

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE  
FAKULTA STROJNÍ  
ÚSTAV PROCESNÍ A ZPRACOVATELSKÉ TECHNIKY

**ZPŮSOBY SEPARACE CO<sub>2</sub>**  
**METHODS FOR CO<sub>2</sub> SEPARATION**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2019

Bc. STANISLAV VIKTORA

## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Viktora** Jméno: **Stanislav** Osobní číslo: **423335**  
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:

**Způsoby separace CO<sub>2</sub>**

Název diplomové práce anglicky:

**Methods for CO<sub>2</sub> separation**

Pokyny pro vypracování:

Vypracujte literární rešerši se zaměřením na způsoby separace CO<sub>2</sub> ze spalin nebo syntézního plynu pro jeho další využití. Při rešerši se zaměřte na absorpční separaci, používané absorbenty, potřebné výpočtové parametry, aparátová zapojení, stávající stav řešení.

Na základě poznatků z rešerše:

\* Navrhněte výpočtové/simulační schéma a výpočtové parametry.

\* Proveďte základní bilanční výpočty hmoty a tepla pomocí zvoleného simulačního programu pro různé provozní stavy.

\* Na základě dostupných dat proveďte odhad provozních nákladů na separaci.

Seznam doporučené literatury:

Podle doporučení vedoucího práce.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

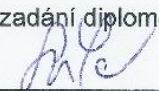
**doc. Ing. Radek Šulc, Ph.D., ústav procesní a zpracovatelské techniky FS**

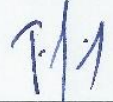
Jméno a pracoviště druhého(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: **23.04.2019**

Termín odevzdání diplomové práce: **07.06.2019**

Platnost zadání diplomové práce: \_\_\_\_\_

  
\_\_\_\_\_  
doc. Ing. Radek Šulc, Ph.D.  
podpis vedoucí(ho) práce

  
\_\_\_\_\_  
prof. Ing. Tomáš Jirbut, Ph.D.  
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

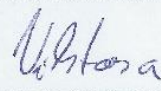
  
\_\_\_\_\_  
prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.  
podpis děkana(ky)

## 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.

**30-04-2019**

\_\_\_\_\_  
Datum převzetí zadání

  
\_\_\_\_\_  
Podpis studenta

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

V Praze dne .....

.....

Jméno a příjmení

# **Poděkování**

Rád bych poděkoval všem, kteří mi pomáhali při vzniku této práce. Především svému vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Radkovi Šulcovi Ph.D. za pomoc, cenné rady a věcné připomínky při zpracování této práce. Dále pak rodině za podporu a trpělivost při studiu.

# Anotační list

<b>Jméno autora:</b>	Stanislav
<b>Příjmení autora:</b>	Viktora
<b>Název práce česky:</b>	Způsoby separace CO <sub>2</sub>
<b>Název práce anglicky:</b>	Methods for CO <sub>2</sub> separation
<b>Rozsah práce:</b>	počet stran: 84 počet obrázků: 17 počet tabulek: 15 počet příloh: 1
<b>Akademický rok:</b>	2018/2019
<b>Jazyk práce:</b>	český
<b>Ústav:</b>	Ústav Procesní technika (39097012)
<b>Studijní program:</b>	Strojní inženýrství (N2301)
<b>Vedoucí práce:</b>	doc. Ing. Radek Šulc Ph.D.
<b>Klíčová slova:</b>	CO <sub>2</sub> , separace, MEA, CCS, Aspen Plus, simulace
<b>Main words:</b>	CO <sub>2</sub> , separation, MEA, CCS, Aspen Plus, simulation
<b>Anotace česky:</b>	Tato diplomová práce se zabývá způsoby separace CO <sub>2</sub> . Popisuje možné kroky ke snížení produkce CO <sub>2</sub> do atmosféry v rámci technologie zachycení, a uložení nebo dalšího využití CO <sub>2</sub> . Výpočetní část je zaměřena na simulační model chemické absorpce CO <sub>2</sub> , která by následovala po spalování uhlí. Výpočetní část je rozdělena na studium různých procesních podmínek různé procesní podmínky a jejich vlivy, dále práce obsahuje ekonomický odhad provozních nákladů.
<b>Abstract:</b>	This diploma thesis focuses by means of CO <sub>2</sub> separation. It describes the possible steps to decrease CO <sub>2</sub> production into the atmosphere using the Carbon Capture and Storage and Utilization technology. The computational part is focused on simulation model of chemical absorption of CO <sub>2</sub> , that would follow the burning of coal. The calculation part is focused on the study of various process conditions and their effects, further the work contains an economic estimate of operating costs.

# Obsah

1	Úvod .....	8
2	Literární rešerše .....	9
2.1	Možné cesty .....	9
2.2	Technologie Carbon capture and storage (CCS).....	10
2.2.1	Dnešní stav CCS .....	10
2.2.2	Komerční projekty CCS v současnosti .....	12
2.3	Možnosti separace CO <sub>2</sub> v energetice.....	12
2.3.1	Separace CO <sub>2</sub> po spalování (post-combustion) .....	14
2.3.2	Separace CO <sub>2</sub> před spalování (pre-combustion).....	15
2.3.3	Separace CO <sub>2</sub> při spalování v kyslíkaté atm. (Oxy-fuel combustion) .....	17
2.4	Metody separace CO <sub>2</sub> ze spalin.....	19
2.4.1	Separace pomocí absorpce .....	19
2.4.2	Fyzikální absorpce .....	20
2.4.3	Chemická absorpce .....	21
2.4.4	Membránová separace CO <sub>2</sub> .....	24
2.4.5	Separace pomocí adsorpce.....	25
2.4.6	Kryogenní separace CO <sub>2</sub> .....	26
3	Výpočet.....	27
3.1	Simulační model.....	27
3.1.1	Popis linky v modelu .....	27
3.1.2	Práce v simulačním programu .....	30
3.1.3	Vlastnosti modelu .....	31
3.1.4	Nastavení properties .....	31
3.1.5	Nastavení Simulace.....	33
3.1.6	Validace simulačního modelu.....	40

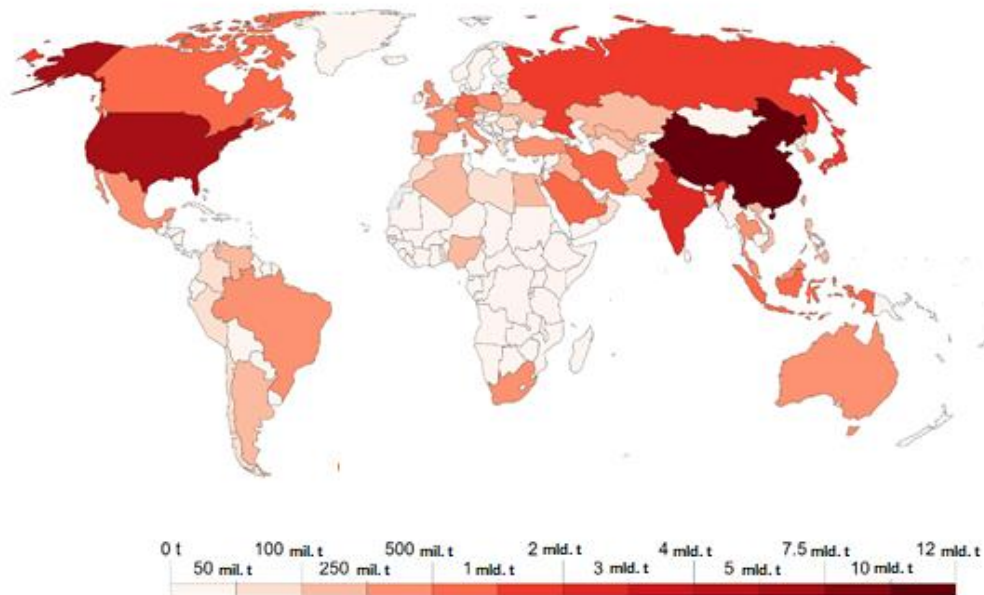
3.2	Výsledky simulace .....	42
3.3	Vliv modelu Rate-based vs Equilibrium .....	48
3.4	Vliv výkonu vařáku.....	57
3.5	Vliv kondenzační teploty .....	63
3.6	Vliv počet pater kolon.....	64
3.7	Provozní náklady na separaci.....	65
3.7.1	Provozní náklady na energie a média .....	66
3.7.2	Provozní náklady včetně nákladů na emise .....	72
4	Závěr.....	74
5	Seznamy .....	76
5.1	Seznam symbolů .....	76
5.2	Seznam zkratk .....	77
5.3	Seznam tabulek .....	78
5.4	Seznam obrázků .....	79
5.5	Seznam grafů.....	80
5.6	Seznam zdrojů.....	81

# 1 Úvod

Všechny uhlíkaté látky produkují při spalování oxid uhličitý. Jedná se o jediný polutant, který příroda dokáže sama zpracovat či recyklovat, například pro výstavbu těl rostlin, uhelné sloje, ložiska ropy a zemního plynu. Avšak využívání fosilních paliv lidskou aktivitou, způsobuje vznik nepřiměřeného množství CO<sub>2</sub> v atmosféře, se kterým už si příroda sama neporadí.

Oxid uhličitý neboli CO<sub>2</sub> je plyn, který je v dnešní době nejvíce skloňován s dopravním a energetickým průmyslem a jejich dopadu na životní prostředí. Existují teorie, nebo vědecké studie, které tvrdí že oxid uhličitý se aktivně podílí na vzniku skleníkového efektu. [1]

Osmdesát procent produkované energie je získáno díky spalování fosilních paliv. Od začátku průmyslové energie stoupla koncentrace CO<sub>2</sub> ve vzduchu z 280ppm na 400ppm (březen 2015). V současné době vzniká 42 % CO<sub>2</sub> emisí z produkce elektřiny a tepla. Jedná se o 37 giga tun CO<sub>2</sub> ročně na kterém se nejvíce podílí Čína, USA a Rusko. Světové rozdělení produkovaného CO<sub>2</sub> je graficky prezentováno na Obr. 1. [9] [10]



Obr. 1: Světová produkce CO<sub>2</sub> [11]

V České Republice vypouští energetický průmysl desítky milionu tun CO<sub>2</sub> za rok. Například jen Počeradská uhelná elektrárna produkuje přibližně 12 000 tun CO<sub>2</sub> za den. Ať už CO<sub>2</sub> způsobuje globální oteplování nebo ne, tak jeho produkce lidmi je nadměrná a je potřeba ji omezit. [14]



# 2 Literární řešení

## 2.1 Možné cesty

V energetickém průmyslu lze definovat tři základní možnosti, jak se vypořádat a omezit produkci CO<sub>2</sub>. [6]

- **Spalovat méně uhlí.**

Teoreticky to lze dosáhnout snížením poptávky po elektřině a nahrazením uhlí jinými palivy nebo obnovitelnými zdroji. V praxi se jedná o velmi obtížné řešení, jelikož spalování uhlí je poměrně nenákladné. Přestože je zde obava ze změn klimatu, tak se v globálním měřítku spoléhá na uhelné elektrárny jako primární zdroj energie. V celosvětových energetických systémech neexistuje jiná alternativa, která by tak dobře nahradila uhelné elektrárny po stránce adaptivní, energetické i ekonomické. [6]

- **Zvýšit účinnost uhelných elektráren.**

Další možností je zvýšit efektivitu uhelných elektráren, avšak i při intenzivním výzkumu, lze snížit emise maximálně o 10-20 %. Určitě se jedná o pozitivní krok, který by se však mohl stát nedostatečným pro vývoj uhelné elektrárny s téměř nulovými emisemi, které může vyžadovat budoucí energetická politika. [6]

- **Carbon capture and storage (CCS), neboli zachycení a uložení CO<sub>2</sub>.**

Zachytávání a skladování CO<sub>2</sub> (CSS) je prozatím jedinou cestou, která umožní lidem nadále využívat spalovacích elektráren k získávání energie. Tato metoda může být přinejmenším přemostující strategií, která nám poskytne čas pro výzkum jiných způsobů k produkci energie nebo využití CO<sub>2</sub>. [6]

- **Technologie CCU (Carbon capture and utilization - zachycení a využití CO<sub>2</sub>).**

Dalším krokem je využití zachyceného CO<sub>2</sub> pro výrobu nejrůznějších chemikálií. V podstatě se jedná o rozšíření v současnosti již existujících závodů či zařízení v chemickém či potravinářském průmyslu, která využívají CO<sub>2</sub> pro výrobu např. hnojiv, amoniaku, atd. o další vyráběné látky. V současnosti lze již nalézt projekty, které využívají CO<sub>2</sub> odseparované z plynů elektráren. [6]

## 2.2 Technologie Carbon capture and storage (CCS)

### 2.2.1 Dnešní stav CCS

Očekává se, že zachycování a ukládání uhlíku bude hrát důležitou roli při určování cílů světových konferencí týkajících se světového klimatu. Existuje sada technologií, která byla či jsou vyvíjena speciálně pro zachycení, přepravu, skladování a využití CO<sub>2</sub>, nebo jsou převzata z jiných průmyslových odvětví.

Vývoj technologie probíhá v několika stupních – viz Obr. 2 [12]: 1) návrh konceptu technologie (TRL1) a jeho detailní formulace (TRL2), 2) Otestování konceptu (TRL3), 4) zařízení v laboratorním měřítku (TRL4), 5) zařízení v pilotním měřítku (TRL5), 6) demonstrační zařízení (TRL7) a 7) a nakonec komerční zařízení (TRL9). [12]

Přehled jednotlivých technologií pro CCS v různých stadiích vývoje je prezentován na obr. 2 dle [12]. Z přehledu vyplývá, že v současnosti je většina technologií potřebných pro CCS v oblasti TRL 3, TRL 6 a TRL 7. Technologie v okolí TRL 3 vyžadují další financování výzkumu, zatímco technologie v rámci TRL 5 až TRL 7 vyžadují krom významných investic i komerční potenciál. [12]

Návrh konceptu	Detailní formulace	Otestování konceptu	Laboratorní prototyp	Projekt laboratorního měřítka	Pilotní zařízení	Předvedení	Komer. požadavky na zlepšení	Komerční užití
TRL1	TRL2	TRL3	TRL4	TRL5	TRL6	TRL7	TRL8	TRL9
		Po spalování (iontové kapaliny)			Polymerní membrány	Před spalování IGCC + CCS		Po spalování amoniak
	Uložení do oceánu			Vodíková separace (membány)	Po spalování (dvoufázová rozpouštědla)	Oxyfuel uhelné elektrárny		Před spalování (zemní plyn)
		Před spalováním (nízká teplota)			Chemické spalování ve smyčce	Po spalování adsorpce		Přeprava (na břehu, na moři)
			Kyslíkaté spalování plynová turbína		Smyčka uhličitanu vápeného	Zachycení ze vzduchu		Lodní přeprava
		Uložení do minerálů			Využití CO <sub>2</sub> (jiné než EOR)	Vyčerpaná ropná a plynová pole		Solný formace
								CO <sub>2</sub> - EOR (ropný průmysl)

Zachycení

Převoz

Uložení

Využití

Obr. 2: Stupně vývoje s ukázkou technologie [12]

Po ekonomické stránce je klíčovým faktorem už samotná separace. Ze všech průmyslových odvětvích je energetický průmysl nejcitlivější na náklady. V případě energetických provozů s uhelnými bloky průmyslových rozměrů separace velmi významně prodražuje výrobu a navyšuje cenu energie.

Transport a ukládání CO<sub>2</sub> jsou ekonomicky zvládnutelné, pokud lze získat nějakou další přidanou hodnotu. Typickým příkladem je využití separovaného CO<sub>2</sub> pro zvýšení výtěžnosti ropných nebo plynových ložisek, tzv. EOR (Enhanced Oil Recovery) a EGR (Enhanced Gas Recovery).

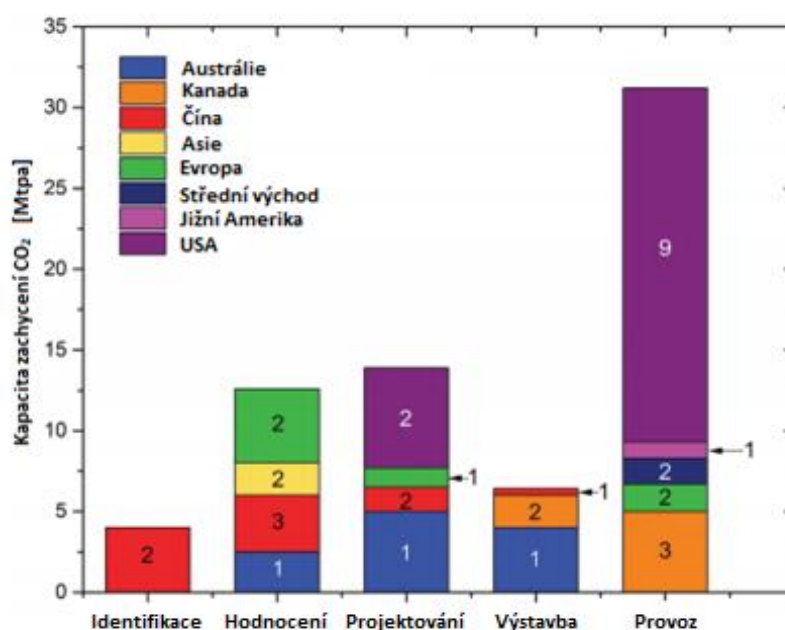
Záměr zachytávat CO<sub>2</sub> z kouřových plynů elektráren nevznikl ze strachu o změně klimatu, ale při úvahách jak, zvýšit produktivitu a výtěžnost ropných a plynových ložisek, kdy se plánovalo CO<sub>2</sub> vstříkovat do ložisek a vytlačit tím ropu či zemní plyn. Díky tomu je již vystavěno přes 6500 km potrubí určeného pro přepravu CO<sub>2</sub> po celém světě. Většina z nich je spojena s lepší výtěžností ropných ložisek v USA. Dále se CO<sub>2</sub> přepravuje loděmi. S ohledem na komerční využití těchto technologií jsou tyto technologie již zařazeny do skupiny TRL 9. [12]

Několik komerčních zařízení zachytávajících CO<sub>2</sub> z kouřových plynů elektráren vzniklo již dříve v minulosti v USA, ale při poklesu ceny ropy v osmdesátých letech minulého století, se jejich provoz nevyplatil a tato zařízení byla uzavřena. Jeden z mála fungujících projektů, který se udržel v USA v provozu od sedmdesátých let, je Minerals v Searles Valley, který využívá zachyceného CO<sub>2</sub> pro proces výroby uhličitanu sodného. [2][3][4].

Potenciál CCS včetně současného stavu je uveden pro vybrané kontinenty a země na obr. 3. Bui M. a kolektiv [12] uvádí, že v současnosti jsou největší kapacity v USA. Century Plant zachycuje 8,4 milionů tun CO<sub>2</sub> ročně, zařízení na zpracování plynu Shute Creek zachycuje 7 Mt CO<sub>2</sub> za rok. Úspěch těchto projektů není dán jen podporou státu, ale jejich úspěch je dán především geologickou formací příznivým pro zachycení CO<sub>2</sub>. [12]

## 2.2.2 Komerční projekty CCS v současnosti

Na světě je 37 (viz Obr. 3) velkých komerčních projektů v různých fázích. Z těchto 37 projektů je spuštěno 17 projektů, další 4 jsou ve výstavbě a zbytek v různých fázích vývoje. Ze spuštěných 17 projektů je 13 projektů zaměřeno na využití CO<sub>2</sub> pro zvýšení výtěžnosti ropných ložisek. Pro příklad se dají uvést Kemper County a Petra Nova, kde se zachycené CO<sub>2</sub> stlačí a pomocí potrubí odvádí k patřičným EOR projektům. Na rozdíl od toho EGR projekty jsou teprve v demonstrační fázi (TRL 7). Pro uskladnění CO<sub>2</sub> běží projekty Sleipner CO<sub>2</sub> Storage, Snøhvit CO<sub>2</sub> Storage and Quest. Oceánské zásobníky a zásobníky v horninách jsou stále v raných fázích vývoje. [3][12]



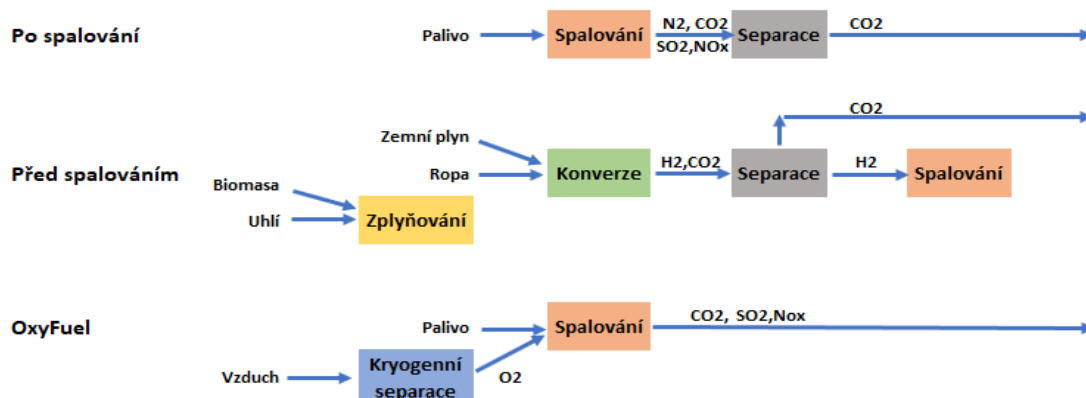
Obr. 3: Kapacita zachycení CO<sub>2</sub> ve světě (číslo značí počet projektů) [12]

## 2.3 Možnosti separace CO<sub>2</sub> v energetice

V dnešní době se uvažují tři základní přístupy k separaci CO<sub>2</sub> z elektrárenských provozů:

- Separace CO<sub>2</sub> po procesu spalování (tzv. post-combustion)
- Separace CO<sub>2</sub> před procesem spalování (tzv. pre-combustion)
- Separace CO<sub>2</sub> po spalování v kyslíkové atmosféře bez přítomnosti dusíku (tzv. Oxy-Fuel combustion) [1]

Na Obr. 4 jsou jednotlivé postupy schematicky popsány.



Obr. 4: Možnosti separace CO<sub>2</sub> v energetice: základní přístupy [1]

Typické složení spalin v závislosti na způsobu separace CO<sub>2</sub> je uvedeno v Tabulce 1.

Z hlediska stávajících spalovacích elektráren je po technologické stránce nejjednodušší přístup separace CO<sub>2</sub> po spalování, kdy je možno technologii v různých modifikacích připojit ke stávající elektrárně. Tento přístup má však některé nevýhody, které budou diskutovány v další části textu.

Další způsoby již vyžadují podstatně větší zásahy, resp. vyžadují v podstatě výstavbu zcela nového výrobního provozu.

Sloučeniny	Po spalování		Před spalováním		Oxyfuel
	Zemní plyn	Uhlí	Zemní plyn	Uhlí	Čištění vzduchu
CO <sub>2</sub>	3-9%	13-15%	15-25%	26-34%	400 ppm
N <sub>2</sub>	70-76%	73-77%	Trace	0.3-2.2%	78%
H <sub>2</sub> O	7-18%	5-7%	-	18-38%	-
H <sub>2</sub>	-	-	70-80%	35-45%	0.5 ppm
CH <sub>4</sub>	-	-	3-6%	-	-
O <sub>2</sub>	2-15%	3-4%	-	-	21%
H <sub>2</sub> S	-	-	Trace	0.1-0.2%	-
SO <sub>2</sub>	-	800 ppm	-	-	-
SO <sub>3</sub>	-	10 ppm	-	-	-
HCl	-	100 ppm	-	-	-
Hg	-	1 ppb	-	-	-
CO	200-300 ppm	20-50 ppm	1-3%	0.5-0.6%	-
NO <sub>x</sub>	10-300 ppm	500 ppm	-	-	0.3 ppm
Ne	-	-	-	-	18 ppm
Kr	-	-	-	-	1 ppm
Xe	-	-	-	-	0.087 ppm
Ar	-	-	-	0.04%	0.9%
Teplota	40-75 °C	40-75 °C	40 °C	40 °C	25 °C
Tlak	1 bar	1 bar	5-40 bar	5-40 bar	1 atm

Tabulka 1: Typické složení plynu pro tři základní přístupy k separaci CO<sub>2</sub> z elektrárenských provozů (zpracováno dle [9])

### 2.3.1 Separace CO<sub>2</sub> po spalování (post-combustion)

Separaci CO<sub>2</sub> po spalování je možné realizovat i postavených elektrárn (uhelných, plynových i olejových), jelikož nezasahuje tolik do procesu výroby elektřiny. Při snaze snížení emisí proto nemusí docházet ke složité úpravě procesních zařízení a procesních parametrů. Elektrárna může nezávisle fungovat a separační proces neovlivňuje její fungování a správný chod. Schéma separace CO<sub>2</sub> po spalování je prezentováno na Obr. 5.



Obr. 5: Schéma separace CO<sub>2</sub> po spalování (post-combustion) [5]

Vzhledem k tomu, že ke spalování dochází nejčastěji za atmosférických podmínek, je koncentrace CO<sub>2</sub> ve spalinách od 13 % obj. v závislosti na použitém palivu. V případě kombinovaného paroplynového cyklu jsou koncentrace CO<sub>2</sub> ještě nižší, cca od 3 % do 9 %. Takto nízké koncentrace CO<sub>2</sub> znamenají malou hnací sílu pro separaci CO<sub>2</sub> a následně velké objemy aparátů. Dalším problémem je, že průtok kouřových plynů je obvykle 5 až 10krát větší než toky, které se běžně zpracovávají v plynárenském a chemickém průmyslu na známých technologiích. Zvýšení hnací síly, např. zvýšením tlaku spalin, vyžadují velké množství energie pro kompresi. [1][2][6][15]

Tyto faktory způsobují vysoké náklady na separaci a výroba energie za těchto podmínek se stává neekonomickou.

V případě separace po spalování se za nejvhodnější metodu v současnosti považuje chemická absorpce pomocí rozpouštědel na bázi aminů. [1][2][6][15]

## Výhody a nevýhody separace po spalování [1][2][6][15]

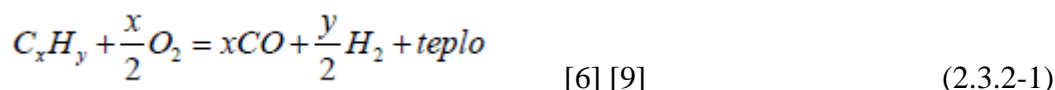
+ některé starší elektrárny	-provozní náklady
+ neomezení provozu	-energetická náročnost
+ zkušenosti z ropného průmyslu a potravinářství	

V této oblasti se výzkum a vývoj zaměřuje na pokročilé absorbery, adsorbéry a membránové systémy. Navíc jsou zkoumány nové hybridní technologie, které kombinují atributy z více klíčových technologií. [1][2][6][15]

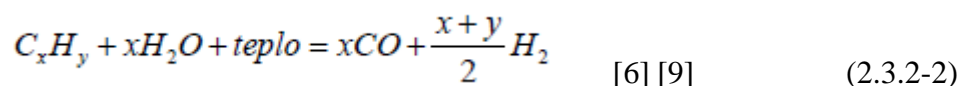
### 2.3.2 Separace CO<sub>2</sub> před spalování (pre-combustion)

V případě tohoto způsobu separace CO<sub>2</sub> je před vlastní spalovací proces předřazen zplyňovací proces. Jako zplyňovací médium se používá vzduch nebo směs páry a kyslíku.

Vzhledem k podstechiometrickému množství kyslíku dochází pouze k částečné oxidaci paliva za vzniku vodíku a oxidu uhelnatého dle rovnice:

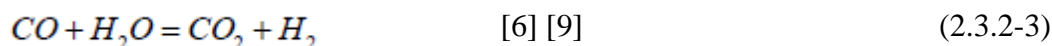


V případě použití směsi vodní páry s kyslíkem navíc dochází k rozkladu vodní parou dle rovnice:



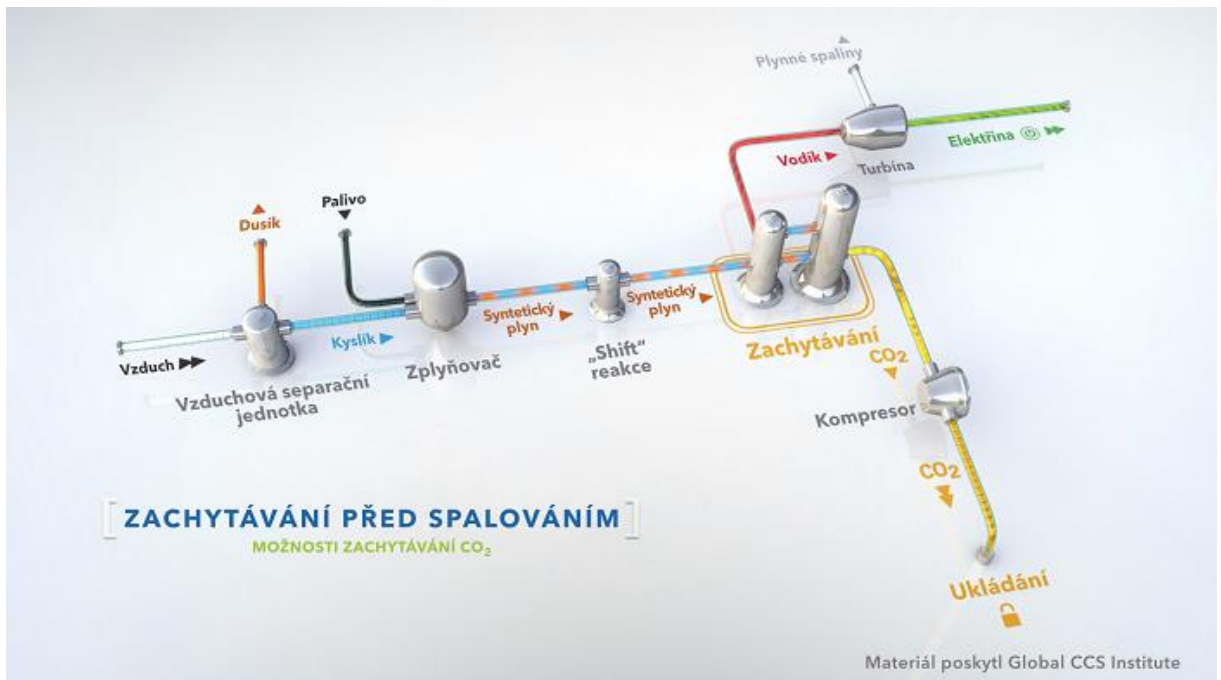
Vzhledem k tomu, že reakce je endotermická, je nutno během reakce dodávat teplo. Teplo potřebné pro reakci se získá z částečné oxidace paliva, která je exotermická.

Vznikne tzv. syntetický plyn skládající se převážně z H<sub>2</sub>, CO a CO<sub>2</sub>. Vzniklý oxid uhelnatý se odstraňuje pomocí tzv. shift reakce:



kdy oxid uhelnatý zreaguje s vodní parou za vzniku směs o obsahu H<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub>. Reakce probíhá za přítomnosti katalyzátoru FeO a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a při teplotě cca 450°C. Při reakci se zároveň směs obohatí o další množství vodíku. Syntézní plyn tak obsahuje cca 34-35% vodíku, 26-34 % CO<sub>2</sub> a dále vodní páru, dusík a nepatrné množství CO, COS a H<sub>2</sub>S. Následně se odstraní pomocí stávajících technologií voda a dále CO<sub>2</sub>. Díky vyšším tlakům (5-40 barů) a koncentraci CO<sub>2</sub> okolo 34% je odstranění CO<sub>2</sub> jednodušší než v případě separace CO<sub>2</sub> po spalování. Zbylý vodík je veden dále do energetické části procesu a použit pro výrobu elektrické energie v paroplynovém cyklu. [6] [9]

Schéma separace CO<sub>2</sub> před spalováním je prezentován na Obr. 6.



Obr. 6: Schéma separace CO<sub>2</sub> před spalování (pre-combustion) [5]

Doporučovanou metodou separace CO<sub>2</sub> z takto vzniklého syntézního plynu je metoda fyzikální absorpce Selexol.

Zařízení nutná k separaci CO<sub>2</sub> před spalování jsou již dnes běžně k vidění v průmyslových odvětvích, jejich využití je často spojeno s kombinovaným paroplynovým cyklem. Větší problém této metody je účinnost a použití „vodíkových turbín“, kde se dnes setkáme s maximální koncentrací vodíku 50 %. Další možností je využití čistého vodíku pro výrobu elektřiny v palivových článcích nebo jako zdroje energie v jiných procesech nebo jako reagentu v chemickém průmyslu. [1][3][6][15]

### Výhody a nevýhody separace před spalováním [1][3][6][15]

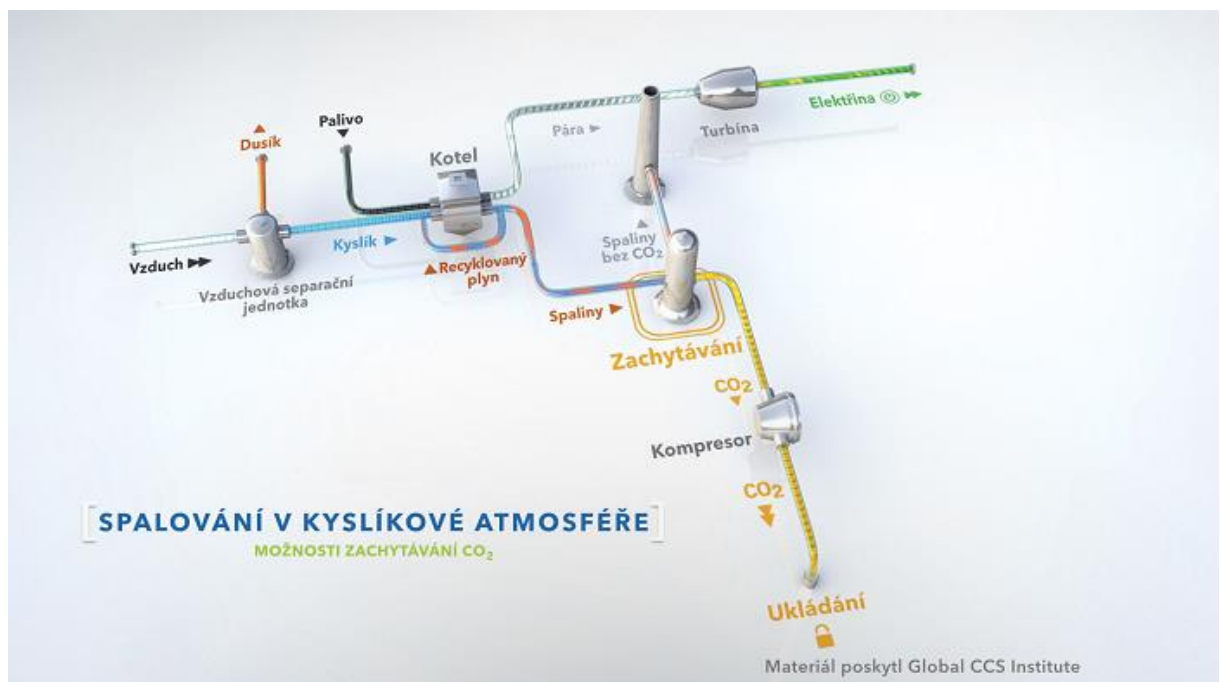
- |   |                                       |
|---|---------------------------------------|
| + metody používané v průmyslovém měřítku              | - vysoké investice do výstavby závodu |
| + vysoká účinnost zachycení CO <sub>2</sub> (90-95 %) | - účinnost turbín                     |
| + zdroj vodíku  | - potřeba pyrolýzy                    |
|   | - malá flexibilita                    |



### 2.3.3 Separace CO<sub>2</sub> při spalování v kyslíkaté atm. (Oxy-fuel combustion)

Spalování fosilních paliv za atmosférických podmínek vzdušným kyslíkem je pro nás nevýhodné kvůli vysokému obsahu dusíku, který snižuje parciální tlak CO<sub>2</sub>, což zhoršuje separaci CO<sub>2</sub> po spalování.

Při spalování metodou Oxy-fuel se dusík odseparuje před samotným spalováním a spalování probíhá v uzavřené atmosféře s koncentrací O<sub>2</sub> přes 95 %. Díky tomu se mnohonásobně zvýší parciální tlak CO<sub>2</sub> ve spalinách. Schéma separace CO<sub>2</sub> při spalování v kyslíkaté atmosféře je uvedeno na Obr. 7. [1][6][15]



Obr. 7: Schéma separace CO<sub>2</sub> při spalování v kyslíkaté atm. (Oxy-fuel combustion) [5]

#### Dle způsobu realizace se rozlišují dva způsoby:

##### 1) Přímý kontakt kyslíku s palivem

Spalování paliva probíhá v proudu směsi kyslíku a recirkulovaných spalin. Spalování v čistém kyslíku by probíhalo za teplot nad 2000°C, což je příliš vysoká teplota pro zařízení. Z toho důvodu se kyslík ředí recirkulovanými spalinami, což je nejlevnější způsob, jak snížit koncentraci kyslíku a tím i spalovací teplotu, aniž by docházelo ke znečištění spalin jinými látkami. Při kyslíkatém spalování se blížíme stechiometickému spalování, kde spaliny obsahují 90-95 % CO<sub>2</sub> a zbytek je vodní pára s minimálním objemem SO<sub>x</sub> a NO<sub>x</sub>. Po spalování se nechá vykondenzovat vodní pára a odstraní nečistoty jako NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> a O<sub>2</sub>, čímž se získá prakticky čistý CO<sub>2</sub>. [1][6][15]

## 2) Nepřímé spalování pomocí oxidů kovů

V tomto případě je kyslík dodáván pomocí oxidů kovů. Proces probíhá ve dvou reaktorech. V prvním reaktoru oxid kovu reaguje s palivem. Při této reakci se oxid kovu redukuje na kov a palivo se oxiduje kyslíkem z oxidu. Ve druhém reaktoru dochází k regeneraci, kov se zpětně oxiduje na oxid za pomoci kyslíku. Mezi oběma reaktory cirkuluje kov i oxid kovu v kapalném stavu. Spalování tak probíhá v chemické smyčce. Ke správné chemické reakci dojde jen, pokud je reakce mezi kovem a jeho oxidem vratná. Tuto vlastnost mají např. oxidy NiO, CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nebo Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Tato metoda je zatím stále ve fázi experimentů a vývoje. [1][6][15]

Použitelnost Oxy-fuel technologie je velmi široká. Hodí se jak pro uhelné bloky tak i moderní paroplynové cykly. Její použití na stávajících elektrárnách je možné, avšak bylo by ekonomicky velice nákladné, neboť by vyžadovalo totální přestavbu kotle - přestavbu teplosměnných ploch a výměnu hořáků. [1][6][15]

Při výstavbě nové elektrárny na principu Oxy-fuel je největší výzvou zajištění požadovaného objemu kyslíku. Pro moderní bloky je možno požadovaných obrovských objemů kyslíku dosáhnout prakticky pouze kryogennickou separací. Ačkoliv v současnosti se testuje i použití membránové separace kyslíku, není jisté, zda je možno tímto způsobem ekonomicky získat požadované objemy kyslíku. [1][6][15]

### **Výhody a nevýhody Oxy-fuel spalování** <sup>[1][6][15]</sup>

- |                                  |  |
|----------------------------------|--|
| + vysoká účinnost                | - teplotně odolné materiály                              |
| + očekává se technologický vývoj | - ekonomická náročnost kryogenní separace O <sub>2</sub> |

### **Kryogenní separace O<sub>2</sub>**

Kryogenní separace probíhá za velmi nízkých teplot. Pro zkapalnění se využívá Lindeho postup a pro separaci rektifikační destilace. Takto získaný kyslík dosahuje vysoké čistoty téměř 100 %. Energetická náročnost metody kryogenní separace se pohybuje okolo 200 kWh/t O<sub>2</sub>. Uvádí se, že spotřeba energie na separaci kyslíku snižuje účinnost elektrárny o desítky procent. [1][7][8]

### **Výhody a nevýhody kryogenní separace O<sub>2</sub>** <sup>[1][7][8]</sup>

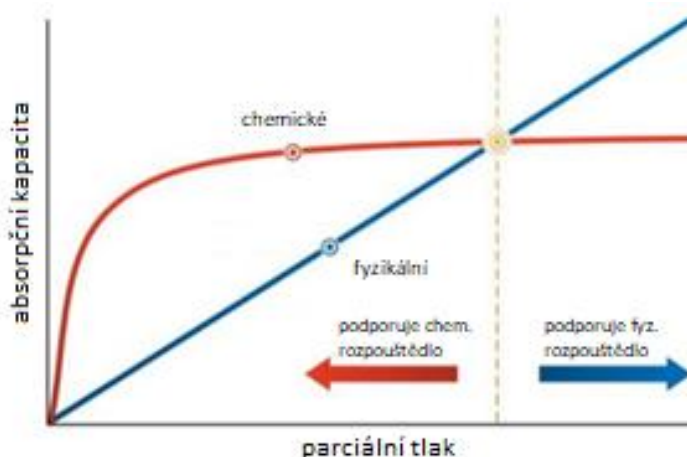
- + vysoká čistota kyslíku
- energetická náročnost

## 2.4 Metody separace CO<sub>2</sub> ze spalín

### 2.4.1 Separace pomocí absorpce

Absorpce plynů je jedním z nejvyužívanějších procesů v chemickém průmyslu. Používá se k výrobě minerálních kyselin, výrobě sycených nápojů, čištění plynů nebo odstranění oxidu uhličitého ze spalín (syntézního plynu).

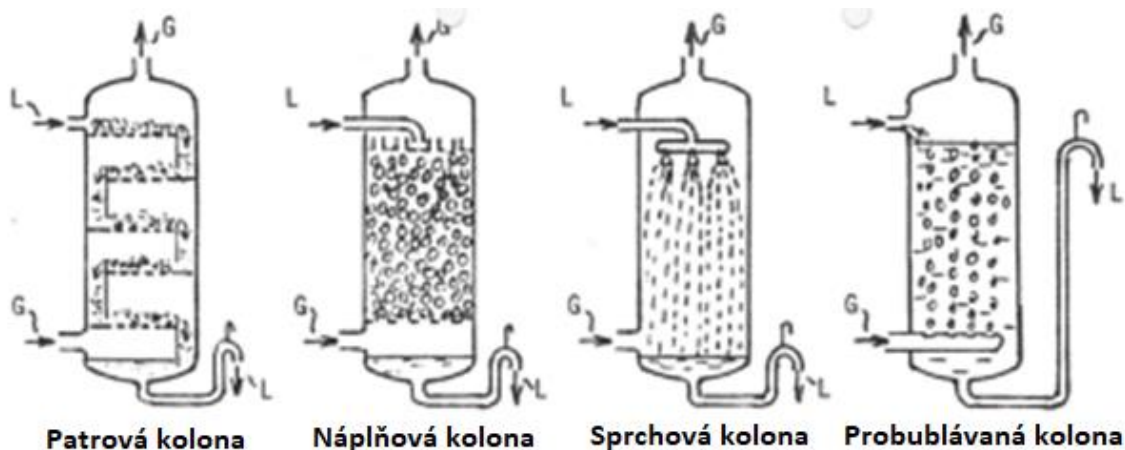
Absorpce probíhá tehdy, pokud je aspoň některá složka plynu rozpustná v kapalině. Jedná se o dynamický proces, který probíhá tak dlouho, dokud není dosaženo rovnovážného stavu. Pokud absorpce plynu (absorbátu) v kapalině (absorpční činidlo) probíhá za vzniku fyzikálních vazeb, jedná se o tzv. fyzikální absorpci, dochází-li ke vzniku chemických vazeb, jedná se o tzv. chemickou absorpci. Chemická absorpce je energeticky výhodnější než fyzikální, jelikož rozpouštědla mají vysokou absorpční kapacitu při relativně nízkých parciálních tlacích CO<sub>2</sub>. Pokud absorpce má vlastnosti jak fyzikální tak i chemické absorpce, používá se někdy termín hybridní absorpce. [17]



Obr. 8: Volba typu absorpce [24]

V případě fyzikální absorpce absorbované množství roste lineárně s parciálním tlakem. V případě chemické absorpce se absorbované množství od jisté hodnoty parciálního tlaku prakticky nemění, viz Obr. 8. V případě, že při daném parciálním tlaku je absorbované množství při chemické absorpci vyšší než při fyzikální absorpci, preferuje se použití chemické absorpce a naopak. [17] [24]

Pro zajištění co nejintenzivnějšího přenosu hmoty je třeba zajistit, aby docházelo k co největšímu kontaktu mezi plynem a kapalinou. Hlavní používané typy zařízení jsou graficky prezentovány na Obr. 9. [17][25]

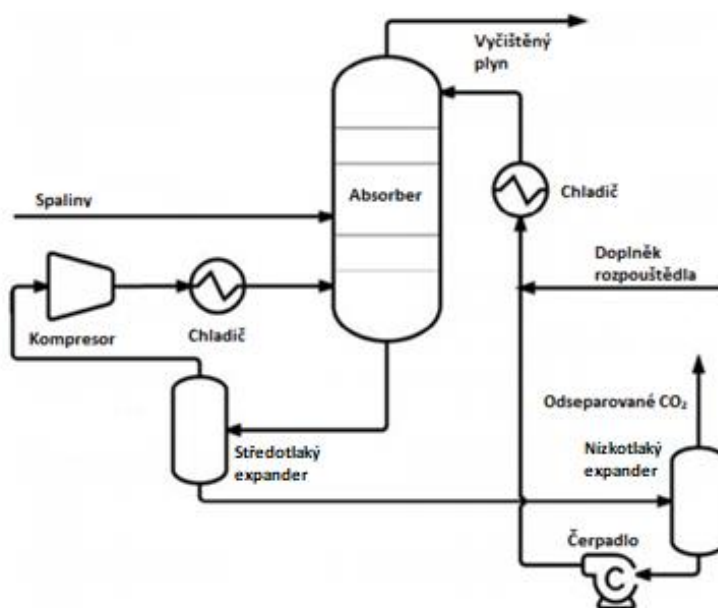


Obr. 9: Používání absorpční zařízení [25]

## 2.4.2 Fyzikální absorpce

Fyzikální absorpce se využívá často při čištění zemního plynu. Jako absorpční činidlo se často používá a preferuje voda, která se díky své slabé interakci snadno regeneruje. Regenerace probíhá snížením tlaku nebo zvýšením teploty. [1]

Fyzikální absorpci lze použít i pro separaci  $\text{CO}_2$ , avšak pro spaliny s vyšší koncentrací  $\text{CO}_2$ . Výhodou fyzikální absorpce ve srovnání s chemickou absorpcí je menší energetická náročnost a dále absorpce není omezoována stechiometrií reakce. Efektivita procesu je vyšší, pokud proces probíhá za vyšších tlaků a nižších teplot. [1][13]



Obr. 10: Schéma zapojení pro fyzikální absorpci [13]

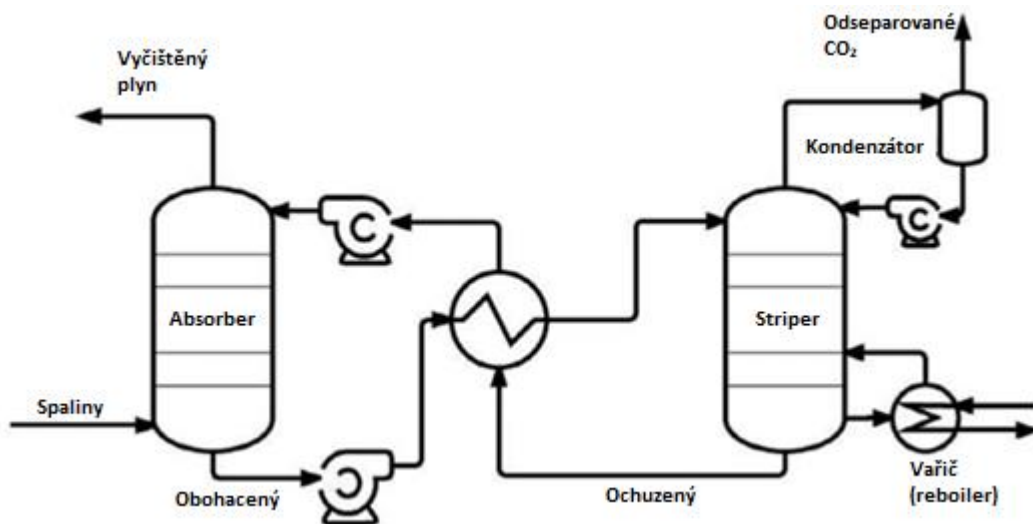
Schéma zapojení pro fyzikální absorpci je prezentováno na Obr. 10. Systém se skládá ze tří hlavních zařízení: absorberu, regenerační jednotky a chladicího systému. Největší energetickou spotřebu mají chladicí zařízení, kompresor a čerpadlo. [13]

Před vstupem do absorberu se spaliny ochladí na provozní teplotu absorpce. Při absorpci v absorberu dochází ke zvyšování teploty rozpouštědla vlivem absorpčního tepla. Z toho důvodu je snahou řídit teplotní profil v koloně a udržovat teplotu co nejnižší. Regenerace rozpouštědla probíhá dvoustupňově, nejdříve ve středotlakém expanderu a následně v nízkotlakém expanderu, odkud je odváděn separovaný  $\text{CO}_2$ . [13]

### 2.4.3 Chemická absorpce

Jak již bylo uvedeno, v současnosti se nejčastěji pro separaci  $\text{CO}_2$  v průmyslu používá chemická absorpce. Nejčastěji se jako absorpční činidla používají rozpouštědla na bázi aminů (monoetanolamin (MEA), dietanolamin (DEA)), uhličitany, amoniaku a uhličitán draselný. Při chemické absorpci  $\text{CO}_2$  reaguje s chemickými rozpouštědly na slabě vázané meziprodukty. Regenerace absorpčního činidla probíhá tak, že se vzniklé meziprodukty rozkládají vlivem tepla na původní činidlo a volný  $\text{CO}_2$ . [16] [22]

Schéma zapojení pro chemickou absorpci pomocí aminů je prezentováno na Obr. 11.



Obr. 11: Schéma zapojení pro chemickou absorpci aminy [13]

Základem tohoto procesu jsou zařízení absorbér, výměník tepla, striper s vařákem. Spaliny se přivádí spodem do absorberu, kde přichází do kontaktu s regenerovaným absorpčním roztokem (tzv. ochuzený roztok), který je přiváděn na vršek kolony. V absorberu dochází k přenosu  $\text{CO}_2$  přes fázové rozhraní do roztoku, kde je  $\text{CO}_2$  chemicky vázán. Absorpční roztok s absorbovaným  $\text{CO}_2$  se nazývá obohacený roztok. Obohacený roztok

je odváděn ze spodku kolony a po ohřevu v rekuperačním výměníku je přiváděn do striperu. Ve striperu dochází k uvolnění chemicky vázaného  $\text{CO}_2$ . Celý proces je podpořen parou generovanou ve vařáku striperu. Desorbované plynné  $\text{CO}_2$  spolu s vodní parou odchází vrchem ze striperu do parciálního kondenzátoru, kde plynná směs ochlazuje a kondenzuje vodní pára. Zkondenzovaná voda je vedena zpět do striperu jako reflux. Nezkondenzovaná vodní pára odchází spolu s  $\text{CO}_2$ . Míra kondenzace vodní páry závisí na teplotě chladicí vody. Horký regenerovaný roztok se vrací zpět do absorbéru přes rekuperační výměník, kde se ochlazuje. Někdy je v této větvi instalován další výměník, který ochlazuje roztok na teplotu na požadovanou pro absorpci. Do regenerovaného roztoku se doplňuje voda a MEA dle ztrát v procesu, aby se udržoval konstantní průtok absorbentu. [16] [22]

Před samotnou absorpcí  $\text{CO}_2$  se musí odseparovat kyselé plyny ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ), jelikož vytvářejí s MEA tepelně stabilní soli a tím snižují účinnost samotné absorpce a zvyšují spotřebu MEA. Odloučení  $\text{SO}_2$  probíhá na jednotce odsíření spalin, kde je třeba dosáhnout menší koncentrace  $\text{SO}_2$  než 10 ppm. Odloučení oxidů dusíku nejčastěji probíhá za pomoci selektivních katalytických redukcí nebo selektivních nekatalytických redukcí nebo hořáků produkujících nízký obsah  $\text{NO}_x$ . [16] [22]

Před samotnou absorpcí je také třeba odstranit malé částice popílku. Malé částice popílku zapříčiňují pění v kolonách absorbéru nebo striperu, což vede ke snížení výkonu. Částice popílku se odstraňují elektrostatickými odlučovači nebo sáčkovými filtry.

Kyslík je při procesu nežádoucím prvkem, jelikož může způsobit korozi zařízení a při jeho přítomnosti také dochází k degradaci alkanolaminů. Pokud se nepoužívají korozní inhibitory, je doporučená hladina kyslíku menší než 1 ppm. [16] [22]

Aby se předešlo odpařování absorpčního roztoku, tak jsou spaliny před samotnou absorpcí ochlazovány na  $45\text{-}50^\circ\text{C}$ . Chlazení probíhá přímým kontaktem, kdy se do spalin rozprašuje voda. [16] [22]

V případě MEA je koncentrace  $\text{CO}_2$  v bohatém roztoku po absorpci cca 0,4 až 0,5 mol  $\text{CO}_2$  / mol MEA. Během absorpce se uvolňuje teplo a absorpční roztok se zahřívá. Uvnitř absorbéru je tak teplota v rozmezí  $40 - 60^\circ\text{C}$ . Regenerace probíhá při mírnějším přetlaku okolo 1,5 až 3 atmosfér a zvýšených teplotách cca  $100\text{-}120^\circ\text{C}$ . Regenerace je poměrně energeticky náročná. Absorpční roztok po regeneraci (ochuzený roztok) obsahuje cca 0,1 až 0,2 mol  $\text{CO}_2$  / mol MEA. Pro snížení ztrát MEA se proud plynu na výstupu z absorberu sprchuje vodou. [16][22]

Zpracování poměrně velkého objemu spalin vyžaduje velké objemy absorpčních a desorpčních zařízení, což významně navyšuje investiční náklady. Recirkulace a regenerace

absorpčního roztoku pak významně navyšuje provozní náklady. V knize P. Jayarama Reddy [19] se uvádí, že zařazení absorpční jednotky do uhelné elektrárny znamená navýšení energetických nároků o 29 %, do plynové elektrárny pak zvýšení 16 %.

#### 2.4.3.1 Absorbenty pro chemickou absorpci

Činidla pro chemickou absorpci by měla mít následující vlastnosti [16]:

- Vysoká reaktivita - nižší absorbér nebo nižší průtok rozpouštědla
- Nízké požadavky na náklady regenerace - nízká reakční teplota s CO<sub>2</sub>
- Vysoká absorpční kapacita - rychlost průtoku rozpouštědla
- Vysoká tepelná stabilita a snížená degradace rozpouštědla - nižší tepelné a chemické degradace
- Nízké náklady na rozpouštědla - měly by být snadno a levně vyráběny
- Nízký dopad na životní prostředí

#### Rozpouštědla na bázi aminů

Pro separaci CO<sub>2</sub> pomocí chemické absorpce se nejvíce využívají aminová rozpouštědla, jelikož mohou být využívána na plyny s nízkou koncentrací CO<sub>2</sub> díky vysoké reakční rychlosti. [13]

Aminy se dělí do tří skupin podle počtu substituovaných atomů vodíku na: a) primární (náhrada jednoho atomu vodíku), b) sekundární (náhrada dvou atomů) a c) terciární rozpouštědla (náhrada tří atomů). [13]

- Příkladem primárního aminu je monoethanolamin (MEA). Monoethanolamin se skládá z jednoho alkanolového řetězce a dvou atomů vodíku vázaných na atom dusíku (molekulový vzorec (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)NH<sub>2</sub>). Monoethanolamin se vyrábí reakcí ethylenoxidu s vodným amoniakem.
- Příkladem sekundárního aminu je Diethanolamin (DEA). Diethanolamin (DEA) se skládá ze dvou alkanolových řetězců a jednoho atomu vodíku navázaného na atom dusíku (molekulový vzorec (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub>NH).
- Příkladem terciárního aminu je triethanolamin (TEA) s molekulovým vzorcem (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>3</sub>N.

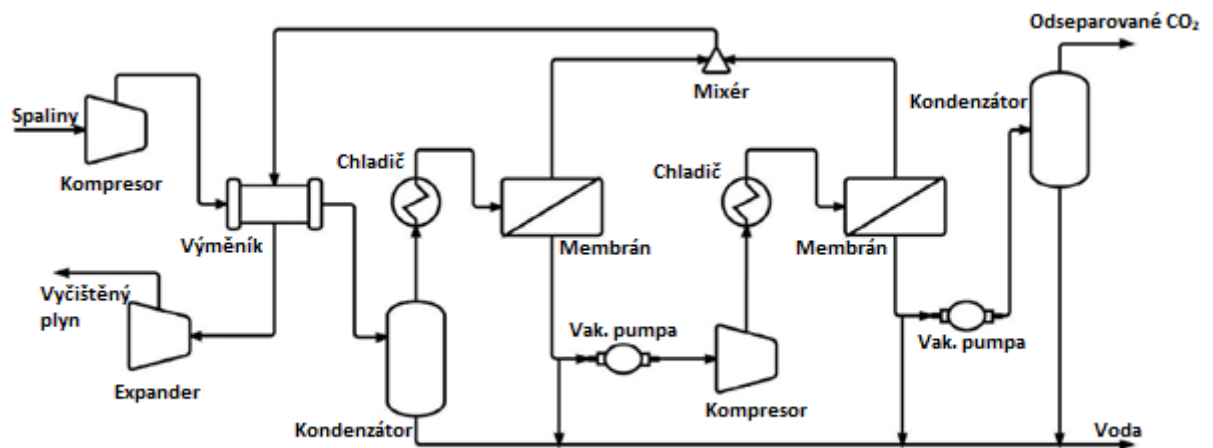
Různé deriváty ethanolaminu mohou být připraveny nahrazením jedné nebo více skupin ethanolu jinými uhlovodíkovými skupinami. Příkladem je terciární amin methyldiethanolamin (MDEA), kde methylová skupina nahrazuje jednu z ethanolových skupin. MDEA má molekulární vzorec (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub>N (CH<sub>3</sub>). [13] [16]

Primární a sekundární alkanolaminy reagují rychle s CO<sub>2</sub> za vzniku karbamátů. V případě terciárních aminů není atom vodíku připojen k atomu dusíku, což usnadňuje reakci hydrolyzy CO<sub>2</sub> za vzniku hydrogenuhličitanů. Za účelem snížení nákladů na regeneraci rozpouštědla se proto často mísí terciární aminy s primárními nebo sekundárními, jelikož reakční teplo spojené s tvorbou hydrogenuhličitanu je nižší než teplo při tvorbě karbamátů. Náklady na regeneraci se dají dále snížit modifikací primárních a sekundárních aminů na takzvané stericky stíněné aminy. Jedná se o 2-amino-2-methyl-1-propanol a 2-piperidinethanol. [13][16]

#### 2.4.4 Membránová separace CO<sub>2</sub>

V případě membránové separace se využívá různé průchodnosti jednotlivých složek směsi přes přepážku – membránu. Díky tomu před a za membránou vzniká směs o různém složení. Použit lze buď klasické, tuhé membrány s póry, nebo v současnosti intenzívně vyvíjené tzv. kapalně membrány.

Kapalná membrána je tvořena vrstvou kapaliny mezi fázemi mezi kterými dochází k přenosu separované složky. Vrstva kapaliny je buď volná nebo zakotvená v porézním nosiči.



Obr. 12: Schéma membránové separace CO<sub>2</sub> [13]

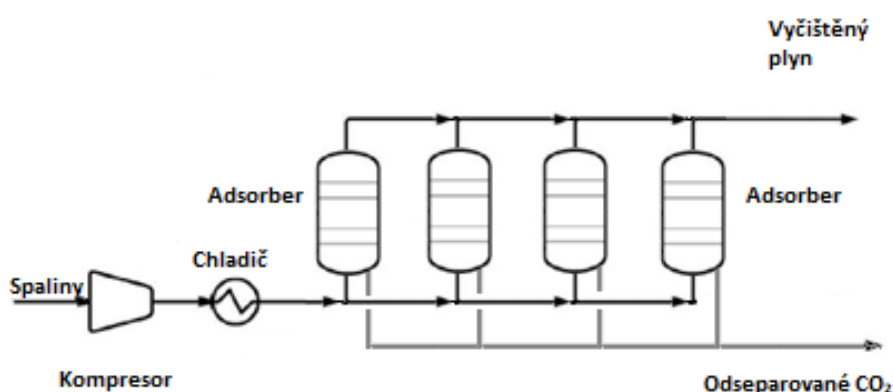
Membránovou separaci lze použít i pro separaci CO<sub>2</sub> ze spalin. Při užití membrány pro separaci CO<sub>2</sub> z plynu je nutné znát obsah CO<sub>2</sub> v plynu, aby se použil správný typ membrány, který by oddělil CO<sub>2</sub> ze spalin v co největším množství a s co nejvyšší čistotou. Schéma dvoustupňové membránové separace CO<sub>2</sub> je prezentováno na Obr. 12. [13]



## 2.4.5 Separace pomocí adsorpce

Dělení pomocí adsorpce využívá rozdílné míry zachytávání složek na povrchu absorbentu. V případě fyzikální adsorpce dochází k fyzikální vazbě mezi separovanou složkou a aktivními centry adsorbentu. V případě chemické adsorpce neboli chemisorpce dochází k chemické vazbě mezi separovanou složkou a aktivními centry adsorbentu pomocí chemické reakce. K adsorpci dochází do ustavení rovnováhy.

V případě fyzikální adsorpce a vratné chemické adsorpce je možno adsorbent po nasycení regenerovat. Nejčastěji využívané regenerační metody jsou změnou tlaku nebo změnou teploty - tepelnou desorpcí. Při změně tlaku - snížení tlaku v nádobě, ve které je nasycené lože adsorbentu, dojde k uvolnění adsorbované složky z adsorbentu. Desorbovaná složka je odváděna mimo adsorpční nádobu buď vlastním přetlakem (rozdílem tlaků mezi nádobou a okolím) nebo jejím odsátím pomocí vývěvy. Regenerační cyklus změnou tlaku je poměrně krátký, v rámci sekund. Tepelná desorpce probíhá za zvýšené teploty. Ohřátý regenerační plyn zvýší teplotu absorbentu, což změní rovnováhu a dojde k uvolnění adsorbované složky. Tepelná desorpce trvá řádově hodiny. Dále vyžaduje i více adsorpčního materiálu oproti metodě využívající změnu tlaků (PSA). [18]



Obr. 13: Schéma adsorpční separace CO<sub>2</sub>

Adsorpční metody lze využít v průmyslovém měřítku i k odstranění CO<sub>2</sub> ze spalin. Jako adsorbent se v tomto případě používá oxid hlinitý a molekulární zeolitová síta. Schéma adsorpční separace CO<sub>2</sub> je prezentováno na Obr. 13. Systém skládá z kompresoru spalin, chladiče spalin, adsorpční kolony a desorpční kolony (resp. nejčastěji adsorbent je umístěn v nádobě ve formě pevného lože a ke změně režimů dochází přepínáním jednotlivých proudů). Nejvyšší spotřebu energie má kompresor, ale nejdůležitějším zařízením je adsorpční kolona, jejíž konstrukce a provozní parametry významně ovlivňuje výkon a čistotu CO<sub>2</sub> produktu. [18]

### **2.4.6 Kryogenní separace CO<sub>2</sub>**

V případě kryogenní separace CO<sub>2</sub> se využívá rozdílných teplot tuhnutí CO<sub>2</sub> (-78,5°C) a kondenzace dusíku (-196°C) a kyslíku (-186°C). Spaliny se ochlazují na velmi nízkou teplotu, kdy dojde k vymrznutí CO<sub>2</sub> avšak další složky (dusík, kyslík) ještě zůstávají v plynném skupenství. To umožní tuhé CO<sub>2</sub> lehce oddělit od zbylých plynů. [6]

Dosažení nízkých teplot je však energeticky náročné. Energetickou náročnost metoda kompenzuje svou vysokou čistotou odděleného plynu, která je téměř 100 %. Dalším pozitivem této metody je možnost uložit už zmrzlé CO<sub>2</sub> např. na dno oceánu a nevyužívání žádných chemikálií. I přes tyto pozitiva se však jedná o velmi nákladný proces, který je v rámci dnešních technologií velice finančně náročný. [6]

# 3 Výpočet

## 3.1 Simulační model

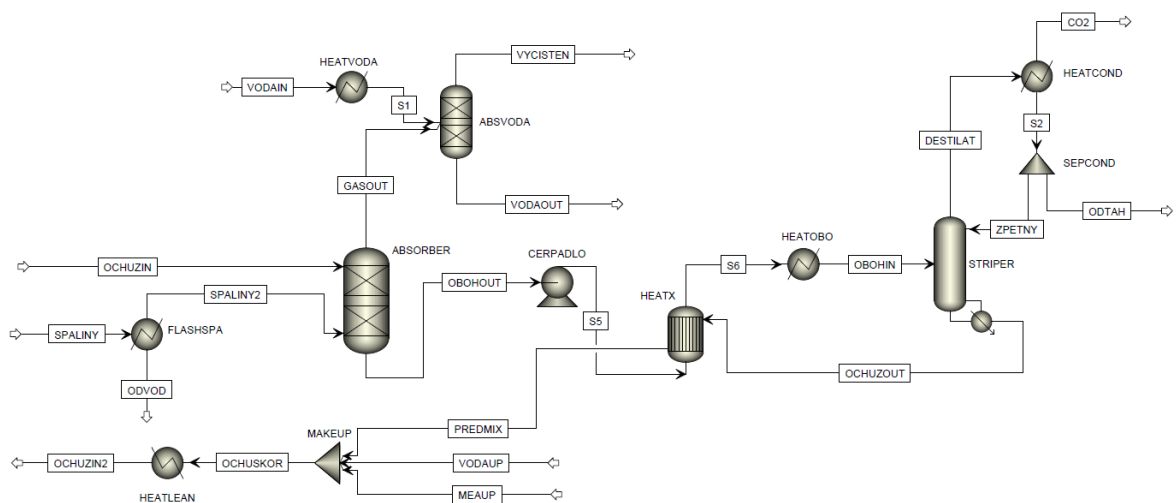
### 3.1.1 Popis linky v modelu

Cílem práce je navrhnout a vytvořit simulační model linky na separaci CO<sub>2</sub> a provést simulaci pro různé provozní stavy. Simulace je navržena v programu AspenTech Plus V10. Pro separaci CO<sub>2</sub> je použita chemická absorpce pomocí MEA.

Problematika separace CO<sub>2</sub> ze spalín jedním z nejdůležitějších témat 21. století. Z toho důvodu je jí věnována velká pozornost a v knihovně programu AspenTech můžeme najít spousty balíčků a také příklad pro separaci CO<sub>2</sub> ze spalín.

Při testování tohoto příkladu z tutorialu však bylo zjištěno, že model je specifikován tak, že při změně některého z parametrů model již nefunguje a nekonverguje k výsledku.

Proto byl vytvořen vlastní simulační model. PFD diagram modelu vytvořený v programu AspenTech Plus V10 je prezentována na Obr. 14 (nebo viz příloha).



Obr. 14: PFD diagram modelu

Vytvořený model odpovídá schématu zapojení pro chemickou absorpci aminy uvedenému na obrázku 11, které je doplněna o další potřebná zařízení jako jsou čerpadla, kompresory a výměníky.

Součástí modelu je i promývání vyčištěného plynu vystupujícího z absorberu (proud GASOUT) vodou pro zamezení ztrát MEA. V modelu Aspen je toto zařízení součástí absorpční kolony. Při analýze modelu Aspen bylo zjištěno, že model je nastaven tak,

že dochází k přetoku vody do vlastní absorpční části, zředí pracovní roztok. Voda se odstraní ve striperu, ale na její odstranění je zbytečně mařena energie a zbytečně stoupá příkon na vařáku. Z toho důvodu zařízení na promývání odcházejících spalin z absorberu oproti modelu v Aspenu je zde samostatně stojící zařízení.

Oproti modelu v Aspenu je také kondenzátor modelován jako samostatně stojící zařízení a nikoliv jako součást destilační kolony a to na základě doporučení Ing. Jiřího Trejbala, Ph.D. z VŠCHT [29]. Při tvorbě modelu bylo zjištěno, že toto řešení umožňuje dobře zajistit hmotovou bilanci vody v lince.

### ***Přehled zařízení a jejich stručný popis***

- ABSORBER – separace CO<sub>2</sub> ze spalin
- ABSVODA – promývání vyčištěných spalin vodou
- STRIPER – regenerace bohatého roztoku
- HEATX – rekuperační výměník mezi chladným bohatým roztokem a horkým chudým roztokem
- HEATLEAN – dochlazení chudého roztoku před nástřikem do ABSORBERU
- HEATOBO – dohřev bohatého roztoku před nástřikem do STRIPERU
- HEATVODA – ohřev promývací vody před nástřikem do ABSVODA
- FLASHSPA – separátor zkondenzované kapalné vody
- HEATCOND – kondenzace par ze STRIPERU
- CERPADLO – změna tlaku obohaceného roztoku před rekuperačním výměníkem
- MAKEUP – přimíchávání doplňujících proudů do ochuzeného roztoku
- SEPCOND – rozdělení zkondenzovaných par na zpětný reflux a odťah

### ***Přehled proudů a jejich stručný popis***

- CO<sub>2</sub> – proud odseparovaného CO<sub>2</sub>
- DESTILAT – páry ze STRIPERU
- GASOUT – vyčištěné spaliny vystupující z ABSORBERU
- MEAUP – doplněk MEA do okruhu
- OBOHIN – obohacené rozpouštědlo vstupující do STRIPERU
- OBOHOUT – obohacený roztok vystupující z ABSORBER
- OCHUZSKOR- ochuzené rozpouštědlo s míchaný s doplňky
- OCHUZIN – ochuzené recyklované rozpouštědlo vstupující do ABSORBERU

OCHUZIN2	- ochuzené recyklované rozpouštědlo = OCHUZIN (vznikl čistě pro potřeby simulace viz odstavec níže Zapojení recyklu)
OCHUZOUT	- ochuzené rozpouštědlo vystupující ze STRIPERU
ODTAH	- odtah přebytečný vody z okruhu
ODVOD	- odloučená voda ze spalin před samotným procesem separace
PREDMIX	- recyklované rozpouštědlo před doplněním ztrát (dopňku)
S1	- ohřátá promývací voda
S2	- zkondenzované páry ze STRIPERU
S5	- obohacené rozpouštědlo vstupující do HEATX
S6	- obohacené rozpouštědlo vystupující z HEATX
SPALINY	- vstupující proud spalin
SPALINY2	- vstupující proud spalin bez volné kapalné vody
VODAIN	- vstupující proud promývací vody na vyčištěné spaliny
VODAOUT	- promývací voda vystupující z ABSVODA
VODAUP	- doplněk vody do okruhu
VYCISTEN	- vyčištění proud spalin po promytí v ABSVODA
ZPETNY	- zkondenzované páry ze STRIPERU zpět do STRIPERU

### ***Zapojení recyklu***

Jak je vidět ze schématu zapojení na obrázku 14 není chudý roztok po regeneraci zapojen jako recykl do absorberu, ale jsou v modelu vytvořeny dva proudy OCHUZIN a OCHUZIN2, které tak v reálném zapojení představují jeden proud.

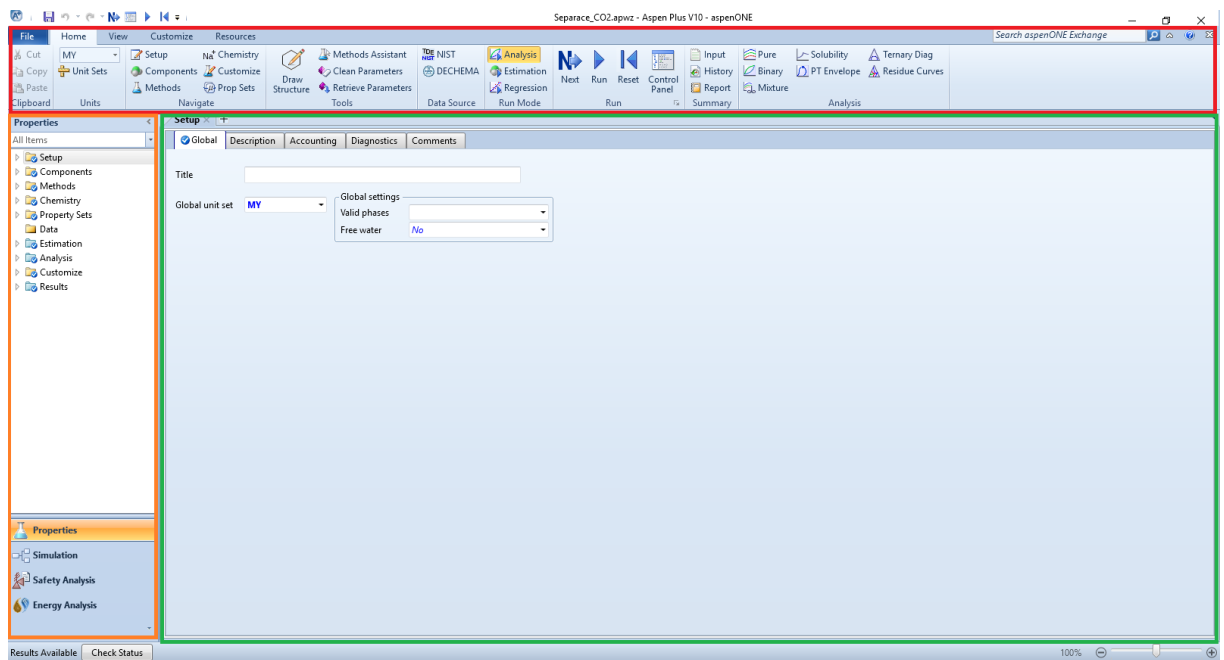
V rozpojeném stavu model konverguje velmi dobře. Ve spojeném stavu začal výpočet divergovat. I přes různé úpravy modelu a různé pokusy o nastavení recyklu a sekvence výpočtu bohužel nebylo dosaženo stavu, kdyby se desorbovaný proud mohl zacyklit zpět do absorbéru.

Recykl tak nebyl zajišťován automaticky programem ale manuálně, což bude popsáno v kapitole 3.1.5.6.

### 3.1.2 Práce v simulačním programu

V této části je stručně popsána práce v simulačním programu AspenTech Plus V10. Uživatelské prostředí simulačního programu AspenTech Plus V10 je rozděleno do třech hlavních částí, jak prezentováno na Obr. 15:

- lišty s klasickými okny možností (červená)
- navigačního panelu, kde jsou stromovitě rozdělena všechna nastavení (oranžová)
- hlavního okna, kde uživatel mění nastavení, zobrazují se mu výsledky atd. (zelená)



Obr. 15: Simulační prostředí AspenTech Plus

V liště možností je tlačítko *Next*, přibliženo na Obr. 16, které při prvních seznámení s programem uživatele provede nastavením modelu, ale jen toho nejnужnějšího pro výpočet. Zkušenější uživatel se složitějším modelem se může v prostředí pohybovat za pomoci myši.



Obr. 16: Tlačítko Next

Navigační panel rozděluje model do čtyřech částí: *Properties*, *Simulation*, *Safety Analysis* a *Energy Analysis*. Pro simulace přenosů tepla a hmoty se využívají jen první dvě prostředí a další dvě už jsou speciální nadstavby pro speciální analýzy.

Nejdříve se musí ve stromu *Properties* nastavit výpočetní vlastnosti, vlastnosti látek, parametry reakcí atd. Poté se přechází k nastavení v *Simulation*, kde se modeluje proces, nastavují specifikace zařízení a provádějí výpočty.

V hlavním okně se uživatel nejčastěji pohybuje v oknech: *Main Flowsheet*, kde je zobrazen simulační model, *Control Panel*, kde se zobrazuje průběh výpočtu, *Results* kde se zobrazují výsledky výpočtů a následně okna různých nastavení modelů.

### 3.1.3 Vlastnosti modelu

Program AspenTech Plus V10 disponuje velkou knihovnou, v které se nachází různé datové balíčky. Při nastavení výpočtového modelu, tedy nastavení látek, chemických rovnic, metod výpočtu, fyzikálních vlastností látek, se využilo doporučené nastavení z knihovny.

Použitá nastavení:

- Potřebné složky včetně iontů.
- Výpočet koeficientu aktivity pro vodu pomocí nesymetrické elektrolytické NRTL a rovnice PC-SAFT jako stavová rovnice pro páry.
- Reakční kinetika založená na aktivitách.
- Rate-based model pro kolony se strukturovanou náplní.
- Model transportních vlastností elektrolytu.

### 3.1.4 Nastavení properties

Nastavení modelu začíná nastavením *Properties*, kde se ve složce *Setup* nastaví základní jednotky. Uživatel si může nastavit jednotky podle své potřeby, která mu následně usnadní zadávání dat a čtení výsledků. Dále je doporučeno ve složce *Setup* zvýšit počet maximálních iterací, které se pak nemusí jednotlivě zvyšovat u každého zařízení. Počet maximálních iterací byl zvýšen na 100.

Ve složce *Components* se specifikují složky (sloučeniny), se kterými bude simulační model pracovat. V následující Tabulce 2 jsou vypsané všechny složky, které model obsahoval. Dále se zde nastavují látky, u kterých se vybere Henryho konstanta z databáze. Toto bylo nastaveno u těchto látek: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>.

Tabulka 2: Soupis složek zadaných ve výpočtovém modelu

Sloučenina	Typ	Název sloučeniny	Alias
<b>MEA</b>	Conventional	MONOETHANOLAMINE	C2H7NO
<b>H2O</b>	Conventional	WATER	H2O
<b>CO2</b>	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
<b>H2S</b>	Conventional	HYDROGEN-SULFIDE	H2S
<b>H3O+</b>	Conventional	H3O+	H3O+
<b>OH-</b>	Conventional	OH-	OH-
<b>HCO3-</b>	Conventional	HCO3-	HCO3-
<b>CO3-2</b>	Conventional	CO3--	CO3-2
<b>HS-</b>	Conventional	HS-	HS-
<b>S-2</b>	Conventional	S--	S-2
<b>MEAH+</b>	Conventional	MEA+	C2H8NO+
<b>MEACOO-</b>	Conventional	MEACOO-	C3H6NO3-
<b>N2</b>	Conventional	NITROGEN	N2
<b>O2</b>	Conventional	OXYGEN	O2
<b>CO</b>	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO
<b>H2</b>	Conventional	HYDROGEN	H2
<b>CH4</b>	Conventional	METHANE	CH4
<b>ETHYL-01</b>	Conventional	ETHYL-MERCAPTAN	C2H6S-1
<b>N-HEX-01</b>	Conventional	N-HEXANE	C6H14-1

Ve složce *Methods* se nastavují metody výpočtu potřebných termofyzikálních vlastností. V modelu je pro výpočet vlastností kapalin a par nastavena metoda ENRTL-RK a s nastavenou rovnicí PC-SAFT pro výpočet stavového chování pro páry. Termofyzikální vlastnosti v modelu jsou převzaty z práce Zhang et al. [30] a model kinetických reakcí je založen na práci Hikity et al. [31] Použité modely transportních vlastností a modelové parametry byly validovány vůči experimentálním údajům publikovaným v literatuře [23]. V tomto modelu jsou zahrnuty fyzikální parametry H<sub>2</sub>S a také jeho reakce. Bohužel pro H<sub>2</sub>S je nedostatek experimentálních dat, tak se nedá říci, že systémy data související s H<sub>2</sub>S jsou správně.

Ve složce *Chemistry* jsou vloženy rovnovážné rovnice MEA-CHEM. Rovnice následně model využívá při výpočtech a jsou i přiřazena k jednotlivým zařízením pro přesnější výpočet. Rovnovážné konstanty k rovnicím jsou vypočítány dle Gibbsova zákona o změně volné energie. Zbytek potřebných parametrů je čerpán z ostatních částí databáze programu AspenTech Plus. V Tabulce 3 je přehled rovnic, které obsahuje model.



Tabulka 3: MEA-CHEM rovnice

Reakce	Reakční typ	Stechiometrie
1	Equilibrium	$2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$
2	Equilibrium	$CO_2 + 2H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H_3O^+$
3	Equilibrium	$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_3O^+$
4	Equilibrium	$MEA H^+ + H_2O \leftrightarrow MEA + H_3O^+$
5	Equilibrium	$MEACOO^- + H_2O \leftrightarrow MEA + HCO_3^-$

Ve složce *Estimation* se uživatel musí rozhodnout, zda chce, aby simulační model dopočítával chybějící parametry, anebo je po uživateli vyžadoval doplnit. Pro výpočet Separace CO<sub>2</sub> je zaškrtnuto, aby si model chybějící parametry dopočítával.

Ve složce *Analýzy* se nacházejí doplňkové analýzy pro výpočet, které nejsou nutné, ale pomáhají s přesností modelu. V modelu se nachází 8 přebraných analýz.

#### **Seznam analýz**

- CONC - koncentrace MEA v kapalině
- CPIG - ideální tepelná kapacita plynu MEA
- CPL - tepelná kapacita kapalin
- DHVL - výparné teplo H<sub>2</sub>O
- HMX - molární tok v závislosti na teplotě (MEA, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>)
- HXSCP - molární tok CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O v kapalinách
- HXSH - molární tok CO<sub>2</sub> s určením proměnné v kapalině
- KEQ - určení konstant pro rovnovážný model

### **3.1.5 Nastavení Simulace**

#### **3.1.5.1 Reakční modely v kolonách**

Pro lepší výpočet kolon jsou v absorpční a desorpční koloně přidány další rovnice, které lépe vyjadřují chování a děj v samotných kolonách.

MEA jako primární ethanolamin se může spojit s vodíkovým kationtem H<sup>+</sup> a vytvořit iont MEAH<sup>+</sup>, ale také může reagovat s CO<sub>2</sub> a vytvořit karbamátový iont MEACOO<sup>-</sup>.



Chování elektrolytů je modelováno za pomoci rovnic MEA-CHEM (viz předchozí kapitola). Model MEA-CHEM je použit jako obecný model chování použitých elektrolytů včetně chemických rovnováh všech iontových reakcí. Jako doplněk balíčku MEA-CHEM

jsou přidány do modelu dva reakční modely pro absorber (MEA-RXN) a destilační kolonu (MEA-STP). Reakce použité v modelu MEA-RXN jsou uvedeny v Tabulce 4 a reakce použité v modelu MEA-STP v Tabulce 5. U některých reakcí se předpokládá dosažení rovnováhy (reakční typ = EQUIL). U ostatních reakcí (rovnice CO<sub>2</sub> s OH<sup>-</sup> a CO<sub>2</sub> s MEA) průběh podle reakční kinetiky (reakční typ = KINETIC). Reakční data k rovnicím jsou čerpána z databáze ASPEN Tech Plus a byla použita i v modelovém příkladu AspenTech Plus pro separaci CO<sub>2</sub>.

Tabulka 4: Reakční model absorberu

Rxn No.	Reakční typ	Stechiometrie
1	EQUIL	$MEA H^+ + H_2O \leftrightarrow MEA + H_3O^+$
2	EQUIL	$2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$
3	EQUIL	$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_3O^+$
4	KINETIC	$OH^- + CO_2 \leftrightarrow HCO_3^-$
5	KINETIC	$HCO_3^- \leftrightarrow OH^- + CO_2$
6	KINETIC	$MEA + CO_2 + H_2O \leftrightarrow MEACOO^- + H_3O^+$
7	KINETIC	$MEACOO^- + H_3O^+ \leftrightarrow MEA + CO_2 + H_2O$

Tabulka 5: Reakční model stripperu

Rxn No.	Reakční typ	Stechiometrie
1	EQUIL	$MEA H^+ + H_2O \leftrightarrow MEA + H_3O^+$
2	EQUIL	$2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$
3	EQUIL	$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_3O^+$
4	KINETIC	$OH^- + CO_2 \leftrightarrow HCO_3^-$
5	KINETIC	$HCO_3^- \leftrightarrow OH^- + CO_2$
6	KINETIC	$MEA + CO_2 + H_2O \leftrightarrow MEACOO^- + H_3O^+$
7	KINETIC	$MEACOO^- + H_3O^+ \leftrightarrow MEA + CO_2 + H_2O$
8	EQUIL	$H_2O + H_2S \leftrightarrow HS^- + H_3O^+$
9	EQUIL	$H_2O + HS^- \leftrightarrow S^{2-} + H_3O^+$

### 3.1.5.2 Specifikace zařízení

V části *Simulations* a složce *Blocks* se nastavují specifikace použitých zařízení. Specifikace jednotlivých zařízení jsou uvedena v Tabulce 6.

Tabulka 6: Specifikace zařízení

Unit Operation	Aspen Plus Block	Specifikace (Specifications)	
Absorber	RadFrac	Výpočtová metoda	ENRTL-RK
		Výpočet	Rate-based
		Elektrolyt	MEA-CHEM
		Počet pater	17
		Kondenser	NE
		Reboiler	NE
		Počet fází	2
		Tlak na vršku kolony [bar]	0,977
		Reakce	MEA-RXN
		Typ náplně	Flexipac 250Y
		Průměr kolony [m]	0,125
		Výška kolony [m]	4,2
ABSVODA	RadFrac	Výpočtová metoda	ENRTL-RK
		Výpočet	Equilibrium
		Počet pater	3
		Kondenser	NE
		Reboiler	NE
		Počet fází	2
		Tlak na vršku kolony [bar]	0,95
		Reakce	MEA-RXN
STRIPER	RadFrac	Výpočtová metoda	ENRTL-RK
		Výpočet	Rate-based
		Elektrolyt	MEA-CHEM
		Počet pater	20
		Kondenser	NE
		Reboiler	ANO
		Počet fází	2
		Tlak na vršku kolony [bar]	1,99
		Boilup ratio hmotové	0,546
		Reakce	MEA-STP
		Typ náplně	Flexipac 250Y
		Průměr kolony [m]	0,125
		Výška kolony [m]	3
HEATX	HeatX	Výpočtový typ	Shortcut
		Hot inlet - cold outlet [°C]	delta 10
		Tlak na výstupu [bar]	2,9
		Počet fází	2

HEATLEAN	Heater	Výstupní teplota [°C]	40
		Tlak na výstupu [bar]	2
		Počet fází	2
HEATOBO	Heater	Výstupní teplota [°C]	112,85
		Tlak na výstupu [bar]	2,9
		Počet fází	2
HEATVODA	Heater	Výstupní teplota [°C]	43,87
		Tlak na výstupu [bar]	2
		Počet fází	2
FLASHSPA	Flash2	Teplota [°C]	48,01
		Tlak [bar]	1
HEATCOND	Flash2	Teplota [°C]	18
		Tlak [bar]	2
CERPADLO	Pump	Tlak [bar]	3
MAKEUP	Mixer	Tlak [bar]	2
SEPCOND	Fsplit	Dělicí faktor [výpočtem]	0,973

### 3.1.5.3 Specifikace *Balance Bloku*

Pro správné fungování procesu je důležité hlídat stav vody a MEA. Během procesu dochází k úniku MEA úletem ve vyčištěném plynu. Z toho důvodu se musí zajistit doplňování MEA do okruhu, aby výpočet konvergoval. Během procesu také voda ze spalin kondenzuje v absorberu. Tím dochází k navyšování vody v pracovním roztoku. A tato voda se musí z okruhu odstranit.

Pro zajištění doplňování MEA do okruhu a odtah vody z okruhu je využita funkce programu *Balance blok* stanovující se v podsložce *Balance*, která se nachází ve složce *Flowsheeting Options*.

Jedná se o funkci programu, která kontroluje hmotovou bilanci a dopočítává neznámý proud. U funkce se musí zadat vstupující a vystupující proudy z bilancovaného bloku. Pro tento blok se pak provede hmotová bilance.

### ***Dorovnávání ztrát MEA***

Pro dorovnávání ztrát MEA je použit *Balance block MEA*. *Balance blok* zajišťuje doplnění MEA do proudu před absorpční kolonu pomocí proudu MEAUP. Nestačí jen stanovit proudy určený k výpočtu, dále se stanovuje balancovaná sloučenina MEA a proměnný proud MEAUP.

### ***Balance blok MEA***

Vstupní proud	MEAUP		
Výstupní proudy	GASOUT	CO2	ODTAH
Balancovaná proměnná	MEA		
Proměnný proud	MEAUP		

### ***Odtah vody***

Pro odtah vody z okruhu je použit *Balance blok VODA*. *Balance blok* nastaven tak, aby její přebytečné množství odebíral za kondenzátorem destilační kolony a to v proudě ODTAH za děličem SEPCOND. Nestačí jen stanovit proudy určené k výpočtu, dále se stanovuje balancovaná sloučenina H<sub>2</sub>O a proměnný proud ODTAH.

### ***Balance blok VODA***

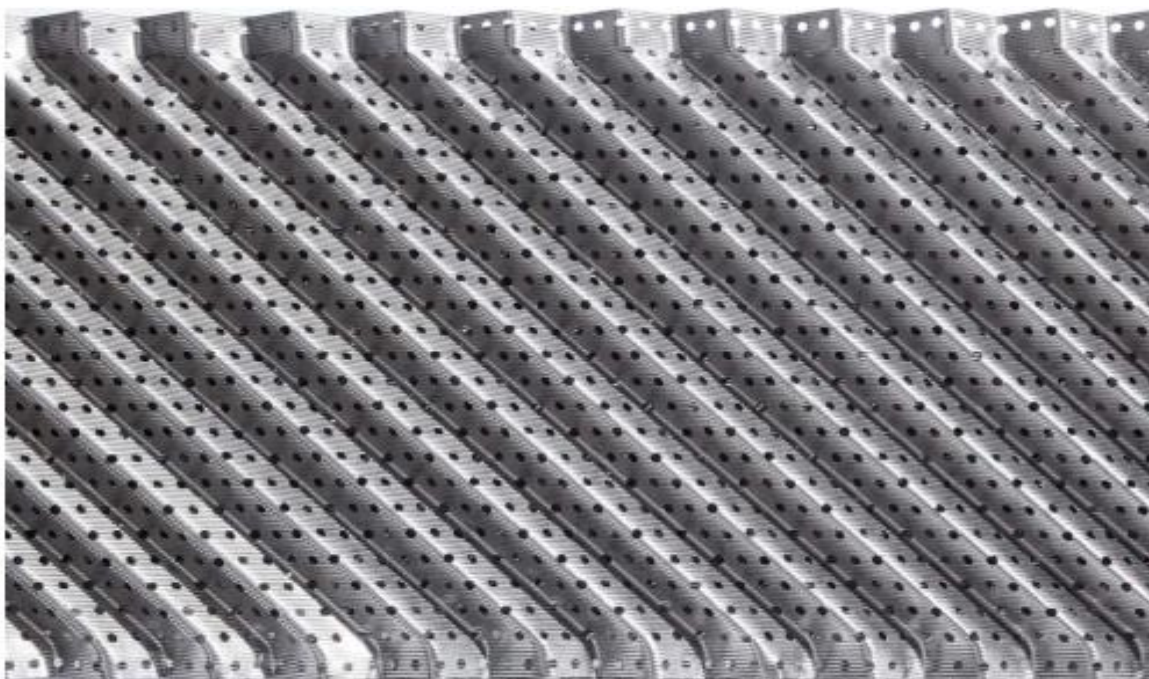
Vstupní proud	SPALINY		
Výstupní proudy	GASOUT	CO2	ODTAH
Balancovaná proměnná	H <sub>2</sub> O		
Proměnný proud	ODTAH		

Dělič SEPCOND nelze spustit bez nastavení dělicího parametru, který před výpočtem není znám, proto se odhadne hodnota přibližná. *Balance blok* spočítá dělicí parametry zařízení SEPCOND a oddělí potřebné množství, které je rozdílné od odhadnutého. Program rozdíl nastaveného (odhadnutého) dělicího parametru a vypočítaného nahlásí ve výpočtovém shrnutí jako error. Pokud je error nechtěný, tak se přepíše původní (odhadnutý) dělicí parametr za vypočítaný a nechá se program provést výpočet znova. Tento error nemá vliv na správnost výpočtu.

### **3.1.5.4 Náplň kolon**

Jako náplň absorpční a destilační kolony je použita kovová náplň FLEXIPAC 250Y. Jedná se o hojně využívanou a tedy i ověřenou náplň, která se využívá i při výrobě monoetanolaminu (MEA), který se vyrábí reakcí etylenoxidu s vodným amoniakem. Strukurovaná náplň FLEXIPAC poskytuje velmi nízkou tlakovou ztrátu a vysokou účinnost. Označení 250 znamená měrnou kontaktní plochu 250 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> a Y označuje

jmenovitý úhel sklonu  $45^\circ$ . Výrobce udává, že náplň FLEXIPAC 250Y (Obr. 17) by se měla využívat v provozech, kde je požadována vyšší účinnost než kapacita. [26]



Obr. 17: Náplň Flexipac 250Y [26]

### 3.1.5.5 Nastavení vstupních proudů

Pro ověření výpočtového modelu byly použity provozní údaje publikované v disertační práci R. Notze [23], které také byly použity v modelu Aspen Plus V10. Podobně byly převzaty i specifikace provozních jednotek v modelu.

Nastavení proudu VODAIN je bylo odhadnuto a je pouze orientační. Detailní návrh nebyl v této práci řešen. Jedná se pouze o promývání proudu GASOUT, který s sebou strhl částice absorpčního činidla.

Proud MEAUP je dán balančním blokem Balance blok MEA. Byl vložen odhad.

Proud VODAUP bylo nutné zařadit pro zjištění konvergence výpočtu. Nastavená hodnota průtoku je 2 g/h.

Přehled zadání vstupních proudů toků je v Tabulce 7.

Tabulka 7: Vstupní parametry proudů

	Jednotky	SPALINY	OCHUZIN	VODAIN	MEAUP	VODAUP
<b>Fáze</b>		Plyn	Kapalina	Kapalina	Kapalina	Kapalina
<b>Teplota</b>	°C	48,01	40	18	18	18
<b>Tlak</b>	bar	1,00	2	1,013	2	2
<b>Průtok</b>	kg/hr	72	201,453	35	0,0120	0,002
<b>MEA</b>	kg/hr	0	27,602	0	0,0120	0
<b>H<sub>2</sub>O</b>	kg/hr	5,112	135,548	35,000	0	0,002
<b>CO<sub>2</sub></b>	kg/hr	6,12	2,52E-05	0	0	0
<b>H<sub>2</sub>S</b>	kg/hr	0	0	0	0	0
<b>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></b>	kg/hr	0	8,65E-10	5,01E-08	0	2,86E-12
<b>OH<sup>-</sup></b>	kg/hr	0	0,001	4,48E-08	0	2,56E-12
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	kg/hr	0	0,227	0	0	0
<b>CO<sub>3</sub><sup>-2</sup></b>	kg/hr	0	0,293	0	0	0
<b>HS<sup>-</sup></b>	kg/hr	0	0	0	0	0
<b>S<sup>-2</sup></b>	kg/hr	0	0	0	0	0
<b>MEAH<sup>+</sup></b>	kg/hr	0	14,643	0	0	0
<b>MEACOO<sup>-</sup></b>	kg/hr	0	23,140	0	0	0
<b>N<sub>2</sub></b>	kg/hr	53,496	0	0	0	0
<b>O<sub>2</sub></b>	kg/hr	7,272	0	0	0	0
<b>CO</b>	kg/hr	0	0	0	0	0
<b>H<sub>2</sub></b>	kg/hr	0	0	0	0	0
<b>CH<sub>4</sub></b>	kg/hr	0	0	0	0	0
<b>ETHYL-01</b>	kg/hr	0	0	0	0	0
<b>N-HEX-01</b>	kg/hr	0	0	0	0	0

### 3.1.5.1 Řešení iterace recyklu

Jak bylo uvedeno v kapitole 3.1.1, I přes různé úpravy modelu a různé pokusy o nastavení recyklu a sekvence výpočtu bohužel nebylo dosaženo stavu, kdyby se desorbovaný pracovní roztok mohl zacyklit zpět do absorbéru.

Iterace musela být prováděna „ručně“. Iterace se prováděla tak, že po ukončení výpočtu se vypočtené vlastnosti proudu OCHUZIN2 překopírovaly do vstupního proudu OCHUZIN. Ruční iterace se prováděla tak dlouho, dokud rozdíl vlastností OCHUZIN a OCHUZIN2 nepřekračovaly 0,5 % hodnoty. Pro srovnání jsou v tabulce 4 uvedeny výsledky proudu OCHUZIN2 a OCHUZIN po ukončení iterace pro jednu simulaci.

Tabulka 8: Srovnání proudů OCHUZIN a OCHUZIN2 po ukončení iterace

	<b>Jednotky</b>	<b>OCHUZIN</b>	<b>OCHUZIN2</b>
<b>Mass Flows</b>	kg/hr	201,4531	201,4529
<b>MEA</b>	kg/hr	27,6017	27,6022
<b>H2O</b>	kg/hr	135,5484	135,5482
<b>CO2</b>	kg/hr	0,0000	0,0000
<b>H2S</b>	kg/hr	0,0000	0,0000
<b>H3O+</b>	kg/hr	0,0000	0,0000
<b>OH-</b>	kg/hr	0,0006	0,0006
<b>HCO3-</b>	kg/hr	0,2270	0,2270
<b>CO3-2</b>	kg/hr	0,2928	0,2927
<b>HS-</b>	kg/hr	0,0000	0,0000
<b>S-2</b>	kg/hr	0,0000	0,0000
<b>MEAH+</b>	kg/hr	14,6427	14,6425
<b>MEACOO-</b>	kg/hr	23,1400	23,1397
<b>N2</b>	kg/hr	0,0000	0,0000
<b>O2</b>	kg/hr	0,0000	0,0000
<b>CO</b>	kg/hr	0,0000	0,0000
<b>H2</b>	kg/hr	0,0000	0,0000
<b>CH4</b>	kg/hr	0,0000	0,0000
<b>ETHYL-01</b>	kg/hr	0,0000	0,0000
<b>N-HEX-01</b>	kg/hr	0,0000	0,0000

### 3.1.6 Validace simulačního modelu

Jak bylo uvedeno v kapitole 3.1.5.5 pro ověření výpočtového modelu byly použity provozní údaje publikované v disertační práci R. Notze [23], které také byly použity v modelu Aspen Plus V10. Podobně byly převzaty i specifikace provozních jednotek v modelu.

Správné nastavení a funkčnost navrženého simulačního modelu se dá tedy ověřit hned ze dvou zdrojů. Pokud se model nastaví na stejné vstupní hodnoty, tak dle výstupu lze ověřit, zda model pracuje správně. Srovnání výsledku experimentu R. Notze [23], výsledku modelu v knihovně ASPEN [21] a výsledku vlastního modelu je shrnuto v tabulce 9.



Tabulka 9: Srovnání experimentu, modelu ASPEN a vlastního modelu

Proud	SPALINY	Experiment Notz [23]	Model AspenTech [21]	Vlastní model
<b>průtok</b>	kg/hr	72,00	72,00	72,00
<b>MEA</b>	kg/hr	0,00	0,00	0,00
<b>H2O</b>	kg/hr	5,10	5,11	5,11
<b>CO2</b>	kg/hr	6,12	6,12	6,12

Proud	OCHUZIN	Experiment Notz [23]	Model AspenTech [21]	Vlastní model
<b>průtok</b>	kg/hr	200,10	201,33	201,45
<b>MEA</b>	kg/hr	55,00	27,52	27,60
<b>H2O</b>	kg/hr	134,60	135,44	135,55
<b>CO2</b>	kg/hr	10,40	0,00	0,00

Proud	CO2	Experiment Notz [23]	Model AspenTech [21]	Vlastní model
<b>Průtok</b>	kg/hr	4,67	4,46	4,47
<b>MEA</b>	kg/hr	N/A	0,00	0,00
<b>H2O</b>	kg/hr	0,02	0,02	0,02
<b>CO2</b>	kg/hr	4,65	4,43	4,45

Proud	GASOUT	Experiment Notz [23]	Model AspenTech [21]	Vlastní model
<b>průtok</b>	kg/hr	68,60	67,30	67,30
<b>MEA</b>	kg/hr	N/A	0,00	0,00
<b>H2O</b>	kg/hr	4,93	4,86	4,88
<b>CO2</b>	kg/hr	1,51	1,67	1,66

Ze srovnání výsledků vyplývá, že množství a složení separovaného CO<sub>2</sub> vypočteného vlastním modelem je prakticky stejné jako u modelu Aspen. V obou dvou případech jsou hodnoty nepatrně menší než u výsledku experimentu. Podobný výsledek je i u vyčištěného plynu odcházejícího z absorberu.

Rozdíl mezi simulačními modely a experimentem v proudě OCHUZIN je způsoben tím, že v práci R. Notze [23] je MEA a CO<sub>2</sub> z iontů MEAH<sup>+</sup> a MEACOO<sup>-</sup> rozepsána do sloučenin MEA a CO<sub>2</sub>. U modelů se jedná o cca 14,6 kg/h MEAH<sup>+</sup> a 23,2 kg/h MEACOO<sup>-</sup>. Suma MEA, MEAH<sup>+</sup> a MEACOO<sup>-</sup> je celkem 65,3 kg/h a v případě experimentu je suma MEA a CO<sub>2</sub> celkem 65,4 kg/h. Další rozdíl je ještě způsoben ionty CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

## 3.2 Výsledky simulace

V následujících odstavcích jsou představeny výsledky simulace.

### Absorpce

#### *Měrná spotřeba absorpčního činidla L/G*

Na separaci CO<sub>2</sub> ze spalin (proud SPALINY) o průtoku 72 kg/h bylo použito 201,453 kg/h chudého absorpčního roztoku (proud OCHUZIN). Měrná spotřeba absorpčního činidla L/G je tedy 2,798 kg<sub>SPL</sub>/kg<sub>CHR</sub>.

#### *Zatížení absorbentu*

Důležitým parametrem je tzv. zatížení absorbentu. Zatížení absorbentu je poměr množství CO<sub>2</sub> vstupujícího ve spalinách do absorberu a přiváděného absorpčního činidla MEA. Tato hodnota udává, kolik CO<sub>2</sub> připadá na jednotku množství MEA. Tato veličina má vztíc do úvahy rozdílné složení spalin a absorpčního roztoku.

Průtok CO<sub>2</sub> ve spalinách (proud SPALINY) je 6,12 kg/h a průtok MEA v ochuzeném absorpčním roztoku na vstupu do absorpční kolony (proud OCHUZIN) je 27,6 kg/h (koncentrace MEA je tedy 13,7 % hm.). Zatížení MEA je tedy 0,221 kg<sub>CO2</sub>/kg<sub>MEA</sub>. Na separaci je tak potřeba 0,221 kg CO<sub>2</sub> na 1 kg MEA.

#### *Účinnost separace a čistota CO<sub>2</sub>*

Účinnost procesu je definována jako poměr množství odseparovaného CO<sub>2</sub> ku celkovému vstupnímu množství CO<sub>2</sub>. Průtok CO<sub>2</sub> ve spalinách (proud SPALINY) je 6,12 kg/h a průtok CO<sub>2</sub> na výstupu ze striperu (proud CO<sub>2</sub>) je 4,45 kg/h. Dosažená účinnost procesu pro dané podmínky je 72,67 %.

Čistota CO<sub>2</sub> udává průtok samotného CO<sub>2</sub> vůči celkovému průtoku ve vystupujícím proudu CO<sub>2</sub>. Dosažená čistota odseparovaného CO<sub>2</sub> je 99,4 %. Znečišťující sloučeninami v proudu CO<sub>2</sub> jsou H<sub>2</sub>O, MEA, O<sub>2</sub> a N<sub>2</sub>.

### Striper

Výkon vařáku destilační kolony je specifikována pomocí tzv. *Boilup ratio*. Jedná se o poměr množství páry vypařené ve vařáku a množství produktu odtékajícího z vařáku (destilačního zbytku).

Pro zadaný boilup ratio = 0,0546 (hm.) je množství par z vařáku 0,3514 kg/h, refluxní poměr je 0,5533 a reflux 3,013 kg/h. Teplota ve vařáku byla 119,7°C.

Důležitými parametry jsou výkon vařáku a kondenzátoru. Za daných podmínek byl potřebný výkon vařáku 7,076 kW a kondenzátoru 3,168 kW.

Pro porovnání různých zařízení a různých podmínek se udává spotřeba energie na množství odstraněného CO<sub>2</sub>.

Pro odstranění 4,45 kg/h CO<sub>2</sub> bylo potřeba 7,076 kW výkonu ve vařáku. Potřebná energie ve vařáku na odstranění 1 kg CO<sub>2</sub> je tedy 1,6 kWh/kgCO<sub>2</sub> = 5,8 MJ/kgCO<sub>2</sub> = 5,8 GJ/tCO<sub>2</sub>. Z hodnot je zřejmé, že pokud by separace probíhala ze spalin v rádech tun, tak by se výkon přesunula do řádu MW.

### ***Celková spotřeba energie***

Celková spotřeba energie na odstranění CO<sub>2</sub> není jen potřebná energie ve vařáku, ale i předehřev obohaceného roztoku a ochlazení v kondenzátoru. Předehřev obohaceného roztoku probíhá v HEATOBO, jehož energetická náročnost pro odstranění 4,45 kg/h CO<sub>2</sub> je 0,65 kW výkonu. Potřebná energie pro předehřev obohaceného roztoku na odstranění 1 kg CO<sub>2</sub> je tedy 0,146 kWh/kgCO<sub>2</sub> = 0,53 MJ/kgCO<sub>2</sub> = 0,53 GJ/tCO<sub>2</sub>. Pro odstranění 4,45 kg/h CO<sub>2</sub> bylo potřeba 3,168 kW výkonu kondenzátoru. Potřebná energie v kondenzátoru HEATCOND na odstranění 1 kg CO<sub>2</sub> je tedy 0,69 kWh/kgCO<sub>2</sub> = 2,4 MJ/kgCO<sub>2</sub> = 2,4 GJ/tCO<sub>2</sub>.

Celková spotřeba tepla je tedy spotřeba energie HEATOBO plus spotřeba energie vařáku ve STRIPERU, což je 0,53 GJ/tCO<sub>2</sub> + 5,8 GJ/tCO<sub>2</sub> = 6,33 GJ/tCO<sub>2</sub> a chladicí spotřeba HEATCOND je 2,4 GJ/tCO<sub>2</sub>.

### ***Doplňování MEA***

Dle výpočtu je třeba za daných podmínek doplňovat 0,012 kg MEA/h. Při průtoku MEA 27,6 kg/h (proud OCHUZIN) se jedná o 0,046 %. Při přepočtu na množství spalin (72 kg/h) a množství odstraněného CO<sub>2</sub> (4,45 kg/h) je třeba doplňovat 0,167 g/kg spalin a 2,7 g/kg odstraněného CO<sub>2</sub>.

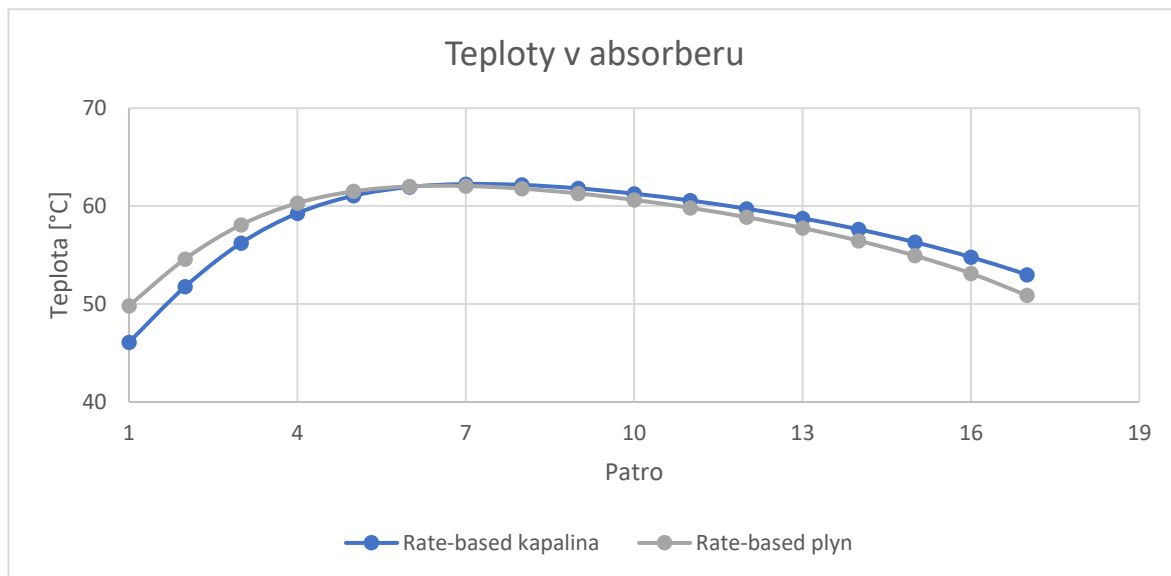
Je však třeba uvést, že toto množství nezahrnuje ztráty MEA degradací. Dle [20] je degradace 1,6 kg MEA / vyprodukovaná tona CO<sub>2</sub>.

Vygenerovaný výpis výsledků je přiložen na CD.

### Teplotní a koncentrační profily v absorpční koloně

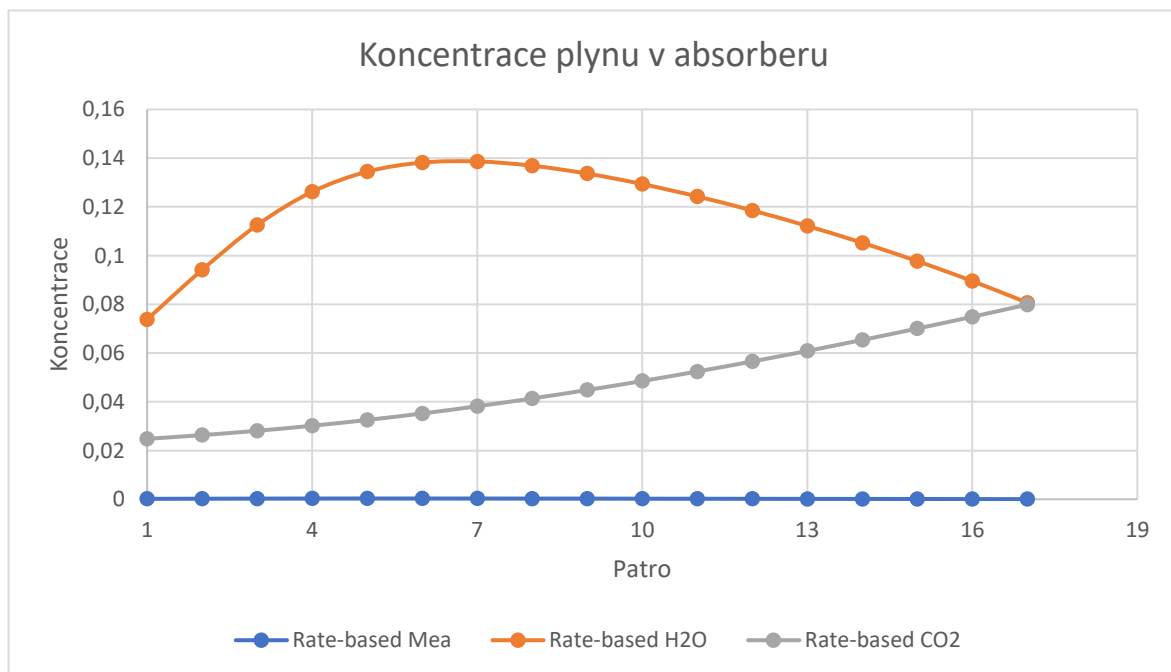
V Grafech 1-3 jsou znázorněny průběhy teplot a hmotnostních koncentrací v absorpční koloně. Číslování pater v koloně je sestupně od vršku kolony na spodek.

Z průběhu teplot kapalinné a plynné fáze je patrné, že teplota nejdříve roste, dosáhne nejvyšší hodnoty mezi 6-9 patrem kolony a poté pomalu klesá. Oproti vstupu se teplota na výstupu zvýší o jednotky stupňů. Největší rozdíly mezi teplotou plynu a kapaliny jsou na vstupu a výstupu z kolony, mezitím se teploty prakticky srovnávají.



Graf 1: Průběh teplot - absorber

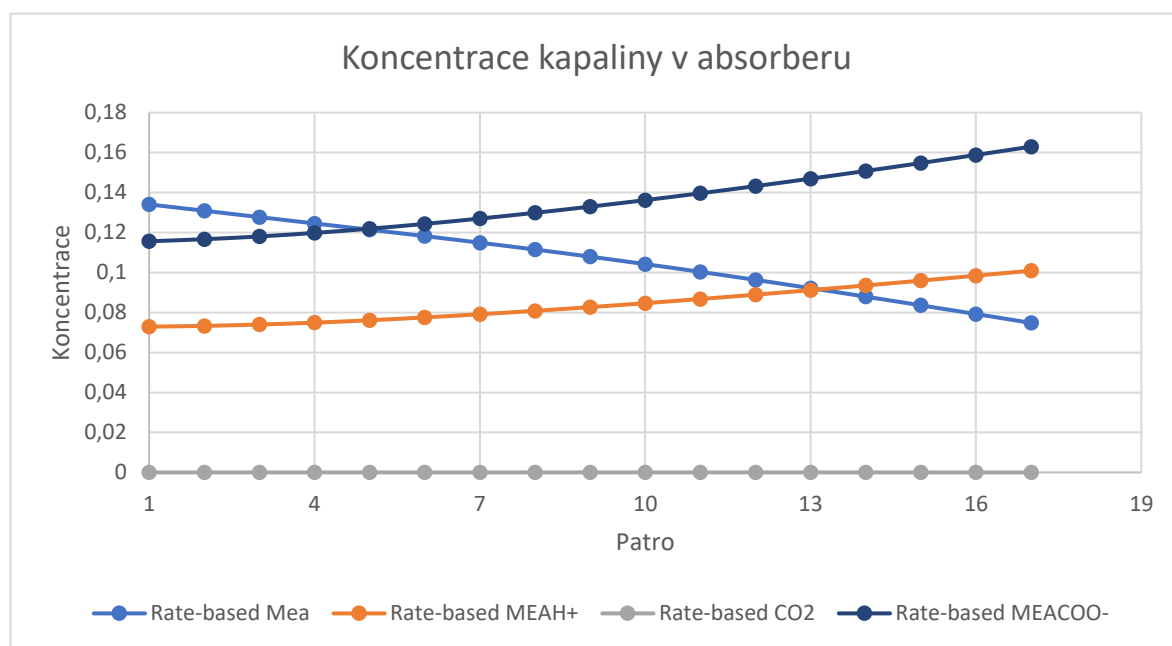
Průběh hmotnostní koncentrace složek MEA, CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O v plynu v absorberu je zobrazena na Grafu 2.



Graf 2: Průběh koncentrací plynu - absorber

Koncentrace  $\text{CO}_2$  dle očekávání klesá od spodku kolony k vršku kolony, jak probíhá absorpce. Koncentrace vody má zajímavější průběh, kdy nejdříve prudce stoupá do 7. patra a poté klesá na skoro původní hodnotu. Koncentrace MEA v plynu je dle očekávání velmi nízká a prakticky konstantní.

Průběh hmotnostní koncentrace složek MEA,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{MEA}^+$  a  $\text{MEACOO}^-$  v kapalině v absorberu je zobrazena v Grafu 3.

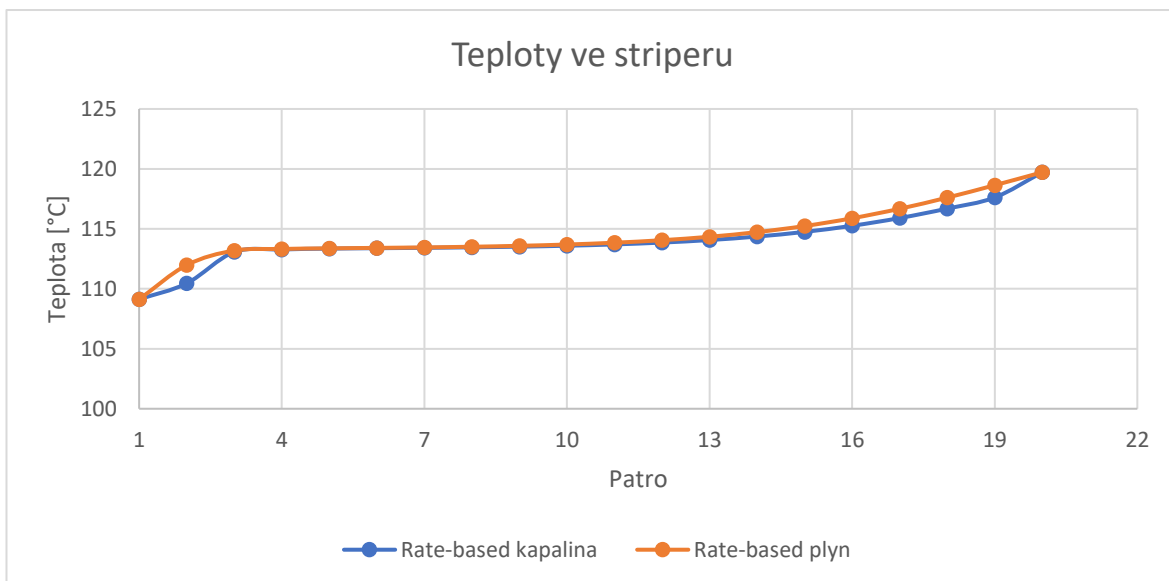


Graf 3: Průběh koncentrace v kapalině - absorber

Koncentrace MEA dle očekávání klesá od vršku kolony ke spodku kolony, jak probíhá absorpce. Zatímco koncentrace  $\text{MEA}^+$  a  $\text{MEACOO}^-$  od vršku kolony ke spodku kolony roste, tím jak se MEA spojuje s vodíkovým kationtem  $\text{H}^+$  a vytváří  $\text{MEA}^+$ , nebo reaguje s  $\text{CO}_2$  a vytvořit karbamátový iont  $\text{MEACOO}^-$ . Koncentrace  $\text{CO}_2$  je zanedbatelná a v podstatě konstantní.

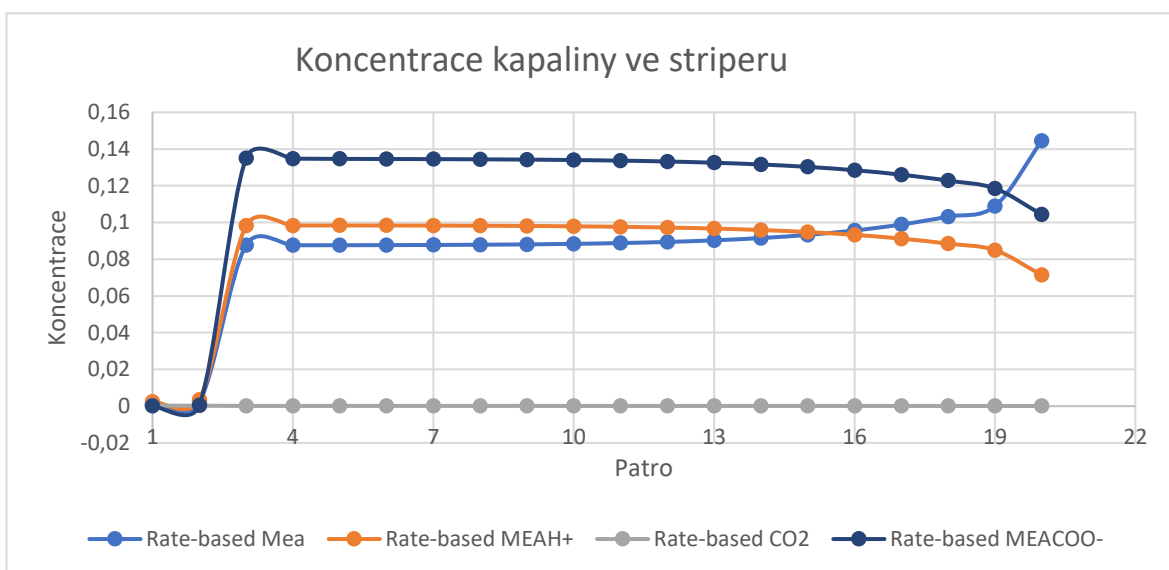
### ***Teplotní a koncentrační profily ve striperu***

Ve striperu je průběh teploty jiný než v absorberu, jak ukazuje Graf 2. Na spodku kolony (20. patro) ve vařáku je teplota  $120^\circ\text{C}$ . Poté klesá a od 12. patra se prakticky nemění až do nástřikového 3. patra, kde začne klesat a na vršku kolony mají odcházející páry teploty  $109^\circ\text{C}$ . Mezi vařákem a vrškem kolony je tak rozdíl teplot přibližně  $10^\circ\text{C}$ .



Graf 4: Průběh teplot - striper

Průběh hmotnostních koncentrací složek  $\text{CO}_2$ , MEA,  $\text{MEA}^+$  a  $\text{MEACOO}^-$  v kapalině ve striperu je zobrazen na Grafu 5.

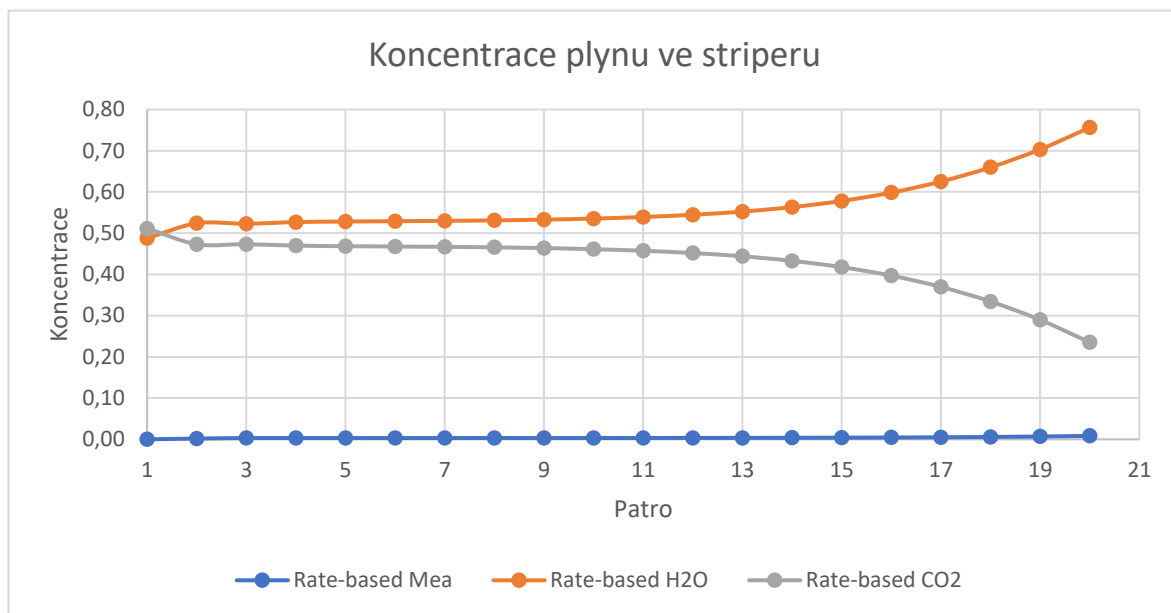


Graf 5: Průběh koncentrace složek v kapalině - striper

Průběh hmotnostních koncentrací v kapalině ve striperu není tak výrazný jako průběh koncentrací v absorberu.

Průběh od 1. patra do patra 3. (nástrikové patro) je skokový, poté se však průběh koncentrací v kapalině uklidní a probíhá dle předpokladů. Uvolňují se navázané ionty na MEA a koncentrace  $\text{MEA}^+$  a  $\text{MEACOO}^-$  od 3. do 20. patra klesá. Čím blíže je kapalina hořáku, tím je průběh výraznější. Z rovnováhy vyplývá, že koncentrace MEA od 3. patra

do 20. patra roste. Koncentrace CO<sub>2</sub> ve striperu je nízká a v podstatě konstantní, jako tomu je u absorberu.



Graf 6: Průběh koncentrace složek v plynu - striper

Průběh hmotnostní koncentrace složek CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O a MEA v plynu ve striperu je zobrazen na Grafu 6. Při varu ve vařáku (20. patro) se uvolňuje CO<sub>2</sub> a jeho koncentrace je cca 21 %, zbytek je voda. Směrem k vršku kolony koncentrace CO<sub>2</sub> narůstá, jak se absorpční roztok regeneruje, až na hodnotu cca 46 % na 10. patře. Od 10. patra se koncentrace CO<sub>2</sub> prakticky již nemění, pouze mezi 1. a druhým patrem se zvýší až na hodnotu 50 %. Podle očekávání koncentrace MEA v plynné fázi je prakticky nulová, takže zbytek tvoří vodní pára.

### ***Shrnutí***

Z výsledků modelu vyplývá, že za daných podmínek je účinnost separace CO<sub>2</sub> 72,6 % při čistotě 99,4 % CO<sub>2</sub> odcházejícího odseparovaného CO<sub>2</sub>. Při průtoku spalin 72 kg/h, které obsahují 6,12 kg/h CO<sub>2</sub>, tak je separační linka schopna odseparovat 4,45 kg/h CO<sub>2</sub> a 1,67 kg/h CO<sub>2</sub> ulétne s proudem vyčištěných spalin z absorberu do atmosféry.

Celková spotřeba tepla je tedy HEATOBO plus spotřeba energie vařáku ve STRIPERU, což je  $0,53 \text{ GJ/tCO}_2 + 5,8 \text{ GJ/tCO}_2 = 6,33 \text{ GJ/tCO}_2$  a chladicí spotřeba HEATCOND je  $2,4 \text{ GJ/tCO}_2$ .

### 3.3 Vliv modelu Rate-based vs Equilibrium

Výpočtové modely zařízení kolon se mohou zadat ve dvou různých výpočtových postupech: *Rate-based* (kinetický model) a *Equilibrium* (rovnovážný model).

Model *Rate-based* uvažuje reakční kinetiku a počítá reakční rychlosti a počítá i s ionty. Model *Equilibrium* neuvažuje reakční kinetiku, předpokládá, že všechny reakce probíhají velmi rychle a systém se ustaluje do rovnovážného stavu. Model *Rate-based* je mnohem náročnější výpočetně i na konvergenci. Cílem tak bylo zjistit, jaké jsou rozdíly mezi modely a zda je možné používat mnohem jednodušší model *Equilibrium*. Proto byl vytvořen simulační model, kde výpočetní modely kolon byly nastaveny jako *Equilibrium*. Jinak ostatní nastavení zůstala stejná. Výkon vařáku striperu byl specifikován pomocí *Boilup ratio* u obou výpočtů stejně.

Vybrané vypočtené hlavní parametry jsou uvedeny v Tabulce 10. Jeden z nejdůležitějších ukazatelů procesu je účinnost separace CO<sub>2</sub>. Účinnosti se rozumí procentuální poměr kg/h odseparovaného CO<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> na vstupu ve spalínách. Účinnost separace CO<sub>2</sub> podle modelu *Rate-based* je 72,6 %, zatímco účinnost rovnovážného modelu je až 98,9 %. Takový rozdíl je zcela zásadní. Při použití rovnovážného modelu by došlo k chybnému návrhu zařízení. Dalším důležitým parametrem je čistota odseparovaného CO<sub>2</sub>. Z čísel je patrné, že vliv modelu na čistotu je minimální. I když v porovnání jsou průtoky odseparovaného CO<sub>2</sub> pro oba modely různé, tak čistota odseparovaného CO<sub>2</sub> je takřka stejná. Podobně spotřeba energie v reboileru je podle modelu *Rate-based* vyšší než podle modelu *Equilibrium*.



Tabulka 10: Vliv modelu – vybrané hlavní parametry

Parametr		Model		
		Rate-based	Equilibrium	Rozdíl (%)*
SPALINY – CO <sub>2</sub>	(kg/h)	6,120	6,120	--
CO <sub>2</sub> – celkem	(kg/h)	4,474	6,091	<b>+36,165</b>
CO <sub>2</sub> – CO <sub>2</sub>	(kg/h)	4,447	6,057	<b>+36,199</b>
Reboiler	(kW)	7,076	7,346	<b>+3,812</b>
Účinnost separace CO <sub>2</sub>	(%)	72,674	98,981	<b>+36,199</b>
Čistota separovaného O <sub>2</sub>	(%)	99,419	99,444	<b>+0,025</b>
Spotřeba reboileru na separaci 1kg CO <sub>2</sub>	(kWh/kgCO <sub>2</sub> )	1,591	1,213	<b>-23,779</b>

\* Rozdíl vyjádřen % vůči Rate-based.

Získané vybrané výsledky pro absorber jsou uvedeny v Tabulce 11. Poměr průtoku absorpčního roztoku a průtoku spalin na vstupu do absorberu je v obou případech prakticky stejný (rozdíl je přibližně 1,3 %), L/G = 2,8. Z výsledků je ale patrný rozdíl v zatížení MEA, které se liší o 10 %. Model *Equilibrium* počítá mnohem vyšší poměr CO<sub>2</sub>/MEA.

Tabulka 11: Vliv modelu - absorber

Parametr		Model		
		Rate-based	Equilibrium	Rozdíl (%)*
SPALINY – celkem	(kg/h)	72	72	--
SPALINY – CO <sub>2</sub>	(kg/h)	6,120	6,120	--
OCHUZIN – celkem	(kg/h)	201,453	204,003	<b>+1,266</b>
OCHUZIN – MEA	(kg/h)	27,6	25,186	<b>-8,745</b>
L/G	(kg/kg)	2,798	2,833	<b>+1,266</b>
Zatížení CO <sub>2</sub> /MEA	(kg/kg)	0,222	0,243	<b>+9,583</b>

\* Rozdíl vyjádřen % vůči Rate-based.

Získané vybrané výsledky pro striper jsou uvedeny v Tabulce 12. Jak je z tabulky patrné, výpočetní model má vliv i na parametry striperu. U vařáku rozdíl není ani 5 % výkonu, ale u kondenzátoru už je rozdíl skoro 10 %. Takový rozdíl by mohl nadělat problém

při provozu, kdyby došlo k pořízení zařízení s malým výkonem. Dále je zajímavé sledovat, že model *Rate-based* vypočítal větší výkon kondenzátor než model rovnovážný, a naopak model rovnovážný vypočítal větší výkon vařáku než model *Rate-based*.

Tabulka 12: Vliv volby modelu - striper

Parametr	Model		
	Rate-based	Equilibrium	Rozdíl (%)*
Boilup ratio (-)	0,0546	0,0546	--
Reflux ratio (-)	0,5533	0,4362	<b>-21,172</b>
Boilup (kg/h)	10,998	11,161	<b>1,482</b>
Reflux (kg/h)	4,828	4,343	<b>-10,046</b>
Kondenzátor (kW)	3,168	2,914	<b>-8,026</b>
Reboiler (kW)	7,076	7,346	<b>+3,812</b>

\* Rozdíl vyjádřen % vůči Rate-based.

V Tabulce 13 jsou porovnány potřebný přídavek absorbentu MEA. Z čísel je patrné, že potřebný přídavek je v případě rovnovážného modelu o cca 30 % nižší.

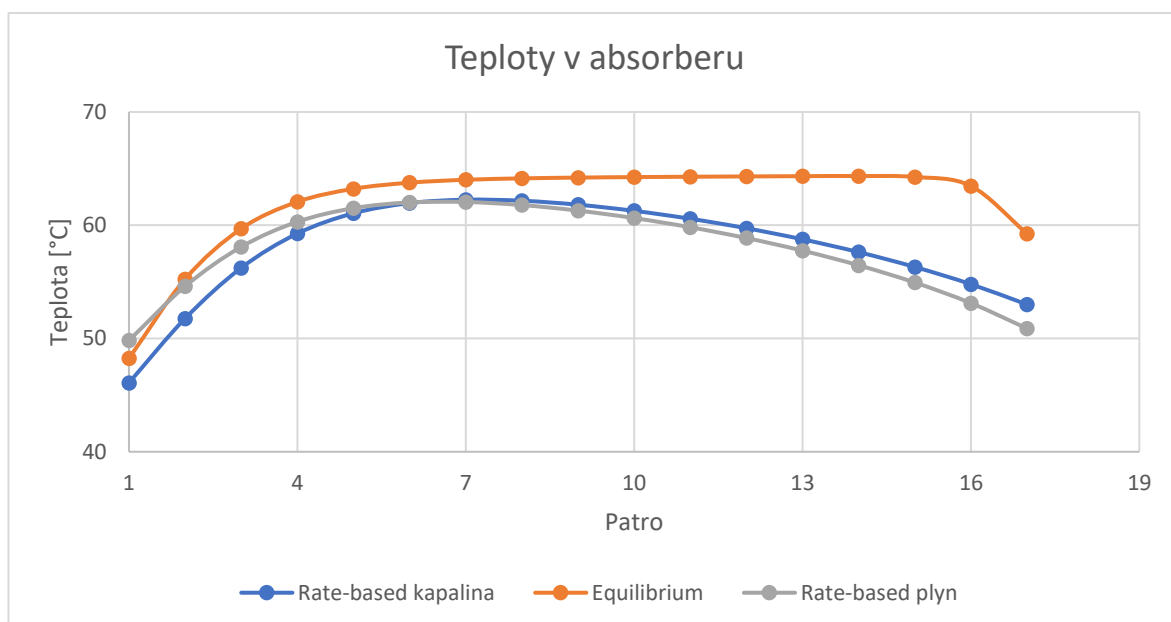
Tabulka 13: Vliv modelu - přídavek MEA

Parametr	Model		
	Rate-based	Equilibrium	Rozdíl (%)*
OCHUZIN – MEA (kg/h)	27,6	25,186	0,044
MEAUP (kg/h)	0,012	0,0078	0,031

\* Rozdíl vyjádřen % vůči Rate-based.

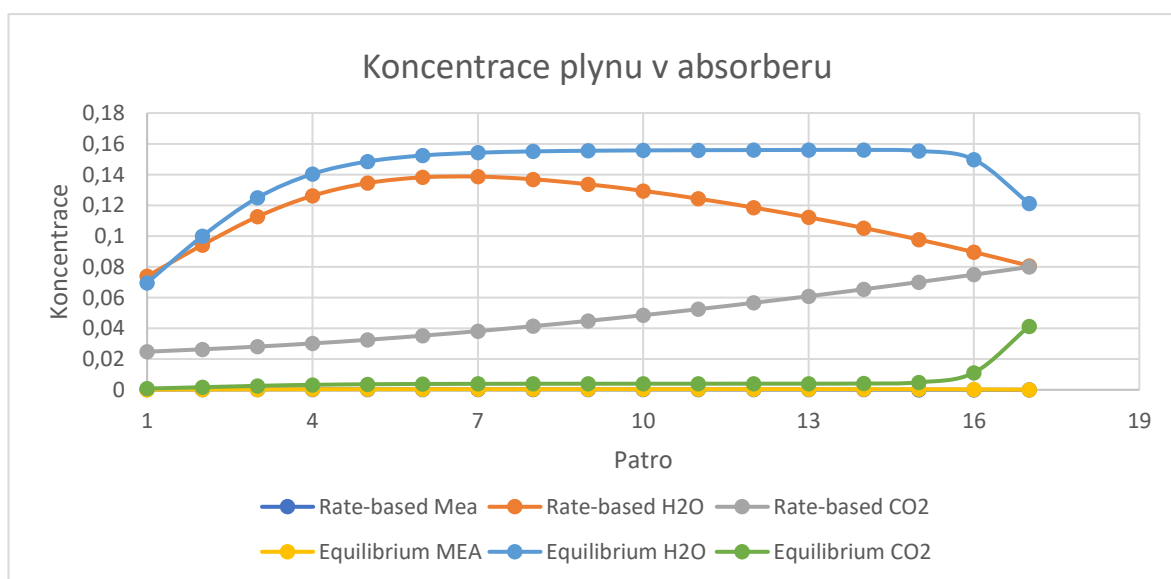
### ***Teplotní a koncentrační profily v absorpční koloně***

Na Grafu 7 jsou znázorněny vypočtené průběhy teplot v absorbéru. Model *Rate-based* je rozlišuje teploty obou dvou fází (kapalná, plynná), zatímco rovnovážný model předpokládá stejnou teplotu pro obě fáze. Průběh teplot modelu *Rate-based* je podobný pro kapalinu i plyn. Teplota plynu kopíruje teplotu kapaliny. Od vršku kolony teplota postupně roste, než dosáhne nejvyšší teploty na 6-9 patře a poté klesá. U rovnovážného modelu teplota v absorbéru se na vršku kolony absorpční roztok prudce ohřeje, pak se prakticky nemění až na 6. patro a poté se plynem ochlazuje. Rozdíl teplot na začátku a na konci je přibližně 10°C.



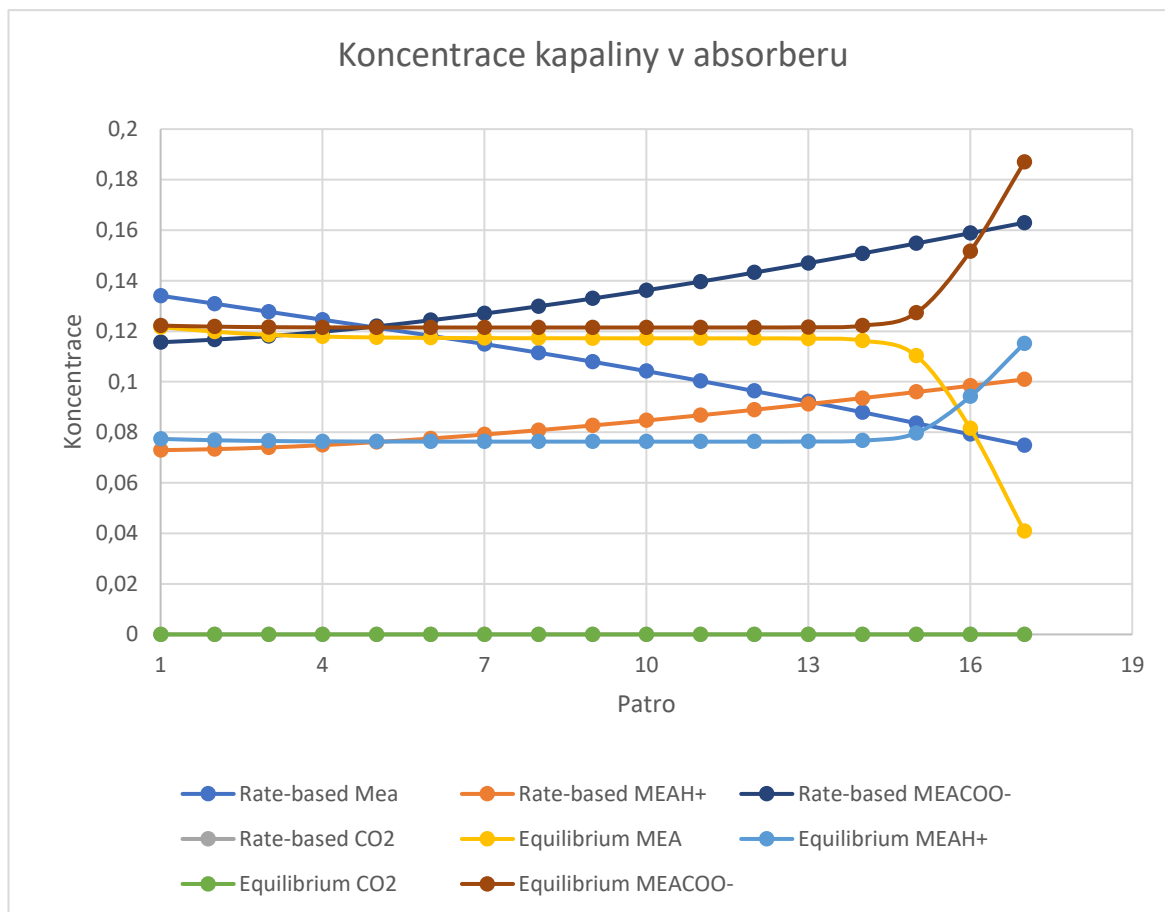
Graf 7: Vliv modelu - průběh teplot v absorberu

Průběh hmotnostní koncentrace vybraných složek v plynu v absorberu ukazuje Graf 10. Největší rozdíl lze vidět při porovnání průběhů koncentrací CO<sub>2</sub> a vody. I jejich výsledné koncentrace se liší. V případě modelu *Rate-based* je vidět, že koncentrace CO<sub>2</sub> klesá klidněji a rovnoměrněji podél celé výšky kolony ze vstupní hodnoty 8 % hm. až na výstupní hodnotu 2 % hm. V případě modelu *Equilibrium* dochází k absorpci CO<sub>2</sub> prakticky okamžitě na spodku kolony na třech patrech po vstupu plynu do kolony a pak se již nemění. Odlišný je také průběh koncentrace vodní páry, která se v koloně mění pouze na vstupu a výstupu a jinak se nemění. Podle očekávání je koncentrace MEA v plynu v obou případech prakticky nulová.



Graf 8: Vliv modelu – průběh hmotnostní koncentrace složek v plynu - absorber

Průběh hmotnostní koncentrace složek MEA, CO<sub>2</sub>, MEAH<sup>+</sup> a MEACOO<sup>-</sup> v kapalině v absorberu je zobrazena v Grafu 9.



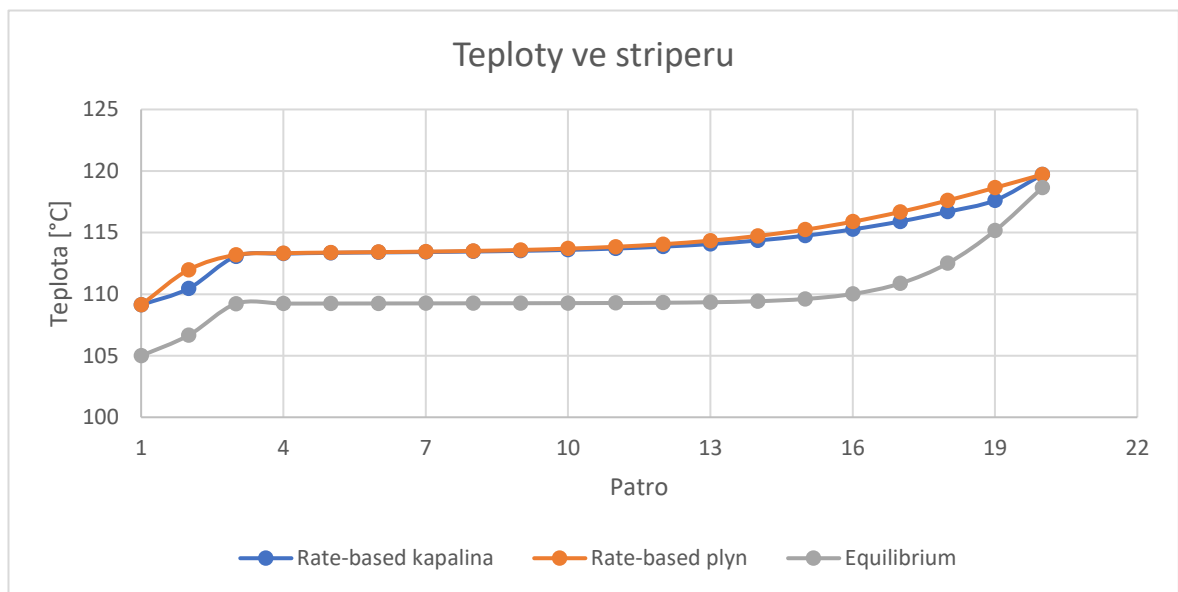
Graf 9: Vliv modelu - průběh hmotnostní koncentrace složek v kapalině - absorber

Koncentrace MEA dle očekávání klesá od vršku kolony (patro 1.) ke spodku kolony, jak probíhá absorpce. Zatímco koncentrace MEAH<sup>+</sup> a MEACOO<sup>-</sup> od vršku kolony ke spodku kolony roste, tím jak se MEA spojuje s vodíkovým kationtem H<sup>+</sup> a vytváří MEAH<sup>+</sup>, nebo může reagovat s CO<sub>2</sub> a vytvořit karbamátový iont MEACOO<sup>-</sup>. Koncentrace CO<sub>2</sub> je zanedbatelná a v podstatě konstantní.

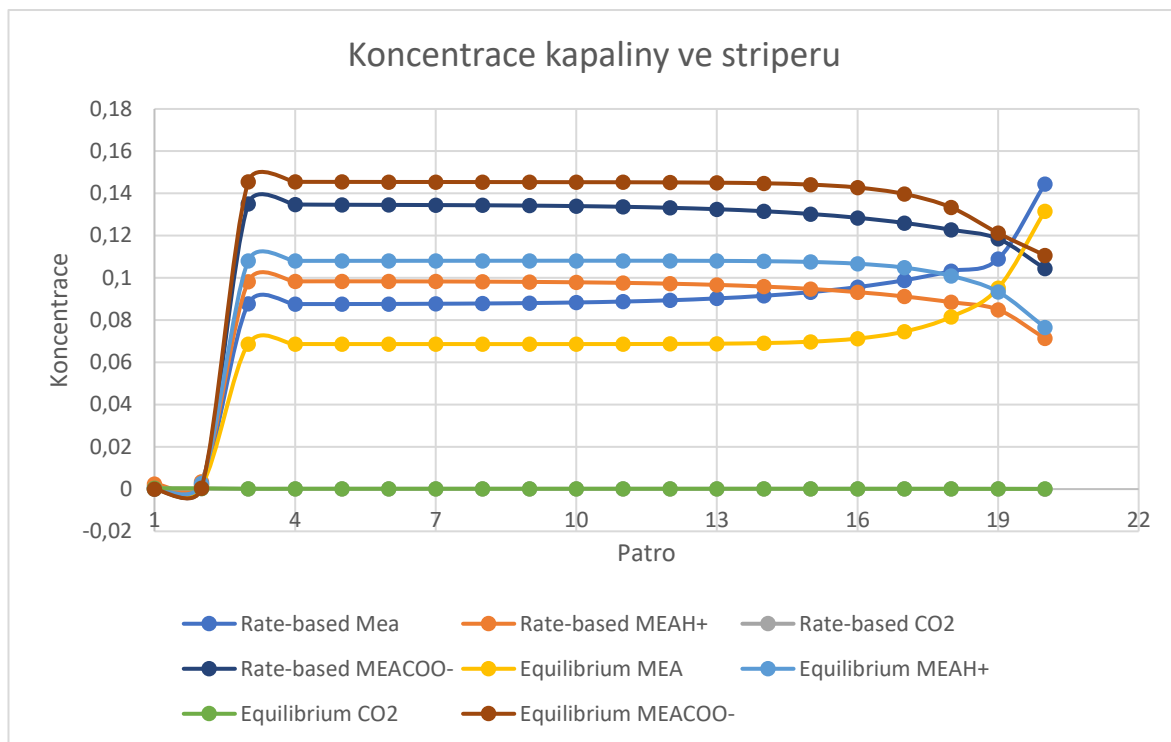
Z grafu vyplývá, že koncentrace *Rate-based* mají hladší průběh oproti modelu *Equilibrium*, který probíhá spíše skokově. Jinak jsou ale jejich průběhy podobné, na vršku kolony jsou rozdíly mezi modelem *Equilibrium* a modelem *Rate-based* maximálně 2% hm. koncentrace. Na spodku kolony je rozdíl větší v porovnání modelů *Equilibrium* a *Rate-based* u sloučenin MEA, zatímco rozdíl hm. koncentrací MEAH<sup>+</sup> a MEACOO<sup>-</sup> je kolem 2%.

### ***Teplotní a koncentrační profily ve striperu***

Průběh teplot ve striperu ukazuje Graf 10. Na spodku kolony ve vařáku je teplota 120°C. U modelu *Rate-based* poté teplota klesá a od 12. patra se prakticky nemění až na 3. patro, kde začne klesat a na vršku kolony mají odcházející páry teplotu 109°C. U *Equilibrium* modelu teplota klesá mnohem rychleji a už od 15. patra se prakticky nemění až na 3.patro, kde začne klesat a na vršku kolony mají odcházející páry teplotu 105°C. Teplota na vršku je tak o 4°C nižší než u modelu *Rate-based*. Mezi vařákem a vrškem kolony je u modelu *Rate-based* rozdíl teplot přibližně 10°C a u modelu *Equilibrium* o 15°C.



Graf 10: Vliv modelu - průběh teplot - striper

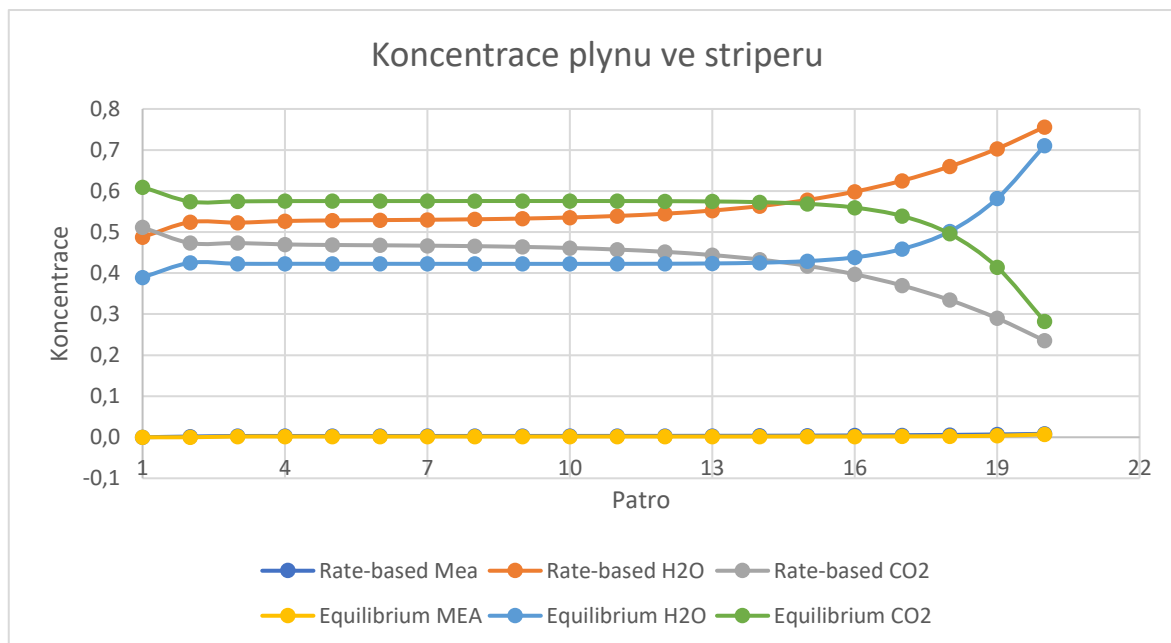


Graf 11: Vliv modelu – průběh hmotnostní koncentrace složek v kapalině - striper

Průběh hmotnostních koncentrací složek MEA,  $\text{MEAH}^+$  a  $\text{MEACOO}^-$  v kapalině ve striperu je zobrazen na Grafu 11. Průběh hmotnostních koncentrací v kapalině ve striperu není tak výrazný jako průběh koncentrací v absorberu.

Průběh od 1. patra do patra 3. (nástríkové patro) je skokový, poté se však průběh koncentrací v kapalině uklidní a probíhá dle předpokladů. Uvolňují se navázané ionty na MEA a koncentrace  $\text{MEAH}^+$  a  $\text{MEACOO}^-$  od 3. do 20. patra klesá. Čím blíže je kapalina hořáku, tím je průběh výraznější. Z rovnováhy vyplývá, že koncentrace MEA od 3. patra do 20. patra roste. Koncentrace  $\text{CO}_2$  ve striperu je nízká a v podstatě konstantní, jako tomu je u absorberu.

Rozdíl průběhů hm. koncentrací kapaliny mezi modelem *Rate-based* a *Equilibrium* u striperu není nikterak zásadní. Největší rozdíl mezi modely je od 15. do 17. patra, kde se rozdíl pohybuje kolem 2%. Průběhy se až tak kopírují, že by stálo za zvážení, jestli je nutné při modelování průběhu hm. koncentrací a jejich výsledků zadávat do programu AspenTech Plus složitější model *Rate-based*.



Graf 12: Vliv modelu – průběh koncentrace složek v plynu - striper

Průběh hmotnostní koncentrace složek  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  a MEA v plynu ve striperu ukazuje Graf 12. U modelu *Rate-based* je koncentrace  $\text{CO}_2$  ve vařáku cca 23 %, zbytek je voda. Směrem k vršku kolony koncentrace  $\text{CO}_2$  narůstá, jak se absorpční roztok regeneruje, až na hodnotu cca 46 % na 10. patře. Od 10. patra se koncentrace  $\text{CO}_2$  prakticky již nemění, pouze mezi prvním a druhým patrem se zvýší až na hodnotu 50 %, to způsobuje nástřik na 3. patře.

U modelu *Equilibrium* je koncentrace  $\text{CO}_2$  ve vařáku vyšší, cca 28 %. Poté mnohem rychleji roste a už od 15. patra koncentrace  $\text{CO}_2$  prakticky již nemění, pouze mezi 1. a 2. patrem se zvýší až na hodnotu 61 %, což způsobuje nástřik na 3. patře. Podle očekávání koncentrace MEA v plynné fázi je prakticky nulová u obou modelů, takže zbytek tvoří vodní pára.

### ***Shrnutí***

V případě modelu *Rate-based* je účinnost separace CO<sub>2</sub> 72,6 % při čistotě 99,42 % CO<sub>2</sub> odcházejícího odseparovaného CO<sub>2</sub> a spotřeba energie ve vařáku na odstranění 1 kg CO<sub>2</sub> je 1,591 kWh/kgCO<sub>2</sub>.

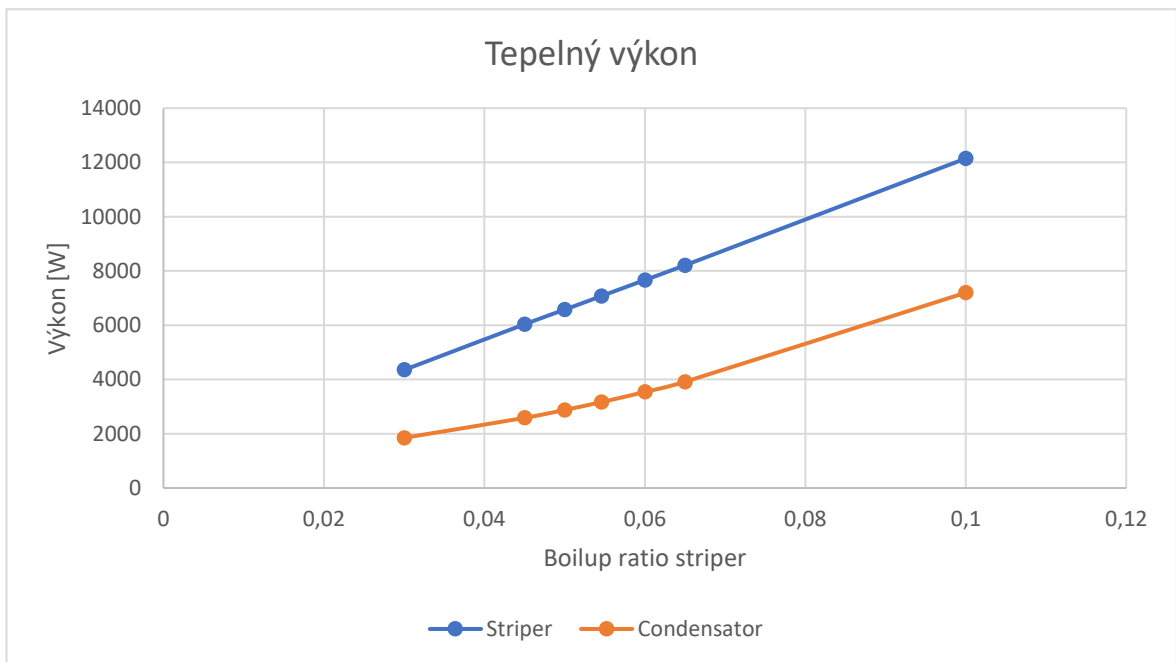
V případě modelu *Equilibrium* je účinnost separace CO<sub>2</sub> 99 % při čistotě 99,44 % CO<sub>2</sub> odcházejícího odseparovaného CO<sub>2</sub> a spotřeba energie ve vařáku na odstranění 1 kg CO<sub>2</sub> je 1,213 kWh/kgCO<sub>2</sub>.

Při výpočtech účinnosti se výsledky liší o 26 %. Model *Equilibrium* je tak nepoužitelný. Odhadovaná spotřeba energie ve vařáku na odstranění 1 kg CO<sub>2</sub> je podle rovnovážného modelu nižší o 23,8 %.



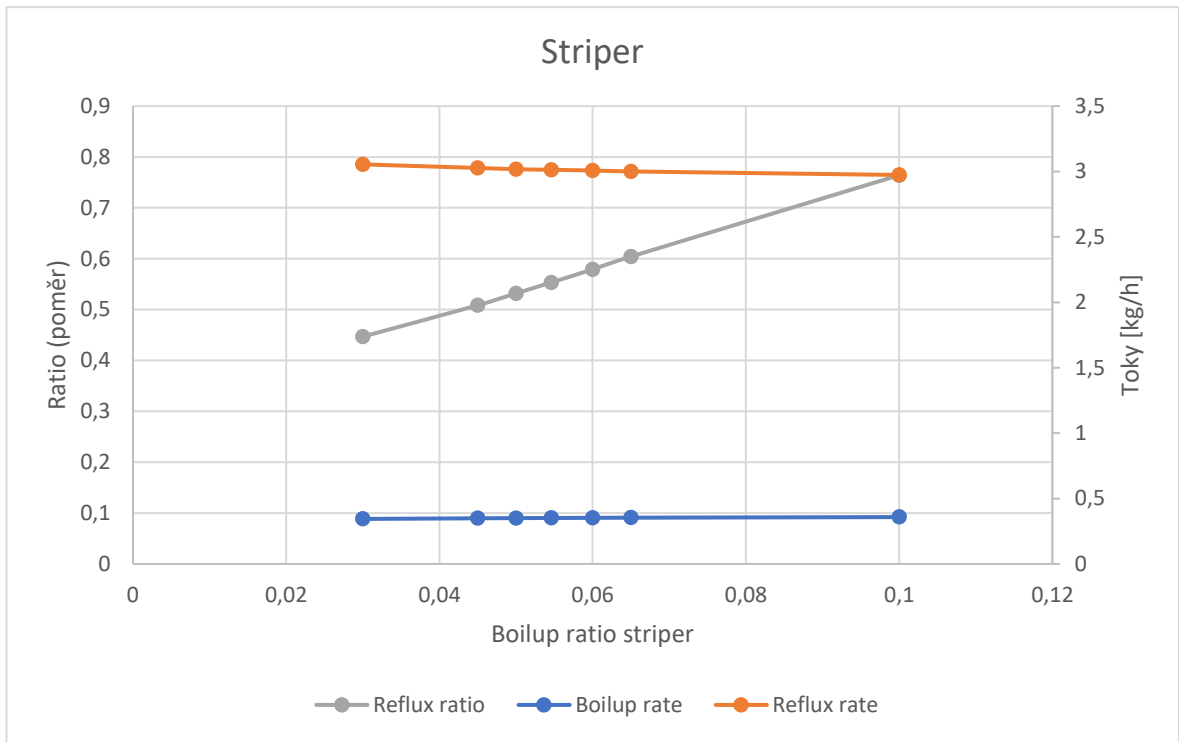
### 3.4 Vliv výkonu vařáku

Výkon vařáku je specifikován pomocí *Boilup ratio*. Pro určení vlivu výkonu vařáku na separaci CO<sub>2</sub> byl *Boilup ratio* postupně zvyšován od 0,03; 0,045; 0,05; **0,0546**; 0,06; 0,065 do 0,1. V Grafu 13 je znázorněno jak výkon vařáku a kondenzátoru závisí na hodnotě poměru *Boilup ratio*. Při minimální hodnotě *Boilup ratio* = 0,03 je výkon vařáku 4,4 kW a kondenzátoru 1,9 kW. Při maximální hodnotě *Boilup ratio* = 0,1 je výkon vařáku 12,1 kW a kondenzátoru 7,6 kW.

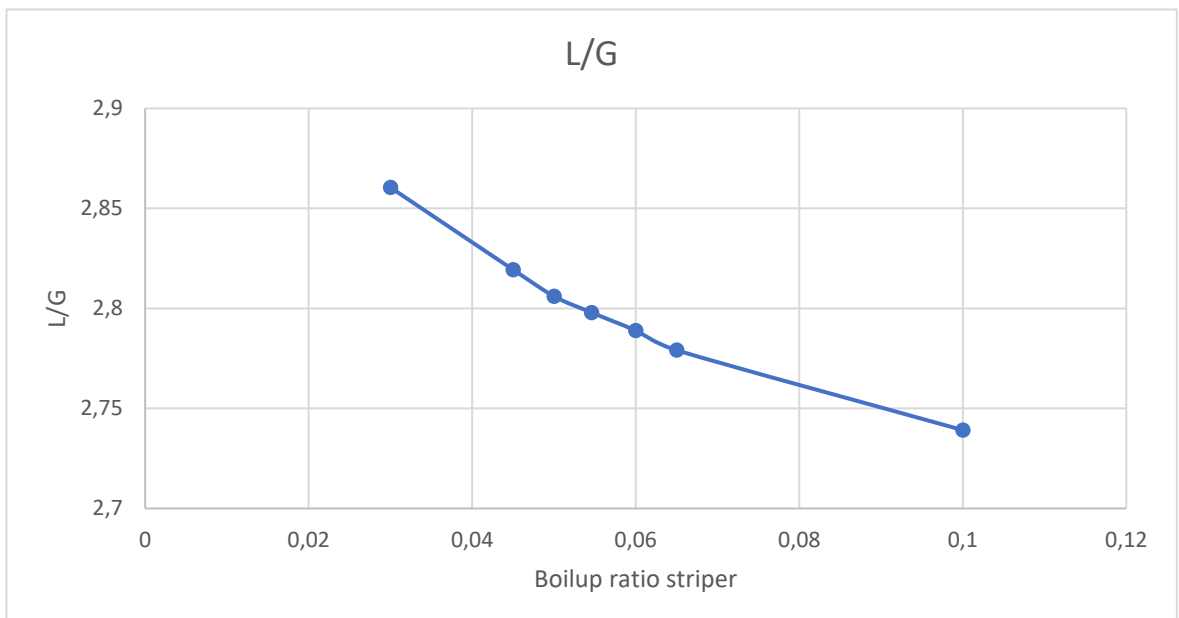


Graf 13: Vliv výkonu vařáku – reboiler a kondenzátor - tepelné výkony

V Grafu 14 je znázorněn vliv poměru *Boilup ratio* na refluxní poměr (Reflux strp) a také na toky refluxu (Reflux abs) a množství kapaliny odpařené ve vařáku (Boilup abs). Se změnou *Boilup ratio* se refluxní poměr mění od hodnoty 0,44 do 0,76.



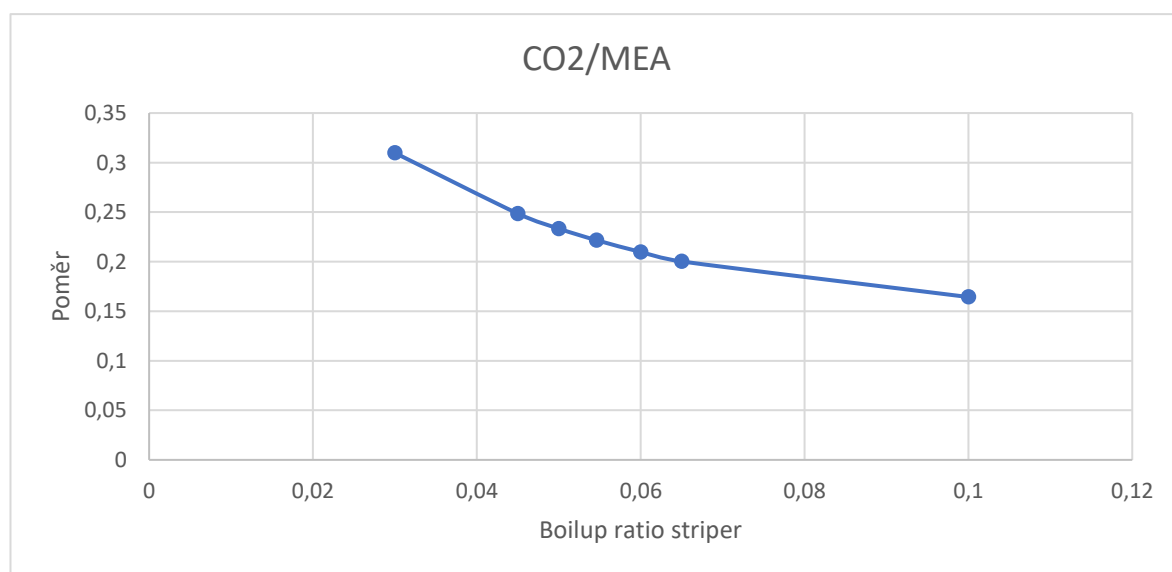
Graf 14: Vliv výkonu vařáku – Boilup abs, Reflux abs, Reflux strp



Graf 15: Vliv výkonu vařáku – L/G - absorber

Pro absorpční kolonu je důležitý parametr měrná spotřeba absorbentu (poměr L/G) a zatížení MEA. Na Grafu 15 je znázorněn vliv *Boilup ratio* na poměr L/G. Z grafu je patrné, že měrná spotřeba absorbentu L/G klesá s rostoucím výkonem vařáku. Poměr L/G postupně klesá z hodnoty 2,86 pro *Boilup ratio* = 0,03 až na 2,74 pro *Boilup ratio* = 0,1.

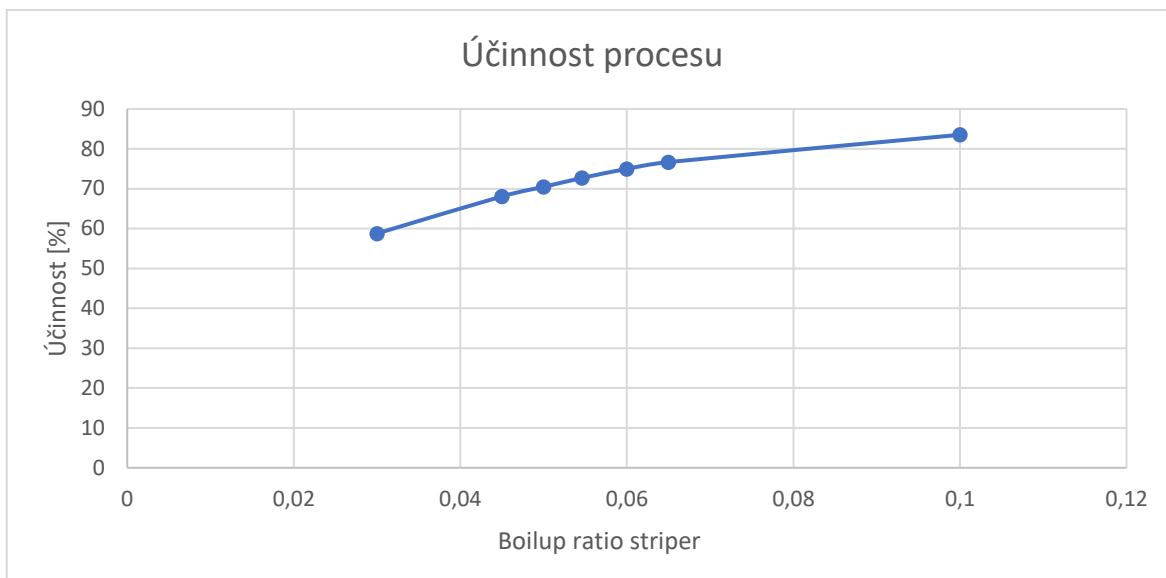
Graf 16 zobrazuje vliv změny *Boilup ratio* striperu na zatížení MEA (poměr průtoku CO<sub>2</sub> ve spalinách ku průtoku MEA v absorpčním roztoku na vstupu do absorberu). S rostoucím *Boilup ratio* striperu se zvyšuje průtok MEA a tím se snižuje poměr CO<sub>2</sub>/MEA. Poměr postupně klesá z 0,3 kg CO<sub>2</sub>/ kg MEA pro *Boilup ratio* = 0,03 až na 0,16 kg CO<sub>2</sub>/ kg MEA pro *Boilup ratio* = 0,1.



Graf 16: Vliv výkonu vařáku – zatížení MEA - absorber

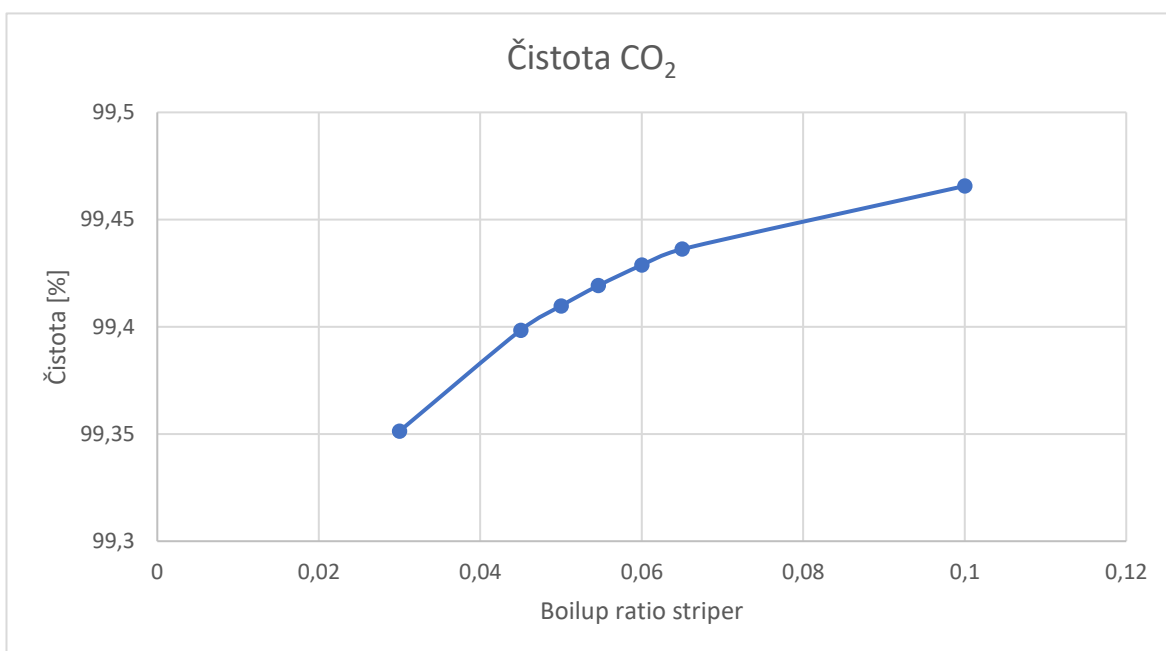
Nejdůležitějšími parametry separace jsou účinnost separace, čistota separovaného CO<sub>2</sub> a spotřeba energie na kg separovaného CO<sub>2</sub>.

Na Grafu 17 je znázorněn vliv výkonu vařáku na celkovou účinnost procesu separace CO<sub>2</sub>. S rostoucím *Boilupem* se zvyšuje účinnost procesu separace CO<sub>2</sub>. Účinnost separace postupně roste z 59 % pro *Boilup ratio* = 0,03 až na 84 % pro *Boilup ratio* = 0,1. S rostoucím výkonem vařáku tak vzrostla účinnost procesu o více jak 25 %.



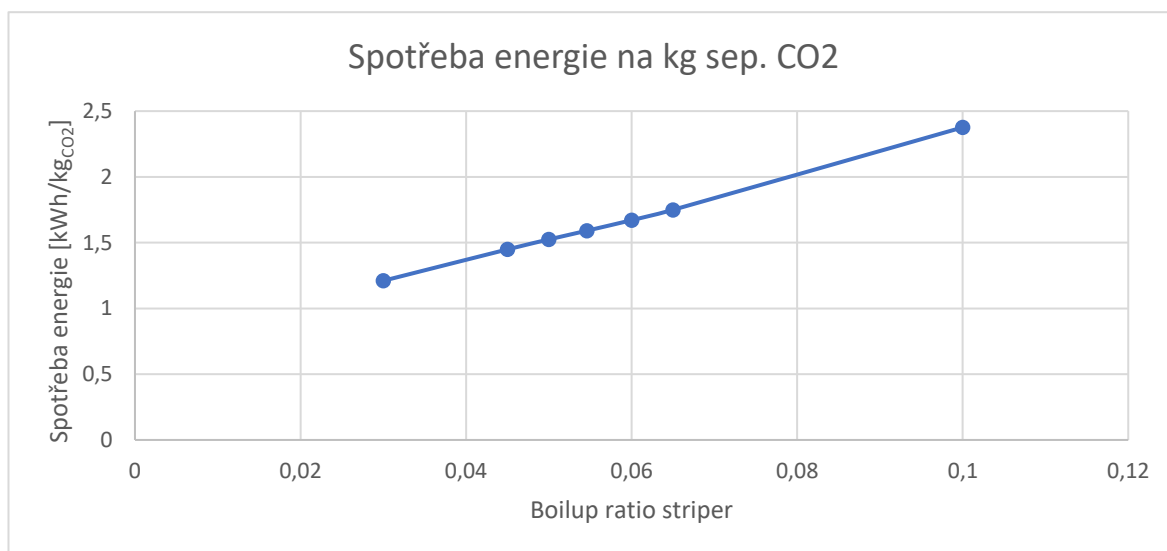
Graf 17: Vliv výkonu vařáku – účinnost procesu

Vliv výkonu vařáku na čistotu odseparovaného CO<sub>2</sub> je znázorněn na Grafu 18. Výkon vařáku striperu má na čistotu CO<sub>2</sub> nepatrný vliv. S rostoucím *Boilup ratio* čistota CO<sub>2</sub> roste, avšak velmi málo. Rozdíl v čistotě CO<sub>2</sub> není ani 0,5 %.



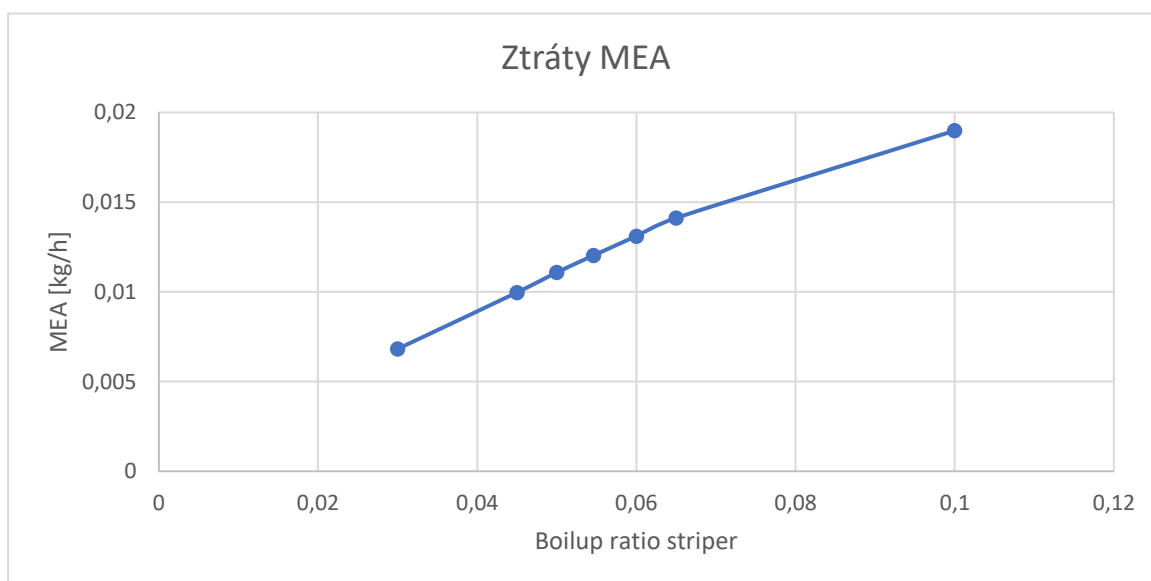
Graf 18: Vliv výkonu vařáku - čistota CO<sub>2</sub>

Vliv výkonu vařáku na spotřebu energie na 1 kg odseparovaného CO<sub>2</sub> je znázorněn na Grafu 19. Jak z grafu vyplývá, tak spotřeba tepla ve vařáku striperu na kg odseparovaného CO<sub>2</sub> roste se zvyšujícím se *Boilup ratio*. Spotřeba tepla postupně roste z 1,2 kWh/ kg pro *Boilup ratio* = 0,03 až na 2,376 kWh/kg CO<sub>2</sub> pro *Boilup ratio* = 0,1. Spotřeba tepla je skoro 2x tak větší.



Graf 19: Vliv výkonu vařáku – spotřeba energie na kg sep. CO<sub>2</sub>

Vliv *Boilup ratio* na doplňování MEA je zachycen v Grafu 20. I když je z grafu patrné, že při vyšším *Boilup ratio* je nutno doplňovat více absorbentu MEA, jedná se o setiny kg/h.



Graf 20: Vliv výkonu vařáku – doplňování MEA

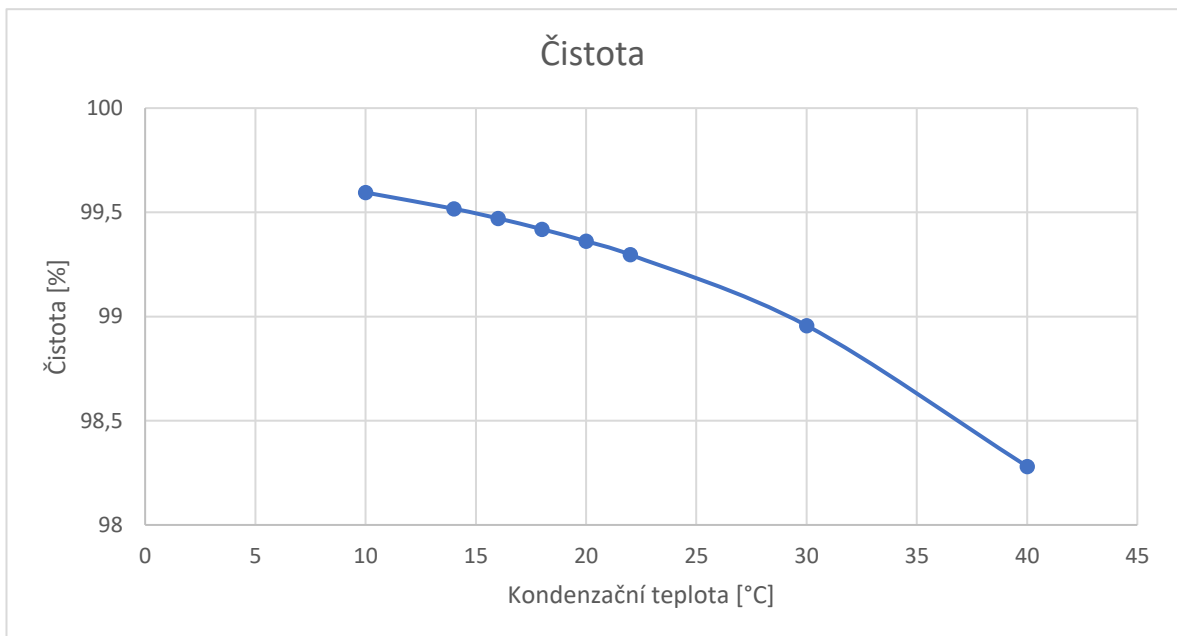
### ***Shrnutí***

Výkon vařáku významně ovlivňuje účinnost separace CO<sub>2</sub> a spotřebu energie na kg separovaného CO<sub>2</sub>. Účinnost separace postupně roste z 59 % pro *Boilup ratio* = 0,03 až na 84 % pro *Boilup ratio* = 0,1. S rostoucím výkonem vařáku tak vzrostla účinnost procesu o více jak 25 %. Se stoupající účinností roste i spotřeba tepla ve vařáku na 1 kg odseparovaného CO<sub>2</sub>, který má velký vliv při ekonomickém pohledu na separaci. Spotřeba tepla postupně roste z 1,2 kWh/ kg pro *Boilup ratio* = 0,03 až na 2,376 kWh/kg CO<sub>2</sub> pro *Boilup ratio* = 0,1. V daném rozsahu výkon vařáku neměl přílišný vliv na čistotu CO<sub>2</sub>.

### 3.5 Vliv kondenzační teploty

Až dosud byly výpočty prováděny pro teplotu kondenzace 18°C. Teplota kondenzace se odvíjí od teploty chladicí vody. Ne vždy je studená chladicí voda k dispozici, zejména v létě. Proto byly provedeny simulace pro různé teploty kondenzace od 10 do 40°C. Vliv kondenzační teploty se projevil jen na čistotě odseparovaného CO<sub>2</sub>. Proto je uveden pouze vliv kondenzační teploty na čistotu a nejsou uvedeny vlivy kondenzační teploty na ostatní parametry, tak jako u ostatních vlivů, které byli zkoumány.

Vliv kondenzační teploty kondenzátoru na čistotu je zobrazen v Grafu 21. Nejlepších výsledků čistoty CO<sub>2</sub> (99,6 %) dosahoval proces při kondenzační teplotě 10°C. Nejhorších výsledků čistoty CO<sub>2</sub> (98,3 %) dosáhl proces při teplotě 40°C. I přes změnu kondenzační teploty o 30°C se čistota snížila jen o necelého 1,3 %.



Graf 21: Vliv kondenzační teploty – čistota CO<sub>2</sub>

### 3.6 Vliv počet pater kolon

Dále byl zjišťován vliv počtu pater absorpční kolony a striperu na separaci CO<sub>2</sub>. Nejdříve byl změněn počet pater absorberu na 13; 15; **17**; 19 při stejném počtu pater striperu. Poté byl počet absorberu nastaven na původních 17 a došlo na změnu počtu pater striperu na 16; 18; **20**; 22. I když došlo k takto razantním změnám počtu pater kolon, tak vypočtené parametry se téměř neměnily a byly téměř konstantní.

I přes veškerou snahu prokázat vliv změny počtu pater kolon na modelu se to nepodařilo.



### 3.7 Provozní náklady na separaci

Odhad provozní nákladů na separaci CO<sub>2</sub> ze spalin je založen na datech vypočtených programem AspenTech Plus pro zařízení. Do výpočtu jsou zahrnuta zařízení s největšími energetickými nároky. Cílem tohoto výpočtu je odhadnout, kolik stojí separace 1 kg CO<sub>2</sub>.

V následující Tabulce 14 jsou uvedeny ceny páry, elektřiny vody, MEA a také náklady na vypouštění CO<sub>2</sub> do atmosféry, který je producent CO<sub>2</sub> nucen platit (tzv. „Emisní balíček“). Cena emisních balíčků je v čase proměnlivá, jelikož jich je omezené množství a výrobci si je musí průběžně předkupovat.

Tabulka 14: Soupis cen energií

<b>Pára</b>	0,25 MPa	<b>200</b>	Kč/GJ	c <sub>0,25</sub>	<b>200</b>	Kč/GJ
	0,65 MPa	<b>229</b>	Kč/GJ	c <sub>0,65</sub>	<b>229</b>	Kč/GJ
<b>Elektřina</b>		<b>1400</b>	Kč/MWh	c <sub>E</sub>	<b>1,4</b>	Kč/kWh
<b>Voda</b>	říční	<b>4,5</b>	Kč/m <sup>3</sup>	c <sub>VR</sub>	<b>0,0045</b>	Kč/kg
	říční filtr	<b>11</b>	Kč/m <sup>3</sup>	c <sub>VF</sub>	<b>0,011</b>	Kč/kg
	změkčená tech.	<b>15</b>	Kč/m <sup>3</sup>	c <sub>VZ</sub>	<b>0,015</b>	Kč/kg
<b>MEA</b>	99%	<b>25</b>	Kč/kg	c <sub>M</sub>	<b>25</b>	Kč/kg
<b>Emisní balíček</b>		<b>30</b>	USD/tCO <sub>2</sub>	c <sub>Eb</sub>	<b>0,75</b>	Kč/kg

Pro výpočet byly použity výsledky uvedené v kapitole 3.2. Průtok CO<sub>2</sub> ve spalinách (proud SPALINY) je 6,12 kg/h a průtok CO<sub>2</sub> na výstupu ze striperu (proud CO<sub>2</sub>) je 4,45 kg/h. Dosažená účinnost procesu pro dané podmínky je 72,67 %.

### 3.7.1 Provozní náklady na energie a média

#### 1. Čerpadlo Čerpadlo

Čerpadlo CERPADLO dopravuje obohacený roztok z absorpční kolony přes výměníky HEATX a HEATOBO do striperu. Vypočtený příkon je 36,5 W. Výsledek je tedy energetická spotřeba čerpadla za hodinu a cena energie dodané na separaci CO<sub>2</sub>.

#### *Hodinové náklady*

$$P = 36,5 \text{ W}$$

$$T = 1 \text{ h}$$

$$E = P * T = 36,5 * 1 = 36,5 \text{ W*h} = \mathbf{0,000\ 035 \text{ MWh}} \quad (3.7-1)$$

$$C_E = E * c_E = 0,000\ 035 * 1400 = \mathbf{0,049 \text{ Kč/h}} \quad (3.7-2)$$

#### *Náklady na 1kg odstraněného CO<sub>2</sub>*

$$C_E = 0,049 \text{ Kč/h}$$

$$\dot{m}_{\text{CO}_2\text{sep}} = 4,45 \text{ kg/h}$$

$$C_{\text{ECO}_2} = C_E / \dot{m}_{\text{CO}_2\text{sep}} = 0,049 / 4,45 = \mathbf{0,011 \text{ Kč/kgCO}_2} \quad (3.7-3)$$

Hodinové náklady na provoz čerpadla jsou 0,049 Kč/h a na 1 kg odstraněného CO<sub>2</sub> jsou 0,011 Kč/kgCO<sub>2</sub>.

#### 2. Chladicí voda – výměníky

Chladicí voda je dodávána do kondenzátoru striperu (HEATCOND) a dochlazovač chudého roztoku (HEATLEAN). Výpočtová teplota v kondenzátoru byla nastavena na 18°C. Z toho důvodu je počáteční teplota chladicí vody stanovena na 10°C. Pro chlazení se předpokládá říční filtrovaná voda.

##### 2.1 Kondenzátor HEATCOND

Chladicí výkon zařízení, 3,169 kW. Dále jsou předpokládány teploty výstupní 18°C a vstupní 10°C vody ze zařízení. Měrná tepelná kapacita vody se uvažuje 4,138 kJ/(kgK).

### ***Průtok chladicí vody***

Potřebný průtok chladicí vody se vypočte ze vztahu:

$$\dot{Q} = \dot{m} * c_p * \Delta T \text{ [W]} \quad (3.7-4)$$

$$\dot{Q} = 3\,169 \text{ W}$$

$$T_1 = 10 \text{ °C}$$

$$T_2 = 18 \text{ °C}$$

$$c_p = 4138 \text{ J/KgK}$$

$$\dot{m} = \dot{Q} / (c_p * (T_2 - T_1)) = 3168,47 / (4138 (18 - 10)) =$$

$$= \mathbf{0,095 \text{ kg/s}} \quad (3.7-5)$$

$$\dot{m} = 0,095 * 3600 = \mathbf{344,5 \text{ kg/h}} \quad (3.7-6)$$

### ***Hodinové náklady***

$$C_{VF} = \dot{m} * c_{VF} = 344,5 * 0,011 = \mathbf{3,7895 \text{ Kč/h}} \quad (3.7-7)$$

### ***Náklady na 1 kg odstraněného CO<sub>2</sub>***

$$C_{VF} = 3,7895 \text{ Kč/h}$$

$$\dot{m}_{CO_2\text{sep}} = 4,45 \text{ kg/h}$$

$$C_{VFCO_2} = C_{VF} / \dot{m}_{CO_2\text{sep}} = 3,7895 / 4,45 = \mathbf{0,8516 \text{ Kč/kgCO}_2} \quad (3.7-8)$$

Hodinové náklady na chladicí vodu pro kondenzátor jsou 3,7895Kč/h a na 1 kg odstraněného CO<sub>2</sub> jsou 0,85161 Kč/kgCO<sub>2</sub>.

## **2.2 Dochlazovač HEATLEAN**

Výměník HEATLEAN dochlazuje chudý roztok před vstupem do absorpční kolony. Při dochlazení na 40°C je tepelný výkon 4,670 kW. Dále jsou předpokládány teploty výstupní 40°C a vstupní 10°C vody ze zařízení. Měrná tepelná kapacita vody se uvažuje 4,138 kJ/(kgK). Výpočet vychází ze stejného principu jako u kondenzátoru HEATCOND.

### ***Průtok chladicí vody***

$$\dot{Q} = 4\,670 \text{ W}$$

$$T_1 = 10 \text{ °C}$$

$$T_2 = 40 \text{ °C}$$

$$C_p = 4138 \text{ J/KgK}$$

$$\begin{aligned} \dot{m} &= \dot{Q} / (c_p * (T_2 - T_1)) = 4669,76 / (4138 (40 - 10)) = \\ &= \mathbf{0,038 \text{ kg/s}} \end{aligned} \quad (3.7-9)$$

$$\dot{m} = 0,038 * 3600 = \mathbf{135,4 \text{ kg/h}} \quad (3.7-10)$$

### ***Hodinové náklady***

$$C_{VF} = \dot{m} * c_{VF} = 135,4 * 0,011 = \mathbf{1,4894 \text{ Kč/h}} \quad (3.7-11)$$

### ***Náklady na 1 kg odstraněného CO<sub>2</sub>***

$$C_{VF} = 1,4894 \text{ Kč/h}$$

$$\dot{m}_{CO_2\text{sep}} = 4,45 \text{ kg/h}$$

$$C_{VFCO_2} = C_{VF} / \dot{m}_{CO_2\text{sep}} = 3,7895 / 4,45 = \mathbf{0,3347 \text{ Kč/kgCO}_2} \quad (3.7-12)$$

Hodinové náklady na chladicí vodu pro dochlazovač jsou 1,4894 Kč/h a na 1kg odstraněného CO<sub>2</sub> jsou 0,3347 Kč/kgCO<sub>2</sub>.

### **3. Topná pára - výměníky**

Ohřev je spolu s chlazením jeden z nejnáročnějších procesů na energetickou spotřebu. Topná pára se ve výměnících využívá k ohřevu médií a její cenu za GJ můžeme vidět v Tabulce 14 ze začátku kapitoly. Topná pára je použita pro topení vařáku ve striperu (120°C), pro dohřev obohaceného roztoku před nástřikem do kolony ve výměníku HEATOBO (113°) a na ohřev prací vody v mycí sekci ve výměníku HEATVODA (44°C).

Kondenzační teplota topné páry 0,25 MPa (g) je 138,5°C. Kondenzační teplota topné páry 0,65 MPa (g) je 167,7°C. U všech tří výměníků tak lze použít pro topení páru 0,25 MPa.

Spočtená spotřeba energie pro ohřev je přenásobena cenou za jednotku GJ páry.

Tabulka 15: Provozní náklady – tepelné výkony topných výměníků

Výměník	HEATOBO	HEATVODA	STRIPER	CELKEM
[W]	654	1051,1	7076,11	8781,21

### ***Hodinové náklady***

$$\dot{Q} = \text{HEATOBO} + \text{HEATVODA} + \text{STRIPER} = \mathbf{8781,21 \text{ W}} \quad (3.7-13)$$

$$T = 1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$$

$$E = \dot{Q} * T = 8781,21 * 3600 = 31\,612\,356 \text{ J} = \mathbf{0,031\,613 \text{ GJ}} \quad (3.7-14)$$

$$C_{0,25} = c_{0,25} * E = 200 * 0,031\,613 = \mathbf{6,3225 \text{ Kč/h}} \quad (3.7-15)$$

### ***Náklady na 1 kg odstraněného CO<sub>2</sub>***

$$C_{0,25\text{CO}_2} = C_{0,25} / \dot{m}_{\text{CO}_2\text{sep}} = 6,3225 / 4,45 = \mathbf{1,4208 \text{ Kč/kgCO}_2} \quad (3.7-16)$$

Hodinové náklady na topnou páru jsou 6,3225 Kč/h a na 1 kg odstraněného CO<sub>2</sub> jsou 1,4208 Kč/kgCO<sub>2</sub>.

## **4. Náklady na MEA**

Provozní náklady na nákup MEA zahrnují jednak ztráty MEA úletem a ztráty MEA degradací. Ztráty MEA úletem jsou snižovány instalací mycí sekce na výstupu z absorberu. Odtud je pak MEA regenerováno. Pro zjednodušení pro výpočet uvažují doplňování MEA do okruhu dle výpočtu MEAUP a ztráty degradací dle literatury v hodnotě 1,6 kg MEA/t CO<sub>2</sub>. [20]

### **4.1 Doplňování MEA**

Dle výpočtu se doplňuje (proud MEAUP) 0,012 kg/h.

### ***Hodinové náklady***

$$\dot{m} = 0,012 \text{ kg/h}$$

$$C_M = \dot{m} * c_M = 0,012 * 25 = \mathbf{0,3 \text{ Kč/h}} \quad (3.7-17)$$

### ***Náklady na 1 kg odstraněného CO<sub>2</sub>***

$$C_M = 0,3 \text{ Kč/h}$$

$$\dot{m}_{\text{CO}_2\text{sep}} = 4,45 \text{ kg/h}$$

$$C_{M\text{CO}_2} = C_M / \dot{m}_{\text{CO}_2\text{sep}} = 0,3 / 4,45 = \mathbf{0,0674 \text{ Kč/kgCO}_2} \quad (3.7-18)$$

Hodinové náklady na doplňování MEA jsou 0,3 Kč/h a na 1 kg odstraněného CO<sub>2</sub> jsou 0,0674 Kč/kgCO<sub>2</sub>.

#### 4.2 Doplňování MEA degradací

Pro výpočet je použita jako ztráta degradací hodnota 1,6 kg MEA/ tCO<sub>2</sub> dle Literatury [20].

##### *Hodinové náklady*

$$\text{ztráta degradací} = 1,6 \text{ kg MEA} / \text{tCO}_2 = 0,0016 \text{ kg MEA/kg CO}_2$$

$$\dot{m}_{\text{CO}_2\text{sep}} = 4,45 \text{ kg/h}$$

$$\text{hodinová ztráta} = 0,0016 * 4,45 = 0,00712 \text{ kg MEA/h} \quad (3.7-19)$$

$$C_M = \dot{m} * c_M = 0,00712 * 25 = \mathbf{0,178 \text{ Kč/h}} \quad (3.7-20)$$

##### *Náklady na 1 kg odstraněného CO<sub>2</sub>*

$$C_M = 0,178 \text{ Kč/h}$$

$$C_{MCO_2} = C_M / \dot{m}_{\text{CO}_2\text{sep}} = 0,178/4,45 = \mathbf{0,04 \text{ Kč/kgCO}_2} \quad (3.7-21)$$

Hodinové náklady na doplňování degradovaného MEA jsou 0,178 Kč/h a na 1 kg odstraněného CO<sub>2</sub> jsou 0,04 Kč/kgCO<sub>2</sub>.

#### 5. Voda

Voda přichází do linky ve spalinách a odchází ve vyčištěných spalinách, v odseparovaném CO<sub>2</sub> a v destilátu ze striperu. Voda je též používána pro promývání vyčištěných spalin, aby se zamezilo ztrátám MEA. Tato voda je zapojena v recyklu. Proto je určení množství doplňované vody složité. Proto ji neuvažují.

#### 6. Provozní náklady na separaci

Suma celkových provozních nákladů je

$$\text{Náklady} = \text{Čerpadlo} + \text{Chl. voda} + \text{Pára} + \text{MEA} \quad (3.7-22)$$

##### *Hodinové náklady*

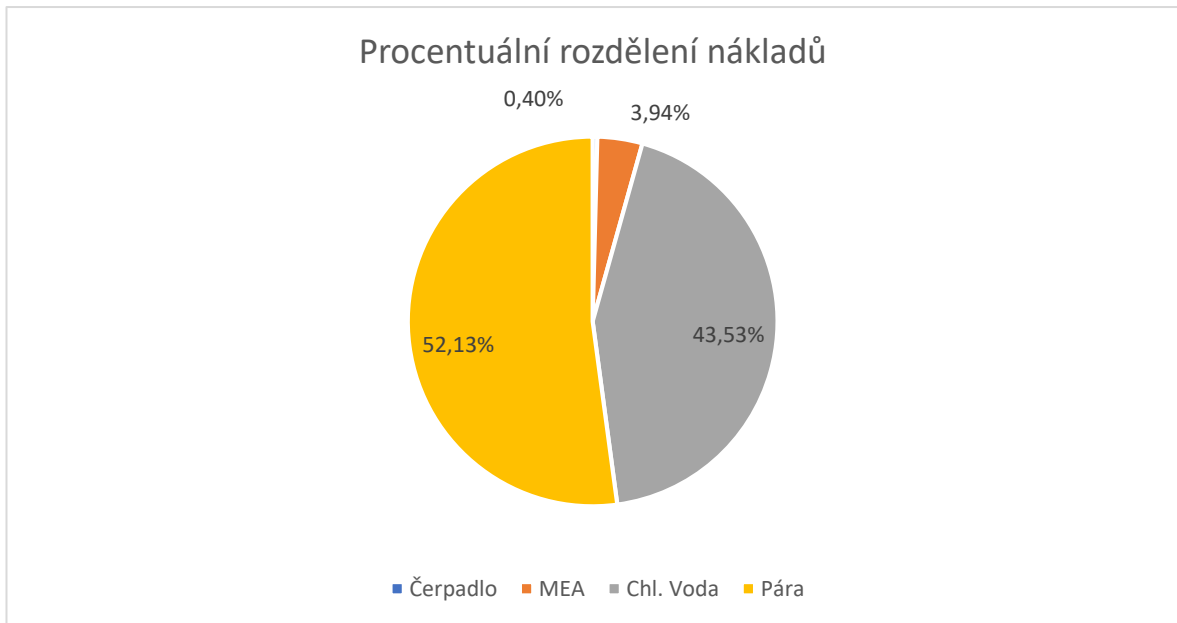
$$\begin{aligned} C_S &= C_E + (C_{VF1} + C_{VF2}) + C_{0,25} + (C_M + C_M) = \\ &= 0,049 + (3,7895 + 1,4894) + 6,3225 + (0,3 + 0,178) = \mathbf{12,1284 \text{ Kč/h}} \quad (3.7-23) \end{aligned}$$

### *Náklady na 1 kg odstraněného CO<sub>2</sub>*

$$\begin{aligned} C_{\text{SCO}_2} &= C_{\text{ECO}_2} + (C_{\text{VF1CO}_2} + C_{\text{VF2CO}_2}) + C_{0,25\text{CO}_2} + (C_{\text{M1CO}_2} + C_{\text{M1CO}_2}) = \\ &= 0,011 + (0,8516 + 0,3347) + 1,4208 + (0,0674 + 0,4) = \mathbf{3,0855 \text{ Kč/kgCO}_2} \end{aligned} \quad (3.7-24)$$

Celkové hodinové provozní náklady na separaci jsou 12,1284 Kč/h a na 1 kg odstraněného CO<sub>2</sub> jsou 3,0855 Kč/kgCO<sub>2</sub>.

Procentuální rozdělení nákladů je zobrazeno na Grafu 22.



Graf 22: Provozní náklady - procentuální rozdělení nákladů

### 3.7.2 Provozní náklady včetně nákladů na emise

Elektrárny i jiná zařízení vypouštějící CO<sub>2</sub> platí za vypouštění emisí do ovzduší. Jak již bylo řečeno, cena emisních balíčků je v čase proměnlivá, jelikož se balíčky předkupují a jejich cena je klouzavá. Proto je výpočet emisních balíčků velice komplikovaný.

Elektrárna, která produkuje CO<sub>2</sub> bez separace CO<sub>2</sub> bude platit víc za vypouštění emisí do ovzduší než elektrárna, která bude CO<sub>2</sub> separovat. Zajímavější bude spočítat, kolik vlastně elektrárna ušetří na emisních balíčcích, pokud bude separovat CO<sub>2</sub> ze spalin.

#### 1. Náklady zařízení bez separace

##### *Náklady za emise bez separace*

Hmotnostní tok CO<sub>2</sub> ve spalinách je násoben cenou 1 kg emisí z Tabulky 14.

$$\dot{m} = 6,12 \text{ kg/h}$$

$$C_{Eb} = \dot{m} * c_{Eb} = 6,12 * 0,75 = \mathbf{4,6 \text{ Kč/h}} \quad (3.7-25)$$

#### 2. Náklady zařízení se separací

##### *Náklady za zbylé emise*

Hmotnostní tok zbytku CO<sub>2</sub> ve spalinách, který nebyl odseparován, je vynásoben cenou 1 kg emisí z Tabulky 26.

$$\dot{m}_{CO_2} = 1,67 \text{ kg/h}$$

$$C_{Ebs} = \dot{m}_{CO_2} * c_{Eb} = 1,67 * 0,75 = \mathbf{1,25 \text{ Kč/h}} \quad (3.7-26)$$

##### *Náklady na separaci*

$$C_s = \mathbf{12,13 \text{ Kč/h}}$$

##### *Náklady zařízení se separací*

$$C_{se} = C_{Ebs} + C_s = 12,13 + 1,25 = \mathbf{13,38 \text{ Kč/h}} \quad (3.7-27)$$

Z celkové ekonomické bilance vplynuly hodinové náklady na separaci CO<sub>2</sub> 12,13 Kč/h a na 1 kg odstraněného CO<sub>2</sub> jsou 3,086 Kč/kg<sub>CO2</sub>. Z ekonomické bilance lze vidět, že cena 1 odseparovaného kg CO<sub>2</sub> je nižší než cena prodávaného kg CO<sub>2</sub> pro technické účely v tlakových lahvích. Pro zajímavost cena technického CO<sub>2</sub> se pohybuje v obchodu



cca 100 Kč/kg CO<sub>2</sub>. Při ceně odseparování cca 3 Kč/kg se jedná o velmi dobrý obchod. Problém samozřejmě vzniká u elektráren, kde najít využití pro tuny CO<sub>2</sub> za hodinu se jen tak nepodaří.

Náklady za emise bez separace byly vypočteny pro dané spaliny ve výši 4,6 Kč/h. Náklady na separaci a zbylé emise u zařízení se separací byly vypočteny ve výši 13,38 Kč/h, tj. cca 3x vyšší než bez separace. Pro účinnost 72,6 % se náklady vyrovnají, pokud by emisní balíček stál 3,63 x více (2 726 Kč/t, tj. 109 USD/t). [20]

$$\dot{m} * x = C_s + \dot{m}_{CO_2} * x \quad (3.7-28)$$

$$6,12 * x = 12,13 + 1,67 * x$$

$$x * (6,12 - 1,67) = 12,13$$

$$x = 12,13 / (6,12 - 1,67) = 12,13 / 4,45 = 2,7258 \text{ Kč/kg}_{CO_2} =$$

$$= \mathbf{2\ 726 \text{ Kč/tunaco}_2} =$$

$$= 2726 / 25 = \mathbf{109 \text{ USD/tuna}} \quad (3.7-29)$$

Snížit náklady je třeba další optimalizací, zejména spotřebou energií, např. rekuperacemi tepla.

## 4 Závěr

Cílem práce je navrhnout a vytvořit simulační model linky na separaci CO<sub>2</sub> a provést simulaci pro různé provozní stavy.

První část práce, literární rešerše, byla zaměřena na způsoby separace CO<sub>2</sub> ze spalin nebo syntézního plynu pro jeho další využití včetně zapojení a parametrů. Diskutovány byly zejména v dnešní době uvažované tři základní přístupy k separaci CO<sub>2</sub> z elektrárenských provozů: 1) separace CO<sub>2</sub> po procesu spalování, 2) před procesem spalování a 3) po spalování v kyslíkové atmosféře bez přístupu dusíku. Dále byla rešerše zaměřena na chemickou absorpci CO<sub>2</sub> pomocí aminů.

Ve výpočtové části je popsán vlastní simulační model separace CO<sub>2</sub> pomocí MEA a jeho nastavení. Simulační model byl vytvořen v simulačním programu AspenTech Plus v10. Pro ověření výpočtového modelu byly použity provozní údaje publikované v disertační práci R. Notze [23]. Bylo vypočteno, že za daných podmínek je účinnost separace CO<sub>2</sub> 72,6 % při čistotě 99,4 % CO<sub>2</sub> odcházejícího odseparovaného CO<sub>2</sub>. Při průtoku spalin 72 kg/h, které obsahují 6,12 kg/h CO<sub>2</sub>, tak je separační linka schopna odseparovat 4,45 kg/h CO<sub>2</sub> a 1,67 kg/h CO<sub>2</sub> ulétne s proudem vyčištěných spalin z absorberu do atmosféry. Potřebná energie ve vařáku na odstranění 1 kg CO<sub>2</sub> je 1,6 kWh/kgCO<sub>2</sub>.

Stejná data jsou použita i ve výukovém modelu uvedeném v knihovně Aspen Plus v10. Správné nastavení a funkčnost navrženého vlastního simulačního modelu tak bylo ověřeno hned ze dvou zdrojů. Ze srovnání výsledků vyplývá, že množství a složení separovaného CO<sub>2</sub> vypočteného vlastním modelem je prakticky stejné jako u modelu Aspen. V obou dvou případech jsou hodnoty nepatrně menší než u výsledku experimentu. Podobný výsledek je i u vyčištěného plynu odcházejícího z absorberu.

Dále byly provedeny různé simulační výpočty za různých procesních podmínek pro posouzení jejich vlivů na separaci. V této práci byl posuzován vliv volby modelu výpočtu kolon (model *Rate-based* a model *Equilibrium*), vliv výkonu vařáku, vliv kondenzační teploty a vliv počtu pater kolon.

Při posuzování vlivu volby modelu, bylo vypočteno, že v případě modelu *Rate-based* je účinnost separace CO<sub>2</sub> 72,6 % při čistotě 99,42 % CO<sub>2</sub> odcházejícího odseparovaného CO<sub>2</sub>. V případě modelu *Equilibrium* je účinnost separace CO<sub>2</sub> 98,9 % při čistotě 99,44 % CO<sub>2</sub> odcházejícího odseparovaného CO<sub>2</sub>. Při výpočtech účinnosti se tak výsledky liší o 26 %. Model *Equilibrium* tak nelze pro výpočet doporučit.

Dále byl zjišťován vliv výkonu vařáku. Výkon vařáku významně ovlivňuje účinnost separace CO<sub>2</sub> a spotřebu energie na kg separovaného CO<sub>2</sub>. Účinnost separace postupně roste z 59 % pro *Boilup ratio* = 0,03 až na 84 % pro *Boilup ratio* = 0,1. S rostoucím výkonem vařáku tak vzrostla účinnost procesu o více jak 25 %. Se stoupající účinností roste i spotřeba tepla ve vařáku na 1 kg odseparovaného CO<sub>2</sub>, který má velký vliv při ekonomickém pohledu na separaci. Spotřeba tepla postupně roste z 1,2 kWh/kg pro *Boilup ratio* = 0,03 až na 2,376 kWh/kg CO<sub>2</sub> pro *Boilup ratio* = 0,1. V daném rozsahu výkon vařáku neměl přílišný vliv na čistotu CO<sub>2</sub>.

Dále byl zjišťován vliv kondenzační teploty. Předchozí výpočty byly prováděny pro teplotu kondenzace 18°C. Proto byly provedeny simulace pro různé teploty kondenzace od 10 do 40°C. Vliv kondenzační teploty se projevil jen na čistotě odseparovaného CO<sub>2</sub>.

Dále byl zjišťován vliv počtu pater absorpční kolony a striperu na separaci CO<sub>2</sub>. V základním modelu má absorpční kolona 17 pater a striper 20 pater. Nejdříve byl změněn počet pater absorberu na 13; 15; **17**; 19 při stejném počtu pater striperu. Poté byl počet absorberu nastaven na původních 17 a došlo na změnu počtu pater striperu na 16; 18; **20**; 22. I když došlo k takto razantním změnám počtu pater kolon, tak vypočtené parametry se téměř neměnily a byly téměř konstantní.

V poslední části práce byl proveden odhad provozní dat na separaci CO<sub>2</sub> ze spalin. Pro výpočet byly použity výsledky uvedené v kapitole 3.2. Vypočtené celkové hodinové provozní náklady na separaci jsou 12,13 Kč/h a na 1 kg odstraněného CO<sub>2</sub> jsou 3,086 Kč/kg<sub>CO2</sub>. Dále byly odhadnuty i provozní náklady včetně nákladů na emise. Bylo zjištěno, že náklady na separaci a zbylé emise u zařízení se separací jsou cca 3x vyšší než u zařízení bez separace, kdy celé CO<sub>2</sub> vypouští do atmosféry. Pro účinnost separace 72,6 % se náklady vyrovnají, pokud by emisní balíček stál 3,63 x více (2 726 Kč/t<sub>CO2</sub>, tj. 109 USD/t<sub>CO2</sub>).

# 5 Seznamy

## 5.1 Seznam symbolů

$c$	cena (jednotková - prodejní)	
$C$	cena	
$c_E$	cena elektřiny	[Kč/kWh]
$C_E$	hodinové náklady na provoz čerpadla	[Kč/h]
$c_{Eb}$	cena emisního balíčku	[Kč/kg]
$C_{ECO_2}$	náklady na elektrickou energii při odseparování 1 kg CO <sub>2</sub>	[Kč/kgCO <sub>2</sub> ]
$C_{Ebs}$	náklady na emisní balíčky při neodseparovaném CO <sub>2</sub>	[Kč/kgCO <sub>2</sub> ]
$c_M$	cena MEA	[Kč/kg]
$C_M$	hodinové náklady na doplňování MEA	[Kč/h]
$C_{MCO_2}$	náklady na MEA při odseparování 1 kg CO <sub>2</sub>	[Kč/kgCO <sub>2</sub> ]
$c_p$	tepelná kapacita	[J/KgK]
$C_s$	hodinové náklady na separaci	[Kč/h]
$C_{SCO_2}$	náklady na separaci 1 kg CO <sub>2</sub>	[Kč/kg]
$C_{se}$	náklady na separaci včetně emisí	[Kč/h]
$c_{VF}$	cena vody filtrovaná říční	[Kč/kg]
$C_{VF}$	hodinové náklady na chladicí vodu	[Kč/h]
$C_{VFCO_2}$	náklady na filtrovanou vodu při odseparování 1 kg	[Kč/kgCO <sub>2</sub> ]
$c_{VR}$	cena vody říční	[Kč/kg]
$c_{VZ}$	cena vody změkčená technologická	[Kč/kg]
$c_{0,25}$	cena páry 0,25 MPa	[Kč/GJ]
$C_{0,25}$	hodinové náklady na spotřebu páry 0,25 MPa	[Kč/h]
$c_{0,65}$	cena páry 0,65 MPa	[Kč/GJ]
$C_{0,25CO_2}$	náklady na páru 0,25 MPa při odseparování 1 kg CO <sub>2</sub>	[Kč/kgCO <sub>2</sub> ]
$E$	elektrická energie	[MWh]
$L/G$	liquid to gas	[-]

## 5.2 Seznam zkratek

CCS.....	carbon capture and storage
CCU.....	carbon capture and utilization
CONG.....	AspenTech analýza
CPIG.....	AspenTech analýza
CPL.....	AspenTech analýza
DEA.....	dietanolamin
DHVL.....	AspenTech analýza
EGR.....	enhanced gas recovery
ENRTL-RK.....	electrolyte non-random two liquid - Redlich-Kwong
EOR.....	enhanced oil recovery
HMX.....	AspenTech analýza
HXSCP.....	AspenTech analýza
HXSH.....	AspenTech analýza
CHEM.....	chemistry
CHR.....	chemické rozpouštědlo
KEQ.....	AspenTech analýza
kgCO <sub>2</sub> .....	vztaženo na 1 kg odseparovaného CO <sub>2</sub>
MDEA.....	methyldiethanolamin
MEA.....	monoethanolamin
NRTL.....	metoda non-random two liquid
PC-SAFT.....	perturbed chain statistical associating fluid theory
PFD.....	process flow diagram
ppm.....	parts per milion
PSA.....	pressure swing adsorption
RXN.....	absorber
SEP.....	separované
SPL.....	spaliny
STP.....	striper
TEA.....	trietanolamin
TRL.....	technology readiness level

### 5.3 Seznam tabulek

Tabulka 1: Typické složení plynu pro tři základní přístupy k separaci CO <sub>2</sub> z elektrárenských provozů (zpracováno dle [9]).....	13
Tabulka 2: Soupis složek zadaných ve výpočtovém modelu .....	32
Tabulka 3: MEA-CHEM rovnice .....	33
Tabulka 4: Reakční model absorberu .....	34
Tabulka 5: Reakční model striperu .....	34
Tabulka 6: Specifikace zařízení .....	35
Tabulka 7: Vstupní parametry proudů .....	39
Tabulka 8: Srovnání proudů OCHUZIN a OCHUZIN2 po ukončení iterace .....	40
Tabulka 9: Srovnání experimentu, modelu ASPEN a vlastního modelu.....	41
Tabulka 10: Vliv modelu – vybrané hlavní parametry .....	49
Tabulka 11: Vliv modelu - absorber .....	49
Tabulka 12: Vliv volby modelu - striper .....	50
Tabulka 13: Vliv modelu - přídavek MEA .....	50
Tabulka 14: Soupis cen energií.....	65
Tabulka 15: Provozní náklady – tepelné výkony topných výměníků.....	68

## 5.4 Seznam obrázků

Obr. 1: Světová produkce CO <sub>2</sub> [11].....	8
Obr. 2: Stupně vývoje s ukázkou technologie [12].....	10
Obr. 3: Kapacita zachycení CO <sub>2</sub> ve světě (číslo značí počet projektů) [12].....	12
Obr. 4: Možnosti separace CO <sub>2</sub> v energetice: základní přístupy [1] .....	13
Obr. 5: Schéma separace CO <sub>2</sub> po spalování (post-combustion) [5] .....	14
Obr. 6: Schéma separace CO <sub>2</sub> před spalování (pre-combustion) [5].....	16
Obr. 7: Schéma separace CO <sub>2</sub> při spalování v kyslíkaté atm. (Oxy-fuel combustion) [5] ..	17
Obr. 8: Volba typu absorpce [24] .....	19
Obr. 9: Používání absorpční zařízení [25] .....	20
Obr. 10: Schéma zapojení pro fyzikální absorpci [13] .....	20
Obr. 11: Schéma zapojení pro chemickou absorpci aminy [13].....	21
Obr. 12: Schéma membránové separace CO <sub>2</sub> [13] .....	24
Obr. 13: Schéma adsorpční separace CO <sub>2</sub> .....	25
Obr. 14: PFD diagram modelu.....	27
Obr. 15: Simulační prostředí AspenTech Plus.....	30
Obr. 16: Tlačítko Next .....	30
Obr. 17: Náplň Flexipac 250Y [26].....	38

## 5.5 Seznam grafů

Graf 1: Průběh teplot - absorber .....	44
Graf 2: Průběh koncentrací plynu - absorber.....	44
Graf 3: Průběh koncentrace v kapalině - absorber.....	45
Graf 4: Průběh teplot - striper .....	46
Graf 5: Průběh koncentrace složek v kapalině - striper .....	46
Graf 6: Průběh koncentrace složek v plynu - striper .....	47
Graf 7: Vliv modelu - průběh teplot v absorberu.....	51
Graf 8: Vliv modelu – průběh hmotnostní koncentrace složek v plynu - absorber .....	51
Graf 9: Vliv modelu - průběh hmotnostní koncentrace složek v kapalině - absorber .....	52
Graf 10: Vliv modelu - průběh teplot - striper.....	53
Graf 11: Vliv modelu – průběh hmotnostní koncentrace složek v kapalině - striper .....	54
Graf 12: Vliv modelu – průběh koncentrace složek v plynu - striper.....	55
Graf 13: Vliv výkonu vařáku – reboiler a kondenzátor - tepelné výkony .....	57
Graf 14: Vliv výkonu vařáku – Boilup abs, Reflux abs, Reflux strp.....	58
Graf 15: Vliv výkonu vařáku – L/G - absorber .....	58
Graf 16: Vliv výkonu vařáku – zatížení MEA - absorber.....	59
Graf 17: Vliv výkonu vařáku – účinnost procesu .....	60
Graf 18: Vliv výkonu vařáku - čistota CO <sub>2</sub> .....	60
Graf 19: Vliv výkonu vařáku – spotřeba energie na kg sep. CO <sub>2</sub> .....	61
Graf 20: Vliv výkonu vařáku – doplňování MEA .....	61
Graf 21: Vliv kondenzační teploty – čistota CO <sub>2</sub> .....	63
Graf 22: Provozní náklady - procentuální rozdělení nákladů .....	71



## 5.6 Seznam zdrojů

- [1] UBRÁ, O. Technické možnosti řešení vypouštění emisí CO<sub>2</sub> z elektráren na fosilní paliva. A.S.I. [online], 2007, č. 41, [vid. 2007-12-01]. Dostupné z: <http://www.asicr.cz/bulletin/prosinec-2007/#article-1>
- [2] HERZOG, H., MELDON, J., HATTON, A. Advanced Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture. Clean Air Task Force, 2009. Dostupné z: [https://sequestration.mit.edu/pdf/Advanced\\_Post\\_Combustion\\_CO2\\_Capture.pdf](https://sequestration.mit.edu/pdf/Advanced_Post_Combustion_CO2_Capture.pdf)
- [3] Kemper County IGCC [online]. ZeroCO2.no. [cit. 20.5.2019]. Dostupné z: <http://www.zeroco2.no/projects/kemper-county-igcc>
- [4] BEER, J.M. High efficiency electric power generation: The environmental role. Progress in Energy and Combustion Science [online], 2007, č. 33, 107-134, [vid. 2007-05-01]. ISSN 0360-1285. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2006.08.002>
- [5] Zachytávání CO<sub>2</sub> [online]. Informační portál pro technologie zachytávání a ukládání CO<sub>2</sub>. [cit. 20.5.2019]. Dostupné z: <http://www.geology.cz/ccs/technologie-ccs/zachytavani>
- [6] METZ, B., DAVIDSON, O., CONICK, H., LOOS, M., MEYER, L. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage [online]. Cambridge University Press (US), 2005. ISBN-10 0-521-86643-X. Dostupné z: <http://www.ipcc.ch/ipccreports/srccs.htm>
- [7] MALIŠ, J. Metody snižování emisí oxidu uhličitého. Brno: VUT 2007. Diplomová práce, VUT, Fakulta strojního inženýrství, Ústav Procesního a ekologického inženýrství
- [8] Kryogenní dělení vzduchu [online]. Messer Gases for Life. [cit. 26.5.2019]. Dostupné z: <https://www.messergroup.com/web/messer-technogas-spol.-s.r.o./on-site>
- [9] LI, L., WONG-NG, W., HUANG, K., & COOK, L. P. Materials and processes for CO<sub>2</sub> capture, conversion, and sequestration, Ohio: Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc. [online]. 2018. ISBN: 978-1-119-23103-5
- [10] Carbon emissions will reach 37 billion tonnes in 2018, a record high [Online]. The conversation.[vid. 2018-12-05]. [cit. 28.5.2019]. Dostupné z: <https://theconversation.com/carbon-emissions-will-reach-37-billion-tonnes-in-2018-a-record-high-108041>

- [11] CO<sub>2</sub> and other Greenhouse Gas Emissions [online]. Our World in Data. [vid. 5.7.2017]. [cit. 1.6.2019]. Dostupné z: <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>
- [12] BUI, M., a kol. Carbon capture and storage (CCS): the way forward. Energy & Environmental Science [online]. 2018, č. 11, 1062-1176, [vid. 12.3.2018]. DOI: 10.1039/C7EE02342A.
- [13] TAN, Y., NOOKUEA, W., LI, H., THORIN, E., YAN, J. Property impacts on Carbon Capture and Storage (CCS) processes: A review. Energy Conversion and Management [online]. 2016, č. 118, 204-222, [vid. 2016-06-15]. ISSN 0196-8904. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.03.079>
- [14] EK: Největším znečišťovatelem ovzduší v ČR je elektrárna Počerady [online]. oenergetice.cz [vid. 2019-04-02]. [cit. 5.6.2019]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/emise-co2/ek-nejvetsim-znecistovatelem-ovzduasi-v-cr-je-elektrarna-pocerady/>
- [15] SHACKLEY, S., GOUGH, C., Carbon Capture and Its Storage: An Integrated Assessment. Routledge [online]. 2006, [vid. 2016-12-01]. ISBN: 978-0-7546-4499-6. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/259187379\\_Carbon\\_Capture\\_and\\_Its\\_Storage\\_An\\_Integrated\\_Assessment/references](https://www.researchgate.net/publication/259187379_Carbon_Capture_and_Its_Storage_An_Integrated_Assessment/references)
- [16] WANG, M., LAWAL, A., STEPHENSON, P., SIDDEERS, J., RAMSHA, C. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. Chemical Engineering Research and Design [online]. 2011, č. 89, 1609-1624, [vid. 2011-10-01]. ISSN 0263-8762. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.11.005>
- [17] NĚMEC, J. Čištění bioplynu na kvalitu zemního plynu. Brno 2012. Diplomová práce, VUT, Fakulta strojního inženýrství, Ústav procesního a ekologického inženýrství.
- [18] DAVISON, J. Performance and costs of power plants with capture and storage of CO<sub>2</sub>. Energy [online]. 2007, č. 32, 1163-1176, [vid. 2007-07-01]. ISSN 0360-5442. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.07.039>

- [19] REDDY, P. Clean coal Technologies for Power Generation [online] CRC Press, 2014. ISBN 0203768868. Dostupné z:  
<https://books.google.cz/books?id=BMPLBQAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=cs#v=onepage&q&f=false>
- [20] SIGHT, D., CROISSET, Eric, DOUGLAS, Peter L., DOUGLAS, Mark A. Techno-economic study of CO<sub>2</sub> capture from an existing coal-fired power plant: MEA scrubbing vs. O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> recycle combustion, Energy Conversion and Management [online]. 2003, č. 44, 3073-3091, [vid. 2003-11-1], ISSN 0196-8904. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00040-2](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00040-2)
- [21] ASPEN TECHNOLOGY, S.R.O. ASPEN TECH PLUS V10, [software]. Červen 2019. [přístup 15.07.2019]. Dostupné z:  
<https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspent-plus>
- [22] OH, Y., BINNS, M., CHO, H., KIM, J. Energy minimization of MEA- based CO<sub>2</sub> capture process. Applied Energy [online]. 2016, č.169, 353-362, [vid. 2016-05-01]. ISSN 0306-2619.  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.02.046>
- [23] NOTZ, R., MANGALAPALLY, P., HASSE, H. Post combustion CO<sub>2</sub> capture by reactive absorption: Pilot plant description and results of systematic studies with MEA, International Journal of Greenhouse Gas Control [online]. 2012, č. 6, 84-112, [vid. 2012-01-01]. ISSN 1750-5836.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.11.004>
- [24] Carbon capture [online]. Global CCS Institute. [vid. 2015-1-22]. [cit. 7.6.2019]. Dostupné z:<https://www.slideshare.net/globalccs/overview-on-capture-technologies>
- [25] Absorption/Stripping [online]. Norwegian University of Science and Technology. [vid. 2017-9-10]. [cit. 10.6.2019]. Dostupné z:  
<http://folk.ntnu.no/skoge/septek/lectures/septek-sis3-absorption.pdf>
- [26] Structured packing [online]. Koch-glitsch. [vid. 2015-04-01]. [cit. 15.6.2019]. Dostupné z: <http://www.koch-glitsch.com/Document%20Library/KGSP.pdf>
- [27] ŽITNÝ, R. Tepelný a hydraulický výpočet výměníků tepla a dimenzování [online]. Tepelná zařízení, ČVUT v Praze 2010. Fakulta strojní, Ústav Procesní a zpracovatelské techniky. Dostupné z: <users.fs.cvut.cz/~zitnyrud/TZA5.ppt>

- [28] RUBIN, E., DAVISON, J., HERZOG, J. The cost of CO<sub>2</sub> capture and storage [online]. 2015, č. 40, 378-400, [vid. 2015-10-01]. ISSN 1750-5836. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.05.018>
- [29] Konzultace s Ing. Jiří Trejbal, Ph.D., VŠCHT: Ústav organické chemie, Praha 26.6.2019
- [30] ZHANG, Y., QUE, H., CHEN, C.-C. Thermodynamic Modeling for CO<sub>2</sub> Absorption in Aqueous MEA Solution with Electrolyte NRTL Model. Fluid Phase Equilibria [online], 2011, č. 311, 67-75, [vid. 2011-12-15]. ISSN 0378-3812. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.08.025>
- [31] HIKITA, H., ASAI, S., ISHIKAWA, H., HONDA, M. The kinetics of reactions of carbon dioxide with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by a rapid mixing method, The Chemical Engineering Journal [online]. 1977, č. 13, 7-12, [vid. 19977]. ISSN 0300-9467. [https://doi.org/10.1016/0300-9467\(77\)80002-6](https://doi.org/10.1016/0300-9467(77)80002-6)
- [32] ASPEN PLUS USER GUIDE, Aspen Technology, Inc., [online].  
Dostupné z:  
<https://web.ist.utl.pt/ist11038/acad/Aspen/AspUserGuide10.pdf>