

Technologie čištění bioplynu

prosinec 2013

Obsah:

1. Využití biomethanu pro provoz vozidel	3
2. Vlastnosti bioplynu	5
3. Stanovení minimálních požadavků na kvalitu biomethanu pro lokální využití	12
4. Přehled technologií pro odstraňování CO₂ z bioplynu	14
5. Přehled realizovaných technologií na úpravu bioplynu	24
6. Seznam výrobců technologií na úpravu bioplynu	31
7. Porovnání jednotlivých technologií z hlediska nákladů	41
8. Modelování procesu vodní vypírky CO₂ z bioplynu	44
9. Experimentální průzkum chování spalovacího motoru v závislosti na složení vyčištěného bioplynu	46

1. Využití biomethanu pro provoz vozidel

Obecné požadavky na paliva v dopravě v ČR upravuje zejména Zákon o pohonných hmotách, Zákon o ochraně ovzduší, Zákon o spotřebních daních, Zákon o podmínkách provozu vozidel na pozemních komunikacích a Vyhláška o jakosti a evidenci pohonných hmot.

Směrnice 2009/28/EC o podpoře využívání biopaliv a jiných paliv z obnovitelných zdrojů pro dopravu stanovuje cíl nahradit 10 % konvenčních paliv v dopravě alternativními palivy do roku 2020. Požadavky na bioplyn využitý jako palivo v dopravě stanovuje v českém prostředí ČSN 65 6514 (656514) Motorová paliva - Bioplyn pro zážehové motory - Technické požadavky a metody zkoušení. Tyto požadavky jsou uvedeny v následující tabulce 1.

Tabulka 1. Požadavky na kvalitu biomethanu využitelného pro zážehové motory (dle ČSN 65 6514) [1]

Parametr	Požadovaná hodnota – biomethan (ČSN 65 6514)	Reálná hodnota – bioplyn[2]
Obsah CH ₄	min. 95 % mol.	53 – 74 % (Ø 63,2 %)
Obsah H ₂ S	max. 10 mg.m ⁻³	20 – 1600 mg.m ⁻³ (Ø 570 mg.m ⁻³)
Obsah CO ₂ + N ₂ + O ₂	max. 5 %	-
- Obsah CO ₂	(max. 2,5 %)	32 – 43,4 % (Ø 34,6 %)
- Obsah N ₂		0,8 – 2,43 % (Ø 1,6 %)
- Obsah O ₂		0,2 – 0,6 % (Ø 0,429 %)
Obsah H ₂ O	max. 32 mg.m ⁻³	2 - 7 %

Snahy zvýšit podíl obnovitelných zdrojů energie na celkové energetické bilanci se objevují také v oblasti motorových paliv. To se promítlo zejména do dvou směrnic 2009/28/ES a 2003/96/ES přijatých Evropskou komisí.

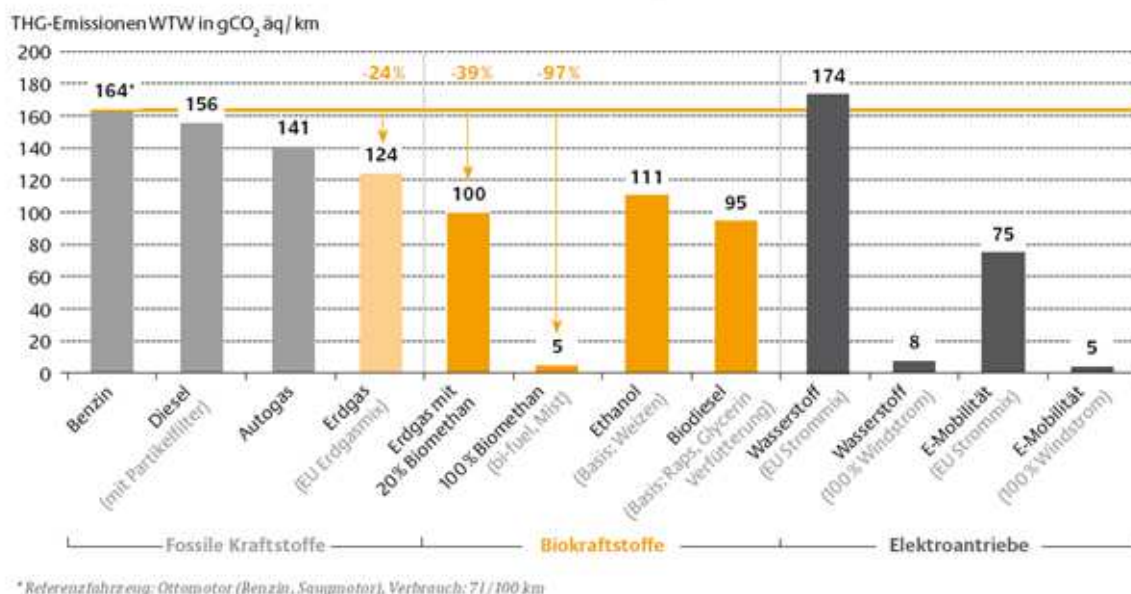
Čištění a úprava složení bioplynu představují snížení obsahu CO₂ a zvýšení obsahu CH₄ a odstranění nežádoucích složek z bioplynu – především sulfanu a vody.

Zatímco poměr mezi CH₄ a CO₂ zásadně určuje energetickou (a ekonomickou) hodnotu bioplynu, minoritní nežádoucí složky negativně působí na provozovanou technologii energetického využití bioplynu. Sulfan způsobuje emise SO₂, má korozivní účinek na spalovací zařízení a ničí katalyzátory. Čpavek způsobuje emise NO_x a zvyšuje antidetonační vlastnosti paliva. Vodní pára způsobuje korozi v zařízeních a potrubních systémech, zvyšuje nebezpečí zamrznutí potrubních systémů a trysek; zařízení poškozují i vznikající kondenzáty. Prach obsažený v plynu zanáší trysky spalovacích zařízení a oxid křemičitý vzniklý spálením siloxanů obsažených v plynu působí abrazivně na spalovací prostory motoru.

Z výše uvedených dat vyplývají základní obecné požadavky na zařízení pro čištění bioplynu [2]:

- CH₄ je třeba zvýšit obsah z cca 55 % na min. 95 % obj.
- CO₂ je třeba snížit obsah z cca 33 % na max. 2,5 % obj.
- H₂S je třeba snížit obsah z >100 mg/m³ na max. 10 mg.m⁻³
- vodní pára je třeba snížit obsah z cca 7 % na max. 32 mg.m⁻³

Čištěním bioplynu (tedy odstraněním vodní páry, stopových příměsí sirných a dusíkatých sloučenin a ev. sloučenin křemíku) a upgradingem (odstraněním oxidu uhličitého) je možné získat plyn s vysokým podílem methanu o obsahu 80 - 99,9 % obj. methanu (dle zvolené technologie). Pro zvýraznění nefosilního původu tohoto paliva je takto vyrobený plyn označován jako *biomethan*. Použití biomethanu jako paliva pro pohon motorových vozidel přispívá k výraznému snížení emisí CO₂ do ovzduší. Porovnání měrných emisí CO₂ při použití různých druhů paliv pro benzínový motor jako referenční jednotku je znázorněno na obr. 1.



Obr. 1: Emise CO₂ při zohlednění celkového cyklu WTW za použití různých paliv [3]

V ČR se zatím biomethan nevyrábí a ani nepoužívá k pohonu motorových vozidel. V zemích EU jsou jeho výroba a použití pro pohon vozidel rozšířeny zejména ve SRN, Švédsku, Švýcarsku a Francii, z mimoevropských zemí se jedná především o USA a Kanadu.

V ČR se začínají objevovat první zájemci o výrobu biomethanu. Jedná se zejména o provozovatele zemědělských bioplynových stanic, kteří jsou vedeni snahou o využití produkovaného bioplynu s co největší účinností. Při jeho použití k výrobě elektrické energie a tepla je problematické využití produkovaného tepla, které je na mnoha bioplynových stanicích zejména v letních měsících z velké části mařeno odváděním do ovzduší. Účinnost využití produkované energie tak v těchto případech leží většinou pod 50 %. Při úpravě bioplynu na biomethan a jeho následném použití spolu se zemním plynem je možné účinnost využití energie z produkovaného biomethanu zvýšit až na více než 80 %.

Hlavními překážkami pro úpravu bioplynu na biomethan v ČR jsou zejména skutečnost, že většina zemědělských bioplynových stanic je lokalizována v místech vzdálených od distribučních plynovodů zemního plynu a stavba přípojky umožňující napojení na tyto plynovody vyžaduje značné investiční prostředky. Další překážkou je nezáměr provozovatelů plynovodních sítí o připojení výrobců biomethanu do jejich distribuční sítě a nevyjasněnost kompetencí za zodpovědnost v řetězci výrobce biomethanu – předávací místo a kontrola kvality biomethanu – provozovatel distribuční sítě zemního plynu.

První počátky výroby a využití biomethanu v ČR spadají do 80. let 20. století. První technologie na výrobu biomethanu vycházely z průmyslových metod pro úpravu, resp. dělení analogických směsí plynů v průmyslových výrobcích. První technologie úpravy bioplynu na biomethan pracující na principu PSA byla vyvinuta ve spolupráci VŠCHT Praha a Výzkumného ústavu chemických zařízení v Brně, kde byla také vyrobena. Technologie byla nainstalována na Čistírně odpadních vod v Teplicích – Bystřanech, kde úspěšně pracovala až do rekonstrukce čistírny v roce 1996, kdy byla z prostorových důvodů demontována a prodána do STS Znojmo. Vyroběný biomethan zde sloužil k pohonu motorových vozidel (Traktor Zetor Crystal a terénní automobile ARO).

Mezi první technologie využití k separaci CO₂ z bioplynu dále patří také absorpční metody. Následný zájem o tyto nové průmyslové technologie vedl později také k vývoji membránových a nízkoteplotních separačních metod.

Terminologicky se rozlišuje čištění bioplynu od nežádoucích minoritních složek, tj. odstranění vody a stopových nečistot (amoniak, sulfan) a upgrading (zušlechtění), kdy je z bioplynu oddělován oxid uhličitý. U výčtu jednotlivých technologií používaných pro čištění a upgrading bioplynu je třeba zdůraznit, že neexistuje jediná univerzální nejlepší technologie a jakákoliv z následujících technologií může být v určitém konkrétním projektu vyhodnocena pro dané provozní podmínky a výkon zařízení jako technologicky nejvhodnější. Při vlastním posuzování je zapotřebí vždy komplexně zvažovat požadovanou kapacitu zařízení, výstupní kvalitu plynu, předávací tlaky a místní podmínky.

2. Vlastnosti bioplynu

Bioplyn je plynný produkt anaerobní methanové fermentace organických látek, složený z methanu, oxidu uhličitého a dalších, většinou stopových příměsí. Přesné složení bioplynu a obsah jednotlivých složek závisí na složení substrátu vstupujícího do procesu anaerobní digesce, na použité technologii fermentace a průběhu samotného procesu.

V bioplynu produkovaném v bioreaktoru s dobře prosperujícími methanogenními mikroorganismy představuje suma CH₄ a CO₂ (majoritní složky) hodnoty velmi blízké 100 % obj., vždy s převahou obsahu methanu. Bioplyn dále obsahuje minoritní složky - zbytky vzdušných plynů (N₂, O₂, Ar), neúplně spotřebované produkty acidogeneze (např. H₂) anebo další stopové příměsi z rozkladných reakcí organické hmoty (H₂S, N₂O, HCN, uhlovodíky a jejich kyslíkaté, siřné a dusíkaté deriváty) [2].

Orientační hodnoty složení bioplynu z různých zdrojů jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 1. Orientační složení bioplynu dle údajů z různých literárních zdrojů

Složka	Obsah (%)				Obsah (g/m ³)
	[lit. zdroj 4]	[lit. zdroj 1]	[lit. zdroj 5]	[lit. zdroj 6]	
Methan CH ₄	45 - 75	53 – 74 (Ø 63,2)	-	50 – 75	540 - 900
Oxid uhličitý CO ₂	25 - 48	32 – 43,4 (Ø 34,6)	-	25 - 45	300 - 576
Vodík H ₂	0 - 3	do 1	-	2	0 - 24
Sulfan H ₂ S	0,1 - 1	0,0002 – 0,001 (Ø 0,0005)	-	20 – 20000 ppm	0,0024 - 12
Dusík N ₂	1 - 3	-	-	do 2	12 – 36
Kyslík O ₂	-	-	-	do 2	0 – 36
Amoniak NH ₃	stopy	do 1	0-0,05	-	0 - 12
Voda H ₂ O	-	-	2 - 7	-	24 - 84
Organické sloučeniny Si (siloxany)	-	-	0 - 4,17 · 10 ⁻⁵	-	0 – 0,05

Rozdíly ve složení bioplynu ze zemědělské či čistírenské BPS a skládkového plynu jsou uvedeny v následující tabulce 3.

Tabulka 2. Rozdíly ve složení bioplynu ze zemědělské BPS a skládkového plynu [7]

složka	reaktorový bioplyn	skládkový bioplyn
methan	60 – 65 % obj., výjimečně 58 – 80 % obj.	50 – 62 % obj., výjimečně 45 – 75 % obj.
kyslík	≤ 0,1 % obj.	≤ 0,1 % obj., „přečerpaná skládka“ 0,5 – 2 % obj.
dusík	< 3 % obj., běžně i < 0,2 % obj.	3 – 10 % obj., „přečerpaná skládka“ až 30 % obj.
sulfan	do 100 mg/m ³ – nízkosírné vsázky 4 – 5 g/m ³ – odpady proteinového typu až 80 g/m ³ – v přítomnosti síranů	ideálně i pod 1 mg/m ³ , běžně 0,5 – 20 mg/m ³ , mladé části odpadů cca 100 mg/m ³ , vysoký obsah jen u odpadů bohatých na sírany
halogenované uhlovodíky	velmi nízké koncentrace, pokud jimi není surovina kontaminována	komunální odpad 20 – 50 mg/m ³ , staré skládky až 5000 mg/m ³
siloxany	není podstatného rozdílu	
uhlovodíky a jejich deriváty		skladba minoritních složek je ve skládkovém plynu pestřejší, typickou příměsí jsou ftaláty a produkty jejich metabolismu (z měkčeného PVC)

Zatímco obsah methanu v bioplynu produkovaném v bioplynových stanicích je obvykle v rozmezí 55 – 70 % obj., ve skládkovém plynu je obsah methanu nižší, a to v rozmezí 45 – 65 % obj. Methan a vodík jsou hlavními nositeli energie v bioplynu.

Oxid uhličitý v bioplynu je balastní látkou bez energetického přínosu; pro další využití bioplynu je potřeba ho z plynu eliminovat, protože při použití plynu jako paliva pro pohon vozidel zbytečně zabírá místo v tlakových zásobnících ve vozidle, čímž dochází ke snížení dojezdu vozidel na jednu náplň tlakových zásobníků, snížení výkonu motoru a hrozí riziko kondenzace CO₂ při vysokých tlacích a nízkých teplotách plynu v zimním období.

Další nežádoucí složkou bioplynu je voda, která snižuje životnost zařízení a spalovacích motorů a dále také sloučeniny síry; produkty jejichž spalování v kombinaci s vodou tvoří agresivní kyseliny.

U bioplynu vznikajícího na čistírnách odpadních vod a u skládkového plynu se setkáváme s další nežádoucí složkou - siloxany, které ve spalovacích motorech kogeneračních jednotek vytvářejí usazeniny oxidu křemičitého a dochází k výraznému snížení životnosti motorů. Dle výrobců zařízení bioplynových stanic lze eliminaci siloxanů dosáhnout:

- 3 až 4 násobné zvýšení životnosti zapalovacích svíček,
- zvýšení intervalů na repasi motorů z 8 000 h na 30 000 h,
- zvýšení účinnosti z 75 na 92 %,
- zvýšení intervalů výměny oleje z 500 na 2 000 h

Negativní působení siloxanu na různé části spalovacího motoru je dokumentováno na následujících obrázcích.





Obr. 2. Usazeniny křemičitých sloučenin na jednotlivých komponentech spalovacích motorů [8].

Dalším vodítkem při určení maximálních přípustných koncentrací jednotlivých složek bioplynu mohou být maximální přípustné koncentrace některých minoritních složek plynu předepsané výrobcí motorů kogeneračních jednotek. Na základě zjištění u českého výrobce, společnosti Tedom, jsou tyto hodnoty uvedené v následující tabulce:

Tabulka 4. Maximální přípustné koncentrace běkterých škodlivin v bioplynu požadované firmou Tedom, a.s. [9].

Skupina č.1 –standardní bioplynová zařízení

parametr	měrná jednotka	
nejméně přípustný obsah metanu (obj.)	%	> 50
dovolený podíl CO ₂ (obj.)	%	nestanoví-li hranici technická specifikace daného zařízení, viz ¹⁾
výhřevnost (LHV)	MJ/Nm ³ kWh/Nm ³	> 18 > 5
chlor ²⁾	mg/MJ mg/Nm ³ CH ₄	< 2,5 < 90
fluor ²⁾	mg/MJ mg/Nm ³ CH ₄	< 1,25 < 45
chlor a fluor ²⁾	mg/MJ mg/Nm ³ CH ₄	< 2 < 72
síra celkem ²⁾	mg/MJ mg/Nm ³ CH ₄	< 50 < 2000
síra v podobě H ₂ S (obj.) ²⁾	ppm/Nm ³ CH ₄	< 475 ³⁾
křemík ²⁾	mg/MJ mg/Nm ³ CH ₄	< 0,2 < 5,4
čpavek ²⁾	mg/MJ mg/Nm ³ CH ₄	< 0,83 < 30

1) při výskytu CO₂ v bioplynu musí být objemový podíl (metan / CO₂) ≥ 1,1

2) koncentrace látek je vztažena:

- jednotka mg/MJ – k výhřevnosti bioplynu v MJ. Převod na mg/Nm³ pro hodnocený plyn lze provést vynásobením příslušné hodnoty výhřevnosti LHV hodnoceného plynu v MJ.
- jednotka mg/Nm³ CH₄ – na plyn o 100 % metanu (výhřevnost LHV = 35,8 MJ/Nm³ = 9,94 kWh/Nm³). Nejvýše přípustná dovolená hodnota látky pro hodnocený plyn = (údaj v tabulce) × (LHV plyn / LHV CH₄)

3) pouze pro motor. řadu TEDOM TB xx GV

4) jedná se o technické omezení, nutno vzít v úvahu i omezení z pohledu legislativy týkající se ochrany ovzduší v dané zemi (v ČR vyhláška 357 / 2002 Sb.). Přepočítání mezi objemovou a hmotnostní koncentrací H₂S: 1 ppm = 1,51 mg / Nm³ (platí pro vztažné podmínky teplota plynu 0°C, abs. tlak 101325 Pa)

Národní normy na biomethan v rámci Evropy nejsou sladěny a liší se v požadavcích na obsah methanu, CO₂, vody a sloučenin síry, jak uvádí následující tabulka.

Tabulka 5. Normy definující požadavky na složení biomethanu v některých evropských zemích [10].

parametr	jednotka	země					
		Francie	Německo	Švédsko	Švýcarsko	Rakousko	Holandsko
Wobbeho index	MJ/Nm ³	48,2 – 56,5	46,1 – 56,5			47,7 – 56,5	43,5 – 44,4
obsah methanu	% obj.			95 - 99	> 96		> 80
obsah CO ₂	% obj.	< 2	< 6		< 6	< 2	
obsah O ₂	% obj.	< 0,01	< 3		< 0,5	< 0,5	< 0,5
obsah H ₂	% obj.	< 6	< 5		< 5	< 4	< 12
rosný bod vody	°C	-5 (při max. tlaku)	< teplota země	5 °C pod teplotou země		-8 (při 4 MPa)	-10 (při 1 MPa)
obsah síry	mg/Nm ³	< 100	< 30	< 23	< 30	< 5	< 45

Požadavky na bioplyn využitý jako palivo v dopravě v ČR stanovuje ČSN 65 6514 (656514) Motorová paliva - Bioplyn pro zážehové motory - Technické požadavky a metody zkoušení. Tyto požadavky jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 6. Požadavky na kvalitu biomethanu využitelného pro zážehové motory (dle ČSN 65 6514) [1].

Parametr	Požadovaná hodnota – biomethan (ČSN 65 6514)	Reálná hodnota – bioplyn [2]
Obsah CH ₄	min. 95,0 % mol.	53 – 74 % (Ø 63,2 %)
Obsah H ₂ S	max. 10 mg.m ⁻³	200 – 1600 mg.m ⁻³ (Ø 570 mg.m ⁻³)
Obsah CO ₂ + N ₂ + O ₂	max. 5 %	-
- Obsah CO ₂	(max. 2,5 %)	32 – 43,4 % (Ø 34,6 %)
- Obsah N ₂		0,8 – 2,43 % (Ø 1,6 %)
- Obsah O ₂		0,2 – 0,6 % (Ø 0,429 %)
Obsah H ₂ O	max. 32 mg.m ⁻³	2 - 7 %

Požadavky na kvalitu plynu vtláčeného do plynovodů jsou v ČR od roku 2009 stanoveny změnou technických pravidel TPG 902 02, upravujících požadavky na kvalitu plynů bohatých na metan, která jsou dodávána prostřednictvím plynárenských sítí (viz následující tabulka).

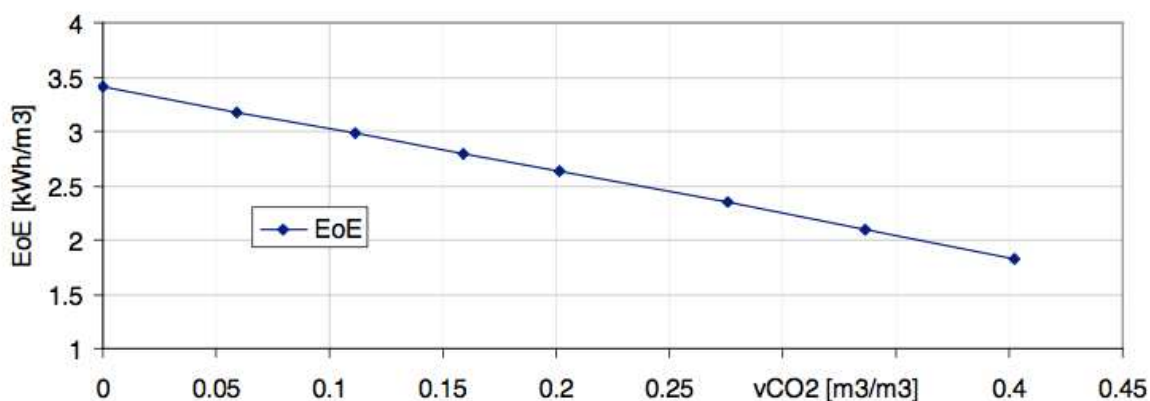
Tabulka 7. Požadavky na kvalitu biomethanu vtláčeného do plynárenské sítě (dle TPG 902 02) [11].

Parametr	Požadovaná hodnota – biomethan (TPG 902 02)	Reálná hodnota – bioplyn
Obsah CH ₄	min. 95,0 % mol.	53 – 74 % (μ 63,2 %) [2]
Obsah H ₂ O (hodnota rosného bodu)	max. –10°C při předávacím tlaku	1 – 5 % obj. [5]
Obsah O ₂	max. 0,5 % mol.	0,2 – 0,6 % (Ø 0,429 %) [2]
Obsah CO ₂	max. 5,0 % mol.	32 – 43,4 % (Ø 34,6 %) [2]
Obsah N ₂	max. 2,0 % mol.	0,8 – 2,43 % (Ø 1,6 %) [2]
Obsah H ₂	max. 0,2 % mol.	do 1 % [2]
Celkový obsah S (bez odorantů)	max. 30 mg.m ⁻³	
Obsah merkaptanové síry (bez odorantů)	max. 5 mg.m ⁻³	
Obsah H ₂ S (bez odorantů)	max. 7 mg.m ⁻³	200 – 1600 mg.m ⁻³ bioplynu (Ø 570 mg.m ⁻³ bioplynu) [2]
Obsah NH ₃	nepřítomen	0 - 0,05% obj. [5]
Halogenované sloučeniny	max. 1,5 mg (Cl + F).m ⁻³	
Organické sloučeniny Si	max. 6 mg (Si).m ⁻³	0 - 50 mg/m ³ [5]
Mlha, prach, kondenzáty	nepřítomny	> 5 μm [5]

3. Stanovení minimálních požadavků na kvalitu biomethanu pro lokální využití

Hlavní cílovou skupinou pro využití zařízení k lokální úpravě a bioplynu jsou producenti bioplynu, ať už na zemědělských bioplynových stanicích, či na skládkách odpadů (skládkový plyn), nebo v čistírnách odpadních vod. Bioplyn produkovaný v bioplynových stanicích je obvykle využíván pro generování elektrické energie v kogenerační jednotce se stacionárním motorem. Vycházíme tedy z předpokladu, že kvalita bioplynu požadovaná pro stacionární motor je výchozí pro další případné úpravy.

Na základě studie ČVUT Praha zkoumající vliv CO_2 na chování motoru je doporučena minimální koncentrace CH_4 v bioplynu 75 % obj. [12]. Tato hodnota je odvozena z požadavku na dojezd vozidla a výkon motoru, který klesá se snižujícím se obsahem CH_4 v palivu. Příslušná závislost je znázorněna na následujícím obrázku.



Obr. 3. Využitelná energie plynného paliva na bázi bioplynu

Z hlediska chodu a životnosti motoru a dojezdu či četnosti plnění paliva může být tato hodnota dostatečná, problematická je ovšem s ohledem na spolehlivost provozu techniky, zejména v zimních měsících. Při použití zemního plynu k pohonu motorových vozidel se používá zemní plyn stlačený na 250 bar, který je skladován v tlakových zásobnících (soustavách tlakových lahví) a odtud přečerpáván do vozidel s maximálním tlakem 200 bar. Při takovýchto tlakových a teplotních poměrech odpovídajících místním klimatickým podmínkám není možné zajistit, aby CO_2 obsažený v bioplynu nezačal při nízkých teplotách okolí kondenzovat. Kondenzát CO_2 je nežádoucí z důvodu možného poškození kompresoru, možného ucpání ventilů plynové soustavy a i pro plynovou vysokotlakou část ve vozidle. Maximální možné koncentrace oxidu uhličitého v plynu pro různé tlaky a teploty jsou uvedeny v následující tabulce. Při vyšších koncentracích CO_2 pak jeho příslušná část zkondenzuje.

Tabulka 8. Maximální možné koncentrace CO₂ v plynu za různých podmínek

tlak plynu (MPa)	teplota plynu (°C)	max. možná koncentrace CO ₂ (% obj.)
25	- 25	6,7
25	- 20	8,2
25	- 15	9,3
25	- 10	10,6
20	- 25	8,4
20	- 20	10,0
20	- 15	11,6
20	- 10	13,2
15	- 25	11,2
15	- 20	13,7
15	- 15	15,5
15	- 10	17,6

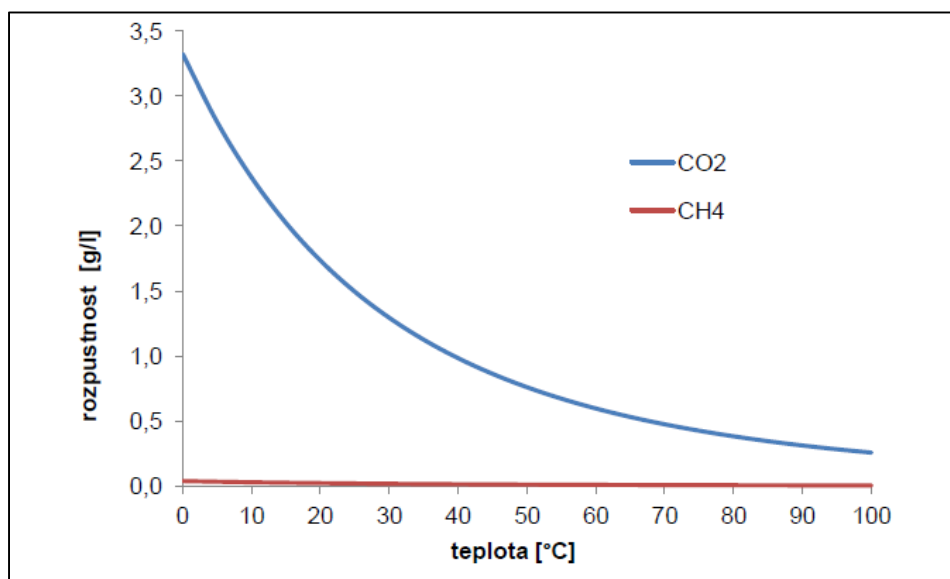
Pro bezpečný provoz techniky i v zimních měsících při nízkých venkovních teplotách se z tohoto pohledu jako bezpečná jeví maximální koncentrace CO₂ v plynu 10 % obj., při které CO₂ z plynu začne kondenzovat za teploty - 20 °C při tlaku plynu 20 MPa.

Z pohledu nízkých teplot bude pro provoz mobilní techniky na biomethan nebezpečnější vlhkost plynu. Při tlaku plynu 20 MPa je při rosném bodu vodní páry - 25 °C její max. koncentrace v plynu 3,5 mg/Nm³ a při rosném bodu - 20 °C pak 5,4 mg/Nm³. Při teplotě 30 °C a tlaku 0,1 MPa obsahuje plyn úplně nasycený vodou asi 30,7 g/Nm³ vodní páry. Z toho je zřejmé, že součástí technologické jednotky pro lokální výrobu biomethanu bude muset být také účinné několikasťupňové (kondenzační + adsorpční) sušení plynu.

4. Přehled technologií pro odstraňování CO₂ z bioplynu

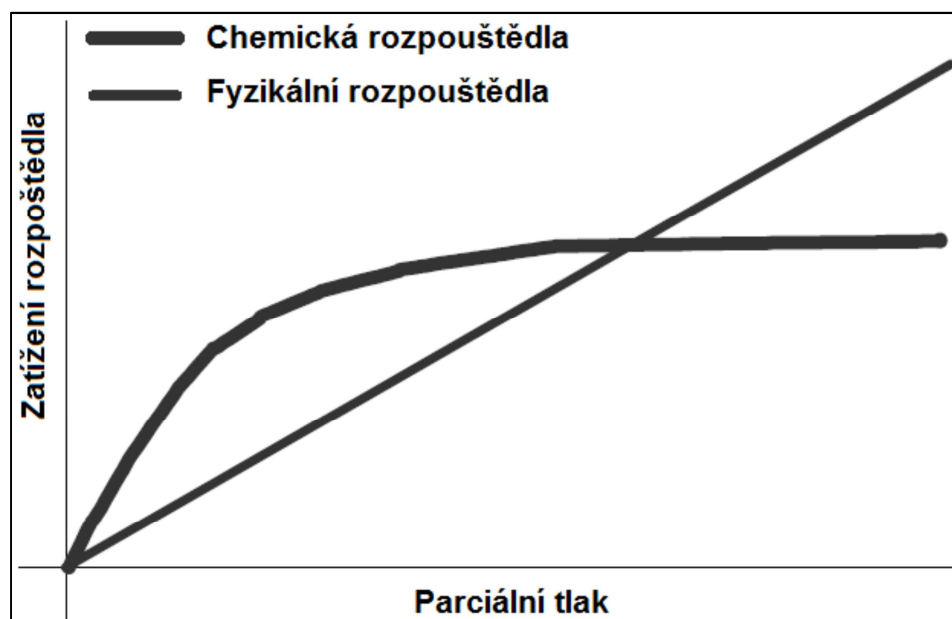
K odstraňování CO₂ z bioplynu jsou vhodné a v provozní praxi se využívají metody absorpce, adsorpce, membránová separace a kryogenní separace.

Absorpce je proces pohlcování plynů nebo par v rozpouštějících kapalinách (absorpční činidlo) za vzniku fyzikálních nebo chemických vazeb. Bioplyn se setkává s kapalinou protiproudě v koloně, která je vyplněna materiálem s velkým měrným povrchem (za účelem zvýšení styčné plochy mezi plynem a kapalnou fází). Absorpční odstraňování CO₂ z bioplynu je založeno na skutečnosti, že oxid uhličitý je mnohem více rozpustný ve vypírací kapalině, než methan. Kapalina odcházející z kolony obsahuje zvýšenou koncentraci CO₂, zatímco plyn opouštějící kolonu má zvýšenou koncentraci CH₄. Po absorpci může být prací kapalina regenerována zahřátím na vyšší teplotu nebo snížením tlaku (v závislosti na druhu použité prací kapaliny). Zachycený CO₂ je z prací kapaliny vlivem změny fyzikálních podmínek uvolněn. Následující obrázek znázorňuje rozpustnost CO₂ a methanu ve vodě v závislosti na teplotě.



Obr. 4. Rozpustnost CO₂ a CH₄ ve vodě v závislosti na teplotě

Absorpce se dělí na fyzikální a chemickou. Hlavní rozdíl mezi fyzikální a chemickou absorpcí spočívá v tom, že rozpustnost zachycovaného plynu ve fyzikálních rozpouštědlech se zvyšuje dle Henryho zákona lineárně s parciálním tlakem tohoto plynu, zatímco chemická rozpouštědla mají vysokou absorpční kapacitu při relativně nízkých parciálních tlacích (viz následující obrázek).



Obr. 5. Znázornění rozpustnosti CO₂ ve fyzikálních a chemických rozpouštědlech

Nejjednodušším rozpouštědlem pro záchyt CO₂ a H₂S z bioplynu pracujícím na principu fyzikální absorpce je voda. Z důvodu slabé interakce oddělovaných plynů při fyzikální absorpci je možná snadná regenerace nasycené prací kapaliny. Pro regeneraci lze využít zvýšení teploty prací kapaliny nebo snižování tlaku. V případě použití vody jako rozpouštědla se většinou při adsorpci pracuje při zvýšeném tlaku, aby se zvýšila rozpustnost CO₂ ve vodě; tento proces se pak nazývá tlaková vodní vypírka.

Technologie fyzikální absorpce vodou (DWW) využívá vyšší rozpustnost oxidu uhličitého, sulfanu a amoniaku ve vodě ve srovnání s rozpustností methanu. S rostoucím tlakem a klesající teplotou je možné rozpustnost dále zvyšovat. Proto je proces provozován v rozmezí tlaků mezi 7 a 9 bar a teplot 10 – 25 °C. Požadavky na předčištění bioplynu jsou u této metody pouze minimální, amoniak je z bioplynu odstraněn zcela. Separátní předřazené odstranění sulfanu je nutné pouze u zpracování bioplynů s jeho vysokým obsahem. Bioplyn se obvykle stlačuje ve dvou krocích, vždy s následným zchlazením a oddělením kondenzátu a je přiváděn do spodní části absorpční věže a v protiproudém uspořádání je zkrápen vodou. Zušlechtěný plyn odchází hlavou absorbéru a přes odlučovač kondenzátu je veden na finální sušení biomethanu. Tlaková voda obsahující rozpuštěné plyny je čerpána do horní části druhé věže, kde dochází ke snížení tlaku, tím uniká většina methanu a malý podíl oxidu uhličitého z vody. Pro snížení ztráty methanu je tento plyn veden k surovému bioplynu. Vzniklý roztok je čerpán do horní části desorpční věže k regeneraci. V protiproudém uspořádání je přiváděn vzduch, který odnáší desorbující se plyny. Tento odplyn je obvykle dále upravován, aby nedocházelo k emisím amoniaku a sulfanu do atmosféry. Příklad tlakové vodní vypírky CO₂ z bioplynu je uveden na následujícím obrázku.

Tabulka 9 Příklady pracích kapalin vhodných pro chemickou vypírku CO₂

Proces	Záchyt	Činidlo	Produkt
Vypírka louhem	CO ₂ , H ₂ S	8% NaOH	Na ₂ CO ₃ , Na ₂ S
MDEA	CO ₂ , H ₂ S	Methyldi-ethanolamin	(HOC ₂ H ₄ NH ₃) ₂ CO ₃
Alkazidová vypírka	CO ₂ , H ₂ S	Alkazid M	-

Dále používanými činidly jsou monoethanolamin (MEA), dietanolamin (DEA), diglykolamin (DGA), amoniak nebo horký uhličitán draselný.

Technologie chemické absorpce využívají vyšší rozpustnosti a selektivity absorpce oxidu uhličitého v chemických rozpouštědlech při tlaku okolí. Z důvodu vysoké efektivity a nízké ceny je přednostně používán monoethanolamin (MEA). Promývací roztok je rozředěn vodou až na koncentraci MEA 10 až 20 %. Z bioplynu je spolu s oxidem uhličitým odstraněn i sulfan. K regeneraci promývacího roztoku obsahujícího sulfan je však potřeba více energie, než v případě samotného oxidu uhličitého. Z tohoto důvodu by měl být upravovaný bioplyn již odsířen. Bioplyn ochlazený na 10 °C je veden pouze za mírného přetlaku (cca 50 mbar) na patu absorpční věže. Minimální přetlak je potřebný pouze pro vlastní tok plynu vypírací kolonou. Bioplyn je zkrápěn rozpouštědlem v protiproudém uspořádání. Plyn opouští hlavu absorpční kolony nasycený vodou. Po oddělení kondenzátu a adsorptivním sušení plynu produkt obsahuje 96 – 99 % obj. methanu. Použité rozpouštědlo je po zahřátí vedeno do desorpční kolony. V dolní třetině je promývací roztok zahřát na teploty nad 100 °C (teplota varu MEA je 172 °C, a proto je po celou dobu v kapalně fázi). Zde je odpařena část vody z pracího roztoku. Vodní pára se spojí s desorbovaným oxidem uhličitým v hlavě desorbéru. Tato směs je rozdělena v kondenzačním separátoru. Zpět získaná voda je vedena k použitému promývacímu roztoku, oxid uhličitý opouští zařízení jako odpadní plyn. Protože ztráta methanu je nižší, než 0,5 % obsahu methanu v bioplynu, může být v případě chemické vypírky u malých průtoků plynu vynecháno termické spalování odplynů (pokud není obsah sulfanu příliš vysoký). Hlavní výhodou je provoz zařízení v podstatě za tlaku okolí. Schématické znázornění procesu chemické vypírky CO₂ z bioplynu je znázorněno na následujícím obrázku.

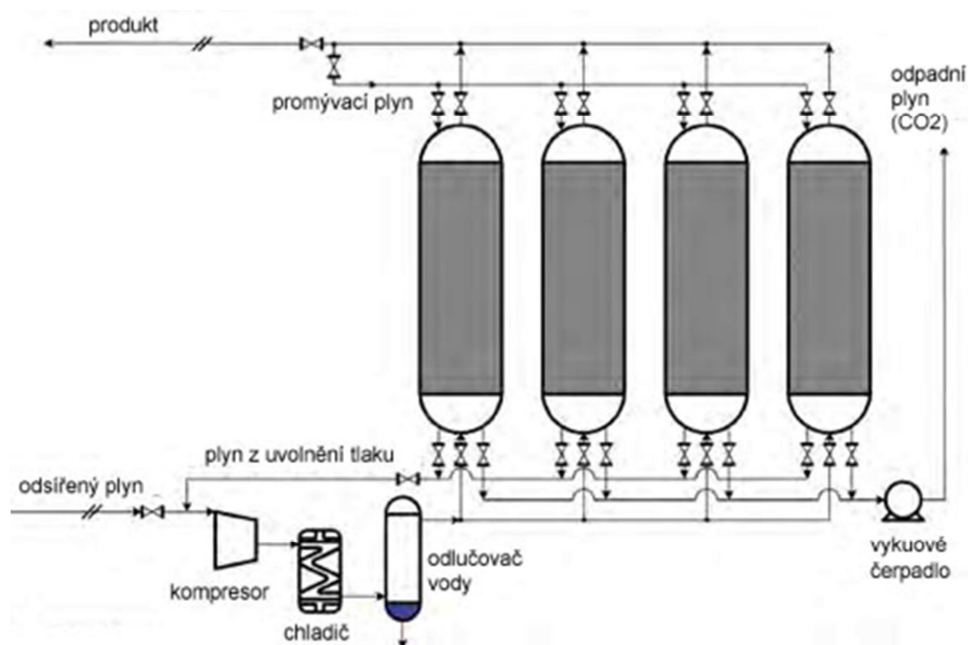
Tabulka 10. Porovnání různých rozpouštědel používaných pro vypírku CO₂ z bioplynu

vlastnost	voda	Genosorb	MEA	DEA	MDEA
kapacita pro CO ₂	-1	1	2	2	1
selektivita pro CO ₂	1	0	2	1	0
náklady na regeneraci	2	1	-2	-2	-2
tlak	-2	-2	2	2	2
teplota regenerace	-	50 – 80 °C	140 – 160 °C	140 – 160 °C	120 °C
spotřeba tepla	2	-1	-2	-2	-2
korozivita činidla	1	1	-2	0	0
investiční náklady	1	-1	-1	-1	-1
současné sušení	-1	1	-1	-1	-1
kapacita pro H ₂ S	1	2	1	1	1
ztráty činidla	-1	1	-1	1	1

Mezi další často používané technologie k oddělování CO₂ z bioplynu patří PSA (Pressure Swing Adsorption, adsorpce se změnou tlaku). Při adsorpci se váží oddělované molekuly CO₂ ze směsi plynů na porézní pevné látky (adsorbenty). Účinek adsorpce je podpořen nízkou teplotou a vysokým tlakem. Vliv teploty na adsorpci je však relativně malý, a proto není nutné přes vývin tepla během adsorpce adsorbér chladit. Jako adsorbent může sloužit řada různých materiálů, avšak pro zušlechtnění bioplynu se přednostně využívají aktivní uhlí nebo uhlíkatá molekulová síta.

Před procesem separace CO₂ pomocí PSA je bioplyn zbaven sulfanu, případných merkaptanů a dalších stopových nečistot. Hlavním důvodem je vysoká afinita těchto látek k použitým adsorbentům, což vede k výraznému zkrácení životnosti použitých adsorbentů. Následuje komprese plynu na tlak 0,4 – 2 MPa. Stlačením zahřátý plyn (podle obsahu vody až na cca. 170 °C) je nutné ochladit na teploty mezi 10 a 20 °C, což je spojené s kondenzací velkého podílu vodní páry z plynu a oddělením kondenzátu. V dalším kroku proudí stlačený a předupravený surový plyn adsorbérem. Přitom je v adsorbentu zachycen oxid uhličitý, část vody a malé množství methanu (cca 4 %). Z adsorbéru vychází plynný produkt s obsahem 95 – 98 % obj. methanu. Po určité době provozu, která závisí na velikosti zařízení, průtoku plynu adsorbérem a koncentraci CO₂ v plynu je adsorbent nasycen a je zapotřebí proces přerušit a provést regeneraci nasyceného adsorbentu. Proud bioplynu je proto přepnut do druhého,

zregenerovaného adsorbéru. V dalším kroku je tlak v prvním adsorbéru snížen na tlak okolí. Uvolněný plyn obsahuje jako hlavní složku oxid uhličitý a malé množství methanu. Pro zvýšení čistoty produkovaného plynu a urychlení desorpce je odtlakovaný adsorbér následně evakuován na tlak od 50 do 100 mbarů. Odtahovaný plyn obsahující methan je obvykle spalován, aby nedocházelo k nepřípustným emisím methanu do atmosféry. Teplo vznikající při spalování je možné technologicky využít. Pro kontinuální provoz je vždy nutné pracovat s několika paralelně zapojenými adsorbéry, přičemž jejich počet, objem, způsob zapojení, a způsob regenerace mohou být různé podle konkrétních podmínek provozu a dodavatelů zařízení. Schématické znázornění procesu PSA pro oddělování CO₂ z bioplynu je znázorněno na následujícím obrázku.

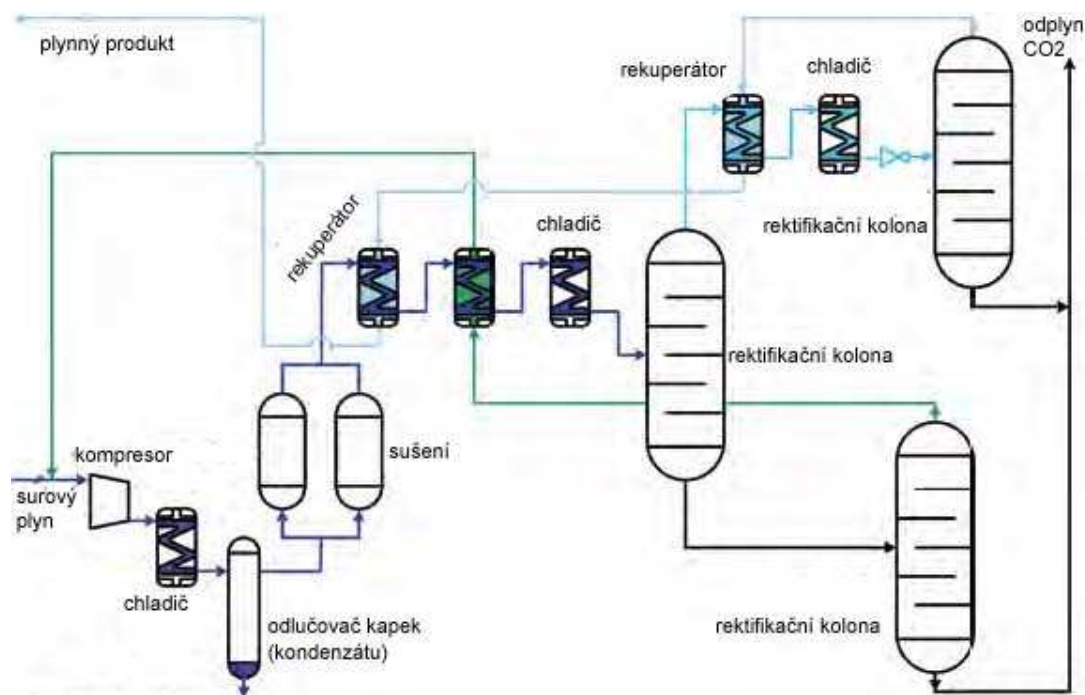


Obr. 8. Příklad procesu PSA pro oddělování CO₂ z bioplynu [13].

Zajímavou možností oddělování CO₂ z bioplynu představují kryogenní technologie separace. Do této skupiny náleží kryogenní rektifikace a sekvenční chlazení. Zvláště pak druhá metoda nalézá stále širší uplatnění, především při výrobě biomethanu ve formě LNG automobilového paliva (zkapalněný zemní plyn).

Oxid uhličitý může být za nízkých teplot oddělen z plynné směsi v kapalně (případně tuhé) fázi. Vysoký rozdíl teplot mezi teplotami varu oxidu uhličitého a methanu vede k vyšší čistotě a k menším ztrátám methanu. Pro bioplyny bez podílu kyslíku a dusíku jsou dosažitelné koncové čistoty vyšší než 99.95 % obj. methanu. Protože dusík a kyslík mají ještě nižší body varu než methan, zůstávají tyto složky v plynném produktu a limitují maximální obsah methanu. Určitý problém však představuje skutečnost, že oxid uhličitý při nízkých teplotách snadno přechází do pevného stavu (při teplotách pod – 57 °C vytváří tzv. suchý led).

Bioplyn je v kaskádě kompresorů stlačen na 80 bar a ochlazen, vznikající kondenzát je oddělen. Po vysušení plynu má bioplyn rosný bod - 100 °C a obsah síry menší než 5 ppm. Přes výměník tepla a chladič je plyn zchlazen asi na - 45 °C. Po uvolnění tlaku plynu dochází ke kondenzaci CO₂ a části methanu. V následující dělicí koloně je oddělován kapalný oxid uhličitý s částí methanu. Následující rektifikační kolona dále odděluje oxid uhličitý a odvádí plyn bohatý na metan z hlavy kolony zpět k surovému plynu. Na spodu vystupuje oxid uhličitý s čistotou min. 98 %. Plyn s vysokým obsahem methanu vycházející z hlavy kolony a stále ještě obsahuje malé množství oxidu uhličitého. Přes kaskádu rekuperátorů a chladičů je teplota dále snížena. Stlačený plyn se pomocí expanze opět ochlazuje na - 80 až - 110 °C a je v následujícím dělicím stupni rozdělen. Oxid uhličitý přechází z plynné do pevné fáze a vymrazuje se. Výše zmíněné výhody nejvyšší kvality plynu a minimální ztráty methanu jsou vyváženy velmi vysokými energetickými náklady. Zušlechťování bioplynu pomocí rektifikace za nízkých teplot je ekonomické teprve při vyšších průtocích bioplynu. Výhodou této technologie je také skutečnost, že většina odděleného CO₂ je produkována v kapalném formě a je možné jej tedy ukládat do vhodných uložišť. Schématické znázornění procesu kryogenní separace CO₂ z bioplynu je znázorněno na následujícím obrázku.

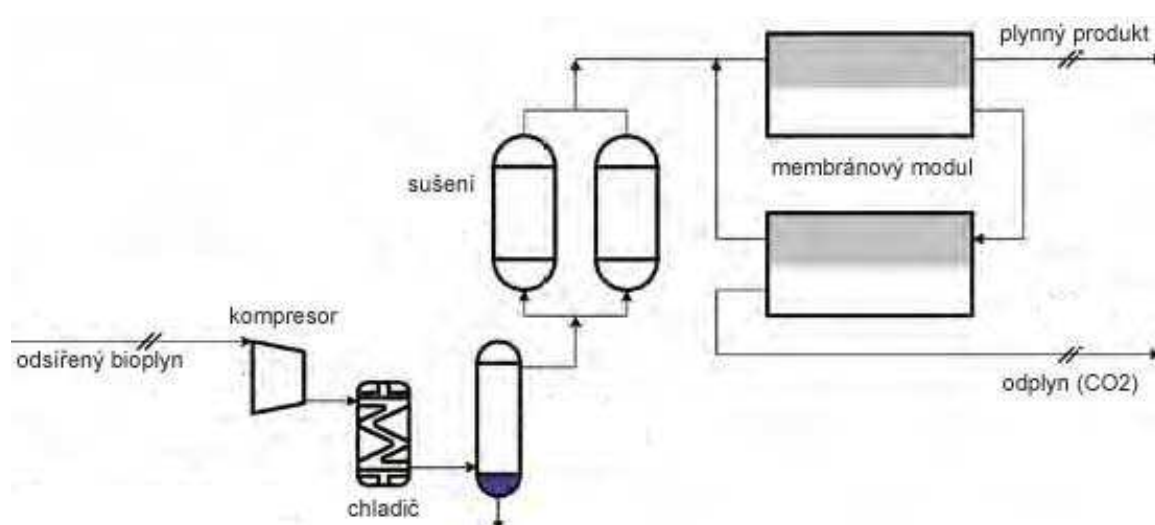


Obr. 9. Schématické znázornění procesu kryogenní separace CO₂ z bioplynu [13].

V technologii GPP® sekvenčního chlazení (Gastreatment Services B.V.) je bioplyn nejprve stlačen na tlak 17 - 26 bar a zchlazen na -25 °C. V tomto kroku je oddělena voda, sulfan, oxid siřičitý, halogenované látky a siloxany. Stopová množství nečistot jsou následně oddělena na speciálním katalyzátoru SOXSIA. Oxid uhličitý je odstraněn v následujících dvou krocích. V prvním stupni je plyn zchlazen na - 50 °C až -57 °C, kde je odstraněno 30 – 40 % oxidu uhličitého ve formě kapaliny. Ve druhém stupni je zbývající oxid uhličitý odstraněn v pevné formě (suchý led). Methan je získáván v kapalném formě (LNG). Velkou výhodou této

technologie je možnost oddělení také velkých množství dusíku a kyslíku. Toto nalézá uplatnění především u skládkových plynů. Základním kamenem technické a ekonomické efektivity celé technologie je důsledné využití všech tepelných toků expandujících proudů pro chlazení plynného proudu vstupujícího do technologie. Značný podíl kompresní práce je pak výhodně zhodnocen ve formě hodnotných produktů, kapalného methanu a oxidu uhličitého v kvalitě převyšující 99 %.

Poslední komerčně využívanou metodou separace bioplynů na jednotlivé složky představují membránové separace. V této technologii jsou jednotlivé složky plynné směsi v důsledku rozdílných rychlostí permeace oddělovány pomocí propustné membrány. Rychlost transportu složek plynu stěnou membrány závisí na použitém materiálu membrány, druhu plynu a rozdílu tlaků na jednotlivých stranách membrány. Pro výrobu membrán jsou k dispozici různé materiály. Nejdůležitější skupinu materiálů představují polymerní materiály, které jsou využívány v cca. 90 % případů. Mezi ně patří materiály jako polysulfon, polykarbonát nebo polydimethylsiloxan. Výzkum a vývoj složení a konstrukce polymerních separačních membrán s co nejvyšší selektivitou a co nejnižším potřebným pracovním přetlakem je pak hlavním parametrem určujícím jejich využití. Polymerní membránou, např. z acetátu celulózy, prochází oxid uhličitý a sulfan mnohem rychleji (faktor 20 resp. 60), než methan. Protože methan také prostupuje membránou, dochází při jednoduchém modulovém uspořádání k velké ztrátě methanu. Pro snížení ztráty methanu je navzájem propojováno více membránových jednotek. Podle dostupných údajů je při dvojstupňovém modulovém uspořádání výtěžek methanu cca. 85 % a obsah methanu v produktu je 95 % obj. Zvýšením počtu membránových modulů se na jedné straně zvyšuje výtěžek methanu, na druhé straně rostou investiční náklady na zařízení. Aplikace membránových metod pro zušlechťování bioplynu je prozatím méně rozšířena. Schéma procesu dvoustupňové membránové separace CO₂ z bioplynu je znázorněno na následujícím obrázku.



Obr. 10. Schématické znázornění dvoustupňového procesu membránové separace CO₂ z bioplynu [13].

Všechny uvedené technologie jsou komerčně dostupné, provozně ověřené a s dostatečným počtem referencí. Jejich využití v konkrétních aplikacích je však ovlivněno řadou faktorů. Dá se předpokládat, že současný trend, kdy všechny uvedené technologie budou nalézat své optimální aplikační možnosti, bude pokračovat.

Předpokládáme, že všechny dostupné technologie výroby biomethanu se budou dále ubírat směrem snižování vlastní spotřeby elektrické a tepelné energie. Velmi důležitým parametrem pak také bude maximální možné snižování emisí methanu a stopových nečistot v odpadních plynech.

Investiční a provozní náklady na upgrading bioplynu jsou značně spjaté s mírou čištění a konečným obsahem methanu v produkovaném plynu. V rámci Evropy není jednotnost norem na kvalitu čištění, mnohé vyžadují kvalitu až 98 %, přitom běžně používaný zemní plyn (H) má obsah methanu 95 %, plyn L má obsah dokonce 85 % (viz. tabulka 5).

Domníváme se, že náklady na technologie by se mohly snižovat při určení ekonomicky vhodné optimální míry čištění bioplynu.

5. Přehled realizovaných technologií na úpravu bioplynu

V současné době je evidováno na celém světě přes 260 instalací technologií na upgrading bioplynu, přičemž do roku 2000 jich bylo cca 20 a od této doby jejich počet výrazně stoupá s dotační podporou v jednotlivých státech. Významná část je jich ve SRN (33 procent všech instalací) a ve Švédsku (16 procent). V České republice jsou z poslední doby známé pouze experimentální projekty společností Membrain s.r.o. (využívající technologie membránové separace) a dále společnosti Ipra s.r.o. (využívající hydrofobní membránové separace). Oba tyto projekty jsou ve fázi provozního ověřování a jejich kapacita nepřevyšuje produkci 5 m³/h.

Detailní přehled instalací jednotlivých technologií na separaci CO₂ z bioplynu je uveden v následující tabulce.

Tabulka 11: Přehled provozních instalací jednotlivých technologií na separaci CO₂ z bioplynu [14].

země	místo	použitý substrát	užití plynu	obsah CH ₄ (% obj.)	technologie	kapacita zařízení (Nm ³ /h surový plyn)	v provozu od r.
Rakousko	Bruck/Leitha	Bioodpady	Plynovodní síť	97	Membrány	180	2007
Rakousko	Engerwitzdorf				Chemická vypírka	300	2010
Rakousko	Linz	Čistírenský kal	Plynovodní síť	97	Vodní pračka	800	2008
Rakousko	Loeben	Čistírenský kal, bioodpady	Plynovodní síť	97	Chemická vypírka	140	2009
Rakousko	Margarethen am Moos	Energetické rostliny & hnůj	Palivo pro vozidla	>95	Membrány	70	2007
Rakousko	Pucking	Hnůj	Plynovodní síť	97	PSA	10	2005
Rakousko	Rechnitz		Palivo pro vozidla		PSA		2010
Rakousko	Reitbach / Eugendorf	Energetické rostliny	Plynovodní síť, palivo pro vozidla	97	PSA	150	2008
Rakousko	Steindorf				PSA	300	2012
Rakousko	Wiener/Neustadt		Plynovodní síť	97	Membrány	260	2010
Kanada	Abbotsford BC	Hnůj, bioodpady	Plynovodní síť	>96	Vodní pračka	800	2010
Kanada	Berthierville, (QC)	Skládkový plyn	Plynovodní síť		Membrány		2003
Kanada	Hamilton Ont	Čistírenský kal	Plynovodní síť	>96	Vodní pračka	800	2011
Dánsko	Fredericia	Čistírenský kal	Plynovodní síť		Vodní pračka	300	2011
Finsko	Kalmari farm, Laukaa	Koňský hnůj, potravinářský odpad, tuky	Palivo pro vozidla	>95	Vodní pračka	50	2002
Finsko	Mäkikylä biogas plant, Kouvola	Čistírenský kal, bioodpady, energetické rostliny	Plynovodní síť	>95	Vodní pračka		2011
Finsko					Vodní pračka		2012
Francie	Forbach	Bioodpady, zeleň, energetické rostliny	Plynovodní síť, palivo pro vozidla		Membrány	100	2012
Francie	Lille	Bioodpady	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	1200	2007
Francie	Lille Marquette				Vodní pračka	100	2009
Německo	Aiterhofen	Energetické rostliny	plynovodní síť		PSA	2 100	2009
Německo	Altena / Bahrdorf	Energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	680	2011
Německo	Altenstadt / Hessen	Bioodpady	plynovodní síť		chemická vypírka	700	2012
Německo	Altenstadt / Schongau	Bioodpady	plynovodní síť		vodní pračka	1250	2009
Německo	Angermünde / Schmargendorf	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		vodní pračka	1200	2009
Německo	Arnschwang	Hnůj, energetické	plynovodní síť		vodní pračka	1400	2010

TA03020421

		rostliny					
Německo	Barleben				chemická vypírka	700	2012
Německo	Barsikow	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	1000	2011
Německo	Blankenhain	Energetické rostliny	plynovodní síť		PSA	1300	2011
Německo	Blaufelden / Emmertsbühl	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		PSA	500	2010
Německo	Bruchhausen - Vilsen	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	700	2011
Německo	Brunne				vodní pračka	600	2011
Německo	Burgrieden (Laupheim)	Energetické rostliny	plynovodní síť		PSA	600	2008
Německo	Burgrieden (Laupheim) Extension				PSA	700	2011
Německo	Börger	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		vodní pračka	800	2011
Německo	Dannenberg	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	375	2010
Německo	Dargun	Energetické rostliny	plynovodní síť		vodní pračka	2 500	2011
Německo	Darmstadt-Wixhausen	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		vodní pračka	300	2008
Německo	Darmstadt-Wixhausen Extension				vodní pračka	1400	2012
Německo	Dröggennindorf / Betzendorf	Energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	500	2010
Německo	Eggertshofen	Energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	400	2010
Německo	Eich / Kallmünz	Energetické rostliny	plynovodní síť		PSA	1200	2011
Německo	Eimbeckhausen				PSA	700	2011
Německo	Einbeck	Energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	1140	2009
Německo	Eschbach		plynovodní síť		PSA	1100	2012
Německo	Ettlingen				PSA	660	2008
Německo	Forchheim / Breisgau	Energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	900	2010
Německo	Fürth/Seckendorf				vodní pračka	1600	2011
Německo	Giesen				PSA	700	2012
Německo	Godenstedt / Rockstedt	Energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	600	2009
Německo	Gollhofen	Energetické rostliny	plynovodní síť		vodní pračka	1400	2011
Německo	Graben - Lechfeld	Energetické rostliny	plynovodní síť		PSA	1000	2008
Německo	Grabsleben	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	700	2010
Německo	Groß Kelle	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	500	2011
Německo	Gröden				Membrány Technology	840	2012
Německo	Güstrow	Energetické rostliny	plynovodní síť		vodní pračka	10 000	2009
Německo	Güterglück	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		PSA	1200	2009
Německo	Hahnennest		plynovodní síť		chemická vypírka	700	2012
Německo	Hamburg / Köhlbrandhöft	Čistírenský kal, bioodpady	plynovodní síť		chemická vypírka	500	2011
Německo	Hankensbüttel - Emmen	Energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	700	2011
Německo	Hardeggen	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	1075	2009
Německo	Hellerwald/Boppard				vodní pračka	1720	2012
Německo	Hohenhameln Mehrum				PSA	1500	2012
Německo	Holleben II	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		vodní pračka	1400	2011
Německo	Homberg / Efze	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		vodní pračka	800	2010
Německo	Horn / Bad Meinberg	Energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	2 000	2009
Německo	Industriepark Höchst / Frankfurt a. M.	Čistírenský kal, bioodpady	plynovodní síť		chemická vypírka	1500	2011
Německo	Jüregenshagen				chemical Scrubbing	700	2012
Německo	Karft	Hnůj, bioodpady	plynovodní síť		chemická vypírka	1000	2011
Německo	Kerpen / Sindorf	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		PSA	1000	2009
Německo	Ketzin	Energetické rostliny	plynovodní síť		PSA	380	2008
Německo	KiBlegg / Rahmhaus	Bioodpady	plynovodní síť		membrány	500	2010
Německo	Klein Schulzendorf				PSA	700	2012

TA03020421

Německo	Klein Wanzleben				chemická vypírka	1400	2012
Německo	Kleinlüder near Fulda				PSA	560	2012
Německo	Könnern 1	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		vodní pračka	1250	2007
Německo	Könnern 2	Energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	3 300	2009
Německo	Lanken / Wotersen	Energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	750	2009
Německo	Lehma / Altenburg	Energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	1100	2011
Německo	Lichtensee				chemická vypírka	1400	2012
Německo	Lüchow	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		vodní pračka	1250	2009
Německo	Maihingen	Energetické rostliny	plynovodní síť		vodní pračka	1250	2008
Německo	Malstedt	Energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	680	2011
Německo	Marktoffingen				vodní pračka	700	2012
Německo	Merzig	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	1100	2011
Německo	Müden-Aller		plynovodní síť		chemická vypírka	1346	2012
Německo	Mühlacker	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		PSA	1100	2007
Německo	Neukammer 2 / Nauen	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		vodní pračka	2000	2011
Německo	Neuss	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	600	2007
Německo	Niedermodeleben	Energetické rostliny	plynovodní síť		vodní pračka	1400	2009
Německo	Oberriexingen		plynovodní síť		chemická vypírka	700	2012
Německo	Oschatz	Energetické rostliny	plynovodní síť		PSA	1400	2011
Německo	Osterby	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		vodní pračka	700	2011
Německo	Ottersberg				vodní pračka	1300	2012
Německo	Palmersheim-Euskirchen	Energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	700	2011
Německo	Pliening	Energetické rostliny	plynovodní síť		PSA	1000	2006
Německo	Pohlsche Heide / Hille	Biodpady	plynovodní síť		PSA	500	2010
Německo	Pritzwalk-Neudorf				chemická vypírka	1400	2012
Německo	Quesitz					1400	2009
Německo	Ramstein-Miesenbach	Energetické rostliny	plynovodní síť		vodní pračka	700	2011
Německo	Rathenow-Heidefeld	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	1150	2009
Německo	Rhede	Hnůj, biodpady	plynovodní síť		chemická vypírka	800	2010
Německo	Riedlingen-Daugendorf					1200	2012
Německo	Ronnenberg	Energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	680	2008
Německo	Roßwein/Haßlau	Energetické rostliny	palivo pro vozidla		vodní pračka	1400	2011
Německo	Röblingen am See / Stedten				vodní pračka	1300	2012
Německo	Sachsendorf				vodní pračka	700	2011
Německo	Sachsendorf 2				Membrány	840	2012
Německo	Sagard		plynovodní síť			1400	2012
Německo	Schuby	Energetické rostliny	plynovodní síť		vodní pračka	1800	2011
Německo	Schwandorf II	Energetické rostliny	plynovodní síť		PSA	2 000	2008
Německo	Schwarme	Energetické rostliny	plynovodní síť		vodní pračka	700	2011
Německo	Schwedt / Oder I	Biodpady	plynovodní síť		chemická vypírka	10 000	2010
Německo	Schwedt / Oder II	Energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	1400	2011
Německo	Schöllnitz					1400	2011
Německo	Schöpstal	Energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	1400	2011
Německo	Seelow / Sachsendorf	Energetické rostliny	plynovodní síť		vodní pračka	1400	2011
Německo	Semd / Groß Umstadt	Energetické rostliny	plynovodní síť		vodní pračka	400	2010
Německo	Straelen	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		PSA	1000	2006
Německo	Stresow	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		vodní pračka	1200	2010
Německo	Tangstedt/Bützberg					700	2011

TA03020421

Německo	Tuningen	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	410	2009
Německo	Uchte	Energetické rostliny	plynovodní síť		vodní pračka	1100	2011
Německo	Unsleben	Energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	700	2010
Německo	Werthe	Hnůj, bioodpady	plynovodní síť		PSA	500	2007
Německo	Wetschen - Diepholz	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		vodní pračka	1250	2010
Německo	Vettweiß				vodní pračka	1100	2012
Německo	Willingshausen / Ransbach	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		vodní pračka	800	2009
Německo	Wittenburg				vodní pračka	700	2009
Německo	Wolnzach (Hallertau)				vodní pračka	2000	2012
Německo	Wriezen	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		PSA	1200	2011
Německo	Wüstring	Hnůj, energetické rostliny	plynovodní síť		PSA	1200	2009
Německo	Wölfersheim				vodní pračka	1500	2012
Německo	Zeven	Energetické rostliny	plynovodní síť		chemická vypírka	250	2009
Německo	Zeven II				Membrány	250	2012
Německo	Zittau				vodní pračka	1250	2012
Německo	Zörbig	Bioodpady	plynovodní síť		chemická vypírka	10 000	2010
Island	Reykjavik	Skládkový plyn	Palivo pro vozidla		Vodní pračka	700	2005
Japonsko	Hitachi	Čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	450	2010
Japonsko	Kobe	Čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	150	2004
Japonsko	Kobe	Čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	700	2007
Japonsko	Kobe	Čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	300	2012
Japonsko	Tarumi	Čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	700	2010
Japonsko	Ueda	Čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	100	2009
Norsko	Fredrikstad		Palivo pro vozidla		PSA		2001
Norsko	Oslo	Čistírenský kal	Palivo pro vozidla		Chemická vypírka	750	2009
Norsko	Stavanger	Čistírenský kal, bioodpady	Plynovodní síť		Chemická vypírka	500	2009
Jižní Korea	Gangneung	Čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	300	2010
Jižní Korea	Seoul	Čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	210	2008
Jižní Korea	Sudokwon	Skládkový plyn	Palivo pro vozidla	97	PSA	600	2010
Jižní Korea	Suyoung	Čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	PSA	600	2013
Španělsko	Madrid	Bioodpady	Palivo pro vozidla	96.5	Vodní pračka	4000	2008
Švédsko	Bjuv	Bioodpady, hnůj	Plynovodní síť	97	PSA	500	2007
Švédsko	Boden	Čistírenský kal, hnůj	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	180	2007
Švédsko	Borås	Bioodpady, čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Chemická vypírka	450	2002
Švédsko	Borås	Potravinářský odpad	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	300	2012
Švédsko	Bromma, Stockholm	Čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	PSA	250	2002
Švédsko	Bromma, Stockholm	Čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	PSA	250	2003
Švédsko	Brålanda	Hnůj, bioodpady	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	300	2012
Švédsko	Eskiltuna	Bioodpady, čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	250	2003
Švédsko	Eslöv	Bioodpady, čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	80	1999
Švédsko	Falkenberg	Bioodpady, čistírenský kal, energetické rostliny	Plynovodní síť	97	Chemická vypírka	750	2009
Švédsko	Falköping	Čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	200	2007
Švédsko	Gävle		Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	140	2011
Švédsko	Göteborg	Bioodpady, čistírenský kal	Plynovodní síť	97	Chemická vypírka	1800	2007
Švédsko	Helsingborg (NSR)	Bioodpady, hnůj	Palivo pro vozidla,	97	PSA	350	2001

			plynovodní síť				
Švédsko	Helsingborg (NSR)	Bioodpady, hnůj	Palivo pro vozidla, plynovodní síť	97	Vodní pračka	650	2007
Švédsko	Helsingborg (NSVA)	Čistírenský kal	Plynovodní síť	97	Vodní pračka	140	2007
Švédsko	Stockholm, Henriksdal	Čistírenský kal	Plynovodní síť	97	Vodní pračka	600	2003
Švédsko	Stockholm, Henriksdal	Čistírenský kal	Plynovodní síť	97	Vodní pračka	800	2006
Švédsko	Botkyrka, Himmerfjärden	Čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Chemická vypírka	800	2009
Švédsko	Jönköping	Bioodpady, čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	180	2000
Švédsko	Jönköping	Bioodpady, čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	640	2010
Švédsko	Kalmar	Čistírenský kal, hnůj	Palivo pro vozidla	97	Chemická vypírka	200	2008
Švédsko	Karlstad		Palivo pro vozidla	97	Chemická vypírka	620	2010
Švédsko	Katrineholm	Čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	80	2009
Švédsko	Katrineholm	Hnůj,	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	800	2010
Švédsko	Kristianstad	Bioodpady, hnůj, čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	280	1999
Švédsko	Kristianstad	Bioodpady, hnůj, čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	600	2006
Švédsko	Lidingö, Stockholm (Käppala)	Čistírenský kal	Plynovodní síť	97	Vodní pračka	1000	2010
Švédsko	Laholm	Bioodpady, hnůj	Plynovodní síť	97	Vodní pračka	500	2007
Švédsko	Lidköping		Palivo pro vozidla	LBG	Vodní pračka	1750	2011
Švédsko	Lilla Edet, Trollhättan			97	PSA	30	2010
Švédsko	Linköping	Čistírenský kal, bioodpady	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	1400	2002
Švédsko	Linköping	Čistírenský kal, bioodpady	Palivo pro vozidla	97	Chemická vypírka	3450	2010
Švédsko	Lund	Čistírenský kal	Plynovodní síť	97	Vodní pračka	200	2010
Švédsko	Malmö (Sjölunda)	Čistírenský kal	Plynovodní síť	97	PSA	500	2008
Švédsko	Motala	Čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	80	2009
Švédsko	Mörrum	Bioodpady	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	300	2013
Švédsko	Norrköping	Čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	275	2005
Švédsko	Norrköping (Händelö)	Lihovarské výpalky, energetické rostliny	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	320	2007
Švédsko	Norrköping (Händelö)	Čistírenský kal, lihovarské výpalky	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	800	2010
Švédsko	Nynäs gård	Hnůj	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	10	2003
Švédsko	Plönninge	Hnůj	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	20	2008
Švédsko	Skellefteå	Čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	250	2007
Švédsko	Skövde	Čistírenský kal, separovaný domovní odpad	Palivo pro vozidla	97	PSA	100	2003
Švédsko	Skövde		Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	700	2012
Švédsko	Sävsjö			97	Chemická vypírka	720	2012
Švédsko	Trollhättan	Bioodpady, čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	400	2002
Švédsko	Trollhättan	Bioodpady, čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	400	2007
Švédsko	Ulricehamn	Čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	PSA	20	2003
Švédsko	Uppsala	Čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	400	2001
Švédsko	Gotland (Visby)	Energetické rostliny	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	230	2010
Švédsko	Västervik	Čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	130	2010
Švédsko	Västerås	Bioodpady, čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	700	2004
Švédsko	Växjö	Čistírenský kal, potravinářské odpady	Palivo pro vozidla	97	Chemická vypírka	350	2012

TA03020421

Švédsko	Örebro	Čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	450	2007
Švédsko	Örebro	Čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	1280	2009
Švédsko	Östersund	Čistírenský kal	Palivo pro vozidla	97	Vodní pračka	200	2007
Švýcarsko	Berne	Čistírenský kal	Plynovodní síť	96	PSA	300	2007
Švýcarsko	Emmenbrücke	Čistírenský kal	Plynovodní síť	96	PSA	90	2005
Švýcarsko	Inwil	Bioodpady, hnůj	Plynovodní síť	96	Chemická vypírka	225	2009
Švýcarsko	Lavigny	Bioodpady	Plynovodní síť	96	PSA	150	2009
Švýcarsko	Münchwilen	Živočišné odpady	Plynovodní síť	96	Chemická vypírka	280	2011
Švýcarsko	Obermeilen	Čistírenský kal	Plynovodní síť	96	Chemická vypírka	100	2008
Švýcarsko	Otelfingen	Bioodpady	Vehicle gas	96	PSA	50	1998
Švýcarsko	Pratteln	Bioodpady	Plynovodní síť	96	chemická vypírka	300	2006
Švýcarsko	Roche	Čistírenský kal	Plynovodní síť	96	PSA	250	2008
Švýcarsko	Romanshorn	Čistírenský kal	Plynovodní síť	96	chemická vypírka	100	2007
Švýcarsko	Rümlang	Bioodpady	Palivo pro vozidla	96	PSA	30	1995
Švýcarsko	Samstagern	Bioodpady	Plynovodní síť	96	PSA	50	1998
Švýcarsko	Utzensdorf	Bioodpady	Plynovodní síť	96	PSA	100	2009
Švýcarsko	Widnau	Zemědělské odpady	Plynovodní síť	96	PSA	100	2007
Švýcarsko	Volketswil	Bioodpady	Plynovodní síť	96	Chemická vypírka	100	2010
Holandsko	Amsterdam-West	Skládkový plyn	Plynovodní síť	88	Membrány	150	2012
Holandsko	Beverwijk	Čistírenský kal	Plynovodní síť	88	Membrány	350	2006/2011
Holandsko	Biddinghuizen		Plynovodní síť	88	Membrány	400	2012
Holandsko	Bunschoten- Spakenburg	Bioodpady	Plynovodní síť	88	Vodní pračka	1200	2010
Holandsko	Collendoorn	Skládkový plyn	Plynovodní síť	88	Membrány	50	1990
Holandsko	Dinteloord	Bioodpady	Plynovodní síť	88	Vodní pračka	2000	2011
Holandsko	Groningen	Bioodpady	Plynovodní síť	88	Chemická vypírka	1200	2010
Holandsko	Middenmeer	Bioodpady	Plynovodní síť	88	chemická vypírka	1200	2012
Holandsko	Mijdrecht	Čistírenský kal	Plynovodní síť	88	Chemická vypírka	70	2009
Holandsko	Nuenen	Skládkový plyn	Plynovodní síť	88	PSA	1500	1990
Holandsko	Rijsenhout	Bioodpady	Plynovodní síť	88	Chemická vypírka	700	2011
Holandsko	Spaarnwoude		Plynovodní síť	88	Kryogenní separace	200	2012
Holandsko	Tilburg-De Spinder	Skládkový plyn	Plynovodní síť	88	Vodní pračka	600	1987
Holandsko	Tims		Plynovodní síť	88	Membrány	400	2011
Holandsko	Well	Bioodpady	Plynovodní síť	88	Membrány	600	2011
Holandsko	Weurt		Plynovodní síť	88	Membrány	700	2012
Holandsko	Vierverlaten		Plynovodní síť	88	Vodní pračka	2200	2012
Holandsko	Wijster	Skládkový plyn	Plynovodní síť	88	PSA	1000	1989
Holandsko	Wijster	Bioodpady	Plynovodní síť	88	Chemická vypírka	1200	2012
Holandsko	Witteveen	Bioodpady, hnůj	Plynovodní síť	88	Membrány	300	2010
Holandsko	Zwolle	Bioodpady	Plynovodní síť	88	Vodní pračka	700	2010
Spojené Království	Albury	Skládkový plyn	Palivo pro vozidla		PSA/Membrány		2008
Spojené Království	Didcot				Vodní pračka		2010
Spojené Království	Poundbury				Membrány	650	2012
USA	Antonio, TX		Plynovodní síť		PSA	~1000	2011
USA	Cincinnati (OH)	Skládkový plyn	Plynovodní síť		PSA	10000	1986
USA	Dallas (TX)	Skládkový plyn	Plynovodní síť		PSA	10000	2000
USA	Dayton (OH)	Skládkový plyn	Plynovodní síť		Krysol (methanol)	6000	2003
USA	Detroit, MI	Skládkový plyn	Plynovodní síť	>95	Vodní pračka	5400	2012

USA	Houston (TX)	Skládkový plyn	Plynovodní síť		chemická vypírka	9400	1986
USA	Los Angeles (CA)	Skládkový plyn	Palivo pro vozidla		Membrány	2600	1993
USA	Pittsburg - Monroeville (PA)	Skládkový plyn	Plynovodní síť		Membrány	5600	2004
USA	Pittsburg - Valley (PA)	Skládkový plyn	Plynovodní síť		Membrány	5600	2004
USA	Renton (WA)	Čistírenský kal	Plynovodní síť	98	Vodní pračka	4000	1984/1998 +
USA	Renton (WA)	Čistírenský kal	Plynovodní síť	>96	Vodní pračka	2500	2012
USA	San Diego, CA	Čistírenský kal	Plynovodní síť		Membrány	~1000	2012
USA	Shasnee (KS)	Skládkový plyn	Plynovodní síť		chemická vypírka	5500	2001
USA	Staten Island (NY)	Skládkový plyn	Plynovodní síť		Selexol	13000	1981

Z výše uvedeného seznamu vyplývá, že:

- průměrná kapacita zpracovávaného bioplynu je 1 150 m³/h,
- z hlediska četnosti je téměř 60 % instalací s kapacitou 900 – 2 000 m³/h,
- z hlediska technologií je nejvíce používanou technologií metoda vodní vypírky (přes 40 %), následovaná chemickou vypírkou (cca 20 %) a metodou adsorbce za použití změny tlaku - PSA (cca 20 %).

6. Seznam výrobců technologií na úpravu bioplynu

Seznam výrobců zařízení pro separaci CO₂ z bioplynu pracujících na principu PSA uvádí následující tabulka.

Tabulka 12. Přehled výrobců dodávajících zařízení na separaci CO₂ z bioplynu pracujících na principu PSA

<i>Company</i>	<i>Homepage</i>
<i>Acrona-systems</i>	<i>www.acrona-systems.com</i>
<i>Carbotech</i>	<i>www.carbotech.info</i>
<i>Cirmac</i>	<i>www.cirmac.com</i>
<i>ETW Energietechnik</i>	<i>www.etw-energy.com</i>
<i>Guild</i>	<i>www.moleculargate.com</i>
<i>Mahler</i>	<i>www.mahler-ags.com</i>
<i>Strabag</i>	<i>www.strabag-umweltanlagen.com</i>
<i>Sysadvance</i>	<i>www.sysadvance.com</i>
<i>Xebec</i>	<i>www.xebecinc.com</i>

Výrobci zařízení se systémem vodní vypírky CO₂ z bioplynu jsou uvedeni v následující tabulce.

Tabulka 13. Přehled výrobců dodávajících zařízení na separaci CO₂ z bioplynu pracujících na principu vodní vypírky

<i>Company</i>	<i>Homepage</i>
<i>DMT</i>	<i>www.dmt-et.nl</i>
<i>Econet</i>	<i>www.econetgroup.se</i>
<i>Greenlane Biogas</i>	<i>www.greenlanebiogas.com</i>
<i>Malmberg Water</i>	<i>www.malmberg.se</i>
<i>RosRoca</i>	<i>www.rosroca.com</i>

Výrobce zařízení se systémem chemické vypírky CO₂ z bioplynu uvádí následující tabulka.

Tabulka 14. Přehled výrobců dodávajících zařízení na separaci CO₂ z bioplynu pracující na principu chemické vypírky

<i>Company</i>	<i>Homepage</i>
<i>BIS E.M.S. GmbH</i>	<i>www.ems-clp.de</i>
<i>Cirmac</i>	<i>www.cirmac.com</i>
<i>Hera</i>	<i>www.heracleantech.com</i>
<i>MT-Biomethan</i>	<i>www.mt-biomethan.com</i>
<i>Purac Puregas</i>	<i>www.lackebywater.se</i>
<i>Strabag</i>	<i>www.strabag-umweltanlagen.com</i>

Výrobce zařízení se systémem fyzikální vypírky CO₂ z bioplynu pomocí organických rozpouštědel uvádí následující tabulka.

Tabulka 14. Přehled výrobců dodávajících zařízení na separaci CO₂ z bioplynu pracující na principu fyzikální vypírky pomocí organických rozpouštědel

<i>Company</i>	<i>Homepage</i>
<i>HAASE Energietechnik</i>	<i>www.haase.de</i>
<i>Schwelm Anlagentechnik</i>	<i>www.schwelm-at.de</i>

Výrobce zařízení pro separaci CO₂ z bioplynu se systémem membrane uvádí následující tabulka.

Tabulka 15. Přehled výrobců dodávajících zařízení na membránovou separaci CO₂ z bioplynu

<i>Company</i>	<i>Homepage</i>
<i>Air Liquide</i>	<i>www.airliquide.com</i>
<i>BebraBiogas</i>	<i>www.bebra-biogas.com</i>
<i>Biogast</i>	<i>www.biogast.nl</i>
<i>Cirmac</i>	<i>www.cirmac.com</i>
<i>DMT</i>	<i>www.dmt-et.nl</i>
<i>Eisenmann</i>	<i>www.eisenmann.com</i>
<i>Envitec Biogas</i>	<i>www.envitec-biogas.com</i>
<i>Haffmans</i>	<i>www.haffmans.nl</i>
<i>Gastechnik Himmel</i>	<i>www.gt-himmel.com</i>
<i>Mainsite Technologies</i>	<i>www.mainsite-technologies.de</i>
<i>Memfoact</i>	<i>www.memfoact.no</i>
<i>MT-Biomethan</i>	<i>www.mt-biomethan.com</i>

Výrobce zařízení na separaci CO₂ z bioplynu pracujícího na bázi kryogenního zpracování plynu uvádí následující tabulka.

Tabulka 16. Přehled výrobců dodávajících zařízení na kryogenní separaci CO₂ z bioplynu

<i>Company</i>	<i>Homepage</i>
<i>Acrion Technologies</i>	<i>www.acrion.com</i>
<i>Air Liquide</i>	<i>www.airliquideadvancedtechnologies.com</i>
<i>Cryostar</i>	<i>www.cryostar.com</i>
<i>FirmGreen</i>	<i>www.firmgreen.com</i>
<i>Gas treatment Services</i>	<i>www.gastreatmentservices.com</i>
<i>Gasrec</i>	<i>www.gasrec.co.uk</i>
<i>Hamworthy</i>	<i>www.hamworthy.com</i>
<i>Prometheus Energy</i>	<i>www.prometheusenergy.com</i>
<i>Terracastus Technologies</i>	<i>www.terracastus.com</i>

Výrobce zařízení pro separaci CO₂ z bioplynu pro malé objemy plynu uvádí následující tabulka.

Tabulka 16. Přehled výrobců dodávajících zařízení na separaci CO₂ z bioplynu o malých výkonech

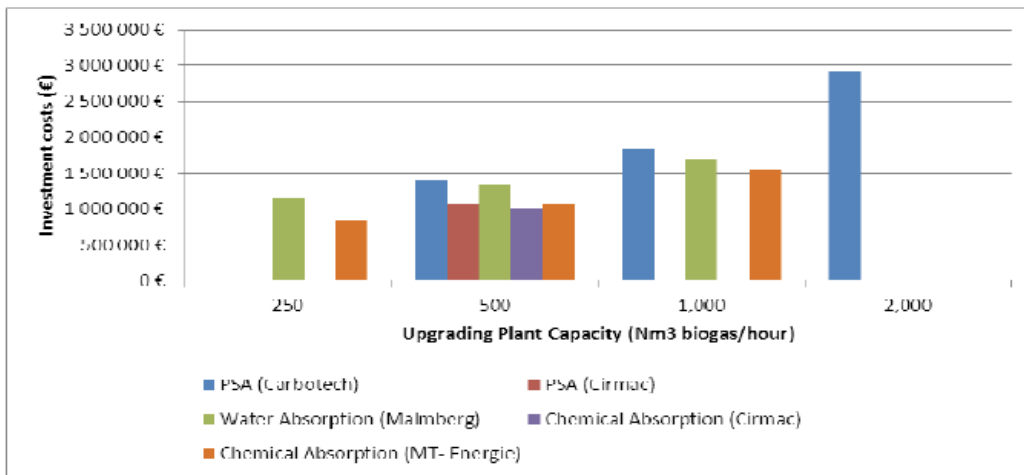
Company	Homepage
Biosling	www.biosling.se
Metener	www.metener.fi

Všichni tito výrobci byli osloveni s žádostí o technické a cenové informace na jednotku schopnou zpracovávat do 100 m³/h. bioplynu Část jich na naši poptávku reagovala, ale je zřejmé, že na základě reakcí nepovažují takto malé objemy za ekonomicky efektivní pro výrobu biomethanu. Jednotka s výkonem 120 m³/h stojí obvykle kolem 13 mil. Kč, jednotka o kapacitě 250 m³/h stojí kolem 25 mil. Kč. Výsledky poptávkového řízení oslovených firem firem jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 17. Přehled reakcí výrobců dodávajících zařízení na separaci CO₂ z bioplynu na poptávku jednotky o malém výkonu

Výrobci	Kontakt	Nejmenší kapacita v m ³ /h surového bioplynu	Metoda čištění	Cena v Kč	Specifické nároky na energii (na 1 m ³ bioplynu)	Kvalita plynu obsah metanu v %
www.xebecinc.com	sales@xebecinc.com	od 150 m ³ /h	PSA			
www.terracastus.com	acrion@acrion.com	společnost byla převzata firmou Acrion				
www.sysadvance.com	patrick.barcia@sysadvance.com	od 20 m ³ /h	VPSA		0,28 kWh pro 400 m ³ /h	97%
www.strabag-umweltanlagen.com	kontaktní formulář	bez odpovědi, na stránkách žádné informace o úpravě bioplynu				
www.rosroca.com	kontaktní formulář	bez odpovědi, na stránkách žádné informace o úpravě bioplynu				
www.prometheuseenergy.com	kontaktní formulář	bez odpovědi, na stránkách žádné informace o úpravě bioplynu, pouze LNG				
www.mt-biomethan.com	kontaktní formulář	min 250 m ³ /h, bez odpovědi, pouze web a prospekty			0,29 kWh/m ³	98
www.moleculargate.com	mike@moleculargate.com	od 120 m ³ /h	Adsorpce	13 mil. Kč	0,38 kWh	
www.metener.fi	Juha.Luostarinen@metener.fi	od 10 m ³ /h	Vodní vypírka	3 mil. Kč	0,45 kWh	min 95 - 98%
www.malmberg.se	info@malmberg.se	od 130 m ³ /h	Vodní vypírka			85 nebo 95%
www.mahler-ags.com	info@mahler-ags.com	bez odpovědi, vyšší kapacity až 1400 m ³ , jinak žádné údaje				
www.lackebywater.se	jan.molin@purac-puregas.com	od 100 m ³ /h, informace z webu			0,26 kWh/m ³	99
www.heracleantech.com	kontaktní formulář	bez odpovědi, na stránkách údaje o 100 m ³ /h jednotce			0,3 kWh/m ³	
www.hamworthy.com	info@hamworthy.com	bez odpovědi, na stránkách žádné informace o úpravě bioplynu				
www.haase.de	info@haase.de	min. 350 m ³ /h, bez odpovědi, pouze info z webu			0,21 kWh/m ³	
www.greenlanebiogas.com	kontaktní formulář	jednotka Kanuka od 50 - 350 m ³ /h, bez odpovědi				97
www.gastreatmentservices.com	info@gtsbv.com	bez odpovědi, na stránkách nejsou technické údaje				98
www.gasrec.co.uk	kontaktní formulář	bez odpovědi, na stránkách pouze info o bio_LNG				
www.firmgreen.com	kontaktní formulář	bez odpovědi, na stránkách nejsou technické údaje				
www.etw-energy.com	info@etw-energie.de	od 200 m ³ /h, bez odpovědi				
www.ems-clp.de	info@ems-clp.de	bez odpovědi, jednotky do 1400 m ³ /h				
www.econetgroup.se	fornamn.efternamn@econetgroup.se	bez odpovědi, na stránkách info o jednotce 200 m ³ /h				
www.dmt-et.nl	info@dmt-et.nl	nejmenší jednotka 50 m ³ - membrány, jinak vodní vypírka od 250 m ³ , kalkulace nákladů				
www.crvostar.com	kontaktní formulář	bez odpovědi, spíše LNG				
www.cirmac.com	info@cirmac.com	250 m ³ /h stojí 1 mil. Eur, dle jejich vyjádření 120 tis. EUR je nereálné, mezi 0,6 až 1 mil.				
www.carbotech.info	mail@carbotech.info	bez odpovědi, žádné informace				
www.biosling.se	info@biosling.se	36 m ³ /h	vodní vypírka		0,4 kWh/m ³	98
www.airliquideadvancedtechnologies.com	benjamin.fillion@airliquide.com	min. 70 m ³ , dělali si kalkulace, že menší jednotky by mohly stát 0,5 mil. EUR bez kompresoru a zásobníku pro CNG				
www.acrona-systems.com	info@acrona-systems.com	bez odpovědi, bez technických údajů				
www.acrion.com	acrion@acrion.com	US firma, bez odpovědi, na stránkách žádné technické údaje				

Naše zjištění koresponduje s následujícím obrázkem, udávajícím investiční náklady na jednotlivé technologie při různých kapacitách zpracování bioplynu.





Obr. 11. Investiční náklady na pořízení technologie vypírky CO₂ z bioplynu dle různých typů technologií [15].

Nejzajímavější produkty jsou pro oblast úpravy malého objemu plynu od firem:

- Metener Finsko, kde cena za jednotku o kapacitě 10 - 20 m³/h surového bioplynu stojí 3 až 3,5 mil. Kč. Jedná se o zařízení pracující na principu nízkotlaké vodní vypírky s regenerací, cena je bez následného zařízení na stlačování plynu a jeho skladování v tlakových lahvích.
- Biosling Švédsko o kapacitě 36 m³/h surového bioplynu, zařízení fungující na principu vodní vypírky.

Technické parametry nabídek obou firem jsou uvedeny v následujících tabulkách.

Tabulka 17. Technické parametry zařízení firmy Metener na separaci CO₂ z bioplynu

	<p>8-2013</p>	
<p>Biogas upgrading system BKP 10-60 Metener Ltd low pressure water absorption</p>		
<p>We tailor upgrading units according to customer preferences and needs. Units are build and assembled according to Finnish standards and norms. All units are tested and approved before sending to a customer. Units are ready for delivery 6-8 months from order.</p>		
<p>Standard Unit 10-25 m³/h:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Upgrading speed 8-10 Nm³ of raw gas in, approx 5 Nm³ product gas out - Upgrading to H level: methane content 95-98%, if rest CO₂ and no N₂ in raw gas - Methane measurement - Gas drying (manual desiccant change 1-4 times per month), automatic drying as an option - Dew point analysator as an option to manual drying (standard feature of automatic drying) - Automation systems (remote control through internet as an option) - Water treatment and recycling - Pressurization to 200 bar automatic shutdown when storage / car tank is full - Temperature compensation to + 15 °C - Filling nozzle NGV1 (no mass measuring) - Heating and cooling systems 		
<p>Technical specification:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Size: W 2500 mm, L 6100 mm, H 2620 mm 2400 mm x 750 mm x 7200 mm column cover tower (see picture) - Raw gas inlet pressure 1-50 mbar - Raw gas quality requirements: CH₄ > 50 %, CO₂ < 50 %, N₂ <1 %, O₂ <1%, H₂S <1000 ppm - Max working pressure 8 bar - Electricity consumption 0.7-0.9 kWh / Upgraded Nm³ - Water consumption 0.0-0.01 m³ / upgraded Nm³ (depends on raw gas) - Water inlet pressure 1-6 bar, recommended temperature <10 °C 		
<p>10-25 m³/h Farm biogas upgrading unit, includes compression to 200 bar for vehicle filling and 150-480 liter compressed gas storage for quick filling, manually regenerated gas desiccant dryer, odorization system and filling nozzle NGV1. Gas storage bottles enable quick filling of 1-4 vehicles depending storage size and as a whole the upgrading system can produce fuel for 10-15 vehicles. Ask for offer!</p>		
<p>40-100 m³/h Upgrading unit, automatic gas drying, upgraded gas is piped to the filling station where it will be compressed to high pressure and stored in bottles. We also resale filling stations that can be connected to upgrading unit. Ask for offer!</p>		



Yhteystiedot: Jussi Lantela: jussi.lantela@metener.fi +358 40 7662581

Obr. 12. Vyobrazení zařízení firmy Metener na separaci CO₂ z bioplynu



Obr. 13. Vyobrazení zařízení firmy Biosling

Tabulka 18. Technické parametry zařízení firmy Biosling na separaci CO₂ z bioplynu

Type:	Biosling 1 x 8 (includes 8 st vindor)
House:	2x container 20 foot, embodies technical- and tube room
Weight:	Approx: 10 ton
Building surface:	6,5 x 5,0 m
Raw gas:	36 Nm ³ /hour capacity at 65% CH ₄ , 35% CO ₂
Vehicular gas:	560 Nm ³ /day
Quality:	>97% CH ₄

Type:	Biosling 2 x 8 (contains 16 st vindor)
House:	2x container 20 foot, 1 technical house & 1 tube house
Weight:	Approx: 18 ton (contains 2x containers)
Building surface:	6,5 x 5,0 m (contains 2x containers 20 foot)
Raw gas:	72 Nm ³ /hour capacity vid 65% CH ₄ , 35% CO ₂
Vehicular gas:	1123 Nm ³ /day
Quality:	>97% CH ₄

Number of Vindor	8	16
Raw gas capacity / day (at 65% CH ₄ , 35% CO ₂)	912 Nm ³	1728 Nm ³
Vehicular gas capacity / day (8 bars pressure) > 97 % CH ₄	560 Nm ³	1123 Nm ³
Value at 10 eur/Nm ³ per day *	5600 eur/d	11230 eur/d
Diesel compared to vehicular gas. 1 Nm ³ = 1 lit diesel	560 lit/d	1123 lit/d
Fits for farm with number of cows with milk including recruitment. OBS approx value.	ca 250 cows	ca 500 cows
Electricity usage kWh/day	196 kWh	280 kWh
Electricity usage kWh/Nm ³	0,35 kWh	0,20 kWh

* Nm³ = normal cubic meter at atmospheric pressure

Podle našich kalkulací je žádoucí, aby náklady na úpravu bioplynu nepřesáhly 3 mil. Kč, potom je při současné úrovni ceny vstupů (pro bioplyn a cena nafty) návratnost investice na maximální přijatelné úrovni do 8 let bez dodatečných dotací. Kalkulace s poznámkami je uvedena níže v tabulce.

Tabulka 18. Kalkulace investičních a provozních nákladů pro malou jednotku na úpravu bioplynu na biomethan

Parametr	Pozn.	Hodnota
Kapacita v m ³ /h biometan		10
Počet h ročně (330 x 23 h)		7 590
Roční produkce BMT v m ³		75 900
Roční produkce BMT v kg	přepočten 1,4	54 214
spotřeba energie čištění kWh/m ³		0,4
spotřeba energie komprese kWh/m ³		0,4
servis komprese/m ³		1,0
servis čištění/m ³		1,0
Provozní náklady celkem/m ³ BMT	3 Kč/kWh	4,4
Investice vozidla	1 traktor 10 h denně, spotřeba 20 m ³ BMT/h	750 000
Investice čištění	hypotéza	3 000 000
Investice komprese a skladování	600 kompresory + zásobník	1 000 000
CELKEM investice		4 750 000
Úspora nákladů proti naftě (30 Kč bez DPH)	přepočten 0,9 x 1,4 v kg	17,4
Celkem bez provozních nákladů		11,2
Roční úspory		609 369
Návratnost		7,8
Náklady na BMT Kč/m ³		10
kalkulace 1 t kukuřice = 200 m ³ bioplynu = 100 m ³ BMT		
1 t kukuřice = 1000 Kč (externí nákup)		
1 ha = 40 - 50 t kukuřice		

7. Porovnání jednotlivých technologií z hlediska nákladů

Bohužel nebylo možné získat informace o nákladech jednotlivých technologií od výrobců zařízení, proto se porovnání opírá o údaje nalezené v odborné literatuře.

Tabulka 19. Porovnání základních parametrů jednotlivých technologií na úpravu bioplynu [16].

	Water scrubber	PEG scrubber	Amine scrubber	Pressure Swing Adsorption	Membrane process
CH ₄ -enrichment	High ++	High ++	High ++	Good +	Low -
O ₂ -/N ₂ -enrichment	Yes -	Yes -	Yes -	No +	Yes -
CH ₄ -losses	Low ++	Medium -	Low ++	Medium -	High - -
Produced gas dryer required	Yes -	Yes -	Yes -	No +	No +
H ₂ S pre treatment required	No +	Yes -	Yes -	Yes -	Yes -
Waste gas treatment required	No +	Yes -	Yes -	No +	No +
Utility demand	Medium +/-	High - -	High - -	Medium +/-	High - -
Power demand	€ 0.25 / m ³ biogas	€ 0.32 / m ³	€ 0.42 / m ³	€ 0.25 / m ³	€ 0.50 / m ³
Level of emission	Medium +/-	Low +	Medium +/-	Low +	Low +
Capital cost	Medium +/-	Medium +/-	High -	Medium +/-	High -
References	++	- -	- -	+	- -

Tabulka 20. Porovnání nákladů na úpravu bioplynu na biomethan pomocí různých technologií [17].

	Water Scrubbing	PSA	Chemical Scrubbing	Membrane Separation	Cryogenic
Investment Cost (€/year)	€ 265,000	€ 680,000	€ 353,000 - 179,500	€233,000 - 749,000	€ 908,500
Maintenance Cost (€/year)	€ 100,000	€187,250	€134,000 - 179,500	€ 81,750 - 126,000	€ 397,500
Cost per Nm ³ /biogas upgraded	0.13 €	0.25 €	0.17 - 0.28 €	0.12 - 0.22 €	0.44 €
N.A Not Available					

Tabulka 21. Porovnání základních parametrů různých technologií úpravy bioplynu na biomethan [18].

Criteria	PSA	WW	Geno- sorb	MEA	DEA
Pre-treatment (S, H ₂ O)	Yes	No	Yes	Yes	Yes
Adjustability of capacity	manual	Fast	Fast	Fast	fast
Methane loss*	2-5%	< 1%	2-4%	< 0,1%	< 0,1%
Product gas quality (CH ₄)	> 96%	> 97%	> 99%	> 99%	> 99%
Pressure	4-7	4-7	4-7	amb	amb
Electricity consumption* <small>(Basis: kWh/Nm³ raw biogas, product gas @ 7bar)</small>	< 0,3	< 0,25	< 0,33?	<0,15?	< 0,12
Heat consumption	No	No	55-80°C	160°C	160°C
Chemicals	No	No	Yes	Yes	Yes
References	10-15	25-30	2?		3

Source: Dr. Wolfgang Urban, Fraunhofer Institute, November 2007

Tabulka 22. Porovnání nároků jednotlivých technologií úpravy bioplynu při různých velikostech zařízení [19].

	Water Scrub bing	Catalytic Absorpti on	PSA	Membrane Separation	Cryogeni cs	Large Scale	Small Scale
Gas Quality	High	High	High	High	High	High	High
Gas Quantity Volume	High	High	Medium	Low	Medium	High	Low
Compact	Medium	Medium	No	Yes	No	Medium	Yes
Methane efficiency	High	High	Medium	Low	High	High	Low
Emissions	Low	Low	Medium	Medium	Low	Low	Medium
Waste streams	Continuous	Continuous	Batch	Batch	Continuous	Continuous	Batch

Green best for small scale, Yellow best for large scale, Blue for both

Na základě výše dostupných informací a na základě jednání s ostatními výzkumnými projekty v ČR a ve světě vidíme jako perspektivní pro další využití v zařízení pro úpravu bioplynu o malých kapacitách 2 možné principy upgradu:

- **metoda vodní vypírky** (jednoduchá konstrukce, která je předpokladem pro nízké investiční náklady, snadná úprava na nižší objemy upravovaného bioplynu, četné reference ve světě - dlouhodobě ověřená technologie)
- **membránové procesy** (i přes méně referencí je díky stále snižující se ceně membránových modulů velice perspektivní, jednoduchá konstrukce, která je předpokladem pro nízké investiční náklady, snadná úprava na nižší objemy upravovaného bioplynu). Je celá řada výrobců membránových modulů, např. firmy Evonik či Airproducts.

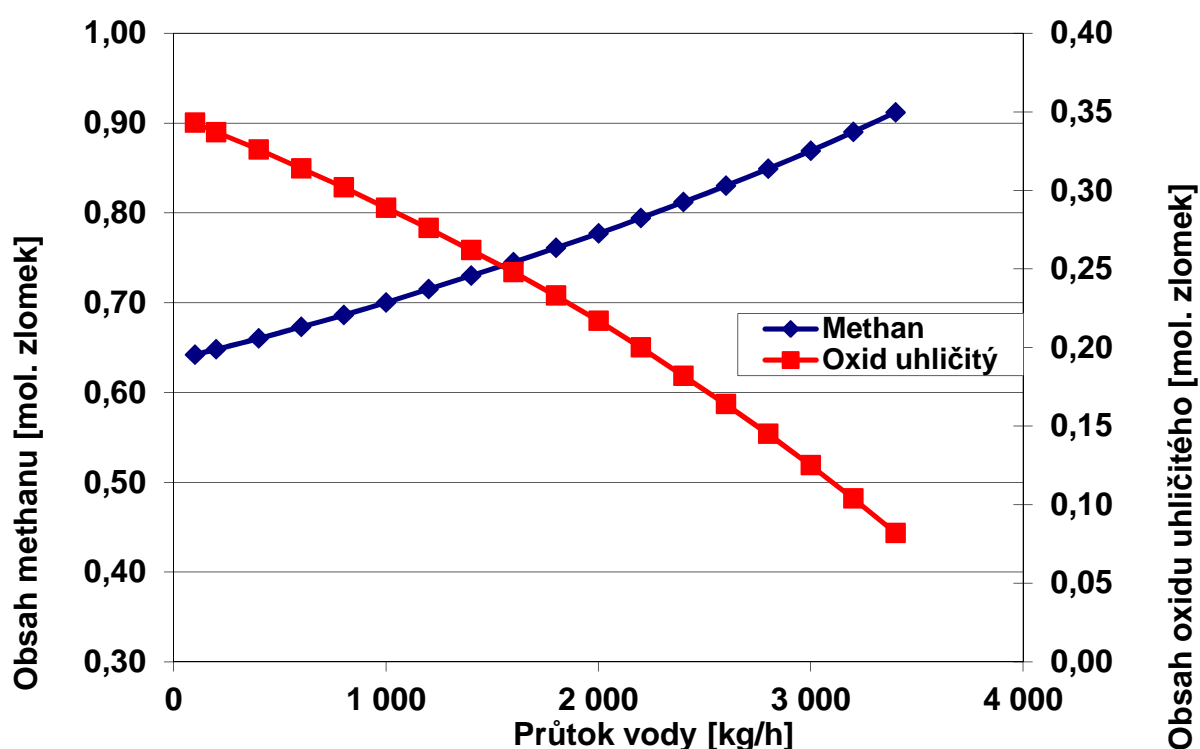
V laboratorních podmínkách jsme zkoušeli vybrané ostatní principy a komunikovali s výrobcí vhodných zařízení. Při prozkoumávání principu kryogenní separace jsme narazili na problematiku nízkého teplotního pásma kapalně fáze CO₂, která by si vyžadovala poměrně složitý řídicí proces udržování teploty, jinak dojde rychle k přechodu do tuhého skupenství a zablokování zařízení tuhým CO₂. Dalším problémem je zdroj chladu, v laboratorních podmínkách jsme využili ke chlazení tekutého dusíku, který by se musel nakupovat a prodražoval by proces čištění. Prozkoumávali jsme i možnost využití již vyráběného zařízení DuoCondex firmy Messer, které využívá vymrazování dusíkem k čištění vzduchu. Pro aplikaci čištění bioplynu však bylo specialisty firmy Messer toto zařízení vyloučeno, stejně tak investiční náklady nejmenší jednotky přesahující 10 mil. Kč jsou limitující.

Další zkoumanou metodou byla adsorpce CO₂ na molekulových sítích, která se zdála jako perspektivní z důvodu četných zkušeností VŠCHT Praha s využitím molekulových sítí. Zkoušky byly prováděny na ČOV Praha v podmínkách reálného bioplynu s použitím vysokotlakého kompresoru, adsorbéru a měřících a vyhodnocovacích zařízení, kdy plyn o potřebném tlaku do adsorbéru byl získáván za druhým stupněm kompresoru. Byly odzkoušeny různé druhy adsorbentů a různé velikosti a tvary adsorbérů. Problematickou fází byla vakuová regenerace nasyceného adsorbentu, která by v reálných podmínkách vyžadovala složitý řídicí systém zajišťující ovládání ventilů v daných časových intervalech či intervalech daných kvalitou plynu tak, aby docházelo k účinné desorpci CO₂ a vlhkosti z nasyceného adsorbentu. V principu je tato metoda velmi podobná membránovým procesům s ohledem na potřebu navýšení tlaku (existence kompresoru), membrány jsou však příznivější cenově.

Není však vyloučeno, že adsorpce nežádoucích složek plynu (vodní pára, CO₂) bude použita jako poslední stupeň na dočištění plynu. Adsorbenty anorganického charakteru, které jsou vhodné pro sušení plynu (molekulová síta 13 X), sorbují dobře také CO₂, takže při vhodném navržení adsorbéru bude docházet také k částečnému zachytu CO₂ z plynu.

8. Modelování procesu vodní vypírky CO₂ z bioplynu

Protože vodní vypírka byla pro zařízení vyvíjené v rámci řešení projektu vybrána jako jedna z možných technologií pro odstraňování oxidu uhličitého z bioplynu při jeho úpravě na biomethan, bylo provedeno modelování tohoto procesu, především za účelem odhadu spotřeby vody a posouzení možností současného odstranění sulfanu z bioplynu v tomto kroku. Modelování procesu vodní vypírky CO₂ z bioplynu bylo prováděno v program Aspen Hysys, jehož licenci má spoluřešitelské pracoviště na VŠCHT Praha k dispozici. Byl zvolen nejjednodušší způsob vodní vypírky kyselých plynů z bioplynu ve stojatém válcovém absorbéru o průměru 200 mm a výšce 3 m s výplní Rashigových kroužků. V matematickém modelu bylo zadáno následující složení bioplynu: 35 % obj. CO₂, 64 % obj. CH₄ a 0,01 % obj. H₂S (odpovídá 150 mg H₂S/m³ plynu), resp. 1 % obj. H₂S (15 g H₂S/m³ plynu). Byl nastaveny následující podmínky procesu: průtok bioplynu absorbérem 10 Nm³/hod., přetlak plynu na vstupu do absorpční kolony 100 kPa, teplota bioplynu 30 °C, teplota prací vody 10 °C, protiproud plynu a prací vody (plyn proudí kolonou zespoda nahoru a prací voda stéká po výplni Rashigových kroužků shora dolů), činnost zařízení bez regenerace (voda se po průchodu absorpční kolonou odvádí pryč ze zařízení). V závislosti na změně průtoku vody absorbérem byla sledována koncentrace CO₂ a sulfanu v plynu na výstupu z absorpční kolony. Výsledky výpočtů jsou schematicky znázorněny na obr. 14 a obr. 15.

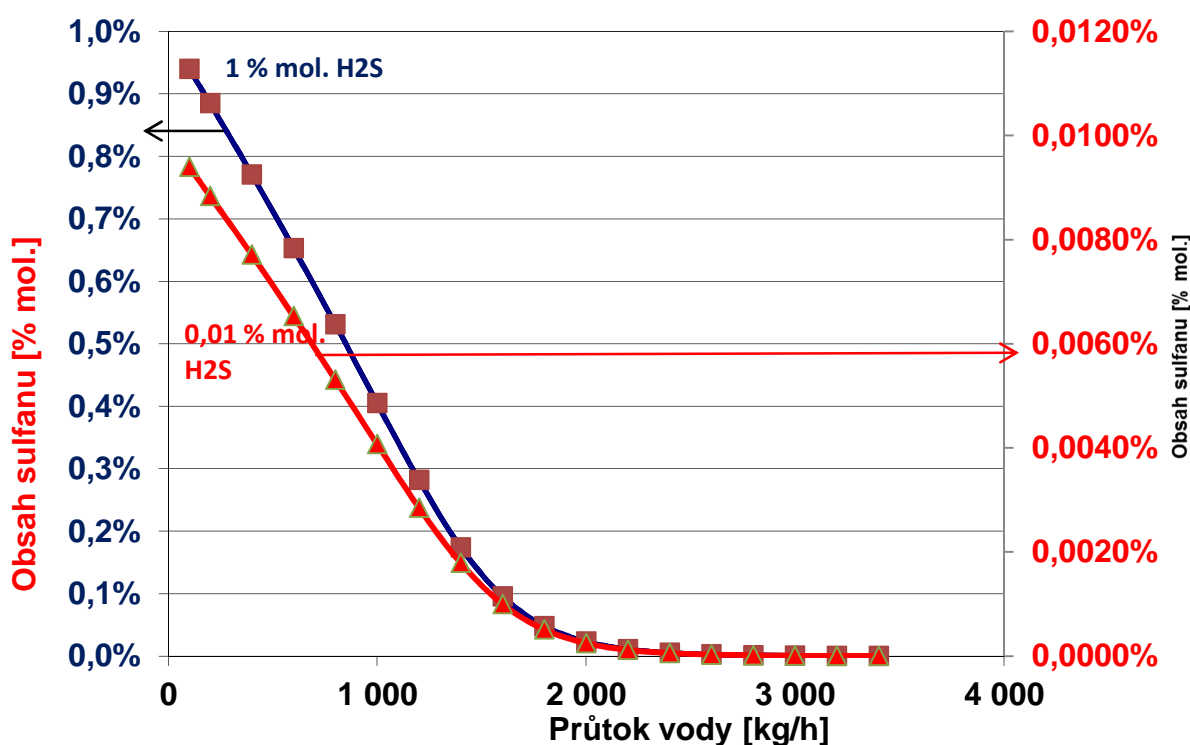


Obr. 14. Složení plynu na výstupu z absorpční kolony v závislosti na průtoku vody

Z obrázku 14 je zřejmé, že k dosažení koncentrace CO₂ ve vyčištěném plynu 10 % obj. je potřeba za daných podmínek (průtok bioplynu 10 Nm³/hod., teploty plynu 30 °C, tlak 100 kPa, teplota vody 10 °C) použít průtok vody absorpční kolonou asi 3200 kg/hod., což při

současných cenách pitné vody cca 30 Kč/m³ představuje náklady na vypírání vodu ve výši cca 100 Kč/hod. Je zřejmé, že tuto metodu odstraňování CO₂ z bioplynu bude možné použít pouze tam, kde je k dispozici dostatek levné technologické vody použitelné k vypírání (např. na čistírnách odpadních vod). V případě použití technologické vody k odstraňování CO₂ z bioplynu však vzniká problém možného zarůstání vypírací kolony vlivem tvorby biomasy z nečistot obsažených v technologické vodě, což si může vyžádat časté čištění náplně kolony.

Obrázek 15 dokumentuje možnost současného odstranění H₂S z plynu při vypírání CO₂. Koncentrace H₂S v plynu 0,01 % obj. (150 mg/m³) je charakteristická pro bioplyn produkovaný na čistírnách odpadních vod, koncentrace 1 % obj. (15 g/m³) pak představuje velmi vysokou koncentraci H₂S, která je typická pro zemědělské bioplynové stanice používající jako substrát k výrobě bioplynu živočišné exkrementy nebo odpady z potravinářského průmyslu.



Obr. 15. Obsah H₂S v plynu na výstupu z absorpční kolony v závislosti na průtoku vody (pro dvě různé koncentrace H₂S v plynu vstupujícím do absorpční kolony)

Z obrázku 15 je zřejmé, že k odstranění H₂S z bioplynu na úroveň pod 10 ppm (15 mg/m³) je při koncentraci H₂S v bioplynu vstupujícím do absorpční kolony 0,01 % mol. (150 mg/m³) potřebný průtok vody asi 1600 kg/hod., zatímco při koncentraci H₂S v bioplynu vstupujícím do absorpční kolony 1 % mol. (15 g/m³) potřebný průtok vody asi 2900 kg/hod.

Technologie vodní vypírky bude tedy využitelná pro odstraňování H_2S z bioplynu a současné částečné odstranění CO_2 . Odstranění zbytku CO_2 z plynu na konečnou úroveň pod 10 % obj. bude nutné provést s použitím jiné separační techniky, např. membránové separace nebo PSA.

9. Experimentální průzkum chování spalovacího motoru v závislosti na složení vyčištěného bioplynu

Viz samostatná studie