

**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

**FAKULTA
STROJNÍ**



**BAKALÁŘSKÁ
PRÁCE**

2024

**JIŘÍ
MÁLEK**

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Málek** Jméno: **Jiří** Osobní číslo: **508882**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávací katedra/ústav: **Ústav energetiky**
Studijní program: **Teoretický základ strojního inženýrství**
Studijní obor: **bez oboru**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Technologie zachytu CO₂ ze spalování uhlíkatých paliv

Název bakalářské práce anglicky:

CO₂ capture technologies for combustion of carbon-based fuels

Pokyny pro vypracování:

- 1) Zpracování literární rešerše, která bude zaměřená na základní charakteristiku pre-combustion, post-combustion a oxy-combustion technologií zachytu CO₂ ze spalovacích procesů, se zaměřením na možnosti zpracování základní bilance těchto procesů
- 2) Na základě zadaného paliva a stacionárního spalovacího zdroje provedení výpočtu produkce CO₂ z tohoto zdroje.
- 3) Zpracování základních látkových bilancí u vybraných technologií (oxy-fuel spalování, fyzikální adsorpce, fyzikální absorpce, chemická absorpce) nasazených na zadaný spalovací stacionární zdroj, vzájemné porovnání jednotlivých technologií, formulace závěrů.

Seznam doporučené literatury:

[1] ETIENNE, Lebas, Broutin PAUL a Lecomte FABRICE. CO₂ Capture - Technologies to Reduce Greenhouse Gas Emissions [online]. B. m.: Editions Technip, 2010. Book, Whole. ISBN 9782710809487.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

prof. Ing. Jan Hrdlička, Ph.D. ústav energetiky FS

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

Datum zadání bakalářské práce: **15.04.2024**

Termín odevzdání bakalářské práce: **03.06.2024**

Platnost zadání bakalářské práce: **31.12.2025**

prof. Ing. Jan Hrdlička, 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

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

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně pouze s použitím citované literatury a odborných konzultací.

V Praze dne

.....

Podpis autora

Anotační list

Jméno autora:	Jiří Málek
Název BP:	Technologie zachytu CO ₂ ze spalování uhlíkatých paliv
Anglický název:	CO ₂ capture technologies for combustion of carbon-based fuels
Akademický rok:	2023/2024
Ústav/Odbor:	Ústav energetiky
Vedoucí práce:	prof. Ing. Jan Hrdlička, Ph.D.
Bibliografické údaje:	Počet stran: 64 Počet obrázků: 16 Počet tabulek: 10 Počet příloh: 0
Klíčová slova:	Oxid uhličitý, CCS, separace CO ₂ , spaliny, stechiometrie spalování, látková bilance, energetická bilance
Keywords:	Carbon dioxide, CCS, Separation of CO ₂ , Flue gas, Combustion stoichiometry, Material balance, Energy balance
Anotace:	Práce se zabývá technologiemi zachytu CO ₂ ze spalování uhlíkatých paliv. V první části je provedena literární rešerše, která se zaměřuje na základní charakteristiku pre-combustion, post-combustion a oxy-combustion technologií zachytu CO ₂ ze spalovacích procesů. Jsou zde také popsány základní separační metody CO ₂ . V druhé, výpočetní části, je nejprve proveden výpočet produkce CO ₂ ze zadaného stacionárního spalovacího zdroje. Následně jsou zpracovány základní látkové a energetické bilance u vybraných technologií (fyzikální adsorpce, fyzikální absorpce, chemická absorpce, oxyfuel). Bilance vychází ze stechiometrických výpočtů zadaného spalovacího zdroje. Nakonec je provedena diskuse výsledků, kde jsou jednotlivé technologie porovnány.

Abstract:

This thesis deals with CO₂ capture technologies for combustion of carbon-based fuels. In the first part a literature research is carried out, which focuses on the basic characteristics of pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion technologies for CO₂ capture from combustion processes. Main CO₂ separation methods are also described. In the second calculation part, the CO₂ production from given stationary combustion source is firstly calculated. Subsequently, the basic material and energy balances for selected technologies (physical adsorption, physical absorption, chemical absorption, oxyfuel) are developed. The balances are based on stoichiometric calculations of the specified combustion source. At the end, a discussion of the results is made, where the different technologies are compared.

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu bakalářské práce prof. Ing. Janu Hrdličkovi, Ph.D. za čas věnovaný vedení práce a trpělivost. Dále za poskytnutí odborné podpory a cenných rad při konzultacích.

Obsah

1	Úvod.....	13
1.1	Význam zachycování CO ₂	14
1.2	Výzkumné programy a demo projekty ve světě	15
1.2.1	CASTOR	15
1.2.2	Technology Centre Mongstad.....	15
2	CCS technologie.....	17
3	Rozdělení CCS technologií podle fází zachytu CO ₂	17
3.1	Pre-combustion technologie	17
3.2	Post-combustion technologie.....	18
3.3	Oxy-combustion technologie.....	19
3.4	Chemical looping.....	20
4	Metody separace CO ₂	22
4.1	Adsorpce.....	22
4.1.1	Fyzisorpce.....	22
4.1.2	Chemisorpce	24
4.2	Absorpce.....	24
4.2.1	Chemická absorpce.....	24
4.2.2	Fyzikální absorpce	25
4.3	Membránová separace	26
4.4	Kryogenní separace	26
5	Výpočetní část.....	28
5.1	Stechiometrické výpočty stacionárního spalovacího zdroje.....	28
5.1.1	Přepočet paliva	29
5.1.2	Minimální objem kyslíku pro spalování.....	29
5.1.3	Spalování se vzduchem	30
5.1.4	Spalování s přebytkem vzduchu	31

5.1.5	Výsledky stechiometrických výpočtů.....	32
5.2	Bilanční výpočty technologií záchytu CO ₂	33
5.2.1	Fyzikální adsorpce.....	34
5.2.2	Chemická absorpce.....	45
5.2.3	Fyzikální absorpce.....	46
5.2.4	Oxy-combustion	51
6	Diskuse výsledků.....	56
7	Závěr.....	61
8	Použitá literatura	62

Seznam symbolů, indexů a zkratek

Seznam symbolů

Značení	Název	Jednotka
\dot{O}_{SS}	objemový tok suchých spalin	Nm^3/s
\dot{O}_{SV}	objemový tok vlhkých spalin	Nm^3/s
\dot{m}_{CO_2}	hmotnostní tok CO ₂	kg/s
\dot{m}_{pal}	průměrná spotřeba tuhého paliva	kg/s
$C_{CO_2}^{SS}$	koncentrace CO ₂ v suchých spalinách	%
$C_{CO_2}^{SV}$	koncentrace CO ₂ ve vlhkých spalinách	%
$C_{O_2}^{SS}$	koncentrace O ₂ v suchých spalinách	%
K_H	Henryho konstanta	MPa
$K_H^{CH_3OH}$	Henryho konstanta pro CH ₃ OH	MPa
M_{CO_2}	molární hmotnost CO ₂	g/mol
M_{H_2O}	molární hmotnost H ₂ O	g/mol
M_{NH_3}	molární hmotnost NH ₃	g/mol
$M_{NH_4HCO_3}$	molární hmotnost NH ₄ HCO ₃	g/mol
O_{CO_2}	objem CO ₂	Nm^3/kg
$O_{H_2O}^S$	objem vodní páry ve spalinách	Nm^3/kg
$O_{H_2O}^V$	objem vodní páry	Nm^3/kg
O_{N_2}	objem N ₂	Nm^3/kg
$O_{O_2}^{SS}$	objem O ₂ v suchých spalinách	Nm^3/kg
O_{O_2min}	minimální potřebný objem kyslíku	Nm^3/kg
O_{SO_2}	objem oxidu siřičitého	Nm^3/kg
O_{Ar}	objem argonu (a dalších vzácných plynů)	Nm^3/kg
O_{CH_3OH}	objem CH ₃ OH	m^3
O_{SS}	skutečný objem suchých spalin	Nm^3/kg
O_{SSmin}	minimální objem suchých spalin	Nm^3/kg
O_{SV}	skutečný objem vlhkých spalin	Nm^3/kg
O_{SVmin}	minimální objem vlhkých spalin	Nm^3/kg
$O_{VSmín}$	minimální objem suchého vzduchu	Nm^3/kg

O_{VVmin}	minimální objem vlhkého vzduchu	Nm^3/kg
$O_{zeolit13X}$	objem zeolitu 13X	m^3
P_{comb}	tepelný příkon spalovacího systému	MW
P_s	střední výkon	W
Q_{CH_3OH}	teplo odebrané CH_3OH	J
$Q_{NH_4HCO_3}$	teplo dodané NH_4HCO_3	J
Q_i^r	výhřevnost	kJ/kg
c_{CO_2}	koncentrace CO_2	$mol/mol; g/g$
$c_{zeolit13X}$	měrná tepelná kapacita zeolitu 13X	$J/(kg \cdot K)$
c_{NH_4OH}	měrná tepelná kapacita NH_4OH	$J/(kg \cdot K)$
c_{CH_3OH}	měrná tepelná kapacita CH_3OH	$J/(kg \cdot K)$
k_F	Freundlichova konstanta	$m^3/(kg \cdot Pa)$
k_L	Langmuirova konstanta	$1/Pa$
m_{CO_2}	hmotnost CO_2	kg
m_{NH_3}	hmotnost NH_3	kg
m_{O_2}	hmotnost O_2	kg
m_{CH_3OH}	hmotnost CH_3OH	kg
$m_{NH_4HCO_3}$	hmotnost NH_4HCO_3	kg
m_{syp}	sypná hmotnost	kg/m^3
$m_{zeolit13X}$	hmotnost zeolitu 13X	kg
$p_{CO_2}^{SS}$	parciální tlak CO_2 v suchých spalinách	Pa
$p_{CO_2}^{SV}$	parciální tlak CO_2 ve vlhkých spalinách	Pa
p_{atm}	atmosférický tlak	Pa
p_{celk}	celkový tlak	Pa
p_i	parciální tlak plynu ve směsi	Pa
q_m	množství adsorbované látky při jednovrstvém pokrytí	$mol/kg; g/kg$
r_{min}	minimální poloměr	m
v_{postup}	postupová rychlost spalin	m/s
x_i	molární (hmotnostní) zlomek	–
ρ_{CO_2}	hustota CO_2	kg/m^3

χ_v	koeficient podílu vodní páry	–
h	výška	m
A	obsah popela	%
C	obsah uhlíku	%
H	obsah vodíku	%
N	obsah dusíku	%
O	obsah kyslíku	%
Q	teplo	J
S	obsah síry	%
W	obsah vody	%
	absolutní adiabatická práce	J
c	koncentrace CO ₂ ve fyzikálním rozpouštědle	%
e	měrná energie	kJ/kg
n	konstanta do Freundlichovy rovnice	–
q	množství adsorbované látky	$mol/kg; g/kg$
r	poloměr	m
t	roční doba aktivity spalovacího systému	<i>hod</i>
	teplota	$^{\circ}C$
x	počet adsorbérů	–
α	součinitel přebytku vzduchu (kyslíku)	–
κ	Poissonova konstanta	–
π	Ludolfovo číslo	–

Seznam indexů

Index	Význam
<i>daf</i>	dry-ashfree
<i>d</i>	dry
<i>r</i>	real (v původním stavu)
<i>prch</i>	prchavá složka síry
6000 <i>h</i>	vztaženo na 6000 hodin provozu spalovacího zdroje
25	zachycené množství při 25 °C

60	zachycené množství při 60 °C
TSA	veličina vztažena k Temperature Swing Adsorption
PSA	veličina vztažena k Pressure Swing Adsorption
VSA	veličina vztažena k Vacuum Swing Adsorption
VPSA	veličina vztažena k Vacuum Pressure Swing Adsorption
<i>Rectisol</i>	veličina vztažena k Rectioslu
<i>oxy</i>	veličina vztažena k oxy-combustion

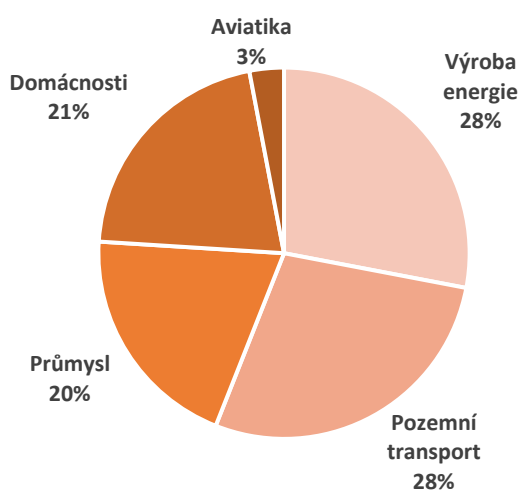
Seznam zkratek

Zkratka	Význam
CASTOR	CO ₂ , from Capture to Storage
CCS	Carbon Capture and Separation
CCU	Carbon Capture and Utilization
DEPG	směs dimethyletheru a propylenglykolu
DONG	Danish Oil and Nature Gas
EU&SK	Evropská unie a Spojené království
IGCC	integrated gasification combined cycle
Me	metal
MEA	monoethanolamin
MeO	metal oxide
NMP	N-methyl-2-pyrrolidon
PC	Propylenkarbonát
PEI	polyethylenimin
PSA	Pressure Swing Adsorption
TCM	Technology Centre Mongstad
TEA	triethanolamin
TEPA	tetraethylenpentamin
TSA	Temperature Swing Adsorption
VPSA	Vacuum Pressure Swing Adsorption
VSA	Vacuum Swing Adsorption

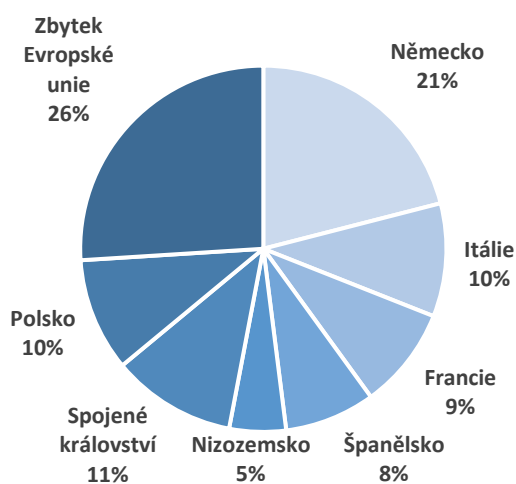
1 Úvod

Během posledních pár desítek let se postupně více a více projevují efekty globálního oteplování. Tato skutečnost se stala nejen politickým, ale i ekonomickým důvodem k soustředění větší pozornosti na snižování emisí CO₂ ve všech sektorech. Pařížská dohoda (Green Deal 2050) si stanovila za cíl, že udrží nárůst průměrné globální teploty pod 1,5 °C ve srovnání s obdobím před průmyslovou revolucí. Emise lze snižovat několika způsoby, jako například rozsáhlejším využíváním obnovitelných zdrojů energie, stavěním energeticky soběstačných budov nebo celkovým zefektivněním využívání vyráběné energie. Nicméně i přes všechnu snahu majoritní část emisí CO₂ pochází ze spalování fosilních paliv a průmyslu. I kdyby se podařilo využívání fosilních paliv úplně zastavit, tak emise z průmyslových odvětví, jako je například výroba cementu, oceli, papíru, farmaceutický průmysl a další, budou přetrvávat, dokud se nepodaří najít udržitelnou metodu, jak je zachytit hned od začátku [1].

V současnosti pochází nejvíce emisí v Evropské unii a Spojeném království (EU&SK) z těchto dominantních sektorů: průmysl, výroba energie, pozemní doprava a domácnosti. Procentuální rozložení mapují data z roku 2020 zobrazené na obrázku 1. Z hlediska produkce emisí CO₂ dle jednotlivých států EU&SK je na tom nejhůře Německo, které v roce 2020 produkovalo 21 % z celkových evropských CO₂ emisí, což je v porovnání s dalšími státy zobrazeno na obrázku 2 [2]. V roce 2020 byly státy EU&SK vyprodukováno téměř 2,5 gigatun CO₂ [3].



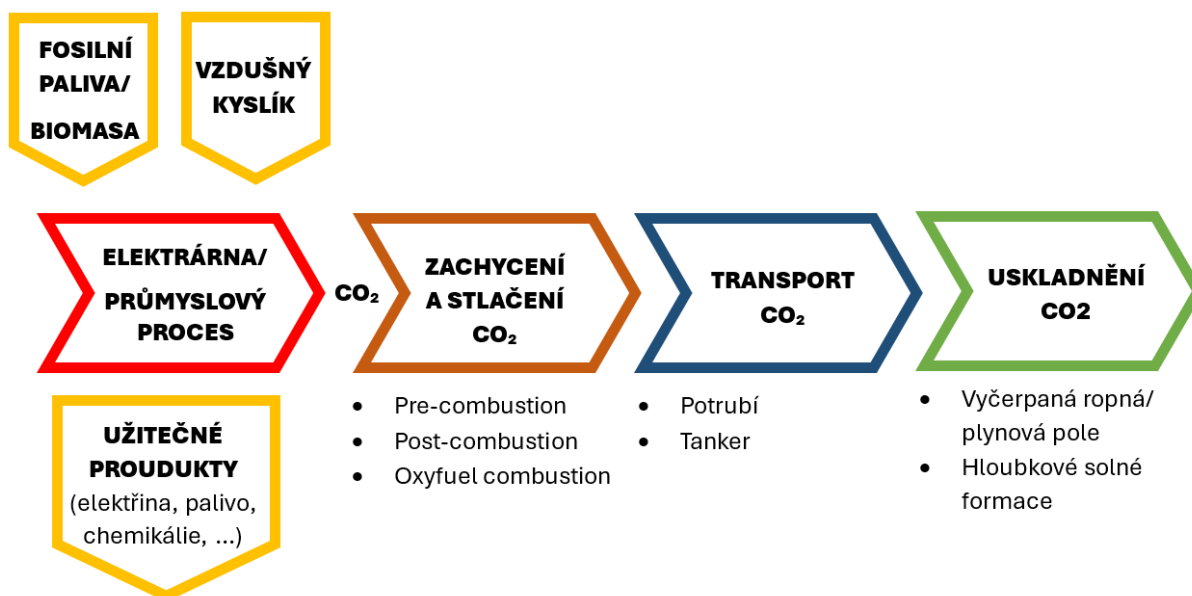
Obrázek 1 - Emise CO₂ v EU&SK v roce 2020 z majoritních sektorů [2]



Obrázek 2 - Produkce emisí CO₂ v EU&SK v roce 2020 rozdělená podle států [2]

Aby se zabránilo dalšímu nárůstu emisí, dochází k vývoji technologií pro separaci a následného zachycení CO₂, a také technologií sloužících k jeho uskladnění anebo dalšímu

využití [1]. Uskladnění CO₂ by mohlo probíhat formou jeho injektáže do geologických formací jako jsou vyčerpaná ropná a plynová pole, solné formace, netěžitelné uhelné zdroje a další. Došlo by pak k uzamčení (sekvestraci) CO₂ na tisíce let. Tento rozsáhlý koncept je za pomoci zkratk označován jako CCS (Carbon Capture and Separation) nebo CCU (Carbon Capture and Utilization) technologie [4]. CCS proces je schematicky zobrazen na obrázku 3.



Obrázek 3 - Schéma CCS systému [10]

Technologie sloužící k zachytu CO₂ mají v současnosti celkově lepší připravenost k implementaci než technologie k jeho využití a uskladnění. Nicméně je potřeba se této oblasti také věnovat, zejména prostřednictvím intenzivnějšího výzkumu, aby mohlo být dosaženo výše zmíněných environmentálních cílů a udržitelnosti [1].

V rámci první části bakalářské práce je provedena literární rešerše, která je soustředěna na charakteristiku technologií zachytu CO₂ ze spalovacích procesů, se zaměřením na možnosti zpracování základní bilance těchto procesů. V praktické části je proveden výpočet produkce CO₂ ze zadaného stacionárního spalovacího zdroje, což je následně využito při zpracování základních látkových a energetických bilancí u vybraných technologií. Na konci práce jsou diskutovány výsledky a technologie jsou porovnány.

1.1 Význam zachycování CO₂

Uskladnění CO₂ v geologických formacích se jeví jako velmi slibné, vzhledem k velkému počtu potenciálních geologických úložišť. Podle Carbon Sequestration Regional Partnerships by se do úložišť mohlo uskladnit 1120 až 3400 miliard tun CO₂. Se zvedajícími se cenami ropy se také soustředí větší pozornost na možnost využití CO₂ jako prostředku k dotěžování

ropných ložisek pomocí jeho vtlačení do ropných úložišť, kde částečně zůstane. Obdobně by injektáž CO₂ do zemského povrchu mohla sloužit k navýšení těžby metanu z uhelných úložišť. Nicméně pokud nebude CO₂ prvně zachycen, tak žádná z těchto aktivit není uskutečnitelná. V současnosti zatím není ekonomicky proveditelná implementace žádné separační technologie, jelikož spotřebovávají hodně energie a značně zvyšují náklady na elektřinu. Zdokonalení procesů zachycování CO₂ je tedy naprosto zásadní [4].

1.2 Výzkumné programy a demo projekty ve světě

1.2.1 CASTOR

CASTOR (CO₂, from Capture to Storage) je již ukončený čtyřletý program (1. ledna 2004–31. ledna 2008), který byl financován Evropskou komisí. Celkový rozpočet projektu činil necelých 16 milionů EUR. Zapojeno bylo 30 partnerů z 15 evropských zemí (organizace pro výzkum a vývoj, ropné a plynárenské organizace, energetické společnosti, výrobci). Za účelem testování a vývoje technologií zachytu CO₂ bylo v březnu 2006 vybudováno zařízení v dánské uhelné elektrárně ve městě Esbjerg, která je provozovaná společností DONG Energy. Toto zařízení umožnilo zachytit okolo 24 tun CO₂ za den.

Cílem projektu CASTOR bylo vytvořit strategie umožňující 10% snížení emisí CO₂ v Evropské unii, což odpovídá přibližně 30 % CO₂ vypouštěného evropskými elektrárnami a průmyslovými podniky. Výzkum se věnoval samotnému zachycení CO₂, ale i možnostem jeho uložení. Došlo ke zdokonalení již existujících CCS technologií, ale i k vývoji a ověření nových metod [5], [6].

1.2.2 Technology Centre Mongstad

Technology Centre Mongstad (TCM) je největší v současnosti běžící testovací centrum CCS technologií nacházející se v průmyslové zóně Mongstad v Norsku. Projekt začal v roce 2012 a jeho ukončení je naplánováno na rok 2025.

Hlavní účel projektu je testování a demonstrace různých finančně efektivních CCS technologií v průmyslovém měřítku, aby mohlo dojít k jejich masovému nasazení v různých průmyslových odvětvích. Primárním zaměřením jsou post-combustion technologie, které lze použít jak pro stávající zařízení, tak i pro zařízení vybudované na zelené louce. TCM se mimo zachycování CO₂ ze spalin produkovaných spalováním fosilních paliv věnuje i dekarbonizaci v oblastech jako je výroba oceli nebo cementu.

V současnosti stojí v TCM dvě testovací jednotky. Obě zachycují CO₂ pomocí rozpouštědel, které se skládají z vody a roztoků na bázi aminů nebo amoniaku. Kromě toho zde bylo v roce 2020 zřízeno nové testovací místo sloužící k testování méně vyspělých technologií jako je například záchyt pomocí adsorbentů nebo membránové separace [7].

2 CCS technologie

V posledních letech se začínají vyvíjet obecné i specializované technologie sloužící k redukci emisí CO₂ ze stacionárních zdrojů, z dopravy anebo i přímo z atmosféry. Obecně lze snížení emisí CO₂ při využívání fosilních paliv dosáhnout buď ve fázi před spalováním (pre-combustion stage), po spalování (post-combustion stage) anebo ve fázi oxidačního spalování (oxy-combustion stage). Ve fázi oxidačního spalování existuje také cesta zachytu nazývaná chemical looping, při které se kyslík dodává nepřímo za pomoci pevného nosiče. Obecně platí, že způsob zachycení CO₂ se většinou volí podle následné cesty jeho zpracování [8].

Požadovaná separace CO₂ může být provedena pomocí různých metod jako jsou například: fyzikální a chemická absorpce, fyzikální a chemická adsorpce, kryogenní separace anebo membránová separace. Nicméně pouze absorpční, adsorpční a membránové technologie jsou rozvinuty ve větším měřítku a stále platí, že ve světě fungují pouze demo projekty [8],[9].

Způsoby zachycení CO₂ v různých fázích spalování i separační metody CO₂ jsou šířeji představeny v následujících kapitolách.

3 Rozdělení CCS technologií podle fází zachytu CO₂

3.1 Pre-combustion technologie

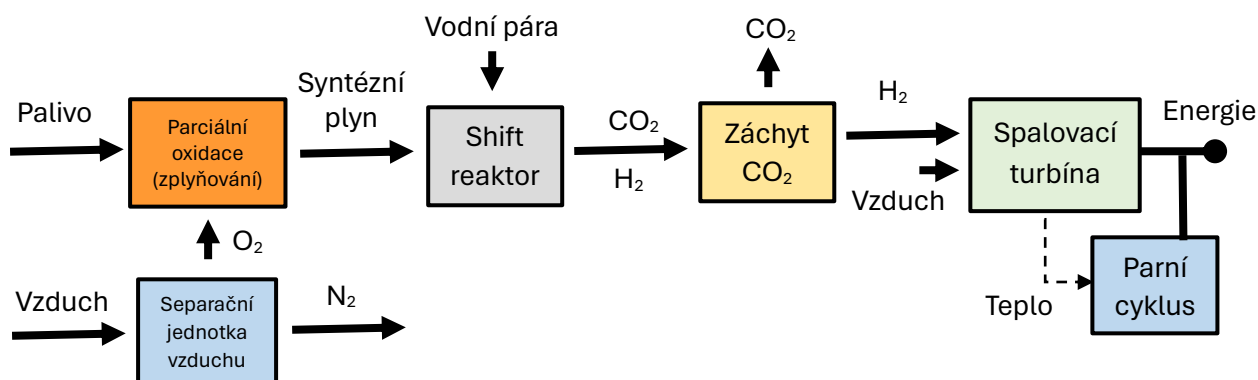
Tato technologie využívá separace CO₂ z paliv ještě před zahájením samotného procesu spalování. Nejčastěji se zde hovoří o tzv. kombinovaném cyklu s integrovaným zplyňováním (integrated gasification combined cycle – IGCC). Při této konfiguraci dochází nejprve ke zplynění paliva se směsí kyslíku a vodní páry za vzniku syntézního plynu (syngas), což je směs tvořená převážně oxidem uhelnatým (CO) a vodíkem (H₂). Kyslík sloužící k parciální oxidaci je většinou získáván za pomoci separační jednotky vzduchu. Syntézní plyn je nutné nejdříve vyčistit od nežádoucích složek, načež putuje do shift reaktoru, kde probíhá water-gas shift reakce (viz chemická rovnice 1), při které se CO transformuje na CO₂ a H₂.



Následně se CO₂ odseparuje od H₂, k čemuž lze použít například rozpouštědla, která po separaci umožní vytvořit proud téměř čistého vodíku, který se smíchá s vodní párou nebo dusíkem ze separační jednotky vzduchu a posílá se do spalovací turbíny. Zde vznikají horké spaliny, které jdou do tepelného výměníku, kde se jejich teplo využije na výrobu páry pro parní

turbínu, která generuje další výkon a zvyšuje celkovou účinnost energetického systému [4], [10]. Celý proces je pomocí blokového schématu zobrazen na obrázku 4.

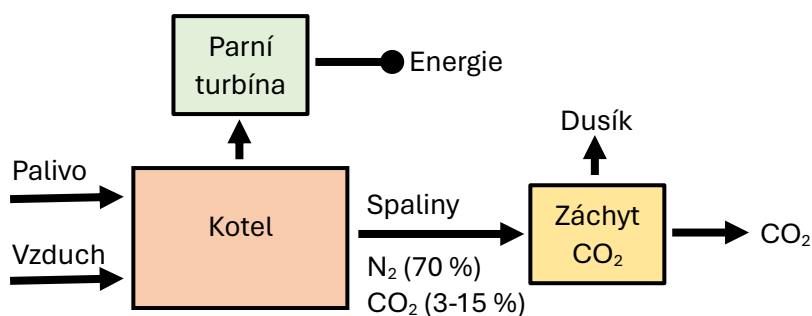
Nicméně tyto technologie separace CO₂ nebyly zatím provozovány v typickém měřítku výroby energie, což vede k určité technické a ekonomické nejistotě [4].



Obrázek 4 - Blokové schéma pre-combustion technologie [4], [34]

3.2 Post-combustion technologie

Jak již název napovídá, tyto systémy zachycují CO₂ ze spalin vznikajících po spalení paliva. V současnosti jsou majoritním zdrojem emisních plynů obsahujících CO₂ stále uhelné a plynové elektrárny. Tyto elektrárny při spalování využívají vzduch, který se téměř z 80 % skládá z dusíku (N₂) a produkují spaliny, které při atmosférickém tlaku většinou obsahují mezi 3-15 % CO₂. Zbýlá část spalin je tvořena převážně dusíkem (až 70 %) a malým množstvím vodní páry. Mohou se zde také objevit znečišťující látky vzniklé při spalování z nečistot v uhlí, mezi které patří oxid siřičitý, oxidy dusíku anebo pevné částice. Aby se zajistil dostatečně čistý proud plynu vhodný k separaci CO₂, musí být tyto nečistoty odstraněny, jelikož jsou post-combustion technologie na přítomnost těchto látek velmi citlivé. Teplo uvolněné při spalování generuje páru, která pohání generátor vyrábějící elektrickou energii [4], [10]. Výše popsaný post-combustion proces zachytu CO₂ mapuje blokové schéma zobrazené na obrázku 5.



Obrázek 5 - Blokové schéma post-combustion technologie [4]

Ze současně dostupných separačních metod CO₂ je u post-combustion technologií neúčinnější chemická absorpce, kdy CO₂ reaguje s chemickým rozpouštědlem jako je například monoetanolamin (MEA), který je jedním z nejpoužívanějších organických rozpouštědel. Obvykle bývá zachyceno 80 až 90 % CO₂ z emisního plynu [10]. Chemická absorpce je více rozvedena v kapitole věnující se absorpčnímu záchytu CO₂.

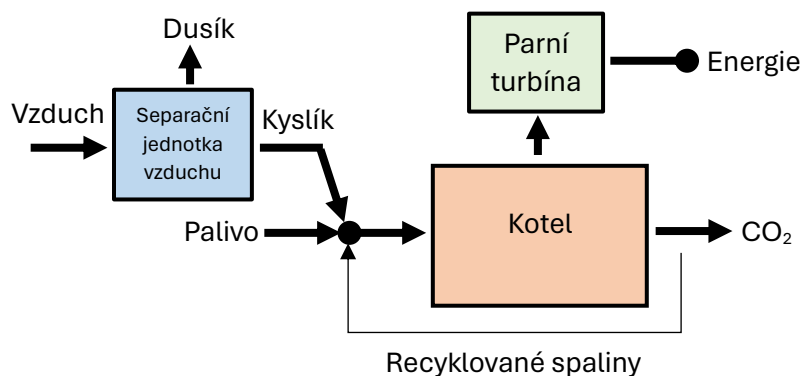
Nízká koncentrace CO₂ v emisním plynu vytváří technologickou výzvu pro vývoj nákladově efektivních systémů. Nicméně i přesto mají post-combustion technologie v blízké budoucnosti největší potenciál pro snižování emisí tvořených CO₂, jelikož je lze dodatečně instalovat na již existující spalovací elektrárny [4].

3.3 Oxy-combustion technologie

Oxy-combustion (nebo též oxyfuel) systémy jsou vyvíjeny jakožto alternativa k post-combustion technologiím. Mohly by též sloužit k zachycování CO₂ v uhelných elektrárnách. Spaliny vycházející z kotle je potřeba modifikovat tak, aby obsahovaly vysoké procento CO₂ namísto dusíku. Tohoto stavu se nechá dosáhnout v případě, že bude palivo spalováno s téměř čistým kyslíkem smíchaným s recyklovanými spalinami. V nejčastěji navrhované verzi této koncepce se k dodávce vysoce čistého kyslíku do oxy-combustion kotle používá kryogenní jednotka pro separaci vzduchu. Smíchání tohoto vysoce čistého kyslíku s recyklovanými spalinami se provádí za účelem zachování podmínek spalování podobných konfiguraci se vzduchem. Zachování těchto podmínek je nezbytné, protože v současnosti dostupné konstrukční materiály nejsou schopny odolávat vysokým teplotám vznikajícím při spalování uhlí v čistém kyslíku. Hlavní výhodou oxyfuel procesu je, že při něm vznikají spaliny tvořené převážně CO₂ a vodou, protože voda se dá snadno odstranit kondenzací a zbylé CO₂ lze od znečišťujících látek poměrně levně vyčistit. Úprava spalin spočívá v sušení CO₂, odstranění O₂ a dalších znečišťujících látek, jako jsou například Ar, N₂, SO₂ nebo oxidy dusíku [4], [10].

Inženýrské studie, které se věnují všem technickým aspektům implementace oxyfuel technologií do elektráren, jsou nezbytné vzhledem k odlišným fyzikálním vlastnostem CO₂ ve srovnání s N₂. Mezi tyto rozdíly patří změny teplotního profilu v kotli [4].

Obrázek 6 zobrazuje blokové schéma oxy-combustion technologie záchytu CO₂.



Obrázek 6 - Blokové schéma oxy-combustion technologie [4]

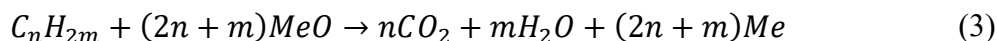
3.4 Chemical looping

Chemical looping je oxy-combustion technologie, při které dochází k nepřímému dodávání kyslíku do spalovací komory. Namísto separační jednotky vzduchu jsou zde většinou využívány oxidy kovu (MeO) jakožto pevné nosiče kyslíku [10].

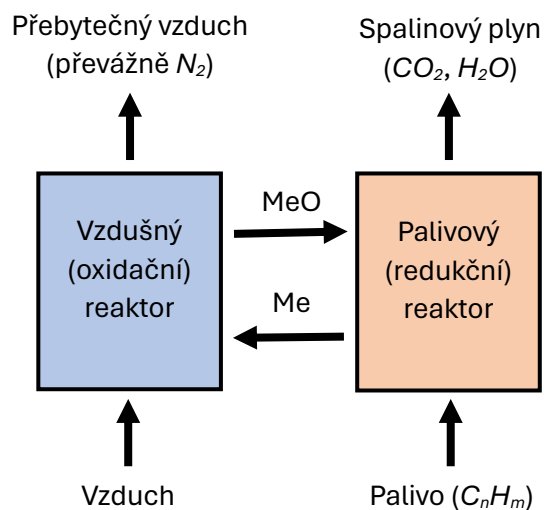
Proces chemical looping začíná vzdušnou oxidací kovu (Me) v prvním (vzdušném) reaktoru za vzniku oxidu tohoto kovu (MeO) s horkým proudem spalin (rovnice 2). Příkladem kovového nosiče může být železo (Fe), ze kterého vznikne oxid železitý (Fe₂O₃) nebo železnatý (FeO). Teplo spalin bývá využíváno ke tvorbě páry pro pohon turbíny [4].



Vzniklý oxid kovu putuje do druhého (palivového) reaktoru, kde je redukován do výchozího stavu. Kyslík je zde uvolněn a reaguje s palivem. Redukcí vzniká spalinový plyn složený z vodní páry a CO₂, ze kterého je možné CO₂ odseparovat a uložit [4]. Děj probíhající v tomto reaktoru popisuje rovnice 3.



Celkový proces je schematicky zobrazen na obrázku 7.



Obrázek 7 - Schéma procesu chemical looping [10]

Technologie chemical looping má potenciál výrazně snížit náklady na zachycení CO_2 , jelikož zde není potřeba provádět separaci vzduchu. Nicméně celý proces je stále v raném stádiu vývoje a je zde potřeba vyřešit mnoho výzev zejména v oblastech manipulace s materiály a výběru nosiče kyslíku [1], [9], [10].

4 Metody separace CO₂

4.1 Adsorpce

Jedná se o proces, při kterém dochází k přilnutí plynu nebo kapaliny k povrchu pevné látky. Tato látka je po plném nasycení potřeba vyměnit anebo zregenerovat (jedná se o opačný proces – desorpce). Regenerace se provádí buď působením tepla nebo změnou tlaku. Adsorpce se využívá převážně u post-combustion technologií [4], [11].

Na základě povahy sil, které se podílejí na přitažlivosti mezi adsorbovanými molekulami a adsorbentem, jsou definovány dva druhy adsorpce: fyzikální (fyzisorpce) a chemická (chemisorpce). U fyzikální adsorpce jsou molekuly adsorbované látky přitahovány k povrchu van der Waalsovými silami a mají nízké adsorpční teplo (mají nízkou vazebnou energii v řádu 10 kJ mol⁻¹). Přitažlivé síly nejsou příliš silné, takže lze adsorbenty snadno zregenerovat. Zatímco při chemické adsorpci je přilnutí adsorbované látky k adsorbentu způsobeno výměnou nebo sdílením elektronů, případně atomů, za vzniku molekul nebo radikálů (vazebná energie zde bývá zhruba v řádu 100 kJ mol⁻¹). Tento proces se dá hůře zvrátit než fyzikální adsorpce, s čímž se pojí náročnější regenerace [11].

4.1.1 Fyzisorpce

Příkladem adsorbentů sloužících k zachycování CO₂ při fyzisorpci může být hliník, aktivní uhlí, oxidy kovů anebo zeolity (hlinitokřemičité minerály s mikroporézní strukturou) [6].

Množství adsorbovaného CO₂ na povrchu adsorbentu je ovlivněno dvěma základními faktory – teplotou a tlakem. Stupeň adsorpce se nejčastěji kvantifikuje v podobě tzv. adsorpční izotermy, která popisuje závislost adsorbovaného množství na tlaku (koncentraci) adsorbátu při konstantní teplotě. Nejstarší a dodnes používané vyjádření této závislosti popisuje Freundlichova adsorpční izoterma, kterou lze definovat matematickou rovnicí 4.

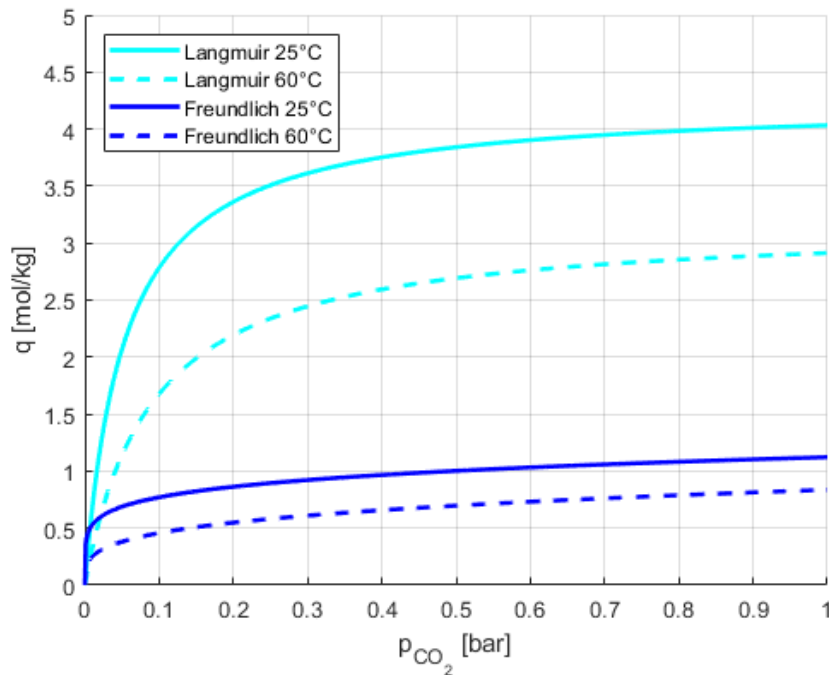
$$q = k_F \cdot p_i^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Kde q popisuje množství adsorbované látky, p_i je parciální tlak adsorbujícího se plynu a k_F a n jsou Freundlichovy konstanty charakteristické pro daný systém [12].

Další používanou adsorpční izotermou je izoterma Langmuirova. Tento model byl vytvořen na základě předpokladu, že se při adsorpci na povrchu adsorbentu vytváří pouze jedna vrstva molekul. Tuto izotermu popisuje matematická rovnice 5.

$$q = \frac{q_m \cdot k_L \cdot p_i}{1 + k_L \cdot p_i} \quad (5)$$

Kde v tomto případě k_L je Langmuirova konstanta a q_m značí množství adsorbované látky při jednovrstvém pokrytí [12]. Tvary obou zmíněných izoterm jsou na obrázku 8 vykresleny pro teploty 25 a 60 °C pro adsorbent zeolit 13X, se kterým se bude dále pracovat u bilančních výpočtů (data s hodnotami konstant byly získány ze zdroje [13]).



Obrázek 8 - Freundlichovy a Langmuirovy adsorpční izotermy pro zeolit 13X pro 25 a 60 °C

Po adsorbování CO_2 na povrchu adsorbentu je zapotřebí provést regeneraci, aby byl zachycený CO_2 z adsorbentu uvolněn. Tu je možné uskutečnit několika způsoby. Jednou z možností je ohřev, kdy se jedná o proces nazývaný jako TSA (Temperature Swing Adsorption), při kterém adsorpce probíhá za ambientní teploty (15 až 25 °C) a následná desorpce se pohybuje v rozmezí 120 až 250 °C. Další možností regenerace je změna tlaku. U způsobu PSA (Pressure Swing Adsorption) se CO_2 adsorbuje za zvýšeného tlaku (200-300 kPa) a následná desorpce probíhá při opětovném snížení tlaku zpět na atmosférický. Probíhá-li adsorpce při atmosférickém tlaku a následná regenerace za částečného podtlaku (může se pohybovat okolo 50 kPa), tak se jedná o způsob VSA (Vacuum Swing Adsorption). PSA a VSA proces lze kombinovat do procesu VPSA, tj. adsorpce při vyšším tlaku a desorpce vakuem [14], [15].

Nevýhodou fyzikální adsorpce při její aplikaci do velkých elektráren může být nízká adsorpční kapacita u většiny zmíněných materiálů, což by se negativně projevilo ve velikosti technologie [6].

4.1.2 Chemisorpce

Chemisorpce je proces adsorpce, během kterého dochází k vytváření nových chemických vazeb mezi molekulami adsorbátu a povrchem adsorbentu. Tento jev se odehrává v tzv. aktivních centrech, což jsou místa na povrchu s vyšší energií. K vytvoření takovýchto míst je zapotřebí dodat aktivační energii. Jednou ze zásadních charakteristik chemisorpce je její omezení na adsorpci pouze jedné vrstvy molekul, protože vytvoření vazby vyžaduje přímý kontakt mezi povrchem a molekulou [16].

Chemickými adsorbenty mohou být například látky na bázi aminů. Většinou je takovýto adsorbent vytvořen modifikací levně dostupných uhlíků anebo mezoporézního oxidu křemičitého polymerním aminem, jako je např. tetraethylenpentamin (TEPA) nebo polyethylenimin (PEI) [17].

4.2 Absorpce

V procesu absorpce jsou stěžejním prvkem rozpouštědla. Používají se fyzikální a chemická anebo jejich směsi. Chemická rozpouštědla využívají k záchytu CO₂ chemickou reakci, zatímco fyzikální absorpce je založena na rozpustnosti plynu v rozpouštědle [18]. Jejich rozdílné fyzikální a chemické vlastnosti hrají významnou roli při výběru materiálu sloužícího k separaci. Působením okolních vlivů může docházet k postupným ztrátám rozpouštědla, čemuž je snaha se vyvarovat používáním rozpouštědel se specifickými vlastnostmi, jako je například vysokoteplotní a chemická stabilita, nízký tlak par atd. Náklady a dopady na životní prostředí závisí na odpařování a chemické degradaci rozpouštědla [9].

4.2.1 Chemická absorpce

Jedná se o separační proces, který probíhá jako reakce CO₂ s chemickými rozpouštědly za vzniku slabě vázané meziproductové sloučeniny. Následná regenerace je uskutečněna pomocí ohřevu za vzniku původního rozpouštědla a plynného proudu CO₂ [1], [6].

Pro tuto technologii se jako absorbent používají alkanolaminy již od 30. let 20. století. Triethanolamin (TEA) byl prvním komerčním alkanolaminem, který se používal v zařízeních na předběžnou úpravu plynu [9]. Jako absorbent se dále používají rozpouštědla na bázi

amoniaku a uhličitanů. V této práci bude pro bilanční výpočty použita vybraná reakce CO₂ s amoniakem, kterou lze celkově popsat rovnicí 6 [19].



Jako chemické rozpouštědlo se zde používá vodný roztok amoniaku (NH₃+H₂O), ze kterého po reakci s CO₂ vzniká hydrogenuhličitan amonný (NH₄HCO₃). Po záchytu je zapotřebí NH₄HCO₃ opět rozložit na NH₃ a CO₂. To se provádí regenerací za zvýšené teploty (85-120 °C) [20], při které vzniká plynný proud CO₂, který lze snadno odseparovat.

4.2.2 Fyzikální absorpce

Jedná se o proces, který je nejčastěji používán při odstranění kyselých plynů (sirovodík a CO₂) ze zemního plynu anebo CO₂ ze syntézního plynu při výrobě vodíku, metanolu či amoniaku [9]. Absorpce je založena na rozpustnosti CO₂ v rozpouštědlech (na základě Henryho zákona). Rovnice 7 je matematické vyjádření Henryho zákona při konstantní teplotě, kde p_i je parciální tlak CO₂ v plynné fázi, c je koncentrace CO₂ ve fyzikálním rozpouštědle a K_H je konstanta Henryho zákona, která je teplotně závislá [8].

$$p_i = K_H \cdot c \quad (7)$$

Rozpustnost závisí na parciálním tlaku vstupního plynu a teplotě. Nejvíce efektivní a ekonomicky proveditelná je tato metoda za vysokého parciálního tlaku vstupního CO₂ a za nízké procesní teploty. U tohoto druhu absorpce jsou kvůli absenci chemických vazeb interakce mezi CO₂ a rozpouštědlem menší než u chemické absorpce, takže pro regeneraci je zapotřebí méně energie. Hlavním omezením fyzikálních rozpouštědel jsou požadavky na nízké provozní teploty. Těch se dosahuje chlazením rozpouštědla, přičemž do vstupního plynu se regeneruje chlad z výstupního proudu z absorbéru [8], [9].

Jedním z procesů fyzikální absorpce je Rectisol, který využívá metanol (CH₃OH) jakožto fyzikální rozpouštědlo. Jeho procesní teplota se pohybuje mezi -50 až -20 °C a probíhá většinou při zvýšených tlacích od 30 do 45 barů [21]. Potřebné množství metanolu k záchytu a energetické náklady se vždy odvíjejí od nastavených podmínek. Další komerčně dostupné procesy společně s jimi používanými rozpouštědly jsou uvedeny v tomto krátkém seznamu:

- Selexol– Směs dimethyletheru a propylenglykolu (DEPG)
- Fluor – Propylenkarbonát (PC)
- Purisol – N-methyl-2-pyrrolidon (NMP) [9]

4.3 Membránová separace

Membrána je v podstatě selektivní bariérou pro určitý plyn. Síla, pomocí které je plyn přesouván skrz membránu se vytváří buď působením tlaku nebo obohacením plynu (zvýšení koncentrace) na straně proti proudu. V ideálním případě membrána umožňuje selektivní průchod jedné nebo více molekul plynu z vícesložkové směsi [1]. Tato metoda je vhodná pro záchyt CO₂ při vyšších koncentracích a to nad 20 % objemu, z čehož vyplývá, že nejvhodnější je aplikovat membrány u pre-combustion technologií [6].

Vývoj membrán pro separaci CO₂ začal již na počátku 90. let 20. století. V současnosti více než 200 elektráren využívá v určité formě membránovou separaci (například k odsolování vody anebo k odsíření spalin). Dominantně používanými materiály v komerčním měřítku jsou acetát celulózy a polyamidy [1].

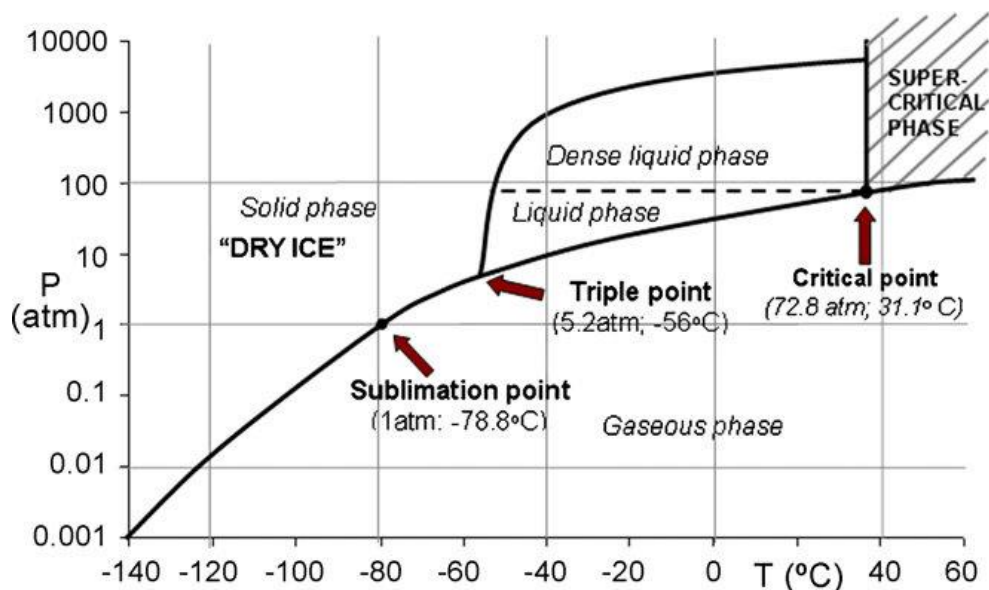
Celkem vzato, membránové metody záchytu CO₂ jsou výhodné, jelikož zvládnou zpracovat velké množství nečistot, jsou kompaktní a absence fázových přechodů a chemických přísad zjednodušuje provoz. Nicméně membrány mají i své slabiny a omezení, jako je například jejich životnost, zanášení a plastifikace. Tyto vlastnosti snižují separační výkonnost. K zanášení dochází, když na povrchu membrány ulpívají různé druhy látek (například H₂S a SO₂) anebo když uvíznou v otvorech a zablokují je. Obvykle polymerní membrány pro separaci CO₂ mohou také degradovat v důsledku zmenšování průměru pórů, což je způsobeno vysokým tlakem. Vzhledem k tomu, že degradace membrán je nevratná, tak jedinou možností obnovy je celková výměna za novou [1].

4.4 Kryogenní separace

Kryogenní separace využívá rozdílných bodů varu a tuhnutí složek tekutých směsí k jejich oddělení do různých proudů. Pro separaci dvou plynů s rozdílnou teplotou tuhnutí musí být teplota dostatečně snížena, aby jeden z plynů zamrzl a druhý se mohl oddělit. Poté se teplota opět zvýší do původního stavu [1].

Prvním krokem při kryogenní separaci CO₂ je ochlazení proudu spalin, který vznikl spalováním až do bodu, kdy CO₂ změní skupenství z plynného na pevné (za atmosférického tlaku CO₂ přímo desublimuje při teplotě -78,8 °C, což je zřejmé z fázového diagramu CO₂, který je zobrazen na obrázku 9). Po oddělení CO₂ z proudu spalin ve zbytku zůstanou tzv. lehké plyny – dusík a kyslík. Tuhý CO₂ i lehké plyny se poté zahřívají, aby se získala zpět energie, která byla vynaložena na jejich ochlazení. Lehké plyny se vypouští do atmosféry a pevný CO₂, který je nyní zahřátý a pod tlakem, se z pevného skupenství přemění na kapalné

za vzniku vysoce čistého kapalného CO₂. Čistota kapalného CO₂ se odvíjí od teploty, na kterou je ochlazen, je možno získat 90-99 % CO₂ při teplotách mezi -110 °C až -130 °C [22].



Obrázek 9 - Fázový diagram CO₂ [33]

Tato forma separace CO₂ přináší ve srovnání s ostatními již zmíněnými procesy velkou výhodu, jelikož nevyžaduje žádná rozpouštědla, což výrazně snižuje provozní náklady v porovnání s například chemickou absorpcí. Z většiny kryogenních separačních procesů se získává čistý CO₂, který lze snadno dopravit na místo injektáže pod zemský povrch a tím pomoci při těžbě ropy anebo metanu z uhelných ložisek [1].

Kryogenní separace má ale také svá omezení. Je energeticky náročné dosáhnout nízkého rozsahu provozních teplot, což způsobuje zvýšení nákladů. Vytvoření ledu při separaci může zapříčinit ucpání potrubního systému, s čímž se váže pokles tlaku, který představuje bezpečnostní riziko. Proto je důležité odstranit co nejvíce vlhkosti před procesem separace CO₂, což je krok navíc, který také zvyšuje počáteční náklady na použití této technologie [23].

5 Výpočetní část

Ve druhé části bakalářské práce jsou nejdříve provedeny stechiometrické výpočty, jejichž hlavním cílem je na základě zadaného paliva a stacionárního spalovacího zdroje zjistit produkci CO₂ z tohoto zdroje.

Následně jsou zpracovány základní bilanční výpočty pro vybrané technologie (tj. fyzikální adsorpce, fyzikální a chemická adsorpce, oxyfuel). Zadaný spalovací zdroj má specifikovanou roční dobu aktivity, ke které jsou veškeré bilanční výpočty vázané. Cílem je zjistit materiálové potřeby při specifikovaných podmínkách u výše zmíněných technologií. Dále také spočítat jejich energetické nároky (tj. práce na stlačení/evakuaci a tepelné nároky). U oxyfuel je cílem posoudit závislost koncentrace CO₂ na součiniteli přebytku kyslíku α^{oxy} a spočítat spotřebu kyslíku včetně nákladů na jeho výrobu.

5.1 Stechiometrické výpočty stacionárního spalovacího zdroje

Pro bilanční výpočty záchytu CO₂ ze spalin byl použit spalovací zdroj spalující uhlí o zadaných parametrech uvedených v tabulkách 1 a 2.

Tabulka 1 - Vstupní hodnoty spalovacího zdroje

	Označení	Hodnota	Jednotka
Koncentrace kyslíku v suchých spalinách	$C_{O_2}^{SS}$	8	%
Tepelný příkon spalovacího systému	P_{comb}	50	MW
Výhřevnost	Q_i^r	14 700	kJ/kg
Roční doba aktivity spalovacího systému	t	6 000	hod

Tabulka 2 – Zadané složení paliva

	Označení	Hodnota	Jednotka
Obsah vody	W^r	22,7	%
Popel	A^d	27,3	%
Uhlík	C^d	52,4	%
Vodík	H^{daf}	5,8	%
Dusík	N^{daf}	1,1	%
Síra	S^{daf}	1,5	%

Indexové označení *daf* znamená dry-ashfree, tj. palivo je ve stavu bez vody a popela (jen hořlavina), *d* je zkratka slova dry, což označuje palivo v bezvodém stavu a písmeno *r* vyjadřuje real, tedy palivo je v původním stavu [24].

5.1.1 Přepočet paliva

Z hlediska spalování je nejdůležitější původní stav paliva, proto je potřeba složky, které nejsou vyjádřeny s indexem *r* přepočítat do stavu před jejich přípravou pro spalování. K tomuto účelu slouží následující vztahy (dosazení pro ostatní složky paliva analogicky) [24]:

$$A^r = A^d \cdot (1 - W^r) \quad [\%] \quad (8)$$

$$H^r = H^{daf} \cdot (1 - A^r - W^r) \quad [\%] \quad (9)$$

Složení paliva v původním stavu poté zobrazuje tabulka 2. Je v ní navíc kyslík, jehož množství je dopočet do 100 %.

Tabulka 3 - Vypočtené složení paliva v původním stavu

	Ozn.	Hodnota	Jednotka
Obsah vody	W^r	22,7	%
Popel	A^r	21,1	%
Uhlík	C^r	40,56	%
Vodík	H^r	3,26	%
Dusík	N^r	0,62	%
Síra	S^r	0,84	%
Kyslík	O^r	10,92	%

5.1.2 Minimální objem kyslíku pro spalování

Při výpočtech se vychází ze složení paliva v hmotnostních podílech pro původní stav. Vypočtené objemy se obvykle vyjadřují v tzv. normálních metrech krychlových (Nm^3) na 1 kg spáleného paliva pro suchý a vlhký stav. Normální metr krychlový představuje objem, který by plyn zaujal při specifikované teplotě a tlaku (v této práci se uvažuje teplota $T_n = 273 K$ a atmosférický tlak $p_{atm} = 101,325 kPa$). Minimální potřebný objem kyslíku potřebný pro dokonalé spálení 1 kg paliva se určí ze vztahu:

$$O_{O_2, min} = 22,39 \cdot \left(\frac{C^r}{12,01} + \frac{H^r}{4,032} + \frac{S_{prch}^r}{32,06} - \frac{O^r}{32} \right) [Nm^3/kg] \quad (10)$$

Kde S_{prch}^r vyjadřuje prchavou složku síry, která je schopná oxidace. V uhlí je této složky přibližně 95 %, proto je možné neoxidující složku zanedbat bez vzniku vážnější chyby [24].

5.1.3 Spalování se vzduchem

Minimální objem suchého vzduchu:

$$O_{VSmin} = \frac{O_{O_2min}}{0,21} \quad [Nm^3/kg] \quad (11)$$

Minimální objem vlhkého vzduchu:

$$O_{VVmin} = \chi_v \cdot O_{VSmin} \quad [Nm^3/kg] \quad (12)$$

Objem vodní páry:

$$O_{H_2O}^V = O_{VVmin} - O_{VSmin} = (\chi_v - 1) \cdot O_{VSmin} \quad [Nm^3/kg] \quad (13)$$

Objem CO₂:

$$O_{CO_2} = \frac{22,26}{12,01} \cdot C^r + 0,0003 \cdot O_{VSmin} \quad [Nm^3/kg] \quad (14)$$

Objem SO₂:

$$O_{SO_2} = \frac{21,89}{32,06} \cdot S^r \quad [Nm^3/kg] \quad (15)$$

Objem N₂:

$$O_{N_2} = \frac{22,4}{28,016} \cdot N^r + 0,7805 \cdot O_{VSmin} \quad [Nm^3/kg] \quad (16)$$

Objem Ar, zahrnuje i další vzácné plyny:

$$O_{Ar} = 0,0092 \cdot O_{VSmin} \quad [Nm^3/kg] \quad (17)$$

Minimální objem suchých spalin:

$$O_{SSmin} = O_{CO_2} + O_{SO_2} + O_{N_2} + O_{Ar} \quad [Nm^3/kg] \quad (18)$$

Objem vodní páry ve spalinách:

$$O_{H_2O}^S = \frac{44,8}{4,032} \cdot H^r + \frac{22,4}{18,016} \cdot W^r + O_{H_2O}^V \quad [Nm^3/kg] \quad (19)$$

Minimální objem vlhkých spalin:

$$O_{SVmin} = O_{SSmin} + O_{H_2O}^S \quad [Nm^3/kg] \quad (20)$$

[24]

5.1.4 Spalování s přebytkem vzduchu

Vypočtené hodnoty uvedené na předchozí straně jsou spíše teoretické. V praxi spalování neprobíhá s minimální množstvím vzduchu, jelikož by to vedlo k vysokým nedopalkům paliva. Obvykle se provádí s přebytkem vzduchu. Množství přebytečného vzduchu popisuje součinitel přebytku vzduchu α , který lze vyjádřit vztahem:

$$\alpha = \frac{O_{VV}}{O_{VV_{min}}} = \frac{O_{VS}}{O_{VS_{min}}} \quad [-] \quad (21)$$

Jsou zde v podílu dosazeny hodnoty skutečného a minimálního množství vzduchu potřebného k dokonalému spálení 1 kg paliva.

V této práci bylo zadáno, že v celkovém objemu suchých spalin musí být koncentrace kyslíku rovna 8 %. Od této skutečnosti se poté odvíjel výpočet součinitele vzduchu α . Pro jeho určení bylo zapotřebí vycházet ze tří vztahů uvedených níže, z nichž první vyjadřuje výsledný objem suchých spalin při spalování s přebytkem vzduchu, druhý vyjadřuje objem kyslíku v suchých spalinách (vychází z jeho poměrného zastoupení ve vzduchu) a třetí vyjadřuje koncentraci kyslíku v suchých spalinách.

$$O_{SS} = O_{SS_{min}} + (\alpha - 1) \cdot O_{VS_{min}} \quad [Nm^3/kg] \quad (22)$$

$$O_{O_2}^{SS} = (\alpha - 1) \cdot O_{VS_{min}} \cdot 0,21 \quad [Nm^3/kg] \quad (23)$$

$$C_{O_2}^{SS} = \frac{O_{O_2}^{SS}}{O_{SS}} \quad [-] \quad (24)$$

Po dosazení veličin vyjádřených v prvním a druhém vztahu do třetího vznikne tato rovnice:

$$C_{O_2}^{SS} = \frac{(\alpha - 1) \cdot O_{VS_{min}} \cdot 0,21}{O_{SS_{min}} + (\alpha - 1) \cdot O_{VS_{min}}} \quad [-] \quad (25)$$

Kde jedinou neznámou zůstává potřebný součinitel přebytku vzduchu α . Po dosazení známých veličin vypočtených výše a algebraických úpravách byl získán součinitel $\alpha = 1,6$.

V této fázi již bylo možné určit celkový objem suchých (rovnice 22) i vlhkých spalin a v nich objemové koncentrace CO₂, které jsou nezbytné pro pozdější bilanční výpočty separačních technologií:

$$O_{SV} = O_{SV_{min}} + (\alpha - 1) \cdot O_{VV_{min}} \quad [Nm^3/kg] \quad (26)$$

$$C_{CO_2}^{SS} = \frac{O_{CO_2}}{O_{SS}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (27)$$

$$C_{CO_2}^{SV} = \frac{O_{CO_2}}{O_{SV}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (28)$$

[24]

5.1.5 Výsledky stechiometrických výpočtů

Tabulka 4 - Výsledky stechiometrie

Veličina	Hodnota	Jednotka
O_{O_2min}	0,867	$[Nm^3/kg]$
O_{VSmin}	4,129	$[Nm^3/kg]$
χ_v	1,016	$[-]$
O_{VVmin}	4,195	$[Nm^3/kg]$
$O_{H_2O}^V$	0,066	$[Nm^3/kg]$
O_{CO_2}	0,753	$[Nm^3/kg]$
O_{SO_2}	0,00574	$[Nm^3/kg]$
O_{N_2}	3,228	$[Nm^3/kg]$
O_{Ar}	0,038	$[Nm^3/kg]$
O_{SSmin}	4,025	$[Nm^3/kg]$
$O_{H_2O}^S$	0,711	$[Nm^3/kg]$
O_{SVmin}	4,736	$[Nm^3/kg]$
α	1,6	$[-]$
O_{SS}	6,502	$[Nm^3/kg]$
O_{SV}	7,253	$[Nm^3/kg]$
$C_{CO_2}^{SS}$	11,6	$[\%]$
$C_{CO_2}^{SV}$	10,4	$[\%]$

5.2 Bilanční výpočty technologií zachytu CO₂

Jak již bylo zmíněno v úvodu výpočetní části, ze separačních metod CO₂ byly pro bilanční výpočty vybrány: fyzikální adsorpce, chemická absorpce, fyzikální absorpce a oxy-combustion technologie. V následujících kapitolách jsou zkoumány spotřeby materiálů potřebných k zachytu CO₂ a energetické náklady těchto technologií nasazených na zadaný spalovací systém. Výpočty jsou provedeny za vybraných podmínek, u kterých je snaha, aby se blížily reálným provozním podmínkám jednotlivých technologií, které byly zjištěny v rešeršní části. V některých případech byly tyto podmínky parametrizovány pro různé stavy.

Jedním z přípravných výpočtů, který se následně využije u bilancí je určení hmotnostního toku CO₂ ve spalinách. Za tímto účelem je nejprve spočítána průměrná spotřeba tuhého paliva (pro zadaný spalovací systém) dle vzorce:

$$\dot{m}_{pal} = \frac{P_{comb}}{Q_i^r} = \frac{50\,000\,000}{14\,700\,000} = 3,401 \text{ kg/s} \quad (29)$$

Nyní lze určit hmotnostní tok CO₂ ve vlhkých spalinách:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{CO_2} &= \frac{M_{CO_2}}{M_C} \cdot \frac{C^r}{100} \cdot \dot{m}_{pal} = \frac{44,01}{12,01} \cdot \frac{40,56}{100} \cdot 3,401 \\ &= 5,055 \text{ kg/s} \end{aligned} \quad (30)$$

Ze zadání vychází předpoklad, že spalovací systém je v běhu 6000 hodin v roce, z čehož se spočítá, kolik CO₂ se vyprodukuje v tomto časovém období:

$$\begin{aligned} m_{CO_2} &= \dot{m}_{CO_2} \cdot t = 5,055 \cdot 21\,600\,000 = 109\,188\,000 \text{ kg} \\ &= 109,188 \text{ kt} \end{aligned} \quad (31)$$

U následných bilančních výpočtů budou tedy spotřeby absorbentů a adsorbentů počítány na 109,188 kt vyprodukovaného CO₂.

Pro bilanční výpočty je také potřeba znát objemový průtok vlhkých i suchých spalin:

$$\dot{O}_{SV} = O_{SV} \cdot \dot{m}_{pal} = 7,253 \cdot 3,401 = 24,667 \text{ Nm}^3/\text{s} \quad (32)$$

$$\dot{O}_{SS} = O_{SS} \cdot \dot{m}_{pal} = 6,502 \cdot 3,401 = 22,113 \text{ Nm}^3/\text{s} \quad (33)$$

Z toho se následně vypočítá vyprodukovaný objem spalin za 6000 hodin provozu:

$$O_{SV}^{6000h} = \dot{O}_{SV} \cdot t = 24,667 \cdot 21\,600\,000 = 532\,807\,200 \text{ m}^3 \quad (34)$$

$$O_{SS}^{6000h} = \dot{O}_{SS} \cdot t = 22,113 \cdot 21\,600\,000 = 477\,640\,800 \text{ m}^3 \quad (35)$$

Dalším nezbytným parametrem je parciální tlak CO₂ ve spalinách. Vzhledem k tomu, že jsou spaliny uvažovány jako směs ideálních plynů, lze zde pro výpočet použít Daltonův zákon, který říká, že celkový tlak směsi plynů je roven součtu parciálních tlaků jednotlivých plynů tvořících směs [25].

$$p_{celk} = \sum_{i=1}^n p_i \quad (36)$$

Daltonův zákon může být při uvažování ideálního plynu také vyjádřen pomocí molárních zlomků ve tvaru:

$$p_i = x_i \cdot p_{celk} \quad (37)$$

Kde x_i je molární zlomek složky ve směsi [25].

Přípravnými stechiometrickými výpočty při spalování se vzduchem byla získána objemová koncentrace CO₂ ve vlhkých i suchých spalinách ($C_{CO_2}^{SV} = 10,4 \%$; $C_{CO_2}^{SS} = 11,6 \%$) a celkový tlak spalin je uvažován jako atmosférický, tj. $p_{atm} = 101\,325 \text{ Pa}$. Tyto hodnoty byly dosazeny do Daltonova zákona vyjádřeného pomocí molárních zlomků a byla obdržena požadovaná hodnota parciálního tlaku CO₂ ve vlhkých i suchých spalinách.

$$p_{CO_2}^{SV} = C_{CO_2}^{SV} \cdot p_{atm} \quad [Pa] \quad (38)$$

$$p_{CO_2}^{SV} = 0,104 \cdot 101\,325 = 10\,537 \text{ Pa}$$

$$p_{CO_2}^{SS} = C_{CO_2}^{SS} \cdot p_{atm} \quad [Pa] \quad (39)$$

$$p_{CO_2}^{SS} = 0,116 \cdot 101\,325 = 11\,754 \text{ Pa}$$

Při následujícím bilancování vybraných technologií bude parciální tlak CO₂ ve vlhkých spalinách použit jako $p_{CO_2}^{SV} = 10\,537 \text{ Pa}$ a v suchých spalinách jako $p_{CO_2}^{SS} = 11\,754 \text{ Pa}$.

5.2.1 Fyzikální adsorpce

Jak již bylo zmíněno v kapitole věnující se fyzikální adsorpci, jedním z vhodných adsorbentů CO₂ jsou zeolity. V této práci byl pro bilanční výpočty zvolen zeolit 13X. Ke stanovení množství zachyceného CO₂ a spotřeby adsorbentu byl použit Langmuirův model adsorpční izotermy. Data obsahující konstanty pro různé izotermické podmínky byly získány ze článku od autorů Lalhmingsanga Huachhuma a Pinakeswara Mahanta [13]. Ti experimentálně naměřili množství adsorbovaného CO₂ při teplotách 25, 35, 45 a 60 °C

v rozsahu parciálních tlaků od 0 do 1 baru. Hodnoty konstant q_m a k pro zeolit 13X jsou vypsány v tabulce 5.

Tabulka 5 - Langmuirovy konstanty pro zeolit 13X [13]

Adsorbent	t [°C]	q_m [mol/kg]	k_L [1/Pa]
zeolit 13X	25	4,245	19,031
	35	3,971	16,875
	45	3,521	13,747
	60	3,173	11,202

Teoretický výpočet adsorpce CO₂ zeolitem 13X byl v této práci proveden při 25 °C. Pro odečtení adsorbovaného množství CO₂ na Langmuirově izotermě je zapotřebí parciální tlak CO₂ v suchých spalínách (spaliny musí být suché, přítomná vlhkost by vedla k nasycení zeolitu 13X vodou a nebyl by schopen adsorbovat žádný CO₂), který byl již dříve spočítán a je $p_{CO_2}^{SS} = 11\,754\ Pa = 0,118\ bar$.

Nyní bylo potřeba vykreslit graf Langmuirovy izotermy pro zeolit 13X při teplotě 25 °C (zobrazeno na obrázku 10), jejíž průběh je po dosazení konstant z tabulky 5 popsán rovnicí:

$$q_{25} = \frac{4,245 \cdot 19,031 \cdot p_{CO_2}^{SS}}{1 + 19,031 \cdot p_{CO_2}^{SS}} \quad (40)$$

Na osu x byl vynesena parciální tlak CO₂ a na ose y bylo odečteno adsorbované množství CO₂ při 25 °C q_{25} .

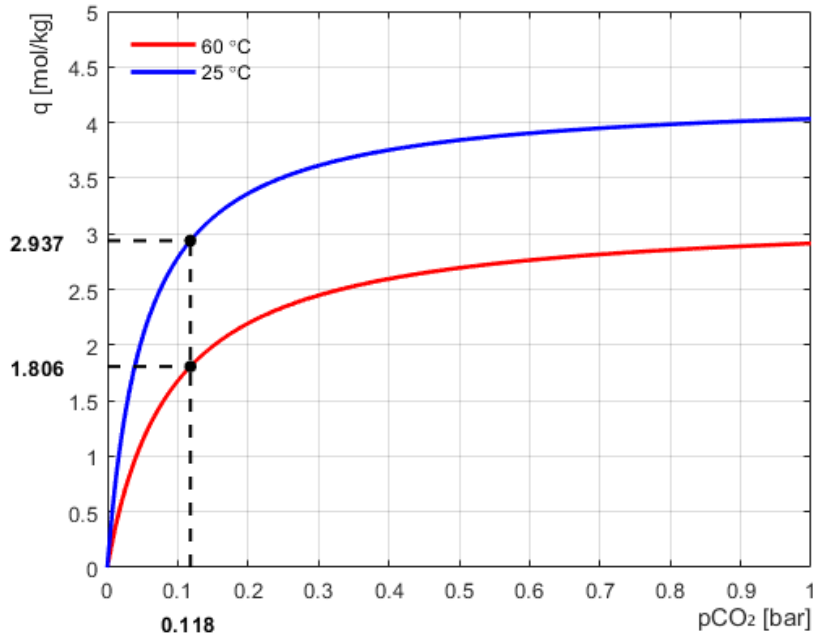
Pro získání CO₂ zachyceného v adsorbentu je zapotřebí provést desorpci. Jak již bylo zmíněno v rešeršní části, nabízí se hned několik metod. Buďto ohřevem (TSA) anebo změnou tlaku (PSA, VSA a jejich kombinace VPSA).

5.2.1.1 TSA

S použitím dat uvedených v tabulce 5 byla do grafu vykreslena další Langmuirova izoterma pro zeolit 13X při teplotě 60 °C, která je popsána rovnicí:

$$q_{60} = \frac{3,173 \cdot 11,202 \cdot p_{CO_2}^{SS}}{1 + 11,202 \cdot p_{CO_2}^{SS}} \quad (41)$$

Analogicky byla pro známou koncentraci CO₂ na osu y vynesena hodnota adsorbovaného množství CO₂ q_{60} . Na obrázku 10 je zobrazen graf vytvořený v programu MATLAB, který obsahuje obě izotermy společně s vnesenými a odečtenými parametry.



Obrázek 10 - TSA na zeolitu 13X

Při těchto podmínkách je výsledné odseparované množství CO_2 ze spalin rovno rozdílu vnesených hodnot q_{25} a q_{60} na ose y.

$$\begin{aligned} \Delta q_{TSA}(\text{mol/kg}) &= q_{25} - q_{60} = 2,937 - 1,806 \\ &= 1,131 \text{ mol/kg} \end{aligned} \quad (42)$$

Obdržený výsledek znamená, že při takto stanovených podmínkách je adsorpční kapacita 1,131 mol/kg. Součinem s molekulovou hmotností CO_2 ($M_{\text{CO}_2} = 44,01 \text{ g/mol}$) byl výsledek převeden na zachycené g/kg:

$$\begin{aligned} \Delta q_{TSA}(\text{g/kg}) &= \Delta q_{TSA}(\text{mol/kg}) \cdot M_{\text{CO}_2} = 1,131 \cdot 44,01 \\ &= 49,8 \text{ g/kg} \end{aligned} \quad (43)$$

Z toho vyplývá, že 1 kg zeolitu 13X je schopen zachytit přibližně 49,8 g CO_2 . Nyní lze již snadno určit potřebné množství adsorbentu k zachycení roční produkce CO_2 zadaného spalovacího systému, tj. 109,188 kt:

$$\begin{aligned} m_{\text{zeolit13X}}^{TSA} &= m_{\text{CO}_2} \cdot \frac{1000}{\Delta q_{TSA}(\text{g/kg})} = 109\,188\,000 \cdot \frac{1000}{49,8} \\ &= 2\,194\,000\,000 \text{ kg} = 2,194 \text{ Mt} \end{aligned} \quad (44)$$

Tento výsledek říká, že při takto nastavené metodě TSA je k zachycení roční produkce CO_2 potřeba dostat do kontaktu se spalinami přibližně 2,194 Mt zeolitu 13X.

Na ohřev adsorbentu při regeneraci je potřeba dodat teplo. To lze určit součinem hmotnosti regenerovaného adsorbentu, rozdílu teplot a měrnou teplenou kapacitou zeolitu 13X, která byla získána ze zdroje [26], kde jsou dostupné její experimentálně naměřené hodnoty pohybující se v intervalu 943 – 1344 J/(kg · K), dle vnějších podmínek. Pro výpočet byla vybrána střední hodnota $c_{zeolit13X} = 1\,144\text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$. Poté:

$$\begin{aligned} Q_{TSA} &= m_{zeolit13X}^{TSA} \cdot c_{zeolit13X} \cdot \Delta t = 2,194 \cdot 10^6 \cdot 1\,144 \cdot 35 \\ &= 87,848 \cdot 10^9 \text{ J} = 87,848 \text{ GJ} \end{aligned} \quad (45)$$

Na průběžnou regeneraci adsorbentu při takto nastavené metodě TSA je tedy systému potřeba dodat 87,848 GJ tepla během 6000 hodin provozu.

Jak bylo zmíněno v rešeršní části, u TSA se desorpční teplota pohybuje mezi 120 až 250 °C. Lze tedy adsorbent se zachyceným CO₂ regenerovat při 120 °C a předpokládat, že veškerý zachycený CO₂ desorbuje. Není proto potřeba hledat adsorpční izotermu pro vyšší teploty. Úplnou termickou desorpcí se podstatně zvýší dostupná kapacita adsorbentu. Výpočty byly provedeny analogicky k předešlým:

$$\Delta \bar{q}_{TSA}(\text{mol}/\text{kg}) = q_{25} - q_{120} = 2,937 - 0 = 2,937 \text{ mol}/\text{kg} \quad (46)$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{q}_{TSA}(\text{g}/\text{kg}) &= \Delta \bar{q}_{TSA}(\text{mol}/\text{kg}) \cdot M_{CO_2} = 2,937 \cdot 44,01 \\ &= 129,3 \text{ g}/\text{kg} \end{aligned} \quad (47)$$

$$\begin{aligned} \bar{m}_{zeolit13X}^{TSA} &= m_{CO_2} \cdot \frac{1000}{\Delta \bar{q}_{TSA}(\text{g}/\text{kg})} = 109\,188\,000 \cdot \frac{1000}{129,3} \\ &= 845\,000\,000 \text{ kg} = 0,845 \text{ Mt} \end{aligned} \quad (48)$$

$$\begin{aligned} \bar{Q}_{TSA} &= \bar{m}_{zeolit13X}^{TSA} \cdot c_{zeolit13X} \cdot \Delta t = 0,845 \cdot 10^6 \cdot 1\,144 \cdot 95 \\ &= 91,835 \cdot 10^9 \text{ J} = 91,835 \text{ GJ} \end{aligned} \quad (49)$$

Z výsledku je zřejmé, že při takto pozmeněných podmínkách je k zachycení stejného množství CO₂ zapotřebí výrazně méně adsorbentu. Byla totiž zvýšena jeho dostupná kapacita. K ohřevu na teplotu 120 °C je potřeba vynaložit o dost více energie, která je ale věnována menšímu množství adsorbentu, a tak ve výsledku potřebné teplo vyšlo podobně jako u předchozího nastavení TSA.

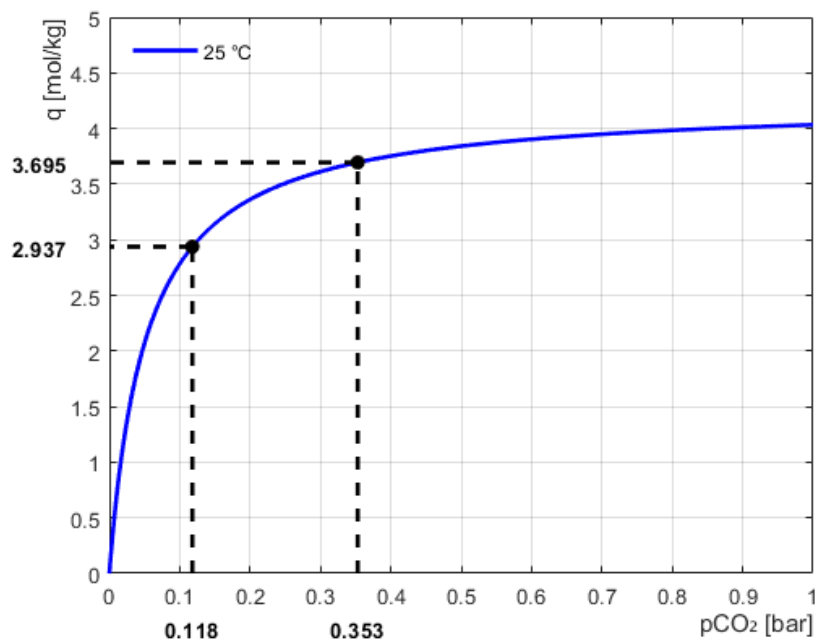
5.2.1.2 PSA

U metody PSA běžně probíhá adsorpce za zvýšeného tlaku a následná regenerace jeho opětovným snížením na atmosférický. Prakticky se používají tlaky od 2 do 3 barů, přičemž v této práci bylo počítáno se stlačením spalin na 3 bary. Vyšší tlaky příliš nemají praktický

význam vzhledem ke tvaru adsorpční izotermy, kdy velký nárůst tlaku znamená relativně menší nárůst adsorpční kapacity. Pro odečet adsorbovaného množství CO_2 z Langmuirovy izotermy pro $25\text{ }^\circ\text{C}$ je nutné znát parciální tlak CO_2 v suchých spalinách při zvoleném celkovém tlaku. Ten se spočítá následovně:

$$p_{\text{CO}_2\text{PSA}}^{\text{SS}} = p_{\text{CO}_2}^{\text{SS}} \cdot 3 = 11\,754 \cdot 3 = 35\,262\text{ Pa} = 0,353\text{ bar} \quad (50)$$

Poté byl opět vykreslen graf v programu MATLAB, kde se vynášecí čáry parciálních tlaků CO_2 protínají s izotermou a vytváří dva průsečíky. Z těchto průsečíků vedou dvě horizontální čáry k ose y a definují adsorbované množství CO_2 metodou PSA. Obrázek 11 toto zobrazuje.



Obrázek 11 - PSA na zeolitu 13X

Stejným způsobem jako u TSA je zde odečteno zachycené množství CO_2 :

$$\begin{aligned} \Delta q_{\text{PSA}}(\text{mol/kg}) &= q_{3\text{bar}} - q_{1\text{bar}} = 3,695 - 2,937 \\ &= 0,758\text{ mol/kg} \end{aligned} \quad (51)$$

$$\begin{aligned} \Delta q_{\text{PSA}}(\text{g/kg}) &= \Delta q_{\text{PSA}}(\text{mol/kg}) \cdot M_{\text{CO}_2} = 0,758 \cdot 44,01 \\ &= 33,4\text{ g/kg} \end{aligned} \quad (52)$$

A z toho se potřebné množství zeolitu 13X určí:

$$\begin{aligned} m_{\text{zeolit13X}}^{\text{PSA}} &= m_{\text{CO}_2} \cdot \frac{1000}{\Delta q_{\text{PSA}}(\text{g/kg})} = 109\,188\,000 \cdot \frac{1000}{33,4} \\ &= 3\,273\,000\,000\text{ kg} = 3,273\text{ Mt} \end{aligned} \quad (53)$$

Tento výsledek říká, že při metodě PSA za výše stanovených podmínek je k zachycení roční produkce CO₂ potřeba dostat do kontaktu se spaliny 3,273 Mt zeolitu 13X.

Pro nastavení výše uvedených tlakových podmínek je nutné vynaložit určitou energii. Tu lze definovat jako absolutní (objemovou) adiabatickou práci, která se vypočítá z tohoto integrálu [27]:

$$W = \int_{O_1}^{O_2} p dO \quad [J] \quad (54)$$

Nejprve je ale potřeba si vyjádřit Poissonovu rovnici pro jeden počáteční (p_1) a jeden koncový stav (p), z čehož lze pak vyjádřit koncový tlak [27]:

$$\begin{aligned} p_1 \cdot O_1^\kappa &= p \cdot O^\kappa \\ \rightarrow p &= \frac{p_1 \cdot O_1^\kappa}{O^\kappa} \quad [Pa] \end{aligned} \quad (55)$$

Tento vztah se poté dosadí do rovnice 54 a vznikne:

$$W = \int_{O_1}^{O_2} \frac{p_1 \cdot O_1^\kappa}{O^\kappa} dO \quad [J] \quad (56)$$

O_1 a p_1 jsou objem a tlak před stlačením a jsou známé z předešlých výpočtů, takže mohou být vytknuty před integrál a poté:

$$\begin{aligned} W &= p_1 \cdot O_1^\kappa \int_{O_1}^{O_2} \frac{1}{O^\kappa} dO = p_1 \cdot O_1^\kappa \cdot \left[\frac{O^{-\kappa+1}}{-\kappa+1} \right]_{O_1}^{O_2} \\ &= p_1 \cdot O_1^\kappa \cdot \left[\frac{O_2^{1-\kappa}}{1-\kappa} - \frac{O_1^{1-\kappa}}{1-\kappa} \right] = \frac{p_1 \cdot O_1^\kappa}{1-\kappa} \cdot [O_2^{1-\kappa} - O_1^{1-\kappa}] \\ &= \frac{1}{1-\kappa} \cdot p_1 \cdot O_1^\kappa \cdot O_1^{1-\kappa} \cdot \left[\frac{O_2^{1-\kappa}}{O_1^{1-\kappa}} - \frac{O_1^{1-\kappa}}{O_1^{1-\kappa}} \right] \\ &= \frac{1}{1-\kappa} \cdot p_1 \cdot O_1 \cdot \left[\left(\frac{O_2}{O_1} \right)^{1-\kappa} - 1 \right] \end{aligned} \quad (57)$$

Přičemž ve tvaru $\left(\frac{O_2}{O_1}\right)^{1-\kappa}$ je O_2 neznámou, a tak je tento tvar nahrazen vyjádřením vycházejícím opět z Poissonovy rovnice [27]:

$$\left(\frac{O_2}{O_1}\right)^{1-\kappa} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \quad (58)$$

Poté je obdrženo potřebné vyjádření absolutní adiabatické práce [27]:

$$W = \frac{1}{1-\kappa} \cdot p_1 \cdot O_1 \cdot \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right] \quad [J] \quad (59)$$

Kde Poissonova konstanta pro vzduch při těchto podmínkách odpovídá $\kappa = 1,4$. U této metody se používají suché spaliny, tudíž počáteční objem $O_1 = O_{SS}^{6000h} = 477\,640\,800\,m^3$. Počáteční tlak je roven atmosférickému ($p_1 = p_{atm}$) a spaliny stlačují na 3 bary ($p_2 = p_{3bar}$). Nyní je již možné spočítat absolutní práci potřebnou u PSA za výše stanovených podmínek:

$$W_{PSA} = \frac{1}{1-\kappa} \cdot p_{atm} \cdot O_{SS}^{6000h} \cdot \left[\left(\frac{p_{3bar}}{p_{atm}}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right] \quad [J] \quad (60)$$

$$W_{PSA} = \frac{101\,325 \cdot 477\,640\,800}{1-1,4} \cdot \left[\left(\frac{300\,000}{101\,325}\right)^{\frac{1,4-1}{1,4}} - 1 \right]$$

$$= |-43,993 \cdot 10^{12}| J = 43,993\,TJ$$

Při znalosti vykonané práce za dobu aktivity spalovacího systému lze taktéž spočítat střední výkon:

$$P_S^{PSA} = \frac{W_{PSA}}{t} = \frac{43,993 \cdot 10^{12}}{21\,600\,000} = 2\,036\,713\,W = 2,037\,MW \quad (61)$$

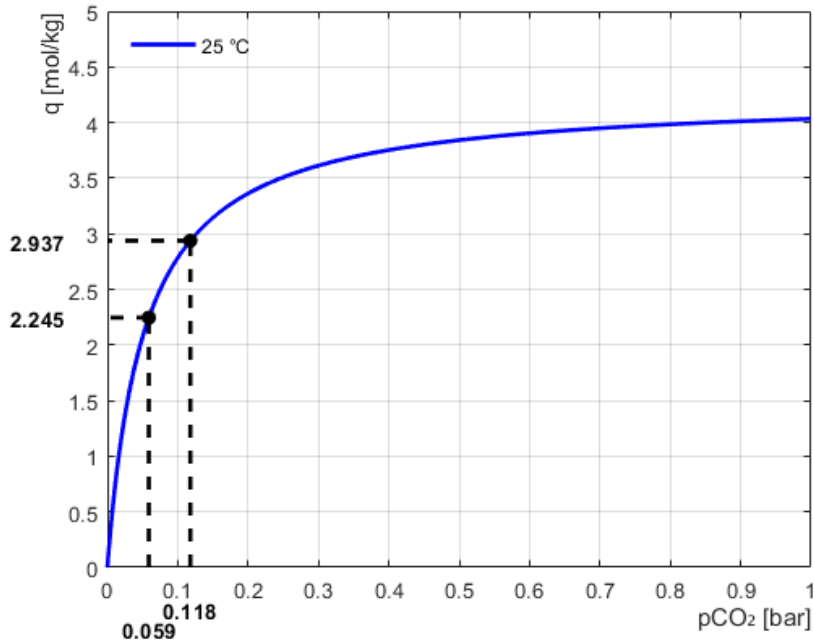
Za takto nastavených podmínek je zapotřebí za účelem stlačení suchých spalin během adsorpce CO₂ vykonat práci 43,993 TJ. Střední výkon takového kompresoru je 2,037 MW.

5.2.1.3 VSA

VSA metoda začíná na atmosférickém tlaku, který je následně za účelem regenerace snižován k vakuu. V této práci je celkový tlak snižen na 50 000 Pa, což odpovídá 0,5 baru. Při těchto podmínkách je parciální tlak CO₂ v suchých spalinách:

$$p_{CO_2VSA}^{SS} = p_{CO_2}^{SS} \cdot 0,5 = 11\,754 \cdot 0,5 = 5877\,Pa = 0,059\,bar \quad (62)$$

Odečtení adsorbovaného množství CO₂ z Langmuirovy izotermy pro 25 °C je znázorněno na obrázku 12. Celý postup výpočtu proběhl stejně jako u PSA.



Obrázek 12 - VSA na zeolitu 13X

Zachycené množství CO₂ a spotřeba zeolitu 13X:

$$\begin{aligned} \Delta q_{VSA}(\text{mol/kg}) &= q_{1\text{bar}} - q_{0,5\text{bar}} = 2,937 - 2,245 \\ &= 0,692 \text{ mol/kg} \end{aligned} \quad (63)$$

$$\begin{aligned} \Delta q_{VSA}(\text{g/kg}) &= \Delta q_{VSA}(\text{mol/kg}) \cdot M_{\text{CO}_2} = 0,692 \cdot 44,01 \\ &= 30,5 \text{ g/kg} \end{aligned} \quad (64)$$

$$\begin{aligned} m_{\text{zeolit13X}}^{VSA} &= m_{\text{CO}_2} \cdot \frac{1000}{\Delta q_{VSA}(\text{g/kg})} = 109\,188\,000 \cdot \frac{1000}{30,5} \\ &= 3\,589\,000\,000 \text{ kg} = 3,59 \text{ Mt} \end{aligned} \quad (65)$$

Při metodě VSA je za této konfigurace k zachycení roční produkce CO₂ potřeba dostat do kontaktu se suchými spaliny přibližně 3,59 Mt zeolitu 13X.

I u této metody se musí vynaložit energie k regeneraci ve formě absolutní adiabatické práce. Ale v tomto případě se nemusí evakuovat celý objem suchých spalin, nýbrž jen objem CO₂, který zůstal zachycený v adsorbentu. Hmotnost CO₂, kterou je potřeba zachytit během aktivní doby spalovacího systému je známa ($m_{\text{CO}_2} = 109\,188\,000 \text{ kg}$), takže lze jednoduše za pomoci hustoty CO₂ zjistit i jeho zachycený objem ($\rho_{\text{CO}_2} = 0,9 \text{ kg/m}^3$). Hustota CO₂ je uvedena pro výše určené tlakové a teplotní podmínky.

$$O_{CO_2}^{6000h} = \frac{m_{CO_2}}{\rho_{CO_2}} = \frac{109\,188\,000}{0,9} = 121\,320\,000\,m^3 \quad (66)$$

Nyní je možné spočítat absolutní práci dle již odvozeného vzorce s tím, že Poissonova konstanta CO₂ při těchto podmínkách odpovídá $\kappa = 1,29$:

$$W_{VSA} = \frac{1}{1 - \kappa} \cdot p_{atm} \cdot O_{CO_2}^{6000h} \cdot \left[\left(\frac{p_{0,5bar}}{p_{atm}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right] \quad [J] \quad (67)$$

$$W_{VSA} = \frac{101\,325 \cdot 121\,320\,000}{1 - 1,29} \cdot \left[\left(\frac{50\,000}{101\,325} \right)^{\frac{1,29-1}{1,29}} - 1 \right]$$

$$= 6,223 \cdot 10^{12} J = 6,223\,TJ$$

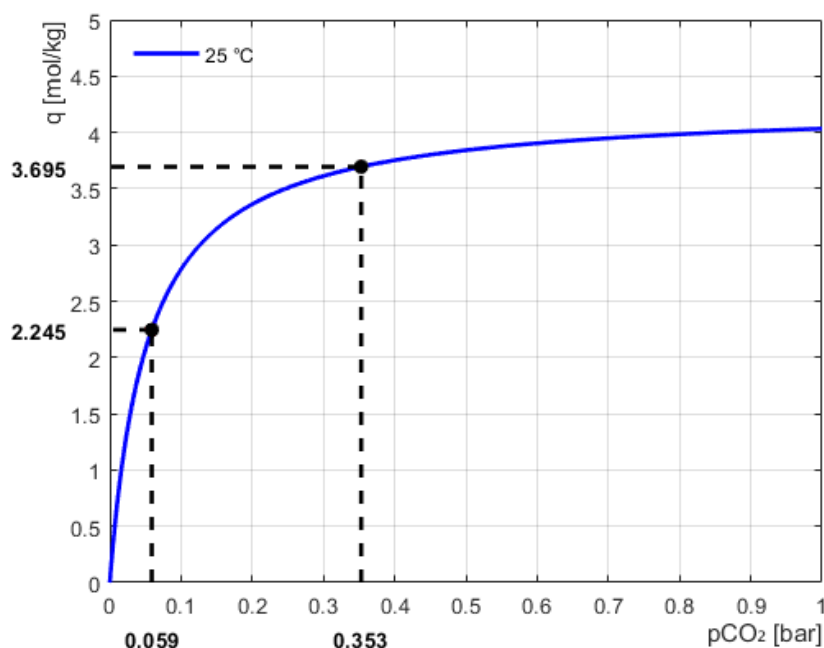
Z toho střední výkon:

$$P_s^{VSA} = \frac{W_{VSA}}{t} = \frac{6,223 \cdot 10^{12}}{21\,600\,000} = 288\,101\,W = 0,288\,MW \quad (68)$$

Za takto nastavených podmínek je zapotřebí za účelem regenerace vykonat během záchytu CO₂ absolutní práci 6,223 TJ. Střední výkon potřebné vakuové vývěvy je 0,288 MW.

5.2.1.4 VPSA

Proces VPSA je kombinací PSA a VSA, což znamená, že adsorpce probíhá za zvýšeného tlaku a desorpce naopak za sníženého. Z obrázku 13 byly opět odečteny potřebné údaje a následně spočítáno adsorbované množství CO₂ společně se spotřebou adsorbentu.



Obrázek 13 - VPSA na zeolitu 13X

$$\begin{aligned} \Delta q_{VPSA}(\text{mol/kg}) &= q_{3\text{bar}} - q_{0,5\text{bar}} = 3,695 - 2,245 \\ &= 1,450 \text{ mol/kg} \end{aligned} \quad (69)$$

$$\begin{aligned} \Delta q_{VPSA}(\text{g/kg}) &= \Delta q_{VPSA}(\text{mol/kg}) \cdot M_{\text{CO}_2} = 1,45 \cdot 44,01 \\ &= 63,8 \text{ g/kg} \end{aligned} \quad (70)$$

$$\begin{aligned} m_{\text{zeolit13X}}^{VPSA} &= m_{\text{CO}_2} \cdot \frac{1000}{\Delta q_{VPSA}(\text{g/kg})} = 109\,188\,000 \cdot \frac{1000}{63,8} \\ &= 1\,711\,000\,000 \text{ kg} = 1,711 \text{ Mt} \end{aligned} \quad (71)$$

Potřebná práce pro nastavení VPSA podmínek se skládá ze dvou částí. První práci je nutno dodat ke stlačení spalin před samotnou adsorpcí. Dále se musí vynaložit práce při regeneraci, která ovšem do atmosférického tlaku probíhá bez energetických nákladů (adsorbér se odtakuje na atmosférický tlak), ale poté je potřeba vytvořit podtlak, na který je práci opět potřeba dodat. V tomto případě byl použit tlak adsorpce 3 bary a desorpce 0,5 baru. Práce potřebná pro dosažení těchto tlaků byla již spočítána u PSA a VSA, takže je lze sečíst a tím určit energetické náklady u takto nakonfigurovaného VPSA způsobu regenerace adsorbentu.

$$W_{VPSA} = W_{PSA} + W_{VSA} = 43,993 + 6,223 = 50,216 \text{ TJ} \quad (72)$$

Střední výkon se spočítá taktéž součtem výkonů PSA a VSA:

$$P_S^{VPSA} = P_S^{PSA} + P_S^{VSA} = 2,037 + 0,288 = 2,325 \text{ MW} \quad (73)$$

Při těchto podmínkách adsorpce CO₂ na zeolitu 13X je VPSA systému zapotřebí dodat absolutní práci 50,216 TJ. Střední výkon je 2,325 MW, ze kterého 2,037 MW vykoná kompresor a 0,288 MW vakuová vývěva.

5.2.1.5 Návrh adsorbéru

Úkolem této podkapitoly je určit velikost adsorpční jednotky, která by zvládla pojmout objem suchých spalin vycházejících ze zadaného spalovacího zdroje a následně určit, kolik adsorbentu by se do ní vešlo. V tabulce jsou uvedeny zadané veličiny potřebné k výpočtu.

Tabulka 6 - Východí veličiny k návrhu adsorbční jednotky

	Označení	Hodnota	Jednotka
Sypná hmotnost zeolitu 13X	m_{syp}	830	kg/m^3
Postupová rychlost suchých spalin	v_{postup}	0,1	m/s

V první řadě je zapotřebí vypočítat, jak velký poloměr musí mít adsorbér kruhového průřezu, pokud by měl pojmout veškeré vyprodukované suché spaliny. Objemový tok suchých spalin i jejich postupová rychlost jsou známy, takže lze definovat následující výpočetní vztah:

$$\dot{O}_{SS} = v_{postup} \cdot \pi \cdot r_{min}^2 \quad (74)$$

Odsud je vyjádřen minimální poloměr adsorbéru:

$$r_{min} = \sqrt{\frac{\dot{O}_{SS}}{v_{postup} \cdot \pi}} = \sqrt{\frac{22,133}{0,1 \cdot \pi}} = 8,4 \text{ m} \quad (75)$$

Adsorbér o poloměru 8,4 m je příliš velký a konstrukčně náročný na výrobu, proto bude zvoleno $r = 2 \text{ m}$ a dopočítá se počet potřebných adsorbérů x :

$$\dot{O}_{SS} = v_{postup} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot x \quad (76)$$

$$\rightarrow x = \frac{\dot{O}_{SS}}{v_{postup} \cdot \pi \cdot r_{min}^2} = \frac{22,133}{0,1 \cdot \pi \cdot 2^2} = 17,6 \text{ adsorbérů}$$

→ zvoleno 19

Tyto adsorbéry budou naplněny zeolitem 13X do zvolené výšky 4 metrů. Je tedy potřeba spočítat, jaký objem adsorbentu pojmu a jaká bude jeho hmotnost.

$$O_{zeolit13X} = x \cdot h \cdot \pi \cdot r^2 = 19 \cdot 4 \cdot \pi \cdot 2^2 = 955 \text{ m}^3 \quad (77)$$

Součinem se sypnou hmotností zeolitu 13X, která je známa ze zadání, se určí hmotnost adsorbentu v tomto objemu:

$$\begin{aligned} m_{zeolit13X} &= O_{zeolit13X} \cdot m_{syp} = 955 \cdot 830 = 792\,650 \text{ kg} \\ &= 792,65 \text{ t} \end{aligned} \quad (78)$$

Takto navržená adsorpční jednotka pojme průtok suchých spalin zadaného spalovacího systému a vejde se do ní 792,65 t zeolitu 13X. Hmotnost obsaženého adsorbentu se samozřejmě odvíjí od volby počtu adsorbérů a od výšky, do které je nasypán, takže ji lze variabilně upravovat. Důležitým faktorem při návrhu adsorpční jednotky je předpoklad, že adsorpce probíhá kontinuálně. Po nějaké době se adsorbent nasytí a je zapotřebí jeho regenerace, u které se předpokládá, že trvá stejně dlouho jako adsorpce. Z toho vyplývá, že pro nepřetržitý chod bude potřeba minimálně 2x tolik adsorbentu. Tudíž se celý systém minimálně zdvojnásobí na velikosti, tj. na 38 adsorbérů.

5.2.2 Chemická absorpce

Pro bilanční výpočet záchyty CO₂ chemickou absorpcí byl jako rozpouštědlo použit vodný roztok amoniaku. Reakce probíhá dle rovnice 6. Tuto rovnici lze bilancovat a určit spotřebu NH₃ při záchyty CO₂. Každý jeden mol CO₂ reaguje s jedním molem NH₃. Molekulární hmotnost CO₂ je $M_{CO_2} = 44,01 \text{ g/mol}$ a molekulární hmotnost NH₃ je $M_{NH_3} = 17,031 \text{ g/mol}$. Hmotnost NH₃ potřebná k zachycení 1 kg CO₂ tedy je:

$$m_{NH_3}(1 \text{ kg}) = \frac{M_{NH_3}}{M_{CO_2}} = \frac{17,031}{44,01} = 0,387 \text{ kg} \quad (79)$$

K záchyty 1 kg CO₂ je zapotřebí 0,387 kg NH₃. Z předešlého výpočtu je známo, že za jeden rok se vyprodukuje 109,188 kt CO₂. K zachycení tohoto množství bude potřeba NH₃:

$$\begin{aligned} m_{NH_3} &= m_{NH_3}(1 \text{ kg}) \cdot m_{CO_2} = 0,387 \cdot 109\,188\,000 \\ &= 42\,255\,000 \text{ kg} = 42,256 \text{ kt} \end{aligned} \quad (80)$$

Vzniklý NH₄HCO₃ je po záchyty potřeba rozložit zpět na CO₂ a NH₃ neboli vykonat regeneraci. Ta se provádí zvýšením teploty, při čemž dochází k termickému rozkladu NH₄HCO₃, tj. probíhá reverzní reakce. Teplota regenerace se pohybuje mezi 85-120 °C (vychází z rešeršní části). Pro tento výpočet bylo zvoleno 100 °C. Takže je-li předpoklad,

že absorpce probíhala při 25 °C, tak rozdíl teplot při regeneraci je 75 °C. Aby bylo možné určit teplo potřebné k regeneraci, musí být známa hmotnost vyprodukovaného NH_4HCO_3 , která se určí vztahem:

$$m_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} = \frac{m_{\text{CO}_2} \cdot M_{\text{NH}_4\text{HCO}_3}}{M_{\text{CO}_2}} \quad (81)$$

Kde $M_{\text{NH}_4\text{HCO}_3}$ bude součtem molekulárních hmotností CO_2 , NH_3 a H_2O :

$$\begin{aligned} M_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} &= M_{\text{CO}_2} + M_{\text{NH}_3} + M_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= 44,01 + 17,031 + 18,015 = 79,1 \text{ g/mol} \end{aligned} \quad (82)$$

Poté:

$$m_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} = \frac{109\,188\,000 \cdot 79,1}{44,01} = 196\,136\,000 \text{ kg} = 196,136 \text{ kt}$$

Posledním potřebným parametrem je měrná tepelná kapacita NH_4HCO_3 . Její hodnotu se nepodařilo dohledat. Nicméně pro tento účel lze použít měrnou tepelnou kapacitu hydroxidu amonného (NH_4OH), což je látka, která vznikne, když se NH_3 rozpustí ve vodě. Její hodnota za ambientní teploty odpovídá $c_{\text{NH}_4\text{OH}} = 4\,420 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ [28].

Nyní lze již přibližně spočítat teplo potřebné k regeneraci:

$$\begin{aligned} Q_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} &= m_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} \cdot c_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot \Delta t \\ &= 196\,136\,000 \cdot 4\,420 \cdot 75 = 65,019 \cdot 10^{12} \text{ J} = 65,019 \text{ TJ} \end{aligned} \quad (83)$$

Z výpočtu vyplývá, že během provozu takto nastavené chemické absorpce amoniakem bude zapotřebí na regeneraci CO_2 z NH_4HCO_3 dodat teplo 65,019 TJ.

5.2.3 Fyzikální absorpce

Fyzikální absorpce je závislá na rozpustnosti CO_2 ve fyzikálních rozpouštědlech. Proces probíhá na základě Henryho zákona (rovnice 7).

V této práci byl jakožto proces fyzikální absorpce použit Rectisol, který využívá CH_3OH jako fyzikální rozpouštědlo. K určení rozpustnosti CO_2 je zapotřebí znát teplotně závislou hodnotu Henryho konstanty pro CH_3OH . Jak již bylo zmíněno v rešeršní části, procesní teplota Rectisolu se pohybuje přibližně mezi -50 až -20 °C a většinou při tlacích od 30 až do 45 barů. Pro tento výpočet byly Henryho konstanty odečteny pro teplotu -70, -50, -30, -10 a 10 °C z experimentálně naměřených dat dostupných ze zdroje [29]. Přibližně odečtené hodnoty jsou zobrazeny v tabulce 7.

Tabulka 7 - Henryho konstanty pro CH_3OH [30]

t [$^{\circ}C$]	$K_H^{CH_3OH}$ [MPa]
-70	0,3
-50	1,8
-30	3,2
-10	6,9
10	11,6

Primární výpočet byl proveden za vybrané teploty -30 $^{\circ}C$ a tlaku 40 barů. Za těchto podmínek je Henryho konstanta $K_H^{CH_3OH} = 3,2$ MPa. Parciální tlak CO_2 ve vlhkých spalínách se po stlačení zvýší na:

$$\bar{p}_{CO_2}^{SV} = p_{CO_2}^{SV} \cdot 40 = 10\,537 \cdot 40 = 421\,480 \text{ Pa} \quad (84)$$

Přičemž v této fázi lze určit koncentraci CO_2 v CH_3OH po dosazení do upravené rovnice 7.

$$c_{CO_2}(\text{mol/mol}) = \frac{\bar{p}_{CO_2}^{SV}}{K_H^{CH_3OH}} = \frac{421\,480}{3\,200\,000} = 0,132 \text{ mol/mol} \quad (85)$$

Součinem se známou M_{CO_2} a vydělením $M_{CH_3OH} = 32,05$ g/mol byl výsledek převeden na g/g:

$$\begin{aligned} c_{CO_2}(\text{g/g}) &= c_{CO_2}(\text{mol/mol}) \cdot \frac{M_{CO_2}}{M_{CH_3OH}} = 0,132 \cdot \frac{44,01}{32,05} \\ &= 0,181 \text{ g/g} \end{aligned} \quad (86)$$

Tento výsledek říká, že 1 g CH_3OH dokáže zachytit přibližně 0,181 g CO_2 . Potřebné množství CH_3OH k zachycení 109,188 kt CO_2 vyprodukovaných za jeden rok se určí ze vztahu:

$$m_{CH_3OH} = \frac{m_{CO_2}}{c_{CO_2}(\text{g/g})} = \frac{109\,188\,000\,000}{0,181} \quad (87)$$

$$= 603,249 \cdot 10^9 \text{ g} = 603,249 \cdot 10^6 \text{ kg} = 603,249 \text{ kt}$$

Tento výsledek říká, že během provozu zadaného spalovacího systému je zapotřebí dostat do kontaktu se vzniklým CO_2 603,249 kt CH_3OH .

Pro nastavení výše uvedených teplotních a tlakových podmínek je potřeba vynaložit energii ve formě práce ke stlačení a odebrání tepla za účelem ochlazení rozpouštědla. Adiabatickou absolutní práci potřebnou ke stlačení vlhkých spalín lze i v tomto případě spočítat dle již výše odvozeného vzorce u fyzikální adsorpce. Pouze počáteční objem zde bude brán jako objem vlhkých spalín, tj. $O_1 = O_{SV}^{6000h} = 532\,807\,200\,m^3$.

$$W_{Rectisol} = \frac{1}{1 - \kappa} \cdot p_{atm} \cdot O_{SV}^{6000h} \cdot \left[\left(\frac{p_{40bar}}{p_{atm}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right] \quad [J] \quad (88)$$

$$W_{Rectisol} = \frac{101\,325 \cdot 532\,807\,200}{1 - 1,4} \cdot \left[\left(\frac{4\,000\,000}{101\,325} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4}} - 1 \right]$$

$$= |-250,8 \cdot 10^{12}| J = 250,8\,TJ$$

Střední výkon takového kompresoru je:

$$P_s^{Rectisol} = \frac{W_{Rectisol}}{t} = \frac{250,8 \cdot 10^{12}}{21\,600\,000} \quad (89)$$

$$= 11\,611\,000\,W = 11,611\,MW$$

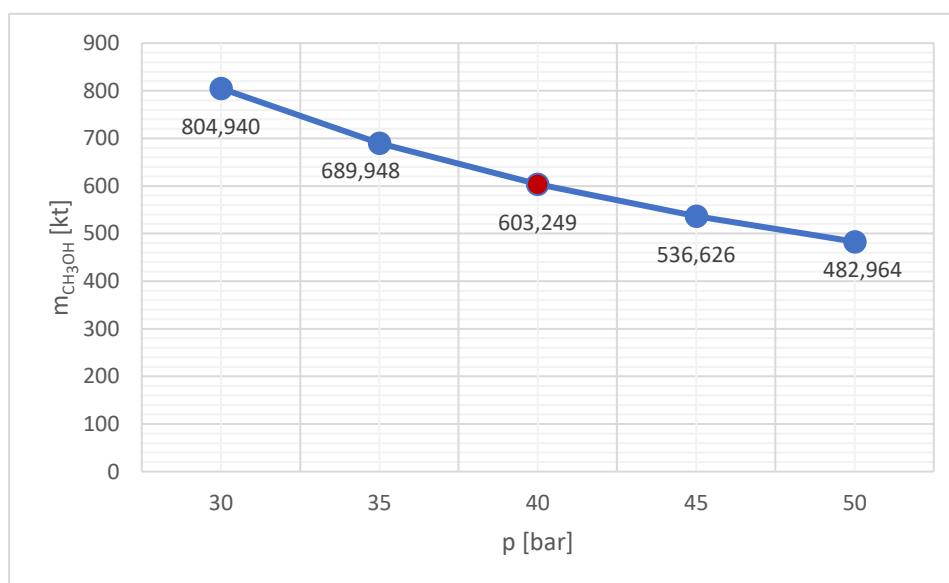
Odebrané teplo, které způsobí ochlazení CH_3OH na jeho provozní teplotu je možné spočítat také z již dříve použitého vztahu. Potřebnými parametry jsou hmotnost spotřebovaného CH_3OH (spočítána výše), rozdíl teplot ($\Delta t = 25 - (-30) = 55\,^{\circ}C$) a měrná tepelná kapacita CH_3OH ($c_{CH_3OH} = 2\,500\,J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ [31]).

$$Q_{CH_3OH} = m_{CH_3OH} \cdot c_{CH_3OH} \cdot \Delta t = 603,249 \cdot 10^6 \cdot 2\,500 \cdot 55 \quad (90)$$

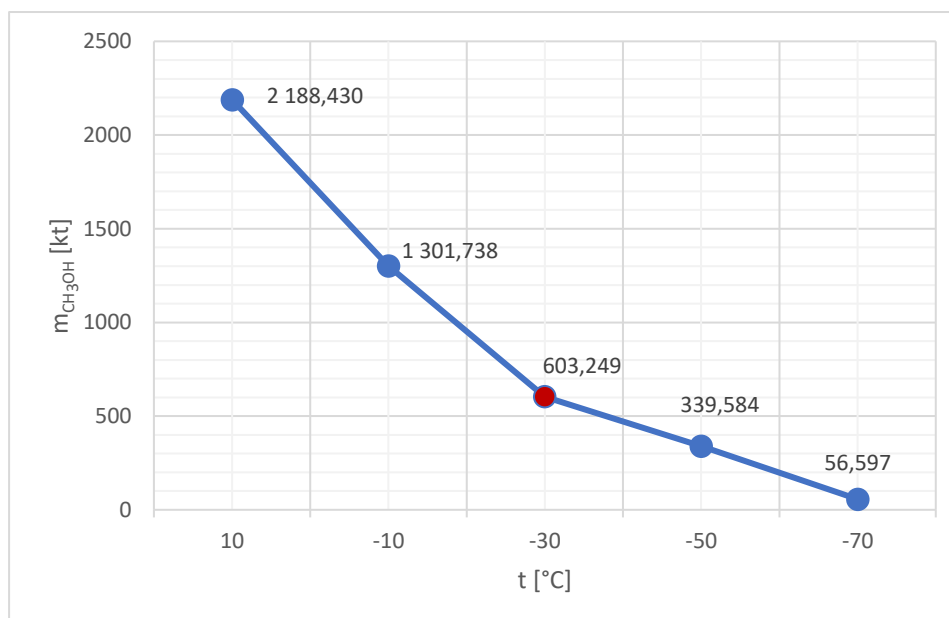
$$= 82,947 \cdot 10^{12} J = 82,947\,TJ$$

Z posledních dvou výpočtů vyplývá, že použití fyzikální adsorpce Rectisolem u post-combustion technologií je poměrně energeticky náročné. Za takto nastavených podmínek by za 6000 hodin provozu bylo potřeba systému dodat práci na kompresi o velikosti 250,8 TJ a odebrat teplo 82,947 TJ (k tomu slouží kompresory, které musí taktéž vykonat práci). Nízká efektivita Rectisolu při aplikaci u post-combustion je způsobena nižší koncentrací CO_2 ve spalínách, a zároveň velkým množstvím plynu, které se musí stlačit (celý vyprodukovaná objem vlhkých spalín). Z těchto důvodů bývá Rectisol spíše využíván u pre-combustion technologií.

V závěru bilančních výpočtů fyzikální absorpce Rectisolem byla provedena parametrizace, která má za úkol mapovat změnu potřebného množství CH_3OH při změně procesní teploty a tlaku. Na obrázku 14 byla vykreslena závislost potřebného množství CH_3OH při stálém teplotě $-30\text{ }^\circ\text{C}$ a proměnném tlaku v intervalu od 30 do 50 barů. Na obrázku 15 byly výpočty naopak provedeny pro stálý tlak 40 barů, ale pro různé provozní teploty od -70 do $10\text{ }^\circ\text{C}$.



Obrázek 14 - Tlaková závislost hmotnosti CH_3OH potřebného k absorpci CO_2 při stálé provozní teplotě $-30\text{ }^\circ\text{C}$



Obrázek 15 - Teplotní závislost hmotnosti CH_3OH potřebného k absorpci CO_2 při stálém provozním tlaku 40 barů

Obě grafické závislosti potvrzují tvrzení z rešeršní části, že rozpustnost CO_2 ve fyzikálním rozpouštědle se zvyšuje při snižování teploty a zvyšování tlaku. Nejnižší spotřeba CH_3OH by při zachování tlaku 40 barů potenciálně byla při $-70\text{ }^\circ\text{C}$, a to 56,597 kt na zachycení produkce CO_2 za 6000 hodin. Při stálé teplotě $-30\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 50 barů by k záchytu bylo zapotřebí dostat do kontaktu se spalinami 482,964 kt CH_3OH .

5.2.4 Oxy-combustion

Jak již bylo zmíněno v kapitole popisující oxy-combustion technologie, tento způsob spalování probíhá pouze za použití kyslíku namísto vzduchu. Nicméně výpočetní vztahy pro základní stechiometrii zůstanou obdobné jako u spalování se vzduchem. V tomto případě byla jako okysličovadlo použita směs kyslíku (95 %) a dusíku (5 %).

5.2.4.1 Spalování s kyslíkem

Obdobně jako u stechiometrických výpočtů u spalování se vzduchem zde byly provedeny výpočty dle těchto mírně upravených vztahů:

$$O_{O_2min}^{oxy} = O_{O_2min} \quad [Nm^3/kg] \quad (91)$$

$$O_{VSmin}^{oxy} = \frac{O_{O_2min}}{0,95} \quad [Nm^3/kg] \quad (92)$$

$$O_{VVmin}^{oxy} = \chi_v \cdot O_{VSmin}^{oxy} \quad [Nm^3/kg] \quad (93)$$

$$O_{H_2O}^{V,oxy} = O_{VVmin}^{oxy} - O_{VSmin}^{oxy} = (\chi_v - 1) \cdot O_{VSmin}^{oxy} \quad [Nm^3/kg] \quad (94)$$

$$O_{CO_2}^{oxy} = \frac{22,26}{12,01} \cdot C^r \quad [Nm^3/kg] \quad (95)$$

$$O_{SO_2}^{oxy} = \frac{21,89}{32,06} \cdot S^r \quad [Nm^3/kg] \quad (96)$$

$$O_{N_2}^{oxy} = \frac{22,4}{28,016} \cdot N^r + 0,05 \cdot O_{VSmin}^{oxy} \quad [Nm^3/kg] \quad (97)$$

$$O_{SSmin}^{oxy} = O_{CO_2} + O_{SO_2} + O_{N_2} \quad [Nm^3/kg] \quad (98)$$

$$O_{H_2O}^{S,oxy} = \frac{44,8}{4,032} \cdot H^r + \frac{22,4}{18,016} \cdot W^r \quad [Nm^3/kg] \quad (99)$$

$$O_{SVmin}^{oxy} = O_{SSmin}^{oxy} + O_{H_2O}^{S,oxy} \quad [Nm^3/kg] \quad (100)$$

[24]

5.2.4.2 Spalování s přebytkem kyslíku

K obdržení reálných výsledků stechiometrie, a ne pouze těch teoretických, je opět potřeba součinitel α , který v tomto případě vyjadřuje míru přebytku kyslíku:

$$\alpha^{oxy} = \frac{O_{O_2}^{oxy}}{O_{O_2min}^{oxy}} \quad [-] \quad (101)$$

V čitateli zlomku je dosazeno skutečné množství kyslíku použité ke spalování.

Stejně jako u spalování se vzduchem je zde při výpočtu součinitele přebytku kyslíku potřeba vycházet ze zadané koncentrace kyslíku v suchých spalinách, která je rovna 8 %. I zde se k výpočtu použije vztah určující objemovou koncentraci kyslíku v suchých spalinách, do kterého jsou dosazeny vyjádření celkového objemu kyslíku v suchých spalinách a celkového objemu suchých spalin:

$$C_{O_2}^{SSoxy} = \frac{O_{O_2}^{SSoxy}}{O_{SS}^{oxy}} = \frac{(\alpha^{oxy} - 1) \cdot O_{O_2min}^{oxy}}{O_{SSmin}^{oxy} + (\alpha^{oxy} - 1) \cdot O_{O_2min}^{oxy}} \quad [-] \quad (102)$$

Po algebraických úpravách je součinitele přebytku kyslíku α vyjádřen jako:

$$\alpha^{oxy} = 1 + \frac{C_{O_2}^{SSoxy} \cdot O_{SSmin}^{oxy}}{(1 - C_{O_2}^{SSoxy}) \cdot O_{O_2min}^{oxy}} \quad [-] \quad (103)$$

Po dosazení byla obdržena hodnota $\alpha^{oxy} = 1,081$. Nyní lze dopočítat skutečný objem suchých i vlhkých spalin, a také objemovou koncentraci CO₂ v těchto spalinách:

$$O_{SS}^{oxy} = O_{SSmin}^{oxy} + (\alpha^{oxy} - 1) \cdot O_{O_2min}^{oxy} \quad [Nm^3/kg] \quad (104)$$

$$O_{SV}^{oxy} = O_{SVmin}^{oxy} + (\alpha^{oxy} - 1) \cdot O_{O_2min}^{oxy} \quad [Nm^3/kg] \quad (105)$$

$$C_{CO_2}^{SSoxy} = \frac{O_{CO_2}^{oxy}}{O_{SS}^{oxy}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (106)$$

$$C_{CO_2}^{SVoxy} = \frac{O_{CO_2}^{oxy}}{O_{SV}^{oxy}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (107)$$

[24]

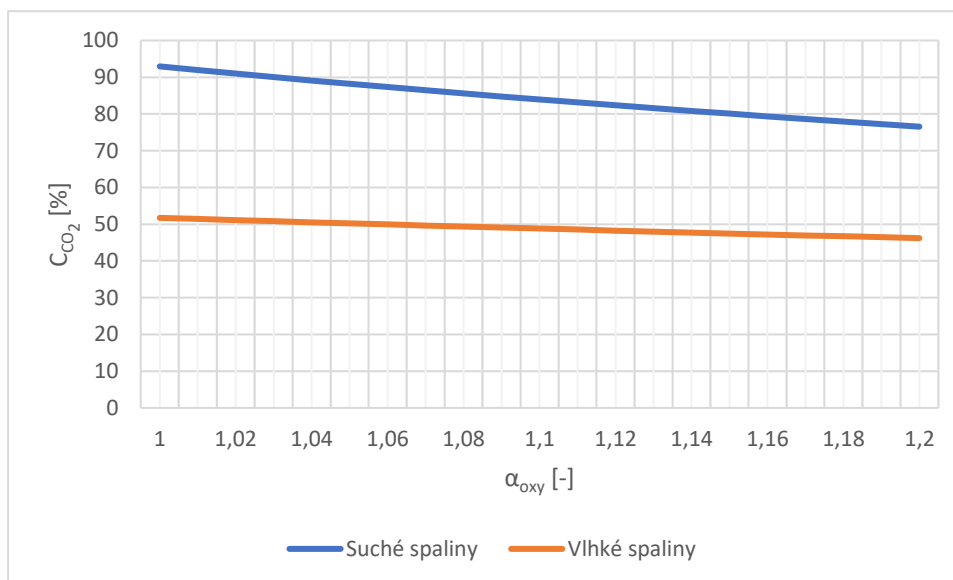
5.2.4.3 Výsledky stechiometrických výpočtů u oxy-combustion

Tabulka 8 - Výsledky oxy-combustion stechiometrie

Veličina	Hodnota	Jednotka
$O_{O_2min}^{oxy}$	0,867	$[Nm^3/kg]$
O_{VSmin}^{oxy}	0,913	$[Nm^3/kg]$
χ_v	1,016	$[-]$
O_{VVmin}^{oxy}	0,928	$[Nm^3/kg]$
$O_{H_2O}^{V,oxy}$	0,0146	$[Nm^3/kg]$
$O_{CO_2}^{oxy}$	0,752	$[Nm^3/kg]$
$O_{SO_2}^{oxy}$	0,00574	$[Nm^3/kg]$
$O_{N_2}^{oxy}$	0,051	$[Nm^3/kg]$
O_{SSmin}^{oxy}	0,809	$[Nm^3/kg]$
$O_{H_2O}^{S,oxy}$	0,645	$[Nm^3/kg]$
O_{SVmin}^{oxy}	1,454	$[Nm^3/kg]$
α^{oxy}	1,081	$[-]$
O_{SS}^{oxy}	0,879	$[Nm^3/kg]$
O_{SV}^{oxy}	1,524	$[Nm^3/kg]$
$C_{CO_2}^{SS,oxy}$	86	$[%]$
$C_{CO_2}^{SV,oxy}$	49	$[%]$

5.2.4.4 Parametrizace

Jedním z dílčích cílů této práce bylo zjistit, jak se mění objemová koncentrace CO₂ ve spalinách se změnou přebytku kyslíku. Za tímto účelem byla vytvořená parametrizace v programu Excel, která počítala výsledné koncentrace CO₂ pro různé α od 1 po přidávání jedné setiny až do hodnoty 1,2. Následně byl z těchto hodnot vytvořen graf, který je zobrazen na obrázku 16.



Obrázek 16 - Graf závislosti koncentrace CO₂ ve spalinách na součiniteli přebytku kyslíku

Z tohoto grafu je zřejmé, že pro získání vysoce koncentrovaného CO₂ ve spalinách je potřeba spalování provádět s velmi malým přebytkem kyslíku. Takovýto přístup ke spalování může být užitečný, pokud je hlavním cílem získání koncentrovaného CO₂ pro následné zachycení CCS technologiemi. Nicméně provoz spalovacích zařízení při takovýchto podmínkách může vést k neúplnému spálení paliva a zvýšení emisí škodlivin. Jinými slovy, optimální nastavení přebytku kyslíku závisí na konkrétních podmínkách a cílech procesu spalování, a mělo by být vyhodnoceno v rámci každé konkrétní aplikace.

5.2.4.5 Roční spotřeba kyslíku

V závěru výpočtů u oxy-combustion technologie byla ještě určena roční spotřeba kyslíku, která vychází ze zadaného stacionárního spalovacího zdroje a z vypočítaného součinitele přebytku kyslíku. Skutečné množství kyslíku použité ke spalování vychází z upraveného vztahu 101:

$$\begin{aligned} O_{O_2}^{oxy} &= \alpha^{oxy} \cdot O_{O_2min}^{oxy} \\ &= 1,081 \cdot 0,867 = 0,937 \text{ Nm}^3/\text{kg} \end{aligned} \quad (108)$$

K definování roční spotřeby kyslíku je potřeba znát hmotnost paliva spáleného za 6000 hodin provozu, což se určí ze vztahu:

$$m_{pal}^{6000h} = \dot{m}_{pal} \cdot t = 3,401 \cdot 21\,600\,000 = 73\,461\,600 \text{ kg} \quad (109)$$

Roční spotřeba kyslíku poté bude:

$$O_{O_2}^{oxy-6000h} = O_{O_2}^{oxy} \cdot m_{pal}^{6000h} \quad (110)$$

$$= 0,937 \cdot 73\,461\,600 = 68\,833\,519 \text{ Nm}^3$$

Hustota kyslíku za podmínek, při kterých byla počítána bilance jeho spotřeby (273 K a 101 325 Pa) je $\rho_{O_2} = 1,43 \text{ kg/m}^3$ [32]. Výsledná roční hmotnost poté činí:

$$m_{O_2}^{oxy-6000h} = \rho_{O_2} \cdot O_{O_2}^{oxy-6000h} = 1,43 \cdot 68\,833\,519 \quad (111)$$

$$= 98,432 \cdot 10^6 \text{ kg} = 98,432 \text{ kt}$$

Během aktivní doby zadaného spalovacího systému je při provozu jakožto oxy-combustion technologie záchyty CO₂ dodat ke spalování 98,432 kt kyslíku.

Výroba kyslíku pro oxy-combustion je poměrně energeticky náročná, může se pohybovat okolo 200 kWh/tO₂ (elektrická energie na pohon kompresorů) [33]. Na výrobu výše spočítané hmotnosti O₂ se tedy spotřebuje:

$$W_{oxy} = 200 \cdot m_{O_2}^{oxy-6000h} = 200 \cdot 98,432 \cdot 10^3 \quad (112)$$

$$= 19,686 \cdot 10^6 \text{ kWh} = 70,87 \text{ TJ}$$

Za takovýchto podmínek je během roku potřeba dodat 70,87 TJ elektrické energie na výrobu kyslíku.

6 Diskuse výsledků

V této fázi práce jsou již spočítány veškeré bilanční výpočty technologií zachytu CO₂, které byly na počátku zadány. V tabulce 9 jsou výsledky látkových i energetických bilancí pro jednotlivé technologie včetně definovaných zachytových podmínek. Výpočty se vždy vztahují k vyprodukovanému CO₂ za provozní dobu zadaného spalovacího systému, tj. 6000 hodin v roce a předpokládá se 100% záchyt CO₂.

Tabulka 9 - Souhrn bilančních výpočtů

FYZIKÁLNÍ ADSORPCE						
Adsorbent	Provozní režim	Podmínky		Roční množství adsorbentu v kontaktu se spalinami	Energetické nároky	
		Adsorpce	Desorpce			
Zeolit 13X	TSA 1	$p_{atm} = 101\,325\,Pa$		$m_{zeolit13X}^{TSA} = 2,194\,Mt$	Nároky v tepelné energii	
		$t_1 = 25\,^{\circ}C$	$t_2 = 60\,^{\circ}C$		Ohřev	$Q_{TSA} = 87,848\,GJ$
	TSA 2	$p_{atm} = 101\,325\,Pa$		$\bar{m}_{zeolit13X}^{TSA} = 0,845\,Mt$	Nároky v tepelné energii	
		$t_1 = 25\,^{\circ}C$	$t_2 = 120\,^{\circ}C$		Ohřev	$\bar{Q}_{TSA} = 91,835\,GJ$
	PSA	$p_1 = 300\,000Pa$	$p_2 = 101\,325Pa$	$m_{zeolit13X}^{PSA} = 3,273\,Mt$	Energie ve formě dodané práce	
		$t = 25\,^{\circ}C$			Kompresa	$W_{PSA} = 43,993\,TJ$
	VSA	$p_1 = 101\,325Pa$	$p_2 = 50\,000Pa$	$m_{zeolit13X}^{VSA} = 3,59\,Mt$	Energie ve formě dodané práce	
		$t = 25\,^{\circ}C$			Evakuace	$W_{VSA} = 6,223\,TJ$
	VPSA	$p_1 = 300\,000Pa$	$p_2 = 50\,000Pa$	$m_{zeolit13X}^{VPSA} = 1,711\,Mt$	Energie ve formě dodané práce	
		$t = 25\,^{\circ}C$			Kompresa + evakuace	$W_{VPSA} = 50,216\,TJ$
CHEMICKÁ ABSORPCE						
Absorbent	Podmínky		Roční množství adsorbentu v kontaktu se spalinami	Nároky v tepelné energii		
	Absorpce	Regenerace				
NH ₃	$p_{atm} = 101\,325\,Pa$		$m_{NH_3} = 42,256\,kt$	Ohřev	$Q_{NH_4HCO_3} = 65,019\,TJ$	
	$t_1 = 25\,^{\circ}C$	$t_2 = 100\,^{\circ}C$				
FYZIKÁLNÍ ABSORPCE						
Absorbent	Podmínky		Roční množství absorbentu v kontaktu se spalinami	Energie ve formě dodané práce		
Rectisol (CH ₃ OH)	$p = 4\,000\,000Pa$		$m_{CH_3OH} = 603,249\,kt$	Kompresa	$W_{Rectisol} = 250,8\,TJ$	
	$t = -30\,^{\circ}C$			Chlazení	$Q_{CH_3OH} = 82,947\,TJ$	
OXY-COMBUSTION						
Okysličovadlo	Podmínky	Čistota CO ₂	Roční spotřeba O ₂	Nároky v elektrické energii		
95 % O ₂ , 5 % N ₂	$\alpha^{oxy} = 1,081$	$C_{CO_2}^{SS,oxy} = 86\%$	$m_{O_2}^{oxy,6000h} = 98,432\,kt$	Chlazení	$W_{oxy} = 70,87\,TJ$	
		$C_{CO_2}^{SV,oxy} = 49\%$				

Výpočty u fyzikální adsorpce na zeolitu 13X byly provedeny pro několik provozních režimů (TSA, PSA, VSA a VPSA). Z hlediska výsledného množství adsorbentu, který je potřeba dostat do kontaktu se spalinami vyšla nejlépe TSA konfigurace s regenerační teplotou 120 °C, při které hmotnost použitého adsorbentu odpovídá 0,845 Mt na 6000 hodin provozu. Z hlediska energetické náročnosti jsou opět nejvýhodnější TSA režimy, kdy je během provozní doby k ohřevu na 60 °C potřeba dodat teplo 87,848 GJ a na 120 °C 91,835 GJ. Z režimů, u kterých se regeneruje změnou tlaku, je energeticky zdaleka nejvýhodnější VSA režim, při kterém se evakuuje pouze zachycený CO₂ (nikoliv veškeré suché spaliny). Za výše nastavených VSA podmínek byly energetické náklady popsány potřebnou dodanou prací 6,223 TJ, kterou vykoná vakuová vývěva se středním výkonem 0,288 MW. Obecně by se energetické náklady u nejen adsorpčních procesů daly rozlišit na nároky v tepelné energii a v energii ve formě dodané práce (energie na pohon kompresorů a vakuových vývěv). U výsledků adsorpce je nejdůležitější fakt, že byly provedeny za vybraných podmínek, které je v praxi možné upravovat, což způsobuje variabilitu potřebného množství adsorbentu a energie. Výsledky množství zeolitu 13X jsou vždy počítány jakožto hmotnost, kterou je nutné během ročního provozu dostat do kontaktu se spalinami, nicméně skutečné množství, které je potřeba obstarat se odvíjí od velikosti adsorpčních kolon. Pro zadaný spalovací systém bylo v této práci spočítáno, že produkovaný objem suchých spalin pojme 19 adsorbérů o poloměru 2 m. Do nich bude nasypán zeolit 13X do výše 4 metrů, jehož hmotnost poté činí 792,65 t. Je-li předpoklad, že desorpce trvá stejný čas jako adsorpce a provoz má běžet kontinuálně, tak musí být postaveno dvakrát tolik adsorbérů, tj. minimálně 38. Adsorpce se tedy bude přesouvat mezi dvěma reaktory. Značné rozměry adsorpčního zařízení potvrzují tvrzení z rešeršní části, že nevýhodou fyzikální adsorpce může být velikost adsorbérů, což zapříčiňuje nízká adsorpční kapacita adsorbentu.

Chemická absorpce byla v této práci bilancována pro záchyt CO₂ vodným roztokem NH₃. Z výpočtu vyšlo, že k zachycení roční produkce CO₂ zadaného spalovacího zdroje je potřeba 42,256 kt NH₃. Samotná absorpce probíhá při 25 °C a vzniká při ní NH₄HCO₃, který je pro odseparování CO₂ potřeba rozložit. Regenerační teplota byla v této práci stanovena jako 100 °C, od čehož se odvíjel i výpočet dodaného tepla, které vyšlo 65,019 TJ. Aby chemická absorpce amoniakem mohla fungovat, je potřeba zrealizovat dva reaktory, v nichž probíhá proces absorpce a následně regenerace. Zde lze potenciálně využít regeneraci energie, kdy desorbovaný roztok bude ohřívát nasycený roztok vycházející z absorpce, reálně by tedy spotřeba energie byla nižší.

Jakožto absorbent u fyzikální absorpce byl v této práci použit CH_3OH . Proces takovéto absorpce je komerčně nazýván jako Rectisol. Zde je to s výslednou roční hmotností CH_3OH stejné jako u fyzikální adsorpce. Výsledná hodnota 603,249 kt CH_3OH je brána jakožto množství, které musí během provozu přijít do kontaktu se spalinami. Ve skutečnosti se objem, případně hmotnost CH_3OH odvíjí od velikosti absorpčního zařízení, které opět musí mít alespoň dva reaktory, aby mohla probíhat regenerace a absorpce zároveň a provoz byl kontinuální. Z hlediska energetických nákladů vychází fyzikální absorpce hůře než předchozí procesy. Dodaná práce na stlačení na 40 barů je 250,8 TJ (střední výkon kompresoru je 11,611 MW) a odebrané teplo na ochlazení CH_3OH na $-30\text{ }^\circ\text{C}$ je 82,947 TJ. Faktory, kterými by se mohla zvýšit efektivita Rectisolu u post-combustion aplikace jsou změny tlaku a teploty. Závislosti potřebné hmotnosti CH_3OH na změně tlaku a teploty byly vykresleny na obrázcích 14 a 15. Je zde jasně vidět, že Rectisol nejefektivněji funguje za nízkých teplot a vysokých tlaků. Analogicky k chemické absorpci zde lze rovněž využít regeneraci energie mezi výstupy z absorpce a regenerace, která by celkovou energetickou spotřebu na chlazení snížila.

Poslední technologie vybraná k bilancování je oxy-combustion. Zde je cílem získat koncentrovaný proud CO_2 ve spalinách za pomoci spalování paliva s kyslíkem namísto vzduchu. Výpočty jsou založeny na stejném principu, jako stechiometrické výpočty zadaného spalovacího systému. Jakožto okysličovadlo byla použita směs O_2 (95 %) a N_2 (5 %). Použitý součinitel přebytku kyslíku odpovídá hodnotě 1,081 a byl výpočtetně určen v závislosti na zadané koncentraci O_2 v suchých spalinách. Čistota CO_2 poté vyšla 86 % v suchých spalinách a 49 % ve vlhkých spalinách. Roční spotřeba kyslíku za zadaných podmínek vyšla 98,432 kt. Spotřeba elektrické energie při kryogenní výrobě O_2 se pohybuje okolo 200 kWh na tunu vyrobeného O_2 . To je v přepočtu na roční aktivitu spalovacího systému 70,87 TJ energie, kterou spotřebují kompresory v chladiči.

Každá z těchto technologií má své vlastní výhody a nevýhody, které je třeba zvážit při výběru nejvhodnějšího řešení pro konkrétní aplikaci v závislosti na provozních potřebách, dostupnosti surovin a environmentálních ohledech. Pro představu, kolik se za definovaných podmínek spotřebuje energie u výše bilancovaných technologií, bylo vytvořeno měrné porovnání, kde práce a teplo byly vztaženy na jeden kilogram zachyceného CO_2 ze spalovacího zdroje. Za tímto účelem byla definována měrná veličina e s jednotkou kJ/kg. Porovnání je zobrazeno v tabulce 10. Procesy zde byly rozděleny do dvou skupin podle toho, o jaké energetické nároky se u nich jedná, tj. buď nároky v tepelné energii anebo v energii ve formě dodané práce.

Tabulka 10 - Měrné energetické porovnání vybraných technologií

e [kJ/kg]							
TEPELNÁ ENERGIE			ENERGIE VE FORMĚ DODANÉ PRÁCE				
Fyzikální adsorpce		Chemická adsorpce	Fyzikální adsorpce			Fyzikální adsorpce	Oxy-combustion*
TSA 1	TSA 2		PSA	VSA	VPSA		
0,805	0,841	595	403	57	460	3057	649

*zde se jedná přímo o elektrickou energii, jejíž měrná hodnota byla pro výpočet získána z literatury

Z hlediska tepelných energetických nároků vychází po porovnání nejlépe fyzikální adsorpce TSA 1, při které je k zachycení 1 kg CO₂ potřeba dodat 0,805 kJ/kg energie. TSA 2 je hned v těsné blízkosti a liší se o necelé 4 setiny kJ/kg. Důležité je zmínit, že TSA 1 sice v energetických nárocích vychází nejvýhodněji, nicméně potřebné množství adsorbentu je u něj zhruba 2,5krát větší než u TSA 2. U chemické adsorpce vyšla měrná spotřeba energie 595 kJ/kg.

Z procesů, kde se energie spotřebovává na práci dochází k největším energetickým nárokům u fyzikální adsorpce. Zde je zapotřebí dodat elektrickou energii kompresorům při vykonávání práce jak během stlačování vlhkých spalín, tak i u ochlazování CH₃OH. Výpočet energie potřebné k zachycení 1 kg CO₂ u této technologie vyšel 3057 kJ/kg (součet spotřeby 2 297 kJ/kg u komprese a 760 kJ/kg u chlazení). Jak již bylo zmíněno, fyzikální adsorpce se spíše používá u pre-combustion technologií, kde je její efektivita mnohem vyšší. Naopak nejméně energie se spotřebuje u VSA fyzikální adsorpce, kde vakuová vývěva při záchytu 1 kg CO₂ musí dodat práci 57 kJ/kg. U PSA je měrná práce rovna 403 kJ/kg. Větší energetická náročnost u PSA, než u VSA je převážně způsobena tím, že se zde musí stlačovat celý objem suchých spalín, zatímco u VSA se evakuuje pouze zachycené množství CO₂. VPSA energetické nároky jsou v této práci rovny součtu dvou předchozích.

U oxy-combustion vychází měrné energetické nároky z dohledané hodnoty spotřeby elektrické energie na výrobu 1 tuny O₂. Po přepočtu vyšla spotřeba na zachycení 1 kg CO₂ 649 kJ/kg. Tento výsledek nelze přímo porovnat s ostatními technologiemi ve stejné části tabulky, jelikož se zde nejedná o energetickou náročnost z hlediska dodané práce. Předpokladem nicméně je, že u ostatních technologií by se po přepočtu dodané práce na spotřebovanou elektrickou energii zvýšil výsledek měrných energetických nároků na zachycení 1 kg CO₂ (musely by se započítat účinnosti jednotlivých zařízení atd.). Poté by se

za vybraných podmínek použitých v této práci PSA a VPSA pravděpodobně staly přibližně energeticky porovnatelnými s oxy-combustion technologií.

Důležité je brát toto porovnání doopravdy pouze z energetické stránky, jelikož například celková finanční stránka jednotlivých technologií se odvíjí i od množství a ceny látek potřebných k zachytu, což jsou parametry, které by celé srovnání mohly významně změnit.

7 Závěr

Hlavním cílem práce bylo provést zjednodušenou látkovou a energetickou bilanci vybraných technologií zachytu CO₂ pro modelový stacionární spalovací zdroj využívající jako palivo uhlí. Pro hodnocení byly zvoleny oxy-combustion technologie s přímou dodávkou kyslíku, a z post-combustion technologií procesy fyzikální adsorpce a chemická a fyzikální absorpce. Ve všech případech byl předpokládán 100% záchyt CO₂, což v roční bilanci představuje necelých 110 tis. tun zachyceného CO₂.

Výsledky ukázaly, že z materiálového hlediska je nejnáročnější VSA fyzikální adsorpce, která vyžaduje dostat do kontaktu ke spalinám 3,59 Mt zeolitu 13X ročně. Naopak chemická absorpce potřebuje nejméně absorbentu, konkrétně 42,256 kt NH₃. Energeticky vyšla nejméně výhodná fyzikální absorpce s nároky 3057 kJ/kg v dodané práci, zatímco TSA fyzikální adsorpce má nejnižší spotřebu, a to 0,805 kJ/kg tepelné energie.

Technologie oxy-combustion, spalující palivo s kyslíkem, produkuje spaliny s vysokou koncentrací CO₂ (v této práci vyšla 86 % v suchých spalinách a 49 % ve vlhkých spalinách), což usnadňuje jeho separaci. Analogicky k předchozím bilancím byla spočítána roční spotřeba kyslíku a měrné energetické nároky na jeho výrobu, nicméně zde byly vyjádřeny ze spotřeby elektrické energie a vyšly 649 kJ/kg.

8 Použitá literatura

- [1] H. Suleman, P. L. Fosbøl, R. Nasir, and M. Ameen, *Sustainable Carbon Capture*. Boca Raton: CRC Press, 2022. doi: 10.1201/9781003162780.
- [2] “Carbon Monitor Europe near-real-time daily CO₂ emissions for 27 EU countries and the United Kingdom.” Accessed: Feb. 05, 2024. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41597-023-02284-y>
- [3] “CO₂ emissions (kt) - European Union.” Accessed: Feb. 11, 2024. [Online]. Available: <https://data.worldbank.org/indicator/EN.ATM.CO2E.KT?end=2020&locations=EU&start=1990&view=chart>
- [4] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, and R. D. Srivastava, “Advances in CO₂ capture technology-The U.S. Department of Energy’s Carbon Sequestration Program,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 2, no. 1. Elsevier, pp. 9–20, 2008. doi: 10.1016/S1750-5836(07)00094-1.
- [5] “Final Report Summary - CASTOR (CO₂, from Capture to Storage).” Accessed: Feb. 05, 2024. [Online]. Available: <https://cordis.europa.eu/project/id/502586/reporting>
- [6] M. Wang, A. Lawal, P. Stephenson, J. Sidders, and C. Ramshaw, “Postcombustion CO₂ Capture with Chemical Absorption: A State-of-the-art Review,” *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 89, pp. 1609–1624, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.cherd.2010.11.005.
- [7] “Technology Centre Mongstad.” Accessed: Feb. 12, 2024. [Online]. Available: <https://tcmda.com/technology-testing/>
- [8] R. Y. Surampalli *et al.*, *Carbon Capture and Storage : Physical, Chemical, and Biological Methods*. Reston, UNITED STATES: American Society of Civil Engineers, 2014. [Online]. Available: <http://ebookcentral.proquest.com/lib/cvut/detail.action?docID=3115707>
- [9] M. R. Rahimpour, M. Farsi, and M. A. Makarem, *Advances in Carbon Capture : Methods, Technologies and Applications*. San Diego, UNITED STATES: Elsevier Science & Technology, 2020. [Online]. Available: <http://ebookcentral.proquest.com/lib/cvut/detail.action?docID=6280159>
- [10] E. S. Rubin, H. Mantripragada, A. Marks, P. Versteeg, and J. Kitchin, “The outlook for improved carbon capture technology,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 38, no. 5. pp. 630–671, Oct. 2012. doi: 10.1016/j.pecs.2012.03.003.
- [11] F. Raganati, F. Miccio, and P. Ammendola, “Adsorption of Carbon Dioxide for Post-combustion Capture: A Review,” *Energy & Fuels*, vol. 35, no. 16, pp. 12845–12868, Aug. 2021, doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c01618.
- [12] J. Novák, “Adsorpce a desorpce u aktivního uhlí v závislosti na teplotě,” Technická univerzita v Liberci, Liberec, 2018.

- [13] L. Hauchhum and P. Mahanta, “Carbon dioxide adsorption on zeolites and activated carbon by pressure swing adsorption in a fixed bed,” *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, vol. 5, no. 4, pp. 349–356, Dec. 2014, doi: 10.1007/s40095-014-0131-3.
- [14] L. Riboldi and O. Bolland, “Overview on Pressure Swing Adsorption (PSA) as CO₂ Capture Technology: State-of-the-Art, Limits and Potentials,” *Energy Procedia*, vol. 114, pp. 2390–2400, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.1385.
- [15] M. Dvořák, J. Hrdlička, and L. Pilař, “Adsorpce v CCS technologiích - konstrukce laboratorní jednotky.” 2022. Accessed: May 04, 2024. [Online]. Available: <https://eu.fme.vutbr.cz/file/Sbornik-EnBio/2022/02.pdf>
- [16] M. Daniel, “Adsorpční jednotka na výrobu kyslíku,” ČVUT, Praha, 2018. Accessed: Apr. 27, 2024. [Online]. Available: https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/77570/F2-DP-2018-Daniel-Marek-DP_Daniel.pdf?sequence=-1&isAllowed=y
- [17] E. E. Ünveren, B. Ö. Monkul, Ş. Sariođlan, N. Karademir, and E. Alper, “Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: A review,” *Petroleum*, vol. 3, no. 1, pp. 37–50, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.001>.
- [18] M. I. Stewart, “Chapter Nine - Gas Sweetening,” in *Surface Production Operations (Third Edition)*, vol. 2, M. I. Stewart, Ed., Boston: Gulf Professional Publishing, 2014, pp. 433–539. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382207-9.00009-3>.
- [19] J. Liu, S. Wang, B. Zhao, H. Tong, and C. Chen, “Absorption of carbon dioxide in aqueous ammonia,” *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 933–940, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.egypro.2009.01.124.
- [20] J. Gaspar *et al.*, “A Low Energy Aqueous Ammonia CO₂ Capture Process,” *Energy Procedia*, vol. 63, pp. 614–623, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.066>.
- [21] R. Sadegh-Vaziri, M. Amovic, R. Ljunggren, and K. Engvall, “A Medium-Scale 50 MWfuel Biomass Gasification Based Bio-SNG Plant: A Developed Gas Cleaning Process,” *Energies (Basel)*, vol. 8, no. 6, pp. 5287–5302, Jun. 2015, doi: 10.3390/en8065287.
- [22] “Cryogenic Carbon Capture.” Accessed: Feb. 14, 2024. [Online]. Available: <https://www.chartindustries.com/Products/Carbon-Capture>
- [23] T. Wilberforce, A. Baroutaji, B. Soudan, A. H. Al-Alami, and A. G. Olabi, “Outlook of carbon capture technology and challenges,” *Science of the Total Environment*, vol. 657, pp. 56–72, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.424.
- [24] T. Dlouhý, *Výpočty kotlů a spalinových výměníků*. Praha: Nakladatelství ČVUT, 2007. Accessed: Mar. 11, 2024. [Online]. Available: https://aleph.cvut.cz/F?func=direct&doc_number=000685424&local_base=DUPL&format=999

- [25] “Daltonův zákon parciálních tlaků.” Accessed: Apr. 09, 2024. [Online]. Available: <https://cs.khanacademy.org/science/fyzikalni-chemie/xecb1a3ac274b46c2:vlastnosti-plynu/xecb1a3ac274b46c2:idealni-plyn/a/daltons-law-of-partial-pressure>
- [26] E. Sculler, P. Dutournié, M. Zbair, and S. Bennici, “New Approach for Measuring the Specific Heat Capacity of Reactive Adsorbents Using Calorimetry,” *J Chem Eng Data*, vol. 68, no. 8, pp. 1865–1871, Aug. 2023, doi: 10.1021/acs.jced.3c00121.
- [27] “Adiabatická změna.” Accessed: May 05, 2024. [Online]. Available: http://home.zcu.cz/~kovarikp/TM/cviceni/CV_TM_04_01.pdf
- [28] “Ammonium Hydroxide, NH₄OH.” Accessed: May 06, 2024. [Online]. Available: <https://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=bce5dae9b7214b02b3126e1cf4a36533>
- [29] T. Schnabel, J. Vrabec, and H. Hasse, “Molecular simulation study of hydrogen bonding mixtures and new molecular models for mono- and dimethylamine,” *Fluid Phase Equilib*, vol. 263, no. 2, pp. 144–159, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.fluid.2007.10.003.
- [30] M. Décultot, A. Ledoux, M.-C. Fournier-Salaün, and L. Estel, “Solubility of CO₂ in methanol, ethanol, 1,2-propanediol and glycerol from 283.15 K to 373.15 K and up to 6.0 MPa,” *J Chem Thermodyn*, vol. 138, pp. 67–77, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.05.003>.
- [31] “Měrná tepelná kapacita, měrná skupenské teplo tání a varu, teplota tání a varu.” Accessed: Apr. 27, 2024. [Online]. Available: <http://kabinet.fyzika.net/studium/tabulky/skupenska-tepla-tepelna-kapacita.php>
- [32] “Kyslík.” Accessed: May 17, 2024. [Online]. Available: <https://www.e-chembook.eu/kyslik>
- [33] S. García-Luna, C. Ortiz, A. Carro, R. Chacartegui, and L. A. Pérez-Maqueda, “Oxygen production routes assessment for oxy-fuel combustion,” *Energy*, vol. 254, p. 124303, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124303>.
- [34] Magalhaes Pires and Jose Carlos, *Bioenergy with Carbon Capture and Storage*. Elsevier, 2019. doi: 10.1016/C2017-0-04413-0.
- [35] A. Mazzoldi and T. Hill, “CO₂ transportation for carbon capture and storage: Sublimation of carbon dioxide from a dry ice bank,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 2, pp. 210–218, Apr. 2008, doi: 10.1016/S1750-5836(07)00118-1.