

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ

ÚSTAV PROCESNÍ A ZPRACOVATELSKÉ TECHNIKY

**EXPERIMENTÁLNÍ ANALÝZA ÚČINNOSTI SEPARACE
CO₂ Z MODELOVÉHO EMISNÍHO PLYNU POMOCÍ
MEMBRÁNOVÉHO PROCESU**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2022

VIKTOR MOJŽIŠ

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Mojžiš** Jméno: **Viktor** Osobní číslo: **475020**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav procesní a zpracovatelské techniky**
Studijní program: **Energetika a procesní inženýrství**
Specializace: **Procesní inženýrství**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Experimentální analýza účinnosti separace CO₂ z modelového emisního plynu pomocí membránového procesu.

Název diplomové práce anglicky:

Experimental analysis of CO₂ separation from model flue gas by gas membrane process.

Pokyny pro vypracování:

- 1) Zpracujte literární rešerši zaměřenou na aktuální poznatky v oblasti separace CO₂ z emisních plynů pomocí membrán.
- 2) Provedte systematické experimenty s cílem vyhodnotit vliv provozních podmínek na procesní charakteristiky procesu při separaci modelové směsi plynů s variativním podílem složek CO₂ : N₂ : O₂ pomocí vybraného membránového modulu s dutými vlákny.
- 3) Získané výsledky diskutujte, formulujte a vhodně interpretujte získané postřehy a klíčové závěry.

Seznam doporučené literatury:

dle pokynů vedoucího práce

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

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

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

Datum zadání diplomové práce: **20.04.2022**

Termín odevzdání diplomové práce: **05.08.2022**

Platnost zadání diplomové práce: **18.09.2022**

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

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

doc. Ing. Miroslav Španiel, CSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

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

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

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 doc. Ing. Lukáši Krátkému, Ph.D., za odborné a trpělivé vedení práce. Dále děkuji panu Ing. Petru Seghmanovi za konzultace a Ing. Martinu Dostálovi, Ph.D., za shovívavost při volbě tématu práce.

Také bych rád poděkoval své rodině za bezmeznou podporu po celou dobu studia a své přítelkyni za korekturu a podporu. Děkuji Mártymu a Planetce za Bílou Horu a Jiřímu za obrnění lví trpělivostí.

Anotační list

Jméno autora: Viktor

Příjmení autora: Mojžiš

Název práce česky: Experimentální analýza účinnosti separace CO₂ z modelového emisního plynu pomocí membránového procesu

Název práce anglicky: Experimental analysis of CO₂ separation from model flue gas by gas membrane separation

Rozsah práce: počet stran: 95
počet obrázků: 53
počet tabulek: 25
počet příloh: 0

Akademický rok: 2021/2022

Jazyk práce: čeština

Ústav: Ústav procesní a zpracovatelské techniky

Studijní program: Energetika a procesní inženýrství

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

Konzultant práce:

Zadavatel: Ústav procesní a zpracovatelské techniky, Fakulta strojní, České vysoké učení technické v Praze

Anotace česky: Práce se zabývá schopností polymerního membránového modulu separovat idealizované spaliny. Nejdříve (kapitola 2) je zkoumána motivace pro zodpovědný přístup k emisím skleníkových plynů, zejména CO₂. Dále je vyhodnoceno typické složení spalin elektrárny a shrnutí metod pro jejich separaci. Poté (kap. 3) je zmapován současný stav dnešních membránových procesů pro separaci CO₂ ze spalin. Je zde shrnutí rovnic a veličin, které se běžně využívají pro zmíněné transportní jevy, a popis významných typů a materiálů membrán. Následně (kap. 4) je navržen experiment pro separaci modelového emisního plynu na laboratorním membránovém modulu s polymerovými dutými vlákny. Je provedeno měření čistých složek a směsí o různém složení a průtoku, následně jsou data zpracována a vyhodnocena. Závěrem (kap. 5) jsou výsledky porovnány s obdobnými membránami.

Anotace anglicky: The thesis deals with the ability of polymeric membrane module to separate ideal flue gas. First (in Chapter 2), motivation of a responsible attitude to greenhouse gasses emission, CO₂ in particular, is investigated. Furthermore, a typical composition of power plant flue gas is assessed, and a summary of gas separation methods is provided. Chapter 3 investigates the current state of membrane processes of CO₂ separation from other flue gases. Equations and quantities commonly used for the aforementioned transport phenomena are summarised, and a description of significant membrane types and materials is provided in this part. In Chapter 4, the author proposes an experiment for separation of model emission gas using a laboratory membrane module with polymeric hollow fiber. Measurement of pure constituents and mixtures of various compositions and flow rate is performed, and the obtained data are processed and evaluated. Finally, in Chapter 5 the results are compared with similar membranes.

Klíčová slova: Membránová separace plynů, spaliny, tříložková směs plynů, oxid uhličitý, dusík, modul s dutými vlákny, polymerní membrána, křížový tok, permeance, GPU, permeabilita, barrer, selektivita, Robesonův diagram

Klíčová slova anglicky: Membrane gas separation, flue gas, three-component gas mixture, carbon dioxide, nitrogen, hollow fiber module, polymer membrane, cross-flow, permeance, GPU, permeability, barrer, Robeson diagram

Využití: Proměření separačních schopností membránového modulu P2_VV4_1b (polymerní membrána PEI+PI), rozšíření okruhu dat.

Použité symboly

Zkratka	Význam	Jednotka
i	Označení řešené složky; (CO ₂), (N ₂), (O ₂)	
j	Označení méně propouštěné složky binární směsi plynů; (N ₂)	
j	Označení řešeného proudu; permeát (P), retentát (R), nástřik (F)	
k	Index pro typ veličiny; molární (n), hmotnostní (m), objemová (V)	
A_{ef}	Efektivní plocha membrány	[m ²]
a_v	Vlastní měrný povrch částice	[1/m]
$c_{k_i}^j$	Koncentrace (zlomek) typu k složky i v proudu j	[% mol.], [% hmot.], [% obj.]
D	Průměr pórů	[m]
D	Difuzní koeficient	[m ² /s]
d	Průměr molekuly plynu	[m]
E_p	Aktivační energie propustnosti	[J/mol]
I	Intenzita záření	[W/m ²]
K_0	Průřezový faktor	[-]
Kn	Knudsenovo číslo	[-]
k_R	Parametr Robesonovy hranice atraktivity (3.2-13)	[barrer]
L	Tloušťka membrány	[m]
M_i	Molární hmotnost plynu i	[g/mol]
\dot{m}_i^j	Hmotnostní tok složky i proudem j	[kg/s]
n	Látkové množství	[mol]
n	Počet molekul v jednotce objemu	[1/m ³]
\dot{n}_i^j	Molární tok složky i proudem j	[mol/s]
n_R	Parametr Robesonovy hranice atraktivity (3.2-13)	[-]
P_{k_i}	Permeabilita typu k složky i	$\left[\frac{\text{mol m}}{\text{m}^2 \text{s Pa}} \right], \left[\frac{\text{kg m}}{\text{m}^2 \text{s Pa}} \right], \left[\frac{\text{m}_{STP}^3 \text{ m}}{\text{m}^2 \text{s Pa}} \right]$
P_i	Permeabilita složky i	[barrer]
P_{Knud}	Specifický koeficient propustnosti při difuzním toku plynu	[m ²]
P_{visk}	Specifický koeficient propustnosti porézní vrstvy	[m ²]
p	Celkový tlak plynu	[bar]
p_i^j	Parciální tlak složky i v proudu j	[bar]

Δp	Tlakový spád mezi nástřikem a permeátem	[bar]
Δp_i	Spád parciálního tlaku složky i	[bar]
q	Tortuozita	[-]
R	Molární plynová konstanta	$\left[\frac{J}{K \cdot mol}\right]$
R_c	Retenční faktor	[-]
R_i	Recovery (výtěžek) složky i	[%]
Rob	Robesonův index	[-]
$S_{c_{ij}}$	Separální faktor složky i ku j	[-]
S_n	Koeficient rozpustnosti (sorpce)	$\left[\frac{mol}{m^3 Pa}\right]$
T	Termodynamická teplota	[K]
T_g	Teplota skelného přechodu	[K]
V	Celkový objem plynu	$[m^3]$
V_{VO}	Volný objem polymeru	$[m^3]$
$\dot{V}^{(l)}$	Objemový tok kapaliny	$\left[\frac{m^3}{s}\right]$
$\dot{V}_{Knud}^{(g)}$	Objemový tok plynu při difuzním toku	$\left[\frac{m^3}{s}\right]$
$\dot{V}_{Visk}^{(g)}$	Objemový tok plynu při průtoku porézní vrstvou	$\left[\frac{m^3}{s}\right]$
<hr/>		
α_{ij}	Reálná selektivita membrány složky i ku j	[-]
α_{ij}^*	Ideální selektivita membrány složky i ku j	[-]
α_{ij}^{*PEI}	deální selektivita složky i ku j polyetherimidem	[-]
α_{ij}^{*PI}	deální selektivita složky i ku j polyimidem	[-]
ε	Mezerovitost vrstvy	[-]
Φ	Tlakový poměr	[-]
λ	Střední volná dráha molekul	[m]
μ	Dynamická viskozita	[Pa · s]
Π_{k_i}	Permeance typu k složky i	$\left[\frac{mol}{m^2 s Pa}\right], \left[\frac{kg}{m^2 s Pa}\right], \left[\frac{m_{STP}^3}{m^2 s Pa}\right]$
Π_i	Permeance složky i	[GPU]
θ	Stage cut (separační účinnost) procesu	[%]
σ	Stefan-Boltzmannova konstanta	$\left[\frac{W}{m^2 K^4}\right]$

Obsah

1. Úvod.....	11
2. Oxid uhličitý.....	12
2.1. Životní cyklus uhlíku	12
2.1.1. Dopady emisí na živé organizmy	13
2.1.2. Skleníkový efekt.....	14
2.2. Emise skleníkových plynů	17
2.2.1. Skleníkové emisní plyny	18
2.2.2. Ostatní emisní plyny.....	19
2.3. Spaliny.....	21
2.3.1. Složení spalin	21
2.3.2. Snižování emisí CO ₂	22
2.3.3. Způsoby zachytávání CO ₂ ze spalin.....	24
3. Membránová separace plynů.....	27
3.1. Základy membránových procesů.....	27
3.2. Veličiny pro popis membránové separace plynů	29
3.3. Klasifikace membrán.....	34
3.3.1. Porézní membrány.....	36
3.3.2. Neporézní membrány	40
3.4. Membránový modul	43
3.5. Aktuální stav	46
4. Experimentální měření	48
4.1. Měřicí stanice	48
4.1.1. Membránová jednotka.....	48
4.1.2. Membránový modul	54
4.1.3. Postup měření	56
4.2. Návrh experimentu.....	57
4.3. Statistické zhodnocení měření.....	59
4.4. Čisté složky	60
4.4.1. Výpočetní postup.....	60
4.4.2. Výsledky měření čistých složek	62
4.5. Směs plynů	66
4.5.1. Návrh složení směsi plynů	66

4.5.2. Výpočetní postup.....	70
4.5.3. Výsledky měření směsí s různým složením	72
4.5.4. Výsledky měření směsí s různým nástřikem.....	77
5. Závěr.....	81
6. Reference.....	85
7. Seznam obrázků	93
8. Seznam tabulek	95

1. Úvod

Emise oxidu uhličitého jsou už od dob průmyslové revoluce významným průvodcem lidstva. Dlouho jim nebyl přikládán význam, podle studií posledních let jsou ale příčinou celé řady problémů; enormní množství vypouštěného uhlíku narušuje uhlíkový cyklus, vychyluje tepelnou rovnováhu planety a způsobuje v přírodě chemické procesy, na které nejsou rostlinné a živočišné druhy vždy bezpečně adaptované.

Majoritními zdroji emisí CO₂ jsou dopravní technika, energetika a průmyslový sektor. Zatímco v dopravních technologiích se kvůli malým rozměrům obtížně aplikují zaběhlé metody separace CO₂¹, v uhelné a plynové energetice, a částečně i v průmyslu, může být relativně jednoduše, byť prozatím draze, použita některá ze současných technologií.

Perspektivní technologie separace CO₂ staví na konvenčních procesech, které jsou zaběhnuté již desítky let; jedná se o absorpci, kryogenní separaci, adsorpci a membránové technologie. Zdaleka ne všechny však byly doposud využity pro čištění CO₂ ze spalin na větším než pilotním zařízení.

Membránové materiály určené pro separaci plynů jsou vyvíjeny posledních přibližně 60 let. Od té doby našly uplatnění v průmyslových aplikacích získávání vzácných a drahých plynů, petrochemii a separaci CO₂ ze zemního plynu přímo v nízkokapacitních těžařských lokalitách; díky tomu jsou často označovány za budoucnost separace CO₂ ze spalin.

Současná úroveň materiálů (polymerních i ostatních) však stále nedosahují přesvědčivých kvalit. Částečně za to může určitá protichůdnost požadovaných vlastností; membrána, která snadno propouští plyny, zároveň obvykle špatně separuje (tzn. přednostně propouští jen některou složku). Situace je poměrně složitá, kvůli množství vyvíjených materiálů a konfigurací membrán, a množství plynů, které jimi jsou různou měrou transportovány. V současnosti neexistuje jednotný postoj, jestli jsou správný směr levné membrány, které spíše snadno propouští (a nízkou kvalitou vynahrazují vícestupňovým apod. procesem), nebo ty drahé, které dokáží propouštět řádně jen jedinou složku. To vše, spolu s požadavky na minimalizaci celkové ceny, doposud bránilo nástupu technologie do běžné praxe.

Cílem této práce je provést literární rešerši na problematiku separace CO₂ se zaměřením na membránové technologie. Na tomto základě je třeba proměřit separační schopnost laboratorního membránového modulu P2_VV4_1b (polymerní membrána vyrobená ze směsi polyetherimidu a polyimidu), dodaného firmou MemBrain s.r.o. Měření probíhá na membránové jednotce RALEX GSU-LAB-200 stejného výrobce. Posléze je třeba naměřené vlastnosti vyhodnotit a diskutovat. V závěru jsou zjištěné výsledky porovnány s pracemi, které se zabývají separací modelových spalin jinými membránami.

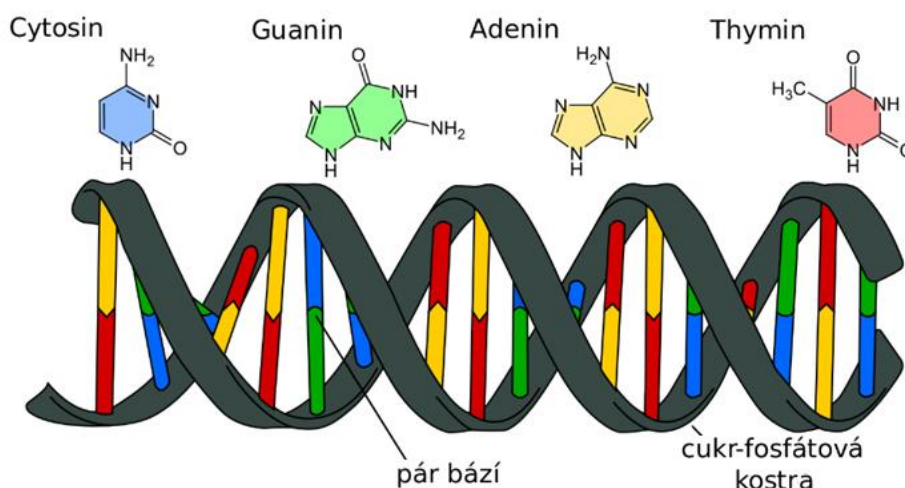
¹ Např. evropské prostředí se tak pokouší vydat cestou elektromobility, tedy mimo jiné odsunu vzniku CO₂ do prostředí elektrárny, kde jsou plyny lépe separovatelné.

2. Oxid uhličitý

Pro pochopení dnešní celosvětové motivace hledat způsoby snižování emisí oxidu uhličitého (CO₂) je třeba porozumět jeho podstatě, roli v přírodě a dopadu na ní. Klíčové jsou oblasti vzniku, omezení plynoucí z běžně se vyskytujících průvodních plynů, a způsoby, kterými lze CO₂ účinně separovat.

2.1. Životní cyklus uhlíku

Šestý prvek periodické tabulky prvků, uhlík, je čtvrtým nejrozšířenějším prvkem ve vesmíru a jedním ze základních kamenů života na Zemi. Je nepostradatelnou součástí jednoduchých i komplexních molekul, které tvoří těla organismů kolem nás – např. RNA a DNA (viz Obr. 1), cukrů, lipidů, biopolymerů. Je k nalezení i v atmosféře okolo nás; ve formě CO₂. Pomáhá regulovat teplotu planety, umožňuje život, a jeho přítomnost je tedy zásadní [1].



Obr. 1. Sloučeniny s významným stavebním prvkem – uhlíkem; nukleové báze a cukr-fosfátový helix tvořící DNA [2]

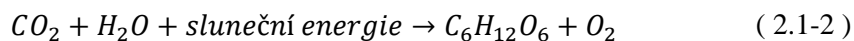
Drtivá většina uhlíku na Zemi je uložena v horninách a mořských sedimentech. Rovnováha uhlíkového cyklu je na Zemi v současnosti ustavena tak, že atmosféra obsahuje 0,03 % obj. CO₂ – v kontrastu např. s cyklem planety Venuše, jejíž atmosféra obsahuje 96 % obj. CO₂. Tato rovnováha se ale postupně mění, např. pohybem tektonických desek, který dlouhodobě uvolní uhlík z geosféry [3].

Jevy tektonické aktivity jsou společně s různými chemickými reakcemi součástí tzv. *pomalého cyklu uhlíku*; přibližně 100–200 milionů let putuje uhlík horninami, oceánem a atmosférou. Každý rok tímto cyklem prochází průměrně 10¹³ až 10¹⁴ gramů uhlíku (roční člověkem vyprodukované emise do ovzduší jsou přitom řádově 10¹⁵ gramů). Zejména skrze tektonickou, vulkanickou a erozivní činnost je uhlík uvolněn z litosféry do oceánů a atmosféry, kde ovlivňuje životní prostředí organismů. Oxid uhličitý je rozpustný ve vodě, se kterou je zároveň schopen reagovat za vzniku slabé kyseliny uhličitě [4]:



Ve formě deště naleptává horniny a odplavuje vápenaté aj. ionty, které zužitkují vodní organizmy pro své schránky (např. z uhličitanu vápenatého). Ty časem sedimentují a uhlík se vrací zpět do litosféry. Nadto vznikají i vrstvy uhynulého biologického materiálu, který se časem transformuje na energeticky využitelné fosilní suroviny na uhlíkové bázi – uhlí, ropu, zemní plyn [3].

Tzv. *rychlý cyklus uhlíku* se přímo týká živých organismů na Zemi (biosféry). Ročně tímto cyklem prochází 10^{15} až 10^{17} gramů. Uhlík je pro život zásadní, protože utváří chemické vazby v nepřeberném množství molekul. Tyto vazby mohou mít vysokou vazebnou energii, která je jejich rozrušením uvolněna a využita buňkami organismu jako životodárné palivo. Uhlík je organizmy se schopností fotosyntézy přijímán právě zejména z ovzduší ve formě CO_2 (resp. ve formě hydrogenuhličitanu HCO_3^- , na který se může vzniklá kyselina uhličitá rozložit, v případě podvodní fotosyntézy [5, 6]), a společně s vodou přetvořen za působení světla na cukr a kyslík:



Zpětně se uhlík z tohoto cukru uvolňuje vícero způsoby, ve všech případech ale nakonec končí opět v atmosféře nebo litosféře [3].

2.1.1. Dopady emisí na živé organizmy

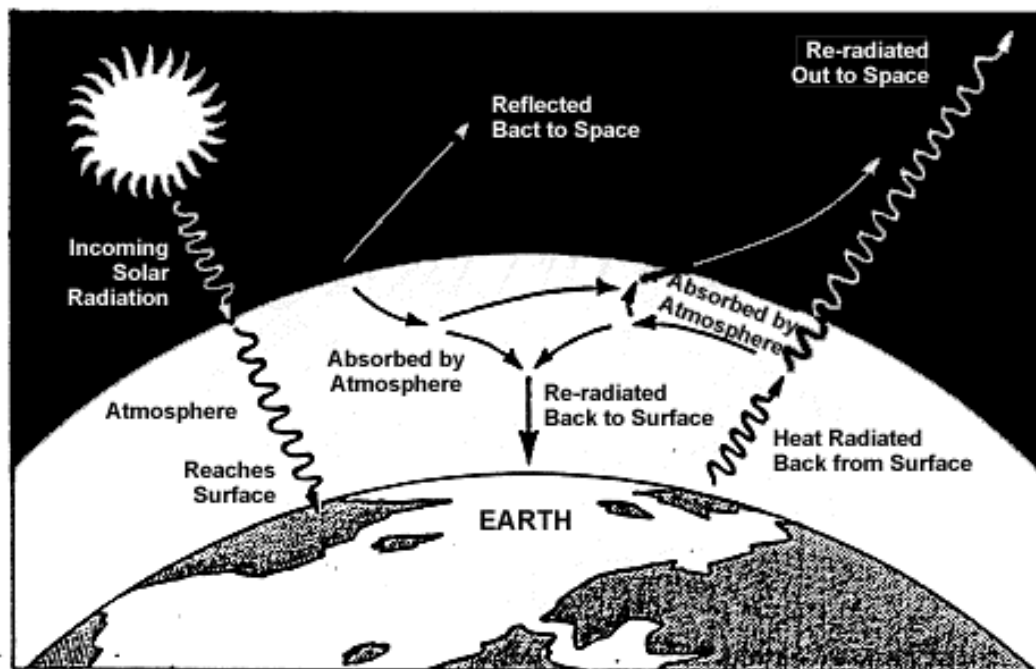
Vzhledem k významu oxidu uhličitého pro život by se mohlo zdát, že jeho vypouštění je žádoucí. Opak je ale pravdou, množství v atmosféře nelze zvyšovat bez závažných důsledků.

Zvýšená kyselost oceánů (kvůli vznikající kyselině uhličitě, viz rovnice (2.1-1)) je rizikem pro mořský život; vápenaté schránky organismů jsou zpětně naleptávány, vzniká nebezpečí např. pro korálové útesy, mlže nebo plankton. Je ohroženo i množství drobných živočichů, kterým nižší pH ztěžuje dýchání. Řada větších zvířat výše v potravním řetězci, a v konečném důsledku i lidstvo, je na těchto organizmech závislé [7].

Dopad vyšší koncentrace CO_2 v atmosféře na potravní řetězce na souši pravděpodobně není tak markantní, ale i zde lze předvídat změny. Rostliny nepotřebují k tvorbě cukru jen CO_2 , ale i vodu, kterou zároveň začnou intenzivněji přijímat z půdy. Jsou přitom přizpůsobené konkrétním podmínkám biotopů, ve kterých se vyvinuly. Kromě toho se zvýší i potřeba dusíkatých aj. nutrientů. Experimenty naznačují, že růst některých rostlin nebude kvůli vlastním limitům ovlivněn, jiné budou intenzivněji růst, ale budou křehčí, choulostivější v teplých podmínkách (kvůli narušené spotřebě vody) a lákavější pro škůdce. Na druhou stranu se předpokládá, že tento jev může prospívat rozšiřování stromů do nových oblastí, kterým dnes dominují traviny – např. savan, a umožnit zvýšenou odolnost rostlin proti zimě v chladném klima. Dopad na potravní řetězce – suchozemské zvířecí druhy – nelze v současnosti jasně predikovat [3, 7].

2.1.2. Skleníkový efekt

Nejrizikovější průvodní jev zvýšené koncentrace CO_2 v atmosféře je posílení skleníkového efektu, viz Obr. 2.



Obr. 2. Schéma skleníkového efektu [8]

Na Zemi dopadají sluneční krátkovlnné paprsky o průměrném měrném výkonu $340,4 \text{ W/m}^2$, z toho je atmosférou a povrchem odraženo rovnou zpět do vesmíru $99,9 \text{ W/m}^2$. Do atmosféry a povrchu planety se tedy průměrně akumuluje $240,5 \text{ W/m}^2$ [9]. Atmosféra a oceány neustále pracují na vyrovnání nerovnoměrného ohřevu povrchu Sluncem, a to prostřednictvím odparu vody z povrchu, deštěm, a prouděním vzduchu a mořských proudů [10].

Přibližně stejné množství energie planeta emituje dlouhovlnným zářením, díky tomu nedochází k výraznému ohřevu nebo vychládání planety.

Země má i vlastní zdroje energie – jádro, které jadernými reakcemi generuje teplo, společně s uvolňovanými tepelnými zbytky formování planety 47 TW [11]. Při předpokládaném povrchu planety $510\,072\,000 \text{ km}^2$ [12] odpovídá tomuto výkonu přibližně $0,092 \text{ W/m}^2$. Lidská činnost v roce 2019 konzumovala $158,839 \text{ TWh}$ energetických zdrojů [13]. Při zjednodušeném předpokladu, že se v konečném důsledku téměř všechna tato energie přeměnila na tepelnou, by se jednalo o zdroj o síle $0,018 \text{ W/m}^2$. Přibližně 140 TW slunečního záření zachycuje fotosyntéza (v podstatě záporný zdroj, tato energie je pak dle rovnice (2.1-2) dlouhodobě součástí biomasy), čemuž odpovídá spotřeba přibližně $0,27 \text{ W/m}^2$ [14].

Tyto tepelné toky lze shrnout do energetické bilanční rovnice planety:

$$\text{akumulace} = \text{přívod} - \text{odvod} + \text{zdroj} \quad (2.1-3)$$

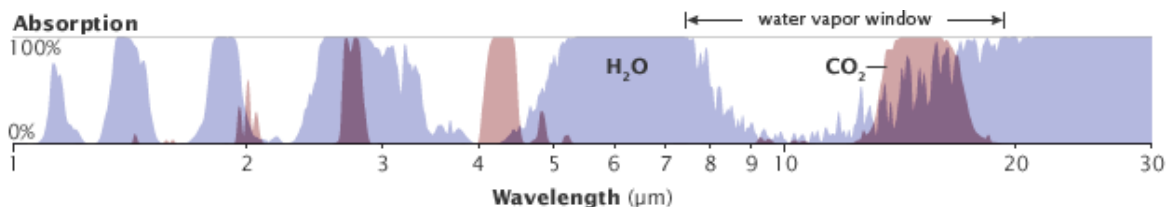
Jak bylo naznačeno výše, zdrojová složka rovnice (jaderné reakce, lidské působení a fotosyntéza) je prakticky zanedbatelná. Při dlouhodobě stabilním stavu se akumulace blíží nule – členy na pravé straně rovnice (2.1-3) se vykrátí. Dojde-li k seškrcení některého z toků, pak dojde k vychýlení této rovnováhy a akumulaci (resp. ztrátě) energie uvnitř systému, dokud nebude dosaženo nové rovnováhy. Prakticky; dojde-li např. emisemi k omezení odvodu (vyzáření) energie z planety do vesmírného prostoru, pak bude dominovat přívod energie a dojde k akumulaci. Tento stav bude jen přechodný – s rostoucí teplotou planety roste se 4. mocninou vyzařená energie (dle Stefan-Boltzmannova zákona):

$$I = \sigma T^4 \quad (2.1-4)$$

Po určité době tudíž nastane stav, kdy je přívod a odvod vyrovnaný a je ustavena nová rovnováha. Ta je ale na vyšší teplotní úrovni [9, 10].

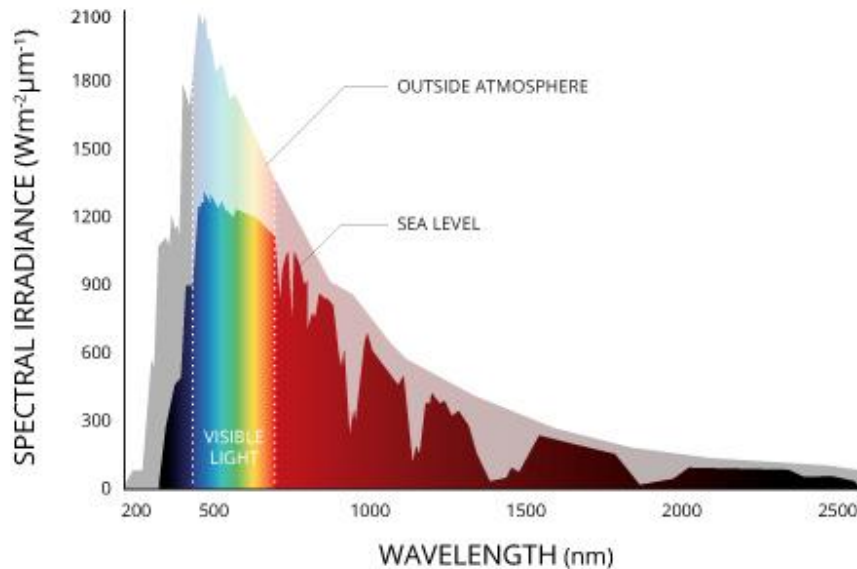
Podstata tohoto omezení odcházející energie spočívá v tom, že je část odraženého záření absorbováno atmosférou, čímž dojde k jejímu ohřevu (ta s nabytou energií nadále hospodaří, a také ji sama vyzařuje do všech směrů – část zpět k Zemi, část do vesmíru). Tento jev, známý jako skleníkový efekt, je pro Zemi přirozený – bez něj by byla průměrná teplota cca -18 °C, místo současných 14 °C [10].

Určité atmosférické plyny mají schopnost absorbovat záření o konkrétní vlnové délce. Jedná se zejména o dvouatomové plyny s různými prvky (např. CO) a tří- a víceatomové plyny (tudíž např. nejrozšířenější molekuly naší atmosféry, O₂ a N₂, nejsou skleníkové plyny) [15]. Na Obr. 3 je patrné záření absorbované vodní parou a oxidem uhličitým.



Obr. 3. Vlnové délky (nad viditelným spektrem) absorbované plyny H₂O a CO₂ [10]

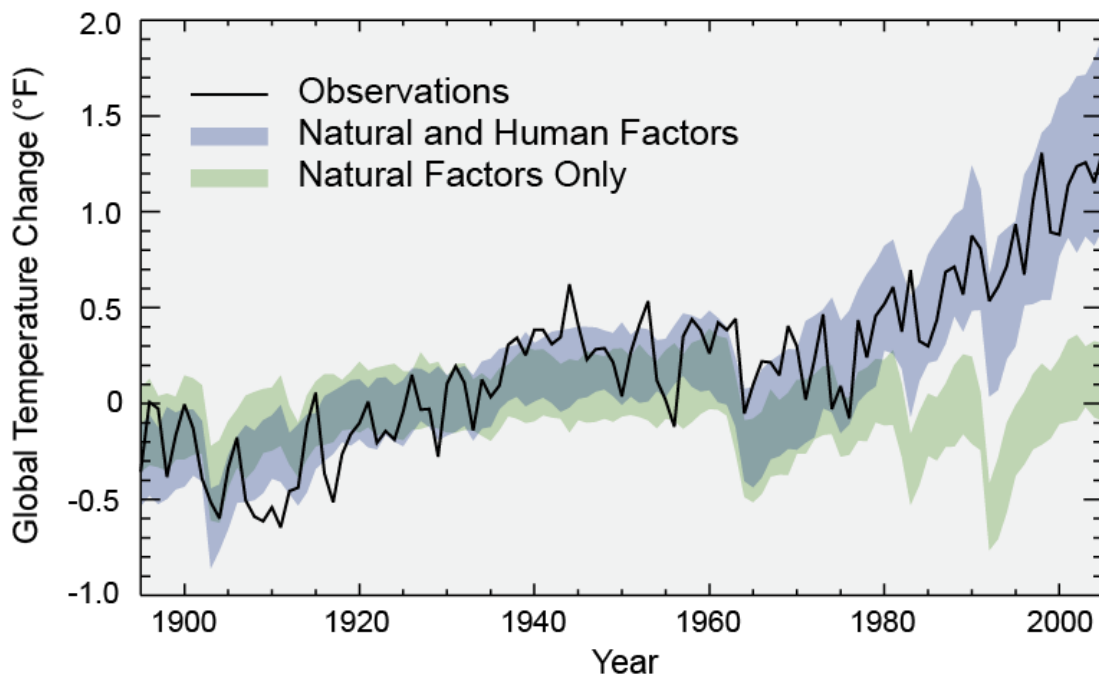
Na povrch Země tak po průchodu atmosférou dopadá oslabené sluneční spektrum s typickými zářezy způsobenými touto absorpcí, viz Obr. 4.



Obr. 4. Sluneční spektrum před (OUTSIDE) a po (SEA LEVEL) průchodu atmosférou [16]

Pozn.: Zajímavostí je, že viditelné spektrum je ohraničeno dvěma výraznými zářezy – lidské oko tak vnímá jen jasně definovaný rozsah. S klesající vlnovou délkou roste útlum, což je původce červené oblohy při východu a západu Slunce – světlo prochází atmosférou déle.

Více skleníkových plynů tedy bude akumulovat více energie, což způsobí ohřev planety – předpokládá se, že z tohoto důvodu stoupla od počátku průmyslové revoluce průměrná teplota přibližně o $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ [17], viz Obr. 5.



Obr. 5. Porovnání simulovaného průběhu průměrných teplot bez vlivu člověka a průběhu ovlivněného člověkem [18]

Složení atmosféry a vliv plynů na skleníkový efekt – daný množstvím a schopností absorbovat procházející sluneční záření – naznačuje Tab. 1.

Tab. 1. Složení atmosféry a vliv na skleníkový efekt [15, 19, 20]

Název	Vzorec	Podíl [% obj.] v atmosféře	Přírozený podíl [%] na skleníkov. efektu	Potenciál globálního oteplování GWP ₁₀₀
Dusík	N ₂	78,08		
Kyslík	O ₂	20,95		
Voda	H ₂ O	0 až 4	cca 50 až 70 *	Zanedbatelný, cca 0,023 [21]
Argon	Ar	0,93		
Oxid uhličitý	CO ₂	0,0360 (proměnlivé)	9 až 26 **	1
Neon	Ne	0,0018		
Helium	He	0,0005		
Methan	CH ₄	0,00017 (prom.)	4 až 9	21 až 41
Vodík	H ₂	0,00005		
Oxid dusný	N ₂ O	0,00003 (prom.)		273 až 310
Ozon	O ₃	0,000004 (prom.)	3 až 7	

* Příčina tak velkého podílu na skleníkovém efektu při relativně malém obsahu v atmosféře je kromě značných absorpčních vlastností i oblačnost. Kontrast s velmi malým GWP₁₀₀ je vysvětlen dále.

** Ve většině zdrojů je zpravidla uváděna hodnota oxidu uhličitého cca 65 až 80 % (viz dále) - jedná se o dopad na skleníkový efekt v kontextu všech lidských emisních plynů (jinými slovy, emise CO₂ jsou zodpovědné za 65 až 80 % klimatických změn způsobených člověkem).

Pozn.: Uniklá chladiva z klimatizací a mrazících zařízení mají obvykle GWP v řádu 10³ až 10⁴, ale z hlediska obsahu v atmosféře se jedná o stopové prvky.

2.2. Emise skleníkových plynů

Emisní skleníkové plyny, produkované při lidské činnosti, tedy pravděpodobně mohou v dlouhodobém horizontu měnit průměrnou teplotu Země. Majoritní původci jsou [22]:

- **Transportní aktivita:** Sektor způsobující největší množství emisí (27 % světové produkce). Přibližně polovina z toho připadá na silniční dopravu. Do zbylého množství jsou kromě lodí, letecké aj. dopravy zahrnuty emise při provozu potrubních sítí.
Jedná se o produkty spalování paliv pocházejících zejména z fosilních zdrojů, dále úniky chladiv klimatizací a ztráta zemního plynu (methanu) netěsnostmi potrubí.
- **Energetika:** Oblast zodpovědná za 25 % emisí skleníkových plynů a 41 % emisí CO₂. Většina z toho pochází ze spalování fosilních paliv (zejména zemního plynu a uhlí, které stojí za 54 % emisí tohoto sektoru, přičemž produkuje 20 % celkově vyrobené energie (USA, 2020)).

Drtivou většinu tvoří oxid uhličitý, dále v malých množstvích methan a oxid dusný. 1 % připadá na fluorid sírový (GWP₁₀₀ 23 500), využívaný jako izolace v rozvodných stanicích, jehož koncentrace v atmosféře se za posledních 16 let zdvojnásobila [23, 24].

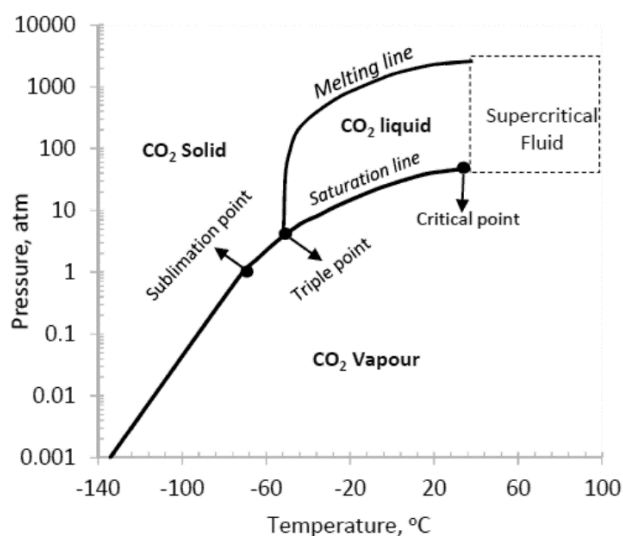
- **Průmysl:** Sektor s produkcí 24 % emisních plynů – přibližně dvě třetiny pocházejí z lokálního spalování fosilních paliv pro získání elektřiny a tepla. Zbývá třetina připadá na úniky ze systémů a produkty chemických reakcí.
- **Obytná sféra:** původce 13 % emisí, jedná se zejména o spalování fosilních paliv za účelem vytopení budov, přípravy jídla – až 79 % sektoru. Zbytek činí uniklá chladiva a plyny vznikající na skládkách, čističkách odpadních vod, bioplynových stanicích.
- **Zemědělství:** 11 % emisí. Hnojení půdy způsobuje uvolňování dusíkatých plynů, dále chov hospodářských zvířat – ať už přímo jako součást jejich digesce, nebo nepřímo v podobě cyklu steliva, krmiv a výkalů, dále spalování/rozklad rostlinných a živočišných reziduí a vápnění půdy při intenzivním zemědělství (snižování pH za vzniku vody a oxidu uhličitého).

2.2.1. Skleníkové emisní plyny

Z hlediska plynů s negativním dopadem na životní prostředí se (dle [17, 25, 26]) primárně jedná o:

- **Oxid uhličitý CO₂:** Zásadní produkt množství chemických reakcí a zejména spalování fosilních aj. paliv, průmyslových pochodů (vzniká např. při procesu štěpení zemního plynu na šedý vodík), stavebních materiálů (pálení vápence pro výrobu cementu), v neposlední řadě biologických procesů (výroba kvašených nápojů, zpracování odpadů vč. nekontrolované hniloby skládek, výroba moderních biopaliv aj.). Tvoří 76 % emisí skleníkových plynů a jeho životnost nejde přesně vyhodnotit jediným číslem, protože má velmi stabilní molekulu, která se nerozkládá přirozeně – je buď zpracován při fotosyntéze, nebo absorbován do oceánu a až ve velmi dlouhém časovém horizontu (tisíce let) sedimentuje. Z vypuštěného CO₂ se za 100 let takto absorbuje 60 %, ale 10 % se bude v atmosféře vyskytovat i za 10 000 let.

Vzhledem k náročnému fázovému diagramu (viz Obr. 6, trojný i kritický bod nejsou příliš vzdáleny od standardní teploty a tlaku) může působit problémy (fázové přechody) při zachytávání, uložení a zpracování, kde tyto technologie mohou vyžadovat specifické teplotní a tlakové optimum [27].



Obr. 6. Fázový diagram CO_2 [27]

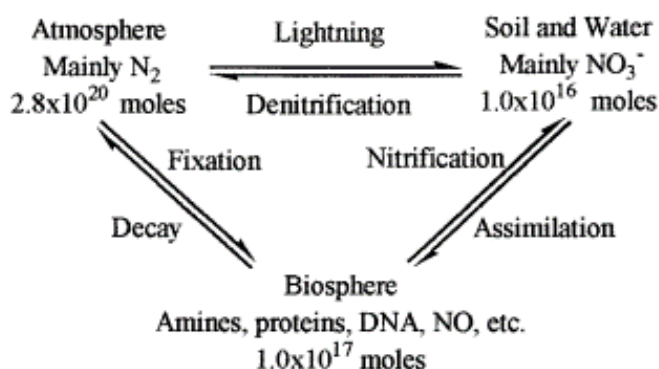
- **Methan CH_4 :** Úniky vznikají při těžbě a transportu zemního plynu, ropy, uhlí, a dále při živočišné výrobě a některých rozkladných procesech. Jedná se o přibližně 16 % emisí skleníkových plynů, a ačkoli je až 41krát silnější skleníkový plyn než CO_2 (viz GWP_{100} v Tab. 1), má mnohem kratší dobu zdržení v atmosféře – přibližně 12 let.
- **Oxid dusný N_2O :** Vzniká zejména v zemědělství, dále při spalování, v metalurgii a v odpadním hospodářství. Přestože je vedle ostatních oxidů dusíku NO_x velmi silný skleníkový plyn a zároveň má v atmosféře dlouhou životnost (až 120 let), jeho vzniku přirozeným rozkladem dusíkatých hnojiv nelze v dnešní době reálně zabránit. Pokrývá 6 % emisí skleníkových plynů.
- **Fluorované plyny, např. SF_6 , HFC, PFC, NF_3 :** Uniklá syntetická chladiva jsou známá schopností rozkládat ozon, a jsou každým rokem více omezovaná (jejich omezení je v poslední době dokonce preferováno před bezpečností personálu zařízení, kde jsou používána chladiva s lepšími vlastnostmi z hlediska skleníkového efektu/poškození ozonu, ale zároveň jsou toxická nebo hořlavá). Tvoří jen 2 % skleníkových plynů, ale obrovské hodnoty GWP je činí rizikovými. Životnost se pohybuje podle druhu mezi týdny a desítkami tisíc let.

2.2.2. Ostatní emisní plyny

Z hlediska vlivu na životní prostředí jsou následující emise zřejmě prozatím bezvýznamné a není k nim vypracováno mnoho studií, přesto jsou součástí řady emisních plynů [17, 28]:

- **Dusík N_2 :** Při majoritním obsahu v atmosféře je tento velmi inertní plyn jako emise zcela přehlížen. V čisté formě cenný např. jako surovina amoniaku NH_3 (využitelné, tzv. *fixované formy* dusíku např. pro hnojiva) při Haber-Boschově reakci (která společně s výrobou potřebného čistého dusíku pobírá přibližně 2 % celosvětové spotřeby energie [29]), kryogenické médium nebo univerzální inert, vzniká také jako druhotný produkt řady procesů.

Jakožto pozůstatek spalovacího vzduchu tvoří obvykle největší složku emisí spalin, ve kterých není jeho množství nijak zásadně manipulováno. V přírodě má svůj vlastní cyklus, zobrazený na Obr. 7.



Obr. 7. Cyklus dusíku [30]

- **Kyslík O_2 :** Další složka emisních plynů, která je už z podstaty věci přehlížena – konkrétně tvoří jednotky procent ve spalinách, kde se vyskytuje jako reziduum přebytku spalovacího vzduchu oproti ideální stechiometrii za účelem zlepšení průběhu spalování.

Pochází zde z atmosférického vzduchu, do kterého je opět vypouštěn, a tak není globálně zaznamenáván, nicméně stále se jedná o součást emisí. Mimoto může vznikat např. při biologických procesech (ve fotobioreaktorech) nebo při elektrolýze vody. V případě, že není takto čistý kyslík zachytáván pro další využití, je třeba dbát na dostatečné rozptýlení, protože je ve vyšších koncentracích toxický a může způsobit havárie.

- **Vodní pára $H_2O(g)$:** Nejpodstatnější plyn z hlediska skleníkového efektu, který se však zpravidla neřadí mezi skleníkové plyny, protože na rozdíl od ostatních zmíněných kondenzuje za teplot, které se na planetě běžně vyskytují. Funguje zde komplikovaný proces – teplejší planeta způsobuje odpar vody a teplý vzduch pojme více vlhkosti (která absorbuje více záření), následně stoupá do vyšší atmosféry, kde se ochladí a přebytečná voda kondenzuje. Životnost vodní páry v ovzduší je v řádu dnů a je to natolik stabilní koloběh, že dopad člověka na něj je prozatím zanedbatelný. Při vypuštění obrovského množství vodní páry by pravděpodobně došlo k formaci oblačnosti, která by zabránila pronikání slunečního záření a působila by proti skleníkovému efektu, proto některé zdroje hovoří dokonce o negativním GWP.

Vzniká např. při hoření methanu, hlavní složky zemního plynu.

2.3. Spaliny

Tato práce je zaměřená zejména na emise spalinových plynů (anglicky *flue gas*), které vznikají při hoření paliva fosilního nebo biologického původu za účelem výroby elektrické nebo jiné formy energie. Z toho důvodu může být spektrum obsažených látek poměrně široké.

2.3.1. Složení spalin

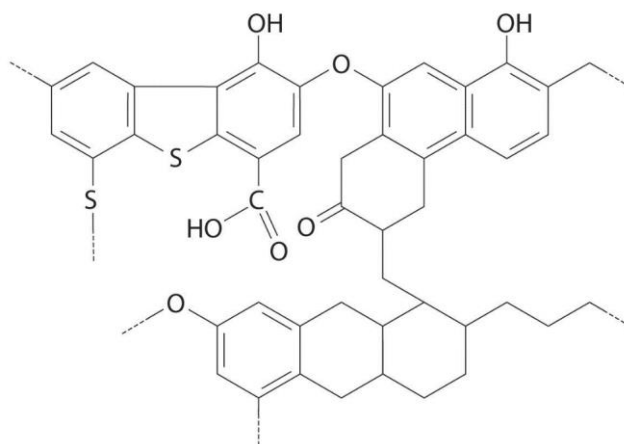
Základ zkoumaných emisí vždy tvoří pozůstatky spalovacího vzduchu atmosférického původu; zejména nevyhořelý O_2 (jehož obsah je závislý na přebytku spalovacího vzduchu a dokonalosti spalovacího procesu) a inertní N_2 , jakož i zbylé stopové prvky.

Dále produkty spalování, které záleží na složení spalovaného materiálu (viz Tab. 2).

Tab. 2. Produkty spalování primárních prvků a příslušné uvolněné teplo [31]

$C + O_2 \rightarrow CO_2$	33 828,5 kJ/kg
$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	141 970 kJ/kg
$S + O_2 \rightarrow SO_2$	9 250 kJ/kg

V případě spalování uhlí tak vzniká zejména CO_2 , ale i další sloučeniny vyplývající z chemické struktury uhlí (viz Obr. 8) a doprovodných nečistot – např. lignit (hnědé uhlí) obsahuje i méně než 60 % uhlíku.



Obr. 8. Příklad struktury uhlí [32]

Dle Tab. 2 vzniká při spalování zemního plynu (methanu CH_4) CO_2 a voda. Dále jsou zde sloučeniny látek, které spalovaný plyn podle svého původu již obsahuje. Zemní plyn už jistě množství CO_2 zpravidla obsahuje, dále blízké vyšší uhlovodíky, sirovodík H_2S a stopové prvky. Bioplyn, který má být substitucí zemního plynu, může obsahovat škálu agresivních sirných, rtuťnatých a dusíkatých sloučenin (např. NH_3), jakož i silikáty [33].

Nezanedbatelnou součást některých spalin tvoří problematické sloučeniny typu NO_x , které mají původ v dusíku chemicky vázaném v palivu (týká se zejména benzínu, nafty a podobných paliv), a dále produkty parazitických aj. chemických přeměn.

Typická složení spalin a zemního plynu uvádí Tab. 3.

Tab. 3. Shrnutí základních plynů, ze kterých je separován CO₂ [27]

Proud	Zdroj	Separace*	Složení [% obj.]
Spaliny	Elektrárny Zplyňování uhlí	CO ₂ /N ₂	5–25 % CO ₂
	Ocelárny Betónárky Doprava		65–80 % N ₂ 3–5 % O ₂ N ₂ , H ₂ S, SO _x , H ₂ O
Zemní plyn	Potrubiční sítě ZP	CO ₂ /CH ₄	1–8 % CO ₂
	Zpracování ZP		70–90 % CH ₄ 0–20 % C ₂₋₄ H ₆₋₁₀ O ₂ , N ₂ , H ₂ S, Ar, Xe, He
Bioplyn	Různé	CO ₂ /CH ₄	34–40 % CO ₂ 50–70 % CH ₄ O ₂ , N ₂ , H ₂ S, H ₂ O

* Separovaný plyn/nosná složka proudu. Jedná se o standardní způsob označení, který plyn je oddělován

2.3.2. Snižování emisí CO₂

V uplynulých letech byla představena řada studií navrhujiících snížení emisí cestou zlepšení energetických účinností, snížení spotřeby uhlíkatých paliv, přechodu k obnovitelným zdrojům, zintenzivnění akumulace v rychlých uhlíkových úložištích (vegetace, oceány – tzv. *modrý uhlík*) a technologie zachytávání a ukládání (CCS), případně i využití (CCU) oxidu uhličitého.

Technologie CCS se v současnosti jeví jako nejsmysluplnější, z důvodu cenové efektivity a flexibility. Spočívá v zachycení CO₂ v místě jeho vzniku a uložení do hlubinných sedimentárních pánví nebo vytěžených ložisek ropy/zemního plynu, kterých je dnes celosvětově známých přes 800 [27].

Z hlediska CCU máme vzhledem ke značným produkovaným objemům málo využití. Používá se pro šetrnou extrakci (chmel, káva), mikroelektroniku, čištění textilu, impregnace dřeva, neutralizaci odpadních vod, sycení nápojů. Slouží jako univerzální inert, hnací, hasící nebo kryogenní médium, figuruje jako surovina při výrobě močoviny, syntézního plynu nebo aspirinu. Technologie vyžadují vysokou čistotu plynu [34].

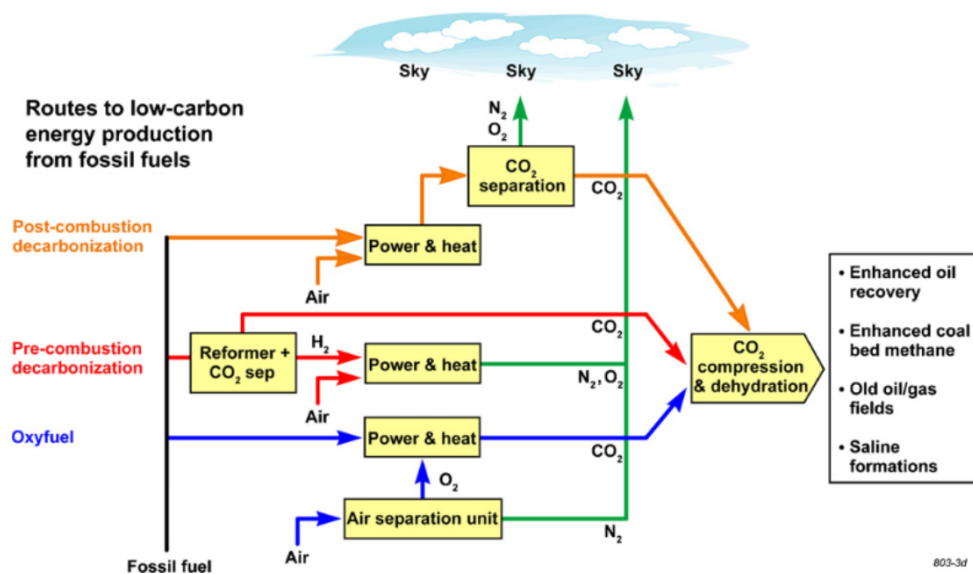
Zachycení CO₂ v místě vzniku může proběhnout různými způsoby (viz Obr. 9):

- **Po spalování:** Nejjednodušší je separace CO₂ ze spalin některou ze zaběhlých technologií. Standardem je absorpční vypírka. Aplikace adsorpce a membrány (a jejich návratnosti) jsou současným tématem.

Jedná se o separaci typu CO₂/N₂ relativně nízkých koncentrací (jak uvádí Tab. 3) při cca atmosférickém tlaku [35].

V případě elektráren může v současnosti (na půdě USA) tato technologie zvýšit cenu elektřiny až o 80 % (v případě absorpční separace) [27].

- Před spalováním:** Spočívá v odstranění CO_2 z fosilních paliv vysokým tlakem a teplotou za vzniku kvalitnějších paliv, syntetického plynu. Separace je typu CO_2/H_2 s vyšší koncentrací (cca 45 % obj.) za zvýšeného tlaku a teploty (15–20 bar, 190–210 °C) [35]. Metoda je účinnější, ale technicky náročnější. Americké studie naznačují, že tato technologie by v případě průmyslového nasazení mohla navýšit cenu elektřiny jen o 30–40 %.
- Spalování čistým O_2 :** Obsah N_2 ve spalinách je řádově 80 % a pochází ze spalovacího vzduchu. V případě využití čistého kyslíku by z technologie po standardním odsíření a odvodnění spalin proudil téměř výhradně CO_2 . Technologie výroby čistého O_2 kryogenickou destilací vzduchu je nicméně stále značně drahá [27].

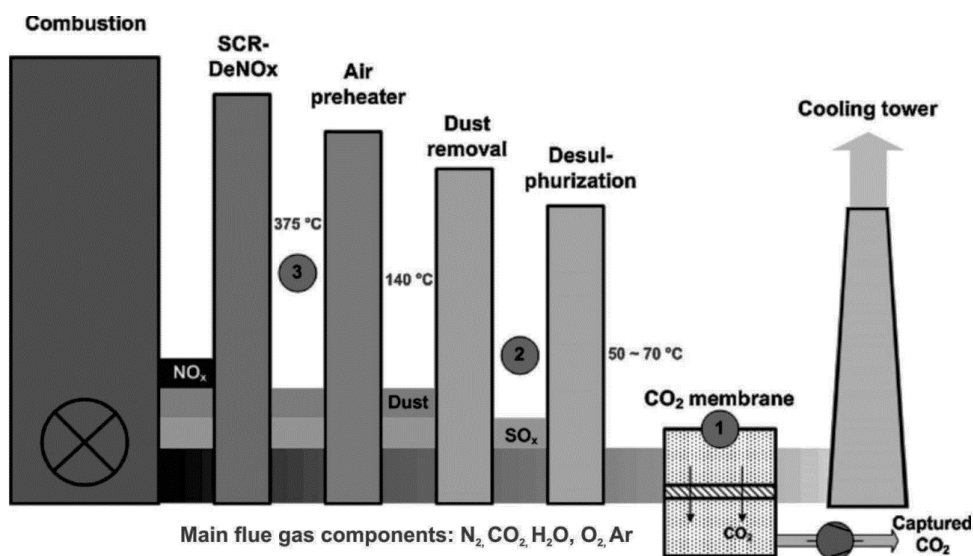


Obr. 9. Způsoby zacházení s CO_2 [36]

Metody nadále popisované v této práci se vždy budou týkat spalin separovaných po spalování. Současným cílem v rámci Evropské Unie je zachytávat alespoň 90 % CO_2 s cenou €20–€30/t CO_2 . V USA je plán obdobný, zachytávat 90 % CO_2 tak, aby cena elektřiny nebyla zvýšena o více než 20 % [37].

2.3.3. Způsoby zachytávání CO₂ ze spalin

K zachycení CO₂ může v budoucnu sloužit řada technologií s různým stupněm průmyslové připravenosti. Většina z nich musí být kvůli snadné otravě nebo poškození zařazena za denitrifikaci, odsíření a elektrostatický filtr popílku, a dokonce často požadují teplotu v řádu desítek °C, což je ideální teplota pro umístění těsně před komínem (viz Obr. 10).



Obr. 10. Umístění separace CO₂ ze spalin v rámci technologie (zobrazena membrána na pozici /1/, na stejném místě bývají umístěny i ostatní způsoby) [27]

- **Chemická absorpce:** Je známá jako nejzaběhlejší metoda separace (95 % zařízení v USA) – kapalný *sorbent* je v náplňové koloně probubláván nebo rozstříkáván do směsi plynů, z nichž některý (zde CO₂) je přednostně rozpouštěn. Nasycený sorbent se následně za sníženého tlaku ohřívá (proces stripování), čímž dojde ke snížení rozpustnosti a čistý uvolněný plyn je odváděn k dalšímu zpracování. Bývá zachyceno 80–95 % CO₂ (kompromis mezi čistotou plynu a náklady na kolonu [38]) čistota získaného CO₂ je více než 90 % [37].

Reálná implementace je vždy poměrně komplikovaná, protože technologie je energeticky náročná (přičemž stripování/regenerace sorbentu zabírá 70–80 % spotřeby [37], studie naznačují, že tato vypírka spotřebuje 30 % elektrárnu vyrobené energie [35]), dochází k degradaci sorbentu, který může být toxický a je často agresivní; zařízení obvykle musí být z nerezové oceli a opatřeno proti únikům.

Jako sorbenty CO₂ bývají použity vodné roztoky organických sloučenin – amoniak, alifatické aminové roztoky (označení MEA, DEA, DGA, MDEA). Bývají velmi snadno degradovatelné popílkem, oxidy síry a dusíku. Absorpce CO₂ ze spalin probíhá při 50–55 °C a 1–2,24 bar, stripování při 110–120 °C a 1 bar [39].

Cena při použití zaběhlých sorbentů se pohybuje okolo €19–€41/t CO₂ [37].

- **Adsorpce:** Nepříliš rozšířená metoda – přednostní zachytávání CO₂ probíhá na povrchu pevného adsorbéru. Zásadními vlastnostmi jsou specifický povrch, selektivita a schopnost regenerace.

Zpravidla se využívají molekulová síta, zeolity, aktivní uhlí apod. Po nasycení povrchu dochází k regeneraci, v případě CO₂ snížením tlaku a proplachem částí vyčištěného plynu – metoda *pressure swing* (PSA), ekonomicky zde lépe vychází adsorpce za vysokého tlaku a desorpce za atmosférického tlaku (metoda HPSA) než adsorpce za atmosférického tlaku a desorpce ve vakuu (metoda LPSA) [27].

Technologie ale není příliš vhodná pro čištění velkých koncentrací (nad 1,5 % CO₂, přičemž spaliny obvykle obsahují cca 5–15 % mol. [39, 40]). V praxi je separováno i méně než 80 % CO₂ s čistotou pod 50 %, což nesplňuje požadované hodnoty [37]. Mohla by se ale vyskytovat v hybridního systému ve spojení s některou jinou metodou.

Adsorpce CO₂ ze spalin metodou LPSA se provádí při cca 30 °C a 1,97 bar(a), desorpce při 60 °C a 0,001 bar(a). Ceny se pohybují okolo €27/t CO₂ [39].

- **Kryogenní destilace:** Separace plynů na základě jejich teplot varu, příp. tuhnutí. V případě spalin je CO₂ z dokonale předčištěných spalin odstraňováno např. tepelným výměníkem tepla, který přivede CO₂ do kapalné fáze – odtékajícího kondenzátu. Správně nastavená technologie separuje nejlépe a s největší čistotou CO₂ (až 99,95 %), ale je energeticky náročná. Její využití bude pravděpodobně smysluplné v kombinaci s některou jinou metodou (zejména membránou).

Při snaze o rekuperaci mají vstupní i výstupní spaliny přibližně stejné parametry (50 °C, 1 bar(a)), získané kapalné CO₂ má pod 80 °C. Laboratorní výzkumy předpokládají průmyslovou cenu €31/t CO₂ [39].

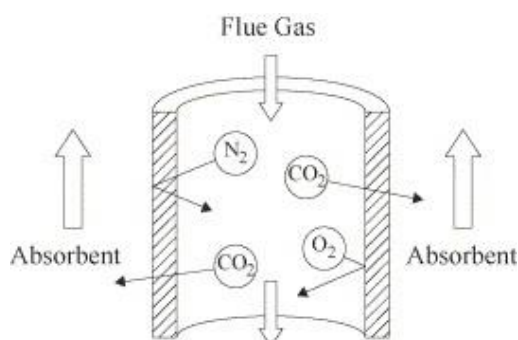
- **Membránová separace:** Jednoduchá metoda, která získává stále více pozornosti, nachází uplatnění od počátku 80. let. Jedná se o tenkostěnnou plochu specifického materiálu, který přednostně propouští některý ze směsí plynů. Lze takto dělit řadu směsí, a přestože je dnes většina zařízení experimentální, nalézá řadu reálných uplatnění např. při odkyselení zemního plynu, kde je oddělené CO₂ stlačováno zpět do ložiska za účelem zvýšení výtěžku.

Čistota získaného CO₂ závisí na procesním postupu, počtu stupňů apod., kde může přesahovat i 90 %. Metoda je specificky výhodná ve vysokotlakých proudech a dochází v ní ke značné tlakové ztrátě, což může být opět výhodné pro umístění před komín.

Podmínky pro separaci CO₂ ze spalin se pohybují okolo 25 °C a 1 bar(a), přičemž speciální vyvíjené membrány určené pro umístění před předčištěním (pozice /2/ nebo /3/ na Obr. 10) z keramiky, kovu apod. by mohly vydržet podmínky až 350 °C a 12,3 bar(a). V současnosti je cena membránové separace €38–€95/t CO₂ [27, 37].

- **Membránová absorpce:** Zatím výhradně laboratorní metoda spočívá v kombinaci absorpce a membrány – smáčení porézní hydrofobní membrány sorbentem (zařízení se nazývá GAM Contactor, viz Obr. 11).

Membrána musí být hydrofobní z důvodu rizika zaplavení pórů, to je zajištěno volbou hydrofobního materiálu (PTFE, PP, PVDF, PE, PEEK), aditivem v polymeru (glycerol, chlorid lithný, aceton) nebo modifikacemi při výrobě (TZ-PAN). Jako absorbent slouží hlavně voda, příp. aminové roztoky. Membránové moduly jsou zpravidla s dutými vlákny; 92 % experimentů [41]. Prozatím skýtá zásadní úskalí v podobě rychlého stárnutí, ztráty hydrofobních vlastností a ucpání pórů [42].



Obr. 11. GAM Contactor – O_2 není propuštěn membránou, N_2 není absorbován [42]

3. Membránová separace plynů

Membránové technologie se jeví jako budoucnost v oblasti separace plynů. Může za to (v porovnání s ostatními způsoby separace) materiálová a konstrukční nenáročnost a velmi jednoduchá funkce, při které nedochází k fázovým změnám nebo teplotním dilatacím, a to při relativně jednoduché škálovatelnosti, snadné a rychlé výměně poškozených klíčových částí v rámci dané technologie. Nevýhodou je energetická náročnost (většina dnes rozšířených typů membrán vyžaduje velkou tlakovou diferenci), chemická a teplotní odolnost některých membrán, mechanická pevnost (problém např. při tlakových rázech nebo změnách podmínek).

Za posledních 60 let byly vyvíjeny jako způsob separace plynů na základě molekulových vlastností oddělovaných látek, přičemž průmyslově jsou nasazeny přes 40 let – firma Monsanto vybudovala v letech 1979-1980 membránové zařízení na separaci vodíku od dusíku, argonu a methanu při procesu výroby amoniaku. Díky vysoké ceně vodíku dokázala v dalších letech aplikovat technologii na desítkách míst po celém světě.

Membrány od té doby našly uplatnění v separaci dusíku ze vzduchu a oxidu uhličitého z methanových plynů, jak uvádí Tab. 3 – tyto aplikace pokrývají 60 % dnešního trhu. Kromě toho jsou zaběhlé v technologiích separace výše zmíněného vodíku a C₂-C₄ uhlovodíků v různých petrochemických oblastech.

Vznikají pilotní nebo ranná komerční zařízení v dalších oblastech – separace olefinů a parafinů, oxidu uhličitého z vodíku, kyslíku ze vzduchu a zejména právě oxidu uhličitého ze spalin.

V budoucnu budou možná používány pro separaci par (jako náhrada destilace), např. oddělení bioethanolu od vody, případně jako další způsob dělení směsí s azeotropním chováním.

Výzvou dnešní doby je vývoj a komercializace nových membránových materiálů. Řada výzkumných skupin se již pokoušela vyvinout stovky membrán, které by při nižší pořizovací ceně a lepší životnosti separovaly lépe. Přesto je dnes 90 % komerčně nasazených membrán vyrobeno z méně než 10 materiálů. Kromě toho není relativně mladá technologie natolik rozšířená, aby byla obecně konkurenceschopná – membránové moduly zatím nebývají vyráběné sériově, ale sestavené specialisty na míru dané aplikace [40].

3.1. Základy membránových procesů

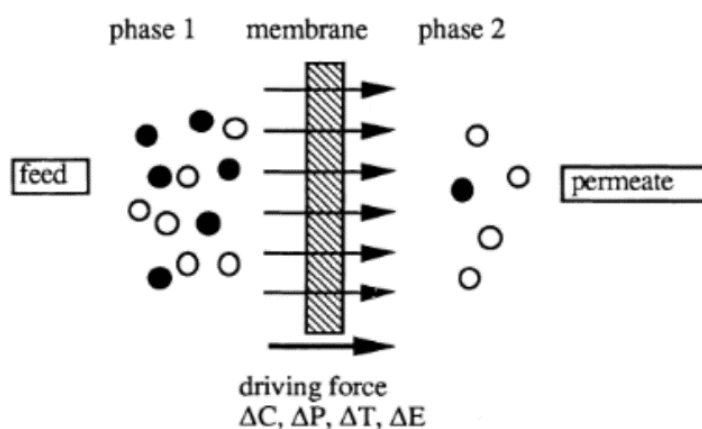
Membrány propouštějí z přivedené směsi (*nástríku*, angl. *feed*) jen některou část (této směsi pronikajících látek, *permeantů*, se říká *permeát*), zbylá neprošla část (tzv. *retentát* nebo *koncentrát*) je odváděn od membrány pryč [43]. V některých případech proudí na straně permeátu unášivé médium¹ sloužící ke zlepšení separační účinnosti (angl. *sweep gas*, dále jen *sweep*).

¹ Obvykle buď některý inertní plyn (např. N₂), nebo malá oddělená část retentátu.

Samotná separace probíhá na základě:

- Různé velikosti částic směsi (sítový mechanismus skrz póry v membráně, v případě tzv. *porézních* membrán).
- Různé afinity složek k materiálu membrány a jejich různé rychlosti difuze membránou (mechanismus povrchového rozpouštění, difuze skrz materiál membrány a desorpce na druhé straně, u *neporézních* membrán).
- Elektrochemických interakcí mezi složkami směsi a materiálem membrány (membrány využívající tyto mechanismy zde nejsou popsány).

Velmi důležitým pojmem je tzv. *hnací síla* (Obr. 12, angl. *driving force*), což je veličina, která nutí některou ze složek procházet membránou, ačkoli by mohla odejít odvodem retentátu.



Obr. 12. Princip membránové separace [44]

Zpravidla to bývá tlakový spád; přiškrcením odvodu retentátu si separovaná složka raději zvolí cestu menšího odporu – skrz membránu do prostoru s nižším parciálním tlakem. Další hnací silou je rozdíl chemických potenciálů – koncentrací; přirozenou snahou všech plynů je rovnoměrně se rozptýlovat do prostoru (princip difuze) a vyrovnávat koncentraci, a pokud zpřístupníme prázdný prostor oddělený polopropustnou membránou, pak do něj bude některá složka samovolně přecházet¹. Kromě toho může transport pohánět elektrický potenciál nebo rozdíl teplot [43]. Důležité je také skupenství nástřiku a permeátu, viz Tab. 4.

¹ Zajímavé je, že v prostoru bez unášivého sweepu tak vznikne 100% koncentrace dané složky, což je vždy více než v původní směsi, čímž dojde i ke zpětnému toku.

Tab. 4. Hnací síly někt. membránových procesů [44]

Membránový proces	Skupenství nástríku	Skupenství permeátu	Hnací síla
Mikrofiltrace	L	L	Δp
Ultrafiltrace	L	L	Δp
Hyperfiltrace	L	L	Δp
Piezodialýza	L	L	Δp
Separace plynů	G	G	Δp
Dialýza	L	L	Δc
Osmóza	L	L	Δc
Reverzní osmóza	L	L	Δp
Pervapolace	L	G	Δp
Elektrodialýza	L	L	ΔE
Termo-osmóza	L	L	$\Delta T/\Delta p$
Membránová destilace	L	L	$\Delta T/\Delta p$

Transport látek tedy závisí na vlastnostech pronikající látky, hnací síle a charakteru samotné membrány.

3.2. Veličiny pro popis membránové separace plynů

Pro kvalitativní popis membrán a možnost jejich porovnání je třeba definovat klíčové veličiny [43–46]. Vzhledem k době používání membránových technologií panují odlišná názvosloví a zde vypsane veličiny se mohou v literatuře mírně lišit:

- **Intenzita toku permeátu J [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]:** Látka prošla jednotkovou efektivní plochou membrány za jednotku času:

$$J_{ki} = \frac{\dot{n}_i}{A_{ef}} \quad (3.2-1)$$

Indexem (i) se značí řešený plyn – čistá složka směsi plynů (např. CO_2). Index (k) značí veličinu počítanou z hmotnostního (m), objemového¹ (V) nebo molárního (n) toku, kde se hmotnostní tok přepočítává na molární jako:

$$\dot{n}_i = \frac{\dot{m}_i}{M_i} \quad (3.2-2)$$

Kde M_i je molární hmotnost příslušného plynu.

¹ Za standardních podmínek (zkráceně STP, tj. 0 °C, 101,325 kPa).

- **Permeance Π [GPU]:** Udává intenzitu toku permeátu při hnací síle Δp , tlakové diferenci mezi stěnami membrány:

$$\Pi_{k_i} = \frac{J_{k_i}}{\Delta p_i} \quad (3.2-3)$$

Kde Δp_i je diference parciálních tlaků zkoumané složky, počítaná jako:

$$\Delta p_i = p_i^F - p_i^P \quad (3.2-4)$$

Kde horní index značí nástřík (F), permeát (P) nebo retentát (R). Vzorec se využívá pro membránové moduly typu cross-flow (viz dále), korektně by měla být tlaková diference proměnná podél membrány¹.

Vzhledem k množství typů intenzit toků a hnacích sil se využívá univerzální jednotka [GPU], definovaná² jako:

$$1 [GPU] = 10^{-6} \left[\frac{cm_{STP}^3}{cm^2 s} \frac{1}{cmHg} \right] \quad (3.2-5)$$

Permeance v jednotkách [GPU] bude v této práci značena pouze Π_i . Přepočet na další důležité veličiny:

$$1 [GPU] = 7,501 \cdot 10^{-12} \left[\frac{m_{STP}^3}{m^2 s} \frac{1}{Pa} \right] = 3,35 \cdot 10^{-10} \left[\frac{mol}{m^2 s} \frac{1}{Pa} \right] \quad (3.2-6)$$

Permeance je užitečná pro porovnání membrán bez přihlídnutí k jejich tloušťce – charakterizuje transportní vlastnost konkrétního materiálu, ze kterého je membrána vyrobena.

- **Permeabilita P [barrer]:** Česky též *koeficient propustnosti*, je v podstatě permeance násobená tloušťkou membrány L :

$$P_{k_i} = \Pi_{k_i} \cdot L \quad (3.2-7)$$

Vzhledem ke značnému významu má svou vlastní definici jednotky [barrer], která se podobá definici [GPU]:

$$1 [barrer] = 10^{-10} \left[\frac{cm_{STP}^3}{cm^2 s} cm \frac{1}{cmHg} \right] \quad (3.2-8)$$

Permeabilita v jednotkách [barrer] bude v této práci značena pouze P_i .

¹ V průběhu separace dochází k tlakovým ztrátám, změně teploty a změně koncentrací, což jsou parametry ovlivňující parciální tlak všech složek.

² Přes intenzitu objemového toku a tlakovou diferenci mezi stěnami membrány ve formě tlaku rtuťového sloupce. To celé je zmenšeno o 6 řádů.

Přepočet na další důležité veličiny:

$$1 [\text{barrer}] = 7,5 \cdot 10^{-18} \left[\frac{\text{m}_{STP}^3 \text{ m}}{\text{m}^2 \text{ s Pa}} \right] = 3,345 \cdot 10^{-16} \left[\frac{\text{mol m}}{\text{m}^2 \text{ s Pa}} \right] \quad (3.2-9)$$

Permeabilita zohledňuje pro posouzení propustnosti membrány i její tloušťku – charakterizuje transportní vlastnost membrány jako celku.

- **Selektivita α_{AB} [-]:** Spolu s permeabilitou je selektivita nejdůležitější veličinou. Porovnává koncentrace v nástřiku a permeátu, díky tomu lze říci, jestli je některá složka propouštěna dostatečně přednostně, aby bylo možno hovořit o její separaci.

V případě separace kapalných směsí (roztoku rozpouštědla a separovaného permeantu) vyjadřuje selektivitu *retenční faktor*¹ R_c (přes libovolnou, např. molární koncentraci c [mol/m³]):

$$R_c = \frac{c^F - c^P}{c^F} = 1 - \frac{c^P}{c^F} \quad (3.2-10)$$

V případě separace plynných směsí se používá i *separační faktor*² S_c . Pro směs dvou plynů (i) a (j) je dle soustavy SI definován molárními koncentracemi [mol/m³], ale v praxi se často používají i hmotnostní koncentrace [kg/m³] nebo molární zlomky [%]:

$$S_{c_{ij}} = \frac{c_i^P / c_j^P}{c_i^F / c_j^F} \quad (3.2-11)$$

Jsou-li parciální tlaky obou složek v nástřiku podstatně vyšší než v permeátu, což v praxi platí velmi často [43], pak lze odvodit vztah pro *selektivitu* α_{ij} (odvozenou pro neporézní membrány):

$$\alpha_{ij} = \frac{P_{n_i}}{P_{n_j}} \quad (3.2-12)$$

V případě dosazení permeabilit samostatně měřených čistých plynů hovoříme o *ideální selektivitě* α_{ij}^* .

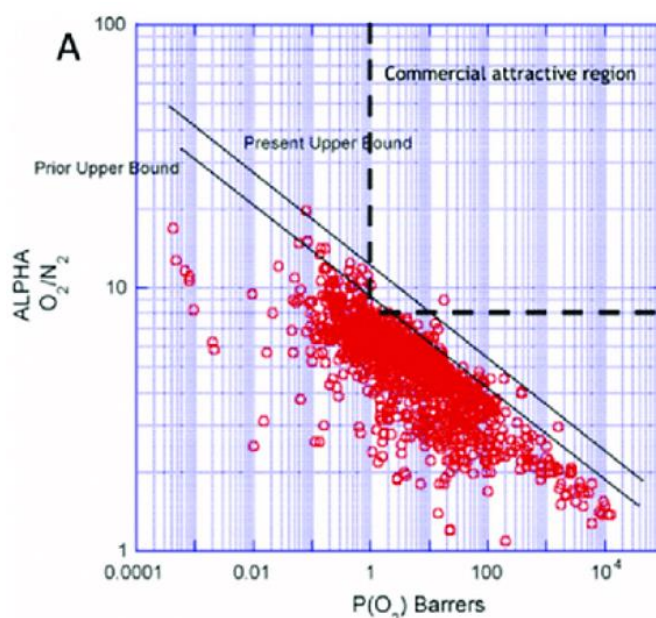
Selektivita membrány jde zpravidla proti její permeabilitě; je-li membrána dobře propustná (má vysokou permeabilitu), pak je zpravidla propustná pro více složek. Proto nebude permeát nijak zvlášť čistý (membrána bude mít nízkou selektivitu) a naopak. Vývoj membrán, které si zachovají vysokou permeabilitu při vysoké selektivitě, je dnes důležité téma. Pravděpodobně

¹ Hodnota $R_c = 1$ říká, že permeant membránou vůbec neprochází, $R_c = 0$ znamená, že je membrána volně průchozí pro rozpouštědlo i permeant.

² Plyny jsou označeny tak, aby plyn i vždy permeoval více, pak vždy platí $S_c > 1$. Při $S_c = 1$ jsou obě složky propouštěny stejně a nedochází k separaci. Totéž platí pro selektivitu.

nakonec zvítězí jeden z extrémů; membrána s vysokou permeabilitou minimalizuje plochu membrány (zařízení bude menší a levnější), zatímco membrána s vysokou selektivitou zajistí vysokou čistotu permeátu [27].

O vzájemném vztahu selektivity a permeability hovoří *Robesonův diagram*, viz Obr. 13. Každý bod značí konkrétní membránu, které tak lze snadno porovnávat.



Obr. 13. Robesonův diagram směsi O_2/N_2 [47]

Vyskytuje se zde horní hranice, kterou se výrobci membrán snaží překročit – membrána s dostatečně vysokou permeabilitou i selektivitou bude komerčně atraktivní. Původní hranice byla stanovena v roce 2008, r. 2019 byla aktualizována. Je předepsána rovnicí:

$$P_i = k_R \alpha_{ij}^{n_R} \quad (3.2-13)$$

Kde parametry k_R, n_R shrnuje pro vybrané kombinace plynů Tab. 5.

Tab. 5. Parametry hranice atraktivity od r. 2019 [48]

α_{ij}	k_{Rob} [barrer]	n_{Rob}
CO_2/N_2	755 580 000	-3,409
CO_2/CH_4	22 584 000	-2,401

- **Robesonův index Rob [-]:** Práce [47] představuje nový parametr, který slouží k porovnání membrán. Je to poměr mezi selektivitou membrány a odpovídající selektivitou na hranici atraktivity, při stejné permeabilitě¹. Po zjednodušení:

$$Rob = \alpha_{ij}^{n_{Rob}} \sqrt{\frac{k_{Rob}}{P_i}} \quad (3.2-14)$$

Díky tomu lze ekonomickou atraktivitu vyjádřit jedním číslem a membránové procesy vzájemně porovnat lépe než jen opticky v Robesonově diagramu.

- **Stage cut θ [%]:** Parametr porovnávající toky permeátu a nástřiku:

$$\theta = \frac{\dot{n}^P}{\dot{n}^F} \cdot 100 \% = \frac{\dot{n}^P}{\dot{n}^P + \dot{n}^R} \cdot 100 \% \quad (3.2-15)$$

Veličina (bylo by možné ji přeložit jako *separační účinnost*) je důležitá pro stanovení vhodného procesního postupu, počtu stupňů v technologii apod [49]. Na rozdíl od permeability není proměnná podél membrány, ale shrnuje vlastnost membránového modulu jako celku.

- **Recovery R_i [%]:** Obdoba stage cut, platí však pro konkrétní složku (lze přeložit jako *výtěžek*):

$$R_i = \frac{\dot{n}_i^P}{\dot{n}_i^F} \cdot 100 \% = \frac{\dot{n}_i^P}{\dot{n}_i^P + \dot{n}_i^R} \cdot 100 \% \quad (3.2-16)$$

Výtěžek je výhodná veličina, protože s ní lze porovnat různé membránové moduly a procesní podmínky, může být použita pro porovnávání separačních vlastností [50].

Pro zjištění výtěžku lze místo toku složky v permeátu dosadit tok v retentátu, je-li retentát kýžený produkt membránové separace.

- **Tlakový poměr Φ [-]:** Důležitá veličina používaná pro popis separačních podmínek. Je dána podílem celkových tlaků v nástřiku a permeátu, ale vzhledem k nutnosti difference parciálních tlaků pro uskutečnění transportu membránou lze odvodit i důležitou podmínku [36]:

$$\Phi = \frac{p^F}{p^P} \geq \frac{\dot{n}_i^P}{\dot{n}_i^F} \quad (3.2-17)$$

Tento vztah jasně definuje, že relativní obohacení permeátu o složku (i), tedy výtěžek, je vždy menší než tlakový poměr, nehledě na selektivitu membrány.

¹ Drtivá většina dnešních membrán má tedy $Rob < 1$, komerční atraktivita membrány nastává při $Rob \geq 1$.

V případě separace CO₂ ze spalin se Φ z důvodu umístění v rámci technologie pohybuje okolo 1,5–5 [27]. V některých případech se z ekonomických důvodů pohybuje přibližně v rozmezí 5–10 [36]. Nižší hodnota je vhodná pro membránu specializovanou na vysokou permeabilitu, vysoký tlakový poměr je výhodný u membrány s vysokou selektivitou [27].

Další veličiny používané pro popis membránové separace závisí na tom, jestli je transport membránou realizován póry, nebo difuzí. Není-li řečeno jinak, je separovaný plyn, resp. každá jeho složka i považována za ideální, tzn. řídí se stavovou rovnicí ideálního plynu, která usnadňuje řadu výpočtů:

$$pV = nRT \quad (3.2-18)$$

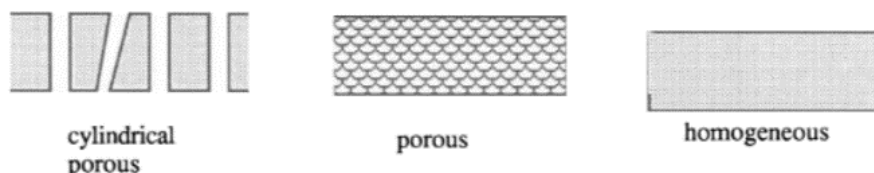
$$p_i V_i = n_i RT$$

Kde R je molární plynová konstanta, T je termodynamická teplota, p je celkový tlak, V je celk. objem, p_i je parciální tlak složky (i), V_i je její parciální objem.

3.3. Klasifikace membrán

Základní dělení membrán je na porézní, neporézní (viz dále)¹. Další dělení [46]:

- **Symetrické:** Mívají tloušťku 10–200 μm [44] viz Obr. 14.
 - *Isotropní:* Varianta porézních. Separační schopnosti (množství, tvar aj. vlastnosti pórů) jsou v celém průřezu konstantní.
 - *Homogenní:* Neporézní.



Obr. 14. Symetrické membrány [44]

- **Asymetrické:** Jejich vznikem začala průmyslová aplikovatelnost membrán.
 - *Porézní:* Póry se postupně mění – zanikají, spojují se, rozšiřují apod.
 - *Kompozitní:* Je nanášena selektivní neporézní vrstva, obvykle i tenčí než 0,1–0,5 μm na nosném porézním podkladu tlustém obvykle 50–150 μm . Membrána díky tomu kombinuje vysokou selektivitu polymerové membrány spolu s vysokou permeací tenké membrány [44]. Jsou klíčové v oblasti separace par a plynů [43].

Jako materiál se používají různé druhy keramiky, kovů, uhlík a celá řada polymerů. Dle původu se dělí na:

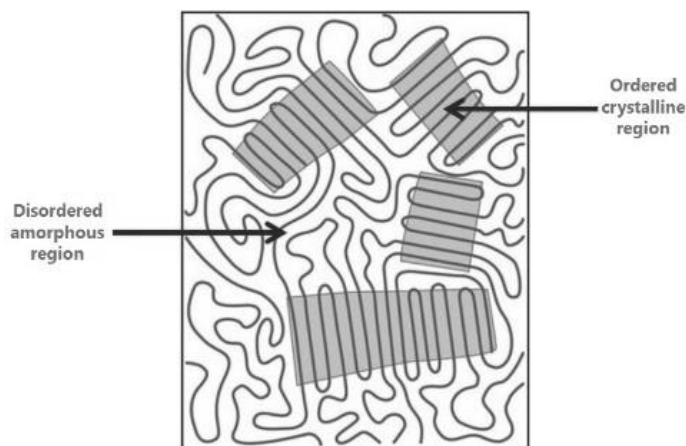
- **Přírodní:** Organické nebo anorganické – např. membrány vyskytující se v přírodě jako součást buněčné stěny, karbonizovaná celulóza.
- **Umělé:** Organické (polymerní a kapalné) nebo anorganické (zeolitové aj.).

¹ Důležitá skupina jsou i iontově-výměnné, které zde nejsou popsány.

- **Kompozity** výše zmíněných.

. Řada polymerů má schopnost krystalizovat. Řetězec polymeru pak místy vytváří pravidelné struktury, které připomínají krystalická zrna, viz Obr. 15. Krystalizační schopnost je dána nepravidelnostmi v řetězové struktuře a rozvětveností, molekulovou hmotností, tepelnou historií apod.

Transportované plyny nemohou skrz zrna procházet, difuze probíhá hlavně drobnými kavitami mezi řetězci amorfní struktury; čím více jich je, tím více plynu prochází (na úkor selektivity). Suma těchto kavit se nazývá volný objem V_{V0} .



Obr. 15. Krystalinita polymeru [51]

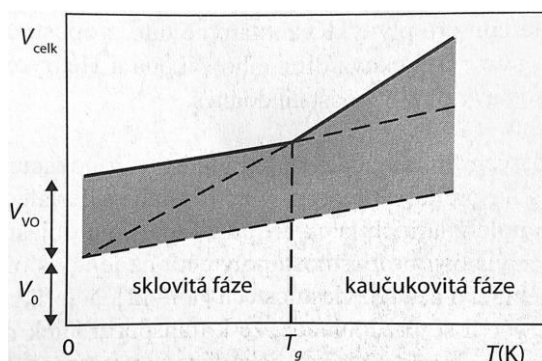
Striktně vzato nejsou polymery nikdy plně krystalické. Podle podílu krystalické fáze (tzv. *krystalinity*) se dělí na [43, 51]:

- **Amorfní:** Do 25 % podílu krystalické fáze, jedná se např. polystyren (0 %) nebo PVC (10 %). Měknou s rostoucí teplotou, snadno se tvarují, mívají špatnou chemickou odolnost, špatně se spojují a stárnou.
- **Semikrystalické:** PET (až 50 %), PE (45–80 %), Teflon® (60–80 %). Mají jasně definovanou teplotu tání, špatně se tvarují, ale mají dobrou chemickou a únavovou odolnost.
- **Plně krystalické**

Související dělení polymerních membrán je dle fáze. Ta je důležitá při studiu průchodu permeátu, protože v závislosti na teplotě udává objem polymeru, respektive volný objem V_{V0} (viz Obr. 16) [43, 44]:

- **Sklovitá fáze:** Stav, ve kterém je polymer spíše tvrdý a křehký, náchylný ke stárnutí. Vnitřní struktura je soudržná a kompaktní, volný objem je s teplotou téměř neměnný. Plyny zde mají zpravidla malou permeabilitu.
 - *Krystalické polymery:* Standardní stav. Je to dáno těsným uspořádáním uvnitř krystalů, které neumožňuje téměř žádný pohyb molekul.
 - *Amorfni polymery:* Do sklovité fáze se dostanou podchlazením pod tzv. teplotu skelného přechodu T_g , kdy se zklidňuje tepelný pohyb atomů a řetězce se vzájemně přiblíží a ustálí, struktura drží pevně pohromadě. Přitom se velmi výrazně zvýší modul pružnosti.

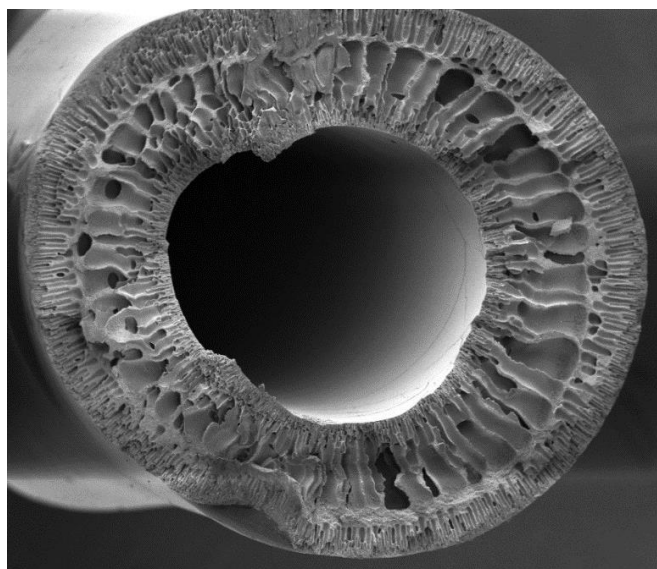
- **Kaučukovitá fáze:** Stav, ve kterém nejsou řetězce zcela kompaktní, ale mohou se po sobě do jisté míry pohybovat, segmenty polymeru mohou rotovat kolem osy řetězce (materiál je pružný) a vznikají tak kavity mezi řetězci. Volný objem se lineárně zvyšuje s teplotou a permeabilita plynů je mnohem vyšší.
 - *Krystalické polymery:* Při ohřevu zvětšují objem a nad teplotou T_g přecházejí do kaučukovité fáze. Modul pružnosti se přitom příliš nezmění (resp. záleží na stupni krystalinity).
 - *Amorfni polymery:* Spíše standardní stav (vždy ale záleží na T_g daného materiálu).



Obr. 16. Fáze polymeru s teplotou skelného přechodu T_g . V_0 je objem polymeru při teplotě 0 K, V_{vo} je volný objem [43]

3.3.1. Porézní membrány

Porézní membrány mají velmi malé póry, skrze které proudí přednostně jen některá složka, v podstatě se jedná o ekvivalent filtrace (viz Obr. 17). Důležitý není ani tak materiál membrány, jako spíš její mikrostruktura – počet, rozměr, tvar a zakřivení pórů¹. Jsou rozšířené spíše v oblasti separace vodných roztoků než plynů.



Obr. 17. Řez porézní membránou [52]

¹ Pro modelování membránových jevů byla vytvořena řada modelů – např. filmový, gelový, model sériově řazených odporů.

Modelování závisí na fázi nástřiku. V případě kapaliny (l) se tok membránou počítá velmi podobně jako průtok porézní vrstvou – přes upravený Darcyho zákon:

$$\dot{V}^{(l)} = \frac{\Delta p A}{\mu L} P_{visk} \quad (3.3-1)$$

Kde A je plocha membrány, μ je dynamická viskozita, L je tloušťka membrány. Permeabilitu porézní vrstvy při toku kapaliny P_{visk} lze vypočítat např.:

$$P_{visk} = \frac{\varepsilon^3}{2K_0 q^2 a_v^2 (1 - \varepsilon)^2} \quad (3.3-2)$$

Kde ε je mezerovitost vrstvy, K_0 je průřezový faktor, q je tortuozita, a_v je vlastní měrný povrch částice.

Pro modelování toku plynu (g) porézní membránou je důležité znát Knudsenovo číslo Kn , dané střední volnou dráhou molekul λ a průměrem pórů D :

$$Kn = \frac{\lambda}{D} = \frac{1}{\sqrt{2\pi n d^2 D}} \quad (3.3-3)$$

Kde n je počet molekul v jednotce objemu, d je průměr molekuly plynu.

V případě, že je plyn poměrně řídký (nízký tlak) a póry jsou relativně drobné (průměr řádově 2-50 nm), platí $Kn \ll 1$ a dochází ke *Knudsenově difuzi* – molekuly plynu narážejí častěji do stěny póru, než do sebe navzájem. Tok je potom prakticky nezávislý na viskozitě tekutiny a vypočítá se jako:

$$\dot{V}_{knud}^{(g)} = \frac{D}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \frac{A \Delta p}{L p_2} P_{knud} \quad (3.3-4)$$

Kde P_{knud} je permeabilita při difuzním toku plynů.

V případě, kdy $Kn \gg 1$, se s měnícím tlakem současně mění i hustota plynu – tok se nazývá viskózní. Darcyho zákon lze potom při užití rovnice (3.3-2) vyjádřit např. jako:

$$\dot{V}_{visk}^{(g)} = \frac{A (p^{F2} - p^{P2})}{2\mu L p^P} P_{visk} \quad (3.3-5)$$

Objemové toky v rovnicích (3.3-4) a (3.3-5) jsou měřeny při tlaku p^P .

Porézní materiály se pro separaci plynů zpravidla používají jen jako základ kompozitních membrán. Nejsou však tolik omezeny kompromisem selektivity a permeability v Robesově diagramu jako polymery a jsou intenzivně zkoumány – mají slibnou selektivitu, tepelnou a chemickou odolnost, díky kterým jsou předmětem studií.

Pro separaci O₂/N₂ s umístěním před i po čištění spalin jsou zkoumány následující membrány:

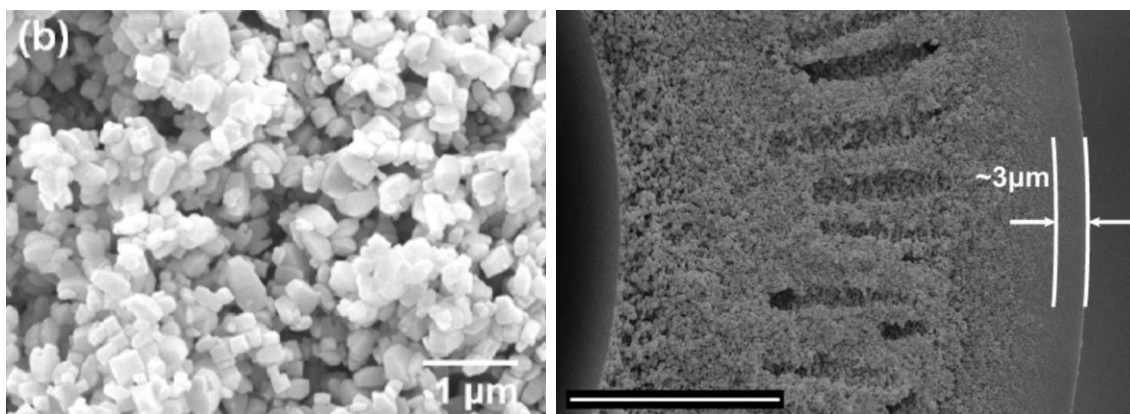
- **Zeolity:** Mikrokrystalické struktury vytvořené na porézním podkladu a/nebo uvnitř těchto pórů (průměr 0,1–5 μm; keramika α-Al₂O₃, γ-Al₂O₃, nerezová ocel, viz Tab. 6). Membrána jako celek je velmi robustní a vhodná pro vysoké tlaky. Dle typu zeolitu mohou probíhat různé děje:
 - *Molekulární síto:* Větší molekuly nedokážou projít porézní strukturou.
 - *Různá difuzivita:* Někt. plyny difundují materiálem membrány.
 - *Adsorpce:* Někt. plyn může být adsorbován do struktury zeolitu.

Kinetické průměry molekul CO₂ a N₂ jsou 0,33 a 0,364 nm, tudíž je pro vysokou selektivitu vhodné, aby póry měly průměr cca 0,35–0,55 nm. Příkladem jsou membrány SAPO-34, sloučeniny Si_xAl_yP_zO₂ s průměrem pórů 0,38 nm, které separují až do 230 °C, s optimem okolo 110 °C [53].

Tab. 6. Experimentální separace CO₂/N₂ zeolitickými membránami [53]

Membrána/podklad	Průměr póru [mm]	Teplota [°C]	Π_{nCO_2} [mol/m ² sPa]	α_{CO_2/N_2}
FAU/hliníková trubička	0,74	30	$0,4-3 \times 10^{-7}$	20–100
FAI/hliníkový disk	0,74	50	$3,9 \times 10^{-8}$	20
Silicate-1/sítka z nerez. oceli	0,55	20	7×10^{-7}	68
Na-ZSM-5/hliníková trubička	0,55	35	1×10^{-7}	40
NaA/karbon	0,42	22	$3,4 \times 10^{-7}$	6
T-type/mullitová trubička	0,41	35	$4,6 \times 10^{-8}$	107
SAPO-34/hliníková trubička	0,38	22	$1,2-1,5 \times 10^{-6}$	21–32

- **CMSM:** Pro separaci CO₂/N₂ vypadají slibně i molekulová síta na uhlíkové bázi (angl. *carbon molecular sieve membrane*), např. pyrolýzou karbonizovaný polymer (zuhelnatění ohřevem v inertní atmosféře, viz [54]); karbonizovaný materiál se angl. nazývá *precursor* – např. PI, PAN, PFA, PPO, PEI. Přimíchání anorganického aditiva do polymeru (stříbro, zeolit) zvýší separační výkon (pak se nazývají c-CMSM, viz Obr. 18).



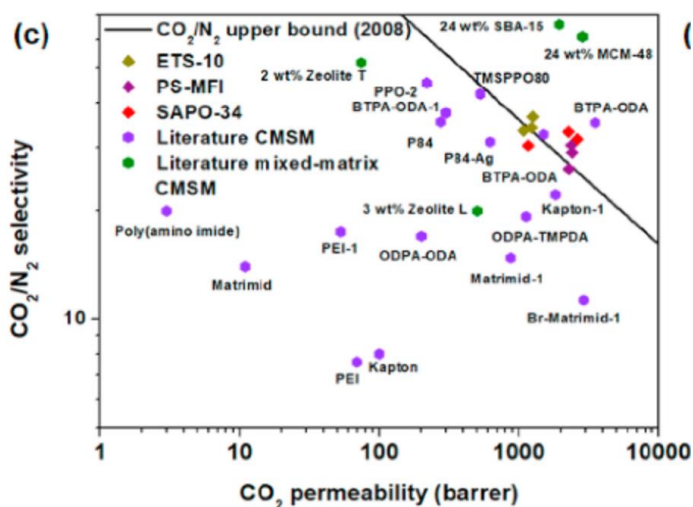
Obr. 18. Vlevo membrána typu c-CMSM; zeolit ETS-10 s polymerem ODPA-TMPDA [55], vpravo celulózová membrána typu CMSM [56]

Jako precursor slouží i celulóza, která při obdobných vlastnostech snižuje cenu. Zdroj [47] uvádí celou řadu celulózových materiálů, postupů výroby a separačních vlastností CO₂/N₂. Typické hodnoty shrnuje Tab. 7.

Tab. 7. Vlastnosti někt. CMSM [47, 55]

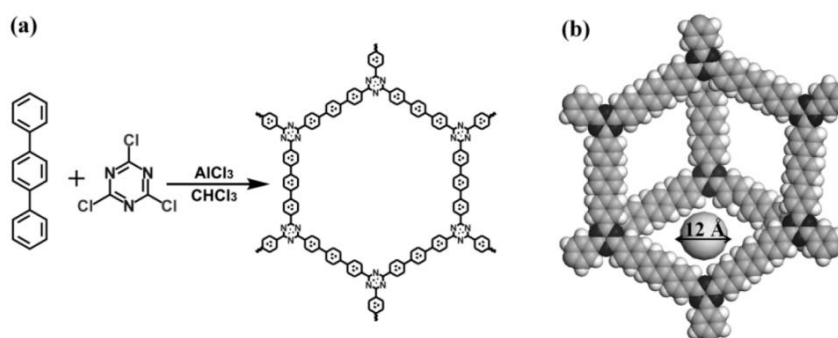
Typ	P_{CO_2} [barrer]	α_{CO_2/N_2}
komerční CMSM	183	5
c-CMSM ODPA-TMPDA/ETS-10	1 039–1256	33,1–35,4
Acetát celulózy	164	40

Robesův diagram pro některé CMSM je na Obr. 19. Jejich výhodou je relativně snadná výroba a dokonce i oprava. Při separaci CO₂/N₂ vydrží až 400 °C. Nevýhodou jsou špatné mechanické vlastnosti, poškození vodní parou, křehkost a lámavost [51].



Obr. 19. Robesův diagram CO₂/N₂ CMSM [55]

- **POF:** Porézní organické sítě (angl. *porous organic framework*), které se dělí na řadu podkategorií (COF, PIM, CPP, PAF, EOF). Kupř. PAF jsou polymery s aromatickými stavebními jednotkami – detail je na Obr. 20.



Obr. 20. Molekulární porozita (velikost póru $12 \text{ \AA} = 1,2 \text{ nm}$) polymeru PAF-56P [58]

Vykazují tepelnou a mechanickou stabilitu. Ukázkové vlastnosti viz Tab. 8.

Tab. 8. Vlastnosti membrány PAF-56P/PSF [58]

Π_{CO_2}	$132,2 \pm 4,3 \text{ GPU}$
α_{CO_2/N_2}	$38,9 \pm 3,1$
α_{CO_2/N_2}^*	$12,7 \pm 0,6$
Kn	$1,25$

Podmínky: 50 % obj. CO_2 , Δp 0,6 bar, 20 °C

- **MMM:** Další typ, který se snaží obejít kompromis permeability a selektivity (angl. *mixed matrix membrane*). Snahou je zkombinovat snadno zpracovatelné polymery s vysokým separačním výkonem porézních plniv. Jako plniva membrán pro separaci CO_2 byly nejdříve využívány vybrané anorganické materiály – zeolity, jíly, oxidy, uhlíkové materiály. Kvůli nekompatibilitě s polymerem jsou nahrazovány materiály typu POF, např. CTPP. Jako polymerové pojivo lze použít např. materiál PEBAX, viz Tab. 9.

Tab. 9. Vlastnosti membrány CTPP/PEBAX [59]

P_{CO_2}	$63 \pm 10 \text{ barrer}$
α_{CO_2/N_2}	65 ± 14

- **Grafen:** Experimentální materiál – molekulová 2D síť silně provázaných atomů uhlíku. Vynecháním některých atomů může vzniknout prakticky libovolně velký pór, který bude lépe průchozí pro některý z plynů. Na stejném principu jsou navrženy i speciální polymery (např. expandovaný porfyrin). Dostupné práce [60–62] se zabývají jen matematickým modelováním separace CO_2/N_2 .

3.3.2. Neporézní membrány

Neporézní polymerní materiály jsou v oblasti separace plynů a par velmi významné. Klíčovou roli hraje samotný materiál membrány, jeho vlastnosti a stav. Transport bývá

popisován dle [43] převážně rozpustně-difuzním modelem adsorpce na povrch membrány, difuze skrz membránu a desorpce na druhé straně. Model považuje polymer za rozpouštědlo a difundující látku za rozpouštěnou látku. Proces pak lze popsat difuzním koeficientem $D(c)$, dle prvního Fickova zákona:

$$J_n = D(c) \frac{dc}{dx} \quad (3.3-6)$$

Kde dc/dx je gradient molární koncentrace v membráně. V případě uvažování ideálního plynu a časově ustáleného (stacionárního) děje platí:

$$J_{n,stac} = D \frac{c_1 - c_2}{L} \quad (3.3-7)$$

Kde c_1 je koncentrace na straně nástřiku, c_2 na straně permeátu, L je tloušťka membrány. Difuzní koeficient D ale v realitě obvykle závisí na teplotě, tlaku, koncentraci, v anizotropních materiálech také na poloze x .

Při průchodu plynu za vzniku velmi zředěného roztoku (tzv. ideální roztok) a využití Henryho zákona platí:

$$c = S_n p \quad (3.3-8)$$

Kde S_n je koeficient rozpustnosti (obdoba Henryho konstanty). Při $S_n = konst$ lze pro plyny (g) a analogicky i pro kapaliny (l) odvodit:

$$J_n^{(g)} = -P_n \frac{\partial p}{\partial x} \quad J_V^{(g)} = -P_V \frac{\partial p}{\partial x} \quad J^{(l)} = -P^{(l)} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.3-9)$$

Kde integrací rovnice (3.3-9) a uvažováním lineární tlakové ztráty při průchodu membránou pro permeabilitu platí:

$$P_n = DS_n \quad P_V = DS_V \quad (3.3-10)$$

A pro plyny a kapaliny platí:

$$P^{(g)} = J_{stac} \frac{L}{p_1 - p_2} \quad P^{(l)} = J_{n,stac} \frac{L}{c_1 - c_2} \quad (3.3-11)$$

Kde p_1, c_1 je tlak a koncentrace na straně nástřiku, p_2, c_2 na straně permeátu.

Veličiny P, D, S lze přepočítávat pro různé teploty pomocí Arrheniovy rovnice, např.:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \quad (3.3-12)$$

Kde P_0 je konst. faktor při referenční teplotě, E_p je aktivační energie propustnosti. S rostoucí teplotou roste permeabilita a klesá selektivita.

Na různé tlaky lze permeabilitu přepočítat např. pomocí rovnice [63]:

$$\log P = n + m\Delta p \quad (3.3-13)$$

Kde n, m jsou konstanty pro konkrétní aplikaci. Permeabilita roste s tlakem.

Korelace pro přibližné určení permeability uvádí např. literatura [63].

Nevýhodou neporézních membrán je kromě vysoké ceny kvalitních polymerů a snadného poškození kyselými plyny i fakt, že CO₂/N₂ separace patrně dává ekonomický smysl od hodnot selektivity alespoň 70 nebo permeance 1 000 GPU, což obvykle splňují pod 40 °C [51].

Existuje celá řada polymerů schopných separace CO₂/N₂ (někt. uvádí Tab. 10). Nejvýznamnější skupiny jsou:

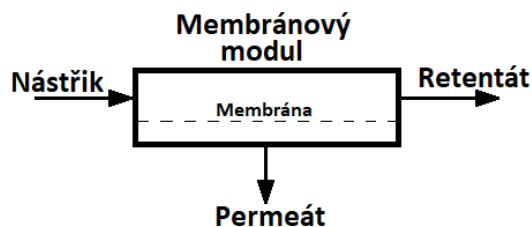
- **Polyimidy:** Mají dobrou chemickou a teplotní odolnost a velký rozsah permeance CO₂, jsou důležité i pro separaci dalších plynů. Se skupinu 6FDA mají vysokou permeabilitu i selektivitu CO₂/N₂. Bromované mají zvýšenou permeabilitu CO₂ i N₂, ale nižší selektivitu.
- **Polysulfony:** Při nízké ceně si již našly cestu do průmyslu – zejména základní PSF, ale i exotičtější deriváty. Bromováním nebo alkylací lze zlepšit vlastnosti, např. HFPSF, PPSF, TMPSF.
- **Směsi:** Pro dosažení chemické a teplotní odolnosti (polymery sklovité fáze, např. PI) při zachování transportních vlastností kvalitního drahého materiálu (kaučukovité fáze) lze vyrobit membránu jako kopolymer (řetězec obsahuje různé monomery), např. PMDA-dPPS/PEO4(80), nebo směs různých polymerů (angl. *blend*). Významná jsou i zesíťovací aditiva, která už ve velmi malém množství příznivě ovlivňují selektivitu a odolnost, např. K-bismuthiol.

Tab. 10. Separační vlastnosti někt. polymerů [63]

Polymer	P_{CO_2} [barrer]	α_{CO_2/N_2}
<i>Polyaryláty</i>	>25	12–30
BPA/IA	5,4	22,5
<i>Polykarbonáty</i>	>40	15–25
PC	6,5	19,7
TMPC	18,6	18,5
TMHFPC	111	15
<i>Polyimidy</i>	>100	20–40
PMDA-MDA	4,03	20,2
PMDA-BAPHF	11,8	17,8
ODA	25	25,8
<i>Polyimidy s 6FDA</i>	>150, někt. ale až 450	10–30
6FDA-BAFL	98	29,7
<i>Polysulfony</i>	>100	10–30
PSF	5,6	22,4
HFPSF	21	19,8
TMPSF	12	17,9
<i>Kopolymery, blendy</i>	30–400	10–50
PMDA-dPPS/PEO4(80)	238	49
PMDA-ODA/PEO2(75)	40	54
<i>Zesíťované polymery</i>	10–400	10–70
PEox+1,1% K-bismuthiol	15	6,52
PEox+5% K-bismuthiol	16,1	32,2

3.4. Membránový modul

Modul je jednotka, pouzdro, ve které je umístěna membrána (viz Obr. 21) tak, aby byla laboratorně nebo průmyslově využitelná.

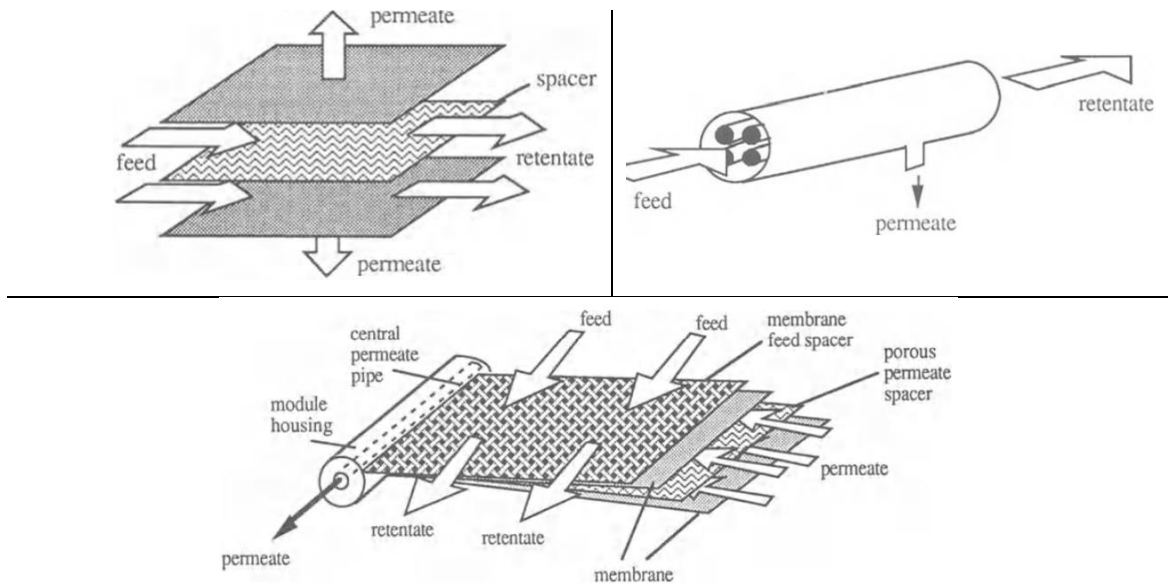


Obr. 21. Schéma membránového modulu

Základní dělení je na moduly s plošnou membránou (deskové a spirálně vinuté) a moduly s tubulární membránou (trubkové, kapilární a moduly s dutými vlákny).

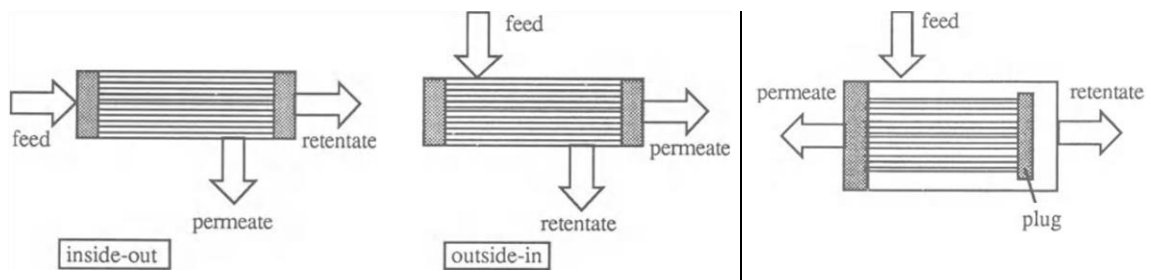
Volba konfigurace je výhradně ekonomická záležitost, s přihlédnutím k inženýrským parametrům aplikace (potřeba čištění a údržby, tlaková ztráta, kompaktnost, scale-up). Jednotlivé typy a jejich vlastnosti srovnává Tab. 11.

- **Deskový:** Membrány jsou v mnoha sekcích sendvičově umístěny v nosné konstrukci, mezi nimi je rozdělovač (síťka, *spacer*, Obr. 22 vlevo). Vzhledem k výtěžnosti jsou poměrně nevýhodné, ale jsou čistitelné.
- **Spirálně vinutý:** Předchozí systém je v podstatě navinut na centrální sběrnou trubici (Obr. 22 dole). Mnohem lépe využívají prostor, ale čištění je komplikované, tudíž je žádoucí předčištění. Jsou standardně nasazeny např. při separaci CO₂ ze zemního plynu před zkapalněním, které také vyžaduje vysokou čistotu (např. membrány Separex®, Z-Top).
- **Trubkový:** Membrána je na povrchu ocelové, plastové nebo nejčastěji keramické porézní trubky o průměru více než 10 mm. Sada trubek (4 až 18 ks) je potom uspořádána do svazku (Obr. 22 vpravo). Nevýhodou je velmi malá plocha, ale jsou nejlépe čistitelné.



Obr. 22. Vlevo deskový, vpravo trubkový, dole spirálně vinutý modul [44]

- **Kapilární:** Velké množství trubiček o průměru 0,5-10 mm je uspořádáno do svazku, který je na koncích slepený. Existují dvě základní konfigurace (viz Obr. 23 vlevo), které se volí podle dostupné membrány, tlaku, tlakové ztráty apod.



Obr. 23. Vlevo konfigurace kapilárního modulu, vpravo jedna z variant pro separaci plynů [44]

- **S dutými vlákny:** Rozdíl oproti kapilárnímu je v použitém menším průměru vlákna (pod 0,5 mm). Disponuje největší membránovou plochou na zastavěný prostor, ale je velmi špatně čistitelný a při defektu je dnes nemožné opravit jen některá vlákna. Jedna z konfigurací, používaná pro separaci plynů s ohledem na teplotní dilatace, je na Obr. 23 vpravo.

Tab. 11. Základní charakteristiky membránových modulů [43]

Charakteristika	Spirálně vinutý	S dutými vlákny	Trubkový	Deskový
Plocha membrány na jednotku objemu modulu [m^2/m^3]	600–1 000	3 000–6 000	70–150	300–600
Typické rychlosti nástřiku [m/s]	0,3–0,8	0,005–0,05	1–8	0,8–1,6
Tlaková ztráta nástřiku [kPa]	300–600	10–30	50–300	100–500
Tendence k zanášení membrány	Vyšší	Vyšší	Nízká	Střední
Čistitelnost	Špatná až dobrá	Špatná	Výborná	Dobrá
Doporučovaná předúprava (velikost pórů filtru, [μm])	10–25	5–10	Není třeba	10–25
Relat. náklady na získaný permeát	Nízké	Nízké	Vysoké	Vysoké
Investiční i operační náklady [44]	Střední	Nejnižší	Nejvyšší	Vysoké

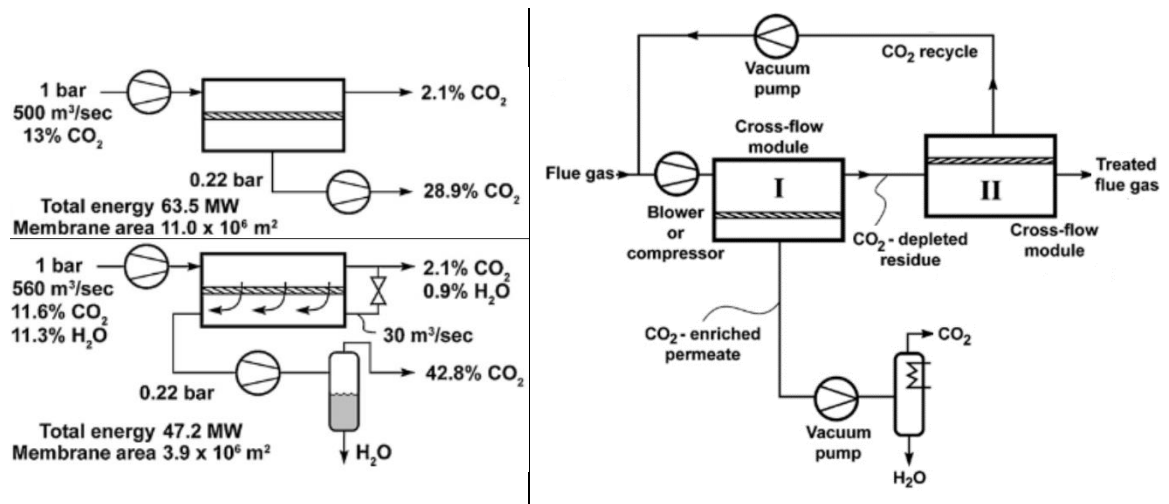
Pro separaci CO_2/N_2 se obvykle používá ekonomicky nejperspektivnější modul s dutými vlákny. Výhodný by mohl být i spirálně vinutý modul, který je v průmyslové separaci plynů již zaběhlý.

Nejlepší separace je dosaženo při protiproudém uspořádání modulu (permeát odtéká v opačném směru, než je přiváděn nástřik, viz Obr. 24 vlevo).

Velmi významnou roli hraje i sweep získaný z retentátu; při modelové separaci spalin bylo sweepem 6 % objemu nástřiku téměř zachována čistota permeátu, ale potřebná plocha membrány se zmenšila o 40 % (z důvodu snížení koncentrace CO_2 na konci membrány, a tudíž zvýšení hnací síly – difference parciálního tlaku CO_2).

Vodní pára obsažená ve spalinách, která permeuje lépe než CO_2 a pomáhá ho transportovat, také zmenšuje plochu membrány (o 10 % při obsahu 11 % obj. v nástřiku). Je ale sporná s ohledem na jiná zařízení.

Vyšší čistoty permeátu lze dosáhnout i vícestupňovou separací – sériovým řazením modulů, viz Obr. 24 vpravo [36].



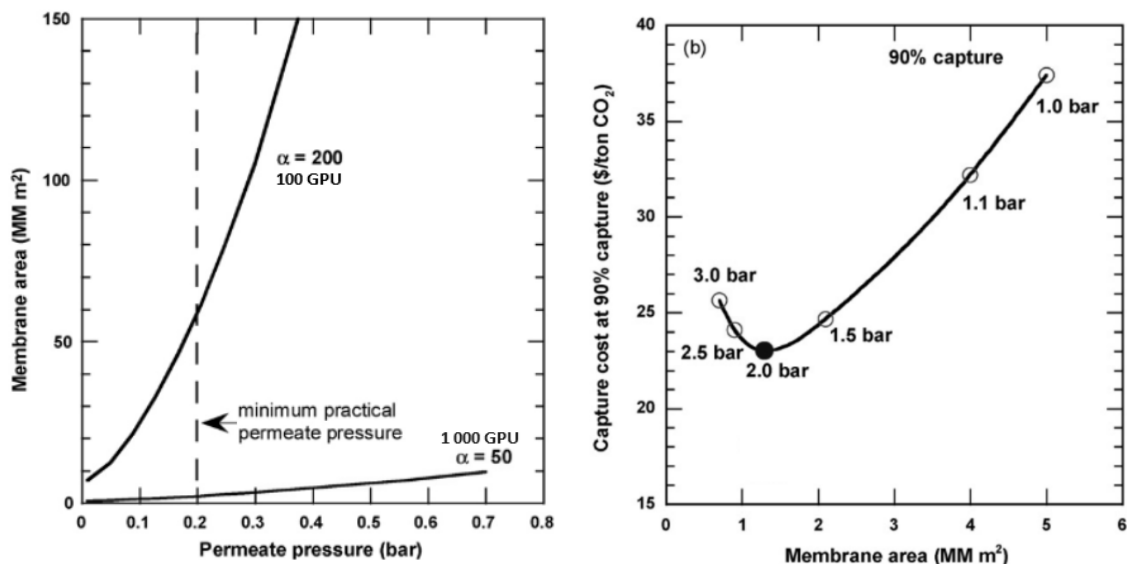
Obr. 24. Vlevo porovnání základních zapojení modulů s křížovým (cross flow) a protiproudým tokem (countercurrent flow), vpravo návrhové schéma dvoustupňové membránové separace spalin [36], upraveno

Existují různé způsoby uspořádání modulů v technologii. Klíčový je poznatek, že ekonomicky nejvýhodnější tlakový spád separace CO_2/N_2 je při zapojení permeátu na vývěvu, nikoli kompresí nástřiku – tak je tomu u separace zemního plynu, kde je obsah CO_2 menší, a tak je kompresorová jednotka¹ s vyšším dosaženým tlakovým poměrem (a tudíž menší plochou membrány) preferovaná. Spaliny elektrárny nicméně obsahují obrovská množství N_2 , jejichž zbytečná komprese na pouhých 5 bar by spotřebovala až 20 % vyrobené energie. Vakuový odtah permeátu (odhady předvídají optimum 0,2 bar) bude i přes dražší zařízení a větší membránu výhodnější; spotřeba 16 % vyrobené energie při kompresi nástřiku na 2 bar pro zvýšení tlakového poměru je patrně ekonomické optimum dnešních membrán (viz Obr. 25 vpravo), spotřeba 12,8 % vyrobené energie by nastala při úplném vynechání komprese nástřiku.

3.5. Aktuální stav

Z hlediska protichůdnosti selektivity a permeability je pro separaci CO_2/N_2 zřejmě nejvýhodnější vysoká permeabilita (alespoň 1000 GPU), selektivita vyšší než 30 pak nemá na separační účinek výrazný vliv (viz Obr. 25 vlevo).

¹ Obvykle o třetinu až polovinu levnější než vakuová jednotka o stejném výkonu [36].



Obr. 25. Vlevo porovnání typových membrán při separaci spalin – vysoká permeance vs. selektivita, vpravo příslušná ekonomická optimalizace tlaku nástřiku [36], upraveno

Experimenty ukazují, že z ekonomického hlediska je nejvýhodnější tlakový poměr 5–10. Při tlaku permeátu 0,2 bar(a) tomu odpovídá tlak nástřiku 1–2 bar(a), tudíž musí mít membrána velkou plochu – pro elektrárnu 500 MW_e jsou to s dnešními membránami plochy 10⁶–10⁷ m². Definitivní vyloučení komprese nástřiku nastane při aplikaci membrány s 4 000+ GPU, nebo cenou pod \$50/m² membrány, vč. přidružených zařízení [36, 40].

4. Experimentální měření

Tato práce si klade za cíl proměřit separační vlastnosti nově získaného membránového modulu, navazuje na diplomové práce [45, 64] vypracované v předchozích letech.

4.1. Měřicí stanice

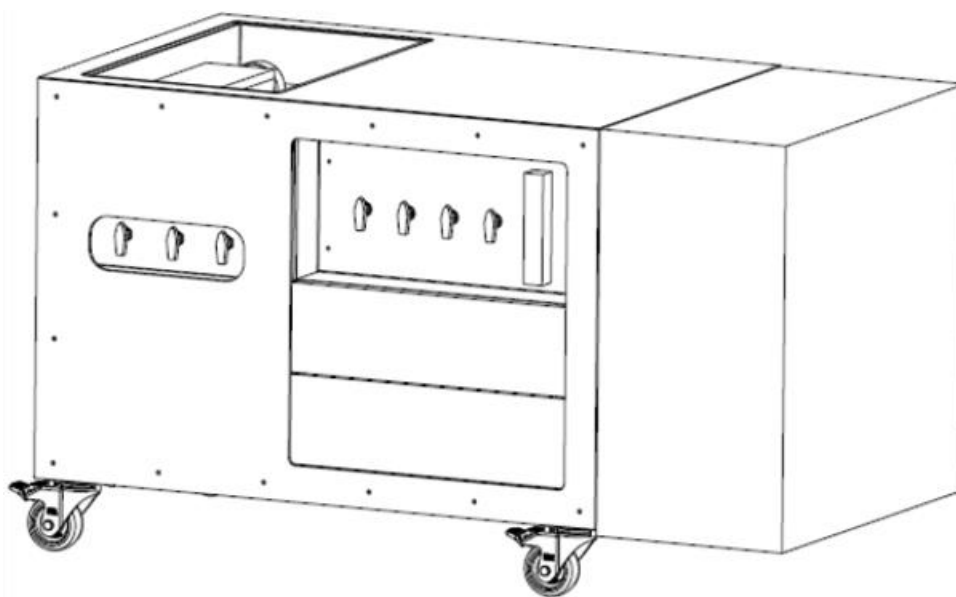
Měření bylo provedeno na laboratorní membránové jednotce českého původu, kterou zakoupil v roce 2019 Ústav procesní a zpracovatelské techniky na ČVUT v Praze. Umístěna je v laboratoři určené pro plynové procesy, která má výkonné odvětrávání, zabezpečenou elektroinstalaci a je vybavena poplašnými zařízeními pro případ úniku plynu.

Viditelně označené tlakové lahve plynů, které jsou pro experimenty využívány, jsou ukotveny ve opačném rohu za zástěnou a jsou permanentně připojeny k označeným hadicím, které se nesmí zaměnit. Běžný uživatel by tak měl manipulovat výhradně s několika sadami ventilů, čímž je sníženo riziko poškození nebo havárie.

Každé zařízení a lahev má v blízkosti i příslušnou průvodní dokumentaci.

4.1.1. Membránová jednotka

Laboratorní jednotka membránové separace směsi plynů RALEX GSU-LAB-200 (viz Obr. 26), vyvinutá a vyrobená společností MemBrain s.r.o., slouží k provozování experimentů za účelem návrhu a optimalizace plynových membránových procesů a definici požadované materiálové vlastnosti membránového stupně.



Obr. 26. Membránová jednotka [65]

Je to multifunkční zařízení pro příjem a případné směšování některých z předem definované skupiny plynů (N_2 , O_2 , H_2 , CO , CO_2). Plyny jsou zařízením proháněny regulovaným tlakovým spádem z plynové lahve. Získaná směs je přivedena na libovolný kompatibilní membránový modul s dutými vlákny stejného výrobce (bez možnosti sweepu) vložený do termostatického boxu. Získaný produkt separace (retentát

nebo permeát) je následně přiváděn na analyzátor plynů, který zjistí přesné složení. Základní části jsou:

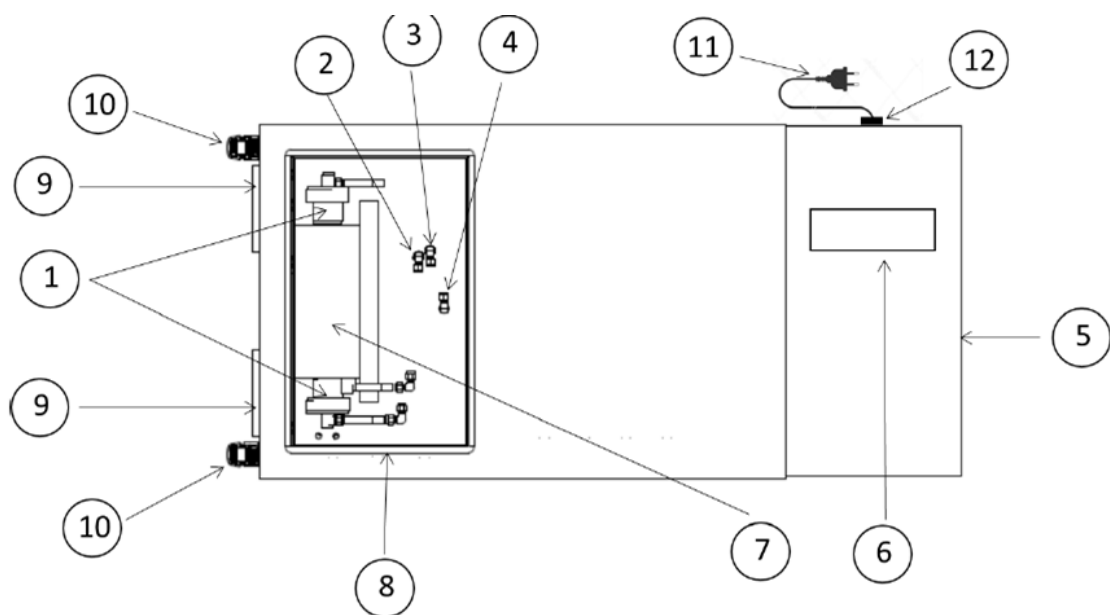
- **Termostatický box:** Vyroben z nerezové oceli a PVC. Slouží k uložení, zapojení a temperaci membránového modulu. Po odklopení víka se modul vloží do izolovaného pouzdra s odporovým vodičem a rychlospojkami připojí nástřík, permeát a retentát na příslušné flexihadice.
- **Manuální uzavírací kohouty:** Slouží k otevření přívodů požadovaných plynů z lahví (6 vstupů pro výše definované plyny) a odvodu odpadních plynů z jednotky (4 výstupy¹ pro nástřík, permeát, retentát a výstup z analyzátorů). Každý má štítek určující zapojenou hadici, v případě záměny vstupních plynů počítá program doplňující veličiny se špatnou molární hmotností. K připojení hadic slouží kompresní šroubení ¼“.
- **Regulátory toku s průtokoměry:** Teplotně-hmotnostní Coriolisovy průtokoměry (výrobce Bronkhorst) slouží k nastavení a regulaci konstantních hodnot průtoků plynů. V případě směsi je třeba dodatečně ověřit přesné složení.
- **Flexihadice s rychlospojkami:** Slouží pro rychlé a snadné připojení membránového modulu do termostatického boxu.
- **PLC displej:** Rozhraní pro provádění experimentů a sběr dat.
- **Analyzátoary plynů:** Do jednotky lze instalovat několik analyzátorů, nyní je nainstalován jeden (výrobce EMERSON). Kvůli tomu lze najednou zjišťovat složení jen jediného proudu (tj. nástřík pro ověření složení směsi, složení získaného permeátu nebo retentátu). Získaná data procesu jsou relevantní pouze v ustáleném stavu.
- **Plováčkový regulační průtokoměr:** Slouží k regulaci nátoky plynů do analyzátorů.
- **Elektroskříň:** 16 A, 230 V, 2,5 kW.
- **Kulové kohouty:** Jsou umístěné na přední straně jednotky a slouží k manuálnímu uzavření procesních proudů (3 kohouty) – např. při výměně membránového modulu, a k uzavření vzorkovacího systému pro analyzátoary (4 kohouty).

Výrobce definuje, že použité plyny musí být z důvodu použitých materiálů vždy suché. Zařízení váží 156 kg, zástavbové rozměry bez ovládacího panelu jsou 117 × 124 × 66 cm. Další detailní informace poskytuje Operační manuál [65]. Schéma zařízení a seznam komponent viz Tab. 12 a Obr. 27–29.

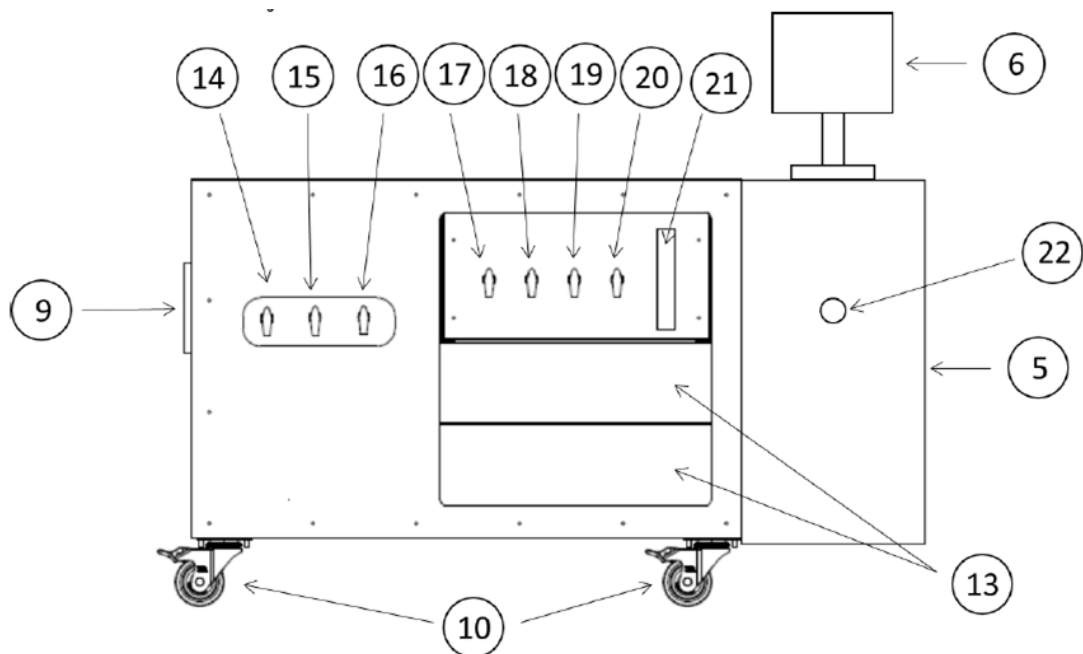
¹ Lze použít i jako odběrná vzorkovací místa.

Tab. 12. Seznam komponent odpovídající Obr. 27–29 [65]

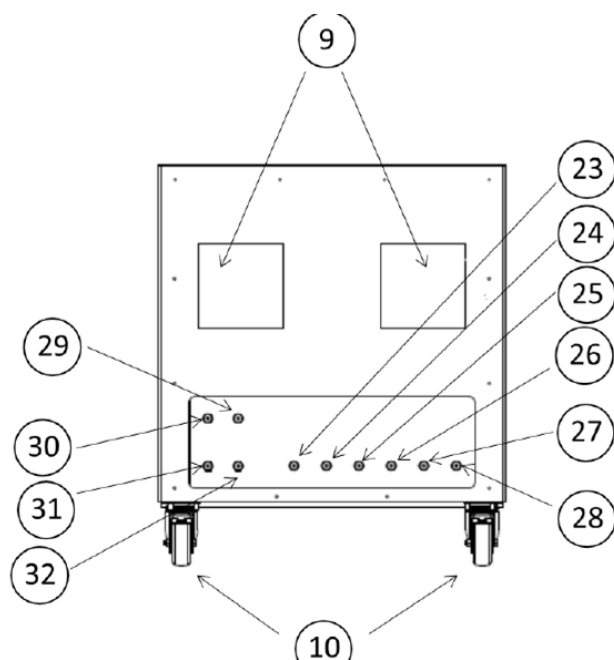
Číslo	Komponenta	ks	Materiál
1	Membránový modul	1	PVC, nerez ocel
2, 3, 4	Připojení flexihadic v pořadí retentát, permeát, nástřík	3	Nerez ocel
5	Elektrický rozvaděč	1	
6	PLC	1	
7	Tepelná izolace modulu s topnými elementy a čidlem teploty (umístěno v izolačním pouzdru s víčkem)	1	PP
8	Termostatický box pro membránový modul	1	Nerez ocel
9	Ventilátory jednotky	2	
10	Kolečka	4	Nerez, PP, pryž
11	Napájení	1	
12	Ethernet port	1	
13	Analyzátory	2	
14, 15, 16	Kulové kohouty uzavření v pořadí nástřík, permeát, retentát	3	Nerez ocel
17, 18, 19, 20	Kulové kohouty uzavření vzorkovacího systému v pořadí nástřík – vysoký tlak, permeát, nástřík – nízký tlak, retentát	4	Nerez ocel
21	Regulační průtokoměr nátoky na analyzátory	1	
22	Hlavní vypínač	1	
23, 24, 25, 26, 27, 28	Vstupní připojení plynů F1 až F6	6	Nerez ocel
29, 30, 31, 32	Výstupy jednotlivých procesních proudů v pořadí permeát, retentát, výstup analyzátorů – vzorkovací systém, odpadní proud nástříku	4	Nerez ocel
	Plastové opláštění jednotky – čelo, záda, bok	3	Polykarbonát
	Kryt s madlem na uzavření termostatického boxu	1	Nerez ocel



Obr. 27. Horní náhled na jednotku [65]

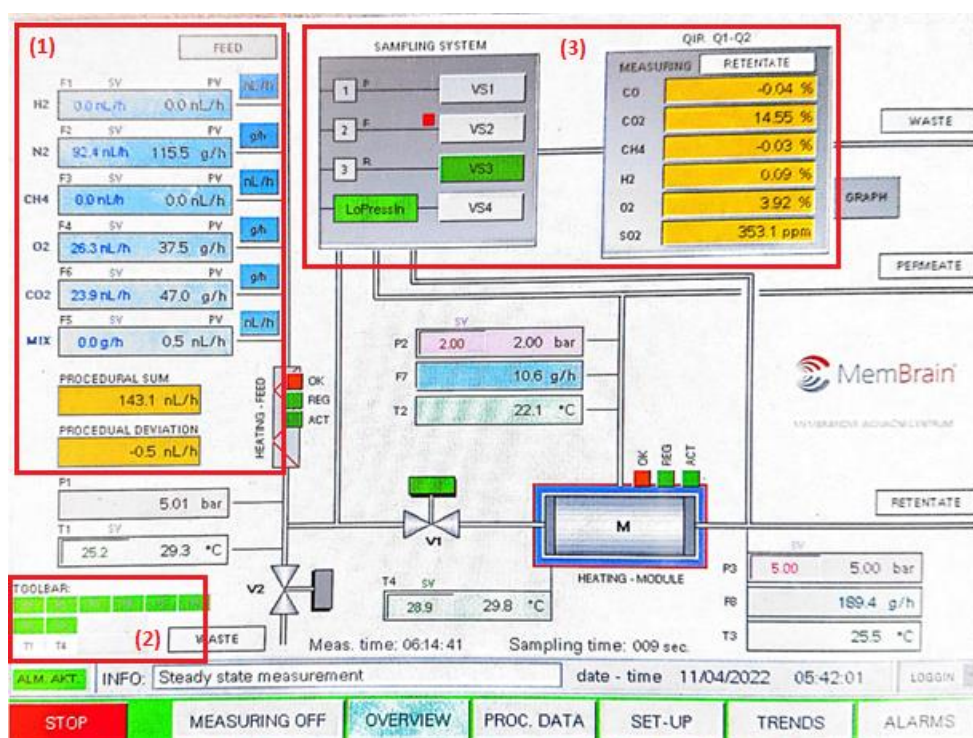


Obr. 28. Boční náhled na jednotku – čelo s kohouty a analyzátozem [65]



Obr. 29. Boční náhled na jednotku – strana vstupů a výstupů [65]

Zařízení je ovládáno pomocí PLC displeje, viz Obr. 30.



Obr. 30. PLC displej jednotky se zvýrazněnými oblastmi (1), (2) a (3)

Ve zvýrazněné oblasti (1) se nastavují požadované průtoky jednotlivých plynů (hmotnostní toky F_1 – F_6). Základní jednotkou je [g/h] kvůli použitým hmotnostním průtokoměrům, ale lze ji změnit na [nL/h] aj. V tom případě provádí program přepočít přes molární hmotnost daného plynu, tudíž je třeba dodržet správné zapojení plynů na

průtokoměry. Je zde i součet celkového toku proudů (PROCEDURAL SUM) pro kontrolní ověření.

Oblast (2) ukazuje, které veličiny jsou ustálené na požadovaných hodnotách. V případě, že někt. nejsou, proudí směs do odpadního potrubí, ne do membránového modulu (ventil V_2 je otevřený, V_1 uzavřený). Pro zahájení experimentu je důležité zkontrolovat zejména ustálení teploty po předehřevu T_1 , teploty modulu T_4 , a dosažitelné tlaky permeátu p_2 a retentátu p_3 – ustálení platí při odchylce max. 1 % od požadovaných hodnot.

Oblast (3) se týká analýzy plynu. Zobrazuje, který proud je do instalovaného analyzátoru vpouštěn, a zjištěnou obj. koncentraci jednotlivých složek. Je to klíčový výstup měření.

Veličiny zobrazené mimo oblasti hovoří o stavu nástřiku (p_1 , T_1), permeátu (p_2 , T_2 , F_7) a retentátu (p_3 , T_3 a F_8). Zařízení je zde vybaveno jen jedním průtokoměrem tak, aby při stejných jednotkách vždy platilo:

$$PROCEDURAL\ SUM = \dot{m}^F = F_7 + F_8 \quad (4.1-1)$$

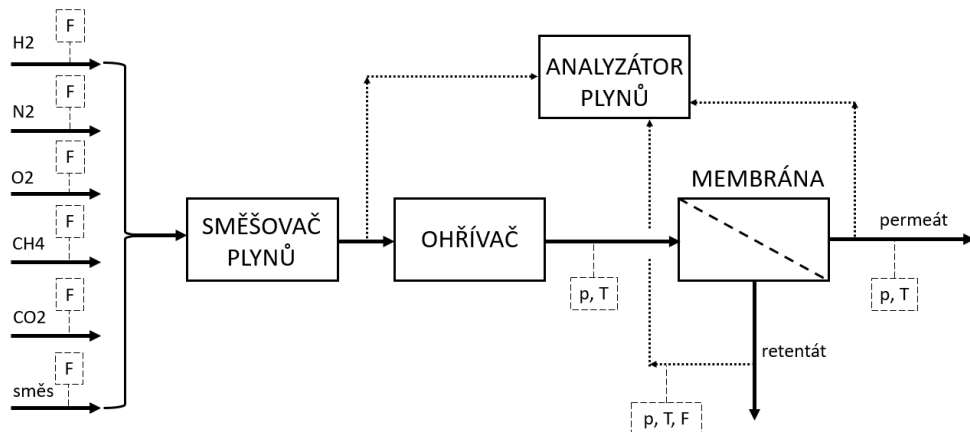
Zjištěné průtoky jsou další velmi důležitý parametr pro určení separační schopnosti membrány.

V programu lze zvolit dobu, po jaké dochází k přepínání proudů na analyzátor, a další podrobná nastavení. Rozsahy provozních charakteristik, které výrobce povoluje, shrnuje Tab. 13.

Tab. 13. Provozní limity jednotky [65]

<i>Návrhové maximální toky vstupních plynů</i>	
Tok H_2	4 nL/min
Tok N_2	4 nL/min
Tok O_2	4 nL/min
Tok CH_4	2,5 nL/min
Tok CO_2	2,2 nL/min
Tok směsi	4 nL/min
<i>Další parametry</i>	
Tlak p_2 (permeát)	2–5 bar(a)
Tlak p_3 (retentát)	5–10 bar(a)
Max. průtok modulem	3,33 nL/min
Pracovní teplota	15–60 °C

Při překročení hodnot neumožňuje sama jednotka spuštění experimentu. Technologické schéma jednotky viz Obr. 31.

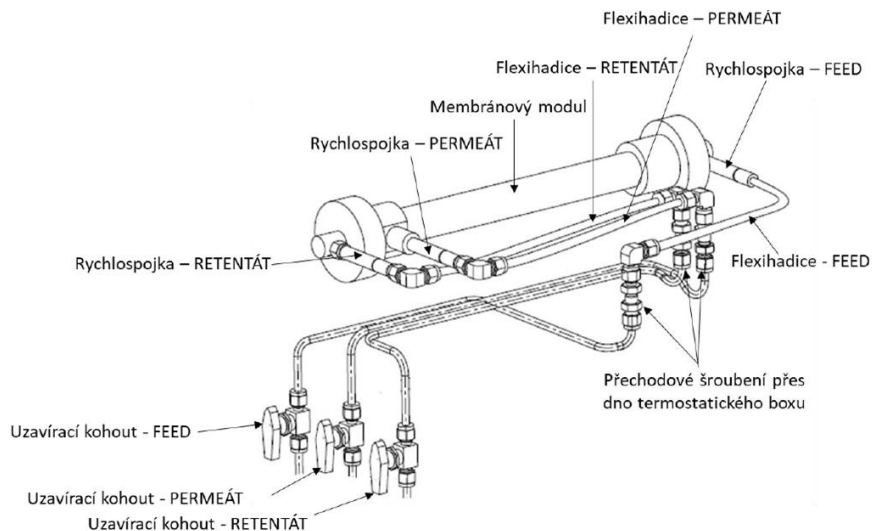


Obr. 31. Technologické schéma jednotky [66]

4.1.2. Membránový modul

Moduly, které lze na jednotce použít, jsou dodávány stejnou firmou. Jedná se o malé pilotní moduly s dutými vlákny, která jsou získána ze zakoupeného zahraničního modulu, někt. membrány vyvíjí firma i sama.

Pro měření byl použit pilotní modul typu P2_VV4_1b, sestavený pro režim cross-flow bez sweepu (viz Obr. 24 výše) a určený pro separaci celé škály plynů, nejen CO₂/N₂. Zapojení je výrobcem schváleno výhradně tak, že nástřík je přiveden do vláken, permeát je odváděn z meziprostoru (viz Obr. 32). Při provozu je orientován horizontálně, výrobce schvaluje i vertikální orientaci modulu.



Obr. 32. Schéma zapojení modulu v termostatickém boxu [65]

Dutá vlákna jsou do modulu zalita epoxidovou pryskyřicí (odstředivým litím). Pro bližší specifikace viz Tab. 14.

Tab. 14. Specifikace modulu [45, 67]

<i>Materiálová charakteristika</i>	
Materiál modulu	PVC-U
Materiál přírub	PVC, ocel
Spojovací materiál	Ocel
Těsnící materiál	Pryž, teflon
<i>Obecná charakteristika</i>	
Délka modulu	40 cm
Vněj. trubka modulu	32×1,8 PN16
3× Fitinka	3/8“
<i>Provozní parametry</i>	
Tlak na vstupu	0–10 bar
Pracovní teplota	0–60 °C
<i>Parametry membrány</i>	
Efektivní plocha	0,92 m ²
Počet vláken	3 000
Délka vláken	30 cm
Vnější průměr	305 μm
Vnitřní průměr	158 μm
Tloušťka stěny	73,5 μm
Materiál vláken	Směs PEI + PI

Použitá membrána je směs polyeterimidu s polyimidem bez další impregnace aj. povrchové úpravy. Výrobce neuvádí z důvodu know-how více podrobností. Pravděpodobně se jedná o materiál typu kopolymer nebo spíše blend, nejspíš tedy jde o materiálově optimalizovanou základní PI membránu.

Motivace pro blend PI (obvykle ve skelném stavu) s jiným polymerem je jeho většinou nízká permeance a plastizace, naopak jinému materiálu poskytuje výbornou chemickou a teplotní odolnost a slušnou selektivitu [68].

PEI je materiál, se kterým je obvykle snadné připravit asymetrickou strukturu (metoda Loeb-Sourirajan) a má neobvykle vysokou selektivitu pro řadu dvojic plynů vč. CO₂/N₂ při ucházející chemické a teplotní odolnosti [69], jeví de tedy jako nevhodný kandidát¹. Kvůli malému množství informací ale nelze provést konkrétnější odhad.

Membránový modul byl nově zakoupen pro školní měření a separace CO₂/N₂ na něm zde nebylo doposud prováděno. V průběhu měření došlo k poškození membrány

¹ Složky blendu by si měly svými přednostmi vzájemně doplňovat nedostatky – např. z hlediska permeability, selektivity, odolnosti, teploty skelného přechodu [68], což nejspíš není tento případ.

(utržení vlepených dutých vláken z pryskyřice) přímo při provozu za doporučených podmínek, a tak bylo měření obnoveno až po opravě modulu výrobcem.

4.1.3. Postup měření

Po zapnutí ventilace, připojení jednotky do sítě, umístění modulu do termostatického boxu a připojení rychlospojek byla dodržena násl. metodika, platná pro měření nevybušné směsi:

1. Ujistění se, že jsou otevřeny kohouty odpadních plynů.
2. Opatrné otevření regulačního ventilu lahve dusíku.
3. Otevření uzavíracího kohoutu dusíku na měřící jednotce.
4. Zapnutí zařízení hlavním vypínačem a nastavení maximální hodnoty průtoku dusíku na PLC displeji.
5. Kompletní 30minutový proplach jednotky dusíkem (vč. analyzátoru), teploty průtokoměrů aj.
6. Otevření regulačních ventilů a uzavíracích kohoutů měřených procesních plynů.
7. Nastavení průtoků plynů tak, aby vznikla požadovaná směs, její ověření na analyzátoru a případná optimalizace.
8. Nastavení požadovaných hodnot teploty a tlaku (tak, aby byla ustavena největší tlaková diference) a vyčkání na přepnutí jednotky do měřící fáze při jejich dosažení.
9. Postupné proměření složení a toku permeátu a retentátu analyzátozem. Záznam dat.
10. Snížení tlakové diference o příslušný krok.
11. Opakování kroků 9.–10. do požadovaného proměření směsi.
12. Případný výplach dusíkem a měření nové směsi (7. krok a další).
13. Ukončení měření.
14. Přesměrování směsi do odpadu a uzavření regulačních ventilů všech plynových lahví kromě dusíku (tím dojde k vypuštění plynů z hadic).
15. Uzavření všech uzavíracích kohoutů vstupujících plynů kromě dusíku.
16. Výplach zařízení dusíkem pro vyčištění zbytků plynů na straně permeátu a retentátu (ověření analyzátozem).
17. Opakování kroků 14. –15. pro dusík.
18. Vypnutí jednotky.
19. Zápis do provozního deníku.

Ustálení hodnot v analyzátoru trvalo přibližně 5 minut, při malých tlakových diferencích v závěru měření až 15 minut.

Zohlednění teploty v měření je kvůli disipaci energie a ohřevu jednotky komplikované. Problém je, že termostatický box neobsahuje aktivní chladicí článek, což neumožňuje udržování konstantní teploty, ale spíše jen ohřev na teplotu vyšší než okolní. Vlivem disipace energie tak dochází v průběhu každého měření k postupnému ohřevu modulu. K tomu přispívá i fakt, že při proměřování malých průtoků nebo při malé tlakové diferenci trvá ustálení hodnot mnohem déle, a tak je ohřev markantnější. Některé školní PVC moduly, měřené v minulosti, jsou kvůli tomu dokonce mírně zdeformované.

4.2. Návrh experimentu

Pro důkladné zmapování separačních vlastností membrány bylo provedeno měření při škále procesních podmínek – byl kladen důraz na výzkum závislosti na složení plynu a na tlakovém spádu. Při výzkumu nebyla sledována teplotní závislost, z důvodu obtížného nakládání s teplotou nástřiku na jednotce a soustředění se právě na jiné parametry.

Důležité je zdůraznit, že separační vlastnosti čistých složek byly zkoumány za trochu odlišných podmínek než samotné směsi. Jejich měření bylo totiž prováděno zejména v úvodu experimentu, z důvodu seznámení se s činností jednotky a získání hrubého přehledu ohledně separačních schopností získané membrány.

Tato práce je zaměřena na směs plynů v ideálním obj. složení cca 4 % kyslíku, 5 až 25 % oxidu uhličitého, zbytek tvoří dusík. Jedná se o modelový plyn, který odpovídá typickým emisím plynové elektrárny po odsíření, denitrifikaci, odvodnění apod. Konkrétní směsi měřené při různých tlakových spádech a průtocích shrnuje Tab. 15.

Jako referenční měření bylo určeno měření směsi o obsahu 15 % obj. CO₂ při průtoku 150 g/h (tučně zdůrazněné v Tab. 15). Pro umožnění statistického zpracování dat byla tato směs proměřena třikrát.

Tlak permeátu p^P (2 bar) byl zvolen na základě možnosti následného poměření výsledků s jinými membránami, měřenými v uplynulých letech [45, 64, 66]. Z pohledu vlastní rešerše ve 3. kapitole je tento tlak horní mez ekonomické smysluplnosti, je tedy v pořádku.

Horní mez tlaku retentátu p^R (10 bar) byla zvolena na základě provozních limitů jednotky, dolní mez (5 bar) byla zvolena jako nejnižší tlak, při kterém byla jednotka ještě schopna separovat.

Tab. 15. Schéma experimentu

Složení zkoumaného plynu	p^P [bar]	p^R [bar]	Krok měření [bar]	Δp [bar]	\dot{m}^{F*} [g/h]
100 % N ₂	1,5	4,5–10	~0,3	3–8,5	125 188 250
100 % CO ₂	1,5	2–4	0,1	0,5–2,5	125 188 250
5 % CO ₂ 4 % O ₂ 91 % N ₂	2	5–10	0,5	3–8	150
10 % CO ₂ 4 % O ₂ 86 % N ₂	2	5–10	0,5	3–8	150
15 % CO₂ 4 % O₂ 81 % N₂	2	5–10	0,5	3–8	100 150 200
20 % CO ₂ 4 % O ₂ 76 % N ₂	2	5–10	0,5	3–8	150
25 % CO ₂ 4 % O ₂ 71 % N ₂	2	5–10	0,5	3–8	150

* Hodnoty pro 100% čisté složky pocházejí z přepočtu na jednotku [g/h];
v úvodu experimentu se pracovalo výhradně s jednotkami [nL/min].

Pozn.: Měření byla provedena v teplotním rozsahu nástřiku 25–30 °C. Tučně zvýrazněná směs je referenční (provedena 3 měření), směs zvýrazněná kurzívou je problematická (viz dále).

Jednotka je schopná zapisovat data do generovaných excelových souborů, nicméně tato funkce nebyla při měření využita, a to ze dvou důvodů: Způsob ukládání do souborů je vysoce neintuitivní a následná extrakce dat zabere neúměrné množství času; a přímo v době trvání výzkumu došlo k úplnému zasyčení paměti jednotky cizím měřením. Systém nebyl schopen čistit si paměť a pro opětovné zpřístupnění ukládání dat bylo třeba komplikovaných zásahů specialisty, v rámci týdnů.

Proto byl záznam dat prováděn manuálně (vyfocení PLC displeje při ustálení stavu) a získaná data byla průběžně tříděna již během měření. V případě neustáleného stavu byl chybějící bod okamžitě doměřen, z důvodu snížení vlivu postupného ohřevu modulu.

Při výpočtech jsou použity molární hmotnosti uvedené v Tab. 16.

Tab. 16. Použité plyny [70]

Plyn	M [g/mol]
N ₂	28,01
CO ₂	44,01
O ₂	32
Vzduch	28,96

4.3. Statistické zhodnocení měření

Z důvodu rámcového zjištění přesnosti měření byla směs o obj. koncentraci CO₂ 15 % a průtoku 150 g/h kompletně proměřena třikrát.

Nejistota typu A (která statisticky posuzuje naměřená data) je kvůli malému počtu měření vypočtena jako směrodatná odchylka aritmetického průměru, rozšířená Studentovým koeficientem o hodnotě $k_{u_A} = 2,3$.

Relativní nejistota typu B (která shrnuje vliv chyby měřící stanice, uživatele aj. zdrojů), při měření na použité membránové jednotce je rovna 2 %. Hodnota byla převzata od autora práce [45], který se podrobněji zabýval vlastnostmi stanice, a tak byl schopen učinit kvalifikovaný inženýrský odhad.

Zprůměrované zjištěné relativní odchylky měření (jako odmocnina ze součtu čtverců relativních odchylek typu A a B) jsou uvedeny v Tab. 17.

Tab. 17. Zjištěné nejistoty naměřených veličin

Měřená veličina	Průměrná relativní nejistota
m^P [g/h]	2,1 %
m^R [g/h]	2,6 %
$c_{V_{CO_2}}^P$ [%]	3,2 %
$c_{V_{O_2}}^P$ [%]	3,3 %
$c_{V_{CO_2}}^R$ [%]	2,9 %
$c_{V_{O_2}}^R$ [%]	3,3 %
p^F [bar]	2,0 %

Tento postup byl zvolen za účelem rámcového zjištění přesnosti měření. Nejistoty zjištěné na tomto základě nepřesáhly v případě žádné z naměřených veličin 3,5 %.

Konfidenční intervaly publikovaných veličin jsou pak vždy určeny jako standardní směrodatné odchylky. Jejich značný rozsah, zejména v případě zjištěných selektivit α_{CO_2/N_2} , je způsoben průměrováním přes škálu naměřených bodů, aby práce poskytovala jednoznačné porovnatelné výsledky.

4.4. Čisté složky

Měření čistých složek (přehled procesních parametrů a podmínek měření viz Tab. 15) pro výpočet separačních a transportních vlastností membrány je velmi rozšířený způsob. Postup ale nedává stejné výsledky, jako separace vícesložkových směsí, a měl by sloužit spíše pro pochopení vlastností a jejich prvotní ideální odhad; propouští-li membrána při stejné tlakové diferenci stejně všechny složky, pak ji nelze použít pro separaci takové směsi. Je-li jedna nebo více složek propouštěna o poznání lépe než ostatní, je membrána možná využitelná.

Měření bylo provedeno v maximálním rozsahu tlakových spádů, které umožňovala jednotka a propustnost membrány. Tab. 18 ukazuje výsledky jednoho z měření – naměřený bod při maximálním průtoku a tlakové diferenci, za ustálených podmínek.

Tab. 18. Naměřené veličiny čistého plynu N_2

m^F [g/h]	p^P [Pa]	p^R [Pa]	Δp [Pa]	m^P [g/h]	m^R [g/h]
250	150 000	1 000 000	850 000	8,9	241,1

Následně byl na základě rešerše (podkapitola 3.2) proveden výpočet klíčových vlastností membrány, vč. jejich vyhodnocení.

4.4.1. Výpočetní postup

Přímo měřeny byly hmotnostní toky. Pro výpočet molárního toku permeátu platí:

$$\dot{n}_{N_2}^P = \frac{\dot{m}_{N_2}^P}{M_{N_2}} = \frac{8,9}{28,01} = 0,318 \text{ mol/h} = 8,826 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s} \quad (4.4-1)$$

$$\dot{n}_{N_2}^R = \frac{\dot{m}_{N_2}^R}{M_{N_2}} = \frac{241,1}{28,01} = 2,391 \cdot 10^{-3} \text{ mol/s} \quad (4.4-2)$$

$$\dot{n}_{N_2}^F = \frac{\dot{m}_{N_2}^F}{M_{N_2}} = \frac{250}{28,01} = 2,479 \cdot 10^{-3} \text{ mol/s} \quad (4.4-3)$$

Intenzita molárního toku permeátu se potom, jak říká (3.2-1), vypočítá:

$$J_{n_{N_2}} = \frac{\dot{n}_{N_2}^P}{A_{ef}} = 8,826 \cdot \frac{10^{-5}}{0,92} = 9,593 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} \quad (4.4-4)$$

Příčemž efektivní plocha membránového modulu A_{ef} je uvedena v Tab. 14.

Podílem intenzity toku a příslušného tlakového spádu lze zjistit permeanci, jak uvádí (3.2-3). Pomocí vztahu (3.2-6) ji lze převést z molární definice na jednotku vhodnou pro porovnávání s jinými pracemi, [GPU]:

$$\begin{aligned} \Pi_{n_{N_2}} &= \frac{J_{n_{N_2}}}{\Delta p} = \frac{J_{n_{N_2}}}{p^R - p^P} = 9,593 \cdot \frac{10^{-5}}{850\,000} \Pi_{n_{N_2}} = \\ &= 1,129 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{sPa}} = 0,337 \text{ GPU} \end{aligned} \quad (4.4-5)$$

Přenosobním permeance tloušťkou stěny L dutého vlákna, která byla také zjištěna od výrobce (viz Tab. 14), je zjištěna permeabilita. Přepočtem dle (3.2-9) ji lze převést na jednotku [barrer]:

$$\begin{aligned} P_{N_2} &= \Pi_{n_{N_2}} L = 1,129 \cdot 10^{-10} \cdot 7,35 \cdot 10^{-5} = \\ &= 8,29610^{-15} \frac{\text{mol} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \text{sPa}} = 24,8 \text{ barrer} \end{aligned} \quad (4.4-6)$$

Po vyhodnocení obou čistých plynů (N_2 a CO_2) a zprůměrování permeabilit lze vypočítat ideální selektivitu při daném průtoku, dle (3.2-12):

$$\alpha_{CO_2/N_2, 250g/h}^* = \frac{\overline{P_{CO_2}}}{\overline{P_{N_2}}} = \frac{1105,5}{20,9} = 54 \quad (4.4-7)$$

Zprůměrováním selektivit při všech hodnotách toku byla zjištěna celková průměrná ideální selektivita:

$$\begin{aligned} \overline{\alpha}_{CO_2/N_2}^* &= \alpha_{CO_2/N_2, 250g/h}^* + \alpha_{CO_2/N_2, 188g/h}^* + \alpha_{CO_2/N_2, 125g/h}^* = \\ &= 50,2 \pm 3,9 \end{aligned} \quad (4.4-8)$$

Pro hrubé ekonomické posouzení lze pomocí ideální selektivity vypočítat Robesonův index, viz (3.2-14):

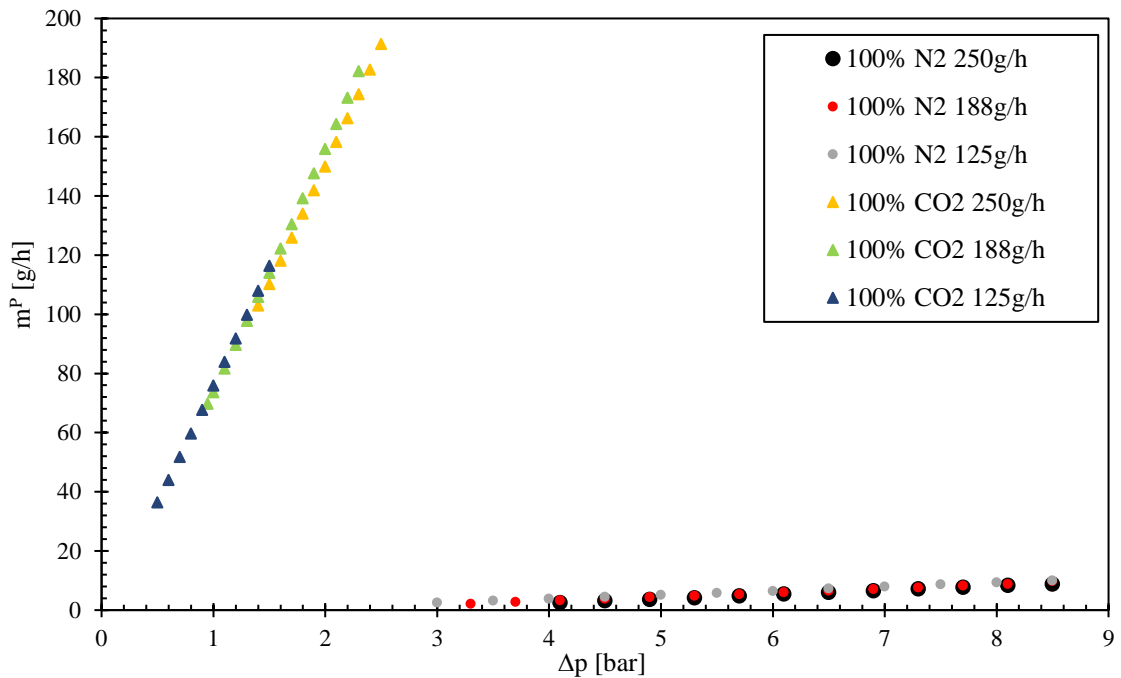
$$\begin{aligned} Rob &= \overline{\alpha}_{CO_2/N_2}^* \cdot \sqrt[{-3,409}]{\frac{755\,580\,000}{\overline{P_{CO_2}}}} = \\ &= 50,2 \cdot \sqrt[{-3,409}]{\frac{755\,580\,000}{1\,139,45}} = 0,984 \end{aligned} \quad (4.4-9)$$

Recovery (výtěžek) se, jak uvádí (3.2-16), ovšem pro jednosložkovou směs přivedenou na nástřík, vypočítá jako:

$$R_{N_2} = \frac{\dot{n}_{N_2}^P}{\dot{n}_{N_2}^F} \cdot 100 \% = \frac{\dot{m}^P}{\dot{m}^F} \cdot 100 \% = \frac{8,9}{250} \cdot 100 \% = 1,16 \% \quad (4.4-10)$$

4.4.2. Výsledky měření čistých složek

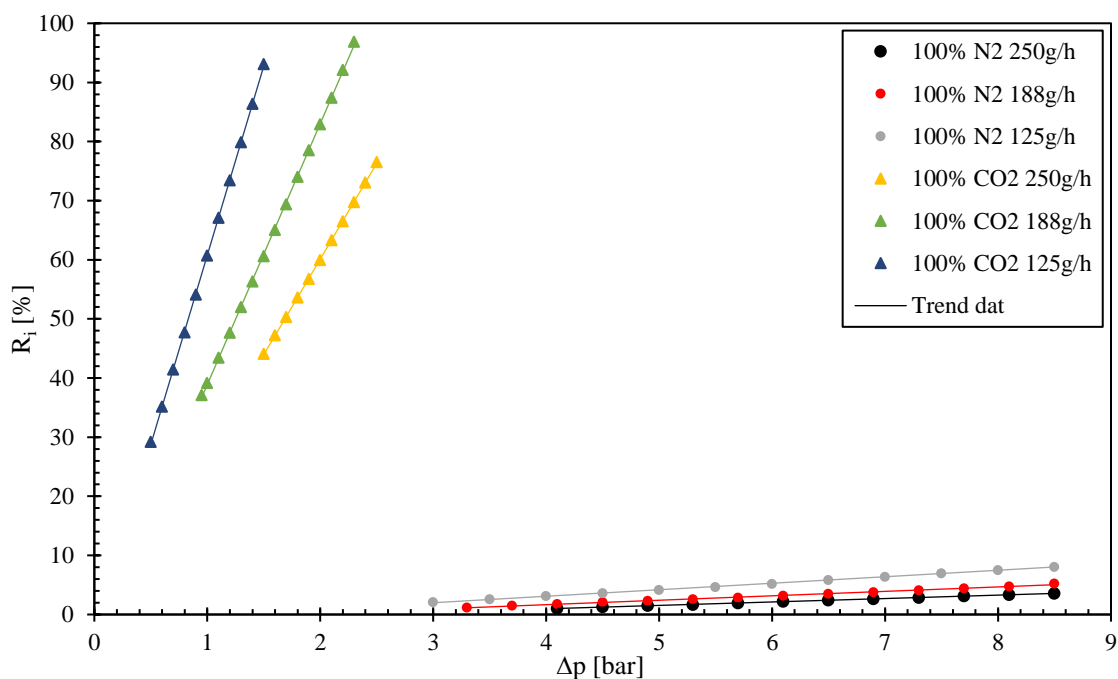
Z naměřených dat byly zjištěny základní vlastnosti membránového modulu. Průtok permeátu membránou vykazuje podle předpokladu lineární závislost na tlakovém spádu (viz Obr. 33).



Obr. 33. Závislost toku transportovaných čistých plynů na tlakové diferenci

Z grafu je i zřejmé, že v případě čistých složek je průtok permeátu téměř nezávislý na množství nástřiku.

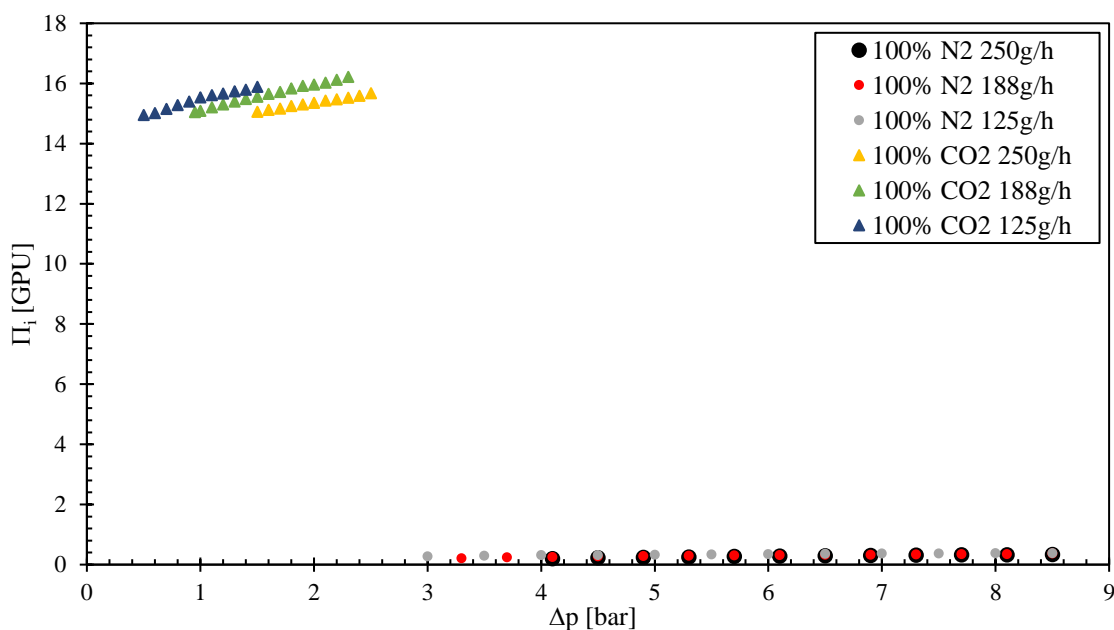
Oproti tomu recovery (výtěžek) je s průtokem proměnlivý. Dle Obr. 34 permeuje většina CO₂ už při malých tlakových diferencích, oproti tomu N₂ se transportu brání i při velmi vysokých diferencích. Z tohoto hlediska se tedy membrána jeví jako vhodná pro separaci CO₂/N₂.



Obr. 34. Závislost výtěžku na tlakovém spádu a toku nástřiku

Na Obr. 35 jsou zobrazeny průběhy permeancí v závislosti na tlakovém spádu. Je evidentní, že průměrovat permeance N₂ není problematické – hodnota je téměř konstantní. Stejný postup v případě CO₂ již není zcela ideální; permeance se zvyšuje s rostoucí tlakovou diferencí a klesajícím průtokem (rozsah změny cca 1 GPU). Při větších tlakových diferencích je předpokládáno zploštění na konstantní průběh, při velmi nízkých naopak prudký pád.

Zprůměrováním ale práce poskytuje jednoznačnou odpověď na ideální separační schopnost. Ta je i přesto v porovnání s reálnými směsmi vždy nadhodnocená. Zjištěná celková průměrná ideální selektivita modulu je $\bar{\alpha}_{CO_2/N_2}^* = 50,2 \pm 3,9$. To je lepší hodnota, než ideální selektivity, které uvádí literatura [71] pro čisté polymery, ze kterých se tato membrána skládá; ideální selektivita polyetherimidu je 20,0, ideální selektivita polyimidu 43,0. Logickou úvahou by zjištěná selektivita měla ležet mezi těmito hodnotami. Nejsou však známy všechny podmínky, za jakých byly uvedené hodnoty vypočteny, a přesný materiálový a mikrostrukturní profil měřené membrány. Zjištěná ideální selektivita není příliš vzdálená od selektivity PI.



Obr. 35. Závislost permeance na tlakovém spádu čistých plynů při různém průtoku.

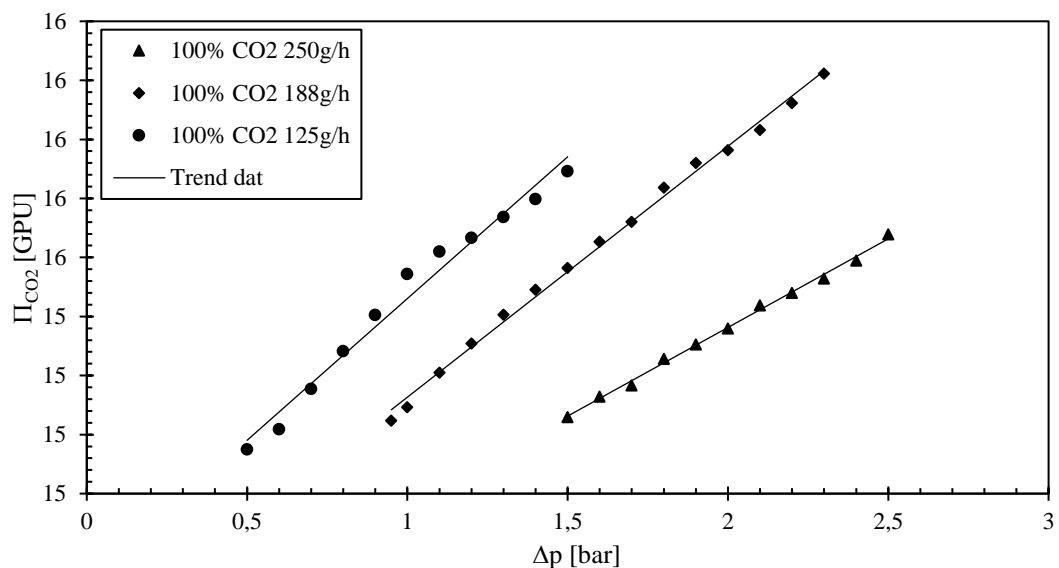
Podrobnější průměrování selektivit, permeabilit a permeancí pro jednotlivé toky shrnuje Tab. 19.

Tab. 19. Výsledky měření čistých plynů modulem P2_VV4_1b

Tok [g/h]	α_{CO_2/N_2}^*	Plyn	\bar{P}_i [barrer]	$\bar{\Pi}_i$ [GPU]
250	$54,0 \pm 8,0$	CO ₂	$1\,129,1 \pm 14,7$	$15,338 \pm 0,2$
		N ₂	$20,9 \pm 3,1$	$0,284 \pm 0,042$
188	$51,3 \pm 7,4$	CO ₂	$1\,151,2 \pm 26,8$	$15,64 \pm 0,364$
		N ₂	$22,5 \pm 3,2$	$0,305 \pm 0,043$
125	$45,3 \pm 4,4$	CO ₂	$1\,138,1 \pm 22,6$	$15,461 \pm 0,307$
		N ₂	$25,1 \pm 2,4$	$0,341 \pm 0,032$

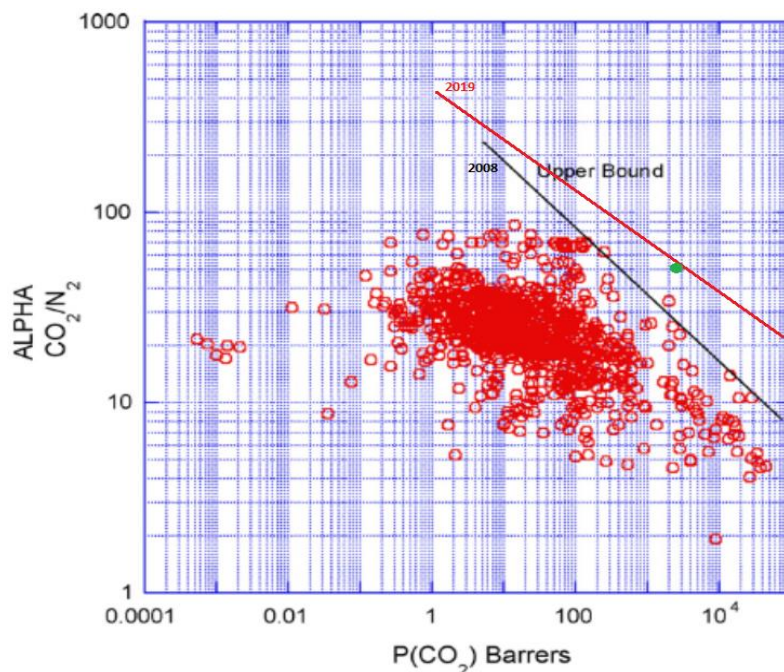
Dalším možným přístupem pro výpočet selektivity modulu by mohlo být použití nejvyšších hodnot zjištěných permeancí CO₂ z důvodu výše zmíněného předpokládaného zploštění průběhu při vyšších tlakových diferencích (kde by potom byl předpokládáný pracovní bod), ale tento postup nebyl použit, protože není podložen daty.

Pro lepší přehled vypočtených permeancí CO₂ v závislosti na celkovém tlakovém spádu z Obr. 35 je zobrazen detail na Obr. 36. Je zde evidentní, že výše zmíněné zplošťování trendu se při těchto procesních podmínkách neprojevuje ani náznakem.



Obr. 36. Závislosti permeance CO₂ v měřeném materiálu na tlakovém spádu

Dle parametrů Robesonovy hranice atraktivity z r. 2019 uvedených v Tab. 5 je Robesonův index membrány roven 0,984. Membrána tedy není ani v ideálních podmínkách ekonomicky konkurenceschopná. Pro lepší orientaci v širším kontextu membránových technologií viz Obr. 37.



Obr. 37. Robesonův diagram CO₂/N₂ k r. 2008 [72] (upraveno)

- Původní hranice atraktivity
- Aktualizovaná hranice z r. 2019 [48]
- Membránový PI+PEI modul P2_VV4_1b

4.5. Směs plynů

Při separaci směsi plynů (simulovaných emisních spalin) o koncentraci 5-25 % obj. permeujícího CO₂ a 4 % obj. O₂ (detailnější rozpis procesních parametrů, kroků změny tlaku atd. viz Tab. 15) budou transportní charakteristiky vždy jiné než při separaci čistých plynů, složky se vzájemně ovlivňují; hnací silou je parciální tlak, který je kvůli malé koncentraci nižší. Např. reálná selektivita může být i méně než poloviční oproti ideální. Problematické je, že se koncentrace a tlak (a tudíž i parciální tlak) při průchodu mění podél vlákna, tudíž se mění i hodnoty permeance a permeability. Z toho důvodu se pro popis separace využívá i veličin nahlížejících na proces zvenčí; stage cut a výtěžek.

Nejprve byl sestaven výpočetní program pro usnadnění míchání směsi plynů o požadovaném složení. Následně bylo provedeno měření za podmínek stanovených v Tab. 15., data byla protříděna a zkoumané veličiny byly vypočteny obměněným postupem paralelně k čistým složkám tak, aby mohly být řádně vyhodnoceny. Ukázka naměřených dat viz Tab. 20.

Tab. 20. Naměřené veličiny při měření směsi 15 % obj. CO₂

m^F [g/h]	$c_{V O_2}^F$ [%]	$c_{V CO_2}^F$ [%]	p^P [bar]	p^R [bar]	p^F [bar]	m^P [g/h]	$c_{V O_2}^P$ [%]	$c_{V CO_2}^P$ [%]	m^R [g/h]	$c_{V O_2}^R$ [%]	$c_{V CO_2}^R$ [%]
150	14,99	3,94	2	10	9,98	29,1	7,98	44,39	120,9	3,19	9,97

4.5.1. Návrh složení směsi plynů

Pro namíchání požadovaného průtoku simulované směsi o požadované koncentraci plynů je třeba předem určit toky jednotlivých plynů z lahví. Důležitý je poznatek, že vzhledem k malým rychlostem lze zanedbat stlačitelnost plynů.

K jednotce jsou zapojeny lahve se 100% obsahem dusíku a oxidu uhličitého. Zdrojem kyslíku je plynová lahev se stlačeným vzduchem. V laboratoři není z bezpečnostních důvodů kyslíková lahev k dispozici.

Výpočetní program, který byl vytvořen pro návrh směsi (viz Obr. 38), předpokládá stejné složení stlačeného vzduchu jako je složení atmosféry (tzn. obsahuje jisté množství CO₂ a další minoritní plyny, které jsou považovány za inertní – viz Tab. 21).

Tab. 21. Složení vzduchu [73]

Plyn	c_V [%]
N ₂	78,09
CO ₂	0,03
O ₂	20,95
Minory	0,93

Bilance je sestavena z molárních toků, protože je lze snadno přepočítat na hmotnostní (potřebné pro průtokoměry), a zároveň je lze velmi snadno ověřit při uvažování ideálního plynu dle (3.2-18), který předpokládá:

$$c_n = c_V \quad (4.5-1)$$

To je důležité, protože analyzátor měří právě objemové koncentrace.

Seznam proudů a jejich indexů vč. složení při užití (4.5-1) shrnuje Tab. 22.

Tab. 22. Proudění plynů

Označený proud	Horní index proudu	Obj. složení	Označení koncentrace
Proud z lahve N ₂	(1)	100 % N ₂	$c_{V_{N_2}}^{(1)} = c_{n_{N_2}}^{(1)}$
Proud z lahve CO ₂	(2)	100 % CO ₂	$c_{n_{CO_2}}^{(2)}$
Proud z lahve stlačeného vzduchu	(3)	78,09 % N ₂	$c_{n_{N_2}}^{(3)}$
		20,95 % CO ₂	$c_{n_{CO_2}}^{(3)}$
		0,93 % Inerty	$c_{n_I}^{(3)}$
Proud získané směsi	(4)	5–25 % CO ₂	$c_{n_{CO_2}}^{(4)}$
		4 % O ₂	$c_{n_{O_2}}^{(4)}$
		71–91 % N ₂	$c_{n_{N_2}}^{(4)}$

Celková molární bilanční rovnice má pak tvar:

$$\dot{n}^{(1)} + \dot{n}^{(2)} + \dot{n}^{(3)} = \dot{n}^{(4)} \quad (4.5-2)$$

Bilance toku dusíku, který je obsažen v lahvi dusíku (1) i ve stlačeném vzduchu (3):

$$\dot{n}^{(1)} c_{n_{N_2}}^{(1)} + \dot{n}^{(3)} c_{n_{N_2}}^{(3)} = \dot{n}^{(4)} c_{n_{N_2}}^{(4)} \quad (4.5-3)$$

Bilance toku oxidu uhličitého z lahví (2) a (3):

$$\dot{n}^{(2)} c_{n_{CO_2}}^{(2)} + \dot{n}^{(3)} c_{n_{CO_2}}^{(3)} = \dot{n}^{(4)} c_{n_{CO_2}}^{(4)} \quad (4.5-4)$$

Obdobná bilance kyslíku:

$$\dot{n}^{(3)} c_{n_{O_2}}^{(3)} = \dot{n}^{(4)} c_{n_{O_2}}^{(4)} \quad (4.5-5)$$

Poslední bilanční rovnice, tok inertních plynů ze vzduchu:

$$\dot{n}^{(3)} c_{n_I}^{(3)} = \dot{n}^{(4)} c_{n_I}^{(4)} \quad (4.5-6)$$

Při známém požadovaném výsledném objemovém průtoku směsi $\dot{n}^{(4)}$ a požadované koncentraci CO₂ ve směsi $c_{nCO_2}^{(4)}$ se tedy jedná o soustavu rovnic o 5 neznámých:

$$\begin{pmatrix} c_{nN_2}^{(1)} & 0 & c_{nN_2}^{(3)} & \dot{n}^{(4)} & 0 \\ 0 & c_{nCO_2}^{(2)} & c_{nCO_2}^{(3)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c_{nO_2}^{(3)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c_{nI}^{(3)} & 0 & -\dot{n}^{(4)} \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{n}^{(1)} \\ \dot{n}^{(2)} \\ \dot{n}^{(3)} \\ c_{nN_2}^{(4)} \\ c_{nI}^{(4)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \dot{n}^{(4)} c_{nCO_2}^{(4)} \\ \dot{n}^{(4)} c_{nO_2}^{(4)} \\ 0 \\ \dot{n}^{(4)} \end{pmatrix} \quad (4.5-7)$$

Tato soustava rovnic typu $Ax = b$ má jednoznačné řešení, lze tedy zjistit hledané objemové průtoky $\dot{n}^{(1)}$, $\dot{n}^{(2)}$ a $\dot{n}^{(3)}$ z jednotlivých lahví. Molární toky jsou následně přepočteny na hmotnostní, ve kterých pracují průtokoměry:

$$\dot{m}^{(i)} = \dot{n}^{(i)} M \quad (4.5-8)$$

Kde M je molární hmotnost plynu obsaženého v daném proudu, jak uvádí Tab. 16.

Relativní chyba samotného výpočtu, provedeného v programu Excel, byla z důvodu zaokrouhlování menší než 2 %. Reálnou směs bylo vždy třeba doladit, v praxi sloužil program pro prvotní odhad toků (průměrná relativní chyba programu byla okolo 7 %), a to z několika důvodů: Program předpokládal složení vzduchové bomby dle Tab. 21, což není správně – při pozdější inspekci průvodní dokumentace tlakových lahví bylo zjištěno, že lahev označená jako vzduch je ve skutečnosti smíchána z čistých složek 79 % obj. CO₂ + 21 % obj. O₂. Touto korekcí (vynulování červených buněk v soustavě rovnic na Obr. 38 a opravení ostatních složek) však nedošlo k výraznému zpřesnění. Další chybou tedy může být idealizace plynu nebo absence kalibrace analyzátoru v nedávné době.

Dáno:

Složení vzduchu [obj. %]	
N2	78,09 % obj.
O2	20,95 % obj.
CO2	0,03 % obj.
Inert	0,93 % obj.

Zdroj: <https://www.tzb-info.cz/tabulky-a-vypocty/74-slozeni-atmosferickeho-vzduchu>

M_N2	28,01 g/mol
M_CO2	44,01 g/mol
M_O2	32 g/mol
M_Vzduch	28,96 g/mol
M_I	36,98 g/mol

<https://www.tzb-info.cz/tabulky-a-vypocty/8-fyzikalni-vlastnosti-vybranych-plynu-a-par>

Nastav:

n4	150 g/h	Požadovaný hmot. průtok do modulu
c4_CO2	20 % obj.	Požadovaná koncentrace CO2 v modulu
c4_O2	4 % obj.	Požadovaná koncentrace O2 v modulu

M4	31,43526 g/mol	Proměnné dle složení - proto iterovat
n4	4,771712 mol/h	

Iterace:

ITERUJ	0	MUSÍ BÝT ROVNO 0
n4"	4,771712	MĚNĚNÁ BUŇKA ITERACE

Soustava rovnic:

	(A)			(b)		
	n1	n2	n3	c4_N2	c4_I	
Bilance N2	1	0	0,7809	-4,77171	0	0
Bilance CO2	0	1	0,0003	0	0	0,954342
Bilance O2	0	0	0,2095	0	0	(x) 0,190868
Bilance Inert	0	0	0,0093	0	-4,77171	0
Celk. Bilance	1	1	1	0	0	4,771712

Det(A):

4,770154 -> ... Existuje jediné řešení

Inverze:

0	-1	-4,77184	0	1
0	1	-0,00143	0	0
0	0	4,77327	0	0
-0,20957	-0,20957	-0,21887	0	0,209568
0	0	0,009303	-0,20957	0

Řešení:

n1	2,91 mol/h	Mol. tok lahve N2	(x) 2,9066
n2	0,95 mol/h	Mol. tok lahve CO2	0,9541
n3	0,91 mol/h	Mol. tok lahve Vzduch	0,9111
c4_N2	75,82 %	Koncentrace dusíku ve směsi	0,7582
c4_I	0,18 %	Koncentrace inerty ve směsi	0,0018

Výsledky:

m1	81,41319 g/h	Nastav hmot. průtok z lahve N2
m2	41,98858 g/h	Nastav hmot. průtok z lahve CO2
m3	29,15413 g/h	Nastav hmot. průtok z lahve Vzduch

Kontrola:

1,704 %	Relativní chyba výpočtu
---------	-------------------------

Obr. 38. Program pro míchání směsi

Porovnání požadovaných koncentrací a nastavených, se kterými bylo následně měřeno, uvádí Tab. 23. Měřená směs byla analyzována před měřením i po jeho dokončení, hodnoty uvedené v tabulce jsou průměrem těchto analýz.

Tab. 23. Reálná složení měřených směsí

Požadované složení nástríku [% obj.]	Reálně dosažené složení nástríku [% obj.]	\dot{m}^F [g/h]
5 % CO ₂	5,01 % CO ₂	150
4 % O ₂	3,99 % O ₂	
91 % N ₂	91,00 % N ₂	
10 % CO ₂	10,04 % CO ₂	150
4 % O ₂	4,12 % O ₂	
86 % N ₂	85,84 % N ₂	
15 % CO ₂	15,07 % CO ₂	100
4 % O ₂	4,09 % O ₂	
81 % N ₂	80,84 % N ₂	
15 % CO ₂	15,05 % CO ₂	150
4 % O ₂	3,97 % O ₂	
81 % N ₂	80,98 % N ₂	
15 % CO ₂	15,00 % CO ₂	200
4 % O ₂	3,99 % O ₂	
81 % N ₂	81,01 % N ₂	
20 % CO ₂	19,92 % CO ₂	150
4 % O ₂	3,97 % O ₂	
76 % N ₂	76,11 % N ₂	
25 % CO ₂	24,55 % CO ₂	150
4 % O ₂	3,96 % O ₂	
71 % N ₂	71,49 % N ₂	

4.5.2. Výpočetní postup

Postup zpracování je obdobný jako v případě čistých složek, s důležitým rozdílem, že je třeba počítat s diferencemi parciálních tlaků.

Výpočet parciálních tlaků dle Daltonova zákona (z naměřeného bodu zmíněného v Tab. 20):

$$p_{CO_2}^F = p^F c_{nCO_2}^F = 998\,000 \cdot 0,1499 = 149\,600 \text{ Pa} \quad (4.5-9)$$

Paralelně se vypočítá parciální tlak CO₂ v permeátu. Tlaková hnací síla je potom:

$$\Delta p_{CO_2} = p_{CO_2}^F - p_{CO_2}^P = 149\,600 - 88\,780 = 60\,820 \text{ Pa} \quad (4.5-10)$$

Molární hmotnost permeátu – směsi plynů – je stanovena pomocí:

$$M_{směs} = \sum c_{n_i} M_i \quad (4.5-11)$$

$$M^P = 0,4439 \cdot 44,01 + 0,0798 \cdot 32 + 0,4763 \cdot 28,01 =$$

$$= 35,43 \text{ g/mol}$$

Díky tomu je stanoven molární tok permeátu:

$$\dot{n}^P = \frac{\dot{m}^P}{M^P} = \frac{29,1}{35,43} = 0,82 \text{ mol/s} = 2,281 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s} \quad (4.5-12)$$

Pomocí známých koncentrací je tento tok rozpočítán na toky jednotlivých složek, např.:

$$\dot{n}_{CO_2}^P = \dot{n}^P c_{n_{CO_2}}^P = 2,281 \cdot 0,4439 = 1,013 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s} \quad (4.5-13)$$

Každé složce lze následně pomocí výše spočítaného spádu parciálního tlaku a plochy membránového modulu vypočítat permeanci:

$$\Pi_{n_{CO_2}} = \frac{\dot{n}_{CO_2}^P}{A_{ef} \Delta p_{CO_2}} = \frac{1,013 \cdot 10^{-4}}{0,92 \cdot 60\,820} =$$

$$= 1,81 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{sPa}} = 5,4 \text{ GPU} \quad (4.5-14)$$

A vynásobením tloušťkou membrány permeabilitu:

$$P_{n_{CO_2}} = \Pi_{n_{CO_2}} L = 1,81 \cdot 10^{-9} \cdot 7,35 \cdot 10^{-5} =$$

$$= 1,33 \cdot 10^{-13} \frac{\text{mol} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \text{sPa}} = 397,7 \text{ barrer} \quad (4.5-15)$$

Obdobně je zpracován tok retentátu. Ze zjištěných vlastností je potom pro každý tlakový krok spočítaná selektivita:

$$\alpha_{CO_2/N_2} = \frac{P_{CO_2}}{P_{N_2}} = \frac{397,7}{36,4} = 10,9 \quad (4.5-16)$$

Pro možnost porovnání s pracemi [45, 64] je třeba určit i separační faktor:

$$S_{CO_2/N_2} = \frac{c_{n_{CO_2}}^P / c_{n_{N_2}}^P}{c_{n_{CO_2}}^F / c_{n_{N_2}}^F} = \frac{44,39 \cdot 81,07}{14,99 \cdot 47,63} = 5,04 \quad (4.5-17)$$

Stage cut se vypočítá jako:

$$\theta = \frac{\dot{n}^P}{\dot{n}^F} = \frac{\dot{n}^P}{\dot{n}^P + \dot{n}^R} \cdot 100\% = \quad (4.5-18)$$

$$= \frac{2,281 \cdot 10^{-4}}{2,281 \cdot 10^{-4} + 11,295 \cdot 10^{-4}} \cdot 100\% = 16,80 \%$$

A výtěžek:

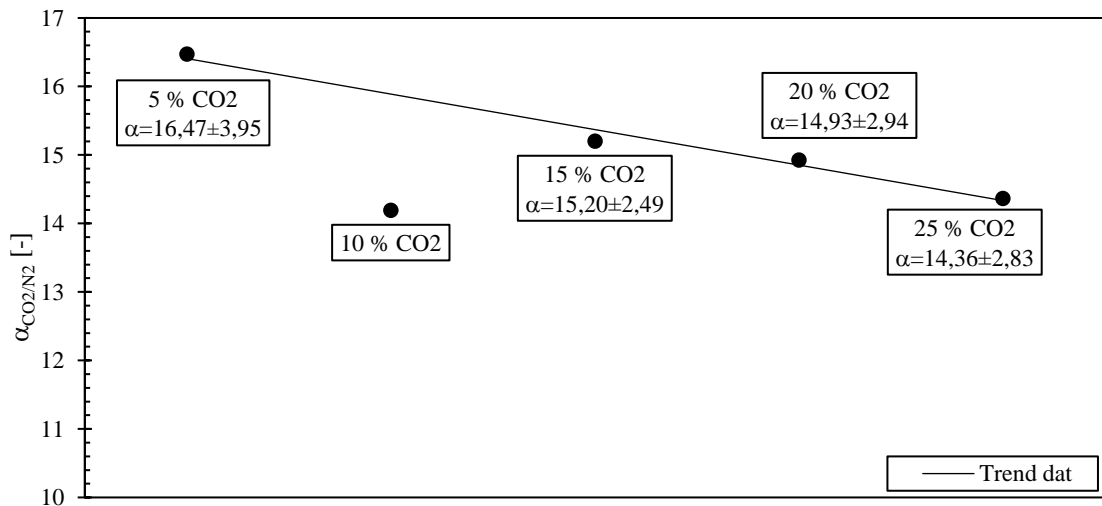
$$R_{CO_2} = \frac{\dot{n}_{CO_2}^P}{\dot{n}_{CO_2}^P + \dot{n}_{CO_2}^R} \cdot 100\% = \quad (4.5-19)$$

$$= \frac{1,013 \cdot 10^{-4}}{1,013 \cdot 10^{-4} + 1,126 \cdot 10^{-4}} \cdot 100\% = 47,35 \%$$

4.5.3. Výsledky měření směsí s různým složením

První část podkapitoly shrnuje výsledky měření, ve kterých byl nastavený tok permeátu 150 g/h.

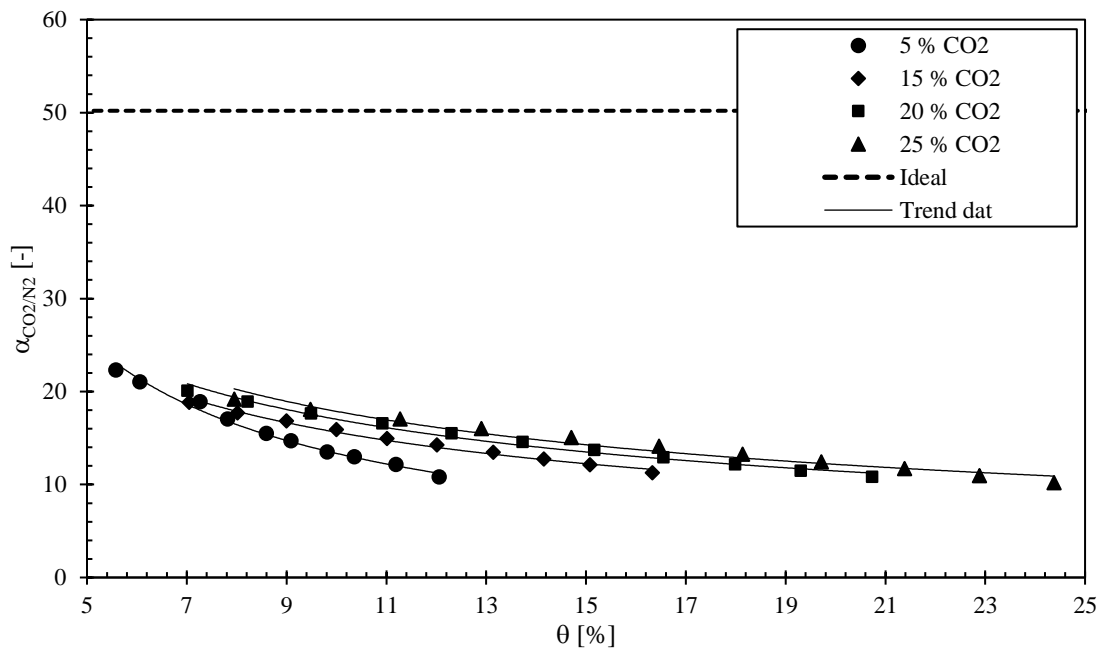
Zpracováním naměřených dat bylo zjištěno, že směs o koncentraci CO₂ 10 % byla pravděpodobně chybně naměřena (viz Obr. 39). Odchylka je poměrně markantní (chyba oproti hodnotě předpokládané linearizací závislosti selektivity na složení je 22 %), proto bylo měření vyloučeno z dalšího zpracování dat.



Obr. 39. Průměrné selektivity jednotlivých měření při toku nástřiku 150 g/h

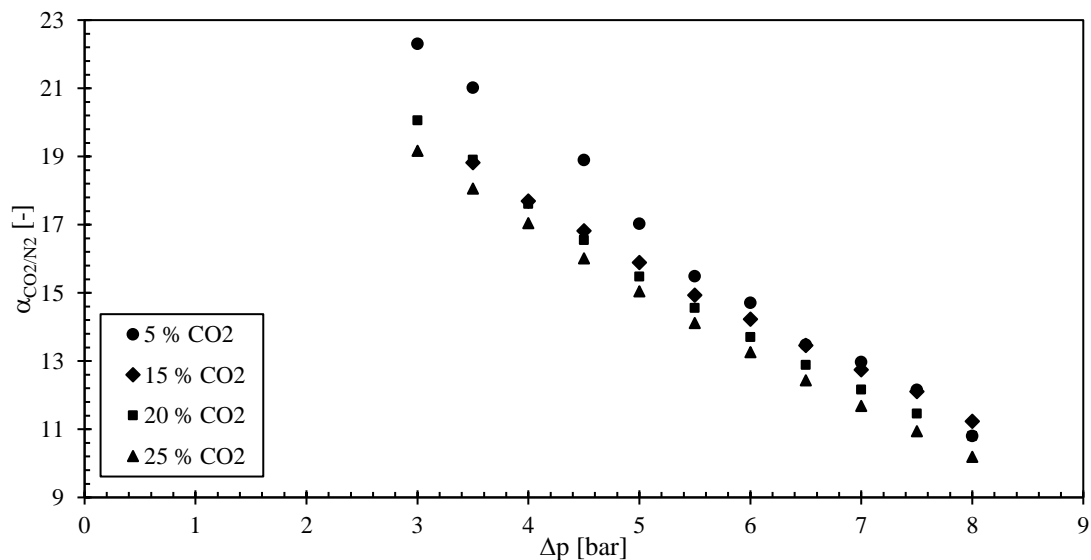
Celková zjištěná průměrná selektivita reálných směsí $\alpha_{CO_2/N_2} = 14,8 \pm 2,8$ odpovídá přibližně 33 % ideální selektivity. Dle výsledků zveřejněných v pracích [50, 74, 75] se jedná o obvyklý pokles.

Naměřené selektivity v závislosti na stage cut jsou na Obr. 40.



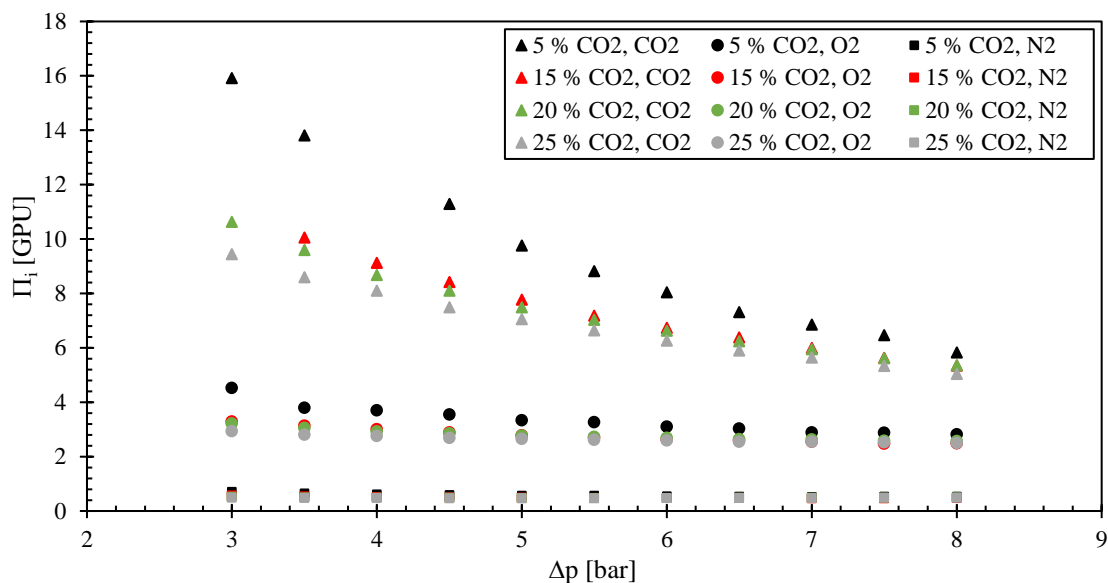
Obr. 40. Závislost selektivity na stage cut a složení

Do chování selektivity je také možné nahlédnout na Obr. 41. Selektivita se snižuje s tlakovým spádem; pravděpodobně kvůli tomu, že CO₂ dobře permeuje už při malém spádu, ale s větší tlakovou diferencí se snaží intenzivněji procházet i zbylé složky. Zároveň selektivita klesá se zvyšující se koncentrací CO₂ v nástřiku.



Obr. 41. Závislost selektivity na celk. tlakovém spádu a složení nástřiku

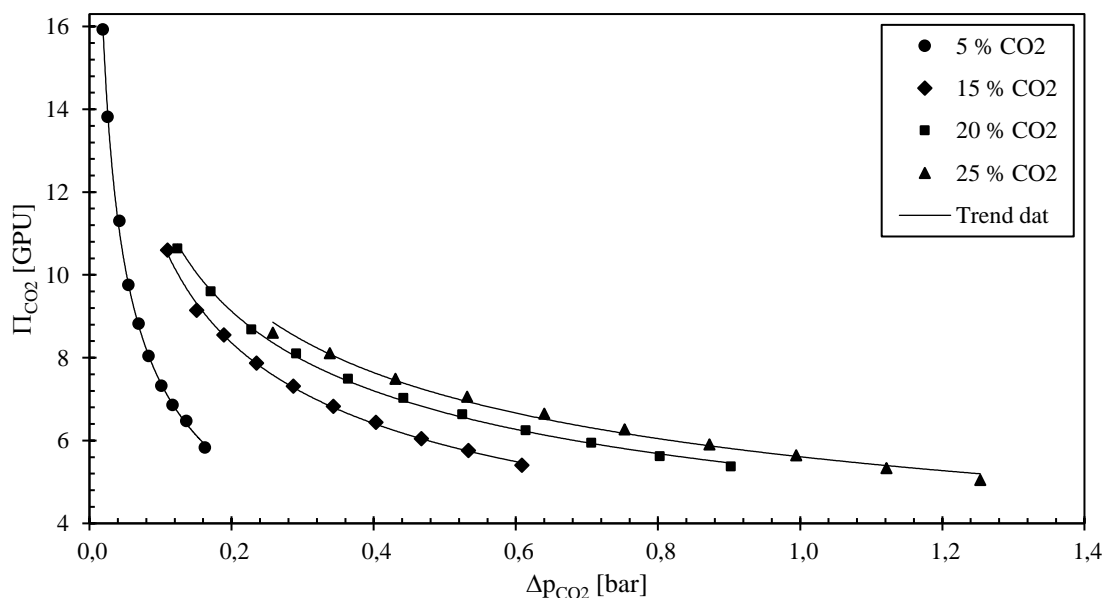
Vypočtené permeance složek v rámci simulovaných směsí jsou zobrazeny na Obr. 42. Je zde vidět, že permeance CO₂ se poměrně značně vyvíjí s tlakovým spádem, přičemž nejvíce se mění při malé koncentraci CO₂ v nástřiku. Díky tomu dosahuje tato směs nejvyšších selektivit. Permeance O₂ je v tomto rozsahu relativně stabilizovaná, téměř neměnná. Permeance N₂ je podle očekávání minimální a téměř konstantní.



Obr. 42. Zjištěné permeance jednotlivých složek při všech celkových tlakových spádech a složeních nástřiku, celk. nástřik 150 g/h
Klíč legendy: {Obsah CO₂ v nástřiku}, {Zkoumaná složka}

Snižování permeancí je pravděpodobně způsobeno vlastnostmi membrány při separaci směsi. Jednotlivé složky plynu se vzájemně ovlivňují a každá interaguje s použitým polymerem jinak (proto se při různých koncentracích nástřiku mění i selektivita).

Obdobná závislost permeance CO₂, ovšem v závislosti na diferenci parciálního tlaku, je zobrazena na Obr. 43.

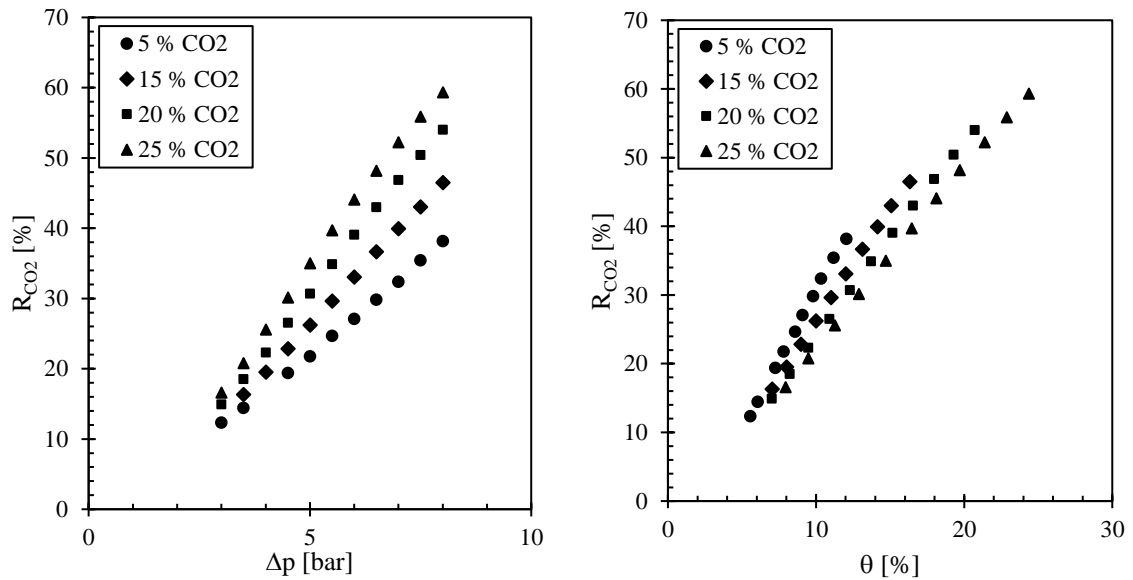


Obr. 43. Závislost permeance CO₂ na spádu parc. tlaku a složení

Závislost je zajímavá, protože v ní je skryt vliv dalších složek. Problém je, že se parciální tlak v nástřiku mění v průběhu separace až do výsledného parciálního tlaku v retentátu, tyto křivky tedy odrážejí jen výsledek separace. Správnější by bylo měřit

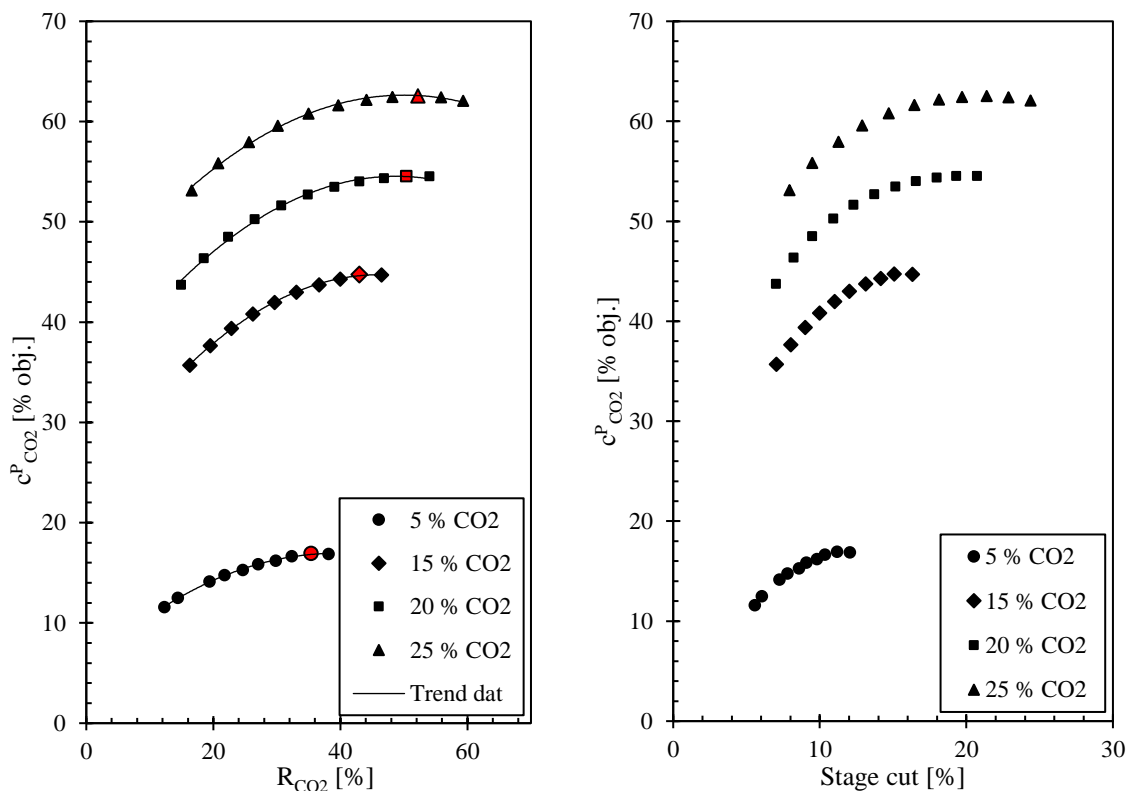
tlaky a koncentrace podél membrány a na základě toho vytvořit profil parciálního tlaku a koncentrace.

Výtěžek (recovery) CO_2 se zvyšuje s rostoucí stage cut i tlakovým spádem (viz Obr. 44). Vyplývá to z přednostního transportu CO_2 membránou. Pro maximalizaci výtěžku (kvantitu produktu separace) je tedy vhodné udržovat co nejvyšší stage cut, respektive tlakový spád.



Obr. 44. Závislost výtěžku CO_2 na celk. tlakovém spádu/stage cut a složení nástřiku

Částečně protichůdná důležitá souvislost je zobrazena na Obr. 45. Kvalita produktu separace (koncentrace CO_2 v permeátu) má maximum přibližně v horních čtvrtinách rozsahů výtěžku. Pro získání co nejkonzentrovanejšího permeátu je tedy třeba procesní veličiny vyladit správným způsobem, nelze je jen nastavit na limitní hodnoty pro maximální výtěžek a očekávat kvalitní produkt.



Obr. 45. Závislost kvality permeátu (obsahu CO₂) na výtěžku/stage cut (červený bod je lokální maximum)

Pro ekonomické posouzení nejvýhodnější varianty jsou vypočteny Robesonovy indexy pro různé tlakové spády (a zprůměrovány přes všechny koncentrace nástříku). Díky tomu lze posoudit nejvhodnější tlakový spád pro separaci obecných spalin tímto modulem, viz Tab. 24.

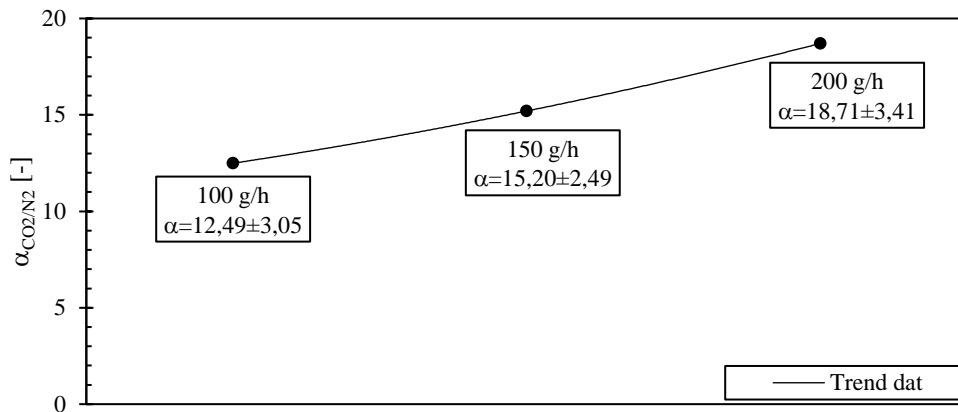
Tab. 24. Robesonův index pro celk. tlakové spády

Δp [bar]	\overline{Rob} [-]
8	0,155
5	0,256
3	0,360

Z tabulky vyplývá, že nejvýhodnější je minimalizovat tlakový spád.

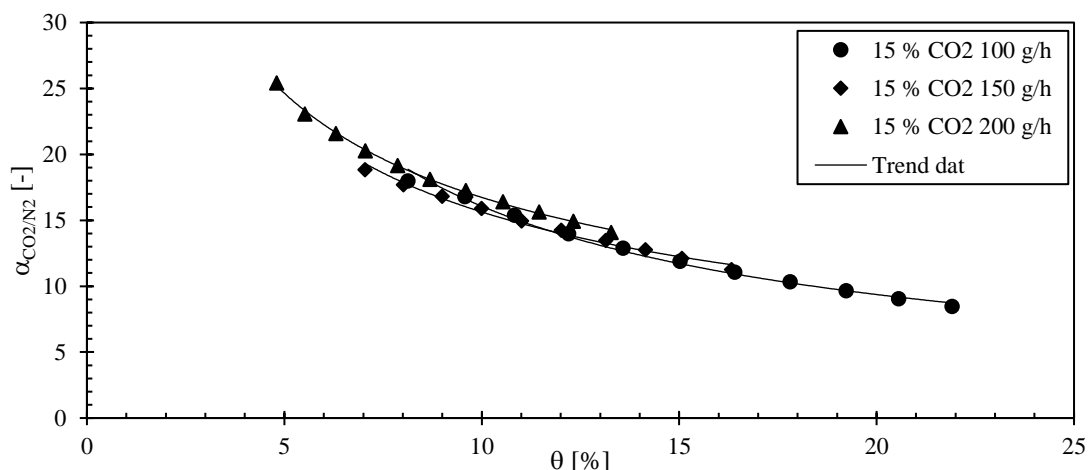
4.5.4. Výsledky měření směsí s různým nástřikem

Byla provedena i měření směsí o stejném složení jako má směs s obsahem 15 % obj. CO₂, ale s jiným průtokem nástřiku; 100 g/h a 200 g/h (pro více detailů viz Tab. 15). Na Obr. 46 jsou zobrazeny zjištěné průměrné reálné selektivity těchto směsí.



Obr. 46. Průměrné selektivity směsí o obj. složení 15 % CO₂, 4 % N₂, 81 % N₂ při různém nástřiku

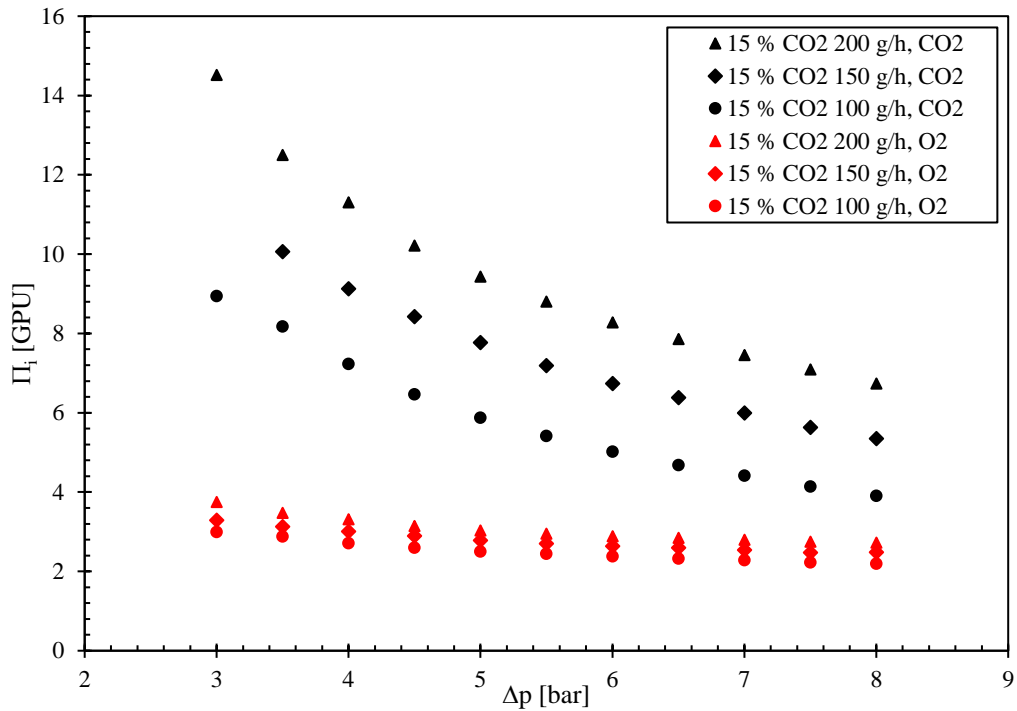
Vypočtené selektivity jednotlivých měřených bodů se překrývají výrazně lépe než v případě různých koncentrací nástřiku, viz Obr. 47.



Obr. 47. Závislost selektivity směsi v závislosti na stage cut a průtoku nástřiku

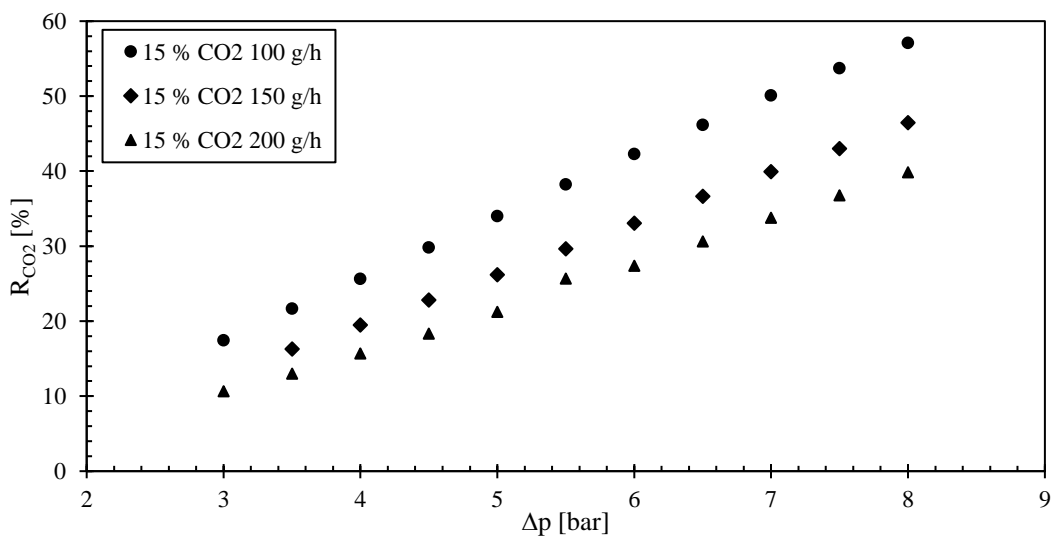
Vyšší průměrná selektivita při větším nástřiku je zapříčiněna tím, že zvýšením průtoku (tedy rychlejším prouděním) se zvyšuje permeance CO₂ mnohem více, než jak je tomu v případě zbylých složek (viz Obr. 48). Nejspíš je snadno permeující složka výrazně rychleji rozpouštěna do membrány, kdežto ostatní složky nejsou kvůli horší rozpustnosti touto změnou rychlosti příliš ovlivněny¹.

¹ Jednalo by se tedy v podstatě o analogii k prostupu tepla deskou, která je ofukována horkým vzduchem; je-li součinitel prostupu tepla desky velký (situace CO₂), pak je změna teploty na druhé straně citelná. V případě malého součinitele (situace O₂, N₂) mnohem méně.



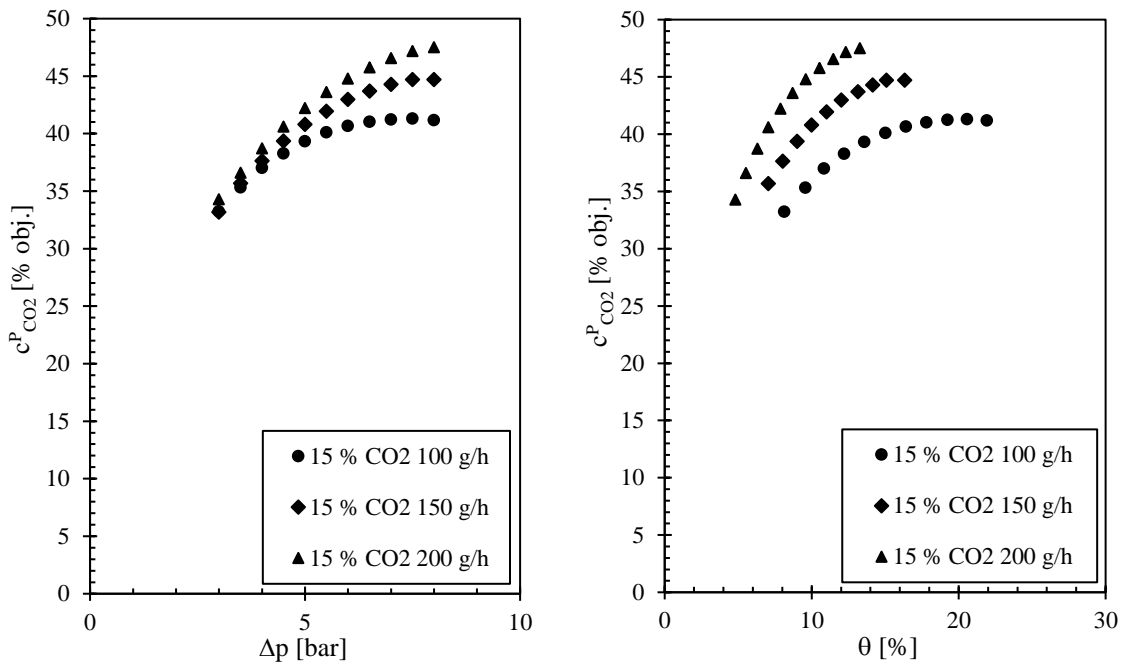
Obr. 48. Porovnání změny permeance CO_2 a O_2 změnou průtoku
 Klíč legendy: {Obsah CO_2 v nástřiku} {Tok nástřiku}, {Zkoumaná složka}

Obecně ale lze říci, že díky tomu prostupuje membránou větší množství všech složek směsi (roste tok permeátu) a díky vyšším permeancím se zvyšují i výtěžky všech složek, a zejména CO_2 – viz Obr. 49.



Obr. 49. Závislost výtěžku CO_2 na celk. tlakovém spádu a průtoku

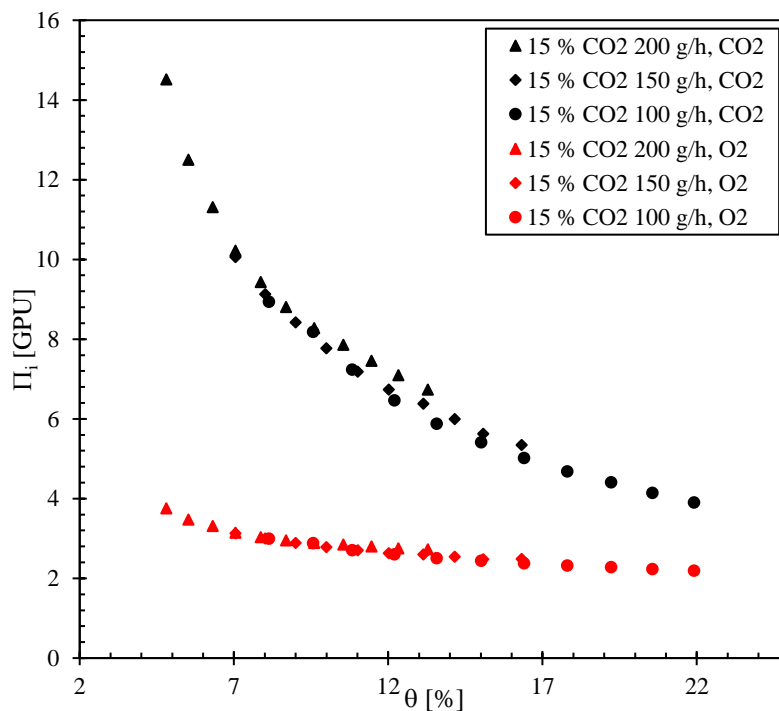
Zvyšuje se i koncentrace CO_2 v permeátu, tedy kvalita produktu separace (viz Obr. 50). Je to právě díky přednostnímu zvýšení permeance CO_2 oproti zbylým složkám. Opačnou úvahou; Zvýšením nástřiku lze stejně zakonzentrováný permeát získat při menším stage cut (do jisté míry i tlakovém spádu).



Obr. 50. Obj. koncentrace CO_2 v permeátu v závislosti na celk. tlakovém spádu/stage cut a toku nástřiku

I zde je vidět, ekvivalentně k datům na Obr. 45, lokální maximum.

Graf na Obr. 51 je podobný tomu na Obr. 48, zobrazuje ovšem permeability v závislosti na stage cut. Je zde vidět, že pro různé průtoky se při stejných hodnotách stage cut permeance daného plynu příliš neliší – chování membránového modulu je v této perspektivě mnohem jednoznačnější.



Obr. 51. Permeance CO_2 a O_2 v závislosti na stage cut a složení
Klíč legendy: {Obsah CO_2 v nástřiku} {Tok nástřiku}, {Zkoumaná složka}

Vzhledem k většímu rozptylu selektivit a permeabilit nejsou Robesonovy indexy průměrovány jako v Tab. 24 – viz Tab. 25.

Tab. 25. Robesonův index při různém nástřiku

Nástřik [g/h]	Δp [bar]	\overline{Rob} [-]
100	8	0,111
	5	0,190
	3	0,300
150 (naměřeno v 4.5.3.)	8	0,161
	5	0,255
	3	0,323
200	8	0,216
	5	0,324
	3	0,489

Ekonomicky nejvýhodněji tedy vychází vyšší nástřik.

5. Závěr

V rámci této práce byla provedena literární rešerše zabývající se emisními plyny a membránovými procesy. Z hlediska polymerních membrán se pro separaci CO₂ ze spalin nejperspektivněji jeví zařízení, ve kterém je na straně nástřiku tlak max. 2 bar(a), na straně permeátu ekonomicky smysluplný podtlak, kupř. 0,2 bar(a). Nejvhodnější membránový modul je zřejmě spirálně vinutý nebo s dutými vlákny protiproudého typu se sweepem. Cílem je, aby vytěžený CO₂ dosahoval 90% čistoty s cenou okolo €20–€30/t CO₂, přičemž dnešní membrány separují za cenu €38–€95/t CO₂.

Na základě rešerše byl navržen experiment pro zjištění separačních vlastností laboratorního membránového modulu P2_VV4_1b z dutých vláken (vyrobených ze směsi polyetherimidu a polyimidu) typu cross-flow bez sweepu, na membránové jednotce RALEX GSU-LAB-200 od firmy MemBrain s.r.o. Měřeným plynem byl idealizovaný produkt spalování; směs dusíku, oxidu uhličitého a kyslíku. Pro rychlé získání směsi o požadovaném průtoku a složení byl vytvořen iterační výpočetní program.

Procesní parametry experimentu byly voleny tak, aby odpovídaly podmínkám zjištěným v rešerši, a zároveň co nejlépe navazovaly na data uvedená v pracích [45, 64]. Díky tomu je s nimi možné v této práci provést porovnání separačních vlastností membrány a posoudit ekonomickou smysluplnost. Přesné podmínky jednotlivých měření jsou uvedeny v Tab. 15.

Nejprve bylo provedeno měření čistých složek. Bylo zjištěno, že CO₂ permeuje velmi dobře; dosahuje permeance cca 15 GPU (1130–1150 barrer) už při malém tlakovém spádu v rozmezí 0,5–2,5 bar. Oproti tomu N₂ neprochází membránou téměř vůbec; permeance cca 0,3 GPU (20–25 barrer) při spádech 3–8,5 bar (podrobnější přehled viz Tab. 19). Díky tomu lze prohlásit membránu za vhodnou pro separaci těchto plynů. Zjištěná průměrná ideální selektivita je rovna 50,2±3,9. Za takových okolností je Robesonův index roven 0,984, membrána tedy dnes není příliš ekonomicky atraktivní (dalo by se říci, že v roce 2019 byla hraniční), přestože v roce 2008 by měla velmi dobré vyhlídky. Nicméně klíčové jsou reálné vlastnosti, nikoli ty ideální.

Při měření simulovaných směsí byl kladen důraz na vývoj veličin při různém složení a průtoku nástřiku. Modelový plyn obsahoval 4 % obj. O₂, 5–25 % obj. CO₂, zbytek tvořil N₂. Průtok nástřiku se pohyboval v rozmezí 100–200 g/h, přičemž referenční směs byla zvolena o obsahu 15 % obj. CO₂ a průtoku 150 g/h.

Zjištěná průměrná reálná selektivita je rovna 14,8±2,8. Jedná se o pokles na cca 33 % ideální hodnoty, což je řádově hodnota často viděná při jiných měřeních. Selektivita projevuje klesající trend s rostoucím obsahem CO₂ v nástřiku. Klesá také se s rostoucím celkovým tlakovým spádem a stage cut. Stage cut se nejdramatičtěji mění při obsahu CO₂ 25 % obj.

Zjištěné permeance se snižují s rostoucím tlakovým spádem a rostoucím obsahem CO₂ v nástřiku. Tento trend platí pro všechny složky směsi.

Výtěžek podle očekávání roste s rostoucím tlakovým spádem, ovšem čistota permeátu (obsah CO₂) má maximum, které naznačuje potřebu hledání optima procesních parametrů pro co nejvyšší čistotu.

Zvyšováním toku nástřiku byla zjištěna rostoucí selektivita.

Permeability CO₂ jsou sice při různých hodnotách nástřiku jiné, ale se změnou tlakového spádu se všechny vyvíjejí přibližně stejným tempem, což je významný rozdíl oproti porovnávání směsí s různou koncentrací. Totéž platí pro permeabilitu O₂, která se ovšem mění výrazně méně.

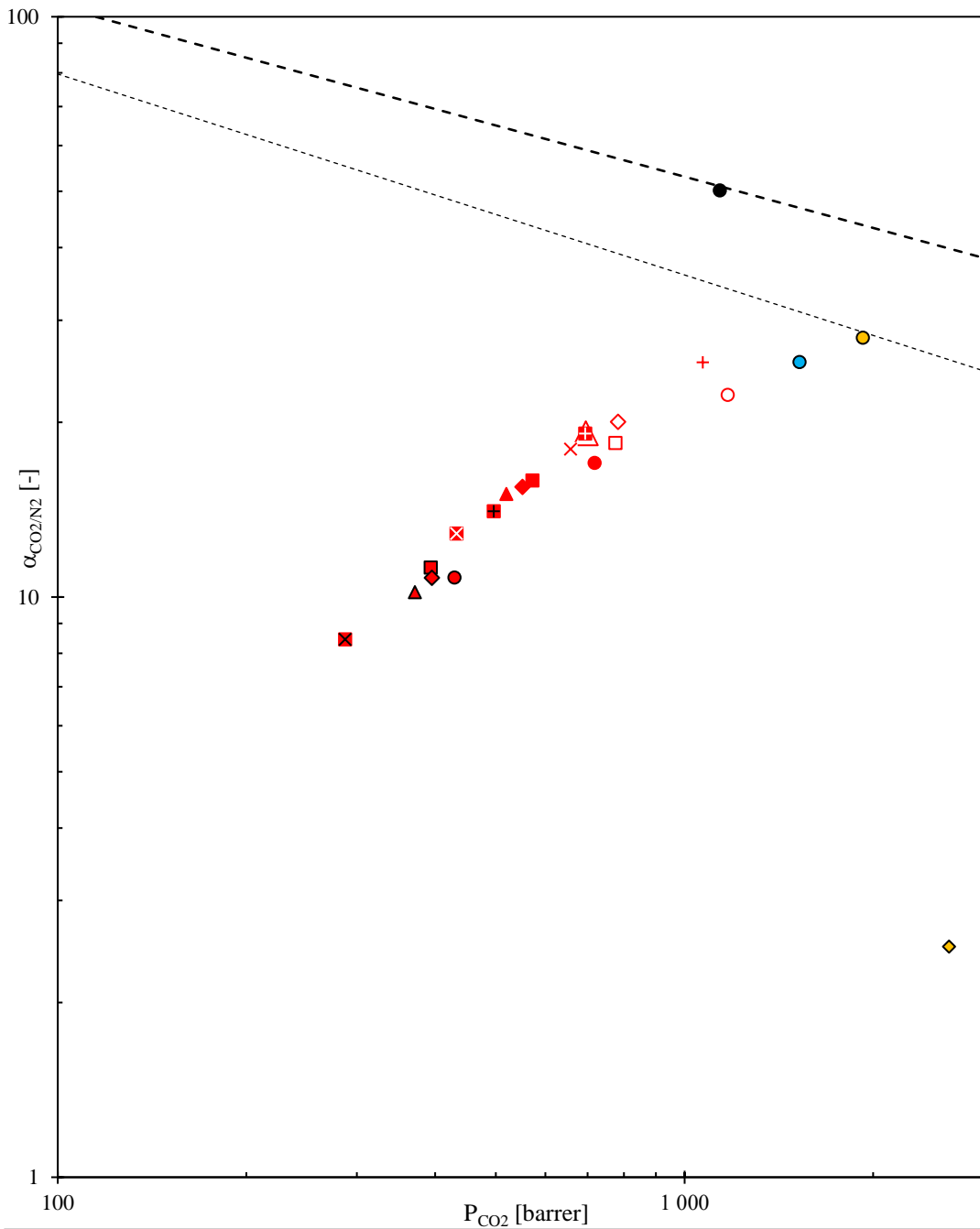
Na Obr. 52 jsou do Robesonova diagramu zakreslena všechna naměřená data – ideální i reálně dosažené vlastnosti modulu¹. Z dat je zřejmé, že z ekonomického hlediska jsou na této membráně dosaženy nejlepší výsledky při maximalizaci průtoku nástřiku a minimalizaci tlakového spádu. Pro lepší přehled viz Tab. 24–25.

Pro porovnání jsou zde zakreslené i ideální selektivity zveřejněné v pracích [45, 64], které byly naměřeny na stejné stanici, ale s jinými membránovými moduly. Diagram ukazuje, že zde měřený modul P2_VV4_1b dosahuje oproti modulům P2_1.1 a P2_1.2 nejvyšší ideální selektivity (jako jediný leží na dnešní hranici atraktivity), ale za cenu nejhorší permeability. I tak jsou ale všechny reálně dosažené hodnoty hluboko pod hranicí atraktivity.

Tyto práce nezmiňují selektivity založené na permeabilitách směsí, zveřejněny jsou pouze separační faktory. Na Obr. 53 jsou proto vedle sebe postaveny separační faktory všech modulů. Modul P2_1.2 vykazuje při tlakovém spádu 3 bar z hlediska separačního faktoru nejlepší výsledky, ovšem opět za cenu nejhorší permeability CO₂. Zde měřený modul P2_VV4_1b vykazuje při spádu 3 bar opačný extrém. Modul P2_1.1 působí na tomto grafu zajímavě², nicméně už autor těchto dat jej pro separaci CO₂/N₂ vyloučil pro velmi nízkou ideální selektivitu (viz Obr. 52). Převzatý graf je tedy zřejmě částečně zavádějící a bylo by pravděpodobně vhodné vynést na horizontální osu jiný parametr. Pro nedostatek dat ze zmíněných prací zde ale není možné navrhnout vhodnou substituci.

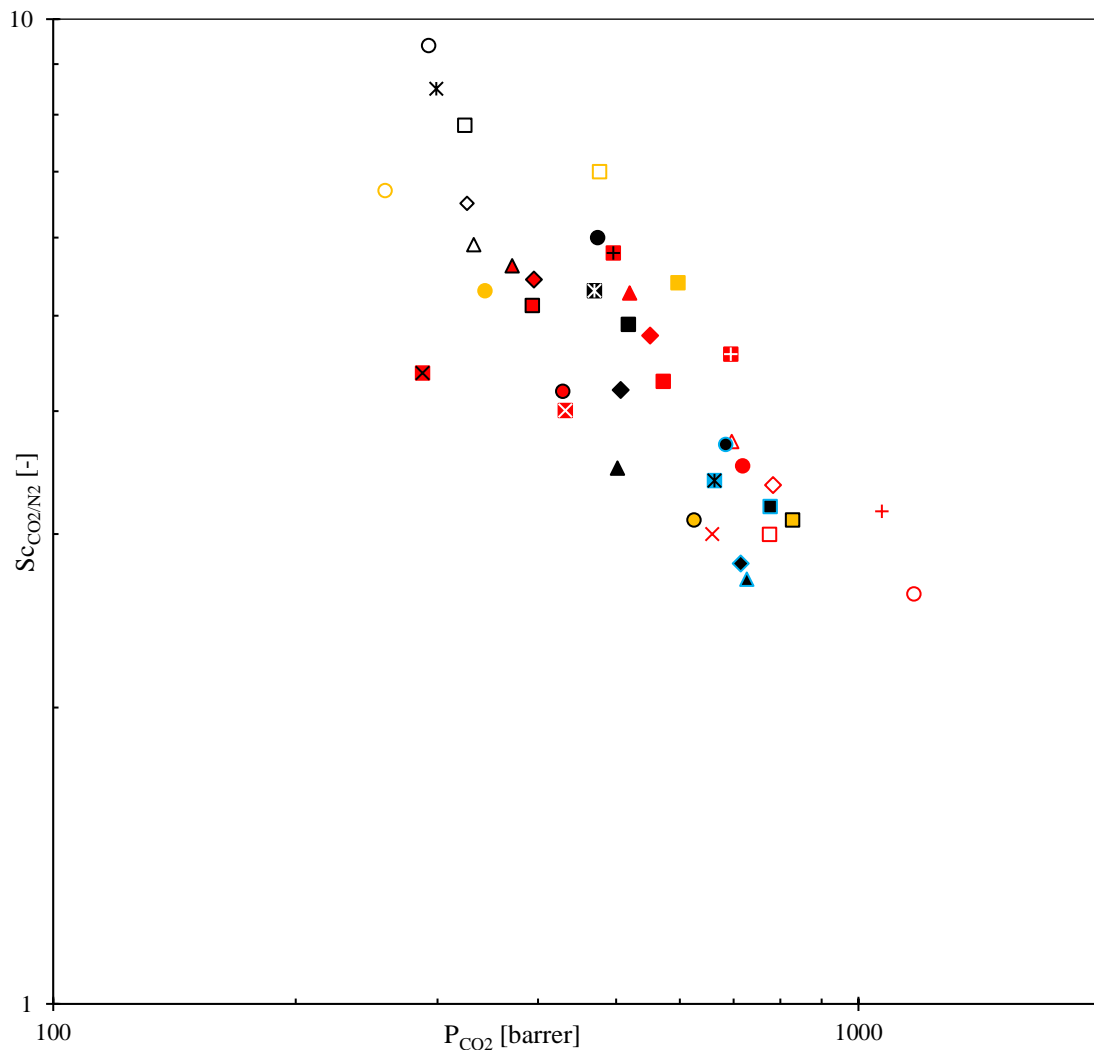
¹ Zde je lépe vidět důvod, proč byly v Tab. 24 Robesonovy indexy průměrovány přes všechny směsi o průtoku 150 g/h na stejném tlakovém spádu; tvoří shluky blízkých dat.

² Nedosahuje sice žádného extrému, ale může se pohybovat ve výhodných celkově vyšších hladinách.



--- Hranice 2019	----- Hranice 2008
● P2_VV4_1b; Ideal, 20-25 °C	● P2_VV4_1b; 5% CO2 150 g/h, 8 bar, 25-30 °C
● P2_VV4_1b; 5% CO2 150 g/h, 5 bar, 25-30 °C	○ P2_VV4_1b; 5% CO2 150 g/h, 3 bar, 25-30 °C
■ P2_VV4_1b; 15% CO2 150 g/h, 8 bar, 25-30 °C	■ P2_VV4_1b; 15% CO2 150 g/h, 5 bar, 25-30 °C
□ P2_VV4_1b; 15% CO2 150 g/h, 3 bar, 25-30 °C	◆ P2_VV4_1b; 20% CO2 150 g/h, 8 bar, 25-30 °C
◆ P2_VV4_1b; 20% CO2 150 g/h, 5 bar, 25-30 °C	◇ P2_VV4_1b; 20% CO2 150 g/h, 3 bar, 25-30 °C
▲ P2_VV4_1b; 25% CO2 150 g/h, 8 bar, 25-30 °C	▲ P2_VV4_1b; 25% CO2 150 g/h, 5 bar, 25-30 °C
△ P2_VV4_1b; 25% CO2 150 g/h, 3 bar, 25-30 °C	⊠ P2_VV4_1b; 15 % CO2 100g/h, 8 bar, 25-30 °C
⊠ P2_VV4_1b; 15 % CO2 100g/h, 5 bar, 25-30 °C	⊗ P2_VV4_1b; 15 % CO2 100g/h, 3 bar, 25-30 °C
⊞ P2_VV4_1b; 15 % CO2 200g/h, 8 bar, 25-30 °C	⊠ P2_VV4_1b; 15 % CO2 200g/h, 5 bar, 25-30 °C
+ P2_VV4_1b; 15 % CO2 200g/h, 3 bar, 25-30 °C	● P2-1.2; Ideal, 25 °C [64]
● P2-1.2; Ideal [45]	◆ P2-1.1; Ideal [45]

Obr. 52. Robesonův diagram s naměřenými daty, a ideálními selektivitami dostupných prací, které řeší obdobnou problematiku



- | | |
|---|---|
| ● P2_VV4_1b; 5% CO2 150 g/h, 8 bar, 25-30 °C | ● P2_VV4_1b; 5% CO2 150 g/h, 5 bar, 25-30 °C |
| ○ P2_VV4_1b; 5% CO2 150 g/h, 3 bar, 25-30 °C | ■ P2_VV4_1b; 15% CO2 150 g/h, 8 bar, 25-30 °C |
| ■ P2_VV4_1b; 15% CO2 150 g/h, 5 bar, 25-30 °C | □ P2_VV4_1b; 15% CO2 150 g/h, 3 bar, 25-30 °C |
| ◆ P2_VV4_1b; 20% CO2 150 g/h, 8 bar, 25-30 °C | ◆ P2_VV4_1b; 20% CO2 150 g/h, 5 bar, 25-30 °C |
| ◇ P2_VV4_1b; 20% CO2 150 g/h, 3 bar, 25-30 °C | ▲ P2_VV4_1b; 25% CO2 150 g/h, 8 bar, 25-30 °C |
| ▲ P2_VV4_1b; 25% CO2 150 g/h, 5 bar, 25-30 °C | △ P2_VV4_1b; 25% CO2 150 g/h, 3 bar, 25-30 °C |
| ⊠ P2_VV4_1b; 15 % CO2 100g/h, 8 bar, 25-30 °C | ⊠ P2_VV4_1b; 15 % CO2 100g/h, 5 bar, 25-30 °C |
| × P2_VV4_1b; 15 % CO2 100g/h, 3 bar, 25-30 °C | ■ P2_VV4_1b; 15 % CO2 200g/h, 8 bar, 25-30 °C |
| ⊞ P2_VV4_1b; 15 % CO2 200g/h, 5 bar, 25-30 °C | + P2_VV4_1b; 15 % CO2 200g/h, 3 bar, 25-30 °C |
| ● P2-1.2; 5 % CO2, 8 bar, 25 °C [64] | ● P2-1.2; 5 % CO2, 5bar , 25 °C[64] |
| ○ P2-1.2; 5 % CO2, 3 bar, 25 °C [64] | ⊠ P2-1.2; 10 % CO2, 8 bar, 25 °C [64] |
| ⊠ P2-1.2; 10 % CO2, 5 bar, 25 °C [64] | ⊠ P2-1.2; 10 % CO2, 3 bar, 25 °C [64] |
| ■ P2-1.2; 15 % CO2, 8 bar, 25 °C [64] | ■ P2-1.2; 15 % CO2, 5 bar, 25 °C [64] |
| □ P2-1.2; 15 % CO2, 3 bar, 25 °C [64] | ◆ P2-1.2; 20 % CO2, 8 bar, 25 °C [64] |
| ◆ P2-1.2; 20 % CO2, 5 bar, 25 °C [64] | ◇ P2-1.2; 20 % CO2, 3 bar, 25 °C [64] |
| ▲ P2-1.2; 25 % CO2, 8 bar, 25 °C [64] | ▲ P2-1.2; 25 % CO2, 5 bar, 25 °C [64] |
| △ P2-1.2; 25 % CO2, 3 bar, 25 °C [64] | ● P2-1.2; 15 % CO2 100 g/h, 8 bar, 30 °C [45] |
| ● P2-1.2; 15 % CO2 100 g/h, 5 bar, 30 °C [45] | ○ P2-1.2; 15 % CO2 100 g/h, 3 bar, 30 °C [45] |
| ■ P2-1.2; 15 % CO2 200 g/h, 8 bar, 30 °C [45] | ■ P2-1.2; 15 % CO2 200 g/h, 5 bar, 30 °C [45] |
| □ P2-1.2; 15 % CO2 200 g/h, 3 bar, 30 °C [45] | |

Obr. 53. Závislost separačního faktoru na permeabilitě – srovnání měření v této práci s daty extrahovanými z podobných prací

6. Reference

- [1] U. S. DEPARTMENT OF COMMERCE. What is the carbon cycle? In: *National Ocean Service*. [online]. [cit. 2022-03-13]. Dostupné z: <https://oceanservice.noaa.gov/facts/carbon-cycle.html>.
- [2] WIKIPEDIA. RNA svět [online]. 2014-04-09 [cit. 2022-03-16]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=RNA_sv%C4%9Bt&oldid=20708116#/media/Soubor:Difference_DNA_RNA-CS.svg.
- [3] RIEBEEK, Holli. The Carbon Cycle. In: *Earth Observatory*. [online]. 2011-06-16 [cit. 2022-03-13]. Dostupné z: <https://earthobservatory.nasa.gov/features/CarbonCycle>.
- [4] WIKIPEDIA. Kyselina uhličitá. In: *Wikipedia* [online]. 2021-07-19 [cit. 2022-03-13]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Kyselina_uhli%C4%8Dit%C3%A1&oldid=20191951.
- [5] U. S. DEPARTMENT OF COMMERCE. *Lesson 3: Ocean Acidification*. [online]. [cit. 2022-03-14]. Dostupné z: https://www.st.nmfs.noaa.gov/Assets/Nemo/documents/lessons/Lesson_3/Lesson_3-Teacher's_Guide.pdf.
- [6] PEDERSEN, Ole, Timothy COLMER a Kaj SAND-JENSEN. Underwater Photosynthesis of Submerged Plants – Recent Advances and Methods. In: *Frontiers in Plant Science*. [online]. 2013, **4** [cit. 2022-03-14]. ISSN 1664-462X. Dostupné z: <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fpls.2013.00140>.
- [7] HUNTER, Philip. The Impact of CO₂. The global rise in the levels of CO₂ is good for trees, bad for grasses and terrible for corals. In: *EMBO Reports*. [online]. 2007, **8**(12). [cit. 2022-03-14]. 1104–1106. ISSN 1469-221X. Dostupné z: [doi:10.1038/sj.embor.7401130](https://doi.org/10.1038/sj.embor.7401130).
- [8] EARTH SCIENCE. *History Grade 6 Lesson 4 Instruction 3*. [online]. 2022 [cit. 2022-03-18]. Dostupné z: https://legacy.etap.org/demo/Earth_Science/es4/instruction3tutor.html.
- [9] DENNING, Scott. Earth's energy budget is out of balance – here's how that's warming the climate. In: *The Conversation*. [online]. 2021-08-04. [cit. 2022-03-19]. Dostupné z: <http://theconversation.com/earths-energy-budget-is-out-of-balance-heres-how-thats-warming-the-climate-165244>.
- [10] LINDSEY, Rebecca. Climate and Earth's Energy Budget. In: *Earth Observatory* [online]. 2009-01-14 [cit. 2022-03-19]. Dostupné z: <https://earthobservatory.nasa.gov/features/EnergyBalance/page1.php>.
- [11] DAVIES, John H. a David R. DAVIES. Earth's surface heat flux. In: *Solid Earth* [online]. 2010, **1**(1). [cit. 2022-03-19]. 5–24. ISSN 1869-9510. Dostupné z: [doi:10.5194/se-1-5-2010](https://doi.org/10.5194/se-1-5-2010).

- [12] WIKIPEDIA. Earth. In: *Wikipedia*. [online]. 2022-03-17 [cit. 2022-03-19]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Earth&oldid=1077698861>.
- [13] OUR WORLD IN DATA. Global direct primary energy consumption. In: *Our World in Data*. [online]. 2020-08-10 [cit. 2022-03-19]. Dostupné z: <https://ourworldindata.org/grapher/global-primary-energy>.
- [14] AFEWORK, Bethel a kol. Earth's energy flow. In: *Energy Education*. [online]. 2021-09-27 [cit. 2022-03-19]. Dostupné z: https://energyeducation.ca/encyclopedia/Earth%27s_energy_flow.
- [15] WIKIPEDIA. Greenhouse effect. In: *Wikipedia*. [online]. 2022-03-03 [cit. 2022-03-20]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Greenhouse_effect&oldid=1075053153.
- [16] FONDRIEST ENVIRONMENTAL. Solar Radiation & Photosynthetically Active Radiation. In: *Fondriest Environmental Learning Center*. [online]. 2014-03-21 [cit. 2022-03-20]. Dostupné z: <https://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/weather/photosynthetically-active-radiation/>.
- [17] DENCHAK, Melissa. Greenhouse Effect 101. In: *NRDC*. [online]. 2019-07-16 [cit. 2022-06-01]. Dostupné z: <https://www.nrdc.org/stories/greenhouse-effect-101>.
- [18] SPARKES, Robert. US Government review of climate change. In: *Defrosting the Freezer*. [online]. 2014-05-07 [cit. 2022-06-01]. Dostupné z: <https://www.defrostingthefreezer.co.uk/us-government-review-of-climate-change/>.
- [19] DEPARTMENT OF EARTH & CLIMATE SCIENCE. *Atmospheric Composition*. [online]. [cit. 2022-03-20]. Dostupné z: <http://tornado.sfsu.edu/geosciences/classes/m201/Atmosphere/AtmosphericComposition.html>.
- [20] WIKIPEDIA. Global warming potential. In: *Wikipedia*. [online]. 2022-05-28 [cit. 2022-06-01]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Global_warming_potential&oldid=1090213298.
- [21] FÖRSTER, Stanley, Judith ROSENOW a Martin LINDNER. *A toolchain for optimizing trajectories under real weather conditions and realistic flight performance*. Conference Greener Aviation. Brusel: Greener Aviation, 2016.
- [22] US EPA. Sources of Greenhouse Gas Emissions. In: *US EPA*. [online]. 2022-04-14 [cit. 2022-03-13]. Dostupné z: <https://www.epa.gov/ghgemissions/sources-greenhouse-gas-emissions>.
- [23] SHAHID, Aleezeh. Relevance of SF6 in Switchgear and its Contribution to Climate Change. In: *Power Technology Research*. [online]. 2020-04-23

- [cit. 2022-06-02]. Dostupné z: <https://powertechresearch.com/relevance-of-sf6-in-switchgear-and-its-contribution-to-climate-change-copy/>.
- [24] WIKIPEDIA. Fluorid sírový. In: *Wikipedia*. [online]. 2021-09-25 [cit. 2022-06-02]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Fluorid_s%C3%ADrov%C3%BD&oldid=20499041.
- [25] US EPA. Overview of Greenhouse Gases. In: *US EPA*. [online]. 2015-12-23 [cit. 2022-06-02]. Dostupné z: <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases>.
- [26] US EPA. Climate Change Indicators: Greenhouse Gases. In: *US EPA*. [online]. 2015-12-16 [cit. 2022-06-02]. Dostupné z: <https://www.epa.gov/climate-indicators/greenhouse-gases>.
- [27] JAWAD, Zeinab A. *Membrane Technology for CO2 Sequestration*. B.m.: CRC Press, 2019. ISBN 978-1-351-38080-5.
- [28] AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. Water Vapor and Climate Change. In: *American Chemical Society*. [online]. 2022 [cit. 2022-06-02]. Dostupné z: <https://www.acs.org/content/acs/en/climatescience/climatesciencenarratives/its-water-vapor-not-the-co2.html>.
- [29] TYLER, David R., Chantal G. BALESSENT a Alexander J. KENDALL. Nitrogen Activation. In: Jan REEDIJK a Kenneth POEPELMEIER, ed. *Comprehensive Inorganic Chemistry II*. [online]. Amsterdam: Elsevier, 2013 [cit. 2022-06-02]. 525–552. ISBN 978-0-08-096529-1. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-097774-4.00822-6.
- [30] LEIGH, G. Jeffery. *Nitrogen Fixation at the Millennium*. B.m.: Elsevier, 2002. ISBN 978-0-08-053757-3.
- [31] ANDREOVSKÝ, Jan. *Spalování paliv. Kotle*. [online]. [cit. 2022-06-13]. Dostupné z: http://www.ekomonitor.cz/sites/default/files/obrazky/seminare/ovzduši/seminar_2/8_dil_4_andreovsky.pdf.
- [32] SAILORDOTORG. Energy Sources and the Environment. In: *General Chemistry: Principles, Patterns, and Applications*. [online]. [cit. 2022-06-13]. Dostupné z: https://saylordotorg.github.io/text_general-chemistry-principles-patterns-and-applications-v1.0/s09-05-energy-sources-and-the-environ.html.
- [33] ABATZOGLOU, Nicolas a Steve BOIVIN. A review of biogas purification processes. In: *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. [online]. 2009, 3(1). [cit. 2022-06-13]. 42–71. ISSN 1932-1031. Dostupné z: doi:10.1002/bbb.117.
- [34] BUŠTA, Karel a Zdeněk WAGNER. Oxid uhličitý a možnosti jeho využití I. In: *TZB-info*. [online]. 2012-04-16 [cit. 2022-06-18]. Dostupné z: <https://oze.tzb-info.cz/8492-oxid-uhlicity-a-moznosti-jeho-vyuziti-i>.

- [35] DAI, Zhongde, Luca ANSALONI a Liyuan DENG. Precombustion CO₂ Capture in Polymeric Hollow Fiber Membrane Contactors Using Ionic Liquids: Porous Membrane versus Nonporous Composite Membrane. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. [online]. 2016, **55**(20). [cit. 2022-06-18]. 5983–5992. ISSN 0888-5885, 1520-5045. Dostupné z: doi:10.1021/acs.iecr.6b01247.
- [36] MERKEL, Tim C. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes. In: *Journal of Membrane Science*. [online]. 2010, **356**(1–2). [cit. 2022-06-19]. 126–139. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2009.10.041.
- [37] YANG, Hongjun, Shuanshi FAN, Xuemei LANG, Yanhong WANG a Jianghua NIE. Economic Comparison of Three Gas Separation Technologies for CO₂ Capture from Power Plant Flue Gas. In: *Chinese Journal of Chemical Engineering*. [online]. 2011, **19**(4). [cit. 2022-03-13]. 615–620. Dostupné z: doi:10.1016/S1004-9541(11)60031-1
- [38] LEMMONS, Richard. Postcombustion capture systems 331: Introduction. Geological Storage. In: *Climate Policy Watcher*. [online]. 2022-06-04 [cit. 2022-06-14]. Dostupné z: <https://www.climate-policy-watcher.org/geological-storage/postcombustion-capture-systems-331-introduction.html>.
- [39] AARON, Douglas a Costas TSOURIS. Separation of CO₂ from Flue Gas: A Review. In: *Separation Science and Technology*. [online]. 2005, **40**(1–3). [cit. 2022-06-14]. 321–348. ISSN 0149-6395, 1520-5754. Dostupné z: doi:10.1081/SS-200042244.
- [40] BAKER, Richard W. a Bee Ting LOW. Gas Separation Membrane Materials: A Perspective. In: *Macromolecules*. [online]. 2014, **47**(20). [cit. 2022-06-14]. 6999–7013. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma501488s.
- [41] CHUAH, Chong Yang, Kyunam KIM, Junghyun LEE, Dong-Yeun KOH a Tae-Hyun BAE. CO₂ Absorption Using Membrane Contactors: Recent Progress and Future Perspective. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. [online]. 2020, **59**(15). [cit. 2022-06-14]. 6773–6794. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/acs.iecr.9b05439.
- [42] DEMONTIGNY, David, Paitoon TONTIWACHWUTHIKUL a Amit CHAKMA. Using polypropylene and polytetrafluoroethylene membranes in a membrane contactor for CO₂ absorption. In: *Journal of Membrane Science*. [online]. 2006, **277**(1). [cit. 2022-06-14]. 99–107. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2005.10.024.
- [43] PALATÝ, Zdeněk. *Membránové procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2012. ISBN 978-80-7080-808-5.
- [44] MULDER, Marcel. *Basic principles of membrane technology*. Enschede: Springer Dordrecht, 1991. ISBN 978-0-7923-0979-6.
- [45] KOLÁČNÝ, Josef. Membránová separace CO₂ z emisních plynů. Diplomová práce [online]. 2020 [cit. 2022-06-22]. Dostupné

z: https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/89608/F2-DP-2020-Kolacny-Josef-DP%20Kolacny%20Josef_final.pdf?sequence=-1&isAllowed=y.

- [46] PETRUSOVÁ, Zuzana. *Membránové separace*. [online]. [cit. 2022-06-20]. Ústí nad Labem: Univerzita J. E. Purkyně Ústí nad Labem. Dostupné z: https://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/MembranoveSeparace_petrusova2020.pdf.
- [47] ARAÚJO, Tiago, Gabriel BERNARDO a Adélio MENDES. Cellulose-Based Carbon Molecular Sieve Membranes for Gas Separation: A Review. In: *Molecules*. [online]. 2020, **25**. [cit. 2022-06-20]. 3532. Dostupné z: doi:10.3390/molecules25153532.
- [48] COMESAÑA-GÁNDARA, Bibiana, Jie CHEN, C. Grazia BEZZU, Mariolino CARTA, Ian ROSE, Maria-Chiara FERRARI, Elisa ESPOSITO, Alessio FUOCO, Johannes C. JANSEN a Neil B. MCKEOWN. Redefining the Robeson upper bounds for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separations using a series of ultrapermeable benzotriptycene-based polymers of intrinsic microporosity. In: *Energy & Environmental Science*. [online]. 2019, **12**(9). [cit. 2022-06-20]. 2733–2740. Dostupné z: doi:10.1039/C9EE01384A.
- [49] SEPARATION PROCESSES. *Membrane Cascade for High Stage Cut*. [online]. 2022 [cit. 2022-06-22]. Dostupné z: http://www.separationprocesses.com/Membrane/MT_Chp04e.htm.
- [50] SEGHMAN, Petr, Lukáš KRÁTKÝ a Tomáš JIROUT. Effect of membrane separation process conditions on the recovery of syngas components. In: *Acta Polytechnica*. [online]. 2022, **62**(3). [cit. 2022-06-22]. 394–399. ISSN 1805-2363. Dostupné z: doi:10.14311/AP.2022.62.0394.
- [51] GRASMEDER, John. Polymer Crystallinity – HPP Explained (part 3). In: *Victrex*. [online]. 2017-10-20 [cit. 2022-06-21]. Dostupné z: <https://www.victrex.com/en/blog/2017/polymer-crystallinity-hpp-explained-part-3>.
- [52] MEMBRANES & SUSTAINABLE DESALINATION RESEARCH GROUP. Projects. In: *MSDR*. [online]. 2022 [cit. 2022-06-26]. Dostupné z: <http://www.sustainable-desalination.net/research/projects/>.
- [53] LI, Shiguang a Chinbay Q. FAN. High-Flux SAPO-34 Membrane for CO₂/N₂ Separation. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. [online]. 2010, **49**(9). [cit. 2022-06-26]. 4399–4404. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/ie902082f.
- [54] SAZALI, N., W. N. W. SALLEH, Nik A. H. M. NORDIN a Ahmad F. ISMAIL. Matrimid-based carbon tubular membrane: Effect of carbonization environment. In: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. [online]. 2015, **32**. [cit. 2022-06-26]. 167–171. ISSN 1226-086X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jiec.2015.08.014.
- [55] CHUAH Chong Y., Junghyun LEE, Yueping BAO, Juha SONG a Tae-Hyun BAE. High-performance porous carbon-zeolite mixed-matrix membranes for

- CO₂/N₂ separation. In: *Journal of Membrane Science*. [online]. 2021, **622**. [cit. 2022-06-26]. 119031. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2020.119031.
- [56] LEI, Linfeng, Fengjiao PAN, Arne LINDBRÅTHEN, Xiangping ZHANG, Magne HILLESTAD, Yi NIE, Lu BAI, Xuezhong HE a Michael D. GUIVER. Carbon hollow fiber membranes for a molecular sieve with precise-cutoff ultramicropores for superior hydrogen separation. In: *Nature Communications*. [online]. 2021, **12**(1). [cit. 2022-06-26]. 1–9. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/s41467-020-20628-9.
- [57] WALL, Yuliya, Gerd BRAUN, Nadine KALTENBORN, Ingolf VOIGT a Gerd BRUNNER. Separation of CO₂/N₂ by Means of a Carbon Membrane. In: *Chemical Engineering & Technology*. [online]. 2012, **35**(3). [cit. 2022-06-26]. 508–512. ISSN 1521-4125. Dostupné z: doi:10.1002/ceat.201100433.
- [58] MENG, Lingbo, Xiaoqin ZOU, Shukun GUO, Heping MA, Yongnan ZHAO a Guangshan ZHU. Self-Supported Fibrous Porous Aromatic Membranes for Efficient CO₂/N₂ Separations. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. [online]. 2015, **7**(28). [cit. 2022-06-26]. 15561–15569. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.5b04148.
- [59] THANKAMONY, Roshni L., Xiang LI, Swapan K. DAS, Mayur M. OSTWAL a Zhiping LAI. Porous covalent triazine piperazine polymer (CTPP)/PEBAX mixed matrix membranes for CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ separations. In: *Journal of Membrane Science*. [online]. 2019, **591**. [cit. 2022-06-27]. 117348. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2019.117348.
- [60] SHAN, Meixia, Qingzhong XUE, Nuannuan JING, Cuicui LING, Teng ZHANG, Zifeng YAN a Jingtang ZHENG. Influence of chemical functionalization on the CO₂/N₂ separation performance of porous graphene membranes. In: *Nanoscale*. [online]. 2012, **4**(17). [cit. 2022-06-27]. 5477–5482. ISSN 2040-3372. Dostupné z: doi:10.1039/C2NR31402A.
- [61] WU Tiantian, Qingzhong XUE, Cuicui LING, Meixia SHAN, Zilong LIU, Yehan TAO a Xiaofang LI. Fluorine-Modified Porous Graphene as Membrane for CO₂/N₂ Separation: Molecular Dynamic and First-Principles Simulations. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. [online]. 2014, **118**(14). [cit. 2022-06-27]. 7369–7376. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp4096776>.
- [62] TIAN, Ziqi, Sheng DAI a De-en JIANG. Expanded Porphyrins as Two-Dimensional Porous Membranes for CO₂ Separation. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2015, **7**(23). [cit. 2022-06-27]. 13073–13079. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.5b03275.
- [63] POWELL, Clem E. a Greg G. QIAO. Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases. In: *Journal of Membrane Science*. [online]. 2006, **279**(1–2). [cit. 2022-06-27]. 1–49. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2005.12.062.
- [64] HRTUS, Daniel J. *Experimental Testing of CO₂ Separation from Glue Gas by Gas Membrane Processes*. [online]. Master's theses. 2021 [cit. 2022-03-13]. Praha:

- ČVUT. Dostupné z: <https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/96825/F2-DP-2021-Hrtus-Daniel%20Jakub-EXPERIMENTAL%20TESTING%20OF%20CO2%20SEPARATION%20FROM%20FLUE%20GAS%20BY%20GAS%20MEMBRANE%20PROCESSES.pdf?sequence=-1&isAllowed=y>.
- [65] MEMBRAIN. *Operační manuál. Laboratorní jednotka membránové separace směsi plynů Ralex GSU-LAB-200*. [online] Praha: Membránové Inovační Centrum, 2019. [cit. 2022-03-13]. Dostupné z: <https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/89608/F2-DP-2020-Kolacny-Josef-priloha-Operacni%20manual%20laboratorni%20jednotky%20separace%20plynu.pdf?sequence=-1&isAllowed=y>.
- [66] KRÁTKÝ, Lukáš, Josef KOLAČNÝ a Radek ŠULC. Experimental Study on CO₂ Membrane Separation from Flue Gas. In: *Chemical Engineering Transactions*. [online]. 2021, **86**. [cit. 2022-03-13]. 1075–1080. ISSN 2283-9216. Dostupné z: doi:10.3303/CET2186180.
- [67] MEMBRAIN. *Nabídka č. QUO-02432-C3G2R9_2 Membránový modul P2*. [online]. 2021-02-02 [cit. 2022-03-13]. Praha: MemBrain.
- [68] MANNAN, Hafiz A., Hilmi MUKHTAR, Thanabalan MURUGESAN, Rizwan NASIR, Dzeti F. MOHSHIM a Asim MUSHTAQ. Recent Applications of Polymer Blends in Gas Separation Membranes. In: *Chemical Engineering & Technology*. [online]. 2013, **36**(11). [cit. 2022-03-13]. 1838–1846. ISSN 1521-4125. Dostupné z: doi:10.1002/ceat.201300342.
- [69] WANG, Dongliang, K. LI a W. K. TEO. Preparation and characterization of polyetherimide asymmetric hollow fiber membranes for gas separation. In: *Journal of Membrane Science*. [online]. 1998, **138**(2). [cit. 2022-03-13]. 193–201. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/S0376-7388(97)00229-9.
- [70] LABOUTKA, Karel a Tomáš SUCHÁNEK. Fyzikální vlastnosti vybraných plynů a par. In: *TZB-info*. [online]. 2022 [cit. 2022-07-17]. Dostupné z: <https://www.tzb-info.cz/tabulky-a-vypocty/8-fyzikalni-vlastnosti-vybranych-plynu-a-par>.
- [71] ŠÍPEK, Milan. *Membránové dělení plynů a par*. Praha: VŠCHT, 2014. ISBN 978-80-7080-864-1.
- [72] ROBESON, Lloyd M. The upper bound revisited. In: *Journal of Membrane Science* [online]. 2008, **320**(1). [cit. 2022-07-17]. 390–400. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2008.04.030.
- [73] TZB-INFO. Složení atmosferického vzduchu. In: *TZB-info*. [online]. 2022 [cit. 2022-07-18]. Dostupné z: <https://www.tzb-info.cz/tabulky-a-vypocty/74-slozeni-atmosferickeho-vzduchu>.
- [74] XIAO, Wu, Pei GAO, Yan DAI, Xuehua RUAN, Xiaobin JIANG, Xuemei WU, Yuanxin FANG a Gaohong HE. Efficiency Separation Process of H₂/CO₂/CH₄ Mixtures by a Hollow Fiber Dual Membrane Separator. In: *Processes*. [online].

2020, **8**(5). [cit. 2022-07-18]. 560. ISSN 2227-9717. Dostupné z: doi:10.3390/pr8050560.

- [75] HE, Zhou a Kean WANG. The 'ideal selectivity' vs 'true selectivity' for permeation of gas mixture in nanoporous membranes. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. [online]. 2018, **323**. [cit. 2022-07-18]. 012002. ISSN 1757-899X. Dostupné z: doi:10.1088/1757-899X/323/1/012002.

7. Seznam obrázků

Obr. 1. Sloučeniny s významným stavebním prvkem – uhlíkem	12
Obr. 2. Schéma skleníkového efektu	14
Obr. 3. Vlnové délky (nad viditelným spektrem) absorbované plyny H ₂ O a CO ₂	15
Obr. 4. Sluneční spektrum před a po průchodu atmosférou	16
Obr. 5. Porovnání průběhu průměrných teplot bez vlivu a ovlivněného člověkem	16
Obr. 6. Fázový diagram CO ₂	19
Obr. 7. Cyklus dusíku	20
Obr. 8. Příklad struktury uhlí	21
Obr. 9. Způsoby zacházení s CO ₂	23
Obr. 10. Umístění separace CO ₂ ze spalin v rámci technologie	24
Obr. 11. GAM Contactor	26
Obr. 12. Princip membránové separace	28
Obr. 13. Robesonův diagram směsi O ₂ /N ₂	32
Obr. 14. Symetrické membrány	34
Obr. 15. Krystalinita polymeru	35
Obr. 16. Fáze polymeru s teplotou skelného přechodu.....	36
Obr. 17. Řez porézní membránou	36
Obr. 18. Membrána typu c-CMSM, celulózová membrána typu CMSM	39
Obr. 19. Robesonův diagram CO ₂ /N ₂ CMSM.....	39
Obr. 20. Molekulární porozita polymeru PAF-56P	40
Obr. 21. Schéma membránového modulu.....	43
Obr. 22. Deskový, Trubkový, Spirálně vinutý modul	44
Obr. 23. Konfigurace kapilárního modulu, jedna z variant pro separaci plynů.....	44
Obr. 24. Porovnání základních zapojení modulů, schéma dvoustupňové separace.....	46
Obr. 25. Porovnání typových membrán při separaci spalin příslušná optimalizace	47
Obr. 26. Membránová jednotka	48
Obr. 27. Horní náhled na jednotku	51
Obr. 28. Boční náhled na jednotku – čelo s kohouty a analyzátozem.....	51
Obr. 29. Boční náhled na jednotku – strana vstupů a výstupů.....	52
Obr. 30. PLC displej jednotky	52
Obr. 31. Technologické schéma jednotky	54
Obr. 32. Schéma zapojení modulu v termostatickém boxu	54
Obr. 33. Závislost toku transportovaných čistých plynů na tlakové diferenci.....	62
Obr. 34. Závislost výtěžku na tlakovém spádu a toku nástřiku	63
Obr. 35. Závislost permeance na tlakovém spádu čistých plynů při různém průtoku. ...	64
Obr. 36. Závislosti permeance CO ₂ v měřeném materiálu na tlakovém spádu	65
Obr. 37. Robesonův diagram CO ₂ /N ₂	65
Obr. 38. Program pro míchání směsi	69
Obr. 39. Průměrné selektivity jednotlivých měření při toku nástřiku 150 g/h	72
Obr. 40. Závislost selektivity na stage cut a složení	73
Obr. 41. Závislost selektivity na celk. tlakovém spádu a složení nástřiku	73
Obr. 42. Zjištěné permeance složek při všech tlakových spádech a složeních nástřiku. 74	

Obr. 43. Závislost permeance CO ₂ na spádu parc. tlaku a složení	74
Obr. 44. Závislost výtěžku CO ₂ na celk. tlakovém spádu/stage cut a složení nástřiku ..	75
Obr. 45. Závislost kvality permeátu na výtěžku/stage cut	76
Obr. 46. Průměrné selektivity směsí při různém nástřiku.....	77
Obr. 47. Závislost selektivity směsi v závislosti na stage cut a průtoku nástřiku.....	77
Obr. 48. orvnání změny permeance CO ₂ a O ₂ změnou průtoku.....	78
Obr. 49. Závislost výtěžku CO ₂ na celk. tlakovém spádu a průtoku	78
Obr. 50. Obj. koncentrace CO ₂ v permeátu.....	79
Obr. 51. Permeance CO ₂ a O ₂ v závislosti na stage cut a složení	79
Obr. 52. Robesonův diagram daty a selektivitami dostupných prací	83
Obr. 53. Závislost separačního faktoru na permeabilitě – srovnání	84

8. Seznam tabulek

Tab. 1. Složení atmosféry a vliv na skleníkový efekt	17
Tab. 2. Produkty spalování primárních prvků a příslušné uvolněné teplo	21
Tab. 3. Shrnutí základních plynů, ze kterých je separován CO ₂	22
Tab. 4. Hnací síly někt. membránových procesů.....	29
Tab. 5. Parametry hranice atraktivity od r. 2019	32
Tab. 6. Experimentální separace CO ₂ /N ₂ zeolitickými membránami.....	38
Tab. 7. Vlastnosti někt. CMSM	39
Tab. 8. Vlastnosti membrány PAF-56P/PSF	40
Tab. 9. Vlastnosti membrány CTPP/PEBAX	40
Tab. 10. Separční vlastnosti někt. polymerů	43
Tab. 11. Základní charakteristiky membránových modulů	45
Tab. 12. Seznam komponent odpovídající Obr. 27–29	50
Tab. 13. Provozní limity jednotky	53
Tab. 14. Specifikace modulu	55
Tab. 15. Schéma experimentu.....	58
Tab. 16. Použité plyny	59
Tab. 17. Zjištěné nejistoty naměřených veličin	59
Tab. 18. Naměřené veličiny čistého plynu	60
Tab. 19. Výsledky měření čistých plynů modulem P2_VV4_1b	64
Tab. 20. Naměřené veličiny při měření směsi 15 % obj. CO ₂	66
Tab. 21. Složení vzduchu.....	66
Tab. 22. Proudění plynů.....	67
Tab. 23. Reálná složení měřených směsí	70
Tab. 24. Robesonův index pro celk. tlakové spády	76
Tab. 25. Robesonův index při různém nástřiku	80