



## **Studie k projektu TA03020421**

**zaměřená na výběr nejvhodnější technologie úpravy  
bioplynu na biomethan pro malé výkony zařízení**

**období leden až prosinec 2014**

**Vypracovali:** doc. Ing. Karel Ciahotný, CSc.  
Ing. Veronika Vrbová  
Ing. Kristýna Hádková

## 1. Úvod

Bioplyn je v ČR převážně využíván jako palivo ve spalovacích motorech kogeneračních jednotek, někde i v mikroturbínách a ve Stirlingových motorech; všechna tato zařízení jsou provozována s cílem výroby elektrické energie a tepla. U těchto spotřebičů nejsou nutné složité úpravy bioplynu. Výrobci kogeneračních jednotek kladou požadavky na minimální vlastnosti používaného bioplynu a maximální přípustné koncentrace některých nečistot, které je nutné dodržovat kvůli údržbě motorů a předcházení jejich poškození.

Bioplyn je nasycený vodní parou a obvykle obsahuje některé problematické složky, jako jsou třeba sulfan a další sloučeniny síry, siloxany nebo amoniak. Proto je nutné takto vyrobený bioplyn před použitím v kogeneračních jednotkách a dalších spalovacích zařízeních vyčistit [1].

U většiny bioplynových stanic využívajících bioplyn v kogeneračních jednotkách dochází po větši část roku až ke dvoutřetinovým ztrátám energie, která je v bioplynu obsažená. To je způsobeno ztrátou produkovaného tepla, jehož využití je zejména v letních měsících problematické a bývá obvykle mařeno odváděním do ovzduší. Z tohoto pohledu se jako rozumnější jeví úprava bioplynu na biomethan, která umožňuje dosažení vyšší účinnosti využití energie obsažené v palivu. Tato záležitost je náplní daného projektu TAČR, který je zaměřen na vývoj vhodné technologie úpravy bioplynu na biomethan a jeho následné využití jako paliva pro pohon zemědělské techniky.

Pro úpravu bioplynu na biomethan je k dispozici řada různých technologií pracujících na různých principech. Ne všechny tyto technologie jsou však vhodné pro miniaturizaci na malé výkony zařízení. V roce 2014, který je druhým rokem řešení projektu, byly hlavní výzkumné aktivity projektu zaměřeny na podrobné proměření vybraných technologií úpravy bioplynu na biomethan vhodných pro použití v technologických jednotkách malých výkonů (do 10 Nm<sup>3</sup>/hod) a to jak v laboratorních podmínkách s použitím modelových směsí plynů, tak i v provozních podmínkách s použitím reálného bioplynu.

## 2. Technologie úpravy bioplynu na biomethan

Bioplyn, který se využívá jako palivo pro pohon motorových vozidel, musí být upraven na biomethan takovým způsobem, aby bylo dosaženo vysokého obsahu methanu a tím i vysokého energetického obsahu paliva. Pravidla, která vymezují kvalitu a maximální nebo minimální koncentrace základních složek bioplynu upraveného na biomethan, jsou dána TPG 902 02 (viz tab. I.) [2].

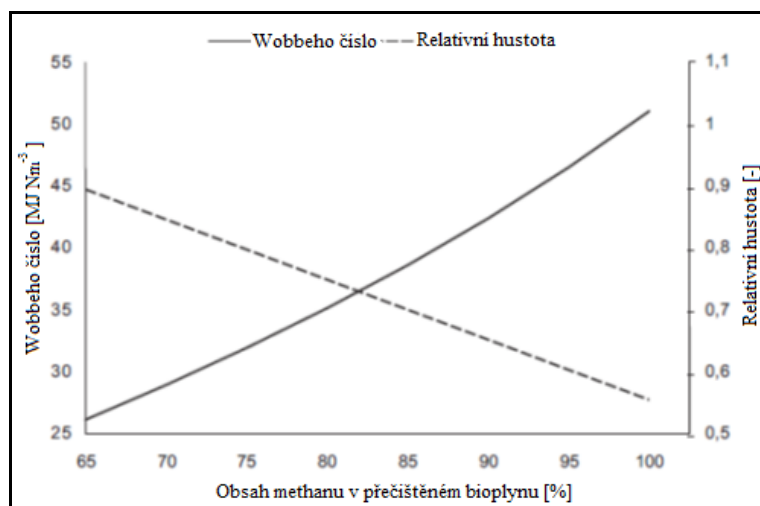
**Tab. I:** Požadavky na složení plyných paliv s vysokým obsahem methanu dle TPG 902 02 [3, 4].

Parametr	Jednotka	Hodnota
Obsah methanu	% mol.	Minimálně 85
Obsah vody vyjádřený jako rosný bod vody	°C	Maximálně teplota okolní zeminy
Obsah uhlovodíků vyjádřených jako rosný bod uhlovodíků	°C	Maximálně teplota okolní zeminy
Obsah ethanu	% mol.	Maximálně 7
Obsah propanu	% mol.	Maximálně 3
Obsah sumy butanů	% mol.	Maximálně 2
Obsah sumy pentanů a vyšších uhlovodíků	% mol.	Maximálně 0,5
Obsah kyslíku	% mol.	Maximálně 0,5
Obsah oxidu uhličitého	% mol.	Maximálně 5
Obsah oxidu uhelnatého	% mol.	Maximálně 3
Obsah dusíku	% mol.	Maximálně 10
Obsah inertů (dusíku a oxidu uhličitého)	% mol.	Maximálně 10
Obsah vodíku	% mol.	Maximálně 2
Celkový obsah síry (bez odorantů), roční průměrná hodnota	mg·m <sup>-3</sup>	Maximálně 30 <sup>1)</sup>
Obsah merkaptanové síry (bez odorantů), roční průměrná hodnota	mg·m <sup>-3</sup>	Maximálně 5 <sup>1)</sup>
Obsah karbonylsulfidu (bez odorantů)	mg·m <sup>-3</sup>	Maximálně 5 <sup>1)</sup>
Obsah sulfanu (bez odorantů), roční průměrná hodnota	mg·m <sup>-3</sup>	Maximálně 6 <sup>1)</sup>
Obsah amoniaku	mg·m <sup>-3</sup>	Nepřítomen
Halogenové sloučeniny	mg·m <sup>-3</sup>	Maximálně 1,5
Organické sloučeniny křemíku	mg·m <sup>-3</sup>	Maximálně 6
Mlha, prach, kondenzáty	-	Nepřítomny <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Referenční podmínky  $t_v = 15 \text{ °C}$ ,  $p_v = 101,325 \text{ kPa}$ .

<sup>2)</sup> Pod pojmem nepřítomny se rozumí odstranění mlhy, prachu a kondenzátů do té míry, aby byl zabezpečen bezproblémový transport plynu v distribuční soustavě a bezproblémový provoz plynových spotřebičů a zařízení.

Hlavní sledované složky bioplynu důležité z hlediska jeho úpravy na biomethan jsou kromě CO<sub>2</sub> také vodní pára, sulfan, siloxany, vyšší uhlovodíky, amoniak a kyslík. Pro zušlechťování bioplynu na biomethan je používáno několik metod pracujících na různých principech. V první stupni dochází k odstranění nežádoucích látek, mezi které patří sulfan, siloxany, amoniak a vodní pára. Po odstranění těchto látek se provádí ve druhém stupni separace oxidu uhličitého z bioplynu, čímž dojde ke snížení relativní hustoty a zvýšení výhřevnosti plynu; tím dojde ke zvýšení Wobbého čísla, které je na těchto parametrech závislé. Závislosti Wobbého čísla a relativní hustoty plynu na obsahu methanu v plynu jsou znázorněny na obr. 1. Produkovaný biomethan obsahuje obvykle 97 – 99 % CH<sub>4</sub> a 1 - 3 % CO<sub>2</sub> a může být dále využit také jako alternativní zemní plyn.



**Obr. 1:** Závislosti Wobbeho čísla a hutnoty plynu na obsahu methanu v bioplynu [5].

Existuje celá řada technologií, které umožňují zvýšit podíl energeticky hodnotného methanu v produkovaném bioplynu, tj. oddělit z něj nežádoucí příměsi. Zejména se jedná o odstranění oxidu uhličitého (v bioplynu je zastoupen v rozmezí 25 - 55 % obj.), vodní páry, sulfanu, amoniaku, vodíku, kyslíku a dusíku, které jsou v bioplynu obsaženy v malých množstvích. U kalového nebo skládkového plynu se pak rovněž vyskytují nežádoucí příměsi na bázi halogenovaných sloučenin nebo organických sloučenin křemíku.

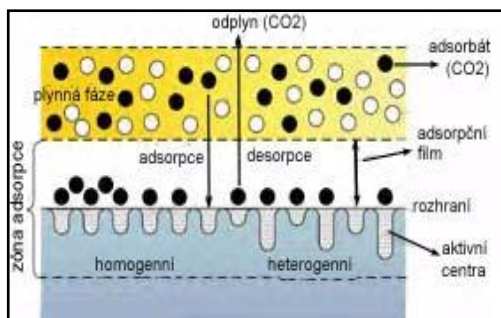
Jednotlivé technologie se liší v principu separace, komplexnosti (některé technologie odstraňují jen určité nežádoucí složky z bioplynu) a robustnosti (výkonu zařízení). Před vlastním oddělováním CO<sub>2</sub> obvykle předchází vycištění surového bioplynu od stopových látek, především síry, která může negativně ovlivňovat další proces obohacování plynu methanem [6].

Pro separaci oxidu uhličitého z bioplynu lze využít čtyři nejvíce rozšířené technologie, mezi něž patří:

- adsorpce – technologie PSA a TSA
- absorpce – chemická a fyzikální vypírka nežádoucích složek bioplynu do různých tekutin
- membránová separace
- kryogenní separace

Při adsorpci se zachycují oddělované molekuly ze směsi plynů na porézních pevných látkách (adsorbentech). Fixace molekul odstraňovaných látek na povrchu adsorbentu většinou probíhá pomocí Van der Waalsových sil.

Adsorpční kapacita pro zachycované látky se dá zvýšit snížením teploty a zvýšením tlaku plynu (resp. parc. tlaku CO<sub>2</sub> a dalších plynných složek odstraňovaných z bioplynu). Vliv teploty na adsorpci je však relativně malý, a proto není nutné i přes vývin tepla (uvolněné adsorpční teplo) během adsorpce adsorbér chladit. Obr. 2 ukazuje průběh adsorpce a desorpce CO<sub>2</sub> na molekulární úrovni. Zároveň uvádí základní pojmy důležité pro oba procesy.



**Obr. 2:** Pojmy a procesy při adsorpci CO<sub>2</sub> z bioplynu [7].

V chemickém průmyslu jsou používány pro čištění a separaci plynů široce rozšířené adsorpční procesy, jako například TSA (Thermal Swing Adsorption), PSA (Pressure Swing Adsorption) a VPSA (Vacuum Pressure Swing Adsorption).

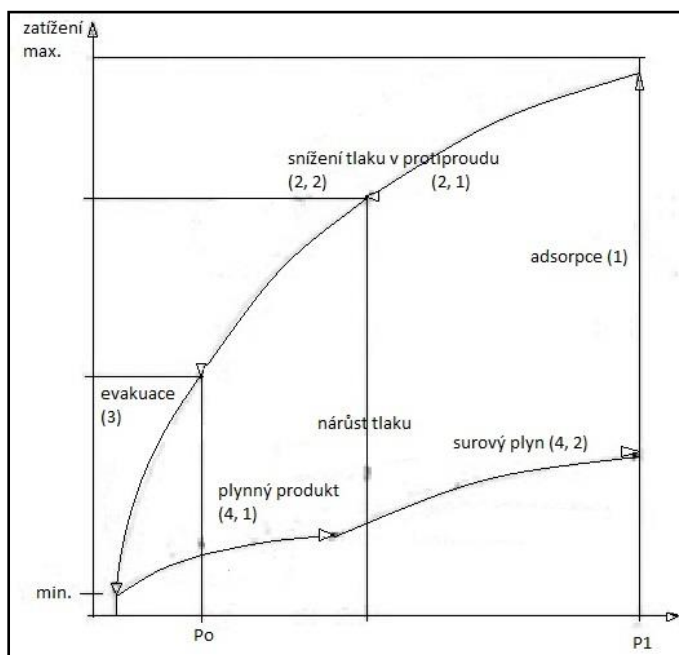
### Technologie PSA

Technologie PSA používá pro separaci  $\text{CO}_2$  z bioplynu přitažlivé síly fyzikální povahy působící mezi vhodným adsorbentem a  $\text{CO}_2$ , má relativně nízké energetické požadavky a nízké provozní náklady ve srovnání s jinými separačními metodami, jako je např. absorpce. Regeneraci lze provádět snížením tlaku plynu v okolí adsorbentu, čímž dojde ke zpětnému uvolnění zachyceného  $\text{CO}_2$ . Takto zregenerovaný adsorbent může být použit v dalším adsorpčním cyklu.

Adsorpce na pevných sorbentech, jako např. na zeolitech nebo na uhlíkatých molekulových sítích, může být selektivní, nebo může dojít k současnému odstranění vody,  $\text{H}_2\text{S}$  a organokřemičitých sloučenin přítomných v bioplynu. Tato technologie dokáže separovat z bioplynu nejen  $\text{CO}_2$ , ale i  $\text{O}_2$  a  $\text{N}_2$ . Obdobná technologie je technologie VPSA, která využívá stejné zařízení, ale pouze s tím rozdílem, že pro desorpci je použito snížení tlaku až na úroveň vakua, které zajišťuje vakuová pumpa [8,9].

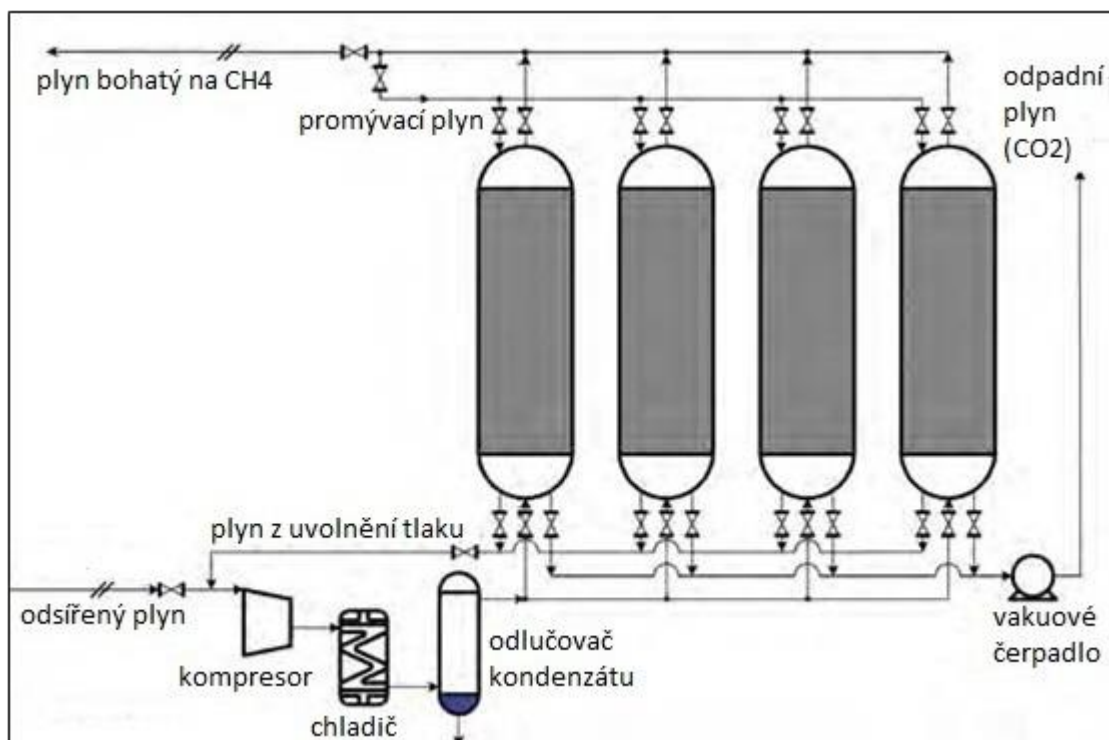
Pracovní cyklus technologie PSA lze rozdělit do čtyř fází, což je znázorněno na obr. 3:

- adsorpce za zvýšeného tlaku (1. fáze)
- desorpce snížením tlaku (odtlakováním) v protiproudu (2. fáze)
- desorpce evakuací (3. fáze)
- zvýšení tlaku surového plynu a produktu (4. fáze)



Obr.3: Základní fáze technologie PSA [7].

Plyn musí být zbaven téměř veškeré síry, protože je nebezpečí vylučování této látky na povrchu adsorbentu, čímž dojde ke snížení aktivní plochy adsorbentu a tím snížení jeho adsorpční kapacity pro  $\text{CO}_2$ . Podle výrobce adsorpčního materiálu (uhlíkaté molekulové síto), firmy CarboTech, je při nízkých koncentracích nežádoucích látek odhadována životnost molekulového síta minimálně deset let [10].



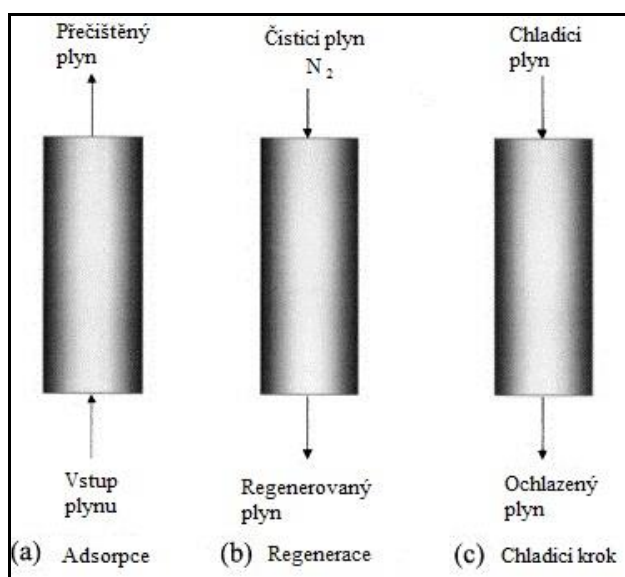
**Obr.4:** Schéma procesu VPSA [7].

Schéma technologie VPSA pro odstranění  $\text{CO}_2$  z bioplynu je znázorněno na obr. 4. Plyn zbavený síry se stlačí na tlak 0,4 – 0,7 MPa bezolejovým kompresorem. Stlačením dojde k ohřátí plynu na teplotu až 170 °C a je nutné ho ochladit, čímž dojde k částečné kondenzaci vodní páry na vodu, která se separuje v odlučovači. Takto upravený plyn proudí do spodní části jednoho z adsorbérů naplněných uhlíkatým molekulovým sítem, kde dojde k zachycení  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  a malého množství  $\text{CH}_4$ . Z horní části adsorbéru odchází plynný produkt, který obsahuje 95 – 98 % methanu. Délka adsorpční fáze adsorbéru je dána jeho velikostí, průtokem plynu, obsahem  $\text{CO}_2$  v plynu a adsorpční kapacitou použitého adsorbentu pro  $\text{CO}_2$  za daných provozních podmínek (teplota, tlak plynu); separace obvykle probíhá do téměř úplného nasycení adsorbentu. Poté je proud plynu přepnut do jiného, zregenerovaného adsorbéru. Tlak, který je v nasyceném adsorbéru, se následně sníží z hodnoty tlaku adsorpce až na tlak okolí, čímž dojde k desorpci  $\text{CO}_2$  i malého množství předtím nasorbovaného methanu. Odpadní plyn tedy obsahuje převážně oxid uhličitý a také malé množství methanu. Adsorbér po snížení tlaku na tlak okolí je evakuován na absolutní tlak 50 až 100 mbar a plyn odsávaný vakuovou pumpou je připojen k odpadnímu plynu. Evakuace se provádí z důvodu zvýšení účinnosti separace  $\text{CO}_2$  z plynné směsi. Adsorbér po evakuaci je plně regenerován, tlak je v adsorbéru následně zvýšen přepuštěním plynu obsaženého v jiném adsorbéru, což snižuje spotřebu energie na kompresi plynu. Poté, co dojde k natlakování regenerovaného adsorbéru na adsorpční tlak, může separační proces v daném adsorbéru pokračovat další fází adsorpce. Z obr. 4 je zřejmé, že pro kontinuální provoz technologie je nutná instalace více adsorbérů vedle sebe. V procesu zušlechťování bioplynu se používají zpravidla čtyři adsorbéry. Pro snížení ztrát methanu a zvýšení jeho obsahu v produkovaném plynu je výhodné provádět dvoustupňovou separaci se surovým bioplynem v prvním stupni a dále pak ještě se získaným produktem z prvního stupně ve druhém stupni. Takto získaný biomethan obsahuje až 98 % methanu. Vznikající odpadní plyn neobsahuje žádný methan a může být vypouštěn do ovzduší [7, 9, 11, 12].

Nevýhodou procesu PSA je nutná komprese plynu na vysoký tlak, což ale v případě použití SNG (Substitute Natural Gas) při jeho vtlačení do sítí zemního plynu nebo v případě použití CNG (Compressed Natural Gas) pro pohon motorových vozidel nevadí, protože plyn by bylo stejně nutné před vstupem do rozvodné sítě nebo před použitím jako palivo ve vozidlech komprimovat [13].

## Technologie TSA

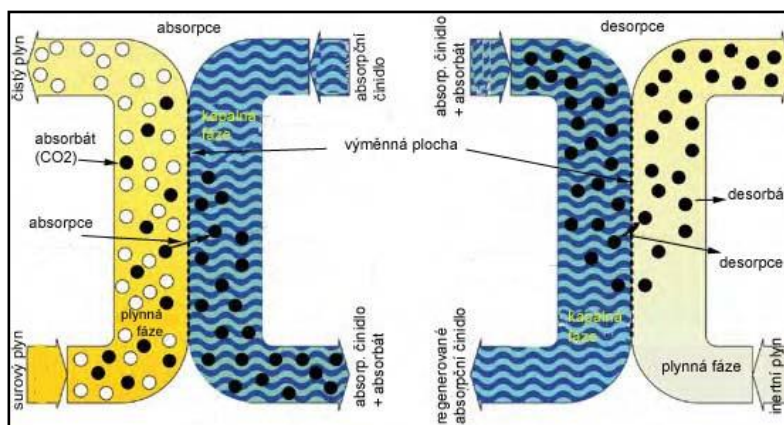
Technologický proces metody TSA se skládá buď ze dvou kroků (adsorpce – regenerace) nebo ze tří kroků (adsorpce – regenerace – chlazení adsorbentu), jak je znázorněno na obr. 5. Adsorpce probíhá za běžných teplot a tlaků a regenerace adsorbentu je prováděna za vysokých teplot protiproudě vodní párou, nebo horkým inertním plynem profukovaným skrz adsorpční lože, nebo v nepřímém dvouplášťovém adsorbéru přívodem teplosměnného média do dvojitého pláště adsorbéru. Teplota při desorpci značně kolísá a závisí především na vlastnostech adsorptivu, adsorbentu a dále také na konkrétních provozních podmínkách. Zpravidla se teplota regenerace pohybuje v rozmezí teplot 120 až 200 °C. Po desorpci je vhodné zařadit krok chlazení zregenerovaného adsorbentu. Plyn proudí adsorbérem obvykle shora dolů, aby se zabránilo vnosu adsorbentu. Ohřev regeneračního plynu probíhá ve spalovacím kotli s výměníkem tepla s ohřevem plamenem nebo v trubkovém výměníku, který využívá jako teplosměnné médium páru, či horký olej. Doporučená teplota pro desorpci CO<sub>2</sub> ze základních typů zeolitů typu A může být až 250 °C. Vysoká teplota regenerace je v tomto případě dána tvorbou povrchových uhlíčanů [14, 15].



Obr.5: Schéma procesu TSA se třemi stupni: adsorpce – regenerace – chlazení [16].

## Absorpční metoda odstraňování CO<sub>2</sub>

Absorpční metody využívají absorpční roztoky na bázi aminů, nebo jiných látek, např. roztoku K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Adsorpce může být buď fyzikální, nebo chemická.



Obr.6: Pojmy a procesy při absorpci CO<sub>2</sub> z bioplynu [7].









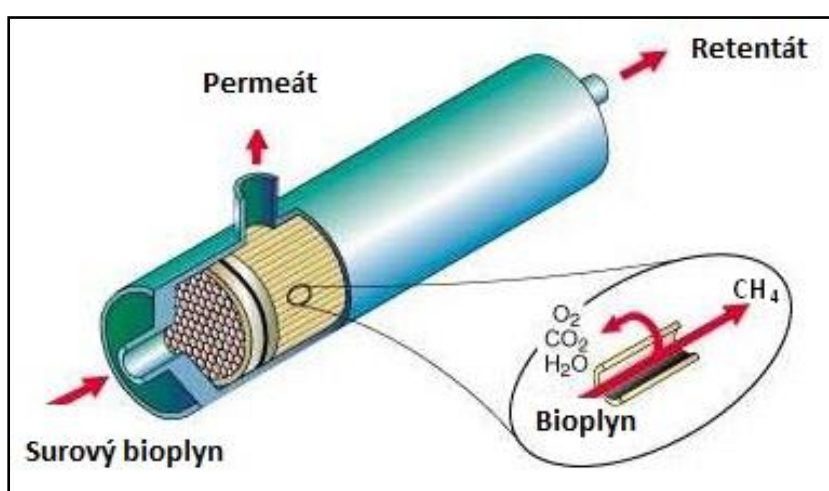
V procesu chemické vypírky probíhá reakce, která je exotermní, a plyn přicházející při přetlaku 50 mbar do zařízení má teplotu 40 až 65 °C. Proto je nutné proud plynu nejprve ochladit. Plyn se v chladiči ochladí na 10 °C a vede se pak na dno absorpční kolony, odkud se odvádí nasycený prací roztok. Stlačený plyn je veden protiproudě s pracím roztokem, který stéká absorpční kolonou. Plyn odchází vrchem kolony a je nasycen vodou. Použitý prací roztok se ze spodní části absorpční kolony vede do desorpční kolony, kde se zahřívá na teplotu nad 100 °C. Dojde k odpaření části vody a zároveň k uvolnění CO<sub>2</sub> z pracího roztoku. Vodní pára se odvádí z horní části desorpční kolony společně s desorbovaným CO<sub>2</sub>. Tato směs je následně oddělena v kondenzační nádobě. Voda se přidá zpět do absorpčního roztoku a oddělený CO<sub>2</sub> odchází jako odpadní plyn. Teplo dodávané do vařáku může být zprostředkováno horkou vodou, vodní parou nebo horkým olejem. Takto vyčištěný bioplyn je nasycen vodou, a proto musí být před dalším použitím vysušen [7, 12].

Bod varu monoethanolaminu je 172 °C, proto zůstává v kapalně fázi po celou dobu procesu a nedochází tak k jeho žádným ztrátám. Výsledný bioplyn obsahuje 96 – 99 % methanu; ztráty methanu jsou nižší než 0,5 % [7].

### Membránová separace

Při použití této technologie jsou směsi plynů separovány prostřednictvím vhodné porézní membrány, která má různou propustnost vzhledem k jednotlivým plynným složkám. Základní parametry porézní membrány jsou velikost, tvar a četnost pórů. Rychlost průtoku jednotlivých složek plynu přes stěnu membrány je závislá na velikosti a tvarech pórů, mezerovitosti vrstvy a na interakcích mezi stěnami pórů a molekulami separovaných složek [21].

Nově se při separaci složek bioplynu používají polymerní membrány ze silikonového kaučuku, nebo acetátu celulózy. Další možností jsou membrány z polyimidu nebo polyetheramidu. Membránová separace je založena na selektivní propustnosti, má vysokou efektivitu, ale obvykle není schopna odolávat agresivním složkám obsaženým v bioplynu. Vysoké ztráty methanu při tomto procesu lze zabránit cirkulací plynu přes membránu nebo použitím více separačních stupňů zapojených v sérii. Velmi slibnou metodou se jeví zakotvené kapalně fáze s iontovými kapalinami do pórů membrány. Výhodou těchto membrán je využití vysokých toků hmoty membránou a jejich velmi vysoká selektivita. Bylo prokázáno, že iontové kapaliny jsou selektivní především pro směs methanu a oxidu uhličitého. Tyto iontové kapaliny jsou však zatím příliš drahé pro průmyslové využití a jejich hygroskopické vlastnosti způsobují, že membrány ve vlhkém prostředí rychle ztrácejí požadované vlastnosti. Avšak jejich velmi nízká chemická reaktivita nezamezuje zanášení membrán nežádoucími látkami, které jsou v bioplynu obsaženy i jen ve stopových množstvích. Kapalně iontové membrány se pro zpracování CO<sub>2</sub> z bioplynu v průmyslové praxi zatím nevyužívají [22].



**Obr.9:** Schéma procesu membránové separace CO<sub>2</sub> z bioplynu [23].

Membrány z acetátu celulózy se používají pro odstranění menších molekul polárního charakteru, oxidu uhličitého a vlhkosti. Surový plyn může být vyčištěn až na 94 % CH<sub>4</sub> v jednom stupni a použitím dvou až tří dalších stupňů může být dosaženo koncentrace methanu 96 % a více. Stopové koncentrace některých látek je nutné odstranit před membránou, např. pomocí filtru s aktivním uhlím.

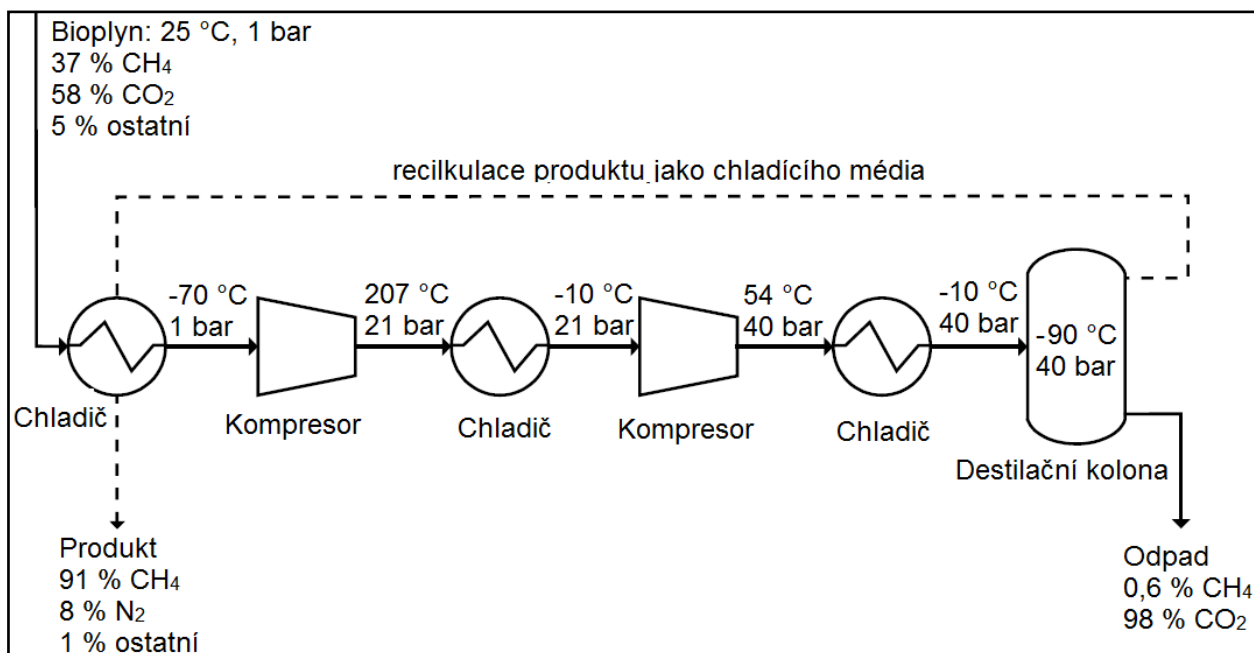
Absorpční membrány s kapalným filmem byly pro zušlechťování bioplynu vyvinuty teprve nedávno. Molekuly z proudu plynu proudícího v jednom směru, které jsou schopny procházet membránou, jsou na druhé straně membrány zachycovány v protiproudu kapaliny. Kapalině je zabráněno proudění do plynu vlivem mírného přetlaku na plynové straně membrány. Tyto membrány pracují za atmosférického tlaku (0,1 MPa) a mají nízké pořizovací náklady. Odstranění CO<sub>2</sub> je velmi efektivní, již v prvním kroku dojde ke zvýšení koncentrace methanu na 96 %. Regeneraci je možno provádět zahřátím kapaliny nasycené CO<sub>2</sub>, kdy dochází k uvolnění čistého CO<sub>2</sub>, který lze dále průmyslově využít [17].

### Kryogenní separace

Tato metoda využívá k separaci CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> různé teploty a tlaky. Methan má za atmosférického tlaku bod varu -161 °C a oxid uhličitý má bod varu -78 °C. Surový bioplyn je stlačen až na 8 MPa, komprese se provádí ve více stupních s chlazením plynu mezi jednotlivými stupni. Takto stlačený plyn musí být předem vysušen, aby nedocházelo ke kondenzaci vody v jednotlivých stupních kompresoru. Suchý a stlačený plyn je ochlazován na teplotu -45 °C, zkondenzovaný CO<sub>2</sub> se odstraní. V dalším kroku dojde k ochlazení plynu na teplotu -55 °C a poté expanduje plyn na tlak 0,8 – 1 MPa v expanzní nádobě, čímž dosáhne teploty -110 °C. Za těchto podmínek je přítomen CO<sub>2</sub> v pevné fázi a plynná fáze obsahuje více než 97 % CH<sub>4</sub>. Plyn obsahující methan je před opuštěním zařízení zahříván [4, 25].

Jedno pilotní zařízení pracující na principu kryogenní separace se nachází v Holandsku, kde je kryogenní separace CO<sub>2</sub> prováděna ve čtyřech krocích. V první fázi je bioplyn stlačen na 1 MPa a následně ochlazen na teplotu -25 °C, tím se v kondenzované formě odstraní vlhkost, sulfan, halogeny a siloxany. V dalším kroku je bioplyn ochlazen na teplotu -55 °C. Při této teplotě dojde ke zkapalnění CO<sub>2</sub>, který je následně odstraněn z plynné směsi a proud plynu je opět ochlazen na -85 °C, při níž se zbylý CO<sub>2</sub> obsažený v plynné fázi vyloučí ve formě pevné fáze. Takto upravený biomethan je dále odorizován a vtlačěn do distribuční sítě [24].

Výhodou tohoto postupu je možnost dalšího zhodnocení zkapalněného CO<sub>2</sub> a vysoká čistota CH<sub>4</sub>, která je 99 %. Pokud se využije i nižších teplot, dochází ke zkapalnění methanu, který může být dále využit jako náhrada za LNG, který má cca 2 x vyšší koncentraci energie na jednotku objemu a jeho využití v dálkové dopravě má velký potenciál. Investiční náklady na tuto technologii jsou srovnatelné s technologií absorpce ve vodní vypírce [4, 25].



Obr.10: Schéma kryogenní separace [25].

### Porovnání metod pro separaci CO<sub>2</sub> z bioplynu

Stručné vyhodnocení jednotlivých technologií používaných pro separaci oxidu uhličitého z bioplynu je v tab. III, kde jsou popsány také výhody a nevýhody jednotlivých procesů.

**Tab. III:** Porovnání technologií na úpravu bioplynu [26].

Proces	Popis technologie	Výhody	Nevýhody
Adsorpce	CO <sub>2</sub> , vyšší C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> , H <sub>2</sub> S, Si-, F-, Cl- složky a zapáchající látky, mohou být odstraněny adsorpcí na aktivním uhlí/uhlíkových molekulových sítích	<ul style="list-style-type: none"> <li>- vysoká kvalita plynu</li> <li>- suchý proces</li> <li>- žádné chemikálie</li> <li>- žádná odpadní voda</li> <li>- částečné odstranění N<sub>2</sub> a O<sub>2</sub></li> <li>- žádné bakteriální znečištění odpadního plynu</li> <li>- ověřená technologie</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- předčištění H<sub>2</sub>S</li> <li>- 3 až 4 adsorpční kolony</li> <li>- kvalita CH<sub>4</sub> není stabilní</li> <li>- složitý proces</li> <li>- vyšší investiční náklady</li> </ul>
Chemická a fyzikální vypírka	CO <sub>2</sub> a H <sub>2</sub> S jsou absorbovány vypíracími prostředky (např. voda, aminy, glykoly, atd.)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- vysoká kvalita plynu</li> <li>- zajímavé investiční náklady</li> <li>- není třeba žádné předčištění</li> <li>- kompaktní proces</li> <li>- ověřená technologie</li> <li>- je možné znovu použít CO<sub>2</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- likvidace odpadní vody</li> <li>- vysoká spotřeba vody</li> </ul>
Membránová separace	Oddělení CO <sub>2</sub> na základě různé propustnosti membránou	<ul style="list-style-type: none"> <li>- suchý proces</li> <li>- žádné chemikálie</li> <li>- nízké mechanické opotřebení</li> <li>- kompaktní proces</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- potřeba předčištění</li> <li>- vyšší ztráty methanu</li> <li>- vysoké investiční náklady</li> <li>- vysoká spotřeba energie</li> <li>- nestabilní dlouhodobé chování</li> </ul>
Kryogenní separace	CO <sub>2</sub> je zkapalňován vysokým tlakem a nízkou teplotou	<ul style="list-style-type: none"> <li>- vysoká kvalita plynu</li> <li>- žádné chemikálie</li> <li>- žádná voda</li> <li>- kompaktní proces</li> <li>- možnost znovu využití CO<sub>2</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- potřeba předčištění</li> <li>- velmi vysoká spotřeba energie</li> <li>- vysoké investiční náklady</li> <li>- složitý proces</li> </ul>

Následující tab. IV popisuje parametry jednotlivých technologií, které je možné použít pro separaci oxidu uhličitého z bioplynu. Jsou zde uvedeny požadavky na kvalitu bioplynu vstupujícího do procesu čištění a způsoby regenerace nasyceného adsorbentu, absorpčního roztoku a membrán.

**Tab. IV:** Obecné parametry nejpoužívanějších technologií pro zušlechťování bioplynu [26].

Princip	Technologie	Způsob regenerace	Předčištění	Pracovní tlak [MPa]	Ztráty methanu [%]
Adsorpce	PSA technologie (separace na molekulových sítích)	Snížením tlaku	Vodní pára, sulfan	0,4 – 0,7	2
Absorpce	Vodní vypírka	Žádná nebo stripování vzduchem	Žádné	0,7 – 1	≤ 2
	Polyethylen glykol	Stripování vzduchem	Vodní pára, sulfan	0,7 – 1	≤ 2
	Monoethanol amin (MEA)	Zahřátí	Sulfan	Atmosférický	≤ 0,1
Membránová separace	Membránová separace	-	Vodní pára, sulfan	0,8 – 1	≥ 10

Porovnání počátečních investičních nákladů technologií na úpravu bioplynu, přepočítaných na 100 m<sup>3</sup> upraveného bioplynu je uvedeno v tab. V.

**Tab. V:** Ekonomické náročnosti nejpoužívanějších technologií pro zušlechťování bioplynu [20, 27].

Metoda	Počáteční investice [\$]	Produkce biomethanu [m <sup>3</sup> /den]	Náklady na úpravu bioplynu [\$/100 m <sup>3</sup> ]
PSA	2 390 000	11 330	7,840
Vodní vypírka	2 130 000	22 850	1,350
Membránová separace	1 030 000	1,02·10 <sup>6</sup>	0,095
Selexol	5 510 000	3,05·10 <sup>6</sup>	0,128

### 3. Výběr technologií vhodných pro miniaturizaci

Ne všechny z výše uvedených technologií je vhodné provozovat v zařízeních malých výkonů (do 10 Nm<sup>3</sup>/hod produkovaného biomethanu). Pro použití v jednotkách nejmenších výkonů jsou vhodné především jednoduché technologie, kde s poklesem výkonu zařízení klesají více také investiční náklady na pořízení technologie, než u složitých technologií s komplikovaným zařízením. Důležité je také zajištění přijatelných nákladů na provoz technologie. S ohledem k těmto předpokladům byly k bližšímu prozkoumání vybrány dvě relativně jednoduché technologie, které nepoužívají k oddělení CO<sub>2</sub> z bioplynu žádné pomocné chemikálie, a to adsorpční technologie (PSA, VPSA) a technologie membránové separace. Obě tyto technologie se vyznačují relativně jednoduchým zařízením, které je možné bez problémů a technických rizik miniaturizovat na malé výkony a přijatelnými investičními i provozními náklady zařízení malých výkonů. Od bližšího zkoumání dalších technologií (absorpční vypírka, kryogenní separace) bylo z důvodu jejich poměrně vysoké složitosti upuštěno.

### 4. Použité postupy zkoumání technologií vybraných k miniaturizaci

Pro podrobný laboratorní průzkum vybraných technologií s použitím modelových směsí plynů i jejich následné zkoumání v provozních podmínkách s použitím reálného bioplynu byly vybrány technologie PSA (VPSA) a technologie membránové separace CO<sub>2</sub> z bioplynu.

#### 4.1. Adsorpční technologie odstraňování CO<sub>2</sub> z bioplynu

Na základě literárních údajů bylo pro experimenty vybráno 10 komerčně dostupných adsorpčních materiálů s různými adsorpčními vlastnostmi a schopnostmi; z toho byly čtyři druhy uhlíkatých molekulových sít určených pro speciálně separaci oxidu uhličitého ze směsi plynů.

##### *Adsorbenty vybrané k testování*

**Envisorb B+** je kombinovaný adsorbent, který je tvořený z více než 85 % hm. SiO<sub>2</sub> a z minimálně 10 % hm. aktivního uhlím. Tento adsorpční materiál je dodáván firmou Engelhard Process GmbH ve formě černých kuliček o průměru 2 – 5 mm.

**Molekulové síto 13 X** je syntetický zeolit; jeho složení v bezvodém stavu bylo měřeno metodou rentgenové fluorescence. Na základě výsledků této analýzy je možné odvodit následující složení adsorbentu: Na<sub>2</sub>O•0,1 MgO•3SiO<sub>2</sub>•3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Je dodáván firmou Sigma – Aldrich ve formě kuliček o průměru 4 – 8 mm.

**Tamis moleculaires** je syntetické molekulové síto. Složení bezvodého vzorku je: Na<sub>2</sub>O•2CaO•7SiO<sub>2</sub>•7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Je dodáván firmou Caldic ve formě světlých extrudovaných válečků o průměru 1,6 mm a délce cca 5 mm.

**Calsit** syntetický zeolit, který má v bezvodém stavu složení CaO•Na<sub>2</sub>O•2SiO<sub>2</sub>•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tento sorbent je vyráběn firmou Slovnaft - VURUP ve formě světlých válečků o průměru 3 mm a délce do 10 mm.

**Aktivní uhlí C 46** je dodáváno firmou Silcarbon Aktivkohle; vyrobeno je z kokosových skořápek a dodáváno ve formě malých kousků.

**Aktivní uhlí K 48** je dodáváno stejnou firmou, jako aktivní uhlí C 46. Jedná se rovněž o kusové aktivní uhlí vyrobené z kokosových skořápek.

K testování byla dále použita uhlíková molekulová síta (CMS). Jsou vyráběna firmami CarboTech (Německo) a Dalian Haixin Chemical Industrial (Čína) ve formě válečků.

Pro měření byly použity 4 druhy uhlíkových molekulových sít:

- **CMS – F (2,2 - 2,25)** a **CMS F (2,3 - 2,35)** – dodavatel CarboTech;
- **CMS – CT350** – dodavatel CarboTech;
- **CMS – 3K** – dodavatel Dalian Haixin Chemical Industrial, Čína.

Základní vlastnosti adsorbentů vybraných k testování jsou uvedeny v tabulce VI.



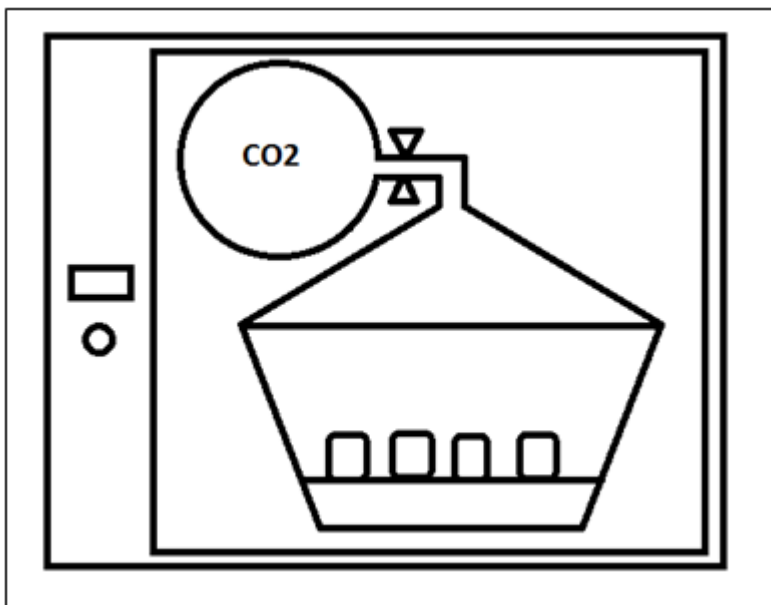
**Tab VI:** Základní vlastnosti adsorbentů vybraných k testování

Adsorpční materiál	Druh	Tvar	BET povrch [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	Celkový objem pórů [ml·g <sup>-1</sup> ]
Envisorb B+	Kombinovaný adsorbent z aktivního uhlí a silikagelu	Kuličky	723	0,8523
Molekulové síto 13X	Zeolitické molekulové síto	Kuličky	532	0,3461
Tamis moleculaires	Zeolitické molekulové síto	Válečky	318	0,2174
Calsit	Zeolitické molekulové síto	Válečky	332	0,2139
C 46	Aktivní uhlí	Nepravidelné tvary	1258	0,5886
K 48	Aktivní uhlí	Nepravidelné tvary	1055	0,5012
CMS – F (2,2 - 2,25)	Uhlíkaté molekulové síto	Válečky	1,8*	0,0037*
CMS – F (2,3 - 2,35)	Uhlíkaté molekulové síto	Válečky	0,7*	0,0027*
CMS CT350	Uhlíkaté molekulové síto	Válečky	4,7*	0,0075*
CMS – 3K	Uhlíkaté molekulové síto	Válečky	4,2*	0,0060*

\* použítá metoda není vhodná pro testování těchto materiálů, uvedené výsledky neodpovídají skutečnosti

#### Testování maximální sorpční kapacity vybraných adsorbentů pro CO<sub>2</sub>

V laboratorním měřítku byly statickou gravimetrickou metodou proměřeny maximální adsorpční kapacity vybraných adsorbentů pro CO<sub>2</sub>. Měření probíhalo v temperovacím boxu s přesně nastavenou konstantní teplotou 30 °C. Jedná se o termobox bez nucené cirkulace vzduchu v komoře, která je izolována od okolí, a tím je dosahováno průměrné prostorové odchylky teploty 0,1 °C. Vnitřní dveře nerezové komory jsou skleněné a mikroprocesorový regulátor umožňuje temperování od +5 °C nad teplotou okolí do +99,9 °C s krokem nastavení teploty po 0,1 °C. Tento termobox umožňuje testování více vzorků adsorbentů najednou za stejných podmínek. Vzorky adsorbentů byly před měřením regenerovány v sušárně při teplotě 150 °C po dobu 4 hodin. Poté byly adsorbenty naváženy do váženek s víčkem, víčka byla odstraněna a váženky vloženy do exsikátoru. Celý exsikátor byl evakuován vakuovou pumpou a následně byl na něj připojen plastový vak naplněný čistým oxidem uhličitým. Adsorbenty byly ponechány v prostředí čistého CO<sub>2</sub> po určitou dobu. Vážení adsorbentů po určité době bylo prováděno opět s příslušnými víčky a probíhalo až do dosažení konstantní hmotnosti vzorků. Schéma měření maximálního stupně nasycení adsorbentů při jejich saturaci CO<sub>2</sub> v temperovacím boxu znázorňuje obr. 11.



**Obr. 11:** Znárodnění temperovacího boxu pro měření maximální adsorpční kapacity testovaných adsorbentů pro CO<sub>2</sub>.

Získané výsledky měření maximálních sorpčních kapacit vybraných adsorbentů pro CO<sub>2</sub> jsou uvedeny v tab. VII. a tab. VIII.

**Tab. VII:** Maximální sorpční kapacity vybraných adsorbentů pro CO<sub>2</sub>

Adsorpční materiál	Adsorpční kapacity pro jednotlivé adsorbenty [% hm.]					
	Envisorb B+	Molekulové síto 13X	Tamis moleculaires	Calsit	C 46	K 48
Naadsorbované množství CO <sub>2</sub> [% hm.]	2,37	8,18	6,97	6,83	7,76	8,07

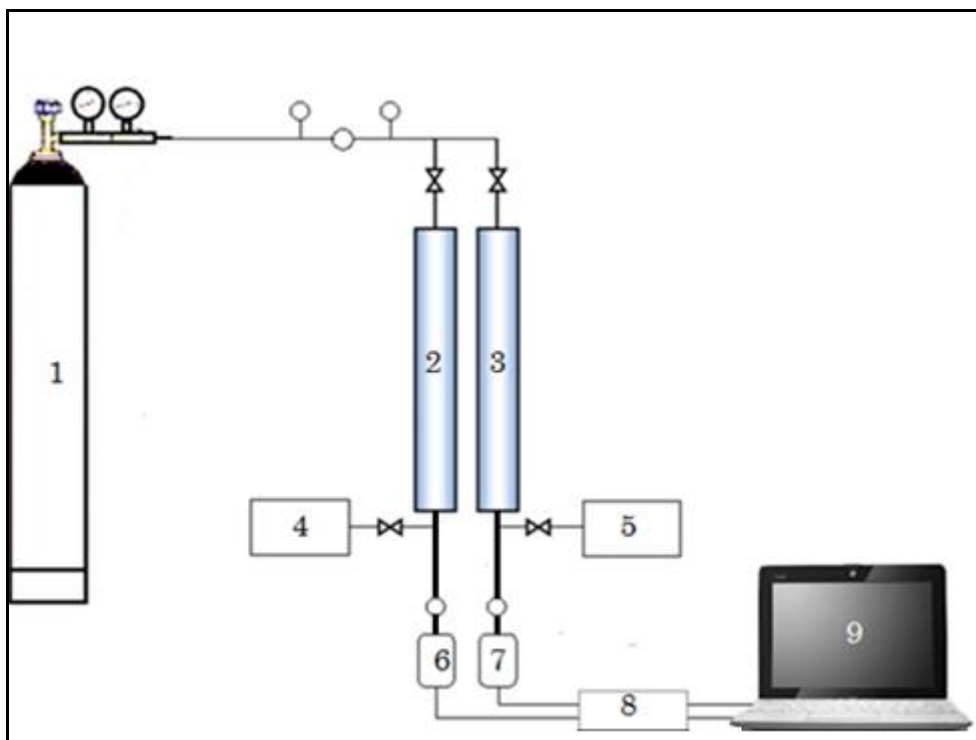
**Tab. VIII:** Maximální sorpční kapacity vybraných uhlíkatých molekulových sít pro CO<sub>2</sub>

Adsorpční materiál	Adsorpční kapacity pro CO <sub>2</sub> na CMS [% hm.]			
	CMS – F (2,2 – 2,25)	CMS – F (2,3 – 2,35)	CMS CT350	CMS – 3K
Naadsorbované množství CO <sub>2</sub> [% hm.]	6,33	6,40	6,97	6,83

### **Testování vybraných adsorbentů s modelovou směsí plynů**

Další testy jednotlivých adsorbentů pro separaci CO<sub>2</sub> z plyných směsí v laboratorních podmínkách byly prováděny s použitím modelové směsi plynů, která obsahovala 35 % obj. CO<sub>2</sub> a 65 % obj. CH<sub>4</sub>. Při těchto testech byly proměřovány průnikové křivky CO<sub>2</sub>.

Pro laboratorní měření byla sestavena aparatura znázorněná na obr. 12. Aparatura byla složena z tlakové láhve obsahující plynou směs, regulátoru tlaku plynu, který umožňoval nastavení požadovaného tlaku plynu pro testování a z adsorbérů o délce 1 000 mm a vnějším průměru 20 mm z antikorozi oceli. Fotografie aparatury je na obr. 13.



**Obr. 12:** Schéma laboratorní aparatury pro separaci CO<sub>2</sub>.  
 1 - tlaková láhev s modelovým plynem (35 % CO<sub>2</sub> + 65 % CH<sub>4</sub>); 2 – adsorbér I; 3 – adsorbér II; 4, 5 – vakuové pumpy; 6, 7 – membránové plynoměry; 8 – analyzátor ASEKO, 9 - počítač



**Obr.13:** Fotografie laboratorní aparatury pro separaci CO<sub>2</sub> z modelové směsi plynů.

Před každým měřením byl adsorbér naplněný testovaným adsorbentem evakuován vakuovou pumpou po dobu 20 minut, aby byl zbaven veškerého vzduchu, který v něm byl přítomen. Modelová směs plynů byla přiváděna z tlakové láhve opatřené regulačním ventilem, na kterém byl nastaven tlak požadovaný pro měření. Dalším manometrem byl kontrolován skutečný tlak v aparatuře. Poté byl otevřen regulační ventil a adsorbér (2) byl natlakován na aktuální tlak. Po ustálení tlaku byl otevřen jehlový regulační ventil za adsorbérem a proud plynu začal procházet adsorbérem. Objem prošlého plynu byl měřen suchým membránovým plynoměrem (6) a aktuální koncentrace CO<sub>2</sub> v plynu na výstupu z adsorbéru byla sledována pomocí IČ analyzátoru firmy ASEKO. Průtok plynu adsorbérem byl nastaven na 100 dm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>. Po dosažení rovnováhy mezi vstupní a výstupní koncentrací CO<sub>2</sub> byl přívod plynu do aparatury uzavřen, dále byl uzavřen ventil před analyzátozem ASEKO. Následně byl otevřen uzavírací ventil před vakuovou pumpou a adsorbér byl odtlakován a evakuován po dobu 20 minut. Během procesu desorpce v adsorbéru I byl proud plynu přepnut do adsorbéru II, ve kterém za stejných podmínek začal probíhat proces adsorpce. Množství nasorbovaného CO<sub>2</sub> bylo vypočítáno integrací průnikové křivky pro CO<sub>2</sub>. Jednotlivá měření probíhala při různých celkových tlacích plyné směsi. Výsledky měření jsou znázorněny v tab. IX a tab. X.

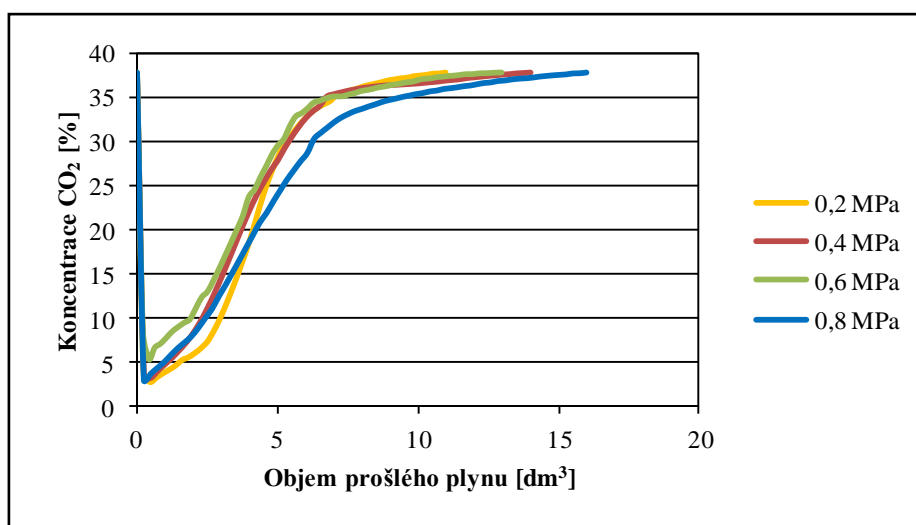
**Tab. I:** Adsorpční kapacity pro CO<sub>2</sub> zjištěné s použitím modelové směsi plynu CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>.

Adsorpční kapacita pro CO <sub>2</sub> [% hm.]						
Tlak [MPa]	Envisorb B+	Molekulové síto 13X	Tamis moleculaires	Calsit	C 46	K 48
0,2	3,37	5,69	4,11	5,86	4,80	5,33
0,4	4,03	5,72	4,24	5,71	6,40	5,90
0,6	4,55	6,28	4,52	5,98	7,33	7,21
0,8	5,37	6,55	4,72	6,44	8,56	7,79

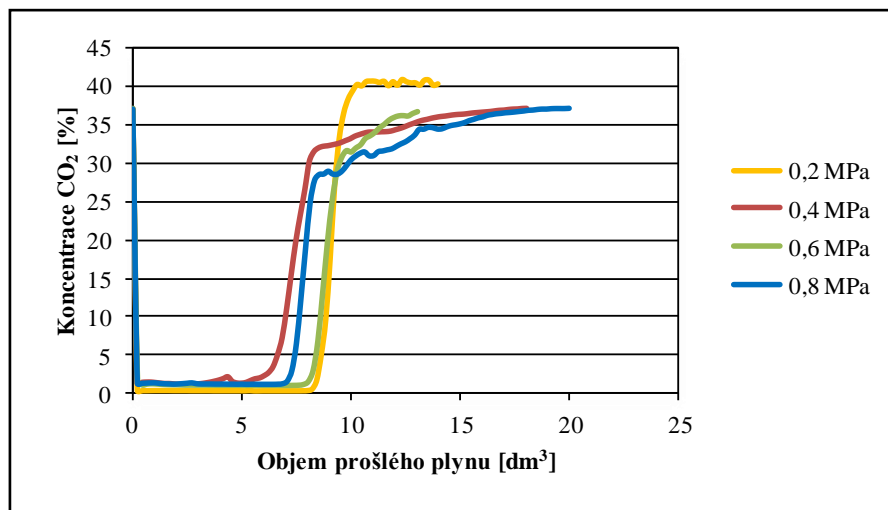
**Tab. II:** Adsorpční kapacity pro CO<sub>2</sub> na uhlíkatých molekulových sítích zjištěné s použitím modelové směsi plynů.

Adsorpční kapacita pro CO <sub>2</sub> [% hm.]				
Tlak [MPa]	CMS-F (2,2 – 2,25)	CMS-F (2,3 – 2,35)	CMS – 3K	CMS – CT350
0,1	6,04	6,12	3,81	4,53
0,5	7,75	7,97	4,98	6,68
1	8,63	8,73	6,66	7,66
1,5	9,29	9,48	7,51	8,15
2	9,55	9,79	7,79	8,43

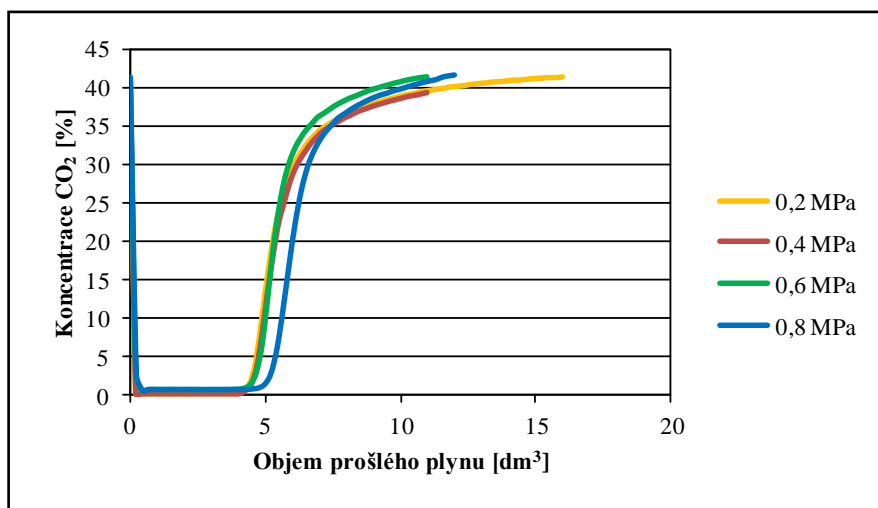
Průnikové křivky CO<sub>2</sub> zjištěné při testování jednotlivých adsorpčních materiálů v laboratorních podmínkách s použitím modelové směsi plynů jsou znázorněny na obr. 14 až 19.



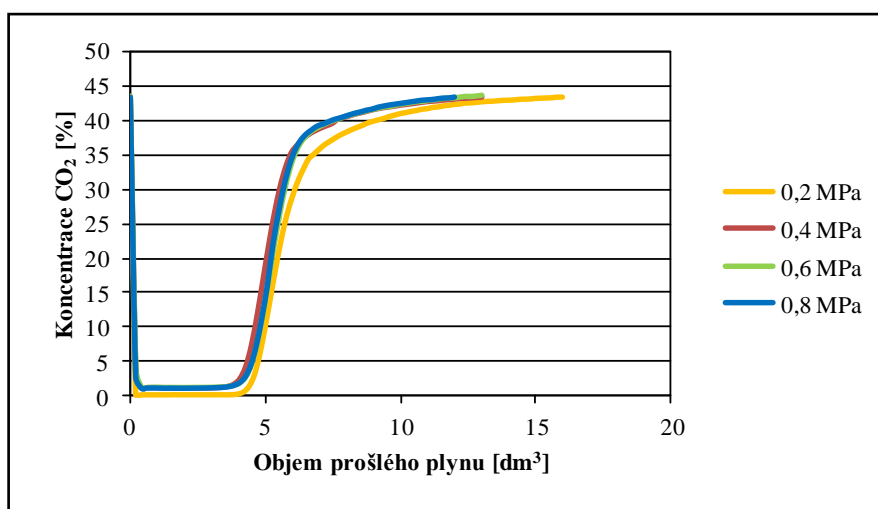
**Obr. 14:** Průnikové křivky pro CO<sub>2</sub> zjištěné při testování adsorbentu Envisorb B+ v lab. podmínkách



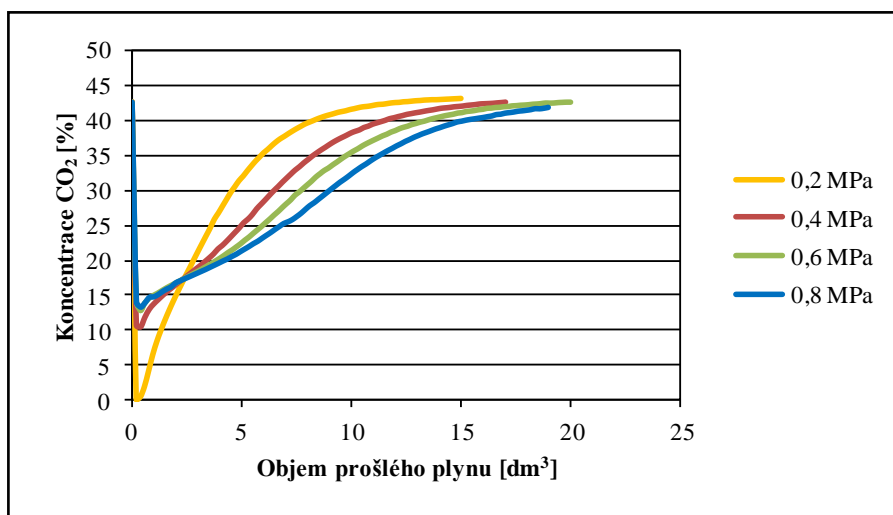
Obr. 15: Průnikové křivky pro CO<sub>2</sub> zjištěné při testování adsorbentu mol. síto 13 X v lab. podmínkách



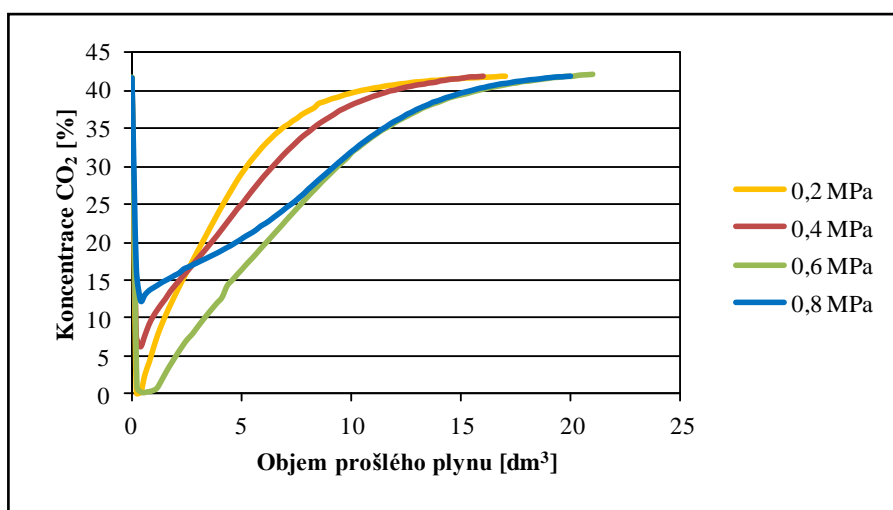
Obr. 16: Průnikové křivky pro CO<sub>2</sub> zjištěné při testování adsorbentu Tamis moléculaires v lab. podmínkách



Obr. 17: Průnikové křivky pro CO<sub>2</sub> zjištěné při testování adsorbentu Calsit v lab. podmínkách



**Obr. 18:** Průnikové křivky pro CO<sub>2</sub> zjištěné při testování akt. uhlí C 46 v lab. podmínkách



**Obr. 19:** Průnikové křivky pro CO<sub>2</sub> zjištěné při testování akt. uhlí K 48 v lab. podmínkách

### **Testování adsorbentů v reálných podmínkách s použitím bioplynu**

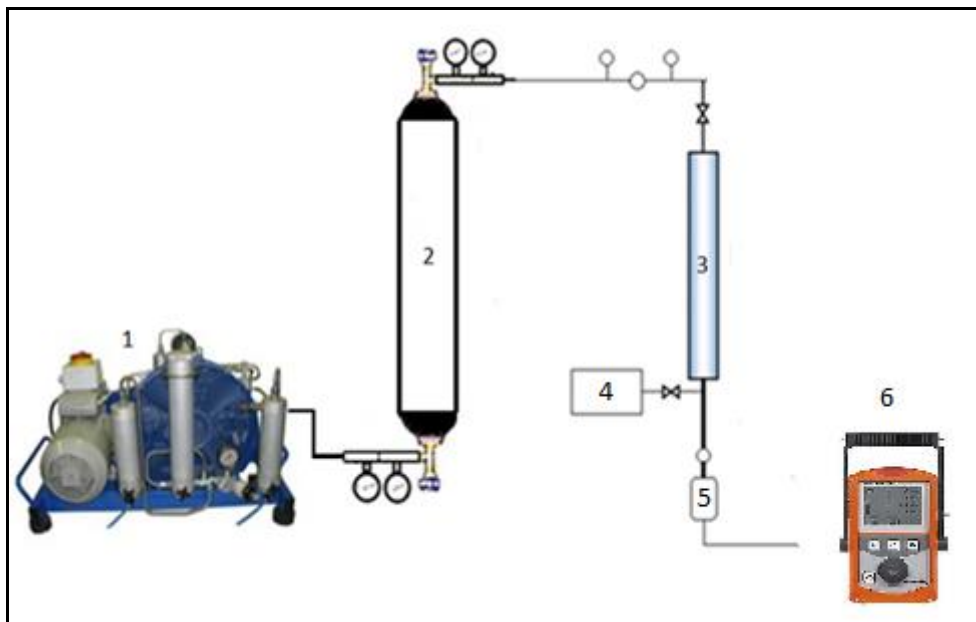
Provozní testování adsorbentů s reálným bioplynnem byla prováděna na ÚČOV Praha. Aparatura použitá k testování adsorbentů v reálných podmínkách je schematicky znázorněna na obr. 20. Postup testování byl shodný s postupem použitým v laboratorních podmínkách.

Do testovacího zařízení byl bioplyn odebírán z bioplynového potrubí ÚČOV Praha z místa za ohřívacem plynu, kde byl pomocí třístupňového kompresoru (1) stlačován na požadovaný tlak. Poté byl stlačený bioplyn přiváděn do zásobní tlakové lahve (2), odkud byl dále veden do adsorbéru (3). Přívod surového bioplynu byl spodem adsorbéru přes vnitřní nádobu s náplní adsorpčního materiálu a vyčištěný plyn se vracel podél stěn adsorbéru a byl odváděn ven přes jehlový regulační ventil do membránového plynoměru (5), kde byl měřen objem prošlého plynu. Výstupní koncentrace oxidu uhličitého a methanu byly sledovány pomocí analyzátoru SEWERIN (6). Po vyrovnání vstupní a výstupní koncentrace CO<sub>2</sub> bylo měření ukončeno a adsorbér byl odtlakován a evakuován pomocí vakuové pumpy (4) po dobu 40 minut. Vstupní koncentrace oxidu uhličitého v bioplynu na ÚČOV byla přibližně 35 % obj. CO<sub>2</sub>. Průtok bioplynu adsorbérem byl s ohledem na větší průměr tohoto adsorbéru nastavován na cca 1 500 dm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>. Měření bylo prováděno při tlacích 0,5; 1; 1,5; 2 a 2,5 MPa.

Pro testování uhlikatých molekulových sít s reálným bioplynnem byla použita stejná aparatura, jako při laboratorním měření, která byla složena ze dvou menších adsorbérů. Důvodem bylo nedostatečné množství některých vzorků uhlikatých molekulových sít. Navážka do menších adsorbérů se



pohybovala okolo 120 g sorpčního materiálu, naopak navážka pro dvouplášťový adsorbér byla od 1600 do 2500 g.



**Obr.20:** Schéma aparatury pro testování adsorbentů s reálným bioplynem.  
 1 – třístupňový kompresor, 2 – tlaková zásobní lahev, 3 – adsorbér naplněný testovaným adsorbentem, 4 – vakuová pumpa, 5 - membránový plynoměr, 6 – analyzátor SEWERIN

Adsorpční kapacity jednotlivých testovaných adsorbentů pro CO<sub>2</sub> zjištěné s použitím reálného bioplynu výpočtem z naměřených průnikových křivek pro CO<sub>2</sub> jsou uvedeny v tab. XVIII a tab. XIX.

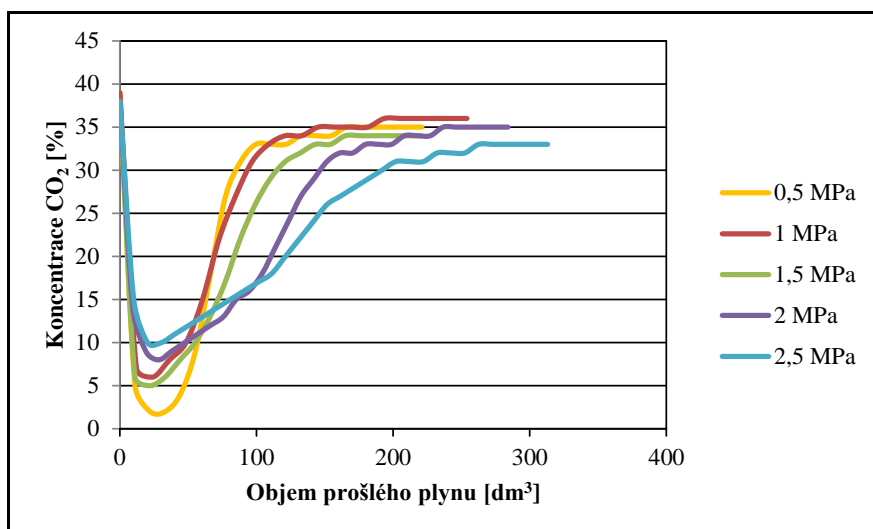
**Tab. XVIII.** Adsorpční kapacity testovaných adsorbentů pro CO<sub>2</sub> zjištěné s použitím reálného bioplynu

Adsorpční kapacity pro CO <sub>2</sub> [% hm.]						
Tlak [MPa]	Envisorb B+	Molekulové síto 13X	Tamis moleculaires	Calsit	C 46	K 48
0,5	5,06	4,71	2,63	2,56	4,64	3,18
1,0	5,54	3,92	2,43	2,75	5,30	3,75
1,5	5,91	4,25	2,54	3,27	6,18	4,24
2,0	6,33	3,94	2,57	2,97	6,85	5,46
2,5	7,63	4,13	2,44	3,00	7,19	6,08

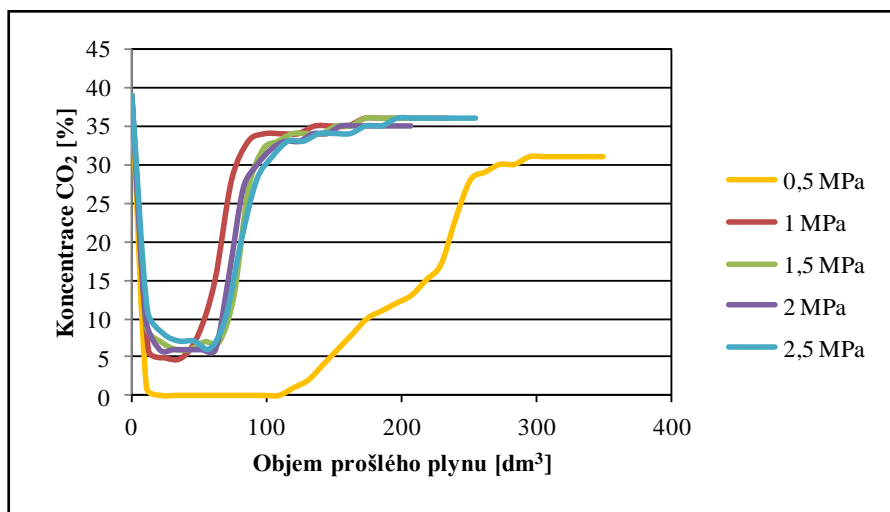
**Tab. XIX.** Adsorpční kapacity testovaných CMS pro CO<sub>2</sub> zjištěné s použitím reálného bioplynu

Adsorpční kapacity pro CO <sub>2</sub> [% hm.]				
Tlak [MPa]	CMS-F (2,2 – 2,25)	CMS-F (2,3 – 2,35)	CMS – 3K	CMS – CT350
0,1	4,26	3,95	4,11	4,47
0,5	6,26	5,57	6,22	6,73
1,0	6,92	6,73	7,06	7,44
1,5	7,63	7,31	7,71	7,83
2,0	7,72	7,43	7,73	7,96

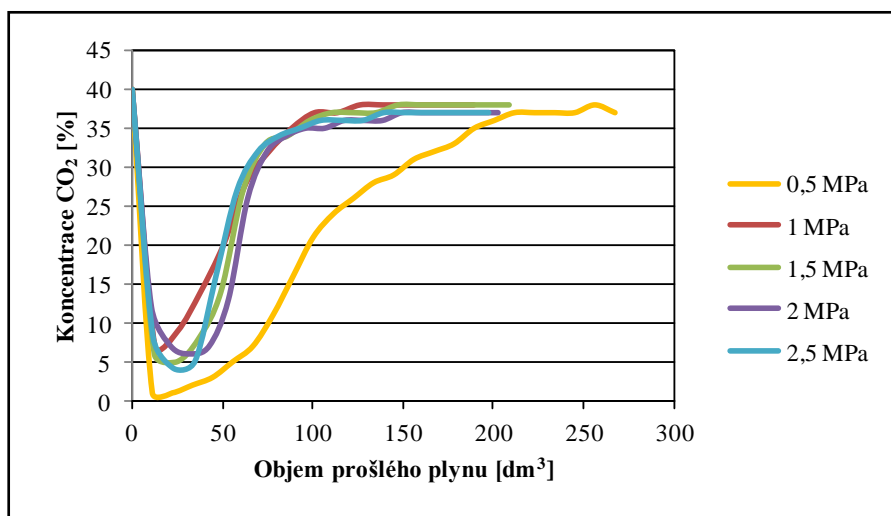
Průnikové křivky CO<sub>2</sub> zjištěné při testování jednotlivých adsorpčních materiálů v provozních podmínkách s použitím reálného bioplynu jsou znázorněny na obr. 21 až .



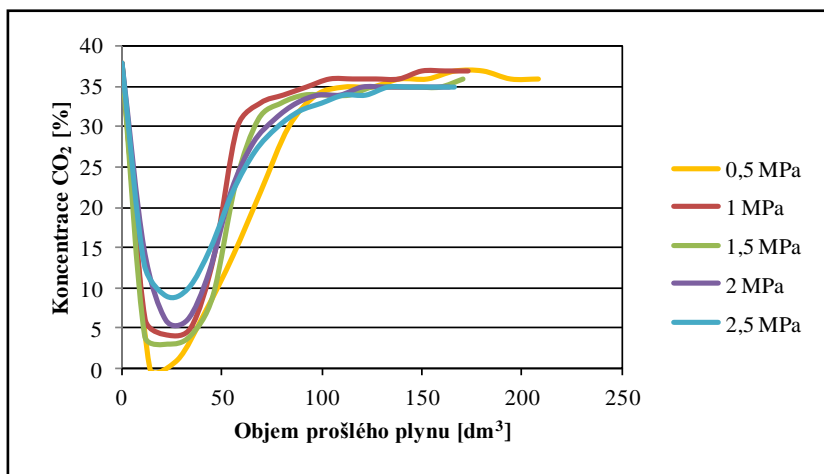
**Obr. 21:** Průnikové křivky pro CO<sub>2</sub> zjištěné při testování adsorbentu Envisorb B+ v provozních podmínkách s použitím reálného bioplynu



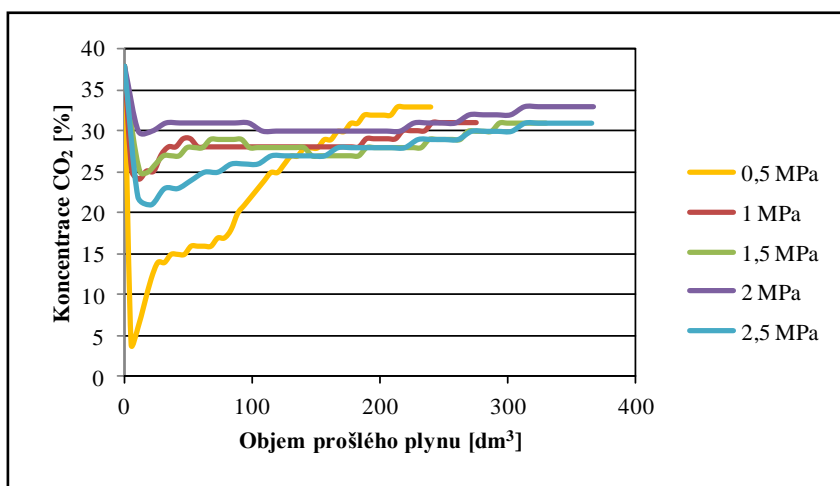
**Obr. 22:** Průnikové křivky pro CO<sub>2</sub> zjištěné při testování mol. síta 13 X v provozních podmínkách s použitím reálného bioplynu



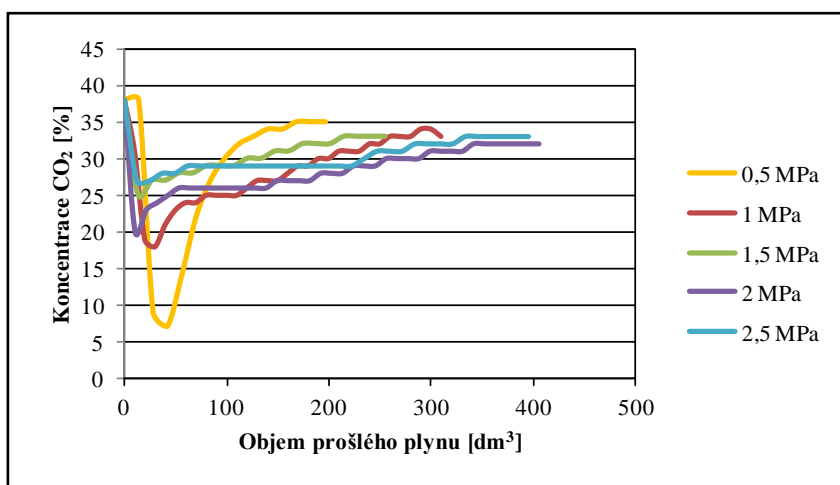
**Obr. 23:** Průnikové křivky pro CO<sub>2</sub> zjištěné při testování adsorbentu Tamis moléculaires v provozních podmínkách s použitím reálného bioplynu



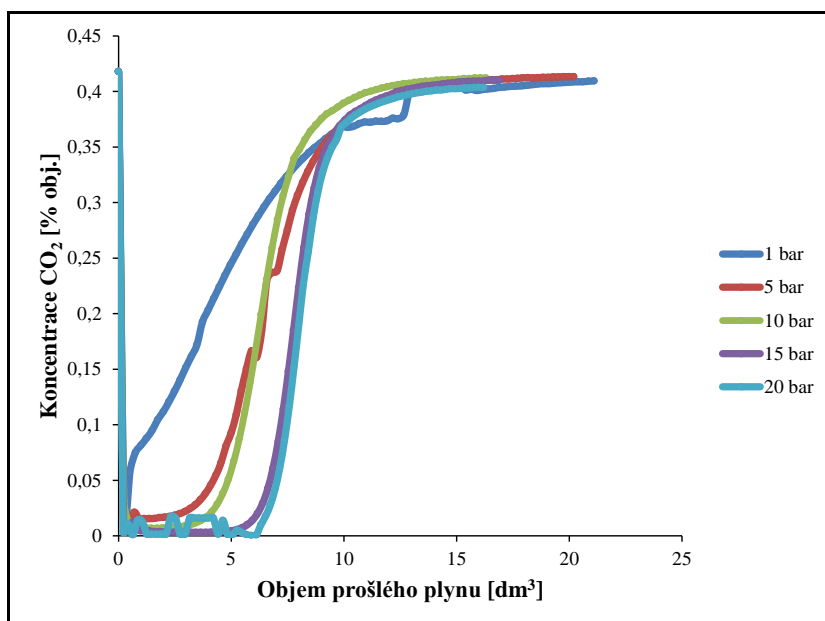
**Obr. 24:** Průnikové křivky pro CO<sub>2</sub> zjištěné při testování adsorbentu Calsit v provozních podmínkách s použitím reálného bioplynu



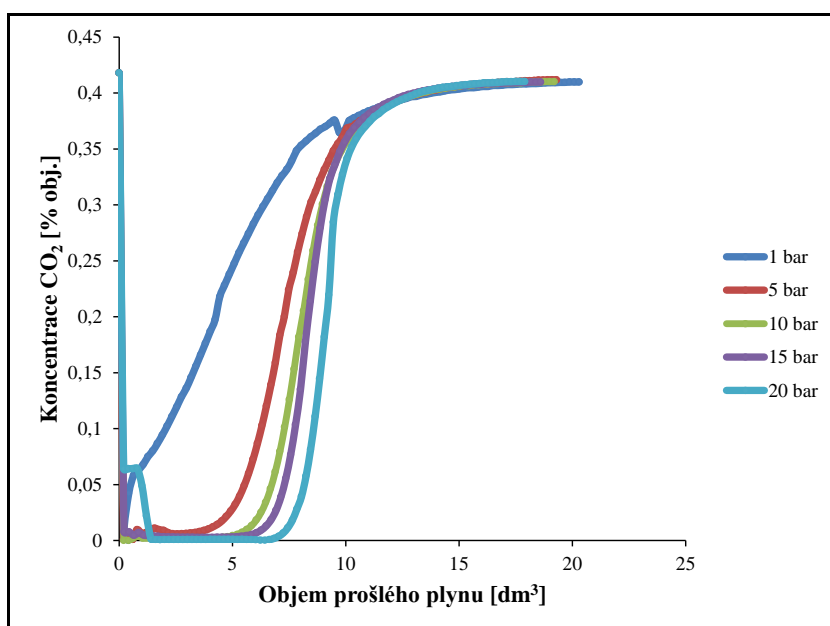
**Obr. 25:** Průnikové křivky pro CO<sub>2</sub> zjištěné při testování aktivního uhlí C 46 v provozních podmínkách s použitím reálného bioplynu



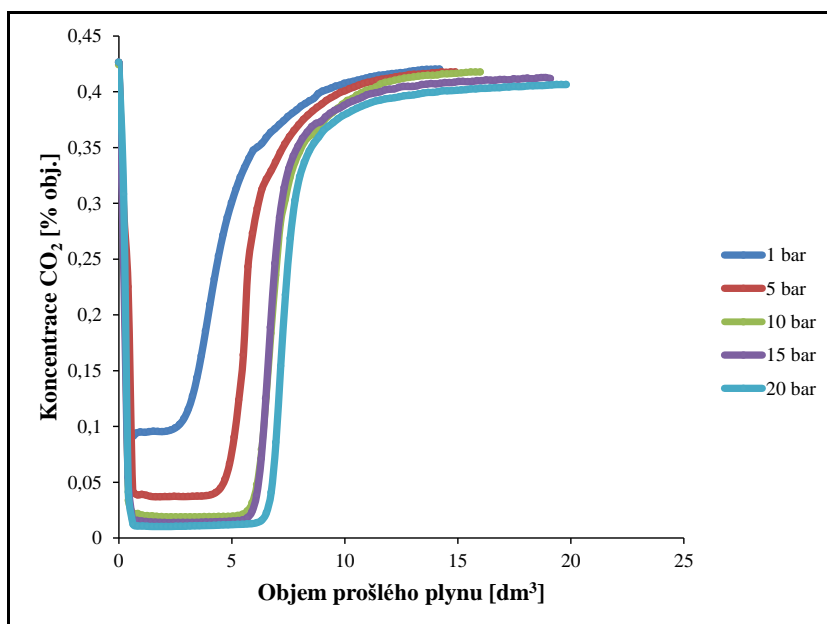
**Obr. 26:** Průnikové křivky pro CO<sub>2</sub> zjištěné při testování aktivního uhlí K 48 v provozních podmínkách s použitím reálného bioplynu



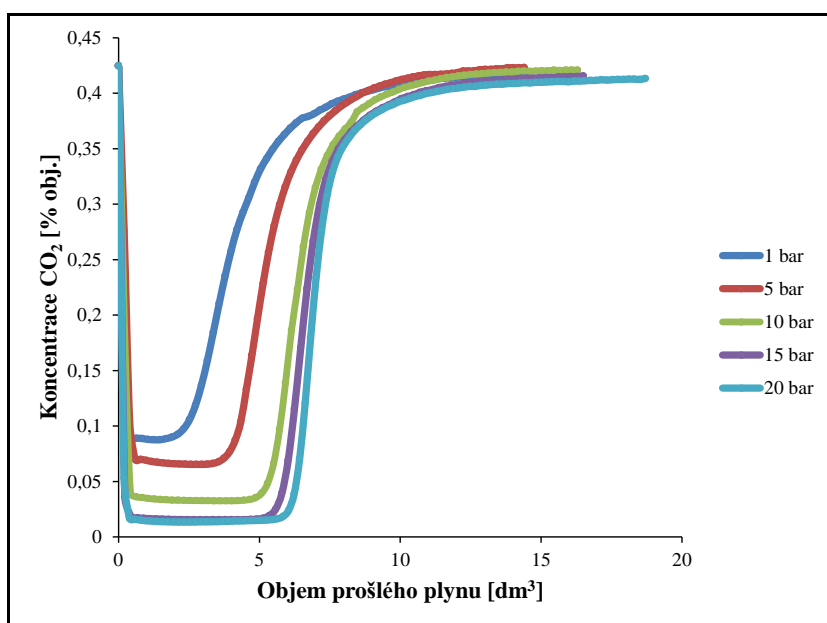
**Obr. 27:** Průnikové křivky pro CO<sub>2</sub> zjištěné při testování CMS – F (2,2 – 2,25) v provozních podmínkách s použitím reálného bioplynu



**Obr. 28:** Průnikové křivky pro CO<sub>2</sub> zjištěné při testování CMS – F (2,3 – 2,35) v provozních podmínkách s použitím reálného bioplynu



**Obr. 29:** Průnikové křivky pro CO<sub>2</sub> zjištěné při testování CMS CT350 v provozních podmínkách s použitím reálného bioplynu



**Obr. 30:** Průnikové křivky pro CO<sub>2</sub> zjištěné při testování CMS 3K v provozních podmínkách s použitím reálného bioplynu

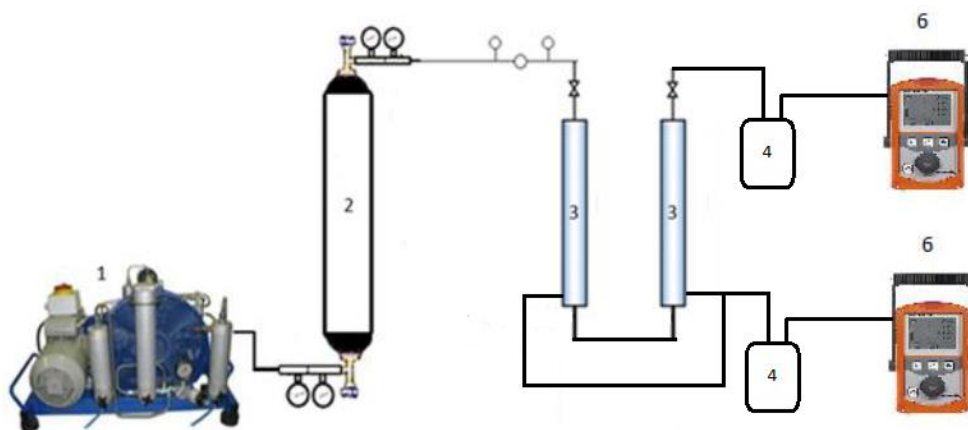
#### 4.2. Membránová technologie odstraňování CO<sub>2</sub> z bioplynu

Pro testování separace CO<sub>2</sub> z bioplynu s použitím vhodných separačních membrán byly použity membránové moduly následujících výrobců:

- UBE Industries LTD:
  - CO<sub>2</sub> Separator
  - model: CO – C05A
  - délka: 55 cm
  - průměr: 7 cm
- AIR PRODUCTS:
  - Membrane Air Dryer

- délka: 50 cm
- průměr: 9 cm
- AIR PRODUCTS:
  - PRISM NITROGEN Membrane
  - délka: 140 cm
  - průměr: 11 cm

Testování membránových modulů probíhalo v provozních podmínkách s použitím reálného bioplynu produkovaného na ÚČOV Praha. Pro dosažení vyšší čistoty produkovaného biomethanu byly k testování použity vždy dva moduly zapojené za sebou takovým způsobem, že retentát vystupující z prvního modulu byl zaveden jako vstup do druhého modulu. Permeáty vystupující z obou modulů byly spojeny dohromady a teprve pak analyzovány. Jednalo se tedy o sériové zapojení modulů. Schématické uspořádání testovaných modulů je znázorněno na obr. 31., fotografie uspořádání testovacích modulů je pak na obr. 32.



**Obr. 31:** Schématické uspořádání aparatury pro testování membránových modulů  
 1 – třístupňový kompresor, 2 – tlaková zásobní lahev, 3 – membránové moduly, 4 – membránové plynoměry, 6 – analyzátory SEWERIN



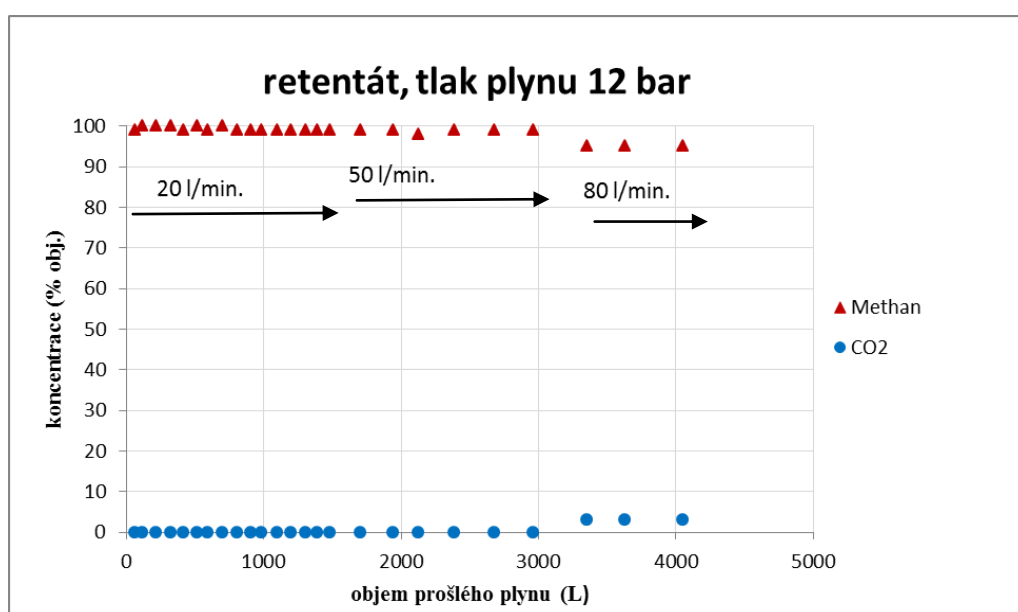
**Obr. 32:** Fotografie zařízení pro testování membránových modulů



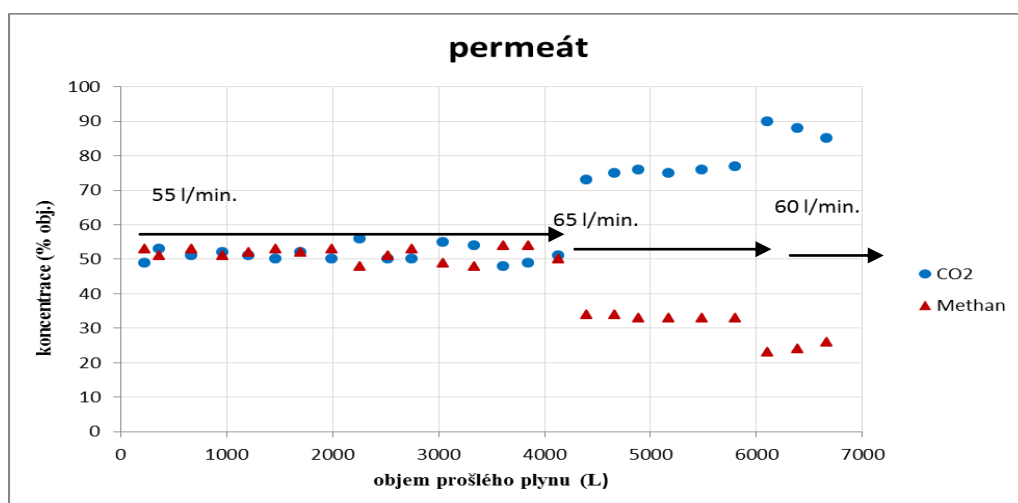
Do testovacího zařízení byl bioplyn odebírán stejně jako při testování adsorpční technologie separace CO<sub>2</sub> z bioplynového potrubí ÚČOV Praha z místa za ohřivačem plynu, kde byl pomocí třístupňového kompresoru (1) stlačován na požadovaný tlak. Poté byl stlačený bioplyn přiváděn do zásobní tlakové lahve (2), odkud byl dále veden do dvou sériově zapojených membránových modulů (3). Tlak plynu v membránových modulech byl nastavován regulačním ventilem na zásobní lahvi stlačeného bioplynu a pomocí jehlového regulačního ventilu umístěného za druhým membránovým modulem ve směru toku plynu. Za tímto ventilem byl plyn (retentát obsahující vysoké koncentrace methanu) veden do membránového plynoměru (4) a z něj pak do analyzátoru SEWERIN (6). Proudů permeátů z obou membránových modulů byly spojeny a vedeny společně do dalšího membránového plynoměru (4) a z něj do druhého analyzátoru SEWERIN (6). Proud permeátu nebyl tlakově nijak omezován, tzn., že v tomto proudu byl tlak blízký tlaku atmosférickému. Analyzátor SEWERIN byly sledovány koncentrace CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> v online režimu jak v proudu retentátu, tak v proudu permeátu.

Koncentrace methanu v bioplynu použitém k separaci se během testů pohybovaly v rozmezí od 61 do 62 % obj., koncentrace CO<sub>2</sub> pak v rozmezí od 35 do 37 % obj. Zbytek byl tvořen hlavně vodní parou a dusíkem.

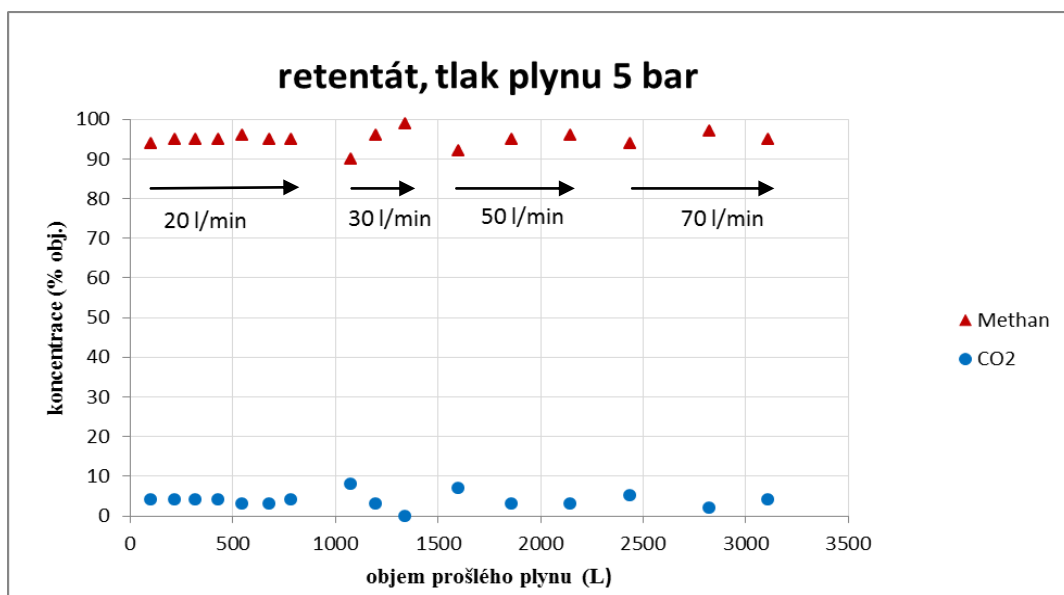
Výsledky testování různých membránových modulů jsou znázorněny na obr. 33 až 38.



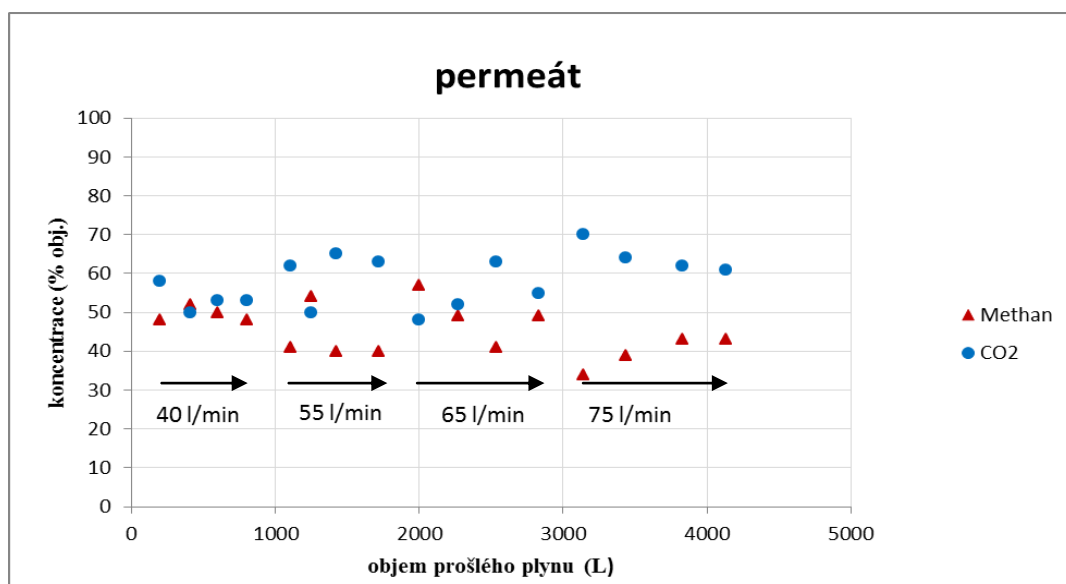
Obr. 33: Výsledky testů membránových modulů UBE, složení retentátu



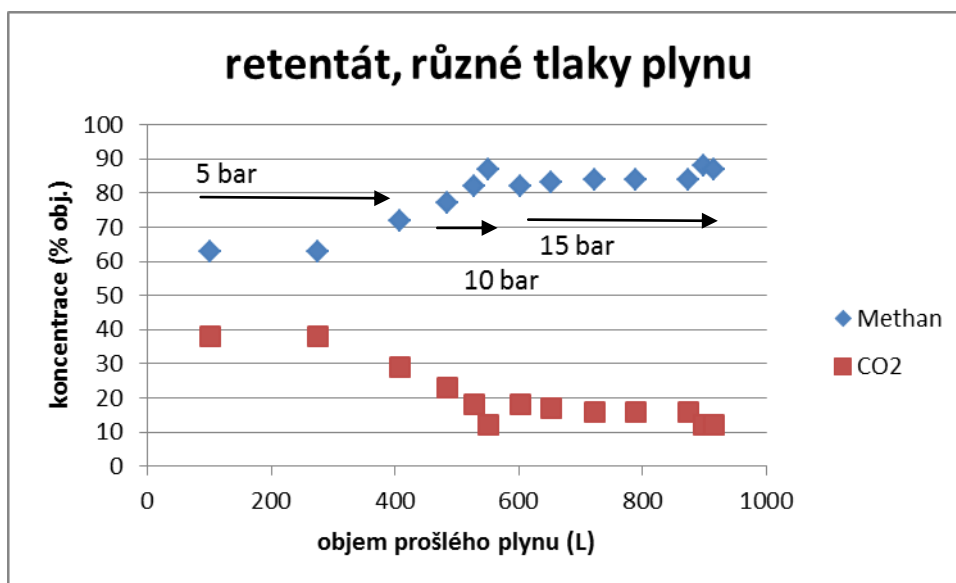
Obr. 34: Výsledky testů membránových modulů UBE, složení permeátu



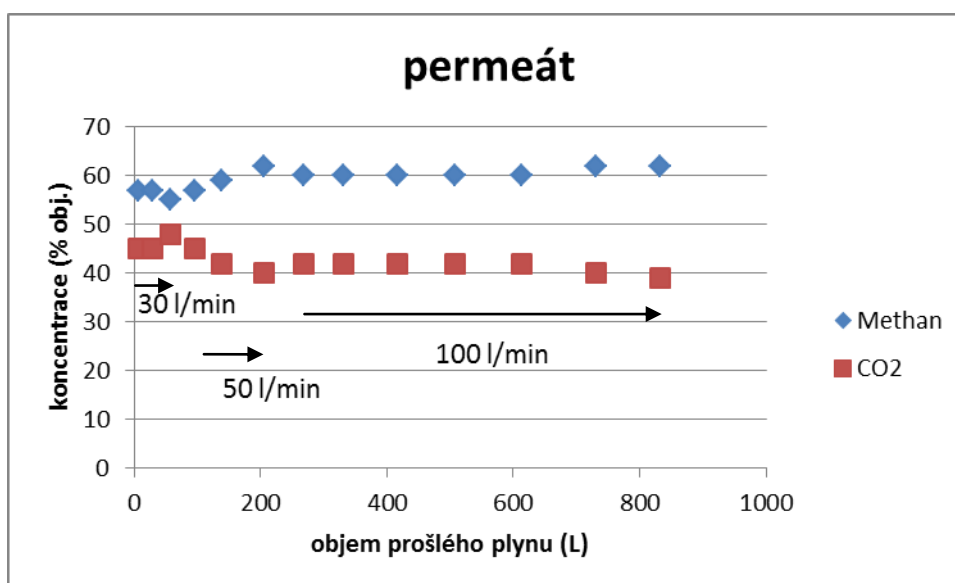
Obr. 35: Výsledky testů membránových modulů AIR PRODUCTS PRISM, složení retentátu



Obr. 36: Výsledky testů membránových modulů AIR PRODUCTS PRISM, složení permeátu



Obr. 37: Výsledky testů membránových modulů AIR PRODUCTS AIR DRYER, složení retentátu



Obr. 38: Výsledky testů membránových modulů AIR PRODUCTS AIR DRYER, složení permeátu

## 5. Zhodnocení výsledků testování

Na základě výsledků laboratorních testů i testů provedených v provozním měřítku s použitím reálného bioplynu byla jako nejvhodnější technologie pro miniaturizaci vybrána technologie membránové separace CO<sub>2</sub> z bioplynu s použitím membránových modulů UBE. Tato technologie je relativně jednoduchá, nevyžaduje složitý řídicí systém a vyznačuje se vysokou čistotou produkovaného biomethanu. Membrány UBE vykazovaly dobrou stabilitu separace CO<sub>2</sub> i během déletrvajícího provozu.

Během dalšího řešení projektu bude sestavena technologická jednotka na separaci CO<sub>2</sub> z bioplynu o výkonu produkovaného biomethanu do 10 m<sup>3</sup>/hod, která bude testována v provozních podmínkách s použitím reálného bioplynu.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. Kolektiv autorů: Průvodce výrobou a využitím bioplynu, CZ biom – České sdružení pro biomasu, Praha, 2009
2. Internetové stránky: <http://biom.cz/czt/odborne-clanky/metody-upravy-bioplynu-na-kvalituzemniho-plynu.cz>, staženo březen 2003
3. Technická pravidla TPG 902 02: „Jakost a zkoušení plyných paliv s vysokým obsahem methanu“, GAS s.r.o., 2009
4. Hagen M., Polman E, Jensen J., Myken A., Jöhnson O., Dahl A.: Adding gas from biomass to the gas grid, Swedish Gas Center, Malmö, Sweden, 2001
5. Internetové stránky: <http://www.svn.cz/sites/www.svn.cz/files/desky-final.pdf>, staženo březen 2010
6. Internetové stránky: <http://students.chem.tue.nl/ifp24/Interim%20report%20Biogas.pdf>, staženo březen 2013
7. Internetové stránky: <http://www.sev-bayern.de/content/bio-auf.pdf>, staženo červenec 2012
8. Alonso-Vicario A., and collective: „Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural gas“, Microporous and Mesoporous Materials 134, 100 – 107, 2010
9. Vrbová V., Procházková A., Ciahotný K.: Odstraňování CO<sub>2</sub> z bioplynu adsorpcí za vyšších tlaků, Paliva 4, 2012
10. Tretter H., Friedl A., Harasek M.: Neue Optionen für die Nutzung von Biogas – eine technoökonomische Analyse der Aufbereitung von Biogas zur Einspeisung ins österreichische Erdgasversorgungsnetz, Wien, 2003
11. Casas N., Schell J., Joss L., Mazzotti M.: A parametric study of a PSA process for pre – combustion CO<sub>2</sub> capture, Separation and Purification Technology 104, 183 – 192, 2013
12. Bauer F., Hulteberg Ch., Persson T., Tamm D.: Biogas upgrading – Review of commercial technologies, SGC Malmö, Sweden, 2012
13. Vyšteinová T.: Výroba, úprava a využití bioplynu v energetice a dopravě, Diplomová práce, Západočeská univerzita, Plzeň, 2011
14. Wang Z., Arai T., Kumagai M.: Adsorption Separation of Low Concentration of CO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> by Synthetic Zeolites, Energy and Fuel 12, 1998
15. Hedin N., Andersson L., Bergström L., Yan J.: Adsorbents for the post – combustion capture of CO<sub>2</sub> using rapid temperature swing or vacuum swing adsorption, Applied Energy, Volume 104, 418 – 433, 2013
16. Ko D., Kim M., Moon I, Choi D.: Analysis of purge gas temperature in cyclic TSA process, Chemical Engineering Science 57, 179 – 195, 2002
17. Internetové stránky: [www.cngcompany.cz](http://www.cngcompany.cz), staženo březen 2012
18. Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits-, Energietechnik UMSICHT: Analyse und Bewertung der Nutzungsmöglichkeiten von Biomasse Band 3: „Biomassevergasung, Technologien und Kosten der Gasaufbereitung und Potenzial der Biogaseinspeisung in Deutschland“ und Band 4: „Technologien, Kosten und Restriktionen der Biogaseinspeisung ins Erdgasnetz“; Wuppertal, Leipzig, Oberhausen, Essen; August 2005
19. Internetové stránky: <http://www.sgc.se/dokument/evaluation.pdf>, staženo březen 2012
20. Kovář M.: Odstraňování CO<sub>2</sub> z bioplynu, Diplomová práce, VUT Brno, 2012
21. Palatý Z.: Membránové procesy – první vydání, VŠCHT Praha, 2012
22. Poloncarzova M., Vejrazka J., Vesely V., Izak P., Effective Purification of Biogas by a Condensing – Liquid Membrane, Angewandte Chemie, Volume 123, Issue 3, pages 695 – 697, January 17, 2011
23. Internetové stránky: [www.biogasnow.com](http://www.biogasnow.com), staženo březen 2013

24. Welink J. H., Dumont M., Kwant K.: Gas van aardgaskwaliteit uit biomassa: update van de studie uit 2007, Holandsko, 2004
25. Persson M.: Utvärdering av uppgraderingstekniker för biogas, Rapport SGC 142, Malmö, Sweden: Svenskt Gastekniskt Center, 2003
26. Internetové stránky: [www.dirksemlieutechniek.com](http://www.dirksemlieutechniek.com), staženo březem 2013
27. Chan P., Overholt A., Rutledge B., Tomic J.: Economic Assessment of Biogas and Biomethane Production from Manure, White Paper, CALSTART, 2010