



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV PROCESNÍHO A EKOLOGICKÉHO
INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PROCESS AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING

ZPRACOVÁNÍ BIOPLYNU

BIOGAS PROCESSING

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

BC. MILOŠ VAŘEKA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

ING. RADEK DVOŘÁK, PH.D.

BRNO 2010

Zpracování bioplynu

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav procesního a ekologického inženýrství

Akademický rok: 2009/10

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Vařeka Miloš, Bc.

který/která studuje v **magisterském studijním programu**

obor: **Procesní inženýrství (3909T003)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Zpracování bioplynu

v anglickém jazyce:

Biogas processing

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Čištění bioplynu na kvalitu zemního plynu.

Cíle diplomové práce:

Cílem práce bude navrhnout vhodné technologie (tj. rešerše) čištění bioplynu na kvalitu zemního plynu (SNG), dále pak navrhnout a realizovat k vybrané technologii experimentální jednotku, provést experimentální měření a vyhodnotit účinnost. Jako zdroj bioplynu bude využit plyn z vyhnívacích nádrží laboratoře pro zpracování BRO při ÚPEI.

Seznam odborné literatury:

- [1] □Dohányos M. a kol., Anaerobní čistírenské technologie, NOEL, Brno (1998), ISBN 80-86020-19-3
- [2] BWR ATV/VKS, Recovery, Processing and Utilization of Biogas, Working report of ATV/VKS Expert Committee 3.8 „Biogas“, Korreesponz Abwasser, 36, 153-164 (1989)
- [3] c Straka F. a kol., Bioplyn, II. rozšířené a doplněné vydání, GAS s.r.o., Praha (2006), ISBN 80-7328-090-6
- [4] □European IPPC Bureau: Reference Document on the Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment / Management System in Chemical Sector, Brussels, available on <http://eippcb.jrc.es> (2003)
- [5] Schulz H., Eder B., Bioplyn v praxi, HEL, Ostrava (2004), ISBN 80-86167-21-6
- [6] 8 Nishimura S., Yoda M., Removal of hydrogen sulfide from an anaerobic biogas using a bio-scrubber, Water Science and Technology, Volume 36, Issues 6-7, Pages 349-356 (1997)
- [7] □European IPPC Bureau: Reference Document on the Best Available Techniques for Large Combustion Plants, Brussels, available on <http://eippcb.jrc.es> (2005)
- [8] c Persson M., Evaluation of Upgrading Techniques for Biogas, available on <http://www.sgc.se/uk/index.asp> (2003)
- [9] 8 Vaxtkraft – Presentation of a system for the use of biogas as fuel for buses and cars, Vasteras, Svensk, (2004)
- [10] 4 Aufwind Achmack GmbH Neue Energie, Biometanová stanice v obci Pliening, Pliening, Německo (2006)
- [11] 4 Plynárenská příručka, 150 let plynárenství v Čechách a na Moravě, GAS s.r.o., Praha (1997), ISBN 80-902339-6-1
- [12] Bezpečnostní list látky zemní plyn, Jihomoravská plynárenská, a.s., dostupný na <http://www.rwe-jmp.cz> (2005)

Vedoucí diplomové práce: Ing. Radek Dvořák, Ph.D.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2009/10.

V Brně, dne 12.10.2009 13:48

prof. Ing. Petr Stehlík, CSc.
Ředitel ústavu



doc. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

Anotace

Cílem této práce je představit technologie vhodné k využití pro úpravu bioplynu na kvalitu zemního plynu a navrhnout a provést experiment ke zjištění účinnosti jedné této metody.

Annotation

The aim of this work is to introduce technology sufficient of usage for treatment of biogas to the quality of natural gas and to propose and to realize an experiment in finding effectivity of one of these methods.

Klíčová slova

Bioplyn, zemní plyn, úprava plynu, SNG

Key word

Biogas, natural gas, treatment of gas, SNG

Bibliografická citace práce

VAŘEKA, M. *Zpracování bioplynu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. XY s. Vedoucí diplomové práce Ing. Radek Dvořák, Ph.D.

Prohlášení o původnosti

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval.

.....
Podpis diplomanta

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval svému vedoucímu práce, Ing. Radku Dvořákovi, Ph.D. za výraznou pomoc a odborné rady, které mi poskytoval po celou dobu tvorby práce.

Obsah

Obsah	7
1. Úvod	9
2. Výroba bioplynu	10
2.1 Substrát pro výrobu bioplynu	10
2.2 Proces výroby bioplynu	10
2.2.1 Mikroorganismy vyrábějící bioplyn	11
2.2.2 Vliv pH a teploty	12
2.3 Reaktory pro výroby bioplynu	13
2.3.1 Vývoj reaktorové výroby bioplynu	13
2.4 Rozdělení reaktorů	14
2.4.1 Reaktory pro suchou fermentaci	14
2.4.2 Reaktory pro mokrou fermentaci	15
2.5 Skládkový bioplyn	16
3. Čištění bioplynu	18
3.1 Vlastnosti zemního plynu	18
3.2 Vlastnosti bioplynu	19
3.3 Technologie čištění bioplynu	19
3.3.1 Odstranění prachu a kapalin	19
3.3.2 Odstranění vody	20
3.3.3 Odstranění H ₂ S	20
3.3.4 Odstranění halogenových uhlovodíků	22
3.3.5 Odstranění CO ₂ z bioplynu	22
3.3.6 Odstranění rtuti	23
3.3.7 Proces Selexol	24
3.3.8 Odstranění dusíku	25
3.3.9 Odstranění křemíku	25
4. Adsorpce	26
4.1 Adsorpce obecně	26
4.1.1 Desorpce	27
4.2 Proces adsorpce	28
4.3 PSA	28
4.2.3 Základní vlastnosti procesu PSA	29
4.2.4 Hlavní aplikace procesu PSA	31
5. Adsorbenty	33
5.1 Silikagel	33
5.2 Zeolity	33
5.3 Oxid hlinitý	34
5.4 Aktivní uhlí	35
6. Výběr procesu pro experimentální zkoušky	37
7. Výpočet jednotlivých součástí experimentální jednotky	39
7.1 Výpočet maximálního užitečného objemu vzdušníku	39
7.2 Stanovení minimálního množství adsorbentu	39
7.3 Výpočet rozměrů lože	42
7.4 Tlaková ztráta	42
9. Experimentální měření	49
9.1 Postup měření	49
9.2 Stanovení účinnosti procesu	49

10. Závěr	51
Zdroje informací	52
Seznam použitých symbolů	55
Seznam obrázků	56
Seznam tabulek	57
Přílohy	58

1. Úvod

Závislost současné civilizace na energiích je velmi dobře známý fakt. Spotřeba elektrické a tepelné energie je každý rok výrazně vyšší než rok předchozí. Značná část těchto energií je vyráběna z fosilních paliv. Fosilní paliva však nejsou nevyčerpatelným zdrojem a chvíle kdy nám dojdou je každý den blíž. Zatímco ropu a uhlí nedokážeme se současným stupněmi znalostí vyrobit, zemní plyn je již nyní možné, do určité míry, nahradit bioplynem. To je možné díky společné vlastnosti těchto dvou plynů – jejich hlavní složkou je metan.

Bioplyn je hořlavý plyn, vyráběný pomocí mikroorganismů z biomasy. Jako substrát pro výrobu bioplynu může sloužit téměř jakákoliv organická látka, od záměrně pěstovaných rostlin, až po zvířecí exkrementy. Pokud by se zlomek z celkového množství organických látek, které se každý den uloží na skládkách využil pro výrobu bioplynu, získali bychom nezanedbatelný zdroj obnovitelné energie.

Bohužel bioplyn a zemní plyn nemají totožné složení. Zásadní rozdíl ve složení mezi bioplynem a zemním plynem tkví v tom, že zatímco zemní plyn je téměř čistý metan, v bioplynu je mimo metanu také značný podíl oxidu uhličitého a menší množství dalších látek, jako sulfidů, či halogenidů. Při spalování těchto příměsí by vznikaly jedovaté, či skleníkové plyny. Aby bylo možné použít bioplyn jako náhradu za zemní plyn, je z něj tedy nutné tyto nebezpečné příměsí odstranit a obohatit ho o metan oddělením oxidu uhličitého. Pokud se podaří nalézt technologii, která levně, přitom však s vysokou účinností, takto bioplyn upraví, dá se předpokládat že výroba bioplynu se rozšíří v mnohem větším měřítku, než v je tomu v současnosti.

2. Výroba bioplynu

K výrobě bioplynu se využívá proces, při kterém rozkládají anaerobní mikroorganismy organické látky za vzniku metanu. Tento proces se nazývá metanizace, biometanizace, či anaerobní digesce [2].

2.1 Substrát pro výrobu bioplynu

Jako substrát pro výrobu bioplynu může sloužit jakýkoliv organický materiál od záměrně pěstované biomasy, kuchyňských i jiných organických odpadů až po čistírenské kaly, či odpadní vody. Mikroorganismy však mají, tak jako každý jiný živý organismus, určité požadavky na své životní prostředí, živiny, nutrienty a stopové prvky [2].

Požadavky na nutrienty

Jako každý organismus potřebují i metanotvorné bakterie mnohé stopové prvky. Jejich množství však může být závislé na pH a koncentraci sulfidů. Nejpodstatnějšími anorganickými prvky však jsou:

- Dusík – hmotnostní poměr C:N by měl být přibližně 25 až 30. Pokud je poměr nízký dochází ke tvorbě amoniaku, který je pro metanotvorné mikroorganismy smrtící. Pokud je moc vysoký nastává, dusíkový deficit [2].
- Síra – pro metanotvorné bakterie je ideální, pokud se hodnota hmotnostního zlomku sulfidů pohybuje v rozmezí $1 \cdot 10^{-3}$ až $3 \cdot 10^{-3}$ [2].
- Fosfor – Potřebný hmotnostní poměr C:P je přibližně C/P=100 až 150 [2].

Složení substrátů

Hlavními zdroji živin pro fermentační výrobu metanu jsou:

- Polysacharidy – ve většině případů tvoří hlavní zdroj živin. Jde o velkou skupinu látek, jako jsou například celulóza, škroby, cukry [2], [19].
- Proteiny – bílkoviny [2].
- Lipidy – estery vyšších mastných kyselin [2].

2.2 Proces výroby bioplynu

Proces přeměny biomasy na bioplyn je plně závislý na mikroorganismech. Tyto mikroorganismy však neumí zpracovat biomasu přímo. Je třeba využít směsnou kulturu mikroorganismů, přičemž se v každém kroku kultura mikroorganismů živí produkty předchozí operace. Proto výroba bioplynu probíhá ve čtyřech fázích:

1. Hydrolýza
2. Acidogeneze
3. Acetogeneze
4. Metanogeneze

Add 1. Hydrolýza

Hydrolýza je aerobní proces, který probíhá při vlhkosti 50 %hm. Při hydrolýze dochází k rozkladu polymerů (např. lipidy, proteiny, nebo polysacharidy), pomocí mimobuněčně působících hydrolitických enzymů, na jednoduché monomery [16], [2].

Add 2. Acidogeneze

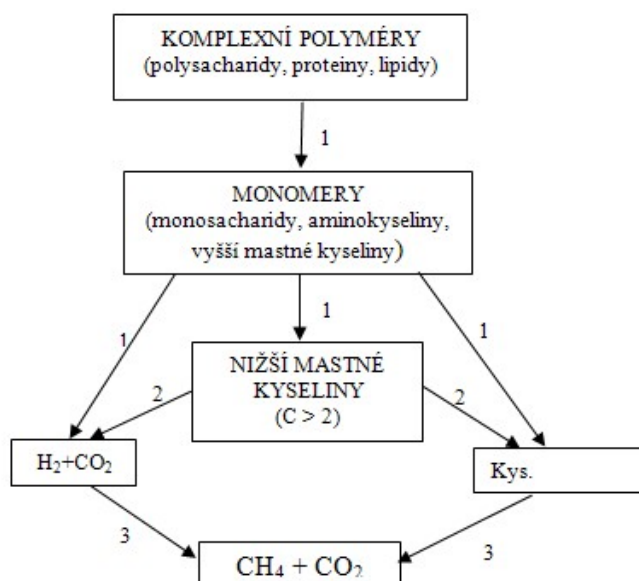
Během acidogeneze dochází ke vzniku nižších nasycených uhlíkových kyselin [2]. Dále je v této fázi vzniku bioplynu ze směsi odstraněn kyslík a prostředí se stává anaerobním, což je velmi důležité, protože metanotvorné bakterie vyžadují striktně anaerobní prostředí [16].

Add 3. Acetogeneze

Při acetogenezi vznikají v substrátu podmínky vhodné pro vznik bioplynu. Mikroorganismy zpracovávají kyseliny vzniklé při acidogenezi a vytvářejí z nich kyselinu octovou, vodík a oxid uhličitý [2].

Add 4. Metanogeneze

Metanotvorné bakterie v této fázi vytváří z produktů acenogeneze metan a oxid uhličitý.



Obr. 1: Schéma anaerobního rozkladu za tvorby bioplynu [15]

2.2.1 Mikroorganismy vyrábějící bioplyn

Existuje mnoho různých mikroorganismů, které vyrábí bioplyn. Mají různé požadavky na teplotu a pH roztoku ve kterém žijí, a také různé požadavky na zdroj živin. Jako zdroj živin může sloužit vodík a oxid uhličitý, kyseliny mravenčí a octová, nebo metanol.

Metanogen	Substrát			
	H ₂ +CO ₂	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₃ OH
Methanobacterium bryantii	+			
Methanobacterium formicium	+		+	
Methanobacterium thermoautotrophicum	+			
Methanobacterium ruminatum	+		+	
Methanobacterium smithii	+		+	
Methanococcus vanniellii	+		+	
Methanococcus voltae	+		+	
Methanobacterium marisnigri	+		+	
Methanobacter arboriphilus	+		+	
Methanococcus mazei	+	+		+
Methanomicrobium mobile	+		+	
Methanogenium cariaci	+		+	
Methanospirillum hungatei	+		+	
Methanosarcina barkeri	+	+		+
Methanotherix soehngenii		+		

Tab. 1: Některé druhy metanotvorných bakterií a jejich požadavky na substrát [2]

2.2.2 Vliv pH a teploty

Teplota a pH jsou nejdůležitějšími faktory ovlivňujícími jakost a výtěžnost vznikajícího bioplynu.

Teplota

Existuje velké množství metanotvorných bakterií a mnohé z nich mají velmi odlišné požadavky na teplotu prostředí. Vyšší teploty je mohou snadno zabít a při nižších teplotách buď hybernují, nebo výrazně poklesá množství vyprodukovaného bioplynu[2]. Přestože existují bakterie schopné přežít v extrémních teplotách pro technickou praxi jsou významné hlavně mesofilní a termofilní mikroorganismy, tj. mikroorganismy žijící v rozmezí 15 až 70°C [15], [2]. Výhodami termofilních procesů oproti mezofilním jsou vyšší reakční rychlost, hlubší rozklad organického materiálu (a tedy vyšší výnos bioplynu) a vysoký hygienizační efekt. Výhodou mezofilního procesu jsou menší energetické nároky (reakční směs se ohřívá na nižší teplotu) a nižší tvorba nedisociovaného amoniaku [2].

Psychofilní										
Tolerantní mesofily										
Mesofilní										
Tolerantní termofily										
Termofilní										
Extrémní termofily										
Teplota °C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90

Tab. 2: Druhy bakterií podle vyžadované teploty [2]

pH

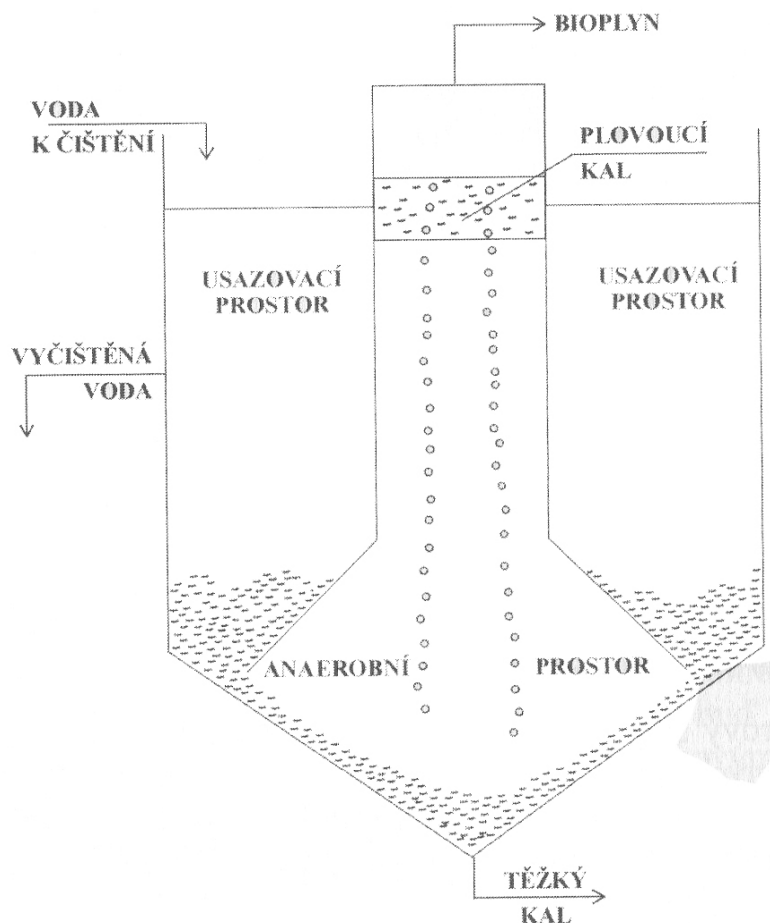
Výkyvy v hodnotě pH ovlivňují rychlost růstu mikroorganismů [15]. Každý druh metanotvorných mikroorganismů vyžaduje určité pH. Pro ideální růst je většinou potřeba udržovat pH v rozmezí 6 až 8, avšak jsou známy i mikroorganismy schopné přežívat v silně kyselém, či zásaditém prostředí [2].

2.3 Reaktory pro výroby bioplynu

Reaktor pro výrobu bioplynu je obecně uzavřená nádrž, ve které metanotvorné bakterie působí na biomasu za vzniku bioplynu.

2.3.1 Vývoj reaktorové výroby bioplynu

První reaktor na výrobu bioplynu, byl patentován v roce 1907 v Německu. Byla to tzv. “Emšerská nádrž“, jednoduchá nevyhřívaná a nemíchaná štěrbinová nádrž na čištění odpadních vod [2].



Obr. 2: Emšerská nádrž [2]

První skutečný anaerobní fermentační systém pro zpracování čistírenského kalu, byl zkonstruován v roce 1910 v Anglii. V následujících 20. letech se provozy bioplynových nádrží rozvíjely téměř výhradně za účelem stabilizace čistírenského kalu [2].

V 50. letech se tato technologie dále rozvíjí a stabilizují se i jiné než čistírenské kaly a pro výrobu bioplynu se využívají i tuhé odpady. V poslední čtvrtině 20. století se rozvíjí vysoce výkonné anaerobní reaktory a aplikace pro využití takto vzniklého bioplynu [2].

2.4 Rozdělení reaktorů

Reaktory pro výrobu bioplynu se dělí podle druhu fermentace, která v nich probíhá na:

- Reaktory pro suchou fermentaci
- Reaktory pro mokrou fermentaci

2.4.1 Reaktory pro suchou fermentaci

Suchou anaerobní fermentací rozumíme fermentaci substrátu, který má obsah sušiny vyšší než 20 %. Nevýhodou tohoto procesu je nižší fermentační rychlost, jejímž přímým důsledkem je dlouhá doba fermentace. Výhodou je jednoduchost procesu [2].

Reaktory na suchou anaerobní fermentaci se dělí na:

- Vsázkové - košové (zvonové) a vsázkové komorové
- Kontinuální komorové

Košové reaktory

Princip tohoto reaktoru je velmi jednoduchý. Drátěný koš se naplní tuhým substrátem a umístí se do nádrže s vodou (hladina vody je nízká, takže koš je ponořen jen z části). Následně se koš přikryje zvonem. Zvon je plynotěsný a voda v dolní části zabrání přístupu vzduchu a úniku bioplynu [2].

Systém košových reaktorů je velmi jednoduchý, ale náročný na dobu manipulace a prakticky v nich nelze v zimě udržovat teplotu, takže dochází k dalšímu snížení fermentační rychlosti [2].

Vsázkové komorové reaktory

Tento typ reaktorů je principiálně také velmi jednoduchý. Jde o komoru, do které se naveze substrát. Následně se komora plynotěsně uzavře. Během fermentace je substrát smáčen perkolátem (kapalný zbytek po fermentaci) z předchozích fermentací. Perkolát slouží k navlhčení substrátu a k naočkování metanotvorných bakterií do substrátu [2].

Kontinuální komorové reaktory

Komorové reaktory s kontinuálním provozem pracují na stejném principu jako vsázkové, pouze s tím rozdílem, že je substrát do reaktoru dodáván a z reaktoru odebírán kontinuálně.

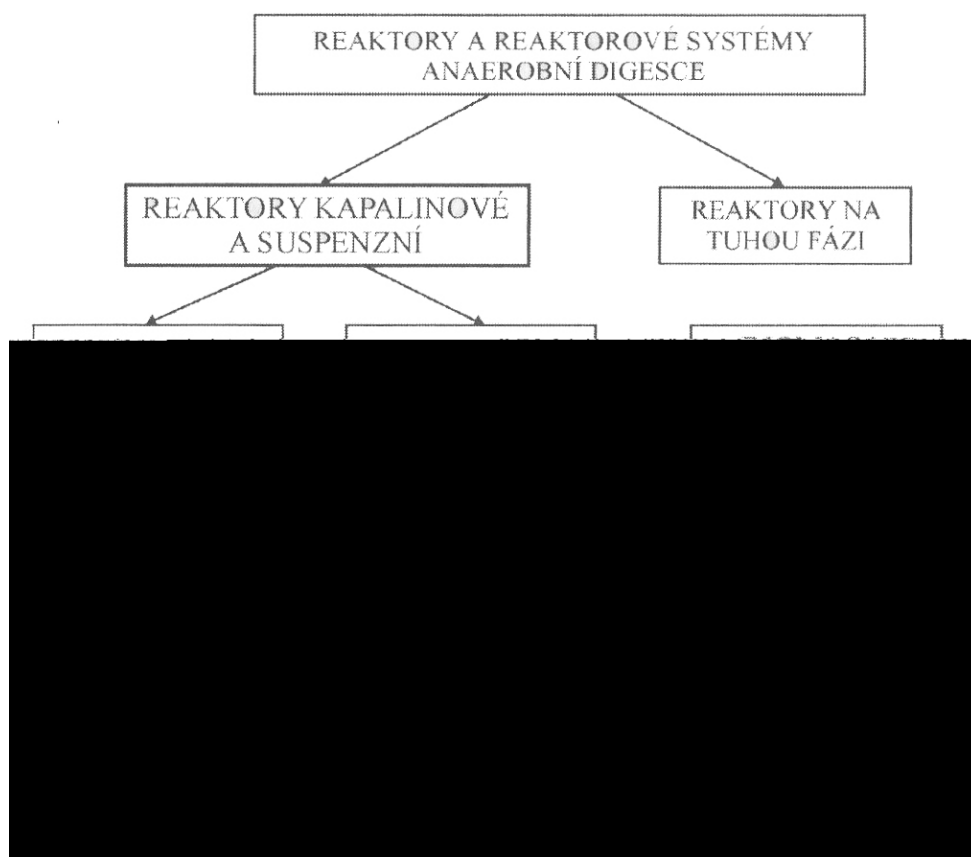
2.4.2 Reaktory pro mokrou fermentaci

Reaktory pro výrobu bioplynu mokrou fermentací pracují se substrátem se sušinou do 20 % [2]. Výhody:

- Vyšší reakční rychlost
- Pro každý substrát lze navrhnout ideální reaktor. Na rozdíl od reaktorů pro suchou fermentaci, tedy existuje mnoho typů reaktorů pro výrobu bioplynu mokrou cestou

Nevýhody:

- Vyšší energetická náročnost
- Substrát s vysokým obsahem sušiny je třeba před fermentací naředit vodou
- Fermentovaný substrát je nutné odvodnit



Obr. 3: Typy reaktorů [2]

Vlastnosti reaktoru

Reaktor pro výrobu bioplynu by měl být schopný zajistit ideální podmínky pro život a růst mikrobiálních kultur. Reaktor tedy musí zajišťovat především:

- Vyhřívání
- Míchání

Vyhřívání.

Většina současných reaktorů pracuje v teplotním rozmezí 35-60 °C [15]. Je tedy nutné je vyhřívát. Pro vyhřívání se většinou využívá externí tepelný výměník. Duplikátory se nepoužívají kvůli nižším součinitelům přestupu tepla a otopné spirály z důvodu obtížného čištění [2].

Míchání

Míchání výrazně ovlivňuje výtěžnost procesu. Příliš intenzivní míchání, nebo úplné nemíchání suspenze v reaktoru vede ke snížení množství vyrobeného bioplynu [2].

Míchat reaktor je možné pneumaticky, hydraulicky, nebo mechanicky. Hlavním rozhodujícím faktorem pro volbu typu míchadla je spotřeba elektrické energie. Pokud má však suspenze více než 10 % obsahu sušiny lze ji míchat pouze mechanicky [2].

Při suché fermentaci se substrát nemíchá.

2.5 Skládkový bioplyn

Vznik bioplynu ve skládkách je velmi podrobně popisován a sledován od 70. let minulého století. Metanotvorné procesy ve skládce jsou na rozdíl od reaktorů samovolné a neregulované, takže podmínky pro mikroorganismy nejsou ideální a takto získaný bioplyn má nižší jakost než bioplyn reaktorový [2].

Aby se ve skládce vyvíjel bioplyn, je třeba splnit několik podmínek:

- Anaerobní prostředí: do skládky se nesmí dostávat vzduch, musí být dostatečně hluboká a musí být hutněná [2].
- Vlhkost: Pokud není dostatečná vlhkost, metanizační pochody se nerozvíjejí případně zastavují [2].
- Odpad nesmí obsahovat inhibitory, jako jsou baktericidní látky, nebo antibiotika [2].
- Teplota: v mělkých skládkách může být teplota nízká a mohou v nich tedy žít jen málo výkonné chladnomilné (psychofilní) mikroorganismy [2].
- pH by se mělo pohybovat mezi 6,2 a 7,5 [2].
- Odpad uložený na skládce musí obsahovat dostatek živin. Větší objem popelovin, plastů a podobných látek má negativní vliv na množství a kvalitu bioplynu [2].

Vznikající bioplyn je třeba ze skládky odvádět i v případě, že jej není z nějakého důvodu možné využít. V minulosti došlo k několika vážným neštěstím, způsobených plynem, jenž unikl ze skládky [21]. K odvodu bioplynu slouží tzv. odplyňovací systémy. Termínem odplyňovací systém označujeme technologická a stavebně technická zařízení v tělese skládky, či na povrchu uzavřené skládky, čerpací systémy a zařízení pro využití nebo zneškodnění odčerpaného bioplynu [2]. Existují dva typy odplyňovacích systémů [2]:

- Pasivní systémy
- Aktivní systémy

Pasivní systémy

Jde o způsob odplyňování skládek, při kterém se plyn ze skládky bioplyn uvolňuje vlastním tlakem. Původně šlo o volný vývod ze skládky. Při tom se však skládka

aerobizovala. Částečně se tomuto problému povedlo zabránit použitím zpětných klapek, výduchy s nízkotlakými uzavěry či pevnému napojení na filtrační jednotky [2].

Aktivní systémy

Aktivní systémy odčerpávají ze skládky bioplyn pomocí dmychadel, které zajišťují dopravu bioplynu k zařízení na využívání či zneškodnění a jsou řešeny se spodním, nebo horním odvodem plynu. Základem aktivních odplyňovacích systémů je sběrná síť bioplynu. Jejich nejdůležitější částí jsou vertikální věže, průběžně budované při plnění skládky (u starých uzavřených skládek jsou věže vrtané). Tyto věže (vrty) bývají 0,8 až 1 m široké a jsou vyplněné štěrkem a v jejich středu vede děrovaná trubice pro sběr a odvod plynu. Sběrné věže mohou být samostatné, nebo propojené do smyček a sítí. Používají se i šikmé a horizontální odplyňovací drenáže. Plynové drenáže uvnitř skládky musí být z perforovaného potrubí, nebo musí být vybaveny odváděcími jímkami na vyloučenou vodu, aby nedošlo k zaplavení potrubí kondensátem [2].

3. Čištění bioplynu

Stěžejní částí této práce je představit jeden z možných způsobů čištění bioplynu s cílem dosáhnout u produktu kvality srovnatelné se zemním plynem. Proto je samozřejmě nutné znát složení a vlastnosti zemního plynu a bioplynu:

3.1 Vlastnosti zemního plynu

Je obtížné stanovit vlastnosti a složení zemního plynu, jelikož se tyto vlastnosti liší podle naleziště. Uvádí se proto průměrné složení a vlastnosti zemního plynu

Název uhlovodíku	Obsah uhlovodíku [mol %]
Metan	97
Etan	1
Propan	0,3
Iso-butan	0,05
n-butan	0,05
Iso-pentan	0,01
n-pentan	0,009
hexan	0,04

Tab. 3: Obecné složení zemního plynu [1]

Součet molárních objemů u vedených v tab.3 je přibližně 98,5 %. Zbýlých 1,5 % zabírají různé nečistoty a příměsi v plynu.

Vlastnost	Hodnota	Jednotka
Skupenství	plynné	-
Bod varu	-161,49*	°C
Bod tání	-182,5*	°C
Hustota	0,6323	kg*m ⁻³
Dolní mez výbušnosti	4,4	% obj
Horní mez výbušnosti	17	% obj
MW	16,043*	kg*mol ⁻¹
Max. spal. rychlost	0,338	M*s ⁻¹
Krit. tlak	4,6	MPa
Krit. teplota	-82,1*	°C
Krit. objem	0,0061	m ³ kg ⁻¹
Teplota vznícení	537-595	°C
Spalné teplo	10,5	kWh*m ³
Výhřevnost	9,5	kWh*m ³
Zápach	žádný či slabě merkaptanický	-

Tab 4: Fyzikální a chemické vlastnosti zemního plynu [1]

*vztaženo k metanu; Uvedené vlastnosti jsou za normálních podmínek

Složení a vlastnosti skutečného zemního plynu

Jako příklad uvádím složení a vlastnosti zemního plynu z jihomoravských vrtů.

Název parametru	Jednotka	Průměr	Název parametru	Jednotka	Průměr
Metan	% mol.	93,5	Spalné teplo	kWh/m ³	10,9
Etan	% mol.	3,33	Výhřevnost	kWh/m ³	9,83
Propan	% mol.	0,847	Molekulová hmotnost	kg/kmol	17,4
2-Metylpropan	% mol.	0,196	Kompresibilitní faktor		0,998
n-Butan	% mol.	0,208	Hustota	kg/m ³	0,738
2-Metylbutan	% mol.	0,0902	Obsah sirovodíku	mg/m ³	1,7
n-Pentan	% mol.	0,0571	Rosný bod vody	°C	-5,74
Hexany	% mol.	0,103	Rosný bod uhlovodíků	°C	3,6
Kyslík	% mol.	0,00572	-	-	-
Dusík	% mol.	0,714	-	-	-
CO ₂	% mol.	0,923	-	-	-
Helium	% mol.	0,00696	-	-	-

Tab. 5: Složení jihomoravského zemního plynu [5]

3.2 Vlastnosti bioplynu

Stanovit vlastnosti bioplynu, obdobným způsobem jako u zemního plynu, je velmi obtížné. Důvodem jsou velké rozdíly ve složení u jednotlivých bioplynů. Bioplyn vzniklý ve fermentoru má jiné složení a tedy i vlastnosti, než skládkový bioplyn.

Obecně lze říci, že kvalitní bioplyn má větší množství složek minoritních a jen dvě majoritní složky: metan a oxid uhličitý. Průměrné množství těchto látek se pohybuje pro metan mezi 55 až 75 % obj. a pro oxid uhličitý 24 až 44 %obj. [3]. U skládkového plynu se může množství CO₂ dostat i přes hranici 80 % obj. [2].

V bioplynu se v porovnání se zemním plynem vyskytuje také velké množství různých příměsí jako např.: argon, dusík, vodík či různé sulfidy [2].

3.3 Technologie čištění bioplynu

Jak bylo řečeno v předchozí kapitole, bioplyn se skládá z mnoha složek. Aby bylo možné využít bioplyn jako plyn zemní je potřeba tyto složky odstranit. Bohužel je nelze odstranit všechny stejnou technologií.

Především je potřeba odstranit z bioplynu tuhé a kapalné nečistoty, následně obohatit plyn o metan odstraněním oxidu uhličitého a odstranit nebezpečné minoritní látky.

3.3.1 Odstranění prachu a kapalin

Prach a nesené kapičky kapaliny se nejčastěji odstraňují pomocí cyklonů a filtrů. Lze použít i další způsoby, např. vymrazování, nebo tlakové čištění, které jsou velmi nákladné, ale dosáhne se s jejich pomocí mnohem vyššího stupně vyčištění [6].

3.3.2 Odstranění vody

Bioplyn může obsahovat i značné množství vody. V závislosti na teplotě plynu může obsah vody v bioplynu dosahovat i značných hodnot, jak je vidět v tabulce 6.

Teplota	Tlak nasycených vodních par	Obsah vodní páry	obsah H ₂ O při 100% nasycení
[°C]	[kPa]	[%obj.]	[mg/m ³]
-25	0,0628	0,062	557
-20	0,1029	0,102	892
-15	0,1650	0,163	1 395
-10	0,2594	0,256	2 154
-5	0,4010	0,396	3 244
0	0,6100	0,602	4 846
5	0,8723	0,861	6 795
10	1,2277	1,212	9 396
15	1,7048	1,683	12 820
20	2,3377	2,307	17 290
25	3,1670	3,126	23 040
30	4,2426	4,187	30 360
35	5,6226	5,549	39 600
40	7,3756	7,280	51 140
45	9,5827	9,458	65 440
50	12,3330	12,172	82 980
55	15,7366	15,532	104 300
60	19,9147	19,655	130 200

Tab. 6: Nasycení plynu vodou [2]

Cílem při odstraňování vody je snížit její obsah v bioplynu na cca 0,1 % [2].

Nejjednodušším způsobem snížení obsahu vody v bioplynu je využití tepelného čerpadla. Principem je ochlazení plynu a odvedení kondensátu. Tímto způsobem však lze odstranit pouze malou část vody. Teplota, na kterou plyn ochlazujeme, určuje účinnost procesu v závislosti na rosném bodu. Nejlepších výsledků se však dosahuje při ochlazení plynu na 0°C až 5°C.

Další možností odstranění vody z bioplynu je absorpce vody pomocí glykolů či adsorpce např. do silikagelu. Nevýhodou je však nákladná regenerace sorbentu.

Velmi rozšířené v praxi jsou technologie sušení plynu na bázi di- anebo triethylenglykolu. Tyto technologie jsou však naprosto nevhodné, pokud je v bioplynu podíl tepelně nestabilních halogenuhlovodíků. Reakcí s nimi vzniká kyselina chlorovodíková, která okyseluje medium, podporuje tvorbu úsad a ucpávání aparátů [2].

3.3.3 Odstranění H₂S

a) Přidání solí železa ke zpracovávanému substrátu

Pokud se do substrátu při tvorbě bioplynu přidají soli těžkých kovů, reagují se vznikajícím H₂S za vzniku nerozpustných sulfidů. Lze tím snížit obsah H₂S v bioplynu na hodnotu 12-35mg/m³.

Zdrojem železa mohou být FeCl_3 , FeClSO_4 či železité kaly z úpraven vod [6].

b) Adsorpce na aktivním uhlí

Pokud adsorpce na aktivním uhlí probíhá bez přítomnosti kyslíku, je pak možno z uhlí odvádět nezreagovaný sulfan. Pokud však v systému kyslík přítomen je, pak se velmi rychle oxiduje za vzniku vody a síry podle exotermní reakce:



Když takto vzniklá síra dosáhne koncentrace 1[gS/g uhlí] je třeba uhlí regenerovat. Takto získaná síra má velmi vysokou čistotu a je dále prodejná.

Tento způsob odstranění H_2S lze použít i pro vysoce zasiřené bioplyny s obsahem 10-15g $\text{H}_2\text{S}/\text{m}^3$ [2].

c) Odstranění H_2S adsorbci na plynárenské hmotě

Principem je adsorpce H_2S na suché plynárenské hmotě, jejíž hlavní součástí je hydratovaný oxid železitý. Regenerace se provádí oksyločením [6].

Adsorpce



Regenerace

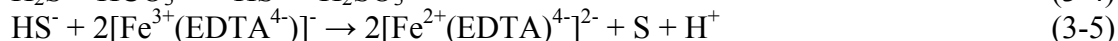


d) Mokré způsoby odstraňování H_2S

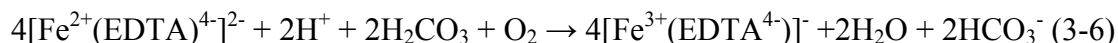
Existují 4 způsoby odstraňování H_2S mokrou cestou:

- Praní alkalickými roztoky tj. roztoky Na_2CO_3 , K_2CO_3 , K_3PO , nebo soli slabých organických kyselin [6].
- Praní suspenzemi sloučenin těžkých kovů v alkalickém roztoku (např. suspenze Fe_2O_3 v roztoku Na_2CO_3) nebo roztoky těžkých kovů (soli Fe^{3+} Cu^{2+}) [6].
- Praní organickými rozpouštědly – např. metanolová vypírka je jedna z neúčinnějších metod. Zároveň odstraňuje H_2S i značný podíl CO_2 . Tato metoda se však nepoužívá, protože je velmi nákladná [2], [6].
- Praní oxidovanou formou redoxního systému, jež vylučuje z H_2S síru a regeneruje se vzduchem (organické systémy na bázi fenolů, chelatonát železito-sodný) [6]

Z vyjmenovaných metod je vhodný hlavně poslední uvedený způsob odstraňování H_2S . Praní oxidovanou formou redoxního systému konkrétně roztokem chelatonátu železito-sodným, jehož pH je upraveno přidávkou hydrogenuhličitanu sodného. Tento roztok se připravuje z čtyřsodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové tj. EDTA, síranu železnatého a uhličitanu sodného, jenž se s oxidem uhličitým obsaženým v bioplynu převede na hydrogenuhličitan podle rovnic:



Reakce probíhají, až do úplného vyčerpání Fe^{3+} . To se projevuje změnou barvy z kovově červené. Síra se vylučuje v amorfni formě. Regenerace se provádí vzdušným kyslíkem.



Účinnost procesu závisí na pH a na teplotě. Při správném nastavení má metoda účinnost až 99 %.

Proces probíhá v protiproudé dvoustupňové pračce. V prvním stupni se čistí plyn a vylučuje síra a ve druhém stupni dochází k regeneraci rozpouštědla vzdušným kyslíkem [6].

e) Biologický způsob odstraňování H_2S

Principem metody je, že sírné bakterie za určitého pH, za určité teploty, za aerobních podmínek v kapalném prostředí oxidují H_2S na elementární síru a sírany. Do reaktoru se přivádí bioplyn a vzduch v takovém poměru, aby v bioplynu vystupujícím z reaktoru nebyl přítomen kyslík. V závislosti na objemu lze pomocí tohoto procesu snížit objem až na 200 ppm [6].

3.3.4 Odstranění halogenových uhlovodíků

Halogenové uhlovodíky se z bioplynu odstraňují nejčastěji adsorpcí. Nejúčinnější metodou je adsorpce na aktivním uhlí. Detailní provedení závisí na kolísání složení bioplynu [6].

3.3.5 Odstranění CO_2 z bioplynu

Jak bylo řečeno výše, rozdíl v množství CO_2 mezi bioplynem a zemním plynem může být i o desítky procent. Je tedy třeba snížit obsah CO_2 v bioplynu, jde tedy o tzv. obohacování systému o metan. Pro odstraňování CO_2 z plynu jsou používány 4 základní postupy

- a) Adsorpce
- b) Polopropustné membrány
- c) Kryogenní postupy
- d) Absorpce

Výběr postupu bývá zásadně ovlivněn ekonomickými faktory.

Add a) Adsorpce

Adsorpce CO_2 probíhá na molekulových sítích. Tento způsob odstranění CO_2 se nazývá PSA proces s vakuovou desorpcí. V tomto procesu je třeba zabránit průniku vody, butanů a těžkých sloučenin na sorbent. Pokud by se nám to nepovedlo, velmi výrazně by se zhoršily sorpční kapacity síta. Nevýhodou tohoto procesu je 15% až 25% únik metanu. Také skutečná kapacita síta dosahuje pouze 50-60 % teoretické kapacity síta při dané isotermě [2].

Add b) Polopropustné membrány

Jde o relativně nový způsob obohacování bioplynu. Tento způsob pracuje na principu reversní osmózy a využívá tři typy membrán:

- Spirální balená
- Válcová
- Dutá vlákna – tento typ vláken je pro proces odstraňování oxidu uhličitého nejvíce doporučován

Reverzní osmóza je velmi citlivá na teplotu. Membrány snesou pouze teploty do 70°C, přičemž teplota komprimovaného plynu může dosahovat i vyšších hodnot.

Další nevýhodou tohoto procesu je požadavek na velmi nízký obsah tuhých látek v čištěném plynu. Odplyn může navíc obsahovat 2 % až 22 % metanu [2].

Add c) Kryogenní postupy

Tento postup vychází z rozdílů teplot varu metanu a CO₂. Zatímco metan má teplotu varu -161,6°C, oxid uhličitý má teplotu varu -78,5°C [7]. Stačí tedy ochladit systém na teplotu -79°C či nižší, aby CO₂ zkapalnělo, zatímco metan zůstane stále plynný. Tento způsob separace oxidu uhličitého je velmi účinný, ale je také velmi drahý. Výhodou je že všechny případné příměsi v bioplynu, které mají teplotu varu vyšší, než teplotu, na kterou je systém ochlazen také zkondensují [2].

Add d) Absorpce

Používají se tyto druhy vypírek

- Organická propouštěla
- Roztoky alkalických solí - aplikovatelné jsou pouze horké vypírky na bázi potaše [2]
- Alkanolamin - tato rozpouštědla jsou většinou na bázi nono-, di-, či triethanolaminu, diglikolaminu, nebo methyldiethaloaminu [2].

Organická rozpouštědla

Výhody:

- Možnost vysoké zátěže kyselým plynem [2]

Nevýhody

- Ztráty media [2]
- Poruchovost [2]
- Licenční poplatky [2]

3.3.6 Odstranění rtuti

Rtut' se z bioplynu odstraňuje adsorpcí. Nejčastějšími adsorbenty jsou aktivní uhlí a molekulová síta. Rtut' se na adsorbenty naváže chemicky. Adsorbenty pak tedy není možné regenerovat, ale je nutné je po jejich „nasycení“ vyměnit [13].

3.3.7 Proces Selexol

Jde o energeticky méně náročnou technologii, která v praxi funguje už od 60. let. Médium tvoří směs homologů, dymethielerů a polyethylenglykolu. Slouží k odstranění kyselých plynů jako je CO_2 či H_2S a těžších uhlovodíků. Proces je zvláště vhodný pro plyn s vysokým podílem CO_2 a nízkým podílem H_2S [2].

Výhody [2]

- Nekorozivní materiály umožňují používat nízkolegované oceli
- Málo reaktivní médium netvoří úsady a rozkladné produkty
- Použité materiály jsou netoxické a biologicky odbouratelné
- Nízký tlak par média vyúsťuje v jeho malé ztráty
- Komerční médium nevyžaduje úpravy nebo předzpracování
- Činidlo je schopné vypírat plyny a chlorované uhlovodíky až na hladinu ppm
- Malá, nebo žádná spotřeba tepla na regeneraci
- Systém je vhodný pro vypírání stopových škodlivin viz tab.7

Nevýhody [2]

- Absorbované těžší uhlovodíky znehodnocují prací médium a přináší emisní problémy s odplynem
- Systém je třeba chladit
- Je nutné odstranit z plynu co nejvíce vody a uhlovodíků před vypírkou
-

látká	Relativní rozpouštěcí poměr
H ₂	0,1
N ₂	1
CH ₄	1
CO ₂	15
H ₂ S	134
CH ₃ SH	340
vinilchlorid	400
SO ₂	1400
benzen	3800
metylbenzen	5000
Trichlorethylen	5000
H ₂ O (nejrozpuštěnější)	11000

Tab. 7: Rozpustnost látek v procesu selexol

3.3.8 Odstranění dusíku

K odstraňování dusíku z bioplynu, lze využít 3 procesy

- Adsorpční dělení
- Membránové procesy
- Kryogenní destilace

Adsorpce

Při odstraňování dusíku z bioplynu adsorpční cestou je nutné zabránit přístupu vody na adsorbent (většinou jsou jako adsorbent využita molekulová síta např. molekulová síta na bázi křemičitanu titaničitého). Je tedy nutné před adsorpcí zařadit do procesu sušení bioplynu [13].

Desorpce se provádí ve dvou stupních. Při snížení tlaku v adsorberu na přibližně atmosférický tlak se z adsorbentu uvolňuje plyn bohatý na metan. Tento plyn se vrací zpět do nevyčištěného plynu k recyklaci. Plyn uvolněný při dalším snižování tlaku v adsorbéru pomocí vývěvy je možné dále využít, například jako palivo pro kogenerační jednotku [13].

Membránové procesy

Membránové procesy jsou vhodné zvláště pro nízkoobjemové aplikace, případně pro odlehlé lokality. Membránové dělení plynů podle velikosti molekul, využitelné např. pro dělení CO_2 a CH_4 , je v tomto případě neúčinné, protože molekula dusíku je přibližně stejně velká jako molekula metanu. Proto se pro dělení metanu a dusíku využívají gumovité silikonové membrány. Plyn se na membráně při vysokém tlaku zkapalní, rozpustí se v ní a difunduje skrz ni směrem k povrchu na druhé straně membrány. Separační efekt nastává různou rychlostí rozpouštění plynů v membráně [13].

Nevýhodou tohoto procesu je velká tlaková ztráta, která může vést až k nutnosti dekomprese plynu po dělení [13].

Kryogenní destilace

Kryogenní destilace, tj. destilace za velmi nízkých teplot, má ze všech tří procesů nejvyšší účinnost dělení. Její nevýhodou jsou však velké investiční a provozní náklady [13].

3.3.9 Odstranění křemíku

Křemík v bioplynu určeném ke spalování ve spalovacích motorech může způsobit nánosy SiO . Křemík je možné z bioplynu odstranit pomocí adsorpce do aktivního uhlí, případně jiných uhlíkových materiálů [26].

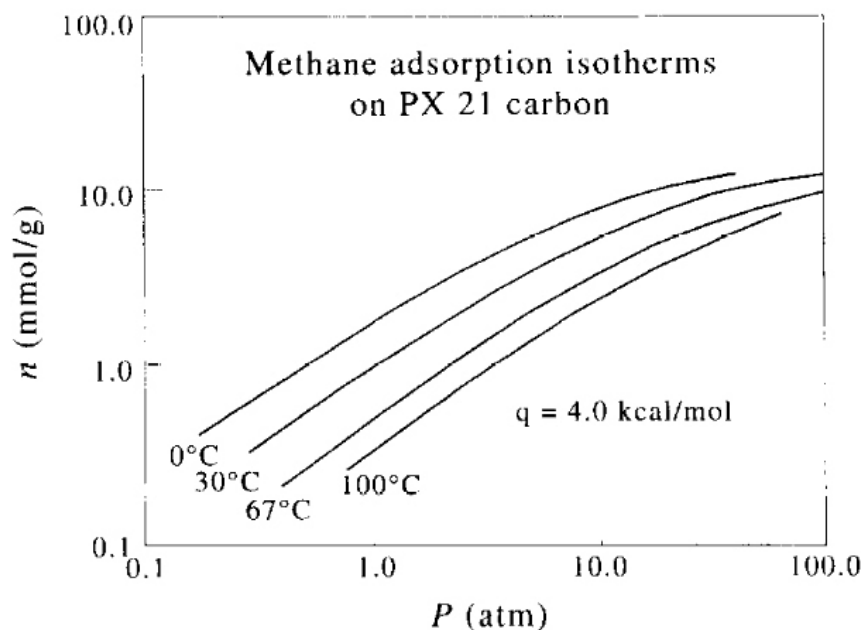
4. Adsorpce

4.1 Adsorpce obecně

Adsorpce je separační proces, při kterém se složky ze směsi plynů nebo kapalin od sebe odděluje tak, že jsou pohlcovány povrchem pevné látky. Separační efekt nastává různou rychlostí pohlcování (případně různou rychlostí chem. reakce) jednotlivých složek. Existují dva typy adsorpce:

- 1) Fyzikální adsorpce – adsorbovaný plyn je na povrchu adsorbentu (adsorbentem rozumíme látku, na jejímž povrchu dochází k adsorpci) vázán van der Walsovými silami (tj. souhrnné označení pro síly působící mezi nenabitými částicemi). Fyzikální adsorpce probíhá na celém povrchu pevné látky. Adsorpční tepla jsou nízká (desítky kJ) [11].
- 2) Chemická adsorpce – tzv. chemisorpce je typ adsorpce, při níž vzniká mezi adsorbátem (adsorbovaná látka [11]) a adsorbentem chemická vazba. Chemisorpce probíhá často pouze na těch místech na povrchu adsorbentu, která mají vyšší energii tj. tzv. aktivní místa. Rychlost chemické adsorpce je nižší ve srovnání s fyzikální. Tento rozdíl je zvláště patrný za nižších teplot. Adsorpční tepla jsou při chemisorpci řádově stejná, jako reakční tepla (desítky až stovky kJ) [11]. Chemisorpce je mnohdy nevratný děj [20].

Množství adsorbovaného plynu závisí na typu adsorbentu a adsorbátu, na teplotě a na tlaku, při kterém adsorpce probíhá. Tyto vlastnosti lze vyčíst z adsorpčních izoterm. Adsorpční izoterma znázorňuje závislost maximálního množství adsorbovatelného plynu na tlaku a popisuje rovnováhu mezi zbytkovou koncentrací látky v kapalině [20]. Adsorpční isotermy je třeba sestavovat pro každou teplotu a kombinaci adsorbentu s adsorbátem zvlášť. Příklad adsorpčních izoterm je na obr 4.



Obr. 4: Adsorpční izotermy Metanu na aktivním uhlí PX21 (označení typu uhlí dle výrobce)[17]

Už po prvním použití je tedy adsorbent kontaminován adsorbátem. Je tedy třeba uvolnit tyto kontaminující látky. Tomuto ději se říká regenerace adsorbentu. Regeneraci lze provádět dvěma způsoby:

- Desorpce
- Reaktivace

Nejčastěji se regenerace adsorbentu provádí při provozu desorpcí a až když klesne účinnost separace se adsorbent reaktivuje (u levných sorbentů se reaktivace neprovádí).

4.1.1 Desorpce

Desorpce může probíhat několika způsoby:

- 1) Změna tlaku – snížením tlaku v reaktoru (za izotermických podmínek), se sníží maximální absorbovatelné množství plynu v adsorbentu a nadbytečný plyn se z něj uvolní [8].
- 2) Zvýšením teploty – se stoupající teplotou se mění i izoterma na které adsorpce probíhá. Jak vyplývá z obr.5 při izobarickém zvýšení teploty klesá také adsorpční schopnost adsorbentu a nadbytečný adsorbát je z něj uvolněn [8].
- 3) Kombinace změny tlaku a teploty – snížením tlaku a současným zvýšením teploty lze uvolnit výrazně větší množství adsorbátu z adsorbentu než by bylo možné při samostatné změně jen jedné této fyzikální podmínky – je to však energeticky nejnáročnější. Porovnání účinnosti desorpci při použití kombinované změny se změnou pouze jedné fyzikální vlastnosti je zakresleno v obr.5 [8].
- 4) Extrakční desorpce - desorpci v kapalně fázi jsou adsorbované látky rozpuštěny do extrahovacího činidla (např. fenol do xylenu. síra do sirouhlíku apod.) [20].

Výhody desorpce :

- Jednoduchost
- Rychlost

Nevýhody desorpce:

- Nelze takto odstranit všechny látky, které se adsorbovaly

4.1.2 Reaktivace

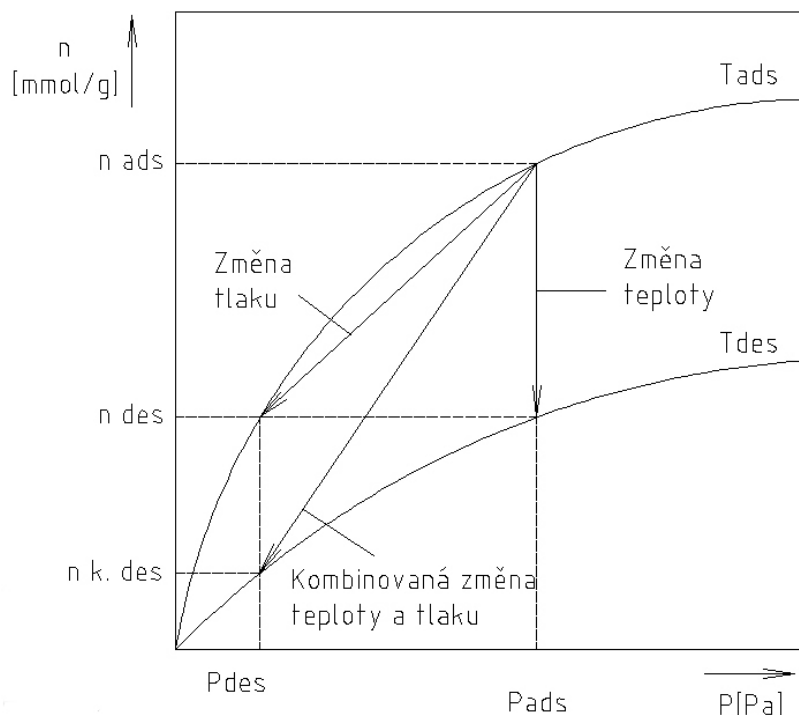
Provádí se ve speciální peci ohřevem na vysokou teplotu s velmi malým přístupem vzduchu. Výhody:

- Jde o kompletní regeneraci adsorbentu
- Zvýší se vnitřní povrch adsorbentu [20]

Nevýhody:

- Změní se zastoupení jednotlivých typů pórů v adsorbentu [20]
- Vyhoření – část adsorbentu vyhoří a musí se nahradit novým [20]

Zpracování bioplynu



Obr. 5: Ukázka změny množství adsorbovaného plynu [8]

4.2 Proces adsorpce

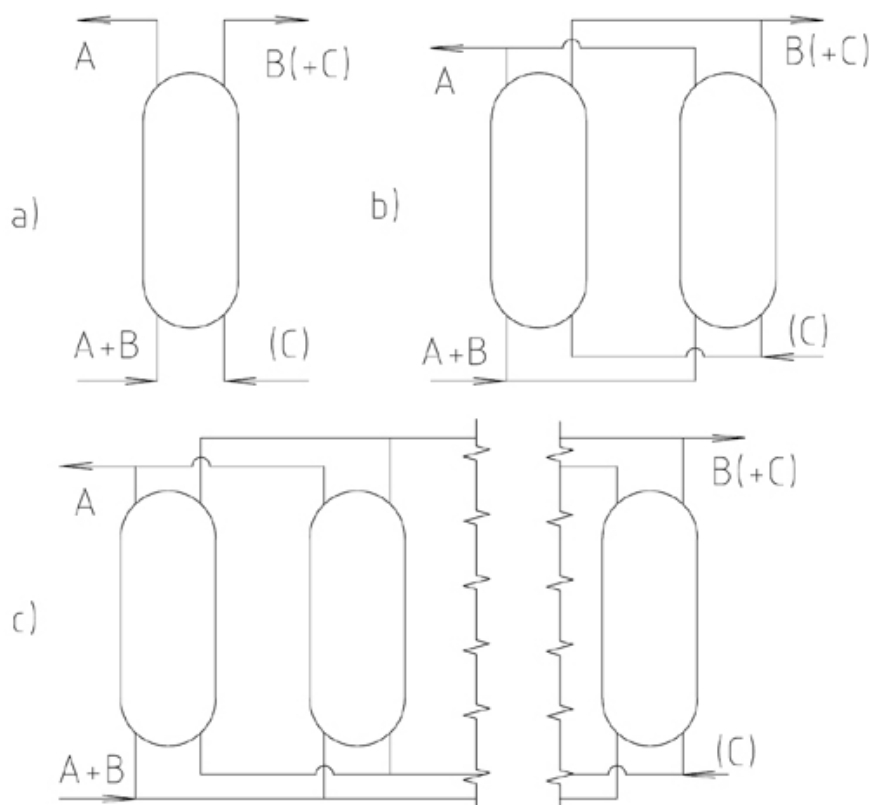
Samotný proces separace pomocí adsorpce potom probíhá střídáním adsorpce a desorpce. Jde tedy o proces diskontinuální. Kontinuálnost procesu lze zajistit zapojením druhého reaktoru do opačné fáze procesu (pokud v prvním reaktoru probíhá adsorpce, ve druhém probíhá desorpce). Tomuto způsobu se říká adsorpce na dvou ložích (lože označuje vrstvu adsorbentu v reaktoru). Tímto způsobem se nejen zajistí kontinuálnost procesu, ale také se zpracuje za stejnou dobu větší množství zpracovaného adsorbátu. Takto je možné zařadit do procesu i více reaktorů.

4.3 PSA

Zkratka PSA (pressure swing adsorption) označuje proces adsorpce, který využívá k desorpci změnu tlaku.

Základní výhodou metody PSA oproti ostatním metodám regenerace sorbetu je rychlost. Snížit tlak v systému je jednodušší a rychlejší, než zvyšovat teplotu, a proto je s použitím metody PSA celý výrobní cyklus rychlejší.

Nevýhodou je, že proces PSA je omezen na složky, které nejsou adsorbovány moc pevně. V opačném případě, by bylo třeba vytvořit velmi velký podtlak a to je drahé [8].



a) Zapojení jednoho adsorbéru; b) Zapojení dvou adsorbérů; c) Zapojení více reaktorů

Obr. 6: Ukázka zapojení adsorberů

4.2.3 Základní vlastnosti procesu PSA

Existuje šest základních vlastností procesu PSA, které ukazují na výhody i nevýhody tohoto procesu a tedy určují vhodnost pro aplikování systému PSA do daného procesu [8].

Jsou to:

- a) Čistota produktu
- b) Výnos
- c) Koncentrace stopových nečistot
- d) Energetické požadavky
- e) Cena
- f) Rozsah tlaků

Add 1. Čistota produktu

Rafinovaný produkt (hůře adsorbovatelný plyn) lze získat ve velmi čisté formě, zatímco extrakt je obecně uvolňován ve znečištěném stavu jako vedlejší produkt. Existuje několik modifikací výrobního cyklu, které umožňují získat lépe adsorbovatelné složky. Tyto úpravy však přidávají procesu na složitosti a tedy i na ceně. Proces PSA je proto vhodný zvláště pokud je třeba získat čistý rafinát [8].

Add 2. Výnos

V procesu PSA je podíl děleného plynu, který z reaktoru vystupuje jako produkt obecně velmi malý v porovnání s jinými metodami dělení, jako je například destilace nebo extrakce. Výnos může být zvýšen přidáním dalších kroků do procesu a zvýšením počtu adsorpčních loží, ale oba způsoby zvyšují pořizovací cenu adsorpčního aparátu. Proces PSA je proto vhodný zvláště pokud je dělený plyn levný a tedy není požadován vysoký výnos produktu [8].

Add 3. Koncentrace stopových nečistot

Pokud můžeme použít velmi dobře dělicí adsorbent, proces PSA může prokázat významnou službu při koncentrování nečistot v plynu, oddělením části nosné tekutiny. Tato aplikace procesu PSA však zatím nebyla zatím vyvinuta na dostatečný stupeň účinnosti [8].

Add 4. Energetické požadavky

Proces PSA využívá, na rozdíl od většiny ostatních separačních procesů, mechanickou energii, která je obecně dražší než teplo. Cena energie je hlavní část provozních nákladů při použití procesu PSA. Pokud však je separovaný plyn dodáván pod velkým tlakem, lze tyto náklady značně snížit. Cena produktu, bude obecně mnohem nižší, pokud do ní nebude třeba započítat stlačování děleného plynu na vyšší operační tlak. Proces PSA je proto výhodný zvláště pokud je dělený plyn dodáván při vyšším tlaku [8].

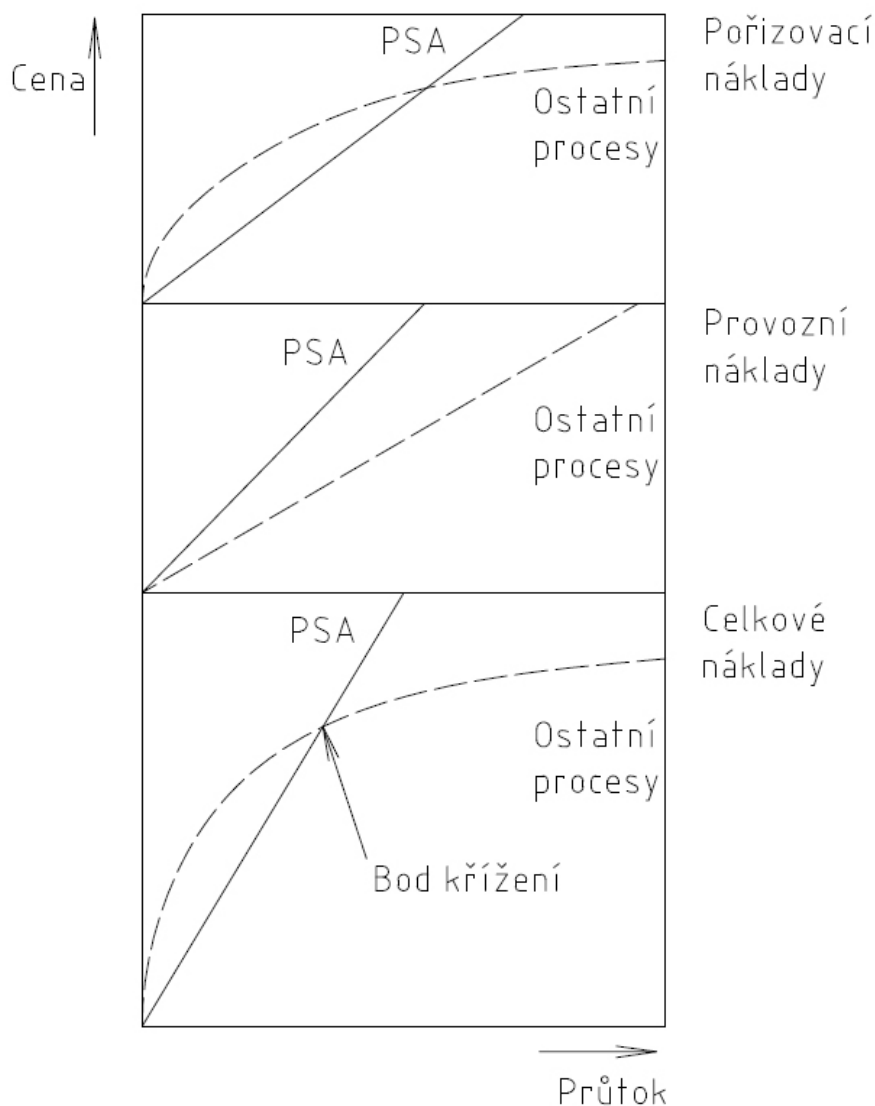
Add 5. Náklady

Provozní náklady jsou u většiny procesů lineárně závislé na průtoku. Totéž platí i pro proces PSA. Avšak zatímco pořizovací náklady procesu PSA také rostou lineárně vzhledem k průtoku, u ostatních procesů se pořizovací náklady chovají silně nelineárně s tím, že nárůst ceny se, se vzrůstajícím průtokem, snižuje, jak to zachycuje obr.7. Proces PSA lze z ekonomického hlediska doporučit pro nižší až střední průtoky děleného plynu. Pro vyšší průtoky je ekonomicky výhodnější použít jinou metodu dělení složek. Je samozřejmé, že skutečná cena procesu a bod křížení jsou závislé na konkrétním procesu, ale křivka závislosti cena:průtok je obecně platná [8].

Add 6. Rozsah tlaků

Konkrétní rozsah tlaků u metody PSA není přesně definován. Pro označení procesu PSA, při kterém dochází k desorpci za tlaků nižších, než je tlak atmosférický je používán termín VSA tj. vacuum swing adsorption. Výkon procesu PSA je řízen poměrem absolutních tlaků [8].

Zpracování bioplynu



Obr. 7: Porovnání pořizovacích, provozních a celkových nákladů procesu PSA a ostatních procesů [8]

4.2.4 Hlavní aplikace procesu PSA

Nejdůležitějšími praktickými aplikacemi metody PSA jsou sušení vzduchu, dělení vzduchu a čištění vodíku. Na významu získávají i některé novější metody, jako získávání oxidu uhličitého, nebo čištění zemního plynu. Ve všech třech nejdůležitějších aplikacích je dělený plyn relativně levný a proto relativně nízký zisk není tak velkým problémem. Ve všech třech základních aplikacích je vyžadována vysoká čistota produktu. Při čištění vodíku je požadován vodík o čistotě 99,995 %. Dusík získávaný dělením vzduchu může mít čistotu až 99,9% ale je mnohem ekonomičtější vytvářet jej o čistotě 99,5 %. Běžně požadovaná čistota kyslíku při dělení vzduchu, je 93 až 95 %. Nečistotou v kyslíku je téměř výhradně argon, který má k většině sorbentů téměř stejnou afinitu jako kyslík [8].

Zpracování bioplynu

Proces	Produkt	Adsorbent
Sušení plynu	Suchý plyn	Alumina
Dělení vzduchu	O ₂ (+Ar)	Zeolity
Dělení vzduchu	N ₂ (+Ar)	CMS
Dělení skládkového plynu	CO ₂ a CH ₄	CMS

CMS (carbon microsieves) – uhlíková mikrosíta

Tab 8: Některé aplikace procesu PSA[8]

Největší aplikace procesu PSA jsou obecně k nalezení v ropu zpracujícím průmyslu kde slouží k čištění vodíku a dělení uhlovodíků. V takových případech nejsou výjimečné ani aplikace produkující víc než 100 tun produktu denně [8].

V případě ostatních hlavních oblastí aplikací, je pro proces PSA při vysokých průtocích obtížné konkurovat jiným procesům (např. v případě dělení vzduchu je mnohem výhodnější použít kryogenickou destilaci). Nicméně existuje spousta menších aplikací pro proces PSA, např. domácí kyslíkové jednotky pro astmatiky [8].

5. Adsorbenty

Jak bylo řečeno v přechozích kapitolách, adsorbentem rozumíme pevnou látku, do které se adsorbuje jedna nebo více složek ze směsi plynů, nebo kapalin. Adsorbent je tedy při adsorpci klíčová složka pro dělení směsi látek. Pro každou aplikaci je však třeba nalézt vhodný adsorbent

V současnosti se komerčně využívají 4 adsorbenty [9]:

1. Silikagel
2. Zeolity
3. Alumina
4. Aktivní uhlí

Mimo tyto 4 adsorbenty se využívají i další, jako například uhlíkové nanotrubičky, ale v mnohem menším měřítku [9].

5.1 Silikagel

Silikagel je pórovitá forma oxidu křemičitého většinou ve formě granulek o průměru 0,5 až 6mm [4]. Tento tvar má dvě výhody: nízká tlaková ztráta a nízký otěr při dynamickém sušicím procesu [22]. Povrch silikagelu se pohybuje mezi 300 a 850m²/g [9].

Silikagel je využíván k vysoušení kvůli své velké sorpční kapacitě vůči vodě (až 40 % hm) a snadné regeneraci. Navíc je jeho povrch možno velmi rychle upravit pomocí reakce s monomolekulární vrstvou organického ligandu. Takto upravený silikagel je pak možné využít pro další aplikace dělení látek [9].

Nejběžnější typy silikagelu:

- Normální zrna – vysoká zádržná kapacita vody, při kontaktu s kapalnou vodou se rozpadají [22].
- Vodě odolná zrna – mají nižší zádržnou kapacitu vody, ale odolávají kapalně vodě. Využívají se jako zádržná vrstva na vstupu do sušičky [22].
- Indikační zrna – v suchém stavu jsou oranžová při adsorpci ztrácí barvu, až jsou celá průhledná. Využívají se pro indikaci suchosti plynů [22].

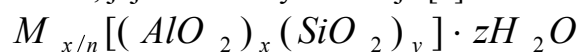
Silikagel je velmi citlivý na přítomnost zásaditých látek, ale je odolný vůči látkám kyselým [22].

Existují dva postupy výroby silikagelu:

- Polymerizací kyseliny křemičité
- Agregací částic koloidního křemíku

5.2 Zeolity

Zeolity jsou krystalické hlinitokřemičitany alkalických minerálů, jako např. sodík či draslík, jejichž obecný vzorec je [9]:



kde:

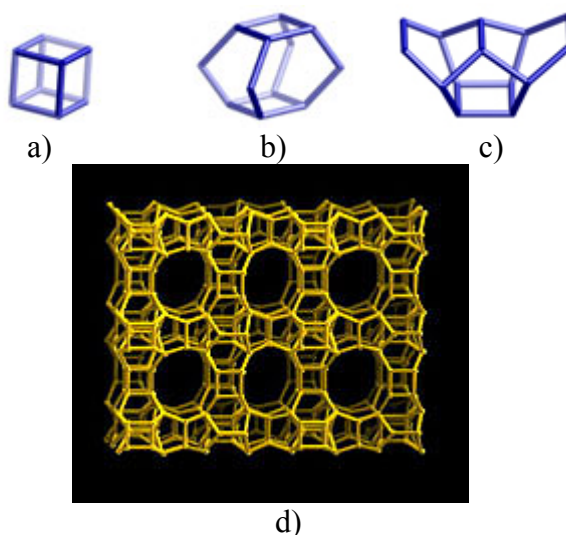
x a y .. jsou celá čísla $\frac{y}{x} \geq 1$

n..... je valenční číslo kationu M

z..... počet molekul krystalicky vázané vody

Základní prostorovou strukturní jednotkou zeolitů jsou čtyřstěny křemíku a hliníku. Z těchto jednotek jsou nadále tvořeny mnohostěny jako například kvádry, osmistěny, či šestiboké hranoly. Atomy hliníku a křemíku jsou v těchto mnohostěnech vždy situovány v rozích a jsou spojeny sdílenými atomy kyslíku. Konečná struktura jednotlivých zeolitů se skládá z těchto mnohostěnů seskládaných do trojdimenzionálního tvaru [9].

Dalším spojováním různých druhů těchto tvarů vznikají tzv. molekulová síta jak ukazuje obr.8.



a) zeolit d4R; b) zeolit lau; c) zeolit mel; d) konstrukce síta ITH

Obr. 8: Ukázka molekulového síta složeného ze 3 zeolitů [12]

5.3 Oxid hlinitý

Oxid hlinitý je také velmi často využívaný jako sušicí médium díky stejným výhodám jako má silikagel. Oproti amorfnímu silikagelu má však krystalickou strukturu. Jeho povrch a strukturu pórů je navíc možné snadno upravit například kyselinou nebo kontrolovaným tepelným ošetřením. Povrch oxidu hlinitého mívá hodnotu mezi 250 a 350 m²/g [9].

Komerčně se oxid hlinitý vyrábí výhradně dehydratací (či aktivací) hydroxidu hlinitého (Al(OH)₃) [9].

5.4 Aktivní uhlí

Aktivní uhlí je pórovitá uhlíková látka s velkým vnitřním povrchem získávaná karbonizací a aktivací organického materiálu [10].

Aktivní uhlí je jedním z nejdéle využívaných adsorbentů. Vyrábí se již od 19. století [9] a stále je využíváno v mnoha aplikacích.

Druhy aktivního uhlí:

- Práškové aktivní uhlí – více než 90 % částic je menších než 0,18 mm [20].
- Zrněné aktivní uhlí – více než 90 % částic je větší než 0,18 mm [20].
- Granulované aktivní uhlí – je ve formě válečků s identickým průměrem (1,5; 2; 3; 4; 8 mm) [20].

Vlastnosti aktivního uhlí:

- Pórovitost – obecně větší než 0,2 ml/g [20].
- Vnitřní povrch – aktivní uhlí má větší vnitřní povrch než 400 m²/g. Obvykle se však vnitřní povrch pohybuje mezi 1000 a 1500 m²/g [18], [20].
- Šířka pórů – bývá v rozmezí 0,3 až 1000 nm [20].

Póry se podle velikosti dělí na:

- Mikropóry – tyto póry mají průměr <1 nm [20].
- Mezopóry – poloměr mezopórů bývá mezi 1÷25 nm [20].
- Makropóry – s poloměrem póru >25 nm [20].

Výroba aktivního uhlí

Materiálem pro výrobu aktivního uhlí může být dřevo, rašelina, petrolejový koks, nebo kosti [9]. Často využívanou surovinou pro výrobu aktivního uhlí jsou i kokosové skořápky. Aktivní uhlí z kokosových skořápek má obecně velký vnitřní povrch a malý průměr pórů, ale pro PSA má z pravidla nedostatečnou fyzickou výdrž [8]. Podmínky jsou, během celé výroby aktivního uhlí, pečlivě kontrolovány, aby bylo dosaženo požadovaných vlastností uhlí.

Existují dvě komerčně využívané metody výroby aktivního uhlí:

- Tepelná aktivace
- Chemická aktivace

Tepelná aktivace

Ve starší literatuře je tento způsob aktivace uhlí označován jako fyzikální aktivace [10], nebo plynová aktivace [9].

Prvním krokem při výrobě tepelně aktivovaného aktivního uhlí je karbonizace. Karbonizací rozumíme pyrolitický rozklad suroviny, při kterém se uvolňuje v plynné formě většina prvků (mimo uhlíku), hlavně vodík a kyslík [10]. Rovněž se tímto způsobem odstraní případné těkavé složky v materiálu [9].

Karbonizace probíhá ve čtyřech stupních:

1. Vysoušení – při teplotách okolo 170°C se karbonizovaný materiál zbaví vlhkosti [10].
2. Při teplotách mezi 170°C a 270°C dochází k částečné degradaci materiálu, při které se z něj uvolňuje CO, CO₂ a kyselina octová [10].

Zpracování bioplynu

3. Při teplotě mezi 270 a 280°C nastává exotermní rozklad, který je doprovázen vznikem většího množství látek např. dehtu či methanolu [10].
4. Žihání při teplotách 400-600°C. Po žihání se obsah uhlíku v karbonizovaném materiálu pohybuje okolo 80 % [10].

Karbonizací se získá prakticky neaktivní materiál, jehož specifická plocha se pohybuje v řádech jednotek m^2/g [10].

Po karbonizaci následuje aktivace, která probíhá ve dvou krocích:

1. Prvním krokem aktivace je opal. Opal obvykle nepřevyšuje 10 % objemu materiálu. Při opalu vyhořívá volný uhlík a zbytky dehtů [10].
2. Ve druhém kroku dochází k vytváření pórů v materiálu [10].

Při aktivaci na karbonizovaný materiál působí aktivační látka, která reaguje s uhlíkem [10]. Pro aktivaci karbonizovaného materiálu se využívají lehce oxidující látky, jako je například vodní pára, CO_2 , či amoniak, které zajistí, že povrchová reakce je mnohem pomalejší než rychlost vytváření pórů, čímž se zaručí jednotný vývoj pórů. Tento způsob aktivace se většinou provádí v pevném loži, ačkoliv lze také používat lože fluidní. Teplota aktivace se pohybuje při teplotách 800-1000°C [9].

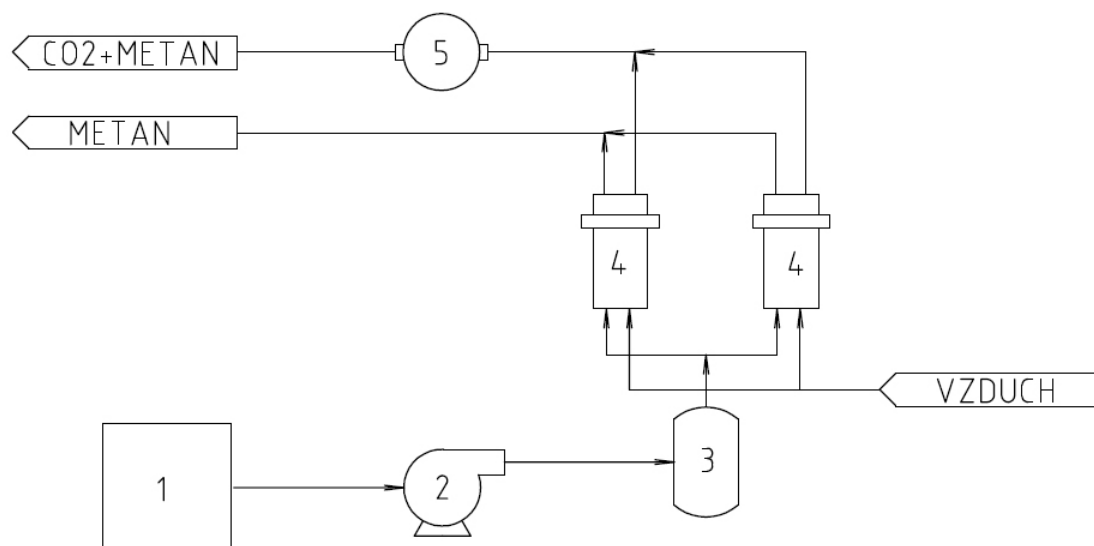
Chemická aktivace

Tato metoda vychází z přidání anorganických aditiv do surového materiálu. Tato aditiva degradují a dehydratují celulozu a zároveň brání smršťování během karbonizace. Tento způsob aktivace se používá převážně pro buničité materiály, jako jsou piliny, nebo dřevěná vata [9].

Materiál je smíchán s aktivačním materiálem, jako např. kyselina fosforečná, kyselina sírová, nebo chlorid zinečnatý [10], a karbonizován při teplotě 500-1100°C [9], [10]. Zbylé chemikálie se vypláchnou vodou nebo kyselinou. Takto vyrobené aktivní uhlí má většinou formu prášku a obsahuje obvykle mezi 5 a 10 % popele [9].

6. Výběr procesu pro experimentální zkoušky

Jako metoda pro experimentální čištění bioplynu byla zvolena PSA adsorpce na aktivním uhlí. Hlavním důvodem pro tuto volbu byla její jednoduchost, která však nebrání odstranění téměř veškerého CO_2 z bioplynu.

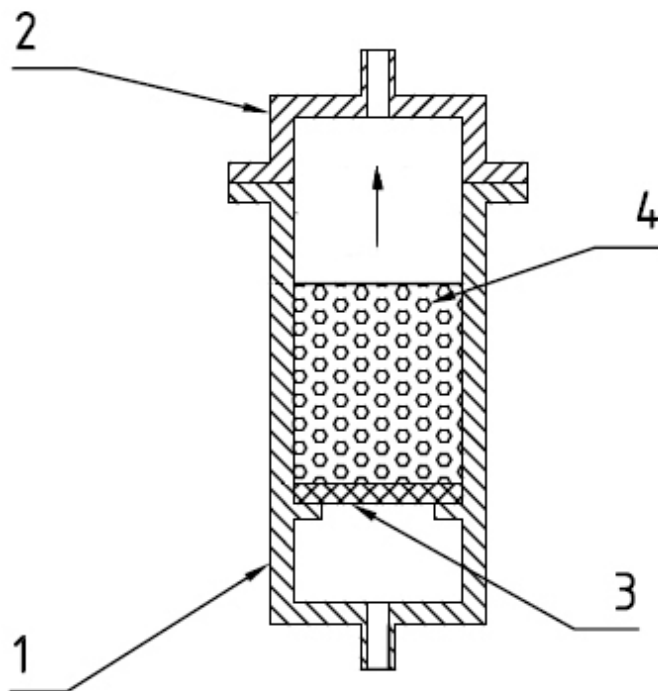


1 – Zásobník bioplynu; 2 – Kompresor; 3 – Vzdušník; 4 – Adsorbéry; 5 – Vývěva

Obr.9: Zjednodušené schéma adsorpce

Jako surový plyn pro dělení je v procesu využitý bioplyn z vyhnívacích nádrží laboratoře pro zpracování biologicky rozložitelného odpadu při ÚPEI. Tento plyn má přibližné molární složení 66 % CH_4 a 34 % CO_2 . Po odebrání ze zásobníku do procesu je bioplyn stlačen na absolutní tlak 0,8 MPa, je z něj odveden případný kondenzát a plyn je vtlačen do vzdušníku. Vzdušník je v procesu zařazen pro vyrovnání výkyvů tlaku způsobených kompresorem.

Ze vzdušníku je bioplyn veden do adsorbérů. Bioplyn vstupuje do adsorbérů v jejich spodní části. Navržený proces adsorpce pracuje v režimu se dvěma loži, máme tedy dva reaktory, které jsou zapojené fázově opačně. V každém reaktoru probíhá za hodinu 4x adsorpce a 4x desorpce. Důvodem pro zvolení právě čtyř cyklů střídání fází byla velikost adsorbérů. Při volbě menšího počtu cyklů by byly reaktory zbytečně velké, při volbě vyššího počtu cyklů naopak příliš malé.



1 – Adsorbér; 2 – Víko adsorbéru; 3 – Síto; 4 – Adsorpční lože;

Obr.10: Schéma adsorberu

Během adsorpce je z vrchní části kolony odváděn vyčištěný metan. Při desorpci vývěva vytvoří v reaktoru vakuum na vysokém stupni a je z něj odváděna směs metanu s oxidem uhličitým, která se vlivem změny tlaku uvolní z aktivního uhlí. V této směsi je však (na rozdíl od vstupního bioplynu) majoritně zastoupený oxid uhličitý. V našich laboratorních podmínkách se vyčištěný plyn i směs odpadního plynu následně volně vypustí do atmosféry. V průmyslovém měřítku by však bylo možné i směsný plyn využít, například jako palivo pro kogenerační jednotku.

7. Výpočet jednotlivých součástí experimentální jednotky

Aby bylo možné správně proces navrhnout je potřeba spočítat některé jeho části, především:

- Objem vzdušníku
- Potřebné množství adsorbentu
- Rozměry adsorberu

7.1 Výpočet maximálního užitečného objemu vzdušníku

Maximální užitečný objem vzdušníku je takový objem do kterého se vejdu celých 2 m_N^3 stlačeného plynu. Pro výpočet vyjdeme ze stavové rovnice ideálního plynu:

$$PV = nRT \quad (6-1)$$

kde:

P – tlak [Pa]

V – objem [m^3]

n – látkové množství [mol]

R – molární plynová konstanta $R = 8,315 \text{ [J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}]$

T – teplota [K]

Po úpravě:

$$\frac{PV}{nRT} = konst \Rightarrow \frac{P_1 V_1}{n R T_1} = \frac{P_2 V_2}{n R T_2} \Rightarrow V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{T_1 P_2} \quad (6-2)$$

Vstupní údaje

Tlak plynu za normálních podmínek	P_1	101325 Pa
Objem plynu	V_1	2 m_N^3
Teplota za normálních podmínek	T_1	273,15 K
Tlak plynu po stlačení	P_2	810600 Pa
Teplota plynu po stlačení	T_2	293,15 K

R a n se nemění proto je v dalším výpočtu vynecháme

Tyto údaje dosadíme do rovnice (6-2) a získáme potřebný objem vzdušníku

$$V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{T_1 P_2} = \frac{101325 \cdot 2 \cdot 293,15}{273,15 \cdot 810600} = 0,27 m^3$$

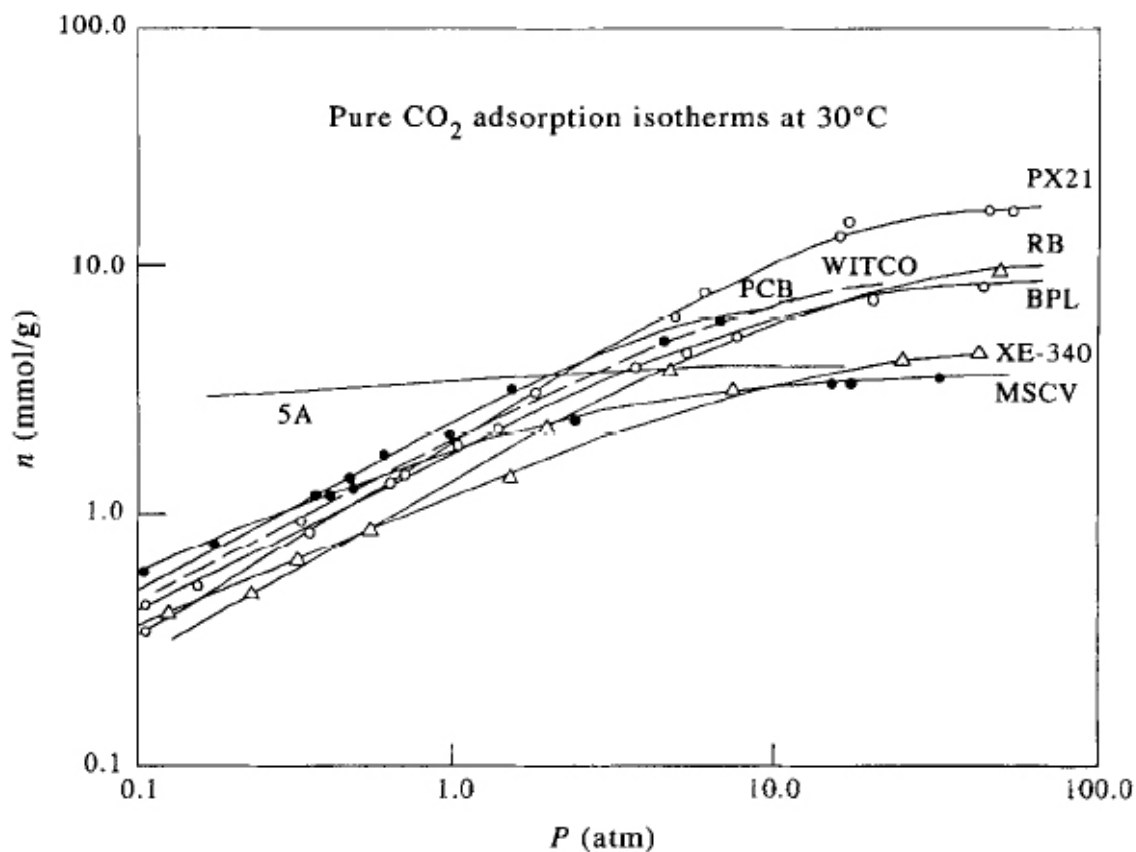
7.2 Stanovení minimálního množství adsorbentu

Vstupní data:

Objem adsorbovaného plynu	V	2 m_N^3
Objem 1 molu ideálního plynu	V_n	0,022414 m^3/mol
synná hustota	ρ_s	500 kg/m^3 [13]

Zpracování bioplynu

Molární koncentrace CH ₄	x _{ch4}	0,66
Molární koncentrace CO ₂	x _{co2}	0,34
Počet cyklů	n	8



Obr. 11: Adsorpční izotermy různých druhů uhlí [17]

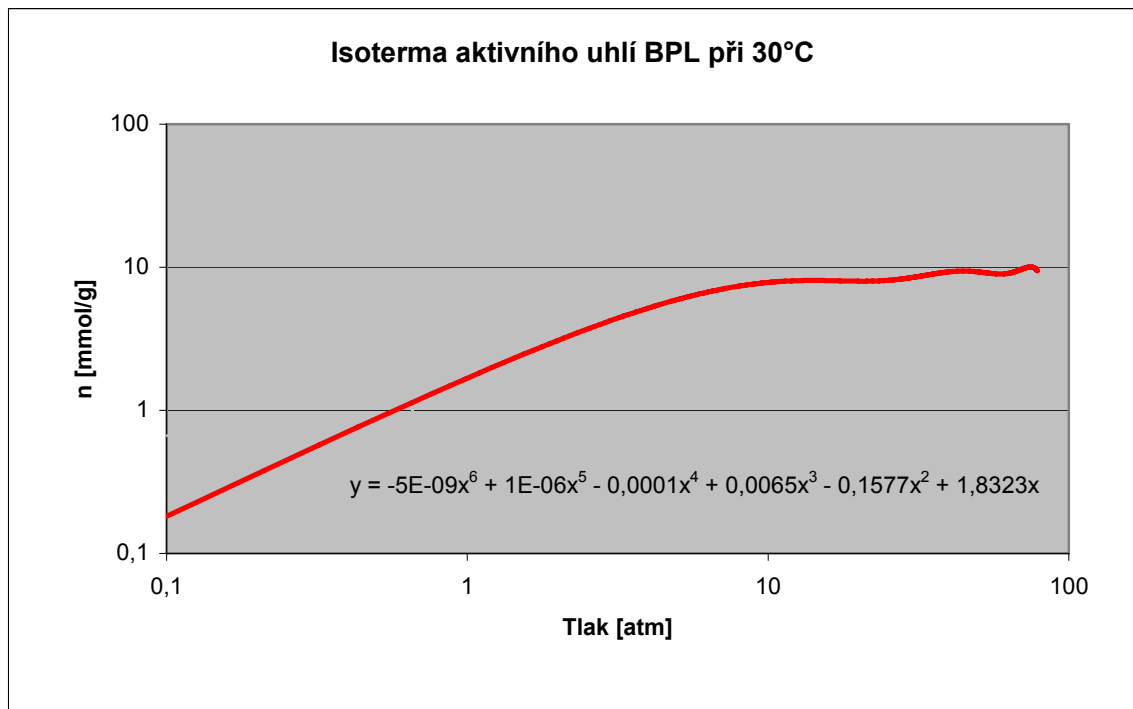
Pro stanovení minimálního množství adsorbentu je třeba stanovit jeho sorpční schopnost. Pro její stanovení je třeba znát adsorpční isotermu aktivního uhlí. Pro výpočet bude použita adsorpční izoterma pro uhlí typu BPL (označení výrobku) z obr 11. Tato izoterma byla zpracována v programu Excel za účelem získání její rovnice. Získaná izoterma a její vygenerovaná rovnice jsou uvedeny v obr. 12. Podle této rovnice pak lze vypočítat sorpční schopnost aktivního uhlí. Jelikož je v původním grafu tlak vynášen v atmosférách, je nutné atmosféry dosazovat i do získané rovnice.

$$SS = -5E-09p^6 + 1E-06p^5 - 0,0001p^4 + 0,0065p^3 - 0,1577p^2 + 1,8323p$$

$$SS = -5E-09 \cdot 8^6 + 1E-06 \cdot 8^5 - 0,0001 \cdot 8^4 + 0,0065 \cdot 8^3 - 0,1577 \cdot 8^2 + 1,8323 \cdot 8 = 7,5154 \text{ mol} / \text{kg}_{\text{uhlí}}$$

Objem adsorbátu, tj objem CO₂ v adsorbovaném plynu se získá vynásobením celkového množství plynu molárním zlomkem CO₂. Molární zlomek lze použít pro stanovení objemu plynu, za předpokladu práce s ideálním plynem, protože molární a objemový zlomek ideálního plynu je stejný.

$$V_{co2} = V_p \cdot x_{ch4} = 2 \cdot 0,34 = 0,68 m_N^3 \quad (6-3)$$



Obr. 12: Izoterma uhlí BPL zpracovaná pomocí programu Excel

Dále je třeba přepočítat objem adsorbátu na molární objem. Při tomto výpočtu se podělí skutečný objem plynu, objemem jednoho molu ideálního plynu a získáme tak počet molů CO_2 .

$$M_a = \frac{V_a}{V_n} = \frac{0,68}{0,02241} = 30,34 \text{ mol} \quad (6-4)$$

Nyní když známe počet molů CO_2 je možné je podělit sorpční schopností aktivního uhlí a získáme minimální potřebnou hmotnost aktivního uhlí

$$m_u = \frac{M_a}{SS} = \frac{30,34}{7,5154} = 4,04 \text{ kg} \quad (6-5)$$

Takto spočítané množství aktivního uhlí by bylo potřeba, pokud bychom měli jeden adsorbér a prováděli celou adsorpci najednou. Aby množství adsorbentu odpovídalo skutečnosti je jej ještě nutné podělit počtem adsorpčních cyklů.

$$m_{un} = \frac{m_u}{n} = \frac{4,04}{8} = 0,504 \text{ kg} \quad (6-6)$$

Pro stanovení objemu reaktorů je nutné spočítat objem potřebného množství aktivního uhlí. Ten získám podělením hmotnosti aktivního uhlí jeho hustotou

$$V_{un} = \frac{m_{un}}{\rho_s} = \frac{0,504}{500} = 0,001009m^3 = 1,009l \quad (6-7)$$

Jak bylo zmíněno výše, při adsorpci se adsorbují do aktivního uhlí všechny složky směsi. Při separaci CO₂ a CH₄ je poměr rychlosti adsorpce těchto dvou složek velmi závislý na typu aktivního uhlí, jak je ukázáno v příloze 3. Pro názornost zvolíme pro náš výpočet pro vyrovnání tohoto rozdílu hodnotu $k = \frac{1}{3}$. Skutečný potřebný objem uhlí na jeden cyklus se pak spočítá:

$$V_{unskut} = V_{un} \cdot (1 + k) = 0,001009 \cdot (1 + \frac{1}{3}) = 0,001346m^3 \quad (6-8)$$

7.3 Výpočet rozměrů lože

Jak bylo řečeno výše, jako lože označujeme vrstvu adsorpčního materiálu v adsorbéru. V našem případě bude mít válcovitého tvaru. Doporučovaný poměr průměru k výšce válce je 1:2 [20]. Rozměry se potom stanoví

$$V_{unskut} = \frac{\pi \cdot d_r^2}{4} \cdot l = \frac{\pi \cdot d_r^2}{4} \cdot 2d = \frac{\pi \cdot d_r^3}{2} \Rightarrow d = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot V_{unskut}}{\pi}} \quad (6-9)$$

$$d = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot V_{unskut}}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 0,001346}{\pi}} = 0,0949m$$

$$l = 2 \cdot d = 2 \cdot 0,0949 = 0,1899m \quad (6-10)$$

Při návrhu nádoby bude využit průměr podle výpočtu, ale skutečná výška reaktoru bude větší. V dolní části adsorberu bude přidáno 0,05m výšky, aby se plyn adsorboval v celém průřezu nádoby a do horní části nádoby bude přidáno dalších 0,3m výšky aby bylo možné nádobu použít i pro jiné aplikace. Skutečná výška nádoby tedy bude 0,5m.

7.4 Tlaková ztráta

Dále je potřeba spočítat zda navrhovaná výška adsorbentu nezpůsobí příliš velké tlakové ztráty. Pro výpočet tlakové ztráty při proudění plynu přes porézní přepážku existuje velké množství vzorců. Pro výpočet využiji následující 4 rovnice

$$\Delta P = \frac{150 \cdot \mu \cdot (v \cdot \varepsilon) \cdot L (1 - \varepsilon)}{D_p^2 \varepsilon} \quad [25] \quad (6-11)$$

$$\Delta P = \frac{32 \mu \cdot v \cdot L}{(4r_h)^2} \quad [25] \quad (6-12)$$

$$\Delta p = 27,0 \cdot \frac{L \cdot \rho^{0.85} \cdot v^{1.85} \cdot \mu^{0.15}}{D_p^{1.15}} \quad [27] \quad (6-13)$$

Vstupní data výpočtu

Průměr kolony	d	0,1 m
Výška vrstvy	l	0,2 m
Mezerovitost	ε	0,48
Objem stlačeného plynu	V_s	0,27 m ³
Objem plynu před stlačením	V	2 m _N ³
Molární hmotnost CO ₂	M _{co2}	44,01 g/mol
Molární hmotnost CH ₄	M _{CH4}	16,048 g/mol
Hustota CH ₄ za norm. podm	ρ_{CH4}	0,86 kg/m ³
Hustota CO ₂ za norm. podm	ρ_{CO2}	1,87 kg/m ³
Teplota	T	293,15 K
Tlak	p	810600 Pa = 8 atm
Plocha peletky aktivního uhlí	s_p	1,27x10 ⁻⁵ m ²
Průměrná výška peletky	l_p	0,0074 m
Kritická teplota CH ₄	T _{cCH4}	191,5 K
Kritický tlak CH ₄	P _{cCH4}	4,641x10 ⁶ Pa
Kritická teplota CO ₂	T _{cCO2}	304,25 K
Kritický tlak CO ₂	P _{cCO2}	7,386x10 ⁶ Pa
Molární koncentrace CH ₄	x_{ch4}	0,66
Molární koncentrace CO ₂	x_{co2}	0,34
Rychlost proudění plynu	v	0,1 m/s

Před výpočtem je potřeba stanovit neznámé :

- Viskozitu stlačeného plynu
- Hustotu stlačeného plynu
- Hmotnostní průtok
- Mezerovitost ε
- Efektivní průměr částice
- Hydraulický poloměr

Viskozita:

Viskozita má zásadní vliv na proudění plynů a kapalin a tedy i tlakovou ztrátu. Viskozita se podle [14] vypočítá pomocí vzorce:

$$\mu = 4,6 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{N \sqrt{M} P_c^{\frac{2}{3}}}{T_c^{\frac{1}{6}}} [cp] \quad (6-14)$$

Zpracování bioplynu

kde

$$N = 0,00034T_r^{0,94}$$

vstupní data

Molární koncentrace CH ₄	x _{ch4} :	0,66
Molární koncentrace CO ₂	x _{co2}	0,34
Kritická teplota CH ₄	T _{cCH4}	191,5 K
Kritický tlak CH ₄	P _{cCH4}	4,641e6 Pa
Kritická teplota CO ₂	T _{cCO2}	304,25 K
Kritický tlak CO ₂	P _{cCO2}	7,386e6 Pa
Molární hmotnost CO ₂	M _{co2}	44,01 g/mol
Molární hmotnost CH ₄	M _{CH4}	16,048 g/mol

Pro výpočet je nutné znát kritickou teplotu a kritický tlak směsi bioplynu. Ty se podle [14] určí:

$$T_{c_s} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot T_{c_i} = x_{CH_4} \cdot T_{c_{CH_4}} + x_{CO_2} \cdot T_{c_{CO_2}} = \quad (6-15)$$

$$= 0,66 \cdot 191,5 + 0,34 \cdot 304,25 = 229,53 K$$

$$p_{c_s} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot p_{c_i} = x_{CH_4} \cdot p_{c_{CH_4}} + x_{CO_2} \cdot p_{c_{CO_2}} = \quad (6-16)$$

$$= 0,66 \cdot 4,641e6 + 0,34 \cdot 7,386e6 = 5574300 Pa$$

Redukovaná teplota se pak stanoví jako podíl skutečné teploty procesu a teploty kritické [14]

$$T_r = \frac{T}{T_{c_s}} = \frac{293,15}{229,53} = 1,28 \quad (6-17)$$

Poslední neznámou ve vzorci je zdánlivá molární hmotnost plynu. Určí se podobně jako kritická teplota a kritický tlak součtem molárních hmotností jednotlivých složek vynásobených molární koncentrací jednotlivých složek

$$M = x_{ch4} \cdot M_{CH4} + x_{co2} \cdot M_{CO2} = 0,66 \cdot 16,048 + 0,34 \cdot 44,01 = 25,56 g/mol \quad (6-18)$$

Nyní již známe všechny hodnoty potřebné pro výpočet viskozity a po dosazení do rovnice 6-15 získáme hodnotu viskozity v centipoisech.

$$\mu = 4,6 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{N \sqrt{M} P_c^{\frac{2}{3}}}{T_c^{\frac{1}{6}}} = 4,6 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{(0,00034 \cdot 1,28^{0,94}) \sqrt{25,56} \cdot 5574300^{\frac{2}{3}}}{229,53^{\frac{1}{6}}} = 0,0113 cp$$

jelikož $1 Pa \cdot s = 1000 cp$ je hodnota výsledné viskozity $\mu = 0,0000113 Pa \cdot s$

Hustota

Pro stanovení hustoty plynu využijí základní rovnici pro výpočet hustoty

$$\rho_s = \frac{m}{V_s} \quad (6-19)$$

hmotnost plynu určíme z jeho vlastností za normálních podmínek

$$m_{ch4} = x_{ch4} \cdot V \cdot \rho_{ch4} = 0,66 \cdot 2 \cdot 0,86 = 1,1352 kg \quad (6-20)$$

$$m_{co2} = x_{co2} \cdot V \cdot \rho_{co2} = 0,34 \cdot 2 \cdot 1,87 = 1,2716 kg \quad (6-21)$$

$$m = m_{ch4} + m_{co2} = 1,1352 + 1,2716 = 2,4068 kg \quad (6-22)$$

Takto vypočítanou hmotnost plynu dosadíme do rovnice 6-20 a získáme hustotu plynu

$$\rho_s = \frac{m}{V_s} = \frac{2,4068}{0,27} = 8,97 kg m^{-3}$$

Stanovení mezerovitosti aktivního uhlí

Mezerovitost aktivního uhlí byla stanovena experimentálně. Do známého objemu aktivního uhlí byla dolévána voda, až do zaplnění všech mezer. Z rozdílů hmotnosti prázdné odměrky, její hmotnosti s aktivním uhlím a s aktivním uhlím a vodou se stanoví objem dolité vody a spočítá se mezerovitost podle vzorce. Pro stanovení mezerovitosti bylo využito aktivní uhlí jehož vlastnosti jsou uvedeny v příloze 1.

$$\varepsilon = \frac{V_{vo \ln y}}{V_{celkový}} \quad (6-23)$$

objem kádinky:	$V_k = 15 ml$
hmotnost prázdné kádinky m_1 :	$m_k = 318 g$
hmotnost kádinky s aktivním uhlím m :	$m_{ka} = 391 g$
hmotnost kádinky s aktivním uhlím a vodou m_3 :	$m_{kv} = 463 g$

Z těchto hodnot vyplývá že hmotnost dolité vody $m_v = m_{kv} - m_{ka} = 72 g$. Jelikož a její objem, a tedy i objem volného prostoru, je tedy 72ml. Můžeme tedy dosadit do vzorce 6-24 a spočítat mezerovitost

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{voln}}}{V_{\text{celkový}}} = \frac{72}{150} = 0,48$$

Efektivní průměr částice

Podle [25] se specifický povrch spočítá podle vzorce:

$$D_p = \frac{6}{av} \quad (6-24)$$

$$av = \frac{Spel}{vpel} \quad (6-25)$$

kde

Spel = povrch peletky

Vpel = objem peletky

Dosažením do 6-26 získáme specifický povrch

$$av = \frac{Spel}{vpel} = \frac{\pi d \cdot l_p + 2 \cdot s_p}{s_p \cdot l_p} = \frac{\pi \cdot 0,0074 + 2 \cdot 1,27 \cdot 10^{-5}}{1,27 \cdot 10^{-5} \cdot 0,0074} = 1269,06 m^{-1}$$

pak

$$Dp = \frac{6}{1269} = 0,004728 m$$

Hydraulický poloměr

$$rh = \frac{\varepsilon}{6 \cdot (1 - \varepsilon)} Dp = \frac{0,48}{6 \cdot (1 - 0,48)} 0,004728 = 0,000727 m \quad (6-26)$$

Hmotnostní průtok

Výpočet hmotnostního průtoku vypočítáme jako součin objemového průtoku a hustoty stlačeného plynu

$$G = \dot{V} \cdot \rho_s = 0,00056 \cdot 8,97 = 0,00489 \frac{Kg}{s} \quad (6-27)$$

Nyní, když jsou vypočítané všechny potřebné hodnoty můžeme dosadit do rovnic 6-11, 6-12, 6-13a vypočítat tlakovou ztrátu plynu při proudění přes adsorpční lože

$$\Delta p_1 = \frac{150 \cdot \mu \cdot (v \cdot \varepsilon) \cdot \Delta L}{D_p^2} \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} = \frac{150 \cdot 0,0000113 \cdot (0,1 \cdot 0,48) \cdot 0,25}{0,004728^2} \cdot \frac{(1 - 0,48)}{0,48} = 0,98 Pa$$

Zpracování bioplynu

$$\Delta p_2 = \frac{32\mu \cdot v \cdot \Delta L}{(4r_h)^2} = \frac{32 \cdot 0,0000113 \cdot 0,1 \cdot 0,25}{(4 \cdot 0,000727)^2} = 0,47 Pa$$

$$\Delta p_3 = 27,0 \cdot \frac{L \cdot \rho^{0,85} \cdot v^{1,85} \cdot \mu^{0,15}}{D_p^{1,15}} = 27 \cdot \frac{0,25 \cdot 8,97^{0,85} \cdot 0,1^{1,85} \cdot 0,0000113^{0,15}}{0,004728^{1,15}} = 12,1 Pa$$

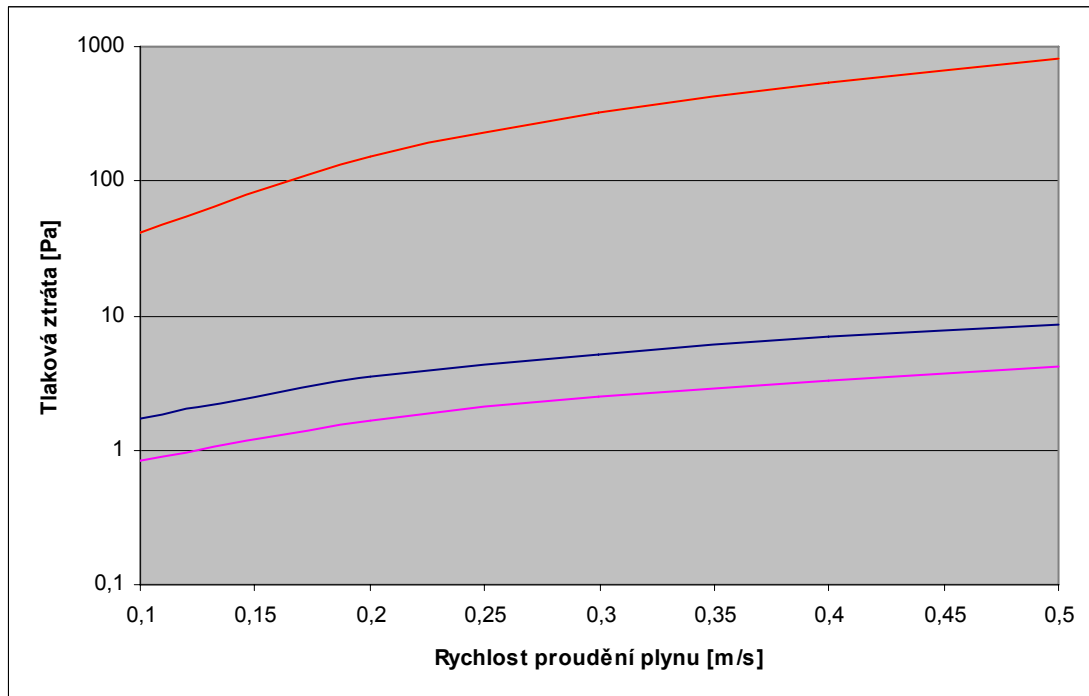
Výpočet tlakových ztrát opakujeme pro rychlosti proudění 0,1 m/s až 0,5 m/s. Výsledky jsou pak zobrazeny v tabulce tab. 10.

rovnice		Rychlost proudění plynu				
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
6-11	Pa	1,73	3,47	5,20	6,93	8,66
6-12	Pa	0,83	1,66	2,49	3,33	4,16
6-13	Pa	41,95	151,22	320,16	545,14	823,74

Tab. 9: Výsledky výpočtu tlakové ztráty při proudění ložem

Na obr. 13 je graficky znázorněna závislost tlakové ztráty na rychlosti proudění podle jednotlivých rovnic.

Z výsledků vyplývá, že vrstva porézního materiálu není dostatečně vysoká aby způsobila takové tlakové ztráty, které by mohly ovlivnit samotný proces ani v případě že by plyn proudil adsorbérem vyšší rychlostí než se předpokládáme.



Obr. 13: Závislost tlakové ztráty na rychlosti proudění

8. Shrnutí parametrů experimentálních zařízení

Když jsou známy všechny parametry procesu, je již možné navrhnout jednotlivé aparáty.

Kompresor

Jako kompresor bude použita přenosná vývěva N 145.1.2 AT.18 od německé firmy KNF. Tato vývěva má hliníkovou hlavu, membránu z neoprenu potaženého vrstvou teflonu a ventily z materiálu KALREZ (tj. chemicky a teplotně velmi odolný materiál vyráběný firmou DuPont Performance Elastomers L.L.C.).

Parametry:

Mezní abs. tlak	10 kPa
Maximální abs. přetlak	700 kPa
Výkon	55 l/min
Počet komor	2
Hmotnost	15 kg

Vzdušník

Vypočítaný maximální užitečný objem vzdušníku je $0,27 \text{ m}^3$. Protože se však během procesu bude do vzdušníku bioplyn doplňovat, je takovýto vzdušník zbytečně velký. Proto bude mít použitý vzdušník objem pouze $0,15 \text{ m}^3$.

Adsorbér

Pro určení rozměrů adsorbéru musíme vycházet z rozměrů lože, které byly vypočítány v kapitole 7.3. Jsou to výška lože $h=0,1899 \text{ m}$ a jeho průměr $d=0,0949 \text{ m}$. Oba rozměry bude při návrhu nádoby nutné pozměnit.

Při stanovení průměru adsorbéru je třeba využít průměr existující normalizované trubky. Sice by bylo možné nechat válcovou část adsorbéru vyrobit na míru, zbytečně by to však výrobu prodražilo. Proto bude tělo nádoby vyrobeno trubky DN 114,3x3,6.

Skutečná výška nádoby bude také větší než vypočtená výška lože. V dolní části adsorbéru bude přidáno 0,05m výšky, aby se plyn mohl adsorbovat v celém průřezu adsorbéru a do horní části nádoby bude přidáno dalších 0,35m výšky aby bylo možné nádobu použít i pro jiné adsorbenty. Skutečná výška nádoby tedy bude 0,5m.

Výrobní dokumentace adsorbéru je uvedena v příloze 4.

Vývěva

K tlakové desorpci bude sloužit chemicky odolná membránová vývěva od firmy laboport, typ N 840.3 FT.18.

Parametry

Mezní abs. tlak	0,8 kPa
Výkon	34 l/min
Hmotnost	9,3 kg

9. Experimentální měření

Poslední částí zadání diplomové práce je sestavení měřicí aparatury a experimentální měření.

Výsledkem experimentu by měla být graficky a matematicky vyjádřená závislost účinnosti procesu na pracovním tlaku.

9.1 Postup měření

Měření bude provedeno s pomocí dvou adsorbérů zapojených podle schématu uvedeném v příloze 4. Cílem měření je zjistit objem a čistotu metanu odcházejícího z adsorbéru a s pomocí těchto údajů stanovit účinnost procesu.

Na začátku procesu se s pomocí vývěvy v obou reaktorech vytvoří vakuum. Tím se z reaktorů odsaje vzduch a z aktivního uhlí se uvolní adsorbované plyny, které by způsobily nepřesnosti měření během prvního cyklu. Během odsávání vzduchu z reaktoru stlačí kompresor bioplyn na procesní tlak do vzdušníku. Po celou dobu experimentu pak bude kompresor tento tlak (se stanovenou tolerancí) udržovat.

Po dokončení těchto operací se plyn vpustí do prvního adsorberu. Jakmile do něj „nateče“ $0,25 m_N^3$ tj. 1/8 celkového množství bioplynu, přepne se první adsorber do režimu desorpce a bioplyn je vpuštěn do druhého. Toto střídání adsorpce a desorpce bude provedeno 8x. Experiment bude ukončen po adsorbování $2 m_N^3$.

Tlak a teplota v celém procesu budou monitorovány pomocí řídicí jednotky napojené na počítač. Tento počítač také automaticky v závislosti na protečeném množství plynu přepíná v reaktorech fáze adsorpce a desorpce.

Průtokoměry a analyzátory plynu budou umístěné na větvi bioplynu za vzdušníkem a na větvi vyčištěného metanu.

9.2 Stanovení účinnosti procesu

Z průtokoměru a analyzátoru umístěných na větvi pro odcházející vyčištěný metan, zjistíme množství vyčištěného plynu V_{bm} a průměrnou hodnotu objemového zlomku metanu x_m . Celkový objem vyčištěného metanu se pak stanoví :

$$V_m = V_{bm} \cdot x_m \quad (9-1)$$

Podělením této hodnoty objemem 1 molu plynu získáme počet molů vyčištěného metanu

$$M_m = \frac{V_m}{V_n} \quad (9-2)$$

Pro stanovení účinnosti procesu je potřeba znát molární množství metanu ve vstupním bioplynu, které se určí z objemu a molárního zlomku plynu za normálních podmínek:

$$M_{CH_4} = \frac{V \cdot x_{CH_4}}{Vn} \quad (9-3)$$

Z těchto hodnot pak stanovíme účinnost procesu:

$$\eta = \frac{M_{CH_4} - M_m}{M_{CH_4}} \quad (9-4)$$

Experiment nebylo možné provést, jelikož nebylo k dispozici dostatečné množství bioplynu. Nebylo tedy možné ani stanovit křivku závislosti tlak-účinnost. Pro její stanovení by bylo nutné provést alespoň pět měření za různých tlaků, pro každý typ sorbentu.

10. Závěr

Technologií vybranou pro experiment byla adsorpce. Hlavním důvodem pro tuto volbu byla možnost odstraňování více znečišťujících látek zároveň. Zásadní nevýhodou této technologie jsou relativně vysoké ztráty metanu. Správným návrhem procesu a správnou volbou adsorbentu lze sice tyto ztráty snížit, ale nejde jim zabránit.

Pro experimentální měření byla navržena adsorpce na dvou ložích, s osmi cykly střídání adsorpce a desorpce. K desorpci bude docházet změnou tlaku. Navržené adsorbéry budou mít výšku 500 mm a průměr 114,3 mm. Rovněž bylo matematicky ověřeno, že při průchodu plynu přes adsorpční lože nedojde k tlakovým ztrátám natolik velkým, aby mohly ovlivnit účinnost procesu.

Experimentální část diplomové práce skončila ve fázi návrhu měřícího zařízení a nelze tedy účinnost dělení metanu a oxidu uhličitého adsorpcí do aktivního uhlí prakticky ověřit.

Použitá literatura

- [1] Bezpečnostní list. *ZEMNÍ PLYN NEODORIZOVANÝ*. Praha : RWE Transgas, 2008-09-29. 6 s.
- [2] STRAKA, František, et al. *Bioplyn : Příručka pro výuku, projekci a provoz bioplynových systémů*. II Rozšířené a doplněné vydání. Praha : GAS, 2006. 706 s. ISBN 80-7328-090-6.
- [3] WR ATV/VKS, Recovery, processing and Utilization of biogas,, Koreesponz Abwasser,36,1989
- [4] *Www.grace.com* [online]. 2006 [cit. 2010-04-12]. Granular and Beaded Silica Gel . Dostupné z WWW: <<http://www.grace.com/EngineeredMaterials/MaterialSciences/SilicaGel/SilicaGelTypes/Default.aspx>>.
- [5] Vyžádaná informace od společnosti Moravské naftové doly a.s.
- [6] DOHÁNYOS, M.; ZÁBRANSKÁ, J.; JENÍČEK, P. *Anaerobní technologie v ochraně životního prostředí*. Ostrava : VŠB-Technická univerzita, , 1996. 172 s. ISBN 80-85368-90-0.
- [7] *Encyklopedie plynů* [online]. 2009 [cit. 2010-04-11]. Dostupné z WWW: <<http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?GasID=26&CountryID=32&LanguageID=17>>.
- [8] RUTHVEN, Douglas M.; FAROOQ, Shamsuzzaman; KNAEBEL, Kent S. *Pressure swing adsorption*. USA : VCH Publishers Inc., 1994. 352 s. ISBN 1-56081-517-5.
- [9] YANG, Ralph T. *Adsorbents : Fundamentals and Applications*. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2003. 410 s. ISBN 0-471-29741-0.
- [10] SMÍŠEK, M.; ČERNÝ, S.; A kol. *Aktivní uhlí*. Praha : Státní nakladatelství technické literatury, 1964. doplním s.
- [11] BARTOVSKÁ, Lída; ŠIŠKOVÁ, Marie. *Co je co v povrchové a koloidní chemii* [online]. Praha : Vydavatelství VŠCHT Praha, 2005 [cit. 2010-03-14]. Dostupné z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/motor/main.obsah.html>.
- [12] *Database of zeolite structures* [online]. 2008 [cit. 2010-04-27]. Framework Type ITH . Dostupné z WWW: <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&-lay=fw&-max=25&STC=ITH&-find>.
- [13] KUŠNÍŘEK, Ondrej; ROUŠAR, Ivo; ZAORÁLKOVÁ, Lenka. ÚPRAVA BIOPLYNU : Řešení technologie úpravy energeticky chudého zemního plynu. In . *APROCHEM 2010*. Praha, 2010. s. 1444-1449. ISBN 978-80-02-02214-5.

[14] PERRY, Robert H., et al. *Perry's chemical engineers' handbook*. USA : MacGraw-Hill, 1999. 2581 s. ISBN 0-07-115448-5, Elektronická verze knihy.

[15] DOHÁNYOS, Michal: Anaerobní reaktor není černou skříňkou - teoretické základy anaerobní fermentace. Biom.cz [online]. 2008-11-17 [cit. 2009-07-23]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/anaerobni-reaktor-neni-cernou-skrinkou-teoreticke-zaklady-anaerobni-fermentace>>. ISSN: 1801-2655. přístupný dne 23.07 2009

[16] MICHAL, Petr. *Www.agronavigátor.cz* [online]. Praha : 2005 [cit. 2009-06-23]. Bioplyn - energie ze zemědělství. Dostupné z WWW: <http://www.agronavigator.cz/attachments/Studie_bioplyn.pdf>.

[17] SIRCAR, S.; GOLDEN, T.C.; RAO, M.B. Activated carbon for gas separation and storage. *Carbon* [online]. 1996, 34, [cit. 2010-05-02]. Dostupný z WWW: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TWD-3VSKR0X-1&_user=10&_coverDate=12%2F31%2F1996&_alid=1348642640&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5560&_sort=r&_docanchor=&view=c&_ct=9184&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=68d6cd8895a0a2d1b429d29d9bb7c1f2>.

[18] *Www.filco.cz* [online]. 2006 [cit. 2010-05-02]. Aktivní uhlí. Dostupné z WWW: <<http://www.filco.cz/index.php?node=126>>.

[19] KODÍČEK, Milan. *Biochemické pojmy : Výkladový slovník* [online]. 2.0. Vydavatelství VŠCHT Praha, 2007 [cit. 2010-03-21]. Fermentace. Dostupné z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-002/ebook.html?p=fermentace>. ISBN 978-80-7080-669-2.

[20] *Silcarbon* [online]. 2003 [cit. 2010-03-23]. Aktivní uhlí . Dostupné z WWW: <<http://web.telecom.cz/silcarbon/index.htm>>.

[21] *Www.landfill-gas.com* [online]. 2003-2010 [cit. 2010-04-11]. The Landfill Gas Explosions which Shocked the UK's Waste Management Industry into Action. Dostupné z WWW: <http://www.landfill-gas.com/html/landfill_gas_explosions.html>.

[22] *Www.filco.cz* [online]. 2006 [cit. 2010-04-11]. Silicagel. Dostupné z WWW: <<http://www.filco.cz/silikagel-cz>>.

[23] BELLO, G., et al. Carbon molecular sieves from Eucalyptus globulus charcoal. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 2002, 56, [cit. 2010-03-23]. Dostupný z WWW: <DOPLŇ va škole>.

[24] SEUNG-HYUN, Moon; JAE-WOON, Shim. A novel process for CO₂/CH₄ gas separation on activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2006, 289, [cit. 2010-03-23]. Dostupný z WWW: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4J9N0VM-1&_user=10&_coverDate=06%2F15%2F2006&_alid=1348644035&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=6857&_sort=r&_docanchor=&view=c&_ct=1067&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=332b87a6000fd4c99af70cc262d612e2>.,

[25] GEANKOPLIS, Christie J. Principles of momentum transfer and applications. *Prentice hall ptr.* 2005.

[26] PROCHÁZKOVÁ, Alice, et al Eliminace obsahu organokřemičitých látek z bioplynu : provozní. In *APROCHEM 2010*. Praha, 2010. s. 1444-1449. ISBN 978-80-02-02214-5.

[27] *Design Manual - fixed bed reactors* : firemní materiály ESSO Research and Engineering Co., 1976.

Seznam použitých symbolů

d	Průměr kolony
l	Výška vrstvy
l_p	Průměrná výška peletky
M_{CO_2}	Molární hmotnost CO_2
M_{CH_4}	Molární hmotnost CH_4
m_k	hmotnost prázdné kádinky
m_{ka}	hmotnost kádinky s aktivním uhlím
m_{kv}	hmotnost kádinky s aktivním uhlím a vodou
n	Látkové množství
n	Počet cyklů
p	Tlak
P_{CO_2}	Kritický tlak CO_2
P_{CH_4}	Kritický tlak CH_4
R	Molární plynová konstanta
ρ_σ	sypná hustota
s_p	Plocha peletky aktivního uhlí
T	Teplota
T_{CO_2}	Kritická teplota CO_2
T_{CH_4}	Kritická teplota CH_4
V	Objem plynu před stlačením
v	Rychlost proudění plynu
V_k	objem kádinky:
V_k	objem kádinky
V_n	Objem 1 molu ideálního plynu
V_s	Objem stlačeného plynu
x_{CO_2}	Molární koncentrace CO_2
x_{CH_4}	Molární koncentrace CH_4
ε	Mezerovitost
ρ_{CO_2}	Hustota CO_2 za norm. podm
ρ_{CH_4}	Hustota CH_4 za norm. podm

Seznam obrázků

Obr. 1: Schéma anaerobního rozkladu za tvorby bioplynu.....	11
Obr. 2: Emšerská nádrž.....	13
Obr. 3: Typy reaktorů	15
Obr. 4: Adsorpční izotermy Metanu na aktivním uhlí PX21	26
Obr. 5: Ukázka změny množství adsorbovaného plynu	28
Obr. 6: Ukázka zapojení adsorberů.....	29
Obr. 7: Porovnání pořizovacích, provozních a celkových nákladů procesu PSA a ostatních procesů	31
Obr. 8: Ukázka molekulového síta složeného ze 3 zeolitů	34
Obr. 9: Zjednodušené schéma adsorpce.....	37
Obr. 10: Schéma adsorberu.....	38
Obr. 11: Adsorpční izotermy různých druhů uhlí	40
Obr. 12: Izoterma uhlí BPL zpracovaná pomocí programu Excel.....	41
Obr. 13: Závislost tlakové ztráty na rychlosti proudění.....	47

Seznam tabulek

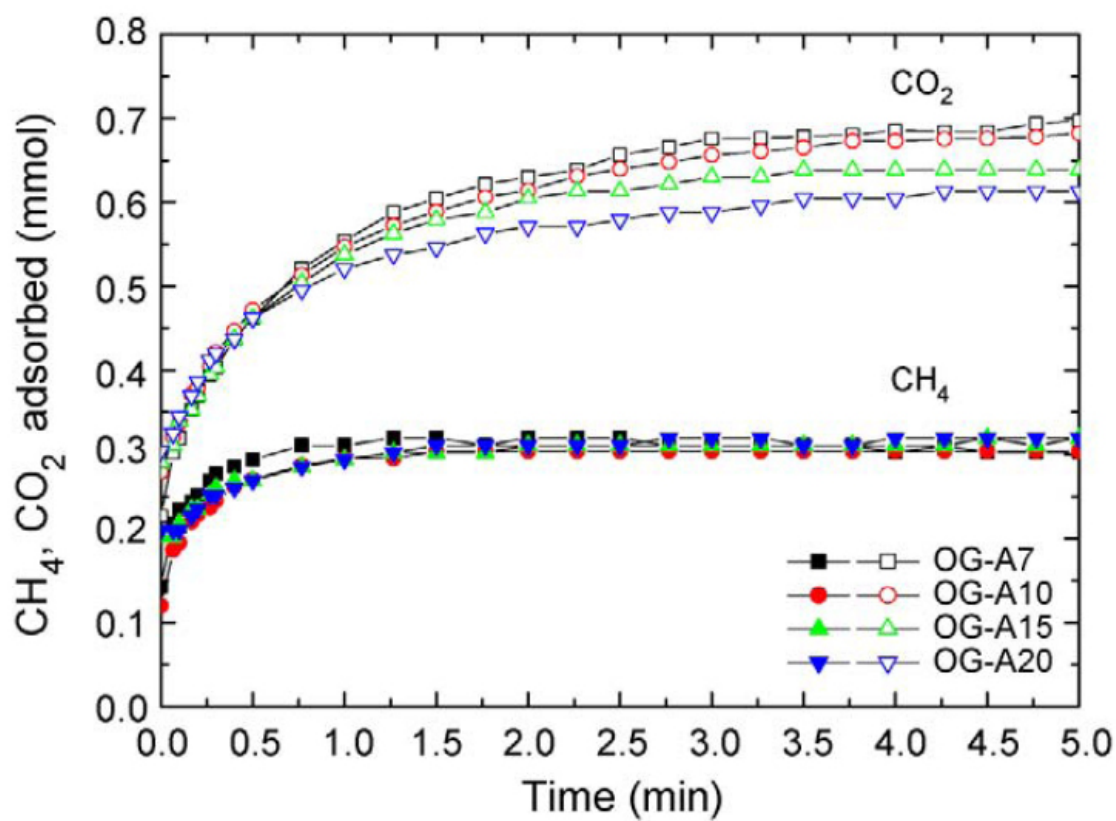
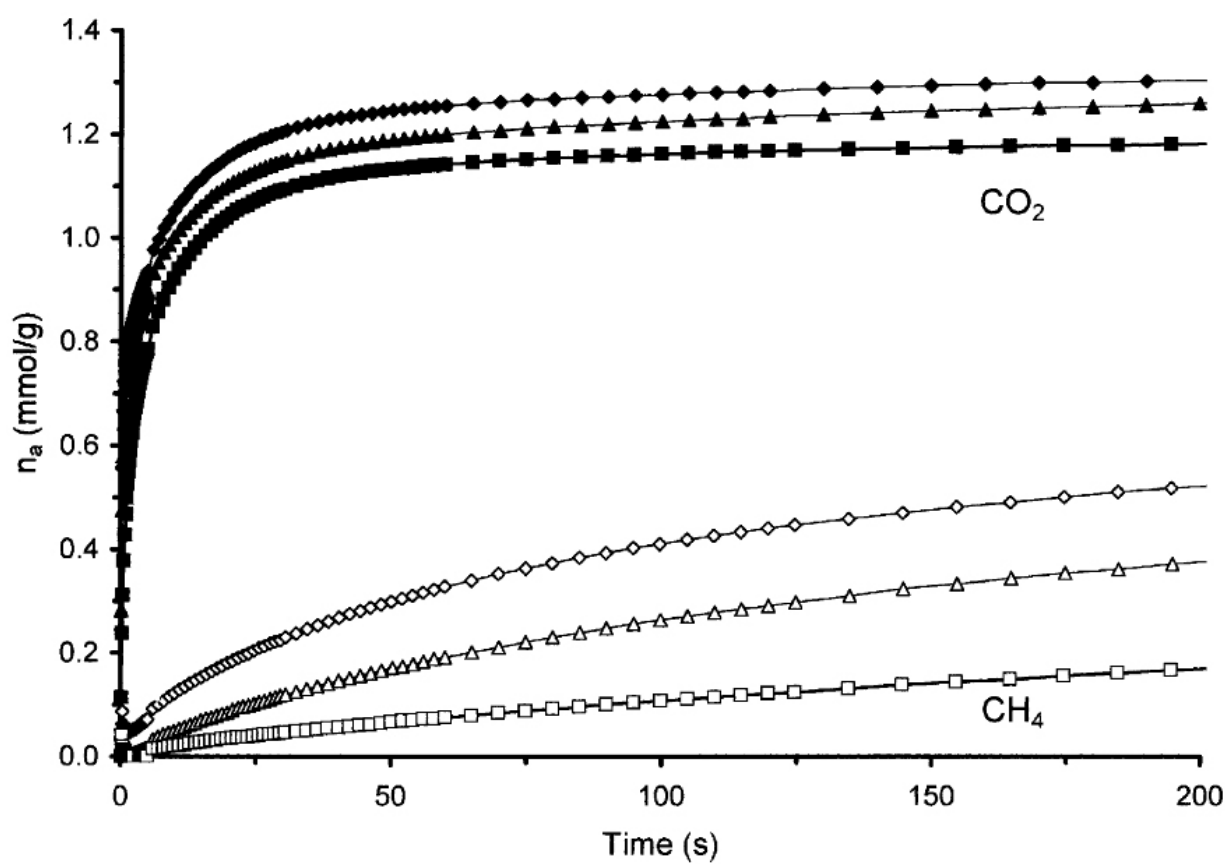
Tab. 1:Některé druhy metanotvorných bakterií a jejich požadavky na substrát.....	12
Tab. 2:Druhy bakterií podle vyžadované teploty.....	12
Tab 3: Obecné složení zemního plynu	18
Tab 4: Fyzikální a chemické vlastnosti zemního plynu.....	18
Tab. 5: Složení jihomoravského zemního plynu.....	19
Tab. 6: Nasycení plynu vodou	20
Tab. 7: Rozpustnost látek v procesu selexol.....	24
Tab 8: Některé aplikace procesu PSA	32
Tab. 10: Výsledky výpočtu tlakové ztráty při proudění ložem.....	47

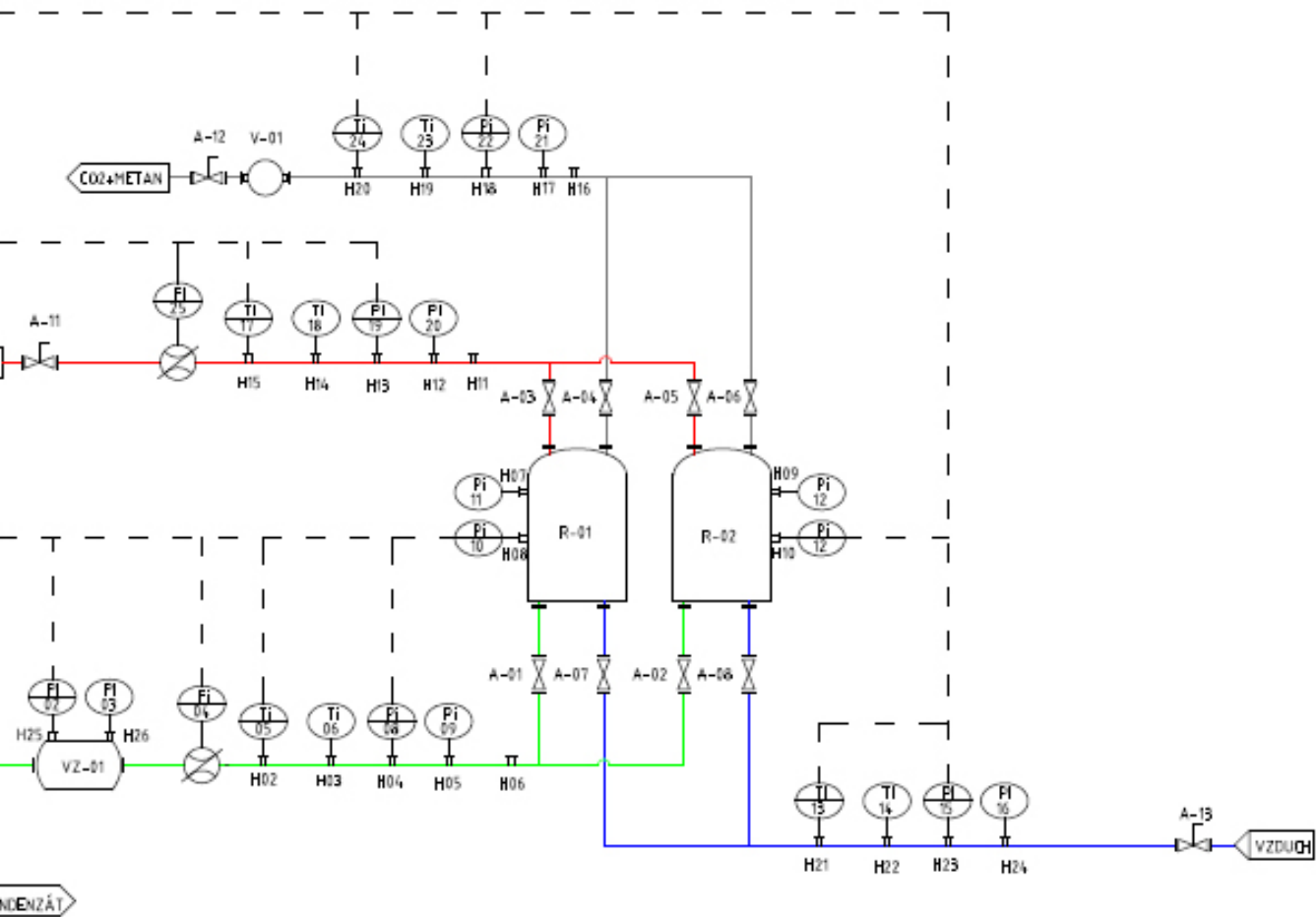
Přílohy

Příloha 1	Vlastnosti aktivního uhlí
Příloha 2	Originální a vypočítaná adsorpční izoterma
Příloha 3	Technologické schéma procesu
Příloha 4	Výrobní dokumentace adsorbéru

Příloha 1 Vlastnosti aktivního uhlí**AKTIVNÍ UHLÍ NA BÁZI UHLÍ**

Typ	MAC6 D40 CZ-RESORB
Popis	Aktivní uhlí vyrobené z černého uhlí vysokoteplotní parní aktivací
Průměr pelet	4.0 mm
Zrnění (ASTM D2862)	
Jodové číslo (ASTM D4607)	1000 mg/g MIN
Sypná hmotnost, suché (ASTM D2854)	450 – 550 kg/m ³
Měrný povrch (BET N ₂)	1000 m ² /g
Popel (ASTM D2866)	12 % MAX
Adsorpce tetrachlormetanu (ASTM D3467)	60 % MIN
Vlhkost (ASTM D2867)	3 % MAX
Pevnost (ASTM D3802)	95 % MIN

Příloha 2 Porovnání množství adsorbovaného CH_4 a CO_2 za čas [23][24]

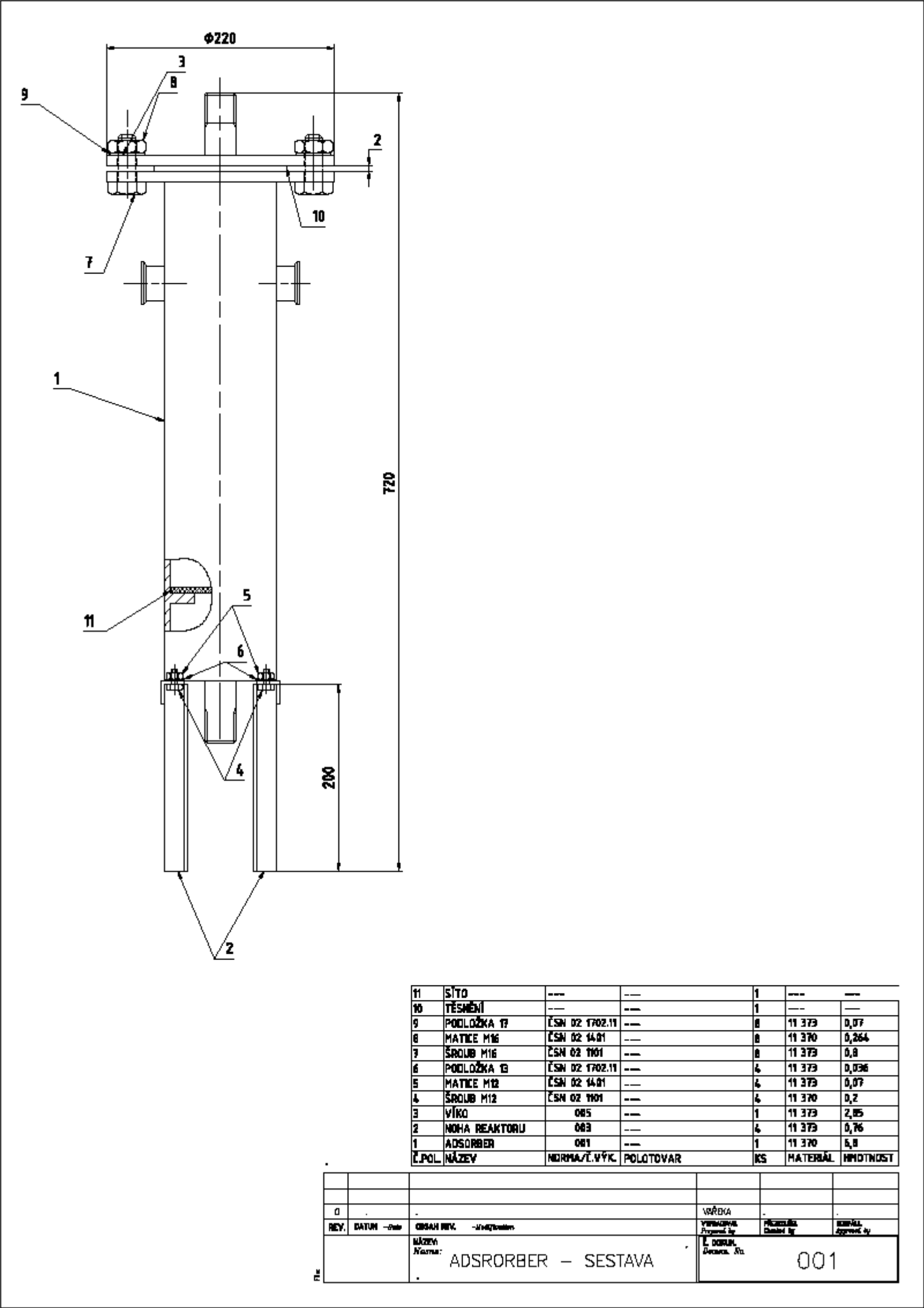


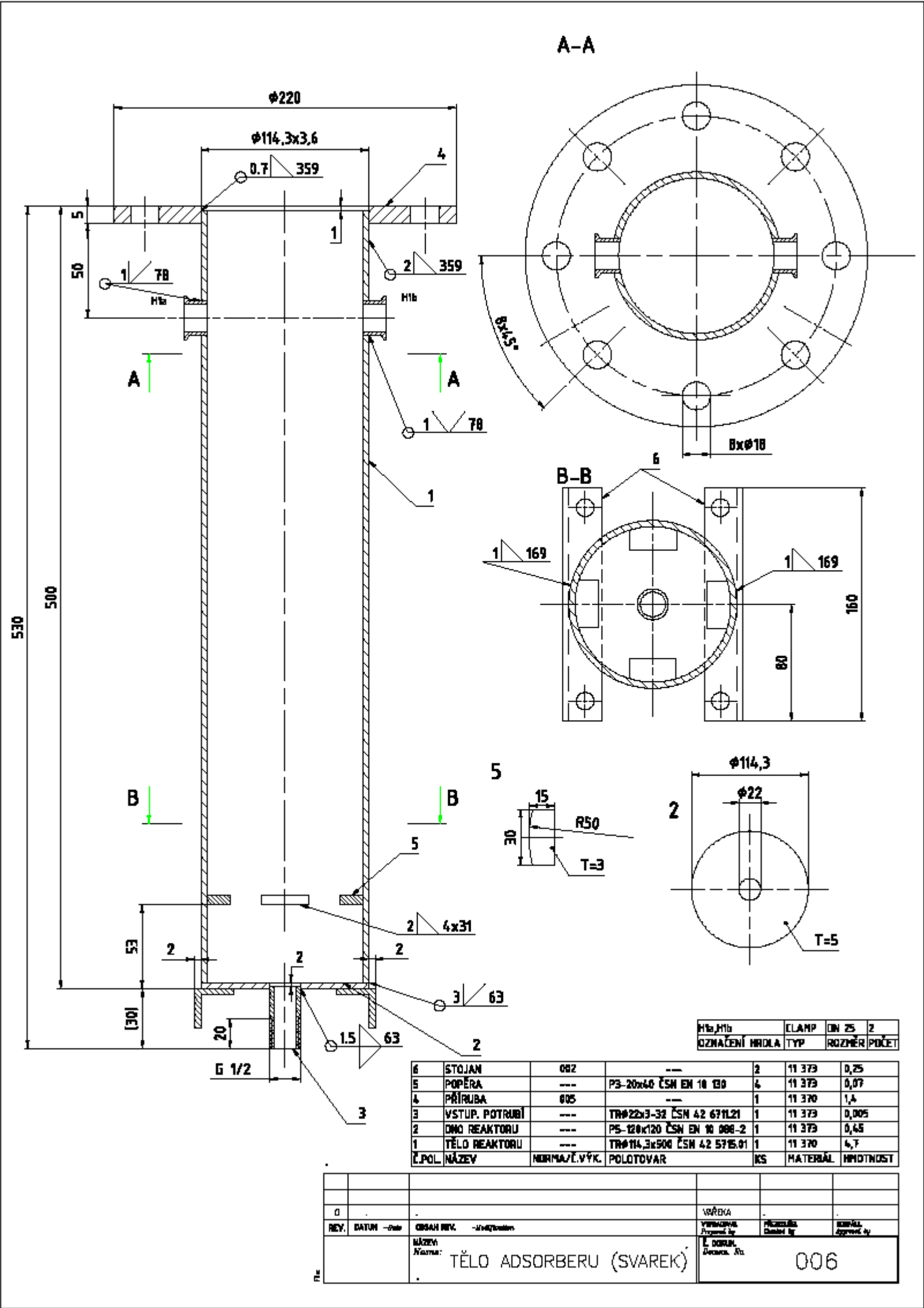
OZNAČENÍ	TA
H01	
H02	
H03	
H04	
H05	
H06	
H07	
H08	
H09	
H10	
H11	
H12	
H13	
H14	
H15	
H16	
H17	
H18	
H19	
H20	
H21	
H22	
H23	
H24	
H25	
H26	
H27	

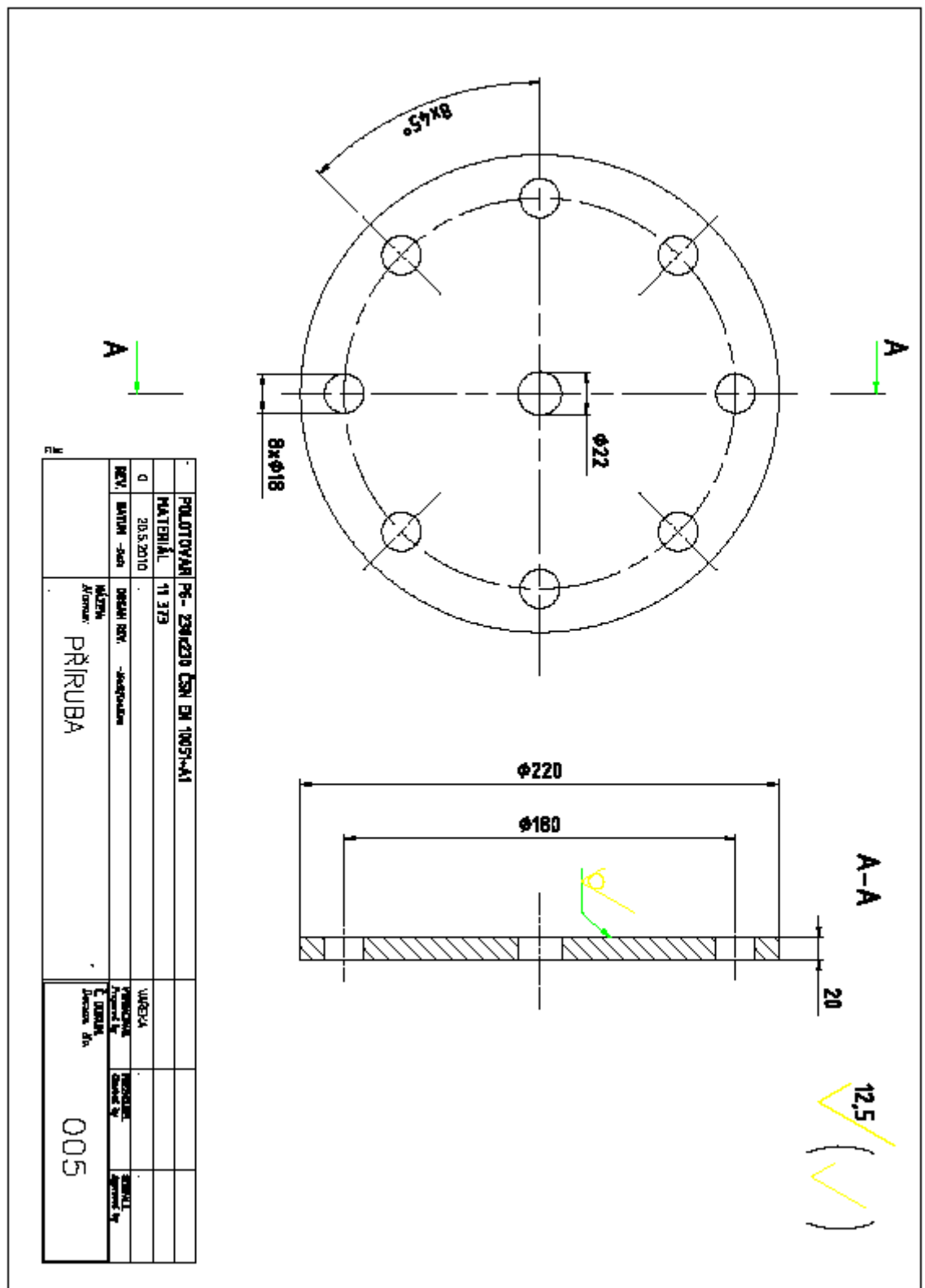
OZNAČENÍ	SE
A01	
A02	
A03	
A04	
A05	
A06	
A07	
A08	
A09	
A10	
A11	
A12	
A13	

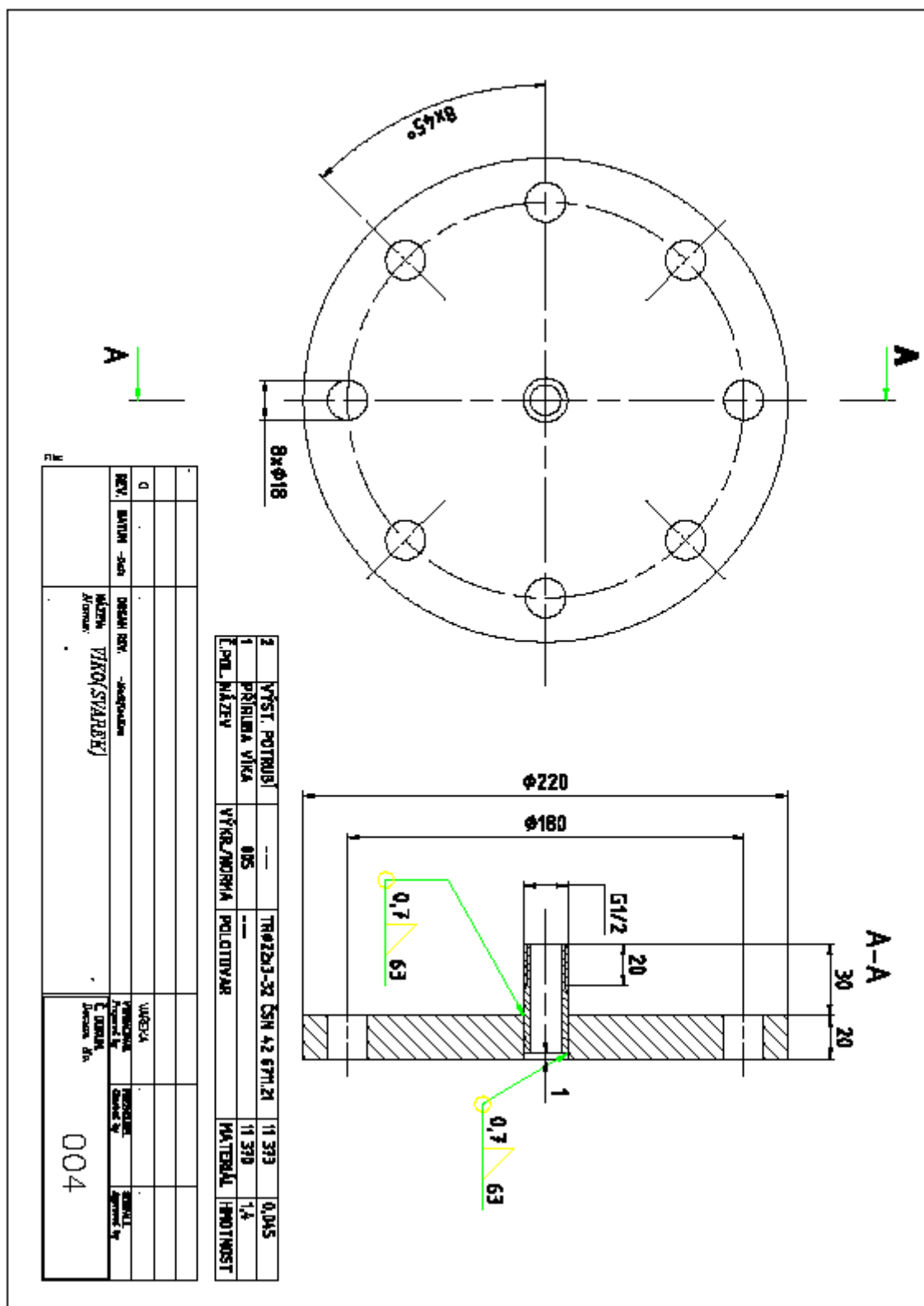
OZNAČENÍ	SE
K-01	
R-01	
R-02	
V-01	
VZ-01	

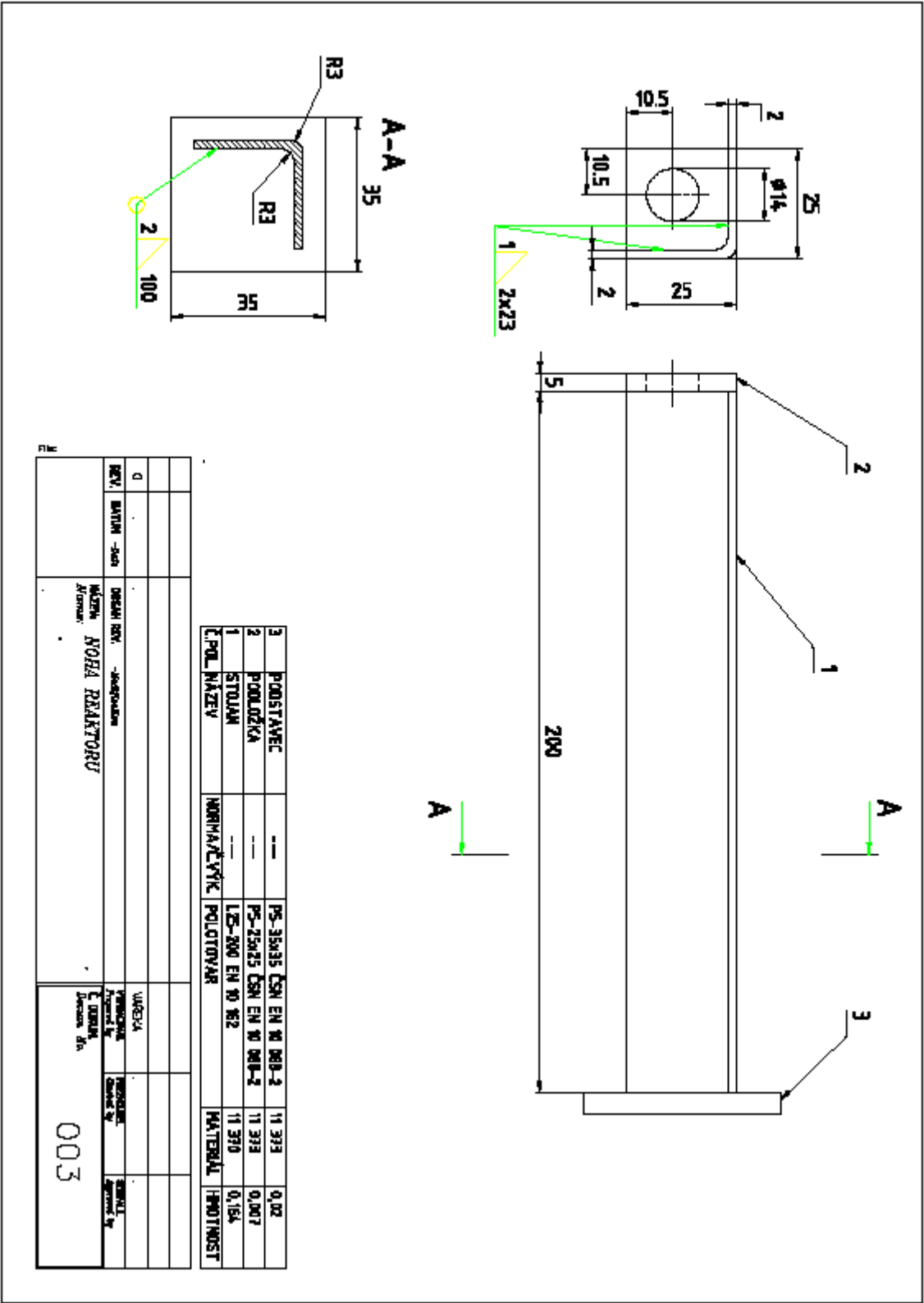
Příloha 4: Výkresová dokumentace adsorberu

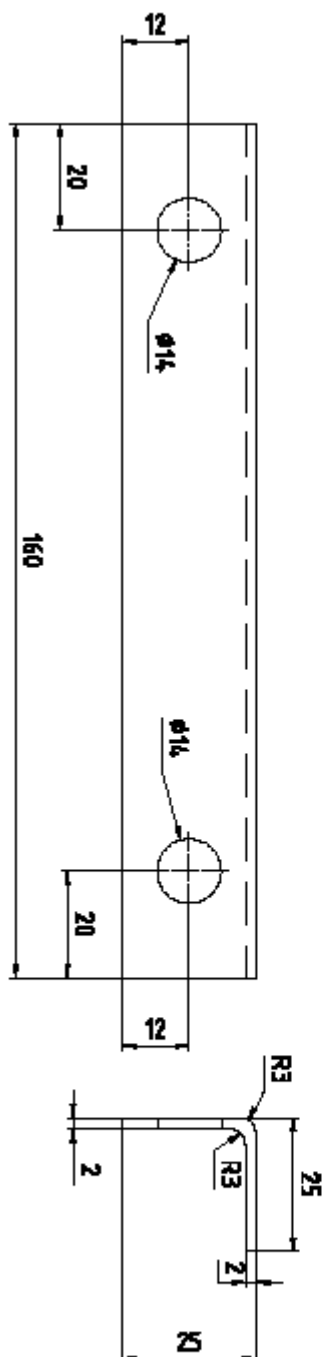












	PILUŤOVAR	L25-200 EN 10 162			
	MATERIÁL	11 313			
D			UVEDZA		
REV.	BAŤON - 300	DREŽAR ROV. - JAROVISLOM	PRÍPOJKA	ROZPOČET	SEMI L
		NAZNAK DREŽAR NA NOHY PRAKTORU	Príloha 1	Príloha 2	Príloha 3
			Príloha 4	Príloha 5	Príloha 6
			Príloha 7	Príloha 8	Príloha 9
			Príloha 10	Príloha 11	Príloha 12
			Príloha 13	Príloha 14	Príloha 15
			Príloha 16	Príloha 17	Príloha 18
			Príloha 19	Príloha 20	Príloha 21
			Príloha 22	Príloha 23	Príloha 24
			Príloha 25	Príloha 26	Príloha 27
			Príloha 28	Príloha 29	Príloha 30
			Príloha 31	Príloha 32	Príloha 33
			Príloha 34	Príloha 35	Príloha 36
			Príloha 37	Príloha 38	Príloha 39
			Príloha 40	Príloha 41	Príloha 42
			Príloha 43	Príloha 44	Príloha 45
			Príloha 46	Príloha 47	Príloha 48
			Príloha 49	Príloha 50	Príloha 51
			Príloha 52	Príloha 53	Príloha 54
			Príloha 55	Príloha 56	Príloha 57
			Príloha 58	Príloha 59	Príloha 60
			Príloha 61	Príloha 62	Príloha 63
			Príloha 64	Príloha 65	Príloha 66
			Príloha 67	Príloha 68	Príloha 69
			Príloha 70	Príloha 71	Príloha 72
			Príloha 73	Príloha 74	Príloha 75
			Príloha 76	Príloha 77	Príloha 78
			Príloha 79	Príloha 80	Príloha 81
			Príloha 82	Príloha 83	Príloha 84
			Príloha 85	Príloha 86	Príloha 87
			Príloha 88	Príloha 89	Príloha 90
			Príloha 91	Príloha 92	Príloha 93
			Príloha 94	Príloha 95	Príloha 96
			Príloha 97	Príloha 98	Príloha 99
			Príloha 100	Príloha 101	Príloha 102
			Príloha 103	Príloha 104	Príloha 105
			Príloha 106	Príloha 107	Príloha 108
			Príloha 109	Príloha 110	Príloha 111
			Príloha 112	Príloha 113	Príloha 114
			Príloha 115	Príloha 116	Príloha 117
			Príloha 118	Príloha 119	Príloha 120
			Príloha 121	Príloha 122	Príloha 123
			Príloha 124	Príloha 125	Príloha 126
			Príloha 127	Príloha 128	Príloha 129
			Príloha 130	Príloha 131	Príloha 132
			Príloha 133	Príloha 134	Príloha 135
			Príloha 136	Príloha 137	Príloha 138
			Príloha 139	Príloha 140	Príloha 141
			Príloha 142	Príloha 143	Príloha 144
			Príloha 145	Príloha 146	Príloha 147
			Príloha 148	Príloha 149	Príloha 150
			Príloha 151	Príloha 152	Príloha 153
			Príloha 154	Príloha 155	Príloha 156
			Príloha 157	Príloha 158	Príloha 159
			Príloha 160	Príloha 161	Príloha 162
			Príloha 163	Príloha 164	Príloha 165
			Príloha 166	Príloha 167	Príloha 168
			Príloha 169	Príloha 170	Príloha 171
			Príloha 172	Príloha 173	Príloha 174
			Príloha 175	Príloha 176	Príloha 177
			Príloha 178	Príloha 179	Príloha 180
			Príloha 181	Príloha 182	Príloha 183
			Príloha 184	Príloha 185	Pr

