměník tepla pro ochlazení spalin vodou
E-114	Výměník tepla pro výrobu páry (parogenerátor)
E-121	Výměník tepla pro zchlazení spalin a kondenzaci oxidu uhličitého a odpar LOX na GOX
E-122	Výměník tepla pro zchlazení spalin a kondenzaci vody a ohřev GOX
G-115	Kompresor pro stlačení zemního plynu
H-120	Separátor zkondenzovaného oxidu uhličitého ze spalin
H-123	Separátor zkondenzované vody ze spalin
H-124	Separátor zkondenzované vody ze spalin
H-125	Adsorbér vodních par ze spalin
R-110	Reaktor, ve kterém dochází ke spalování

Tabulka 20: NoComp: popis jednotlivých proudů technologie.

Proud	Popis proudu
1	Vstupní proud LOX do výměníku tepla
2	Proud GOX po odpaření a ohřátí
3	Proud GOX vstupující do reaktoru
4	Proud spalin vystupující z reaktoru a vstupující do přehříváku
5	Proud spalin vstupující do parogenerátoru
6	Proud spalin vstupující do chladiče
7	Proud spalin vstupující do separátoru
8	Proud spalin vstupující do chladiče
9	Proud spalin vstupující do separátoru
10	Proud spalin vstupující do adsorbéru
11	Proud spalin vstupující do chladiče
12	Proud směsi zkapalněného oxidu uhličitého a plyných inertních plynů vstupující do separátoru
CO2	Proud zkapalněného oxidu uhličitého vystupující ze separátoru
INERTS	Proud inertních plynů vystupující ze separátoru
NG1	Proud zemního plynu vstupující do kompresoru
NG2	Proud zemního plynu vstupující do reaktoru
SC1	Proud odseparované zkondenzované vody ze spalin
SC2	Proud odseparované zkondenzované vody ze spalin
SC3	Proud odseparované adsorbované vody ze spalin
FW1	Proud vody vstupující do parogenerátoru E-114
FW2	Proud vody vstupující do parogenerátoru E-112
CW1	Proud chladící vody vstupující do chladiče
CWD1	Proud chladící vody vystupující z chladiče
S1	Proud páry vystupující z parogenerátoru
S2	Proud páry vystupující z parogenerátoru a vstupující do přehříváku
S3	Proud páry vystupující z přehříváku

10.2 Specifikace bloků simulace technologie NoComp

Specifikace jednotlivých bloků – aparátů je uvedena v tabulce 21. Složení zemního plynu se předpokládá stejné jako v předchozích simulacích, viz tabulka 11. Předpokládá se opět použití kapalného kyslíku (LOX) o obsahu kyslíku 99,8 %.

Tabulka 21: NoComp: specifikace aparátů.

Zřízení	Blok Aspen Plus	Specifikace procesu
E-111	HeatX	Typ výpočtu: Shortcut Typ výměníku: Protiproudý Navýšení teploty studené strany: 10 °C
E-112	HeatX	Typ výpočtu: Shortcut Typ výměníku: Protiproudý Obsah parní frakce na výstupu studené strany: 100 %
E-113	HeatX	Typ výpočtu: Shortcut Typ výměníku: Protiproudý Výstupní teplota teplé strany: 95 °C
E-114	Heater	Typ: Tlakový Tlak: 0,5 MPa
E-121	HeatX	Typ výpočtu: Shortcut Typ výměníku: Protiproudý Výstupní teplota teplé strany: 220 K
E-122	HeatX	Typ výpočtu: Shortcut Typ výměníku: Protiproudý Výstupní teplota teplé strany: 1 °C
G-115	Compr	Model: Kompresor Typ: Izoentropický Výstupní tlak: 1 MPa Izoentropická účinnost: 80 % Mechanická účinnost: 90 %
H-120	Flash2	Teplota: 220 K Tlak: 1 MPa
H-123	Flash2	Teplota: 95 °C Tlak: 1 MPa
H-124	Flash2	Teplota: 1 °C Tlak: 1 MPa
H-125	Sep	Podíl frakce v proudu W3: H ₂ O...99,8 % CO ₂ ...0 % N ₂ ...0 % O ₂ ...0 %
R-110	RStoic	Teplota: 900 °C Tlak: 1 MPa

Výpočtový model reaktoru RStoic (blok RStoic) předpokládá stejné reakce jako u technologie Pre-Comp, tj. (18) až (21). Dále se při výpočtu předpokládá dokonalé spalování spalitelných složek zemního plynu.

10.3 Výsledky simulace technologie NoComp

Simulace byla provedena pro nátok zemního plynu do reaktoru 951 Nm³/h. Vybrané vypočtené parametry jednotlivých proudů jsou uvedeny v tabulce 22. Koncentrace jednotlivých složek v proudech jsou uváděny v mol. %. Koncentrace uhlovodíků zde neuvádím. Ve všech proudech jsou nulové krom proudu NG. Koncentrace v proudu NG jsou v tabulce 11. Vypočtené parametry aparátů jsou popsány v samostatných kapitolách.

Tabulka 22: NoComp: výsledky proudů simulace technologie NoComp.

Proud	Hmotnostní tok [kg/h]	Teplota [°C]	Tlak [MPa]	N ₂	CO ₂	O ₂	H ₂ O	Ar
1	2766	-184	1	0	0	99,8	0	0,2
2	2766	-111	1	0	0	99,8	0	0,2
3	2766	30	1	0	0	99,8	0	0,2
4	3489	900	1	0,23	34,1	99,8	65,6	0,13
5	3489	895	1	0,23	34,1	≈ 0	65,6	0,13
6	3489	179	1	0,23	34,1	≈ 0	65,6	0,13
7	3489	95	1	0,23	34,1	≈ 0	65,6	0,13
8	2030	95	1	0,6	90,6	≈ 0	8,4	0,36
9	2030	1	1	0,6	90,6	≈ 0	8,4	0,36
10	1957,3	1	1	0,6	98,9	≈ 0	0,06	0,39
11	1956,8	1	1	0,66	99	≈ 0	1,2e-6	0,38
12	1956,8	-53	1	0,66	99	≈ 0	1,2e-6	0,38
CO2	1948	-53	1	0,51	99,1	≈ 0	1,2e-6	0,34
INERTS	8,96	-53	1	29,5	61,8	0,06	≈ 0	8,7
NG1	723	20	0,3	0,7	1	0	0	0
NG2	723	128	1	0,7	1	0	0	0
SC1	1459	95	1	≈ 0	≈ 0	≈ 0	99,99	≈ 0
SC2	73	1	1	≈ 0	≈ 0	≈ 0	99,99	≈ 0
SC3	0,5	1	1	≈ 0	≈ 0	≈ 0	99,99	≈ 0
FW1	10683	20	0,5	0	0	0	100	0
FW2	1441	20	0,5	0	0	0	100	0
CW1	6845	20	0,5	0	0	0	100	0
CWD1	6845	141	0,5	0	0	0	100	0
S1	10683	163	0,5	0	0	0	100	0
S2	1441	153	0,5	0	0	0	100	0
S3	1441	163	0,5	0	0	0	100	0

10.3.1 Účinnost separace CO₂ technologie NoComp

Účinnost separace vypočítám dle vztahu (18), který byl použit u předchozích technologií.

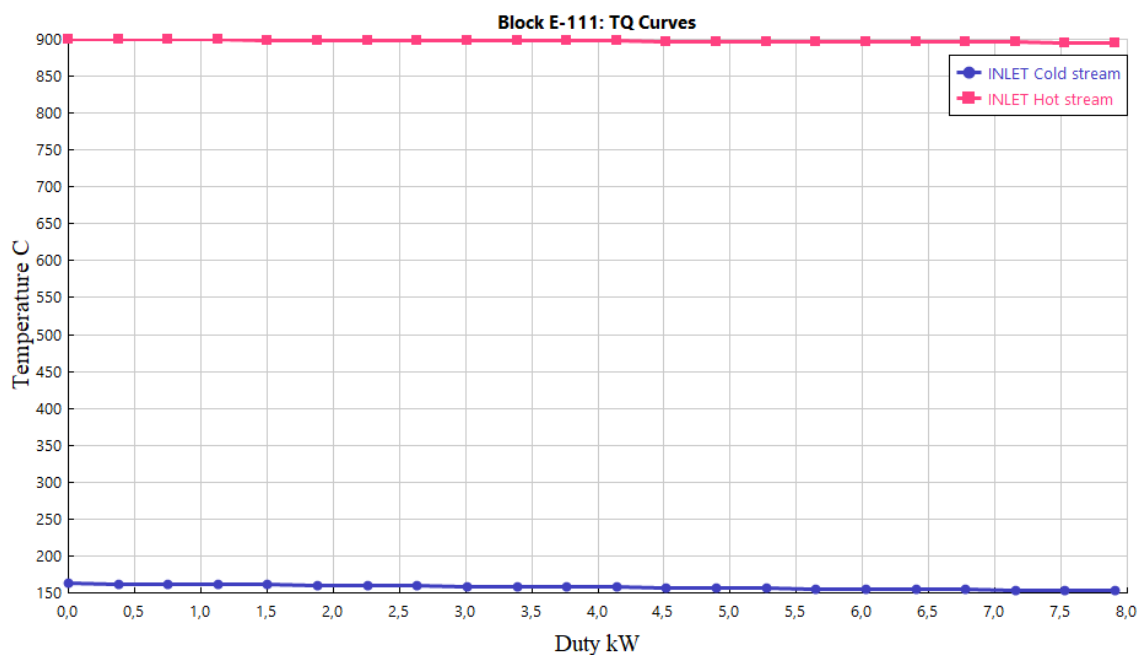
Tok CO₂ ve spalinách z reaktoru je 44,142 kmol/h, tj. 1942,7 kg/h. Do vzduchu je vypouštěno 0,142 kmol/h CO₂, což odpovídá 6,25 kg/h. Separace dosahuje účinnosti

99,68 %, což je větší účinnost, než které dosahují ostatní dostupné technologie separace CO₂. Téměř veškerý separovaný oxid uhličitý odchází z technologie ve formě kapaliny (proud CO2) o čistotě 99,14 %. Nečistotami je převážně dusík a argon. Malá část CO₂, cca 0,852 kg/h, je odseparována již ve zkondenzované vodě, kde je rozpuštěna.

Účinnost technologie NoComp a čistota separovaného CO₂ se neliší od technologií Pre-Comp a Post-Comp. Technologie se od ostatních liší převážně ušetřením výkonu na kompresorech. Jiné jsou i výkony ve výměnících tepla a množství chladicí vody.

10.3.2 NoComp: výměník E-111

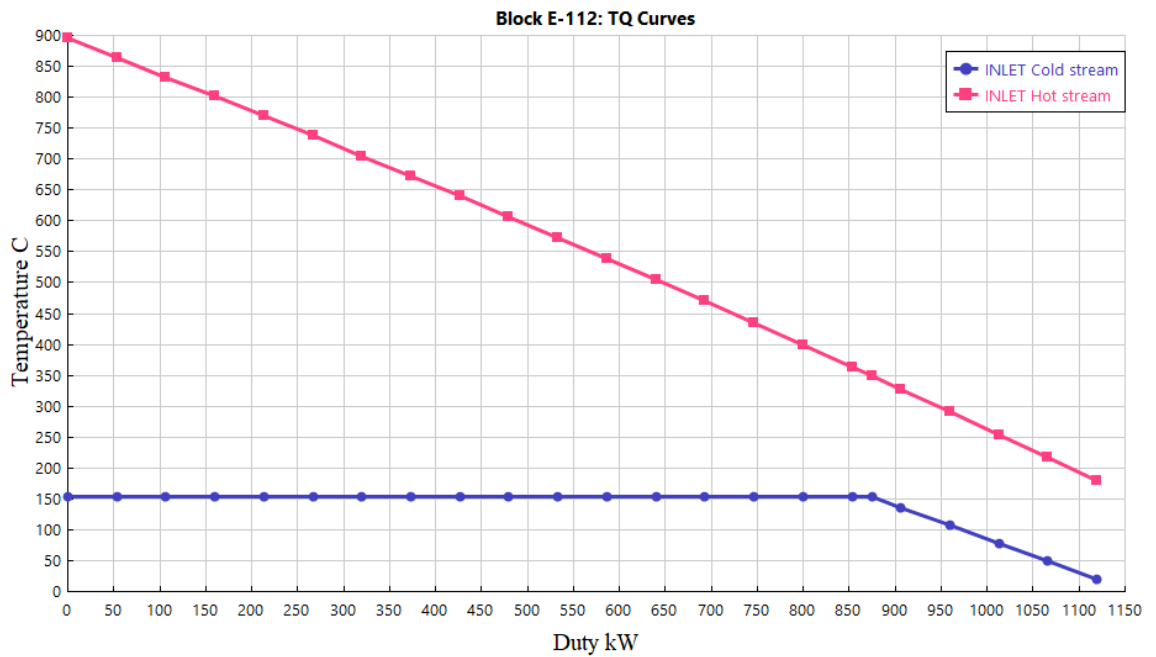
Výměník E-111 funguje jako přehřívák páry. Spaliny (proud 4) předávají teplo páře (proud S2) vytvořené v parogenerátoru a ohřívají ji o 10 °C. Výkon výměníku je 7,9 kW. Vývoj teplot je znázorněn na grafu teplotního profilu výměníku (graf 21).



Graf 21: NoComp: teplotní profil výměníku E-111.

10.3.3 NoComp: výměník E-112

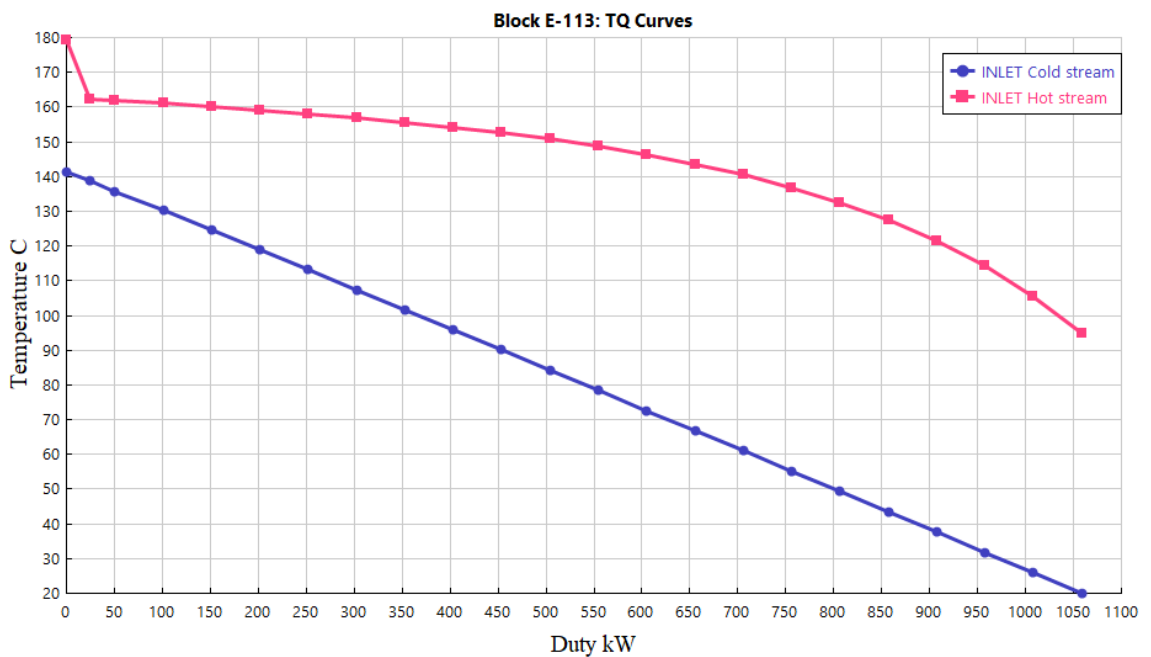
Výměník tepla E-112 funguje jako parogenerátor. Spaliny předávají teplo vodě, která se vypařuje. Z výměníku odchází sytá pára (proud S1) o tlaku 0,5 MPa a 153 °C, která odchází do přehříváku. Proces vypařování je dobře viditelný na teplotním profilu (graf 21), kde studený proud nezvyšuje svou teplotu, ale veškeré teplo se využije na odpar. Voda je po další kondenzaci spalin ve výměníku E-113 separována v separátoru H-123. Výkon výměníku E-112 je 1119 kW.



Graf 22: NoComp: teplotní profil výměníku E-112.

10.3.4 NoComp: výměník E-113

Ve výměníku E-113 dochází k ochlazení spalin vodou na teplotu 95 °C. Během tohoto procesu dochází ke kondenzaci vody ve spalinách. Voda je následně separována v separátoru H-123. Oproti ostatním technologiím, kde jsou spaliny chlazeny na teplotu 40 °C, je teplota spalin po chlazení vyšší. Důvodem je potřeba ohřevu GOX na teplotu kolem 20 °C. Spaliny o nižší teplotě by GOX dostatečně neohřály. Chladicí voda odchází z výměníku o teplotě 141 °C. Výkon výměníku je 1059 kW.



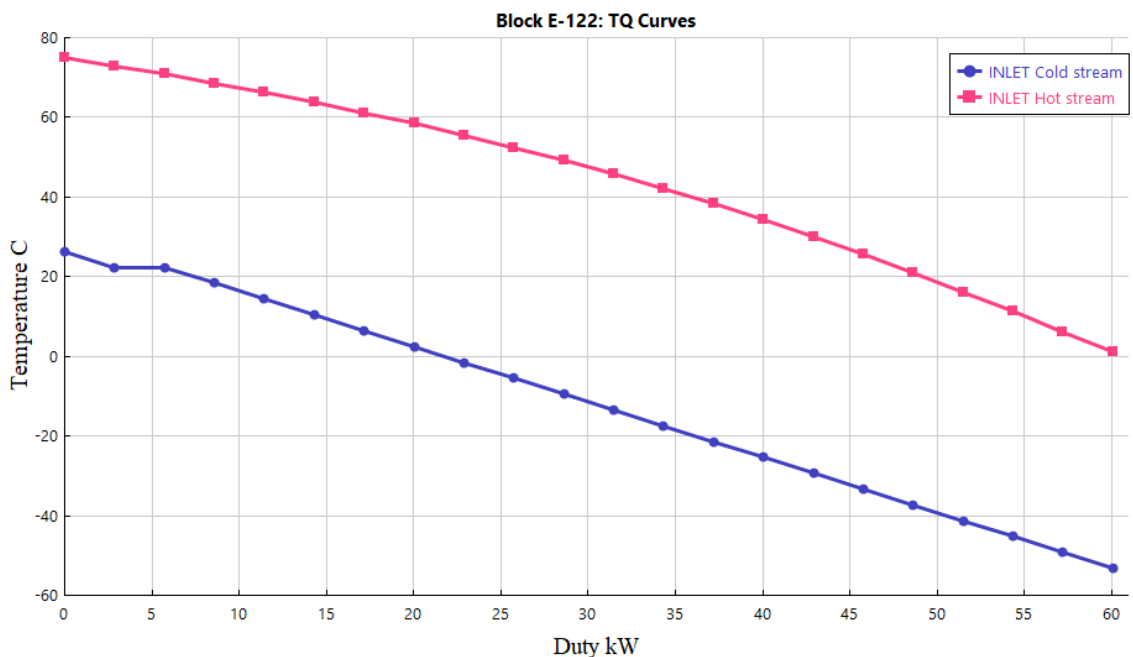
Graf 23: NoComp: teplotní profil výměníku E-113.

10.3.5 NoComp: výměník E-114

Ve výměníku E-114 je využíváno teplo získané spalováním v reaktoru. Při předpokládaném spalování $951 \text{ Nm}^3/\text{h}$ zemního plynu se získá tepelný výkon 8357 kW , který je využit pro výrobu $10,68 \text{ t/h}$ přehřáté páry o teplotě 163 °C a tlaku 500 kPa .

10.3.6 NoComp: výměník E-122

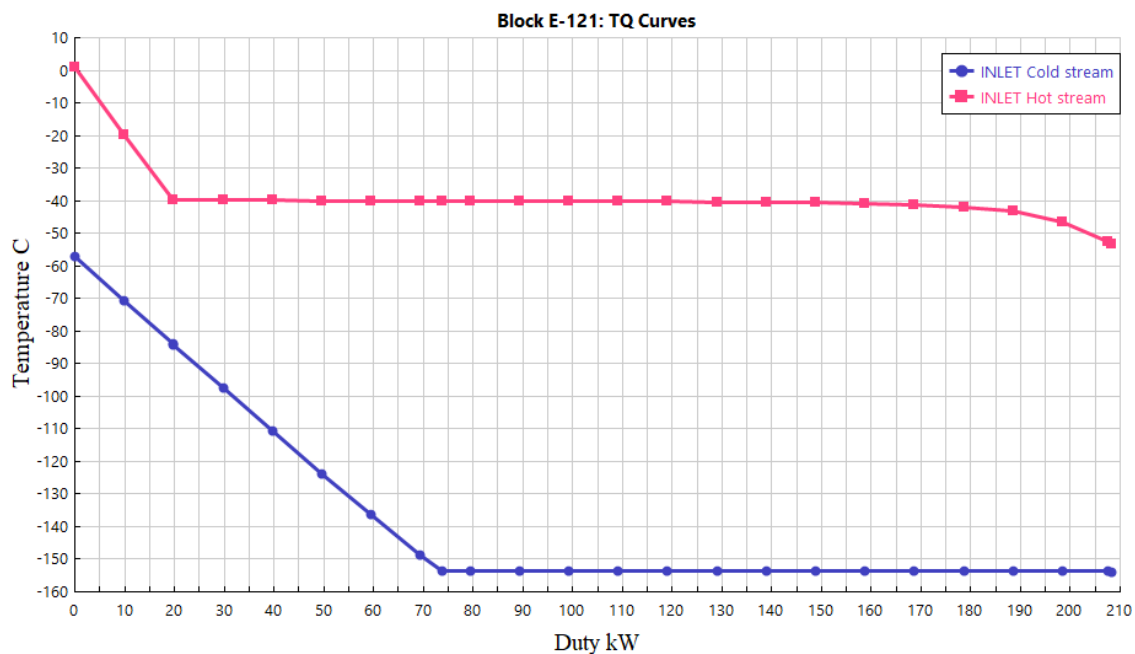
Výměník E-122 slouží k chlazení spalin na teplotu 1 °C , kdy je separována další z kondenzovaná voda v separátoru H-124. K chlazení se využívá GOX vystupující z výměníku E-121. Spaliny se chladí z teploty 75 °C , kdy využíváme veškerého chladicí potenciálu GOX, který poté vstupuje do reaktoru o teplotě 26 °C . Výkon výměníku je 60 kW .



Graf 24: NoComp: teplotní profil výměníku E-122.

10.3.7 NoComp: výměník E-121

Ve výměníku tepla E-121 dochází k ochlazení spalin na $-53,15 \text{ °C}$ (220 K). Zdrojem chladu je LOX. Ten se během chlazení spalin vypařuje a zahřívá a z výměníku odchází GOX. $99,5 \%$ spalin, které jsou tvořeny převážně oxidem uhličitým naopak kondenzují. Kondenzace a vypařování jsou dobře rozpoznatelné v teplotním profilu, kde se jeví jako vodorovná křivka. Na rozdíl od LOX při atmosférickém tlaku, kdy k vypařování dochází při teplotě 90 K , při tlaku 1 MPa k vypařování dochází při 120 K . Výsledkem je kapalným oxid uhličitý o čistotě $99,1 \%$, který je separován v separátoru H-120. Výkon výměníku je 208 kW .



Graf 25: NoComp: teplotní profil výměníku E-121.

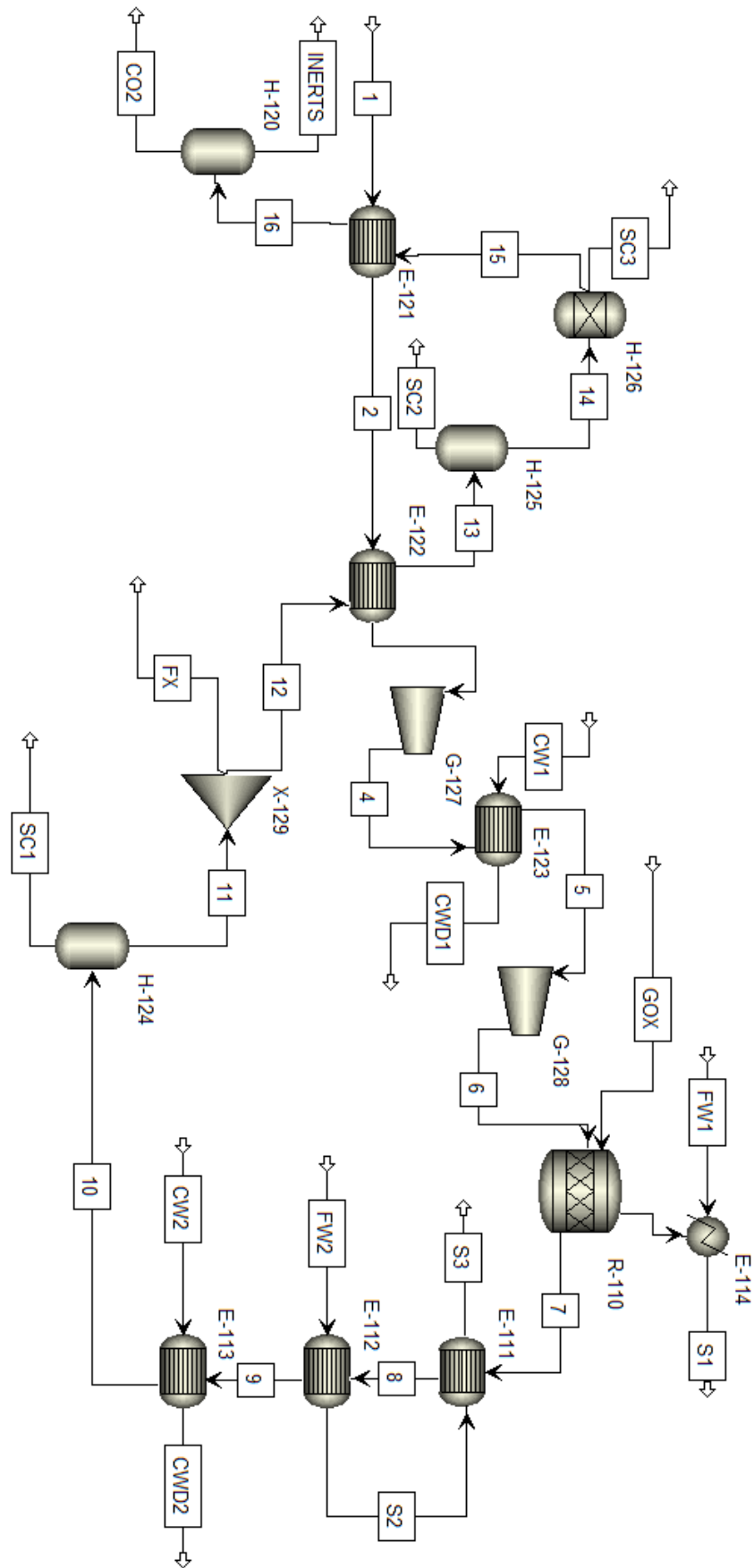
10.3.8 Pre-Comp: kompresor G-115

Kompresor G-115 stlačuje zemní plyn z 0,3 MPa na 1 MPa. Při izoentropické účinnosti 80 % a mechanické účinnosti 90 % se proud ohřeje z 20 °C na 128 °C. Kompresor k tomu potřebuje výkon 54 kW.

11 Technologie s využitím chladu LNG

Dle ověřovací studie chlad uložený v kapalném zemním plynu (LNG) nestačí k ochlazení spalin na teplotu 220 K. Přesto byla provedena simulace s cílem zjistit, kolik procent spalin by dokázalo LNG zchladit na teplotu kondenzace CO₂ a vykondenzovat.

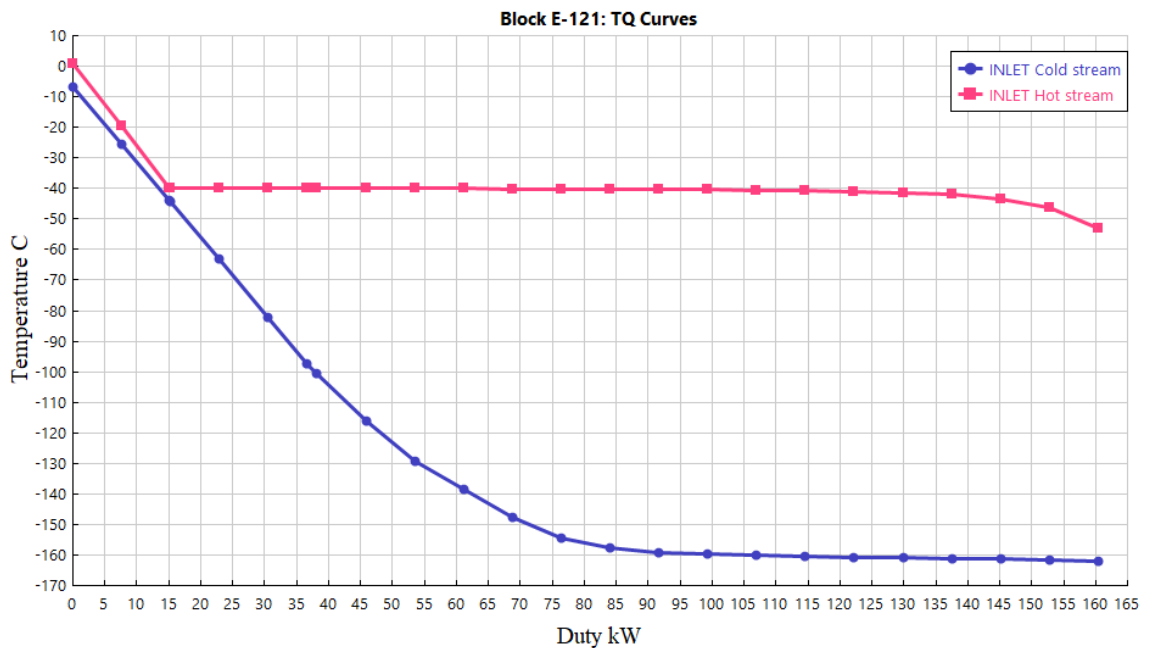
Technologie na obrázku 21 funguje následujícím způsobem. LNG (proud 1) vstupuje do technologie při atmosférickém tlaku a teplotě 111 K. Následně je ve výměnících E-121 a E-122 vypařován a ohříván. Zemní plyn je poté stlačen ve dvojstupňovém kompresoru na 1 MPa. Plyn je mezi kompresory chlazen vodou. Zemní plyn poté vstupuje spolu s GOX do reaktoru, kde je zemní plyn spalován v kyslíkové atmosféře při tlaku 1 MPa a teplotě 900 °C. Předpokládaná teplota GOX na vstupu do reaktoru je 20 °C. Generované teplo je odvedeno a využito k výrobě přehřáté páry. Z reaktoru vystupují spaliny tvořené vodou, oxidem uhličitým, dusíkem, argonem a zbytkovým kyslíkem. Energie spalin je využita pro další výrobu přehřáté páry. Spaliny vstupují do přehříváku E-111. Zde se přehřívá pára, která vzniká v parogenerátoru E-112. Spaliny pokračují do výměníku E-113, kde jsou chlazeny vodou na 40 °C a v separátoru H-124 jsou zbaveny zkondenzované vody. Poté jsou spaliny rozděleny na 2 proudy. Jeden proud pokračuje do technologie a je zchlazován zemním plynem, druhý je veden mimo tuto technologii na zpracování spalin jiným způsobem nebo s jiným zdrojem chladu. Následuje zchlazení spalin na teplotu 1 °C zemním plynem, separace zkondenzované vody separátorem H-125 a separace vodní páry adsorbérem H-126. Spaliny ochuzené o vodní páru vstupují do výměníku E-121, kde jsou zchlazeny na -53,15 °C proudem LNG. Dochází ke kondenzaci oxidu uhličitého, který je separován v separátoru H-120. Výsledným produktem je tedy kapalný oxid uhličitý a inertní plyny (kyslík, dusík, argon), které jsou vypuštěny do ovzduší.



Obrázek 21: Blokové schéma technologie s využitím chladu LNG.

11.1 Výsledky technologie s využitím chladu LNG

Simulací bylo zjištěno, že LNG dokáže zchladit na teplotu kondenzace oxidu uhličitého pouze 77 % spalin. Teplotní profily ve výměníku E-121 při průchodu 77 % spalin jsou vyobrazeny na grafu 26. Jak plyne z grafu 26, limitním faktorem je dosažitelná teplotní diference mezi studeným a horkým proudem ve výměníku v oblasti teplot $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pokud bychom průtok spalin zvýšili, výměník již nebude funkční.



Graf 26: Teplotní profil výměníku E-121 technologie s využitím chladu LNG.

12 Porovnání technologií a diskuse výsledků

V rámci mé diplomové práce jsem navrhl několik variant kryogenní separace CO_2 . Vybrané výsledky provedených simulací, účinnosti separace jednotlivých technologií, čistoty separovaného CO_2 , výkonnosti kompresorů a množství vyprodukované přehřáté páry, jsou uvedeny v tabulce 23. Vzhledem k tomu, že byl analyzován i vliv čistoty LOX, číslo za názvem technologie značí obsah kyslíku v LOX, např. označení Pre-Comp 95 205/1,6 technologii s kompresí před spalováním, s obsahem kyslíku v LOX 95 %, s teplotou separace 205 K a tlakem 2 MPa.

Tabulka 23: Porovnání technologií separace CO₂.

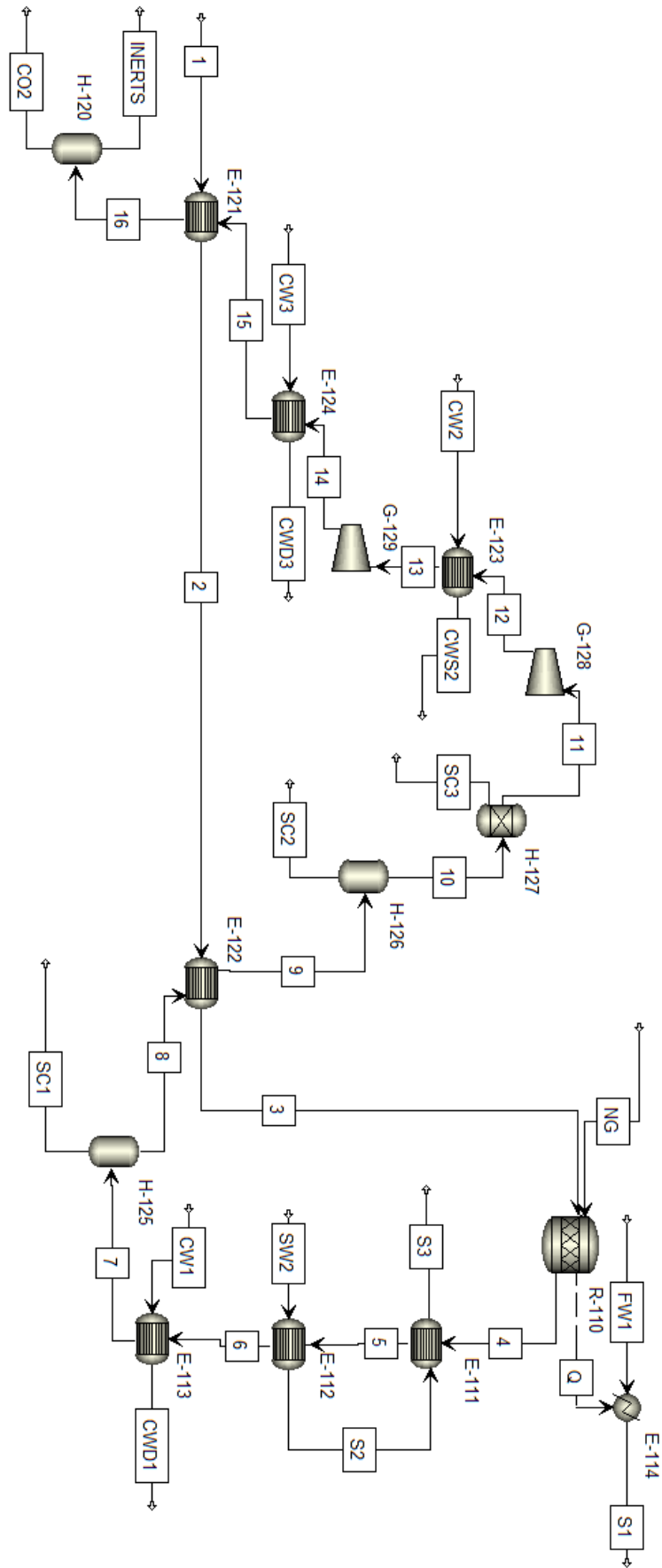
Technologie	Účinnost separace [%]	Čistota CO ₂ [%]	Výkon kompresorů [kW]	Množství páry [t/h]
Pre-Comp 99,8	99,68	99,14	221	12,29
Pre-Comp 100	99,99	99,3	244	12,28
Pre-Comp 95	84,59	98,5	185	12,21
Pre-Comp 95 _{205/1,6}	98,43	95	287	12,27
Post-Comp	99,68	99,14	141	12,20
NoComp	99,68	99,14	-	12,12

Z hlediska účinnosti separace a čistoty CO₂ jsou technologie Pre-Comp 99,8, Post-Comp a NoComp srovnatelné.

Porovnám-li technologie podle množství vyrobené páry, vychází nejlépe technologie Pre-Comp. Důvodem je vyšší teplota vstupních plynů do izotermického reaktoru, které jsou ohřáty vlivem komprese. Vyšší teploty kyslíku a zemního plynu lze však docílit i optimalizací technologie s předehřevem vstupních proudů spaliny, kterou lze aplikovat na všechny simulované technologie. Proto tuto výhodu nepovažuji za příliš důležitou.

Z hlediska potřebného výkonu kompresoru se nejlépe jeví technologie NoComp, tedy technologie bez využití kompresoru, kde využívám již stlačeného kapalného kyslíku v zásobníku. Technologie dosahuje stejné účinnosti jako ostatní s využitím menšího počtu aparátů, čímž lze snížit investiční náklady a provozní náklady na elektřinu pro kompresory. Problémem této technologie může být menší flexibilita v řízení procesu a účinnosti separace. Bez kompresorů nelze zvýšit tlak pro zvýšení účinnosti separace a lze tedy jen omezeně manipulovat s teplotou separace oxidu uhličitého.

U technologií Pre-Comp a Post-Comp jsou k dispozici kompresory, které umožňují zvýšit tlak separace oxidu uhličitého. Technologie Pre-Comp je však omezena pracovním tlakem adsorbéru, který je u většiny výrobců 1,6 MPa. Technologie Post-Comp na rozdíl od technologie Pre-Comp umožňuje stlačit spaliny až po separaci vody ze spalin. Ke stlačení může dojít až po separaci adsorbérem a kompresory tak nejsou ničím omezeny. Blokové schéma takové technologie je na obrázku 22.



Obrázek 22: Blokové schéma technologie se stlačením po separaci vody.

13 Závěr

Cílem práce bylo vypracovat literární rešerši se zaměřením na technologie separace CO₂ ze spalin s podrobnějším zpracováním kryogenní separace CO₂ a na základě poznatků z rešerše, navrhnout vlastní koncept kryogenní separace, a jeho proveditelnost ověřit simulací.

V první části práce je prezentována literární rešerše se zaměřením zejména na používané technologie kryogenní separace CO₂. Principem v současnosti používaných technologií je desublimace CO₂ při atmosférickém tlaku a jeho separace ve formě ledu, následné zplynění a opětovné zchlazení a stlačení na tlak, při kterém CO₂ existuje v kapalném skupenství.

Na základě poznatků z rešerše byla navržena nová technologie, která se výrazně liší od stávajících technologií a používaný princip desublimace obchází. Technologie předpokládá oxy-fuel spalování zemního plynu (fosilního nebo syntetického) a dostupnost plynu a kyslíku ve formě kryogenních kapalin. Kryogenní kapaliny dodávají potřebný chlad pro zchlazení spalin na teplotu kondenzace CO₂ bez potřeby chladících oběhů. Tento koncept využívá energii uloženou v kapalném plynu a tu se snaží maximálně využít z hlediska energie a minimalizace emisí skleníkového plynu CO₂. Technologie umožňuje získat přímo kapalný oxid uhličitý. Další charakteristikou nového konceptu je možnost propojení s technologií dlouhodobého ukládání energie ve formě kapalných plynů.

V další části práce bylo jednoduchým způsobem pomocí entalpické a hmotové bilance za zjednodušujících předpokladů ověřeno, že navržený koncept je smysluplný a lze dosáhnout požadovaného účinku separace CO₂. Na základě těchto charakteristik byly navrženy dvě technologie, a to se stlačením plynu a kyslíku před spalováním a se stlačením spalin po spalování. Bylo zjištěno, že pro zchlazení spalin postačuje chlad uložený v kapalném kyslíku. Zemní plyn může být dopravován z potrubní sítě.

Dále byly provedeny detailní simulace v programu Aspen Plus. Oxid uhličitý byl separován při teplotě -53,15 °C a tlaku 1 MPa tak, aby byl získán v kapalně formě.

V případě technologie s kompresí před spalováním (Pre-Comp) byla pro čistotu dodávaného kapalného kyslíku (LOX) 99,8 % zjištěna účinnost separace CO₂ 99,68 % a čistota CO₂ 99,14 %. Dále byl analyzován vliv přebytku kyslíku a vliv čistoty kyslíku. Bylo zjištěno, že účinnost separace klesá s přebytkem kyslíku a klesající čistotou kyslíku. Při čistotě LOX 95 % kyslíku dosahuje technologie účinnosti separace pouze 84,59 %.

Účinnost separace lze zvýšit snížením teploty a zvýšením tlaku separace. S rostoucí účinností však klesá čistota separovaného CO₂.

Dále byla analyzována technologie s kompresí spalin po spalování (Post-Comp) a technologie bez komprese (NoComp), kde je využíváno již dodávky a skladování kapalného kyslíku za vyššího tlaku. Z hlediska účinnosti separace a čistoty CO₂ jsou technologie Pre-Comp 99,8, Post-Comp a NoComp srovnatelné. Technologie se liší počtem aparátů, potřebným výkonem kompresorů a množstvím vyrobené páry. Z hlediska vyrobené páry vychází nejlépe technologie Pre-Comp. Z hlediska potřebného výkonu kompresoru se nejlépe jeví technologie NoComp, avšak nevýhodou může být menší flexibilita v řízení procesu a účinnosti separace ve srovnání s technologiemi Pre-Comp a Post-Comp.

Technologie dosahují účinnosti vyšší než 99 %, což je vyšší účinnost, než které dosahují ostatní technologie separování CO₂ (absorpce, adsorpce, membránová separace, chemické spalování, separace mikrořasami). Zároveň je však účinnost menší než u běžně používaných technologií kryogenního separování oxidu uhličitého, které dosahují účinnosti a čistoty CO₂ nad 99,9 %. Důvodem může být hlubší zchlazení spalin u těchto technologií, které vede k desublimaci a separaci ve formě ledu.

V rámci ověřovací studie bylo zjištěno, že chlad uložený v kapalném zemním plynu (LNG) nestačí k ochlazení spalin a kondenzaci CO₂. Přesto byla provedena simulace s cílem zjistit, kolik procent spalin by dokázalo LNG zchladit na teplotu kondenzace CO₂ a vykondenzovat. Simulací bylo zjištěno, že chlad v LNG vystačí na zchlazení a kondenzaci CO₂ z 77 % spalin.

14 Seznam symbolů

c_p	Měrná tepelná kapacita	$[kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$
c^n	Molární koncentrace	$[-]$
Δh	Celková změna měrné entalpie	$[kJ \cdot kmol^{-1}]$
Δh_{vyp}	Výparné teplo	$[kJ \cdot kmol^{-1}]$
Δh_{zt}	Změna měrné entalpie vlivem změny teploty	$[kJ \cdot kmol^{-1}]$
p	Celkový tlak	$[MPa]$
p_s	Saturační tlak	$[MPa]$
P	Výkon	$[kW]$
n	Látkové množství	$[kmol]$
t	Teplota ve stupních celsia	$[^{\circ}C]$
T	Teplota v kelvinech	$[K]$
V_{norm}	Objem za normálních podmínek	$[m^3]$
X	Konverze	$[-]$
φ	Stechiometrický koeficient	$[-]$
η	Účinnost	$[-]$

15 Seznam zkratk

LOX	Kapalný kyslík (liquid oxygen)
GOX	Plynný kyslík (gaseous oxygen)
LNG	Zkapalněný zemní plyn (liquefied natural gas)

16 Seznam obrázků

Obrázek 1: Separace CO ₂ před procesem spalování. [1].....	3
Obrázek 2: Separace CO ₂ po procesu spalování. [1].....	3
Obrázek 3: Separace CO ₂ v kyslíkové atmosféře. [1].....	4
Obrázek 4: Separace CO ₂ pomocí absorpce. [1].....	5
Obrázek 5: Separace CO ₂ pomocí adsorpce. [1].....	6
Obrázek 6: Membránová separace CO ₂ . [1].....	7
Obrázek 7: Zjednodušené schéma chemického spalování. [1].....	7
Obrázek 8: Vnější smyčka. [7].....	11
Obrázek 9: Desublimace s vymrazováním. [4].....	12
Obrázek 10: Schéma Stirlingova chladicího oběhu. [13].....	14
Obrázek 11: Zjednodušené schéma kryogenní separace CO ₂ se stlačením před spalováním.....	17
Obrázek 12: Zjednodušené schéma kryogenní separace CO ₂ se stlačením po spalováním.....	18
Obrázek 13: Hmotová bilance spalování.....	20
Obrázek 14: Technologie s kompresí před spalováním.	26
Obrázek 15: Technologie s kompresí po spalování.....	26
Obrázek 16: Blokové schéma technologie kryogenní separace CO ₂ se stlačením před spalováním (Pre-Comp).....	29
Obrázek 17: Technologie se stlačením před spalováním s dvojstupňovým kompresorem (Pre-Comp).....	41
Obrázek 18: Blokové schéma technologie kryogenní separace CO ₂ se stlačením po spalování (Post-Comp).....	46
Obrázek 19: Technologie se stlačením po spalování s jednostupňovým kompresorem (Post-Comp).....	57
Obrázek 20: Blokové schéma technologie bez komprese NoComp.	59
Obrázek 21: Blokové schéma technologie s využitím chladu LNG.....	69
Obrázek 22: Blokové schéma technologie se stlačením po separaci vody.	72

17 Seznam tabulek

Tabulka 1: Složení spalin jednotlivých strategií separace CO ₂ . [1].....	4
Tabulka 2: Vlastnosti vybraných plynů.....	8
Tabulka 3: Cena separace CO ₂ jednotlivých technologií. [8].....	15
Tabulka 4: Ověřovací studie – změna entalpie CO ₂ , O ₂ a CH ₄	22
Tabulka 5: Ověřovací studie – změna entalpie H ₂ O.	23
Tabulka 6: Ověřovací studie – přepočtená data vztažená na 1 Nm ³ metanu.....	25
Tabulka 7: Nastavení potřebných sloučenin v programu Aspen Plus.....	27
Tabulka 8: Pre-Comp: popis jednotlivých zařízení technologie.....	30
Tabulka 9: Pre-Comp: popis jednotlivých proudů technologie.....	31
Tabulka 10: Složení zemního plynu.....	32
Tabulka 11:Pre-Comp: specifikace aparátů.	33
Tabulka 12: Pre-Comp: výsledky proudů simulace technologie.....	34
Tabulka 13: Pre-Comp: Vliv čistoty LOX – složení LOX o čistotě 95 %. [19].....	43
Tabulka 14: Pre-Comp: Vliv čistoty LOX – účinnosti separace CO ₂ a čistota LCO ₂	44
Tabulka 15: Post-Comp: popis jednotlivých zařízení technologie.....	47
Tabulka 16: Post-Comp: popis jednotlivých proudů technologie.....	48
Tabulka 17: Post-Comp: specifikace aparátů.....	49
Tabulka 18: Post-Comp: výsledky proudů simulace technologie.....	51
Tabulka 19: NoComp: popis jednotlivých zařízení technologie.....	60
Tabulka 20: NoComp: popis jednotlivých proudů technologie.	61
Tabulka 21: NoComp: specifikace aparátů.	62
Tabulka 22: NoComp: výsledky proudů simulace technologie NoComp.....	63
Tabulka 23: Porovnání technologií separace CO ₂	71

18 Seznam grafů

Graf 1: Zdroje emisí CO ₂ . [1].....	1
Graf 2: Fázový diagram oxidu uhličitého. [12].....	9
Graf 3: Vývoj teploty během separace tělísky. [3].....	10
Graf 4: Stupeň separace CO ₂ v závislosti na teplotě. [4]	13
Graf 5: Stirlingův oběh. [14]	14
Graf 6: Vývoj stavu CO ₂ ve fázovém diagramu. [12].....	18
Graf 7: Teplotní profil chlazení spalín kyslíkem z 40 na 1 °C.....	24
Graf 8: Teplotní profil chlazení spalín kyslíkem z 1 na -53 °C.	24
Graf 9: Pre-Comp: teplotní profil výměníku E-111.....	36
Graf 10: Pre-Comp: teplotní profil výměníku E-112.....	36
Graf 11: Pre-Comp: teplotní profil výměníku E-113.....	37
Graf 12: Pre-Comp: teplotní profil výměníku E-122.....	38
Graf 13: Pre-Comp: teplotní profil výměníku E-121.....	39
Graf 14: Graf závislosti čistoty kyslíku na spotřebě energie. [20].....	43
Graf 15: Post-Comp: teplotní profil výměníku E-111.....	52
Graf 16: Post-Comp: teplotní profil výměníku E-112.....	53
Graf 17: Post-Comp: teplotní profil výměníku E-113.....	53
Graf 18: Post-Comp: teplotní profil výměníku E-123.....	54
Graf 19: Post-Comp: teplotní profil výměníku E-122.....	55
Graf 20: Post-Comp: teplotní profil výměníku E-121.....	55
Graf 21: NoComp: teplotní profil výměníku E-111.....	64
Graf 22: NoComp: teplotní profil výměníku E-112.....	65
Graf 23: NoComp: teplotní profil výměníku E-113.....	65
Graf 24: NoComp: teplotní profil výměníku E-122.....	66
Graf 25: NoComp: teplotní profil výměníku E-121.....	67
Graf 26: Teplotní profil výměníku E-121 technologie s využitím chladu LNG.	70

19 Reference

- [1] SONG, Chunfeng, Qingling LIU, Shuai DENG, Hailong LI a Yutaka KITAMURA. Cryogenic-based CO₂ capture technologies: State-of-the-art developments and current challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2019, (101), 265-278. ISSN 1364-0321. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.018>
- [2] BERSTAD, David, Rahul ANANTHARAMAN a Petter NEKSA. Low-temperature CO₂ capture technologies – Applications and potential. *International Journal of Refrigeration* [online]. 2013, (36), 1403-1416. ISSN 0140-7007. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.03.017>
- [3] TUINIER, M.J., M. VAN SINT ANNALAND, G.J. KRAMER a J.A.M. KUIPERS. Cryogenic CO₂ capture using dynamically operated packed beds. *Chemical Engineering Science* [online]. 2010, (65), 114-119. ISSN 0009-2509. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.01.055>
- [4] SCHACH, Marc-Oliver, Bernardo OYARZÚN, Henning SCHRAMM, Rüdiger SCHNEIDER a Jens-Uwe REPKE. Feasibility study of CO₂ capture by anti-sublimation. *Energy Procedia* [online]. 2011, 4, 1403-1410. ISSN 18766102. Dostupné z: [doi:10.1016/j.egypro.2011.02.005](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.005)
- [5] KELLEY, B.T., J.A. VALENCIA, P.S. NORTHROP a C.J. MART. Controlled Freeze Zone™ for developing sour gas reserves. *Energy Procedia* [online]. 2011, 4, 824-829. ISSN 18766102. Dostupné z: [doi:10.1016/j.egypro.2011.01.125](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.125)
- [6] HART, Allan a Nimalan GNANENDRAN. Cryogenic CO₂ capture in natural gas. *Energy Procedia* [online]. 2009, 1(1), 697-706. ISSN 18766102. Dostupné z: [doi:10.1016/j.egypro.2009.01.092](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.092)
- [7] JENSEN, Mark J., Christopher S. RUSSELL, David BERGESON, Christopher D. HOEGER, David J. FRANKMAN, Christopher S. BENCE a Larry L. BAXTER. Prediction and validation of external cooling loop cryogenic carbon capture (CCC-ECL) for full-scale coal-fired power plant retrofit. *International Journal of Greenhouse Gas Control* [online]. 2015, 42, 200-212. ISSN 17505836. Dostupné z: [doi:10.1016/j.ijggc.2015.04.009](https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.04.009)

- [8] FONT-PALMA, Carolina, David CANN a Chinonyelum UDEMU. Review of Cryogenic Carbon Capture Innovations and Their Potential Applications. *C.* 2021, 7(3). ISSN 2311-5629. Dostupné z: doi:10.3390/c7030058
- [9] DUFEK, Milan. Termodynamika látkových soustav: příklady a úlohy. Vyd. 3. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2000. ISBN 80-01-02167-x
- [10] VEČEŘ, Marek. *Úvod do modelování chemicko – technologických procesů* [online]. Učební text. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2013 [cit. 2022-03-04]. Dostupné z: http://katedry.fmfi.vsb.cz/Modin_Animace/Opory/01_Procesni_inzenyrstvi/06_Uvod_do_modelovani_chemicko_tehnologickyh_procesu/Vecer_Uvod_do_modelovani_chemicko_tehnologickyh_procesu.pdf
- [11] LEUNG, Dennis Y.C., Giorgio CARAMANNA a Mercedes MAROTO-VALER. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2014(39), 426-443. ISSN 1364-0321. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093>
- [12] Wikipédia [online]. [cit. 2022-03-11]. Dostupné z: https://sk.m.wikipedia.org/wiki/S%C3%BAbor:Carbon_dioxide_pressure-temperature_phase_diagram_SK.jpg
- [13] SONG, Chun Feng, Yutaka KITAMURA a Shu Hong LI. Evaluation of Stirling cooler system for cryogenic CO₂ capture. *Applied Energy* [online]. 2012, 98, 491-501. ISSN 03062619. Dostupné z: doi:10.1016/j.apenergy.2012.04.013
- [14] ZARBAT, Ni. Výroba elektřiny z odpadního a nízkopotenciálního tepla pomocí Stirlingova motoru. Praha, 2017. Bakalářská práce. ČVUT. Vedoucí práce Ing. Václav Novotný.
- [15] TURZA, Lukáš a Ladislav KOLAŘÍK. TLAKOVÉ LAHVE – POTRAVINÁŘSKÉHO CO₂. *Tlakinfo.com* [online]. 2014 [cit. 2022-03-12]. Dostupné z: <https://www.tlakinfo.com/t.py?t=2&i=2066>
- [16] GABER, Christian, Christoph SCHLUCKNER, Philipp WACHTER, Martin DEMUTH a Christoph HOCHENAUER. Experimental study on the influence of the nitrogen concentration in the oxidizer on NO_x and CO emissions during the oxy-fuel combustion of natural gas. *Energy* [online]. 2021, 214. ISSN 03605442. Dostupné z: doi:10.1016/j.energy.2020.118905

- [17] NANDY, Anirban, Chanchal LOHA, Sai GU, Pinaki SARKAR, Malay K. KARMAKAR a Pradip K. CHATTERJEE. Present status and overview of Chemical Looping Combustion technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2016, 59, 597-619. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2016.01.003
- [18] SMRŽ, Václav. Zkapalňování a využití LNG. Praha, 2021. Bakalářská práce. ČVUT. Vedoucí práce Doc. Ing. Radek Šulc, Ph.D.
- [19] YE, Hengyang, Jieyu ZHENG a Yanzhong LI. Feasibility analysis and simulation of argon recovery in low oxygen-purity cryogenic air separation process with low energy consumption. *Cryogenics* [online]. 2019, 97, 109-121. ISSN 00112275. Dostupné z: doi:10.1016/j.cryogenics.2018.11.006
- [20] JIANG, Jianrong a Xiao FENG. Energy optimization of ammonia synthesis processes based on oxygen purity under different purification technologies. *Energy* [online]. 2019, 185, 819-828. ISSN 03605442. Dostupné z: doi:10.1016/j.energy.2019.07.094
- [21] Plynárenství – Dodávka energie. *Moje energie* [online]. [cit. 2022-05-31]. Dostupné z: <http://www.mojeenergie.cz/cz/plynarenstvi-dodavka-energie>