

Posudek na doktorskou disertační práci ing. Marka Nedomy z Fakulty strojní ČVUT Praha „Low-temperature adsorption for post-combustion CO₂ capture from fossil fuel combustion“

Předložená doktorská disertační práce je relativně kvalitní, obsahuje užitečná, naměřená experimentální adsorpční data, vývoj matematického modelu adsorpce a srovnání výsledků experimentů s výsledky matematického modelováním procesu adsorpce. Dále byl vyvinut matematický model 4-krokového procesu VSA použitého k oddělení a selektivnímu zkoncentrování CO₂ a použitelnost procesu na bázi VSA u menších tepláren na zemní plyn, včetně odhadů ekonomických parametrů při integraci procesu PCC na bázi VSA u menší teplárny.

Cílem práce bylo prozkoumat nízkoteplotní adsorpci CO₂ z modelových plynů (spalin) a 4-krokový proces VSA (vacuum swing adsorption) pro odstraňování (zachycování) CO₂ ve spalínách (PCC) v kontextu malých spalovacích (energetických) zařízení, kvůli výhodám adsorpčních procesů odstraňování CO₂ oproti jiným metodám (adsorpce, membrány).

Kroky k dosažení cílů Ph.D. práce byly v podstatě tři:

Vývoj zjednodušeného nelineárního matematického modelu adsorpčních jevů, kde použitelnost (spolehlivost) modelu je ověřována srovnáním s výsledky měření průřezových křivek CO₂ za různých zvýšených tlaků a robustnost zhodnocena pomocí analýzy numerického přístupu a citlivosti na vstupní parametry.

Vývoj komplexního nelineárního matematického modelu 4-krokového VSA procesu, který umožňuje simulaci různých situací pro různé parametry a konfigurace procesu, aplikaci modelu a srovnání s experimentálními a teoretickými studii.

Návrh adsorpčního procesu s využitím zeolitu na bázi VSA pro PCC systém integrovaný do městské teplárny na zemní plyn, zahrnující také zhodnocení ekonomiky celého procesu, včetně čištění spalin před odstraněním CO₂.

Úvod se zabývá možnostmi odstraňování CO₂ ze spalin, technologickými principy, výhodami, omezeními, složitostmi metod a vysvětlením potřebných pojmů. Kapitola 2 se blíže zabývá adsorpčními procesy, jejich popisem, modelováním a jejich využitelností pro odstraňování CO₂ ze spalin. Jsou popsány různé adsorbenty, a adsorpční cykly (PSA, VSA, TSA a jejich kombinace) k dosažení vhodné čistoty a výtěžků CO₂. U využití adsorpčních/desorpčních cyklů byl proveden extenzivní přehled literatury na téma experimentální výsledky a teoretické modelování využití adsorpčních cyklů pro odstraňování CO₂. Výsledky jsou v přílohách. Srovnání cyklických adsorpčních metod je založeno na důležitých parametrech: výtěžek CO₂ („CO₂ recovery“), čistota CO₂, produktivita adsorpčního cyklu, spotřeba energie, apod. Je jasné, že celková problematika adsorpčního odstraňování CO₂ je složitá, ovlivněná typem adsorbentů, nečistotami v plynu s CO₂, dostupností a cenou energií, požadavky na čistotu CO₂ pro konkrétní využití, apod.

V oblasti matematického modelování adsorpce jsou popsány obvyklé postupy, základní rovnice, okrajové podmínky a obvyklé zjednodušující předpoklady, zvláště s ohledem na 4-krokovou metodu VSA adsorpčního oddělování CO₂ z plynů. Také jsou popsány základní důležité ekonomické parametry. K prezentaci a shrnutí literatury a popisu adsorpce v kapitole 2 mám jen připomínku, že mohly být prezentovány výsledky srovnání jak experimentální adsorpce tak i modelování do asi dvou až tří obrázků pro rychlou a názornou orientaci čtenáře. Také mohlo být jasněji zmíněno co je známé a prokázané z literatury a kde chybí údaje, či je větší nejistota v experimentálních údajích a modelování.

V kapitole 3 (experimentální část, adsorpční experimenty se zeolitem a srovnání adsorpčních experimentů se zjednodušeným matematickým modelem) byly měřeny průrazové křivky CO₂ a byly fitovány parametry modelu, aby model vystihoval co nejvěrněji experimentální výsledky. Flexibilita modelu byla prověřena také analýzou citlivosti na změny parametrů modelu a využitelnost při modelování VSA procesu pro odstraňování CO₂ ze spalin.

V další kapitole 4 byl vyzkoušen modelový návrh adsorpčního procesu (4-kroková metoda VSA) pro PCC proces u menšího energetického zařízení, 3 MW na zemní plyn (čistší spaliny, interferující adsorpční nečistoty ve spalinách jen NO_x a vodní pára). Konfigurace VSA procesu, parametry a zásady zvětšování měřítka byly částečně převzaty na základě poznatků z literatury. Byly také uvažovány procesy SCR pro odstranění NO_x ze spalin, kondenzace vodních par a TSA (temperature swing adsorption) proces pro odstranění vodní páry ze spalin před adsorpcí CO₂ na zeolitu 13X. To je rozumné, zjednodušené řešení, které se vyhýbá dalším předřazeným procesům čištění spalin (prach, SO₂ a další nečistoty) v případě např. využití spalin ze spalování uhlí. Výsledky modelování 4-krokového VSA procesu (ve formě selektivity odstranění CO₂ a výtěžnosti CO₂) však ukazují, že pro zvolené provozní parametry, rozměry a uspořádání zařízení a časy jednotlivých částí cyklického procesu jsou výtěžnosti CO₂ nízké (pod 16 %) a podle mne měl být učiněn pokus změnou parametrů či uspořádání procesu dosáhnout realistické výtěžnosti nad asi 80 % při požadované selektivitě (čistotě CO₂) nad 90 %. Jinak tyto dosažené výsledky jsou prakticky málo využitelné. K tomu je v Ph.D. práci jen komentář vysvětlující nutnost využití procesu PVSA či využití podstatně nižšího evakuačního tlaku při odstraňování adsorbovaného CO₂ pro zvýšení výtěžnosti CO₂. Čili cíle práce byly splněny ovšem za cenu dosažení relativně méně realistických výsledků při modelování procesu VSA se zeolitem při aplikaci na odstraňování CO₂ ze spalin u menšího zařízení.

Jinak podstatná část výsledků Ph.D. práce byla publikována v časopisech Fuel, Acta Polytechnica a Chem. Eng. Transactions, což svědčí o velmi dobré úrovni práce s publikovatelnými výsledky.

Drobné chyby a nejasnosti, případně otázky:

Str. 15, seznam symbolů, rozměry pro koncentraci plynu v pevné fázi, např. pro q je uveden rozměr $\text{m}^3(\text{plyn})/\text{mol}(\text{plynu})$, kromě toho je tam q uvedeno dvakrát, s různými rozměry - co platí ?

Str. 59, nahoře: místo Table 3 má být Table 4, v kapitole 3.2 (střední část strany) má být místo Fig. 4 správně Fig. 8.

Str. 59, 60 (Fig.8): vzhledem k tomu, že plyn proudí v adsorpční aparatuře shora dolů, očekával bych něco jako distributor plynu nahoře, nad vrstvou adsorbentu

Str. 61, pod Table 4 – vysvětlivky: nenašel jsem v Tabulce odkaz 2 (estimated using Eq. 16),

Str. 62, obr. 9: proč jsou některé průrazové křivky zdeformované ?

Str. 66, rovnice 23 a rozměry členů v rovnici + odkaz na seznam symbolů str. 14: je nutná kontrola rozměrů členů v rovnici a seznamu symbolů.

Str. 69, třetí řádek: má být místo Table 4 správně Table 5.

Str. 70 – chybné popisy teplot v Obr. 12 a Obr. 12 b (v publikaci Acta Polytechnica z roku 2022 je popis teplot správně).

Str. 71 dole: Místo odkaz na Table 4 by mělo být Table 5 nebo Tables 4 and 5.

Str. 78: mohla být lepší angličtina

Str. 79 nahoře: je otázkou zda a za jakých okolností se dá zanedbat adsorpční teplo CO₂. U koncentrovanějšího plynu (vyšší koncentrace CO₂) je to asi hrubý předpoklad.

Str. 80, Tabulka 8: pro porozitu částic je asi lepší než voidage používat termín porosity.

Str. 86 – 88 – procesy odstraňování NO_x pomocí SCR: komerční procesy SCR jsou zavedeny na takovou redukci NO_x, která vede ke splnění emisních norem. Je otázkou, zda by to stačilo pro proces předčištění spalin pro adsorpční VSA metodu odstraňování CO₂.

Str. 91 nahoře: místo Fig. 16 má být Fig. 18.

Str. 95 – 100: vypočítané výtěžnosti CO₂ z modelu 4-krokového VSA procesu jsou nerealisticky nízké. Mohl být učiněn aspoň pokus o výpočet s takovými parametry procesu, aby při čistotě CO₂ nad 90 % byla výtěžnost CO₂ aspoň 80 %.

Případné otázky pro obhajobu disertační práce:

- 1) Je znám nějaký adsorbent CO₂, který by měl daleko menší citlivost na přítomnost vodní páry v plynu než Zeolit 13X ?
- 2) Dala by se odstranit vodní pára ze spalin i jinou metodou než pomocí TSA (či kombinací kondenzace par a TSA) ?
- 3) Jaké jsou další možnosti zvyšování výtěžnosti CO₂ pomocí cyklického VSA či PVSA procesu (čili kromě snižování evakuačního tlaku a zvyšování tlaku úvodní sorpce CO₂ ze spalin) ? Myslím tím hlavně uspořádání procesů (aparáty), doby jednotlivých částí procesu a řízené změny teplot u procesů.
- 4) Jaké jsou možnosti rozumného využití odloučeného CO₂ o 90 % čistotě, kde doprovodnými nečistotami jsou dusík, kyslík a argon ?

Závěr a zhodnocení práce: předložená doktorská disertační práce splňuje požadavky kladené na doktorské disertační práce, cíle vytyčené v disertační práci byly splněny, prezentované výsledky jsou zajímavé, značná část dosažených výsledků byla publikována v odborných časopisech a velká část z nich je teoreticky užitečná. **Práci doporučuji k obhajobě.**

V Praze 30. 9. 2023

Doc. Ing. Karel Svoboda, CSc.

Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha 6
Rozvojová 135
165 02 Praha 6 – Suchbátka 2