

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ

Ústav procesní a zpracovatelské techniky

Studijní program: Energetika a procesní inženýrství



Laboratorní adsorpční jednotka

Laboratory Adsorption Unit

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vypracoval: Bc. Miroslav Kos

Vedoucí práce: doc. Ing. Radek Šulc, Ph.D.

Rok: 2022

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Kos** Jméno: **Miroslav** Osobní číslo: **476826**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávací katedra/ústav: **Ústav procesní a zpracovatelské techniky**
Studijní program: **Energetika a procesní inženýrství**
Specializace: **Procesní inženýrství**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Laboratorní adsorpční jednotka

Název diplomové práce anglicky:

Laboratory adsorption unit

Pokyny pro vypracování:

- 1) Vypracujte literární rešerši se zaměřením na separaci kyslíku ze vzduchu. Při rešerši se zaměřte zejména na adsorpční separaci kyslíku, používané adsorbenty a používaná řešení.
- 2) Zprovozněte laboratorní adsorpční jednotku, charakterizujte její parametry a popište její provoz a ovládání.
- 3) Proveďte experimentální práce s cílem vyhodnotit vliv vybraných provozních podmínek na čistotu produktu a stupeň využití pro daný typ adsorbentu.
- 4) Sestavte příslušné bilanční rovnice a získaná experimentální data vyhodnoťte.

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů 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 děkana(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

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Praze dne

.....

Miroslav Kos

Poděkování

Děkuji vedoucímu mé diplomové práce doc. Ing. Radku Šulcovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, vstřícný přístup a motivaci. Dále děkuji své rodině za nekonečnou podporu během studia.

Anotační list

Jméno autora:	Miroslav
Příjmení autora:	Kos
Název práce česky:	Laboratorní adsorpční jednotka
Název práce anglicky:	Laboratory Adsorption Unit
Rozsah práce:	počet stran: 77 počet obrázků: 31 počet tabulek: 21 počet příloh: 1
Akademický rok:	2021/2022
Jazyk práce:	český
Ústav:	Ústav procesní a zpracovatelské techniky
Studijní program:	Energetika a procesní inženýrství
Vedoucí práce:	doc. Ing. Radek Šulc, Ph.D.
Konzultant práce:	
Zadavatel:	ČVUT v Praze, Fakulta strojní, Ú12118

Anotace česky:

Tato diplomová práce se zabývá dělením vzduchu na laboratorní jednotce pomocí adsorpce využívající tlakovou regeneraci adsorbentu (PSA). V první části práce jsou popsány parametry laboratorní jednotky a je popsán způsob práce s jednotkou. V další části práce jsou uvedeny experimentální výsledky vlivu vybraných provozních podmínek na čistotu produktu a stupeň využití pro daný typ adsorbentu a zadané podmínky. Dále byla vyhodnocena energetická náročnost procesu a výsledky byly porovnány s parametry komerčních adsorpčních jednotek.

Anotace anglicky:

This master's thesis deals with air separation by pressure swing adsorption (PSA) on a laboratory unit. In the first part of the work, the parameters of the laboratory unit are described as well as the method of working with the unit. In the next part of the thesis, the experimental results of the effect of selected operating conditions on the purity of the product and the degree of utilization for the given type of adsorbent and specified conditions are presented. Furthermore, the energy demand of the process was evaluated and the results were compared with the parameters of commercial adsorption units.

Klíčová slova: Výroba kyslíku, adsorpce, PSA, spotřeba energie

Klíčová slova anglicky: Oxygen production, adsorption, PSA, energy consumption

Využití: Práce může sloužit k seznámení se s laboratorním zařízením a principem měření. Dále práce uvádí charakteristické parametry pro srovnání s jinými adsorpčními jednotkami.

Obsah

Seznam symbolů a zkratk	8
Úvod	11
1 Oxyfuel spalování	12
2 Adsorpce	15
2.1 Adsorpční separační procesy	15
2.2 Adsorbenty pro dělení vzduchu	17
2.2.1 Zeolitová molekulární síta	17
2.2.2 Uhlíková molekulární síta	19
2.3 Dělení vzduchu pomocí adsorpce	19
2.3.1 Vylepšení původních metod	21
2.4 Komerční zařízení pro výrobu kyslíku	22
3 Další metody získávání kyslíku ze vzduchu	25
3.1 Kryogenní destilace	25
3.2 Membránové procesy	26
4 Provoz adsorpční jednotky	29
4.1 Popis laboratorní adsorpční jednotky	30
4.2 Měřené veličiny	32
4.3 Popis cyklu laboratorní adsorpční jednotky	34
4.4 Postup práce s jednotkou	35
4.4.1 Zapínání	35
4.4.2 Vypínání	35
4.4.3 Čištění zásobníku na kyslík od směsi s nedostatečnou koncentrací kyslíku	35
4.4.4 Tlakování zásobníku kyslíku	36
4.4.5 Stažení naměřených dat	36
4.5 Poznámky k práci s jednotkou	36
5 Experimentální měření	38
5.1 Způsob měření a zpracování dat	38
5.2 Výsledky měření a diskuse	45
5.2.1 Tlaky	46

5.2.2	Teploty.....	46
5.2.3	Koncentrace O ₂	48
5.2.4	Hmotnostní průtoky vzduchu a kyslíku.....	50
5.2.5	Koncentrace CO ₂	51
5.2.6	Teploty rosného bodu	52
6	Bilance hmoty	53
6.1	Výchozí data.....	53
6.1.1	Hypotéza 1: produkt složený pouze z O ₂ a Ar.....	54
6.1.2	Hypotéza 2: produkt složený z O ₂ , Ar i N ₂	54
6.2	Výpočet látkových toků složek	55
6.2.1	Látkové toky složek pro hypotézu 1	55
6.2.2	Látkové toky složek pro hypotézu 2.....	56
6.3	Výsledky hmotové bilance a diskuse	57
6.3.1	Hypotéza 1: výsledky.....	57
6.3.2	Hypotéza 2: výsledky.....	58
6.3.3	Porovnání hypotéz 1 a 2.....	60
6.3.4	Měrná spotřeby vzduchu a účinnost separace složky.....	62
7	Energetická bilance.....	65
7.1	Výpočet měrné spotřeby energie	65
7.2	Výsledky energetické bilance a diskuse.....	66
8	Závěr	69
9	Bibliografie.....	71
10	Seznam obrázků	74
11	Seznam tabulek.....	76
12	Seznam příloh	76
13	Přílohy	77

Seznam symbolů a zkratek

Zkratky

angl.	anglicky
Ar	argon
ASU	Air Separation Unit – jednotka pro dělení vzduchu
CCS	Carbon Capture and Storage – zachytávání a ukládání CO ₂
CMS	Carbon Molecular Sieves – uhlíková molekulární síta
CO ₂	oxid uhličitý
CPU	Carbon Purification Unit – jednotka pro čištění a kompresi oxidu uhličitého
EOR	Enhanced Oil Recovery – zefektivněná těžba ropy
Eq pp	fáze cyklu laboratorní jednotky: vyrovnání tlaků protiproudé
Eq sp	fáze cyklu laboratorní jednotky: vyrovnání tlaků souproudé
H ₂	vodík
Hyp.	hypotéza
konst.	konstantní
MW _e	megawatt elektrických
MW _t	megawatt tepelných
N ₂	dusík
např.	například
NO _x	oxidy dusíku
O ₂	kyslík
obr.	obrázek
Od	fáze cyklu laboratorní jednotky: odtlakování
OTM	Oxygen Transport Membrane – keramická membrána
P&ID	Piping and Instrumentation Diagram
PSA	Pressure Swing Adsorption – adsorpce s regenerací pomocí změny tlaku
SO ₂	oxid siřičitý
tab.	tabulka
TSA	Temperature Swing Adsorption – adsorpce s regenerací pomocí změny teploty
tzv.	tak zvaný
V6D	fáze cyklu laboratorní jednotky: produkce kyslíku
VPSA	Vacuum Pressure Swing Adsorption – adsorpce s regenerací pomocí změny tlaku, které je dosaženo kompresorem a vývěvou
VSA	Vacuum Swing Adsorption – adsorpce s regenerací pomocí změny tlaku, které je dosaženo vývěvou

Veličiny

\dot{n}_i^j	vektor bilancovaných látkových toků složek
Q_i	permeabilita složky
\dot{V}	objemový tok
V_i	jednotlivé hodnoty měřené veličiny
c_i^j	molární koncentrace složky j v proudu i
\dot{m}	hmotnostní tok
\dot{n}	látkový tok
q_A	adsorbované rovnovážné množství složky A
w_t	technická práce
α_{AB}	separační faktor mezi složkami A a B při adsorpci

η_c	celková účinnost komprese
h	měrná entalpie
A	experimentální veličina náležící vzduchu (vzdušníku u tlaku)
$AirF$	měrná spotřeba vzduchu
B	experimentální veličina náležící produktu (zásobníku produktu u tlaku)
$C1$	experimentální veličina náležící adsorbéru 1
$C2$	experimentální veličina náležící adsorbéru 2
DS	datový soubor
EL_{tot}	experimentálně měřená celková spotřebovaná energie
$EH1$	experimentální veličina měřená průtokoměrem vzduchu
$EH2$	experimentální veličina měřená průtokoměrem vzduchu
$EqSet$	nastavená doba vyrovnání tlaků laboratorní jednotky
Exh	experimentální veličina náležící odpadnímu plynu ve výfuku
M	molární hmotnost
N	počet záznamů měřené veličiny
P	výkon
$PrSet$	nastavená doba tlakování laboratorní jednotky
R	univerzální plynová konstanta
Rec	účinnost separace složky
$SeqNo$	číslo záznamu během experimentu
T	teplota
$UTC Time$	záznam času ve formátu hh:mm:ss během experimentu
V	obecně jakákoli měřená veličina
$V6DSet$	doba otevření ventilu FV-V6 laboratorní jednotky
X	molový podíl adsorbované složky
i	číslo proudu: vzduch (1), produkt (2) a výfuk (3); dolní index
j	typ složky: dusík (1), kyslík (2), argon (3) a oxid uhličitý (4); horní index
p	tlak
q	měrné teplo
t	čas
v	měrný objem
y, Y	molový podíl složky plynu
A	matice vyjadřující vztahy mezi proudy a složkami
b	vektor pravých stran bilančních rovnic
α	selektivita při membránových procesech
κ	Poissonova konstanta
ψ	měrná spotřeba energie
ϕ	relativní odchylka vypočtené hodnoty koncentrace O_2 ve výfuku od naměřené

Dolní indexy

1	adsorpce
A, B, C	látka A, B, C
ads	při adsorpci
CO2	oxid uhličitý (koncentrace)
CVF	objemový průtok normovaný
des	při desorpci
DP	teplota rosného bodu (dew point)
ie	izoentropický
MF	hmotnostní průtok
N	při normálních podmínkách

nom	nominální (uvedený v produktovém listě), jmenovitý
O2	kyslík (koncentrace)
ok	okolí
P	tlak
p	provozní
pr	produkt
Ro	hustota
s	sací
T	teplota
T1	teplota ve spodku adsorbéru (u vstupu vzduchu)
T2	teplota v hlavě adsorbéru (u výstupu produktu)
Tot	celkové protečené množství (hmotnost)
VF	objemový průtok
vz	vzduch

Speciální znaky

—	střední hodnota veličiny
KON	horní index, poslední naměřená hodnota veličiny (v čase)
ZAC	horní index, první naměřená hodnota veličiny (v čase)

Úvod

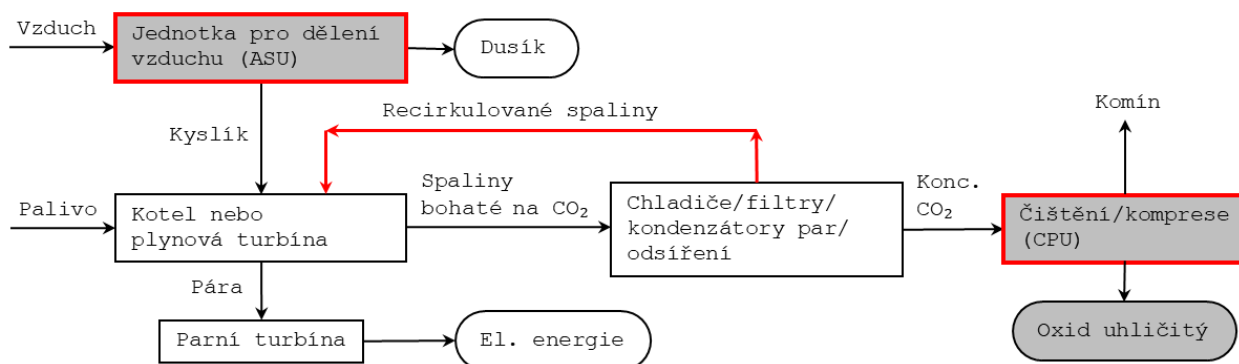
Diplomová práce se zabývá získáváním kyslíku dělením vzduchu a soustředí se na technologii *Pressure Swing Adsorption* (PSA). Průmyslová výroba kyslíku započala před více než sto lety patentováním kryogenní destilace vzduchu německým vědcem Carlem von Linde. Kryogenní destilace vzduchu byla za tu dobu značně vylepšena a stále si udržuje prvenství v roční produkci kyslíku, dusíku a argonu (Research and Markets, 2021). Od roku 1997 se začalo intenzivněji pracovat na snižování emisí oxidu uhličitého (Energetická Gramotnost, 2021a) a v souvislosti s tím se rozběhly práce na zdokonalování procesů spalování fosilních i obnovitelných paliv – biomasy. Jedním z vylepšení je využití čistého kyslíku jako okysličovadla při tzv. oxyfuel spalování. To má za následek redukcí objemu spalin díky absenci plynného dusíku, možnost zvýšení teploty spalování a další snížení emisí oxidů dusíku (Huang, 2018). Menší množství spalin s vysokou koncentrací oxidu uhličitého je pak snazší dále čistit, uskladnit a případně využít, čímž se zamezí vypouštění CO₂ do ovzduší.

Přestože je nyní na vzestupu výstavba obnovitelných zdrojů elektrické energie, stále je v provozu velké množství elektráren spalující fosilní paliva. Tyto elektrárny tvoří v Česku zhruba 50 % energetického mixu a ve světě dokonce přes 60 % (Ritchie, 2020). Úplné nahrazení těchto elektráren ekologičtějšími alternativami je obtížné, jelikož výroba elektřiny u těchto zdrojů je proměnlivá a závisí na počasí a podnebí. V některých oblastech není jejich výstavba možná, nebo už je jejich potenciál téměř vyčerpán. Příkladem může být výstavba nových vodních elektráren u nás, která je takřka nemožná, jelikož všechny příznivé lokality leží v chráněných územích (Energetická Gramotnost, 2021b). V neposlední řadě v Evropě pokračuje trend nahrazovat skládkování komunálního odpadu jeho pálením v zařízeních pro energetické využití odpadu, při kterém také vznikají emise skleníkových a škodlivých plynů.

1 Oxyfuel spalování

Při oxyfuel spalování se palivo spaluje s kyslíkem o čistotě nad 95 % na rozdíl od běžně používaného vzduchu. Do kotle nebo spalovací turbíny (v případě zemního plynu) se přivádí spolu s palivem a kyslíkem ještě recirkulované spaliny, které regulují podmínky procesu. Ze spalovací komory tak vychází spaliny s velkou koncentrací oxidu uhličitého, který je následně zbaven popílku a vlhkosti, aby jeho velká část mohla být recirkulována zpět do kotle. Zbytek CO₂ je po odstranění ostatních plynů (např. SO₂) stlačen a uskladněn. Jedná se tak o jednu ze strategií pro zachytávání CO₂. Elektrárna využívající technologii oxyfuel spalování se zachytáváním vznikajícího CO₂ sestává z následujících zařízení, rovněž vyobrazených schematicky na obr. 1.1:

- jednotka pro dělení vzduchu (angl. *Air Separation Unit – ASU*) sloužící pro výrobu kyslíku o čistotě > 95 %,
- kotel, kde dochází ke spalování paliva s kyslíkem,
- zařízení pro čištění spalin sloužící k odstranění popílku, oxidů síry a páry,
- jednotka pro čištění a kompresi CO₂ (angl. *Carbon Purification Unit – CPU*) sloužící k rafinaci CO₂ a jeho stlačení za účelem skladování nebo transportu.



Obr. 1.1: Diagram oxyfuel spalování pro výrobu elektrické energie se zachytáváním CO₂ dle Huang (2018).

Hlavními výhodami tohoto způsobu spalování jsou snížení ztrát v kotli, jeho zmenšení a eliminace téměř všech emisí. Ke snížení ztrát v kotli dojde díky zbavení se nadbytečného dusíku ve spalovacím vzduchu. Místo něj se do kotle recirkulují zhruba dvě třetiny přečištěných spalin, které jsou už ohřáté, a není tak potřeba obětovat teplo pro předehřev dusíku, který se v ideálním případě spalování vůbec neúčastní. Při spalování konkrétně práškového uhlí není potřeba velkého kotle díky dalšímu snížení objemu spalovací směsi, která obsahuje méně recirkulovaných spalin. Toho lze využít při návrhu nového kotle, který díky tomu může být menší, čímž se uspoří investiční náklady. V neposlední řadě se tvoří menší množství škodlivých plynů. Díky zmenšení koncentrace dusíku ve spalovací směsi vzniká v kotli mnohem méně jeho oxidů (NO_x). Zároveň je lze snáze odseparovat ze spalin, jejichž objem je menší a koncentrace škodlivin v nich je vyšší, čímž se proces zefektivní (Huang, 2018).

Zvýšená koncentrace CO_2 při spalování metanu ovlivňuje způsob hoření paliva. Nejvyšších teplot plamene se dosahuje při nejnižších koncentracích CO_2 a s rostoucí koncentrací teplota nelineárně klesá. To je způsobeno jednak vyšší tepelnou kapacitou CO_2 , jednak jeho tepelným rozkladem, který jako endotermický děj spotřebovává teplo. Navíc disociace molekul CO_2 negativně ovlivňuje rovnováhu některých chemických reakcí. Naopak na teplotu plamene nemá vliv koncentrace vody, jelikož se negativní účinky vyšší tepelné kapacity a přítomnosti termického rozkladu vyruší s pozitivními účinky disociace jednotlivých molekul. Se vzrůstajícím tlakem v kotli dále roste teplota plamene, i když mnohem méně, než je tomu u konvenčního spalování se vzduchem. Tento jev je přisuzován vyšší tepelné kapacitě CO_2 . Dalším vlivům atmosféry CO_2/O_2 na průběh hoření (např. rychlosti hoření, době zápalu a stabilitě plamene) nebyla dosud věnována dostatečná odborná pozornost a vyžadují další výzkum (Chen, 2018).

Za účelem oxyfuel spalování se pro konvenční elektrárny uvažuje o používání kyslíku vyrobeného kryogenní destilací. Tento způsob dělení vzduchu může u pilotních a demonstračních zařízení spotřebovávat až 20 % výkonu, což dramaticky snižuje jejich účinnost. Snížení účinnosti by mohlo být částečně kompenzováno provázáním jednotlivých částí zařízení, např. využitím mechanické energie turbíny k pohonu kompresoru jednotky pro dělení vzduchu a kompresoru pro stlačování vyčištěného CO_2 . Vyčištění CO_2 je používán např. pro zefektivnění těžby ropy (angl. *Enhanced Oil Recovery* – EOR), přičemž je vyžadována čistota alespoň 90% (Huang, 2018).

Implementací zachytávání CO_2 v každém případě dojde ke snížení účinnosti elektrárny. U konvenčních elektráren je pokles v rozmezí 7–15 % (Yadav, 2022). Vhodným nastavením parametrů oxyfuel spalování a využitím odpadních tepel jednotlivých částí zařízení se však mohou zmírnit dopady na celkovou účinnost (Huang, 2018).

Pilotní projekty (viz tab. 1.1), které si kladou za cíl dokázat využitelnost kombinace oxyfuel spalování a zachytávání CO_2 , dosahují výkonu převážně do 100 MW_t . V roce 2008 bylo v Německu postaveno zařízení o výkonu 30 MW_t , které jako první zahrnovalo všechny součásti konvenční elektrárny, jednotku pro dělení vzduchu, jednotku pro čištění spalin a CO_2 . Další podobná zařízení byla postavena ve Francii (30 MW_t , 2009), ve Španělsku (20 MW v práškovém kotli, 15–30 MW ve fluidním kotli, 1 MW zplyňováním biomasy) a v Austrálii (4×30 MW přestavěním konvenčních práškových kotlů, 2011) (Yadav, 2022). V následujících kapitolách bude rozebrán způsob výroby kyslíku pro oxyfuel spalování.

Tab. 1.1: Pilotní a demonstrační projekty oxyfuel spalování (Yadav, 2022)

Název projektu	Dodavatel technologie	Rok spuštění	Umístění	Kapacita (MW _e) (MW _t)		Palivo	Typ kotle	Typ projektu	Elektrický generátor
B&W Pilot plant	B&W a Air Liquide	2007	USA	10	30	lignit, hnědé a černé uhlí	práškový	přestavba	ne
Schwarze Pumpe	Vattenfall	2008	Německo	10	30	lignit	práškový	nový	ne
Alstom Windsor Facility	Alstom	2009	USA	5	15	černé a hnědé uhlí	práškový, tangenciální	přestavba	ne
OxyCoal-UK	Doosan Babcock	2009	Spojené království	13,3	40	zemní plyn, černé uhlí	práškový	přestavba	ne
Total, Lacq	TOTAL, Alstom, Air Liquide	2009	Francie	10	30	zemní plyn	průmyslový kotel	nový	ne
Callide-A	CS Energy, IHI aj.	2011	Austrálie	30	90	černé uhlí	práškový	přestavba	ano
CIUDEN	ENDESA, CIUDEN a Foster Wheeler	2011	Španělsko	10	30	hnědé a černé uhlí, antracit	s cirkulující fluidní vrstvou	nový	ano
ENEL HP Oxyfuel	ENEL	2012	Itálie		48	uhlí	práškový		
Jamestown	Jamestown BPU	2013	USA	50	150	černé uhlí	s cirkulující fluidní vrstvou	nový	ano
Compostilla (OXY-CFB-300)	ENDESA, CIUDEN a Foster Wheeler	2015	Španělsko	320		hnědé a černé uhlí, antracit, ropný koks	s cirkulující fluidní vrstvou	nový	ano
Janschwalde	Vattenfall	2015	Německo	250		lignit	práškový	nový	ano
FutureGen	FutureGen Alliance	2015–16	USA	210		uhlí	práškový	přestavba	ano
Black Hills Power	Black Hills Corporation	2016	USA	100		hnědé uhlí	práškový	nový	ano
Youngdong	KEPCO	2016–18	Jižní Korea	100	300	černé uhlí	práškový	přestavba	ano

2 Adsorpce

Adsorpce je difuzně separační proces, při kterém se částice plynu nebo kapaliny (adsorbát) zachytí na povrchu pevné složky nebo kapaliny (adsorbentu). Opačným dějem, tedy uvolňováním plynné nebo kapalně složky z povrchu adsorbentu, je desorpce.

Adsorpci lze rozdělit z hlediska skupenství adsorbentu a z hlediska povahy vazby mezi adsorbentem a adsorbátem. Typickými příklady adsorbentu v pevném skupenství jsou aktivní uhlí, silikagely, zeolity a molekulární síta. Kapalnými adsorbenty jsou povrchově aktivní látky (tenzidy).

Vazby mezi adsorbentem a adsorbátem mohou mít fyzikální nebo chemický charakter. Fyzikální vazby jsou zastoupeny van der Waalsovými silami, při jejichž vzniku se uvolňuje adsorpční teplo, které lze odhadnout jako 1,5 až dvounásobek kondenzačního tepla složky. Chemické vazby jsou tvořeny vodíkovými můstky, při jejichž vzniku se uvolňuje reakční teplo, a adsorpční teplo tak odpovídá reakčnímu teple. V případě chemické reakce se jedná o nevratný proces.

Při rovnováze je adsorbát rozdělen mezi povrch adsorbentu a kapalný nebo plynný roztok. Adsorbované rovnovážné množství látky A q_A (kg A/kg adsorbentu) je závislé na teplotě, tlaku a historii adsorbentu a závislost (2.1) se nazývá adsorpční izoterma:

$$q_A = f(p_A, p_B, p_C, historie) \text{ pro } T = \text{konst.}, \quad (2.1)$$

kde p_A , p_B a p_C jsou parciální tlaky složek A, B a C (Pa), T (K) je teplota a *historie* jsou cesty smyček adsorpce-desorpce v absolvovaných cyklech.

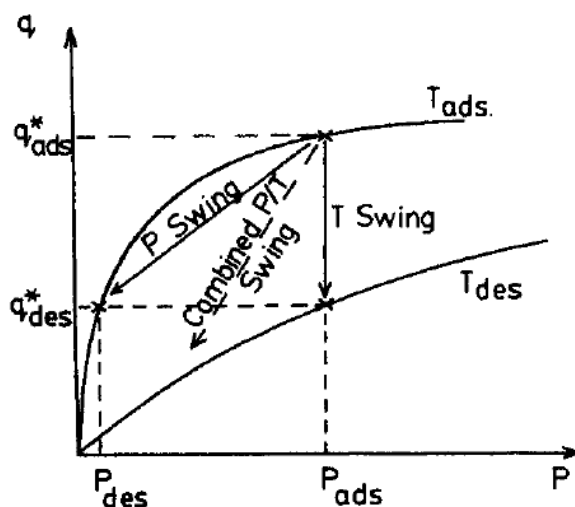
Adsorpční izoterma je křivka, kterou lze nahradit při nízkých koncentracích lineární závislostí. Avšak pro bližší přiblížení skutečnosti se používá např. Langmuirova izoterma nebo jiné, empirické modely (Ditl, 2008).

2.1 Adsorpční separační procesy

Separací procesy mohou být z hlediska provedení buďto vsádkové, nebo kontinuální. Při kontinuálním provozu jsou do reaktoru (adsorbéru) neustále přiváděny čištěná směs (např. znečištěný vzduch) a adsorbent. Při průchodu kolonou se jedna z látek naváže na adsorbent a druhá, čistá látka, adsorbér opouští. Adsorbent poté putuje do regenerátoru, ve kterém probíhá desorpce pomocí proudu čistícího média, do kterého přejde navázaná látka. Následně se zregenerovaný adsorbent vrací zpět do adsorbéru (Ruthven, 1984).

Pro dělení vzduchu se pak používají výhradně vsádkové separační procesy. Ty pracují se dvěma nebo více adsorbéry, aby v každém okamžiku probíhala adsorpce vždy alespoň v jednom z nich. Než dojde k úplnému nasycení adsorbentu, přepojí se proud vzduchu do dalšího adsorbéru (s čerstvě zregenerovanou náplní) a adsorpce pokračuje. Nasycený adsorbent zůstává

v adsorbéru, kde je následně regenerován. Regenerace může probíhat následujícími způsoby (viz obr. 2.1).



Obr. 2.1: Principy regenerace adsorbentu (P je tlak, q je množství adsorbátu v adsorbentu) (Ruthven, 1984)

Regenerace změnou teploty (angl. *Thermal Swing Adsorption* – TSA)

Adsorpce probíhá při nižších teplotách, většinou při teplotě okolí. Při regeneraci se zvýší teplota z adsorpční teploty (T_{ads}) na teplotu regenerace (T_{des}). Díky změně teploty v adsorbéru se změní i rovnovážná adsorpční izoterma (viz. obr. 2.1). Při vyšší teplotě je rovnovážné množství (q_{des}) menší. Uvolněné množství adsorbované látky je odváděno teplonosným plynem procházejícím kolonou. Ohřev kolony trvá nezanedbatelnou dobu, proto je TSA vhodná při procesech, které využívají dlouhé cykly.

Regenerace změnou tlaku (angl. *Pressure Swing Adsorption* – PSA)

Množství adsorbované látky je kromě teploty závislé na tlaku. V režimu PSA adsorpce probíhá při zvýšeném tlaku a poté se adsorbent regeneruje snížením tlaku. Na rozdíl od TSA je metoda PSA výhodnější pro procesy s krátkými cykly a lze naplno využít selektivity.

Regenerace proplachem (angl. *Purge Gas Stripping*)

Regenerace adsorbentu lze docílit také pomocí proplachu lože inertním čistícím médiem. Proces probíhá při konstantním tlaku a teplotě a je efektivní jen v případech, kdy adsorbát není silně vázán k adsorbentu. V opačném případě by byla potřeba příliš velké množství čistícího plynu.

Při dělení vzduchu se využívá kombinace posledních dvou zmíněných metod. K regeneraci adsorbentu dojde díky snížení tlaku a protiproudému proplachu čistícím plynem, který tlačí vypuzenou látku směrem ke vstupu vzduchu. Čistícím plynem je malá část samotného produktu (kyslíku), jehož objem je zvětšen snížením jeho tlaku na redukčním ventilu. Tím je zajištěno dostatečně velké množství čistícího plynu pro proplach (Ruthven, 1984).

Tlakového rozdílu mezi adsorpcí a desorpcí lze docílit vícero způsoby. Při metodě *Vacuum Swing Adsorption* (VSA) probíhá adsorpce za atmosférického tlaku, zatímco regenerace adsorbentu je

docíleno evakuováním kolony do vakua (Kumar, 1996). Další možností je rovněž kombinace PSA a VSA tzv. *Vacuum Pressure Swing Adsorption* (VPSA), při které adsorpce probíhá jen za mírného přetlaku a desorpce za podtlaku (Sircar, 2002).

2.2 Adsorbenty pro dělení vzduchu

Stěžejním prvkem adsorpce je adsorbent, který zásadně ovlivňuje průběh a výsledek procesu. V případě pevného skupenství se jedná o granulovanou látku s velkým specifickým povrchem. Typ adsorbentu určuje, který ze tří mechanismů adsorpce se bude uplatňovat.

Při sterické adsorpci dochází k dělení směsi díky rozdílné velikosti a tvaru molekul, které procházejí adsorbentem jako sítím. Uplatňuje se např. při dělení lineárních alkanů od jejich rozvětvených variant a cyklických uhlovodíků. K tomuto procesu se využívají výhradně uhlíková a zeolitová molekulární síta, která mají úzkou distribuci velikosti pórů.

Kinetická separace využívá rozdílných difuzivit, díky čemuž jedna část složek směsi proniká do adsorbentu rychleji než druhá.

Rovnovážná adsorpce spočívá v odlišných fyzikálně-chemických vlastnostech složek směsi. Adsorbent je vybrán dle složky, kterou má na sebe vázat, a zároveň podle složek, které na sebe vázat nemá. Roli zde hraje především polarizovatelnost, magnetická susceptibilita, dipólový moment a kvadrupólový moment (Yang, 2003).

Klíčovými předpoklady ekonomického provozování adsorpční jednotky jsou vysoká selektivita, velká kapacita a dlouhá životnost adsorbentu. Podle mechanismu adsorpce můžeme určovat selektivitu na základě kinetiky nebo rovnováhy (sterická adsorpce je v tomto případě považována za rovnovážnou). V obou případech lze definovat tzv. separační faktor α_{AB} (2.2):

$$\alpha_{AB} = \frac{X_A/X_B}{Y_A/Y_B} \quad (2.2)$$

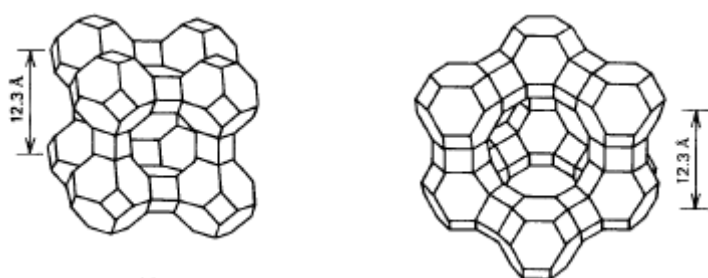
kde X_A je molový podíl složky A adsorbovaný a Y_A je molový podíl složky A v plynu (obdobně pro složku B). Při hledání vhodného adsorbentu je cílem dosáhnout co největšího separačního faktoru, který je ovšem závislý nejen na teplotě adsorpce, ale někdy také na složení. Za předpokladu, že chování dvou hlavních složek směsi lze vyjádřit pomocí Langmuirových izoterm, lze separační faktor určit pouze z podílu Henryho konstant těchto složek (Ruthven, 1984).

2.2.1 Zeolitová molekulární síta

Zeolity jsou krystalické hlinitokřemičitany alkalických kovů a kovů alkalických zemin, které lze obecně vyjádřit následujícím strukturním vzorcem (2.3):

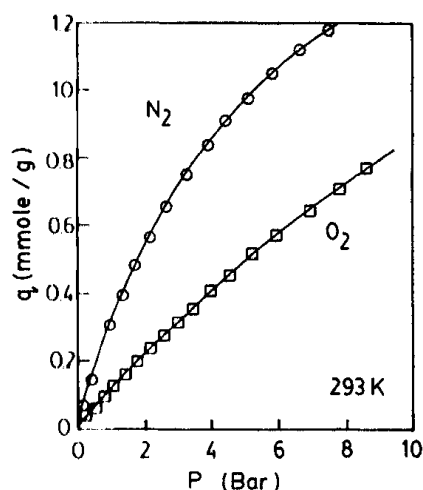


kde M je kation (např. Ca^{2+} , Na^+ a Li^+), n je jeho náboj, x a y jsou přirozená čísla, jejichž podíl x/y je větší než jedna a z počet molekul vody. Zeolity jsou tvořeny základní čtyřstěnnou strukturou hliníku a křemíku, která je složená do větších celků ve formě krychlí, šestistěnných hranolů a jiných mnohostěnů. Tyto celky jsou pospojovány sdílenými atomy kyslíku, čímž tvoří krystalickou strukturu (obr. 2.2). Této struktury může být využito pro tvorbu tzv. molekulárních sít, která se připravují např. dehydratací struktury zahřátím nebo substitucí některých prvků v matici za jiné. Molekulární síta se obohacují dalšími kovy, které unifikují a upravují jejich vlastnosti pro konkrétní použití. Označují se mimo jiné alfanumericky, kdy číslo označuje velikost „klece“ v Ångströmech ($1 \text{ Å} = 0,1 \text{ nm}$) a písmeno (A, X nebo Y) označuje typ struktury.



Obr. 2.2: Zeolity typu A (vlevo) a X a Y (vpravo). Upraveno z (Ruthven, 1984).

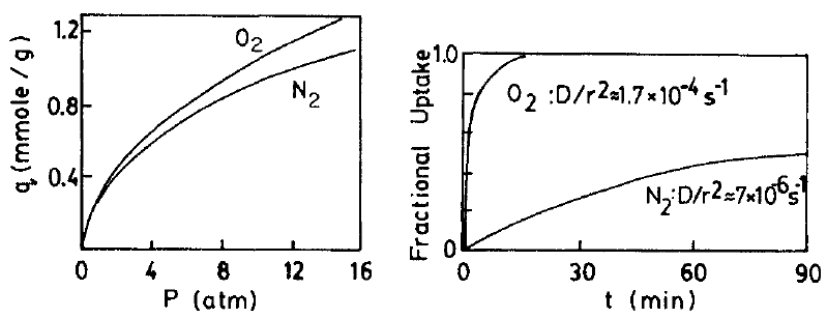
Skutečnost, že zeolit jako jediný adsorbent rozlišuje při adsorpci mezi kyslíkem a dusíkem, byla objevena Barrerem v roce 1938. Příznivá selektivita zeolitů je patrná na obr. 2.3, kdy N_2 je vázán ve větším množství (silněji) než O_2 . Speciální vlastnost zeolitů spočívá v záporně nabitých oxidech na jejich povrchu, nad nimiž se nacházejí volné kationty. Pro dělení vzduchu se ale začaly používat až s příchodem metody PSA a syntetických variant A a X. Nejprve se začaly používat zeolity 5A (CaA) a 13X (NaX). V roce 1989 byl vynalezen LiLSX zeolit (*low silica X*, s podílem $Si/Al = 1$), který je označován jako nejlepší komerční sorbent pro dělení vzduchu. Jeho použitím vzrostla produktivita procesu o 40–170 % a spotřeba energie klesla o 21–27 % oproti předchozím sorbentům. Pro adsorpci N_2 je důležité, aby se poměr Si/Al blížil jedné a dále aby alespoň 70 % iontů bylo Li^+ . Od tohoto množství se totiž přímo úměrně zlepšuje schopnost adsorbentu vázat N_2 a zároveň zhoršuje schopnost vázat O_2 . Dalšího zlepšení selektivity bylo dosaženo přidáním 1–3 % Ag^+ za vzniku zeolitu AgLiLSX (Yang, 2003).



Obr. 2.3: Sorpční izotermy na zeolitovém molekulárním sítu. Závislost rovnovážného množství q na tlaku P (Ruthven, 1984).

2.2.2 Uhlíková molekulární síta

Adsorbenty na bázi uhlíku (*carbon molecular sieves* – CMS) mají na rozdíl od zeolitových molekulárních sít téměř identické sorpční izotermy pro všechny hlavní složky vzduchu (N_2 , O_2 a Ar). Dělení vzduchu tak probíhá díky rozdílné sorpční kinetice, kdy kyslík s argonem pronikají do struktury uhlíkových molekulárních sít třicetkrát rychleji než dusík (viz obr. 2.4). PSA a její modifikace probíhají v rychlých cyklech, při kterých samotná adsorpce obvykle netrvá déle než jednu minutu. Množství O_2 a Ar v adsorbentu roste podstatně rychleji než množství N_2 a rovnováha se nestačí ustanovit. Většina dusíku proto prochází ložem jako hlavní produkt o koncentraci až 99,5 %. Tlak adsorpce je 8 atm a desorpce probíhá při atmosférickém tlaku. Zároveň se jedná o energeticky úspornou metodu se spotřebou $300 \text{ kWh } t_{N_2}^{-1}$ díky nízké koncentraci adsorbované složky (O_2 a Ar) (Yang, 2003).



Obr. 2.4: Sorpční izotermy (vlevo) a reakční kinetika (vpravo) na uhlíkovém sítu (Ruthven, 1984).

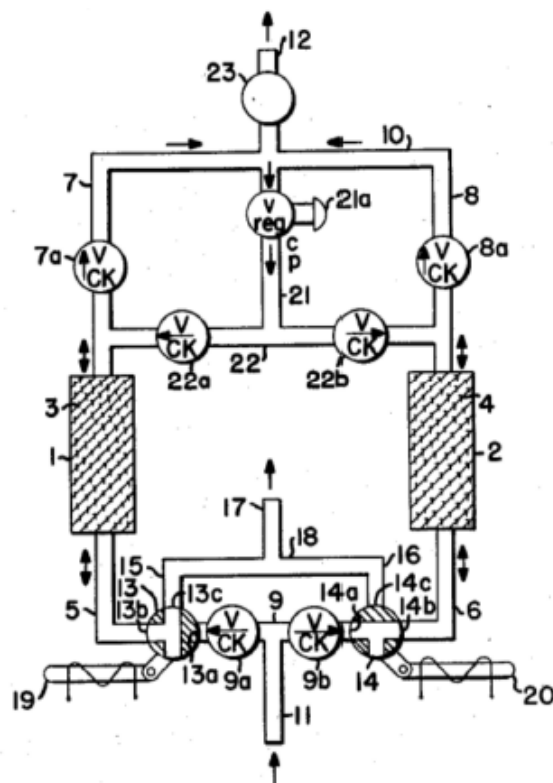
2.3 Dělení vzduchu pomocí adsorpce

V roce 1960 patentoval Skarstrom metodu PSA. Jeho aparát byl schopný touto metodou:

- 1) sušit vzduch nebo jiný plyn, aniž by bylo potřeba teplo,

- 2) přizpůsobit se požadované produkci, kdy i s malým množstvím adsorbentu lze dosáhnout efektivně požadovaných výsledků,
- 3) dělit vzduch na kyslíkem nebo dusíkem obohacený plyn, aniž by bylo potřeba zkapalňování,
- 4) vytvářet směsi plynů, v nichž koncentrace jednoho z plynů je vždy vyšší než na vstupu.

Na obr. 2.5 je původní schéma aparátu. V případě dělení vzduchu vstupuje plyn přívodním potrubím 11, jednosměrným ventilem 9a a třícestným ventilem 14 do adsorpční kolony 2. Zde dochází k adsorpci N_2 na adsorbent 4, zatímco O_2 prochází skrz. Většina plynu odchází potrubím 12 do zásobníku nebo k plnění, ale část prochází diferenčním tlakovým ventilem 21a (případně restriktorem). Díky tomuto ventilu dojde ke snížení tlaku směsi, která pak může jednosměrným ventilem 22a proudit do kolony 1. Protiproud „čistého“ O_2 vyplachuje N_2 směrem do třícestného ventilu, který je v pozici umožňující výfuk směsi potrubím 17. Když je náplň 4 v adsorbéru 2 téměř zahlcena N_2 , přepnou se třícestné ventily a vzduch znovu natlakuje adsorbér 1. Ve stejnou chvíli tlak v adsorbéru 2 klesne, čímž se vypudí adsorbovaný N_2 z adsorbentu 4. Následuje druhá, symetrická polovina cyklu.



Obr. 2.5: Aparát pro dělení plyných směsí adsorpcí (Skarstrom, 1958).

Metoda PSA zaznamenala další vývoj patentem Guerina a Domina (1958), kteří tlakovou diferencí mezi adsorpcí a desorpcí (regenerací) vytvořili vakuem (angl. *Vacuum Swing Adsorption* – VSA). Vzduch je do adsorbéru vháněn s mírným přetlakem 0,1 bar po dobu 40 s. Poté je vypuštěn kyslík do svého zásobníku a následuje vypuzování adsorbovaného dusíku pomocí

vakua (0,5–1 mmHg). Guerin a Dominé také ve svém patentu uvádí další příklady zapojení většího počtu adsorbérů tak, aby byla zajištěna kontinuální produkce. Oproti původnímu Skarstromovu uspořádání je využití vývěvy k vytvoření tlakové difference spojeno se zlepšením ekonomičnosti provozu, jelikož množství plynu procházejícího přes vývěvu je menší než v případě kompresoru u PSA. Naopak zařízení pro PSA je jednodušší a investiční náklady jsou díky tomu nižší (Kumar, 1996).

2.3.1 Vylepšení původních metod

Původní metody byly záhy vylepšeny o další části cyklu, aby se zlepšila ekonomičnost procesu a kvalita produktů. Jedno z prvních vylepšení přišlo v podobě předúpravy vzduchu, které probíhá buďto na začátku hlavních adsorbérů, nebo v samostatných adsorbérech zařazených před těmi hlavními. V těchto adsorbérech je nasypán jiný typ zeolitu (dříve alumina), který na sebe váže vzdušnou vlhkost a CO₂ (Kumar, 1996). K úspoře mechanické energie slouží důmyslné využití stlačeného plynu, který zůstane po skončení adsorpce v prostoru mezi částicemi adsorbentu.

Souproudé odtlakování (angl. *Co-Current Depressurization*) slouží ke zvýšení koncentrace silněji adsorbované složky v adsorbentu, kterou je v případě dělení vzduchu dusík N₂. Během adsorpce je totiž vzduch neustále vháněn do adsorbéru, jehož lože dosahuje pórovitosti zhruba 74 % při použití zeolitových sít. V prostoru mezi částicemi adsorbentu je proto plyn, jehož složení je blízké původní surovině. Při následné regeneraci adsorbentu je adsorbát (v tomto případě N₂) znečištěn látkou, která je adsorbována slaběji (v tomto případě O₂). Při souproudém odtlakování se fáze adsorpce přeruší mnohem dříve, než dojde k průrazu lože. Poté dojde k poklesu tlaku otevřením ventilu na konci adsorbéru ve směru toku produktu (odtud souproudé odtlakování), čímž 1) se adsorbát začne vypuzovat (desorbovat) ven z adsorbentu a 2) plyn v meziprostoru začne proudit zbytkem čerstvého adsorbentu v koncové části. Výsledkem je silněji vázaná složka (N₂) jak v meziprostoru v plynné fázi, tak i v adsorbentu. Yang (2003) dále uvádí, že tímto procesem dojde ke zlepšení konečné čistoty jak silněji, tak slaběji adsorbované složky.

Vyrovnaní tlaků (angl. *Pressure Equalization*) lze implementovat do adsorpčního cyklu pro využití mechanické energie plynu, který zůstane po adsorpční fázi v prostoru mezi částicemi adsorbentu. Po dokončení adsorpce v jedné koloně a desorpce v koloně druhé se obě kolony propojí jejich výstupními částmi. Jelikož adsorpce probíhá za vyššího tlaku než desorpce, stlačený plyn proudí do druhého adsorbéru a zvyšuje v něm takto tlak. Když se tlaky vyrovnají, jsou kolony opět rozpojeny a zbývající plyn v prvním adsorbéru je vypuštěn do atmosféry (případně vakua, podle metody), zatímco tlak v druhé koloně je zvýšen pomocí zpracovávaného plynu (vzduchu) na adsorpční tlak. V tomto okamžiku v prvním adsorbéru probíhá desorpce, kdežto v druhém probíhá adsorpce (Ruthven, 1984; Yang, 2003).

2.4 Komerční zařízení pro výrobu kyslíku

V současnosti je na trhu mnoho zařízení, která vyrábějí kyslík pomocí adsorpce (viz tab. 2.1). Výroba probíhá zpravidla ve dvou periodicky zatěžovaných adsorbérech a čistota vyráběného kyslíku se pohybuje v rozmezí typicky 90–95 %. Zařízení využívají metody PSA, VSA i VPSA s adsorpcí na zeolitových sítích pro zachytávání dusíku. Někteří výrobci nabízejí dvoustupňová provedení svých jednotek, která zvládají zvýšit čistotu kyslíku nad 99 % (Grasys; Eurosider; Novair Industries).

Zenou (2014) uvádí dva způsoby výroby kyslíku s čistotou 99 %, přičemž jeden z nich vychází ze staršího patentu (Stanford, 1991). V obou případech se jedná o další PSA stupeň, který na rozdíl od prvního stupně používá jako adsorbent uhlíková molekulární síta. Stlačený plyn z prvního stupně prochází přes adsorbent, který na sebe váže kyslík, zatímco argon s dusíkem procházejí ložem ven z jednotky. Po nasycení adsorbentu kyslíkem se vyfoukne plyn, který zůstal mezi částicemi adsorbentu, do druhého, zregenerovaného adsorbéru. Poté následuje desorpce kyslíku za atmosférického tlaku se současným proplachem již vyčištěným kyslíkem ze zásobníku. Kyslík je nakonec stlačen pomocí kompresoru na požadovaný tlak. V patentu Zenou (2014) dále zmiňuje, že kvůli druhému stupni se sníží kapacita produkce o zhruba 50 %.

Energetickou náročnost dvoustupňového adsorpčního dělení vzduchu lze připsat přítomnosti hned dvou kompresorů. První stlačuje veškerý vzduch vstupující do jednotky a druhý stlačuje vystupující kyslík, který by jinak měl atmosférický tlak. Jednostupňové PSA jednotky mají sice kompresor jen jeden, ale výrobci jejich spotřebu energie až na výjimky neuvádí a dosahovaná čistota je pouze 95%. Z nalezených dat vyplývá, že PSA jednotky mají spotřebu energie vyšší než jednotky využívající vývěvu (Linde; Sysadvance). Nabízené VPSA a VSA jednotky jsou prezentované jako energeticky úsporné a také je častěji uváděna jejich spotřeba energie. Ta se pohybuje mezi 0,3 a 0,4 kWh Nm⁻³ kyslíku o čistotě 90–93 %. Důležité je ale zmínit, že se nezapočítává spotřeba energie pro kompresi kyslíku na výstupu z jednotky (Generon).

Jednotky s vývěvou se zpravidla vyrábějí pro větší výkony než PSA jednotky. Pořizovací náklady na vývěvu a speciální kompresory na kyslík jsou vyváženy nižšími provozními náklady spojenými s nižší spotřebou energie. Při produkci v rozmezí 100–10 000 Nm³ h⁻¹, ve kterých se VPSA a VSA jednotky zhruba pohybují, se počítá se začleněním kompresoru pro plnění lahví (s tlakem 150 bar(g)) na výstupu kyslíku. Ten by byl použit i v případě obdobných kapacit PSA jednotek. Ty jsou inzerovány jako jednoduché a z hlediska investičních nákladů příznivé lokální zdroje kyslíku pro zdravotnictví, menší čistírny odpadních vod a sklárny a jako alternativa dovážení stlačeného nebo zkapalněného kyslíku. Kapacita PSA jednotek začíná už pod 1 Nm³ h⁻¹ a dosahuje zhruba 1 000 Nm³/h. Často se jedná o zařízení, které je celé upevněné na jednom rámu a jeho instalace je proto velmi rychlá a snadná. Větší jednotky lze montovat do kontejnerů, které je možné umístit do exteriéru (Amcare Med; Linde; Oxywise). Výrobci také nabízejí možnost dodání individuálně navrhnutého zařízení (Air Products; AirSep; Generon).

U zařízení výrobců, kteří uvádějí i spotřebu vzduchu, lze vyhodnotit hospodárnost cyklu pomocí měrné spotřeby vzduchu $AirF$ (angl. *Air Factor*). Jedná se o podíl přivedeného vzduchu \dot{n}_{vz} (kmol s⁻¹) ku množství produktu \dot{n}_{pr} (kmol s⁻¹). Za předpokladu, že známe objemové toky za normálních podmínek, lze psát:

$$AirF = \frac{\dot{n}_{vz}}{\dot{n}_{pr}} = \frac{\dot{V}_{vz}}{\dot{V}_{pr}}, \quad (2.4)$$

kde \dot{V}_{vz} (Nm³ s⁻¹) a \dot{V}_{pr} (Nm³ s⁻¹) jsou objemové průtoky vzduchu a produktu. Čím je měrná spotřeba vzduchu vyšší, tím větší množství vzduchu je potřeba stlačit pro získání jednotkového množství produktu a spotřeba energie je tím pádem také vyšší (Atlas Copco). Při zahrnutí i čistoty produktu je získán vztah (2.5) pro účinnost separace složky Rec (angl. *Recovery*).

$$Rec = \frac{\dot{n}_{pr}^{O_2}}{\dot{n}_{vz}^{O_2}} = \frac{\dot{n}_{vz}}{\dot{n}_{pr}} \cdot \frac{y_{pr}^{O_2}}{y_{vz}^{O_2}} = \frac{y_{pr}^{O_2}}{y_{vz}^{O_2}} \cdot \frac{1}{AirF}, \quad (2.5)$$

který vyjadřuje podíl mezi molárním průtokem kyslíku ve vstupujícím vzduchu $\dot{n}_{vz}^{O_2}$ (kmol s⁻¹) a molárním průtokem kyslíku v produktu $\dot{n}_{pr}^{O_2}$ (kmol s⁻¹) (Wilson, 2001). Pomocí molární koncentrace kyslíku ve vzduchu $y_{vz}^{O_2}$ (–) a molární koncentrace kyslíku v produktu $y_{pr}^{O_2}$ (–) lze účinnost separace snadno určit z $AirF$.

Tab. 2.1: Přehled komerčně vyráběných jednotek. Údaje jsou převzaty z webových stránek výrobců

Společnost	Metoda	Čistota O ₂ (%)	Kapacita (Nm ³ h ⁻¹)	Tlaky (bar(g)) ads → des	Spotřeba vzduchu a energie a účinnost separace složky
AirSep	PSA	93	0,2–145		1,07 kWh Nm ⁻³
Amcare Med	PSA	93±3	5–50		
Atlas Copco	PSA	95	1,6–108	7,5→0	
Eurosider	PSA	95–96	0,6–1000		
Generon	PSA	93±2	1,7–118	7,5→0	
Grasys	PSA	95 (99 ¹)	0,6–6000		
Chem Process Systems	PSA	93±2	5–120		
Inmatec	PSA	95	7,5–320	7→0	
Linde	PSA	90–95	50–500		
Novair Industries	PSA	95 (99,5 ¹)	2,6–90	7,5–10→0	
Omega Air	PSA	do 95	1,02–94,9		
Oxair	PSA	93±3	1,2–434		
Oxymat	PSA	do 95	99–473		0,55 kWh Nm ⁻³ @ 93 %
Oxywise	PSA	95	1–405	7→0	
PIONEER	PSA	90	50–450		
Pneumatech	PSA	95	2,5–25	6→0	
Prometgas	PSA	95	2,1–285		AirF = 11,6; Rec = 0,39
SAM Gas Projects	PSA	93±2	1–500		1,61–0,97 kWh Nm ⁻³
Sümer	PSA	95	1,6–124		AirF = 12,7; Rec = 0,36
Sysadvance	PSA	95±1 (99,5 ¹)	0,9–64	6,5→0	
AirSep	VPSA	93	53–3155		0,39 kWh Nm ⁻³ ±5 % @ 93 % & 0,21 bar(g)
Generon	VPSA	93±2	200–1000	0→0,3	0,43 kWh Nm ⁻³ 2; AirF = 8,8; Rec = 0,50
Linde	VPSA	90–95	30–10000		
Novair Industries	VPSA	90–95	73–320		
PIONEER	VPSA	90	1000–20000		0,31 kWh Nm ⁻³ 2
SAM Gas Projects	VPSA	90–95	50–5000		
Sumitomo Seika	VPSA	do 95	500–2500	0,39→(-0,74)	
Air Liquide	VSA	90–93	1160–4340		0,34 kWh Nm ⁻³ 2
Air Products	VSA	93	až 8700		
PCI	VSA	93±3	7,2		
Sysadvance	VSA	93,5	17-114	1→(-0,5)	< 0,4 kWh Nm ⁻³ @ 90 % & 0,5 bar(g) 2

Poznámka: ¹ s přídatným stupněm

Poznámka: ² nezahrnuje energii potřebnou na stlačení plynu

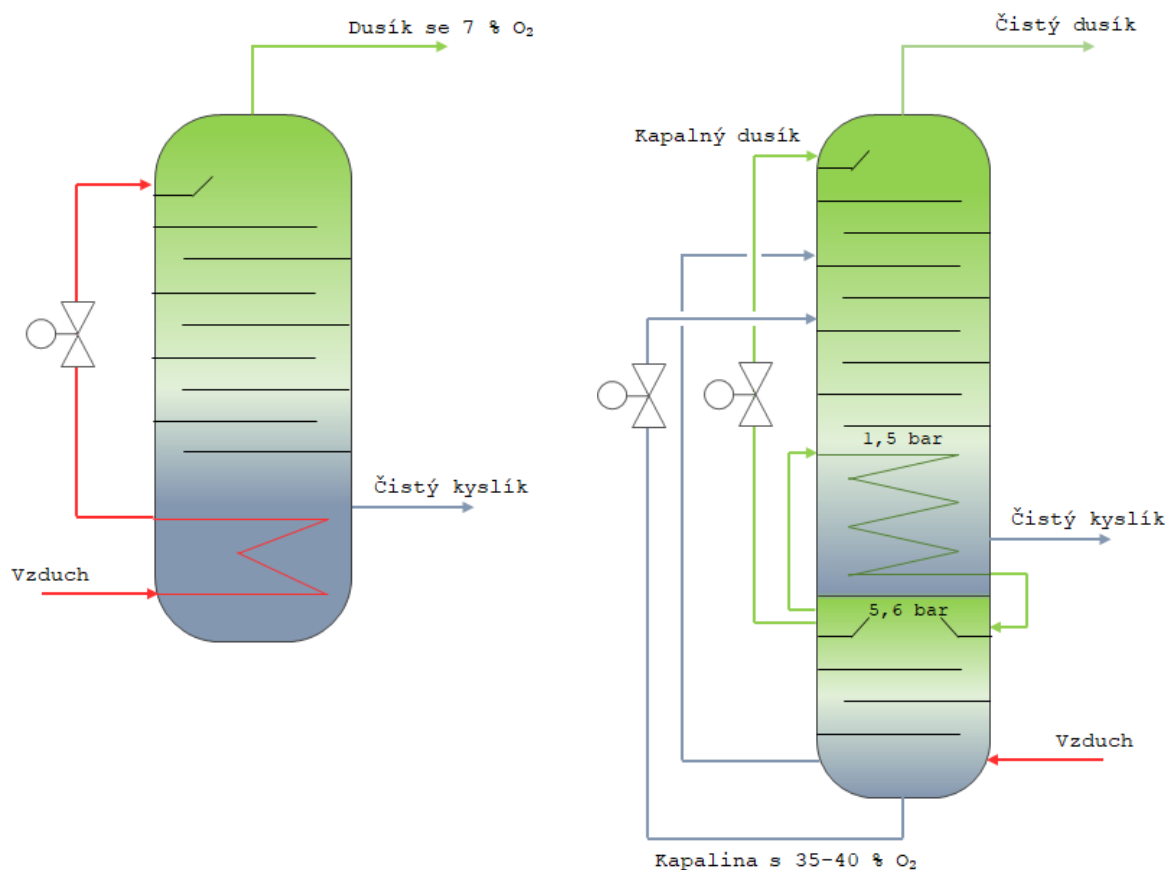
3 Další metody získávání kyslíku ze vzduchu

Pro dělení vzduchu se kromě adsorpci používají další dvě technologie: kryogenní destilace, a membránové procesy. Prvně zmiňovaná technologie je v současnosti tou nejvyspělejší a nejpoužívanější a dosahuje 99% čistoty kyslíku. K průmyslové produkci lze alternativně využít adsorpci, kterou se zabývala kapitola 2 a která dosahuje čistoty jen 96 %. Membránové procesy využívají k separaci kyslíku membrány, které jsou vyrobené z polymeru nebo keramiky. Zatímco polymerová membrána pouze zvyšuje koncentraci kyslíku, s keramickou membránou lze dosáhnout téměř 100% kyslíku. Nejedná se ale prozatím o technologii vhodnou k průmyslovému použití (Burdyny, 2010).

3.1 Kryogenní destilace

Princip separace kyslíku ze vzduchu pomocí kryogenní destilace byl poprvé využit německým vědcem Carlem von Linde v roce 1902. Linde zde použil své dřívější poznatky při zkapaňování vzduchu. Vzduch se nejprve stlačí na tlak 60 barů a poté zchladí na teplotu okolí. Dále se vzduch zchladí při průchodu přes expanzní ventil a částečně zkondenzuje. Nezkondenzovaný plyn se oddělí a přivede zpátky do kompresoru, zatímco kapalný vzduch putuje do rektifikační kolony (obr. 3.1 vlevo). Zkapalněný vzduch nejdříve předá teplo kyslíku ve vařáku, a pak je přiveden přes škrtecí ventil do horního patra kolony, ve které je tlak 6 bar. Dusík je níževroucí složkou směsi, která se při daném tlaku vypařuje při teplotě 101 K (-172 °C), proto je odváděn z vrchu kolony, zatímco kyslík je odváděn z jejího dna. Touto metodou je tedy možné vyrábět takřka čistý kyslík, zatímco dusík je kyslíkem znečištěn ze 7 %.

V roce 1910 došlo k zásadnímu zlepšení procesu tím, že byla poprvé použita dvojitá kolona, která umožňuje výrobu čistého dusíku (obr. 3.1 vpravo). Kolona je rozdělena na spodní část s vyšším tlakem (5,6 bar) a horní část s nižším tlakem (1,5 bar). Do spodku spodní kolony s vyšším tlakem je přiveden zkapalněný vzduch, který je rektifikací rozdělen na koncentrát kyslíku (30–40 %) a dusíku. Kapalný koncentrát kyslíku je přiveden do středu horní kolony a dusík slouží z části jako topné médium vařáku horní kolony a také jako její reflux. Při nižším tlaku je směs rozdělena na čistý dusík odcházející z hlavy horní kolony a kyslík odcházející z oblasti vařáku horní kolony. Další vylepšení rektifikační destilace spočívala v implementaci adsorpčních filtrů čistících vzduch, strukturovaných výplní a kolon pro získávání čistého argonu (Linde, 2019).

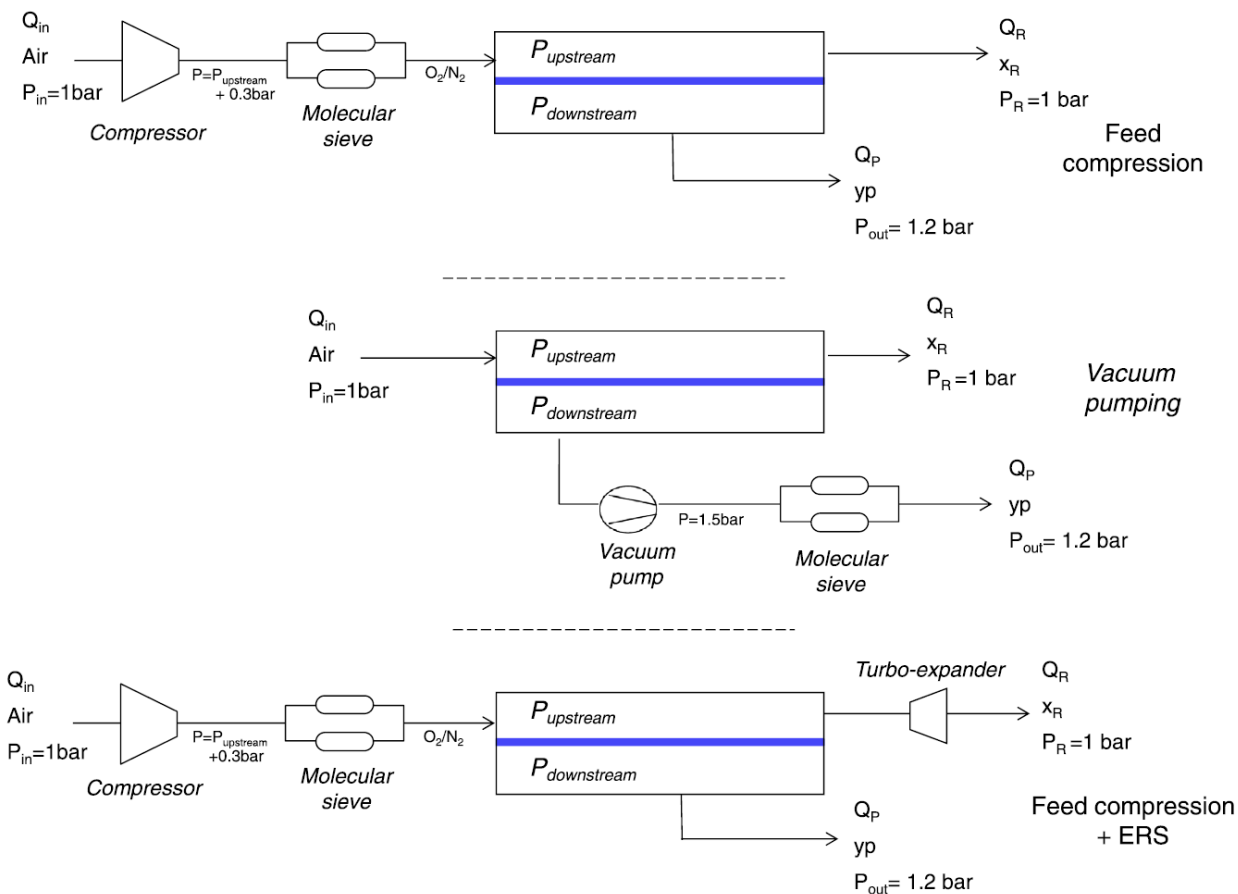


Obr. 3.1: Schéma kolon pro rektifikační kryogenní destilaci dle Linde (2019). Vlevo jednoduchá kolona, vpravo dvojitá kolona

Mezi klíčové výhody kryogenní destilace patří její vyspělost a také schopnost dělení vzduchu na jeho čisté složky – kyslík, dusík a argon. Jelikož je proces energeticky náročný, je důležité využít efektu úspor z rozsahu a budovat velká zařízení, u kterých přítomnost ireverzibilních dějů hraje menší roli. Jedná se o ztráty na kompresorech, nedokonalosti expanze na škrticím ventilu a tepelné zisky (Burdyny, 2010). V praxi se proto používají bloky, které produkují tisíce tun kyslíku denně (Linde, 2019).

3.2 Membránové procesy

Selektivní membrány se ke zvýšení koncentrace kyslíku ve vzduchu používají již od osmdesátých let minulého století. Membránou prochází molekuly kyslíku snáze než molekuly dusíku a díky rozdílu tlaku před a za membránou dochází ke zvýšení koncentrace kyslíku. Způsoby tvorby tlakového spádu jsou naznačeny na obr. 3.2. Současná zařízení s polymerními membránami jsou schopna vyrobit 10–25 t den⁻¹ koncentrátu o koncentraci kyslíku 25–40 %. Tento produkt lze použít v chemickém a sklářském průmyslu a při čištění odpadních vod. Nicméně při oxyfuel spalování je vyžadována čistota alespoň 95 %. Polymerní membrány tak mohou sloužit buďto k produkci pouze kyslíkem obohaceného vzduchu, nebo jako příprava směsi před kryogenní destilací (Burdyny, 2010; Belaisaoui, 2014).



Obr. 3.2: Způsoby vytvoření rozdílů tlaků na membráně. Shora přetlak na vstupu, podtlak permeátu, přetlak na vstupu a regenerativní expanze retentátu (Belaissaoui, 2014).

U membrán jsou klíčovými veličinami permeabilita a selektivita. Permeabilita (propustnost) složky Q_i (barrer)¹ vyjadřuje schopnost membrány propouštět konkrétní složku směsi. Selektivita α (-) je podíl permeabilit dělených složek a udává, kolikrát je membrána propustnější pro žádanou látku – permeát (v tomto případě O_2), viz rovnici (3.1). Je žádoucí, aby byla hodnota obou veličin co největší. Nicméně platí, že s rostoucí permeabilitou zpravidla klesá selektivita.

$$\alpha = \frac{Q_{O_2}}{Q_{N_2}} \quad (3.1)$$

K dělení vzduchu lze použít polymerní a kapalně membrány, membrány na bázi uhlíkových molekulárních sít a keramiky. Kapalně membrány (*Supported Liquid Membrane*) sestávají z porézního aluminového základu, který je napuštěný např. perfluortributylaminem. Dělení je realizováno rozdílnou difuzivitou dusíku a kyslíku touto látkou (Kianfar, 2021). Membrány na bázi uhlíkového molekulárního síta se vyrábí z předpřipraveného polymerního filmu, který se ve vakuu nebo v inertním plynu (Ar , N_2) a při teplotách od 500 do 900 °C transformuje pyrolýzou (Fu, 2015). Keramické membrány (angl. *Oxygen Transport Membrane* – OTM) mají při teplotách kolem 900 °C nekonečně velkou selektivitu pro kyslík, jelikož zbývající složky vůbec nepropouští. Díky

¹ 1 barrer = $3,35 \times 10^{-16} \frac{\text{mol} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$

této schopnosti se jedná o slibnou technologii, která by mohla být využita i při oxyfuel spalování (Bai, 2021). Uvedené typy membrán jsou ale limitovány hlavně vysokou cenou výroby a energetickou náročností provozu, proto se v průmyslu používají výhradně polymerní membrány, které jsou levnější, a které se vyrábí např. z triacetát celulózy (Belaissaoui, 2014) nebo polymethylmethakrylátu (Kianfar, 2021).

4 Provoz adsorpční jednotky

Jednotka pro dělení vzduchu Oxywise O2 je instalována v halových laboratořích ČVUT v Praze. Jedná se o zařízení pro produkci 1,4 kg h⁻¹ kyslíku o čistotě 95 % mol. metodou PSA. Adsorpce probíhá střídavě ve dvou dvacetilitrových adsorbérech naplněných zeolity 13X (UOP MOLSIV™ PSAO2 XP). Zeolitová síta mají podobu kuliček o průměru 2 mm a jejich sypaná hustota je 679 kg m⁻³. Základní parametry jednotky uváděné výrobcem shrnuje tab. 4.1.

Základní části zařízení lze vidět na obr. 4.1. Šroubový kompresor tlačí vzduch o tlaku do 10 bar přes separátor vody na filtry a do kondenzační sušičky. Rosný bod se takto sníží pod -1 °C. Stlačený vzduch se akumuluje ve vzdušníku, který slouží také k vyrovnávání rázů od kompresoru. Plyn je redukčním ventilem veden přes distribuční ventily do spodní části adsorbérů. Periodicky probíhá vždy v jednom adsorpce za zvýšeného tlaku a ve druhém desorpce za atmosférického tlaku. Po skončení této fáze cyklu se pomocí vyrovnávacího ventilu adsorbéry propojí a dojde k vyrovnání tlaků v adsorbérech. Z adsorbéru vychází kyslík o koncentraci až 95 %, zbytek tvoří převážně argon a při nízkých koncentracích kyslíku v důsledku vysokých průtoků i malé množství dusíku. Kyslík poté putuje do zásobníku, ze kterého vystupuje již ustálený proud o tlaku do 5 bar(g).

Tab. 4.1: Nominální parametry laboratorní jednotky O2 pro výrobu kyslíku (Oxywise)

Kapacita produkce @ čistota O ₂ (kg h ⁻¹)	1,4 @ 95 %	1,5 @ 93 %	1,6 @ 90 %
Rozměry (bez kompresoru) (cm)	62×70×170		
Provozní podmínky			
Okolní teplota	5–50 °C		
Výstupní tlak O ₂	4–6 bar(g)		
Teplota rosného bodu O ₂	-50 °C (-70 °C)		
Vstupní tlak vzduchu	7,5–10 bar(g)		
Kvalita vzduchu	ISO: 8573.1:2010 třída 1.4.1.		
Teplota rosného bodu vzduchu	3 °C		
Velikost částic	< 0,01 um		

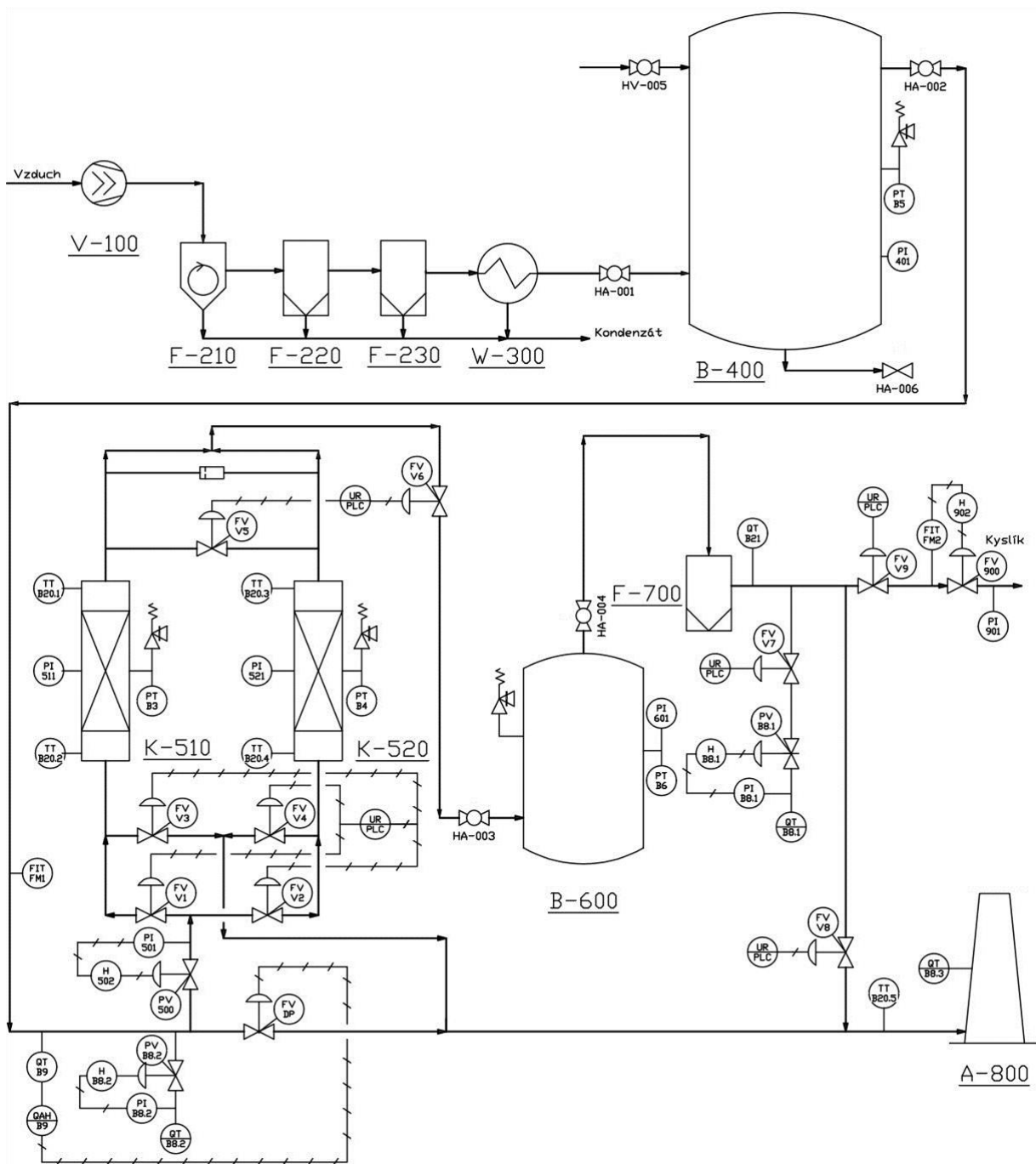


Obr. 4.1: Laboratorní adsorpční jednotka s popisem základních částí

4.1 Popis laboratorní adsorpční jednotky

Na obr. 4.2 lze vidět detailní schéma laboratorní adsorpční jednotky včetně umístění měřicích přístrojů. Kompresor V-100 žene vzduch přes odstředivý separátor vody F-210 do filtrů F-220 a F-230, ze kterých, stejně jako ze sušičky W-300, se odvádí kondenzát. Ruční ventily HA-001 až HA-004 slouží k zajištění jednotky proti ztrátě tlaku v době, kdy není v provozu. Ruční ventil HA-005 umožňuje případně zvýšit koncentraci na vstupu připojením lahve s kyslíkem v případě speciálních experimentů. Ventil HA-006 slouží k vypuštění vzdušníku B-400. Vzdušník je opatřen pojistným přetlakovým ventilem, manometrem PI-401 a snímačem tlaku PT-B5.

Stlačený vzduch dále prochází průtokoměrem FIT-FM1 přes snímače teploty rosného bodu QT-B9 a sondy koncentrace O_2 a CO_2 QT-B8.2. V případě, že teplota rosného bodu je příliš vysoká a tudíž vzduch je vlhčí, než je přípustné, otevře se ventil FV-DP, který ochrání adsorbent odvodem vzduchu do výfuku. Tlak vzduchu se sníží na redukčním ventilu PV-500. Ventil umožňuje nastavení maximálního adsorpčního tlaku, který je v základu nastaven na 5,5 bar(g).



Obr. 4.2: P&ID jednotky

Následují distribuční ventily FV-V1 až FV-V4. V případě, že adsorpce probíhá v adsorbéru K-510, jsou otevřeny ventily FV-V1 a FV-V4. Při adsorpci v adsorbéru K-520 jsou otevřeny ventily FV-V2 a FV-V3. Adsorbéry jsou opatřeny pojistnými přetlakovými ventily, snímači tlaku PT-B3 a PT-B4 a manometry PI-511 a PI-521. V horní části adsorbérů K-510 a K-520 jsou instalovány teploměry TT-B20.1 resp. TT-B20.3, v dolní části potom teploměry TT-B20.2 resp. TT-B20.4. Po průchodu vzduchem adsorbérem se plyn ochudí o zachytávaný dusík a plyn tak na výstupu z kolony obsahuje až 95 % kyslíku. Část plynu proudí do zásobníku kyslíku (zásobníku produktu) B-600. Menší část

plynu se používá pro proplach druhé, regenerované kolony. Tlak proplachujícího plynu se na reduktoru sníží na 1 bar(a) a vymývá od dusíku druhý adsorbér od shora dolů, čímž dochází k regeneraci adsorbentu. Tento plyn obsahující převážně dusík proudí distribučními ventily do výfuku A-800. Tam je měřena teploměrem TT-B20.5 jeho teplota a sondou QT-B8.3 koncentrace kyslíku.

Když je v adsorbéru dosaženo adsorpčního tlaku, otevře se ventil FV-V6 a plyn putuje do zásobníku kyslíku B-600. Ten je také opatřen pojistným přetlakovým ventilem, manometrem PI-601 a tlakovým snímačem PT-B6. Ze zásobníku vystupuje ustálený proud kyslíku nejdříve přes filtr F-700, který ho zbaví případných částic vzniklých oděrem adsorbentu. Dále je měřena teplota rosného bodu snímačem QT-B21 a koncentrace O_2 a CO_2 pomocí QT-B8.1. Když kvalita produkovaného kyslíku splňuje požadavky, proudí kyslík ventilem FV-V9, průtokoměrem FIT-FM2 a ventilem FV-900 ven z jednotky. Pomocí ventilu FV-900 je možné regulovat průtok plynu z jednotky, který je zobrazen na displeji průtokoměru FIT-FM2. Pokud kvalita kyslíku není dostatečná, např. je příliš vysoká vlhkost plynu, nebo je nízká čistota kyslíku, zavře se ventil FV-V9 a otevře se ventil FV-V8, který umožní odvod nekvalitního plynu výfukem ven.

4.2 Měřené veličiny

Jednotka zaznamenává celkem 41 veličin (tab. 4.2). Patří mezi ně číslo záznamu, které probíhá každé cca 2 s, datum (*Date*) a čas (*UTC Time*), dále tlaky ve vzdušníku B-400 (A_P), zásobníku B-600 (B_P) a v adsorbérech K-510 (C_{1P}) a K-520 (C_{2P}). Teploty rosného bodu (A_{DP} a B_{DP}) se měří před a za adsorbéry stejně jako koncentrace kyslíku (A_{O_2} a B_{O_2}) a oxidu uhličitého (A_{CO_2} a B_{CO_2}), koncentrace kyslíku je měřena také ve výfuku A-800 (Exh_{O_2}). Teploty jsou snímány celkem na pěti místech: ve spodní (C_{1T_1} a C_{2T_1}) a v horní (C_{1T_2} a C_{2T_2}) části obou adsorbérů a v trubce těsně před výfukem (Exh_T).

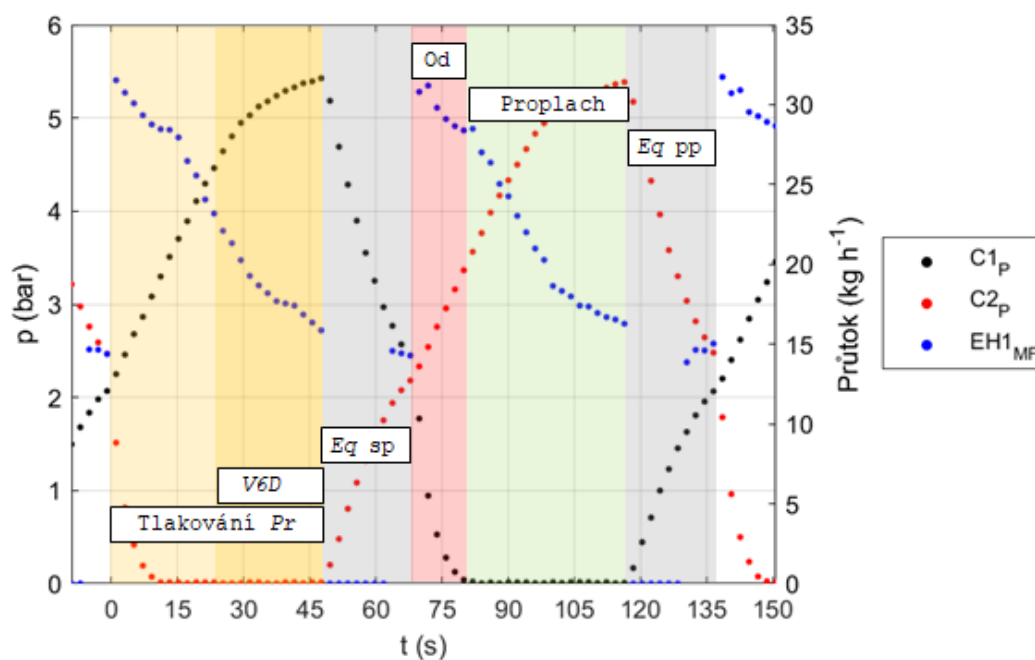
Hmotnostní průtoky jsou měřeny Coriolisovy průtokoměry FIT-FM1 ($EH1_{MF}$) a FIT-FM2 ($EH2_{MF}$), které jsou umístěny za vzdušníkem a za zásobníkem. Průtokoměry jsou univerzální a jsou schopny měřit i kapaliny, u kterých vyhodnocují také průtoky objemové ($EH1_{VF}$ a $EH2_{VF}$), normované objemové ($EH1_{CVF}$ a $EH2_{CVF}$) a hustoty ($EH1_{Ro}$ a $EH2_{Ro}$), které ale pro plyny neposkytují validní data. Dále průtokoměry měří teplotu média ($EH1_T$ a $EH2_T$), tlak okolí ($EH1_P$ a $EH2_P$) a celkové množství protečeného vzduchu ($EH1_{Tot}$) a kyslíku ($EH2_{Tot}$). Dále je zaznamenávána celková spotřebovaná energie (EL_{tot}), provozní minuty (*Mins*) a hodiny (*Hrs*). Do záznamu je také uloženo nastavení doby tlakování (*PrSet*), vyrovnání tlaků (*EqSet*) a doby otevření ventilu FV-V6 (*V6DSet*) a průběhy cyklu (*Pr*, *Eq*, *V6D*).

Tab. 4.2: Měřené veličiny v pořadí a formátu, v jakém jsou zaznamenávány do souboru .csv

Značka veličiny	Jednotka	Popis	Označení čidla
SeqNo	(-)	číslo záznamu	
Date	(měsíc/den/rok)	datum	
UTC Time	(h:min:s)	čas	
A_P	bar	tlak vzduchu	PT-B5
A_DP	°C	teplota rosného bodu vzduchu	QT-B9
A_O2	%	koncentrace O ₂ ve vzduchu	QT-B8.2
A_CO2	ppm	koncentrace CO ₂ ve vzduchu	QT-B8.2
B_P	bar	tlak plynu v zásobníku	PT-B6
B_DP	°C	teplota rosného bodu plynu za zásobníkem	QT-B21
B_O2	%	koncentrace O ₂ za zásobníkem	QT-B8.1
B_CO2	ppm	koncentrace CO ₂ v plynu za zásobníkem	QT-B8.2
Exh_O2	%	koncentrace O ₂ ve výfuku	QT-B8.3
Exh_T	°C	teplota plynu ve výfuku	QT-B20.5
C1_P	bar	tlak v adsorpční koloně 1	PT-B3
C1_T2	°C	teplota v horní části adsorpční kolony 1	TT-B20.1
C1_T1	°C	teplota ve spodní části adsorpční kolony 1	TT-B20.2
C2_P	bar	tlak v adsorpční koloně 2	PT-B4
C2_T2	°C	teplota v horní části adsorpční kolony 2	TT-B20.3
C2_T1	°C	teplota ve spodní části adsorpční kolony 2	TT-B20.4
Pr	s	tlakování	
Eq	s	vyrovnání tlaků	
PrSet	s	nastavená délka tlakování	
EqSet	s	nastavená délka doby vyrovnání tlaků	
V6DSet	s	nastavená délka otevření výtlačného ventilu	
Hrs	h	provozní hodiny	
Mins	min	provozní minuty	
EL_tot	kWh	spotřebovaná elektrická energie	
EH1_MF	kg h ⁻¹	průtok vzduchu hmotnostní	FIT-FM1
EH1_VF	l h ⁻¹	průtok vzduchu objemový	FIT-FM1
EH1_CVF	NI h ⁻¹	průtok vzduchu objemový normovaný	FIT-FM1
EH1_Ro	kg/l	hustota vzduchu	FIT-FM1
EH1_T	°C	teplota vzduchu	FIT-FM1
EH1_P	bar	tlak vzduchu okolní	FIT-FM1
EH1_Tot	kg	hmotnost vzduchu celková	FIT-FM1
EH2_MF	kg h ⁻¹	průtok O ₂ hmotnostní	FIT-FM2
EH2_VF	l h ⁻¹	průtok O ₂ objemový	FIT-FM2
EH2_CVF	NI h ⁻¹	průtok O ₂ objemový normovaný	FIT-FM2
EH2_Ro	kg l ⁻¹	hustota O ₂	FIT-FM2
EH2_T	°C	teplota kyslíku	FIT-FM2
EH2_P	bar	tlak vzduchu okolní	FIT-FM2
EH2_Tot	kg	hmotnost O ₂ celková	FIT-FM2

4.3 Popis cyklu laboratorní adsorpční jednotky

Jednotka pracuje v cyklech, během kterého každý z adsorbéru je jednou ve fázi adsorpce a jednou ve fázi desorpce. Cyklus začíná v momentě, kdy se tlaky v obou adsorbérech přibližně shodují – při 2–2,5 bar(g) (viz obr. 4.3). Adsorbér C1 (v P&ID schématu na obr. 4.2 označován jako K-510) se začne tlakovat vzduchem po dobu $PrSet$. Po uplynutí periody ($PrSet - V6DSet$) se otevře ventil FV-V6 a kyslík proudí do zásobníku po dobu $V6DSet$. Poté se ventil FV-V6 uzavře, stejně tak jako přívod vzduchu do adsorbéru a otevře se ventil FV-V5. Ventil zůstane otevřený po dobu $EqSet$ a umožní souprůdé vyrovnání tlaků, po kterém následuje druhá, regenerační polovina cyklu. Zatímco se tlakuje druhý adsorbér, plyn z adsorbéru C1 je přes ventil FV-V3 vypuštěn výfukem ven. Na obr. 4.3 lze vidět pokles tlaku během tohoto odtlakování na tlak 0 bar(g) a následný proplach. Na konci cyklu dojde opět k vyrovnání tlaků přes ventil FV-V5 po dobu $EqSet$, ale v tomto případě je pro adsorbér C1 protiproudé. Tovární nastavení délky cyklu je uvedeno v tab. 4.3 a je ho možné změnit přes ovládací panel. V grafu je vykreslen také průběh průtoku vzduchu ($EH1_{MF}$). Je třeba poznamenat, že v případě ideálního cyklu jsou fáze tlakování a produkce odděleny. V komerčních jednotkách se v současnosti tyto fáze neoddělují.



Obr. 4.3: Průběh tlaků p a průtoku vzduchu $EH1_{MF}$ během jednoho cyklu v adsorbéru C1 (K-510). $V6D$ – produkce kyslíku, $Eq\ sp$ – vyrovnání tlaků souprůdé, Od – odtlakování, $Eq\ pp$ – vyrovnání tlaků protiproudé

Tab. 4.3: Výchozí nastavení výrobce

Nastavení	Značka	Hodnota
Tlak adsorpce	p_1	5,5 bar(g)
Doba tlakování	<i>PrSet</i>	48 s
Doba produkce kyslíku	<i>V6DSet</i>	24 s
Doba vyrovnání tlaku	<i>EqSet</i>	19 s

4.4 Postup práce s jednotkou

4.4.1 Zapínání

- 1) Při vstupu do místnosti zapnout ventilaci, zásuvky a případně světla pomocí přepínačů u dveří.
- 2) Na levé stěně přepnout v rozvodné skříni jističe do polohy zapnuto.
- 3) Zásunout třífázovou zástrčku adsorpční jednotky do zásuvky poblíž jističů.
- 4) Pomocí klíčky otevřít levou skříň jednotky a přepnout jističe do pozice zapnuto.
- 5) Zapnout sušičku vzduchu dlouhým stiskem tlačítka.
- 6) Počkat, dokud na sušičce nebude svítit pouze jedna čárka u indikátoru teploty.
- 7) Otevřít kulové ventily H-001, H-002 a H-004.
- 8) Zapnout kompresor a počkat, až se natlakuje vzdušník B-400 na 7,5 bar. Tlak se odečítá z manometru na vzdušníku PI-401.
- 9) Zapnout jednotku na centrálním panelu v části menu F2.
- 10) Zkontrolovat správné nastavení tlaku na ventilech B8.1 a B8.2 dle hodnoty, která je na nich uvedena
- 11) Zkontrolovat tlak v zásobníku kyslíku B-600. Pokud je tlak
 - a. vyšší než 4,6 bar, úplně otevřít ventil H-003,
 - b. nižší než 4,6 bar, přejít na sekci 4.4.4.
- 12) Počkat, až se jednotka sama neuvede do pohotovostního režimu z důvodu dosažení limitního tlaku v zásobníku.
- 13) Nastavit regulační ventil FV-900 na požadovanou hodnotu průtoku kyslíku.

4.4.2 Vypínání

- 1) Na centrálním panelu vypnout jednotku v sekci F2.
- 2) Počkat, dokud se nedokončí cyklus jednotky. Tlaky v adsorbérech by se měly vyrovnat.
- 3) Zavřít všechny kulové ventily se žlutou rukojetí a zavřít ventil FV-900
- 4) Vypnout sušárnu a kompresor.
- 5) V levé skříni jednotky přepnout jističe do polohy vypnuto a uzavřít skříň klíčkou.
- 6) Vysunout třífázovou zástrčku ze zásuvky.
- 7) Přepnout jističe u zásuvky do polohy vypnuto.
- 8) Vypnout ventilaci, zásuvky a světla.

4.4.3 Čištění zásobníku na kyslík od směsi s nedostatečnou koncentrací kyslíku

Čistota kyslíku na výstupu z jednotky je snímána čidlem B8.1 až za zásobníkem. Při jejím poklesu je tak potřeba propláchnout 150 litrů stlačeného plynu v zásobníku. V případě, že koncentrace kyslíku v zásobníku je nízká, je jednodušší plyn vypustit a zásobník poté opět natlakovat. Následující postup navazuje na bod 8) v části 4.4.1.

- 1) Přejít do nastavení v centrálním panelu jednotky (F3) a vybrat možnost: DQ Settings.

- 2) V menu pomocí šipek vybrat ventil FV-V8.
- 3) Přepnout ventil do manuálního ovládání; bude vyžadováno přihlášení.
- 4) Držet stisknuté tlačítko otevření ventilu, dokud tlak v zásobníku kyslíku neklesne pod 1,5 bar.
- 5) Zapnout jednotku na centrálním panelu v sekci F2.
- 6) Ventil H-003 pootevřít, aby nárůst tlaku byl 0,12 bar cyklus⁻¹.
- 7) Po vzrůstu tlaku nad 3,1 bar mírně otevřít regulační ventil (FV-900), aby se do snímače koncentrace B8.1 dostala směs ze zásobníku.
- 8) Zkontrolovat čistotu kyslíku. Pokud je rozdíl žádané koncentrace od stávající:
 - a. stále velký – opakovat tento postup od bodu 1),
 - b. malý – přejít na část 4.4.4.

4.4.4 Tlakování zásobníku kyslíku

Pokud je tlak v zásobníku kyslíku nižší než 4,6 bar, je potřeba ruční ventil H-003 mít jen mírně otevřený. Důvodem je vysoký tlakový spád plynu mezi adsorbérem a zásobníkem, který by v okamžiku otevření ventilu FV-V6 způsobil zvýšení průtoku vzduchu ložem adsorbentu. Kvůli zvýšenému průtoku dusík nebude dostatečně adsorbován a bude kontaminovat vystupující plyn. Větší tlaková diference také může způsobit nadměrné rázy, které zapříčiní zvýšený otěr a degradaci adsorbentu. Následující postup navazuje na bod 11)b v části 4.4.1 a popisuje způsob natlakování zásobníku na optimální provozní hodnoty.

- 1) Uzavřít regulační ventil na výstupu z jednotky.
- 2) Ventil H-003 pootevřít, aby nárůst tlaku byl 0,12 bar cyklus⁻¹.
- 3) Počkat, dokud se jednotka sama nepřepne do pohotovostního režimu díky přetlakování zásobníku.
- 4) Přejít na bod 11) v části 4.4.1.

4.4.5 Stažení naměřených dat

Jednotka při každém spuštění vytvoří nový soubor ve formátu csv. Do souboru se zaznamenávají veličiny popsané v části 4.2 zhruba každé 2 sekundy. Soubory se ukládají na SD kartu, která je zasunuta do PLC modulu Siemens umístěného v řídicím panelu. SD karta musí být zasunuta do slotu po celou dobu provozu jednotky! SD kartu lze vyjmout z modulu a naměřená data stáhnout až po vypnutí jističů v levé skříni (bod 5) v sekci 4.4.2).

4.5 Poznámky k práci s jednotkou

Laboratorní jednotka byla získána úpravou sériově vyráběné adsorpční jednotky pro experimentální účely. Jednotka je doplněna ventilem HV-005, který může sloužit k připojení tlakové lahve s plynem. Může se jednat například o láhev s kyslíkem, který zvýší koncentraci ve vzdušniku B-400. Jednotka tak může teoreticky pracovat s plynem se zvýšenou koncentrací O₂ a lze takto simulovat dvoustupňové adsorpční zařízení. K těmto experimentům by pravděpodobně byl ale potřeba jiný typ adsorbentu.

Pozice snímače koncentrace O_2 QT-B8.1, který je až za zásobníkem B-600, způsobuje, že jakákoli změna v produkci kyslíku zatížena velkým dopravním zpožděním. Střední doba zdržení plynu v zásobníku je okolo 40 min. Při výrobě kyslíku za účelem využití ve zdravotnictví nebo v průmyslu je toto uspořádání žádoucí, neboť jednotka je zamýšlena pro nepřerušovaný provoz a velký zásobník umožňuje vykrývat náhlou potřebu většího množství kyslíku, než je nominální průtok (v tomto případě $1,40 \text{ kg h}^{-1}$). Pro laboratorní účely by byl výhodnější menší zásobník, který by plnil pouze funkci homogenizátoru. Při produkční fázi cyklu totiž čistota kyslíku opouštějícího adsorbéry není konstantní – postupně klesá. Přesto zkrácení adsorpční fáze by nebylo výhodné, rostla by totiž měrná spotřeba vzduchu (*AirF*) a s ní i náklady na jednotku kyslíku (Beeyani, 2010).

Pro účely laboratorních experimentů je také problematický způsob najíždění jednotky ze stavu, kdy v zásobníku B-600 je nízký tlak. Přiškrcení proudícího plynu při otevření ventilu FV-V6 pomocí ručního ventilu HA-003 je náročné na regulaci a vyžaduje buďto zkušenosti získané předešlými pokusy, nebo trpělivost. Zmíněný ventil z konstrukčního hlediska není regulačním ventilem a za běžného stavu, tedy když v zásobníku je správný tlak, slouží pouze k oddělení jednotlivých částí potrubí při vypnutí jednotky. Přiškrcení plynu je nutné z důvodu velké tlakové difference mezi adsorbérem a zásobníkem. Kdyby k přiškrcení nedošlo, docházelo by v adsorbérech jednak k rázům způsobujícím otěr adsorbentu, jednak ke zvýšení rychlosti vzduchu podél lože. Zvýšená rychlost vzduchu by snížila množství adsorbovaného dusíku, čímž by se výrazně snížila čistota produktu.

5 Experimentální měření

5.1 Způsob měření a zpracování dat

Pomocí ventilu PV-500 byl nastaven tlak adsorpce 5,5 bar(g). Hmotnostní průtoky byly nastavovány v rozsahu 1,4–2,0 kg h⁻¹ pomocí regulačního ventilu FV-900 viz tab. 5.1. Celkem bylo provedeno třináct měření a měřené veličiny se automaticky zapisovaly na paměťovou kartu jednotky.

Po nastavení požadovaného průtoku byly na papír zaznamenávány hodnoty čistoty kyslíku a jeho průtok v patnáctiminutových intervalech. Záznamy sloužily pouze k monitorování průběhu měření, jelikož ustalování čistoty kyslíku probíhalo velice pomalu – v řádu hodin. Během něj bylo občas potřeba korigovat průtok kyslíku přes regulační ventil FV-900, aby se čistota kyslíku začala stabilizovat. Poté, co se čistota kyslíku stabilizovala, průtok produktu už nebyl nadále měněn. Když se poté čistota kyslíku nezměnila během jedné hodiny o více než půl desítky procenta, bylo to považováno za cyklický ustálený stav. Kvůli tomuto způsobu měření byl někdy výsledný průměrný průtok produktu menší, než původní, nastavený průtok (viz tab. 5.1). Tímto způsobem bylo provedeno 13 měření, ze kterých bylo vytvořeno 13 datových souborů *DS*.

Tab. 5.1: Nastavené a výsledné průtoky produktu (O₂)

Datový Soubor <i>DS</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Nastavený průtok $\overline{EH2}_{MF}$ (kg h ⁻¹)	1,40	1,45	1,50	1,55	1,55	1,60	1,60	1,70	1,70	1,80	1,80	1,90	2,00
Výsledný průtok $\overline{EH2}_{MF}$ (kg h ⁻¹)	1,35	1,45	1,50	1,55	1,55	1,59	1,60	1,70	1,71	1,82	1,79	1,87	1,99

Po ukončení měření byla data stažena z karty a průběhy sledovaných veličin byly vykresleny do grafů v programu MATLAB® v závislosti na čísle záznamu (*SeqNo*). Na obr. 5.1–obr. 5.3 lze pozorovat ustalování průběhů tlaků, teplot, koncentrací a průtoků během jednoho experimentu a při nastaveném průtoku 1,60 kg h⁻¹ (*DS* = 7).

Z původních souborů csv byly vytvořeny datové soubory (*DS*), které obsahují přesně deset cyklů jednotky v už ustáleném stavu. Detailní pohled na průběhy sledovaných veličin v rámci jednoho datového souboru (v tomto případě opět *DS* = 7) poskytují obr. 5.5 až obr. 5.7. Z datových souborů byly určeny střední hodnoty, které byly poté použity v hmotové a energetické bilanci, kterým se věnují kapitoly 6 a 7.

a) **Střední hodnota průtoků** $\overline{EH1}_{MF}$ a $\overline{EH2}_{MF}$ (kg h^{-1}) byla spočítána dle rovnice (5.1):

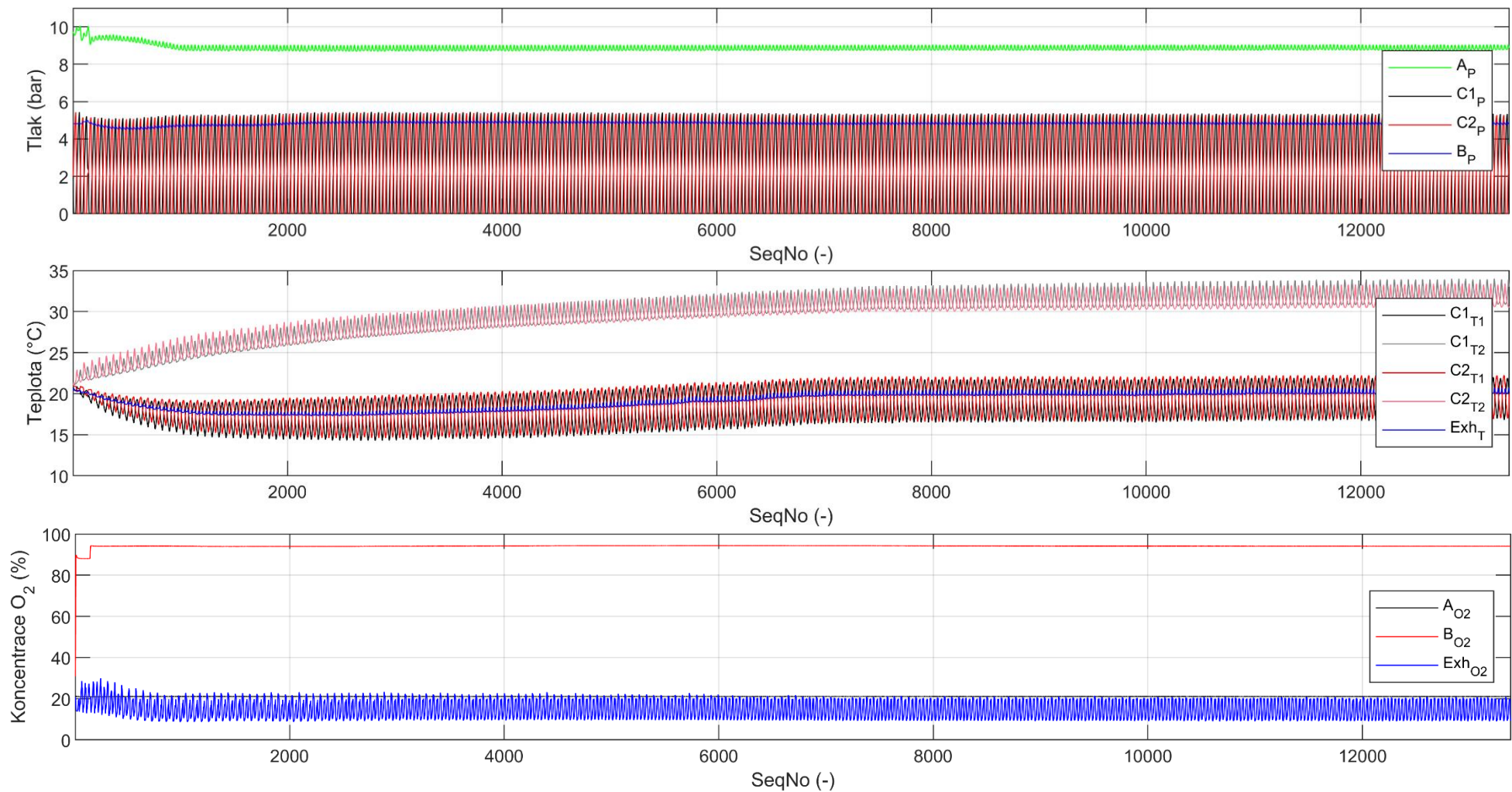
$$\overline{EH1}_{MF} = \frac{EH1_{Tot}^{KON} - EH1_{Tot}^{ZAC}}{t^{KON} - t^{ZAC}}, \quad (5.1)$$

kde $EH1_{Tot}^{KON}$ (kg) a $EH1_{Tot}^{ZAC}$ (kg) je hodnota celkového protečeného množství $EH1_{Tot}$ (kg) na konci resp. na začátku datového souboru *DS*, t^{KON} (h) a t^{ZAC} (h) je hodnota času *UTC Time* (h) na konci resp. na začátku *DS* převedena z formátu (hh:mm:ss) na hodiny.

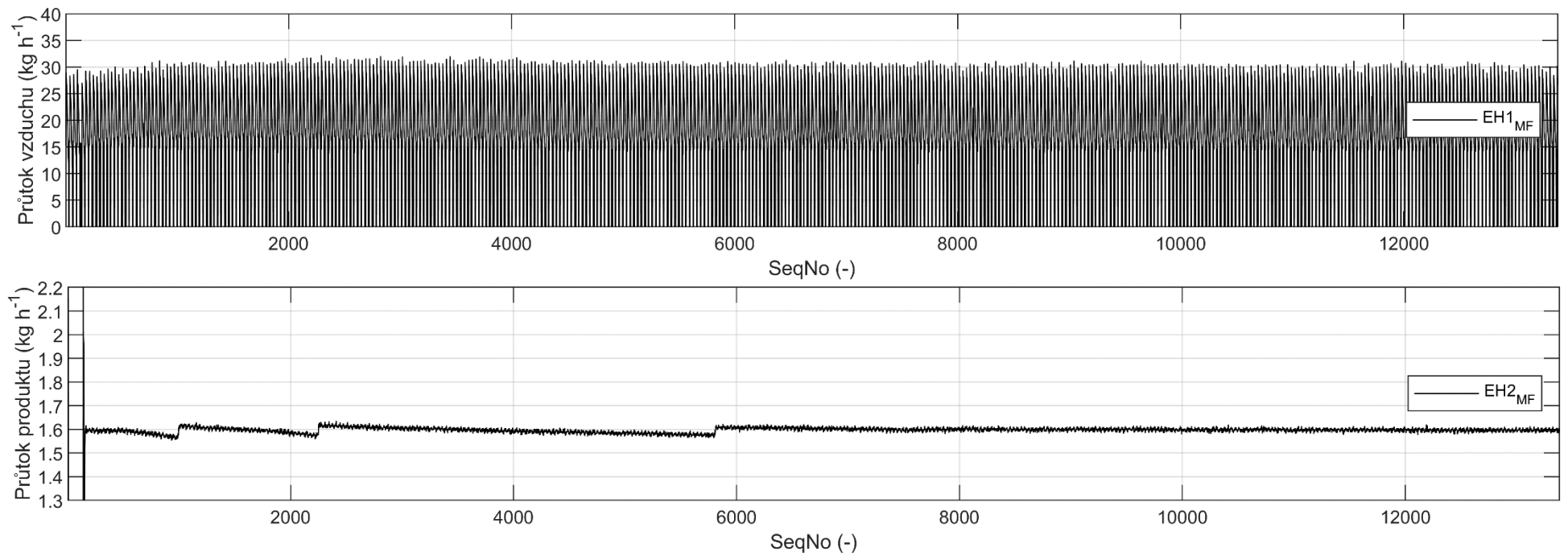
b) **Střední hodnota ostatních měřených veličin** byla určena jako aritmetický průměr – rovnice (5.2).

$$\bar{V} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_i, \quad (5.2)$$

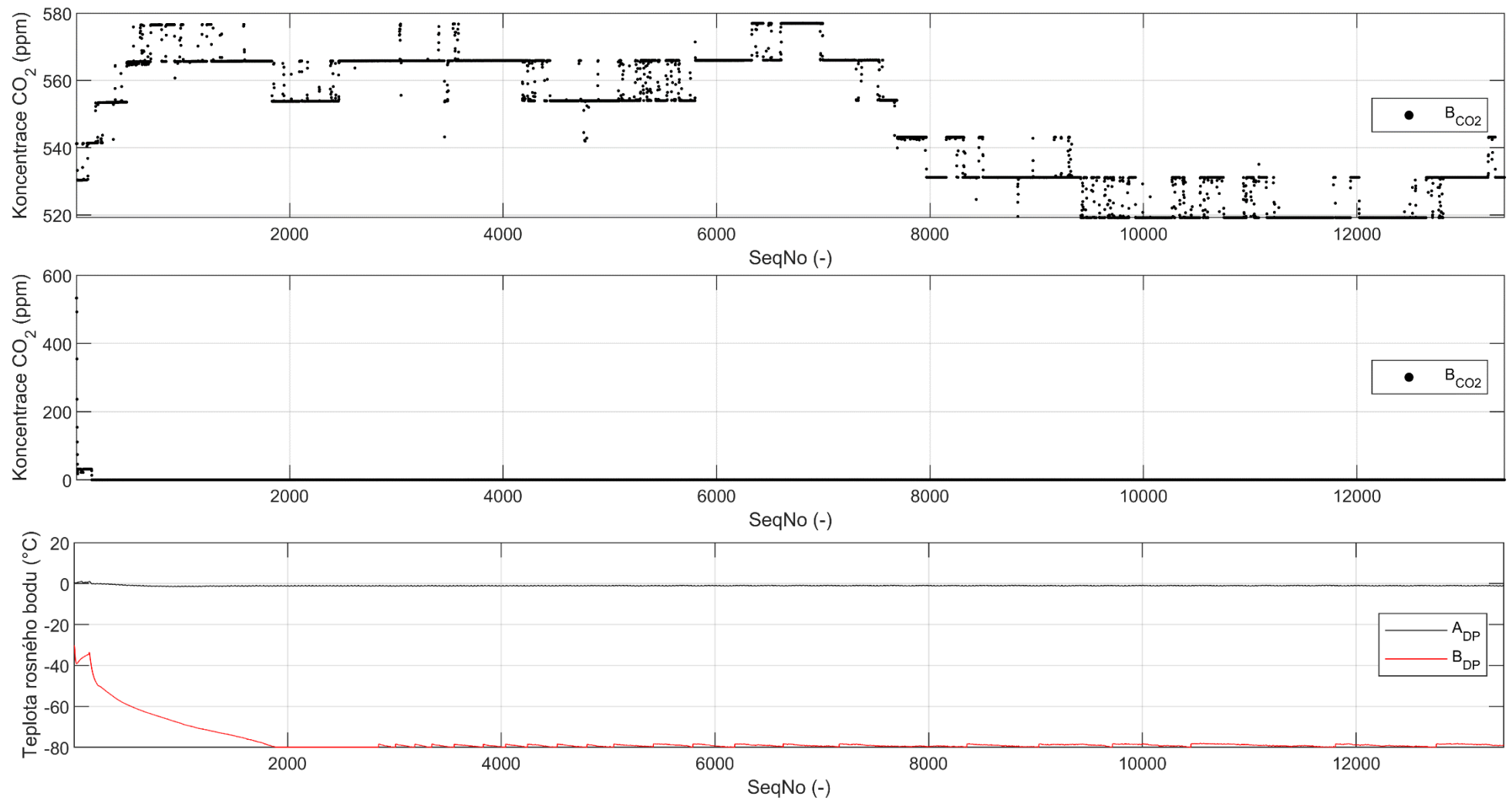
kde \bar{V} je aritmetický průměr veličiny, V_i jsou jednotlivé hodnoty veličiny v *DS* a N je počet záznamů. Takto byly spočteny střední hodnoty tlaků ve vzdušníku, v adsorbérech a v zásobníku, teplot v adsorbérech a ve výfuku, koncentrací O_2 a CO_2 před a za adsorbéry a také střední hodnoty teplot rosného bodu tamtéž.



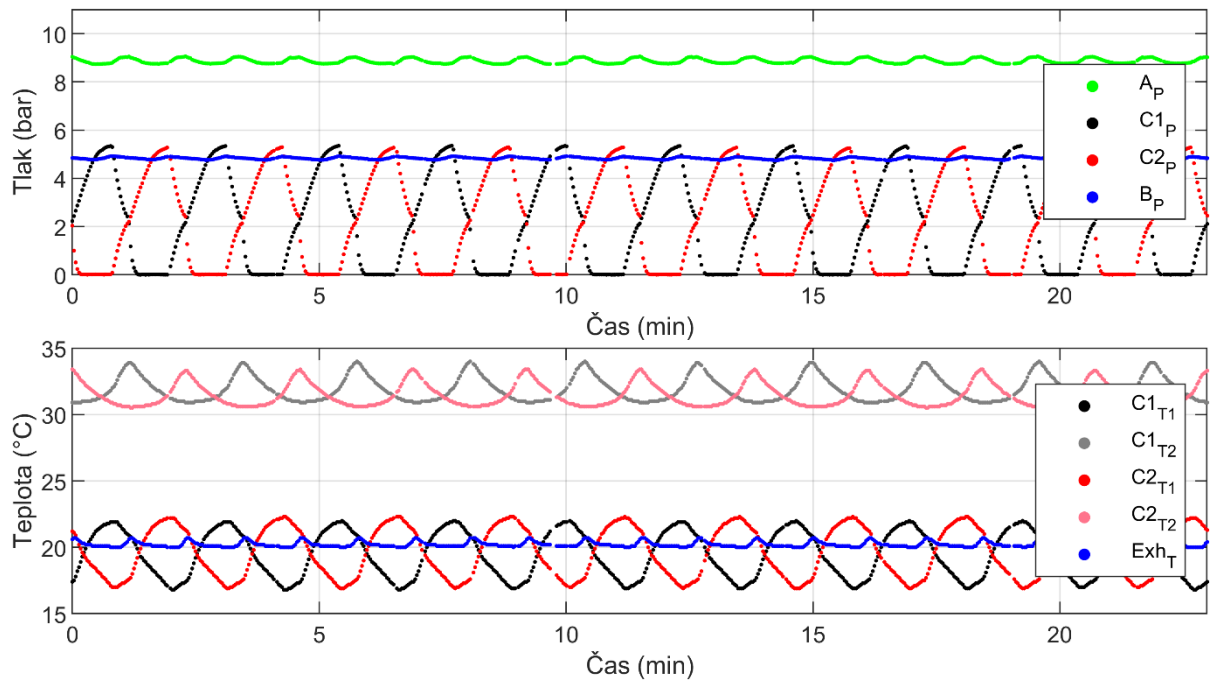
Obr. 5.1: Průběhy tlaků (P), teplot (T) a koncentrací kyslíku (O_2) ve vzduchu (A), adsorbérech (C1 a C2), produktu (B) a výfuku (Exh) pro nastavený průtok O_2 $1,60 \text{ kg h}^{-1}$ ($DS = 7$) během celého experimentu. Teploty $T1$ jsou měřeny u vstupu vzduchu do adsorbéru (spodek) a teploty $T2$ jsou měřeny na výstupu kyslíku (hlava)



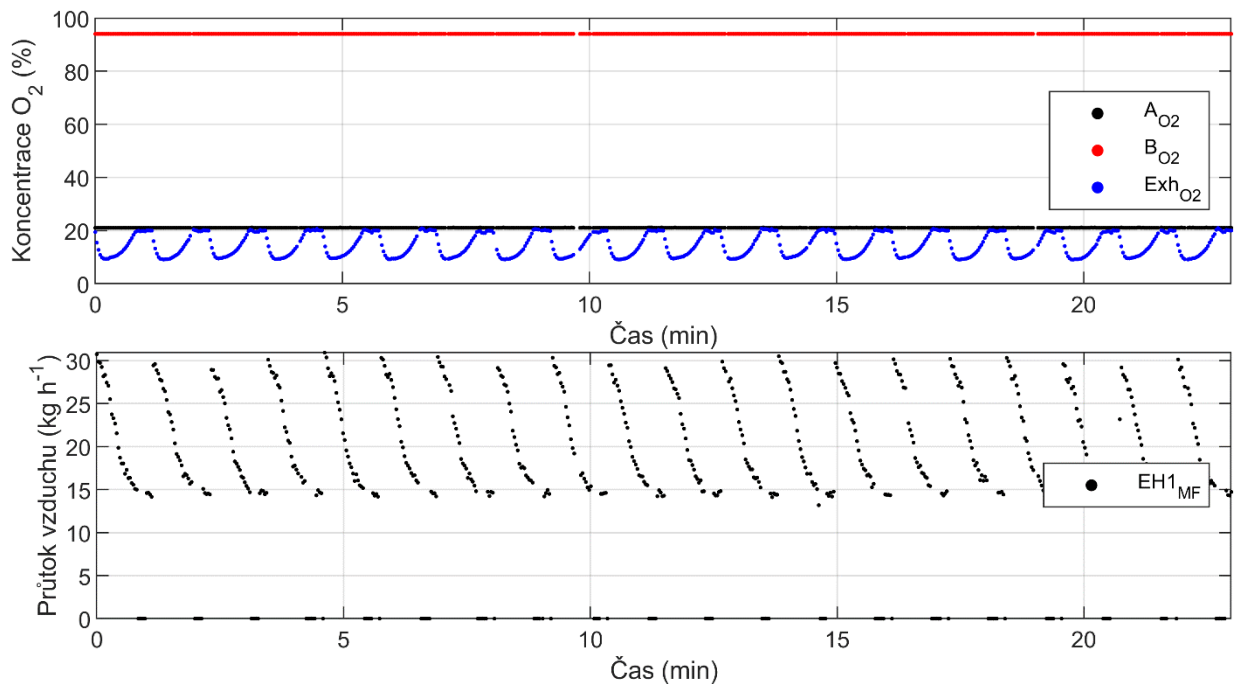
Obr. 5.2: Průběhy průtoku vzduchu (EH1_{MF}) a produktu (EH2_{MF}) pro nastavený průtok O₂ 1,60 kg h⁻¹ (DS = 7) během celého experimentu



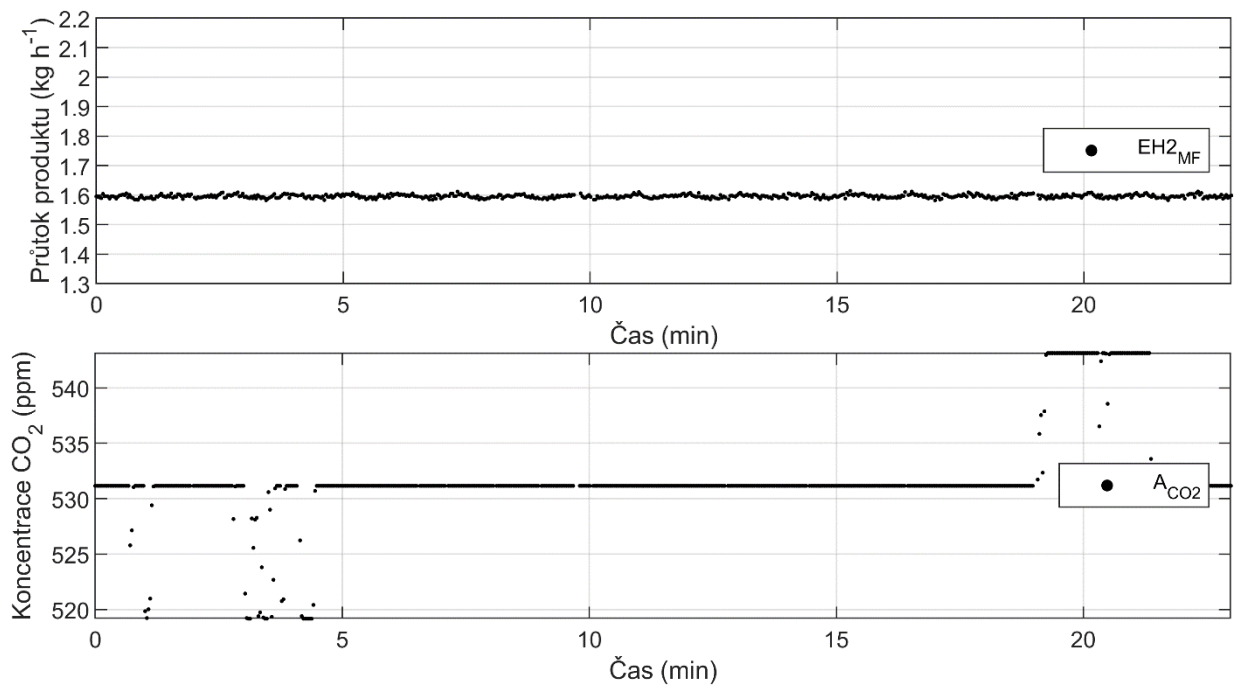
Obr. 5.3: Průběhy koncentrace CO₂ ve vzduchu (A_{CO_2}) a v produktu (B_{CO_2}) a průběhy teplot rosného bodu vzduchu (A_{DP}) a produktu (B_{DP}) pro nastavený průtok O₂ 1,60 kg h⁻¹ (DS = 7) během celého experimentu



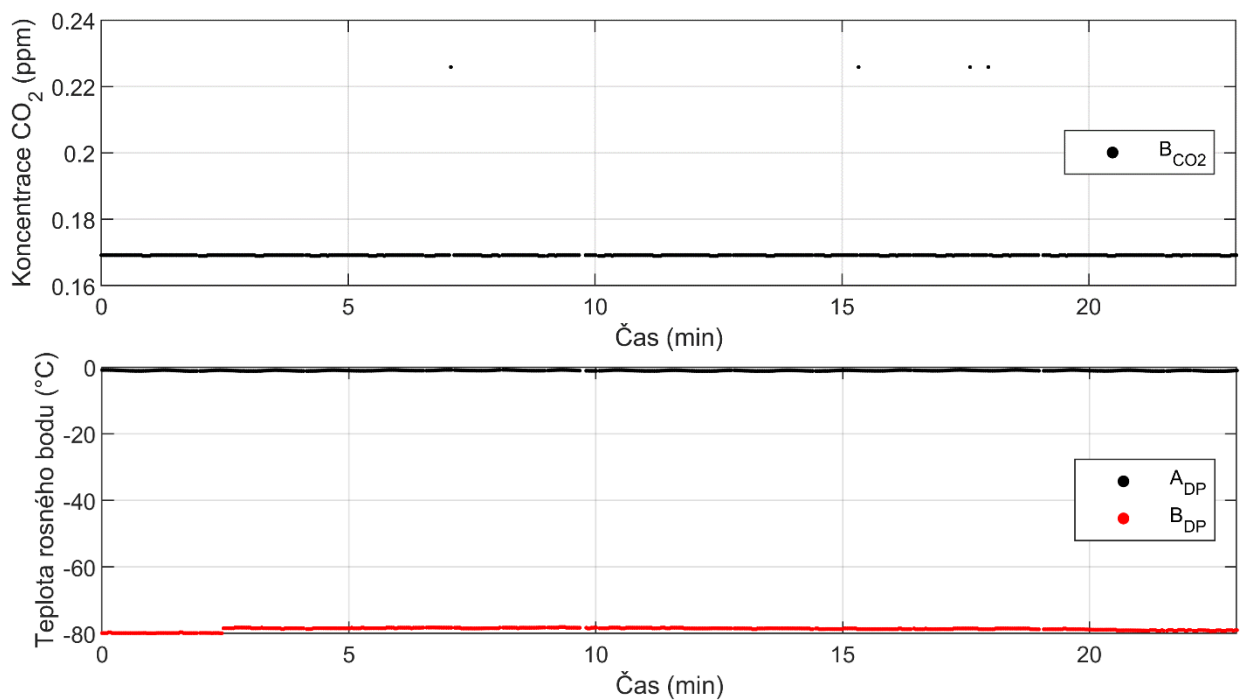
Obr. 5.4: Průběhy tlaků (P) a teplot (T) ve vzduchu (A), adsorbérech ($C1$ a $C2$), produktu (B) a výfuku (Exh) v rámci datového souboru $DS = 7$. Teploty $T1$ jsou měřeny u vstupu vzduchu do adsorbéru (spodek) a teploty $T2$ jsou měřeny na výstupu kyslíku (hlava)



Obr. 5.5: Průběhy koncentrací O_2 ve vzduchu (A), adsorbérech ($C1$ a $C2$), produktu (B) a výfuku (Exh) v rámci datového souboru $DS = 7$ a také průběh průtoku vzduchu ($EH1_{MF}$)



Obr. 5.6: Průběh průtoku produktu (EH2_{MF}) a koncentrace CO_2 ve vzduchu (A_{CO_2}) v rámci datového souboru DS = 7



Obr. 5.7: Průběhy koncentrace CO_2 v produktu (B_{CO_2}) a průběh teplot rosného bodu ve vzduchu (A_{DP}) a v produktu (B_{DP}) v rámci datového souboru DS = 7

5.2 Výsledky měření a diskuse

Pro každý ze třinácti datových souborů byly stanoveny střední hodnoty, které přehledně shrnuje tab. 5.2 a které jsou dále využity v hmotové a energetické bilanci.

Tab. 5.2: Střední hodnoty měřených veličin

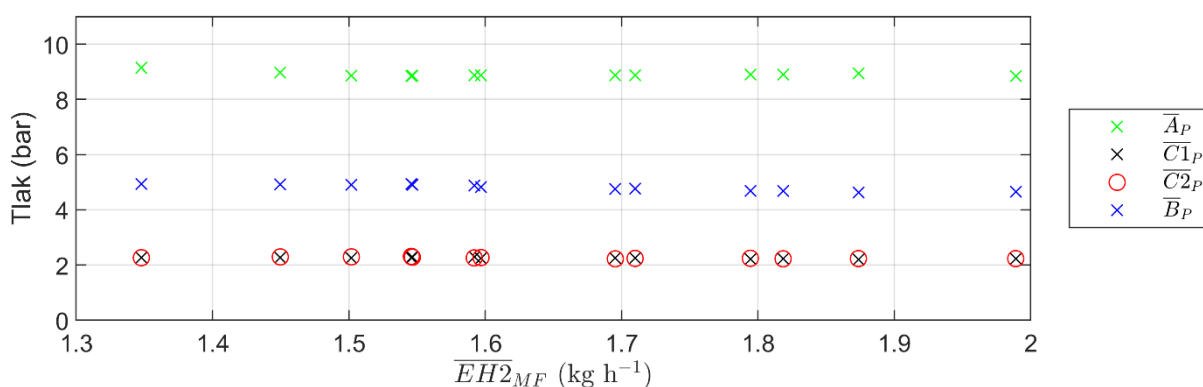
Datový soubor	Tlak				Teplota				Výfuk
	Vzdušník	Adsorbér 1	Adsorbér 2	Zásobník	Adsorbér 1 spodek	Adsorbér 1 hlava	Adsorbér 2 spodek	Adsorbér 2 hlava	
DS	\bar{A}_P (bar)	$\bar{C1}_P$ (bar)	$\bar{C2}_P$ (bar)	\bar{B}_P (bar)	$\bar{C1}_{T1}$ (°C)	$\bar{C1}_{T2}$ (°C)	$\bar{C2}_{T1}$ (°C)	$\bar{C2}_{T2}$ (°C)	\bar{Exh}_T (°C)
1	9,15	2,27	2,27	4,93	19,5	31,9	20,0	31,5	20,5
2	8,97	2,26	2,29	4,92	16,7	27,2	17,0	27,3	17,4
3	8,86	2,26	2,30	4,90	16,9	28,8	17,2	28,7	17,7
4	8,86	2,29	2,28	4,90	17,3	30,0	17,5	29,7	18,1
5	8,85	2,27	2,31	4,93	16,6	28,8	16,8	28,6	17,3
6	8,88	2,29	2,26	4,88	17,7	30,1	17,9	29,6	18,5
7	8,87	2,24	2,27	4,83	19,5	31,9	19,7	31,5	20,2
8	8,88	2,26	2,22	4,75	20,7	33,1	20,8	32,5	21,3
9	8,87	2,26	2,24	4,77	19,9	32,0	20,1	31,6	20,6
10	8,89	2,23	2,22	4,68	19,9	32,8	19,9	32,2	20,5
11	8,89	2,21	2,24	4,68	22,7	34,4	22,9	34,0	23,5
12	8,94	2,20	2,23	4,63	21,5	33,4	21,7	33,1	22,3
13	8,85	2,23	2,23	4,66	18,8	30,1	19,0	30,0	19,5

Datový soubor	Koncentrace O ₂			Průtok		Koncentrace CO ₂		Teplota rosného b.	
	Vzduch	Produkt	Výfuk	Vzduch	Produkt	Vzduch	Produkt	Vzduch	Produkt
DS	\bar{A}_{O_2} (% mol.)	\bar{B}_{O_2} (% mol.)	\bar{Exh}_{O_2} (% mol.)	$\bar{EH1}_{MF}$ (kg h ⁻¹)	$\bar{EH2}_{MF}$ (kg h ⁻¹)	\bar{A}_{CO_2} (ppm)	\bar{B}_{CO_2} (ppm)	\bar{A}_{DP} (°C)	\bar{B}_{DP} (°C)
1	21,04	94,65	16,76	17,1	1,35	577	0,20	-0,8	-79,2
2	21,04	94,50	16,30	17,4	1,45	521	0,06	-0,9	-79,3
3	21,04	94,55	15,89	17,6	1,50	518	0,11	-1,0	-79,0
4	21,04	94,38	15,29	17,5	1,55	525	0,11	-1,0	-79,5
5	21,04	94,46	15,46	17,6	1,55	522	0,09	-1,1	-79,0
6	21,04	94,31	14,86	17,6	1,59	508	0,11	-1,1	-79,4
7	21,04	94,05	14,64	17,3	1,60	532	0,17	-1,0	-78,7
8	21,09	93,29	13,53	17,2	1,70	531	0,23	-1,0	-79,1
9	21,05	93,56	13,76	17,4	1,71	548	0,18	-1,1	-79,0
10	21,09	91,97	12,59	17,3	1,82	527	0,23	-1,1	-79,1
11	21,08	91,99	12,63	17,1	1,79	519	0,28	-0,8	-78,9
12	21,07	90,98	12,03	17,3	1,87	519	0,23	-1,0	-78,6
13	21,05	89,44	11,62	17,4	1,99	531	0,11	-1,0	-79,2

5.2.1 Tlaky

Průběhy tlaků během celého měření (obr. 5.1 nahoře) a v rámci datového souboru DS (obr. 5.4 nahoře) neukazují žádné mimořádné chování. Střední hodnota tlaků v zásobníku \bar{B}_P klesá v závislosti na nastavovaném průtoku $\overline{EH2}_{MF}$ (viz tab. 5.2 a obr. 5.8), což je přímo způsobeno zvýšeným odběrem produktu. Jak ze zásobníku rychleji proudí kyslík, klesá v něm tlak, čímž se zvyšuje tlaková diference mezi adsorbéry a zásobníkem. Větší rozdíl tlaků způsobí, že plyn ložem proudí rychleji, a do zásobníku proto proudí větší množství produktu. Zároveň ale vyšší rychlost plynu v adsorbéru zapříčiní snížení výsledné čistoty kyslíku.

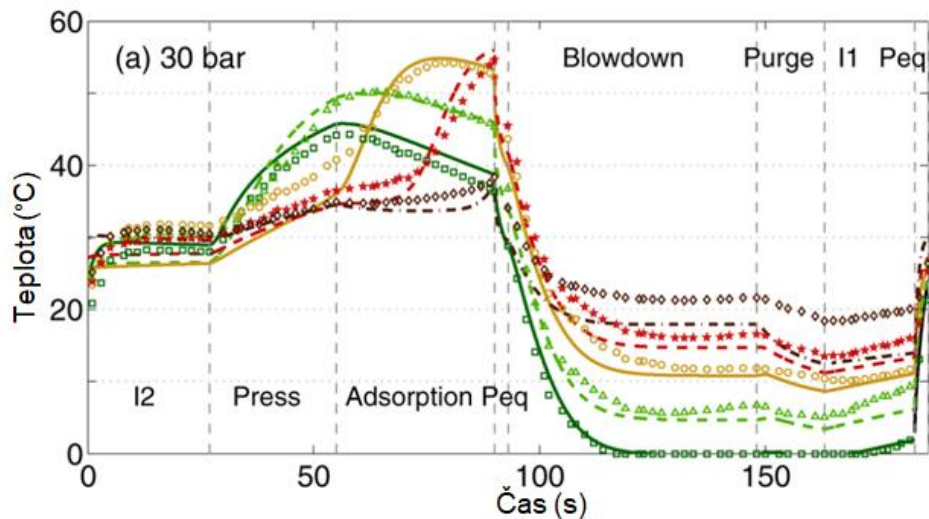
Střední hodnoty tlaků v adsorbérech $\bar{C1}_P$ a $\bar{C2}_P$ jsou téměř stejné 2,25 bar(g) a zároveň jsou víceméně konstantní v závislosti na $\overline{EH2}_{MF}$, což odpovídá tomu, že ve všech případech byl adsorpční tlak stejný 5,5 bar(g). Průměrný tlak v adsorbérech odpovídá polovině adsorpčního tlaku, který nastane při vyrovnání tlaků mezi adsorbéry. Tlak ve vzdušníku \bar{A}_P by měl být konstantní, jelikož odběr vzduchu $\overline{EH1}_{MF}$ je také konstantní.



Obr. 5.8: Závislosti středních hodnot tlaků ve vzdušníku (\bar{A}_P), v adsorbérech 1 ($\bar{C1}_P$) a 2 ($\bar{C2}_P$) a v zásobníku kyslíku (\bar{B}_P) na střední hodnotě průtoku produktu $\overline{EH2}_{MF}$.

5.2.2 Teploty

Adsorpce je exotermický děj, zatímco desorpce je endotermický děj. Na průbězích teplot (obr. 5.4 dole) v adsorbérech je vidět, že při adsorpci rostla teplota nejdříve ve spodku kolon ($C1_{T1}$ a $C2_{T1}$), kudy je do nich přiváděn čerstvý vzduch a až poté v jejich hlavě ($C1_{T2}$ a $C2_{T2}$) kudy odchází produkt. Jak se dusík váže postupně od spodku až nahoru na adsorbent, uvolňuje se teplo, které ohřívá adsorbent a plyn proudící kolem něj. Tento plyn proudí směrem k hlavě adsorbéru a přitom předává teplo adsorbentu. Zóna adsorpce se pohybuje směrem vzhůru a teplota plynu v hlavě kolony roste. Schell et al. (2013) se zabývali adsorpcí CO_2 ze směsi H_2-CO_2 na aktivním uhlí metodou PSA a při tlaku 30 bar naměřili podobné teplotní profily (obr. 5.9) na spodku a v hlavě adsorbéru, jaké jsou uvedeny v této práci (obr. 5.4 dole).



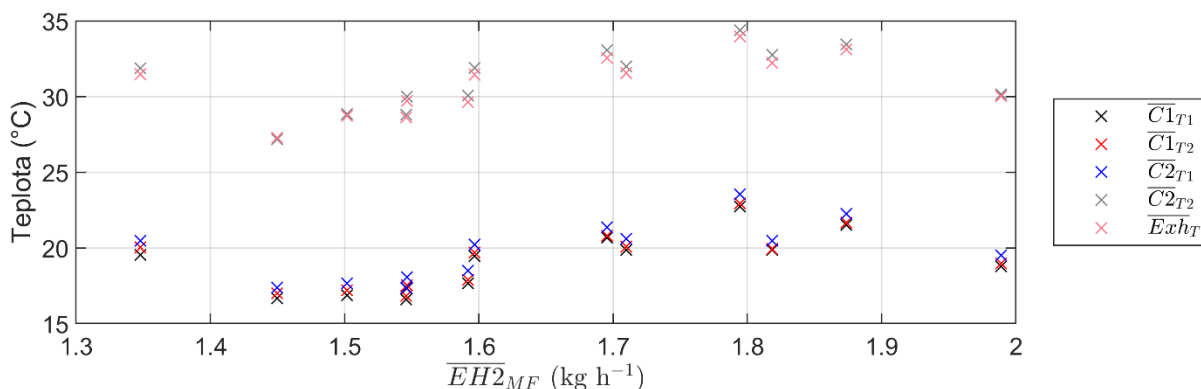
Obr. 5.9: Teplotní profily při 30 bar při experimentu (značky) a simulaci (křivky). Od vstupu ve vzdálenosti 10 (čtverce, zelená), 35 (trojúhelníky, světle zelená), 60 (kruhy, žlutá), 85 (hvězdy, červená) a 110 cm (kosočtverce, hnědá). Fáze cyklu: I1 a I2 – nečinnost, Press – tlakování, Adsorption – produkce, Peq – vyrovnaní tlaků, Blowdown – odtlakování, Purge – proplach převzato ze Schell et al. (2013)

Maxima teplot ve spodku adsorbérů bylo dosaženo až v momentě, kdy byla dovršena fáze adsorpce (tlaky C_{1p} a C_{2p} byly na maximu), kdežto v článku Schell et al. (2013) bylo maximum teploty ve spodku dosaženo už na konci fáze tlakování (Press) a během produkce (Adsorption) už teplota (zeleně) lineárně klesala. Průběh teplot na obr. 5.4 (dole) odpovídá spíše světle zelenému (pro spodek kolony) resp. červenému (pro hlavu kolony) průběhu teplot na obr. 5.9. Následné rozložení teplot podél kolony (na témže obrázku) rovněž naznačuje, že teplota spodku byla nižší než hlavy.

Samotný rozdíl ve středních hodnotách teplot ve spodní části $\overline{C_{1T_1}}$ a $\overline{C_{2T_1}}$ vůči teplotám v horní části $\overline{C_{1T_2}}$ a $\overline{C_{2T_2}}$ (viz tab. 5.2 a obr. 5.10) je pravděpodobně způsoben tzv. *Cold Spots*. Kumar (1996) vysvětluje, že oblasti s nízkou teplotou vznikají u vstupu do adsorbéru a jejich přítomnost je způsobena přednostní adsorpcí zbývající vody ve vzduchu, která nebyla úplně odstraněna předcházejícími kroky. Tento jev většinou nastává v té části adsorbéru, kde je rozhraní dvou vrstev adsorbentu, které mají odlišné adsorpční charakteristiky. Každá z vrstev, může být tvořena buďto jiným adsorbentem, nebo rozhraní vznikne v loži jen jednoho adsorbentu. V každém případě vrstva u vstupu vzduchu funguje jako desikant a zbavuje vzduch vlhkosti.

Wilson et al. (2001), kteří provedli experimenty se suchým a vlhkým vzduchem na VSA jednotce, došli ke stejnému závěru. Díky termočlámkům proměřili axiální teplotní profil a zjistili, že průměrná teplota v adsorbéru roste od vstupu vzduchu do adsorbéru po výstup produktu. U experimentů s vlhkým vzduchem navíc zaznamenali razantní pokles teploty vzduchu (o 15 °C) u vstupu do adsorbéru. Ani kondenzační sušárna v tomto případě není schopná tento problém odstranit. Kumar (1996) uvádí některá opatření, kterými lze účinek adsorpce vlhkosti zmírnit. Prvním opatřením je předehřev zpracovávaného vzduchu. Dále je možné instalovat do kolony podélné kovové plechy, které kondukcí přivádí teplo z teplejší části kolony do chladnější. Také lze

instalovat jeden tepelný výměník do lože adsorbentu v chladné části nebo využít vnitřní regeneraci tepla pomocí regenerátorů umístěných jak v chladné, tak teplé části. Axiální teplotní profil se tímto vyrovná a snižuje se teplota v adsorbéru pod teplotu okolí, což má příznivý vliv na účinnost adsorpce.



Obr. 5.10: Závislosti středních hodnot teplot ve spodku adsorbérů 1 ($\overline{C1_{T1}}$) a 2 ($\overline{C2_{T1}}$), v jejich hlavě ($\overline{C1_{T2}}$ resp. $\overline{C2_{T2}}$) a ve výfuku ($\overline{Exh_T}$) na střední hodnotě průtoku produktu $\overline{EH2_{MF}}$.

Teplota plynu $\overline{Exh_T}$ ve výfuku kopíruje průběh teplot ve spodní části adsorbéru (obr. 5.10), jelikož plyn do výfuku proudí právě ze spodní části regenerujícího se adsorbéru. Malý peak nastává při vyrovnání tlaků, který může být způsoben stlačeným vzduchem. Během vyrovnání tlaků jsou propojeny adsorbéry svými výstupními částmi pomocí ventilu FV-V5, ostatní ventily jsou zavřené. Zároveň ale stlačený vzduch proudí přes průtokoměr FIT-FM1 (viz obr. 4.3). Tento vzduch má zhruba teplotu okolí a proudí ventilem FV-DP přímo do výfuku, čímž zde zvyšuje teplotu.

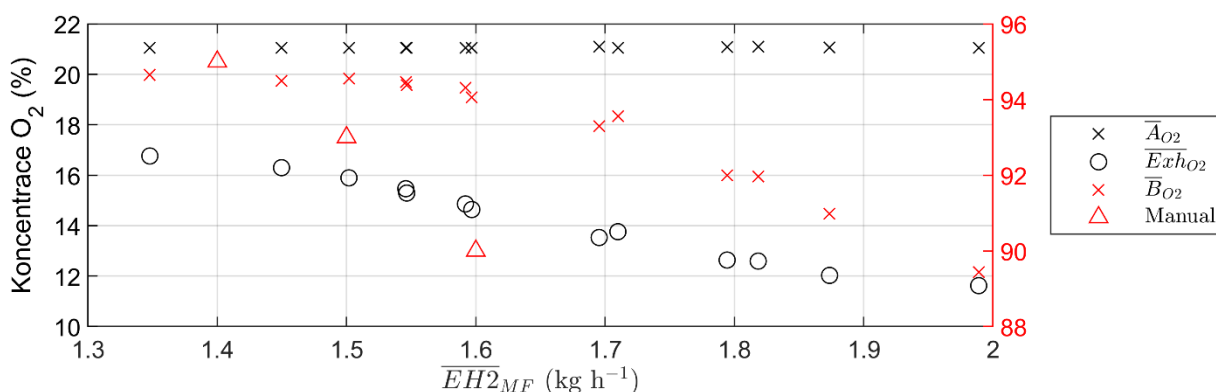
Měření teploty bylo ovlivněno hlavně tím, že experimentální měření trvalo příliš dlouho, a tudíž tepelné ztráty z kompresoru nezanedbatelně ohřívaly místnost. Ohřívání vstupujícího vzduchu a absence izolace příp. temperace zařízení přispěly k ještě delším dobám ustálení, jak lze vidět na obr. 5.1 (uprostřed), kde zhruba při $SeqNo = 7000$ se ustaluje teplota spodku kolony a při $SeqNo = 9000$ se ustaluje teplota hlavy kolony. Vzhledem k podmínkám proto není možné jakkoli posuzovat na základě tohoto měření závislost teploty na průtoku kyslíku.

5.2.3 Koncentrace O₂

Koncentrace O₂ ve zpracovávaném vzduchu byla během všech měření konstantní a mezi jednotlivými měřeními nebyl v její hodnotě ($\overline{A_{O2}}$) takřka žádný rozdíl, což vyplývá z povahy zdroje – vzduchu v okolí jednotky.

Čistota produktu B_{O2} se během experimentu měnila velice pomalu, například při průtoku $\overline{EH2_{MF}} = 1,99 \text{ kg h}^{-1}$ trvalo zhruba 6 hodin, než se ustanovila rovnováha. Jak již bylo zmíněno, roli sehrály hlavně velký objem zásobníku B-600 a dále pomalé ustanovení teplot v adsorbérech, které ovlivňují účinnost adsorpce. Zajímavé bylo, že se naměřené údaje odchylovaly od nominálních parametrů (tab. 4.1). Závislost střední hodnoty čistoty produktu $\overline{B_{O2}}$ na průtoku produktu $\overline{EH2_{MF}}$

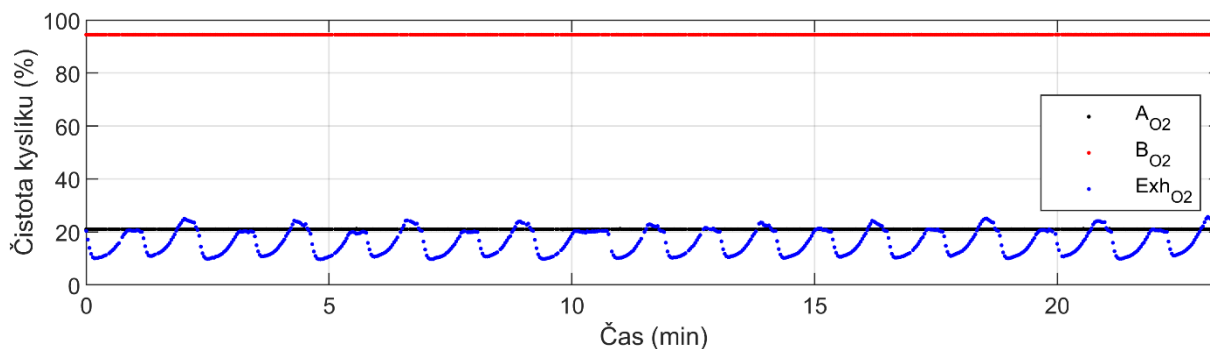
se nejeví jako lineární, jak naznačují nominální parametry a jak vyplývá z obr. 5.11. Na zmiňovaném obrázku je dobře vidět, že čistota kyslíku \bar{B}_{O_2} je při $\overline{EH\dot{Z}}_{MF} = 1,60 \text{ kg h}^{-1}$ stále nad hodnotou 94 %, kdežto dle nominálních údajů by čistota pro tento průtok měla být 90 %. Pod tuto hodnotu se čistota dostává až při průtoku v rozmezí 1,80 až 1,90 kg h^{-1} . Jednotka tak při experimentech byla schopna produkovat větší množství čistšího kyslíku, než uvádí podklady. Během experimentů se za daných podmínek nepodařilo dosáhnout maximální čistoty 95 %. Maximální dosažená hodnota byla 94,65 %.



Obr. 5.11: Závislosti středních hodnot koncentrace O_2 ve vzduchu (\bar{A}_{O_2}), ve výfuku (\bar{Exh}_{O_2}) a v produktu (\bar{B}_{O_2}) na střední hodnotě průtoku produktu $\overline{EH\dot{Z}}_{MF}$. Červené značky náležejí k pravé, červené ose. Datová řada „Manual“ vyjadřuje údaje uváděné výrobcem v manuálu k jednotce.

V průběhu experimentu se cyklicky měnila jen koncentrace O_2 ve výfuku Exh_{O_2} (obr. 5.1 dole), jejíž střední hodnota \bar{Exh}_{O_2} (tab. 5.2 a obr. 5.11) klesá se zvyšujícím se průtokem $\overline{EH\dot{Z}}_{MF}$. Průběh Exh_{O_2} , lépe patrný z obr. 5.5 (nahore), odráží periodičnost procesu.

Zajímavostí je, že u některých datových souborů byla v určitém okamžiku koncentrace kyslíku v odpadním plynu vyšší než v okolním vzduchu. Tento jev nastával při nižších průtocích (viz obr. 5.12 při $\overline{EH\dot{Z}}_{MF} = 1,45 \text{ kg h}^{-1}$). K překročení koncentrace A_{O_2} docházelo tehdy, když se regenerace adsorbéru blížila ke konci a zregenerovaným ložem protékal promývací plyn s vysokou koncentrací O_2 . V adsorbentu už nezbývalo tolik N_2 , který by mohl plyn naředit a koncentrace O_2 ve výfuku rostla. Poté nastalo vyrovnání tlaků v adsorbérech a do výfuku z nich v ten moment neproudil žádný plyn. Do něj ale nadále proudil vzduch, který proudí ze vzdušníku B-400 přímo do výfuku ventilem FV-DP. Důvod prepouštění nebyl identifikován. Kvůli tomuto ředění může být v některých případech měření koncentrace O_2 ve výfuku Exh_{O_2} zavádějící. Přestože snímač může ukazovat správnou hodnotu koncentrace, nemůže být její střední hodnota \bar{Exh}_{O_2} použita pro určení látkového toku O_2 . Nelze totiž předpokládat ani konstantní hmotový tok výfukem ani není známa závislost tohoto hmotového toku na čase.

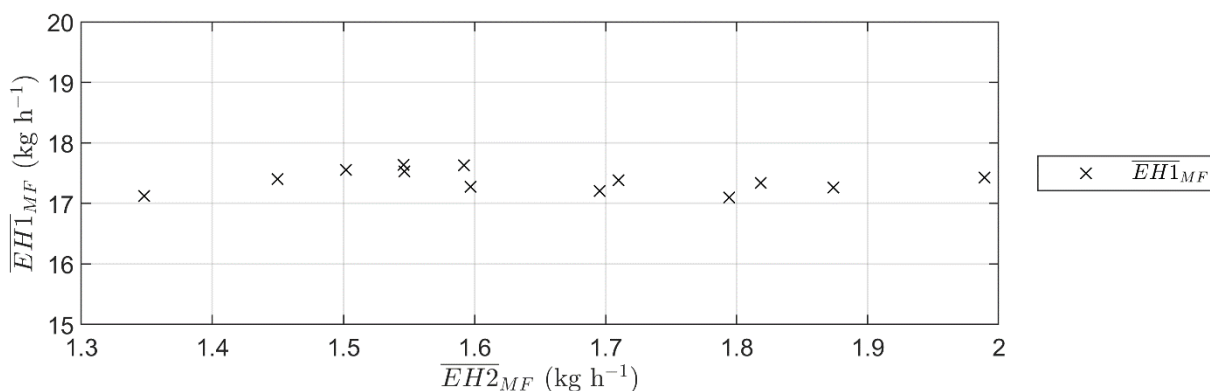


Obr. 5.12: Průběhy koncentrací O₂ ve vzduchu (A_{O2}), produktu (B_{O2}) a výfuku (Exh_{O2}) v rámci datového souboru DS = 2 ($\overline{EH2}_{MF} = 1,45 \text{ kg h}^{-1}$)

5.2.4 Hmotnostní průtoky vzduchu a kyslíku

Průběh průtoku vzduchu $EH1_{MF}$ je patrný z obr. 5.5 dole. Na začátku tlakování adsorbéru byl průtok nejvyšší a poté postupně klesal vždy zhruba ze 30 na 15 kg h⁻¹, kdy nastalo vyrovnání tlaků. Na témže obrázku a rovněž na obr. 4.3 je vidět, že během vyrovnání tlaků proudil vzduch průtokoměrem FIT-FM1, ale tento vzduch byl ventilem FV-DP vypouštěn do výfuku. Z obr. 5.13 nijak nevyplývá, že s rostoucím odběrem produktu $\overline{EH2}_{MF}$ by rostla i spotřeba vzduchu $\overline{EH1}_{MF}$.

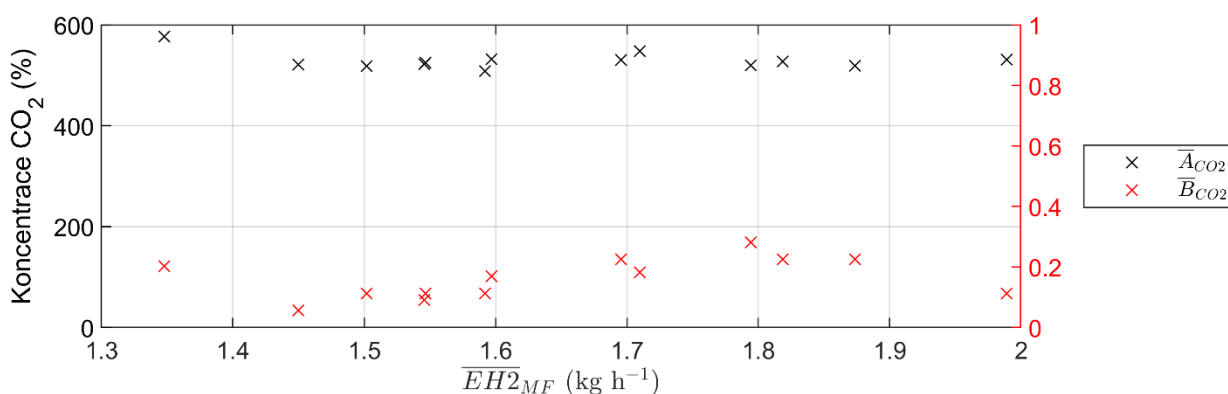
Na průběhu průtoku $EH2_{MF}$ během experimentu (obr. 5.2 dole) lze pozorovat reakci na pootočení regulačního šroubu ventilu FV-900, kterým se nastavuje průtok produktu, v podobě větších skoků v jinak rovnoměrně kmitajícím průběhu průtoku kyslíku. Zásahy byly nutné z toho důvodu, že hmotnostní průtok samovolně klesal. Tento jev je pravděpodobně způsoben tím, že zhruba do půlky experimentu rostla teplota v adsorbérech (obr. 5.1 uprostřed) a tudíž i teplota kyslíku. Při stejném tlaku ale vyšší teplotě byl objem kyslíku větší. Ventilem FV-900 proudilo stále stejné objemové množství plynu, ale hmotnostní tok klesal. Po ustálení teplot v adsorbérech se průtok O₂ ustálil.



Obr. 5.13: Střední hodnoty průtoku vzduchu $\overline{EH1}_{MF}$ v závislosti na střední hodnotě průtoku produktu $\overline{EH2}_{MF}$

5.2.5 Koncentrace CO₂

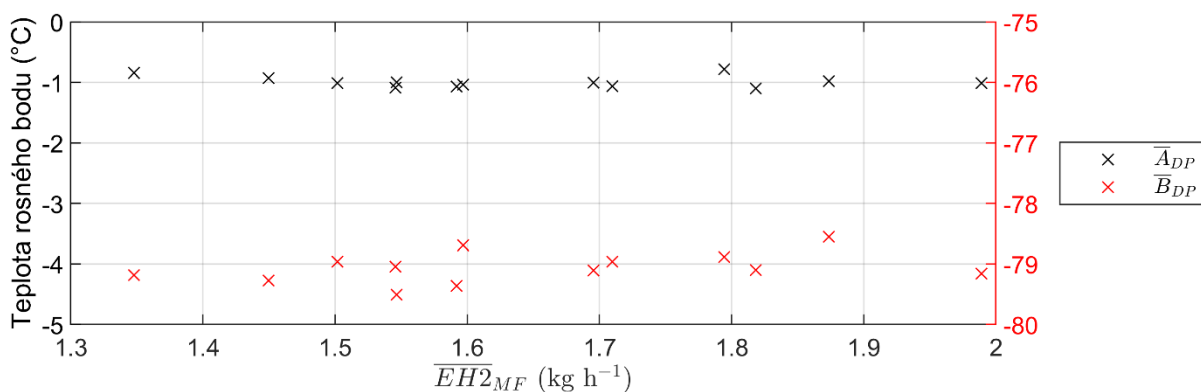
Na rozdíl od koncentrace O₂ byly koncentrace CO₂ měřeny pouze ve zpracovávaném vzduchu a v produktu. Huang et al. (2018) uvádějí, že současná koncentrace CO₂ v atmosféře je zhruba 400 ppm. Během experimentu se koncentrace CO₂ ve vzduchu \bar{A}_{CO_2} pohybovala v rozmezí od 500 do 600 ppm (obr. 5.3 nahoře). Vyšší naměřené hodnoty jsou přisuzovány umístění jednotky v budově ve městě, kde jsou emise CO₂ vyšší, než v Grónsku, kde jsou údaje uváděné Huangem et al. měřeny. Nezanedbatelné skoky v hodnotách patrné na těchto obrázcích jsou způsobeny nejspíš nedostatečnou citlivostí snímače. Na obr. 5.7 (nahore) lze vidět průběh koncentrace \bar{B}_{CO_2} v rámci datového souboru 7. Jelikož byla měřena stejným snímačem, byly skutečné hodnoty pravděpodobně pod rozlišovací schopnost přístroje, a proto naměřené hodnoty jsou neprůkazné. Tyto výsledky byly konzistentní v rámci celého experimentálního měření (obr. 5.14).



Obr. 5.14: Střední hodnoty koncentrace CO₂ ve vzduchu (\bar{A}_{CO_2}) a v produktu (\bar{B}_{CO_2}) v závislosti na střední hodnotě průtoku produktu $\overline{EH2}_{MF}$. Červené značky náležejí k pravé, červené ose

5.2.6 Teploty rosného bodu

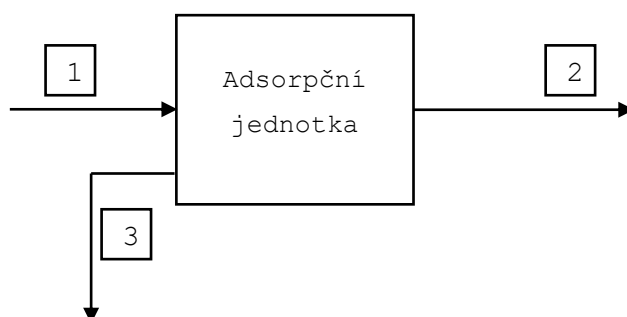
Také teploty rosného bodu byly měřeny pouze před adsorbéry a za zásobníkem B-600. Teplota rosného bodu vzduchu \bar{A}_{DP} se pro všechna měření pohybovala okolo $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$, zatímco teplota rosného bodu produktu \bar{B}_{DP} byla zhruba $-79\text{ }^{\circ}\text{C}$ (tab. 5.2 a obr. 5.15). Znatelný pokles dokazuje, že adsorbent pracuje také jako desikant.



Obr. 5.15: Střední hodnoty teplot rosného bodu ve vzduchu (\bar{A}_{DP}) a v produktu (\bar{B}_{DP}) závislosti na střední hodnotě průtoku produktu $\overline{EH2}_{MF}$. Červené značky v prostředním a spodním grafu náležejí k pravé, červené ose

6 Balance hmoty

Balance hmoty v adsorpčním uzlu jednotky byla provedena pro hlavní složky vzduchu: dusík (1), kyslík (2), argon (3) a oxid uhličitý (4). Vzhledem k podstatnému odstranění vody před adsorpcí nebyla voda dále ve výpočtu uvažována. Bilancovanou veličinou je v tomto případě molární tok n_i^j , kde i značí číslo proudu a j složku. Adsorpční uzel jednotky byl za účelem výpočtu hmotové bilance zjednodušen na model s jedním vstupem (proud 1 – vzduch) a dvěma výstupy (proudy 2 – produkt a proud 3 – výfuk) viz obr. 6.1. Původní, vsádkový proces byl transformován na kontinuální, přičemž se vychází z předpokladu, že cykly se v čase nemění.



Obr. 6.1: Bilanční schéma jednotky

6.1 Výchozí data

Jako výchozí data pro hmotovou bilanci byly použity výsledky měření. Adsorpce probíhá cyklicky, proto byla bilance provedena pro vyhodnocené střední hodnoty veličin z tab. 5.2. Dále se pracovalo s předpokladem, že je zpracováván suchý vzduch (proud 1), který obsahuje pouze výše zmíněné čtyři složky (N_2 , O_2 , Ar a CO_2). Z těchto složek byly měřeny koncentrace pouze O_2 a CO_2 , tudíž koncentrace Ar byla odhadnuta z průměrného složení vzduchu jako 0,93 % mol. (Timmerhaus, 2003) a zbývající část vzduchu tvořil N_2 .

V produktovém plynu (proud 2) byly také měřeny koncentrace O_2 a CO_2 . Hodnoty naměřené koncentrace CO_2 ale byly velmi malé (více než tisíckrát menší než ve vzduchu), a tak byly zanedbány. Pro výpočet bylo dále potřeba určit, jakým způsobem se chová Ar. V literatuře se uvádí, že při adsorpčním dělení vzduchu na zeolitech je dosahováno 95% čistoty kyslíku s tím, že zbytek tvoří hlavně argon (Ruthven, 1984). Konkrétní koncentrace Ar v produktu při experimentálním měření uváděny v publikacích nejsou (Farooq, 1989; Mendes, 2001). V případě simulací autoři pracovali pouze s binární směsí N_2 - O_2 , přičemž u Ar počítají se stejnými sorpčními vlastnostmi jako u O_2 (Beeyani, 2010; Farooq, 1989). Koncentrace O_2 a Ar ve vzduchu autoři sečetli a pracovali s nimi jako s jednou složkou (Mendes, 2001). Dále už jeho koncentraci v produktu nerozváděli (Beeyani, 2010). Z tohoto důvodu bylo provedeno vyhodnocení dat pro dvě různé hypotézy o složení produktu.

6.1.1 Hypotéza 1: produkt složený pouze z O₂ a Ar

Hypotéza 1 je založena na předpokladu, že adsorbent na sebe naváže všechny N₂ před tím, než plyn projde celým ložem. Výsledný produkt by proto obsahoval jen O₂ a Ar, protože nedojde k průrazu (Ditl, 2008). Pro účely výpočtu byly definovány veličiny, které jsou shrnuté v tab. 6.1 a jsou označovány dle hypotézy v levém horním indexu číslem 1. Jejich hodnoty vycházejí buďto z naměřených dat, nebo z předpokladů zmíněných v úvodu kapitoly 6.1.

Tab. 6.1: Hypotéza 1: výchozí data podle proudů (*i*); otazník nahrazuje hodnotu, která vzejde z hmotové bilance

<i>i</i>	$h^1 \dot{m}_i (\text{kg h}^{-1})$	$h^1 c_i^{\text{N}_2} (-)$	$h^1 c_i^{\text{O}_2} (-)$	$h^1 c_i^{\text{Ar}} (-)$	$h^1 c_i^{\text{CO}_2} (-)$
1 (vzduch)	$\overline{EH1}_{\text{MF}}$	Zbytek	$\frac{\bar{A}_{\text{O}_2}}{100}$	$\frac{0,93}{100}$	$\frac{\bar{A}_{\text{CO}_2}}{10^6}$
2 (produkt)	$\overline{EH2}_{\text{MF}}$	0	$\frac{\bar{B}_{\text{O}_2}}{100}$	Zbytek	$\cong 0$
3 (výfuk)	?	Zbytek	?	?	?

6.1.2 Hypotéza 2: produkt složený z O₂, Ar i N₂

Hypotéza 2 vychází z článku Beeyani et al. (2010), kteří při matematickém modelování PSA procesu provedli předpoklad, že podíl mezi Ar a O₂ ve vzduchu a v produktu je stejný (viz rovnice (6.1)), přičemž vycházeli ze skutečnosti, že Ar a O₂ mají na zeolitových molekulárních sítích stejné sorpční izotermy, jak uvádí i Yang (2003). Při zvýšeném odběru produktu pak budou obě koncentrace klesat stejně, jelikož dusíku se podaří prorazit ložem do produktu.

$$\frac{\dot{n}_1^{\text{O}_2}}{\dot{n}_2^{\text{O}_2}} = \frac{\dot{n}_1^{\text{Ar}}}{\dot{n}_2^{\text{Ar}}} \Rightarrow c_2^{\text{Ar}} = c_1^{\text{Ar}} \cdot \frac{c_2^{\text{O}_2}}{c_1^{\text{O}_2}} (\% \text{ mol.}), \quad (6.1)$$

Obdobně jako u hypotézy 1 jsou veličiny použité v bilanci shrnuty v tab. 6.2 a opět jsou označovány dle hypotézy v levém horním indexu, tentokrát číslem 2.

Tab. 6.2: Hypotéza 2: výchozí data podle proudů (*i*); otazník nahrazuje hodnotu, která vzejde z hmotové bilance

<i>i</i>	$h^2 \dot{m}_i (\text{kg h}^{-1})$	$h^2 c_i^{\text{N}_2} (-)$	$h^2 c_i^{\text{O}_2} (-)$	$h^2 c_i^{\text{Ar}} (-)$	$h^2 c_i^{\text{CO}_2} (-)$
1 (vzduch)	$\overline{EH1}_{\text{MF}}$	Zbytek	$\frac{\bar{A}_{\text{O}_2}}{100}$	$\frac{0,93}{100}$	$\frac{\bar{A}_{\text{CO}_2}}{10^6}$
2 (produkt)	$\overline{EH2}_{\text{MF}}$	Zbytek	$\frac{\bar{B}_{\text{O}_2}}{100}$	$h^2 c_1^{\text{Ar}} \cdot \frac{h^2 c_2^{\text{O}_2}}{h^2 c_1^{\text{O}_2}}$	$\cong 0$
3 (výfuk)	?	Zbytek	?	?	?

6.2 Výpočet látkových toků složek

Jednotka měří molární koncentrace a celkové hmotnostní průtoky, proto bylo nutné přepočítat hmotnostní toky na celkové látkové toky \dot{n}_i pomocí rovnice (6.2), která platí pro obě hypotézy.

$$\dot{n}_i = \frac{\dot{m}_i}{M_{N_2}c_i^{N_2} + M_{O_2}c_i^{O_2} + M_{Ar}c_i^{Ar} + M_{CO_2}c_i^{CO_2}} \quad (6.2)$$

Pro přepočet hmotnostních toků směsi na látkové byly použity následující molární hmotnosti: $M_{N_2} = 28,02 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$, $M_{O_2} = 32,00 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$, $M_{Ar} = 39,95 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$ a $M_{CO_2} = 44,01 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$ (Nádherný, 2017).

Dále byly určeny jednotlivé bilanční rovnice, které platí pro obě hypotézy. Ze zákona zachování hmoty vyplývá pro každou složku jedna rovnice (6.14) ($j = 1$ až 4).

$$\dot{n}_1^j - \dot{n}_2^j - \dot{n}_3^j = 0 \quad (6.3)$$

Pro proudy $i = 1$ až 2 dále platí, že součet látkových toků se musí rovnat dříve spočítanému celkovému látkovému toku:

$$\sum_{j=1}^4 \dot{n}_i^j = \dot{n}_i \quad (6.4)$$

Zbývající rovnice jsou určeny ze známých koncentrací složek v proudech 1 a 2. Koncentrace O_2 v proudech $i = 1$ až 2:

$$\dot{n}_i^{N_2}c_i^{O_2} + \dot{n}_i^{O_2}(c_i^{O_2} - 1) + \dot{n}_i^{Ar}c_i^{O_2} + \dot{n}_i^{CO_2}c_i^{O_2} = 0 \quad (6.5)$$

Dále koncentrace Ar v proudu $i = 1$. V případě hypotézy 2 je tato rovnice relevantní i pro proud $i = 2$:

$$\dot{n}_i^{N_2}c_i^{Ar} + \dot{n}_i^{O_2}c_i^{Ar} + \dot{n}_i^{Ar}(c_i^{Ar} - 1) + \dot{n}_i^{CO_2}c_i^{Ar} = 0 \quad (6.6)$$

A nakonec koncentrace CO_2 v proudu 1:

$$\dot{n}_1^{N_2}c_1^{CO_2} + \dot{n}_1^{O_2}c_1^{CO_2} + \dot{n}_1^{Ar}c_1^{CO_2} + \dot{n}_1^{CO_2}(c_1^{CO_2} - 1) = 0 \quad (6.7)$$

6.2.1 Látkové toky složek pro hypotézu 1

V případě hypotézy 1 bylo sestaveno celkem deset rovnic o deseti neznámých, které lze zapsat maticově rovnicí (6.8) a vyjádřit z ní vektor neznámých $\dot{\mathbf{n}}_i^j$ ($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$). Matice \mathbf{A} , která byla pro hypotézu definována rovnicí (6.14), vyjadřuje vztahy mezi proudy a složkami a vektor \mathbf{b} je vektor pravých stran rovnic, který je pro hypotézu 1 definován rovnicí (6.10).

$$\mathbf{A} \cdot \dot{\mathbf{n}}_i^j = \mathbf{b} \Rightarrow \dot{\mathbf{n}}_i^j = \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{b} \quad (6.8)$$

$$\mathbf{h1A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ h1c_1^{O_2} & h1c_1^{O_2} - 1 & h1c_1^{O_2} & h1c_1^{O_2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & h1c_2^{O_2} - 1 & h1c_2^{O_2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ h1c_1^{Ar} & h1c_1^{Ar} & h1c_1^{Ar} - 1 & h1c_1^{Ar} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ h1c_1^{CO_2} & h1c_1^{CO_2} & h1c_1^{CO_2} & h1c_1^{CO_2} - 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.9)$$

$$\mathbf{h1b} = (0 \ 0 \ 0 \ 0 \ h1\dot{n}_1 \ h1\dot{n}_2 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0)^T \quad (6.10)$$

Pro všech třináct datových souborů byly určeny látkové toky složek:

$$\mathbf{h1\dot{n}}_i^j = (h1\dot{n}_1^{N_2} \ h1\dot{n}_1^{O_2} \ h1\dot{n}_1^{Ar} \ h1\dot{n}_1^{CO_2} \ h1\dot{n}_2^{O_2} \ h1\dot{n}_2^{Ar} \ h1\dot{n}_3^{N_2} \ h1\dot{n}_3^{O_2} \ h1\dot{n}_3^{Ar} \ h1\dot{n}_3^{CO_2})^T \quad (6.11)$$

a z nich dále hledané molární koncentrace (podíly):

$$h1c_i^j = \frac{h1\dot{n}_i^j}{\sum_{j=1}^4 h1\dot{n}_i^j} \quad (6.12)$$

Rovněž byl dopočten zbývající hmotnostní průtok ve výfuku:

$$h1\dot{m}_3 = h1\dot{n}_3^{N_2} M_{N_2} + h1\dot{n}_3^{O_2} M_{O_2} + h1\dot{n}_3^{Ar} M_{Ar} + h1\dot{n}_3^{CO_2} M_{CO_2} \text{ (kg} \cdot \text{h}^{-1}\text{)}, \quad (6.13)$$

6.2.2 Látkové toky složek pro hypotézu 2

V případě hypotézy 2 byly do rovnice (6.8) dosazeny matice \mathbf{A} dle rovnice (6.14) a vektor \mathbf{b} dle rovnice (6.15).

$$\mathbf{h2A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ h2c_1^{O_2} & h2c_1^{O_2} - 1 & h2c_1^{O_2} & h2c_1^{O_2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & h2c_2^{O_2} & h2c_2^{O_2} - 1 & h2c_2^{O_2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ h2c_1^{Ar} & h2c_1^{Ar} & h2c_1^{Ar} - 1 & h2c_1^{Ar} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & h2c_2^{Ar} & h2c_2^{Ar} & h2c_2^{Ar} - 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ h2c_1^{CO_2} & h2c_1^{CO_2} & h2c_1^{CO_2} & h2c_1^{CO_2} - 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.14)$$

$$\mathbf{h2b} = (0 \ 0 \ 0 \ 0 \ h2\dot{n}_1 \ h2\dot{n}_2 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0)^T \quad (6.15)$$

Pro všech třináct datových souborů byly určeny látkové toky složek:

$$\mathbf{h2\dot{n}}_i^j = (h2\dot{n}_1^{N_2} \ h2\dot{n}_1^{O_2} \ h2\dot{n}_1^{Ar} \ h2\dot{n}_1^{CO_2} \ h2\dot{n}_2^{N_2} \ h2\dot{n}_2^{O_2} \ h2\dot{n}_2^{Ar} \ h2\dot{n}_3^{N_2} \ h2\dot{n}_3^{O_2} \ h2\dot{n}_3^{Ar} \ h2\dot{n}_3^{CO_2})^T \quad (6.16)$$

a z nich dále hledané molární koncentrace (podíly):

$$h2c_i^j = \frac{h2\dot{n}_i^j}{\sum_{j=1}^4 h2\dot{n}_i^j} \quad (6.17)$$

Rovněž byl dopočten zbývající hmotnostní průtok ve výfuku:

$${}^h2\dot{m}_3 = {}^h2\dot{n}_3^{N_2}M_{N_2} + {}^h2\dot{n}_3^{O_2}M_{O_2} + {}^h2\dot{n}_3^{Ar}M_{Ar} + {}^h2\dot{n}_3^{CO_2}M_{CO_2} \text{ (kg} \cdot \text{h}^{-1}\text{)}, \quad (6.18)$$

6.3 Výsledky hmotové bilance a diskuse

Látkové toky, koncentrace a hmotnostní toky byly vypočteny pro každý datový soubor v programu MATLAB®. Stejně tak byly vypočteny i porovnávací veličiny – měrná spotřeba vzduchu a účinnost separace složky.

6.3.1 Hypotéza 1: výsledky

Souhrnné výsledky pro jednotlivé proudy pro hypotézu 1 jsou uvedeny v tab. 6.3, tab. 6.4 a tab. 6.5. Zvlášť poslední z uvedených tabulek ukazuje nesmyslný výsledek u datového souboru 13 (červeně), kdy argon ve výfuku (${}^h1\dot{n}_2^{Ar}$) výpočtově proudí v opačném směru, tedy dovnitř jednotky. Tento zjevně nelogický výsledek je způsoben tím, že v přicházejícím vzduchu (proudu 1) je látkový tok Ar (${}^h1\dot{n}_1^{Ar}$) stále stejný (tab. 6.3), ale látkový tok Ar v produktu (${}^h1\dot{n}_2^{Ar}$) za dané hypotézy roste se zvyšujícím se průtokem produktu (${}^h1\dot{m}_2$) (viz tab. 6.4), až za jistých podmínek přesáhne vstupující tok argonu.

Tab. 6.3: Hypotéza 1: výsledky hmotové bilance: proud 1 – vzduch

DS	${}^h1\dot{n}_1^{N_2}$	${}^h1\dot{n}_1^{O_2}$	${}^h1\dot{n}_1^{Ar}$	${}^h1\dot{n}_1^{CO_2}$	${}^h1\dot{n}_1$	${}^h1c_1^{N_2}$	${}^h1c_1^{O_2}$	${}^h1c_1^{Ar}$	${}^h1c_1^{CO_2}$	${}^h1\dot{m}_1$
	(mol h ⁻¹)				(% mol.)			(ppm)		(kg h ⁻¹)
1	460,8	124,4	5,5	0,3	590,9	77,97	21,04	0,93	577	17,12
2	468,3	126,4	5,6	0,3	600,5	77,97	21,04	0,93	521	17,40
3	472,3	127,5	5,6	0,3	605,8	77,98	21,04	0,93	518	17,55
4	471,7	127,3	5,6	0,3	604,9	77,97	21,04	0,93	525	17,53
5	474,5	128,1	5,7	0,3	608,5	77,97	21,04	0,93	522	17,63
6	474,5	128,0	5,7	0,3	608,5	77,98	21,04	0,93	508	17,63
7	464,9	125,5	5,5	0,3	596,2	77,97	21,04	0,93	532	17,28
8	462,6	125,2	5,5	0,3	593,6	77,93	21,09	0,93	531	17,20
9	467,7	126,3	5,6	0,3	599,9	77,96	21,05	0,93	548	17,38
10	466,3	126,2	5,6	0,3	598,4	77,93	21,09	0,93	527	17,34
11	459,9	124,4	5,5	0,3	590,0	77,94	21,08	0,93	519	17,10
12	464,4	125,5	5,5	0,3	595,8	77,95	21,07	0,93	519	17,26
13	468,9	126,6	5,6	0,3	601,5	77,96	21,05	0,93	531	17,43

Tab. 6.4: Hypotéza 1: výsledky hmotové bilance: proud 2 – produkt

DS	$h^1\dot{n}_2^{N_2}$	$h^1\dot{n}_2^{O_2}$	$h^1\dot{n}_2^{Ar}$	$h^1\dot{n}_2^{CO_2}$	$h^1\dot{n}_2$	$h^1c_2^{N_2}$	$h^1c_2^{O_2}$	$h^1c_2^{Ar}$	$h^1c_2^{CO_2}$	$h^1\dot{m}_2$
	(mol h ⁻¹)					(% mol.)			(ppm)	(kg h ⁻¹)
1	0	39,3	2,2	0	41,6	0	94,65	5,35	0	1,35
2	0	42,2	2,5	0	44,7	0	94,50	5,50	0	1,45
3	0	43,8	2,5	0	46,3	0	94,55	5,45	0	1,50
4	0	45,0	2,7	0	47,7	0	94,38	5,62	0	1,55
5	0	45,0	2,6	0	47,7	0	94,46	5,54	0	1,55
6	0	46,3	2,8	0	49,1	0	94,31	5,69	0	1,59
7	0	46,3	2,9	0	49,2	0	94,05	5,95	0	1,60
8	0	48,6	3,5	0	52,1	0	93,29	6,71	0	1,70
9	0	49,2	3,4	0	52,6	0	93,56	6,44	0	1,71
10	0	51,2	4,5	0	55,7	0	91,97	8,03	0	1,82
11	0	50,6	4,4	0	55,0	0	91,99	8,01	0	1,79
12	0	52,1	5,2	0	57,3	0	90,98	9,02	0	1,87
13	0	54,2	6,4	0	60,6	0	89,44	10,56	0	1,99

Tab. 6.5: Hypotéza 1: výsledky hmotové bilance: proud 3 – výfuk

DS	$h^1\dot{n}_3^{N_2}$	$h^1\dot{n}_3^{O_2}$	$h^1\dot{n}_3^{Ar}$	$h^1\dot{n}_3^{CO_2}$	$h^1\dot{n}_3$	$h^1c_3^{N_2}$	$h^1c_3^{O_2}$	$h^1c_3^{Ar}$	$h^1c_3^{CO_2}$	$h^1\dot{m}_3$
	(mol h ⁻¹)					(% mol.)			(ppm)	(kg h ⁻¹)
1	460,8	85,0	3,3	0,3	549,4	83,87	15,47	0,60	621	15,78
2	468,3	84,1	3,1	0,3	555,8	84,24	15,14	0,56	563	15,95
3	472,3	83,7	3,1	0,3	559,5	84,43	14,96	0,56	561	16,05
4	471,7	82,3	2,9	0,3	557,2	84,64	14,77	0,53	570	15,98
5	474,5	83,1	3,0	0,3	560,9	84,60	14,81	0,54	566	16,09
6	474,5	81,8	2,9	0,3	559,5	84,81	14,62	0,51	553	16,04
7	464,9	79,2	2,6	0,3	547,1	84,98	14,48	0,48	580	15,68
8	462,6	76,6	2,0	0,3	541,5	85,43	14,14	0,37	582	15,51
9	467,7	77,1	2,2	0,3	547,3	85,45	14,09	0,40	600	15,67
10	466,3	75,0	1,1	0,3	542,7	85,93	13,81	0,20	581	15,52
11	459,9	73,8	1,1	0,3	535,1	85,94	13,80	0,20	573	15,30
12	464,4	73,4	0,4	0,3	538,5	86,24	13,63	0,07	574	15,39
13	468,9	72,5	-0,8	0,3	540,9	86,69	13,40	-0,15	591	15,44

6.3.2 Hypotéza 2: výsledky

Souhrnné výsledky pro jednotlivé proudy pro hypotézu 2 jsou uvedeny v tab. 6.6, tab. 6.7 a tab. 6.8. V tomto případě nedošlo k žádným překvapujícím, nelogickým výsledkům. Koncentrace O₂ a Ar v produktu ($h^2c_2^{O_2}$ resp. $h^2c_2^{Ar}$) klesala se zvyšujícím se průtokem produktu ($h^2\dot{m}_2$) (viz tab. 6.7), se kterým také rostl látkový tok O₂ a Ar v produktu ($h^2\dot{n}_2^{O_2}$ resp. $h^2\dot{n}_2^{Ar}$).

Tab. 6.6: Hypotéza 2: výsledky hmotové bilance: proud 1 – vzduch

DS	$h^2\dot{n}_1^{N_2}$	$h^2\dot{n}_1^{O_2}$	$h^2\dot{n}_1^{Ar}$	$h^2\dot{n}_1^{CO_2}$	$h^2\dot{n}_1$	$h^2c_1^{N_2}$	$h^2c_1^{O_2}$	$h^2c_1^{Ar}$	$h^2c_1^{CO_2}$	$h^2\dot{m}_1$
	(mol h ⁻¹)					(% mol.)			(ppm)	(kg h ⁻¹)
1	460,8	124,4	5,5	0,3	590,9	77,97	21,04	0,93	577	17,12
2	468,3	126,4	5,6	0,3	600,5	77,97	21,04	0,93	521	17,40
3	472,3	127,5	5,6	0,3	605,8	77,98	21,04	0,93	518	17,55
4	471,7	127,3	5,6	0,3	604,9	77,97	21,04	0,93	525	17,53
5	474,5	128,1	5,7	0,3	608,5	77,97	21,04	0,93	522	17,63
6	474,5	128,0	5,7	0,3	608,5	77,98	21,04	0,93	508	17,63
7	464,9	125,5	5,5	0,3	596,2	77,97	21,04	0,93	532	17,28
8	462,6	125,2	5,5	0,3	593,6	77,93	21,09	0,93	531	17,20
9	467,7	126,3	5,6	0,3	599,9	77,96	21,05	0,93	548	17,38
10	466,3	126,2	5,6	0,3	598,4	77,93	21,09	0,93	527	17,34
11	459,9	124,4	5,5	0,3	590	77,94	21,08	0,93	519	17,10
12	464,4	125,5	5,5	0,3	595,8	77,95	21,07	0,93	519	17,26
13	468,9	126,6	5,6	0,3	601,5	77,96	21,05	0,93	531	17,43

Tab. 6.7: Hypotéza 2: výsledky hmotové bilance: proud 2 – produkt

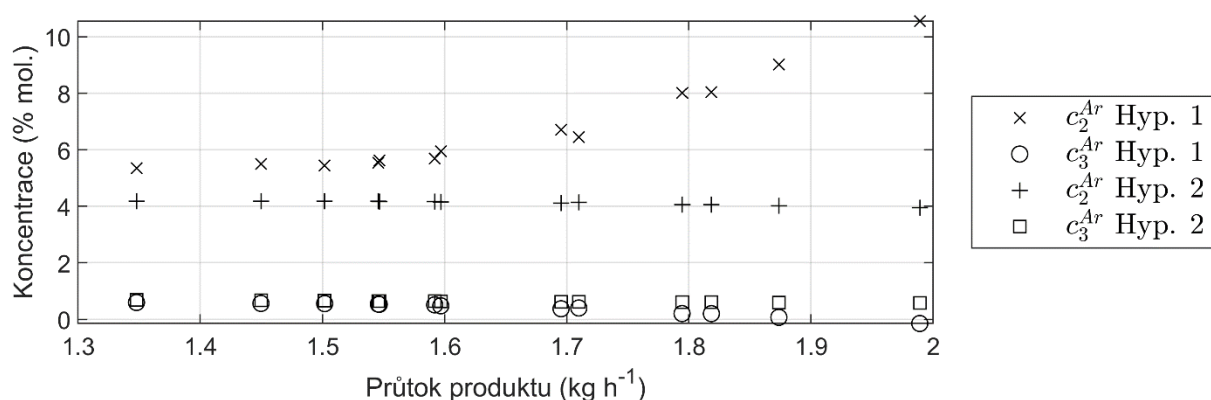
DS	$h^2\dot{n}_2^{N_2}$	$h^2\dot{n}_2^{O_2}$	$h^2\dot{n}_2^{Ar}$	$h^2\dot{n}_2^{CO_2}$	$h^2\dot{n}_2$	$h^2c_2^{N_2}$	$h^2c_2^{O_2}$	$h^2c_2^{Ar}$	$h^2c_2^{CO_2}$	$h^2\dot{m}_2$
	(mol h ⁻¹)					(% mol.)			(ppm)	(kg h ⁻¹)
1	0,5	39,5	1,7	0	41,7	1,16	94,65	4,18	0	1,35
2	0,6	42,4	1,9	0	44,9	1,33	94,50	4,18	0	1,45
3	0,6	44,0	1,9	0	46,5	1,27	94,55	4,18	0	1,50
4	0,7	45,2	2,0	0	47,9	1,45	94,38	4,17	0	1,55
5	0,7	45,2	2,0	0	47,9	1,37	94,46	4,17	0	1,55
6	0,8	46,5	2,1	0	49,3	1,53	94,31	4,17	0	1,59
7	0,9	46,6	2,1	0	49,5	1,79	94,05	4,16	0	1,60
8	1,4	49,1	2,2	0	52,6	2,60	93,29	4,11	0	1,70
9	1,2	49,6	2,2	0	53,0	2,31	93,56	4,13	0	1,71
10	2,2	52,0	2,3	0	56,5	3,98	91,97	4,06	0	1,82
11	2,2	51,3	2,3	0	55,8	3,95	91,99	4,06	0	1,79
12	2,9	53,1	2,3	0	58,3	5,00	90,98	4,02	0	1,87
13	4,1	55,5	2,5	0	62,1	6,61	89,44	3,95	0	1,99

Tab. 6.8: Hypotéza 2: výsledky hmotové bilance: proud 3 – výfuk

DS	$h^2\dot{n}_3^{N_2}$	$h^2\dot{n}_3^{O_2}$	$h^2\dot{n}_3^{Ar}$	$h^2\dot{n}_3^{CO_2}$	$h^2\dot{n}_3$	$h^2c_3^{N_2}$	$h^2c_3^{O_2}$	$h^2c_3^{Ar}$	$h^2c_3^{CO_2}$	$h^2\dot{m}_3$
	(mol h ⁻¹)					(% mol.)			(ppm)	(kg h ⁻¹)
1	460,3	84,8	3,7	0,3	549,2	83,81	15,45	0,68	621	15,78
2	467,7	83,9	3,7	0,3	555,6	84,17	15,11	0,67	563	15,95
3	471,8	83,5	3,7	0,3	559,2	84,36	14,93	0,66	561	16,05
4	471,0	82,1	3,6	0,3	557,0	84,56	14,73	0,65	570	15,98
5	473,8	82,8	3,7	0,3	560,7	84,52	14,77	0,65	566	16,09
6	473,7	81,5	3,6	0,3	559,2	84,72	14,58	0,64	553	16,04
7	464,0	78,9	3,5	0,3	546,7	84,87	14,43	0,64	580	15,68
8	461,2	76,1	3,4	0,3	541,0	85,25	14,07	0,62	582	15,51
9	466,5	76,7	3,4	0,3	546,9	85,30	14,02	0,62	601	15,67
10	464,1	74,2	3,3	0,3	541,9	85,65	13,69	0,60	582	15,52
11	457,6	73,1	3,2	0,3	534,3	85,66	13,68	0,60	574	15,30
12	461,5	72,4	3,2	0,3	537,5	85,87	13,48	0,60	575	15,39
13	464,8	71,1	3,1	0,3	539,4	86,17	13,19	0,58	592	15,44

6.3.3 Porovnání hypotéz 1 a 2

Výpočet pro obě hypotézy vycházel ze stejného průtoku i složení vzduchu. Obě hypotézy se lišily jen přístupem k určení koncentrace Ar v produktu. V případě hypotézy 1 se předpokládalo složení produktu pouze O₂ a Ar. V případě hypotézy 2 se předpokládala přítomnost dusíku v produktu v důsledku současné adsorpce O₂ a Ar. Závislosti koncentrace Ar v produktu a výfuku na průtoku produktu pro obě hypotézy jsou prezentovány obr. 6.2. Zatímco koncentrace Ar v produktu pro hypotézu 1 rostla s klesající koncentrací O₂, pro hypotézu 2 klesaly koncentrace O₂ a Ar v produktu a produkt byl ředěn dusíkem. Na témže obrázku jde vidět i nesmyslnou zápornou koncentraci Ar pro hypotézu 1.

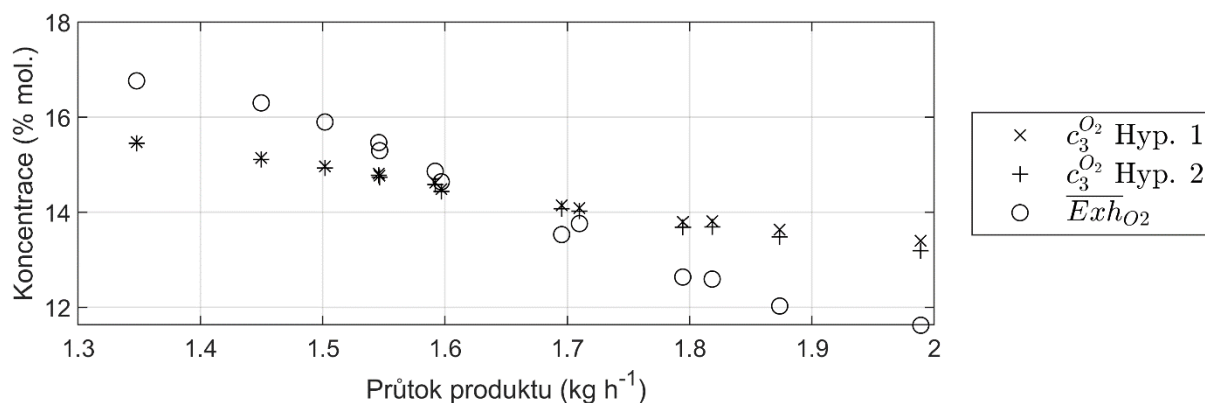


Obr. 6.2: Závislost koncentrací Ar na průtoku produktu pro hypotézy 1 a 2. Pro proud 2 (produkt) a 3 (výfuk)

Výsledkem hmotové bilance je i vypočtená koncentrace O₂ ve výfuku, která se zároveň měří. Z toho důvodu byla sledována závislost koncentrace O₂ ve výfuku $c_3^{O_2}$ na průtoku produktu \dot{m}_2 a porovnána vypočtená a měřená hodnota. Pro účely porovnání byly určeny relativní odchylky ϕ vypočtených koncentrací od experimentálních hodnot \overline{Exh}_{O_2} dle rovnice (6.19).

$$\phi = \frac{\overline{Exh}_{O_2} - c_3^{O_2}}{c_3^{O_2}} \cdot 100 (\%) \quad (6.19)$$

Odchyly spolu s korespondujícími hodnotami jsou uvedeny v tab. 6.9 a jsou graficky znázorněny na obr. 6.3. Z toho je zřejmé, že hodnoty nejsou stejné a že pro průtok od 1,35 do 1,60 kg h⁻¹ jsou naměřené hodnoty vyšší, než ty vzešlé z hmotové bilance. Naopak pro průtoky 1,70 až 2,00 kg h⁻¹ jsou vyšší vypočtené hodnoty koncentrace kyslíku ve výfuku $c_3^{O_2}$. Výpočet vychází ze zákona zachování hmoty, proto výsledky naznačují, že určení koncentrace ve výfuku \overline{Exh}_{O_2} bude zatíženo chybou, jak už bylo diskutováno dříve v kapitole 5.2.3. Přesto experimentální i vypočtená data ukazují, že s rostoucím průtokem produktu koncentrace ve výfuku ($c_3^{O_2}$ resp. \overline{Exh}_{O_2}) klesá. To je v souladu s tím, že roste látkový tok $\dot{n}_2^{O_2}$ díky celkově většímu průtoku produktu \dot{n}_2 (tab. 6.4 a tab. 6.7).



Obr. 6.3: Závislost koncentrací O₂ ve výfuku na průtoku produktu pro hypotézy 1 a 2

Tab. 6.9: Porovnání experimentálních a vypočtených hodnot koncentrace O₂ ve výfuku (proud 3)

Datový soubor	Experiment	Hypotéza 1	rel. odch.	Hypotéza 2	rel. odch.
DS	\overline{Exh}_{O_2} (% mol.)	${}^{h1}c_3^{O_2}$ (% mol.)	${}^{h1}\phi$ (%)	${}^{h2}c_3^{O_2}$ (% mol.)	${}^{h2}\phi$ (%)
1	16,76	15,47	8,3	15,45	8,5
2	16,30	15,14	7,7	15,11	7,9
3	15,89	14,96	6,3	14,93	6,5
4	15,29	14,77	3,5	14,73	3,8
5	15,46	14,81	4,4	14,77	4,7
6	14,86	14,62	1,6	14,58	1,9
7	14,64	14,48	1,1	14,43	1,4
8	13,53	14,14	-4,3	14,07	-3,8
9	13,76	14,09	-2,3	14,02	-1,9
10	12,59	13,81	-8,8	13,69	-8,0
11	12,63	13,80	-8,4	13,68	-7,6
12	12,03	13,63	-11,8	13,48	-10,8
13	11,62	13,40	-13,3	13,19	-11,9

Z výsledků je evidentní, že hypotéza 1 neposkytuje uspokojivé výsledky, co se týče složení proudu 3 (ve výfuku). Pro následné výpočty proto byly použity pouze výsledky hypotézy 2, které vycházely z podobného chování O₂ a Ar na zeolitových molekulárních sítích.

6.3.4 Měrná spotřeba vzduchu a účinnost separace složky

Pro účely porovnání provozních parametrů laboratorní jednotky O₂ s jednotkami ostatních výrobců byly vypočteny parametry, které jsou vztažené na jednotku produktu. Pro hypotézu 2 byla spočtena měrná spotřeba vzduchu $AirF$ dle rovnice (6.20)

$$AirF = \frac{\dot{n}_1}{\dot{n}_2} \quad (6.20)$$

a účinnost separace složky Rec , která zohledňuje i čistotu produktu, dle rovnice (6.21).

$$Rec = \frac{\dot{n}_2^{O_2}}{\dot{n}_1^{O_2}} \quad (6.21)$$

Tab. 6.10: Měrná spotřeba vzduchu $AirF$ a účinnost separace složky Rec (jen pro hypotézu 2)

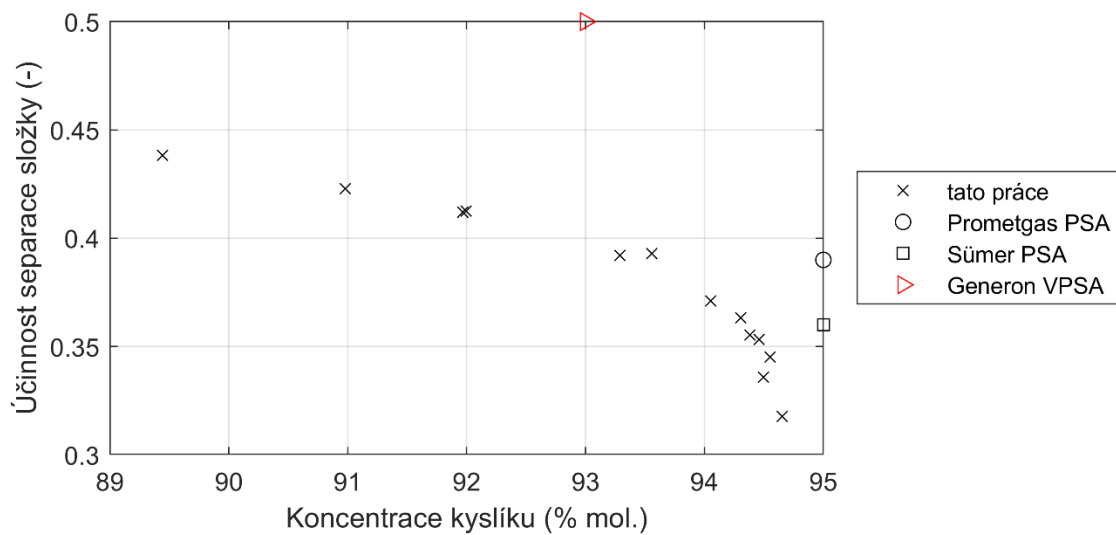
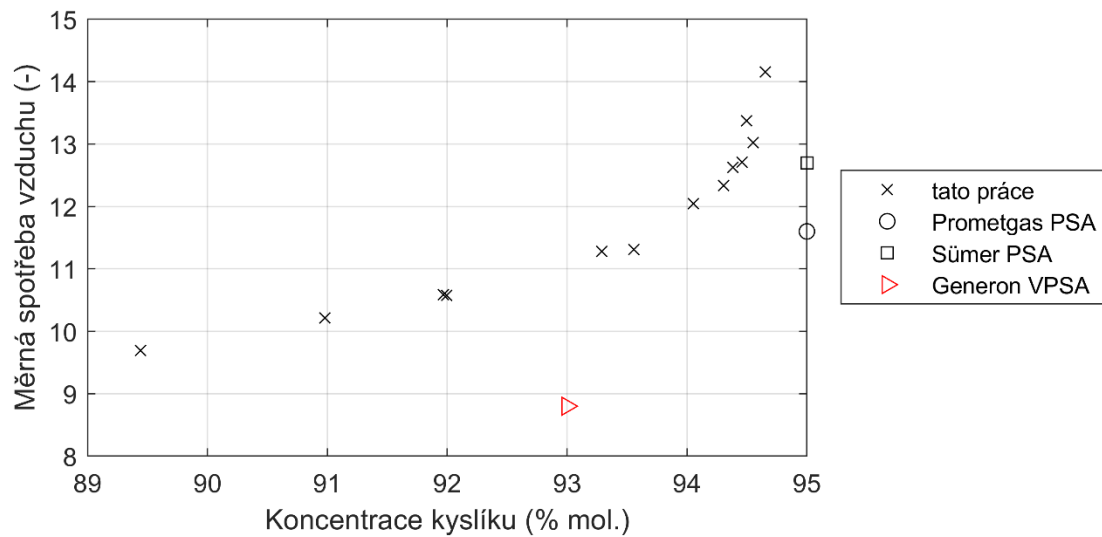
Datový soubor DS	Průtok produktu \dot{m}_2 (kg h ⁻¹)	Čistota kyslíku $c_2^{O_2}$ (% mol.)	Měrná spotřeba vzduchu $AirF$ (–)	Účinnost separace složky Rec (–)
1	1,35	94,65	14,2	0,32
2	1,45	94,50	13,4	0,34
3	1,50	94,55	13,0	0,35
4	1,55	94,38	12,6	0,36
5	1,55	94,46	12,7	0,35
6	1,59	94,31	12,3	0,36
7	1,60	94,05	12,0	0,37
8	1,70	93,29	11,3	0,39
9	1,71	93,56	11,3	0,39
10	1,82	91,97	10,6	0,41
11	1,79	91,99	10,6	0,41
12	1,87	90,98	10,2	0,42
13	1,99	89,44	9,7	0,44

Výsledky pro každý datový soubor shrnuje tab. 6.10 a také obr. 6.4, kde jsou pro porovnání zakreslena i data výrobců z tab. 6.11 v závislosti na čistotě kyslíku $c_2^{O_2}$. Z obr. 6.4 vyplývá, že laboratorní jednotka produkuje při stejné měrné spotřebě vzduchu $AirF$ a účinnosti separace složky Rec kyslík o nižší čistotě ve srovnání s jinými jednotkami. Pro stejné parametry jako jednotka od společnosti Sümer by laboratorní jednotka vyráběla kyslík s čistotou zhruba 94,5 % a pro parametry jednotky Prometgas zhruba 93,5 %. Tyto výsledky mohou být způsobeny tím, že nebyly zajištěny takové podmínky (např. konstantní teplota), při kterých byla naměřena data ostatních výrobců (Sümer). Při srovnání s jednotkou od společnosti Generon, která využívá VPSA proces, je zřejmé, že v souladu s rešeršní částí této práce je PSA proces náročnější na množství spotřebovaného vzduchu, v tomto případě o zhruba 25 %.

Z experimentů vyplývá, že koncentrace kyslíku v produktu klesá se zvyšujícím se průtokem. Na obr. 6.4 lze vidět, že s klesající čistotou produktu (a tudíž s rostoucím průtokem) se zvyšuje účinnost separace a zároveň klesá měrná spotřeba vzduchu, což je v naprostém souladu se závěry ostatních studií PSA procesu (Farooq, 1989; Mendes, 2001).

Tab. 6.11: Provozní parametry jednotek ostatních výrobců (sumarizace tab. 2.1)

Jednotka	Čistota kyslíku (% mol.)	Měrná spotřeba vzduchu $AirF$	Účinnost separace složky Rec
Prometgas PSA	95	11,6	0,39
Sümer PSA	95	12,7	0,36
Generon VPSA	93	8,8	0,50



Obr. 6.4: Měrná spotřeba vzduchu $AirF$ (nahore) a účinnost separace složky Rec (dole) v závislosti na koncentraci kyslíku (jen pro hypotézu 2) a v porovnání s údaji ostatních výrobců

7 Energetická bilance

Cílem energetické bilance bylo určit množství energie potřebné k vyprodukování jednotky kyslíku. Energie je spotřebovávána hlavně kompresorem pro stlačení vzduchu, ostatní spotřebiče elektrické energie jako kondenzační sušička, řídicí počítač a měřicí elementy byly zanedbány. Byla předpokládána nevratná izoentropická komprese ideálního plynu z atmosférického tlaku a teploty okolí 20 °C (stav p_{ok}) na tlak adsorpce 650 kPa(a) (stav 1). Při výpočtu byly použity hmotnostní a látkové průtoky a koncentrace vypočtené v předcházející kapitole pro hypotézu 2 a data uvedená v tab. 7.1.

Tab. 7.1: Data pro energetickou bilanci

Veličina	Značka	Hodnota	Jednotka
Atmosférický tlak	p_{ok}	101,325	kPa(a)
Tlak adsorpce	p_1	650	kPa(a)
Poissonova konstanta	κ	1,4	-
Univerzální plynová konstanta	R	8 314	J kmol ⁻¹ K ⁻¹
Teplota okolí	T_{ok}	293,15	K
Parametry kompresoru Kaeser			
Provozní přetlak	p_p	750	kPa(g)
Sací tlak	p_s	100	kPa(a)
Dodávané množství vzduchu	\dot{V}_{nom}	0,34	Nm ³ min ⁻¹
Jmenovitý výkon motoru	P_{nom}	2,2	kW

7.1 Výpočet měrné spotřeby energie

Pro izoentropický děj lze psát 2. tvar 1. hlavní věty termodynamické následovně:

$$\delta q = dh + \delta w_t = 0 \quad (7.1)$$

Tj., potřebná měrná technická práce pro stlačení plynu je tak rovna změně jeho entalpie. V kombinaci se vztahy pro adiabatickou vratnou změnu, Mayerovým vztahem a Poissonovým poměrem κ se měrná technická práce spočítá jako:

$$|w_t| = c_p(T_1 - T_{ok}) = \frac{\kappa}{\kappa - 1} p_{ok} v_{ok} \left[\left(\frac{p_1}{p_{ok}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right] \text{ (kJ kg}^{-1}\text{)}, \quad (7.2)$$

kde κ je Poissonova konstanta pro vzduch, T (K) jsou teploty okolí a stlačeného vzduchu, p (kPa(a)) atmosférický tlak a tlak adsorpce a v_{ok} (m³ kg⁻¹) měrný objem vstupujícího vzduchu, který lze určit ze stavové rovnice ideálního plynu a zákona zachování hmoty. Měrná spotřeba energie ψ je pak vypočítána pomocí vztahu (7.3):

$$\psi = \frac{1}{\eta_c} \cdot \frac{\kappa}{\kappa - 1} RT_{ok} \dot{n}_1 \left[\left(\frac{p_1}{p_{ok}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right] \frac{1}{\dot{m}_{O_2}} \text{ (kJ kg}_{O_2}^{-1}), \quad (7.3)$$

kde η_c je celková účinnost komprese, κ je Poissonova konstanta, R ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$) univerzální plynová konstanta T_{ok} (K) je teplota okolí, \dot{n}_1 (kmol h^{-1}) látkový tok proudu 1, p (kPa(a)) atmosférický tlak a tlak adsorpce a $\dot{m}_{O_2}^{O_2}$ (kg h^{-1}) je hmotnostní průtok O_2 v produktu.

Celková účinnost kompresoru η_c byla vypočítána z údajů uvedených v produktovém listě (Kaeser Kompressoren), které byly dosazeny do rovnice (7.4):

$$\eta_c = \frac{P_{ie}}{P_{nom}} = \frac{\kappa}{\kappa - 1} p_s \dot{V}_{nom} \left[\left(\frac{p_p}{p_s} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right] \frac{1}{P_{nom}} = 0,76, \quad (7.4)$$

kde P_{ie} (kW) je výkon potřebný ke stlačení vzduchu při izoentropických podmínkách, P_{nom} (kW) je jmenovitý výkon motoru kompresoru, κ je Poissonova konstanta, p_s (kPa) je sací tlak, p_p (kPa(a)) je tlak stlačeného vzduchu a \dot{V}_{nom} ($\text{Nm}^3 \text{s}^{-1}$) je dodávané množství stlačeného vzduchu.

Pro účely srovnání s ostatními výrobci byla měrná spotřeba energie přepočtena na $\text{kWh Nm}_{O_2}^{-3}$ dle vztahu (6.4):

$$1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}_{O_2}} = \frac{1}{3600} \frac{RT_N}{p_{ok} M_{O_2}} \frac{\text{kWh}}{\text{Nm}_{O_2}^3} = 2,088 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kWh}}{\text{Nm}_{O_2}^3}, \quad (7.5)$$

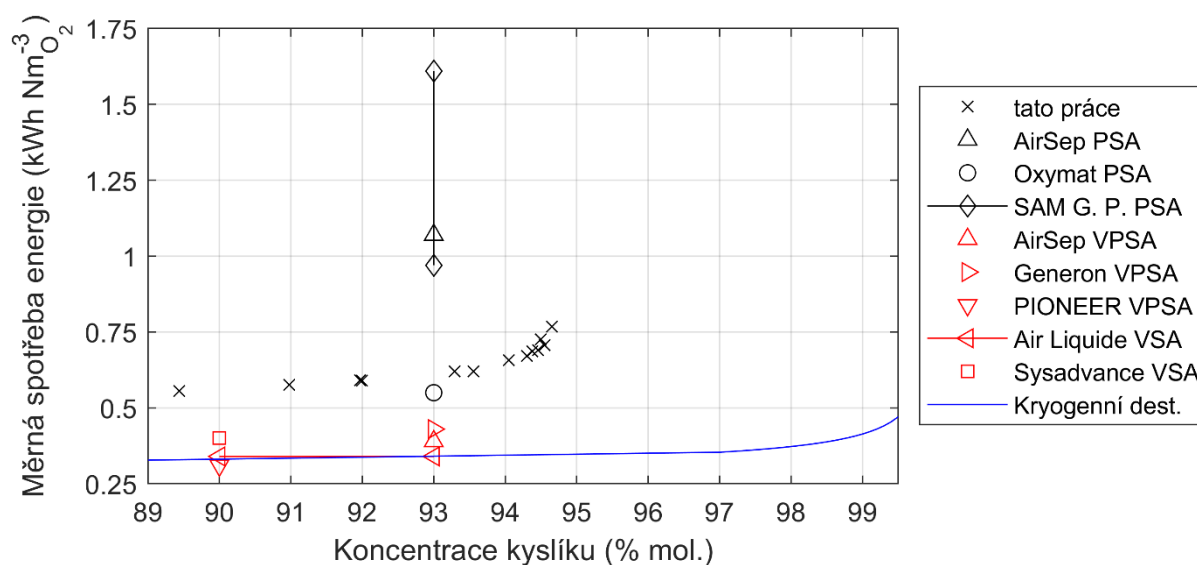
kde R ($\text{J kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$) je univerzální plynová konstanta T_N (K) je teplota při normálních podmínkách (v tomto případě shodná s teplotou okolí T_{ok}), p_N (Pa(a)) je tlak při normálních podmínkách (v tomto případě shodný s atmosférickým tlakem p_{ok}) a M_{O_2} (kg kmol^{-1}) je molární hmotnost O_2 .

7.2 Výsledky energetické bilance a diskuse

Měrná spotřeba energie byla spočtena pro každou hodnotu průtoku \dot{m}_1 a k němu korespondující průtok $\dot{m}_2^{O_2}$. Bilance energie vycházela z předpokladu, že jediným signifikantním spotřebičem energie je kompresor, který stlačuje vstupující vzduch na tlak adsorpce (650 kPa(a)). Ačkoli samotný kompresor měří spotřebu energie EL_{tot} , nebyly tyto hodnoty využity, protože instalovaný kompresor je provozován při konstantním tlaku 10 bar(g) pro zajištění delšího chodu a nižší intenzity spínání. Z tohoto důvodu byla raději měrná spotřeba energie vypočtena pro nižší, adsorpční tlak z teoretických vztahů a korigována pomocí celkové účinnosti spočtené z údajů výrobce kompresoru. Výsledky energetické bilance (tab. 7.2) byly rovněž vztaženy k normálním kubickým metrům vyprodukovaného čistého kyslíku, jak je tento údaj uváděn výrobcem (tab. 7.3) a pro grafické porovnání (obr. 7.1) byla doplněna i spotřeba energie při kryogenní destilaci (Hu, 2010).

Tab. 7.2: Výsledky energetické bilance

Datový soubor DS	Průtok produktu m_2 (kg h ⁻¹)	Čistota kyslíku $c_2^{O_2}$ (% mol.)	Měrná spotřeba energie	
			ψ (kJ kg _{O₂} ⁻¹),	ψ (kWh Nm _{O₂} ⁻³)
1	1,35	94,65	3675	0,767
2	1,45	94,50	3478	0,726
3	1,50	94,55	3384	0,707
4	1,55	94,38	3287	0,686
5	1,55	94,46	3306	0,690
6	1,59	94,31	3214	0,671
7	1,60	94,05	3147	0,657
8	1,70	93,29	2972	0,621
9	1,71	93,56	2971	0,620
10	1,82	91,97	2828	0,591
11	1,79	91,99	2825	0,590
12	1,87	90,98	2759	0,576
13	1,99	89,44	2663	0,556



Obr. 7.1: Specifická spotřeba energie v závislosti na koncentraci kyslíku v produktu – černě PSA metody, červeně vakuové metody VSA a VPSA a modře kryogenní destilace (Hu, 2010)

Měrná spotřeba energie laboratorní jednotky vyšla srovnatelně s jednotkami ostatních výrobců. Při čistotě kyslíku 93 % byla lepší než většina komerčních PSA jednotek. Výjimkou je jednotka společnosti Oxymat, která při 93% čistotě O₂ dosahuje 0,55 kWh Nm⁻³. Dále je nutné připomenout, že do spotřeby není započítána energie k obsluze elektrických zařízení jednotky (ovládací panel, průtokoměry), k sušení vzduchu ani energie potřebná k vytvoření mírného přetlaku nad tlak adsorpce, která ale závisí na konstrukci jednotky a není univerzální. V grafu je vidět i zmiňovanou menší energetickou náročnost jednotek pracujících s podtlakem (červeně) – VSA a VPSA. Některé z těchto jednotek dokonce poskytují srovnatelné parametry jako

kryogenní destilace, např. Air Liquide a PIONEER. Jejich nevýhodou je ale stále limit v podobě čistoty kyslíku okolo 93 % a potřeba vývěvy.

Tab. 7.3: Měrná spotřeba energie u jednotek ostatních výrobců (sumarizace tab. 2.1)

Jednotka	Metoda	Čistota kyslíku (% mol.)	Měrná spotřeba energie ψ (kWh Nm ⁻³)
AirSep	PSA	93	1,07
Oxymat	PSA	93	0,55
SAM Gas Project	PSA	93	0,97–1,61
AirSep	VPSA	93	0,39
Generon	VPSA	93	0,43
PIONEER	VPSA	90	0,31
Air Liquide	VSA	90–93	0,34
Sysadvance	VSA	90	0,40

8 Závěr

- Diplomová práce se zabývala výrobou kyslíku dělením vzduchu na laboratorní adsorpční jednotce. Perspektivní využití kyslíku spočívá v tzv. oxyfuel spalování, při kterém se palivo (např. uhlí, zemní plyn nebo biomasa) spaluje namísto obyčejného vzduchu přímo s kyslíkem. To má za následek snížení množství spalin neobsahujících dusík, který by jinak za vysokých teplot reagoval s kyslíkem za vzniku škodlivých oxidů dusíku (NO_x). Spaliny složené hlavně z oxidu uhličitého jsou poté přečištěny a uloženy – tzv. proces zachytávání a ukládání CO_2 (angl. *Carbon Capture and Storage* – CCS), čímž se zabrání emisím skleníkových plynů do ovzduší. Dále se kyslík užívá v medicíně, metalurgii, při čištění odpadních vod a v biotechnologických procesech.
- V současnosti se většina kyslíku vyrábí kryogenní destilací zkapalněného vzduchu, přičemž lze dosáhnout čistoty kyslíku vyšší než 99 %. Tato práce se soustředí na alternativní, adsorpční dělení vzduchu pomocí tlakové regenerace adsorbentu (PSA metoda), při kterém kyslík dosahuje čistoty do 95 %, přičemž zbytek plynu tvoří hlavně argon.
- Cílem práce bylo zprovoznit laboratorní adsorpční jednotku, charakterizovat její parametry, popsat její provoz a ovládání. Dále provést experimentální měření s cílem vyhodnotit vliv vybraných provozních podmínek na čistotu produktu a stupeň využití pro daný typ adsorbentu, včetně vyhodnocení experimentálních dat.
- Experimenty byly provedeny na laboratorní adsorpční jednotce O_2 při tlaku adsorpce 5,5 bar(g) a průtoky produktu v rozmezí 1,35–2,0 kg h^{-1} . Během experimentu byly vyhodnocovány průběhy tlaků, teplot, průtoku vzduchu, koncentrací kyslíku a oxidu uhličitého a průběhy rosných bodů při cyklickém ustáleném stavu.

Z naměřených dat vyplynulo, že:

- a) Čistota produkovaného kyslíku klesala s jeho rostoucím průtokem z 94,7 % při průtoku 1,35 kg h^{-1} na 89,4 % při průtoku 1,99 kg h^{-1} .
 - b) V adsorbérech se ustanovilo teplotní pole tak, že vstupní, spodní část kolony byla chladnější než okolní vzduch, kdežto hlava kolony byla teplejší než okolní vzduch.
 - c) Spotřeba vzduchu byla nezávislá na množství produkovaného kyslíku.
 - d) Vlhkost ze vzduchu neodstraněná v kondenzační sušičce byla dále separována v adsorbérech. Adsorbent tak fungoval i jako desikant.
 - e) Produkt neobsahoval téměř žádný oxid uhličitý, který byl původně přítomen ve vzduchu.
- Byly testovány dvě hypotézy o složení produktového plynu: 1) produkt obsahuje pouze kyslík a argon a 2) podíl mezi argonem a kyslíkem ve vzduchu a v produktu je stejný v důsledku stejných sorpčních izoterem na použitém zeolitovém molekulárním síti a zbytek produktu tak tvoří dusík. Dále byly porovnány bilančně vypočtené koncentrace kyslíku ve výfuku s experimentálně zjištěnou hodnotou.

Z výsledků bilance vyšlo, že:

- a) Hypotéza 2 je pravděpodobnější než hypotéza 1. Při čistotě produktu pod 90 % v případě hypotézy 1 tok argonu v produktu přesáhne vstupující tok argonu ve vzduchu.
 - b) Výsledky hypotézy 2 byly realistické v celém rozsahu průtoků produktu.
 - c) Jak naměřená, tak vypočtená koncentrace kyslíku v odpadním plynu ve výfuku se s rostoucím průtokem produktu snižovaly. Výsledky bilance se u obou hypotéz lišily od naměřených dat do $\pm 14\%$ s tím, že při průtoku produktu pod $1,60 \text{ kg h}^{-1}$ byly odchylky nejmenší a hodnoty vypočtených koncentrací pro obě hypotézy prakticky stejné.
- Dále byla vyhodnocena měrná spotřeba vzduchu, účinnost separace a na základě energetické bilance měrná spotřeba energie. Získané výsledky byly porovnány s daty jiných vyráběných jednotek.

Z výsledků vyplynulo, že:

- a) Měrná spotřeba vzduchu se zvyšovala s lepší čistotou kyslíku. Nejstrmější nárůst byl v rozmezí 94,1 až 94,7 %, kdy měrná spotřeba vzduchu narostla z 12,0 na 14,2.
- b) V souladu s předchozím tvrzením klesala účinnost separace s vyšší čistotou kyslíku ve stejném rozmezí z 0,37 na 0,32.
- c) Oba parametry laboratorní jednotky řádově odpovídaly parametrům komerčně dodávaných PSA jednotek.
- d) S rostoucí čistotou kyslíku od 89,44 do 94,65 % se měrná spotřeba energie zvyšovala od 2663 do $3675 \text{ kJ kg}_{\text{O}_2}^{-1}$.
- e) Měrná spotřeba energie ve srovnání s jinými PSA jednotkami byla zhruba dvakrát až třikrát nižší. Ve srovnání s jednotkami pracujícími s vývěvou (VSA a VPSA) byla její měrná spotřeba v odpovídající oblasti koncentrací i dvakrát vyšší, podobně i vůči kryogenní destilaci.

9 Bibliografie

- Air Liquide: Standard Plants* [online], 2017. In: . Paříž [cit. 2022-07-12]. Dostupné z: https://www.engineering-airliquide.com/sites/activity_eandc/files/2017/11/22/air-liquide-e-c-standard-plants-september-2017.pdf
- Air Products: Vacuum Swing Adsorption Plants for On-site Oxygen Production* [online]. In: . Upper Macungie Township [cit. 2022-07-12]. Dostupné z: <https://www.airproducts.com/supply-modes/gen-gas-on-site/onsite-oxygen-generation/vsa>
- AirSep: Oxygen Products* [online]. In: . Ball Ground (Georgie): Caire [cit. 2022-07-11]. Dostupné z: <https://www.caireinc.com/commercial/products/oxygen-products/>
- Amcare Med: Oxygen Generators* [online]. In: . [cit. 2022-07-11]. Dostupné z: <https://www.amcaremed.com/products/oxygen-generators/>
- Atlas Copco: On-site industrial gases. In: *Atlas Copco* [online]. Antverpy: Atlas Copco Airpower [cit. 2022-07-11]. Dostupné z: https://www.atlascopco.com/content/dam/atlas-copco/compressor-technique/industrial-air/documents/leaflets/gas-generators/industrial-gases/2935097745_L.pdf
- BAI, Wei et al, 2021. A comprehensive review on oxygen transport membranes: Development history, current status, and future directions. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. **46**(73), 36257-36290 [cit. 2022-03-12]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2021.08.177
- BEEYANI, Ankit et al., 2010. Parametric studies and simulation of PSA process for oxygen production from air. *PJCT* [online]. **12**(2), 18-28. ISSN 1899-4741. Dostupné z: doi:10.2478/v10026-010-0013-2
- BELAISSAOUI, Bouchra, Yann LE MOULLEC, Hayato HAGI a Eric FAVRE, 2014. Energy Efficiency of Oxygen Enriched Air Production Technologies: Cryogeny vs Membranes. *Energy Procedia* [online]. **63**, 497-503 [cit. 2022-05-06]. ISSN 18766102. Dostupné z: doi:10.1016/j.egypro.2014.11.054
- BURDYNY, Thomas a Henning STRUCHTRUP, 2010. Hybrid membrane/cryogenic separation of oxygen from air for use in the oxy-fuel process. *Energy* [online]. **35**(5), 1884-1897 [cit. 2022-04-02]. ISSN 03605442. Dostupné z: doi:10.1016/j.energy.2009.12.033
- DITL, Pavel, 2008. *Difúzně separační pochody*. 3. Praha: Česká technika. ISBN 978-80-01-03972-4.
- ENERGETICKÁ GRAMOTNOST, 2021a. Kjótský protokol. In: *Informační portál energetické gramotnosti* [online]. Praha: Energetická Gramotnost [cit. 2022-05-06]. Dostupné z: <https://www.informacni-portal.cz/clanek/kjotsky-protokol#article-top>
- ENERGETICKÁ GRAMOTNOST, 2021b. Vodní elektrárny. In: *Informační portál energetické gramotnosti* [online]. Praha: Energetická Gramotnost [cit. 2022-05-06]. Dostupné z: <https://www.informacni-portal.cz/clanek/vodni-elektrarny#article-top>
- Eurosider: PULSAIR® Oxygen Generators* [online]. In: . Grosseto [cit. 2022-07-11]. Dostupné z: <https://eurosider.com/en/psa-oxygen-generators-eurosider/>
- FAROOQ, S., D.M. RUTHVEN a H.A. BONIFACE, 1989. Numerical simulation of a pressure swing adsorption oxygen unit. *Chemical Engineering Science* [online]. **44**(12), 2809-2816. ISSN 00092509. Dostupné z: doi:10.1016/0009-2509(89)85090-0
- FU, Shilu et al., 2015. Carbon molecular sieve membrane structure–property relationships for four novel 6FDA based polyimide precursors. *Journal of Membrane Science* [online]. **487**, 60-73 [cit. 2022-03-12]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2015.03.079
- Generon: Oxygen Generators* [online]. In: . Houston [cit. 2022-07-11]. Dostupné z: https://www.generon.com/product_type/oxygen-generators/
- Grasys: Oxygen plants and stations* [online]. In: . Moskva [cit. 2022-07-11]. Dostupné z: <https://www.grasys.com/products/gas/oxygen/>
- GUERIN, Pierre a Daniel DOMINE, 1958. *Process for separating a binary gaseous mixture by adsorption*. USA. US3155468A. Uděleno 1964.

- HUANG, Xiaohong et al., 2018. Opportunities and Challenges of Oxy-fuel Combustion. In: ZHENG, Chuguang a Zhaohui LIU. *Oxy-Fuel Combustion: Fundamentals, Theory and Practice*. Amsterdam: Elsevier, s. 1-12. ISBN 978-0-12-812145-0.
- HU, Y., H. LI a J. YAN, 2010. Integration of Evaporative Gas Turbine with Oxy-Fuel Combustion for Carbon Dioxide Capture. *International Journal of Green Energy* [online]. **7**(6), 615-631 [cit. 2022-06-18]. ISSN 1543-5075. Dostupné z: doi:10.1080/15435075.2010.529405
- Chem Process Systems: PSA based Oxygen Gas Generator* [online], 2017. In: . Ahmedabad [cit. 2022-07-11]. Dostupné z: <http://www.chemprosys.com/products/gas-production-pressure-swing-adsorption/psa-based-oxygen-gas-generator/>
- CHEN, Sheng, 2018. Fundamentals of Oxy-fuel Combustion. In: ZHENG, Chuguang a Zhaohui LIU. *Oxy-Fuel Combustion: Fundamentals, Theory and Practice*. Amsterdam: Elsevier, s. 13-30. ISBN 978-0-12-812145-0.
- Inmatec: Oxygen Generator IMT POC* [online]. In: . Herrsching [cit. 2022-07-11]. Dostupné z: <https://www.inmatec.de/en/oxygen-imt-poc.html>
- Kaeser Kompressoren: Šroubové kompresory* [online]. In: . Horní Počernice [cit. 2022-07-12]. Dostupné z: <https://cz.kaeser.com/download.ashx?id=tcm:20-5919>
- KIANFAR, Ehsan a Viet CAO, 2021. Polymeric membranes on base of PolyMethyl methacrylate for air separation: a review. *Journal of Materials Research and Technology* [online]. **10**, 1437-1461 [cit. 2022-03-12]. ISSN 22387854. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmrt.2020.12.061
- KUMAR, Ravi, 1996. Vacuum Swing Adsorption Process for Oxygen Production: A Historical Perspective. *Separation Science and Technology* [online]. **31**(7), 877-893 [cit. 2022-05-06]. Dostupné z: DOI:10.1080/01496399608002493
- LINDE, 2019. Air separation plants: History and technological progress in the course of time. In: *Linde Engineering* [online]. Pullach (Německo): Linde [cit. 2022-05-06]. Dostupné z: https://www.linde-engineering.com/en/images/Air-separation-plants-history-and-technological-progress-2019_tcm19-457349.pdf
- Linde: Oxygen generation by Vacuum Pressure Swing Adsorption* [online]. In: . Pullach [cit. 2022-07-11]. Dostupné z: https://www.linde-engineering.com/en/images/Oxygen%20generation.%20By%20Vacuum%20Pressure%20Swing%20Adsorption._tcm19-416454.pdf
- MENDES, Adélio, Carlos COSTA a Alírio RODRIGUES, 2001. Oxygen separation from air by PSA: modelling and experimental results. *Separation and Purification Technology* [online]. **24**(1-2), 173-188. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/S1383-5866(00)00227-6
- NÁDHERNÝ, Ladislav, 2017. Periodická soustava prvků dle IUPAC. In: *Osobní webové stránky Ladislava Nádherného na VŠCHT Praha* [online]. Praha: VŠCHT Praha [cit. 2022-06-19]. Dostupné z: <http://web.vscht.cz/~nadhernl/psp.html>
- Novair Industries: Oxygen Generators* [online]. In: . Roissy-en-France [cit. 2022-07-11]. Dostupné z: <https://www.novairindustries.com/en/oxygen-generator>
- Omega Air: Oxygen generators O-GEN - PSA* [online]. In: . Ljubljana [cit. 2022-07-11]. Dostupné z: <https://www.omega-air.si/products/generator-stations/oxygen-generators-o-gen-psa>
- Oxair: Oxygen Generators* [online], 2019. In: . Bellevue [cit. 2022-07-11]. Dostupné z: <https://www.oxair.com.au/oxair-products/oxygen-generators/>
- Oxymat: Oxygen* [online], 2022. In: . Helsing [cit. 2022-07-11]. Dostupné z: <https://oxymat.com/oxygen/>
- Oxywise* [online]. In: . Piešťany [cit. 2022-07-11]. Dostupné z: <https://oxywise.com/documents-for-download/>
- PCI: Gaseous Oxygen Generation* [online], 2022. In: . Riverside (Kalifornie) [cit. 2022-07-12]. Dostupné z: <https://www.pcgases.com/oxygen-solutions/products/on-site-oxygen-generators/gaseous-oxygen/>
- PIONEER: Product Technology* [online], 2022. In: . Peking [cit. 2022-07-12]. Dostupné z: <https://www.vpsatech.com/vpsa>

- Pneumatech: Oxygen generators* [online], 2021. In: . [cit. 2022-07-12]. Dostupné z: https://www.pneumatech.com/content/dam/brands/Pneumatech/leaflets-brochures/gas-generators/Pneumatech_PPOG_2-18_HE_Sales_Leaflet_ENG_6999900420_LR.pdf
- Prometgas: Oxygen generators* [online], 2008. In: . Varšava [cit. 2022-07-12]. Dostupné z: https://pmgpl.com.pl/cms/index.php?option=com_content&task=view&id=47
- RESEARCH AND MARKETS, 2021. *Air Separation Plant Market by Process (Cryogenic, Non-cryogenic), Gas (Nitrogen, Oxygen, Argon, Others), End-Use Industry (Iron & Steel, Oil & Gas, Chemical, Healthcare, Others) and Region - Global Forecast to 2026* [online]. Dublin: Research and Markets, 268 s. [cit. 2022-05-06]. Dostupné z: <https://www.researchandmarkets.com/reports/5312048/air-separation-plant-market-by-process>
- RITCHIE, Hannah a Max ROSER, 2020. Electricity Mix. In: *Our World in Data* [online]. [cit. 2022]. Dostupné z: <https://ourworldindata.org/electricity-mix>
- RUTHVEN, Douglas, 1984. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. 1. New York: Wiley. ISBN 978-0-471-86606-0.
- SAM Gas Projects: Products* [online], 2019. In: . [cit. 2022-07-12]. Dostupné z: <https://samgasprojects.com/product.html>
- SCHELL, Johanna et al., 2013. Precombustion CO₂ Capture by Pressure Swing Adsorption (PSA): Comparison of Laboratory PSA Experiments and Simulations. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. **52**(24), 8311-8322. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/ie3026532
- SIRCAR, Shivaji, 2002. Pressure Swing Adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. **41**(6), 1389-1392. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/ie0109758
- SKARSTROM, Charles, 1958. *Method and apparatus for fractionating gaseous mixtures by adsorption*. USA. US2944627A. Uděleno 1960-07-12. Zapsáno 1958-02-12.
- STANFORD, Raymond a Charles JENKINS, 1991. *Two stage super-enriched oxygen concentrator*. US5137549A. Uděleno 1992-8-11.
- Sümer: Medical PSA Oxygen Generator* [online], 2019. In: . Ankara [cit. 2022-07-12]. Dostupné z: <https://www.sumeras.com/content/upload/attached-files/sumer-oxygen-generator-ca-20210529105242.pdf>
- Sumitomo Seika* [online]. In: . Tokio [cit. 2022-07-12]. Dostupné z: https://www.sumitomoseika.co.jp/_assets/dl/product/gas/engineering/000.pdf
- Sysadvance* [online]. In: . [cit. 2022-07-12]. Dostupné z: https://sysadvance.com/wp-content/uploads/2022/01/industrial_v02_dez2021_in_low-1.pdf
- TIMMERHAUS, Klaus D., 2003. Cryogenic Process Engineering. In: *Encyclopedia of Physical Science and Technology* [online]. Elsevier, s. 23 [cit. 2022-06-19]. ISBN 9780122274107. Dostupné z: doi:10.1016/B0-12-227410-5/00156-3
- WILSON, Simon J. et al., 2001. The Effects of a Readily Adsorbed Trace Component (Water) in a Bulk Separation PSA Process: The Case of Oxygen VSA. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. **40**(12), 2702-2713. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/ie000801a
- YADAV, Sujeet a S.S. MONDAL, 2022. A review on the progress and prospects of oxy-fuel carbon capture and sequestration (CCS) technology. *Fuel* [online]. [cit. 2022-03-30]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2021.122057
- YANG, Ralph, 2003. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. 1. Hoboken (New Jersey): Wiley. ISBN 978-0-471-29741-3.
- ZENOU, Bernard a Laurent ZENOU, 2014. *Device for Producing Purified Oxygen*. FR3028188A1. Zapsáno 2014-11-07.

10 Seznam obrázků

Obr. 1.1: Diagram oxyfuel spalování pro výrobu elektrické energie se zachytáváním CO ₂ dle Huanga (2018).....	12
Obr. 2.1: Principy regenerace adsorbentu (P je tlak, q je množství adsorbátu v adsorbentu) (Ruthven, 1984)	16
Obr. 2.2: Zeolity typu A (vlevo) a X a Y (vpravo). Upraveno z (Ruthven, 1984).	18
Obr. 2.3: Sorpční izotermy na zeolitovém molekulárním sítu. Závislost rovnovážného množství q na tlaku P (Ruthven, 1984).	19
Obr. 2.4: Sorpční izotermy (vlevo) a reakční kinetika (vpravo) na uhlíkovém sítu (Ruthven, 1984).	19
Obr. 2.5: Aparát pro dělení plynných směsí adsorpcí (Skarstrom, 1958).	20
Obr. 3.1: Schéma kolon pro rektifikační kryogenní destilaci dle Linde (2019). Vlevo jednoduchá kolona, vpravo dvojitá kolona.....	26
Obr. 3.2: Způsoby vytvoření rozdílů tlaků na membráně. Shora přetlak na vstupu, podtlak permeátu, přetlak na vstupu a regenerativní expanze retentátu (Belaissaoui, 2014).....	27
Obr. 4.1: Laboratorní adsorpční jednotka s popisem základních částí.....	30
Obr. 4.2: P&ID jednotky.....	31
Obr. 4.3: Průběh tlaků p a průtoku vzduchu EH1 _{MF} během jednoho cyklu v adsorbéru C1 (K-510). V6D – produkce kyslíku, Eq sp – vyrovnání tlaků souproudé, Od – odtlakování, Eq pp – vyrovnání tlaků protiproudé	34
Obr. 5.1: Průběhy tlaků (P), teplot (T) a koncentrací kyslíku (O ₂) ve vzduchu (A), adsorbérech (C1 a C2), produktu (B) a výfuku (Exh) pro nastavený průtok O ₂ 1,60 kg h ⁻¹ (DS = 7) během celého experimentu. Teploty T1 jsou měřeny u vstupu vzduchu do adsorbéru (spodek) a teploty T2 jsou měřeny na výstupu kyslíku (hlava)	40
Obr. 5.2: Průběhy průtoku vzduchu (EH1 _{MF}) a produktu (EH2 _{MF}) pro nastavený průtok O ₂ 1,60 kg h ⁻¹ (DS = 7) během celého experimentu.....	41
Obr. 5.3: Průběhy koncentrace CO ₂ ve vzduchu (A _{CO2}) a v produktu (B _{CO2}) a průběhy teplot rosného bodu vzduchu (A _{DP}) a produktu (B _{DP}) pro nastavený průtok O ₂ 1,60 kg h ⁻¹ (DS = 7) během celého experimentu	42
Obr. 5.4: Průběhy tlaků (P) a teplot (T) ve vzduchu (A), adsorbérech (C1 a C2), produktu (B) a výfuku (Exh) v rámci datového souboru DS = 7. Teploty T1 jsou měřeny u vstupu vzduchu do adsorbéru (spodek) a teploty T2 jsou měřeny na výstupu kyslíku (hlava).....	43
Obr. 5.5: Průběhy koncentrací O ₂ ve vzduchu (A), adsorbérech (C1 a C2), produktu (B) a výfuku (Exh) v rámci datového souboru DS = 7 a také průběh průtoku vzduchu (EH1 _{MF})	43
Obr. 5.6: Průběh průtoku produktu (EH2 _{MF}) a koncentrace CO ₂ ve vzduchu (A _{CO2}) v rámci datového souboru DS = 7	44

Obr. 5.7: Průběhy koncentrace CO ₂ v produktu (B _{CO2}) a průběh teplot rosného bodu ve vzduchu (A _{DP}) a v produktu (B _{DP}) v rámci datového souboru DS = 7	44
Obr. 5.8: Závislosti středních hodnot tlaků ve vzdušníku (AP), v adsorbérech 1 (C1P) a 2 (C2P) a v zásobníku kyslíku (BP) na střední hodnotě průtoku produktu EH2MF.....	46
Obr. 5.9: Teplotní profily při 30 bar při experimentu (značky) a simulaci (křivky). Od vstupu ve vzdálenosti 10 (čtverce, zelená), 35 (trojúhelníky, světle zelená), 60 (kruhy, žlutá), 85 (hvězdy, červená) a 110 cm (kosočtverce, hnědá). Fáze cyklu: I1 a I2 – nečinnost, Press – tlakování, Adsorption – produkce, Peq – vyrovnání tlaků, Blowdown – odtlakování, Purge – proplach převzato ze Schell et al. (2013)	47
Obr. 5.10: Závislosti středních hodnot teplot ve spodku adsorbérů 1(C1T1) a 2 (C2T1), v jejich hlavě (C1T2 resp. C2T2) a ve výfuku (ExhT) na střední hodnotě průtoku produktu EH2MF.....	48
Obr. 5.11: Závislosti středních hodnot koncentrace O ₂ ve vzduchu (AO ₂), ve výfuku (ExhO ₂) a v produktu (BO ₂) na střední hodnotě průtoku produktu EH2MF. Červené značky náleží k pravé, červené ose. Datová řada „Manual“ vyjadřuje údaje uváděné výrobcem v manuálu k jednotce.	49
Obr. 5.12: Průběhy koncentrací O ₂ ve vzduchu (A _{O2}), produktu (B _{O2}) a výfuku (Exh _{O2}) v rámci datového souboru DS = 2 (EH2MF = 1,45 kg h ⁻¹)	50
Obr. 5.13: Střední hodnoty průtoku vzduchu EH1MF v závislosti na střední hodnotě průtoku produktu EH2MF	50
Obr. 5.14: Střední hodnoty koncentrace CO ₂ ve vzduchu (AC _{O2}) a v produktu (BC _{O2}) v závislosti na střední hodnotě průtoku produktu EH2MF. Červené značky náleží k pravé, červené ose	51
Obr. 5.15: Střední hodnoty teplot rosného bodu ve vzduchu (ADP) a v produktu (BDP) závislosti na střední hodnotě průtoku produktu EH2MF. Červené značky v prostředním a spodním grafu náleží k pravé, červené ose	52
Obr. 6.1: Bilanční schéma jednotky.....	53
Obr. 6.2: Závislost koncentrací Ar na průtoku produktu pro hypotézy 1 a 2. Pro proud 2 (produkt) a 3 (výfuk)	60
Obr. 6.3: Závislost koncentrací O ₂ ve výfuku na průtoku produktu pro hypotézy 1 a 2.....	61
Obr. 6.4: Měrná spotřeba vzduchu AirF (nahore) a účinnost separace složky Rec (dole) v závislosti na koncentraci kyslíku (jen pro hypotézu 2) a v porovnání s údaji ostatních výrobců	64
Obr. 7.1: Specifická spotřeba energie v závislosti na koncentraci kyslíku v produktu – černě PSA metody, červeně vakuové metody VSA a VPSA a modře kryogenní destilace (Hu, 2010)	67

11 Seznam tabulek

Tab. 1.1: Pilotní a demonstrační projekty oxyfuel spalování (Yadav, 2022)	14
Tab. 2.1: Přehled komerčně vyráběných jednotek. Údaje jsou převzaty z webových stránek výrobců	24
Tab. 4.1: Nominální parametry laboratorní jednotky O ₂ pro výrobu kyslíku (Oxywise)	29
Tab. 4.2: Měřené veličiny v pořadí a formátu, v jakém jsou zaznamenávány do souboru .csv	33
Tab. 4.3: Výchozí nastavení výrobce	35
Tab. 5.1: Nastavené a výsledné průtoky produktu (O ₂)	38
Tab. 5.2: Střední hodnoty měřených veličin	45
Tab. 6.1: Hypotéza 1: výchozí data podle proudů (i); otazník nahrazuje hodnotu, která vzejde z hmotové bilance	54
Tab. 6.2: Hypotéza 2: výchozí data podle proudů (i); otazník nahrazuje hodnotu, která vzejde z hmotové bilance	54
Tab. 6.3: Hypotéza 1: výsledky hmotové bilance: proud 1 – vzduch	57
Tab. 6.4: Hypotéza 1: výsledky hmotové bilance: proud 2 – produkt	58
Tab. 6.5: Hypotéza 1: výsledky hmotové bilance: proud 3 – výfuk	58
Tab. 6.6: Hypotéza 2: výsledky hmotové bilance: proud 1 – vzduch	59
Tab. 6.7: Hypotéza 2: výsledky hmotové bilance: proud 2 – produkt	59
Tab. 6.8: Hypotéza 2: výsledky hmotové bilance: proud 3 – výfuk	60
Tab. 6.9: Porovnání experimentálních a vypočtených hodnot koncentrace O ₂ ve výfuku (proud 3)	62
Tab. 6.10: Měrná spotřeba vzduchu AirF a účinnost separace složky Rec (jen pro hypotézu 2)	63
Tab. 6.11: Provozní parametry jednotek ostatních výrobců (sumarizace tab. 2.1)	63
Tab. 7.1: Data pro energetickou bilanci	65
Tab. 7.2: Výsledky energetické bilance	67
Tab. 7.3: Měrná spotřeba energie u jednotek ostatních výrobců (sumarizace tab. 2.1)	68

12 Seznam příloh

Příloha 1: Označení zařízení v P&ID laboratorní jednotky	77
----------------------------------------------------------------	----

13 Přílohy

Příloha 1: Označení zařízení v P&ID laboratorní jednotky

A-800	výfuk
B-400	vzdušník
B-600	zásobník produktu (kyslíku)
F-210	odstředivý separátor vody
F-220	filtr větších částic
F-230	filtr jemných částic
F-700	filtr jemných částic
FIT-FM1	průtokoměr měřící průtok vzduchu
FIT-FM2	průtokoměr měřící průtok produktu
FV-900	ventil regulující průtok produktu
FV-DP	ventil umožňující odklonění proudu příliš vlhkého vzduchu přímo do výfuku
FV-V1 až FV-V4	distribuční ventily
FV-V6	ventil pro spojení adsorbéru se zásobníkem během produkce
FV-V7	ventil uzavírající vzorkovací potrubí pro QT-B8.1
FV-V8	ventil spojující produktové potrubí s výfukem při nedostatečné kvalitě produktu
FV-V9	ventil uzavírající produktové potrubí
HA-001 až HA-004	ruční ventily sloužící k zajištění jednotky v době nečinnosti
HA-005	ruční ventil umožňující zvýšení koncentrace ve vzdušníku
HA-006	ruční ventil sloužící k vypuštění vzdušníku
K-510	adsorbér 1
K-550	adsorbér 2
PI-401	manometr na vzdušníku
PI-511	manometr na adsorbéru 1
PI-521	manometr na adsorbéru 2
PI-601	manometr na zásobníku
PT-B3	snímač tlaku v adsorbéru 1
PT-B4	snímač tlaku v adsorbéru 2
PT-B5	snímač tlaku ve vzdušníku
PT-B6	snímač tlaku v zásobníku
PV-500	redukční ventil určující tlak adsorpce
PV-B8.1	ventil regulující tlak ve vzorkovacím potrubí pro QT-B8.1
PV-B8.2	ventil regulující tlak ve vzorkovacím potrubí pro QT-B8.2
QAH-B9	spínač otevírající ventil FV-DP při vysoké teplotě rosného bodu vzduchu
QT-B21	snímač teploty rosného bodu produktu
QT-B8.1	sonda koncentrace O ₂ a CO ₂ v produktu
QT-B8.2	sonda koncentrace O ₂ a CO ₂ ve vzduchu
QT-B8.3	sonda koncentrace O ₂ ve výfuku
QT-B9	snímač teploty rosného bodu vzduchu
TT-B20.1	teploměr ve spodku adsorbéru 1
TT-B20.2	teploměr ve spodku adsorbéru 2
TT-B20.3	teploměr v hlavě adsorbéru 1
TT-B20.4	teploměr v hlavě adsorbéru 2
TT-B20.5	teploměr ve výfuku
UR-PLC	řídící jednotka celé laboratorní jednotky
V-100	Kompresor
W-300	kondenzační sušička vzduchu