



**ČESKÉ
VYSOKÉ
UČENÍ
TECHNICKÉ
V PRAZE**

Fakulta strojní

**Ústav procesní a zpracovatelské
techniky**

Membránová separace CO₂ z emisních plynů

Membrane separation of CO₂ from emission gases

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2020

JOSEF KOLÁČNÝ

Studijní program: Strojní inženýrství

Studijní obor: Procesní technika

Vedoucí práce: doc. Ing. Lukáš Krátký, Ph.D.

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Koláčný** Jméno: **Josef** Osobní číslo: **456362**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav procesní a zpracovatelské techniky**
Studijní program: **Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Procesní technika**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Membránová separace CO₂ z emisních plynů

Název diplomové práce anglicky:

Membrane separation of CO₂ from flue gas

Pokyny pro vypracování:

- 1) Zpracujte přehled produkce emisních plynů a jejich složení.
- 2) Zpracujte rešerši zaměřenou na membránové separace plynů - uspořádání technologie, fyzikální popis a charakteristiky procesu, typické provozní podmínky, typy membrán, účinnosti separace modelových plynů.
- 3) Proveďte experimentální práce s cílem vyhodnotit účinnosti separace CO₂ z modelového plynu pomocí vybraných membránových modulů. Data diskutujte v kontextu s dostupnou vědeckou literaturou.

Seznam doporučené literatury:

Podle doporučení vedoucího práce.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

doc. Ing. Lukáš Krátký, Ph.D., ústav procesní a zpracovatelské techniky FS


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

Datum zadání diplomové práce: **30.04.2020**

Termín odevzdání diplomové práce: **07.08.2020**

Platnost zadání diplomové práce: **30.09.2020**


doc. Ing. Lukáš Krátký, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce


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

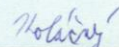

prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

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

30.6.2020

Datum převzetí zadání



Podpis studenta

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci s názvem: „Membránová separace CO₂ z emisních plynů“ vypracoval samostatně pod vedením doc. Ing. Lukáše Krátkého, Ph.D. a s použitím literatury uvedené na konci mé diplomové práce v seznamu použité literatury.

V Praze

Jméno Příjmení

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych velmi rád poděkoval svému vedoucímu mé diplomové práce doc. Ing. Lukášovi Krátkému, Ph.D. za odborné vedení, online konzultace v čase koronaviru a čas, který mi věnoval. Dále děkuji všem blízkým, rodině a příbuzným, kteří mi byli velkou oporou.

ANOTAČNÍ LIST

- Jméno autora: Josef Koláčný
- Název DP: Membránová separace CO₂ z emisních plynů
- Anglický název: Membrane separation of CO₂ from emission gases
- Rok: 2020
- Studijní program: Strojní inženýrství
- Obor studia: Procesní technika
- Ústav: Ústav procesní a zpracovatelské techniky
- Vedoucí DP: doc. Ing. Lukáš Krátký, Ph.D.
- Bibliografické údaje: Počet stran: 96
Počet obrázků: 38
Počet tabulek: 23
Počet příloh: 4
- Klíčová slova: barrer, duté vlákno, emise CO₂, feed, membrána, membránová jednotka, membránový modul, oxid uhličitý, permeabilita, permeát, retentát, Robesonův diagram, selektivita, separace plynů, výtěžek.
- Keywords: barrer, hollow fiber, CO₂ emissions, feed, membrane, membrane unit, membrane module, carbon dioxide, permeability, permeate, retentate, Robeson chart, selectivity, gas separation, recovery.

Anotace: Diplomová práce se zabývá separací plynů a zaměřuje se na membránovou separaci oxidu uhličitého z emisních plynů tepelné elektrárny. Práce obsahuje popis experimentální separace plynů pomocí membránových modulů s dutými vlákny a membránové jednotky RALEX GSU-LAB-200, jeho vyhodnocení, postup výpočtů a diskuzi závěrů z těchto experimentálních dat.

Annotation: This diploma thesis deals with the separation of gases and focuses on the membrane separation of the carbon dioxide from the emission gases of a thermal power plant. The work contains a description of the experimental gas separation using membrane modules with hollow fibers and the membrane unit RALEX GSU-LAB-200, its evaluation, calculation procedure and discussion of conclusions from these experimental data.

Obsah

Prohlášení	3
Poděkování	4
Anotační list	5
Seznam zkratk a označení.....	9
Abstrakt	11
Abstract.....	11
1 Úvod.....	12
2 Teoretická část.....	14
2.1 Produkce emisních plynů	14
2.1.1 Složení emisních plynů energetického průmyslu	15
2.1.2 Emise CO ₂	17
2.2 Přehled konvenčních možností separace CO ₂	18
2.3 Membránová separace	22
2.3.1 Membrány a jejich dělení	22
2.3.2 Materiály membrán.....	25
2.3.3 Membránové moduly	26
2.3.4 Membránová separace CO ₂ – uspořádání, typické parametry	28
2.4 Důležité pojmy a výpočtové vztahy	31
2.4.1 Ideální chování plynu.....	31
2.4.2 Používané veličiny a jednotky popisující membránovou separaci	33
2.5 Transport látek membránami	38
2.5.1 Transport látek neporézními membránami	39
2.5.2 Transport látek porézními membránami	41
2.5.3 Transport hmoty a náboje v iontově výměnných membránách	41
2.6 Výzkum membrán.....	42
3 Praktická část.....	44
3.1 Použité přístroje (Experimentální membránová jednotka) a moduly	44
3.1.1 Popis používané membránové jednotky	44
3.1.2 Použité membránové moduly	48
3.1.3 Manipulace s membránovou jednotkou	49
3.2 Postup měření a vyhodnocení experimentů	51
3.2.1 Metodika měření.....	51

3.2.2	První zkušební měření a z toho plynoucí poznatky	52
3.2.3	Metodika evaluace dat	54
3.3	Separace čistých plynů – oba moduly.....	59
3.3.1	Podmínky měření.....	59
3.3.2	Výsledky a diskuze	62
3.4	Testování vybraného modulu na modelovém plynu	70
3.4.1	Charakteristika vstupního plynu.....	70
3.4.2	Podmínky měření.....	73
3.4.3	Výsledky a diskuze	74
4	Závěr	82
	Seznam použitých zdrojů:.....	84
	Seznam obrázků.....	90
	Seznam tabulek	90
	Seznam grafů	91
	Seznam příloh	92
	Přílohy.....	93

SEZNAM ZKRATEK A OZNAČENÍ

$A_{\text{membrány}}$	aktivní plocha membrány	m^2
c	koncentrace složky (obecná)	%
c_m	hmotnostní koncentrace	%
D	difuzní koeficient	m^2/s
D_0	předexponenciální faktor difuzního koeficientu	m^2/s
E_d	aktivační energie difuze	J/mol
F_R	Flow of retentate, hmotnostní tok retentátu	g/h
J_m	hustota hmotnostního toku	$\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ s})$
J_n	hustota látkového toku	$\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$
J_v	hustota objemového toku	$\text{m}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \text{ s})$
m	hmotnost	kg
M	molární hmotnost	g/mol
n	látkové množství	mol
P	Propustnost (permeabilita)	barrer
p	tlak	Pa
P/l	permeance	GPU
p_i	parciální tlak složky i	Pa
p_R	tlak retentátu	Pa
Q	hmotnostní tok	g/h
R	univerzální plynová konstanta, $R = 8,314 \text{ kJ}/(\text{kmol K})$	$\text{kJ}/(\text{kmol K})$
R_c	Retenční koeficient	1
S	sorpční koeficient rozpustně difuzního modelu	$1/\text{Pa}$
S_0	předexponenciální faktor sorpčního koeficientu	$1/\text{Pa}$
S_c	separační koeficient	1
S_F	separační faktor	1
T, t	teplota	$\text{K}, ^\circ\text{C}$
V	objem	m^3
V_i	parciální objem složky i	m^3
W	hmotnostní zlomek	1
X_i	molová koncentrace složky i	%
α_{AB}	ideální selektivita	1
ΔH_s	entalpická změna při sorpci látky	J/mol
Δp	rozdíl tlaků, hnací síla	Pa
η	výtěžek (recovery)	1
θ	stage cut	1
μ_i	chemický potenciál složky i	J/mol

bar	jednotka tlaku, 1 bar = 100 000 Pa
barrer	jednotka permitivity (propustnosti), 1 barrer = $3,345 \cdot 10^{-16}$ (mol m)/(m ² s Pa)
CCU	Carbon Capture and Utilization - recyklace emisí uhlíku pro použití jako palivo
Cd	kadmium
CO ₂	oxid uhličitý
DP	diplomová práce
EU 28	28 států Evropské Unie (v té době byla členem i Velká Británie)
F ₁ až F ₆	vstupní připojení plynů
feed	nástřík, vstupní proud do modulu
GPU	Gas Permeance Unit - jednotka permeance, 1GPU = $3,35 \cdot 10^{-10}$ mol/(m ² s Pa)
Hg	rtuť
I	nástříková strana membrány
II	permeátová strana membrány
logging interval	doba mezi jednotlivými vzorky měření
MIX	směs plynů
MVOC	methanové těkavé organické sloučeniny
N ₂	dusík
nl	Normální litr (množství plynu, které má při podmínkách STP objem právě 1dm ³)
Nm ³	Normální metr krychlový (množství plynu, které má při podmínkách STP objem právě 1m ³)
NO _x	oxidy dusíku
O ₂	kyslík
P2-1.1, P2-1.2	označení membránového modulu
Pb	olovo
permeát	proud procházející skrze membránu
PM10	částice o velikosti menší než 10 μm (Particulate Matter)
R ²	hodnota spolehlivosti
retentát	proud neprocházející skrze membránu
sampling interval	doba vzorkování jedné větve při experimentu
SMODCH	směrodatná odchylka
SO ₂	oxid siřičitý
STP	Standard Temperature and Pressure (teplota 0 °C a tlak 101,325 kPa)

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je rozdělena na dvě části – teoretickou a praktickou. V teoretické části se zabývá problematikou emisních plynů a možnostmi separace CO₂ se zaměřením na membránovou separaci. V praktické části byla provedena experimentální měření membránové separace jak čistých plynů, tak směsi plynů, které odpovídají přibližnému složení v uhelné elektrárně. Byly použity membránové moduly s dutými vlákny a membránová jednotka RALEX GSU-LAB-200. Práce obsahuje i praktické poznatky a zkušenosti z měření. Vyhodnocovaný modul s aktivní vrstvou ze silikonu dosahoval ideální selektivity jen přibližně 2,5. Modul s membránou ze směsi polyimidu a polyetherimidu dosahoval hodnoty ideální selektivity (CO₂/N₂) až 28. U tohoto modulu bylo zjištěno, že se dosahuje výrazně nižších hodnot permeance a selektivity při separaci směsi plynů, než při separaci čistých plynů. Například separační faktor poklesl na hodnotu 7.

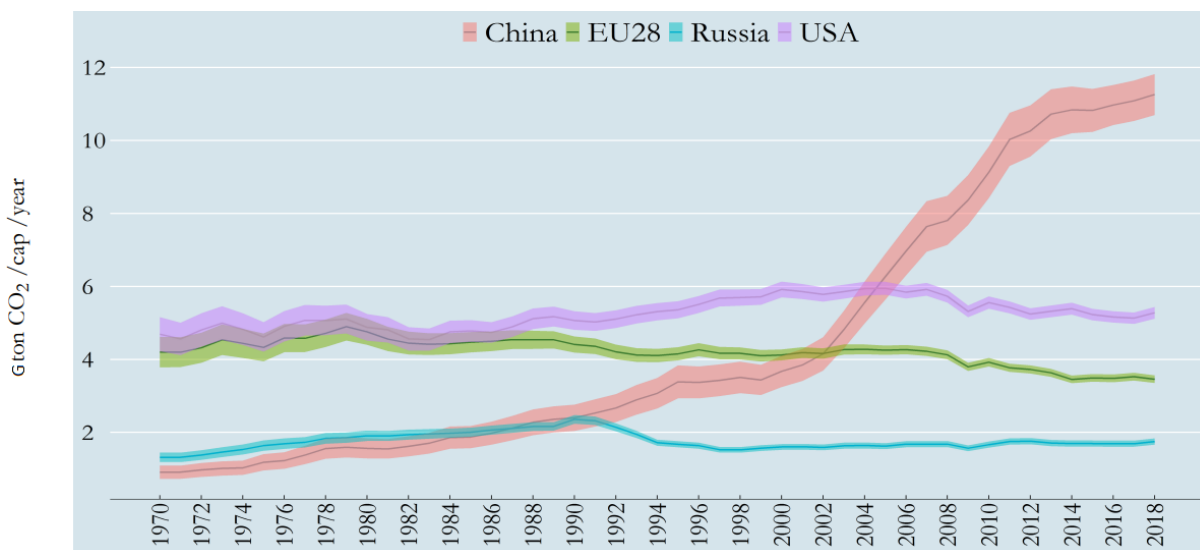
ABSTRACT

This diploma thesis is divided into two parts - theoretical and practical part. The theoretical part deals with the problematics of emission gases and the possibilities of CO₂ separation with the focus on membrane separation. In the practical part were performed experimental measurements of membrane separation of pure gases and gas mixtures, which correspond to the approximate composition of a coal power plant. Hollow fiber membrane modules and the RALEX GSU-LAB-200 membrane unit were used. This work also contains practical knowledge and experience from the measurement. The evaluated module with an active layer of silicone achieved an ideal selectivity of only about 2.5. The membrane module made of the mixture of polyimide and polyetherimide reached ideal selectivity values (CO₂/N₂) of up to 28. It has been found, that this module achieves significantly lower permeance and selectivity values in the separation of the gas mixture than in the separation of pure gases. For example, the separation factor has dropped to 7.

1 Úvod

Oxid uhličitý je významný skleníkový plyn, jehož celosvětové emise stále rostou [1]. Ač emise CO₂ v USA či Evropě stagnují, či mírně klesají, celosvětové emise rostou z důvodu výrazného nárůstu v Indii [1] a zejména v Číně (viz graf 1).

Vysoké emise CO₂ jsou globální problém, který je nutné řešit. Hlavním znečišťovatelem ovzduší je energetický průmysl s 55,1 % hmot. a doprava s 23,2 % hmot. [2].



graf 1: Celkové roční emise fosilního CO₂ pro vybrané majoritní znečišťovatele [1]

Existují konvenční technologie zachytu CO₂, jako jsou absorpce, adsorpce a kryogenní separace. Tyto technologie mají však nevýhody, jako například koroze, velká energetická náročnost či velmi nákladná a rozměrná zařízení. Proto tato práce testuje potenciál membránové separace oxidu uhličitého, která by mohla v těchto ohledech přinést výrazné zlepšení.

Diplomová práce se zabývá nejprve obecněji separací plynů a pak se zaměřuje na membránovou separaci oxidu uhličitého ze směsi plynů, která má složení podobné spalinám v uhelné elektrárně. Cílem práce je nejenom teoretická rešerše a přehled informací o membránách, ale i praktická zkouška separace plynů pomocí membránových modulů s dutými vlákny za využití membránové jednotky RALEX GSU-LAB-200 a pokus o vyhodnocení účinnosti separace CO₂.

Je pravděpodobné, že samotná membránová separace nedokáže okamžitě zastat roli konvenčních procesů separace CO₂. Zajímavé se však jeví využití membrán společně například s absorpcí v tzv. hybridním procesu separace. Díky tomu lze získat vyšší efektivitu zachytávání CO₂, nižší finanční náklady a méně robustní zařízení. Bohužel je tento způsob separace ještě málo rozvinutý a vyskytuje se především v laboratorním měřítku [3].

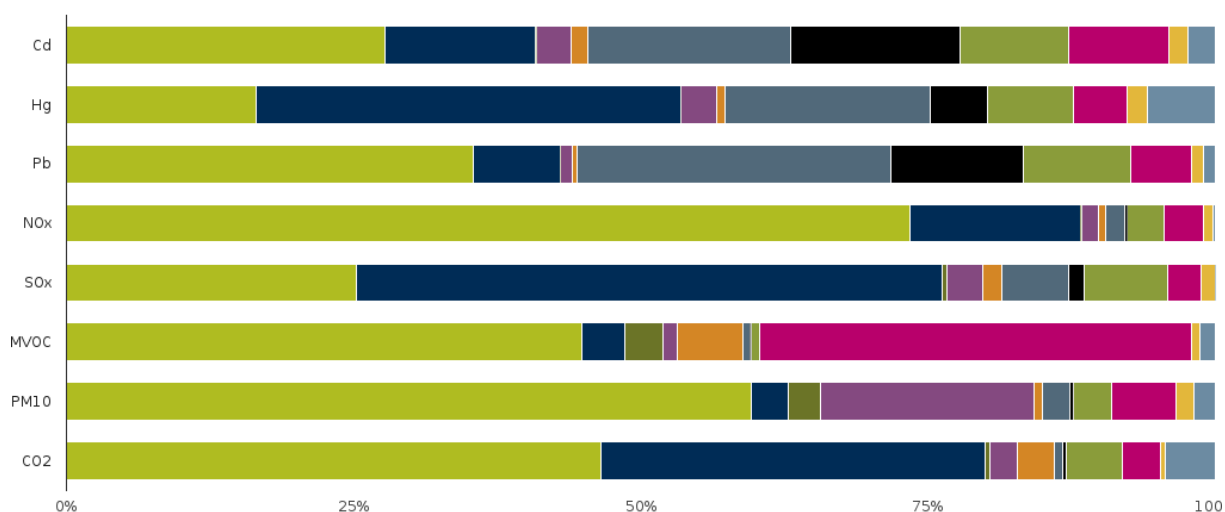
Dále pak platí, že membrány dobře separují oxid uhličitý spíše při jeho vyšších koncentracích. Proto může být dalším zajímavým směrem jejich kombinace s optimalizací složení spalin pomocí metod, jako jsou „oxy fuel“ (spalování s čistým kyslíkem) či „pre combustion“ (zplynování paliva a separování CO₂ z takto vyrobeného plynu) [4]. Nevýhodou zmiňovaných metod optimalizace složení spalin jsou však vysoké investiční náklady, které se ekonomicky nevyplátí u stávajících zařízení. [5] Proto se tato práce bude zabývat separací CO₂ ze spalin, které vznikají při spalování v uhelné elektrárně se vzduchem (tzv. „post combustion“).

2 Teoretická část

V této části budou stručně popsány produkce emisních plynů a složení emisí energetického průmyslu, jakožto majoritního znečišťovatele, dále pak základní přehled konvenčních možností separace plynů. Následovat budou informace o membránách a základní výpočtové vztahy použité ve vyhodnocení experimentů v praktické části.

2.1 Produkce emisních plynů

Emise plynů jsou obecně uvolňování polutantů, jako jsou oxidy uhlíku, dusíku, síry či popílek a další plyny, které vznikají většinou při spalování. V následujícím diagramu (graf 2) je přehled uvolňovaných emisí plynů a dalších znečišťujících částic dle původce znečištění v roce 2017 zemí EEA-33, což je označení pro 33 států. Patří sem státy EU a její blízcí sousedé, například Turecko, Island, či Norsko. Na svislé ose jsou uvedeny polutanty. MVOC značí methanové těkavé organické sloučeniny. PM10 značí tuhé, kapalné nebo směsné částice o velikosti menší než 10 μm (Particulate Matter).



graf 2: Produkce emisních plynů a dalších znečišťujících látek dle sektoru průmyslu [6]

graf 2 – legenda:

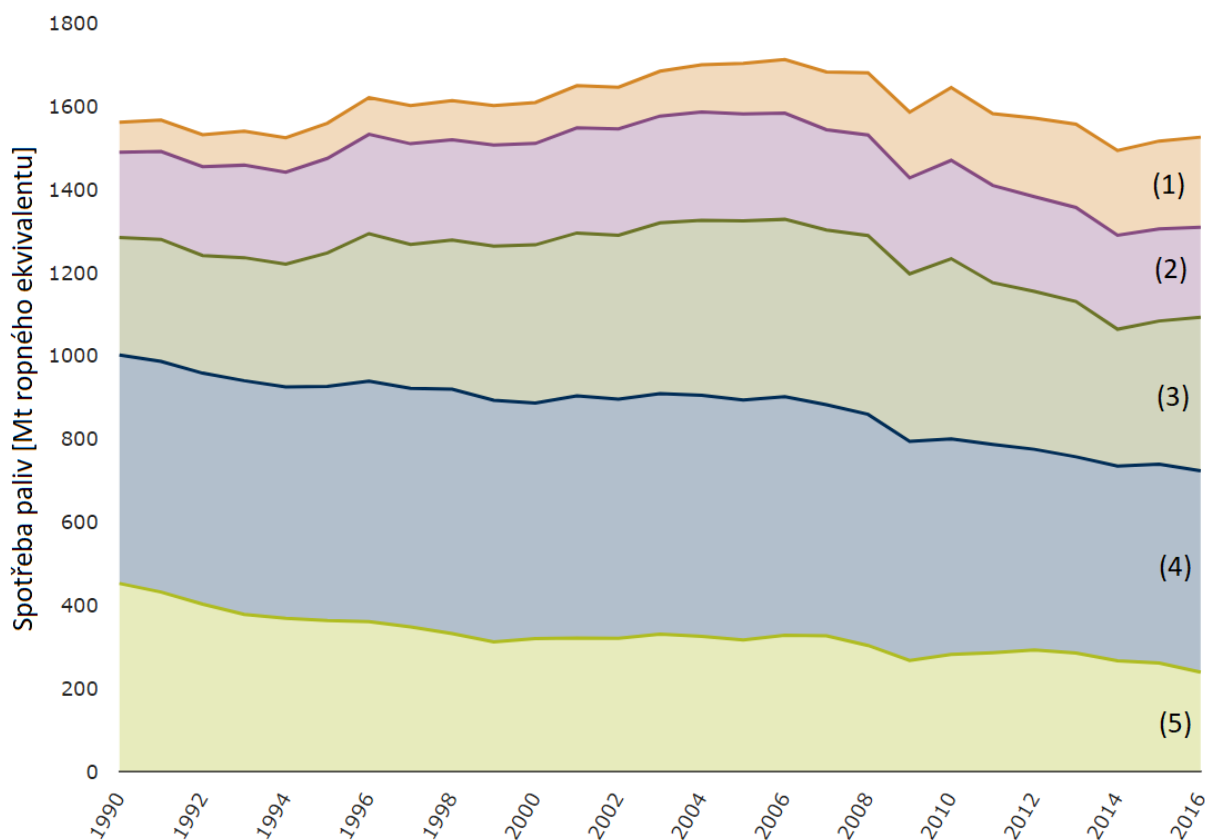
	Neprůmyslový zdroj (domácnosti,..)
	Energetika
	Těžební průmysl
	Chemikálie
	Jídlo a pití
	Zpracování oceli
	Zpracování neželezných kovů
	Zpracování neželezných minerálů
	Ostatní výrobní průmysl
	Papírenský a dřevozpracující průmysl
	Odpady

Z diagramu je vidět, že oxidy dusíku (NO_x) a částice PM10 unikají zejména z neprůmyslových zdrojů, naopak oxidy síry (SO_x), rtuť (Hg) pochází nejvíce z energetického průmyslu. Oxid uhličitý (CO₂) je výrazně obsažen v obou zmíněných odvětvích. Při výrobě oceli vzniká relativně velké množství emisí olova (Pb), kadmia (Cd) a rtuti (Hg).

Z důvodu zaměření práce bude dále blíže uvedeno složení emisních plynů energetického průmyslu.

2.1.1 Složení emisních plynů energetického průmyslu

Energetický průmysl je stále z velké části závislý na fosilních palivech. Na grafu níže (graf 3) je uveden vývoj energetické spotřeby primárních paliv států EU28 od roku 1990 až do roku 2016 udávaný v ropném ekvivalentu. Lze si všimnout, že celkové množství spotřeby energie je přibližně stejné. Mění se mírně jen poměr mezi danými palivy. Zmenšuje se podíl pevných paliv (5), zvětšuje se podíl obnovitelných zdrojů (1). Ač se mnohé vyspělé státy světa snaží přejít na obnovitelné zdroje energie a tzv. zelenou ekonomiku, navyšování podílu obnovitelných zdrojů paliv je zatím, zdá se, pomalé a spalovací procesy fosilních paliv budou hrát významnou roli i v 21. století.



graf 3: Vývoj spotřeby primárních paliv zemí EU 28 [7]

graf 3 – legenda:

- (1)...obnovitelné zdroje
- (2)...jaderná paliva
- (3)...plyn
- (4)...ropa
- (5)...pevná paliva

Fosilní paliva obsahují uhlovodíky (uhlík a vodík), avšak kromě toho obsahují ještě malé množství nečistot – zejména síru, či vlhkost.

Vzduch obsahuje 78 % dusíku, 21 % kyslíku a 1 % vzácných plynů spolu s nečistotami. Jde o objemová procenta.

Při hoření fosilních paliv se vzduchem vznikají spaliny, které jsou směsí vzdušného dusíku, oxidu uhličitého, zbytků kyslíku (hoření probíhá s přebytkem kyslíku) a jsou v nich také obsaženy vodní páry. Mimo to se ve spalinách nacházejí v menším množství oxidy dusíku NO_x , oxid siřičitý SO_2 a případné malé množství popela a dalších prvků. V případě nedokonalého spalování zde nalezneme zbytky nespáleného paliva. [8]

V závislosti na typu technologie a procesních podmínkách se výrazně liší složení emisních plynů [9]. Například obsah CO_2 ve spalinách uhelné elektrárny se pohybuje od tří do šestnácti molových procent. Typické složení spalin si lze prohlédnout ve dvou následujících tabulkách níže.

	Mol. %				reference
	N_2	CO_2	O_2	vodní pára	
Uhelná elektrárna	70 - 75	12 - 16	3 - 4	6 - 7	[8]
		3 - 14			[10]
	72 - 77	12 - 14	3 - 5	8 - 10	[11]
			5		[12]
Plynová elektrárna	70 - 75	3 - 5	10 - 12	7 - 10	[8]
	67 - 72	8 - 10	2 - 3	18 - 20	[11]

tab. 1: Typické složení spalin energetického průmyslu – majoritní plyny

	ppm			reference
	NO_x	SO_2	popel	
Uhelná elektrárna	100 - 800	10 - 200	0 - 20	[9]
	400	150	30	[8]
Plynová elektrárna	10 - 300			[9]
	< 50	< 10		[8]

tab. 2: Typické složení spalin energetického průmyslu - znečišťující prvky

2.1.2 Emise CO₂

Oxid uhličitý je významný skleníkový plyn, jehož celosvětové emise stále rostou [1]. Emise CO₂ v USA a Evropě stagnují či mírně klesají. Celosvětové emise rostou z důvodu výrazného nárůstu zejména v Číně [1] (viz graf 1 v úvodu).

Majoritním znečišťovatelem ovzduší je energetický průmysl 55,1 % hmot. a doprava 23,2 % hmot. [2]. Vysoké emise CO₂ jsou globální problém a legislativa to ošetřuje emisními povolenkami. Cena emisních povolenek je v současné době přibližně na úrovni 20 EUR/t CO₂, avšak v průběhu času se mění – viz graf 4.



graf 4: Vývoj ceny emisních povolenek v EU [13]

Z důvodu snížení nákladů na emisní povolenky a ochrany životního prostředí zde existuje snaha CO₂ z emisních plynů separovat a ukládat do geologických formací, či ho použít jako energetickou surovinu [14]. Ukládání CO₂ prosazují především těžbařské firmy, protože tato činnost vede k vyšší výtěžnosti ložisek [4].

Různé technologie zachycování CO₂ jsou již známy a používány v různě pokročilém stádiu a efektivnosti. Jedná se o absorpci, adsorpci, membránové procesy, kryogenickou separaci a kombinace těchto technologií. V dalších kapitole budou stručně popsány principy těchto metod.

2.2 Přehled konvenčních možností separace CO₂

Zachycování CO₂ má velký potenciál pro jeho využití jako surovinu, kterou lze převést na produkty alternativní k petrochemickým surovinám. Zachycování CO₂ je však pouze jednou z mnoha problematik, které je třeba efektivně vyřešit. Následující metody se ve větší či menší míře používají k separaci oxidu uhličitého.

Absorpce

Oxid uhličitý se při absorpci chemicky, či fyzikálně váže do vhodného absorbentu. [15] Absorbenty CO₂ jsou většinou různé sloučeniny aminů, například ethanolamin. Výhodou je vysoká účinnost separace i nízkých koncentrací. Nevýhodou absorpce je nízký poměr absorbované látky ku 1 kg roztoku absorbentu. Bývá to tak 30 g až 60 g na 1 kg absorbentu. Z důvodu „prohánění“ takto velkých množství absorbentu, jsou aparáty velké a množství spotřebovaných energií na ohřev či chlazení také. [16]

Adsorpce

Alternativní možností zachytávání CO₂ je adsorpční proces s kolísáním tlaku. Adsorpční proces probíhá za podmínek blízké teplotě okolí a za přetlaku. Desorpce většinou probíhá za atmosférického tlaku. Mezi typické adsorbenty patří aktivní uhlí, zeolity, titanosilikáty, silikagely a uhlíková molekulární síta. Nevýhodou adsorpce je nesnášenlivost adsorbentů vůči složkám spalin, jako jsou vodní páry, NO_x, SO_x, H₂S, S, NH₃, které je degradují. Odstraňování těchto látek vede ke zvýšení finanční náročnosti procesu. Mezi další nevýhody patří nižší kapacita adsorbentů a nižší účinnost separace v porovnání s ostatními metodami. [17]

Kryogenní separace

Je založena na oddělení jednotlivých složek spalin pomocí jejich kondenzačních a desublimačních vlastností. Probíhá tedy při postupném stlačování, chlazení a expanzních krocích. Existuje více technických řešení kryogenní separace. Mezi ně patří například kryogenní náplňové lože, vnější chladicí smyčka, kryogenní destilace, Stirlingův chladicí systém a další. Tyto technologie se v současnosti používají v čistém režimu – to znamená, že musejí být předem odstraněny drobné nečistoty a vlhkost, což opět zvyšuje finanční nároky na technologii. Lze však dosáhnout nejvyšší čistoty CO₂ ze všech zmíněných separačních procesů - až 99,99%. [16]

Membránová separace CO₂

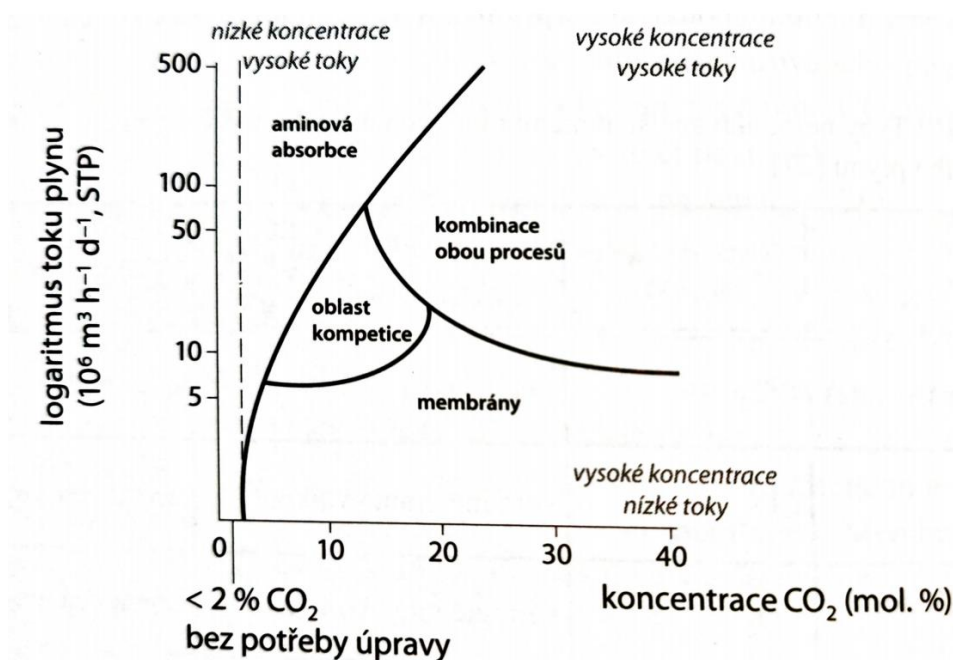
V předchozích konvenčních typech separace CO₂ se lze často setkat s velkou energetickou náročností či velkou robustností zařízení. Využití membrán má v tomto ohledu velký potenciál. Ten tkví nejenom v samotné membránové separaci, ale také v kombinaci s již popsány metodami v tzv. hybridních procesech, díky čemuž lze získat vyšší efektivitu zachytávání CO₂, nižší finanční náklady a méně rozměrná zařízení. Membránová separace je slibný, avšak v porovnání s ostatními metodami, stále ještě nepříliš probádaný způsob separace, a proto je nutné se mu dále věnovat. [3]

Membránová separace je tlakem řízený proces, který využívá membrány, jakožto polopropustné vrstvy, která propouští výrazně více jen některé molekuly. Výhodou je jednoduché technické uspořádání, tj. i snadný provoz, řízení a údržba. Také je to proces kompaktní, bezpečný a má dobrou energetickou účinnost pro určité procesní parametry. [17] Mezi nevýhody patří citlivost na kyselé plyny, jako jsou SO_x, NO_x, H₂S a S. Další nevýhodou je nižší čistota CO₂ (maximálně 95%). Pokud bychom chtěli pomocí membránové separace získat CO₂ o vyšší čistotě, porostou neúměrně energetické nároky procesu. V neposlední řadě nemají membrány často dobrou teplotní odolnost. [18]

Detailnější informace o membránové separaci budou uvedeny v samostatné kapitole 2.3.

Konkurence metod separace CO₂

Na následujícím grafu (graf 5) je uveden příklad konkurenceschopnosti dvou vybraných možných metod separace – absorpce a membránových technologií. Z porovnání metod plyne, že se aminová absorpce hodí nejvíce na nízké koncentrace CO₂ a vysoké toky plynu. Naopak pro vysoké koncentrace CO₂ a nízké toky plynu se vyplatí použít membrány. Při vysokých tocích a vysokých koncentracích je zase logické použít kombinaci obou procesů.



graf 5: Porovnání konkurenceschopnosti membránových separačních procesů s aminovou absorpcí při odstraňování CO₂ [19]

V následujících dvou tabulkách jsou porovnány všechny čtyři zmiňované metody separace oxidu uhličitého. V tab. 3 jsou shrnuty jejich výhody a nevýhody. V tab. 4 je přehled typických procesních parametrů těchto metod.

<u>Proces</u>	<u>Výhody</u>	<u>Nevýhody</u>
absorpce	<ul style="list-style-type: none"> - rychlost reakce - vysoká kapacita zachycování - velmi flexibilní - recyklace rozpouštědel 	<ul style="list-style-type: none"> - koroze - vysoká spotřeba energie - degradace rozpouštědel - emise rozpouštědel
adsorpce	<ul style="list-style-type: none"> - vysoká selektivita - recyklace sorbentu - vydrží při vysokých tlacích - vysoká provozní flexibilita 	<ul style="list-style-type: none"> - vysoká spotřeba energie - nízká kapacita zachycování
kryogenika	<ul style="list-style-type: none"> - tekutý produkt - žádná rozpouštědla - atmosférický tlak - snadný scale-up 	<ul style="list-style-type: none"> - vysoká spotřeba energie - nákladné předzpracování spalin - zamrzání tepelných výměníků
membrány	<ul style="list-style-type: none"> - čisté a jednoduché - žádné chemikálie - žádné pohyblivé části - modularita - snadné scale-up 	<ul style="list-style-type: none"> - vysoká spotřeba energie - nízká selektivita - stárnutí membrán - teplotní limity

tab. 3: Porovnání metod separace CO₂ [3]

Technologie	Absorpce	Adsorpce	Membrány	Kryogenika
Opt. vstupní koncentrace CO ₂ [% mol.]	> 5	> 10	> 15	> 5
Čistota CO ₂ [%]	> 95	75 - 90	80 - 95	99,99
Recovery CO ₂ [%]	80 - 95	80 - 95	60 - 80	99,99
Energetická náročnost [MJ/(kg CO ₂)]	0,4 - 6,0	5,0 - 8,0	0,5 - 6,0	1,8 - 10
Reference	[16]	[17]	[17]	[16]

tab. 4: Přehled procesních parametrů metod separace CO₂

Pro velkou šíři procesních parametrů a dalších podmínek neexistuje jedna jasná nejlepší volba technologie separace CO₂. Pro snížení energetických požadavků se používají hybridní metody [19], tedy kombinace zmíněných metod – viz tab. 5. Jejich aplikace je zatím stále málo rozšířená a používají se především v laboratorním měřítku [3].

Procesy	CO ₂ feed	Recovery CO ₂	čistota CO ₂	Energetická náročnost
	[% vol.]	[%]	[%]	[MJ/(kg CO ₂)]
absorpce + membrány	20,0	90,0	-	1,9
absorpce + adsorpce	15,0	50,4 - 98,5	85,0 - 100,0	1,6 - 2,0
adsorpce + kryogenika	11,4	88,9	> 95,0	1,4
adsorpce + membrány	40,0	95,5	99	1,7
membrány + kryogenika	13,0	90,0	95	0,93
membrány + kryogenika	15,0	> 85,0	> 89,0	< 3,0
membrány + absorpce	15,0	85,0	98	1,8 - 3,7
membrány + absorpce	36,7	99,0	> 96,0	2,1 - 3,0

tab. 5: Porovnání vybraných metod hybridní separace CO₂ [20]

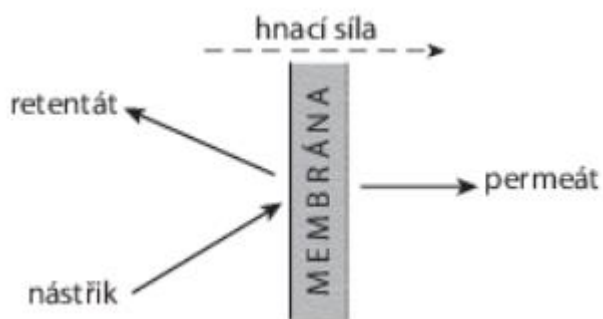
2.3 Membránová separace

V této kapitole se podrobněji zaměříme na funkci membrán a možnosti separace látek pomocí membrán.

2.3.1 Membrány a jejich dělení

Membrána je polopropustná vrstva, k jejímuž povrchu přivádíme nástřik (feed). Princip dělení spočívá v rozdílné propustnosti jednotlivých složek membránou. To je způsobeno různou velikostí částic a pórů membrány, jejich tvarem či rozdílnou smáčivostí separovaných částic a membrány. [15] V případě neporézních membrán záleží na sorpčním a difuzním koeficientu pro danou kombinaci materiálu a nástřiku. [18] Ke každému procesu je potřeba hnací síla. V tomto případě je hnací silou nejčastěji rozdíl tlaků před a za membránou, případně rozdíl koncentrací separované složky na stranách membrány či rozdíl elektrických potenciálů. [18]

Proud látek, které neprocházejí membránou, se označují jako retentát. Naopak proud, který membránou prochází, se označuje jako permeát. Popis zmiňovaných proudů je ilustrován na obr. 1.

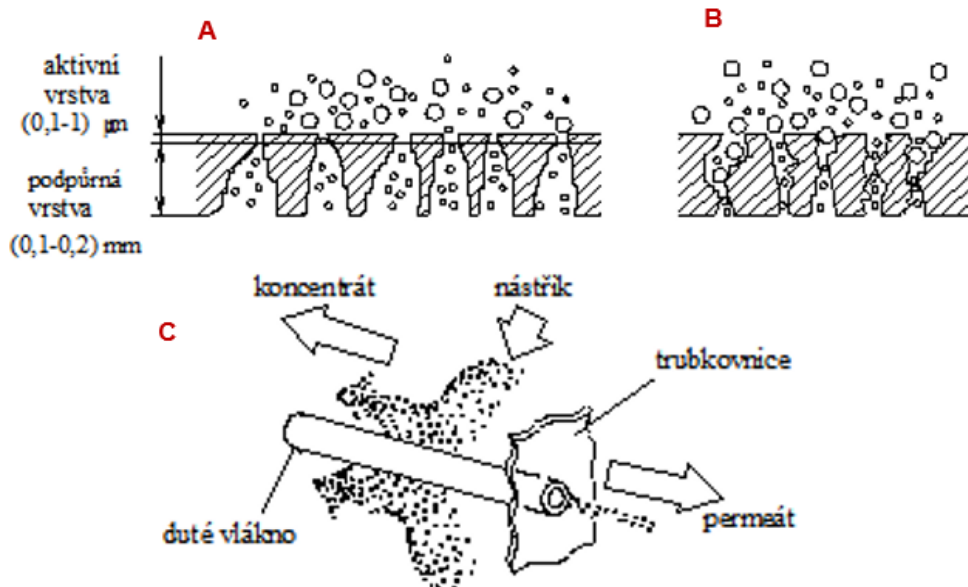


obr. 1: označení proudů při membránové separaci [19]

Z hlediska struktury rozlišujeme membrány

- A. asymetrické
- B. symetrické
- C. z dutých vláken

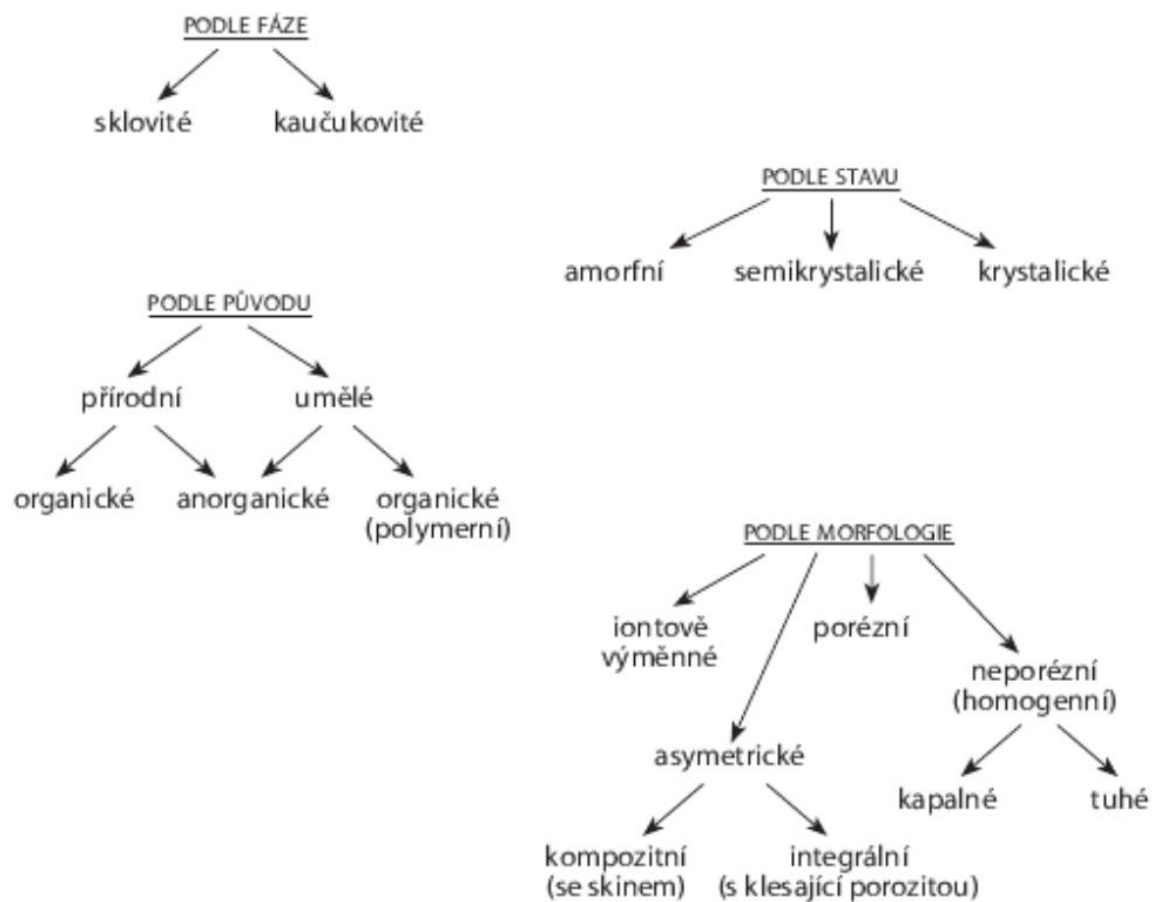
Membrány mají často hrubší podpůrnou vrstvu a jemnější aktivní vrstvu. Zmíněné typy membrán si lze prohlédnout na obr. 2.



obr. 2: Membrány dle struktury (A - asymetrické, B - symetrické, C - z dutých vláken) [15]

Membrány lze dále dělit dle fáze, stavu a dalších mnoha parametrů [21]. Některá z těchto rozdělení ilustruje obr. 3. Existují i speciální typy membrán - například základní představení zakotvených iontových membrán si můžeme prohlédnout ve zdroji [22].

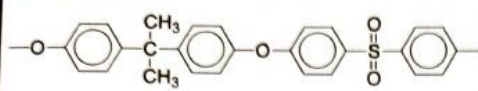
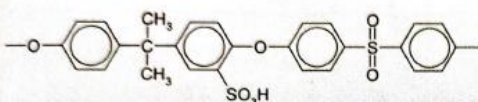
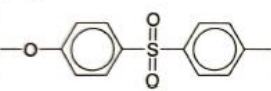
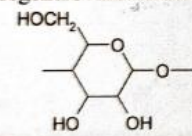
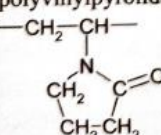
ROZDĚLENÍ MEMBRÁN



obr. 3: Rozdělení membrán [19]

2.3.2 Materiály membrán

Membrány se obecně vyrábějí z jakéhokoliv materiálu, z něhož je možné připravit tenkou folii s bariérovými vlastnostmi pro některé látky a propustnou pro jiné látky. Nejběžněji se jedná zejména o různé polymery [23], lze využít i sklo a kovy, avšak stále více se využívají membrány z keramiky či mikroporézní uhlík. [24] Možností výběru materiálu či kombinace materiálů velmi záleží na dané aplikaci. Výběr nejdůležitějších polymerů pro přípravu membrán charakterizuje tab. 6.

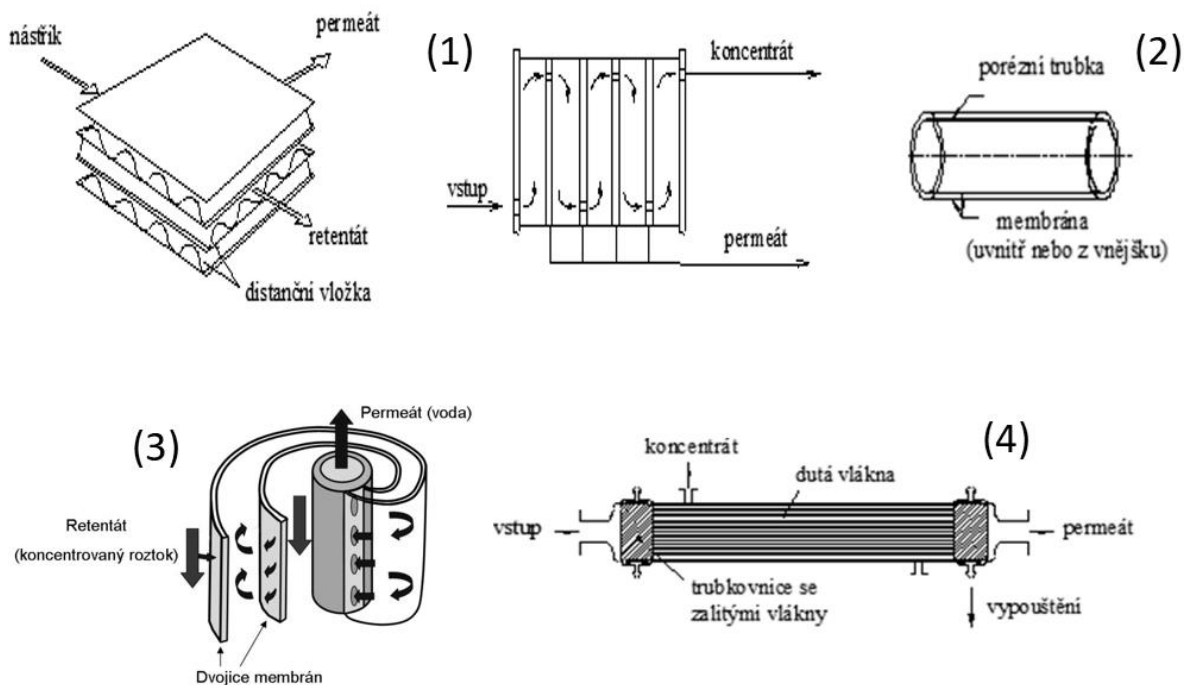
Název polymeru/zkratka Chemický vzorec	Membránové použití poznámky
polysulfon/PSf 	ultrafiltrační membrány nosná vrstva pro kompozitní membrány
sulfonovaný polysulfon 	sulfonovaný PSf tvoří selektivní vrstvu některých membrán pro nanofiltraci
polyethersulfon/PES 	ultrafiltrační membrány nosná vrstva pro kompozitní membrány
regenerovaná celuloza 	ultrafiltrační membrány membrány pro hemodialýzu
polyvinylidenfluorid/PVDF $\left[\text{CH}_2 - \text{CF}_2 \right]_n$	ultrafiltrační membrány
polyvinylpyrolidon/PVP 	přísada do odlévacích roztoků UF membrán

tab. 6: Nejdůležitější polymery pro přípravu membrán [24]

Výběr vhodného materiálu pro danou aplikaci výrazně ovlivňuje důležité parametry membránové separace [25]. Typické parametry v závislosti na materiálu přímo pro membránovou separaci CO₂ budou uvedeny v kapitole 2.3.4.

2.3.3 Membránové moduly

Základní stavební jednotkou membránového zařízení je membránový modul. Výběr vhodného materiálu většinou určuje i tvar vyrobiteľné membrány [19]. Jedná se buď o dutá vlákna, nebo o plochý tvar. Mezi základní druhy membránových modulů (viz obr. 4) patří modul deskový (1), modul trubkový (2), modul spirálově vinutý (3) a modul s dutými vlákny (4). [15] Dle [19] se v současnosti využívají zejména poslední dva.



obr. 4: Membránové moduly [15]

Modul spirálově vinutý se skládá z plochých obálek navinutých na středovou trubku sbírající permeát. Mezi membránami je *distanční vložka* zabezpečující tok retentátu. Tyto moduly se typicky skládají z listů membrán o délce 1 až 2 metry a obsahují 20-40 m² membránové plochy. Hustota plochy je většinou 300-1000 m²/m³. [19]

Modul s dutými vlákny se skládá z několika tisíc tenkých vláken, které jsou na koncích utěsněny v trubkovnici modulu. Nástřík se provádí jak do prostoru vnitřku dutých vláken, tak do prostoru mezi dutá vlákna. Hustota membránové plochy může být až 30 000 m²/m³. [19] Oproti modulu spirálově vinutému je tento modul citlivější na kvalitu separované směsi a její předúpravy. Zejména je třeba zamezit kondenzaci par, která vede k dočasné, ale i nevratné nefunkčnosti modulu.

Porovnání typických parametrů jednotlivých typů modulů je shrnuto v tab. 7.

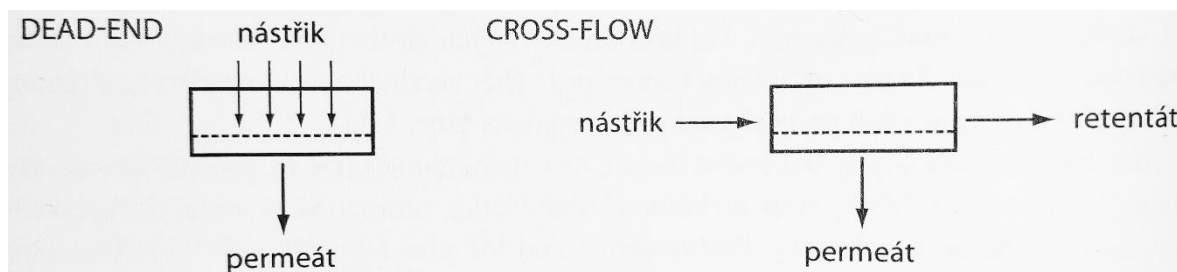
Charakteristika	Typ modulu			
	spirálově vinutý	dutá vlákna	trubkový	deskový
plocha připadající na jednotku objemu modulu (m^2 na 1 m^3)	600–1 000	3 000–6 000	70–150	300–600
typické rychlosti nástřiku (m s^{-1})	0,3–0,8	0,005–0,05	1–8	0,8–1,6
tlaková ztráta na nástřikové straně (kPa)	300–600	10–30	50–300	100–500
tendence k zanášení membrány	vyšší	vyšší	nízká	střední
snadnost čištění	špatná až dobrá	špatná	výborná	dobrá
doporučovaná filtrační předúprava nástřiku (filtr o velikosti pórů)	10–25 μm	5–10 μm	není třeba	10–25 μm
relativní náklady na získání jed- notky objemu permeátu	nízké	nízké	vysoké	vysoké

tab. 7: Charakteristické parametry jednotlivých typů membránových modulů [24]

2.3.4 Membránová separace CO₂ – uspořádání, typické parametry

Uspořádání toku při membránových procesech

Existují dva základní způsoby uspořádání „dead-end“ a „cross-flow“ (příčné uspořádání). První způsob je podobný běžné filtraci. Druhý způsob se používá častěji a jeho výhodou je, že na rozdíl od klasické filtrace nevzniká filtrační koláč, či je jeho vznik výrazně omezen. Tato vlastnost je způsobena unášením neprošlých částic do retentátového toku. Oba dva způsoby jsou znázorněny na obr. 5.



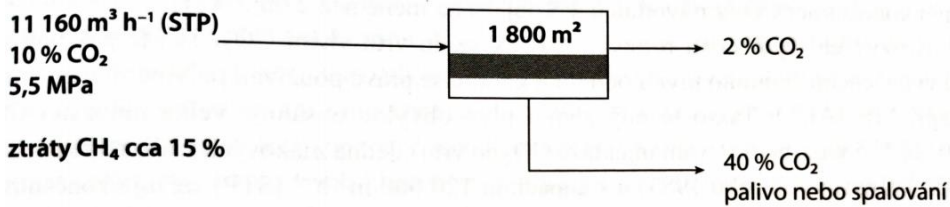
obr. 5: Uspořádání separace dead-end a cross-flow [24]

Dále pak se používají jedno či vícestupňové procesy. Jestliže není po průchodu jedním stupněm docíleno požadovaného složení, přidává se stupeň další. Použije-li se více stupňů, získá se vyšší separační faktor, avšak vzroste tlaková ztráta, kterou musíme pokrýt. Vícestupňovými membránovými procesy se zabývá například práce skupiny vědců z Koreje a Saudské Arábie – viz zdroj [26].

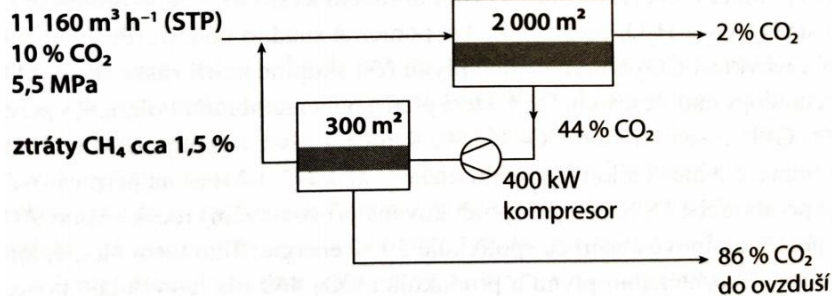
Na obr. 6 je konkrétní ukázka uspořádání membránové technologie pro separaci CO₂ ze surového zemního plynu o výkonu 11 160 Nm³/h plynu. Při použití dvoustupňového procesu získáme oproti jednostupňovému desetkrát nižší ztráty methanu, avšak musí se navíc použít kompresor o výkonu 400 kW před druhý zpravidla menší membránový modul.

Jednou z největších podobných aplikací je separace CO₂ ze zemního plynu v Thajském zálivu instalována firmou Cynara o výkonu 830 000 Nm³/h. [19]

jednostupňový proces

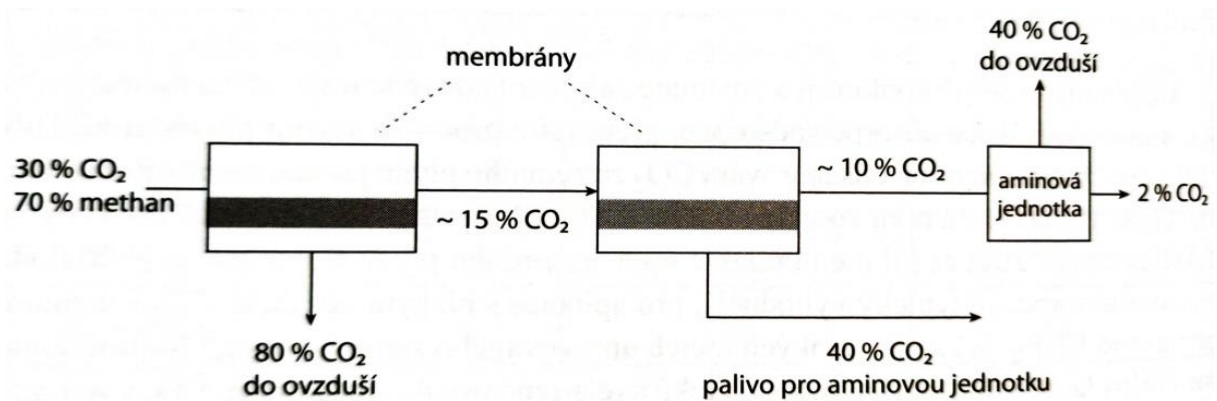


dvoustupňový proces



obr. 6: Příklad uspořádání membránové technologie separace CO₂ ze zemního plynu, (údaje v obj. %) [19]

Další možností je použití hybridního systému. V tomto případě se využijí membrány v kombinaci s aminovou absorpcí. Toto řešení je finančně výhodné, protože využívá metod tak, že pracují v optimálních podmínkách. Membrány se totiž hodí pro separaci plynů o vyšší koncentraci, zato aminová jednotka se s výhodou používá na dočištění zbylé nižší koncentrace. [27]



obr. 7: Hybridní systém snižování koncentrace CO₂ v zemním plynu (údaje v obj. %) [19]

Materiály pro separaci CO₂

Konkrétní parametry membránové separace nejvýrazněji ovlivňuje použitý materiál membrán. Nejčastěji se sleduje selektivita a permeabilita (či permeance) membrány. Zmíněné veličiny budou popsány dále v kapitole 2.4. Přehled používaných materiálů a jejich vlastností pro separaci oxidu uhličitého ze směsi plynů jsou uvedeny v tab. 8.

Materiál membrány	Ideální selektivita CO ₂ /N ₂ [-]	Permeance CO ₂ [GPU]
polyimid	43	735
polydimethylfenylenoxid	19	2750
polysulfon	31	450
polyethersulfon	24,7	665
poly(4-vinylpyridin)/polyetherimid	20	52,5
polyakrylonitril s polyethylenglykolem	27,9	91
poly(amid-6-β-ehylen oxid)	61	608

tab. 8: Permeance a selektivita polymerních membrán používaných k separaci CO₂ ze směsi plynů [19]

V knize [18] jsou pro separaci oxidu uhličitého ze směsi s obsahem uhlovodíků vyzdvihovány vlastnosti separátoru Prism®, který se s dobrými výsledky dá použít pro vysoké koncentrace CO₂.

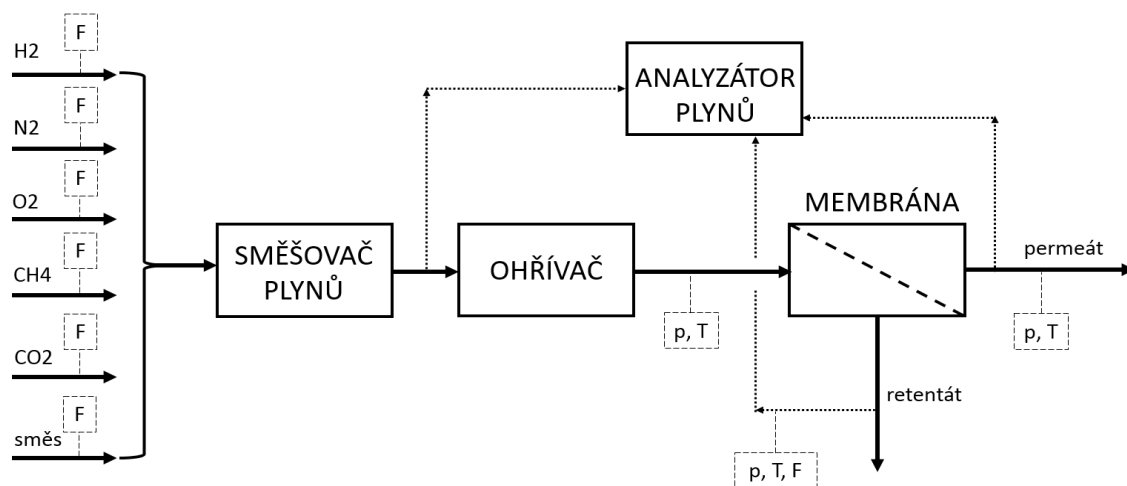
Pro vysoké teploty spalin (okolo 600 °C) se používají membrány na bázi uhlíku, křemene, zeolitů a oxidů hliníku. [27]

Přímo pro aplikaci zachytávání CO₂ ze spalin vyvinula kalifornská firma MTR (Membrane Technology and Research) membránu Polaris®. Tato membrána má ideální selektivitu (CO₂/N₂) 50 a permeanci okolo 1000 GPU. [27]

Obecnější přehled materiálů pro výrobu membrán a jejich vlastností lze nalézt v kapitole 2.6.

2.4 Důležité pojmy a výpočtové vztahy

Pro snazší představu praktického využití výpočtových vztahů, si lze na obr. 8 prohlédnout zjednodušené schéma membránové jednotky, která umožňuje určit průtok, teplotu, tlak i složení ve všech proudech (feed, permeát, retentát). Detailní schéma jednotky je v přílohách na konci práce.



obr. 8: Zjednodušené schéma použité membránové jednotky [28]

Dále budou popsány důležité pojmy a výpočtové vztahy, které budou použity v praktické části této práce – např. při přípravě směsi plynů či evaluaci dat.

2.4.1 Ideální chování plynu

Ideální plyn je fyzikální fikce, která slouží pro zjednodušení výpočtů dějů v plynech. Jestliže bychom chtěli výpočty provádět s vyšší přesností, je možno použít některou z rovnic, které se snaží přiblížit se reálnému chování. Jedná se např. o Van der Waalsovu rovnici, Readlich – Kwongovu rovnici a další [29]. Jelikož je přesnost experimentů omezená (kapitola 3.2.3) a jelikož se dle vyjádření výrobce membránové jednotky používá stavová rovnice ideálního plynu pro interní bilanční výpočty jednotky, bude se práce dále zabývat pouze zjednodušeným popisem, který však pro popsané podmínky dostačuje.

Pro ideální plyn platí stavová rovnice ideálního plynu.

$$pV = nRT \quad (1)$$

Kde p [Pa] je tlak, V [m^3] objem, n [kmol] látkové množství, R univerzální plynová konstanta, jejíž hodnota je $R = 8,314 \text{ kJ}/(\text{kmol}\cdot\text{K})$ [30] a T je termodynamická teplota v kelvinech.

Obdobně lze tuto rovnici napsat po složkách i:

$$pV_i = n_iRT \quad (2)$$

kde V_i je parciální objem složky i a n_i je látkové množství dané složky. To samé platí obdobně i pro parciální tlak p_i :

$$p_iV = n_iRT \quad (3)$$

Parciální tlak složky i je takový tlak, který by po teoretickém odstranění ostatních složek vyvodila samotná složka i v daném objemu. Součet parciálních tlaků všech složek je roven celkovému tlaku směsi. Tuto skutečnost popisuje Daltonův zákon:

$$p_{sm} = \sum p_i \quad (4)$$

Pro ideální plyn platí obdobný vztah pro parciální objem složky tzv. Amagatův zákon:

$$V_{sm} = \sum V_i \quad (5)$$

Ze stavové rovnice, Daltonova a Amagatova zákona plyne, že platí rovnost molární a objemové koncentrace, která nám v kapitole 3.3 a 3.4 usnadní vyhodnocování experimentů:

$$c_i^n = c_i^v \quad (6)$$

Při vyhodnocování byl použit i vztah pro výpočet molární hmotnosti směsi M_{sm} z molárních hmotností složek při jejich známé molové koncentraci:

$$M_{sm} = \sum c_i^n M_i \quad (7)$$

2.4.2 Používané veličiny a jednotky popisující membránovou separaci

Označování veličin a jednotek popisující membránovou separaci je v odborné literatuře nekonzistentní. Prvním problémem je označování stejných veličin různými názvy a jejich následný překlad a zaměňování. Druhým problémem jsou různé jednotky u stejných veličin. Mimo jednotky SI se totiž velmi často používají jiné „tradičnější“ jednotky. Velký podíl má také značně zaostalá česká terminologie za anglickou. Vše toto komplikuje rychlý přehled v problematice. Situace se stala tak závažnou, že Membránová sekce České společnosti chemického inženýrství přijala rozhodnutí o vytvoření anglicko-českého slovníku, který má za cíl sjednotit terminologii používanou v této oblasti. [31]

Proto bude v následujících řádcích uveden stručný přehled veličin a jednotek používaných v této práci, které vznikly na základě syntézy definic charakteristických parametrů plynových membránových procesů uváděných v [18, 32, 33, 31, 34, 35].

Stage cut θ

Tento parametr je definovaný jako podíl z celkového množství nástřiku do membránového modulu ku permeátu. Stage cut se nepřekládá.

$$\theta = \frac{\dot{Q}_{\text{permeát}}}{\dot{Q}_{\text{feed}}} \quad (8)$$

Propustnost (permeability, permeability coefficient, permeating flux) P

Propustnost (též koeficient propustnosti či permeabilita) P udává množství látky (mol, kg, m³) prošlé jednotkovou plochou membrány za jednotku času při jednotkové hnací síle. Používá se velké množství jednotek v závislosti na použité jednotce toku látky. Nejběžnější jednotkou permeability je barrer.

Jednotka barrer je nazvaná na počest významného britského přírodovědce R. M. Barrera (1910-1966), významného zakladatele chemie zeolitů a mikroporéznych materiálů. Jeden barrer je počet krychlových centimetrů plynu prošlého membránou za STP, uvažující tloušťku membrány v cm a vztažený na cm² plochy membrány, sekundu a cm rtuťového sloupce tlakového rozdílu na membráně, násobený hodnotou 10⁻¹⁰. Na následujících rovnicích jsou uvedeny převodní vztahy na další běžně používané jednotky [19].

$$1 \text{ barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}}{\text{cm}^2 \text{ s (cmHg)}} = 7,5 \cdot 10^{-18} \frac{\text{m}^3(\text{STP}) \text{ m}}{\text{m}^2 \text{ s Pa}} \quad (9)$$

$$1 \text{ barrer} = 3,345 \cdot 10^{-16} \frac{\text{mol m}}{\text{m}^2 \text{ s Pa}} \quad (10)$$

STP

STP je zkratka pro anglický výraz „Standard temperature and pressure“, tedy označení standardních podmínek. V membranologii se za standardní podmínky předpokládá teplota 0 °C a tlak 101,325 kPa. (Oproti chemickému inženýrství, kde je standardní teplota 25 °C.)

Dále je definován tzv. „normální metr krychlový“ Nm³, který značí množství plynu, které má při podmínkách STP objem právě 1m³.

Permeance (pressure normalized flux) P/l

Permeance je transportní tok vztažený na jednotku hnací síly operace. Je to vlastně koeficient propustnosti dělený tloušťkou membrány. Jednotka této veličiny závisí na jednotce koeficientu propustnosti. Může to být například (mol m⁻² s⁻¹ kPa⁻¹).

Mezi používanou jednotkou permeance mimo SI je například GPU. GPU je zkratka pro anglický výraz „Gas Permeance Unit“, tedy plynová jednotka permeance. Převodní vztah je následující:

$$1 \text{ GPU} = 1 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^3 \text{ (STP)}}{\text{cm}^2 \text{ s (cmHg)}} = 3,35 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s Pa}} \quad (11)$$

Přepočet nl/h a g/h

Membránová jednotka, popisovaná v kapitole 3.1, umožňuje zadat množství proudícího plynu ve dvou jednotkách. První je [g/h], druhá [nl/h]. Jednotka dokáže určit množství protékajícího plynu v dané větvi pomocí hmotnostního průtokoměru. Objemový průtok přepočítává následujícím způsobem.

Přepočet vychází ze znalosti molárního objemu ideálního plynu. Za STP má 1 mol plynu objem 22,4l. Tuto hodnotu lze odvodit i ze stavové rovnice ideálního plynu. Proto platí:

$$1 \text{ nl(STP)/h} = \frac{1}{22,4} \text{ mol/h} \quad (12)$$

Jestliže chceme přepočet na hmotnostní tok, stačí přenásobit molární hmotností plynu M[g/mol]:

$$1 \text{ nl(STP)/h} = \frac{M}{22,4} \text{ g/h} \quad (13)$$

Výtěžek (recovery, relative recovery, substance efficiency) $\eta_{\eta,B}$

Recovery, někdy překládán jako výtěžek, je poměr množství požadované složky B v produktu k celkovému množství složky v nástríku. Požadovaným proudem může být permeát i retentát. Platí:

$$\eta_{\eta,B} = \frac{\eta_{B,product}}{\eta_{B,in}} \quad [-] \quad (14)$$

V případě měření – viz kapitola 3.2, platí:

$$\eta = \frac{\eta_{B,permeát}}{\eta_{B,feed}} \quad [-] \quad (15)$$

Selektivita (selectivity)

Selektivita je schopnost membrány přednostně propouštět jednu složku z nástríku.

Selektivita membrány jde charakterizovat mnoha způsoby. Mezi ně patří například retenční koeficient, separační koeficient či separační faktor.

Ideální selektivita (ideal selectivity)

Je definovaná jako poměr permeabilit P čistých složek A a B:

$$\alpha_{AB} = \frac{P(A)}{P(B)} \quad [-] \quad (16)$$

Pro výpočet ideální selektivity lze použít i hodnoty permeancí, tloušťka membrány se ve výpočtu zkrátí. Ideální selektivita však neuvažuje vzájemné ovlivňování složek při prostupu membránou. Nemusí se tedy jednat o skutečnou selektivitu membrány [34].

Retenční koeficient R_c

Retenční koeficient je poměr rozdílu molární koncentrace sledované látky v nástríku a permeátu k molární koncentraci dané látky v nástríku.

$$R_c = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \quad [-] \quad (17)$$

Separací koeficient (separation coefficient) $S_c(AB)$

Separací koeficient je poměr koncentrací složek A a B v permeátu vztažený k poměru koncentrací těchto složek v nástríku.

$$S_c(AB) = \frac{[X_A/X_B]_{permeát}}{[X_A/X_B]_{nástrík}} \quad [-] \quad (18)$$

Koncentrace X_i lze vyjádřit v podobě objemových, hmotnostních či molárních zlomků.

Separáční faktor (separation factor) $S_F(AB)$

Je velmi podobný separáčnímu koeficientu. Jedinou odlišností je, že poměr koncentrací složek A a B v permeátu je vztažen k poměru koncentrací složek v retentátu.

$$S_F(AB) = \frac{[X_A/X_B]_{\text{permeát}}}{[X_A/X_B]_{\text{retentát}}} \quad [-] \quad (19)$$

Ideální separáční faktor (ideal separation factor)

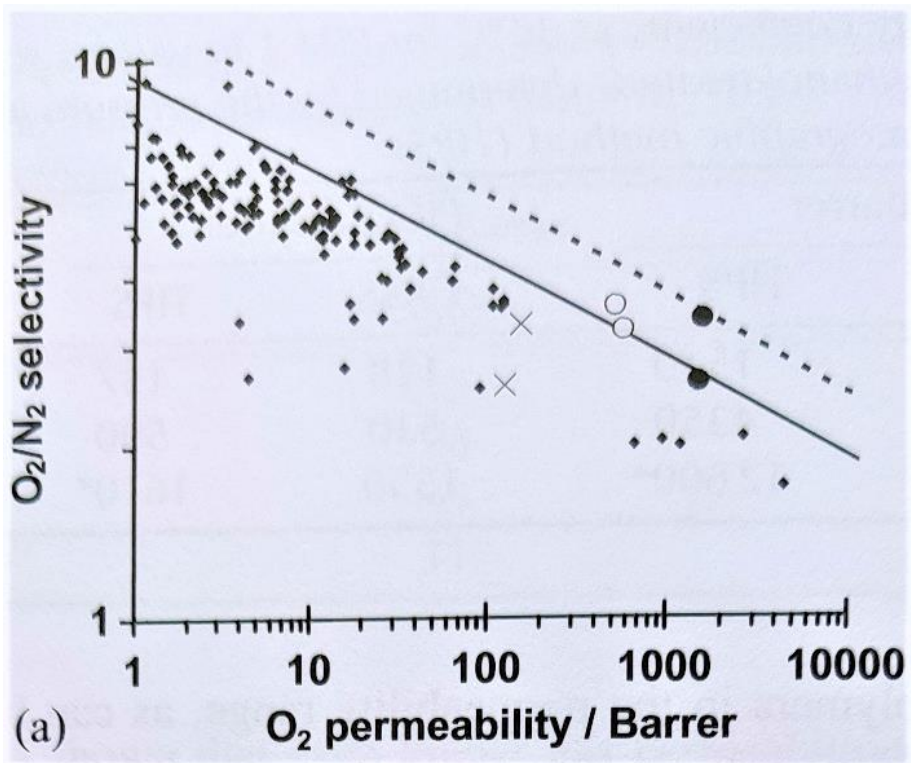
Ideální separáční faktor je definován jako poměr permeabilit složky A ke složce B. Přičemž složky A a B jsou plynné nebo parní fáze. Jestliže je na permeátové straně vakuum, pak je totožný se separáčním faktorem.

Pervaporace

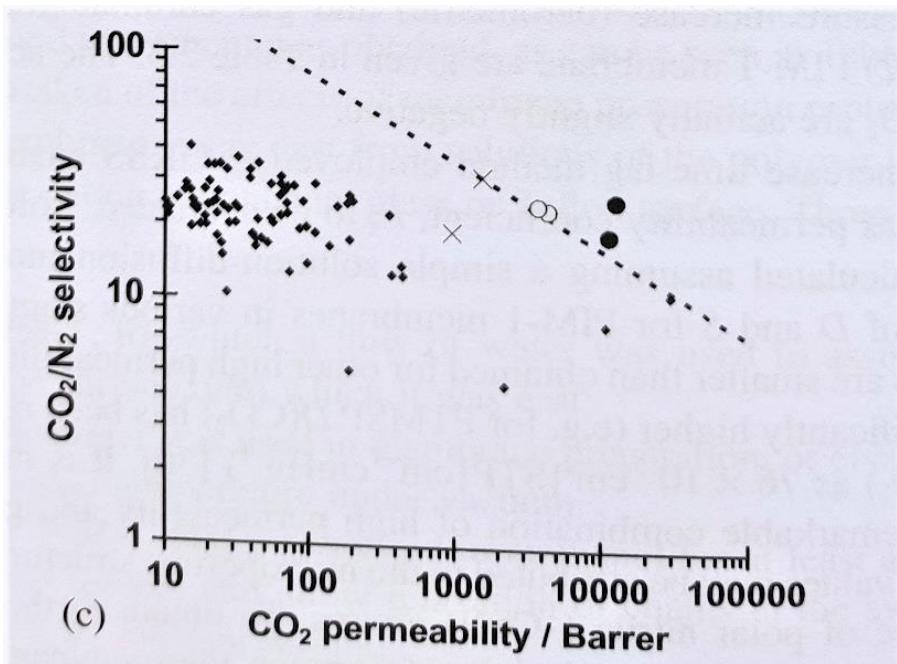
Pervaporace je jedním z membránových separáčních procesů. V tomto případě dochází k dělení kapalných směsí jejich částečným vypařováním přes neporézní polymerní membránu.

Robesonův diagram

Robeson publikoval v roce 1991 první studii porovnávající separáční vlastnosti polymerních materiálů pomocí závislosti ideální selektivity pro danou binární směs na permeabilitě propustnější složky – viz graf 6 a graf 7. Každý bod v Robesonově diagramu znázorňuje jeden membránový materiál/modul pro zvolený binární systém plynů. Rozdílné značky (tečky, kolečka, křížky) slouží jen k rozlišení různých experimentů. Podobné Robesonovy diagramy existují pro průmyslově významné dvojice plynů. Z grafu si lze všimnout existence tzv. horní hranice (upper bound) [36]. Snahou výzkumu membránových materiálů je objevovat nové vysoce propustné a vysoce selektivní membrány. Překonávání popisované hranice je však náročné, neboť jdou požadavky vysoké permeability a ideální selektivity vzájemně proti sobě. [23]



graf 6: Robesonův diagram pro binární směs O_2/N_2 [36]



graf 7: Robesonův diagram pro binární směs CO_2/N_2 [36]

2.5 Transport látek membránami

Transport hmoty membránou lze dobře charakterizovat hustotou toku. Podle toho, jakým způsobem je vyjádřeno množství prošlé látky, tak se bavíme o hustotě hmotnostního toku J_m , látkového množství J_n či objemového toku J_V .

$$J_m = \frac{\dot{m}}{A_{\text{membrány}}} \quad [\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}] \quad (20)$$

$$J_n = \frac{\dot{n}}{A_{\text{membrány}}} \quad [\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}] \quad (21)$$

$$J_V = \frac{\dot{V}}{A_{\text{membrány}}} \quad [\text{m}^3(\text{STP}) \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}] \quad (22)$$

kde $A_{\text{membrány}}$ je aktivní plocha membrány.

Z hlediska charakteru transportu látek lze membrány rozdělit na neporézní, porézní a iontové [18]. Vlastnosti těchto membrán budou blíže popsány v kapitolách 2.5.1 až 2.5.3.

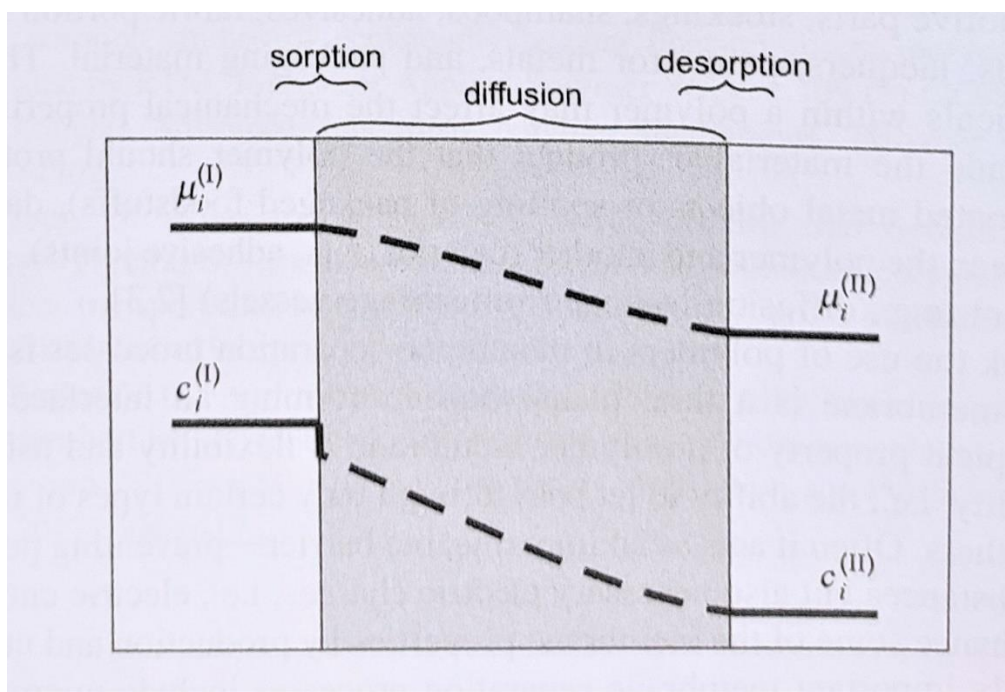
2.5.1 Transport látek neporézními membránami

Do této skupiny patří membrány z neporézních polymerů. Propustnost těmito polymery nezávisí na velikosti pronikající látky. [24] Transport látek neporézními membránami se snaží popsat například rozpustně difuzní model, teorie volného objemu či Maxwellovy-Stefanovy teorie transportu.

Rozpustně difuzní model (solution-diffusion model)

Transport látek neporézními membránami se nejčastěji popisuje tímto modelem. [24] Tento model je schematicky znázorněn na obr. 9.

Předpokládá se zde, že látka (i) difundující neporézní membránou se nejprve sorbuje do povrchové vrstvy materiálu membrány (I) a vzniká tzv. tuhý roztok. Jestliže jsou na okrajích membrány různé chemické potenciály (μ), difunduje látka do místa o nižší koncentraci (c). Následně dochází k desorpci látky z povrchu na druhé straně membrány (II). [19]



obr. 9: Rozpustně difuzní model

V tomto modelu hrají roli sorpční a difuzní koeficienty látek pro danou membránu. Jejich součinem je permeabilita membrány pro danou složku za daných podmínek. Tyto koeficienty závisí na teplotě. Pro vystižení této závislosti se používají exponenciální rozvoje Arrheniova typu – viz následující dvě rovnice:

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad (23)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (24)$$

kde S_0 , D_0 jsou příslušné předexponenciální faktory, E_d je aktivační energie difuze, ΔH_s je entalpická změna doprovázející sorpci čisté látky do polymeru.

Teorie volného objemu

Oproti předchozímu modelu tato teorie spočívá v možnosti pohybu jednotlivých segmentů polymeru a molekul penetrantu v polymeru. Rozhodující roli při transportu molekul membránou zde hraje velikost, distribuce a propojenost elementů volného objemu v polymeru. Více se touto problematikou zabývá kniha [37].

Maxwellovy-Stefanovy teorie transportu

Maxwellova-Stefanova teorie transportu vícesložkových směsí membránou spočívá v nahrazení toků jednotlivých složek jejich odpovídajícími rychlostmi. Figurují zde hodnoty převrácených difúzních koeficientů ve formě takzvaných frikčních koeficientů. Využití této teorie v praxi je omezeno velkou výpočetní náročností [38].

Velké množství informací o transportu látek polymerními neporézními membránami obsahuje práce [25].

2.5.2 Transport látek porézními membránami

V tomto případě se jedná o tok stlačitelných i nestlačitelných tekutin vrstvou částic. Vlastnosti toku jsou ovlivňovány parametry pórů. Těmi jsou například velikost, tvar či četnost pórů. Také závisí na charakteru procházející tekutiny. Jde primárně o její stlačitelnost, viskozitu či interakci se stěnami pórů.

Zásadní roli hraje skupenství tekutiny. Při proudění plynů za nízkých tlaků a při střední volné dráze molekul plynu větší, než je rozměr póru, nezávisí na viskozitě tekutiny a průchod částic se často nazývá jako Knudsenův difuzní tok. Naopak s rostoucími tlaky a velikostí pórů se vliv viskozity stává dominantním.

Existuje několik modelů toku látek porézními membránami. Do této kategorie spadá model:

- kapilární porézní vrstvy
- sériově řazených odporů
- filmový a jeho modifikace
- gelové polarizace
- příčné migrace
- plovoucího koláče

Více se o těchto teoretických úvahách a empirických zjištěních lze dočíst v knize [18] a [21].

2.5.3 Transport hmoty a náboje v iontově výměnných membránách

V tomto případě je tuhým elektrolytem polymerní membrána, která byla určitým způsobem funkcionalizovaná. Mezi základní vlastnosti membrány patří, kromě permeability a selektivity, iontová vodivost membrány, botnavost a iontově výměnná kapacita.

Botnavost membrán je schopnost pojmout ve svém objemu rozpouštědlo, nebo páry. Iontově výměnná kapacita je množství funkčních skupin dostupných pro výměnu iontů na jednotku hmotnosti suché membrány.

U těchto membrán se sleduje množství sledovaných iontů prošlých membránou v závislosti na prošlém elektrickém náboji pro dané složení elektrolytu a pro danou proudovou hustotu. [18]

2.6 Výzkum membrán

V uplynulých letech byly membránové separační procesy předmětem značného výzkumu a přitahují zájem průmyslu, jež se snaží hledat nové technologie, které produkují méně odpadu, emisí skleníkových plynů, či jsou výhodné z ekonomického hlediska. [19]

Jedná se například o zachycování CO₂ ze spalin či směsi plynů [8, 26, 39, 40, 41, 42], úpravu složení (upgrading) bioplynu [34, 17, 43], zpracování zemního plynu [27, 44, 45] a výrobu vodíku [46, 47].

Ať už jde o jednoduchý, víceetapový [26] či hybridní proces [20], základním úkolem membránového výzkumu je vždy nalézat nové materiály, který budou mít co nejvyšší permeabilitu a zároveň dobrou selektivitu pro průmyslově používané plyny, kterými jsou CH₄, H₂, CO₂, O₂, N₂ a další. V následujících dvou tabulkách je uveden souhrn permeabilit a ideálních selektivit různých materiálů používaných k výrobě membrán, který vznikl syntézou zdrojů [18, 48, 49, 40].

Materiál membrány	Permeabilita P [barrer]						Reference
	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	
acetát celulosy			0,7	0,25			[48]
	200			5,7	0,5	1,4	[49]
ethylcelulosa			11,2	3,3			[48]
poly(dimethylsiloxan)	550	2700	500	250	800		[18]
			600	280			[48]
poly(trimethylsilylpropyn)	17000	34000	9700	6300	15000		[18]
polyamid			0,093	0,025			[48]
polyaramid	100			1	1	0,5	[49]
polyethylen			6,6	2,1			[48]
polyfenylenoxid	113	76	17	4	11		[18]
polyimid	1,3	0,3	0,08	0,006	0,005		[18]
			0,001	0,00012			[48]
	80 až 200			2,8	0,71	0,67	[49]
polyisopren			23,7	8,7			[48]
polymethylpenten			37,2	8,9			[48]
polypropylen			1,6	0,3			[48]
polystyren			7,5	2,5			[48]
polysulfon	14	5,6	1,4	0,3	0,2		[18]
	100			2,5	1	1,25	[49]
polyvinylalkohol			0,0019	0,00057			[48]

tab. 9: Permeabilita membrán

Materiál membrány	Ideální selektivita [-]						Reference
	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO	H ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	
acetát celulosy				2,8			[48]
	60 - 80	30 - 40	60 - 80				[49]
ethylcelulosa				3,4			[48]
poly(amid-6-β-ethylenoxid)					61		[40]
poly(dimethylsiloxan)				2	10,8	3,4	[18]
				2,14			[48]
poly(trimethylsilylpropyn)				1,5	5,4	2,3	[18]
polyamid				3,7			[48]
polyaramid	> 200	100	> 200				[49]
polydimethylfenylenoxid					19		[40]
polyethylen				3,1			[48]
polyfenylenoxid				4,4	19,9	6,9	[18]
polyimid				12,6	50,9	67	[18]
				8,3			[48]
	100 - 200	50	100 - 200				[49]
					43		[40]
polyisopren				2,7			[48]
polymethylpenten				4,2			[48]
polypropylen				5,3			[48]
polystyren				3			[48]
polysulfon				4,6	18,7	27,9	[18]
					31		[40]
	80	40	80				[49]
polyvinylalkohol				3,3			[48]

tab. 10: Selektivita membrán

3 Praktická část

V této části práce bude nejprve popsána použitá membránová jednotka a membránové moduly, s nimiž proběhla experimentální měření. Dále bude popsán postup měření a vyhodnocení dat. Poté následuje kapitola o separaci čistých plynů, ve které bude vybírán vhodnější modul pro finální měření separace spalin, které je popsáno v následující kapitole.

Nejprve proběhlo několik prvotních zkušebních měření k ověření funkčnosti jednotky a ladění drobných nedostatků zcela nového zařízení. Během tlakové zkoušky byl zničen jeden z modulů a druhý svými parametry nevyhovoval, proto byly moduly P1-1.1 a P1-1.2 oba nahrazeny za jejich nástupce P2-1.1 a P2-1.2, se kterými byly provedeny další zkušební měření, měření separace čistých plynů a následně s vybraným modulem měření separace CO₂ z modelového plynu. Moduly jsou popsány v kapitole 3.1.2.

Ve všech výpočtech byl pro zachování jednoduchosti vztahů použit předpoklad ideálního chování plynu. Konkrétně byl nejčastěji použit předpoklad, že objemová koncentrace plynu se rovná koncentraci molové.

3.1 Použité přístroje (Experimentální membránová jednotka) a moduly

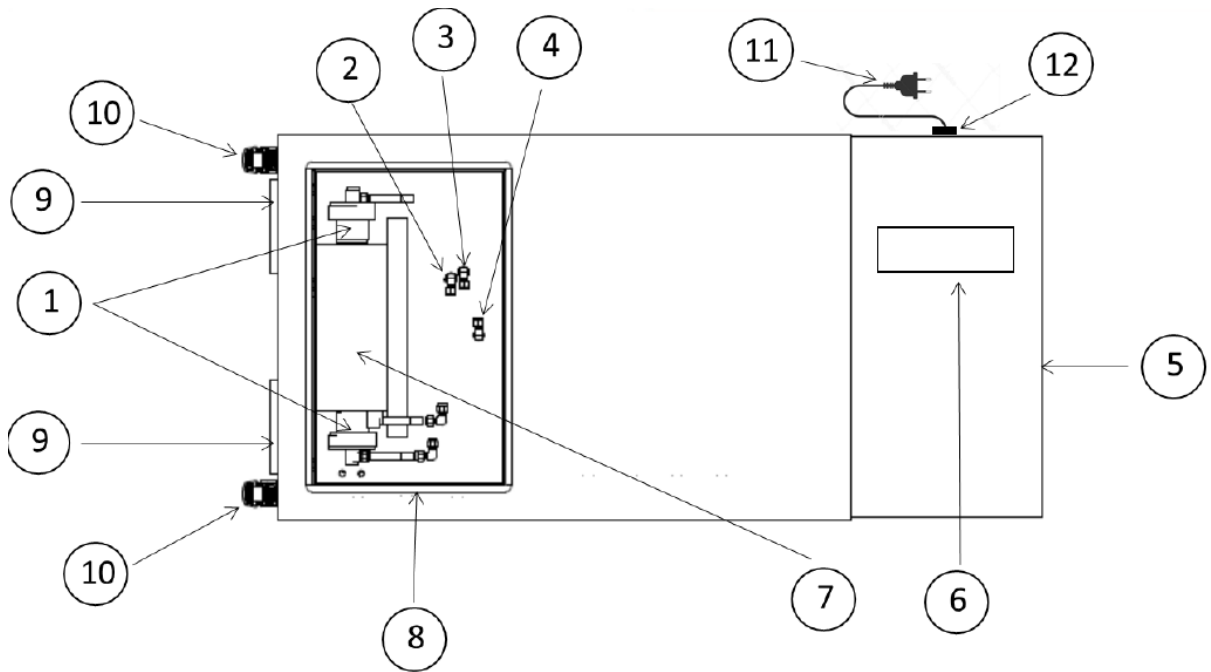
Pro experimenty byla použita laboratorní jednotka membránové separace směsi plynů RALEX GSU-LAB-200 vyvinutá firmou MemBrain. Tato jednotka v kombinaci s membránovým modulem slouží k separaci uživatelsky definované plyné směsi do dvou separátních proudů, jejichž analýzou lze charakterizovat proces separace daným membránovým modulem.

3.1.1 Popis používané membránové jednotky

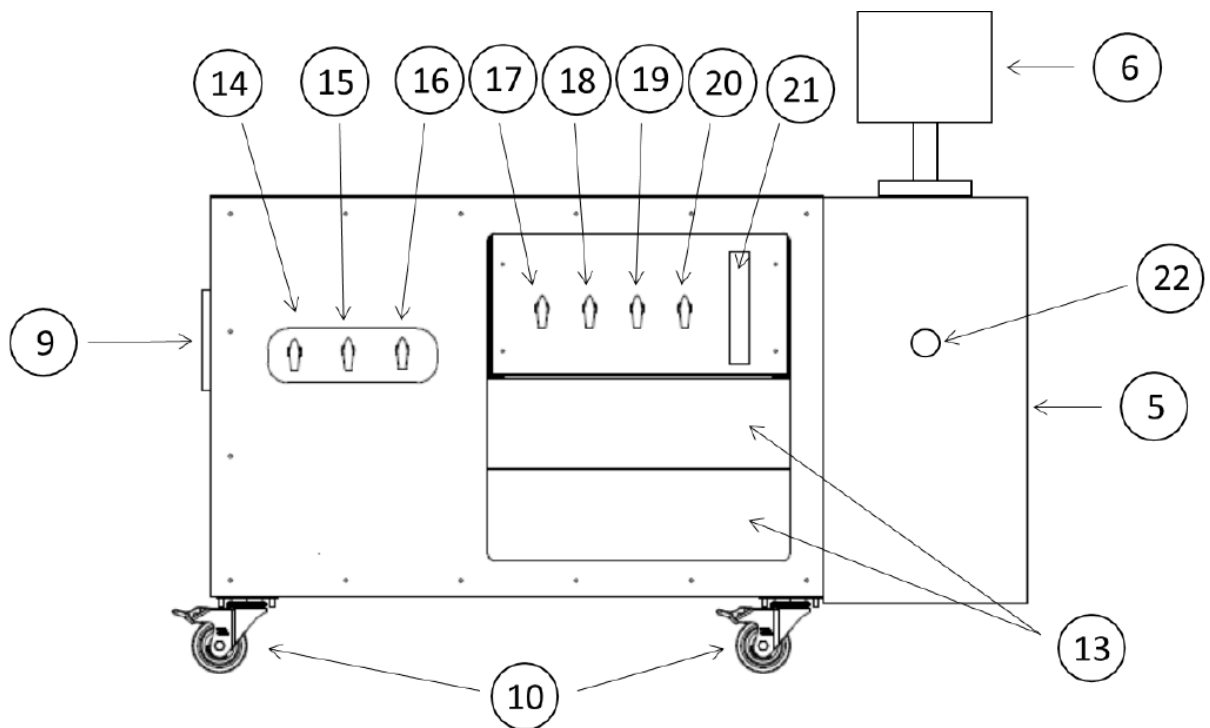
Tato jednotka se skládá z několika základních částí [33]:

- Termostatický box s membránovým modulem
- Teplotně-hmotnostní regulátory průtoky plynů Bronkhorst – coriolis
- Uzavírací manuální kohouty větví (Feed, Permeát, Retentát, jednotlivé větve vzorkovacího systému – vysokotlaký feed, nízkotlaký feed, permeát, retentát)
- Flexihadice s rychlospojkami pro připojení membránového modulu v termostatickém boxu
- Plováčkový regulační průtokoměr
- PLC displej
- Analyzátor plynů EMERSON
- Elektroskříň (16 A, 230 V)

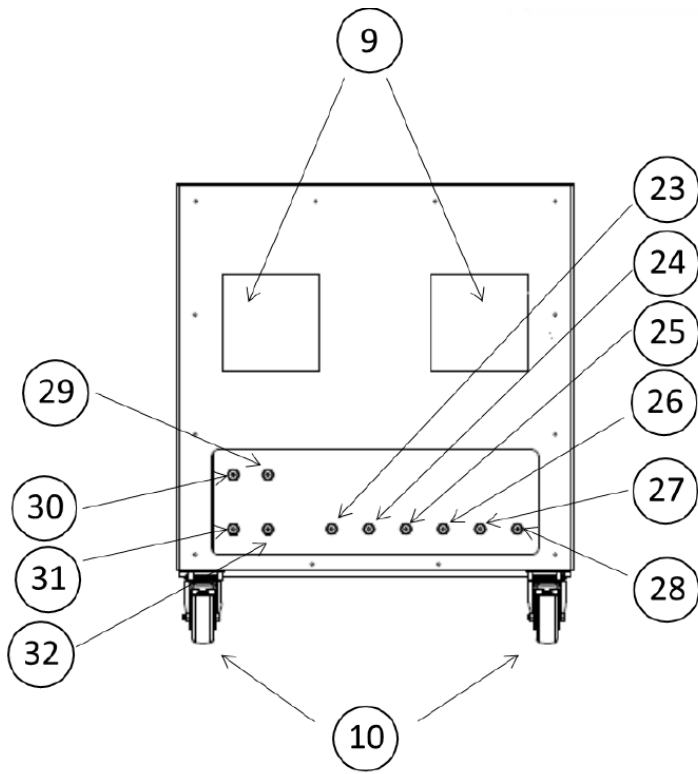
K podrobnějšímu popisu a pochopení funkce membránové jednotky slouží následující obrázky (obr. 10 až obr. 12) společně s legendou – viz dále.



obr. 10: Membránová jednotka - pohled ze shora [33]



obr. 11: Membránová jednotka - přední pohled[33]



obr. 12: Membránová jednotka - boční pohled [33]

Legenda k obr. 10 až obr. 12:

- 1 Membránový modul
- 2, 3, 4 Připojení flexihadic (v pořadí retentát, permeát, feed)
- 5 Elektrický rozvaděč
- 6 PLC
- 7 Tepelná izolace modulu s topnými elementy modulu a čidlem teploty (umístěno v izolačním pouzdru s víčkem)
- 8 Termostatický box pro membránový modul
- 9 Ventilátory jednotky
- 10 Kolečka - nerez, PP
- 11 Napájení
- 12 Ethernet port
- 13 Analyzátoři
- 14, 15, 16 Kulové kohouty uzavření v pořadí feed, permeát, retentát
- 17, 18, 19, 20 Kulové kohouty uzavření vzorkovacího systému v pořadí feed – vysoký tlak, permeát, feed – nízký tlak, retentát
- 21 Regulační průtokoměr nátoků na analyzátoři
- 22 Hlavní vypínač
- 23, 24, 25, 26, 27, 28 Vstupní připojení plynů F1 až F6
- 29, 30, 31, 32 Výstupy jednotlivých procesních proudů (v pořadí permeát, retentát, výstup analyzátorů – vzorkovací systém, odpadní proud feed)

3.1.2 Použité membránové moduly

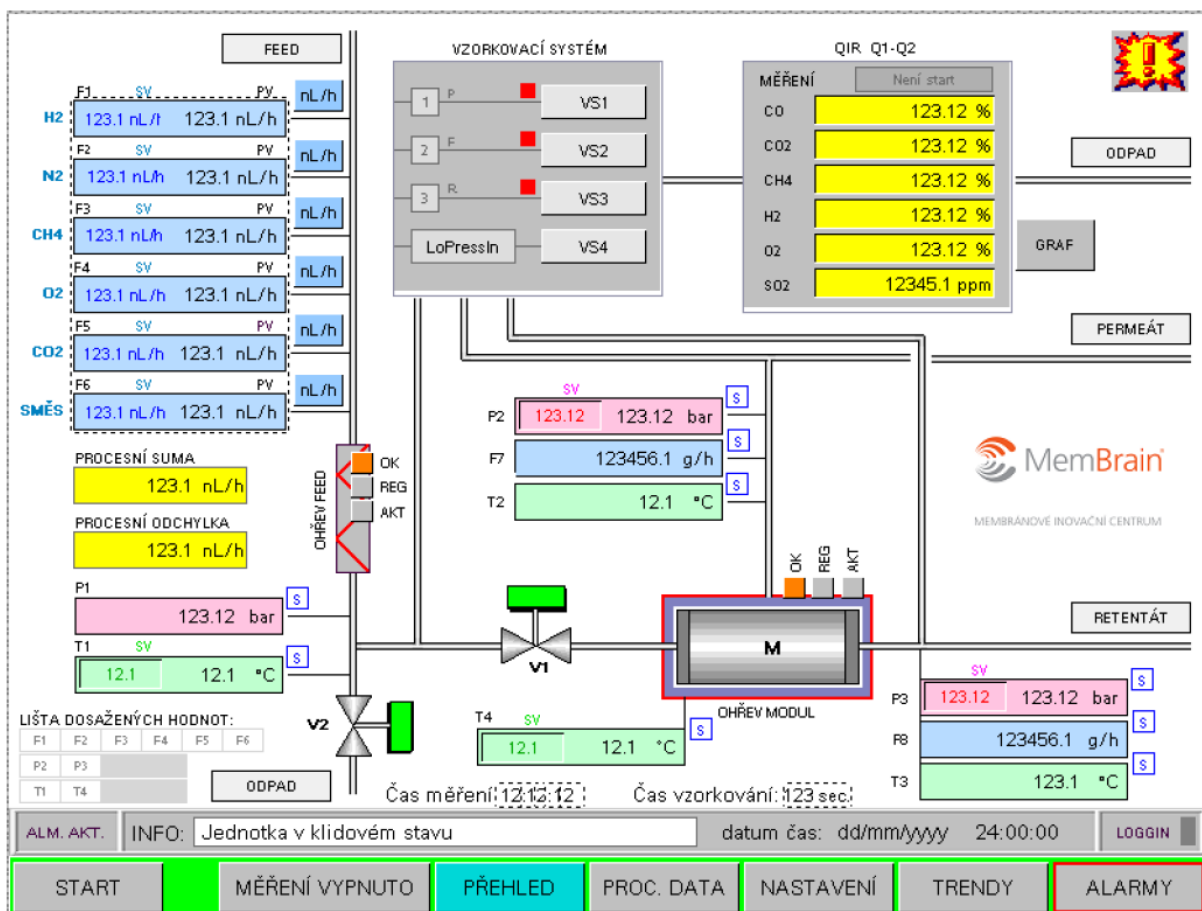
Pro vyhodnocovaná měření byly použity membránové moduly P2-1.1 a P2-1.2, jejichž základní charakteristiky jsou shrnuty v tab. 11. V obou případech se jedná o membránový modul s dutými vlákny. Materiál dutých vláken je směs polyetherimidu a polyimidu. Ta jsou v modulu zalita epoxidovou pryskyřicí pomocí odstředivého lití. Modul P2-1.1 je navíc vybaven aktivní vrstvou ze silikonu. U modulu P2-1.2 je aktivním materiálem přímo směs polyetherimidu a polyimidu. PVC příruby jsou na trubku přilepeny lepidlem Tangit a zavařeny PVC strunou [50].

Charakteristika	P2-1.1	P2-1.2
materiál modulu	PVC-U	PVC-U
materiál přírub	PVC + ocel	PVC + ocel
spojovací materiál	ocel	ocel
Těsnicí materiál	pryž a teflon	pryž a teflon
délka modulu	400 mm	400 mm
vnitřní průměr modulu	28,4 mm	28,4 mm
efektivní plocha	0,8 m ²	0,8 m ²
tlak na vstupu	0 až 10 bar	0 až 10 bar
pracovní teplota	(0 až 60) °C	(0 až 60) °C
počet vláken	3000 ks	2900 ks
délka vláken	300 mm	300 mm
vnější průměr vlákna	0,30 mm	0,30 mm
vnitřní průměr vlákna	0,18 mm	0,18 mm
materiál dutých vláken	polyetherimid + polyimid	polyetherimid + polyimid
aktivní vrstva	silikon	-

tab. 11: Charakteristika membránových modulů [50]

3.1.3 Manipulace s membránovou jednotkou

Po odklopení víka membránové jednotky a tepelné izolace se umístí do jednotky vybraný membránový modul (1). Ten se pomocí rychlospojek připojí do příslušných flexihadic (2-4). Membránová jednotka pracuje s čistými suchými plyny, které se do zařízení přivádí pomocí až šesti vstupů ¼" šroubení (23-28). Odvod plynů z odpadních větví (permeát, retentát, výstup analyzátorů a odpadní proud feed) je opět vyveden do jednotlivých ¼" šroubení (29 -32). V našem případě byly odpadní plyny pomocí tlakových hadic odvedeny do ventilace, lze je však v případě potřeby napojit na externí analyzátor plynu.



obr. 13: úvodní obrazovka PLC panelu [33]

Zařízení se zapne hlavním vypínačem (22) a počká se na spuštění jednotky. V PLC (6) se nastaví průtočné množství daného plynu (F1 až F6), tlak na retentátové (p3) a permeátové straně (p2), teplota předehřevu plynu (T1) a teplota modulu (T4). Pro zajištění konstantních podmínek je elektricky vytápěný i membránový modul. Dle návodu [33] zařízení poskytuje relevantní data procesu pouze v ustáleném stavu. Ustálený stav je charakterizován odchylkou maximálně 1 % od požadovaných hodnot. V tomto okamžiku se uzavře ventil V2 a otevře se ventil V1 (viz obr. 13), čímž dojde k zahájení separace plynu na membránovém modulu. Jednotlivé proudy jsou cyklicky analyzovány v plynových analyzátoch EMERSON (13).

Pro přesné měření je požadován průtok analyzátozem v rozsahu: 12 nl/h až 90 nl/h. Případná korekce průtoku je možná pomocí regulačního kohoutu (22). Během experimentu jsou všechny zobrazované informace na úvodní obrazovce zaznamenávány a ukládány do paměti formou logovacího souboru. Odsud se pomocí programu Vijeo Designer Data Manager data exportují do souborů ve formátu CSV. Data lze přenášet pomocí USB či ethernetového portu.

Pro měření je nutné vycházet z dovolených procesních podmínek, jako jsou maximální objemový průtok membránovou jednotkou a membránovým modulem, povolený rozsah tlaků na straně retentátu a permeátu - viz tab. 12. Dále je nutné nepřekročit maximální dovolenou pracovní teplotu plynu. Je to kvůli použitému membránovému modulu (viz kapitola 3.1.2). Konkrétně z důvodu omezené pevnosti PVC s rostoucí teplotou.

Parametr	Měrná jednotka	Hodnota
Rozsah regulace tlaku p_2 (permeát)	bar (a)	2 až 5
Rozsah regulace tlaku p_3 (retentát)	bar (a)	5 až 10
Návrhové maximální toky vstupních plynů	H ₂ : nl/min	4
	N ₂ : nl/min	4
	O ₂ : nl/min	4
	CH ₄ : nl/min	2,5
	CO ₂ : nl/min	2,2
	Směs plynů: nl/min	4
Maximální průtok instalovaným membránovým modulem	nl/min	3,33
Pracovní teplota	°C	15 až 60
Požadavky analyzátoru	Min. průtok: nl/min	12

tab. 12: Provozní limity jednotky [33]

3.2 Postup měření a vyhodnocení experimentů

V této kapitole bude nejprve popsán postup měření, následovat budou zkušenosti z prvních měření a nakonec ukázka způsobu vyhodnocování dat.

3.2.1 Metodika měření

Metodika měření je obdobná pro všechna měření. Membránová jednotka se nachází v místnosti, která je vybavena vlastní výkonnou ventilací.

1. Z důvodu bezpečnosti práce je při vstupu experimentátor povinen nejprve zapnout ventilátorové odsávání.
2. Až poté byla jednotka spuštěna a minimálně 30 minut se nechala temperovat.
3. Teplota T_1 (proud plynu), a T_4 (modul) byla po celou dobu měření obou modulů udržována co nejvíce „konstantní“. V reálu bylo dosahováno na vstupu teplotního rozmezí $(30 \pm 3) ^\circ\text{C}$.
4. Poté byly otevřeny tlakové láhve, nastaven tlak na manometru 15 až 20 bar a opatrně otevřeny ventily na vstupu do membránové jednotky.
5. Poté byla všechna potrubí propláchnuta nejprve čistým dusíkem a ověřena správná činnost jednotky.
6. Dále bylo nastaveno požadované složení vstupní směsi plynů.
7. Poté byly nastaveny tlaky p_3 (retentát) a p_2 (permeát) a dále také průtok plynů na vstupu (F_1 až F_6). Při nastavování těchto hodnot je nutné nepřekračovat provozní limity jednotky – viz tab. 12.
8. Po ustálení jednotky bylo automaticky započato měření a zaznamenávání dat. Bylo potřeba dát si pozor, zda se jednotka přepnula na režim „Steady state measurement“ a svítí zelená ikona s názvem „Loggin“ – značí zápis dat. V opačném případě bylo nutné upravit některé z nastavovaných hodnot, aby bylo dosaženo ustáleného stavu.
9. Během měření byl kontrolován průtok analyzátozem plováčkovým průtokoměrem a provedena případná korekce pomocí regulačního kohoutu.
10. Na začátku měření je vhodné krátce zkontrolovat rozsahy dosažitelných hodnot.
11. Některé plánované procesní podmínky bylo většinou třeba korigovat dle aktuálního zjištění možností membrány v závislosti na daném modulu a plynu.
12. Po kontrole dosažitelných rozsahů mohlo být prováděno systematické měření.
13. Po 3 až 25 minutách ustáleného měření byly nastaveny další procesní podmínky. Kratší časy byly použity při měření čistých plynů, kde oproti spalínám není třeba čekat na propláchnutí všech cest plynu a ustálení složení procházejícího plynu.
14. Po proměření požadovaných hodnot byla jednotka odtlakována a pomocí programu Vijeo Designer Data Manager byla naměřená data exportována do souborů ve formátu CSV a uložena na paměť flash.
15. Po kontrole uložených dat byly uzavřeny vstupní ventily i tlakové láhve a byla vypnuta membránová jednotka.
16. Nakonec byla vypnuta ventilace vzduchu místnosti.

Případná výměna modulu byla prováděna při odtlakované jednotce a uzavřených vstupních ventilech. Výměna je rychlá, je jen potřeba dbát na správné zapojení příslušných rychlospojek.

3.2.2 První zkušební měření a z toho plynoucí poznatky

Jelikož byla membránová jednotka zcela nová, bylo potřeba se nejprve seznámit a vyzkoušet chování jednotky a modulů. Během těchto počátečních experimentů bylo objeveno mnoho důležitých poznatků, které jsou uvedeny dále.

Prvním poznatkem je, že analyzátor analyzuje vždy jen jeden proud a po přepnutí se ukládá poslední hodnota. Jestliže došlo k přepnutí během ustalování proudění, ukládané hodnoty koncentrací nevystihují realitu a je třeba počkat na další analýzu tohoto proudu. Na tuto skutečnost bylo následně pamatováno při vyhodnocování a do průměrování se neustálené hodnoty nepočítaly. Závěrem bylo zvoleno pravidlo, že při následných měřeních spalin bude celkový čas měření každých procesních parametrů trvat tak dlouho, aby se cyklus analýzy vždy minimálně dvakrát opakoval.

Dalším jevem, kterého bylo možné si během měření všimnout, bylo rozkolísání analyzátoru při přepnutí analyzovaného proudu. Toto bylo možné pozorovat i v naměřených datech a řešením bylo nezapočítání několika prvních hodnot při přepnutí proudu. Jelikož ustálení zabralo například i 2 minuty, byl učiněn závěr, že u spalin bude vhodnější měřit jednotlivý proud minimálně 5 minut.

Dále pak zde bylo nepříliš pohodlné nastavování teploty T_1 (předehřev plynu). Zpočátku se stávalo, že po nastavení určité hodnoty došlo k jejímu překročení a následně trvalo velmi dlouhou dobu, než se jednotka ochladila na požadovanou teplotu. Z tohoto důvodu bylo mnohem praktičtější nechat jednotku určitou dobu topit a při blížení se k požadované hodnotě vypnout topení nastavením nižší teploty. Po ustálení se pak nastavila přímo hodnota teploty, která byla v daném momentě, když jednotka netopila.

V neposlední řadě se během měření projevovала na první pohled zvláštní věc. Při vzorkování feedu se zvyšovala hodnota hmotnostního toku permeátového proudu. Tato skutečnost byla vidět na monitoru v reálném čase. Následně prohlížená data permeátového proudu měla vyšší hodnoty hmotnostního průtoku o 10 až 50 g/h, než ostatní data měřená za stejných podmínek při jiném vzorkování. Také při jejich zkušebním vyhodnocování vycházely hodnoty recovery (využití) CO_2 vyšší než jedna, což značí zřejmou chybu. Po konzultaci s výrobcem zařízení bylo zjištěno, že z důvodu snížení nákladů je fakticky měřený hmotnostní tok pouze u retentátu. Permeát je dopočítáván dle známých průtoků z feedu a změřeného retentátu. Jakmile probíhá analýza feed proudu, část toku je odkloněna na analyzátor – jeho množství lze přibližně určit z průtokoměru na vzorkovacím systému. O toto množství se však sníží nátok na membránový modul. Nižší nátok vede ke snížení měřeného toku retentátu. Jelikož je však permeát dopočítáván z hodnot feedu, před odběrem analyzátoru a ze změřeného průtoku retentátu, dojde v tomto případě v permeátu k virtuálnímu nárůstu způsobeném dopočtem do bilance. Tento jev fakticky nelze odstranit, lze ho jen redukovat, a to co nejmenším snížením nátoků feedu na analyzátor (přiškrcením na průtokoměru na vzorkovacím systému). Přiškrcení na průtokoměru není pro měření vhodné, protože v případě automatického vzorkování by bylo nutné neustále regulovat tok ostatních proudů na analyzátor. Dle vyjádření výrobce je měření feedu svým způsobem pouze jakési ověřování nastavení průtokoměrů požadované směsi plynů před zahájením skutečného měření. Odběrové místo pro retentát se nachází až

za průtokoměrem a tedy změřený průtok retentátu není zatížen žádnou chybou, permeát je jako vždy dopočítán.

Jelikož bylo známo, že tyto hodnoty nejsou přesné, bylo rozhodnuto, že po kontrole složení vstupního proudu bude v dalších měřeních zablokováno vzorkování feedu. Toto umožní ušetřit třetinu času a hlavně pracné odstraňování těchto hodnot při zpracování experimentu.

U měření čistých plynů (kapitola 3.3) toto řešení dává bezchybné výsledky. U separace modelovaných spalin (kapitola 3.4) byl, pro jistotu vždy po přibližně dvou hodinách měření z důvodu možné změny složení vlivem rozdílné spotřeby plynů z tlakových lahví, proud feed analyzován. Složení se v rámci desetin objemových procent měnilo. Důvodem mohla být i teplotní změna během měření.

3.2.3 Metodika evaluace dat

Data, získaná postupem popsaným v předchozím textu, jsou ukládána do samostatných souborů ve formátu CSV dle jednotlivých veličin. Proto je bylo nejprve zapotřebí poskládat a importovat do jednoho celku. K tomu byl použit program MS Excel. Orientace v datech byla dle času měření a zápisů z měření. Tabulky poskládaných dat jsou velké, proto jsou umístěny v přílohách na CD.

Poté bylo nutné data vytřídit. Ta byla tříděna ručně dle výsledovaného chování jednotky. Jednalo se zejména o hodnoty koncentrací plynů před propláchnutím dané cesty po změně procesních parametrů.

Do vyhodnocování také nebyly započteny hodnoty, které nebyly zjevně ustálené. Jednalo se o několik prvních hodnot po přepnutí vzorkování - viz obr. 14. Na něm se nachází drobný výsek tabulek z ručního označování a třídění dat. Zde například byla kontrolována koncentrace oxidu uhličitého, kyslíku a dusíku v permeátu. V řádcích jsou poskládána jednotlivá měření s periodou 30 s. Žlutou barvou je označen řádek s offsetem (moment přepnutí vzorkování) a červenou barvou označena data, která se významněji mění. Do vyhodnocení byla započítávána zelená data. Obdobně byly kontrolovány i další procesní parametry.

TP	cCO ₂ P	cO ₂ P	cN ₂ P	RETENTÁT	
				FR	pR
[°C]	[% vol]	[% vol]	[% vol]	[g/h]	[bar]
26,3	36,05902	7,729313	56,21	139,8469	9,999687
26,3	36,05902	7,729313	56,21	139,7156	10
26,3	36,05902	7,729313	56,21	139,825	10,00031
26,3	34,95191	5,42039	59,63	139,8906	10,00031
26,3	35,78256	7,250264	56,97	139,7266	10,00031
26,3	35,93644	7,623959	56,44	139,65	10,00063
26,3	35,97309	7,696987	56,33	139,8469	10
26,3	35,99681	7,713505	56,29	139,8797	10
26,3	36,00799	7,72345	56,27	139,7375	10
26,3	36,01065	7,728638	56,26	139,825	10,00031

obr. 14: Ukázka rozkolísání koncentrací při přepnutí vzorkování

Dále pak nebyla do vyhodnocování započtena data, která byla znehodnocena zvýšenou hodnotou hmotnostního toku permeátového proudu při vzorkování feedu. Toto chování jednotky bylo i s vysvětlením popsáno v kapitole 3.2.2.

Mimo již zmíněné nebylo do vyhodnocení zařazeno několik málo hodnot, které byly zřejmé offsety, ale příčina byla náhodná či neznámá.

Takto vytříděná data byla následně rozdělena dle jednotlivých společných procesních parametrů (např. tlakový spád) a základně zpracována pomocí programu Excel tak, že ze všech dat každé veličiny byl spočítán průměr a směrodatná odchylka pomocí funkce „SMODCH.VÝBĚR“. Z této odchylky byla vypočítána relativní chyba, jako podíl směrodatné odchylky a průměrné hodnoty veličiny. Obě dvě zmíněné chybové veličiny byly před dalším zpracováním kontrolovány a v případě vysoké hodnoty byl hledán přehlédnutý offset, či neustálená hodnota. V případě měření se spalinami bylo snadné se řídit relativní chybou. Avšak v případě měření s čistými plyny bylo potřeba sledovat spíše absolutní odchylku.

Pro ilustraci jsou níže uvedeny výsledky základního zpracování hodnot separace spalin při průtoku 200 g/h a tlakovém spádu 8 bar – deváté měření (viz tab. 22). Výsledky tohoto měření jsou uvedeny níže v tab. 13. Zeleně zvýrazněná data jsou měřená, červeně označená dopočtená dle následující rovnice:

$$c(N_2) = 100 - c(CO_2) - c(O_2) \quad [\%] \quad (25)$$

$$c(N_2)_F = 100 - c(CO_2)_F - c(O_2)_F = 100 - 15,5 - 4,34 = 80,16\% \quad (26)$$

Obdobným způsobem byly dopočteny další koncentrace dusíku.

Spaliny, Q = 200 g/h, č. mn.: 9			data	abs. chyby	rel. chyby
FEED	$Q(N_2)_F$	[g/h]	113,06	0,006	0,01%
	$Q(MIX)_F$	[g/h]	38,44	0,007	0,02%
	$Q(CO_2)_F$	[g/h]	48,46	0,010	0,02%
	p_F	[bar]	9,99	0,002	0,02%
	T_F	[°C]	30,74	0,056	0,18%
	$c(CO_2)_F$	[% vol]	15,50	0,000	0,00%
	$c(O_2)_F$	[% vol]	4,34	0,000	0,00%
	$c(N_2)_F$	[% vol]	80,16	0,000	0,00%
PERMEÁT	Q_P	[g/h]	60,20	0,076	0,13%
	p_P	[bar]	2,00	0,000	0,01%
	T_P	[°C]	26,28	0,052	0,20%
	$c(CO_2)_P$	[% vol]	36,04	0,043	0,12%
	$c(O_2)_P$	[% vol]	7,73	0,007	0,09%
	$c(N_2)_P$	[% vol]	56,23	0,049	0,09%
RETENTÁT	Q_R	[g/h]	139,79	0,075	0,05%
	p_R	[bar]	10,00	0,000	0,00%
	T_R	[°C]	28,33	0,075	0,27%
	$c(CO_2)_R$	[% vol]	8,20	0,018	0,22%
	$c(O_2)_R$	[% vol]	3,12	0,008	0,25%
	$c(N_2)_R$	[% vol]	88,68	0,025	0,03%

tab. 13: Ilustrace základního zpracování hodnot

Pro ilustraci jsou v tab. 13 uvedeny i absolutní a relativní chyby. Toto měření patří mezi ty, které vykazují velmi nízké statistické odchylky. Měření s malým tlakovým spádem, tedy malými průtoky permeátu, vykazují výrazně větší relativní chyby, vždy však pohodlně do 5 %. Celková chyba metody je samozřejmě větší. Bylo by nutné připočítat nepřesnost jednotky a také možnou chybu experimentátora při měření či vyhodnocení a chyby všech zjednodušujících předpokladů, jako jsou ovlivnění měření teplotou či předpoklad rovnosti molární a objemové koncentrace. Jednotka dle testování a porovnávání se složením tlakových lahví dobře souhlasila s deklarovaným složením do odchylky přibližně 1 %. Samotné složení tlakových lahví však má určitou nejistotu složení. Během experimentů se občas vyskytovaly detekce složení plynů, které zde neměly být, a to se zápornými hodnotami koncentrací, což značí zjevnou chybu měření. Jelikož byly tyto hodnoty malé, byly chyby odsud vzniklé zanedbány. Pro zvýšení přesnosti měření by bylo vhodné jednotku před další ucelenou sérií měření znovu řádně zkalibrovat. Pro odhad chyby měření byla, dle zkušeností s měřením, odhadnuta chyba membránové jednotky na 2 % (tedy nejistota typu B) a nejistotu typu A lze odhadnout na zmiňovaných 5%, ač byla většinou výrazně nižší.

Pro odhad celkové chyby měření lze tedy zjednodušeně vyjádřit jako:

$$\sigma_c^2 = \sigma_A^2 + \sigma_B^2 \quad (27)$$

$$\sigma_c = \sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_B^2} = \sqrt{5^2 + 2^2} = 5,4 \% \quad (28)$$

Pro takto vyříděné a zprůměrované hodnoty byly vyhodnoceny základní veličiny popisující membránovou separaci – viz kapitola 2.4. Zmíněné výpočty jsou přiloženy v příloze na CD. Pro ilustraci výpočtu byly spočítány číselně nejdůležitější veličiny, se kterými se čtenář setká v kapitolách 3.3 a 3.4. Vyčíslení veličin bude pouze pro měření z tab. 13. Ostatní výpočty jsou uvedeny v příloze na CD.

Molární hmotnost permeátové směsi se spočte podle rovnice (7) s využitím zjednodušujícího předpokladu (6), tedy rovnosti objemové a molární koncentrace. Platí:

$$M_{Q_p} = M_{N_2} \cdot \frac{c_{N_2}[\%]}{100} + M_{O_2} \cdot \frac{c_{O_2}[\%]}{100} + M_{CO_2} \cdot \frac{c_{CO_2}[\%]}{100} \quad (29)$$

$$M_{Q_p} = 28 \cdot \frac{56,23}{100} + 32 \cdot \frac{7,73}{100} + 44 \cdot \frac{36,04}{100} = 34,08 \text{ g/mol} \quad (30)$$

Ze znalosti molární hmotnosti směsi lze vypočítat látkový tok permeátového proudu:

$$Q_p = \frac{Q_p \left[\frac{g}{h} \right]}{M_{Q_p} \left[\frac{g}{mol} \right]} = \frac{60,2}{34,076} = 1,767 \text{ mol/h} \quad (31)$$

V následujícím výpočtu se opět použije zjednodušující předpoklad (6). Permeátový tok CO₂ membránou se vyjádří:

$$Q_{P_{CO_2}} = Q_p \left[\frac{\text{mol}}{\text{h}} \right] \cdot \frac{C_{CO_2}[\%]}{100} = 1,767 \cdot \frac{36,04}{100} = 0,6367 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad (32)$$

Hustota permeátového toku CO₂ membránou se určí:

$$J_{CO_2} = \frac{Q_{p_{CO_2}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{h}} \right]}{A_{membrány} [\text{m}^2]} = \frac{0,6367}{0,8} = 0,221093 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s}} \quad (33)$$

Permeance oxidu uhličitého se spočte:

$$\frac{P_{CO_2}}{l} = \frac{J_{CO_2} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s}} \right]}{p_{CO_2} [\text{bar}] \cdot 100000} = \frac{0,221093 \cdot 10^{-3}}{0,829 \cdot 100000} = 2,67 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s Pa}} \quad (34)$$

Běžně se permeance vyjadřuje v jednotce GPU pomocí převodu (11):

$$\frac{P_{CO_2}}{l} = \frac{2,67 \cdot 10^{-9}}{3,35 \cdot 10^{-10}} = 7,97 \text{ GPU} \quad (35)$$

Permeabilita oxidu uhličitého P_{CO₂} se se znalostí tloušťky membrány z tab. 11 určí:

$$P_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}}{l} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s Pa}} \right] \cdot l [\text{mm}] = 2,67 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{(0,30 - 0,18)}{1000} \quad (36)$$

$$= 1,60 \cdot 10^{-13} \frac{\text{mol m}}{\text{m}^2 \text{ s Pa}}$$

Dále je možné permeabilitu oxidu uhličitého převést pomocí rovnice (10):

$$P_{CO_2} = \frac{1,60 \cdot 10^{-13}}{3,35 \cdot 10^{-16}} = 477,94 \text{ barrer} \quad (37)$$

Separční faktor spočteme podle vzorce (19). Zde již konkrétně pro separční faktor oxid uhličitý/dusík:

$$S_F(\text{CO}_2/\text{N}_2) = \frac{[X_{CO_2}/X_{N_2}]_{permeát}}{[X_{CO_2}/X_{N_2}]_{retentát}} \quad (38)$$

$$S_F(\text{CO}_2/\text{N}_2) = \frac{36,04/56,23}{8,2/88,68} = 6,93 \quad (39)$$

Ze znalosti separačního faktoru a permeability oxidu uhličitého lze sestavit bod v Robesonově diagramu. Stejným způsobem se dopočítají další body pro jiné procesní podmínky či plyny.

Aby bylo možné určit využití oxidu uhličitého (tzv. recovery), je nutné spočítat ještě molární hmotnost směsi na vstupu (feedu). Postup je obdobný, jako v případě rovnice (30) s využitím znalosti koncentrací v tomto proudu. Opět využíváme předpoklad (6):

$$M_{Q_F} = M_{N_2} \cdot \frac{c_{N_2}[\%]}{100} + M_{O_2} \cdot \frac{c_{O_2}[\%]}{100} + M_{CO_2} \cdot \frac{c_{CO_2}[\%]}{100} \quad (40)$$

$$M_{Q_F} = 28 \cdot \frac{80,16}{100} + 32 \cdot \frac{4,34}{100} + 44 \cdot \frac{15,5}{100} = 30,654 \text{ g/mol} \quad (41)$$

Ze znalosti hmotnostního toku a molární hmotnosti směsi lze určit látkový tok vstupního proudu:

$$Q_F = \frac{Q_F \left[\frac{g}{h} \right]}{M_{Q_F} \left[\frac{g}{mol} \right]} = \frac{113,06 + 38,44 + 48,46}{30,654} = 6,523 \text{ mol/h} \quad (42)$$

V následujícím výpočtu se opět použije zjednodušující předpoklad (6). Vstupující tok CO₂ do membrány se vyjádří:

$$Q_{FCO_2} = Q_F \left[\frac{mol}{h} \right] \cdot \frac{c_{CO_2}[\%]}{100} = 6,523 \cdot \frac{15,5}{100} = 1,011 \frac{mol}{h} \quad (43)$$

Dále lze snadno určit využití oxidu uhličitého, tzv. recovery, protože permeátový proud CO₂ známe již z předchozího výpočtu (32):

$$\eta_{CO_2} = \frac{Q_{PCO_2}}{Q_{FCO_2}} = \frac{0,6367}{1,011} = 0,63 = 63 \% \quad (44)$$

3.3 Separace čistých plynů – oba moduly

Samotné výsledky ze zmiňovaných prvních měření (kapitola 3.2.2) nejsou příliš zajímavé, avšak dobře posloužily k odladění chyb a dopracování metodiky měření. Dále následovala měření obou modulů tentokrát s čistými plyny. K dispozici byl čistý dusík a čistý oxid uhličitý. Výsledkem měření bylo porovnání modulů mezi sebou, aby mohl být vhodnější z nich vybrán pro separaci CO₂ pro z modelovaných spalín v kapitole 3.4.

3.3.1 Podmínky měření

Měření bylo provedeno na obou modulech (P2-1.1 i P2-1.2). Nejprve probíhalo měření v závislosti na tlakovém spádu a potom v závislosti na průtočném množství daného plynu. Sampling interval (doba vzorkování jedné větve) byl nastaven na 60 sekund, logging interval (doba mezi jednotlivými vzorky) na 30 sekund. Po kontrole složení plynu bylo vždy zablokováno vzorkování feedu. Teplota na vstupu byla přibližně 29 °C u oxidu uhličitého a přibližně 30 °C u dusíku. V ostatních proudcích byla naměřena teplota 25 °C až 26 °C u oxidu uhličitého 24 °C až 25 °C u dusíku. Při měření separace čistého oxidu uhličitého se membránová jednotka chovala nepředpokládaně. Nakonec bylo zjištěno, že se u tohoto plynu musí nastavit velmi nízký tlakový spád. V opačném případě jednotka ukazuje nesmyslné hodnoty, protože není schopna proces uregulovat.

Přehled nastavovaných procesních parametrů (plán měření) můžeme vidět na následujících dvou stránkách (viz tab. 14 a tab. 15). V těchto tabulkách je žlutou barvou zvýrazněn separovaný plyn. Označení tlaků odpovídá předchozímu popisu (kapitola 3.1.3), tj. p2 je tlak na permeátové straně, p3 je tlak na retentátové straně. Veličina Q značí celkový hmotnostní tok na vstupu do modulu.

Již během měření bylo zřejmé, že modul P2-1.2 velmi dobře propouští oxid uhličitý. Zajímavé bylo, že při připuštění 50 g/h dusíku k měření (viz poslední řádek tab. 15) výrazně poklesl průtok permeátem na cca 100 g/h z původních 144,5 g/h. Z tohoto praktického příkladu plyne, že se plyny vzájemně výrazně ovlivňují. Proto nestačí experimentálně zkusit separaci čistých plynů, ale je důležité také vyzkoušet separaci směsi plynů.

Dále ze zkušenosti z měření plyne, že se vyplatí zkontrolovat meze použitelnosti a množství protékajícího permeátu za vhodného tlakového spádu. Toto procházející množství se zdá být pro čistý plyn při dostatečném feedu přibližně konstantní.

Toto množství se při snižování feedu skoro nemění a je dobré se při měření dostat až na hodnotu feedu blízkou hodnotě permeátu. Někdy to parametry membrány a plynu nedovolí, proto je potřeba zkontrolovat meze předem.

Modul P2-1.1		N ₂ 100%		
p ₂	Q _F	p ₃	Δp	Poznámka měření
[bar]	[g/h]	[bar]	[bar]	[-]
3	200	6,6	3,6	Průtok permeátu 170 g/h
3	200	6,2	3,2	Průtok permeátu 149 g/h
3	200	5,9	2,9	Průtok permeátu 132 g/h
3	200	5,6	2,6	Průtok permeátu 117 g/h
3	200	5,3	2,3	Průtok permeátu 100 g/h
3	200	5	2	Průtok permeátu 86 g/h
Modul P2-1.1		N ₂ 100%		
p ₂	Q _F	p ₃	Δp	Poznámka měření
[bar]	[g/h]	[bar]	[bar]	[-]
3	250	6,2	3,2	Bez zřetelných problémů
3	225	6,2	3,2	
3	200	6,2	3,2	
3	180	6,2	3,2	
3	160	6,2	3,2	Malý průtok retentátu – kulička průtokoměru je dole
3	150	6,2	3,2	Malý průtok retentátu – kulička průtokoměru je dole
Modul P2-1.1		CO ₂ 100%		
p ₂	Q _F	p ₃	Δp	Poznámka měření
[bar]	[g/h]	[bar]	[bar]	[-]
4	200	5	1	méně než p ₂ =4bary modul nedosáhne
4,2	200	5	0,8	
4,4	200	5	0,6	
4,6	200	5	0,4	
4,8	200	5	0,2	
4,9	200	5	0,1	
Modul P2-1.1		CO ₂ 100%		
p ₂	Q _F	p ₃	Δp	Poznámka měření
[bar]	[g/h]	[bar]	[bar]	[-]
4,4	250	5	0,6	
4,4	225	5	0,6	
4,4	200	5	0,6	S klesajícím průtokem se téměř nemění permeátový proud
4,4	180	5	0,6	
4,4	160	5	0,6	
4,4	140	5	0,6	minimum Q dosažitelné je 130 g/h (pak jednotka ukazuje hodnoty, které nedávají smysl)

tab. 14: Plán experimentu - nastavované procesní parametry při měření modulu P2-1.1 (čisté plyny)

Modul P2-1.2		N₂ 100%		
p ₂	Q _F	p ₃	Δp	Poznámka měření
[bar]	[g/h]	[bar]	[bar]	[-]
2	200	10	8	celkem málo propouští, pozice kuličky průtokoměru: dole
2	200	9,5	7,5	permeát jen 23 g/h, pozice kuličky průtokoměru: dole
2	200	9	7	kulička průtokoměru při vzorkování retentátu již v pořádku
2	200	8,5	6,5	
2	200	8	6	pouze 18 g/h na permeátu
2	200	7,5	5,5	
Modul P2-1.2		N₂ 100%		
p ₂	Q _F	p ₃	Δp	Poznámka měření
[bar]	[g/h]	[bar]	[bar]	[-]
2	250	10	8	malý průtok permeátu, jinak vše v pořádku
2	225	10	8	
2	200	10	8	
2	180	10	8	
2	160	10	8	
2	140	10	8	
2	50	10	8	do permeátu prochází cca stejné množství plynu (27 g/h)
2	30	10	8	do permeátu prochází cca stejné množství plynu (27 g/h)
Modul P2-1.2		CO₂ 100%		
p ₂	Q _F	p ₃	Δp	Poznámka měření
[bar]	[g/h]	[bar]	[bar]	[-]
4	200	5	1	
4,2	200	5	0,8	permeát: 109 g/h
4,4	200	5	0,6	
4,6	200	5	0,4	
4,8	200	5	0,2	permeát jen 25 g/h
4,9	200	5	0,1	
Modul P2-1.2		CO₂ 100%		
p ₂	Q _F	p ₃	Δp	Poznámka měření
[bar]	[g/h]	[bar]	[bar]	[-]
4	250	5	1	permeát 140 g/h
4	225	5	1	permeát 140 g/h
4	200	5	1	
4	180	5	1	permeát 143 g/h
4	160	5	1	permeát 144 g/h
4	145	5	1	permeát 144,5 g/h

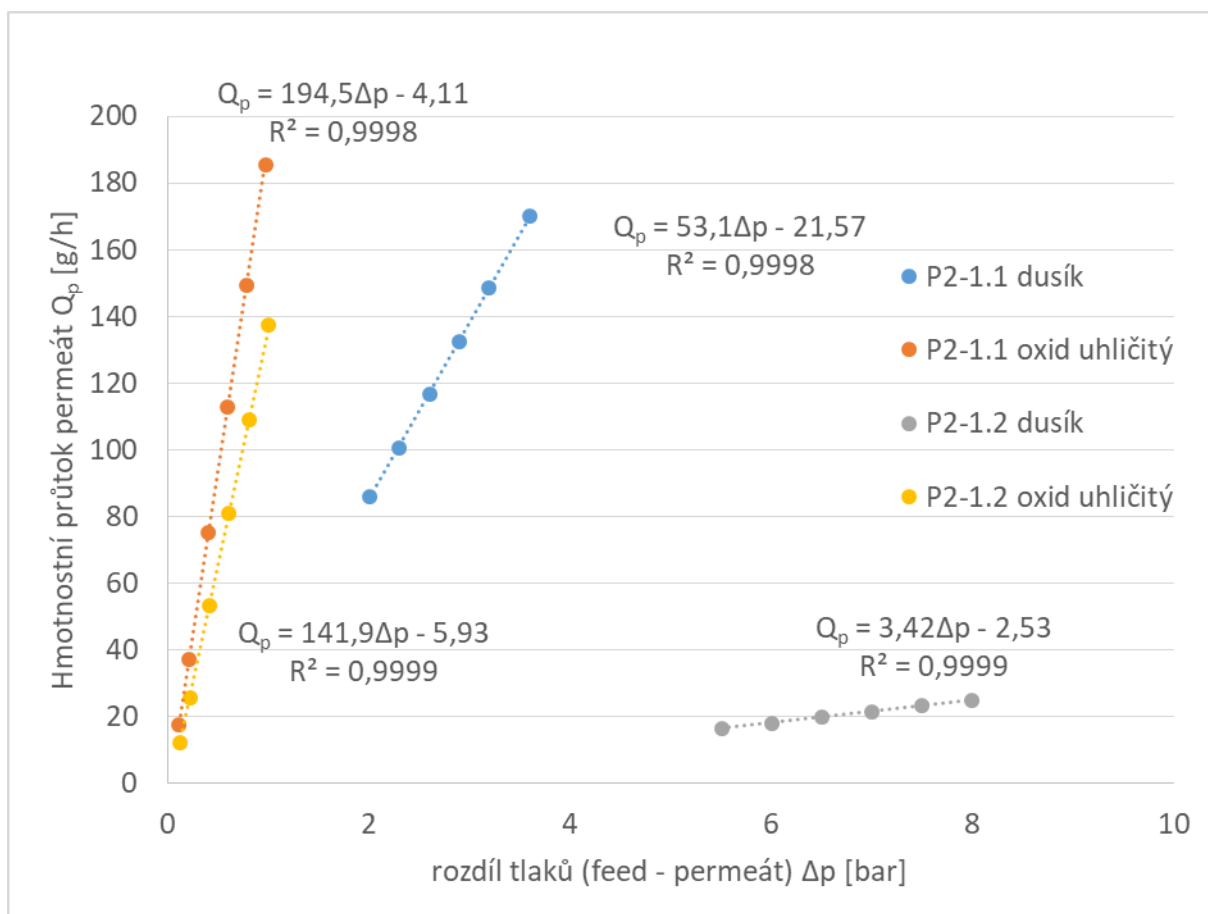
tab. 15: Plán experimentu - nastavované procesní parametry při měření modulu P2-1.2 (čisté plyny)

3.3.2 Výsledky a diskuze

Ve všech zobrazených grafech puntíky značí experimentálně změřené hodnoty a případné drobné tečky značí proložení křivkou, jejíž předpis je uveden v její blízkosti. Ve většině případů značí proložená křivka chování pouze v daném omezeném rozsahu procesních parametrů a nejedná se o funkci s fyzikálním smyslem, který by platil pro celý rozsah grafu! Proložení bodů a předpis křivky je v těchto případech uveden pro snazší porovnání chování modulu v dané oblasti procesních podmínek. Dále je potřeba upřesnit, že pojem recovery je v popisovaném případě chápán jako poměr permeátového toku ku feedu.

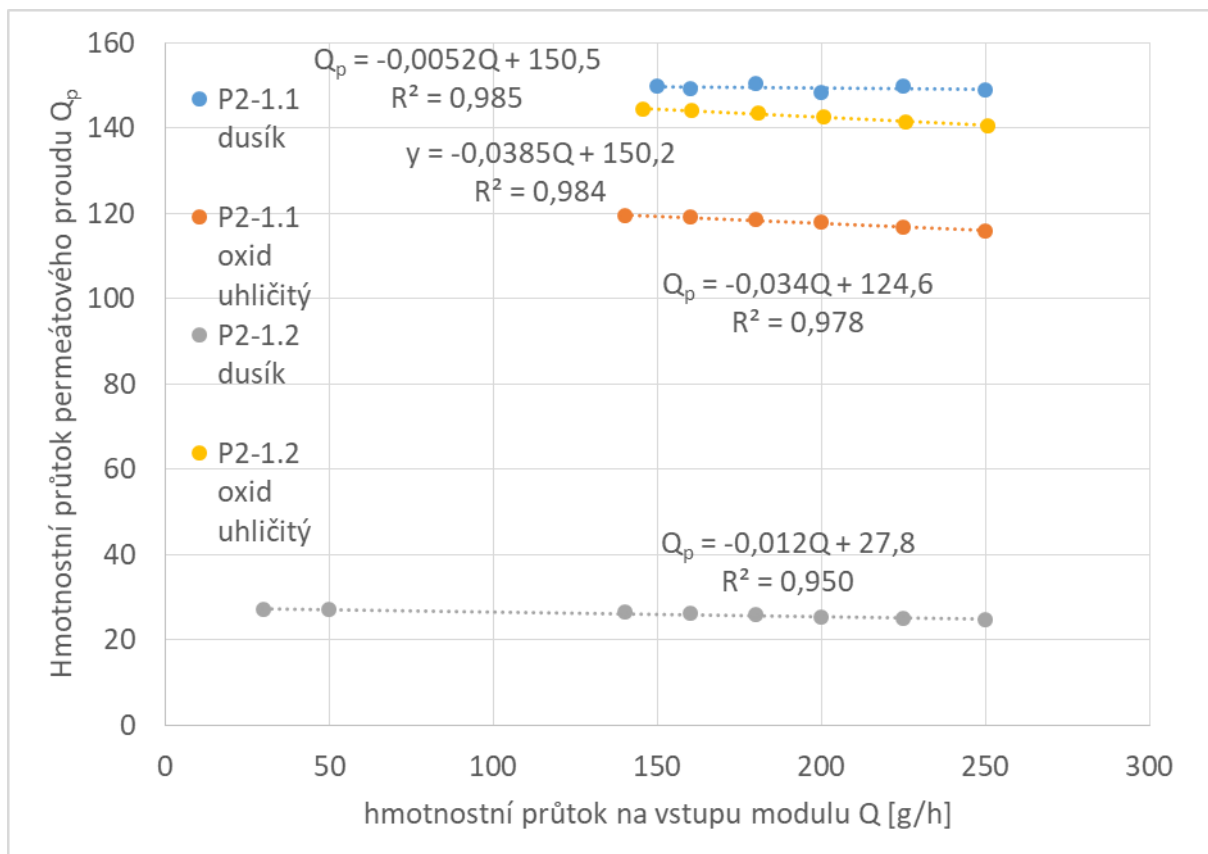
Pro základní orientaci v měření separace čistých plynů dobře poslouží následující dva grafy (graf 8 a graf 9).

Na prvním z grafů si lze povšimnout, že hmotnostní průtok permeátu silně závisí na tlakovém spádu. Závislost je velmi dobře lineární, stejně, jako v případě pokusů [51]. Pro nulový rozdíl tlaků je samozřejmě hmotnostní tok také nulový. Záporný absolutní člen může vyjadřovat to, že i při nenulové, avšak velmi nízké hnací síle, může být průtok stále nulový.



graf 8: Závislost hmotnostního průtoku permeátu na hnací síle

Na následujícím grafu si můžeme povšimnout, že průtok permeátu téměř nezávisí na množství plynu vstupujícího do modulu a je po celou dobu prakticky konstantní. Nepatrnou klesající tendenci by bylo třeba řádněji ověřit. Teoreticky to může být z důvodu kratší doby zdržení v membránovém modulu z důvodu vyšší rychlosti proudění. Tím pádem mají molekuly plynu kratší čas na průchod membránou.

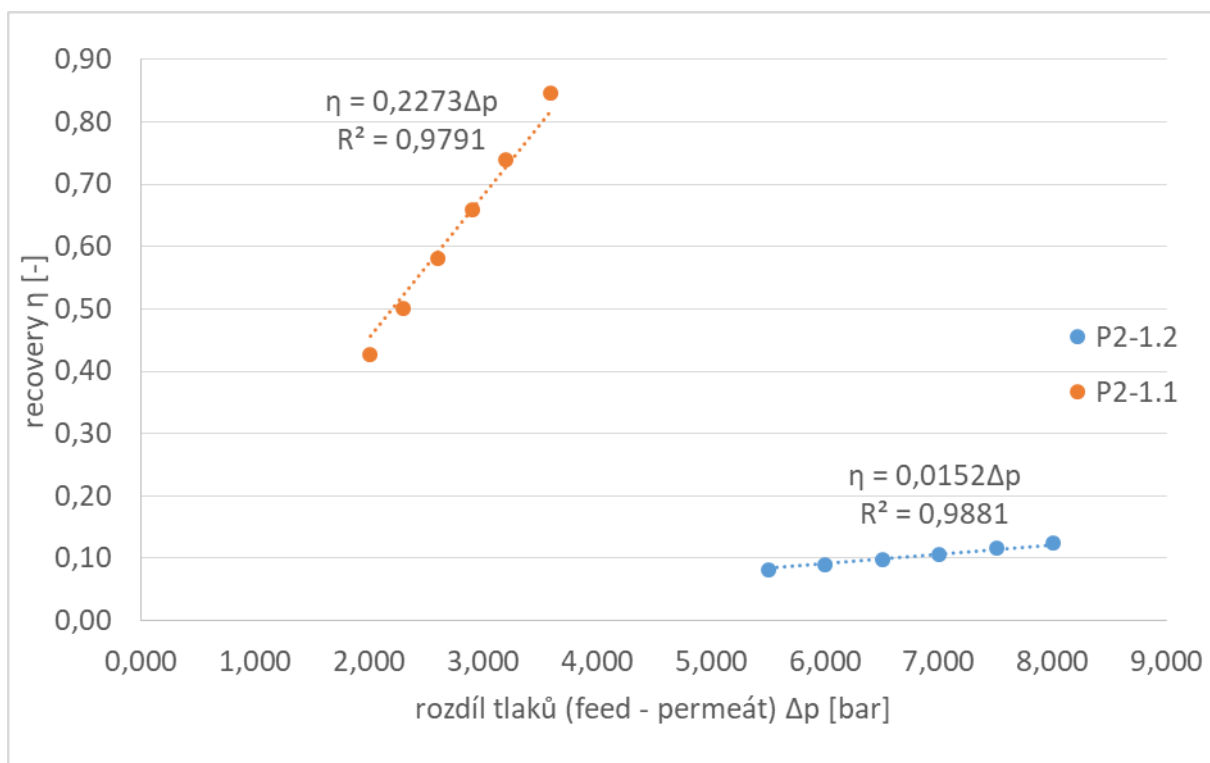


graf 9: Závislost hmotnostního toku permeátu na hmotnostním toku na vstupu modulu

Další výsledky separace čistých plynů pomocí membránových modulů P2-1.1 a P2-1.2 jsou dále graficky shrnuty – viz graf 10 až graf 13. U čistých plynů nemá smysl počítat separační faktor, dá se určit ale například ideální selektivita. Má zde také smysl například recovery (hmotnostní tok permeátu ku feedu).

Na zmíněných grafech si můžeme všimnout, že s rostoucím tlakovým spádem recovery roste u obou modulů a plynů. To je logický očekávaný výsledek – s větší silou se „protlačí“ více molekul na stranu permeátu.

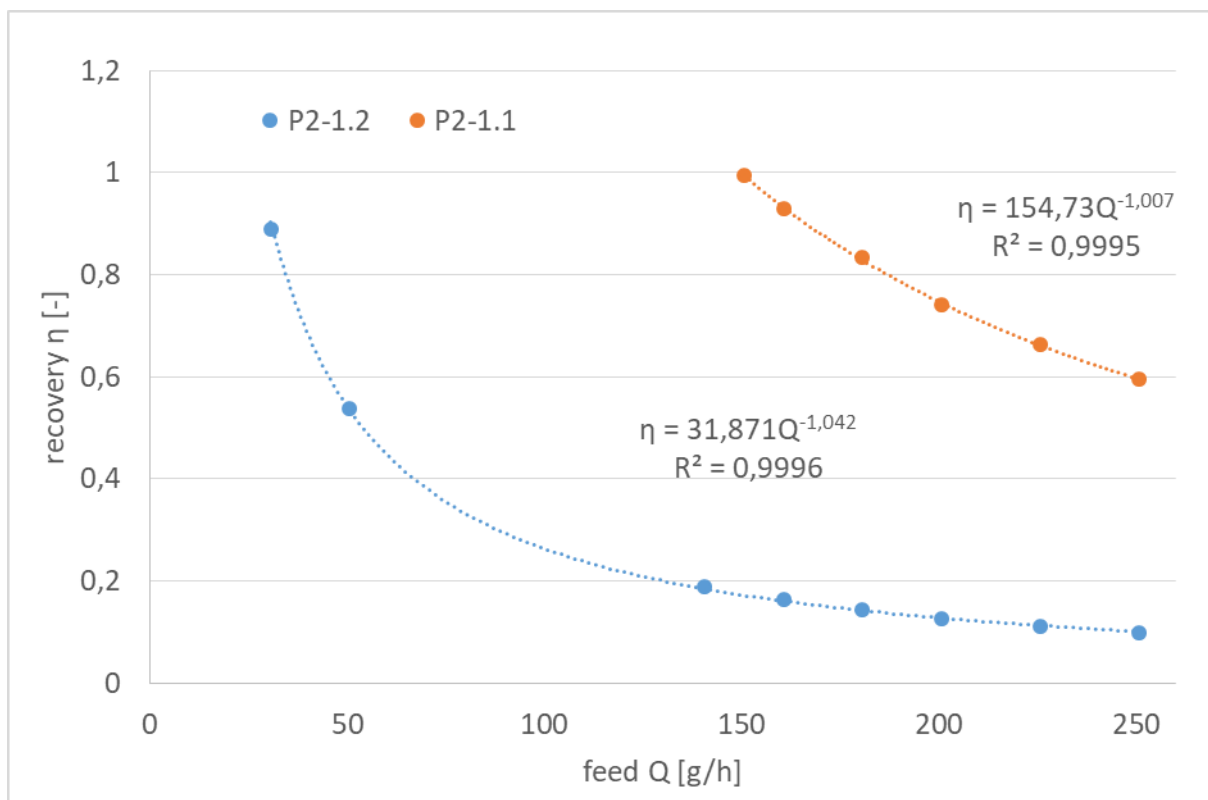
Obdobně pro oba moduly a plyny platí, že s rostoucím hmotnostním tokem na vstupu do modulu recovery daného plynu klesá. To je opět logické, protože přivedeme-li více plynu, než je mez propustnosti pro daný tlakový spád, více plynu již neprojde. Měření pomocí membránové jednotky RALEX GSU-LAB-200 je možné až při průtocích, které jsou za touto mezí.



graf 10: Recovery N_2 v závislosti na parciálním tlaku

Na grafu výše si lze všimnout mnohem nižších hodnot parametru recovery dusíku pro modul P2-1.2, než u modulu P2-1.1. A to dokonce při výrazně vyšší hnací síle (tlakovém spádu). Odtud plyne, že modul P2-1.2 mnohem hůře propouští dusík.

Na grafu dále (graf 11) je vidět obdobná situace. Pouze při extrémně nízkých hodnotách feedu se děje to, že recovery dusíku výrazně narůstá. Tento závěr byl patrný již během měření, kdy při změně hodnoty feedu zůstával prakticky konstantní permeátový tok.

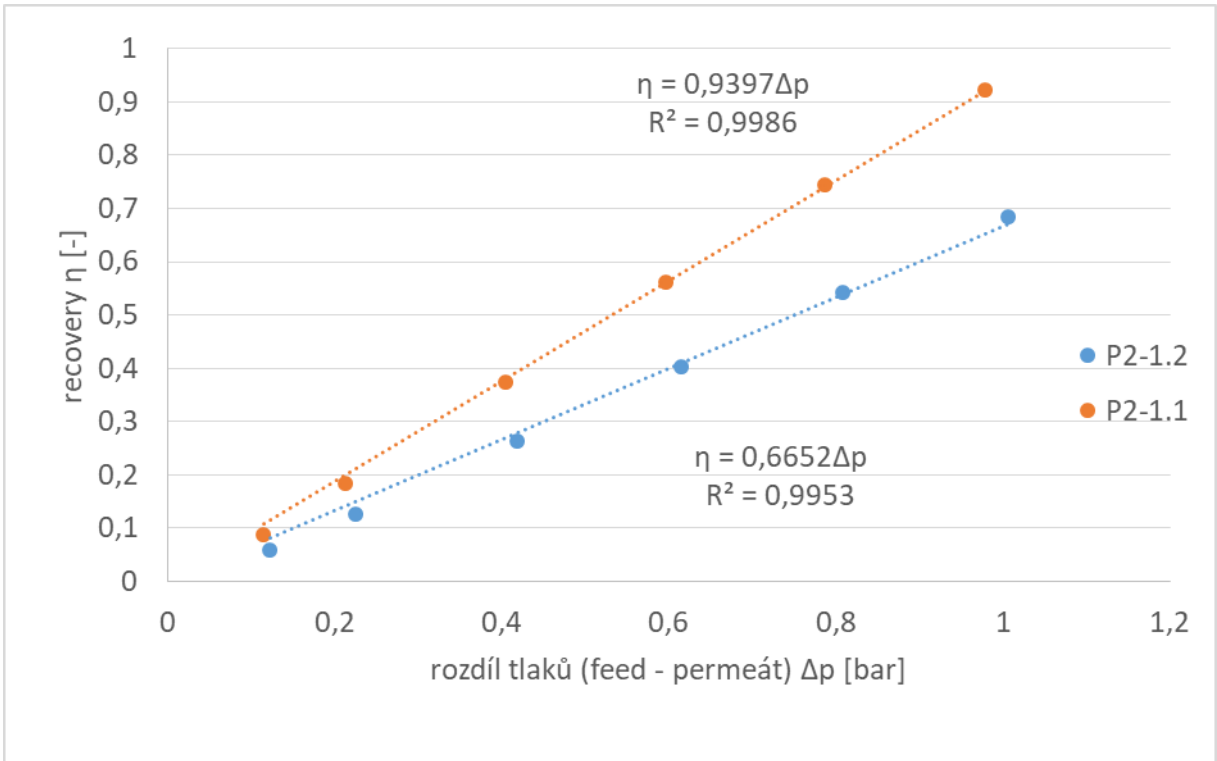


graf 11: Recovery N_2 v závislosti na velikosti feedu

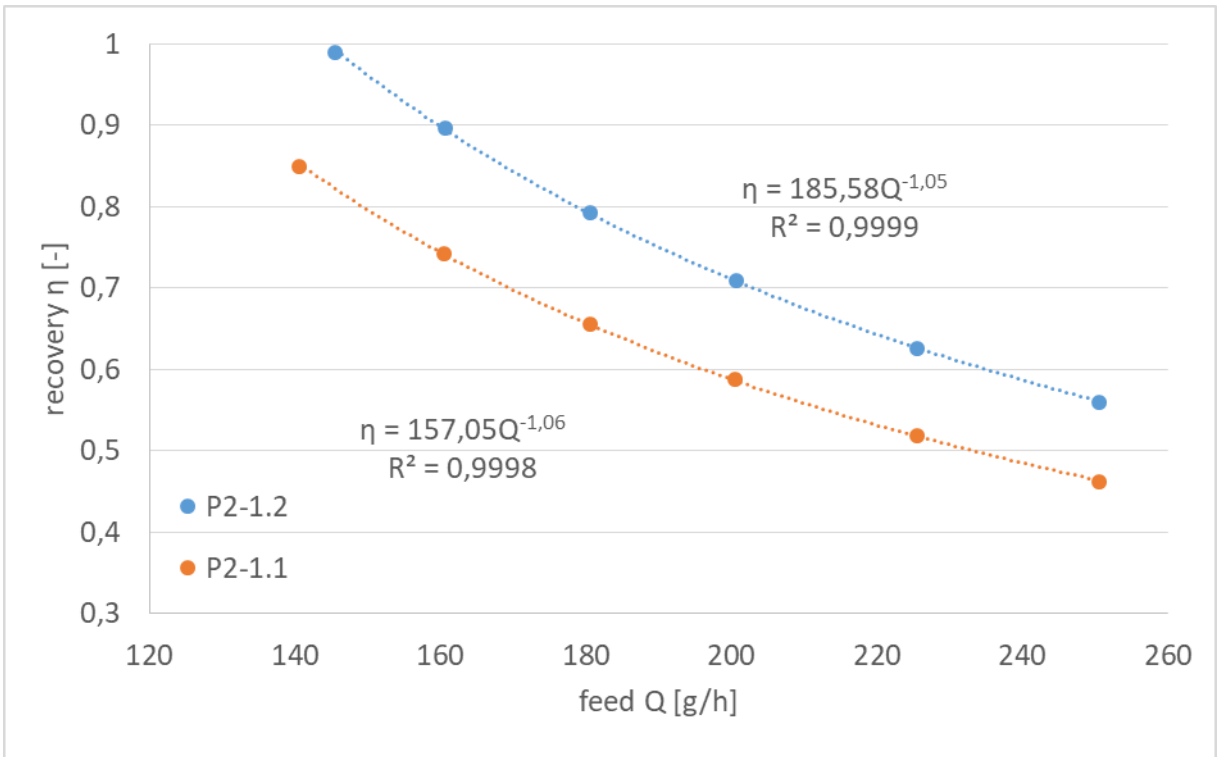
Na následujícím grafu (graf 12) si můžeme povšimnout mírně nižší hodnoty recovery CO_2 pro modul P2-1.2 při obdobné hnací síle. To znamená, že tento modul hůře propouští oxid uhličitý, než modul P2-1.1 při stejném tlakovém spádu. Rozdíl však není tak výrazný, aby převážil efekt již zmiňovaného výrazně nižšího recovery pro dusík u modulu P2-1.2. Navíc při vynesení závislosti recovery oxidu uhličitého na hmotnostním toku přiváděném na vstupu (graf 13), dosahuje mírně vyšších hodnot modul P2-1.2.

Ze zmiňovaných závěrů vyhodnocení separace čistých plynů plyne očekávání, že by měla být selektivita CO_2/N_2 vyšší u modulu P2-1.2. Toto tvrzení bylo ověřeno výpočtem ideální selektivity na konci této kapitoly.

Právě proto byl pro měření separace oxidu uhličitého ze spalín zvolen modul P2-1.2.



graf 12: Recovery CO₂ v závislosti na parciálním tlaku

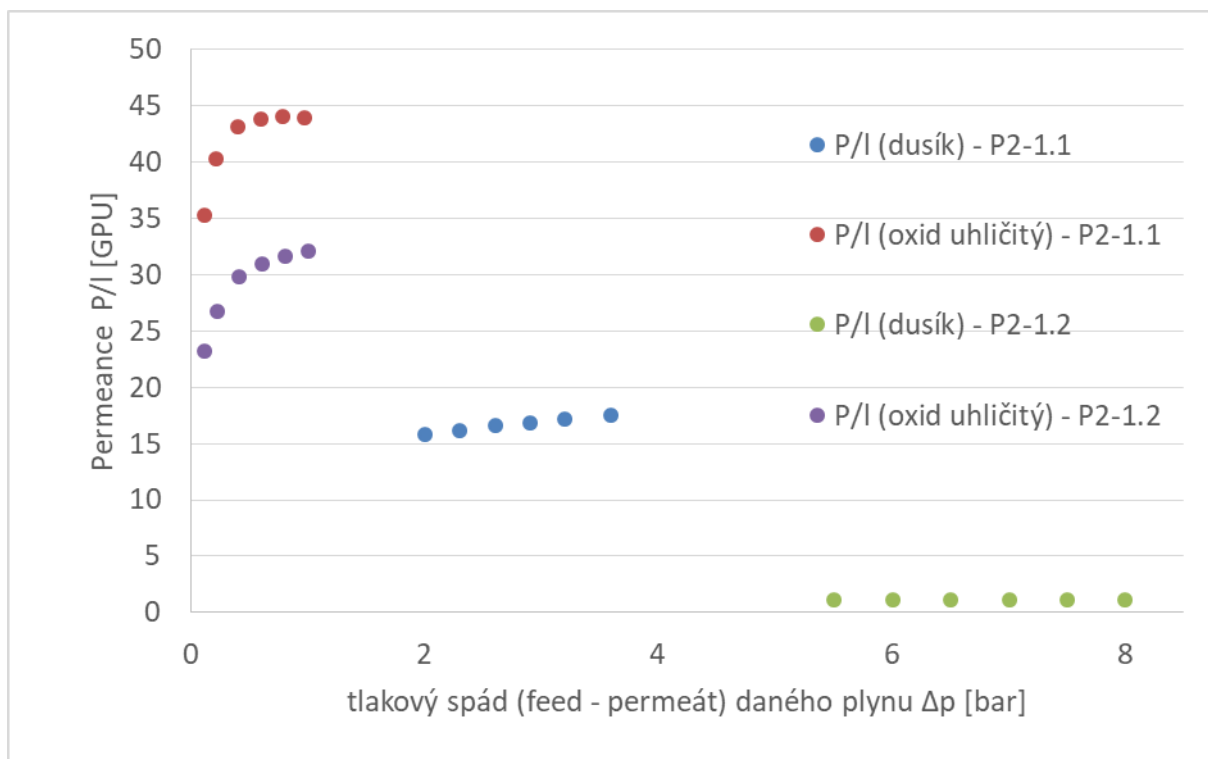


graf 13: Recovery CO₂ v závislosti na feedu

Na grafu níže (graf 14) si lze prohlédnout ještě jiné hledisko – dosahované hodnoty permeance.

Prokládání bodů funkčními závislostmi zde nemá praktický význam či by bylo dosti problematické, křivky nejsou celé, u počátku grafu se budou pravděpodobně lámat všechny. O zjištění funkční závislosti však v tomto případě nejde.

Křivky nejsou kompletní z důvodu omezených dosažitelných procesních parametrů separace, avšak dobře poslouží pro účely přibližného určení ideální selektivity.



graf 14: Dosahované hodnoty permeancí během měření s čistými plyny

Přibližné určení ideální selektivity

Pro tento výpočet byly vybrány maximální dosahované hodnoty permeance v provedených experimentech. Bylo předpokládáno, že jde o hodnoty blízké skutečnému maximu, který daný modul za dovolených podmínek zvládne.

Tyto hodnoty pro modul P2-1.1 jsou:

$$\frac{P_{N_2(P2-1.1)}}{l} = 17,49 \text{ GPU} ; \frac{P_{CO_2(P2-1.1)}}{l} = 44,05 \text{ GPU} \quad (45)$$

A pro modul P2-1.2 jsou:

$$\frac{P_{N_2(P2-1.2)}}{l} = 1,15 \text{ GPU} ; \frac{P_{CO_2(P2-1.2)}}{l} = 32,09 \text{ GPU} \quad (46)$$

Z hodnot permeancí lze spočítat ideální selektivitu pro oba moduly. Nejprve pro modul P2-1.1:

$$\alpha_{CO_2/N_2}^{P2-1.1} = \frac{\frac{P_{CO_2(P2-1.1)}}{l}}{\frac{P_{N_2(P2-1.1)}}{l}} = \frac{44,05}{17,49} \cong 2,5 \quad (47)$$

A pro modul P2-1.2:

$$\alpha_{CO_2/N_2}^{P2-1.2} = \frac{\frac{P_{CO_2(P2-1.2)}}{l}}{\frac{P_{N_2(P2-1.2)}}{l}} = \frac{32,09}{1,15} \cong 28 \quad (48)$$

Je vidět, že modul P2-1.1 se pro separaci CO₂ příliš nehodí, dosahuje ideální selektivity (oxid uhličitý/dusík) pouze přibližně 2,5.

Naopak modul P2-1.2 je na tom výrazně lépe – ideální selektivita (CO₂/N₂) dosahuje přibližně hodnoty 28. Pro porovnání se bude vycházet z tab. 8, kde pro polyimid lze nalézt hodnotu ideální selektivity (CO₂/N₂) 43 a pro polyetherimid hodnotu 20. Jelikož je modul P2-1.2 vyroben ze směsi těchto dvou materiálů, jeví se zjištěná hodnota ideální selektivity (CO₂/N₂) jako realistická a ve shodě se zdrojem [19].

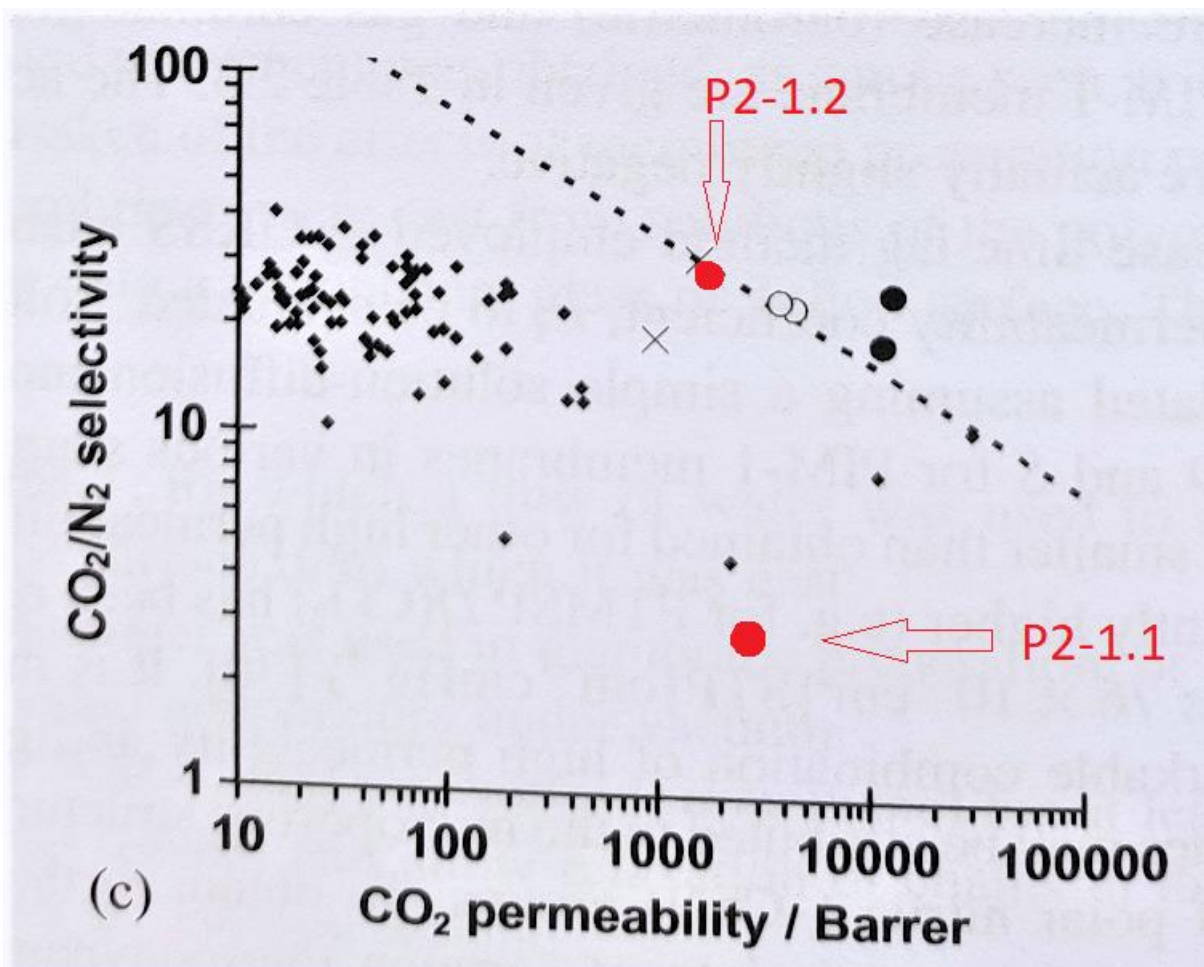
Dosahované hodnoty permeance CO₂ jsou však u obou modulů, v porovnání se současnými moderními polynomy, spíše nízké. Blíží se hodnotě polyetherimidu, který má dle tab. 8 permeanci CO₂ 52,5 GPU. Membrány s polyimidem dosahují permeance CO₂ až 735 GPU.

Výše popisované porovnání je přehledněji shrnuto v tab. 16.

Parametr	modul P2-1.1	modul P2-1.2	polyetherimid	polyimid
Permeance CO ₂ [GPU]	44,05	32,09	52,5	735
Ideální selektivita (CO ₂ /N ₂) [-]	2,5	28	20	43

tab. 16: Porovnání modulů a teoretických hodnot materiálů, ze kterých jsou moduly vyrobeny

Dle rovnice (36) byla z hodnot permeancí dopočítána permeabilita. Dosahovaná ideální selektivita byla spolu s vypočítanou permeabilitou vynesena do Robesonova diagramu [36] – viz graf 15, kde bylo u modulu P2-1.2 přibližně dosaženo Robesonově hranice z roku 2008 (Robeson upper bound), která je zde znázorněna přerušovanou čarou.



graf 15: Porovnání dosahovaných hodnot permeability a selektivity (červená barva) s hodnotami z [36] (malé černé hranaté body – polymery do roku 1991, další černé body a křížky – novější polymery testované v práci [36], červené body – moduly P2-1.1 a P2-1.2 této práce)

3.4 Testování vybraného modulu na modelovém plynu

Pro měření separace oxidu uhličitého z modelovaných spalin byl dle odůvodnění v kapitole 3.3.2 zvolen modul P2-1.2. Před samotným měřením však bylo třeba plyn o požadovaném složení namíchat z dostupných tlakových lahví.

3.4.1 Charakteristika vstupního plynu

Pro přípravu směsi plynů pro membránovou jednotku byly použity tlakové lahve s dusíkem, oxidem uhličitým a stlačeným vzduchem. Ze známého složení plynu v lahvích a vytipovaného složení spalin tepelné elektrárny (vycházející z tab. 1) byl vypočítán a nastaven poměr mezi hmotnostními toky jednotlivých plynů přímo v membránové jednotce, kam byly tyto plyny přivedeny pomocí tlakových hadic. Dále je uveden konkrétní výpočet.

K dispozici byly tlakové láhve – viz tab. 17.

láhev	plyn	Koncentrace [% vol.]
N ₂ +O ₂	N ₂	79
	O ₂	21
N ₂	N ₂	100
CO ₂	CO ₂	100

tab. 17: Plyny k dispozici

Dále byl učiněn předpoklad, že nečistoty a voda byly ze spalin odstraněny. Pro výpočet byly použity parametry plynu – viz tab. 18. Koncentrace c_1 značí molovou koncentraci původních spalin obsahující přibližně 6% vody. Koncentrace c_2 označuje poměrově dopočítané koncentrace zbylých plynů po odstranění vody (např. kondenzací). V posledním sloupci byla dopočtena hmotnostní koncentrace. Níže je použitý vztah i s příkladem výpočtu pro hmotnostní koncentraci dusíku:

$$c_{mi} = \frac{M_i c_{2i}}{\sum_j M_j c_{2j}} \quad (49)$$

$$c_{mN_2} = \frac{M_{N_2} c_{N_2}}{\sum_j M_j c_{2j}} = \frac{28 \cdot 78,7}{28 \cdot 78,7 + 32 \cdot 4,3 + 44 \cdot 17} = 71,3 \% \quad (50)$$

Plyn	M [g/mol]	c_1 [mol. %]	c_2 [mol. %]	c_m [hmot. %]
N ₂	28	74	78,7	71,3
O ₂	32	4	4,3	4,4
CO ₂	44	16	17,0	24,2
H ₂ O	18	6	0	0

tab. 18: Požadované parametry spalin

Z předchozích výpočtů je znám potřebný hmotnostní poměr mezi danými plyny. Dále bylo potřeba vypočítat poměr hmotnostních toků mezi jednotlivými tlakovými lahvemi. Z důvodu ušetření nákladů byla totiž použita láhev obsahující stlačenou směs dusíku a kyslíku. Nejprve byla tedy vypočtena hmotnostní koncentrace obou plynů ve zmíněné lahvi stejným způsobem, jako hmotnostní koncentrace modelovaných spalin v tab. 18.

Složka	M (g/mol)	c_2 [mol.%]	c_m [hmot. %]
N ₂	28	79	76,699
O ₂	32	21	23,301

tab. 19: Složení směsi plynů v tlakové lahvi

Nyní bylo potřeba držet poměr složení této lahve a zjistit vhodný poměr hmotnostních toků ze dvou ostatních (N₂, CO₂) lahví. Iterační výpočet byl proveden pomocí programu MS Excel (viz příloha na CD). Iterovány byly zeleně označené buňky. Podmínkou bylo dosažení požadovaných hmotnostních koncentrací z tab. 18. Po dokončení iterování byly vypočítány relativní hmotnostní toky složek. Výpočet je uveden pro dusík:

$$W_i = \frac{m_i}{\sum_j m_j} \quad (51)$$

$$W_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{\sum_j m_j} = \frac{76,699 + 294}{76,699 + 23,301 + 294 + 126} = 0,1475 + 0,5654 = 0,1923 \quad (52)$$

tl. láhev	složka	hm. tok – iterace [g/h]	Rel. hm. tok složek [-]	Rel. hm. tok tl. lahví [-]	Použité hmot. toky [g/h]
1	N ₂	76,699	0,1475	0,1923	38,5
	O ₂	23,301	0,0448		
2	N ₂	294	0,5654	0,5654	113,1
3	CO ₂	126	0,2423	0,2423	48,5

tab. 20: Iterování hmotnostního toku (iterovány zelené buňky)

Z vypočítaných relativních hmotnostních toků jednotlivých tlakových lahví byl již snadno určen potřebný hmotnostní tok, který byl nastaven v PLC membránové jednotky. Celkový hmotnostní tok byl zvolen 200 g/h. Index k označuje tlakovou láhev.

$$m_{k200} = 200 \cdot W_k \quad (53)$$

$$m_{1200} = 200 \cdot W_1 = 200 \cdot 0,1923 = 38,5 \text{ g/h} \quad (54)$$

Zajímavé porovnání můžeme vidět tab. 21. V druhém a čtvrtém sloupci lze nalézt experimentálně měřené hodnoty pomocí analýzy proudu membránovou jednotkou. Ke každému měření byla spočtena směrodatná odchylka. V šestém sloupci je uvedeno požadované složení, které bylo cílem. V posledním (sedmém) sloupci je uvedeno očekávané skutečné složení z důvodu nepřesnosti iterace složení. Měřené hodnoty vychází z experimentálně naměřených dat, která byla zprůměrována. Jsou zde patrné odchylky od očekávaného složení. Bylo také zjištěno, že se složení vstupního plynu liší i v čase - po výměně membránového modulu. Vzájemná odchylka měřených hodnot může být způsobena větším rozptylem koncentrací u modulu P2-1.2. To bylo způsobeno nestálostí koncentrace plynů u tohoto modulu v čase, což je samo o sobě nezvyklé chování. Odchylky však nejsou zásadní, rozptyl hodnot uváděných v tab. 1 je značný a reálné složení spalin se v průmyslovém provozu také mění, a proto bylo vypočítané složení používáno pro experimenty.

modul	P2-1.1 (měřeno)	SMODCH (P2-1.1)	P2-1.2 (měřeno)	SMODCH (P2-1.2)	Požadované složení	Očekávané složení (nepřesnost iterace)
N ₂ [% vol.]	80,70	0,02	80,55	0,21	78,72	78,66
O ₂ [% vol.]	4,32	0,01	4,34	0,04	4,26	4,33
CO ₂ [% vol.]	14,98	0,02	15,11	0,17	17,02	17,01

tab. 21: Porovnání složení vstupního plynu

3.4.2 Podmínky měření

Pro měření separace CO₂ z modelovaných spalin byl s ohledem na předchozí měření čistých plynů zvolen modul P2-1.2. Z předchozího měření plyne, že modul P2-1.1 sice propouští přibližně o jednu třetinu více oxid uhličitý, avšak také propouští sedmkrát více dusík, než modul P2-1.2. Proto byl zvolen modul P2-1.2 a byla očekávána vyšší selektivita CO₂/N₂, než u modulu P2-1.1.

Úkolem bylo změřit závislost základních parametrů separace CO₂ v závislosti na velikosti tlakového spádu při průtoku 100 g/h a 200 g/h modelovaných spalin na vstupu. Během měření byla teplota na vstupu mezi 29 °C až 33 °C. V ostatních proudech byla teplota 25 °C až 30 °C. Teplota během měření mírně rostla, pravděpodobně pouze proto, že byl teplý den. *Sample time* byl zvolen 300 s a vzorkování 30 s. Vzorkování feedu bylo zapnuto na začátku měření a pak přibližně po dvou až třech hodinách měření. Doba trvání měření každé série procesních parametrů trvala více jak 20 minut pro zajištění dostatku ustálených hodnot.

Přehled nastavovaných procesních parametrů můžeme vidět na tab. 22. V této tabulce je, jako v předchozí kapitole, označení tlaků odpovídající kapitole 3.1.3, tj. p₂ je tlak na permeátové straně, p₃ je tlak na retentátové straně. Veličina Q_F značí celkový hmotnostní tok na vstupu (feed) do modulu.

Modul P2-1.2		SPALINY			
p ₂	Q _F	p ₃	Δp	Poznámka měření	
[bar]	[g/h]	[bar]	[bar]	[-]	
4,5	200	5	0,5	permeát jen 3 g/h	
4	200	5	1	permeát jen 6 g/h	
3	200	5	2	permeát jen 14 g/h	
2	200	5	3	permeát 20 g/h	
2	200	6	4	permeát 30 g/h	
2	200	7	5	permeát 37 g/h	
2	200	8	6	permeát 46 g/h	
2	200	9	7	permeát 53 g/h	
2	200	10	8	permeát 60 g/h	
Modul P2-1.2		SPALINY			
p ₂	Q _F	p ₃	Δp	Poznámka měření	
[bar]	[g/h]	[bar]	[bar]	[-]	
4,5	100	5	0,5	permeát jen 4 g/h	
4	100	5	1	permeát jen 7 g/h	
3	100	5	2	permeát jen 13 g/h	
2	100	5	3	permeát jen 20,5 g/h	
2	100	6	4	permeát jen 28 g/h	
2	100	7	5	permeát 35 g/h	
2	100	8	6	permeát 41 g/h	
2	100	9	7	permeát 46g/h	
2	100	10	8	permeát 52g/h	

tab. 22: Plán experimentu - nastavované procesní parametry při měření modulu P2-1.2 (spaliny)

Na konci poslední série měření byla objevena drobná nuance v zobrazení průtoku proudu F_5 (MIX) na vstupu, kdy byla na ovládacím displeji zobrazována hodnota 0,3 až 0,5 g/h i při zcela odtlakované jednotce a hadici z tlakové lahve. Ostatní větve ukazovaly správně. Jelikož jde o velmi malou hodnotu průtoku, byla možná vzniklá chyba zanedbána. Mohlo se jednat o drobnou netěsnost potrubní cesty či chybu hmotnostního průtokoměru. Do budoucna je však správnou funkci jednotky potřeba kontrolovat.

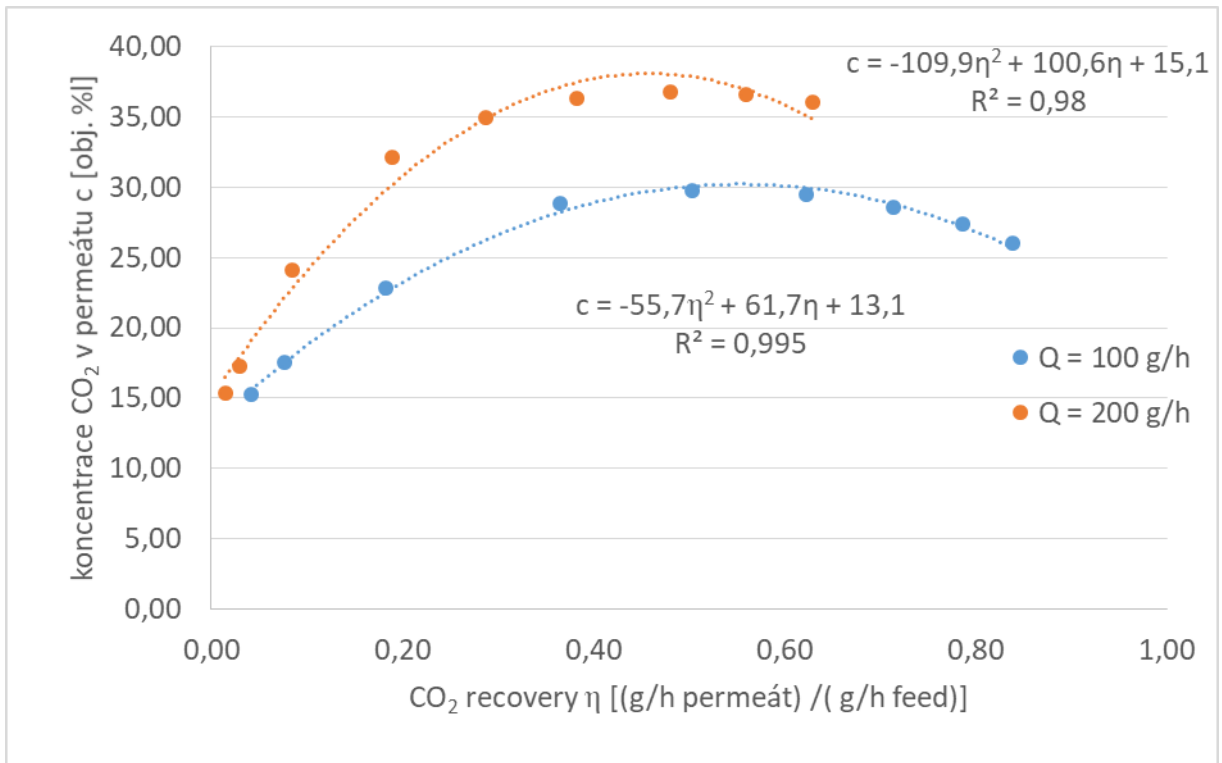
3.4.3 Výsledky a diskuze

Na následujících grafech jsou shrnuty výsledky separace modelovaných spalin pomocí membránového modulu P2-1.2.

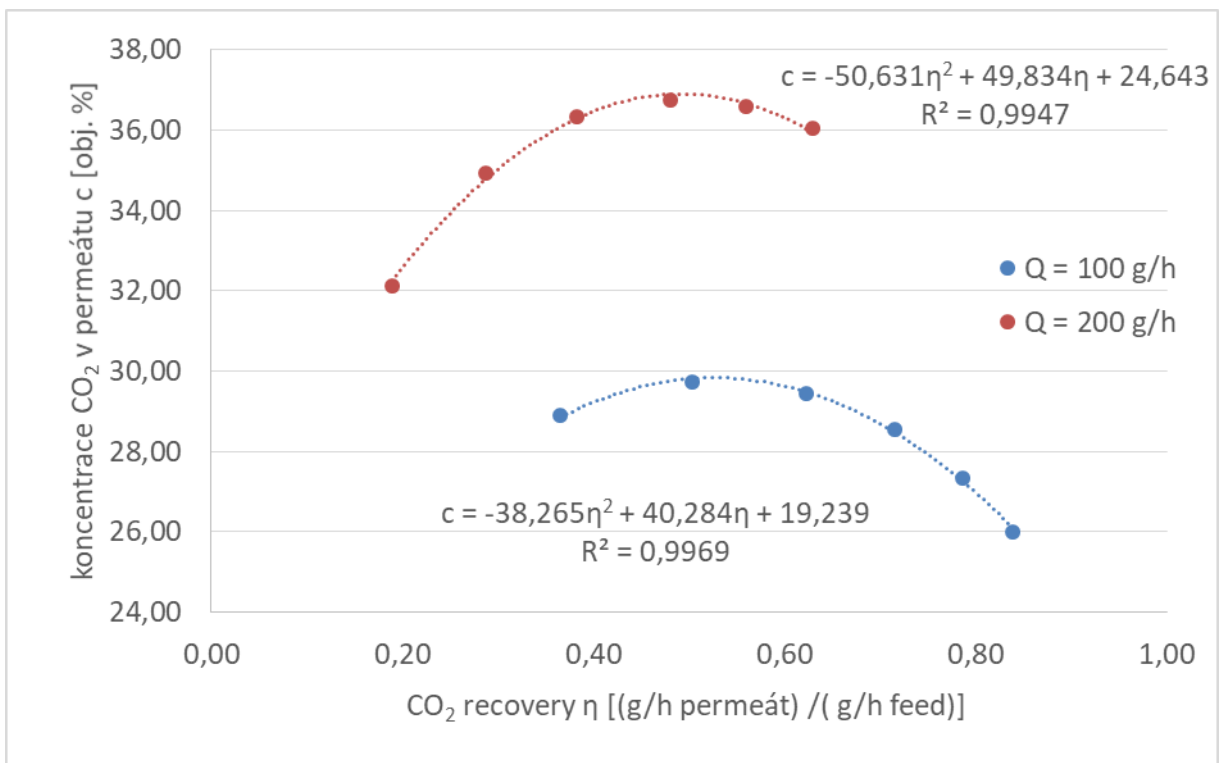
Ve všech zobrazených grafech puntíky značí experimentálně změřené hodnoty a případné drobné tečky značí proložení křivkou, jejíž předpis je uveden v její blízkosti. Ve většině případů značí proložená křivka chování pouze v daném omezeném rozsahu procesních parametrů a nejedná se o funkci s fyzikálním smyslem, který by platil pro celý rozsah grafu! Proložení bodů a předpis křivky je v těchto případech uveden pro snazší porovnání chování modulu v dané oblasti procesních podmínek. Dále je potřeba upřesnit, že pojem recovery je v popisovaném případě chápán jako poměr permeátového toku ku feedu.

Změřeno bylo 9 bodů různých tlakových spádů pro obě velikosti hmotnostního průtoku na vstupu Q . Z těchto devíti bodů byly zpravidla 3 s velmi nízkými hodnotami průtoku permeátu, což výrazně zvyšuje jejich nepřesnost a stabilitu měření koncentrací. Jednotka (dle manuálu) potřebuje alespoň 12 nl/h průtok do analyzátorů. Z tohoto důvodu jsou v následujícím textu uváděny grafy kompletní se všemi hodnotami (*komplet*), tedy s hodnotami zatíženými možnou vyšší chybou a pak grafy bez těchto třech hodnot s nejnižším průtokem (*bez malých průtoků*). Zmiňované tři hodnoty s nízkým průtokem většinou vycházejí výrazně rozdílně, než zbylých šest hodnot. Vysvětlením může být samozřejmě nepřesnost měření, avšak také neoptimálnost podmínek pro modul, proto jsou uváděny i tyto kompletní grafy.

Na následujícím grafu (graf 16) si můžeme povšimnout nižších koncentrací při nízkých průtocích (hodnoty vlevo). Na empirických závislostech obou průtoků se jeví existence maxima (při výtěžku mezi 50% až 55%), tedy optimální hodnoty pro co nejvyšší koncentraci CO_2 je pro střední hodnoty recovery. Jestliže bude vyžadován vyšší výtěžek oxidu uhličitého, než je zmíněná optimální hodnota, bude to na úkor snížení koncentrace. Tutéž situaci potvrzuje graf 17, který je bez malých průtoků na straně permeátu. Vyšší průtok na vstupu znamenal vyšší koncentraci CO_2 v permeátu o přibližně 7 procent při optimálním použití.

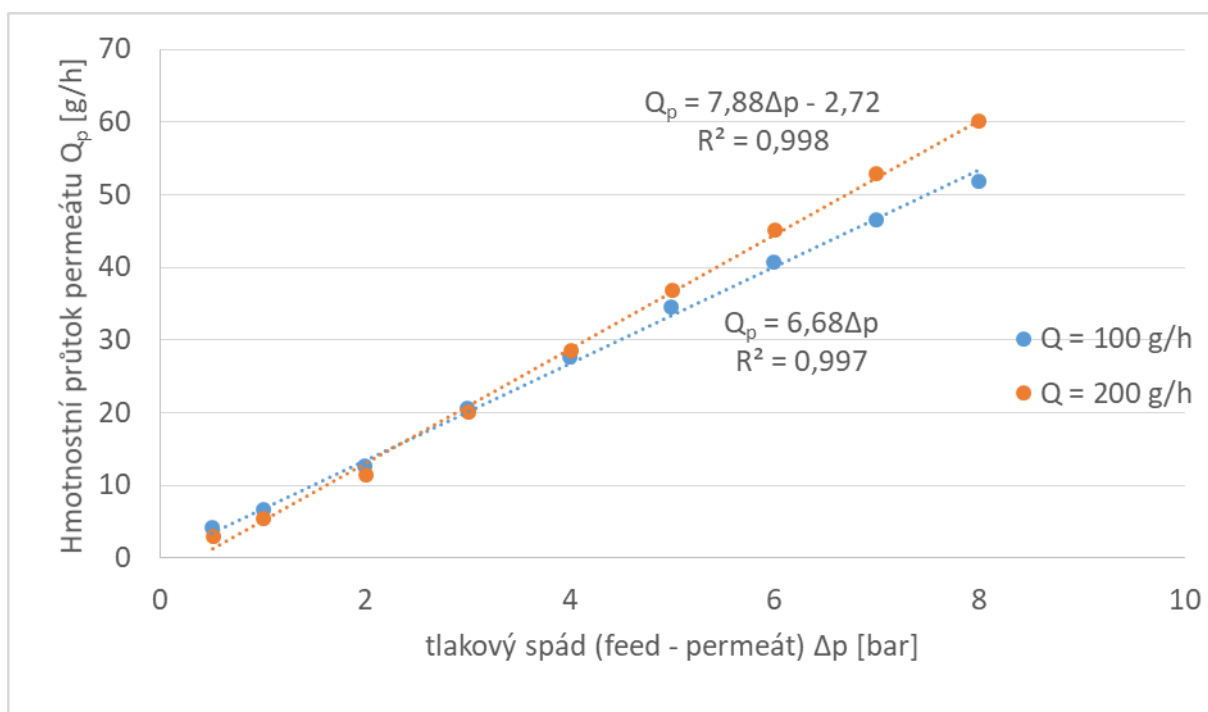


graf 16: Závislost koncentrace CO₂ v permeátu na recovery CO₂ (komplet)



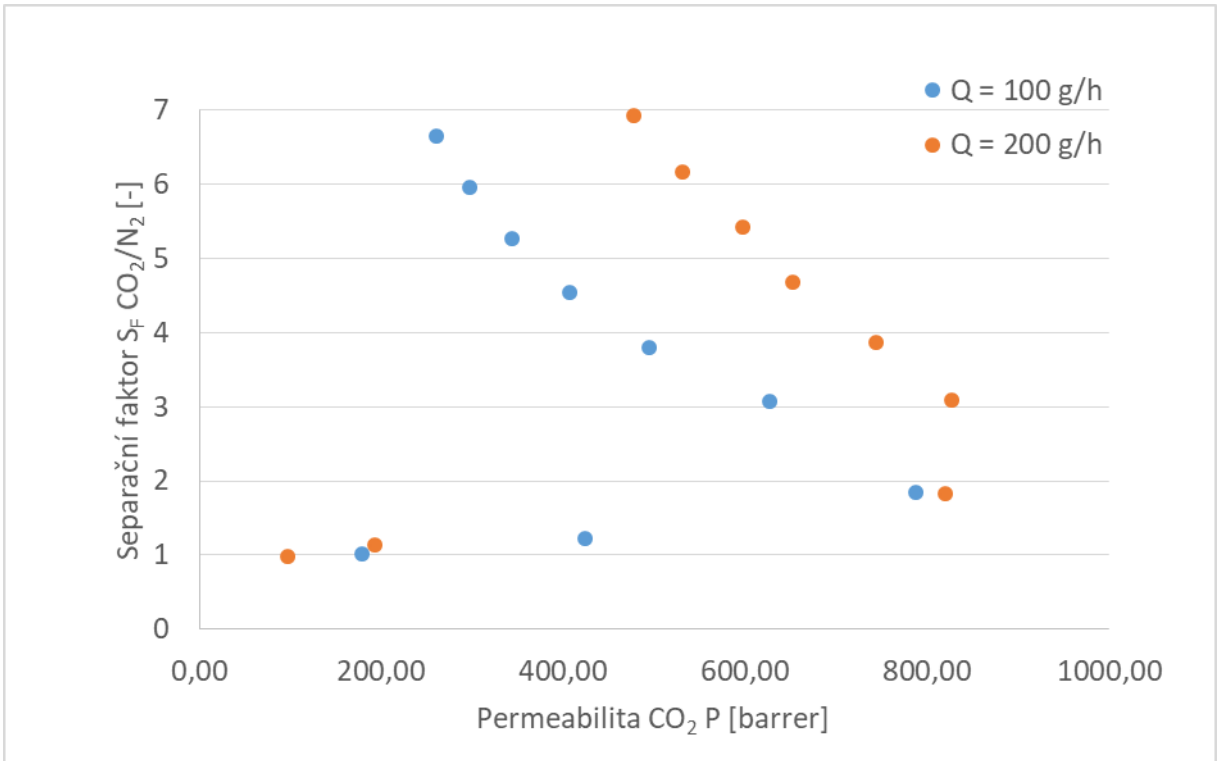
graf 17: Koncentrace CO₂ v permeátu v závislosti na CO₂ recovery (bez malých průtoků)

Dle zkušeností z experimentu bylo měření hmotnostních průtoků bez větších problémů i pro menší hodnoty na straně permeátu. Na následujícím grafu (graf 18) je vidět, že závislost hmotnostního průtoku permeátu je velmi pěkně lineární. Pro nulový rozdíl tlaků je samozřejmě hmotnostní tok také nulový. Záporný absolutní člen může vyjadřovat to, že i při nenulové, avšak velmi nízké hnací síle, může být průtok stále nulový. Směrnice je přibližně o 15% nižší při průtoku 100 g/h na vstupu do modulu.

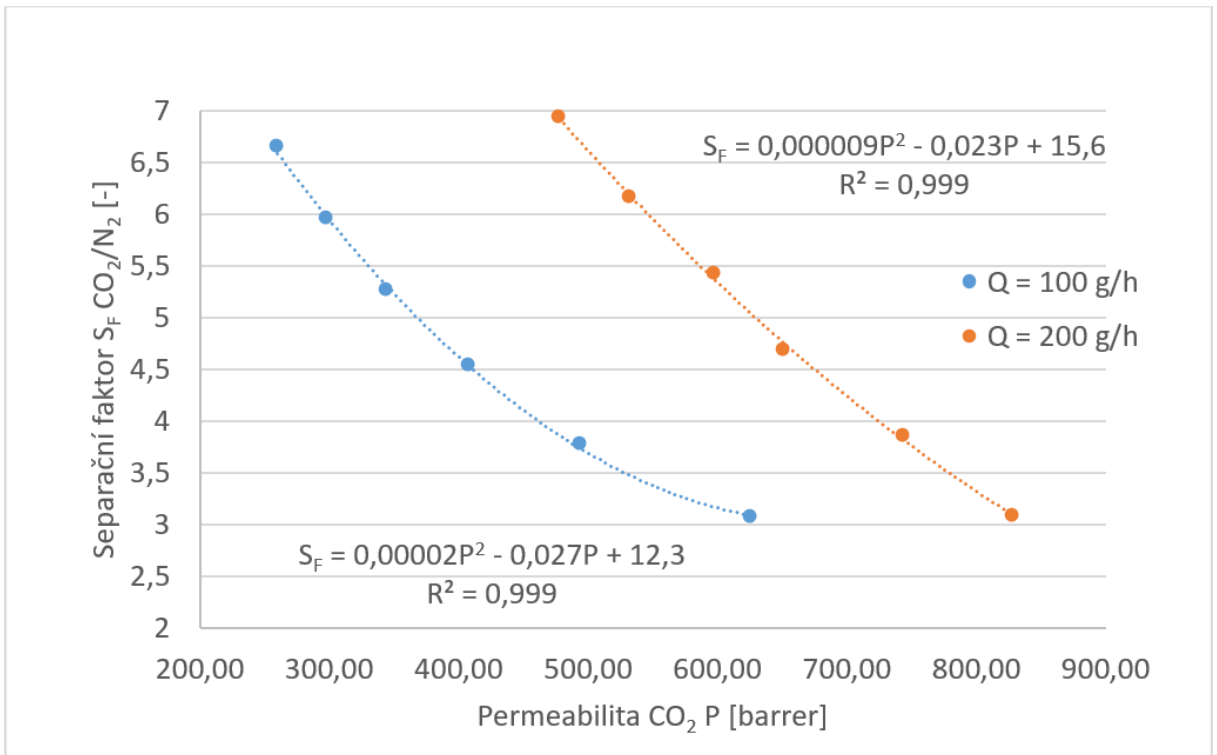


graf 18: Závislost hmotnostního průtoku permeátu na tlakovém spádu (komplet)

Následující dva grafy ukazují závislost separačního faktoru (CO_2/N_2) na permeabilitě CO_2 pro spaliny. Na grafech je viditelná podobnost s Robesonovým diagramem, avšak jedná se o jiné grafy. V Robesonově diagramu je na svislé ose vynesena ideální selektivita, která je však definovaná jako poměr permeabilit při průchodu čistých složek. Z povahy experimentu, ve kterém přes membránu procházela směs plynů, byl na svislé ose místo toho vynesena separační faktor, který toto omezení nemá. Na souhrnném grafu (graf 19) jsou hodnoty s nízkými hodnotami výrazně vzdáleny od ostatních šesti hodnot. Opět připomeňme, že se může jednat o možnou chybu měření, avšak také o reálné chování modulu v neoptimálních podmínkách. Dále je uveden graf s odstraněnými malými průtoky permeátu – viz graf 20. Zde si lze všimnout, že jsou pro vyšší průtok na vstupu Q vyšší hodnoty permeability a to v průměru o přibližně 250 barrerů u každé z odpovídajících si dvojic dat.

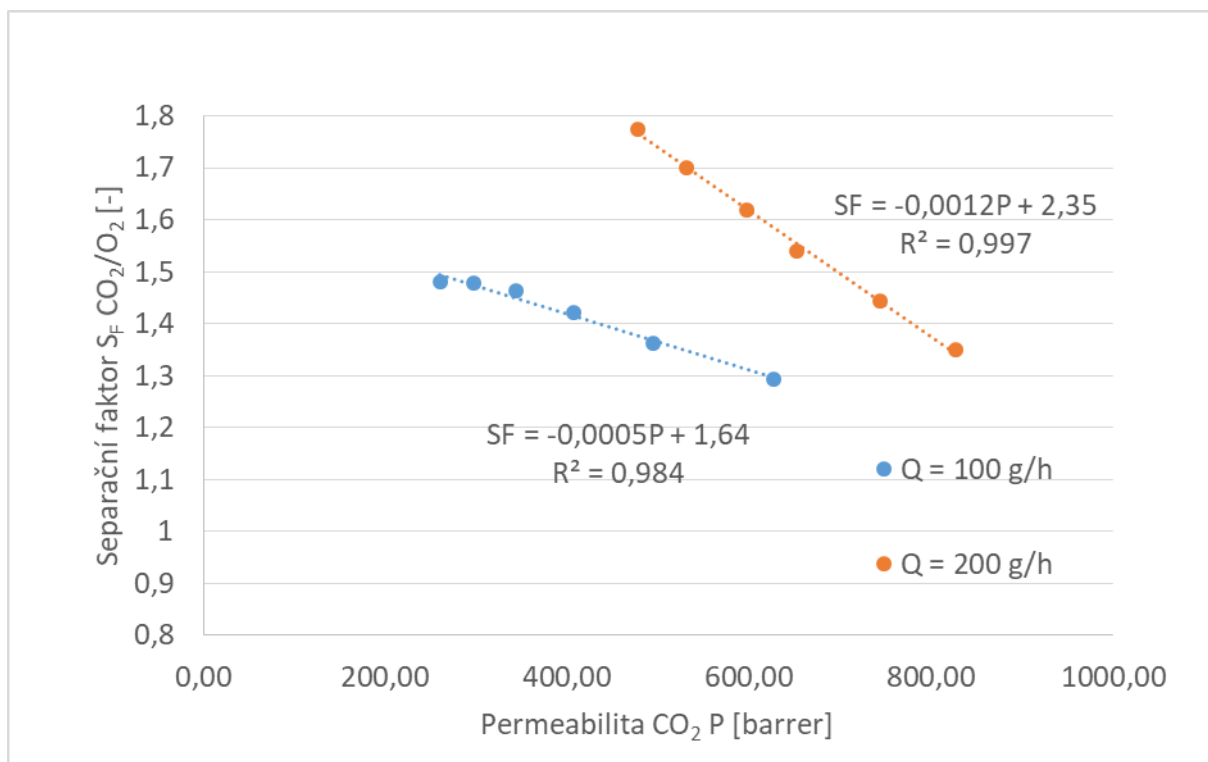


graf 19: Závislost separačního faktoru (CO₂/N₂) na permeabilitě CO₂ pro spaliny, P2-1.2 (komplet)



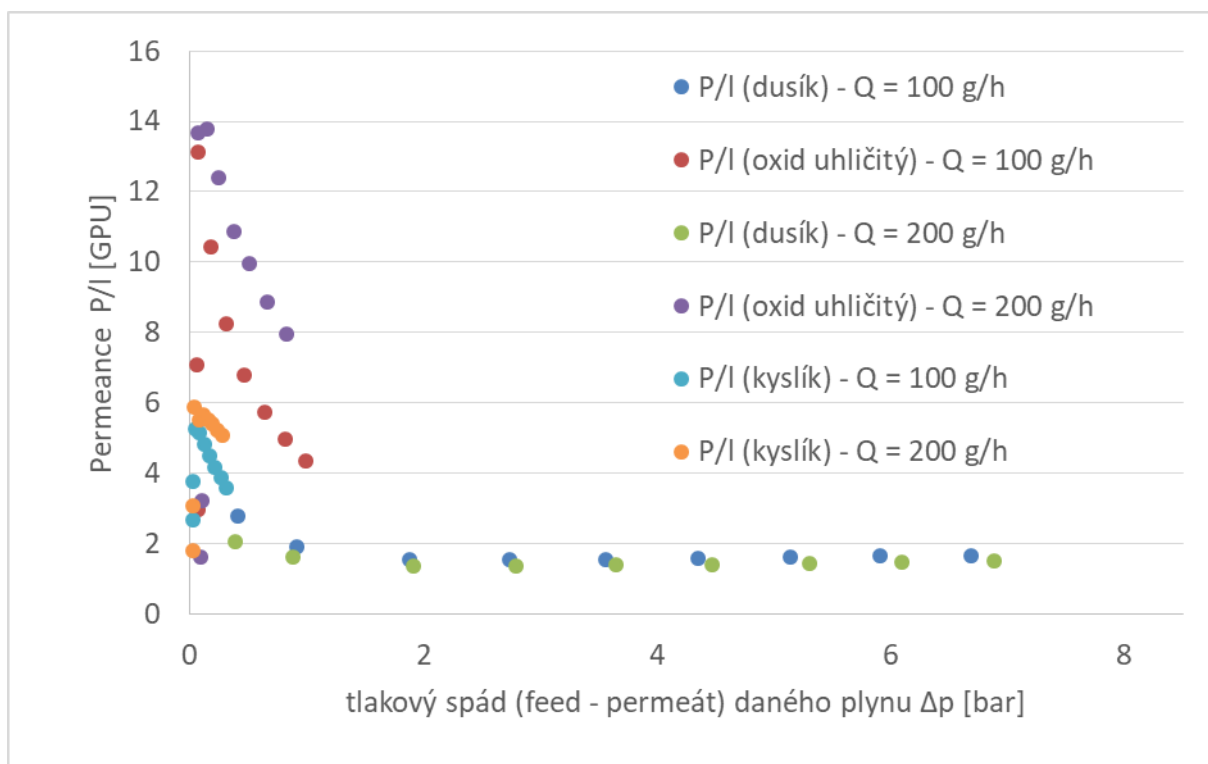
graf 20: Závislost separačního faktoru (CO₂/N₂) na permeabilitě CO₂ pro spaliny, P2-1.2 (bez nízkých průtoků)

Na následujícím grafu (graf 21) je uveden stejný typ grafu s obdobným chováním, avšak pro dvojici plynů: oxid uhličitý – kyslík. Dosahovaný separační faktor (CO_2/O_2) je nízký a pohybuje se mezi hodnotou 1 a 2. To ovšem není velký problém, protože kyslíku je v separovaném plynu málo.



graf 21: Závislosti separačního faktoru (CO_2/O_2) na permeabilitě CO_2 pro spaliny, P2-1.2 (bez nízkých průtoků)

Zbývající tři grafy se zabývají permeancí v závislosti na tlakovém spádu. Nejprve je zobrazen celkový přehled - viz graf 22, dále následuje detail grafu 22 (permeancí CO₂) – viz graf 23 a nakonec je zobrazena permeance bez malých průtoků (graf 24). Na grafech si lze prohlédnout dosahované hodnoty permeance CO₂ a porovnat je se stejnou veličinou u stejného modulu zjišťovanou během separace čistého plynu – viz graf 14. Z porovnání je patrné výrazné snížení na polovinu či méně oproti stavu při separaci čistého plynu a hlavně zcela odlišný průběh funkcí. Permeance dusíku je přibližně konstantní, avšak permeance oxidu uhličitého a kyslíku s rostoucím tlakovým spádem klesá. Toto bude pravděpodobně způsobeno ovlivněním povrchu membrány molekulami ostatních plynů, které zde v případě separace čistých plynů nebyly. Permeance kyslíku je vyšší než dusíku, avšak nižší než permeance oxidu uhličitého. Proložení bodů funkcemi (graf 24) je platné pouze pro danou část grafu a nevyjadřuje celkovou závislost. V případě počátku je pravděpodobné, že se zde závislosti lámou. Permeance CO₂ je běžně o 3 až 4 GPU vyšší u průtoku 200g/h na vstupu do modulu než v případě nižší hodnoty průtoku. U malých hodnot tlakového spádu se však tyto hodnoty vzájemně velmi blíží. Sem patří i hodnoty maximálních dosažených permeancí CO₂. Pro hmotnostní průtok na vstupu do modulu Q = 100 g/h byla dosažena permeance CO₂ až 13,12 GPU, pro Q = 200 g/h až 13,78 GPU. Přehlednější porovnání i s předchozími hodnotami při separaci čistých plynů je uvedeno v tab. 23.



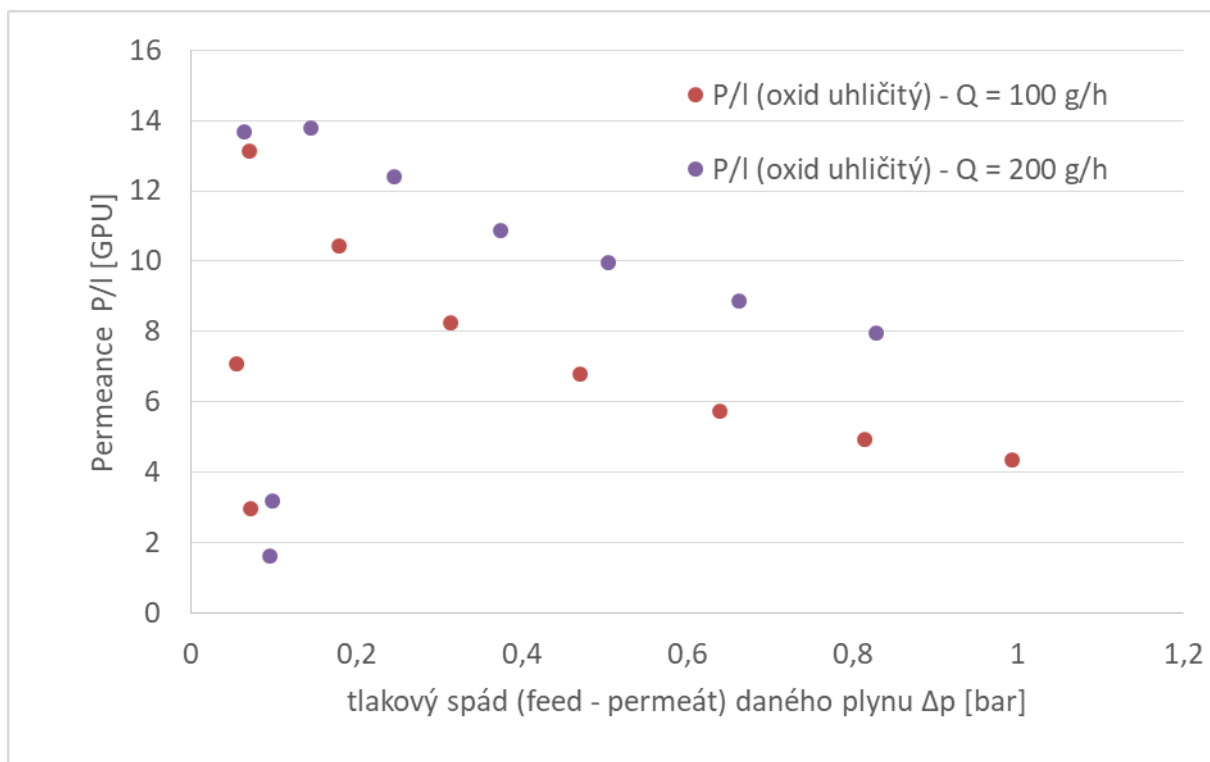
graf 22: Permeance v závislosti na tlakovém spádu (komplet)

Separace	Spalin		čistých plynů			
Modul / zdroj Další označení	P2-1.2 Q = 100 g/h	P2-1.2 Q = 200 g/h	P2-1.1	P2-1.2	[19] polyetherimid	[19] polyimid
Permeance CO ₂ [GPU]	13,12	13,78	44,05	32,09	52,5	735
Ideální selektivita (CO ₂ /N ₂) [-]			2,5	28	20	43
separační faktor (CO ₂ /N ₂) [-]	6,64	6,93				

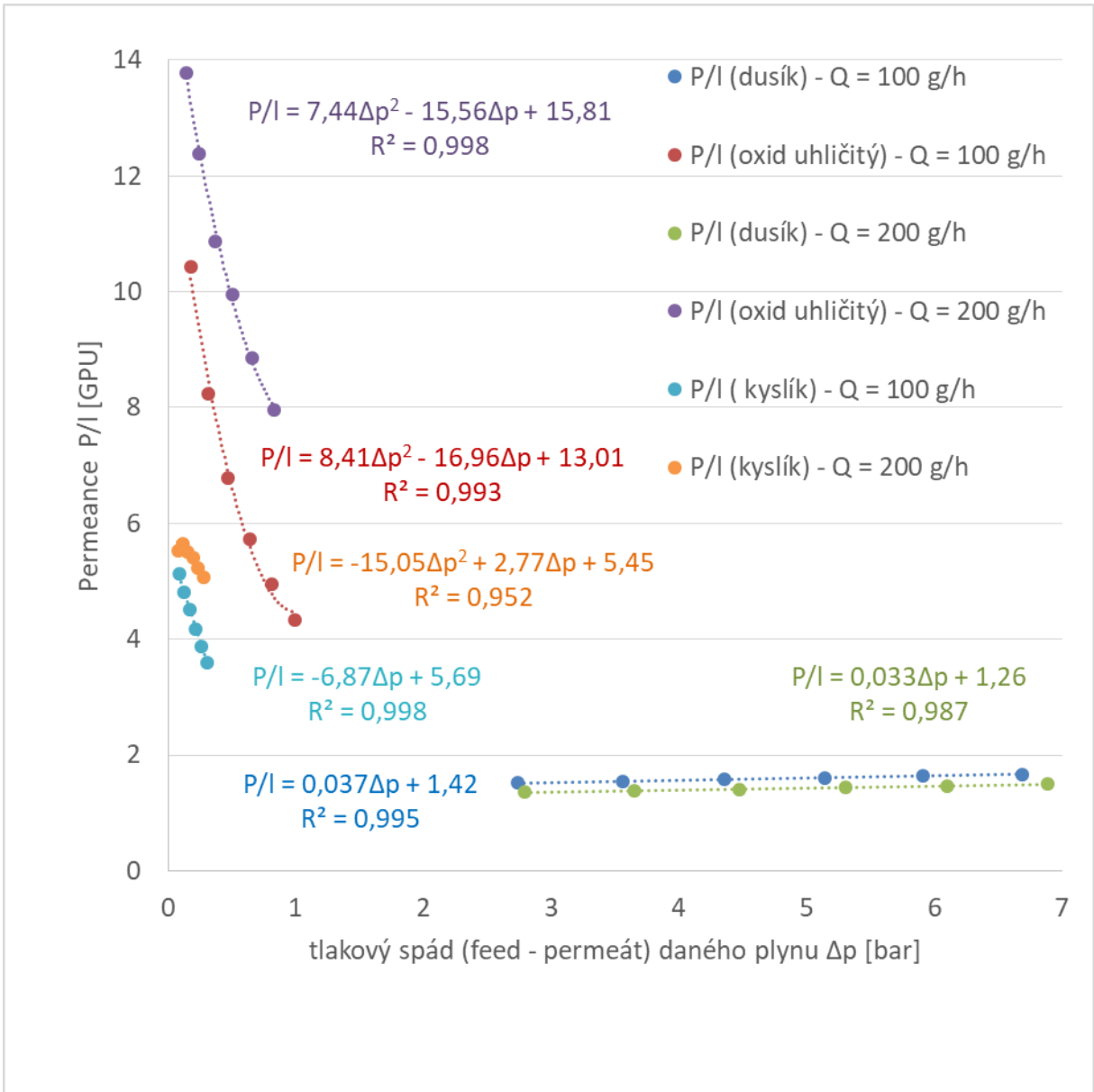
tab. 23: Porovnání dosahovaných hodnot permeabilit a selektivity

Z tab. 23 plyne, že se při separaci spalin je dosažitelná permeance CO₂ více jak dvakrát menší než při separaci čistých plynů. Ověření tohoto chování bylo vyzkoušeno i přímo během experimentu tak, že během separace čistého CO₂ byl pozorován aktuální průtok permeátu. Po přidání malého množství dusíku tento permeátový proud výrazně poklesl. Možným vysvětlením se jeví to, že molekuly dusíku dočasně zablokují část povrchu membrány pro průchod oxidu uhličitého.

Je tedy zřejmé, že se v reálném provozu při separování směsi plynů dosahuje výrazně horších parametrů, než při testování, které by probíhalo pouze na čistých plynech. Není tomu jinak i v případě selektivity. Dosahovaný separační faktor je přibližně čtyřikrát menší než dosahovaná ideální selektivita. Jedná se tedy o praktický příklad vzájemného ovlivňování složek při průchodu membránou, na kterou upozorňoval zdroj [34]. Pokles selektivity dobře odpovídá naměřenému rozsahu v práci [35].



graf 23: Permeance v závislosti na tlakovém spádu – detail grafu 22 - permeance CO₂ (komplet)



graf 24: Permeance v závislosti na tlakovém spádu (bez malých průtoků)

4 Závěr

V této práci byla vypracována rešerše, která čtenáře uvedla do produkce emisních plynů a jejich složení, čímž byl splněn bod 1) ze zadání DP.

V teoretické části pak bylo dále pojednáno o separaci plynů se zaměřením na membránovou separaci. Tímto byl splněn bod 2).

Dále pak byla provedena série experimentů s cílem vyhodnotit účinnost separace CO₂. Nejistota měření byla odhadnuta na 5,4 %. Hlavní roli hraje nejistota typu A. Při prvních experimentech bylo nejprve zjišťováno chování zcela nového zařízení a laděny nedostatky. Během této doby byly vyměněny moduly P1-1.1 a P1-1.2 za jejich nástupce P2-1.1 a P2-1.2 (viz kapitola 3.1.2), se kterými byla provedena další zkušební měření, separace čistých plynů a následně i měření modelovaných spalín, jejichž vyhodnocení a porovnání s literaturou je uvedeno v kapitolách 3.3.2 a 3.4.3. Tímto byl splněn bod 3) ze zadání DP.

Z vyhodnocení vyplývá, že pro separaci CO₂ se lépe hodí modul P2-1.2, který má více jak desetkrát vyšší ideální selektivitu (CO₂/N₂), než modul P2-1.1. Modul P2-1.2 dosahuje ideální selektivity (CO₂/N₂) až 28, čímž je ve shodě s odbornou literaturou, která uvádí pro použité materiály podobné hodnoty.

Dále pak z experimentů vyplývá, že ideální selektivita nemusí odpovídat separačnímu faktoru. Při separaci modelovaných spalín byla hodnota separačního faktoru (CO₂/N₂) téměř 7. Pokles separačního faktoru (CO₂/N₂) vůči ideální selektivě (CO₂/N₂) je přibližně čtyřnásobný, což je ve shodě se zdrojem [35]. Separační faktor (CO₂/O₂) je nízký, jeho hodnota se pohybuje mezi 1 až 2. Z důvodu malé koncentrace kyslíku ve směsi separovaného plynu to však nevedí.

Permeance CO₂ obou modulů se v případě separace směsi plynů snížila oproti separaci čistého oxidu uhličitého dvakrát až třikrát. V obou případech je však v porovnání s moderními moduly pro separaci CO₂ nízká, z energetického hlediska by byl provoz nákladný.

Testování membránových modulů je dle zkušeností z měření výrazně snazší při separaci čistých plynů. Jakmile se daný modul testuje na směsi plynů, situace se komplikuje a plyny se vzájemně ovlivňují. Na druhou stranu se testované moduly chovaly při separování směsí výrazně odlišněji, než při separaci čistých plynů, a proto je po základním testování důležité vyzkoušet i reálné chování na směsi plynů o složení, které očekáváme v dalším možném uplatnění modulu.

Zkušenosti s membránovou jednotkou RALEX GSU-LAB-200 jsou rozporuplné. Očekávání ohledně takto drahého zařízení byla vyšší. Zásadní nevýhodou zařízení je podle zkušeností umělé zvyšování hmotnostního toku permeátového proudu při vzorkování feedu – viz popis v kap. 3.2.2. Toto se jeví jako konstrukční nedostatek a řešením, které spočívá ve vypnutí vzorkování feedu, ztratí experimentátor informace o aktuálním složení tohoto proudu.

Zcela bez problémů nefungovalo ani nastavování teploty (viz kap. 3.2.2), na které se však dalo během času zvyknout. Další nevýhodou je použití cyklického měření, tj. že software ukládající data během měření po ukončení měření dané větve ukládá poslední známou měřenou hodnotu. Z tohoto důvodu je nutné měřit delší dobu a z ukládaných hodnot vybrat jen relevantní hodnoty po propláchnutí všech cest membránové jednotky, avšak je pochopitelné, že se výrobce k tomuto kroku uchýlil z důvodu finanční úspory.

Kromě zmíněných výtek však zařízení fungovalo dobře a do budoucna je možné pokračovat v experimentální práci mnoha směry. Bylo by zajímavé proměřit vlastnosti modulů detailněji, vyzkoušet nové moduly či plyny a pomocí instalovaného předeřevu plynu a vytápění modulu testovat teplotní závislosti parametrů separace.

Ve všech těchto případech by bylo výhodné nekomplikovat měření a míchat případnou požadovanou směs plynů přímo z čistých plynů. Při využití stlačeného vzduchu se vnáší nejistota složení plynu a navíc prostor pro případnou chybu při manipulaci s jednotkou.

Pro reálné využití separace spalin pomocí membránových modulů podobných testovaným, by bylo nutné spaliny výrazně ochladit téměř na pokojovou teplotu, protože testované moduly jsou velmi citlivé na vyšší teploty z důvodu použitých materiálů. Lepší variantou by bylo použití modulů z jiných materiálů, které dobře odolávají vysokým teplotám. Dále by bylo nutné ještě před samotnou separací ze spalin odstranit membránové jedy, tedy prvky a nečistoty poškozující membrány. I proto se nabízí rovnou využít některou z metod optimalizace spalování a membránovou separaci použít s výhodou pro vyšší koncentrace oxidu uhličitého – viz graf 5.

Vývoj membránových technologií postupuje rychle dopředu, a proto se očekává, že se s těmito technologiemi budeme setkávat čím dál častěji v průmyslovém využití nejen při snižování uhlíkové stopy spalin, ale zejména při snižování obsahu CO₂ v plynu a další možné široké paletě použití v potravinářství, lékařství či chemickém průmyslu. Bude vzrušující sledovat tento vývoj.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ:

- [1] Fossil CO₂ and GHG emissions of all world countries: 2019 Report. *JRC EDGAR* [online]. 2019, **2019**, 5-15 [cit. 2020-03-21]. DOI: 10.2760/687800. ISSN 1831-9424. Dostupné z: <https://edgar.jrc.ec.europa.eu/overview.php?v=booklet2019>
- [2] KIJEWSKA, Anna a Anna BLUSZCZ. Analysis of greenhouse gas emissions in the European Union member states with the use of an agglomeration algorithm. *Journal of Sustainable Mining* [online]. 2016, **15**(4), 133-142 [cit. 2019-12-26]. DOI: 10.1016/j.jsm.2017.02.001. ISSN 23003960. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2300396016300799>
- [3] KRÁTKÝ, Lukáš. CO₂ Separation Technologies From Flue Gas: Proceedings of the 22nd Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction. *PRES'19* [flash disc]. 2019, **22** [cit. 2020-03-21].
- [4] BECHNÍK, Bronislav. CCS = Separace CO₂ a jeho ukládání v geologických formacích. *Tzbinfo* [online]. 2008, 28.7.2008 [cit. 2020-03-22]. Dostupné z: <https://www.tzb-info.cz/4986-ccs-separace-co2-a-jeho-ukladani-v-geologickych-formacich>
- [5] *CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STORAGE* [online]. Velká Británie: Cambridge University Press, 2005, 24 - 29 [cit. 2020-03-22]. ISBN 13 978-0-521-86643-9. Dostupné z: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/srccs_wholereport-1.pdf
- [6] Air emissions as a percentage of total EEA-33 pollutant emissions in 2017, by sector. *European Environment Agency* [online]. Kodaň, 2019 [cit. 2020-07-24]. Dostupné z: https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/air-emissions-as-a-percentage-3#tab-chart_3
- [7] Primary energy consumption by fuel, EU-28. In: *European Environment Agency* [online]. København, 2020 [cit. 2020-07-24]. Dostupné z: https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/primary-energy-consumption-by-fuel-5#tab-chart_1
- [8] *Iontové kapaliny pro separaci oxidu uhličitého z proudu spalin* [online]. Ostrava, 2010 [cit. 2020-03-23]. Dostupné z: <https://theses.cz/id/u8vnuw/>. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství. Vedoucí práce Petr Pánek.
- [9] ZEVENHOVEN, Ron a Pia KILPINEN. *Control of pollutants in flue gases and fuel gases: Chapter 2 Flue gases and fuel gases*. Espoo, Finland: Helsinki University of Technology, 2001. ISBN 951 - 22 - 5527 - 8. Dostupné také z: <http://users.abo.fi/rzevenho/gases.PDF>

- [10] PÉREZ-CALVO, José-Francisco, Daniel SUTTER, Matteo GAZZANI a Marco MAZZOTTI. A methodology for the heuristic optimization of solvent-based CO₂ capture processes when applied to new flue gas compositions: A case study of the Chilled Ammonia Process for capture in cement plants. *Chemical Engineering Science: X* [online]. 2020 [cit. 2020-07-29]. DOI: 10.1016/j.cesx.2020.100074. ISSN 25901400. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2590140020300204>
- [11] SONG, Chunshan, Wei PAN, Srinivas T. SRIMAT, Jian ZHENG, Yan LI, Yu-He WANG, Bo-Qing XU a Qi-Ming ZHU. Tri-reforming of Methane over Ni Catalysts for CO₂ Conversion to Syngas With Desired H₂/CO Ratios Using Flue Gas of Power Plants Without CO₂ Separation. *Carbon Dioxide Utilization for Global Sustainability, Proceedings of 7th the International Conference on Carbon Dioxide Utilization* [online]. Elsevier, 2004, 2004, s. 315-322 [cit. 2020-07-29]. Studies in Surface Science and Catalysis. DOI: 10.1016/S0167-2991(04)80270-2. ISBN 9780444516008. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167299104802702>
- [12] YAN, Jin, Xiaofeng LU, Quanhai WANG, et al. Study on the influence of secondary air on the distributions of flue gas composition at the lower part of a 600 MW supercritical CFB boiler. *Fuel Processing Technology* [online]. 2019, **196** [cit. 2020-07-29]. DOI: 10.1016/j.fuproc.2019.03.028. ISSN 03783820. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382018324767>
- [13] WATSON, Frank, ed. Insight: EU carbon market stages comeback in 2018. *S&P Global Platts: Insight* [online]. Londýn: McGraw-Hill, 2018 [cit. 2020-07-23]. Dostupné z: <https://blogs.platts.com/2018/11/26/insight-eu-carbon-market-comeback-2018/>
- [14] BENSON, Sally M. a Franklin M. ORR. Carbon Dioxide Capture and Storage. *MRS Bulletin* [online]. 2008, **33**(4), 303-305 [cit. 2019-12-26]. DOI: 10.1557/mrs2008.63. ISSN 0883-7694. Dostupné z: https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0883769400004759/type/journal_article
- [15] DITL, Pavel. *Difúzně separační pochody*. Vyd. 3. Praha: Česká technika - nakladatelství ČVUT, 2008. ISBN 978-80-01-03972-4.
- [16] SONG, Chunfeng, Qingling LIU, Shuai DENG, Hailong LI a Yutaka KITAMURA. Cryogenic-based CO₂ capture technologies: State-of-the-art developments and current challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2019, **101**, 265-278 [cit. 2020-07-25]. DOI: 10.1016/j.rser.2018.11.018. ISSN 13640321. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032118307731>
- [17] MILTNER, Martin, Alexander MAKARUK a Michael HARASEK. Review on available biogas upgrading technologies and innovations towards advanced solutions. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2017, **161**, 1329-1337 [cit. 2020-07-25]. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.06.045. ISSN 09596526. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652617312143>
- [18] PALATÝ, Zdeněk a Bohumil BERNAUER. *Membránové procesy*. V Praze: Vysoká škola chemicko-technologická, 2012. ISBN 978-80-7080-808-5.

- [19] ŠÍPEK, Milan, ed. *Membránové dělení plynů a par*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 978-80-7080-864-1.
- [20] SONG, Chunfeng, Qingling LIU, Na JI, Shuai DENG, Jun ZHAO, Yang LI, Yingjin SONG a Hailong LI. Alternative pathways for efficient CO₂ capture by hybrid processes—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2018, **82**, 215-231 [cit. 2020-07-30]. DOI: 10.1016/j.rser.2017.09.040. ISSN 13640321. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032117312947>
- [21] PETER, Jakub. *Membránová separace plynů a par*. Praha: Deep Synergy, 2016. ISBN 978-80-906355-0-0.
- [22] Využití membránových procesů na čištění směsi plynů. *Ústav chemických procesů AV ČR* [online]. Praha: Laboratoř separačních procesů Eduarda Hály ÚCHOP AV ČR, 2017, 2017 [cit. 2020-03-27]. Dostupné z: <https://slideplayer.cz/slide/12153437/>
- [23] Membrane Separation Technical Analysis. *PG&E GAS R&D AND INNOVATION* [online]. 2018, , 4-17 [cit. 2020-03-27]. Dostupné z: https://www.pge.com/pge_global/common/pdfs/for-our-business-partners/interconnection-renewables/interconnections-renewables/MembraneSeparation_TechnicalAnalysis.pdf
- [24] MIKULÁŠEK, Petr. *Tlakové membránové procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013. ISBN 978-80-7080-862-7.
- [25] WANG, Lei. *Cyclic membrane gas separation processes* [online]. Lorraine, 2012 [cit. 2020-03-27]. Dostupné z: <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02074557>. Disertační práce. Université de Lorraine.
- [26] CHOI, Seung-Hak, Jeong-Hoon KIM a Yongtaek LEE. Pilot-scale multistage membrane process for the separation of CO₂ from LNG-fired flue gas. *Separation and Purification Technology* [online]. 2013, **110**, 170-180 [cit. 2020-03-27]. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.03.016. ISSN 13835866. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586613001548>
- [27] BAKER, Richard W. a Kaeid LOKHANDWALA. Natural Gas Processing with Membranes: An Overview. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2008, **47**(7), 2109-2121 [cit. 2020-07-21]. DOI: 10.1021/ie071083w. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie071083w>
- [28] KRÁTKÝ, Lukáš. *Membránová jednotka – technická specifikace: Předpokládané blokové schéma membránové jednotky*. Praha, 2020.
- [29] ŠULC, Radek. *Stavové p-V-T chování: Fyzikální chemie*. Praha, 2011. Dostupné z: https://moodle-vyuka.cvut.cz/pluginfile.php/68569/mod_resource/content/1/FCH_predn03-SCH-pVT.pdf
- [30] NOVÁK, Josef. *Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-675-3.

- [31] *Anglicko-český a česko-anglický membranologický výkladový slovník: English-Czech and Czech-English explanatory dictionary of membranology*. Editor Vlastimil KŮDELA, editor Darina BOUZKOVÁ. Česká Lípa: Česká membránová platforma, 2010. ISBN 978-80-904517-0-4.
- [32] LEE, Soonjae, Jae-Woo CHOI a Sang-Hyup LEE. Separation of greenhouse gases (SF₆, CF₄ and CO₂) in an industrial flue gas using pilot-scale membrane. *Separation and Purification Technology* [online]. 2015, **148**, 15-24 [cit. 2020-03-27]. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.04.044. ISSN 13835866. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586615002798>
- [33] MEMBRAIN S.R.O. *Operační manuál: Laboratorní jednotka membránové separace směsi plynů ralex GSU-LAB-200*. Stráž pod Ralskem, 2019.
- [34] HÁDKOVÁ, Kristýna. Membránové moduly a jejich využití pro úpravu bioplynu. In: *Energetický ústav, FS VUT Brno* [online]. Lednice, 2013 [cit. 2020-07-25]. Dostupné z: https://eu.fme.vutbr.cz/file/Sbornik-EnBio/2013/03_Hadkova.pdf
- [35] HE, Zhou a Kean WANG. The ‘ideal selectivity’ vs ‘true selectivity’ for permeation of gas mixture in nanoporous membranes. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. 2018, **323** [cit. 2020-05-05]. DOI: 10.1088/1757-899X/323/1/012002. ISSN 1757-8981. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/323/1/012002>
- [36] YAMPOLSKII, Yuri a Benny FREEMAN, ed. *Membrane Gas Separation*. West Sussex, England: John Wiley, 2010. ISBN 978-0-470-74621-9.
- [37] ZIELSKI, John Michael a DUDA, NEOGI, P., ed. *Diffusion in Polymers: Free-Volume Theory*. Missouri: University of Missouri, 1996. Dostupné také z: https://www.researchgate.net/publication/289401295_FreeVolume_Theory_in_Diffusion_in_Polymers
- [38] CUSSLER, E. L. *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. 2nd ed. New York: Cambridge University Press, c1997. ISBN 0521564778.
- [39] AOUMI, Ismaël, Alain LEDOUX, Lionel ESTEL a Soazic MARY. Pilot Plant Studies for CO₂ Capture from Waste Incinerator Flue Gas Using MEA Based Solvent. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d’IFP Energies nouvelles* [online]. 2014, **69**(6), 1091-1104 [cit. 2020-07-29]. DOI: 10.2516/ogst/2013205. ISSN 1294-4475. Dostupné z: <http://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/10.2516/ogst/2013205>
- [40] YANG, Hongqun, Zhenghe XU, Maohong FAN, Rajender GUPTA, Rachid B SLIMANE, Alan E BLAND a Ian WRIGHT. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences* [online]. 2008, **20**(1), 14-27 [cit. 2020-07-31]. DOI: 10.1016/S1001-0742(08)60002-9. ISSN 10010742. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1001074208600029>
- [41] HUANG, Jin, Jian ZOU a W. S. Winston HO. Carbon Dioxide Capture Using a CO₂ - Selective Facilitated Transport Membrane. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2008, **47**(4), 1261-1267 [cit. 2020-07-31]. DOI: 10.1021/ie070794r. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie070794r>

- [42] HUSSAIN, Arshad a May-Britt HÄGG. A feasibility study of CO₂ capture from flue gas by a facilitated transport membrane. *Journal of Membrane Science* [online]. 2010, **359**(1-2), 140-148 [cit. 2020-07-31]. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.11.035. ISSN 03767388.
Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738809008461>
- [43] DENG, Liyuan a May-Britt HÄGG. Techno-economic evaluation of biogas upgrading process using CO₂ facilitated transport membrane. *International Journal of Greenhouse Gas Control* [online]. 2010, **4**(4), 638-646 [cit. 2020-07-31]. DOI: 10.1016/j.ijggc.2009.12.013. ISSN 17505836. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1750583610000095>
- [44] BERNARDO, P., E. DRIOLI a G. GOLEMME. Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2009, **48**(10), 4638-4663 [cit. 2020-07-31]. DOI: 10.1021/ie8019032. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie8019032>
- [45] PETERS, Lars, A. HUSSAIN, M. FOLLMANN, T. MELIN a M.-B. HÄGG. CO₂ removal from natural gas by employing amine absorption and membrane technology— A technical and economical analysis. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2011, **172**(2-3), 952-960 [cit. 2020-07-31]. DOI: 10.1016/j.cej.2011.07.007. ISSN 13858947. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894711008345>
- [46] ZHANG, Xiaoyong, Haoquan HU, Yudong ZHU a Shengwei ZHU. Methanol Steam Reforming to Hydrogen in a Carbon Membrane Reactor System. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2006, **45**(24), 7997-8001 [cit. 2020-07-31]. DOI: 10.1021/ie060414m. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie060414m>
- [47] CHOI, Seung-Hak, Adele BRUNETTI, Enrico DRIOLI a Giuseppe BARBIERI. H₂ Separation From H₂/N₂ and H₂/CO Mixtures with Co-Polyimide Hollow Fiber Module. *Separation Science and Technology* [online]. 2010, **46**(1), 1-13 [cit. 2020-07-31]. DOI: 10.1080/01496395.2010.487847. ISSN 0149-6395. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01496395.2010.487847>
- [48] MARCEL, Mulder. *Basic Principles of Membrane Technology* [online]. 2. vyd. Londýn: Springer Netherlands, 1996 [cit. 2020-07-31]. ISBN 978-0-7923-4248-9. Dostupné z: <https://archive.org/details/MulderM.1996BasicPrinciplesOfMembraneTechnology2E/page/n21/mode/2up>
- [49] PERRY, John D., Kazukiyo NAGAI a William J. KOROS. Polymer Membranes for Hydrogen Separations. *MRS Bulletin* [online]. 2006, **31**(10), 745-749 [cit. 2020-07-31]. DOI: 10.1557/mrs2006.187. ISSN 0883-7694. Dostupné z: https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0883769400011349/type/journal_article
- [50] MEMBRAIN S.R.O. *Technický list: Pilotní modul pro separaci plynů P2*. Stráž pod Ralskem, 2019.

- [51] FALBO, F., F. TASSELLI, A. BRUNETTI, E. DRIOLI a G. BARBIERI. Polyimide hollow fiber membranes for CO₂ separation from wet gas mixtures. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* [online]. 2014, **31**(4), 1023-1034 [cit. 2020-03-27]. DOI: 10.1590/0104-6632.20140314s00003031. ISSN 0104-6632. Dostupné z: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322014000400020&lng=en&tlng=en

SEZNAM OBRÁZKŮ

obr. 1: označení proudů při membránové separaci	22
obr. 2: Membrány dle struktury	23
obr. 3: Rozdělení membrán	24
obr. 4: Membránové moduly	26
obr. 5: Uspořádání separace dead-end a cross-flow	28
obr. 6: Příklad uspořádání membránové technologie separace CO ₂ ze zemního plynu.....	29
obr. 7: Hybridní systém snižování koncentrace CO ₂ v zemním plynu	29
obr. 8: Zjednodušené schéma použité membránové jednotky	31
obr. 9: Rozpustně difuzní model.....	39
obr. 10: Membránová jednotka - pohled ze shora.....	45
obr. 11: Membránová jednotka - přední pohled.....	45
obr. 12: Membránová jednotka - boční pohled	46
obr. 13: úvodní obrazovka PLC panelu	49
obr. 14: Ukázka rozkolísání koncentrací při přepnutí vzorkování	54

SEZNAM TABULEK

tab. 1: Typické složení spalin energetického průmyslu – majoritní plyny.....	16
tab. 2: Typické složení spalin energetického průmyslu - znečišťující prvky	16
tab. 3: Porovnání metod separace CO ₂	20
tab. 4: Přehled procesních parametrů metod separace CO ₂	20
tab. 5: Porovnání vybraných metod hybridní separace CO ₂	21
tab. 6: Nejdůležitější polymery pro přípravu membrán	25
tab. 7: Charakteristické parametry jednotlivých typů membránových modulů.....	27
tab. 8: Permeance a selektivita polymerních membrán používaných k separaci CO ₂ ze směsi plynů	30
tab. 9: Permeabilita membrán	42
tab. 10: Selektivita membrán	43
tab. 11: Charakteristika membránových modulů.....	48
tab. 12: Provozní limity jednotky.....	50
tab. 13: Ilustrace základního zpracování hodnot	55
tab. 14: Plán experimentu - nastavované procesní parametry při měření modulu P2-1.1 (čisté plyny)	60
tab. 15: Plán experimentu - nastavované procesní parametry při měření modulu P2-1.2 (čisté plyny)	61
tab. 16: Porovnání modulů a teoretických hodnot materiálů, ze kterých jsou moduly vyrobeny	68
tab. 17: Plyny k dispozici.....	70
tab. 18: Požadované parametry spalin	71
tab. 19: Složení směsi plynů v tlakové lahvi	71
tab. 20: Iterování hmotnostního toku (iterovány zelené buňky)	72

tab. 21: Porovnání složení vstupního plynu	72
tab. 22: Plán experimentu - nastavované procesní parametry při měření modulu P2-1.2 (spaliny)	73
tab. 23: Porovnání dosahovaných hodnot permeabilit a selektivity.....	80

SEZNAM GRAFŮ

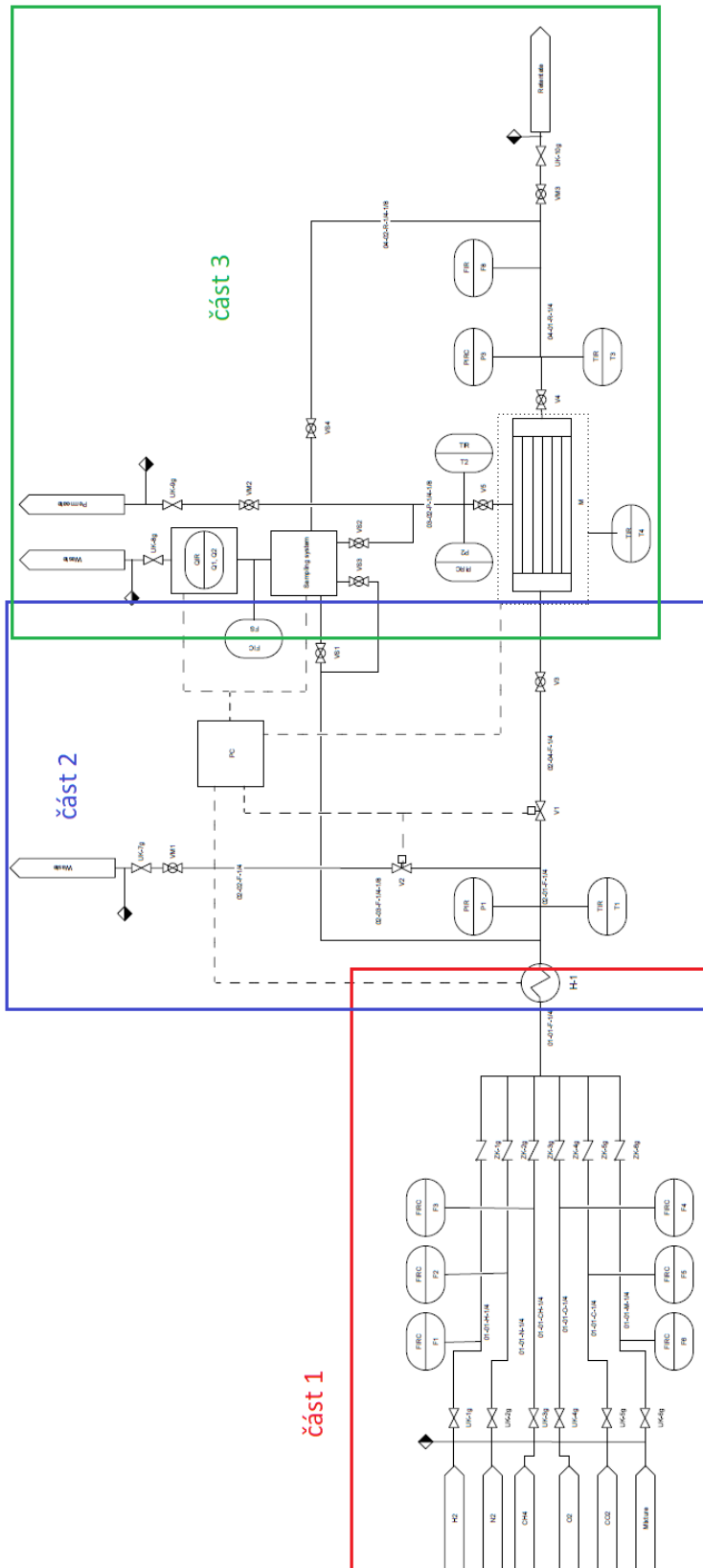
graf 1: Celkové roční emise fosilního CO ₂ pro vybrané majoritní znečišťovatele	12
graf 2: Produkce emisních plynů a dalších znečišťujících látek dle sektoru průmyslu	14
graf 3: Vývoj spotřeby primárních paliv zemí EU 28	15
graf 4: Vývoj ceny emisních povolenek v EU	17
graf 5: Porovnání konkurenceschopnosti membránových separačních procesů s aminovou absorpcí při odstraňování CO ₂	19
graf 6: Robesonův diagram pro binární směs O ₂ /N ₂	37
graf 7: Robesonův diagram pro binární směs CO ₂ /N ₂	37
graf 8: Závislost hmotnostního průtoku permeátu na hnací síle	62
graf 9: Závislost hmotnostního toku permeátu na hmotnostním toku na vstupu modulu	63
graf 10: Recovery N ₂ v závislosti na parciálním tlaku	64
graf 11: Recovery N ₂ v závislosti na velikosti feedu	65
graf 12: Recovery CO ₂ v závislosti na parciálním tlaku.....	66
graf 13: Recovery CO ₂ v závislosti na feedu	66
graf 14: Dosahované hodnoty permeancí během měření s čistými plyny.....	67
graf 15: Porovnání dosahovaných hodnot permeability a selektivity.....	69
graf 16: Závislost koncentrace CO ₂ v permeátu na recovery CO ₂ (komplet)	75
graf 17: Koncentrace CO ₂ v permeátu v závislosti na CO ₂ recovery (bez malých průtoků)	75
graf 18: Závislost hmotnostního průtoku permeátu na tlakovém spádu (komplet).....	76
graf 19: Závislost separačního faktoru (CO ₂ /N ₂) na permeabilitě CO ₂ pro spaliny, P2-1.2 (komplet)	77
graf 20: Závislost separačního faktoru (CO ₂ /N ₂) na permeabilitě CO ₂ pro spaliny, P2-1.2 (bez nízkých průtoků)	77
graf 21: Závislosti separačního faktoru (CO ₂ /O ₂) na permeabilitě CO ₂ pro spaliny, P2-1.2 (bez nízkých průtoků)	78
graf 22: Permeance v závislosti na tlakovém spádu (komplet).....	79
graf 23: Permeance v závislosti na tlakovém spádu – detail grafu 22 - permeance CO ₂ (komplet)	80
graf 24: Permeance v závislosti na tlakovém spádu (bez malých průtoků)	81

SEZNAM PŘÍLOH

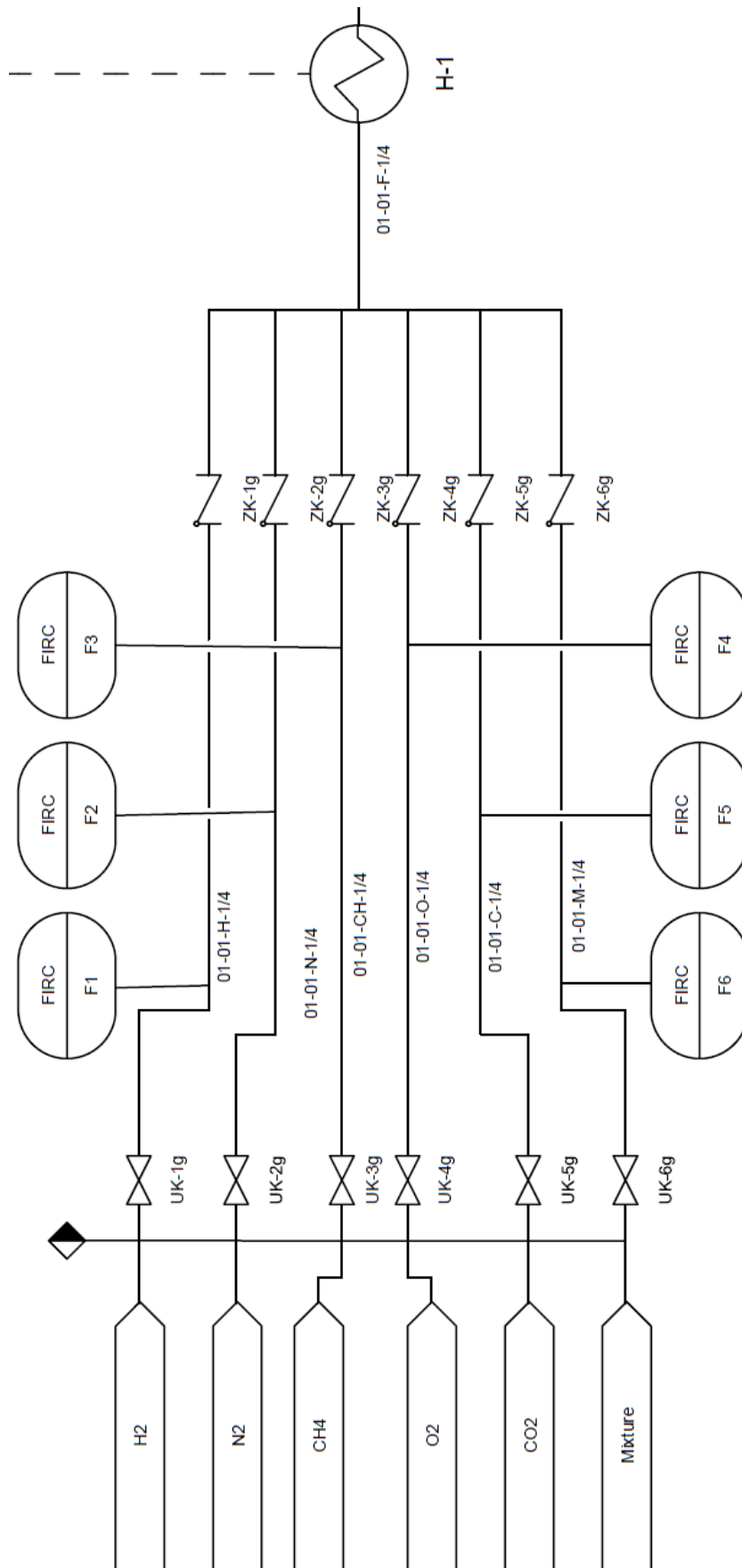
Příloha 1: PID Membránové jednotky (celkový přehled)	93
Příloha 2: PID Membránové jednotky (část 1)	94
Příloha 3: PID Membránové jednotky (část 2)	95
Příloha 4: PID Membránové jednotky (část 3)	96

PŘÍLOHY

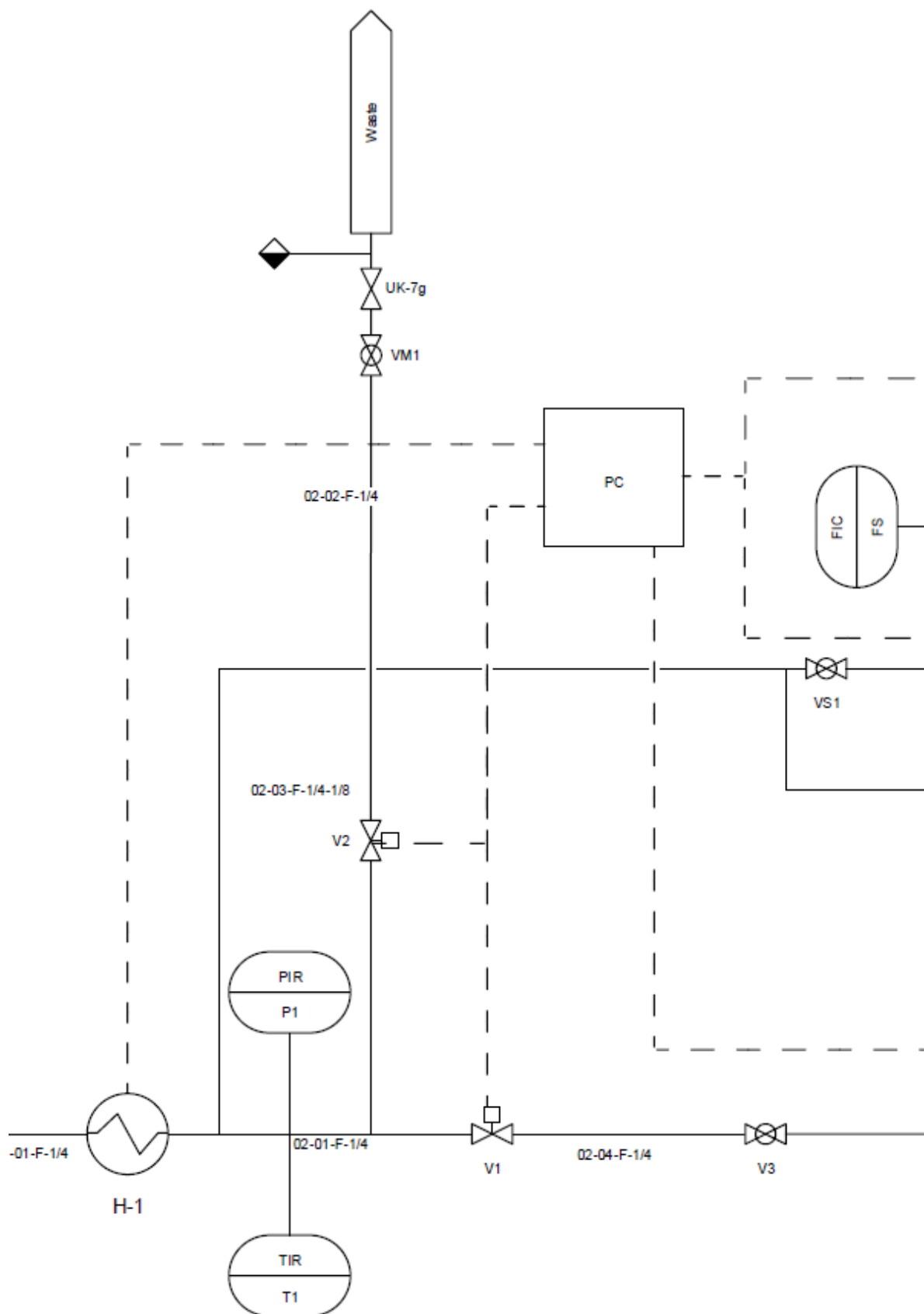
Ostatní přílohy, na které bylo poukazováno v textu DP, jsou umístěny na příloženém CD.



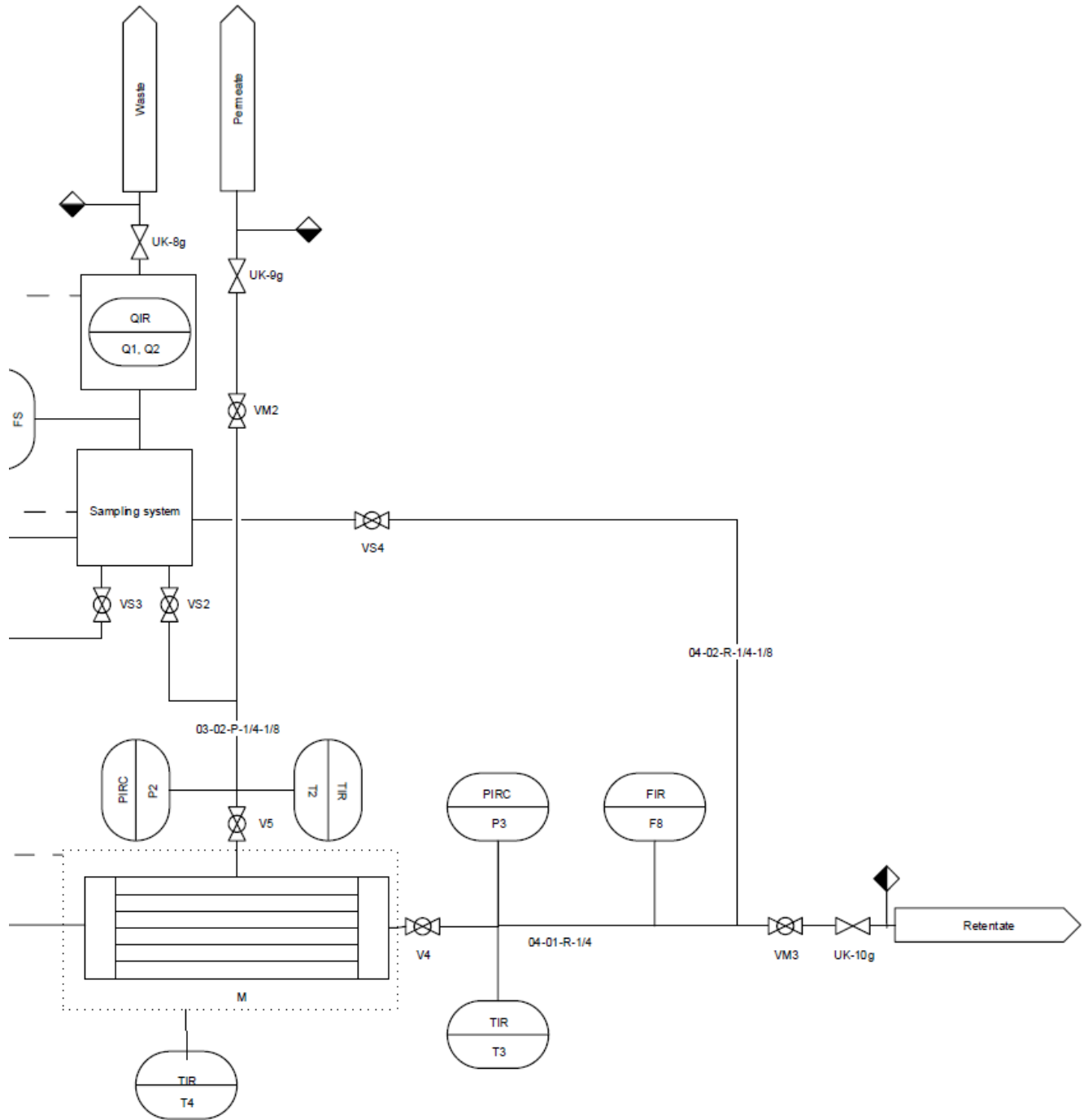
Příloha 1: PID Membránové jednotky (celkový přehled) [21]



Příloha 2: PID Membránové jednotky (část 1) [21]



Příloha 3: PID Membránové jednotky (část 2) [21]



Příloha 4: PID Membránové jednotky (část 3) [21]