

**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

**FAKULTA
STROJNÍ**



**DIPLOMOVÁ
PRÁCE**

2024

**JIŘÍ
BURDA**

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Burda** Jméno: **Jiří** Osobní číslo: **478002**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávací katedra/ústav: **Ústav energetiky**
Studijní program: **Energetika a procesní inženýrství**
Specializace: **Energetika**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Záchyt oxidu uhličitého pomocí VPSA adsorpčního cyklu

Název diplomové práce anglicky:

Carbon dioxide capture by VPSA cycle

Pokyny pro vypracování:

- 1) Zpracování literární rešerše se zaměřením na post-combustion metody záchytu CO₂ ze spalovacích procesů.
- 2) Podrobné rešeršní zpracování fyzikálně-chemické podstaty nízkoteplotní adsorpce, způsobů matematického popisu, používaných technických řešení a charakteristiky adsorbentů vhodných pro záchyt CO₂.
- 3) Vytvoření bilančního modelu VPSA adsorpčního cyklu pro záchyt CO₂ ze spalování biomasy s využitím molekulového síta 13X pro různé provozní režimy experimentální VPSA jednotky.

Seznam doporučené literatury:

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

Ing. Pavel Skopec, Ph.D. ústav energetiky FS

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

Datum zadání diplomové práce: **15.04.2024**

Termín odevzdání diplomové práce: **03.06.2024**

Platnost zadání diplomové práce: **31.12.2025**

Ing. Pavel Skopec, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

prof. Ing. Michal Kolovratník, CSc.
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 s názvem „Záchyt oxidu uhličitého pomocí VPSA adsorpčního cyklu“ vypracoval samostatně pod vedením Ing. Pavla Skopce, Ph.D. a s použitím literatury uvedené v seznamu použité literatury na konci diplomové práce.

V Praze Podpis.....

Anotační list

Jméno autora:	Jiří Burda
Název DP:	Záchyt oxidu uhličitého pomocí VPSA adsorpčního cyklu
Anglický název:	Carbon dioxide capture by VPSA cycle
Akademický rok:	2023/2024
Ústav/Obor:	Ústav energetiky/Energetika
Vedoucí DP:	Ing. Pavel Skopec, Ph.D.
Bibliografické údaje:	Počet stran: 101 Počet obrázků: 32 Počet tabulek: 29 Počet příloh: 0
Klíčová slova:	Adsorpce, CO ₂ , molekulové síto 13X, adsorpční kapacita
Keywords:	Adsorption, CO ₂ , molecular sieve 13X, adsorption capacity
Anotace:	Práce se zabývá problematikou adsorpce skleníkového plynu CO ₂ na pevném sorbentu, konkrétně pak v režimu VPSA na molekulovém sítu 13X v pevném loži ze spalin vyprodukovaných fluidním kotlem spalující biomasu. Zabývá se bilancí procesu adsorpce a zkoumá změny zachyceného množství CO ₂ , adsorpční kapacity materiálu a doby trvání procesu vlivem kombinace změn vstupních parametrů, které proces ovlivňují. Teoretické výsledky byly porovnány s reálnými hodnotami dosaženými měřeními na experimentální jednotce pracující ve stejném režimu.
Abstract:	The work deals with the issue of CO ₂ greenhouse gas adsorption on a solid sorbent, specifically in the VPSA regime on a 13X molecular sieve in a fixed bed from flue gas produced by a fluid boiler burning biomass. It deals with the balance of the adsorption process and examines the changes in the captured amount of CO ₂ , the adsorption capacity of the material and the duration of the process due to the combination of changes in the input parameters that affect the process. The theoretical results were compared with real values obtained from measurements on an experimental unit operating in the same regime.

Poděkování

Rád bych vyjádřil své upřímné poděkování vedoucímu mé diplomové práce, Ing. Pavlu Skopcovi, Ph.D., za jeho neocenitelnou pomoc, odborné vedení, motivaci a cenné rady během tvorby této práce. Děkuji mu za veškerý čas a úsilí, které mi věnoval, a za to, že mi poskytl příležitost pracovat na tomto projektu. Dále děkuji své rodině a přátelům za obrovskou podporu během celého studia.

Obsah

Seznam symbolů a zkratk	8
Úvod	11
1 CCS a CCU technologie	13
1.1 Technologie separace CO ₂	15
1.1.1 Pre-combustion	15
1.1.2 Post-combustion	16
1.1.3 Oxy-fuel combustion	19
2 Adsorpce	21
2.1 Metoda TSA	23
2.2 Metoda PSA	23
2.2.1 Metoda VSA	24
2.3 Adsorbenty	25
2.3.1 Uhlíkaté materiály	28
2.3.2 Zeolity	30
2.3.3 Metal-Organic Frameworks	31
2.3.4 Adsorbenty na bázi oxidu křemičitého	32
3 Adsorpce na fázovém rozhraní pevná látka – plyn	33
3.1 Rychlost adsorpce a desorpce	33
3.2 Teorie a popis adsorpce	34
3.3 Adsorpční izotermy	36
3.3.1 Langmuirova adsorpční izoterma	37
3.3.2 Freundlichova adsorpční izoterma	38
3.3.3 Dubinin-Radushkevichova adsorpční izoterma	39
3.3.4 B.E.T. adsorpční izoterma	40
3.4 Kinetika adsorpce	42
3.5 Stanovení adsorpčních hodnot z experimentálních dat na fázovém rozhraní pevná látka – plyn	44
3.5.1 Volumetrická metoda	44
3.5.2 Gravimetrické metody	45
3.5.3 Průrazové křivky	45
3.6 Vyvíjené a instalované adsorpční jednotky	45
4 Bilanční výpočty	49
4.1 Charakteristika vstupních materiálů	49
4.1.1 Adsorbent	49
4.1.2 Referenční palivo – smrkové pelety	51

4.2	Stechiometrické výpočty	52
4.3	Výpočet adsorpčních izoterm	57
4.3.1	Langmuirův model	58
4.3.2	Freundlichův model	59
4.3.3	Dubinin-Radushkevich model	60
4.3.4	Porovnání modelů adsorpčních izoterm	62
4.4	Vliv vodní páry na adsorpci	63
4.4.1	Závislost koncentrace vodní páry na výstupní teplotě spalin	63
4.4.2	Vliv vstupní vlhkosti spalin a počtu cyklů na adsorpční kapacity	64
4.5	Adsorpční kinetika	66
4.6	Bilance výpočtového modelu adsorpce CO ₂	68
4.6.1	Výpočet hmotnosti adsorbentu a předpoklady bilančního modelu	68
4.6.2	Vyhodnocení zachyceného množství CO ₂ a adsorpční kapacity	69
4.6.3	Vyhodnocení maximálního možného průtoku spalin	69
4.6.4	Vyhodnocení času adsorpce v závislosti na průtoku spalin	71
4.6.5	Bilance adsorpce pro různé parametry adsorpce a spalování	72
5	Experimentální část	74
5.1	Popis experimentální adsorpční jednotky	74
5.1.1	Kompresor	77
5.1.2	Recirkulační chladič kapalin	78
5.2	Schéma adsorpční jednotky	79
5.3	Energetická bilance záchytu	81
5.3.1	Energie potřebná pro zchlazení a kondenzaci	81
5.3.2	Energie potřebná pro kompresi spalin	84
5.4	Vyhodnocení experimentálního měření	85
5.4.1	Průběh měření na koloně B	86
5.4.2	Výsledky měření a porovnání s teoretickým modelem	86
5.4.3	Vyhodnocení dat desorpce	90
	Závěr	93
	Seznam použitých zdrojů	95
	Seznam obrázků	100
	Seznam tabulek	101

Seznam symbolů a zkratek

Zkratky

AC	Activated Carbon – aktivní uhlí
Al	hliník
Ar	argon
ASU	Air Separation Unit – jednotka na separaci vzduchu
ATR	Autothermal Reforming
B.E.T.	Brunauer-Emmett-Teller
CCS	Carbon Capture and Sequestration/Storage – zachycování a sekvence/ukládání CO ₂
CCU	Carbon Capture and Utilization – zachycování a využití CO ₂
CCUS	Carbon Capture and Utilization and Storage – zachycování, ukládání a využití CO ₂
CH ₄	metan
CO ₂	oxid uhličitý
CO	oxid uhelnatý
CNT	Carbon Nanotubes – uhlíkové nanotrubičky
COF	Covalent-Organic Frameworks
CPU	CO ₂ Processing Unit – jednotka pro zpracování CO ₂
ČVUT	České vysoké učení technické v Praze
DN	jmenovitá světlost
DR	Dubinín-Radushkevich
ECBM	Enhanced Coal Bed Methane – zlepšená regenerace metanu v uhelném loži
GO	Graphene Oxide – oxid grafenu
GQCS	Gas Quality Control System – systém kontroly kvality plynu
H ₂	vodík
H ₂ S	sulfan – sirovodík
H ₂ O	voda/vodní pára
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry – Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii
ITMR	Iontový Transportní Membránový Reaktor
KOH	hydroxid draselný
MEA	Monoethanolamin
MOF	Metal-Organic Frameworks
Mtpa	million tons per annum – milion tun ročně
N ₂	dusík
N ₂ O	oxid dusný
NO _x	emise oxidů dusíku
O ₂	kyslík
PN	jmenovitý tlak
POX	Partial Oxidation – částečná oxidace
ppm	parts per million
PSA	Pressure Swing Adsorption

PTSA	Pressure-Temperature Swing Adsorption
SAB	Structured Adsorbent Beds – strukturovaná adsorpční lože (filtry)
Si	křemík
SO _x	emise oxidů síry
SO ₂	oxid siřičitý
SCR	Selective Catalytic Reduction – selektivní katalytická redukce
SMR	Steam Methane Reforming – parní reforming metanu
SNCR	Selective Non-Catalytic Reduction – selektivní nekatalytická redukce
SST	Solid Sorbent Technology – technologie pevného sorbentu
TSA	Temperature Swing Adsorption
TPD	Temperature Programmed Desorption – teplotně řízená desorpce
TDS	Thermal Desorption Spectroscopy – termální desorpční spektroskopie
TRL	Technology Readiness Level – úroveň připravenosti technologie
ÚJV	Ústav jaderného výzkumu
VPASA	Vacuum-Pressure Swing Adsorption
VSA	Vacuum Swing Adsorption
VŠCHT	Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
VT	výměník tepla
WGS	Water Gas Shift

Veličiny a symboly

a	adsorpční kapacita [mol/g]	p_i	parciální tlak složky [Pa]
A	srážkový/preexponenciální faktor [s^{-1}]	P	Příkon [W]
Ar	objemový podíl argonu a jiných vzácných plynů [–]	p''	parciální tlak vodní páry na mezi sytosti [Mpa]
b	poměr adsorpční a desorpční konstanty [Pa^{-1}]	Q	Teplo [kJ]
C	adsorpční konstanta B.E.T modelu [–]	Q_i	výhřevnost [MJ/kg]
C	objemový podíl uhlíku [–]	Q_N	Chladicí kapacita [W]
C_e	rovnovážná koncentrace adsorbátu v roztoku [mg/l]	Q_s	spalné teplo [MJ/kg]
Cl	objemový podíl chloru [–]	r	rychlost adsorpce [mol/m^2s]
COP	chladicí faktor [–]	R	univerzální plynová konstanta [$J/(K \cdot mol)$]
d	průměr [mm]	R^2	determinační index [–]
e	součinitel (exponent) [–]	s	pravděpodobnost ulpění [–]
E	energie [kWh]	S	objemový podíl síry [–]
E	volná energie adsorpce [kJ/mol]	t	čas [s]
E_a	aktivační energie [kJ/mol]	t	teplota [$^{\circ}C$]
h	měrná entalpie složky [kJ/Nm^3]	T	termodynamická teplota [K]
H	objemový podíl vodíku [–]	V	objem na 1 kg paliva [Nm^3/kg]
k	efektivní kapacita kompresoru [l]	\dot{V}	objemový průtok [Nm^3/h]
k	rychlostní konstanta [s^{-1}]	w_i^j	hmotnostní koncentrace [kg/Nm^3]

K_{DR}	Dubinín-Radushkevichova konstanta aktivity [mol^2/KJ^2]	x	konečný počet adsorbovaných vrstev [-]
k_{fr}	konstanta k Freundlichovy rovnice [mg/g]	α	přebytek spalovacího vzduchu [-]
l	délka [m]	ΔH	rozdíl entalpií [kJ/kg]
m	hmotnost [kg]	ε	poréznost/pórovitost [-]
\dot{m}	hmotnostní průtok [kg/s]	ε	Polanyiho sorpční potenciál [kJ/mol]
M	molární hmotnost [g/mol]	ρ	sypná hmotnost/hustota [kg/m^3]
N	objemový podíl dusíku [-]	θ	podíl obsazeného povrchu [-]
n_{fr}	konstanta n Freundlichovy rovnice [-]	φ	vlhkost [-]
O	objemový podíl kyslíku [-]	φ_i^j	objemová koncentrace [%]
O	Objem [m^3]	χ_v	součinitel [-]
p	tlak [kPa]		

Indexy

0	pro 0 °C	N_2	dusík
0	nasycené páry	O_2	kyslík
13X	molekulové síto 13X	p	částice
a	adsorpce	p_s	horní index; tlak skutečný
abs	absolutní	PP	pracovní prostor
ads	adsorpční	$prch$	prchavá
air	vzduch	$pr\u00fraz$	pr\u00fraz
Ar	argon a jiné vzácné plyny	r	horní index; v původním stavu
atm	atmosférický	RB	rosný bod
c	celkový	rel	relativní
CO_2	oxid uhličitý	s	horní index; sušina
d	desorpce	SO_2	oxid siřičitý
e	ekvilibrum – rovnováha	$spal$	spaliny
el	elektrická	SS	suché spaliny
H_2O	voda/vodní pára	$stř$	střední
chl	chlazení	SV	vlhké spaliny
i	dolní index; složka spalin	t_s	horní index; teplota skutečná
j	horní/dolní index; vlhké/suché spliny	v	vzduch
$kond$	kondenzační	V	rozdíl vlhkého a suchého vzduchu
m	motor	VS	vzduch suchý
max	maximální	VV	vzduch vlhký
$měř$	naměřené	$vypoč$	vypočítané
min	minimální	α	z přebytku vzduchu
N	nominální		

Úvod

Zvyšování emisí skleníkových plynů v důsledku industrializace je jednou z příčin globálního oteplování a představuje klíčovou výzvu, které čelí současná generace. Mezi hlavní příčiny těchto emisí patří antropogenní produkce CO₂, zejména ze spalování fosilních paliv v uhelných elektrárnách, elektrárnách na zemní plyn a průmyslových spalovnách. Nákladově efektivními technologiemi pro snižování těchto emisí jsou metody zachycování, ukládání a využití CO₂ (CCUS). V současnosti probíhá vývoj různých metod separace CO₂, včetně adsorpce, absorpce, membránové technologie nebo kryogenní separace. Výběr optimální metody závisí na konkrétních podmínkách, jako je teplota a tlak provozu, objem plynu určený k separaci CO₂, jeho čistota a požadavky na výsledný produkt. Problematika koroze, životnosti a ekonomické náročnosti provozu spojená s aminovou absorpcí, která je dnes nejrozšířenější technologií pro zachyt CO₂, otevírá prostor pro výzkum dalších metod separace, jako je adsorpce.

Využití adsorpčních procesů pro zachycování CO₂ představuje atraktivní alternativu k ostatním technologiím post-combustion zachycování. Jejich výhodou je obvykle nižší energetická náročnost, avšak klíčovým aspektem je volba vhodného adsorbentu. Při výběru vhodného materiálu hrají roli zejména jeho adsorpční kapacita a selektivita vůči CO₂. V současnosti jsou perspektivními zkoumanými materiály především MOF, aktivní uhlí a zeolity. Adsorpce CO₂ se stala důležitou součástí výzkumu v oblasti CCUS technologií v reakci na globální klimatické změny. Metoda post-combustion adsorpce CO₂ z emisí spalin má potenciál hrát klíčovou úlohu při snižování emisí CO₂ z velkých průmyslových zdrojů, jako jsou elektrárny a průmyslové spalovny, což z ní činí důležité téma výzkumu v oblasti environmentálního inženýrství a energetiky.

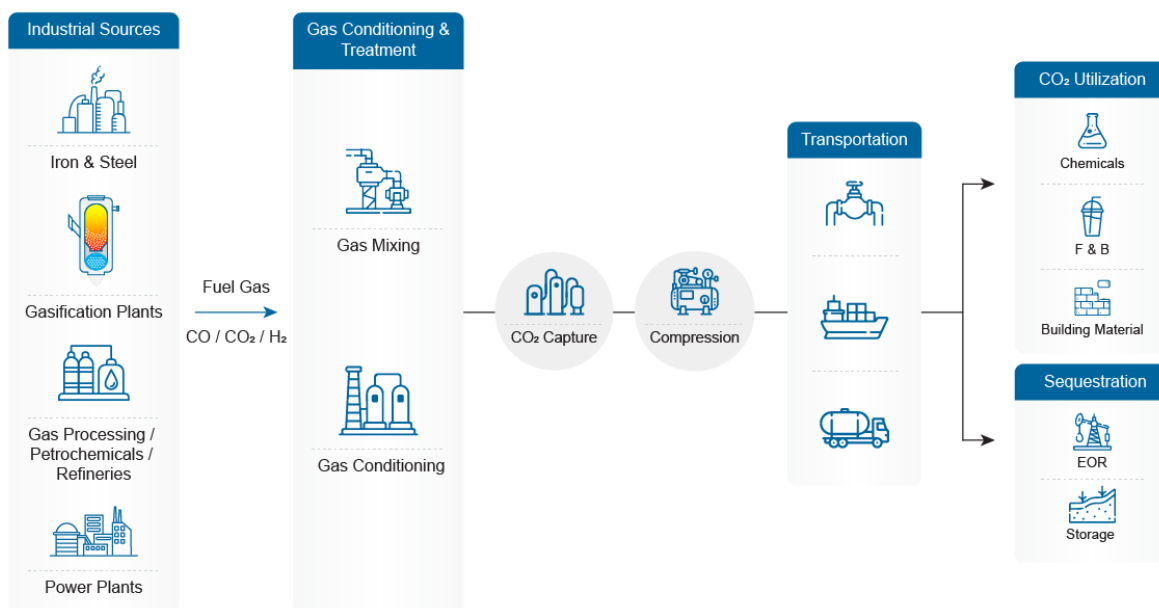
Adsorpční procesy se dají rozdělit podle způsobu regenerace primárně na Temperature Swing Adsorption (TSA), kdy desorpce probíhá změnou teploty a Pressure Swing Adsorption (PSA), kde probíhá změnou tlaku. V případě použití vakua či podtlaku jako hnací síly pro desorpci se proces nazývá Vacuum Swing Adsorption (VSA). Pro zvýšení účinnosti a efektivity zachycení plynu lze tyto procesy vzájemně kombinovat.

Část práce se zabývá definováním vstupních parametrů, ze kterých vychází teoretické vyhodnocení a bilance procesu adsorpce při použití molekulového síta 13X jako adsorbentu pro zachyt CO₂ ze spalin vznikajících spalováním biomasy ve fluidním kotli. Bilanční výpočty se soustředí na zkoumání adsorpce pro kombinaci dvou zmíněných procesů, konkrétně se jedná o režim VPSA, kdy je dle vyhodnocených výsledků porovnáván vliv

vstupních parametrů na proces adsorpce především z hlediska možného zachyceného množství CO₂ a času trvání. Dosažené teoretické výsledky jsou porovnány s reálnými hodnotami dosaženými měřeními na navržené a sestavené experimentální jednotce pracující ve stejném režimu. Před samotným vyhodnocením dat z experimentálního měření je zapotřebí specifikace a popis funkce adsorpční jednotky. Pro možnost porovnání je modelová bilance vyhodnocena s ohledem na vstupní parametry experimentální jednotky, které vychází ze zvoleného sorbentu, paliva, procesu spalování, použitých komponentů, geometrie jednotky, vlivu vlhkosti na samotný proces a dalších vstupních faktorů, které jsou v práci podrobněji popsány. Proces záchytu je zde posuzován i z hlediska energetické náročnosti na průtok spalin adsorpčním zařízením.

1 CCS a CCU technologie

Skleníkové plyny a jejich zvyšující se koncentrace v atmosféře jsou obecně vnímány za jednu z příčin globálního oteplování. Za poslední desetiletí se globální míra emisí skleníkových plynů téměř zdvojnásobila a má stále rostoucí trend [1]. Mezi skleníkové plyny, které jsou významné pro klima, patří kromě vodní páry, CH₄ a N₂O také CO₂, jehož koncentrace v lednu 2024 v celosvětovém měřítku přesáhla hranici 423 ppm, což je hodnota o více než 50 % vyšší než v předindustriální době v roce 1750, kdy se koncentrace CO₂ pohybovala okolo 280 ppm [2][3]. Tato problematika vyvolává obavy o životní prostředí a jeho budoucnost. Zmírňování změn klimatu je jedním z hlavních globálních cílů, k jehož dosažení je zapotřebí vyřešit řadu problémů. Jedním z klíčových úkolů je snížení množství emisí skleníkových plynů vypouštěných do ovzduší, a to při zachování životní úrovně, rozvoje průmyslu a ekonomické stability. Koncentraci skleníkových plynů lze snižovat účinnějším využíváním energie, nahrazením fosilních paliv pomocí alternativních a obnovitelných zdrojů energie nebo využíváním technologií, které slouží k zachycování emisních plynů. Konkrétně v případě oxidu uhličitého se jedná o CCS a CCU technologie. Schéma popisující zachycování, skladování a využití CO₂ je znázorněno na obrázku 1. Kromě rizikových faktorů pro životní prostředí a globální oteplování, představuje CO₂ důležitou surovinu, která je využívána v mnoha průmyslových odvětvích, ale jeho výroba s požadovanou vysokou čistotou je finančně velmi nákladná. [4][5]



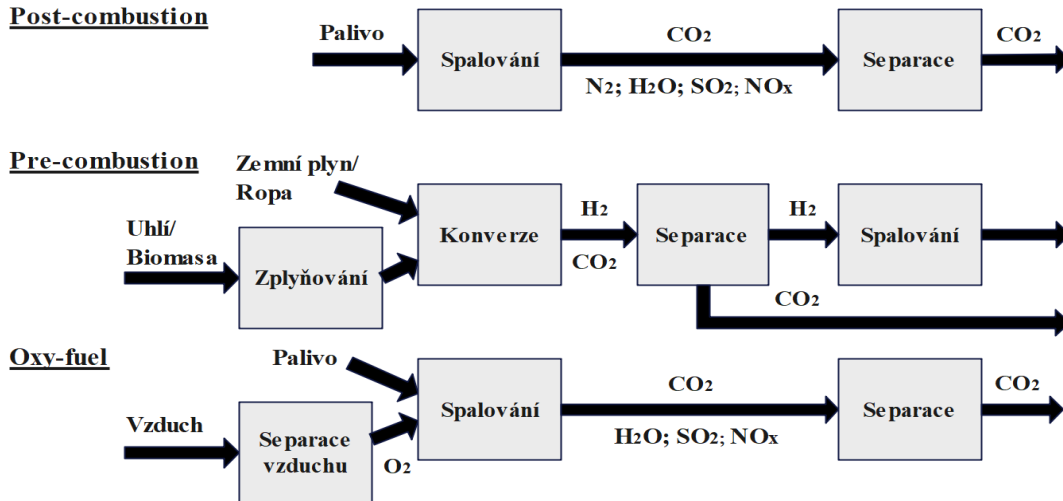
Obrázek 1: Hlavní krokové schéma CCUS technologií [10]

CCS (carbon capture and sequestration/storage) technologie neboli zachycování a sekvestrace/ukládání uhlíku je metoda, která v posledních letech prokázala svůj obrovský potenciál pro snižování emisí. Tato technologie zahrnuje zachycování CO₂ produkovaného uhelnými elektrárnami, elektrárnami na zemní plyn, ropnými rafinériemi a průmyslovými závody, jako jsou ocelárny, chemické závody, cementárny a další nebo přímé odstranění plynu z atmosféry. Dále následuje jeho stlačování nebo zkapalnění za účelem přepravy, a poté ukládání hluboko pod zem do předem vybraných a bezpečných geologických uložišť pro dlouhodobé skladování a izolování od atmosféry. Metoda CCS se tedy rozděluje do tří hlavních po sobě jdoucích procesů: separace CO₂, přeprava zachyceného plynu a skladování. [6][7]

V současné době se však zvyšuje význam technologie CCU (carbon capture and utilization) neboli zachycování a využití uhlíku, který je navržen tak, aby byl zachycený CO₂ dále zpracován a využit. CCU se skládá ze čtyř kroků: zachycení CO₂, skladování, přeprava a využití. Technologie CCU stejně jako CCS snižuje emise vypouštěné do ovzduší, ale na rozdíl od něj zároveň může vytvořit novou ekonomickou hodnotu zachyceného plynu a podporuje cirkulační uhlíkové hospodářství, kde jsou uhlíkové emise redukovány, znovu použity a regenerovány. S pokračujícím vývojem technologií se proto počet aplikací CCU celosvětově zvyšuje. Tyto procesy jsou zásadní pro řešení globálních emisí a zároveň jsou způsobem, jak se vypořádat s náročnou výrobou čistého oxidu uhličitého.

Jak již bylo zmíněno, zachycený CO₂ má široké využití a používá se v různých sektorech a procesech, nejčastěji pak v chemickém průmyslu k syntéze sloučenin, ropném průmyslu ke zlepšení regenerace ropy, ocelářském průmyslu pro výrobu plechů nebo jako ochranná atmosféra při svařování. Dále se například používá v energetickém, potravinářském (skladování, výroba piva, vína, sycených nápojů) a farmaceutickém odvětví. Jeho přímé využití je v tzv. ECBM (enhanced coal bed methane) metodě, kdy je pomocí vhnění CO₂ do hlubinných uhelných dolů vytlačován a získáván metan adsorbovaný v porézních horninách. Pro většinu způsobů znovuvyužití CO₂ se klade požadavek na vysokou čistotu plynu. [8][9]

Technologie zachytu oxidu uhličitého se souhrnně označují jako CCUS (carbon capture and usage or storage) a existují tři hlavní přístupy, které jsou klasifikovány na základě způsobu zachycování CO₂: pre-combustion, post-combustion a oxy-fuel spalování. Každá z těchto metod má své výhody a nevýhody a je popsána v následujících podkapitolách. Jejich základní schémata jsou nastíněna na obrázku 2. [5][7]

Obrázek 2: Základní schéma metod zachycování CO₂

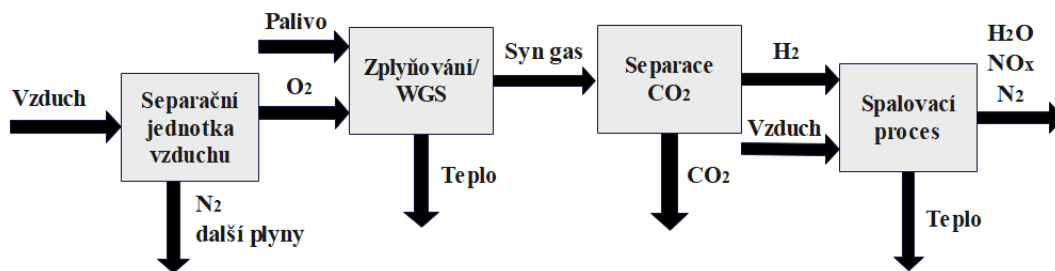
1.1 Technologie separace CO₂

1.1.1 Pre-combustion

Pre-combustion technologie zahrnuje separaci oxidu uhličitého především z fosilních paliv nebo paliv z biomasy před spalovacím procesem. Typické využití pro tuto technologii je ve zplyňovacích elektrárnách na uhlí a biomasu. Proces zachycování CO₂ před spalováním začíná v těchto typech elektráren zplyňováním nebo částečnou oxidací paliva za vzniku syntézního plynu obohaceného o CO a H₂. Po odstranění pevných částic, například pomocí cyklonové separační jednotky, se syntézní plyn zpracovává v reformátoru, kde dochází k tzv. WGS (water gas shift) reakci, jejíž podstatou je reakce CO s vodní párou za vzniku CO₂ a H₂. Produkt se poté dále posílá k odsíření a separaci CO₂.

Vysoký tlak proudu plynu konverzního produktu usnadňuje odstraňování oxidu uhličitého, jehož koncentrace před vstupem do separační jednotky může být v rozmezí 15-60 % (suchá báze) při zvýšeném tlaku běžně mezi 2 a 7 MPa. To znamená, že proces separace a komprese CO₂ je méně energeticky náročný než u procesů po spalování, kde je celkový tlak a koncentrace CO₂ nižší. Zejména vysoký parciální tlak CO₂ termodynamicky řídí jeho separaci pomocí adsorpce s větší účinností. Tato nižší spotřeba energie je však vyvážena energetickými požadavky na separaci vzduchu, reforming či zplyňování a ztráty při rekuperaci energie během kolísání teploty syngasu. [11][12]

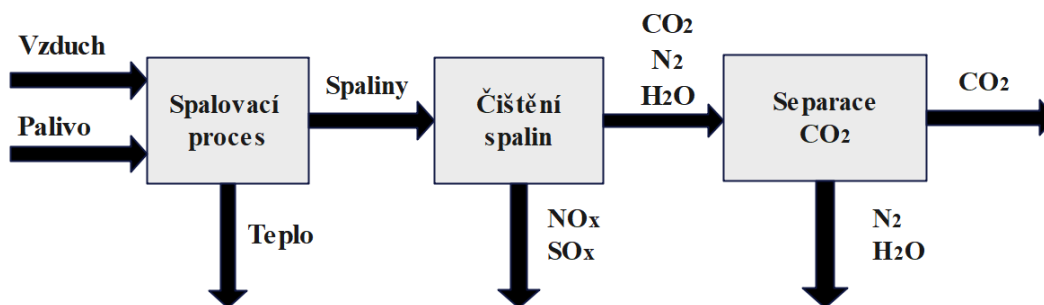
Po odstranění oxidu uhličitého vzniká vodík jako finální produkt. Ten může být použit pro různé způsoby výroby energie jako je např. plynová turbína, plynový kotel nebo palivový článek. Detailnější schéma popsaného procesu je uveden na obrázku 3. [11][12]



Obrázek 3: Schéma pre-combustion technologie se zplyňováním paliva

1.1.2 Post-combustion

Technologie post-combustion je založena na principu zachycování CO_2 ze spalin po spálení paliva pomocí fyzikálních nebo chemických mechanismů adsorpce, absorpce a dalších. Schéma průběhu je znázorněno na obrázku 4. Je vhodný pro využívání v elektrárnách nebo jiných velkých zdrojích energie a jedná se o celosvětově nejpoužívanější technologii. V současné době tvoří základ infrastruktury CCS a zůstává jako jediné možné řešení pro rozsáhlé využití snížení emisí z velkých stacionárních fosilních zdrojů, jako jsou elektrárny a velké průmyslové závody. [7][13][14]



Obrázek 4: Schéma post-combustion technologie při spalování se vzduchem

Jednou z největších překážek následného využití CO_2 z procesu post-combustion je výroba čistého a vysoce koncentrovaného proudu CO_2 ze spalin, kde se nachází rozptýlen v rozmezí 4 % pro spalování zemního plynu po 15 % pro spalování práškového uhlí. Implementace systému pro zachycování CO_2 je značně nákladná, avšak neovlivňuje koncepci samotného zdroje a může být vybudována posléze. Pro zvýšení efektivity záchytu plynu bývá jednotka umístěna až na samotný konec procesu. [7][13][14]

V závislosti na principu zachycování existují různé typy separačních technologií pro separaci CO_2 , které jsou podrobněji popsány v následujících odstavcích. Většina těchto technologií se nejvíce používá pro post-combustion zachycování, proto jsou zařazeny pod tuto kapitolu, avšak zároveň nacházejí uplatnění i v oxy-fuel spalování a pre-combustion zachycování.

Technologie separace oxidu uhličitého:

• Fyzikální absorpce

Jedná se o proces, kdy zachycovaný plyn difunduje do absorbentu, se kterým tvoří vazby pomocí fyzikálních sil. Jako absorbent se nejčastěji používá kapalné rozpouštědlo. Pro fyzikální absorpci CO_2 platí, že probíhá za vysokého parciálního tlaku a nízké teploty. Naopak desorpce probíhá za sníženého tlaku a zvýšené teploty. Její funkce je založena na Henryho zákoně, který říká, že množství těkavé látky rozpuštěné v kapalině je úměrné jejímu množství v plynné fázi. Funguje na principu interakce CO_2 s rozpouštědlem ve formě kapaliny a jeho selektivní rozpustnosti v něm. Technologie fyzikální absorpce je vhodná pro zachyt před i po spalování a je široce používána pro mnoho průmyslových procesů, které využívají paliva produkující spaliny s vyšší koncentrací oxidu uhličitého. Fyzikální absorpce se skládá ze dvou základních procesů, kterými jsou zachycování CO_2 a regenerace rozpouštědla. [15][16][17]

V praxi se používá mnoho existujících procesů fyzikální absorpce. Mezi nejvíce využívané patří např. Selexol, Rectisol, Morphisorb a Fluor proces. Každý z procesů má své využití a používá jiný absorbent (rozpouštědlo). Selexol proces se využívá pro odstranění jak CO_2 , tak H_2S při nízkých teplotách a jako rozpouštědlo se aplikuje dimethylether nebo propylenglykol. Rectisolový proces se preferuje při zpracování odpadního plynu s obsahem síry, absorbentem je methanol. Morfolin je použit pro Morphisorbový proces, který je považován za relativně nový proces a jeho náklady by měly být přibližně o 30-40 % nižší než u procesu Selexol. A Fluorový proces využívá vysoké rozpustnosti CO_2 v rozpouštědle, kterým je propylenkarbonát. [15][17]

• Chemická absorpce

Technologie chemické absorpce se především používá pro zachycení a odstranění CO_2 po procesu spalování fosilních paliv v elektrárnách, dalších stacionárních zdrojích elektřiny a tepla. Též je používán například v potravinářství při procesech výroby amoniaku. Před samotnou absorpcí CO_2 v kolonách skládající se z absorbérů a desorbérů musí spaliny projít odsířením pro odstranění SO_2 a selektivní katalytickou redukcí (SCR) nebo selektivní nekatalytickou redukcí (SNCR) pro odstranění emisí NO_x . Tyto plyny ovlivňují výkon systému a mohou s rozpouštědlem tvořit tepelně stabilní soli. Dále jsou spaliny zbavovány jemných částic, jako je například popílek, který je odstraňován pomocí látkových filtrů nebo v elektrostatických odlučovačích. [7][18]

Jako rozpouštědlo se obvykle používají aminy, nejčastěji monoethanolamin (MEA). Absorpční proces využívá reverzibilní chemickou reakci rozpouštědla s CO_2 . Z důvodu

degradace rozpouštědla a koroze stěn systému je vhodný minimální obsah kyslíku ve spalinách. Vhodná vstupní teplota spalin do absorbéru je 45 až 50 °C pro zvýšení účinnosti absorpce a snížení množství odpařeného rozpouštědla. V desorbéru je absorbovaný CO₂ uvolňovaný pomocí stripování a následně poslán ke kompresi nebo jinému využití. Regenerace rozpouštědla probíhá při vyšším než atmosférickém tlaku a zvýšených teplotách 100 až 120 °C, kdy po procesu regenerace je rozpouštědlo vráceno do absorbéru. Výroba páry pro stripování a zvyšování teploty pro desorpci jsou energeticky nejnáročnější úkony v procesu absorpce. [7][18]

Pro zachycování CO₂ po spalování trpí absorpce na vysoké energetické nároky pro regeneraci absorbentu, problémy s korozí, tepelná nebo chemická degradace aminů způsobená přítomností kyslíku. Problémem této technologie je též otázka ekologické likvidace aminů. [18]

- **Adsorpce**

Práce se na zachycování oxidu uhličitého pomocí adsorpce úzce zaměřuje v kapitole 2 a dále, kde je tato problematika rozpracována více detailně, proto je zde pouze zmíněna.

- **Membránová separace**

Při membránové separaci zajišťují zachycování samotné membrány, které se obvykle skládají z tenkých polymerních filmů, kovů či keramiky, kterými jednotlivé složky plynu prostupují nebo se na nich zachytávají. Hnací silou pro permeaci (pronikání membránou) je rozdíl v parciálním tlaku složek na obou stranách membrány, konkrétně pro separaci CO₂ je vhodnější vyšší vstupní tlak. Membránová separace je transportní proces založený na difuzním principu, při kterém se oxid uhličitý jako permeát (vzniklá směs po průchodu membránou a odváděná jako produkt) rozpouští v membráně a difunduje skrz ni rychlostí úměrnou jeho gradientu parciálního tlaku přes membránu. [7]

Technologie membránové separace je běžnější pro odstraňování oxidu uhličitého ze zemního plynu a zachycování pre-combustion a oxy-fuel, kdy je parciální tlak mnohem vyšší. Tento technologický proces má však nízkou selektivitu, a tak se zachytí jen malé množství CO₂ a čistota zachyceného plynu je nízká. Pro zachycení více oxidu uhličitého je využívána vícestupňová separace, čímž se zvyšují také provozní náklady. [7]

- **Kryogenní separace**

Při kryogenní separaci probíhá řada operací skládající se především z chlazení, komprese, expanze a separace při nízké teplotě a vysokém tlaku, aby se docílilo oddělení plynných složek. Technologie umožňuje výrobu vysoce čistého kapalného oxidu uhličitého. Využití tohoto způsobu separace je vhodné při vysoké koncentraci CO₂. Typicky pro proces pre-

combustion dosahuje objemová koncentrace oxidu uhličitého více než 90 %. Technologie kryogenní separace nemá oproti procesu čištění na bázi aminů (absorpce) nadměrnou spotřebu vody, nejsou potřeba drahá chemická činidla a vyhýbá se problémům s korozí. Tato technologie také umožňuje v jistých aplikacích provoz při atmosférickém tlaku, kdy CO₂ kondenzuje při teplotě -56,6 °C. Z ekonomického hlediska je oxid uhličitý v kapalně fázi jako produkt vhodný pro následnou přepravu. [7][11]

Přestože kryogenní separace je jedním z vyspělých separačních procesů, jsou s touto technologií spojeny určité komplikace. Provoz při nízké teplotě a vysokém tlaku má velkou energetickou náročnost, která činí přibližně 6–10 MJ/kg regenerovaného oxidu uhličitého, z čehož plynou také výrazně vysoké provozní náklady. Další problém, který se týká kryogenních procesů, je tvorba ledu, který může zablokovat potrubní systém, a tím výrazně snížit tlak, což vede k bezpečnostním rizikům. Pro eliminaci tohoto problému je zapotřebí před separací odstranit vlhkost, čímž vznikají další provozní náklady vyžadované dehydratační předúpravy. V neposlední řadě může během provozu kolem výměníku tepla vznikat námraza tvořící nežádoucí izolaci, která snižuje účinnost přenosu tepla. [7][11]

1.1.3 Oxy-fuel combustion

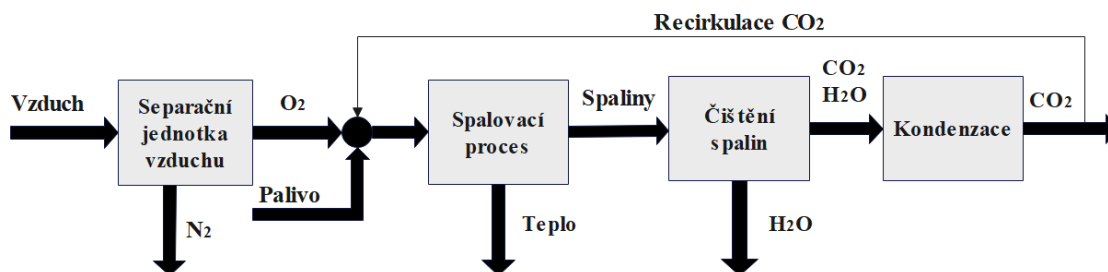
Technologie oxy-fuel spalování se jeví jako jedna z nejslibnějších metod pro zachycení uhlíku v elektrárenském průmyslu, jelikož ji lze využít prakticky pro jakýkoli druh paliva určeného pro výrobu tepelné energie. Základem této technologie je spalování paliva s oxidační směsí čistého kyslíku a recirkulovaných spalin, namísto běžně používaného vzduchu. Spaliny z takového procesu obsahují převážně vysokou koncentraci oxidu uhličitého a vodní páru. Ve srovnání s technologií post-combustion, implementace oxy-fuel spalování do již postavených elektrárnách znamená, s výjimkou využití kryogenní separace, výrazný zásah do konfigurace dané elektrárny. [19]

Přestože při ideálním spalování uhlovodíkového paliva s čistým kyslíkem by vznikaly pouze CO₂ a H₂O, skutečnost je taková, že nikdy není dosaženo úplné čistoty spalin. Spaliny obsahují různé nečistoty a další látky vznikající z nedokonalého spalování, nečistot v palivu, disociace v jádru plamene, přísávání vzduchu nebo nestability spalování. Z tohoto důvodu je nezbytné, aby se spaliny dodatečně čistily, protože technologie samotné oxyfuel spalování není schopno zajistit maximální čistotu výstupních spalin. Po čištění a následném odstranění vodní páry procesem kondenzace se téměř čistý CO₂ recirkuluje zpět do spalovacího procesu a přebytek lze zachytit a uskladnit pro další využití nebo jej sekvestrovat. Je také možné

recirkulovat vlhké spaliny před kondenzací, což může být výhodné v situacích, kde je potřeba udržet určitou úroveň vlhkosti ve spalovací komoře. [20][21]

Recirkulace spalin je nezbytná pro několik klíčových účelů. Jedním z nich je regulace a snížení teploty spalování, což je zásadní pro prevenci vysokých teplot nechlazeného plamene, které mohou poškodit spalovací zařízení. Bez recirkulace CO_2 by při spalování paliva s čistým kyslíkem teplota plamene vzrostla na velmi vysokou úroveň, což by vedlo k vážným technickým problémům. Dalším důležitým účelem recirkulace spalin je zajištění dostatečného objemu fluidního média. Použití čistého kyslíku v oxidační směsi znamená, že v procesu spalování není přítomen dusík, který má ve vzduchu největší zastoupení. Jeho nepřítomnost vede k výraznému nedostatku fluidního média, nižšímu objemu výstupních spalin, ale zároveň to také přináší výrazné snížení vznikajících škodlivých emisí NO_x . Nízký objem fluidního média a nízký objem spalin však znamená, že je nutné využít recirkulaci spalin k zajištění dostatečného objemu média ve spalovací komoře nezbytného pro správnou fluidaci. [20][21]

Problematikou oxy-fuel spalování je nákladná výroba velkého množství čistého kyslíku potřebného pro samotný proces spalování. V současné době existují dva základní přístupy, jak požadovaný kyslík získat. První přístup zahrnuje použití vzduchové separační jednotky k separaci kyslíku ze vzduchu, který je nadále samostatně využíván k oxidaci paliva v konvenčních spalovacích systémech. Separací jednotka je nejčastěji založena na technologii kryogenní nebo membránové separace. Implementace jedné z těchto dostupných technologií znamená pro elektrárnu velkou energetickou náročnost, která se odrazí i na výsledném snížení čistého výkonu. Kryogenní separace spotřebovává energii pro proces chlazení plynu při oddělování kyslíku, v případě membránové separace se využívá energie pro ohřev plynu k aktivaci samotné membrány pro oddělení kyslíku. Schéma oxy-fuel spalování s využitím kryogenní separace je zobrazen na obrázku 5. [20][21]



Obrázek 5: Schéma oxy-fuel combustion technologie s využitím kryogenní separace

Tento přístup obecně obsahuje několik hlavních jednotek včetně již zmíněné separační jednotky (ASU) pro výrobu kyslíku, spalovacího zařízení, jako je kotel nebo plynová turbína, pro spalování paliva a produkci tepla, zařízení pro čištění spalin nebo systém kontroly kvality plynu (GQCS) a jednotky pro zpracování CO₂ (CPU) k dočištění oxidu uhličitého před jeho přepravou a skladováním. [19]

Druhým možným přístupem je využití iontového transportního membránového reaktoru (ITMR), kdy tento reaktor umožňuje provádět oba procesy, tedy separaci kyslíku a spalování paliva současně v rámci jedné jednotky. Pro proces separace kyslíku ze vzduchu se využívá speciální iontová transportní membrána umístěna na přívodu do reaktoru. Kyslík propouštěný skrz tuto membránu je následně přiváděn k palivu, přičemž dochází k jeho oxidaci ve vysoce koncentrovaném prostředí recirkulovaného CO₂. [21]

Pro zachycování pomocí oxy-fuel technologie se uvažuje o možnosti ukládání SO_x a NO_x společně s CO₂ do podzemních uložišť ve formě nepřečištěných spalin. Avšak tato strategie vzbuzuje otázky nejen politické přijatelnosti, ale také otázky enviromentální ohledně dlouhodobých dopadů společného působení těchto látek na horniny a životní prostředí. Existuje obava, že takové ukládání může vést k chemickým interakcím s horninami a zemským podložím, což může mít nežádoucí dopady na místní ekosystémy. Zatím není jasné, zda bude společné skladování oxidů dusíku a síry v podzemních uložišťích umožněno [22].

2 Adsorpce

Adsorpce je proces přenosu hmoty, při kterém se molekula nebo atom v plynném nebo kapalném stavu, nazývaný adsorbát, uchytlí na povrchu pevného substrátu, který nazýváme adsorbent. Jedná se o povrchový proces, což znamená, že adsorbát nedifunduje do adsorbentu, ale reaguje pouze s jeho povrchem. Přenos hmoty je zastavena ve chvíli, kdy je adsorbent plně nasycen adsorbátem, čímž je docíleno adsorpční rovnováhy, která však v kineticky řízeném procesu nikdy nenastane. Adsorpce je kvantitativně popsána pomocí adsorpčních izoterem, kterým je věnována vlastní kapitola 3.3. [23][24]

Adsorpce pracuje na principu zbytkové povrchové energie molekul nebo atomů na pevném povrchu v důsledku nevyvážených sil, která umožňuje vytvářet vazby s plynným či kapalným adsorbátem. Když se látky v plynném nebo kapalném stavu dostanou do přímého styku s adsorbentem, jsou silami přitahovány a ulpívají na pevném povrchu. Podle velikosti přitažlivých sil rozlišujeme interakci v důsledku fyzikálních sil nebo silnějších chemických

sil. Fyzikální adsorpce je charakterizována fyzikálními silami, mezi které nejčastěji patří elektrostatické, Van der Waalsovy, dipólové a hydrofobní síly, které disponují nižší vazebnou energií (adsorpčním teplem) řádově 10 kJ/mol. Adsorpční teplo udává, jak silně je látka vázána na povrch adsorbentu. Jelikož přitažlivé síly nejsou příliš silné a nedochází k chemické změně adsorbátu ani adsorbentu, je tento proces vratný a lze ho obrátit pomocí změny teploty a tlaku. Opačný proces adsorpce se nazývá desorpce, kdy je zachycený adsorptiv uvolňován z povrchu pevné látky. Náročnost desorpce pro regeneraci adsorbentu je určována silami vzájemné interakce. [25][26][27]

U chemické adsorpce, též chemisorpce, se jedná o adsorpční teplo přibližně 10krát větší než u fyzikální. Vzájemné interakce zahrnují výměnu nebo sdílení elektronů, případně atomů a vznik kovalentních vazeb. V porovnání s fyzikální adsorpcí je desorpce zachyceného plynu a regenerace adsorbentu u chemické adsorpce v důsledku silnějších vazeb energeticky i ekonomicky náročnější, jelikož je zapotřebí mnohem vyšší aktivační energie pro narušení vytvořené chemické vazby. Chemisorpce se používá především v případech, pokud se předpokládá, že se adsorbovaný plyn nebude následně uvolňovat. V důsledku chemických vazeb se zároveň mění vlastnosti látek. Uvolněná látka může být tedy odlišná od původního adsorbátu před adsorpcí, kdy tento děj můžeme nazvat jako ireverzibilní neboli nevratný. [25][26][27]

Adsorpce je exotermický proces, což znamená, že při něm dochází k uvolňování tepla. Adsorpční teplo je klíčovým faktorem při hodnocení adsorpčních nebo desorpčních procesů a je definováno jako rozdíl mezi parciálními molárními entalpiemi adsorbované látky a adsorbátu, které se vytváří. Tato hodnota tepelné energie je důležitá, protože se uvolňuje během adsorpce a způsobuje zahřívání adsorpčního média. To má významný vliv na adsorpční rovnováhu, kinetiku a adsorpční kapacitu. Pro adsorpci CO₂ se nejčastěji používají dvě konvenční metody a jejich modifikace a kombinace, které se rozlišují podle způsobu desorpce. Metody se od sebe odlišují samotným procesem, provozními hodnotami tlaku a teploty. Tyto metody se nazývají Temperature Swing Adsorption (TSA), která využívá změny teploty a Pressure/Vacuum Swing Adsorption (PSA/VSA), která využívá změny tlaku. Řízený adsorpční proces je nejčastěji realizován v podobě opakujících se cyklů, kdy jeden cyklus obnáší adsorpci média, desorpci média a proplach, respektive regeneraci adsorbentu pro jeho opětovné využití. [28]

Záchyt lze realizovat vesměs dvěma způsoby. Jedná se o nízkoteplotní adsorpci, při které převládají fyzikální síly nebo jako ireverzibilní vysokoteplotní adsorpci, na které se z velké části podílí především chemisorpce. V následujících částech se práce věnuje pouze

nízkoteplotní adsorpci, kde se pro záchyt CO_2 využívá čistě fyzikálních jevů a chemisorpci se již nezabývá. Pro adsorpční operace mohou být použity různé sorbenty, jako jsou zeolity, uhlikaté materiály, metalo-organické sítě, adsorbenty na bázi oxidu křemičitého a další. Materiálům, které se využívají pro fyzisorpci je věnována vlastní kapitola 2.3. [29]

Adsorpce je spontánní jev, jehož rychlost je ovlivněna jeho kinetikou, která je definována vlastnostmi adsorbentu a adsorbátu. Mezi nejvýznamnější vlivy na kinetiku adsorpce má tlak, teplota, koncentrace adsorbátu, morfologie a pórovitost adsorbentu. U kinetických procesů záchytu CO_2 je také podstatná správná doba zdržení plynu v koloně, respektive doba kontaktu adsorbátu s adsorbentem, která musí být dostatečně krátká, aby nedošlo k rovnovážnému stavu, zároveň musí být dostatečně dlouhá, aby se docílilo výrazné adsorpce plynu. [24]

2.1 Metoda TSA

Metoda TSA (Temperature swing adsorption) funguje na principu přizpůsobování a změny teploty pro cyklický proces adsorpce a desorpce CO_2 . Pro tuto metodu se používá několik nádob vzájemně spojených, které pracují s pevným, pohyblivým nebo fluidním ložem. K adsorpci dochází při nižších teplotách, k desorpci, tedy uvolnění zachyceného plynu, je potřeba teplotu v adsorpčním reaktoru zvýšit. Teplota pro adsorpci je většinou v rozmezí 40–60 °C, teplota pro desorpci se pohybuje mezi 120–160 °C. Adsorpční reaktory jsou tedy pro účinné zachycování CO_2 provozované při teplotě až 60 °C, následně se zvyšuje teplota přes výměník tepla, většinou pomocí horkého vzduchu nebo vodní páry, na 120 °C, aby se uvolnil zachycený CO_2 , a poté se teplota zvyšuje až na hodnotu 160 °C pro odstranění přítomných nečistot, jako je H_2S , SO_x , NO_x a vodní pára. [14] Zvýšená teplota desorpce musí být taková, aby nedošlo k překročení tepelné stability a znehodnocení použitého adsorbentu. [30]

2.2 Metoda PSA

Při metodě PSA (Pressure swing adsorption) pevné sorbenty adsorbují CO_2 při vysokém tlaku a uvolňují ho při sníženém tlaku, často až na atmosférickou hodnotu. Tato metoda je vhodná pro kolony, které pracují výlučně s pevným ložem. Účinnost adsorpce závisí na schopnosti CO_2 a N_2 se slučovat s daným adsorbentem, který se nachází v reaktoru. Při vysokém tlaku se adsorbují pouze CO_2 a N_2 adsorbován není. Regenerace pak probíhá za nízkého tlaku, kdy se uvolní adsorbát a adsorpční reaktor je připraven pro další cyklus. Výkon je ovlivněn mnoha faktory, jako je koncentrace CO_2 ve spalínách, množství nečistot ve spalínách, teplota přiváděného plynu, provozní tlak adsorpce a vlastnosti adsorbentu.

Spaliny z typické elektrárny obvykle obsahují 68–75 % N_2 , 10–15 % CO_2 , 5–10 % H_2O , 2–5 % O_2 a stopové množství NO_x a SO_x . [14] Jelikož je metoda PSA velmi citlivá na nečistoty a vlhkost ve spalinách, je často zapotřebí aplikovat fázi předúpravy a sušení spalin, než vstoupí do adsorpčního reaktoru, čímž vzroste účinnost procesu adsorpce CO_2 , ale zároveň také celkové náklady zachycování. [13]

Proces PSA velmi závisí na zvoleném adsorbentu, kdy se může jednat o adsorbenty rovnovážného typu, které s CO_2 reagují více než s ostatními složkami ve spalinách nebo se může jednat o adsorbenty kinetického typu, které CO_2 adsorbují rychleji než jiné složky díky řízené rychlosti difuze. PSA cyklus se skládá nejčastěji ze čtyř stupňů, a to natlakování, adsorpce, protiproudého odtlakování a proplachování. [14]

Výhodami procesů PSA/VSA v porovnání s TSA jsou možnosti snadného provozu ve velkém rozsahu teplot a tlaků, nízké energetické ztráty, nižší provozní náklady a kratší čas regenerace sorbentu. Naopak velkou nevýhodou metody je, že zvyšující se tlak snižuje selektivitu adsorbentu vůči CO_2 , což zvyšuje náročnost dosažení vyšší čistoty, která obvykle nepřesahuje hodnotu 85 % oproti metodě TSA, kterou lze docílit čistoty výstupního plynu přes 95 %. Tuto nevýhodu do jisté míry řeší metoda VSA (kapitola 2.2.1) nebo její kombinace právě s metodou TSA. [13][14][31]

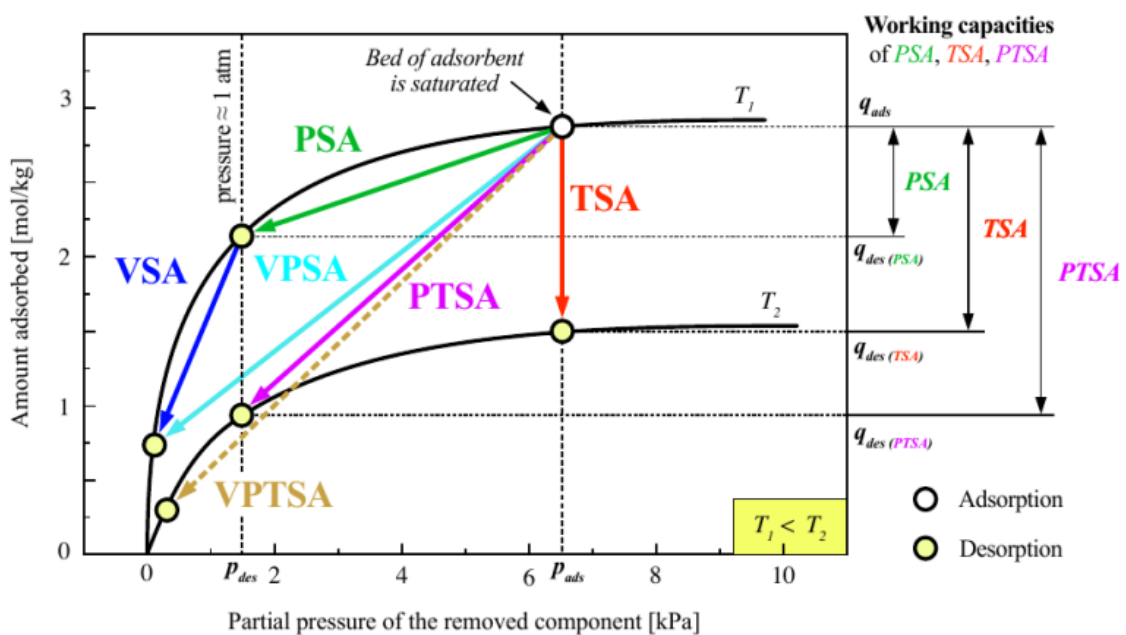
Spojením těchto metod vznikla metoda PTSA (pressure and thermal swing adsorption). Tato kombinace dokáže v některých případech ušetřit značné množství energie pro ohřev na desorpční teplotu, kterou zároveň dokáže snížit na nižší hodnoty, než jaké se používají u konvenční metody TSA. Dosažení desorpce plynu může být docíleno současnou změnou teploty a tlaku nebo střídáním těchto procesů. Metoda vykazuje vysokou výtěžnost i čistotu výstupního CO_2 . [32]

2.2.1 Metoda VSA

Podobně jako PSA, tak i VSA (Vacuum Swing Adsorption) využívá pro desorpci změnu tlaku. Odlišuje se tím, že adsorpce probíhá při atmosférickém tlaku a následná desorpce CO_2 a regenerace se provádí při podtlaku, tedy nižší hodnotě tlaku, než je atmosférický tlak. Tato technologie se využívá především pro jednoduchost procesu a nízkou spotřebu energie. Proces VSA však není plnohodnotnou náhradou PSA, protože nevýhody metody využívající vysoký tlak řeší pouze napůl. V důsledku nízkého parciálního tlaku trpí buď nízká čistota získaného CO_2 nebo jeho nízká adsorpční kapacita a výtěžnost z procesu požadovanou pro použití v CCU systémech. Pro účinné využití VSA technologií, tzn. aby byla čistota zachyceného CO_2 při vysoké výtěžnosti vyšší než 90 %, se zavádí dvoustupňový proces.

S tím, že typicky první proces může dosáhnout výtěžnosti 95 % s čistotou v rozmezí 40-60 %, se druhý stupeň procesu používá ke zvýšení čistoty na hodnoty pohybující se kolem 95 %. [13][14]

Pro optimální využití metod PSA a VSA je možné je kombinovat do procesu, který slučuje výhody obou technologií a je označován jako VPSA. U VPSA probíhá adsorpce za vyššího tlaku, než je atmosférická hodnota a desorpce probíhá při podtlaku. Volba metody adsorpce také úzce souvisí s použitým sorpčním materiálem a jeho vlastnostmi. Podtlak je v adsorpčních kolonách vytvářen především pomocí vývěvy nebo vakuové pumpy s dostatečnou sací silou, k evakuaci adsorbovaného plynu. [30] Na obrázku 6 lze vidět porovnání procesů adsorpce a desorpce jednotlivých metod a naznačení lepší využitelnosti a dosahovaných parametrů pomocí kombinací metod. Je zde například zřetelný rozdíl efektivity využití adsorpční kapacity VPSA oproti VSA a PSA metodě v rámci jedné adsorpční izotermy.



Obrázek 6: Režimy provozu procesu adsorpce a desorpce CO_2

2.3 Adsorbenty

Adsorbenty bývají typicky pevné porézní materiály, které se používají ve formě granulí, pelet, prášku nebo jiné podobě. Pevné materiály používané pro zachycování CO_2 lze dle struktury rozdělit na amorfni a krystalické látky. Obě skupiny vykazují rozdílné vlastnosti a strukturu, přičemž jejich odlišné fyzikální a chemické vlastnosti mají přímý vliv na účinnost adsorpce. Krystalické látky charakterizované pravidelným uspořádáním atomů a molekul jsou vhodné především pro jejich vysokou stabilitu v náročných procesních podmínkách a

možností konfigurace velikosti pórů. Oproti tomu amorfnní látky, které nemají definovanou strukturu atomů a molekul, mohou být velmi vhodné pro adsorpci CO₂, jelikož se mohou vyznačovat velkou plochou povrchu a vysokou pórovitostí. Jejich amorfnní uspořádání však může vést k nižší selektivitě a stabilitě. Mezi nejčastěji používané a v současnosti nejvíce zkoumané materiály pro záchyt CO₂ patří materiály na bázi uhlíku, zeolitů, metalo-organická síta (MOF) a adsorbenty na bázi oxidů kovů a polokovů.

Výběr správného adsorbentu je jedním z nejdůležitějších úkolů, který výrazně ovlivňuje celý proces adsorpce. Nalezení správného materiálu je poměrně složité, protože materiál musí splňovat hned několik podstatných kritérií. V dalších odstavcích jsou uvedené a popsane důležité vlastnosti a kritéria pro jejich výběr. Ideální adsorbent by měl splňovat všechny požadavky uvedené níže, bohužel pouze stěží lze najít takový materiál, který by odpovídal všem požadavkům. Požadavky pro výběr správného materiálu vychází převážně z podkladů uvedených ve zdroji [13].

Hlavní kritéria pro výběr adsorbentu:

- **Adsorpční kapacita CO₂**

Adsorpční kapacita je maximální množství CO₂, které se může zachytit na povrchu adsorbentu při určité teplotě a tlaku a lze ji odečíst z adsorpční izotermy. Adsorpční izoterma je grafické a matematické vyjádření vztahu mezi adsorbátem zachyceným na povrchu adsorbentu a adsorbátem v okolí, který je s ním v kontaktu při konstantní teplotě. Tento vztah má velký význam pro výzkum zabývající se adsorpčními technikami. Adsorpční izoterma je zásadně nezbytná pro popis toho, jak rozpuštěné látky interagují s adsorbenty a pro optimalizaci použití adsorbentů. Adsorpční kapacita značně ovlivňuje kapitálové náklady systému, jelikož udává potřebné množství adsorpčního lože, s tímto kritériem je úzce svázán i návrh objemu samotného adsorpčního reaktoru. To je také jeden z důvodů, proč se na adsorpční kapacitu klade velký důraz. Při výběru materiálu s vyšší kapacitou pro daný plyn se sníží požadované množství adsorbentu i potřebná velikost zařízení. Adsorpční kapacita je užitečný ukazatel pro vzájemné porovnání materiálů, ale zdaleka ne jediný, který ovlivňuje výsledný výběr. [33][34][35]

- **Selektivita CO₂**

Selektivita CO₂ se udává jako poměr kapacity CO₂ ke kapacitě jiné složky, jako je například N₂ nebo H₂O, přítomné v proudu spalin vstupující do adsorpčního reaktoru a přímo ovlivňuje čistotu zachyceného CO₂. Jak již bylo zmíněno, pro znovuvyužití plynu v CCS a CCU systémech je často kladen požadavek na jeho vysokou čistotu, proto by vybrané sorbenty

měly vykazovat vysokou selektivitu CO₂ v porovnání s jinými složkami, které jsou ve spalinách přítomny.

- **Tolerance vůči vlhkosti a nečistotám ve spalinách**

Toto kritérium popisuje vlastnost sorbentu nereagovat s vlhkostí a nečistotami ve spalinách, a tím snížit jejich negativní účinky na daný materiál. Vlhkost, která je obsažena ve spalinách, snižuje adsorpční kapacitu adsorbentů. Tento hlavní problém přítomnosti vlhkosti se v současné době řeší předřazenou operací sušení a čištění spalin, která však nepříznivě ovlivňuje investiční a provozní náklady celého systému. Proto je snaha nalézt nebo vyvinout materiály, které by byly vůči nečistotám a vlhkosti inertní.

Adsorbent by měl mít také dobrou toleranci vůči nečistotám, aby nebyl negativně ovlivněn provoz, a zároveň i ekonomika celého systému. Spaliny procházejí před vstupem do adsorpčního reaktoru předúpravou pomocí denitrifikace a odsíření, ale i přesto často obsahují zbytkové množství nežádoucích nečistot, jako jsou například právě NO_x a SO_x, které zůstávají v množstvích ppm.

- **Adsorpční kinetika**

Adsorpční kinetika určuje, jak rychle se CO₂ adsorbuje, přičemž vysoká adsorpční kinetika je nezbytná vlastnost při volbě správného adsorbentu a je na ní závislá doba cyklu. Čím rychlejší je adsorpční kinetika, tím nižší je doba adsorpce i provozní náklady na celý proces.

- **Náročnost regenerace**

Tento parametr popisuje náročnost procesu na obnovu adsorbentu po nasycení pro jeho opětovné použití v dalším cyklu zachycování CO₂. Regenerace probíhá různými metodami, jako je například proplach pomocí suchého vzduchu, inertního plynu či samotného produktu adsorpce, vysušení pomocí zvýšené teploty nebo extrakce. Proces regenerace může být nákladný a může značně ovlivnit ekonomiku procesu, proto se klade důraz na jeho nenáročnost. Regenerační energie je měřena adsorpčním teplem, které by mělo být v rámci možností co nejmenší.

- **Stabilita vůči opakovaným cyklům**

Stabilita vůči opakovaným cyklům uvádí, jaká je životnost a množství opakovaných cyklů, které je materiál schopen vykonat. Čím delší životnost, tím ideálnější volba adsorbentu, protože pozitivně ovlivňuje ekonomiku provozu. S vysokou stabilitou adsorbentu se často pojí vyšší pořizovací cena materiálů nebo složitost jeho výroby.

- **Ekonomické náklady**

Celkové ekonomické náklady závisí na několika faktorech. Záleží na dostupnosti adsorbentu, nákladech na výrobu nebo předúpravu, náklady na syntézu a na požadovaném množství pro danou aplikaci. Pro některé adsorbenty se používá jednoduchý a nenákladný způsob výroby, jako je například aktivace uhlí nebo dřeva u AC (aktivní uhlí), zatímco jiné vyžadují složité syntetické procesy.

- **Mechanická/tepelná stabilita**

Při volbě adsorbentu je důležité, aby si zachoval své původní vlastnosti pro zachycování CO₂ (např. adsorpční kapacita nebo kinetika adsorpce) i po mnoha cyklech, při kterých dochází ke změnám teploty nebo tlaku. To je dáno mikrostrukturou a morfologickou stabilitou materiálu. U materiálů s nízkou stabilitou je změna vlastností nejčastěji způsobena vysokým objemovým průtokem spalin, tlakem, teplotou a vibracemi. Díky vysoké stabilitě, není potřeba častá výměna a úprava adsorpčního lože, a také není potřeba skladovat tak velké množství materiálu pro výměnu, jako to bývá v případě materiálů s nízkou stabilitou. Tím se snižují provozní a investiční náklady na materiál, jeho dopravu a skladování. U materiálů s nízkou stabilitou může docházet i k drolení, drcení a oděru při skladování nebo manipulaci s ním.

V dnešní době je na trhu obrovské množství různých adsorpčních materiálů a stále jsou vyvíjeny nové. Pro adsorpci lze používat přírodně dostupné materiály, které mohou procházet před použitím impregnací nebo syntézou jejich povrchu pro zlepšení adsorpčních vlastností.

2.3.1 Uhlíkaté materiály

Uhlíkaté materiály jsou fyzisorbenty vytvořené z uhlíku, jejichž výhodou je možnost relativně snadné modifikace jejich povrchu a struktury pórů. Obecně na všech uhlíkatých materiálech probíhá adsorpce primárně pomocí Van der Waalsových sil. K využití chemisorpce je zapotřebí jejich povrch impregnovat jinými látkami, jako jsou kovy alkalických zemin, oxidy kovů, dusíkaté sloučeniny a další. Níže jsou stručně popsáni konkrétní zástupci uhlíkatých materiálů.

- **Aktivní uhlí (AC)**

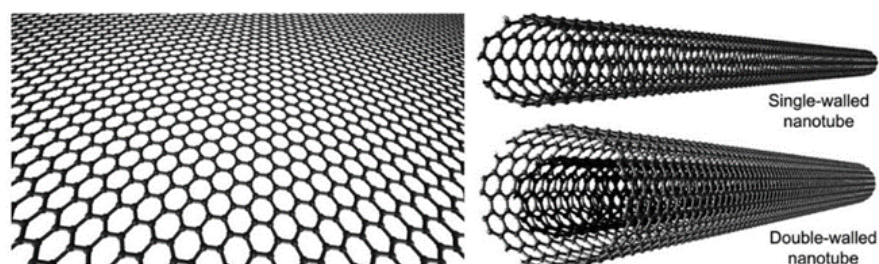
Aktivní uhlí je jeden z nejvíce zkoumaných a v průmyslu nejpoužívanějších adsorbentů. Jedná se mezopórní amorfni materiál s mikropóry (do 2 nm) a nanopóry (2–50 nm). [36] Vyznačuje se vysokou dostupností, a tudíž nízkými pořizovacími náklady, vysokým specifickým povrchem a vysokou pórovitostí, tepelnou stabilitou a poměrně dobrou

tolerancí vůči vlhkosti a obsahu nečistot ve spalínách. Jako zástupce skupiny fyzikálních adsorbentů disponuje AC vynikající regenerovatelností a odolností vůči vlhkosti a nečistotám, ale na druhou stranu se vyznačuje nízkou hustotou a ve srovnání s jinými materiály nižší adsorpční kapacitou a nízkou selektivitou, čímž je zároveň negativně ovlivněna také adsorpční kapacita CO_2 . Jedná se o typicky drolivé materiály, proto mohou být během provozu náchylné k silnému otěru. Kinetika adsorpce CO_2 aktivního uhlí závisí na typu použité difuze, tj. makropórové, mikropórové nebo povrchové difuze a heterogenitě povrchu, ale obecně je srovnatelná se zeolity, které jsou popsány v kapitole 2.3.2. [13][37] Aktivní uhlí s velkým množstvím mikroporézních a mezoporézních struktur je možné vyrábět z celé škály surovin, jako je uhlí, smolný koks, dřevo nebo průmyslových odpadních produktů (piliny, skořápky kokosových ořechů, olivové pecky). Syntetické AC se vyrábí za pomoci karbonizace a aktivace materiálu. Karbonizace je proces, při kterém se extrahují uhlíkové materiály z primární suroviny pomocí pyrolýzy při zvýšených teplotách do $700\text{ }^\circ\text{C}$ s inertní atmosférou. Následná aktivace uhlíku je fyzikální nebo chemický proces pro dosažení poréznosti a zvýšení velikosti povrchu. [13][36][37]

Aktivní uhlí je nejvíce využíváno pro metodu PSA, jelikož tlak je hlavním ovlivňujícím parametrem adsorpce tohoto materiálu (režim PSA byl přiblížen v kapitole 2.2). Ideální provozní teplota je uváděna do $50\text{ }^\circ\text{C}$. Adsorpční kapacita těchto materiálů závisí na provozních podmínkách, struktuře pórů a jejich modifikaci a také na způsobu výroby. Bez impregnace povrchu se adsorpční kapacita pohybuje okolo $0,5\text{--}8\text{ mmol/g}$. [13][37]

- **Uhlíkové nanomateriály**

Mezi nejvýznamnější nově vznikající adsorbenty této skupiny patří uhlíkové nanotrubic (CNT) a materiály na bázi grafenu. Tyto materiály se vyznačují dobrou adsorpční kapacitou, rychlou adsorpční kinetikou, vysokou tolerancí vůči vlhkosti, nízkou potřebou regenerační energie a velkým specifickým povrchem s dobrou chemicko-fyzikální stabilitou. Velkou výhodou těchto relativně nových materiálů jsou homogenní povrchové vlastnosti, dobře definovatelný tvar a velikost pórů. Průměry trubic se pohybují v rozmezí $0,5$ až 50 nm . Struktura grafenu a uhlíkových nanotubic je znázorněna na obrázku 7. [13]



Obrázek 7: Struktura grafenu a jednostěnných a vícetěnných uhlíkových nanotubic [38]

Uhlíkové nanotrubic (CNT) jsou válcovité velké molekuly sestávající z šestiúhelníkového uspořádání hybridizovaných atomů uhlíku, které mohou být vytvořeny svinutím jednoho nebo více listů grafenu. [39] Rozlišují se tři typy nanotubic, které jsou klasifikované na základě jejich průměru a počtu listů grafenu. jedná se o jednostěnné CNT, dvoustěnné CNT a víceštěnné CNT [36]. Mezi výhody patří skvělé mechanické vlastnosti, dobrá tolerance vůči vlhkosti, velký povrch a vynikající výkony adsorpce CO₂ za vysokého tlaku, naopak při nízkém tlaku trpí špatnou adsorpční kapacitou. Bez ohledu na velikosti pórů, tlaku nebo teploty vykazují CNT vyšší selektivitu vůči CO₂ než aktivní uhlí. [37][40]

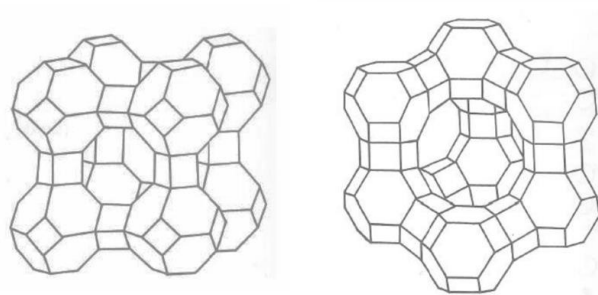
Grafen je vrstva atomů uhlíku uspořádaný v šestihranné mřížce, který se vyznačuje především tepelnou a mechanickou stabilitou. Syntéza grafenu probíhá nejčastěji oxidací sloučenin grafitu na oxidu grafenu (GO), který má větší velikost povrchu a vysokou poréznost. Vrstvy syntetizovaného grafenu vykazují vysoké adsorpční kapacity, pro další zvýšení kapacity se mohou „aktivovat“ pomocí KOH. [40][41]

2.3.2 Zeolity

Zeolity jsou vysoce uspořádané mikroporézní krystalické materiály, které jsou složeny z hlinitokřemičitanů a jsou považovány za jedny nejslibnějších adsorbentů pro zachycování CO₂. Adsorpční výkon je závislý na chemickém složení, velikosti pórů a hustotě náboje zeolitu. Velikosti pórů jsou jednotné a pohybují se v rozmezí 0,5-1,2 nm. Zeolity jsou rozsáhle zkoumané a používané pro zachycování CO₂ kvůli elektrostatickým interakcím mezi CO₂ a kationty alkalických kovů ve struktuře zeolitu. [36] Kationty Li, Na a Al obsažené ve struktuře zeolitů výrazně ovlivňují adsorpční teplo, kdy s rostoucí hustotou záporných nábojů dochází k jeho zvyšování. Zeolity se řadí mezi nejrychlejší adsorbenty, co se kinetiky adsorpce týče, jsou nejlepší z hlediska regenerovatelnosti a nevykazují výrazné změny struktury ani po značném počtu cyklů. Poměr Si/Al prvků v materiálu udává výkon adsorpce CO₂ zeolitů, kdy se obecně za nejvýkonnější zeolity pro zachycování CO₂ považují ty s nízkým poměrem Si/Al. Zeolity s nízkým obsahem oxidu křemičitého mají vysokou adsorpční kapacitu i při nízkém tlaku. Nevýhodou těchto materiálů je velmi špatná tolerance vůči vlhkosti ve spalinách, a proto se vodní pára ze spalin adsorbuje současně s CO₂ a snižuje tak jeho selektivitu. Pro adsorpci se u těchto materiálů nejčastěji uplatňují polární a elektrostatické síly. Adsorpční kapacita těchto materiálů se pohybuje v rozmezí 0,7 až 6,3 mmol/g. [13][37][42]

Adsorpční kapacita je také velmi závislá na teplotě. Dosavadní výsledky ukazují, že při hodnotě teploty nad 30 °C vykazují zeolity výrazný pokles adsorpční účinnosti, přičemž při teplotách nad 200 °C nebylo dosaženo žádné adsorpční účinnosti. [36]

Zeolity jsou materiály, které se přirozeně vyskytují, ale mohou se také syntetizovat v laboratořích. Mezi výhody přírodních zeolitů patří především jejich velká dostupnost a nízké pořizovací náklady, ale na druhou stranu se vyznačují omezenou separační schopností a nižší čistotou uvolněného plynu v důsledku proměnlivého chemického složení. Mezi výhody synteticky vyráběných zeolitů patří velké množství pórů s modifikovatelnou velikostí a povrchovými vlastnostmi a vysoká adsorpční kapacita CO₂. S tím však souvisí nákladná syntéza a výroba i nízká tolerance vůči vlhkosti a nečistotám a nízká selektivita. Syntetické zeolity se rozlišují do několika typů podle jejich tvaru a struktury a označují se pomocí čísel a písmen, například 3A, 4A, 5A nebo 13X. Struktura pro skupiny A a X syntetických zeolitů je naznačena na obrázku 8. Nejznámějším a nejpoužívanějším zástupcem zeolitů pro adsorpci CO₂ nese označení zeolit 13X. [13]



Obrázek 8: Vzorové struktury syntetických zeolitů typu A (vlevo) a typu X (vpravo) [43]

Zeolity typu X jsou velmi citlivé na přítomnost vlhkosti ve spalinách, a proto je podmínkou pro provoz bez ztráty výkonu, aby byl vstupní proud spalin zbaven vlhkosti. Potom tyto typy vykazují vysokou adsorpční kapacitu a selektivitu i při nízkém tlaku. Tolerance vůči vlhkosti je jednou z podstatných vlastností adsorbentu, proto některé výzkumy začaly pro zachycování CO₂ vyvíjet hydrofobní zeolity, jako jsou například materiály s označením MWW zeotyp a NaZSM-5. Tyto zeolity však vykazují nižší adsorpční kapacitu a stejně jako u zeolitů X jejich selektivita klesá se zvyšující se teplotou procesu. Dalšími třídami zeolitů, které jsou zkoumány jako potenciální adsorbenty CO₂ jsou alumino-fosfáty a silika-alumino-fosfáty. [37][42]

2.3.3 Metal-Organic Frameworks

Metal-Organic Frameworks (MOF) jsou porézní krystalické materiály vyrobené kombinací anorganických (kovových) shluků a organických jednotek (ligandů). Jsou používány pro

jejich adsorpční kapacitu CO₂ a selektivitu. Díky vynikající stabilitě se při zvyšujícím se počtu opakovaných cyklů účinnost zachycování téměř nesnižuje. Široká škála možností kombinace kovových materiálů a organických látek umožňuje flexibilně měnit a upravovat morfologii, velikosti pórů, strukturu a další vlastnosti výsledného materiálu podle požadavků. Specifické povrchy se typicky pohybují v rozmezí 1 000–10 000 m²/g. Tyto materiály mají určité nedostatky pro adsorpci, které v současné době brání jejich komerčnímu využití. Jedná se především o nízkou adsorpční kapacitu při nízkém tlaku, citlivost na vlhkost, a především vysoké náklady na jejich syntézu. [36]

Adsorpci CO₂ pomocí MOF materiálů ovlivňují především tlak a teplota procesu, jako u všech materiálů. Adsorpční teplota ovlivňuje adsorpční kapacitu CO₂ zejména při nízkém tlaku, při vysokém tlaku je závislá především na specifické ploše povrchu. Většina MOF materiálů má tendenci adsorbovat přednostně N₂, což snižuje jejich selektivitu CO₂. Kinetika adsorpce je u většiny zástupců srovnatelná se zeolity. MOF adsorbenty lze rozdělit na rigidní a flexibilní, kdy rigidní materiály mají robustní konstrukci s trvalými póry a flexibilní materiály se vyznačují strukturální pružností při adsorpci a desorpci plynů. To znamená, že se adsorbent může měnit za pomoci podnětů zvenčí, jako je teplota, tlak nebo přivedení molekul hostující látky. [37]

MOF jsou typicky hydrofilní materiály, proto je zapotřebí částečné nebo úplné vysušení proudu spalin před vstupem do adsorpčního reaktoru. Aby se proces vyhnul nutnosti sušení spalin, jsou vyvíjeny nové materiály označované jako COF, které jsou bez hydrofilních adsorpčních míst. COF jsou krystalické organické porézní materiály bez kovových iontů. MOF a COF se jeví jako slibné adsorpční materiály pro zachyt CO₂ do budoucna. Přestože vykazují zajímavé a nastavitelné vlastnosti, jsou v současné době spíše využívány pro skladování CO₂ než pro separaci ze spalin. Jejich adsorpční kapacita může dosahovat od nižších jednotek mmol/g až k 40 mmol/g. Nejvyšší adsorpční kapacity je dosahováno u těchto materiálů při vyšších tlacích v rozmezí 20–50 bar. Tyto materiály jsou tedy vhodné spíše pro použití metody PSA. Jako maximální optimální provozní teplota adsorpce pro tyto materiály se uvádí do 50 °C. [37][42]

2.3.4 Adsorbenty na bázi oxidu křemičitého

Mezoporézní materiály na bázi oxidu křemičitého jsou synteticky vytvářené a upravované materiály, které umožňují velkou variabilitu povrchu a struktury, a tudíž i možnosti využití v širokém spektru aplikací. Podle syntézy a struktury nacházejí uplatnění nejen v adsorpčních technologiích, ale také v separaci, katalýze, extrakci, řízeném uvolňování

léčiv, čištění odpadních vod a jako katalyzátory. Mezoporézní oxid křemičitý se vyznačuje unikátními vlastnostmi včetně rovnoměrného rozložení pórů v rozsahu od 0,7 do 50 nm, velkého celkového povrchu dosahujícího až 1 000 m²/g a vynikající tepelné stability. [44] Pro využití k adsorpci musí být povrchy mezoporézních materiálů oxidu křemičitého impregnovány z důvodu absence aktivních míst. Tato skutečnost představuje problém pro komerční využití těchto materiálů k zachytu CO₂, který je doposud řešen využitím nákladné aminové funkcionalizace povrchu pro zlepšení adsorpčních vlastností. Materiály na bázi oxidu křemičitého navíc disponují pomalou regenerací a degradací v průběhu času, což omezuje jejich využitelnost. [36]

Strukturální uspořádání těchto materiálů lze modifikovat hydrotermální syntézou v závislosti na teplotě a čase. Mezi nejdůležitější patří hexagonální, kubická a lamelární struktura. Další výzkum přinesl spoustu morfologicky a podle geometrie pórů různorodých materiálů. Těmi nejvýznamnějšími jsou: MCM-41, SBA-15, SBA-16, FDU-2, MCM-50 a KIT-5. Nanostrukturované materiály s označením SBA-x disponují dobře uspořádanými mezopóry, velkým povrchem a vysokou tepelnou stabilitou a jsou využívány právě jako adsorbenty. [44]

3 Adsorpce na fázovém rozhraní pevná látka – plyn

3.1 Rychlost adsorpce a desorpce

Rychlost ulpívání plynné látky na povrchu pevného adsorbentu je závislá na schopnosti jeho povrchu rozptýlit neboli disipovat energii v podobě teplotního pohybu částice, která narazí na povrch. Pokud není schopnost adsorbentu dostatečně rychlá a energie se nestihne rozptýlit, tak se částice začne po povrchu sorbentu pohybovat a může se vrátit zpět do plynné fáze.

$$s = \frac{\text{rychlost adsorpce částic na povrchu}}{\text{rychlost srážek částic s povrchem}} \quad (1)$$

Veličina s udávající poměr mezi množstvím srážek s povrchem adsorbentu, které vedou k uchycení částice a celkovým množstvím srážek, se nazývá pravděpodobnost ulpění, viz rovnice (1). Její hodnoty se liší v závislosti na konkrétních podmínkách, kdy rychlost adsorpce částic na povrchu je zapotřebí zjistit měřením, například z rychlosti změny tlaku, zatímco rychlost srážek částic s povrchem je možné stanovit z kinetického modelu. Se zvyšujícím se pokrytím povrchu se pravděpodobnost ulpění snižuje.

Desorpce jakožto endotermický děj vždy vyžaduje určité množství aktivační energie pro její aktivaci. Rychlost oddělení prvního řádu je teplotně závislé a může být popsáno pomocí Arrheniovy rovnice desorpce (2),

$$k_d = Ae^{-\frac{E_d}{RT}} \quad (2)$$

kde k_d vyjadřuje rychlostní konstantu desorpce, A vyjadřuje srážkový faktor, E_d aktivační energií desorpce, která je srovnatelná s entalpií fyzikální adsorpce, R je univerzální plynová konstanta a T termodynamická teplota.

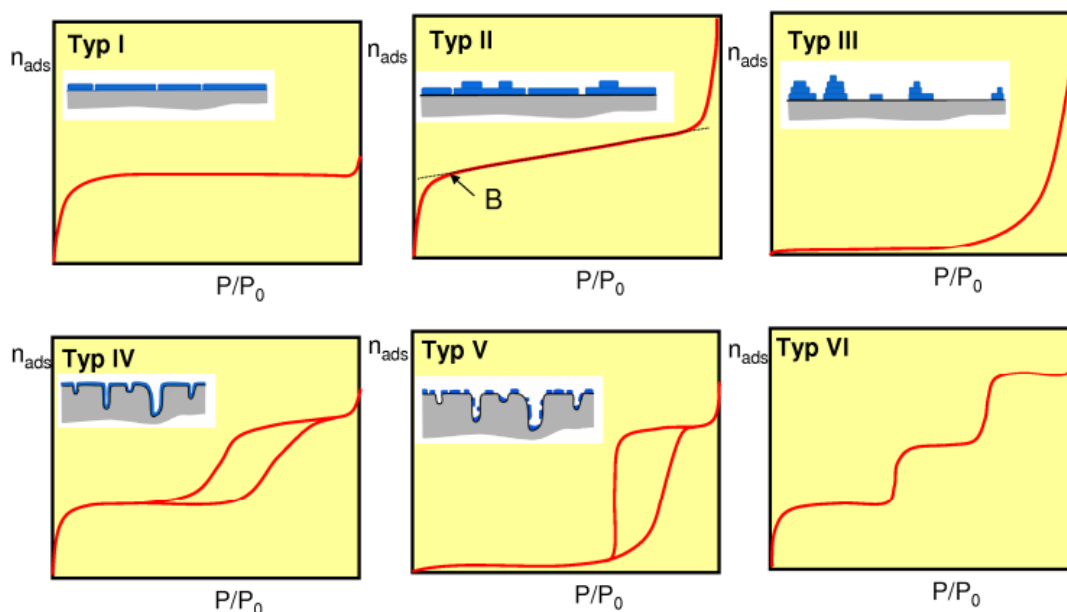
Aktivační energii desorpce lze měřit metodami jako je teplotně řízená desorpce (TPD) nebo termální desorpční spektroskopie (TDS). Výsledky ukazují, že rychlost desorpce závisí na aktivační energii a teplotě. [45]

3.2 Teorie a popis adsorpce

Množství látky, které je schopno se adsorbovat na povrchu adsorbentu je závislé na několika faktorech, mezi které patří velikost povrchu adsorbentu, parciální tlak adsorbující se látky a teplota. Adsorbované množství lze vyjádřit v molech, či jako objem nebo hmotnost adsorbovaného plynu. Jelikož je obtížné a nejednoznačné stanovit přesnou velikost povrchu adsorbentu, vztahuje se množství adsorbované složky na jednotku hmotnosti pevné látky. [46]

Adsorpční izotermy – klasifikace

Klasifikace, která je platná dnes se nazývá IUPAC a jedná se o klasifikaci, kde se adsorpční izotermy podle shodných charakteristických průběhů rozdělují do šesti skupin, které se označují římskými písmeny I-VI, viz obrázek 9. Klasifikace typů adsorpčních izoterm vychází z informací uvedených ve zdroji [47].



Obrázek 9: Typy adsorpčních izoterm podle klasifikace IUPAC [47]

Typ I – Adsorpční izoterma je charakterizována pro adsorpci do monovrstvy a také bývá charakteristická pro chemisorpci. Vyznačuje se konkávním průběhem v oblasti nízkého relativního tlaku. Typickým příkladem tohoto typu je právě adsorpce CO_2 na aktivním uhlí, zeolitech a části porézních oxidů. Jedná se o mikroporézní materiály, které mají poměrně malou plochu vnějšího povrchu. Adsorpční energie vzrůstá se zmenšujícím se rozměrem pórů a jejich zaplňování nastává za nízkých tlaků. Konečné množství adsorbované látky je závislé na přístupném objemu mikropórů a zároveň je limitováno jejich velikostním rozsahem.

Typ II – Izoterma je charakterizována pro neomezenou vícevrstvou adsorpci. Stejně jako typ I má pro nízké relativní tlaky konkávní průběh, liší se však pro střední oblast, kde je lineárně rostoucí a pro oblast vysokých tlaků, pro které má konvexní průběh. Typem II se vyznačují především makroporézní, neporézní adsorbenty a také práškové či nanočásticové vzorky. Bod B na obrázku 9 reprezentuje začátek kvazilineární části izotermu. Ze souřadnic tohoto bodu lze odhadnout potřebné množství plynné látky k monovrstvému pokrytí povrchu adsorbentu.

Typ III – Průběh izotermu typu III má v celém rozsahu relativních tlaků konvexní průběh. Tento typ je charakterizován slabou interakcí adsorbátu s adsorbentem, kterou vykazuje například adsorpce dusíku na organických polymerech, jinak není příliš běžný.

Typ IV – Tento typ je velmi častým. Je význačný na práškových či nanočásticových neporézních vzorcích s kapilární kondenzací v mezičásticovém prostoru. Pro nízké relativní tlaky má izoterma konkávní charakter obdobný typům I a II. Pro vyšší tlaky však tvoří

hysterezní smyčku tzn. oblast, kde se adsorpční a desorpční izotermy nepřekrývají, ale mají každá jiný průběh. Hysterezní smyčky se objevují u vícevrstvé adsorpce a souvisejí s kapilární kondenzací v mezopórech tzn. při adsorpci, zaplňování pórů za vyššího tlaku, která je závislá na jejich velikosti a při desorpci, jejich vyprazdňování při nižším tlaku. Přítomnost hysterezní smyčky naznačuje nerovnovážné metastabilní stavy, tudíž hysterezní část izotermy nereprezentuje rovnovážná data. Tvar hystereze je pro každý materiál jiný.

Typ V – Stejně jako pro typ III je i zde charakteristická slabá interakce adsorbátu s adsorbentem. Konvexní průběh je v oblasti vyšších relativních tlaků nahrazen konstantní oblastí, která je dána zaplněním strukturních pórů. Stejně jako typ IV vykazuje typ V hysterezní smyčku, která vychází ze stejného principu jako u předchozího typu (plnění a vyprazdňování pórů při adsorpci a desorpci za různých tlaků). Tento typ vykazuje například adsorpce vody na hydrofóbních površích nebo dusík na porézních polymerech, jinak je spíše vzácná.

Typ VI – Tento typ adsorpční izotermy má tvar připomínající schody, podle kterého se jí také přezdívá schodovitá izoterma. Výška schodů představuje množství plynného adsorbentu pro vytvoření monovrstvy. Teplota procesu adsorpce a typ zvoleného systému pak mají přímý vliv na strmost jednotlivých schodů. Tento typ izotermy vykazuje jen minimum procesů, jedním z nich je například adsorpce argonu nebo kryptonu na grafitickém uhlíku při teplotě kapalného dusíku.

3.3 Adsorpční izotermy

Adsorpční izotermy vyjadřují závislost adsorpční kapacity na parciálním tlaku adsorbátu pro konstantní teplotu, kdy se zvyšujícím se parciálním tlakem roste adsorbované množství. Mezi další vztahy, které popisují stavy adsorpce patří adsorpční izobary, které vyjadřují závislost adsorbovaného množství plynu na teplotě při konstantním rovnovážném tlaku plynu a adsorpční izostery, které se používají pro výpočet adsorpčních tepel a znázorňují se závislostí rovnovážného tlaku na teplotě při konstantním adsorbovaném množství. Tyto dvě možnosti vyjádření se oproti adsorpčním izotermám příliš často nepoužívají. [46]

Adsorpční izotermy jsou matematické rovnice popisující závislost specifického povrchového přebytku na tlaku. Z tvaru adsorpční izotermy lze získat informace o povaze adsorbentu, mechanismu adsorpce a rovnovážné parametry, jako je především rovnovážná adsorpční kapacita. Se snižující se velikostí pórů roste adsorpční energie, přičemž z důvodu vysokých hodnot adsorpční energie, dochází v mikropórech k zaplňování již od velmi nízkých tlaků, to vede k deformaci nejnižší části adsorpční izotermy. [47]

3.3.1 Langmuirova adsorpční izoterma

Jedná se o základní rovnici povrchové chemie, ze které vychází i B.E.T. teorie (teorie popisující vícevrstvou adsorpci), která je nejdůležitější teorií fyzikální adsorpce. Langmuir odvodil rovnici adsorpční izotermy za pomoci kinetického modelu a představy o dynamické povaze rovnováhy. Odvození rovnice vycházelo z následujících předpokladů:

- Povrch adsorbentu má zcela určitý počet energeticky rovnocenných adsorpčních center, tudíž všechna centra mají stejnou pravděpodobnost obsazení molekulou adsorptivu.
- Adsorpce probíhá pouze v jedné vrstvě (monovrstva), tedy každé z center může adsorbovat pouze jednu molekulu.
- Pokud se rychlost, s jakou se molekuly adsorptivu adsorbují, rovná rychlosti, s jakou se molekuly adsorbátu desorbují, jedná se o rovnovážný stav.

Rychlost adsorpce lze vyjádřit pomocí rovnice (3),

$$r_a = k_a p_i (1 - \theta) \quad (3)$$

kde k_a je adsorpční konstanta, p vyjadřuje hodnotu tlaku a θ je podíl obsazeného povrchu.

Rychlost desorpce lze vyjádřit pomocí rovnice (4),

$$r_d = k_d \theta \quad (4)$$

kde k_d představuje desorpční konstantu.

V rovnovážném stavu rychlosti adsorpce a desorpce musí platit $r_a = r_d$, spojením a úpravou rovnic (3) a (4) dostaneme výsledný tvar rovnice (5) Langmuirovy adsorpční izotermy,

$$\theta = \frac{\left(\frac{k_a}{k_d}\right) p_i}{1 + \left(\frac{k_a}{k_d}\right) p_i} = \frac{b p_i}{1 + b p_i} \quad (5)$$

kde konstantou b je nahrazen poměr adsorpční a desorpční konstanty, přičemž $b = b(T)$. θ vyjadřující podíl obsazeného povrchu lze také vyjádřit poměrem uvedeným rovnicí (6),

$$\theta = \frac{a_e}{a_{max}} \quad (6)$$

kde a_e je množství adsorbovaného plynu při parciálním tlaku adsorbátu p_i , neboli rovnovážná adsorpční kapacita a a_{max} vyjadřuje maximální množství plynu potřebné k pokrytí povrchu monovrstvou. Úpravou předchozích rovnic dostaneme tvar Langmuirovy izotermy, který se používá nejčastěji, viz rovnice (7).

$$a_e = a_{max} \frac{b p_i}{1 + b p_i} \quad (7)$$

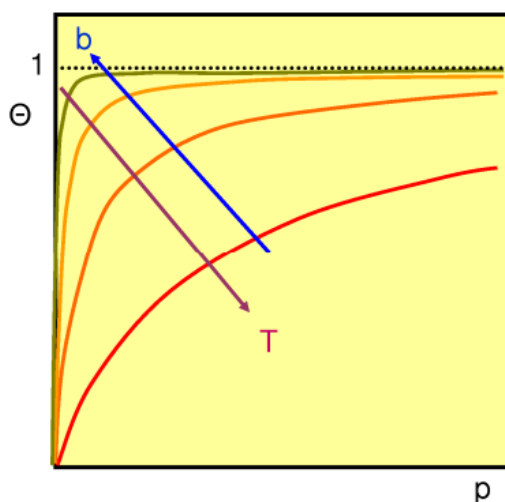
Pro nízké hodnoty pokrytí ($bp_i \ll 1$) nabývá Langmuirova adsorpční izoterma lineární formy. Tato forma je nazývána jako Henryho izoterma a lze ji popsat rovnicí (8).

$$a_e = a_{max}bp_i \quad (8)$$

Pro výpočet experimentálně naměřených dat se nejčastěji používá linearizovaný tvar, viz rovnice (9).

$$\frac{p_i}{a_e} = \frac{1}{b a_{max}} + \frac{p_i}{a_{max}} \quad (9)$$

Na obrázku 10 je znázorněn tvar Langmuirovy adsorpční izotermy, jejíž tvar a strmost jsou závislé na poměru adsorpční a desorpční konstanty b za konstantní teploty T , kdy zelená křivka odpovídá nejvyšší hodnotě koeficientu. Velikost obsazenosti povrchu θ i rovnovážná kapacita a_e je závislá na teplotě T , při které adsorpce probíhá. [47]



Obrázek 10: Tvar Langmuirovy adsorpční izotermy [47]

3.3.2 Freundlichova adsorpční izoterma

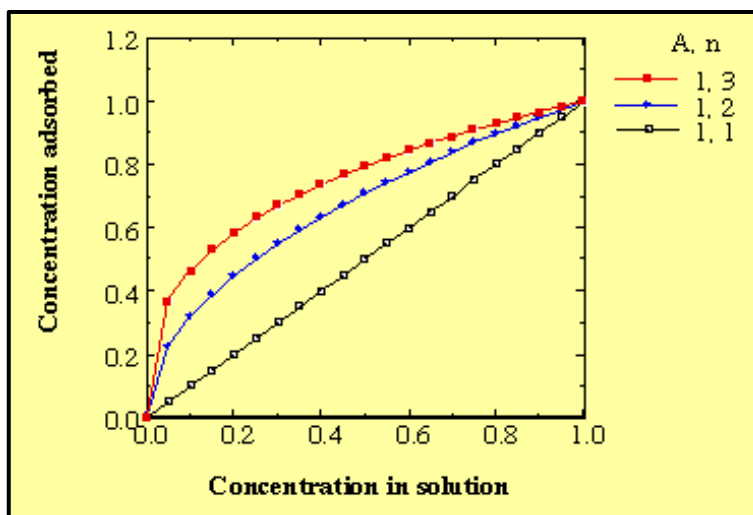
Jedná se o první a nejnámější empirickou rovnici vyjadřující závislost adsorbovaného množství při konstantní teplotě na rovnovážném parciálním tlaku. Freundlichova adsorpční izoterma nevylučuje možnost vícevrstvé adsorpce a má často parabolický tvar, viz obrázek 11. Obrázek 11a je definována rovnicí (10),

$$a_e = k_{fr} p_i^{\frac{1}{n_{fr}}} \quad (10)$$

kde a_e je rovnovážné adsorbované množství, k_{fr} a n_{fr} jsou konstanty Freundlichovy rovnice. Parametr k_{fr} je přibližný ukazatel adsorpční kapacity a klesá s rostoucí teplotou, zatímco parametr n_{fr} je funkcí síly adsorpce v samotném procesu a je větší než 1 a s rostoucí

teplotou se blíží k 1. Čím vyšší je hodnota n_{fr} , tím se tvar izotermy stává více nelineární. Pro vyjádření experimentálně naměřených hodnot se často převádí do lineárního tvaru, viz rovnice (11).

$$\ln a_e = \ln k_{fr} + \frac{1}{n_{fr}} \ln p_i \quad (11)$$



Obrázek 11: Tvar Freundlichovy adsorpční izotermy [48]

3.3.3 Dubinin-Radushkevichova adsorpční izoterma

Dubinin-Radushkevichův model (také DR model) spolu s Langmuirovým a Freundlichovým modelem patří mezi dvouparametrové přístupy k popisu adsorpčních izoterm. Oproti složitějším přístupům, tyto teorie vyžadují identifikaci dvou konstantních parametrů pro popis adsorpční izotermy. Dubinin-Radushkevichův je často používán k charakterizaci pórovitosti povrchu sorbentu a určení volné energie adsorpce E , na jejímž základě lze rozhodnout o typu adsorpčního mechanismu, zda se jedná o chemisorpci nebo fyzisorpci. Předpokládá se, že pokud je hodnota volné energie adsorpce E menší než 8 kJ/mol, je adsorpční proces převážně fyzikálního charakteru, na druhé straně, pokud E přesahuje hodnotu 20 kJ/mol, je pravděpodobné, že se jedná čistě o chemisorpci. Průměrná volná energie adsorpce E v kJ/mol se vypočítá pomocí rovnice (12). [49][50][51]

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (12)$$

DR model zohledňuje vícevrstvou adsorpci, avšak vychází z předpokladu, že adsorpční mechanismus primárně spočívá ve vyplňování objemu pórů než v tvorbě filmu na stěnách pórů vrstva po vrstvě. Předpis adsorpční izotermy je dán rovnicí (13),

$$a_e = a_{max} \cdot e^{-K_{DR}\varepsilon^2} \quad (13)$$

kde a_e je rovnovážné množství adsorbátu sorbovaného na povrchu sorbentu udávaný nejčastěji v jednotkách mmol/g, a_{max} je teoretická kapacita nasycení, K_{DR} je konstanta aktivity vztahující se k volné adsorpční energii a ε označuje Polanyiho sorpční potenciál, který popisuje rovnice (14),

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (14)$$

kde $R = 8,314 J/(mol \cdot K)$ je plynová konstanta, T je termodynamická teplota a C_e je rovnovážná koncentrace adsorbátu v roztoku v jednotkách mg/l. Polanyiho sorpční potenciál ε představuje energii potřebnou k odstranění molekuly z jejího umístění v adsorpčním prostoru. Tento model předpokládá heterogenitu sorpčních energií v tomto prostoru. Pro vyhodnocení experimentálních dat se využívá linearizovaný tvar modelu, který lze vyjádřit pomocí rovnice (15).

$$\ln(a_e) = \ln(a_{max}) - K_{DR}\varepsilon^2 \quad (15)$$

3.3.4 B.E.T. adsorpční izoterma

B.E.T. model adsorpčních izoterm patří mezi víceparametrové modely, který popisuje mechanismus vícevrstvé adsorpce a je rozšířením Langmuirovy teorie adsorpce pro monovrstvu. Teorie staví na předpokladu, že molekula adsorbovaná na centru adsorbéru se stává adsorpčním centrem pro adsorpci do vyšší vrstvy. Dalším předpokladem je, že pokud adsorpce plynu probíhá za teplot, které jsou nižší než teplota kritická, adsorpce není omezena na vytvoření pouze jedné vrstvy. Mezimolekulární síly monovrstvy vzniklé na pevném povrchu jsou díky adsorbentu větší než mezimolekulární síly plynné fáze. Díky kondenzaci pak mohou vznikat vyšší adsorpční vrstvy při nižším tlaku, než je tlak nasycených par. Adsorpční energie jednotlivých vrstev se liší minimálně. Matematické vyjádření B.E.T. modelu se používá pro popis fyzikální vícevrstvé adsorpce. Jedná se o standardní metodu, která je v praxi používána pro výpočet velikosti povrchu pevných adsorbentů. [46][47] Odvozený tvar B.E.T. adsorpční izotermy lze zapsat jako rovnicí (16).

$$a_e = a_{max} \frac{C p_{rel}}{(1 - p_{rel})(1 - p_{rel} + C p_{rel})} \quad (16)$$

kde a_e vyjadřuje adsorbované množství plynu, a_{max} adsorbované množství plynu na jednotkovou hmotnost adsorbentu v případě, že by byl povrch adsorbentu pokryt kompletní monovrstvou. Hodnota p_{rel} udává relativní tlak adsorbátu a C je adsorpční konstanta, kterou lze vyjádřit rovnicí (17),

$$C = e^{-\frac{Q_{ads} - Q_{kond}}{RT}} \quad (17)$$

kde Q_{ads} je adsorpční teplo a Q_{kond} je teplo kondenzační. Relativní tlak p_{rel} můžeme definovat jako poměr dvou tlaků vyjádřený rovnicí (18),

$$p_{rel} = \frac{p}{p_0} \quad (18)$$

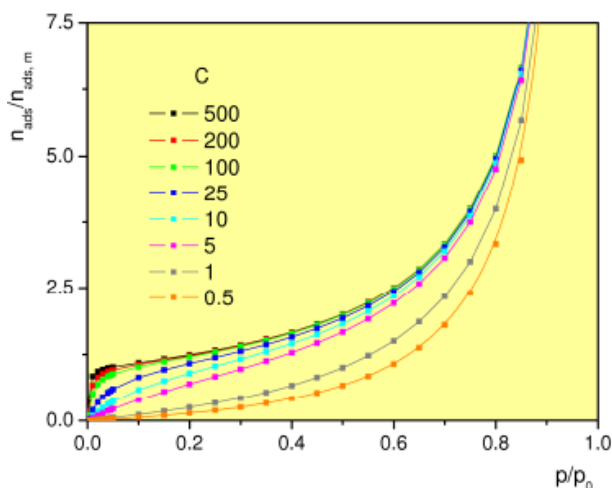
kde p_i představuje rovnovážný parciální tlak a p_0 tlak nasycených par adsorbátu při určité teplotě. Pokud se tlaky rovnají nebo se blíží stejné hodnotě, tudíž $p_{rel} \rightarrow 1$, tak se předpokládá, že hodnota adsorbovaného množství $a_e \rightarrow \infty$. Pro vyhodnocování experimentálních dat se nejčastěji používá linearizovaný tvar, viz rovnice (19).

$$\frac{p_{rel}}{a_e (1 - p_{rel})} = \frac{1}{a_{max} C} + \frac{C - 1}{a_{max} C} p_{rel} \quad (19)$$

Pokud je hodnota $p_{rel} > 0,3$, výsledky B.E.T. teorie se výrazně odlišují od experimentálně naměřených dat a vykazují příliš vysoké adsorbované množství a_e . Navíc z hlediska velikosti pórů adsorbentu je dán konečný počet vrstev, který se může vytvořit. Z tohoto důvodu se pro mikroporézní adsorbenty a vyšší relativní tlaky zavádí do rovnice korekce v podobě konečného počtu adsorbovaných vrstev. Tuto hodnotu v rovnici vyjadřuje číslo x . Pokud se $x = 1$, bude mít rovnice podobu Langmuirovy izotermy, pokud $x \rightarrow \infty$ vyjadřuje rovnice stav pro nekonečný počet vrstev. Upravená rovnice B.E.T. izotermy, pro omezený počet vrstev, má tvar rovnice (20).

$$a_e = a_{max} \frac{C p_{rel}}{(1 - p_{rel})} \left(\frac{1 - (x + 1) p_{rel}^x + x p_{rel}^{x+1}}{1 + (C - 1) p_{rel}^x - C p_{rel}^{x+1}} \right) \quad (20)$$

Z obrázku 12, na kterém je vyobrazen graf B.E.T. adsorpční izotermy, lze vidět, že hodnota konstanty C ovlivňuje její charakter. Pokud je adsorpční konstanta $C > 1$ tvar odpovídá adsorpční izotermě typu II. Snižováním na hodnoty $C \leq 1$ se tvar postupně mění na typ III.



Obrázek 12: Tvary B.E.T izotermy [47]

3.4 Kinetika adsorpce

Na konečnou rychlost procesu adsorpce, která již byla nastíněna v kapitole 3.1, má vliv sled několika dějů, mezi které patří:

- Vnější difuze – difuze k vnějšímu povrchu adsorbentu
- Vnitřní difuze – difuze póry k vnitřnímu povrchu adsorbentu
- Vlastní adsorpce

Řídícím dějem je označován vždy ten nejpomalejší z nich, kdy v případě adsorpce na porézních pevných adsorbentech to může být jak difuze, tak vlastní adsorpce. Výrazně záleží na typu adsorpce, přičemž u fyzikální adsorpce bývá nejčastěji řídicím dějem vnitřní difuze póry adsorbentu, jelikož vlastní adsorpce bývá u tohoto procesu prakticky okamžitá. Hlavní děje adsorpčního přenosu hmoty jsou znázorněny na obrázku 13. Naopak u chemisorpce bývá nejčastější řídicí děj aktivovaná adsorpce (termín používaný v chemických procesech k popisu adsorpce, která vyžaduje dodání energie nebo aktivaci pro dosažení a udržení adsorpčního procesu). [46]

Rychlost adsorpce určuje dobu zdržení potřebnou pro úplnou adsorpční reakci a údaje z kinetické analýzy se používají k navržení rozměrů systému. Pro popis adsorpčních dat existuje několik sorpčních kinetických modelů, které jsou vytvořeny na základě tří již zmíněných dějů. Mezi běžné kinetické modely patří především model prvního řádu, model druhého řádu, Ritchieho rovnice, Elovichova rovnice a model Weber-Morris, přičemž pro analýzu adsorpce CO₂ se nejčastěji používá model lineární hnací síly představující kinetiku prvního řádu adsorpčního procesu. [52]

Rovnice (21) představuje elementární zápis tohoto modelu,

$$\frac{\partial a}{\partial t} = k_a \cdot (a_e - a) \quad (21)$$

kde k je rychlostní konstanta přenosu hmoty v jednotkách s^{-1} , a_e je rovnovážná adsorbční kapacita CO_2 odpovídající koncentraci v plynné fázi při určité teplotě a $a(t)$ je množství CO_2 přijaté adsorbentem v čase t , které lze zjistit pomocí metody gravimetrického měření. Integrální forma tohoto modelu je zapsána jako rovnice (22).

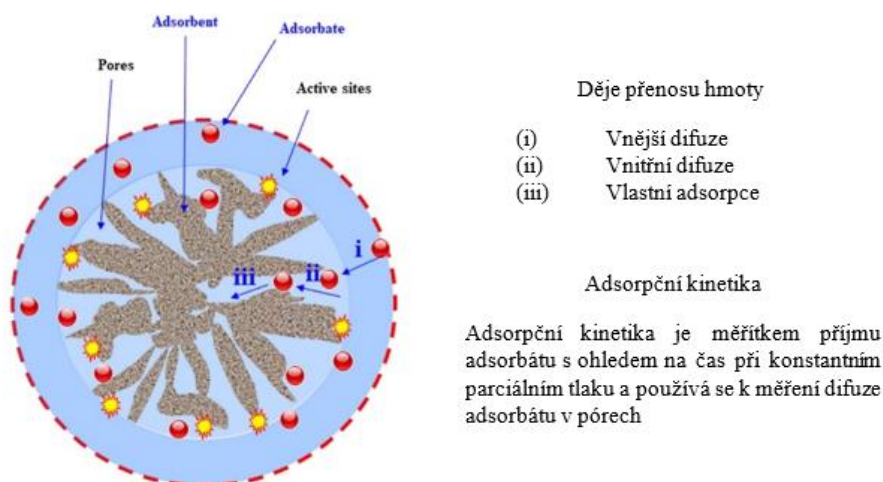
$$\ln\left(\frac{a_e - a}{a_e}\right) = -k_a \cdot t \quad (22)$$

Aby bylo možné vyhodnotit rychlost adsorpce CO_2 na adsorbentu, je nutné určit jeho koeficient přestupu hmoty k_a . Pomocí koeficientů při různých teplotách, lze pomocí Arrheniovy rovnice adsorpce (23) zjistit adsorpční aktivační energii CO_2 E_a .

$$k_a = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (23)$$

Rychlostní konstanta přenosu hmoty se zvyšuje s rostoucí teplotou, protože difuze molekuly CO_2 se s teplotou zrychluje, a klesá se zvyšujícím se tlakem, protože odpor molekulové difúze se s tlakem zvyšuje. Lineární tvar Arrheniovy rovnice adsorpce lze také vyjádřit ve tvaru rovnice (24).

$$\ln(k_a) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (24)$$



Obrázek 13: Hlavní kroky adsorpčního přenosu hmoty [53]-vlastní úprava

3.5 Stanovení adsorpčních hodnot z experimentálních dat na fázovém rozhraní pevná látka – plyn

Pro přesné měření a vyhodnocení naměřených dat je důležité odstranit z povrchu adsorbentu nečistoty v podobě pevných a adsorbovaných plynných a kapalných látek na povrchu, ještě před započítáním měření. Odstranění pevných nečistot lze provést například extrakcí pomocí vodních roztoků kyselin nebo organických rozpouštědel. Plynné a kapalné látky mohou být odstraněny pomocí zahřátí na vysokou teplotu. Zvláště při zahřívání je však důležité dbát na to, aby nedošlo ke změně struktury a adsorpčních schopností a dalších vlastností povrchu adsorbentu. [46]

Měření probíhá odlišně na různých typech aparatur, které se volí na základě typu adsorbentu i na typu požadovaných hodnot, které se snažíme získat. Do statických armatur je plyn vpuštěn v jednorázové dávce, a skrze průtočné armatury je plyn hnán nepřetržitě po dobu pokusu. Existuje více metod pro stanovení adsorbovaného množství a_e . Principem volumetrické metody je stanovení a_e ze změny tlaku plynu v daném objemu. Gravimetrická metoda vyhodnocuje změnu hmotnosti adsorbentu v určitém objemu. Dále může studie adsorpce plynů na pevných površích probíhat při vysokotlaké adsorpci, kdy tlak $p_a > 101,325$ kPa nebo při nízkotlaké adsorpci, kdy je $p_a < 101,325$ kPa. [46] Průrazové techniky vyhodnocují adsorbované množství z molárních průtoků plynu na vstupu a výstupu z adsorpční kolony. [55]

3.5.1 Volumetrická metoda

Množství adsorbované látky se pomocí této metody vyhodnocuje při známé teplotě z rozdílu objemu plynu nebo tlaku plynu před adsorpcí a po ní. Rozdíl mezi počátečním a konečným objemem nebo tlakem plynu umožňuje pomocí látkové bilance vypočítat množství adsorbovaných molekul plynu na povrchu pevného adsorbentu. Aparatura pro takové měření se nejčastěji skládá z adsorpční komory, zásobníku plynu, měřicího zařízení (například manometr pro měření tlaku nebo plynová pistole pro měření objemu), potrubí, ventilů, regulačního a monitorovacího zařízení. Doba celého experimentu je především závislá na délce trvání adsorpce, kterou nelze dopředu předpovědět a může se pohybovat v rozmezí několika minut až hodin v závislosti na daném adsorpčním systému, adsorbentu a adsorptivu. [46][47] Metoda se obvykle využívá pro měření adsorpce čistého plynu, nicméně při použití určitých analytických systémů je schopna vyhodnocení u vícesložkové adsorpce plynu. Jako analytický systém pro analýzu složení plynu může být použita například plynová chromatografie. [54]

3.5.2 Gravimetrické metody

Zjištění množství adsorbované látky je při této metodě založeno na měření změny hmotnosti adsorbentu před a po adsorpci v závislosti na teplotě a tlaku adsorptivu. Tato metoda poskytuje přesný způsob kvantifikace adsorbované látky. Pevný adsorbent je zvážen před adsorpcí a poté je vystaven plynnému analyzovanému vzorku, kde dochází k adsorpci. Po dokončení adsorpce je adsorbent opět zvážen. Rozdíl mezi hmotnostmi adsorbentu před a po adsorpci poskytuje přímou informaci o množství adsorbované látky. Součástí aparatury pro gravimetrické měření nejčastěji bývá adsorpční komora, zásobník plynného adsorptivu, mikrováhové zařízení obsahující přesné a dostatečně citlivé váhy, ventily, regulační a monitorovací zařízení. [46][47] Tato metoda je vhodná spíše pro měření za použití čistého plynu. Pro adsorpci měřené na směsi plynů je zapotřebí, aby byla spojena s jednou z dalších metod, jako například volumetricko-gravimetrická metoda nebo gravimetricko-denzimetrická metoda. [55] I přes její některé nedostatky se jedná v současné době o nejoblíbenější metodu studie adsorpce plynů. Pro vysokotlaké experimenty tato metoda představuje nejpřesnější hodnoty. [56]

3.5.3 Průrazové křivky

Měření adsorpce pomocí průrazové techniky začíná zavedením proudu plynu o známém složení do adsorbční kolony. Experiment probíhá po dobu, dokud adsorbát nezačne být detekován na výstupu z pevného lože adsorbentu. Vyhodnocení naadsorbovaného množství probíhá pomocí integrace rozdílu vstupního a výstupního molárního průtoku adsorbátu v závislosti na čase. Pro měření jsou požadovány vysoce přesné detektory složení vycházejícího plynu, přičemž mezi nejpoužívanější patří především plynový chromatograf, hmotnostní spektrometr nebo infračervené senzory. [55] Průrazová technika je považovaná jako nejvýhodnější pro měření plynové adsorpční směsi. Metoda měření je relativně jednoduchá a vysoce flexibilní. Lze ji použít i pro laboratorní systémy, které využívají menší množství než 1 gram adsorbentu. [57]

3.6 Vyvíjené a instalované adsorpční jednotky

I přes intenzivní výzkum a vývoj v oblasti adsorpční technologie v post-combustion systémech, jsou prakticky všechny projekty kvůli různým technickým nebo praktickým výzvám omezeny na fázi testování nebo provoz v pilotním měřítku. [58] V současné době probíhá ve spoustě laboratořích po celém světě nepřetržitý výzkum a zdokonalování této technologie.

Úroveň vyspělosti a komercializace technologií lze hodnotit na základě TRL (Technology Readiness Level) neboli úrovně připravenosti technologie. Jde o číselný indikátor vyjadřující pokročilost a připravenost technologie k nasazení v komerčním nebo operačním prostředí, který používá devět úrovnových stupňů připravenosti. Jednotlivé úrovně připravenosti technologie jsou pro přehlednost vypsány v tabulce 1.

Tabulka 1: Definice TRL pro technologie adsorpce [55]

TRL	Definice	Popis
1	Idea	Dodržování základních principů
2	Koncept	Formulace technologického konceptu
3	Ověření konceptu	Experimentální důkaz konceptu
4	Předběžný vývoj	Ověření technologie v laboratorním měřítku
5	Detailní vývoj	Ověření technologie v relevantním prostředí
6	Pilotní zkoušky	Demonstrace technologie v relevantním prostředí
7	Demonstrace v provozu	Demonstrace prototypu v operačním prostředí
8	Uvedení do provozu	Kompletace a kvalifikace systému pro komerční využití
9	Výroba	Aktuální systém ověřený v provozním prostředí

Obecně lze říci, že adsorpční technologie již dosáhly TRL 9 a jsou komerčně využívány v průmyslových odvětvích, jako je pre-combustion zachycování, zachycování CO₂ ze vzduchu nebo při výrobě vodíku. Například projekt Port Artur SMR CCS využívá adsorpční metodu PSA při výrobě vodíku z methanu pomocí water gas shift reakce SMR (Steam Methane Reforming), čímž dosahuje úspěšného zachytu CO₂. [18] Avšak technologie PSA a TSA pro post-combustion zachycování jsou v současné době ve stavu TRL 7, která odpovídá demonstraci plně funkčních prototypů v relevantním prostředí. [59][60]

V současné době existují projekty, ve kterých byly adsorbéry pro zachyt CO₂ implementovány na průmyslové zdroje včetně průmyslových spaloven a elektráren v pilotním měřítku. Lze předpokládat, že do budoucna cyklické adsorpční jednotky budou v průmyslových aplikacích nacházet stále větší uplatnění. [60]

Jednou z největších překážek pro průmyslové využití post-combustion adsorpčních technologií je nalezení a možnost velkovýroby vhodného sorbentu, který vykazuje požadované parametry a zároveň má nízké výrobní a investiční náklady. Společnost Svante Inc. oznámila úspěšnou výrobu sorbentu MOF s označením CALF-20, který splňuje většinu požadavků včetně dlouhé stability, dobré regenerace a potenciálu zachytit až 95 % CO₂ ze spalin průmyslových zdrojů. [61] Tento adsorbent je testován v rámci technologie

navržené stejnou společností, která je založena na principu zachycování přímo z průmyslových zdrojů a využívá TSA s rychlým cyklem s využitím strukturovaného adsorpčního lože (SAB). Konkrétně se jedná o rotační adsorbér pracující na podobném principu jako běžně používaný regenerační ohřívák vzduchu, přičemž dochází k uvolnění zachyceného CO₂ do 60 sekund. Adsorpční technologie je určena především pro využití v odvětví výroby cementu, vodíku, papíru a celulózy a chemickém průmyslu, ale zvažuje se implementace i do elektráren. Tato technologie dosáhla hodnoty TRL 7–8 a údajně vykazuje uspokojivé provozní náklady. [62][63]

V současnosti probíhá testování v pilotním režimu u několika průmyslových společností. V závodě na výrobu cementu a betonu v Richmondu v Kanadě probíhá pilotní projekt CO₂MENT, kde je instalovaná jednotka na záchyt 1 tuny CO₂ za den, který je následně vstříkován zpět do betonu. Společnost Chevron USA plánuje nasazení této technologie o kapacitě 25 tCO₂/den v závodě poblíž Bakersfieldu v Kalifornii, který je momentálně ve výstavbě. Ropná a plynárenská společnost Cenovus v roce 2019 uvedla do provozu jednotku o kapacitě 30 tCO₂/den ve svém závodě v Lloydminsteru v Kanadě. Mimo jiné je tato jednotka nasazena i v několika inženýrských projektech ve velikostech 500 – 4 500 tCO₂/den v Evropě a Severní Americe. [62]

Společnost SHELL přišla s novým řešením CCUS systémů nesoucí označení SST. Jedná se o novou technologii, která pracuje na principu separace CO₂ ze spalin pomocí technologie TSA s fluidním ložem při kontinuálním provozu. Metoda dokáže údajně zachytit více než 90 % CO₂ ze spalin s výslednou čistotou převyšující 95 % a je koncipována pro 0,1 až 0,5 Mtpa CO₂ (million tons per annum), tedy pro menší až střední kapacity zachycení. Výsledná technologie by měla být vhodná pro nasazení v elektrárnách, cementárnách, ocelárnách a pro výrobu vodíku. [62][64]

V současné době probíhá zkušební provoz pilotního zařízení s kapacitou 1 tCO₂/den v elektrárně BMC Moerdijk v Nizozemsku. Pro optimalizaci procesu a odstranění rizik je zařízení v provozu nonstop. Bylo dosaženo hodnoty TRL 6. [62]

Společnost Linde představila dva CCUS systémy založené na adsorpci. Každý z nich se využívá pro proudy plynu s jinou koncentrací CO₂. Technologie HISORP® CC je využíváno spíše pro malé až střední koncentrace a zaměřuje se na zachycování v odvětvích výroby vodíku pro SMR, ATR, POX a zplyňování. Může být použita k zachycování CO₂ v syntézním plynu nebo vodíkovou PSA cestou koncového plynu ze stávajících závodů. Tato technologie dosahuje vysokých úrovní zachycování CO₂ a je více flexibilní v měřítku, koncentraci CO₂ a čistotě produktu. [62]

System adsorpce s HIPURE™ na principu PSA se využívá pro regeneraci CO₂ z procesních plynů, včetně syntézního plynu a odpadních plynů z výroby železa a oceli. Tato technologie je schopna odstranit CO₂ z plynu a zachovat cenné složky jako H₂, CO a CH₄. Jednotka může dosahovat čistoty více než 95 % CO₂ s širokým rozsahem kapacity. [65]

V České republice dosud nebyla na žádném průmyslovém zdroji nasazena post-combustion adsorpční technologie, avšak probíhají výzkumné aktivity zaměřené na tuto oblast. Jako příklad lze uvést vývoj a realizaci laboratorní adsorpční jednotky v rámci spolupráce ÚJV Řež, VŠCHT a ČVUT. Jednotka simulovala záchyt CO₂ ze spalin pro hnědouhelné elektrárny, konkrétně pro palivo a parametry bloku elektrárny Pruněrov II. Během experimentů byly testovány komerčně dostupné a laboratorně upravované sorbenty, jako jsou Calsit 5A, aktivní uhlí AP4-50, zeolit 13X nebo sorbent na bázi silikagelu. Laboratorní rotační adsorbér byl dimenzován na provozní výkon 140 m³/h plynu s rychlostí proudění 0,1 m/s a teplotami 60–80 °C při adsorpci a 120–200 °C při desorpci. Poznatky z experimentů vedly k technickému návrhu adsorpčního systému CO₂ pro daný blok elektrárny s výkonem 250 MWe, spotřebou uhlí 214 t/h, vlastní spotřebou bloku 24 MWe, celkovou účinností 38,4 % a produkcí 211 t_{CO2}/h. Adsorpční zařízení je koncipováno jako šest adsorpčních kolon s nepohyblivým distributorem spalin. Po dosažení kapacity jedné kolony se adsorbér otočí a proces adsorpce pokračuje na další, zatímco naplněná kolona je podrobena desorpci a chlazení. Každý materiál byl zhodnocen z hlediska kapacity a účinnosti, přičemž aktivní uhlí se ukázalo být nejvhodnějším adsorbentem pro daný případ. Pro tento konkrétní sorbent byl následně navržen adsorbér pro elektrárenský blok s hmotností sorbentu 760 tun, výškou adsorpční vrstvy 0,8 m a průměrem kola 60 m. [66]

4 Bilanční výpočty

Bilanční výpočty se věnují adsorpci pracující v režimu VPSA, která v současné době nemá žádné významné komerční využití v oblasti post-combustion zachycování oxidu uhličitého ze spalin, ale jeví se jako velmi perspektivní kombinace principů adsorpce, která by mohla do budoucna dosahovat značného rozšíření. Bilance vychází z výše uvedených principů, teoretických výpočtů a předpokladů, které jsou diskutované a jasně stanovené pro daný výpočet. Výstup z bilančního modelu bude následně porovnán s reálnými výsledky získanými z prvních experimentálních měření na sestavené adsorpční jednotce.

4.1 Charakteristika vstupních materiálů

Pro vyhodnocení bilance a měření na experimentální jednotce byly zvoleny vstupní materiály sorbentu a paliva, které jsou podrobně popsány v následujících podkapitolách.

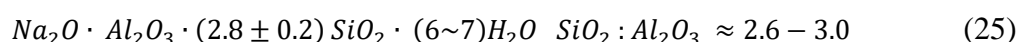
4.1.1 Adsorbent

Pro vytvoření bilančního modelu a následné měření na experimentální jednotce byl zvolen adsorpční materiál molekulové síto 13X (zeolit 13X), který patří do kategorie dostupných a běžně používaných materiálů. Jde o investičně nákladnější sorbent, avšak z hlediska provozních nákladů se jedná o nákladově efektivní, jelikož je velmi stabilní a lze jej při správném zacházení opakovaně využít pro vyšší desítky až stovky cyklů adsorpce-desorpce. Jedná se o typ zeolitu, což je krystalická struktura tvořená křemičitanem a hliníkem, často s přítomností alkalických kovů jako je sodík, draslík nebo vápník (zeolity byly blíže popsány v kapitole 2.3.2). 13X má specifickou pórovitou strukturu s průměrnou velikostí pórů okolo 1 nm, což mu umožňuje selektivně adsorbovat molekuly s menšími rozměry, jako je právě CO_2 , zatímco větší molekuly jako jsou dusík a kyslík jsou propouštěny. [67] Částice sorbentu mají podobu homogenních kuliček s průměrem 1,9–2,1 mm s hladkým povrchem viz obrázek 14.



Obrázek 14: Fotografie vzorku molekulového síta 13X

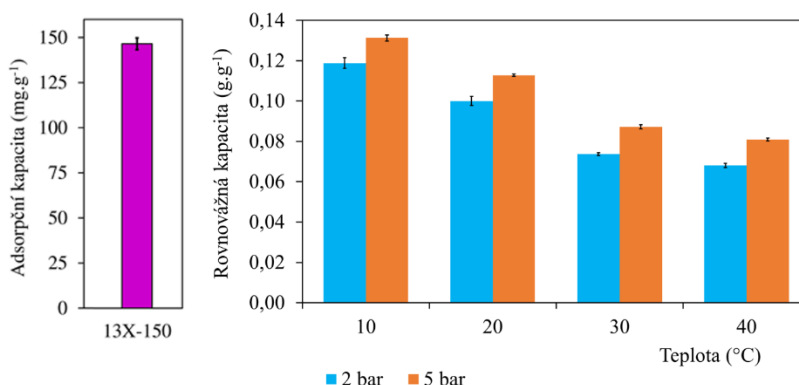
Zeolit 13X má schopnost díky elektrickému poli vytvořenému kationty ve své struktuře interagovat s molekulami s vyšším kvadrupólovým momentem, jako je oxid uhličitý a preferuje tedy CO₂ nejen kvůli jeho velikosti, ale také vyšší polarizovatelnosti a kvadrupólovému momentu. To umožňuje využití tohoto materiálu pro účinné zachycení CO₂ nejen ze spalin, ale i zemního plynu či vzduchu. Omezením tohoto sorbentu je konkurenční adsorpce H₂O, čímž je snížena selektivita CO₂, a proto je potřeba vstupní spaliny zbavit vlhkosti. Rovnicí (25) je vyjádřen typický chemický vzorec molekulového síta 13X se zastoupením jednotlivých látek. Základní vlastnosti konkrétního sorbentu použitého pro bilanční výpočty adsorpce i experimentální měření jsou uvedeny v tabulce 2. [68]



Tabulka 2: Vlastnosti molekulového síta 13X

Vlastnosti adsorbentu	
Materiál	Molekulové síto 13X
Tvar částic	Homogenní kuličky
Průměr částic, d_p	1,9 – 2,1 mm
Objem částic, V_p	3,59 – 4,85 mm ³
Sypná hmotnost, ρ_{13X}	710 – 730 kg/m ³
Poréznost/pórovitost, ε_{13X}	0,373
Efektivní velikost pórů	1 nm
Oděr	max. 0,2 % hm.

Na adsorpční kapacitu materiálu má významný vliv teplota a tlak, při kterém dochází k adsorpci, přičemž s rostoucím tlakem a klesající teplotou roste rovnovážná adsorpční kapacita. Dalším vlivem, který umožňuje zvýšení kapacity sorbentu je také předúprava povrchu sorbentu. Nejvyšší adsorpční kapacita v mg/g sorbentu byla dosažena právě při kalcinaci materiálu, a to při teplotě 150 °C. Maximální adsorpční kapacita a zároveň rovnovážné kapacity pro jednotlivé hodnoty tlaků a teploty v jednotkách g/g sorbentu jsou uvedeny v grafu na obrázku 15.



Obrázek 15: Maximální adsorpční kapacita molekulového síta 13X při kalcinaci 150 °C (vlevo) Adsorpční kapacity molekulového síta 13X pro CO₂ při specifickém tlaku a teplotě adsorpce (vpravo)

Z hlediska vlivu složení spalin na adsorpční kapacitu sorbentu pro CO₂ má největší negativní vliv vlhkost a přítomnost SO₂, přičemž problematika vlhkosti je řešitelná pro následující cykly regenerací za vysoké teploty, ale znehodnocení vlivem přítomnosti oxidu siřičitého je permanentní. Podstata negativního vlivu oxidu siřičitého spočívá v permanentním zalepení pórů sorpčního materiálu, jejichž počet se s absolvovanými cykly zvyšuje. Mezitím se H₂O adsorbuje podobně jako CO₂ a zalepení pórů není permanentní, avšak sorbent lze regenerovat pouze pomocí kombinace evakuace a zvýšené teploty nad 120 °C, čímž se lze zachycené vlhkosti v sorbentu zbavit. Při vhodně zvolené regeneraci nemá vlhkost na sorpční kapacitu následujícího cyklu vliv. Tato regenerace materiálu však nelze provést u VPSA režimu, kde dochází primárně ke změně tlaku a teplota desorpce má oproti potřebné regenerační teplotě nízké hodnoty a nedojde tak k uvolnění zachycené vlhkosti.

4.1.2 Referenční palivo – smrkové pelety

Pro bilanční výpočty i měření na experimentální adsorpční jednotce byly zvoleny smrkové pelety jako palivo 0,5 MW fluidního kotle, ze kterého se pro měření odebírá část spalin. Jedná se o druh biopaliva, jehož pelety mají obvykle průměr 6–8 mm. Výhodou tohoto paliva je díky své homogenitě a malému obsahu vlhkosti vysoká výhřevnost, nízký obsah popela, snadná skladovatelnost a manipulace.

Níže jsou uvedeny podstatné vlastnosti jako výhřevnost a spalné teplo, obsah jednotlivých složek paliva a elementární prvkové složení, které byly poskytnuty z rozboru daného paliva. Rozbor probíhal za podmínek platných norem (ČSN EN ISO 18 134 2-3, ČSN EN ISO 18 122, ČSN EN ISO 18 123), dle kterých byl stanoven obsah vody, sušiny, popela, hořlaviny a prchavé hořlaviny. Výsledky rozboru jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3: Stanovení obsahu vody a sušiny, popela a hořlaviny v sušině a prchavé hořlaviny

Vzorek paliva (100 %)	
Obsah vody	7,32 %
Obsah sušiny	92,68 %
Sušina (100 %)	
Obsah popela	0,43 %
Obsah hořlaviny	99,57 %
Hořlavina (100 %)	
Obsah prchavé hořlaviny	84,56 %

Na elementárním analyzátoru CHNS vario MACRO cube byla provedena prvková analýza, která vykazala obsah prvků ve vzorku uvedených v následující tabulce 4.

Tabulka 4: Elementární analýza paliva

Složka	Objemový podíl [%]
Uhlík C^r	45,83
Vodík H^r	6,71
Síra S^r	<0,003
Dusík N^r	0,03
Kyslík O^r	39,72
Chlor Cl^r	<0,0005

Pro určení hodnoty spalného tepla se využívá kalorimetr IKA C200 podle platné normy ČSN EN ISO 18125. Z této naměřené hodnoty byly následně určeny hodnoty výhřevností vzorku a sušiny viz tabulka 5.

Tabulka 5: Stanovená hodnota spalného tepla a výhřevnosti

Veličina	Hodnota	Jednotka
Spalné teplo vzorku Q_s^r	17,73	MJ/kg
Výhřevnost vzorku Q_i^r	16,09	MJ/kg
Výhřevnost sušiny Q_i^s	17,54	MJ/kg

4.2 Stechiometrické výpočty

Proces adsorpce včetně rovnovážné kapacity materiálu, která je odečítána z adsorpčních izoterm, vycházejí ze znalosti parciálního tlaku adsorbátu, v tomto případě CO_2 , na vstupu do kolony. Proto je nezbytné určit jeho koncentraci, díky které následně lze parciální tlak

vypočítat. Parciální tlak lze pro zjednodušení považovat přímo úměrný vstupní objemové koncentraci látky. Pro přesnější výpočet v přetlakových systémech by bylo zapotřebí z důvodu odlišné stlačitelnosti různých látek přepočítávat jednotlivé složky pomocí molárních objemů, respektive molárních hmotností na výsledný parciální tlak, avšak pro tento bilanční model dostatečně stačí výpočet z celkového tlaku a objemové koncentrace látky. Pro získání objemové koncentrace CO_2 ve spalinách vstupujících do adsorbéru slouží stechiometrický výpočet, který vychází z předpokladu, že je známo složení paliva. Pro účely bilance jsou jako palivo použity smrkové pelety, jejichž prvkové složení je uvedeno více v kapitole 4.1.2 (tabulka 4). Dalším předpokladem pro stechiometrický výpočet je přebytek kyslíku ve spalinách. Jako výstupní hodnota tohoto parametru bylo zvoleno 8 %.

Nejprve jsou podle stechiometrického výpočtu určeny potřeby vzduchu pro spalování. Minimální objem kyslíku potřebný pro dokonalé spálení 1 kg paliva je vypočítán pomocí vztahu z rovnice (26).

$$V_{O_2 \min} = 22,39 \cdot \left(\frac{C^r}{12,01} + \frac{H^r}{4,032} + \frac{S_{prch}^r}{32,06} - \frac{O^r}{32} \right) = \mathbf{0,9491 \text{ Nm}^3/\text{kg}} \quad (26)$$

Pomocí minimálního objemu kyslíku můžeme vypočítat minimální objem suchého vzduchu potřebný pro dokonalé spálení 1 kg paliva rovnicí (27),

$$V_{VS \min} = \frac{V_{O_2 \min}}{0,21} = \mathbf{4,5196 \text{ Nm}^3/\text{kg}} \quad (27)$$

kde hodnota 0,21 vyjadřuje referenční objemový podíl kyslíku ve vzduchu. Pro přehled jsou v tabulce 6 vypsány objemové podíly jednotlivých složek vzduchu.

Tabulka 6: Procentuální zastoupení složek vzduchu

Složka	Objemový podíl [-]
Kyslík O_2	0,2100
Dusík N_2	0,7805
Argon Ar	0,0092
Oxid uhličitý CO_2	0,0003

Součinitel χ_v [-] udává, kolikrát je minimální spotřeba vzduchu vlhkého větší než minimální spotřeba vzduchu suchého. Tato hodnota byla stanovena pomocí rovnice (28),

$$\chi_v = 1 + \varphi_{rel} \cdot \frac{p''}{p_c - \varphi_{rel} \cdot p''} = \mathbf{0,0164} \quad (28)$$

kde φ_{rel} [–] je relativní vlhkost vzduchu, p'' je parciální tlak vodní páry na mezi sytosti pro danou teplotu vzduchu t_v , odečtený z tabulky 7.

Tabulka 7: Velikost parciálního tlaku vodní páry v MPa při dané teplotě vzduchu v °C

t_v [°C]	0	10	20	30	40	50
p'' [MPa]	0,0006108	0,0012277	0,0023368	0,0042416	0,0073742	0,0123316

Hodnota součinitele χ_v je dána pomocí rovnice (28) nebo lze pro výpočty při běžných klimatických podmínkách hodnotu součinitele volit $\chi_v = 1,016$, která přibližně odpovídá relativní vlhkosti $\varphi = 0,7$ a teplotě $t_v = 20$ °C. Pomocí součinitele χ_v je možné určit minimální objem vlhkého vzduchu potřebného pro dokonalé spálení 1 kg paliva, který je vyjádřen rovnicí (29),

$$V_{VV \min} = \chi_v \cdot V_{VS \min} = \mathbf{4,5937 \text{ Nm}^3/\text{kg}} \quad (29)$$

a posléze lze rozdílem hodnot pro vlhký a suchý vzduch určit objem vodní páry v daném objemu vyjádřený rovnicí (30).

$$V_{H_2O}^V = V_{VV \min} - V_{VS \min} = \mathbf{0,0742 \text{ Nm}^3/\text{kg}} \quad (30)$$

Minimální objem spalin dostaneme při dokonalém spálení 1 kg paliva s minimálním množstvím vzduchu $V_{VV \min}$ ($\alpha = 1$). Objem suchých spalin je dán součtem plynných složek, které při spalování vznikají nebo do spalin přecházejí ze spalovacího vzduchu bez uvažování vlhkosti. Výpočet objemu lze vyjádřit pomocí rovnice (31),

$$V_{SS \min} = V_{CO_2} + V_{SO_2} + V_{N_2} + V_{Ar} = \mathbf{4,4201 \text{ Nm}^3/\text{kg}} \quad (31)$$

kde objemy jednotlivých plynných složek suchých spalin jsou vypočítány podle následujících rovnic:

Objem oxidu uhličitého pomocí rovnice (32),

$$V_{CO_2} = \frac{22,26}{12,01} \cdot C^r + 0,0003 \cdot V_{VS \min} = \mathbf{0,8508 \text{ Nm}^3/\text{kg}} \quad (32)$$

objem oxidu siřičitého rovnicí (33),

$$V_{SO_2} = \frac{21,89}{32,06} \cdot S^r = \mathbf{2,048 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3/\text{kg}} \quad (33)$$

objem dusíku lze vypočítat rovnicí (34)

$$V_{N_2} = \frac{22,4}{28,016} \cdot N^r + 0,7805 \cdot V_{VS \min} = \mathbf{3,5277 Nm^3/kg} \quad (34)$$

a objem argonu zahrnující i další vzácné plyny je vypočítán rovnicí (35).

$$V_{Ar} = 0,0092 \cdot V_{VS \min} = \mathbf{0,0416 Nm^3/kg} \quad (35)$$

Objem vodní páry v minimálním objemu vlhkých spalin lze určit pomocí rovnice (36).

$$V_{H_2O}^{SV \min} = \frac{44,8}{4,032} \cdot H^r + \frac{22,4}{18,016} \cdot W^r + V_{H_2O}^V = \mathbf{0,9107 Nm^3/kg} \quad (36)$$

Minimální objem vlhkých spalin je vypočítán součtem minimálního objemu suchých spalin a objemu vodní páry v minimálním objemu vlhkých spalin vyjádřený rovnicí (37)

$$V_{SV \min} = V_{SS \min} + V_{H_2O}^{SV \min} = \mathbf{5,331 Nm^3/kg} \quad (37)$$

a objem vlhkých spalin při spalování s přebytkem vzduchu α je vyjádřen rovnicí (38),

$$V_{SV} = V_{SV \min} + (\alpha - 1) \cdot V_{VV \min} = \mathbf{8,1578 Nm^3/kg} \quad (38)$$

kde přebytek spalovacího vzduchu při spalování α je měřen nebo určen pomocí rovnice (39).

$$\alpha = \frac{0,21}{0,21 - O_2} = \mathbf{1,6154} \quad (39)$$

Pro případ výchozího stavu bilance byla hodnota O_2 , tedy přebytek kyslíku ve spalinách volena 8 %.

Všechny vyjádřené objemy platí pro normální stav, neodpovídají tedy skutečnému objemu za reálných podmínek, který lze popřípadě přepočítat pomocí rovnice (40).

$$V_{SV}^{t_s, p_s} = V_{SV} \cdot \frac{273 + t_s}{273} \cdot \frac{0,101325}{p_s} \quad [m^3/kg] \quad (40)$$

Objem suchých spalin s přebytkem vzduchu je vypočítán rovnicí (41), tedy obdobně jako objem vlhkých spalin.

$$V_{SS} = V_{SS \min} + (\alpha - 1) \cdot V_{VS \min} = \mathbf{7,2015 Nm^3/kg} \quad (41)$$

Díky objemům pro $\alpha = 1$ a objemům složek z přebytku vzduchu vypočítaného podle rovnice (39) lze pomocí následujících vztahů vypočítat objemové koncentrace složek v suchých a vlhkých spalinách. Pro složky O_2 a SO_2 můžeme objemový zlomek vypočítat pomocí rovnice (42) pouze z objemu pro $\alpha = 1$, protože přebytek vzduchu koncentraci dané složky přímo neovlivní, pouze ovlivňuje celkový objem vlhkých spalin.

$$\varphi_i^j = \frac{V_i}{V_j} [-] \quad (42)$$

Zatímco pro složky CO₂, N₂ a Ar lze objemový zlomek ve spalínách vyjádřit rovnicí (43), jelikož jeho hodnota je parametrem α přímo ovlivněna.

$$\varphi_i^j = \frac{(V_i + V_i^\alpha)}{V_j} [-] \quad (43)$$

Hodnoty objemových koncentrací jednotlivých složek v suchých a vlhkých spalínách jsou uvedeny v tabulce 8, přičemž nejdůležitějšími parametry pro následnou bilanci jsou $\varphi_{CO_2}^{SS}$ a $\varphi_{H_2O}^{SV}$. Z koncentrace $\varphi_{CO_2}^{SS}$ a známého absolutního tlaku v koloně p_{abs} daného součtem přetlaku v adsorbéru p_{rel} a p_{atm} lze podle rovnice (44) vypočítat vstupní parciální tlak CO₂ p_{CO_2} v suchých spalínách. V tomto případě byla za obecnou objemovou koncentrací CO₂ φ_{CO_2} v rovnici dosazena hodnota objemové koncentrace v suchých spalínách.

$$p_{CO_2} = \varphi_{CO_2}^j \cdot p_{abs} [bar(a)] \quad (44)$$

Parciální tlak není jediná veličina, která vychází ze stechiometrických výpočtů a výrazně ovlivňuje průběh adsorpčního procesu. Pro stanovení energetické bilance a závislosti koncentrace vodní páry ve spalínách na jejich vstupní teplotě je nutné znát maximální objemové koncentrace jednotlivých složek ve vlhkých spalínách.

Tabulka 8: Hodnoty objemové koncentrace jednotlivých složek v suchých a vlhkých spalínách

Složka spalin	Objemová koncentrace	Objemová koncentrace
	v suchých spalínách	ve vlhkých spalínách
	$\varphi_i^{SS} [-]$	$\varphi_i^{SV} [-]$
CO ₂	0,1182	0,1044
SO ₂	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
N ₂	0,7913	0,6985
Ar	0,0093	0,0082
O ₂	0,0811	0,0716
H ₂ O	–	0,1172

V kapitole 4.1.1 byly konstatovány negativní vlivy přítomnosti vlhkosti a SO₂ ve spalínách na adsorpční kapacitu molekulového síta 13X. Z hlediska vypočítané přítomnosti SO₂, která se nachází ve spalínách v řádu ppm, je zřejmé, že tento plyn nebude mít na použitý materiál prakticky žádný vliv. Proto bude následně posuzován pouze negativní vliv vlhkosti spalin na adsorpční kapacitu sorbentu (kapitola 4.4).

4.3 Výpočet adsorpčních izoterm

Popis adsorpčních izoterm byl vytvořen z poskytnutých dat z projektu analýzy sorbentu ve spolupráci s VŠCHT v Praze. Data analýzy jsou uvedena v tabulce 9 a hodnotí adsorpční kapacitu při různých koncentracích CO₂ a přetlácích v koloně pro konstantní teploty 10 °C, 20 °C, 30 °C a 40 °C. Vyjádření závislosti rovnovážné adsorpční kapacity na parciálním tlaku CO₂ z poskytnutých dat bylo posuzováno na základě více modelů. Konkrétně se jedná o Langmuirův, Freundlichův a Dubinin-Radushkevichův model, které jsou včetně charakteristických rovnic popsány v podkapitolách kapitoly 3.3. Pro popis adsorpčních izoterm podle modelu B.E.T. by bylo zapotřebí většího množství dat, proto nebyl tento model adsorpční izotermy posuzován. Model a následně grafické znázornění izoterm byly vyhodnoceny pouze pro rozsah naměřených tlaků a objemových koncentrací CO₂, jelikož toto vyhodnocení je pro následující bilanční model dostatečné. Maximální adsorpční kapacity sorbentu jsou uvedeny v příslušných tabulkách (pokud bylo možné je výpočetně zjistit z daného modelu).

Tabulka 9: Výstupní data analýzy molekulového síta 13X

Teplota 10 °C										
Koncentrace, φ_{CO_2} [%]	5	10	13	5	20	10	13	20	13	20
Přetlak, p_{rel} [bar]	0	0	0	2	0	2	2	2	5	5
Ads. kapacita, a_e [g/g]	0,038	0,036	0,083	0,091	0,101	0,113	0,120	0,127	0,132	0,146
Teplota 20 °C										
Koncentrace, φ_{CO_2} [%]	5	10	13	5	20	10	13	10	13	20
Přetlak, p_{rel} [bar]	0	0	0	2	0	2	2	5	5	5
Ads. kapacita, a_e [g/g]	0,027	0,046	0,061	0,066	0,073	0,089	0,102	0,112	0,117	0,131
Teplota 30 °C										
Koncentrace, φ_{CO_2} [%]	5	10	13	5	20	10	13	10	13	20
Přetlak, p_{rel} [bar]	0	0	0	2	0	2	2	5	5	5
Ads. kapacita, a_e [g/g]	0,021	0,037	0,045	0,051	0,058	0,065	0,074	0,084	0,090	0,106
Teplota 40 °C										
Koncentrace, φ_{CO_2} [%]	5	10	13	5	20	10	13	10	13	20
Přetlak, p_{rel} [bar]	0	0	0	2	0	2	2	5	5	5
Ads. kapacita, a_e [g/g]	0,019	0,030	0,039	0,041	0,051	0,059	0,068	0,075	0,081	0,095

Adsorpční izotermy udávají závislost adsorpční kapacity na parciálním tlaku, proto byly hodnoty v první řadě přepočteny na parciální tlak CO₂ pomocí rovnice (44). Získaná data

byla následně zpracovávána na základě postupu a podmínek jednotlivých modelů a jsou popsány níže. Odchylna naměřených a vypočítaných dat podle jednotlivých modelů adsorpčních izoterm byla vyhodnocena a posuzována pomocí determinačního indexu R^2 , který lze vyjádřit pomocí rovnice (45),

$$R^2 = 1 - \frac{(\sum [a_e(x)_{m\check{e}r} - a_e(x)_{vypo\check{c}}]^2)}{(\sum [a_e(x)_{m\check{e}r} - a_e(x)_{st\check{r}}]^2)} \quad (45)$$

kde $a(x)_{m\check{e}r}$ vyjadřuje naměřené rovnovážné adsorpční kapacity, $a(x)_{vypo\check{c}}$ vypočítané rovnovážné adsorpční kapacity a $a(x)_{st\check{r}}$ vyjadřuje střední hodnotu z vypočítaných adsorpčních kapacit.

4.3.1 Langmuirův model

Nejčastěji používaný model, který kvantitativně popisuje tvorbu pouze monovrstve adsorpce na vnějším povrchu sorbentu, je Langmuirův model. Pro jeho výpočet byla zásadní linearizace hodnot, díky které byla získána maximální adsorpční kapacita sorbentu a_{max} pro každou konstantní teplotu zvláště a rovnovážnou konstantu b , která určuje průběh a strmost křivky adsorpční izotermy.

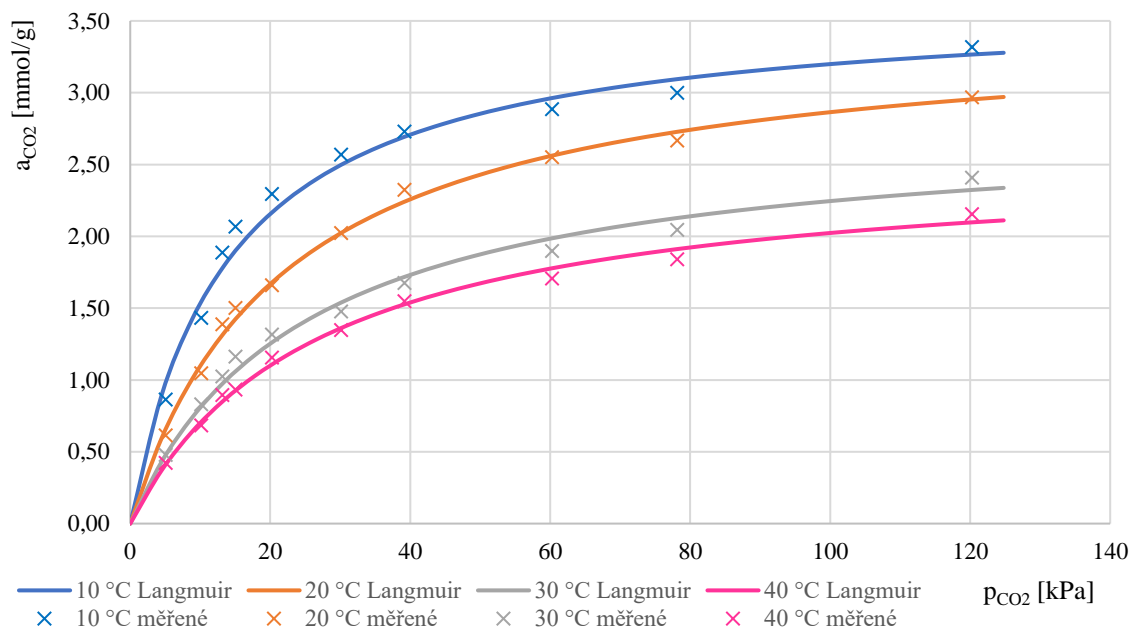
Hodnota maximální adsorpční kapacity a_{max} byla určena pomocí převrácené hodnoty zjištěného parametru $1/a_{max}$ pomocí funkce „SLOPE“ sloužící k výpočtu regresní směrnice přímky proložené body v prostředí Excel z hodnot p_{CO_2}/a_e , vyjadřující poměr parciálního tlaku a rovnovážné adsorpční kapacity a_e . Parametr b byl vypočítán pomocí převrácené hodnoty $a_{max} \cdot b$ zjištěné opět z hodnot p_{CO_2}/a_e za pomoci funkce „INTERCEPT“ sloužící k určení průniku závislé proměnné s osou y a za pomoci již zjištěné konstanty a_{max} . Pro model křivky a zjištění parametrů a_e byla využita linearizovaná rovnice (9) Langmuirovy adsorpční izotermy.

Konstanty získané linearizací Langmuirova modelu pro molekulové síto 13X použité pro grafické znázornění adsorpčních izoterm, společně s determinačním indexem R^2 jsou uvedeny v tabulce 10.

Tabulka 10: Hodnoty konstant a průměrné odchylny Langmuirovy izotermy

Hodnoty Langmuirovy adsorpční izotermy				
Teplota t [°C]	10	20	30	40
Max. adsorpční kapacita a_{max} [mmol/g]	3,64	3,49	2,8	2,56
Rovnovážná konstanta b [kPa ⁻¹]	0,0726	0,0458	0,0405	0,0377
Determinační index R^2	0,985	0,995	0,987	0,993

Molární hmotnost CO_2 $M_{\text{CO}_2} = 44,01 \text{ g/mol}$ umožnila adsorpční kapacitu přepočítat z hodnot g/g na mol/g a následně na mmol/g a obráceně. Za pomoci rovnice (7) popisující Langmuirův model adsorpční izotermy pro rovnovážnou kapacitu byly vytvořeny křivky pro všechny čtyři konstantní teploty. Výsledné adsorpční izotermy jsou vyneseny v grafu viz obrázek 16.



Obrázek 16: Grafické znázornění adsorpčních izoterm podle Langmuirova modelu

Z grafu je patrné, že při zvyšujícím se tlaku a klesající teplotě se zvyšuje množství adsorbovaného plynu. Důvodem je vztah teploty a kinetické energie molekul při určité teplotě. Při zvyšující se teplotě dochází ke vzniku nadbytečné energie, která má za následek rychlejší desorpci molekul z povrchu sorbentu a výsledkem je rovnovážný stav.

4.3.2 Freundlichův model

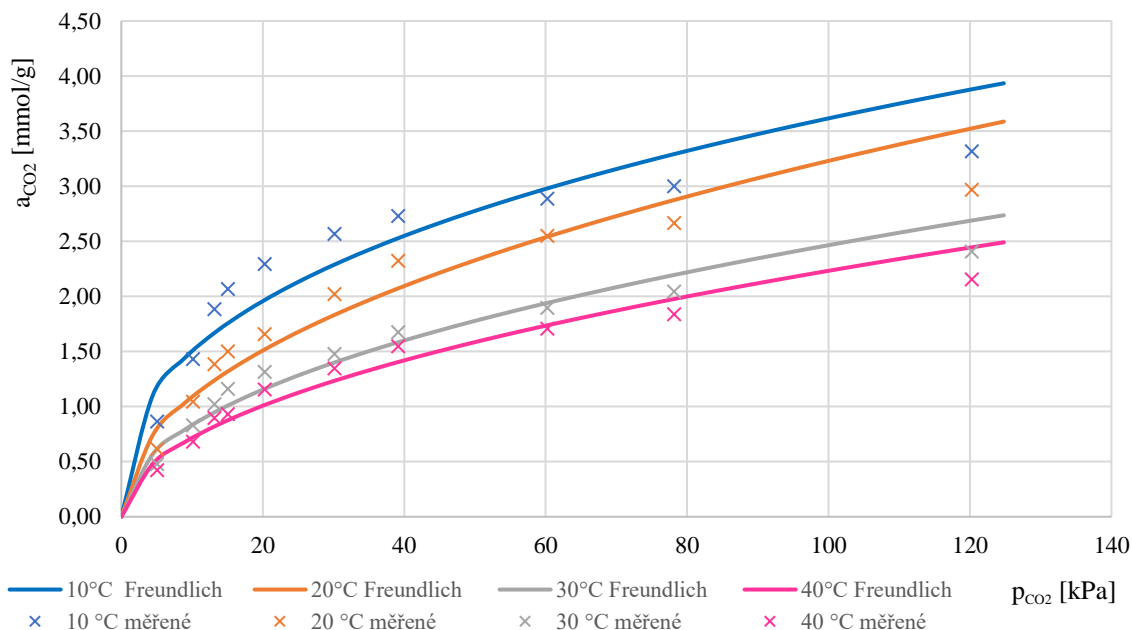
Dalším modelem, podle kterého byla bilancována rovnovážná adsorpční kapacita pro molekulové síto 13X, je Freundlichova adsorpční izoterma, která popisuje charakteristiku adsorpce pro heterogenní povrch. Při hodnocení parametrů byla použita linearizovaná rovnice (11) Freundlichovy izoterm, na kterou byla aplikována analýza pomocí řešitele v prostředí programu Excel a metoda nejmenších čtverců pro získání konstant k_{fr} a n_{fr} , které popisují průběh křivky. Aplikováním této metody, která minimalizuje součet čtverců rozdílů mezi pozorovanými a predikovanými hodnotami, byla snaha nalezení nejlepšího lineárního odhadu parametrů modelu. Výhody spočívají v snadném a relativně přesném

výpočtu parametrů modelu. Získané hodnoty konstant pro dané čtyři teploty jsou společně s determinačním indexem R^2 naměřených a vypočítaných dat uvedeny v tabulce 11.

Tabulka 11: Hodnoty konstant a průměrné odchylky Freundlichovy izotermy

Hodnoty Freundlichovy adsorpční izotermy				
Teplota t [°C]	10	20	30	40
Konstanta k_{fr} ($\cdot 10^{-4}$)	6,2427	3,6580	2,8098	2,2926
Konstanta n_{fr}	2,6215	2,1140	2,1205	2,0232
Determinační index R^2	0,870	0,918	0,953	0,949

Následně na základě rovnice (10) Freundlichovy adsorpční izotermy, byly pomocí těchto konstant vyhodnoceny adsorpční kapacity pro rovnovážný stav pro teploty 10 °C, 20 °C, 30 °C a 40 °C a byly vyneseny do grafu viz obrázek 17 společně s body naměřených hodnot.



Obrázek 17: Grafické znázornění adsorpčních izoterm podle Freundlichova modelu

4.3.3 Dubinin-Radushkevich model

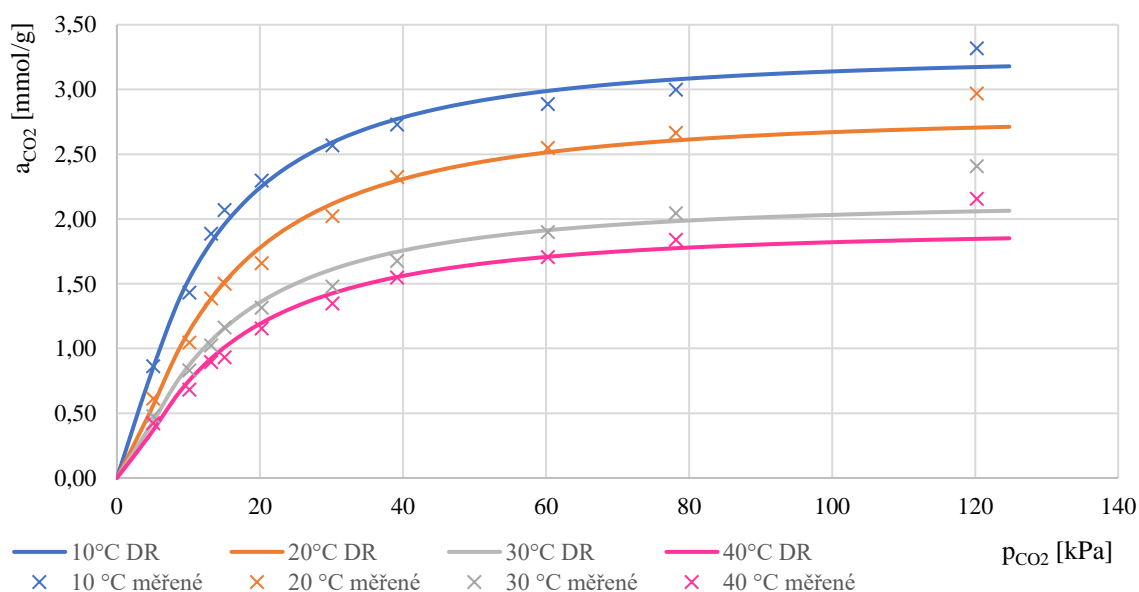
Posledním modelem, podle kterého byla posuzována rovnovážná adsorpční kapacita, je Dubinin-Radushkevichův model. Tento model nevyklučuje vícevrstvou adsorpci, avšak vychází z předpokladu plnění pórů adsorbátem, nikoli tvorbou aktivních center na již rovnoměrně adsorbované vrstvě. Pro vyhodnocení dat byla použita linearizovaná rovnice (15) DR modelu, kdy pomocí funkce „SLOPE“ a „INTERCEPT“ byly určeny konstanty K_{DR} a a_{max} z linearizovaných naměřených dat a Polanyiho sorpčního potenciálu obdobně jako u Langmuirovo modelu.

DR adsorpční izoterma se často používá k rozeznání mechanismu adsorpce, zda se jedná o fyzisorpci či chemisorpci podle volné energie adsorpce E , která byla určena dosazením konstanty aktivity K_{DR} do rovnice (12). Na základě vypočítaných hodnot E byl potvrzen předpoklad, že adsorpční mechanismus záchytu CO_2 na zeolitu 13X je fyzikálního charakteru, jelikož hodnota E je pro všechny zkoumané teploty výrazně nižší než mezní hranice 8 kJ/mol (viz kapitola 3.3.3). Volná energie adsorpce je společně s hodnotami konstant modelu a determinačním indexem R^2 udávající přesnost vyhodnocení naměřených a vypočítaných dat uvedena v tabulce 12.

Tabulka 12: Hodnoty konstant a průměrné odchylky Dubinin-Radushkevichovy izotermy

Hodnoty Dubinin-Radushkevichovy adsorpční izotermy				
Teplota t [°C]	10	20	30	40
Max. adsorpční kapacita a_{max} [mmol/g]	3,27	2,81	2,14	1,92
Konstanta aktivity K_{DR} [$\cdot 10^{-8} \text{mol}^2/\text{K}^2\text{J}^2$]	4,0279	4,3718	3,9263	3,7369
Determinační index R^2	0,984	0,981	0,950	0,955
Volná energie adsorpce E [kJ/mol]	3,52	3,38	3,57	3,66

Z vypočítaných konstant a parciálních tlaků byl sestrojen graf (viz obrázek 18) DR adsorpčních izoterm pro čtyři konstantní teploty a byl porovnán s poskytnutými daty. Z grafu lze vidět, že tento model pro oblast nižších tlaků je velmi podobný naměřeným hodnotám, avšak pro zvyšující se tlaky vykazuje vyšší odchylku způsobenou brzkou linearizací rovnovážné adsorpční kapacity, která se již při nižších parciálních tlacích začne přibližovat ke své maximální hodnotě.



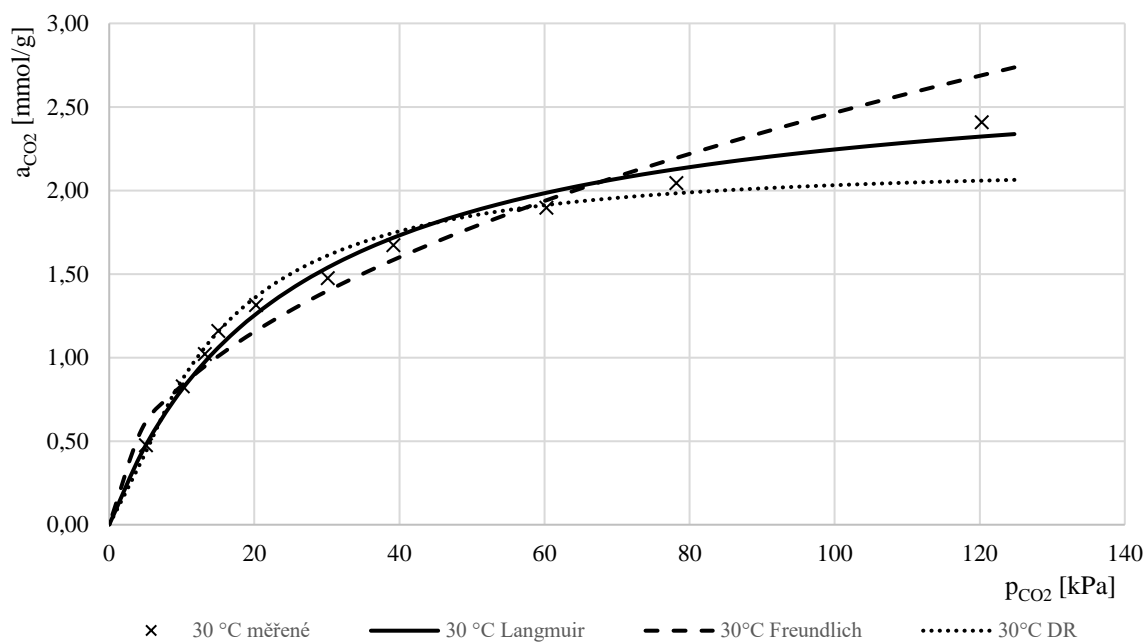
Obrázek 18: Grafické znázornění adsorpčních izoterm podle DR modelu

4.3.4 Porovnání modelů adsorpčních izoterm

Ve vytvořeném grafu na obrázku 19 lze vidět porovnání průběhu adsorpční izotermy pro teplotu 30 °C podle všech hodnocených modelů a body poskytnutých dat. Z důvodu přehlednosti grafu je zde uvedeno porovnání pouze pro jednu teplotu, avšak průběhy modelů adsorpčních izoterm pro ostatní teploty mají obdobný průběh. Při porovnání vyhodnocených výsledků adsorpčních izoterm pro všechny čtyři teploty na molekulovém sítu 13X se ukázalo, že Freundlichova izoterma není příliš vhodná pro popis adsorpce CO₂ na tomto materiálu. Výsledky se lépe shodují v případě Langmuirova a DR modelu. Tuto skutečnost podporuje i nejvyšší hodnota determinačních indexů R^2 , která u Langmuirova modelu dosahuje mírně vyšších hodnot než u DR modelu a výrazně lepších hodnot než Freundlichův model, viz tabulka 13.

Tabulka 13: Porovnání determinačních indexů modelů adsorpčních izoterm

Vyhodnocené determinační indexy R^2 jednotlivých modelů adsorpčních izoterm				
Teplota, t [°C]	10	20	30	40
Langmuirův model adsorpční izotermy	0,985	0,995	0,987	0,993
Freundlichův model adsorpční izotermy	0,870	0,918	0,953	0,949
DR model adsorpční izotermy	0,984	0,981	0,950	0,955



Obrázek 19: Grafické porovnání adsorpčních izoterm podle Langmuirova, Freundlichova a DR modelu

Nejpřesnějším modelem popisujícím adsorpci CO₂ na zeolitu 13X je Langmuirova adsorpční izoterma, která nejlépe kopíruje naměřená data v celkovém rozsahu, i přes mírně vyšší odchylku při nízkých parciálních tlacích (oproti DR adsorpční izotermě). Tato skutečnost dokládá předpoklad tvorby monovrstvy pro tento proces záchytu, ze kterého Langmuirova adsorpční izoterma vychází. Je tedy zřejmé, že s největší pravděpodobností dojde k zaplnění vnějšího povrchu sorbentu jednou vrstvou adsorbátu a následně se již další nebude sorbovat. Proto pro určování a_e v bilančních výpočtech (kapitola 4.6) je použit tento model. Freundlichova izoterma popisuje nestandardní adsorpční procesy a není omezena na monomolekulární vrstvy na povrchu sorbentu, proto se neshoduje s naměřenými daty.

4.4 Vliv vodní páry na adsorpci

4.4.1 Závislost koncentrace vodní páry na výstupní teplotě spalin

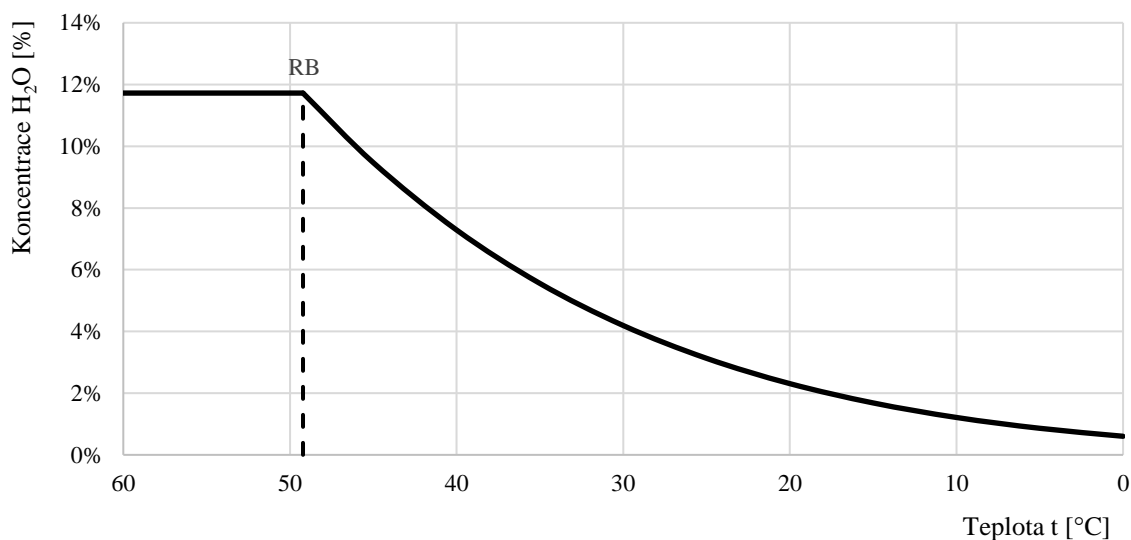
Tato kapitola se zabývá posouzením a bilancí koncentrace vodní páry vstupních spalin v závislosti na teplotě, na kterou jsou spaliny chlazeny před vstupem do adsorpčních kolon. Zároveň se věnuje posouzení negativního vlivu této vstupní koncentrace H₂O, jenž je závislá na výsledné teplotě zchlazených spalin, na adsorpční kapacitu sorbentu. Již byla konstatována hydrofilní povaha zeolitu 13X, a proto je zapotřebí spaliny před vstupem do adsorbéru zbavit vlhkosti, aby se zvýšila selektivita vůči CO₂, samotná účinnost adsorpce a minimalizoval se úbytek adsorpční kapacity pro další cykly.

Předpokládáme, že vstupní spaliny před vstupem do výměníku tepla, kde jim bude odebráno teplo, mají tlak roven atmosférické hodnotě, tedy $p_{atm} = 101\,325\text{ Pa}$ a jejich teplota za kotlem na vstupu do výměníku tepla je 150 °C. Jde o teplotu, ze které je potřeba spaliny chladit na požadovanou teplotu. Z předpokladů lze vypočítat parciální tlak vodní páry ve vlhkých spalinách pomocí objemové koncentrace H₂O ve vlhkých spalinách $\varphi_{H_2O}^{SV}$ uvedené v tabulce 8 a atmosférického tlaku p_{atm} pomocí rovnice (46).

$$p_{H_2O} = \varphi_{H_2O}^{SV} \cdot p_{atm} = 11\,878\text{ Pa} \quad (46)$$

Z parciálního tlaku vodní páry lze zjistit rosný bod spalin. Teplota rosného bodu spalin je taková teplota, při které vodní pára obsažená ve spalinách začne za příslušného tlaku kondenzovat. Při dosažení této teploty začíná vodní pára ve spalinách kondenzovat, a tudíž se začíná snižovat její objemová koncentrace i parciální tlak této složky v celkovém objemu. Tato teplota byla zjištěna pomocí databáze termofyzikálních vlastností Coolprop pro parciální tlak vodní páry ve spalinách p_{H_2O} na mezi syté kapaliny, respektive suchosti 0 a je rovna $t_{RB} = 49,215\text{ °C}$.

Obrázek 20 prezentuje závislost objemové koncentrace vodní páry ve spalínách na snižující se teplotě. Z grafu je zřejmé, že vstupní koncentrace vodní páry, a tedy i parciální tlak, který je na této hodnotě závislý, se nad teplotou rosného bodu nemění. Po dosažení teploty rosného bodu se začínají obě závislé veličiny snižovat. Bylo vyhodnoceno, že ani dochlazením spalín na teplotu 0 °C nebude dosažena nulová koncentrace H₂O ve spalínách. Lze však konstatovat, že při takové teplotě již nebude ve spalínách v podobě plynné. Pro zbavení se maximálního množství H₂O by měly být spaliny ideálně chlazeny na co nejnižší teplotu, tedy ideálně až na 0 °C.



Obrázek 20: Závislost koncentrace vodní páry ve spalínách na teplotě

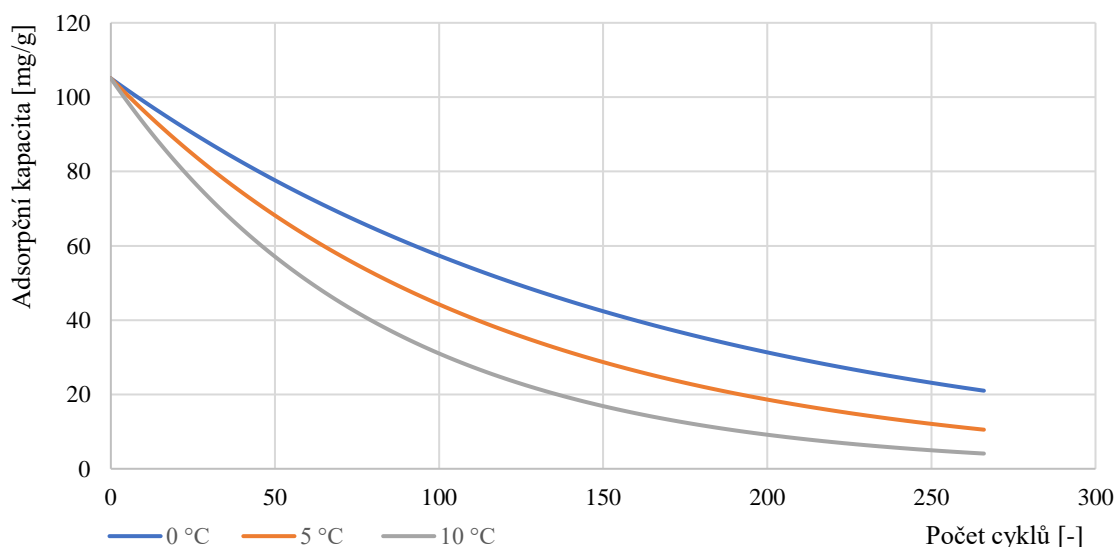
4.4.2 Vliv vstupní vlhkosti spalín a počtu cyklů na adsorpční kapacity

Bilanční výpočty v této a následujících kapitolách vycházejí z předpokladů a vstupních podmínek shrnutých v tabulce 14. Jedná se o podmínky a předpoklady, při kterých probíhá spalování a adsorpce a ovlivňují odečet rovnovážné adsorpční kapacity z adsorpční izotermy.

Tabulka 14: Vstupní podmínky a parametry bilančního výpočtu

Vstupní podmínky a parametry bilančního výpočtu		
Posuzované teploty	t_a [°C]	10, 20, 30, 40
Použitý model adsorpčních izoterm		Langmuirův model
Koncentrace CO ₂ v suchých spalínách	$\varphi_{CO_2}^{SS}$ [–]	0,1182
Adsorpční tlak v koloně	p_{ads} [kPa]	400
Parciální tlak CO ₂	p_{CO_2} [kPa]	47,3
Přebytek O ₂	O_2 [%]	8 %
Přebytek spalovacího vzduchu	α [–]	1,615

Jak již bylo zmíněno, ve VPSA režimu je prakticky nemožné se při regeneraci sorbentu přímým způsobem zbavit H_2O , která se společně s CO_2 zachytí na povrchu sorbentu. Z grafu viz obrázek 20 bylo odečteno, že při chlazení spalin před vstupem do kolony na $5\text{ }^\circ\text{C}$ je zbytková objemová koncentrace $0,86\%$. Za předpokladu adsorpce veškeré zbytkové vody ve spalinách to znamená, že pro následující cyklus adsorpce-desorpce má sorbent nižší hodnotu maximální adsorpční kapacity. Kapacita je oproti předchozímu cyklu snížena právě o hodnotu objemového zlomku vodní páry, která je obsažena ve spalinách vstupujících do adsorbéru. Adsorbent má odlišnou adsorpční kapacitu pro CO_2 a H_2O , avšak vstupní koncentrace vodní páry je oproti koncentraci oxidu uhličitého minimální, a proto se předpokládá zachycení veškerého množství vodní páry. S přibývajícimi cykly se adsorpční kapacita sorbentu bude snižovat až do fáze, kdy bude potřeba sorbent z kolony vyjmout a regenerovat ho za pomoci zvýšené teploty $120\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ pro jeho opětovné použití. Následující graf na obrázku 21 zobrazuje křivky úbytku maximální adsorpční kapacity se zvyšujícím se počtem cyklů v závislosti na teplotě, na kterou jsou spaliny chlazeny, a která ovlivňuje koncentraci H_2O ve spalinách vstupujících do adsorbéru. Porovnávaný pokles adsorpční kapacity je uveden pro zchlazení spalin na teploty $0\text{ }^\circ\text{C}$, $5\text{ }^\circ\text{C}$ a $10\text{ }^\circ\text{C}$. Pro ilustraci úbytku adsorpční kapacity byla maximální rovnovážná adsorpční kapacita odečtena z adsorpční izotermy pro $t_a = 20\text{ }^\circ\text{C}$, pro vstupní podmínky uvedené v tabulce 14.



Obrázek 21: Závislost adsorpční kapacity na počtu cyklů při dané vstupní vlhkosti spalin

Předpokládá se, že výsledná teplota chlazení spalin neovlivní adsorpční teplotu. Z grafu je zřejmé, že při chlazení spalin pouze na $10\text{ }^\circ\text{C}$ nebo $5\text{ }^\circ\text{C}$ bude adsorpční kapacita sorbentu s přibývajícimi cykly klesat rapidně rychleji než v případě chlazení až $0\text{ }^\circ\text{C}$. Přesto však i při chlazení na teplotu $0\text{ }^\circ\text{C}$ zůstává ve spalinách zbytková koncentrace H_2O , která se adsorbuje,

a též snižuje adsorpční kapacitu, i když výrazně pomaleji a prodlužuje využitelnost sorbentu pro více cyklů. Problémem však může být energetická náročnost procesu chlazení, přičemž s nižší požadovanou teplotou roste potřeba energie. Problematikou energetické náročnosti se zabývá kapitola 5.3.

4.5 Adsorpční kinetika

Při zkoumání adsorpční kinetiky bylo zjištěno, že vyhodnocení lze provést pouze při dostupnosti dat získaných pomocí gravimetrické metody, která nebyla při analýze sorbentu použita, a proto není dostatek podkladů pro její přesné určení. Pro predikci průběhu adsorpce z hlediska kinetiky byly proto použity rychlostní konstanty k_a z odborného článku [52], kde tato metoda byla použita pro identický sorbent při podobných podmínkách, jaké jsou uvažovány v případě této bilance a měření na experimentální jednotce. Je třeba poznamenat, že adsorpční kinetika velmi závisí na konkrétní distribuci pórů, morfologii a úpravě povrchu daného sorbentu, a proto se vypočítaný kinetický model může lišit od skutečnosti i při použití stejného typu materiálu.

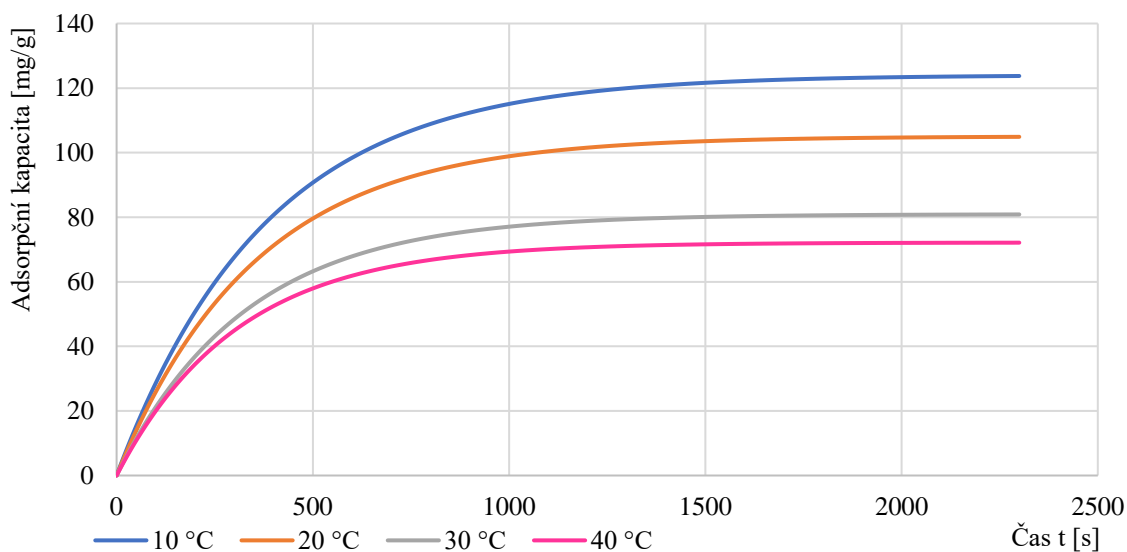
Pro výpočet adsorpční kinetiky je zapotřebí vycházet z konkrétního adsorpčního tlaku, podle kterého lze pomocí vstupní koncentrace CO_2 určit parciální tlak složky pomocí rovnice (44). Vycházíme ze stejných vstupních podmínek jako v předchozí kapitole 4.4.2. Použité rychlostní konstanty z odborného článku byly v první řadě aproximovány na vypočítaný parciální tlak CO_2 pro stejné teplotní úrovně adsorpce, pro které jsou vypočítané modely adsorpčních izoterm, ze kterých byla současně odečtena rovnovážná adsorpční kapacita. Vyhodnocené koeficienty včetně determinačních indexů rychlostní konstanty a_e jsou uvedeny v tabulce 15.

Tabulka 15: Hodnoty vstupních dat pro kinetiku adsorpce v závislosti na teplotě

Hodnoty rychlostní konstanty v závislosti na teplotě				
Teplota t [°C]	10	20	30	40
Rovnovážná adsorpční kapacita a_e [mg/g]	124,04	105,06	80,94	72,16
Rychlostní konstanta k_a [$\cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$]	2,68	2,83	3,04	3,25
Determinační index R^2	0,900	0,968	0,957	0,972

Pomocí známé rychlostní konstanty k_a lze zpětně dopočítat časový údaj trvání adsorpčního procesu. Pro výpočet byl použit model prvního řádu, který je popsán rovnicí (22) a využívá data uvedená v tabulce 15 k popisu adsorpční kinetiky. Pro jednovrstvou adsorpci CO_2 na zeolitu 13X udává tento model dostatečně přesné informace o adsorpční kinetice. Byl

sestrojen graf (viz obrázek 22), který porovnává adsorpční kinetiku z hlediska adsorpční kapacity pro různé teploty závislé na čase.

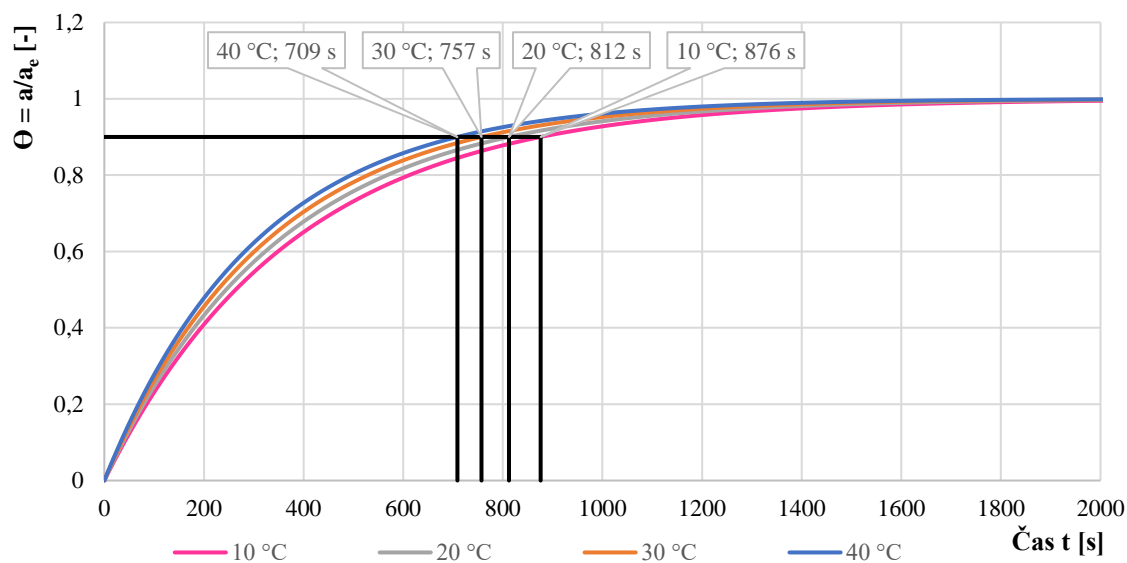


Obrázek 22: Graf adsorpční kinetiky pro čtyři adsorpční izotermy

Lze vidět postupné zkrácení časového úseku, za který je dosaženo rovnovážného stavu adsorpční kinetiky při zvýšení teploty. Oproti rovnovážné adsorpční kapacitě, která má s rostoucí teplotou klesající trend, má rychlost adsorpce opačný vývoj a adsorpce se s rostoucí teplotou zrychluje, což je způsobeno zvyšováním hodnot rychlostní konstanty k_a . Zvýšení rychlosti adsorpce s rostoucí teplotou lze vysvětlit tím, že vyšší teplota zvyšuje kinetickou energii molekul adsorbátu a to vede k častějším srážkám s povrchem adsorbentu, což zvyšuje pravděpodobnost, že molekuly adsorbátu překonají aktivační energii pro adsorpci. Narůstání počtu srážek molekul adsorbát-adsorbent vede k rychlejšímu dosažení rovnovážného stavu. Dosažení rovnovážného stavu zároveň ovlivňuje adsorpční kapacita sorbentu, která s rostoucí teplotou klesá. Je tedy důležité najít materiál, který bude dosahovat vysoké adsorpční kinetiky i při nízkých teplotách. Toto kritérium podle grafu na obrázku 22 molekulové síto 13X splňuje.

Jelikož nikdy nedojde k dosažení absolutně rovnovážného stavu, ale hodnoty se k němu budou limitně blížit, je zapotřebí si stanovit (např. procentuálně), do jaké míry adsorpční kinetiku hodnotit. Tento bod byl zvolen pro hodnotu obsazenosti povrchu sorbentu $\theta = 0,9$ jako pomyslná hranice mezi strmou částí křivky kinetiky, kde se s časem obsazenost sorbentu θ výrazně zvyšuje a lineární částí, kde již nenabývá výrazných změn. Pro tento případ byl vytvořen graf (viz obrázek 23) závislosti θ na čase t , ze kterého jsou vidět

vynesené časové údaje pro stejné $\theta = 0,9$, díky kterým lze následně odečíst z předchozího grafu (viz obrázek 22) aktuální adsorpční kapacitu pro daný časový údaj.



Obrázek 23: Graf závislosti obsazenosti povrchu sorbentu na čase s odečtem času při $\theta = 0,9$

4.6 Bilance výpočtového modelu adsorpce CO₂

4.6.1 Výpočet hmotnosti adsorbentu a předpoklady bilančního modelu

Ze známých rozměrů kolony a sytné hmotnosti molekulového síta 13X lze získat maximální hmotnost materiálu, která lze umístit do příslušné kolony. Předpokládáme rozměry kolony experimentální jednoty (viz kapitola 5.1 níže), aby mohly být výsledky tohoto bilančního modelu porovnány s měřením. Pomocí adsorpčních izoterm pro různé teploty (kapitola 4.3) a vstupního parciálního tlaku CO₂ lze zjistit rovnovážnou adsorpční kapacitu a_e v jednotkách g/g a mmol/g sorbentu pro dané podmínky, které byly uvedeny v tabulce 15. Ze známé hmotnosti sorbentu lze určit maximální možné množství zachyceného CO₂ v jedné koloně za jeden cyklus.

Pomocí rovnice (47) získáme maximální hmotnost sorbentu v jedné koloně m_{ads} . Objem pracovního prostoru kolony O_{PP} , který je ekvivalentní maximálnímu objemu sorbentu v koloně je roven $O_{PP} = 0,0556 \text{ m}^3$ (viz tabulka 20) a průměrná hustota molekulového síta 13X je rovna $\rho_{13X} = 720 \text{ kg/m}^3$ (viz tabulka 2).

$$m_{13X} = O_{PP} \cdot \rho_{13X} = \mathbf{40 \text{ kg}} \quad (47)$$

Hmotnost zachyceného CO₂ m_{CO_2} lze zjistit pomocí rovnice (48), která lze následně pomocí molární hmotnosti oxidu uhličitého převést na molární jednotky.

$$m_{CO_2} = m_{13X} \cdot a_e \quad [kg_{CO_2}; mol_{CO_2}] \quad (48)$$

4.6.2 Vyhodnocení zachyceného množství CO₂ a adsorpční kapacity

Výsledné maximální množství zachyceného CO₂ jsou společně s rovnovážnou adsorpční kapacitou pro konkrétní teplotní hladiny uvedeny v tabulce 16.

Tabulka 16: Maximální zachycené množství CO₂ v jedné koloně v závislosti na teplotě

Maximální zachycené množství CO ₂ v závislosti na teplotě					
Teplota	t [°C]	10	20	30	40
Adsorpční kapacita	a_e [g/g]	0,124	0,105	0,081	0,072
	[mmol/g]	2,818	2,387	1,839	1,640
Maximální zachycená hmotnost CO ₂	m_{CO_2} [kg _{CO₂}] [mol _{CO₂}]	4,97	4,21	3,24	2,89
		112,83	95,56	73,62	65,64

Maximální hmotnost zachyceného adsorbátu je uvažována pro maximální zaplnění rovnovážné adsorpční kapacity molekulového síta 13X ne pouze do průrazu, kdy je adsorbováno veškeré množství proudícího CO₂. Z toho plyne, aby byl sorbent maximálně nasycen, bude po průrazu přebytečné množství CO₂, které se již nebude sorbovat, odcházet společně s ostatními složkami spalin ponížené o částečné množství, které se bude stále zachytávat. Toto množství se od času průrazu bude snižovat, a tudíž se bude zvyšovat výstupní koncentrace CO₂, dokud nedosáhne vstupních hodnot.

Z tabulky 16 lze vyčíst, že rozdíl mezi potenciálem zachyceného plynu při 10 °C je téměř dvojnásobná, než pokud by adsorpce probíhala při 40 °C. Teplotu adsorpce v reaktoru mimo jiné ovlivňuje i uvolňované adsorpční teplo, které teplotu zvyšuje a tím snižuje účinnost adsorpce. Navíc znemožňuje průběh adsorpce za konstantní teploty, proto by bylo vhodné zařídit odvod tepla z reaktoru, například pomocí duplikátorového pláště nebo jiným způsobem.

4.6.3 Vyhodnocení maximálního možného průtoku spalin

Za předpokladu hmotnosti sorbentu $m_{ads} = 40 \text{ kg}$ v koloně, byl pomocí rychlostní konstanty a adsorpčního kinetického modelu prvního stupně, řešeného v kapitole 4.5, počítán maximální možný průtok spalin tak, aby na sorbentu byl zachytáván veškerý adsorbát. Z tabulky 16 byla odečtena maximální množství zachyceného CO₂. Doba potřebná k dosažení 90% obsazenosti sorbentu, určená kinetickým modelem, byla použita k přepočtu těchto množství na požadovaný průtok plynu. Výsledkem je průtok spalin v Nm³/h se známou koncentrací CO₂, který je pro danou teplotu adsorpce, a tedy rovnovážnou kapacitu sorbentu potřebný k přivedení daného množství CO₂ do adsorpčního reaktoru. V tabulce 17

jsou pro teploty adsorpce uvedeny časy z kinetického modelu a maximální možné průtoky spalin, které adsorpční kinetika umožňuje, aby byla dodržena podmínka zachytu veškerého CO₂ až do času průrazu.

Tabulka 17: Maximální průtoky podle adsorpční kinetiky pro veškerý záchyt CO₂

Maximální možný průtok spalin pro veškerý záchyt CO₂				
Teplota t [°C]	10	20	30	40
Kinetický čas t [s]	876	812	757	709
Max průtok CO ₂ $\dot{V}_{CO_2 max}$ [Nm ³ /h]	10,3	9,4	7,8	7,4
Max. průtok spalin $\dot{V}_{spal max}$ [Nm ³ /h]	87,4	79,8	66,0	62,8

Parametry adsorpce a spalování, jako je průtok spalin a adsorpční teplota, významně ovlivňují časovou dynamiku a množství zachyceného adsorbátu. Při fyzikální adsorpci probíhá zachytávání molekul CO₂ prakticky okamžitě, což by vedlo k relativně vysokým průtokům. Rychlost celého adsorpčního procesu je však řízena vždy tím nejpomalejším dějem a může být omezena rychlostí, jakou se molekuly adsorbátu dostávají na povrch adsorbentu, tedy procesem difuze.

Výsledky ukazují, že správná kombinace průtoku a teploty může výrazně zlepšit adsorpční kapacitu sorbentu a zajistit, že koncentrace CO₂ na výstupu bude minimální po co nejdelší dobu. Z výsledku tedy vyplývá, že by volený průtok měl být dostatečně velký, aby byl časový interval procesu co možná nejkratší, ale zároveň ne vyšší, než je průtok daný adsorpční kinetikou, jelikož následně nebude proces efektivně zachycovat veškeré CO₂. Tento přístup je nezbytný pro efektivní návrh a klíčový pro dlouhodobý a ekonomický provoz adsorpčních systémů pro zachytávání CO₂. Při volbě nižšího průtoku spalin dochází k účinné adsorpci veškerého CO₂ až do doby průrazu. To znamená, že koncentrace CO₂ na výstupu z adsorpční kolony bude nulová až do tohoto okamžiku. Při nižších průtocích se zvyšuje kontaktní doba mezi spalinami a sorbentem, což zlepšuje účinnost zachytávání CO₂. Navíc adsorpční kinetika naznačuje, že volba teploty má také zásadní význam. Vyšší teploty mohou snižovat účinnost adsorpce, protože fyzikální adsorpce je exotermní proces a zvýšená teplota může vést k desorpci již zachyceného CO₂. Proto je klíčové optimalizovat nejen průtok, ale i teplotu spalin, aby byla dosažena maximální účinnost adsorpčního procesu.

4.6.4 Vyhodnocení času adsorpce v závislosti na průtoku spalin

Pro bilanci a optimalizaci procesu adsorpce jsou v tabulce 18 porovnány časy pro konkrétní zvolené průtoky spalin. Je třeba zdůraznit, že výpočet doby trvání vychází z dosažení rovnovážných adsorpčních kapacit, kterých se při běžném provozu a snaze zachytit veškerý CO_2 nedosahuje. V reálných provezech adsorpce trvá pouze do průrazu, přičemž po dosažení je proces zastaven, poté nastává proces desorpce a zároveň adsorpce začíná na jiné koloně. Časy průrazu lze bohužel určit pouze z vyhodnocení experimentálních dat, jelikož silně závisí na mnoha faktorech, jako je geometrie kolony, konkrétní podmínky adsorpce, tlak, průtok spalin, průběh teplot, velikost adsorpčního tepla či morfologie sorbentu. Průtoky spalin byly voleny tak, aby nepřesáhly maximální průtok spalin učený kinetikou adsorpce, aby bylo možné je porovnat s měřením na experimentálním zařízení. Dále je čas adsorpce vyhodnocen na základě průtoku CO_2 a spalin, který odpovídá času absolutního nasycení sorbentu. Pro porovnání časů byly zvoleny průtoky spalin v rozmezí 5–50 Nm^3/s , aby byl pokryt větší rozsah průtoků a zároveň splnily podmínku maximálního průtoku, který byl určen kinetikou procesu. Výsledné časy adsorpcí jsou uvedeny pro jednotlivé průtoky a teploty.

Tabulka 18: Časy dosažení rovnováhy v závislosti na průtoku a teplotě adsorpce

Časy dosažení zaplnění kapacity sorbentu pro různé průtoky							
$\dot{V}_{\text{spal}} [\text{Nm}^3/\text{h}]$	$\dot{V}_{\text{CO}_2} [\text{Nm}^3/\text{h}]$	$\dot{m}_{\text{CO}_2} [\text{kg}/\text{h}]$	Čas t [min] pro různé teploty				
			10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	
5	0,59	1,17	255	216	166	148	
10	1,18	2,34	128	108	83	74	
20	2,36	4,67	64	54	42	37	
30	3,54	7,01	42	36	28	25	
40	4,73	9,34	32	27	21	19	
50	5,91	11,68	26	22	17	15	

Z tabulky 18 vyplývá, že čím vyšší průtok spalin, tím kratší doba adsorpce. Pro efektivní využití systému by bylo vhodné se co nejvíce přiblížit maximálnímu průtoku, který byl vyhodnocen za pomoci adsorpční kinetiky. To samé nelze říci o teplotě, kdy se sice při zvýšení teploty sníží čas procesu, avšak to je ovlivněno snížením hodnoty adsorpční kapacity sorbentu, a to je nežádoucí důsledek vyšší teploty. Lze tedy konstatovat, že nejlepší kombinací je zachování či snížení adsorpčních teplot na co nejnižší hodnotu a zároveň zvýšení průtoku spalin na dovolené maximum.

4.6.5 Bilance adsorpce pro různé parametry adsorpce a spalování

V této kapitole jsou použity stejné postupy jako v předchozích kapitolách, avšak zkoumají různé kombinace vstupních podmínek pro porovnání vlivu jednotlivých parametrů na proces adsorpce. Bylo naznačeno, že adsorpční proces je ovlivněn velkým množstvím faktorů a podmínek. Již způsob spalování ovlivňuje následný vývoj adsorpce, neboť na zvolený přebytek vzduchu ve spalinách je vázaná koncentrace CO₂, na které závisí parciální tlak složky, jenž určuje rovnovážnou adsorpční kapacitu sorbentu, a tedy i výsledné množství CO₂, které je sorbent schopen pojmout. Kromě objemové koncentrace složky ve spalinách je její parciální tlak při adsorpci ovlivněn samozřejmě i voleným přetlakem, proto jsou v následující tabulce 19 rozpracovány a porovnány množství zachyceného CO₂ v závislosti na volbě procesu spalování a absolutním tlaku v adsorpční koloně. Vstupní přebytky O₂ byly nastaveny v rozsahu 0–9 %, kde 0 % reprezentuje dokonalé spalování bez přebytku vzduchu, ($\alpha = 1$) a 9 % odpovídá $\alpha = 1,75$ podle rovnice (39). Adsorpční tlaky byly zvoleny tak, aby odpovídaly podmínkám VPSA režimu, tedy adsorpce při tlaku vyšším než atmosférický. Byly zvoleny tři úrovně tlaku: 1,5 bar(a), což představuje nízký přetlak v adsorpčním reaktoru, 5 bar(a), což je maximální povolený tlak v adsorpční koloně experimentální jednotky a 3 bar(a) jako přibližná střední hodnota.

Tabulka 19: Závislost zachyceného CO₂ na tlaku a teplotě adsorpce a přebytku spalovacího vzduchu

Hmotnost CO₂ zachycené na sorbentu při daných podmínkách					
Tlak v adsorbéru: 1,5 bar(a)					
Přebytek spalovacího vzduchu	α [–]	1	1,167	1,4	1,75
Koncentrace CO ₂	$\varphi_{CO_2}^{SS}$ [%]	19,25	16,45	13,67	10,89
Parciální tlak CO ₂	p_{CO_2} [kPa]	19,5	16,7	13,8	11,0
Hmotnost zachyceného CO ₂ při dané teplotě adsorpce	10 °C m_{CO_2} [kg]	4,34	4,12	3,84	3,48
	20 °C m_{CO_2} [kg]	3,50	3,26	2,98	2,63
	30 °C m_{CO_2} [kg]	2,66	2,47	2,24	1,96
	40 °C m_{CO_2} [kg]	2,35	2,17	1,97	1,72
Tlak v adsorbéru: 3 bar(a)					
Přebytek spalovacího vzduchu	α [–]	1	1,167	1,4	1,75
Koncentrace CO ₂	$\varphi_{CO_2}^{SS}$ [%]	19,25	16,45	13,67	10,89
Parciální tlak CO ₂	p_{CO_2} [kPa]	57,7	49,3	41,0	32,7
Hmotnost zachyceného CO ₂ při dané teplotě adsorpce	10 °C m_{CO_2} [kg]	5,18	5,01	4,80	4,51
	20 °C m_{CO_2} [kg]	4,46	4,26	4,01	3,69
	30 °C m_{CO_2} [kg]	3,46	3,29	3,08	2,81
	40 °C m_{CO_2} [kg]	3,1	2,93	2,74	2,49

Tlak v adsorbéru: 5 bar(a)					
Přebytek spalovacího vzduchu	α [-]	1	1,167	1,4	1,75
Koncentrace CO ₂	$\varphi_{CO_2}^{SS}$ [%]	19,25	16,45	13,67	10,89
Parciální tlak CO ₂	p_{CO_2} [kPa]	96,2	82,2	68,3	54,5
Hmotnost zachyceného CO ₂ při dané teplotě adsorpce	10 °C m_{CO_2} [kg]	5,61	5,50	5,34	5,12
	20 °C m_{CO_2} [kg]	5,01	4,86	4,65	4,39
	30 °C m_{CO_2} [kg]	3,93	3,80	3,62	3,39
	40 °C m_{CO_2} [kg]	3,54	3,41	3,25	3,03

Z tabulky 19 je zřejmé, že tlak adsorpce výrazně ovlivňuje množství zachyceného oxidu uhličitého. Vyšší tlak umožňuje sorbentu dosáhnout vyšší kapacity a zachytit více CO₂. Tlak je však omezen konstrukčními limity adsorpčního reaktoru a vyšší tlak rovněž zvyšuje energetické nároky na jeho vytvoření. Dalším klíčovým parametrem je volba přebytku vzduchu, při nižších hodnotách přebytku vzduchu dosahuje adsorpce vyšších hodnot zachytu CO₂. Efektivnější adsorpce při nižším přebytku vzduchu však může být spojena s vyššími riziky, která se pojí s touto volbou spalovacího vzduchu. Optimalizace těchto parametrů je klíčová pro dosažení maximální účinnosti adsorpčního procesu.

Tlak má u desorpce opačný vliv než u adsorpce, tedy desorpce je účinnější při nižším tlaku. Ve vakuově podpořeném adsorpčním režimu (VPSA) se při desorpci výrazně snižuje parciální tlak CO₂, což umožňuje uvolnit větší množství zachyceného CO₂ z povrchu adsorbentu. Vytvoření podtlaku v koloně zajišťuje efektivnější evakuaci, čímž se minimalizuje zbytkové množství adsorbovaného plynu a zvyšuje se výtěžnost čistého CO₂. Jelikož se evakuací desorbují větší množství CO₂, regenerace sorbentu před dalším cyklem je výrazně snazší a kratší.

Kombinace vysokého tlaku při adsorpci a nízkého tlaku při desorpci zvyšuje čistotu CO₂ a zlepšuje využití adsorbentu, což činí VPSA atraktivní volbou pro průmyslové aplikace, ačkoli může být spojen se složitějším systémem a vyššími energetickými náklady. Optimalizace podmínek vakua, jako je míra podtlaku a doba evakuace, je klíčová pro maximální účinnost regenerace sorbentu. Teoretické vyhodnocení desorpce je značně náročné a často neodpovídající. Zahrnuje složitost interakcí mezi různými plyny při desorpci, variabilitu vlastností sorbentu a vliv okolních podmínek, jako je tlak a teplota. Tyto faktory ztěžují vytvoření úplného teoretického modelu. Proto jsou nezbytné empirické testy, které umožňují konkrétní měření a experimenty, aby bylo možné optimalizovat proces a dosáhnout požadovaných výsledků.

5 Experimentální část

Bilanční část diplomové práce byla věnována popisu a simulaci dat adsorpce, které z části vycházejí a byly uzpůsobeny pro experimentální jednotku, která je postavena v laboratořích ČVUT, Juliska. Tato kapitola se zabývá popisem tohoto zařízení a porovnání simulovaných dat z bilančního modelu s prvními experimenty, které byly provedeny na tomto zařízení. Jedná se o zařízení, které pomocí molekulového síta 13X v pevném loži zachytává CO₂ ze spalin, jejichž část je odebírána z fluidního kotle o výkonu 500 kW, ve kterém se spaluje pevné palivo, konkrétně pro experimentální měření byly použity smrkové pelety, stejně jako v bilančních výpočtech. Pro případný kontinuální provoz adsorpce, desorpce a regenerace byly postaveny 3 kolony, které mohou být naplněny sorbentem.

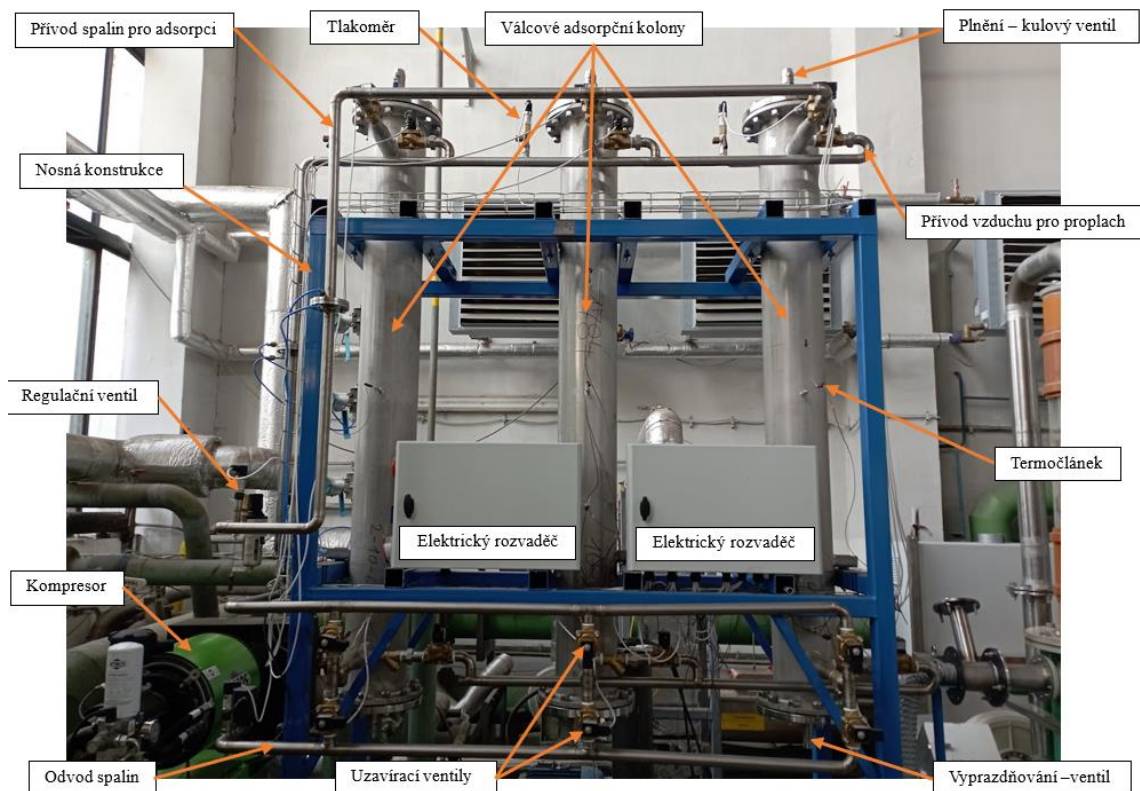
5.1 Popis experimentální adsorpční jednotky

Na adsorpční jednotce v současné době probíhají měření na zeolitu 13X, přičemž do budoucna jsou plánované testy nově připravovaných a komerčně dostupných typů adsorbentů na bázi aktivního uhlí a zeolitů. Navržená adsorpční jednotka využívá pevného lože adsorbentu s kontinuálním průtokem spalin a pracuje v režimu VPSA. To znamená, že adsorpce probíhá za přetlaku a nízké teploty a desorpce probíhá za podtlaku, který je zajištěn vývěvou evakuující adsorbovaný CO₂ z kolony.

Adsorpční systém se skládá z několika klíčových částí. Začínáme předúpravou spalin, následuje samotný proces v třech adsorpčních kolonách a doplňkové prvky pro adsorpci a desorpci, jako jsou ventily, zpětné klapky, potrubní systém a vývěva pro odstranění plynu z kolon. Důležitou součástí je také zařízení zajišťující automatizovaný a bezpečný provoz.

Před samotným procesem adsorpce jsou spaliny, které vystupují z kotle, hnány do cyklonového odlučovače pro jejich odprášení a následně jsou vedeny přes filtr pro jejich dočištění od tuhých znečišťujících látek. Po procesu čištění je odebíráno požadované množství spalin, které je vedeno přes další předúpravu spalin pro potřeby adsorpce. Tato část systému obsahuje dva deskové výměníky tepla, kde jsou spaliny zbaveny vodní páry pomocí kondenzace a ochlazeny na požadovanou teplotu. Oba deskové výměníky jsou zapojeny v protiproudém uspořádání. V prvním deskovém výměníku předávají spaliny teplo vodě. Druhý VT je připojen na recirkulační chladič s ethylenglykolem jako chladičem, díky čemuž jsou spaliny dochlazeny, zbaveny vlhkosti a připraveny pro vstup do kompresoru. Pro oba výměníky tepla je zřízen odvod kondenzátu. Použité molekulové síto 13X je velmi náchylné na vlhkost, která výrazně snižuje adsorpční kapacitu a dochází tak k jeho znehodnocování a snižování účinnosti zachytu.

Ochlazené spaliny zbavené vlhkosti a pevných znečišťujících látek jsou šroubovým kompresorem stlačeny na tlak přibližně 8 bar a jsou akumulovány v jeho vzdušníku. Tlak spalin vystupující z kompresoru je následně pomocí regulačního ventilu zregulován na maximálně 5 bar. 5 barů je maximální hodnota tlaku navrženého zařízení. Za kompresorem je zapojen odvod zbytkového kondenzátu pro zbavení se zbytkové vody, která se ve spalinách nachází v nízké objemové koncentraci i po procesu kondenzace ve výměnících tepla. Předpokládané množství odebíraných spalin vstupujících do adsorpčních kolon je uvažováno v rozsahu 5–50 Nm³/h při jejich vstupní teplotě 0-5 °C.



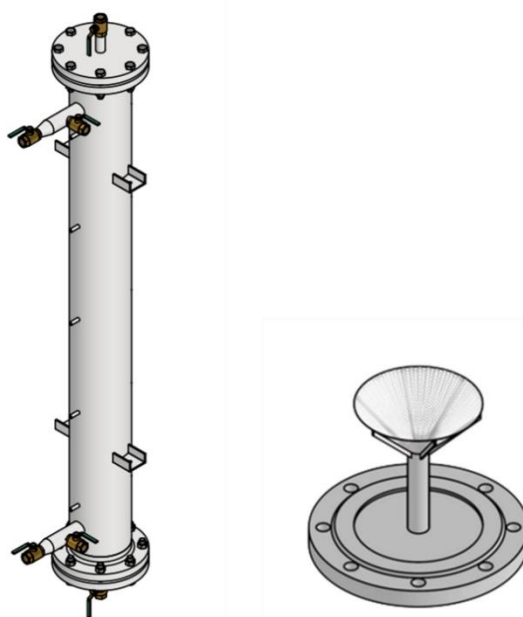
Obrázek 24: Popis částí laboratorní adsorpční jednotky

Na obrázku 24 je znázorněna samotná adsorpční jednotka s popisky jednotlivých komponent. Adsorpční jednotka se skládá ze tří paralelně řazených kolon, aby mohly současně probíhat procesy adsorpce oxidu uhličitého, desorpce a regenerace sorbentu. Z předcházející rešerše však bylo zjištěno, že časový průběh adsorpce, desorpce a regenerace sorbentu se liší a při současném provozu kolon budou tyto časy odlišné. Adsorpční kolony jsou konstruovány z nerezových válců DN 200 PN 10 a jsou opatřeny potřebnou regulací pro správný a bezpečný provoz a aparáty pro měření teploty a tlaku. Specifikace a rozměry adsorpčních kolon jsou vypsány v tabulce 20.

Tabulka 20: Rozměry a parametry adsorpčních kolon

Adsorpční kolony	
Počet kolon	3
Režim	Pevné lože, průtočný
Materiál kolony	Nerezová ocel
Vnitřní délka, l	2 m
Jmenovitá světlost, DN	200
Objem kolony, O_c	0,0672 m ³
Objem prázdného prostoru	0,0116 m ³
Objem pracovního prostoru, O_{PP}	0,0556 m ³
Jmenovitý tlak, PN	PN 10

Na vrchním a spodním víku každé kolony je instalován kulový ventil pro možné plnění a vyprazdňování adsorbentu z válce. Z tabulky 20 lze vidět, že objem kolony je jiný než objem pracovního prostoru kolony, je to z důvodu, že spodní i vrchní příruby armatury jsou vybaveny kuželovými síty (obrázek 25), které znemožňují úlet adsorpčního materiálu společně s proudícími spalinami mimo pracovní prostor. Společně s kuželovými síty je na obrázku 25 zobrazen 3D model adsorpční kolony.



Obrázek 25: 3D model adsorpční kolony B (vlevo); model příruby válcové kolony se sítou (vpravo)

Kolona B je opatřena termočlánky v pěti úrovních, které jsou ve stěně válce umístěné v návarcích nad sebou, a to z důvodu přesnějšího a podrobnějšího zkoumání průběhu teplot při procesu adsorpce uvnitř kolony. Tyto návarky mají mezi sebou rozteč 400 mm a první z nich se nachází 200 mm pod horní přírubou. Kolona A a C mají oproti koloně B termočlánky pouze ve dvou úrovních, a to v polovině délky válce a ve spodní části. Na každé

úrovni jsou umístěny 2 termočlánky, kdy jedním je měřena teplota na vnitřní stěně válce a druhým v adsorpčním loži.

Kolony jsou zavěšeny pomocí patek na pevné ocelové konstrukci tvořené ze čtvercových profilů, která umožňuje umístit pod jednotlivé kolony nádobu při vyprazdňování sorbentu z válců. Na této konstrukci jsou umístěny elektrické rozvaděče, ze kterých jsou vyvedeny kabely k jednotlivým ventilům a měřičům pro dálkové ovládání a měření. Na jednotlivých vstupních i výstupních trasách spalin jsou nainstalovány tlakoměry pro měření tlaku v potrubí. Před a za přírubami potrubí je vždy zaveden regulátor tlaku pro vyrovnávání tlaku a měření těsnosti trubkových spojů.

5.1.1 Kompresor



Obrázek 26: Ilustrační fotografie kompresoru Atmos Albert E.80 VS Vario

Vybraný kompresor pro stlačení spalin je šroubový kompresor Atmos Albert E.80 Vario se vzdušníkem a sušičkou, jehož ilustrační fotka je uvedena na obrázku 26. Štítkové hodnoty a parametry potřebné pro energetickou bilanci jsou uvedeny v tabulce 21. Kompresor je primárně určen pro stlačování vzduchu, ovšem spaliny zbaveny pevných znečišťujících látek by na jeho provoz neměly mít negativní vliv.

Tabulka 21: Technické parametry kompresoru

Kompresor	
Model	Atmos Albert E.80 Vario
Sací výkon	1500 l/min.
Příkon motoru	7,5 kW
Maximální provozní přetlak	9 bar
Velikost vzdušníku	270 l
Otáčky	2328-1746 ot./min.
Hmotnost	210 kg
Napětí	400 V

5.1.2 Recirkulační chladič kapalin



Obrázek 27: Ilustrační fotografie chladičí jednotky CHW T130

Pro chlazení spalin a kondenzaci vodní páry byla použita monobloková chladičí jednotka typu CHW T130, která je určena pro chlazení průmyslových zařízení a technologických procesů. Ilustrační fotografie chladiče je uvedena na obrázku 27. Jednotka obsahuje kompresorovou a kondenzační jednotku, deskový výparník, čerpadlo, hydraulickou zásobní nádrž a řídicí systém. Jako chladičí kapalina byl použit etylenglykol. V tabulce 22 je uvedena základní specifikace chladiče.

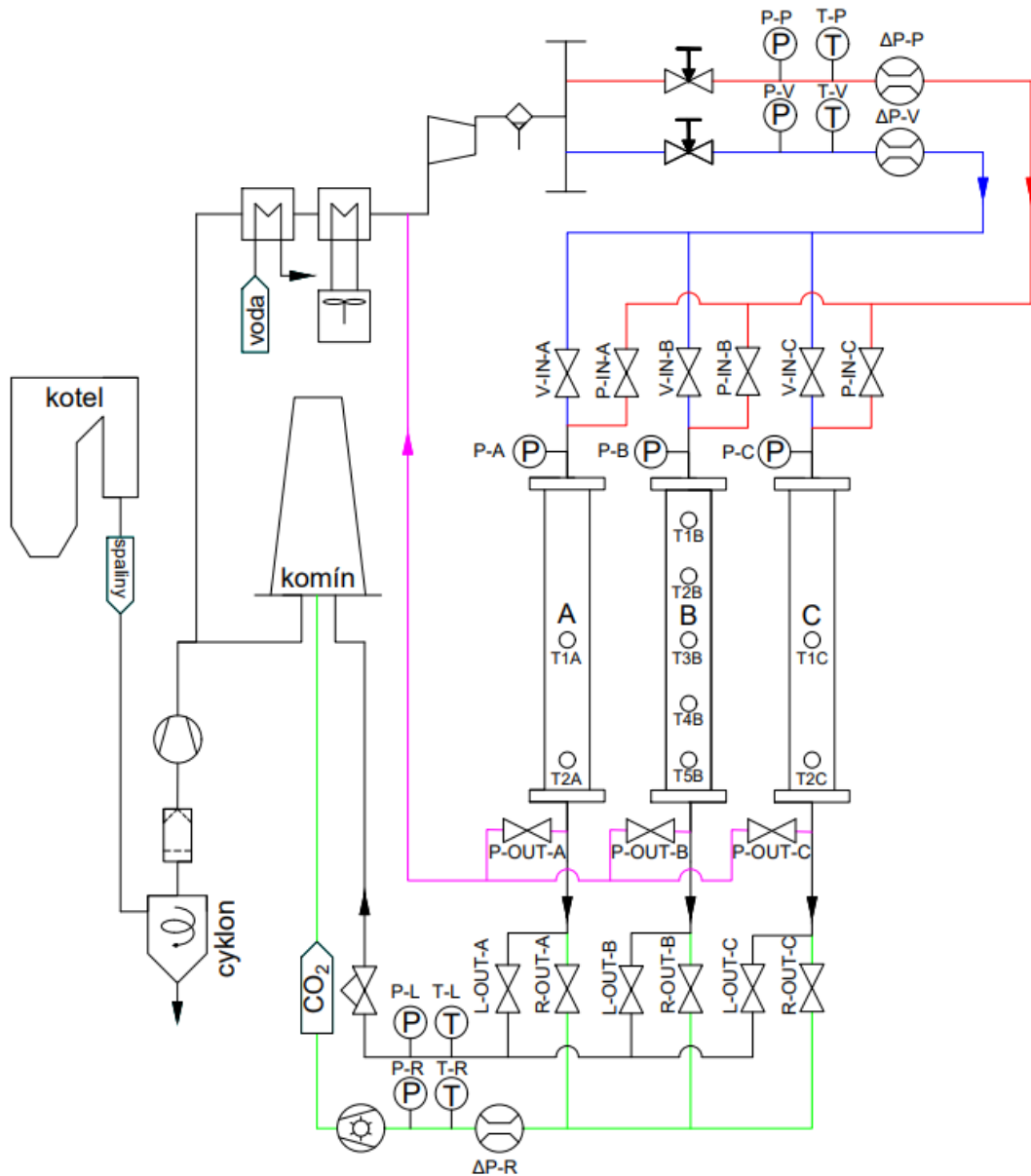
Tabulka 22: Specifikace recirkulačního chladiče kapalin

Recirkulační chladič kapalin	
Model	CHW T130
Chladičí kapalina	etylenglykol
Připojení	400/3/50 V/1/Hz
Chladičí kapacita, Q_N	13 000 W
Teplo (pro 2 bar standard), P_N	3300 W
Maximální příkon, P_{max}	5560 W
Efektivní kapacita, k	60 l
Průtok chladičího vzduchu, m_{air}	4 200 m ³ /h
Chladičí faktor, COP	3,94

Chladičí faktor chladiče uvedený v tabulce 22 byl vypočítán rovnicí (49) pomocí hodnot chladičí kapacity a příkonu uvedených v téže tabulce.

$$COP = EER = \frac{Q_N}{P_N} = 3,94 \quad (49)$$

5.2 Schéma adsorpční jednotky



Obrázek 28: Schéma zapojení adsorpčních kolon

Obrázek 28 představuje schéma zapojení adsorpční jednotky spolu s označením jednotlivých ventilů a procesu předúpravy spaliny. Ve schématu jsou znázorněny dvě vstupní a tři výstupní větve pro každou kolonu. Jednotlivé trasy jsou ve schématu odlišeny pomocí barev. Vstupní modrá sekce tzv. „tlakovací“ je určena pro odebrání spaliny k adsorpci, ve které je pomocí redukčního ventilu tlak spaliny z kompresoru zredukován na požadovanou hodnotu (max. 5 bar) a následně vchází do kolony. Adsorpce probíhá vždy pouze na jedné koloně, tudíž přístupu spaliny do dalších dvou je pomocí ventilů zamezeno. Pokud probíhá adsorpce například v koloně A, vstupní ventily V-IN-B a V-IN-C jsou zavřeny. Otevřeny jsou pouze

ventily V-IN-A a L-OUT-A na černé větvi (tzv. „lean“) pro kontinuální průtok spalin. Adsorpce na koloně bude probíhat do té doby, dokud nezačne být na analyzátoru výstupních spalin z kolony detekován CO_2 (pro potřeby experimentu může být proces ukončen i v jiných časech a vyšších koncentracích CO_2 na výstupu). Přítomnost oxidu uhličitého ve výchozích spalinách znamená dosažení průrazu a postupné zvyšování výstupní koncentrace CO_2 až do dosažení rovnovážného stavu, tedy vyrovnání vstupní a výstupní koncentrace. Po dosažení průrazu se účinnost adsorpce snižuje, jelikož je sorbent naplněn z určitého množství, a již nedokáže adsorbovat veškerý CO_2 , který proudí skrz kolonu a nezachycený odchází pryč. V okamžiku průrazu se uzavře vstupní ventil V-IN-A a ventil L-OUT-A, skrz který byly vypouštěny chudé spaliny zbavené oxidu uhličitého do komína. Následně bude otevřen ventil R-OUT-A a pomocí podtlaku ve válci vytvořeného vývěvou bude adsorbovaný plyn vevakuován zelenou větví tzv. „rich“ přes analyzátor CO_2 pro určení jeho koncentrace. Po procesu desorpce zachyceného plynu se ventil R-OUT-A opět uzavře, otevře se P-IN-A na červené trase a nastane proces proplachování a čištění adsorbentu vzduchem, který zregeneruje sorpční materiál a odvede zbytkové zachycené množství CO_2 .

Možnost proplachu neboli regenerace sorbentu je řešen pomocí proudícího vzduchu červenou větví, který procházejí skrz naplněnou kolonu za atmosférického tlaku. Růžová trasa měla sloužit pro recirkulaci spalin pro regeneraci sorbentu, které měly odcházet zpět před kompresor a mohly být připraveny pro další využití. Z důvodu volby proplachu pomocí vzduchu, zůstává tato větev prakticky nevyužita, avšak je připravena pro případ regenerace pomocí spalin za atmosférického tlaku.

Během procesu desorpce a proplachování na koloně A, může na zbylých reaktorech B a C probíhat adsorpční proces obdobně jako u válce A. Tabulka 23 prezentuje otevření a uzavření ventilů pro jednotlivé dílčí procesy cyklu na různých kolonách. V prvotní fázi bude jednotka pracovat pouze na jedné naplněné koloně, než bude optimalizován kontinuální provoz všech tří kolon.

Tabulka 23: Poloha ventilů při jednotlivých procesech cyklu pro různé kolony při kontinuálním průběhu

Poloha ventilů pro průběhy cyklů na adsorpčních kolonách					
Kolona A: adsorpce; Kolona B: desorpce; Kolona C: proplach					
V-IN-A	ON	V-IN-B	OFF	V-IN-C	OFF
P-IN-A	OFF	P-IN-B	OFF	P-IN-C	ON
P-OUT-A	OFF	P-OUT-B	OFF	P-OUT-C	OFF
R-OUT-A	ON	R-OUT-B	OFF	R-OUT-C	OFF
L-OUT-A	OFF	L-OUT-B	ON	L-OUT-C	ON

Kolona A: Desorpce; Kolona B: proplach; Kolona C: adsorpce					
V-IN-A	OFF	V-IN-B	OFF	V-IN-C	ON
P-IN-A	OFF	P-IN-B	ON	P-IN-C	OFF
P-OUT-A	OFF	P-OUT-B	OFF	P-OUT-C	OFF
R-OUT-A	OFF	R-OUT-B	OFF	R-OUT-C	ON
L-OUT-A	ON	L-OUT-B	ON	L-OUT-C	OFF
Kolona A: Proplach; Kolona B: adsorpce; Kolona C: desorpce					
V-IN-A	OFF	V-IN-B	ON	V-IN-C	OFF
P-IN-A	ON	P-IN-B	OFF	P-IN-C	OFF
P-OUT-A	OFF	P-OUT-B	OFF	P-OUT-C	OFF
R-OUT-A	OFF	R-OUT-B	ON	R-OUT-C	OFF
L-OUT-A	ON	L-OUT-B	OFF	L-OUT-C	ON

5.3 Energetická bilance záchytu

Potřeba elektrické energie k záchytu CO₂ z průtoku spalin 5-50 Nm³/h vychází ze specifikací použitých komponentů. Elektrická energie se spotřebovává v chladicí jednotce pro chlazení spalin ve výměnících tepla a následně v kompresoru na stlačení spalin na 8 bar před regulací na požadovaný tlak regulačním ventilem a vstupem do kolony. Pokud bychom uvažovali energetickou potřebu na proces desorpce a proplach sorbentu, jednalo by se o součet spotřeby vývěvy na evakuaci sorbovaného CO₂ z kolony a spotřebu kompresoru na vzduch, kterým je sorbent proplachován. Tato část práce však pojednává pouze o energetické náročnosti adsorpce, jelikož vyhodnocení desorpce jak teoreticky, tak z dosažených naměřených hodnot je značně náročná.

5.3.1 Energie potřebná pro zchlazení a kondenzaci

Energie spotřebovaná v recirkulačním chladiči kapalin, kterým jsou chlazeny spaliny ve výměnících tepla, se dá rozdělit na energii potřebnou pro ochlazení celého objemu spalin ze vstupní teploty na teplotu rosného bodu, energii potřebnou ke kondenzaci vodní páry obsažené ve spalinách z počáteční koncentrace na rosném bodu na výstupní koncentraci odpovídající výstupní teplotě spalin a energii pro chlazení ostatních složek spalin, tedy suchých spalin z rosného bodu na výstupní teplotu. Výpočet energetické náročnosti vychází ze znalosti měrné entalpie spalin, která byla zjištěna následujícím postupem.

Z hodnot měrné entalpie složek spalin v závislosti na teplotě h_i [kJ/Nm³] poskytnutých vedoucím práce byly pomocí aproximace polynomem druhého stupně interpolovány hodnoty pro vstupní a výstupní teploty. Cílem bylo zjistit měrnou entalpii spalin na vstupu o teplotě 150 °C, na rosném bodě a na výstupu pro teploty 0 °C, 5 °C a 10 °C, aby mohl být

porovnán rozdíl potřeby energie v závislosti na této výstupní teplotě. Výsledná měrná entalpie vlhkých spalin $h_{spal}^{SV}(t)$ byla zjištěna součtem měrných entalpií jednotlivých složek spalin závislé na teplotě $h_i(t)$, které byly vynásobeny hodnotou koncentrací jednotlivých složek φ_i^{SV} (viz tabulka 8) podle rovnice (50).

$$h_{spal}^{SV}(t) = \sum (h_i(t) \cdot \varphi_i^{SV}) \quad [\text{kJ/Nm}^3] \quad (50)$$

Hodnota celkové měrné entalpie vlhkých spalin pro teploty pod úrovní rosného bodu byla počítána s aktuální koncentrací vodní páry při dané teplotě $\varphi_{H_2O}^{SV}(t)$. V tabulce 24 jsou uvedeny hodnoty měrné entalpie spalin pro teplotu vstupní, výstupní a rosný bod vlhkých i suchých spalin. Pro celkové měrné entalpie suchých spalin $h_{spal}^{SS}(t)$ byly hodnoty počítány obdobně, avšak bez uvažování koncentrace vody.

Tabulka 24: Hodnoty celkových měrných entalpií spalin závislých na teplotě

t [°C]	$h_{spal}^{SV}(t)$ [kJ/Nm ³]	$h_{spal}^{SS}(t)$ [kJ/Nm ³]	$\varphi_{H_2O}^{SV}$ [%]
150	205,44	178,97	11,72 %
49,215	64,23	55,62	11,72 %
10	10,08	8,26	1,21 %
5	3,21	2,24	0,86 %
0	0	0	0,60 %

Ze znalosti měrných entalpií na vstupu a výstupu a znalosti objemového průtoku \dot{V}_{spal} , který byl zvolen v rozmezí 30–50 Nm³/h, lze vypočítat energii chlazení spalin celkového objemu vlhkých spalin na rosný bod pomocí rovnice (51),

$$E_{SV} = \dot{V}_{spal} \cdot (h_{spal}^{SV}(150) - h_{spal}^{SV}(rb)) \quad (51)$$

zatímco energii chlazení spalin z rosného bodu na výstupní teplotu s proměnnou koncentrací vodní páry závislé na teplotě vyjádříme rovnicí (52).

$$E_{SS} = \dot{V}_{spal} \cdot (h_{spal}^{SS}(rb) - h_{spal}^{SS}(t_{out})) \quad (52)$$

Pro výpočet energie potřebné ke kondenzaci vodní páry ve spalinách byla použita rovnice (53),

$$E_{kond} = w_{H_2O}^{SV} \cdot \dot{V}_{spal} \cdot \Delta H_{H_2O} \quad (53)$$

kde $w_{H_2O}^{SV}$ [kg/Nm³] je hmotnostní koncentrace vodní páry přepočítaná z objemové koncentrace ve spalinách a ΔH_{H_2O} [kJ/kg] vyjadřuje entalpický spád H₂O mezi stavem syté

páry rosném bodě a stavem syté kapaliny pro výstupní teplotu zjištěné za pomoci databáze termofyzikálních vlastností Coolprop. Součtem dílčích energií získáme celkovou potřebnou energii pro zchlazení spalin E_{chl} ze vstupní teploty na výstupní včetně kondenzační složky části spalin. Výpočet potřebné elektrické energie, kterou spotřebuje chladicí jednotka pracující s daným chladícím faktorem COP lze vyjádřit rovnicí (54).

$$E_{el} = \frac{E_{chl}}{COP} [kWh] \quad (54)$$

V tabulce 25 je uvedena energetická náročnost pro konkrétní uvažované průtoky spalin závislé na požadované výstupní teplotě z výměníků tepla.

Tabulka 25: Energie chlazení v závislosti na průtoku spalin a výstupní teplotě

Energie chlazení v závislosti na průtoku spalin a výstupní teplotě						
Objem spalin $\dot{V}_{spal} [Nm^3/h]$	Výstupní teplota spalin $t_{out} [^{\circ}C]$	En. chlazení vlhkých spalin $E_{SV} [kWh]$	En. chlazení suchých spalin $E_{SS} [kWh]$	Energie potřebná ke kondenzaci $E_{kond} [kWh]$	Celková energie chlazení $E_{chl} [kWh]$	Celková elektrická energie $E_{el} [kWh]$
30	10		0,39	2,00	3,57	0,91
	5	1,18	0,44	2,02	3,64	0,92
	0		0,46	2,03	3,67	0,93
40	10		0,53	2,67	4,77	1,21
	5	1,57	0,59	2,69	4,85	1,23
	0		0,62	2,71	4,9	1,24
50	10		0,66	3,33	5,95	1,51
	5	1,96	0,74	3,36	6,06	1,54
	0		0,77	3,39	6,12	1,55

Na velikost elektrické energie má největší vliv potřebná energie pro kondenzaci vodní páry, která se výrazně zvyšuje s rostoucím průtokem spalin a při nutnosti chlazení velkého objemu spalin u velkých energetických zdrojů může mít v delším časovém horizontu znatelný dopad na spotřebu elektrické energie pro úpravu spalin. V porovnání s ostatními parametry výstupní teplota výrazně neovlivňuje výslednou velikost potřebné energie. Chlazení na vyšší teploty znamená adsorpci zbytkové H_2O na sorbentu a snižování jeho adsorpční kapacity. Proto se vyplatí, pro využití sorbentu pro více cyklů adsorpce-desorpce i za cenu mírně vyšší spotřeby elektrické energie, dimenzovat chlazení spalin na co nejnižší teplotu, kterou zařízení dovolí.

5.3.2 Energie potřebná pro kompresi spalin

Elektrická energie, která se spotřebuje v kompresoru, byla vypočítána poměrově ze známých štitkových hodnot daného typu kompresory, které jsou uvedeny v kapitole 5.1.1. Z příkonu motoru pro daný maximální sací výkon byl určen měrný příkon na $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$, ze kterého byla následně určena hodnota příkonu pro potřebný kontinuální průtok v rozsahu $30\text{--}50 \text{ Nm}^3/\text{h}$ pomocí rovnice (55). Výhodou tohoto výpočtu je jednoduchá a rychlá představa o přibližném potřebném elektrickém příkonu. Vypočítané hodnoty tímto způsobem se mohou lišit od reálných hodnot, jelikož při různých příkonech pracuje kompresor s jinou účinností, v důsledku které může být potřebná elektrická energie vyšší. Tyto účinnosti se však bez měření přímo na kompresoru velmi těžko určují, a proto jsou změny účinností ve výpočtu zanedbány.

$$E_{el} = \frac{P_m}{P_{sací}} \cdot \dot{V}_{spal} \quad (55)$$

V následující tabulce 26 je uvedena energetická náročnost v kWh pro konkrétní uvažované průtoky spalin, včetně vypočítaného hmotnostního toku CO_2 . Byla také vyhodnocena elektrická energie potřebná ke kompresi průtoku spalin, obsahujícího 1 kg CO_2 , což znamená energetickou náročnost komprese na zachycení 1 kg CO_2 za hodinu. Tento proces odpovídá průtoku za normálních podmínek ve výši $4,821 \text{ Nm}^3/\text{h}$ pro koncentraci CO_2 $11,82 \%$ uvedenou v tabulce 14.

Tabulka 26: Elektrická energie spotřebovaná kompresorem při různých průtocích spalin

Elektrická energie kompresoru		
Průtok spalin $\dot{V}_{spal} [\text{Nm}^3/\text{h}]$	Hmotnostní tok CO_2 $m_{\text{CO}_2} [\text{kg}/\text{h}]$	Celková elektrická energie $E_{el} [\text{kWh}]$
4,821	1	0,40
10	2,34	0,83
20	4,67	1,67
30	7,00	2,50
40	9,34	3,33
50	11,68	4,17

Výpočet energetické náročnosti komprese na zachycení 1 kg CO_2 umožňuje lépe kvantifikovat spotřebu energie při procesu zachycování CO_2 v adsorpčním reaktoru. Tato informace poskytuje užitečný přehled o energetické náročnosti procesu při znalosti množství

zachyceného CO₂. Pro tento případ výpočtu byl uvažován konstantní výsledný tlak, který bude následně redukčním ventilem upraven dle potřeb adsorpčního procesu. V případě změny adsorpčního tlaku pomocí nastavení regulační armatury by spotřeba kompresoru zůstala stejná. Kompresor bude stále stlačovat spaliny na stejný tlak, přičemž spotřebu energie bude dále ovlivňovat pouze volený průtok spalin. Je důležité poznamenat, že v případě jiných tlaků by energetická náročnost komprese byla ovlivněna i změnou tlaku.

Pokud bychom porovnali režim VPSA a VSA, tak režim VPSA vede k využití kompresní práce a spotřebě elektrické energie pro stlačení spalin na určitou hodnotu tlaku, zatímco VSA režim využívá adsorpce při atmosférickém tlaku, čímž by byla ušetřena energie na stlačení spalin, kdy v takovém zapojení nemusí být kompresor zařazen. Tímto způsobem by bylo možné dosáhnout nižších investičních nákladů i provozních nákladů na spotřebu elektrické energie. Z bilančních výpočtů však bylo vyhodnoceno, že čím nižší tlak, tím se snižuje rovnovážná adsorpční kapacita sorbentu, a to zvyšuje potřebné množství cyklů nebo zvětšení kolony pro zachycení stejného množství CO₂. Další výhodou kombinovaného režimu VPSA je možnost využití většího rozsahu tlaků, které konkrétní adsorpční reaktor umožní.

Před volbou VPSA nebo VSA režimu by bylo vhodné ekonomické vyhodnocení, zda se pro konkrétní aplikaci vyplatí v případě VPSA investice do kompresorového zařízení, nebo v případě VSA do nákladnějšího sorbentu, který zvládne vyšší počet cyklů, nebo většího adsorpčního reaktoru s větším množstvím sorbentu.

5.4 Vyhodnocení experimentálního měření

Na experimentální jednotce byly provedeny první pokusy adsorpce pro ověření funkčnosti a efektivnosti tohoto zařízení. Pokusy probíhaly za podobných podmínek, jaké jsou uvedeny pro teoretickou bilanci, avšak s nízkými průtoky. Vstupní podmínky zjištěné z reálných dat byly následně implementovány do vytvořeného teoretického modelu pro přímé porovnání s teoretickými výpočty. Níže v kapitole jsou popsány a vyhodnoceny podmínky a průběhy dosažení požadovaných výstupů.

Pro experimentální měření byla sorbentem naplněna pouze kolona B, která umožňuje pomocí termočlánků určovat průběh teplot uvnitř válce při adsorpci a desorpci. Při prvním testování byly provedeny 3 adsorpčně-desorpční cykly, přičemž pro každý cyklus byly odečteny hodnoty objemového průtoku z dočasně instalovaného rotametru. Pro první dva cykly byl odebíraný průtok spalin \dot{V}_{spal} shodný, a to přibližně 8 Nm³/h, třetí cyklus byl realizován s vyšším průtokem spalin v rozsahu 13–14 Nm³/h.

5.4.1 Průběh měření na koloně B

Postup měření pro všechny cykly probíhal následujícím způsobem:

- Otevření ventilu P-IN-B a nastavení kolony B na požadovaný adsorpční tlak vzduchem sekci proplachu.
- Uzavření P-IN-B a přepnutí přívodu vzduchu na přívod spalin.
- Započetí adsorpce: Otevření ventilu V-IN-B na přívodní větvi a L-OUT-B na výstupní LEAN větvi chudých spalin.
- Ustálení CO₂ na výstupním analyzátoru.
- Průběh adsorpce za konstantního tlaku a průtoku do dosažení průrazu, kdy se na výstupním analyzátoru na LEAN sekci objeví koncentrace CO₂.
- Pokračování adsorpce po dosažení určité výstupní koncentrace CO₂, která se může a nemusí rovnat rovnovážné hodnotě.
- Konec adsorpce: Uzavření ventilů V-IN-B a L-OUT-B.
- Odtlačování kolony otevřením ventilu R-OUT-B přes RICH větev do ustálení na atmosférický tlak.
- Započetí desorpce: evakuace pomocí vývěvy na trase RICH a souběžně proplachování potrubí přes prázdnou kolonu A nebo C.
- Konec evakuace vývěvou, zavření ventilu R-OUT-B.
- Otevření P-IN-B a L-OUT-B a započetí proplachu kolony vzduchem z větve proplachu do výstupní větve LEAN.

5.4.2 Výsledky měření a porovnání s teoretickým modelem

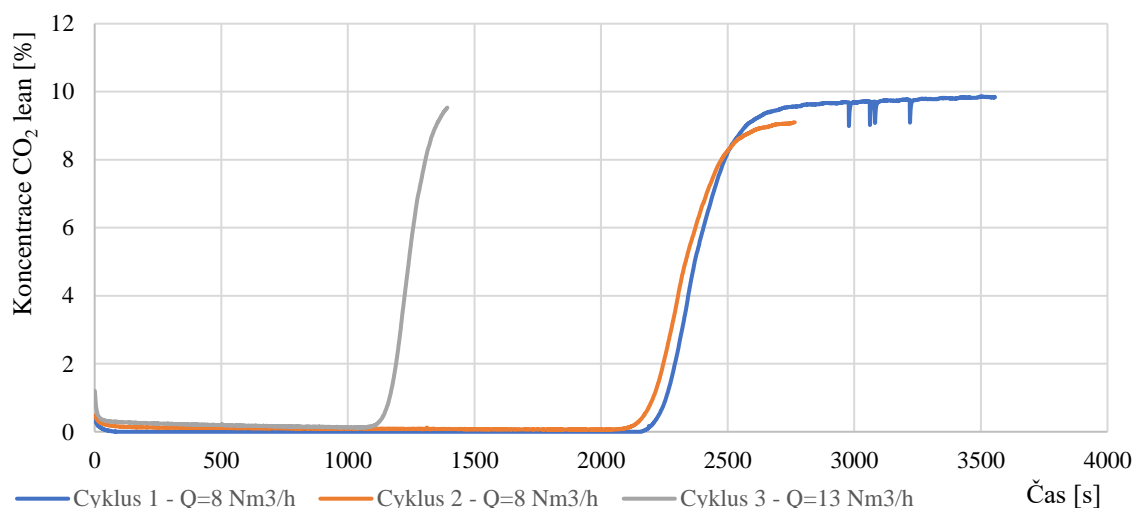
Z měření na adsorpční jednotce připojené za fluidním kotlem byla získána sekundová data, ze kterých byly vyhodnoceny patřičné výstupy pro průběh měření.

Z analyzátorů umístěných za kotlem byly získány hodnoty výstupní koncentrace CO₂ ve spalinách φ_{CO_2} a přebytku kyslíku ve spalinách O_2 , které byly přepočítány pomocí rovnice (39) na hodnoty přebytku vzduchu. Tyto hodnoty byly průměrovány pouze z času, během kterého probíhala adsorpce, při započítání i hodnot při desorpci by docházelo ke zkreslení vstupních parametrů. Z tlakoměrů umístěných na koloně B byl odečítán tlak adsorpce v koloně, který byl následně zprůměrován, a díky kterému byl vypočítán rovnicí (44) parciální tlak CO₂ ve spalinách. Všechny zmíněné vstupní parametry měření jsou uvedeny v tabulce 27.

Tabulka 27: Hodnoty vstupních parametrů experimentálního měření

Vstupní hodnoty měření		1	2	3
Cyklus		1	2	3
Přebytek kyslíku ve spalinách	O_2 [%]	7,223	7,903	7,412
Přebytek vzduchu	α [-]	1,524	1,603	1,545
Koncentrace CO_2 ve spalinách	φ_{CO_2} [%]	12,207	11,516	11,987
Průtok spalin	Q_V [Nm ³ /h]	8	8	13,5
Průměrný adsorpční tlak v koloně	p_{ads} [bar]	3,937	3,918	3,873
Parciální tlak CO_2	p_{CO_2} [bar]	0,481	0,451	0,464
Průměrná teplota v adsorbéru	t_{ads} [°C]	28,78	28,29	27,62

Na grafu (viz obrázek 29) jsou uvedeny průrazové křivky, respektive závislost výstupní koncentrace CO_2 na čase.



Obrázek 29: Průrazové křivky cyklů měření

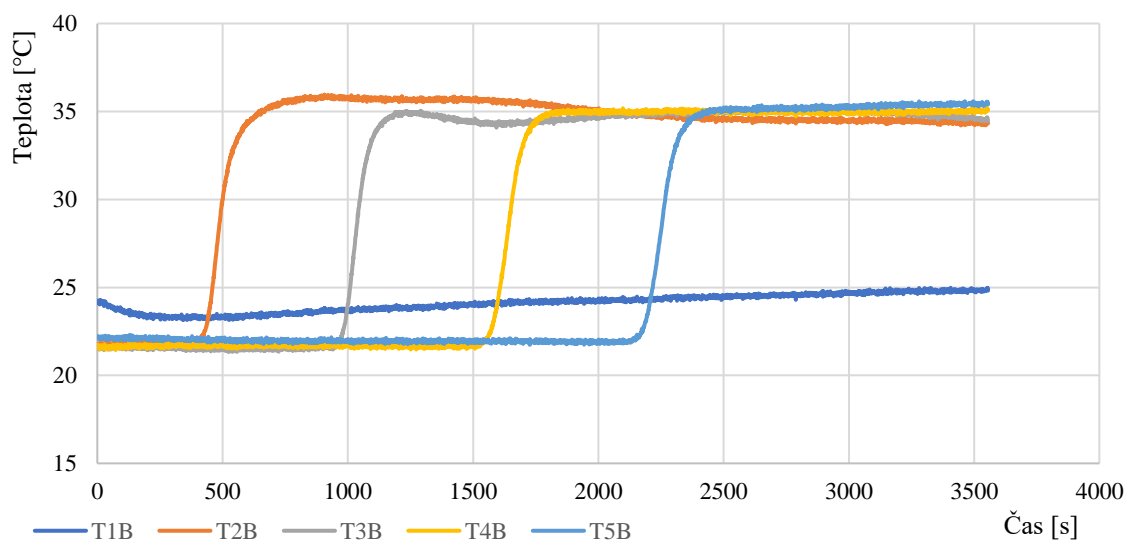
V grafu lze vidět, že adsorpce cyklu 2 a 3 byla zastavena poměrně brzy po průrazu, avšak předpokládaný strmý nárůst koncentrace byl zachycen. Výstupní koncentrace CO_2 na počátku měření nebyla rovna nule, to bylo způsobeno zbytkovým objemem spalin, který byl akumulovaný v potrubním systému jednotky. Z grafu lze vyčíst, že čas adsorpce je přímo závislý na průtoku spalin, kdy první dva cykly prováděné při stejném průtoku mají velmi podobný průběh i dobu, kdy dojde k průrazu. Lehce odlišný průběh u cyklu 2 oproti cyklu 1 lze odůvodnit odlišnou koncentrací CO_2 ve spalinách, popřípadě nedokonalou desorpce veškerého adsorbovaného plynu z předchozího cyklu, který snížil adsorpční kapacitu sorbentu, sníženou i o zachycenou zbytkovou vlhkost diskutovanou v kapitole 4.4.2.

Cyklus 3 má vlivem vyššího průtoku znatelně nižší čas průrazu a zároveň strmější růst koncentrace CO₂ na výstupu po průrazu než dva předešlé cykly. V tabulce 28 jsou uvedeny vyhodnocené celkové adsorpční časy cyklů a časy, kdy došlo k průrazu.

Tabulka 28: Vyhodnocené časy trvání adsorpce měřených cyklů

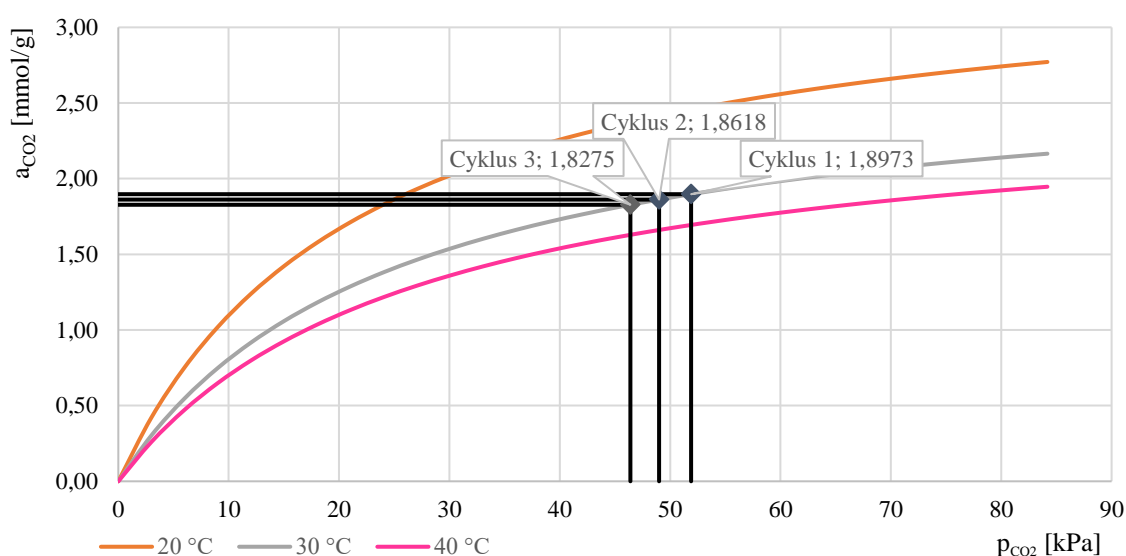
Adsorpční časy				
Cyklus		1	2	3
Celkový čas měření adsorpce	t_{ads} [s]	3555	2764	1393
Čas adsorpce do průrazu	$t_{průraz}$ [s]	2158	2064	1086

Pomocí termočlánků umístěných v návarcích rovnoměrně výškově umístěných na koloně byla pozorována zvyšující se teplota způsobená uvolňujícím se adsorpčním teplem během průběhu reakce v různých úrovních sorbentu, viz graf na obrázku 30. Teplotní profily indikují, že byl zachytáván veškerý CO₂ na sorbentu po vrstvách a prostupoval níže kolonou, až po téměř úplném zaplnění kapacity sorbentu v předchozí vrstvě. Z grafu lze pozorovat, že teplota odpovídající termočlánek 1 (T1B) se prakticky nezvyšuje a má téměř konstantní průběh. Je to dáno tím, že tento termočlánek se nachází v hluchém prostoru válce a nebyl zasypán adsorpčním ložem, a proto není ovlivněn uvolňujícím se adsorpčním teplem. Teplotní termočlánky v grafu jsou označeny podle schématu adsorpční jednotky na obrázku 28 a jsou uvedeny jako průměrné hodnoty v loži a na stěně válce. Průběh teplot je uveden pouze pro cyklus 1, jelikož pro všechny tři cykly měl obdobný průběh.



Obrázek 30: Průběh teplot ve válci B při adsorpci v cyklu 1

Z naměřených hodnot při známém průtoku spalin \dot{V}_{spal} , koncentraci CO_2 na vstupu do kolony φ_{CO_2} a času adsorpce lze určit množství zachyceného adsorbátu během jednoho cyklu. Pomocí hustoty CO_2 $\rho = 1,951 \text{ kg/Nm}^3$, která byla zjištěna pomocí doplňku CoolProp za normálních podmínek, tedy p_{atm} a $t_0 = 0^\circ\text{C}$, byla určena celková hmotnost CO_2 během adsorpce. Tato hmotnost je v tabulce 29 porovnávána s teoretickou hmotností vypočítanou podle předchozího modelu pro vstupní podmínky reálného experimentu, pro které byly odečteny z adsorpční izoterm nejvíce se blíží průměrné teplotě v adsorbéru rovnovážné kapacity, jak lze vidět na obrázku 31. Hmotnost adsorbentu v koloně B je uvažována shodná pro experimentální měření i teoretické výpočty a činí $m_{13X} = 40 \text{ kg}$.



Obrázek 31: Odečet rovnovážné kapacity z adsorpčních izoterm

Tabulka 29: Porovnání dat z bilančního modelu a experimentálních měření

Vyhodnocení experimentálních dat				
Cyklus		1	2	3
Odečítaná izoterma	t [$^\circ\text{C}$]	30	30	30
Parciální tlak CO_2	p_{CO_2} [bar]	0,481	0,451	0,464
Rovnovážná adsorpční kapacita	a_e [mg/g]	83,52	81,96	80,44
Max. hmotnost zachyceného CO_2	$m_{\text{CO}_2}^{\text{max}}$ [kg]	3,34	3,28	3,22
Zachycený objem CO_2	$O_{\text{CO}_2}^{\text{měř}}$ [Nm^3]	0,712	0,616	0,563
Hmotnost CO_2 zachycená do průrazu	$m_{\text{CO}_2}^{\text{průraz}}$ [kg]	1,141	1,021	0,93
Skutečná hmotnost zachyceného CO_2	$m_{\text{CO}_2}^{\text{měř}}$ [kg]	1,389	1,202	1,098

Z tabulky 29 lze pozorovat, že experimentální jednotka nepotvrdila výsledky dosažené teoretickým modelem. To znamená, že první testy neprokázaly uspokojivé výsledky z bilance a hodnoty hmotností se značně liší. To může být především důsledkem uvažováním ideálních dějů oproti reálnému provozu, prozatím neoptimalizovanému adsorpčnímu procesu na jednotce, nedokonalému vysušení sorbentu a adsorbované vlhkosti, příliš brzkému zastavení procesu, a také uvažování maximální rovnovážné adsorpční kapacity sorbentu při teoretických výpočtech, kterých nelze při reálném provozu dosáhnout. Vliv na proces má jistě také nekonstantní teplota způsobená adsorpčním teplem, které není z kolony nijak odváděno a snižuje účinnost adsorpce.

Pro zapojení adsorpční jednotky do reálného provozu k čištění spalin je ideální, aby byla adsorpce ukončena v čase průrazu a nedocházelo tak k průchodu CO₂ kolonou bez záchyty. Je zřejmé, že maximální kapacity sorbentu by bylo využito pouze v případě dosažení rovnovážného stavu, kdy se výstupní a vstupní koncentrace CO₂ rovnají. Jelikož byly cykly daných měření zastaveny relativně brzy a měření neprobíhalo až do rovnováhy, nelze přesně porovnat hmotnost vypočítanou z teoretického modelu s naměřenými daty. Pomocí teoretického modelu vycházejícího z adsorpčních izoterm, které udávají rovnovážnou adsorpční kapacitu, bohužel nelze vyhodnotit čas průrazu ani množství adsorbátu, které se v tomto zachytí, proto jsou zde uvedeny pouze výsledné hodnoty celkového záchyty.

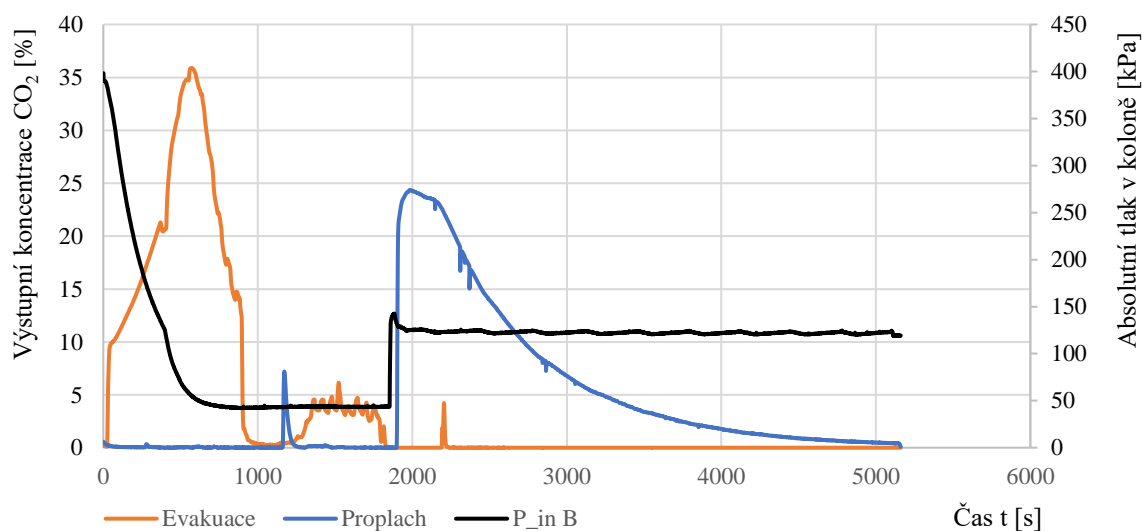
5.4.3 Vyhodnocení dat desorpce

Desorpce oxidu uhličitého probíhala pomocí vývěvy, která vytvořila podtlak v koloně, čímž umožnila evakuaci plynu. Nejvyšší čistoty výstupního plynu bylo dosaženo během cyklu 3, kdy koncentrace CO₂ přesáhla 46 %. Tento výsledek byl dosažen i přes minimální průtok vzduchu kolonou (přibližně 1 Nm³/h), což sice snižovalo čistotu plynu na výstupním analyzátoru, ale současně napomáhalo evakuaci. Tento stav představoval kombinaci evakuace a proplachu, čehož bylo dosaženo nastavením regulační armatury na koloně, která zajišťovala přísávání malého množství vzduchu, zatímco vývěva stále udržovala podtlak.

V prvních dvou cyklech byla použita evakuace bez přítoku vzduchu, což vedlo k nižší čistotě výstupního plynu. Po evakuaci následoval proplach sorbentu vzduchem, který odstraňoval zbytkové množství zachyceného CO₂. V grafu (viz obrázek 32) jsou znázorněny hodnoty koncentrací CO₂ na výstupu během evakuace a proplachu, spolu s průběhem tlaků v koloně pro cyklus 1.

Nízké hodnoty výtěžnosti plynu mohou být způsobeny přísáváním okolního vzduchu do analyzátoru během podtlaku vytvořeného vývěvou, což by zkreslovalo výsledné hodnoty

nebo prozatím nedostatečně optimalizovaným provozem jednotky. Graf ukazuje, že nejvyšší koncentrace CO_2 bylo dosaženo činností vývěvy. Po dosažení a ustálení hodnot podtlaku nebylo na výstupu detekováno prakticky žádné CO_2 . Opětovný nárůst koncentrace byl zaznamenán během proplachu, kdy tlak dosáhl atmosférické hodnoty a kolona byla proplachována vzduchem. Je také patrné, že proces desorpce nemá pro první pokusy ustálený tvar, což značně ztěžuje vyhodnocení tohoto procesu na základě naměřených dat. Graf ilustruje průběh cyklu 1, přičemž další dva cykly vykazovaly podobné problémy a tvar křivek. Pro měření průtoků CO_2 na výstupu z kolony byl použit clonkový průtokoměr, který nebyl schopen zaznamenat velmi nízké hodnoty, což vedlo k nedostatku dat pro přesné vyhodnocení desorpčního procesu a regenerace sorbentu.



Obrázek 32: Časová závislost výstupní koncentrace CO_2 a tlaku v koloně B pro cyklus 1

Z důvodu nekonzistentních průběhů evakuace a proplachu a příliš nízkého průtoku zachyceného CO_2 při desorpci a regeneraci sorbentu, který clonkový průtokoměr nebyl schopen zaznamenat, nelze parametry desorpce a regenerace v současné chvíli vyhodnotit. Závěry z prvních experimentálních měření naznačují, co je potřeba zlepšit pro budoucí měření:

- 1) Pro možnost vyhodnocení desorpce z experimentálního měření by bylo zapotřebí vyměnit clonkový průtokoměr za citlivější senzor pro přesnější měření nízkých průtoků CO_2 na výstupu.
- 2) Před započítím proplachu a evakuace by měl být potrubní systém meziprostorů a trubek propláchnut pomocí čistého CO_2 z tlakové lahve nebo zásobníku. Přítomnost vzduchu nebo zbytkových spalin v těchto částech může negativně ovlivnit přesnost dosažených výsledků měření průtoku a čistoty, což se projevuje na koncentraci výstupního produktu.

Tato opatření pomohou minimalizovat případné kontaminace a zajistit konzistentní a spolehlivé výsledky experimentu.

- 3) Minimalizace přísávání okolního vzduchu do analyzátoru během evakuace pro zvýšení přesnosti naměřených hodnot.
- 4) Zajištění konzistentního průběhu evakuace a proplachu pro dosažení stabilnějších a lépe měřitelných výsledků. Popřípadě udržení konstantních teplot a tlaků během celého cyklu pro získání spolehlivějších dat.

Závěr

Tato diplomová práce se zaměřila na obecný popis a zkoumání procesu adsorpce oxidu uhličitého. V druhé části práce se jednalo o úzké zaměření na adsorpci CO₂ na molekulovém sítu 13X v pevném loži v režimu VPSA z průtoku spalin z fluidního kotle, kde jsou spalovány smrkové pelety. V rámci práce byl vytvořen teoretický model založený na bilanci zachyceného množství CO₂ a byly zkoumány výsledky adsorpce pro čtyři teplotní úrovně při různých parametrech spalování a samotné adsorpce. I když se na první pohled může adsorpce jevit jako jednoduchý proces, ve skutečnosti se jedná o proces velmi složitý, který zahrnuje mnoho vlivů a parametrů, kterými je ovlivněn. Touto prací jsem se pokusil poskytnout komplexní pohled na chování adsorpčního procesu především z hlediska adsorpční kapacity změnou vstupních parametrů.

Práce zahrnuje popis adsorpčního principu a adsorpční kinetiky, která poskytuje informace o adsorpční kapacitě sorbentu, rychlosti adsorpce a množství adsorbátu odstraněného při dosažení rovnováhy. Dále poskytuje popis adsorpčních izoterm, kdy poskytnutá izotermická data o sorbentu, využitá pro tvorbu bilančního modelu, byla vyhodnocena pomocí různých izotermických modelů, konkrétně se jednalo o Langmuirův, Freundlichův a Dubinin-Radushkevichův izotermický model. Langmuirovým modelem bylo potvrzeno, že adsorpce CO₂ na zeolitu 13X probíhá pouze do monovrstvy. Tento model také nejlépe odpovídal poskytnutým datům s nejvyšším determinačním indexem, proto byl nadále použit pro vyhodnocení bilančního modelu. Dále bylo prokázáno, že tento adsorpční mechanismus má fyzikální charakter, což bylo potvrzeno pomocí volné energie adsorpce podle Dubinin-Radushkevichova modelu.

Práce prokázala, že provozní podmínky, jako je teplota, adsorpční tlak a počáteční koncentrace CO₂ ve spalinách mají významný vliv na adsorpční kapacitu sorbentu i na kinetiku adsorpce. Zvýšení průtoku spalin mělo pozitivní vliv na dobu adsorpce a zvýšení tlaku a koncentrace, což vedlo ke zvýšení adsorpční kapacity. Naopak bylo demonstrováno, že přítomnost vlhkosti ve spalinách vede k rapidnímu poklesu adsorpční kapacity při větším počtu opakujících se cyklů. Vliv teploty je dvousečného charakteru, jelikož s jejím zvyšováním se zároveň zvyšuje kinetika adsorpce a snižuje se čas procesu, ale na druhou stranu se výrazně snižuje adsorpční kapacitu sorbentu. Z dosažených výsledků lze konstatovat, že pro dosažení co největšího zachyceného množství CO₂ by měl adsorpční proces probíhat za co nejnižší konstantní teploty, vysokých tlaků v reaktoru a při co nejnižším přebytku vzduchu, který ovlivňuje koncentraci oxidu uhličitého ve spalinách.

Experimentální měření potvrdilo, že při reálném provozu nelze udržet nízkou konstantní teplotu v kolonách, což znamená, že proces adsorpce a desorpce se nepohybuje po ideálních adsorpčních izotermách a bude dosahovat nižšího zachyceného množství adsorbátu než v ideálním případě. Toto je způsobeno exotermní povahou adsorpce, při které se uvolňuje teplo a ohřívá adsorpční lože. Tato skutečnost vedla i v této práci k odlišným výsledkům v porovnání s ideálním stavem, který byl uvažován v teoretickém modelu. Pro potvrzení výsledků získaných v této práci by byly zapotřebí dlouhodobé experimenty, které by sledovaly stabilitu a výkon adsorpčního materiálu během opakovaných cyklů adsorpce a desorpce v optimalizovaném prostředí. Lze konstatovat, že i když je možné optimalizovat proces adsorpce, výsledky nikdy nebudou dosahovat stejných výsledků jako v ideálním modelu. Nicméně optimalizace může proces výrazně zlepšit a přiblížit výsledky k teoretickým hodnotám.

Adsorpce je již dobře zavedená technologie v řadě průmyslových aplikací, ale její využití v oblasti post-combustion zachycování CO₂ stále čelí mnoha výzvám. Tyto výzvy zahrnují zejména sorbentové materiály a systém kontaktu plyn-pevná fáze. Vývoj pokročilejších sorbentů by mohl přinést materiály, které budou schopny lépe zachycovat CO₂ i za přítomnosti vlhkosti a při různých teplotách. Přestože se adsorpce CO₂ zatím nerozšířila tak výrazně jako jiné metody, například absorpce, má velký potenciál pro další rozvoj a rozšíření v průmyslovém měřítku.

Seznam použitých zdrojů

- [1] BAO, Jie, Wei-Hua LU, Jigang ZHAO a Xiaotao T. BI, 2018. Greenhouses for CO₂ sequestration from atmosphere. *Carbon Resources Conversion* [online]. **1**(2), 183-190 [cit. 2024-03-09]. ISSN 25889133. Dostupné z: doi:10.1016/j.crcon.2018.08.002
- [2] OERTEL, Cornelius, Jörg MATSCHULLAT, Kamal ZURBA, Frank ZIMMERMANN a Stefan ERASMI, 2016. Greenhouse gas emissions from soils—A review. *Geochemistry* [online]. **76**(3), 327-352 [cit. 2024-03-09]. ISSN 00092819. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemer.2016.04.002
- [3] FRIEDLINGSTEIN, Pierre, Michael O'SULLIVAN, Matthew W. JONES, et al., 2023. Global Carbon Budget 2023. *Earth System Science Data* [online]. **15**(12), 5301-5369 [cit. 2024-03-09]. ISSN 1866-3516. Dostupné z: doi:10.5194/essd-15-5301-2023
- [4] VASILEV, Yurii, 2019. INTERNATIONAL REVIEW OF PUBLIC PERCEPTION OF CCS TECHNOLOGIES. *International Multidisciplinary Scientific GeoConference-SGEM* [online]. **19**(5.1), 415-422 [cit. 2024-03-12]. ISSN 978-619-7408-84-3. Dostupné z: doi:10.5593/sgem2019/5.1/S20.052
- [5] 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]. **308** [cit. 2024-03-12]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2021.122057
- [6] KEARNS, David, Harry LIU a Chris CONSOLI, 2021. TECHNOLOGY READINESS AND COSTS OF CCS. *Global CCS Institute* [online]. 1-50 [cit. 2024-03-12]. Dostupné z: <https://scienceforsustainability.org/w/images/b/bc/Technology-Readiness-and-Costs-for-CCS-2021-1.pdf>
- [7] WANG, M., A. LAWAL, P. STEPHENSON, J. SIDDEERS a C. RAMSHAW, 2011. Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. *Chemical Engineering Research and Design* [online]. **89**(9), 1609-1624 [cit. 2024-03-12]. ISSN 02638762. Dostupné z: doi:10.1016/j.cherd.2010.11.005
- [8] PERES, Christiano B., Pedro M. R. RESENDE, Leonel J. R. NUNES a Leandro C. de MORAIS, 2022. Advances in Carbon Capture and Use (CCU) Technologies: A Comprehensive Review and CO₂ Mitigation Potential Analysis. *Clean Technologies* [online]. **4**(4), 1193-1207 [cit. 2024-03-12]. ISSN 2571-8797. Dostupné z: doi:10.3390/cleantechnol4040073
- [9] SIM, Jae-Gu, 2016. Current status of CCU technology development. *KEPCO Journal on Electric Power and Energy* [online]. 2016-12-30, **2**(4), 517-523 [cit. 2024-03-12]. ISSN 2465-8111. Dostupné z: doi:10.18770/KEPCO.2016.02.04.517
- [10] Industrial-Carbon-Capture, c2024. In: DASTUR ENERGY. *Industrial Carbon Capture: Capture technologies, transportation, sequestration, CO₂ to products and EOR* [online]. [cit. 2024-03-13]. Dostupné z: <https://www.dasturenergy.com/industrial-carbon-capture/>
- [11] THEO, Wai Lip, Jeng Shiun LIM, Haslenda HASHIM, Azizul Azri MUSTAFFA a Wai Shin HO, 2016. Review of pre-combustion capture and ionic liquid in carbon capture and storage. *Applied Energy* [online]. **183**, 1633-1663 [cit. 2024-03-12]. ISSN 03062619. Dostupné z: doi:10.1016/j.apenergy.2016.09.103
- [12] JANSEN, Daniel, Matteo GAZZANI, Giampaolo MANZOLINI, Eric van DIJK a Michiel CARBO, 2015. Pre-combustion CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* [online]. **40**, 167-187 [cit. 2024-03-12]. ISSN 17505836. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijggc.2015.05.028
- [13] RAGANATI, Federica, Francesco MICCIO a Paola AMMENDOLA, 2021. Adsorption of Carbon Dioxide for Post-combustion Capture: A Review. *Energy & Fuels* [online]. 2021-08-19, **35**(16), 12845-12868 [cit. 2024-03-12]. ISSN 0887-0624. Dostupné z: doi:10.1021/acs.energyfuels.1c01618
- [14] CHAO, Cong, Yimin DENG, Raf DEWIL, Jan BAEYENS a Xianfeng FAN, 2021. Post-combustion carbon capture. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. **138** [cit. 2024-03-12]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2020.110490

- [15] SANDER, Rolf, William E. ACREE, Alex DE VISSCHER, Stephen E. SCHWARTZ a Timothy J. WALLINGTON, 2022. Henry's law constants (IUPAC Recommendations 2021). *Pure and Applied Chemistry* [online]. 2022-01-27, **94**(1) [cit. 2024-03-12]. ISSN 0033-4545. Dostupné z: doi:10.1515/pac-2020-0302
- [16] YU, Cheng-Hsiu, Chih-Hung HUANG a Chung-Sung TAN, 2012. A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption. *Aerosol and Air Quality Research* [online]. **12**(5), 745-769 [cit. 2024-03-12]. ISSN 16808584. Dostupné z: doi:10.4209/aaqr.2012.05.0132
- [17] BAN, Zhen Hong, Lau Kok KEONG a Azmi MOHD SHARIFF, 2014. Physical Absorption of CO₂ Capture: A Review. *Advanced Materials Research* [online]. **917**, 134-143 [cit. 2024-03-12]. ISSN 1662-8985. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.917.134
- [18] KOTHANDARAMAN, Anusha, 2010. *Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: A Solvent Comparison Study* [online]. Massachusetts [cit. 2024-05-23]. Dostupné z: <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=62a73306ee221b1c8e8b945becd1c45ee16c6339>. Disertace. Massachusetts Institute of Technology.
- [19] STANGER, Rohan, Terry WALL, Reinhold SPÖRL, et al., 2015. Oxyfuel combustion for CO₂ capture in power plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control* [online]. **40**, 55-125 [cit. 2024-03-12]. ISSN 17505836. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijggc.2015.06.010
- [20] LI, Xiang, Zhijun PENG, Yiqiang PEI, Tahmina AJMAL, Khaqan-Jim RANA, Abdel AITOUCHE a Raouf MOBASHERI, 2022. Oxy-fuel combustion for carbon capture and storage in internal combustion engines – A review. *International Journal of Energy Research* [online]. **46**(2), 505-522 [cit. 2024-04-14]. ISSN 0363-907X. Dostupné z: doi:10.1002/er.7199
- [21] NEMITALLAH, Medhat A., Mohamed A. HABIB, Hassan M. BADR, Syed A. SAID, Aqil JAMAL, Rached BEN-MANSOUR, Esmail M. A. MOKHEIMER a K. MEZGHANI, 2017. Oxy-fuel combustion technology: current status, applications, and trends. *International Journal of Energy Research* [online]. 2017-10-10, **41**(12), 1670-1708 [cit. 2024-04-14]. ISSN 0363907X. Dostupné z: doi:10.1002/er.3722
- [22] TOFTEGAARD, Maja B., Jacob BRIX, Peter A. JENSEN, Peter GLARBORG a Anker D. JENSEN, 2010. Oxy-fuel combustion of solid fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. **36**(5), 581-625 [cit. 2024-03-12]. ISSN 03601285. Dostupné z: doi:10.1016/j.peccs.2010.02.001
- [23] LIU, Ru-Shuai, Xiao-Dong SHI, Cheng-Tong WANG, Yu-Zhou GAO, Shuang XU, Guang-Ping HAO, Shaoyun CHEN a An-Hui LU, 2021. Advances in Post-Combustion CO₂ Capture by Physical Adsorption: From Materials Innovation to Separation Practice: From Materials Innovation to Separation Practice. *ChemSusChem* [online]. 2021-03-22, **14**(6), 1428-1471 [cit. 2024-03-11]. ISSN 1864-5631. Dostupné z: doi:10.1002/cssc.202002677
- [24] GOMES, Vincent G. a Kevin W.K. YEE, 2002. Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases. *Separation and Purification Technology* [online]. **28**(2), 161-171 [cit. 2024-03-11]. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/S1383-5866(02)00064-3
- [25] ARTIOLI, Y., 2008. Adsorption. *Encyclopedia of Ecology* [online]. Elsevier, **5**, 60-65 [cit. 2024-03-12]. ISBN 9780080454054. ISSN 978-0-08-045405-4. Dostupné z: doi:10.1016/B978-008045405-4.00252-4
- [26] HU, Haidong a Ke XU, 2020. Physicochemical technologies for HRP and risk control. *High-Risk Pollutants in Wastewater* [online]. Elsevier, 169-207 [cit. 2024-03-12]. ISBN 9780128164488. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-816448-8.00008-3
- [27] What is Adsorption?, 2018. In: *The International Adsorption Society* [online]. [cit. 2024-05-24]. Dostupné z: <https://www.int-ads-soc.org/what-is-adsorption/>
- [28] BABU, P. Eswar, P.K.S. TEJES a B. Kiran NAIK, 2023. Parametric investigation on CO₂ separation from flue gas through temperature swing adsorption process using different sorbent materials. *Carbon Capture Science & Technology* [online]. **7** [cit. 2024-03-12]. ISSN 27726568. Dostupné z: doi:10.1016/j.ccst.2023.100103

- [29] MIKLOVÁ, Barbora, 2019. Záchyt CO₂ hydrotermálně alterovanými popílky. *Paliva* [online]. **11**(3), 71 - 77 [cit. 2024-03-09]. ISSN 1804-2058. Dostupné z: doi:10.35933/paliva.2019.03.02
- [30] RUTHVEN, Douglas M., 1984. *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York: Wiley. ISBN 0471866067.
- [31] CHEN, Lijin, Shuai DENG, Ruikai ZHAO, Yu ZHU, Li ZHAO a Shuangjun LI, 2021. Temperature swing adsorption for CO₂ capture: Thermal design and management on adsorption bed with single-tube/three-tube internal heat exchanger. *Applied Thermal Engineering* [online]. **199** [cit. 2024-03-12]. ISSN 13594311. Dostupné z: doi:10.1016/j.applthermaleng.2021.117538
- [32] ZHAN, Guoxiong, Lu BAI, Bin WU, et al., 2021. Dynamic process simulation and optimization of CO₂ removal from confined space with pressure and temperature swing adsorption. *Chemical Engineering Journal* [online]. (vol. 416) [cit. 2024-03-09]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2021.129104
- [33] BHANDARI, Vinay M. a Vivek V. RANADE, 2014. Advanced Physico-chemical Methods of Treatment for Industrial Wastewaters. *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse* [online]. Elsevier, 81-140 [cit. 2024-03-12]. ISBN 9780080999685. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-099968-5.00002-7
- [34] SALEH, Tawfik A., 2022. Isotherm models of adsorption processes on adsorbents and nanoadsorbents. *Surface Science of Adsorbents and Nanoadsorbents* [online]. Elsevier, **34**, 99-126 [cit. 2024-03-12]. Interface Science and Technology. ISBN 9780128498767. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-849876-7.00009-9
- [35] OZDEMIR, Ekrem, Badie I MORSI a Karl SCHROEDER, 2004. CO₂ adsorption capacity of argonne premium coals. *Fuel* [online]. **83**(7-8), 1085-1094 [cit. 2024-03-12]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2003.11.005
- [36] ALLANGAWI, Abdulrahman, Eman F. H. ALZAIMOOR, Haneen H. SHANAHAH, Hawraa A. MOHAMMED, Husain SAQER, Ahmed Abd EL-FATTAH a Ayman H. KAMEL, 2023. Carbon Capture Materials in Post-Combustion: Adsorption and Absorption-Based Processes. *C* [online]. **9**(1), 3. [cit. 2024-03-09]. ISSN 2311-5629. Dostupné z: doi:10.3390/c9010017
- [37] SAYARI, Abdelhamid, Youssef BELMABKHOUT a Rodrigo SERNA-GUERRERO, 2011. Flue gas treatment via CO₂ adsorption. *Chemical Engineering Journal* [online]. **171**(3), 760-774 [cit. 2024-03-12]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2011.02.007
- [38] PAPAGEORGIOU, Dimitrios G., Zheling LI, Mufeng LIU, Ian A. KINLOCH a Robert J. YOUNG, 2020. Mechanisms of mechanical reinforcement by graphene and carbon nanotubes in polymer nanocomposites. *Nanoscale* [online]. 2020-01-30, **12**(4), 2228-2267 [cit. 2024-05-24]. ISSN 2040-3364. Dostupné z: doi:10.1039/C9NR06952F
- [39] HOLBAN, Alina Maria, Alexandru Mihai GRUMEZESCU a Ecaterina ANDRONESCU, 2016. Inorganic nanoarchitectonics designed for drug delivery and anti-infective surfaces. *Surface Chemistry of Nanobiomaterials* [online]. Elsevier, **3**, 301-327 [cit. 2024-03-12]. ISBN 9780323428613. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-42861-3.00010-8
- [40] GAO, Xingyuan, Shiting YANG, Lifan HU, Shiyi CAI, Liqing WU a Sibudjing KAWI, 2022. Carbonaceous materials as adsorbents for CO₂ capture: synthesis and modification. *Carbon Capture Science & Technology* [online]. **3** [cit. 2024-03-12]. ISSN 27726568. Dostupné z: doi:10.1016/j.ccst.2022.100039
- [41] LAI, Jia Yen, Lock Hei NGU a Siti Salwa HASHIM, 2021. A review of CO₂ adsorbents performance for different carbon capture technology processes conditions. *Greenhouse Gases: Science and Technology* [online]. **11**(5), 1076-1117 [cit. 2024-03-12]. ISSN 2152-3878. Dostupné z: doi:10.1002/ghg.2112
- [42] LEE, Seul-Yi a Soo-Jin PARK, 2015. A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. **23**, 1-11 [cit. 2024-03-12]. ISSN 1226086X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jiec.2014.09.001
- [43] KOZERA-SUCHARDA, Bożena, Barbara GWOREK a Igor KONDZIELSKI, 2020. The Simultaneous Removal of Zinc and Cadmium from Multicomponent Aqueous Solutions by

- Their Sorption onto Selected Natural and Synthetic Zeolites. *Minerals* [online]. **10**(4), 2. [cit. 2024-03-09]. ISSN 2075-163X. Dostupné z: doi:10.3390/min10040343
- [44] AMARAWEEERA, Sumedha M., Chamila A. GUNATHILAKE, Oneesha H. P. GUNAWARDENE, Rohan S. DASSANAYAKE, Eun-Bum CHO a Yanhai DU, 2023. Carbon Capture Using Porous Silica Materials. *Nanomaterials* [online]. **13**(14) [cit. 2024-03-12]. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano13142050
- [45] ATKINS, Peter a Julio DE PAULA, 2006. *Physical Chemistry*. 8. USA: W. H. Freeman & Company. ISBN 0-7167-8759-8.
- [46] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ, 2005. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vyd. 5., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická. ISBN 80-708-0579-X.
- [47] BULÁNEK, Roman, 2015. *Povrchové jevy na pevných látkách* [online]. Univerzita Pardubice, 118 s. [cit. 2024-03-12]. ISBN 978-80-7395-908-1. Dostupné z: https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/64787/BulanekR_PovrchoveJevy_2015.pdf?se
- [48] DREVER, James I., 1985. *Geochemija prirodnych vod*. Vol. 3. Moskva: Mir. ISBN 0132727900.
- [49] RAGANATI, F., M. ALFE, V. GARGIULO, R. CHIRONE a P. AMMENDOLA, 2018. Isotherms and thermodynamics of CO₂ adsorption on a novel carbon-magnetite composite sorbent. *Chemical Engineering Research and Design* [online]. **134**, 540-552 [cit. 2024-05-05]. ISSN 02638762. Dostupné z: doi:10.1016/j.cherd.2018.04.037
- [50] CHEN, Yue, Yanchao ZHU, Zichen WANG, et al., 2011. Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process—A review. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. **163**(1), 39-52 [cit. 2024-05-05]. ISSN 00018686. Dostupné z: doi:10.1016/j.cis.2011.01.006
- [51] EL HADI, Zouaoui, Djamel NIBOU a Amokrane SAMIRA, 2021. High-Pressure CO₂ Adsorption onto NaX Zeolite: Effect of Li⁺, K⁺, Mg²⁺, and Zn²⁺ and Equilibrium Isotherms Study. *IJCCE* [online]. **40**(4), 1195-1215 [cit. 2024-05-05]. Dostupné z: doi:10.30492/IJCCE.2020.40342
- [52] ZHANG, Zhijuan, Wei ZHANG, Xiao CHEN, Qibin XIA a Zhong LI, 2010. Adsorption of CO₂ on Zeolite 13X and Activated Carbon with Higher Surface Area. *Separation Science and Technology* [online]. 2010-03-05, **45**(5), 710-719 [cit. 2024-05-05]. ISSN 0149-6395. Dostupné z: doi:10.1080/01496390903571192
- [53] SALEH, Tawfik A., 2022. Kinetic models and thermodynamics of adsorption processes: classification. *Surface Science of Adsorbents and Nanoadsorbents* [online]. Elsevier, **34**, 65-97 [cit. 2024-03-09]. Interface Science and Technology. ISBN 9780128498767. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-849876-7.00003-8
- [54] ZHANG, Xiao-Xin, Peng XIAO, Chang-Hua ZHAN, et al., 2015. Separation of Methane/Ethylene Gas Mixtures Using Wet ZIF-8. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2015-08-19, **54**(32), 7890-7898 [cit. 2024-03-09]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/acs.iecr.5b00941
- [55] KARIMI, Mohsen, Mohammad SHIRZAD, José A. C. SILVA a Alírio E. RODRIGUES, 2023. Carbon dioxide separation and capture by adsorption: a review: a review. *Environmental Chemistry Letters* [online]. **21**(4), 2041-2084 [cit. 2024-03-09]. ISSN 1610-3653. Dostupné z: doi:10.1007/s10311-023-01589-z
- [56] SHADE, Danny, Brandon W. S. BOUT, David S. SHOLL a Krista S. WALTON, 2022. Opening the Toolbox: 18 Experimental Techniques for Measurement of Mixed Gas Adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2022-02-16, **61**(6), 2367-2391 [cit. 2024-03-09]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/acs.iecr.1c03756
- [57] KELLER, Jürgen a Reiner STAUDT, 2006. *Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorptive Isotherms* [online]. New York: Springer Science + Business Media, 422 s. [cit. 2024-03-12]. ISBN 978-0-387-23598-1. Dostupné z: doi:10.1007/b102056
- [58] AKINOLA, Toluleke E., Phebe L. BONILLA PRADO a Meihong WANG, 2022. Experimental studies, molecular simulation and process modelling\simulation of adsorption-based post-combustion carbon capture for power plants: A state-of-the-art review. *Applied*

- Energy* [online]. **317** [cit. 2024-03-09]. ISSN 03062619. Dostupné z: doi:10.1016/j.apenergy.2022.119156
- [59] GARCÍA, Mónica, Theo CHRONOPOULOS a Rubén M. MONTAÑÉS, 2021. CO₂ Capture – A Brief Review of Technologies and Its Integration. *Engineering Solutions for CO₂ Conversion* [online]. 1-28 [cit. 2024-03-12]. ISSN 9783527346523. Dostupné z: doi:10.1002/9783527346523.ch1
- [60] NEDOMA, Marek, Michal NETUŠIL a Jan HRDLIČKA, 2023. Integration of adsorption based post-combustion carbon dioxide capture for a natural gas-fired combined heat and power plant. *Fuel* [online]. **354** [cit. 2024-03-09]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2023.129346
- [61] LIN, Jian-Bin, Tai T. T. NGUYEN, Ramanathan VAIDHYANATHAN, et al., 2021. A scalable metal-organic framework as a durable physisorbent for carbon dioxide capture. *Science* [online]. 2021-12-17, **374**(6574), 1464-1469 [cit. 2024-03-12]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.abi7281
- [62] MIRZA, Nouman a David KEARNS, 2022. STATE OF THE ART: CCS TECHNOLOGIES 2022: TECHNICAL REPORT. *Global CCS Institute* [online]. 1-81 [cit. 2024-03-12]. Dostupné z: <https://www.globalccsinstitute.com/wp-content/uploads/2022/05/State-of-the-Art-CCS-Technologies-2022.pdf>
- [63] SVANTE INC., c2024. *A New Era of Carbon Capture & Removal Has Arrived*. [online]. [cit. 2024-03-14]. Dostupné z: <https://www.svanteinc.com/carbon-capture-technology/>
- [64] SHELL, c2024. *Decarbonisation solutions portfolio* [online]. [cit. 2024-03-14]. Dostupné z: <https://www.shell.com/business-customers/catalysts-technologies/decarbonisation-solutions-portfolio.html>
- [65] LINDE, c2024. *Adsorption-based carbon capture and CO₂ recovery* [online]. [cit. 2024-03-14]. Dostupné z: <https://www.linde-engineering.com/en/process-plants/adsorption-and-membrane-plants/adsorption-based-carbon-capture-and-co2-recovery/index.html>
- [66] SMUTNÁ, Jana, 2016. Adsorpce CO₂ ze spalin elektráren na pevných sorbentech. *Paliva* [online]. **8**(1), 16-21 [cit. 2024-05-24]. ISSN 1804-2058. Dostupné z: doi:10.35933/paliva.2016.01.03
- [67] HEDLUND, Jonas, Gustavo GARCIA, Marco BALSAMO, Ming ZHOU a Johanne MOUZON, 2021. Microchannel zeolite 13X adsorbent with high CO₂ separation performance. *Separation and Purification Technology* [online]. **277**, 1. [cit. 2024-04-23]. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2021.119483
- [68] AREFI POUR, A., S. SHARIFNIA, R. NEISHABORISALEHI a M. GHODRATI, 2015. Performance evaluation of clinoptilolite and 13X zeolites in CO₂ separation from CO₂/CH₄ mixture. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* [online]. **26**, 1246-1253 [cit. 2024-04-23]. ISSN 18755100. Dostupné z: doi:10.1016/j.jngse.2015.08.033

Seznam obrázků

Obrázek 1: Hlavní krokové schéma CCUS technologií [10].....	13
Obrázek 2: Základní schéma metod zachycování CO ₂	15
Obrázek 3: Schéma pre-combustion technologie se zplyňováním paliva.....	16
Obrázek 4: Schéma post-combustion technologie při spalování se vzduchem.....	16
Obrázek 5: Schéma oxy-fuel combustion technologie s využitím kryogenní separace.....	20
Obrázek 6: Režimy provozu procesu adsorpce a desorpce CO ₂	25
Obrázek 7: Struktura grafenu a jedностěnných a víceštěnných uhlíkových nanotubic [38].....	29
Obrázek 8: Vzorové struktury syntetických zeolitů typu A (vlevo) a typu X (vpravo) [43].....	31
Obrázek 9: Typy adsorpčních izoterm podle klasifikace IUPAC [47].....	35
Obrázek 10: Tvar Langmuirovy adsorpční izotermy [47].....	38
Obrázek 11: Tvar Freundlichovy adsorpční izotermy [48].....	39
Obrázek 12: Tvary B.E.T izotermy [47].....	42
Obrázek 13: Hlavní kroky adsorpčního přenosu hmoty [53]-vlastní úprava.....	43
Obrázek 14: Fotografie vzorku molekulového síta 13X.....	49
Obrázek 15: Maximální adsorpční kapacita molekulového síta 13X při kalcinaci 150 °C (vlevo) Adsorpční kapacity molekulového síta 13X pro CO ₂ při specifickém tlaku a teplotě adsorpce (vpravo).....	51
Obrázek 16: Grafické znázornění adsorpčních izoterm podle Langmuirova modelu.....	59
Obrázek 17: Grafické znázornění adsorpčních izoterm podle Freundlichova modelu.....	60
Obrázek 18: Grafické znázornění adsorpčních izoterm podle DR modelu.....	61
Obrázek 19: Grafické porovnání adsorpčních izoterm podle Langmuirova, Freundlichova a DR modelu.....	62
Obrázek 20: Závislost koncentrace vodní páry ve spalínách na teplotě.....	64
Obrázek 21: Závislost adsorpční kapacity na počtu cyklů při dané vstupní vlhkosti spalin.....	65
Obrázek 22: Graf adsorpční kinetiky pro čtyři adsorpční izotermy.....	67
Obrázek 23: Graf závislosti obsazenosti povrchu sorbentu na čase s odečtem času při $\Theta = 0,9$	68
Obrázek 24: Popis částí laboratorní adsorpční jednotky.....	75
Obrázek 25: 3D model adsorpční kolony B (vlevo); model příruby válcové kolony se sítem (vpravo).....	76
Obrázek 26: Ilustrační fotografie kompresoru Atmos Albert E.80 VS Vario.....	77
Obrázek 27: Ilustrační fotografie chladicí jednotky CHW T130.....	78
Obrázek 28: Schéma zapojení adsorpčních kolon.....	79
Obrázek 29: Průřazové křivky cyklů měření.....	87
Obrázek 30: Průběh teplot ve válci B při adsorpci v cyklu 1.....	88
Obrázek 31: Odečet rovnovážné kapacity z adsorpčních izoterm.....	89
Obrázek 32: Časová závislost výstupní koncentrace CO ₂ a tlaku v koloně B pro cyklus 1.....	91

Seznam tabulek

Tabulka 1: Definice TRL pro technologie adsorpce [55]	46
Tabulka 2: Vlastnosti molekulového síta 13X.....	50
Tabulka 3: Stanovení obsahu vody a sušiny, popela a hořlaviny v sušině a prchavé hořlaviny	52
Tabulka 4: Elementární analýza paliva.....	52
Tabulka 5: Stanovená hodnota spalného tepla a výhřevnosti	52
Tabulka 6: Procentuální zastoupení složek vzduchu	53
Tabulka 7: Velikost parciálního tlaku vodní páry v MPa při dané teplotě vzduchu v °C.....	54
Tabulka 8: Hodnoty objemové koncentrace jednotlivých složek v suchých a vlhkých spalinách.....	56
Tabulka 9: Výstupní data analýzy molekulového síta 13X	57
Tabulka 10: Hodnoty konstant a průměrné odchylky Langmuirovy izotermy	58
Tabulka 11: Hodnoty konstant a průměrné odchylky Freundlichovy izotermy	60
Tabulka 12: Hodnoty konstant a průměrné odchylky Dubinin-Radushkevichovy izotermy	61
Tabulka 13: Porovnání determinačních indexů modelů adsorpčních izoterm	62
Tabulka 14: Vstupní podmínky a parametry bilančního výpočtu.....	64
Tabulka 15: Hodnoty vstupních dat pro kinetiku adsorpce v závislosti na teplotě.....	66
Tabulka 16: Maximální zachycené množství CO ₂ v jedné koloně v závislosti na teplotě.....	69
Tabulka 17: Maximální průtoky podle adsorpční kinetiky pro veškerý záchyt CO ₂	70
Tabulka 18: Časy dosažení rovnováhy v závislosti na průtoku a teplotě adsorpce	71
Tabulka 19: Závislost zachyceného CO ₂ na tlaku a teplotě adsorpce a přebytku spalovacího vzduchu	72
Tabulka 20: Rozměry a parametry adsorpčních kolon	76
Tabulka 21: Technické parametry kompresoru	77
Tabulka 22: Specifikace recirkulačního chladiče kapalin	78
Tabulka 23: Poloha ventilů při jednotlivých procesech cyklu pro různé kolony při kontinuálním průběhu ...	80
Tabulka 24: Hodnoty celkových měrných entalpií spalin závislých na teplotě.....	82
Tabulka 25: Energie chlazení v závislosti na průtoku spalin a výstupní teplotě	83
Tabulka 26: Elektrická energie spotřebovaná kompresorem při různých průtocích spalin	84
Tabulka 27: Hodnoty vstupních parametrů experimentálního měření.....	87
Tabulka 28: Vyhodnocené časy trvání adsorpce měřených cyklů.....	88
Tabulka 29: Porovnání dat z bilančního modelu a experimentálních měření.....	89