

ÚPRAVA BIOPLYNU NA BIOMETHAN

Veronika Vrbová, Karel Cíahotný, Alice Vagenknechtová

VŠCHT Praha, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: veronika.vrbova@vscht.cz

Bioplyn, který vzniká anaerobní fermentací organického materiálu, lze považovat nejen za směs methanu a oxidu uhličitého, ale i řady dalších minoritních látek, ke kterým patří např. vodní pára, síra ve formě sulfanu, amoniak, siřoxany, kyslík a halogenové sloučeniny. Tyto látky mohou svou přítomností negativně ovlivnit proces úpravy bioplynu na biomethan. Proto je nutné tyto látky z bioplynu odstranit. Jednou z nejpoužívanějších technologií pro odstranění nežádoucích látek je proces adsorpce. Tento článek je zaměřen především na adsorpční odstranění oxidu uhličitého, jehož koncentrace v bioplynu se obvykle pohybují mezi 25 - 45 % obj. Separace oxidu uhličitého byla prováděna v laboratorním měřítku s použitím modelového plynu, který obsahoval 35 % obj. CO₂ a 65 % obj. methanu. Na základě naměřených hodnot adsorpčních kapacit jednotlivých adsorbentů byly následně provedeny také experimenty s použitím reálného bioplynu produkovaného rozkladem čistírenských kalů na Ústřední čistírně odpadních vod v Praze Bubenci.

Klíčová slova: bioplyn, biomethan, oxid uhličitý, adsorpce

Došlo 30. 10. 2013, přijato 2. 12. 2013

1. Úvod

Odstranění oxidu uhličitého z bioplynu je prováděno, z důvodu zvýšení obsahu methanu až na 95 % obj., aby bylo možné ho dále využít jako tzv. biomethan. Takto upravený bioplyn na kvalitu zemního plynu lze využít jako palivo pro motorová vozidla, tzv. BioCNG, nebo lze přímo připojit výrobu biomethanu k plynárenské distribuční soustavě. V České republice prozatím neexistuje žádná výroba biomethanu, ale řada evropských států má s výrobou biomethanu zkušenosti a pracují na přípravě legislativy pro vtláčení biomethanu do plynárenské sítě. Jako palivo pro motorová vozidla je biomethan již využíván v několika zemích, jako např. Francie, Švédsko, Švýcarsko a Island.

Metody, které se pro čištění bioplynu na biomethan využívají, se liší použitou technologií a pracovními podmínkami v závislosti na složení vstupujícího bioplynu. Mezi tyto metody patří adsorpce na pevných adsorbentech, dále lze využít fyzikální či chemickou absorpci, kryogenní nebo membránovou separaci. Jednotlivé technologie se liší v principu separace, komplexnosti (některé odstraňují pouze určité nežádoucí složky z bioplynu) a kapacitních možnostech. Ve srovnání s jinými separačními metodami je nejvyužívanější adsorpce pro své nízké investiční náklady a nízké energetické potřeby. Současně tato metoda dokáže separovat z bioplynu nejen CO₂, ale také další nežádoucí sloučeniny.

2. Teoretická část

2.1. Princip adsorpce

Jedná se o separační proces, jehož principem je sdílení hmoty mezi kapalnou, či plynnou látkou a povrchem pevné látky účinkem mezivrchových přitažlivých sil. Adsorpce je využívána k oddělování složek,

kteřé jsou v kapalinách nebo plynech přítomny zpravidla v nízké koncentraci [1].

Adsorpční technologie lze využít v několika technologických odvětvích, např. úprava odpadních plynů, sušení vzduchu, zakoncentrování vyrobených produktů, čištění pracovního ovzduší, znovuzískávání rozpouštědel; využívá se také při sanačních procesech a čištění odpadních vod.

Separované částice jsou k adsorbentu poutány různými silami a podle toho rozlišujeme fyzikální adsorpci nebo chemisorpci [1]. Při fyzikální adsorpci dochází mezi porézním materiálem a molekulami adsorptivu k interakci vlivem tzv. Van der Waalsových sil. Molekuly adsorbované látky se neštěpí, ale naopak dochází k jejich akumulaci na vnitřním povrchu adsorbentu vlivem vícevrstvé adsorpce. Regenerace použitého adsorbentu se provádí snížením tlaku nebo zvýšením teploty.

Naopak při chemisorpci dochází k reakci mezi adsorpčním materiálem a adsorbovanou látkou, čímž dojde ke vzniku silnějších vazebných sil, které jsou srovnatelné se silami vedoucími ke vzniku chemických povrchových sloučenin. Regenerace při chemisorpci je energeticky náročnější pro uvolnění vazeb, proto je nutná podstatně vyšší teplota, než při fyzikální adsorpci a desorbovaná látka se obvykle liší od adsorbované [2, 3].

Opačný proces adsorpce je desorpce, která vede ke zpětnému uvolňování naadsorbované látky do plynné, nebo kapalně fáze. Polymerující látky, látky s vysokým bodem varu, nebo látky, které se na povrch adsorbentu naváží chemickou vazbou, nelze desorbovat běžnými způsoby.

Rozlišujeme tři základní typy desorpce:

- zvýšením teploty adsorbentu,

- snížením parciálního tlaku adsorptivu v okolním prostředí,
- proplachováním proudem inertního plynu.

2.2. Využití biomethanu

V České republice v současnosti jezdí cca 6 300 vozidel na stlačený zemní plyn (CNG), z toho 385 městských a linkových autobusů a 55 komunálních vozidel (od ledna roku 2012 se jedná o nárůst o 44 %). Ve světě jezdí na CNG 16,2 milionů vozidel a v průběhu dalších deseti let by se na silnicích po celém světě mělo objevit dalších 50 milionů vozidel.

Vozidla na CNG nabízejí renomovaní výrobci pro tyto typy automobilů: Škoda Citigo, Lancia Ypsilon Ecochic Methane, Fiat Panda, Punto, Qubo, Dóblo, VW Touran, Caddy, Passat, Mercedes Benz třídy B a E. Dále dodávková vozidla Fiat Ducato, Iveco Daily, Mercedes Benz Sprinter. Nákladní vozidla mají v nabídce firmy Iveco, Mercedes Benz, Renault, Volvo; model autobusu na CNG nechybí v nabídce žádného výrobce [4, 5].

Využití biomethanu v dopravě není v České republice příliš velké, což může být způsobeno chybějící dotační politikou. Jedinou úlevou je odpuštění spotřební daně, která však není vysoká a tak není tato úleva dostatečně motivační. V roce 2005 se vláda rozhodla podpořit využití CNG tím, že na toto palivo stanovila sníženou spotřební daň, která byla do konce roku 2011 nulová. Nyní dochází ke zvyšování spotřební daně, avšak v porovnání s naftou a benzínem, je téměř zanedbatelná. Vozidla na zemní plyn jsou nejen bezpečná a ekologická, ale mají také levný provoz. Cena 1 m³ CNG, který energeticky zhruba odpovídá 1 litru benzínu, stojí cca 18 Kč, což je nesrovnatelné s cenou benzínu, která je cca 35 Kč/l [4, 5].

Snížená spotřební daň na CNG do roku 2020:

- 2007 – 2011 sazba 0 Kč/t (0 Kč/m³),
- 2012 – 2014 sazba 500 Kč/t (0,36 Kč/m³),
- 2015 – 2017 sazba 1 000 Kč/t (0,7 Kč/m³),

- 2018 – 2019 sazba 2 000 Kč/t (1,4 Kč/m³),
- Od 2020 sazba 3 355 Kč/t (2,36 Kč/m³), minimální úroveň dle EU. [6]

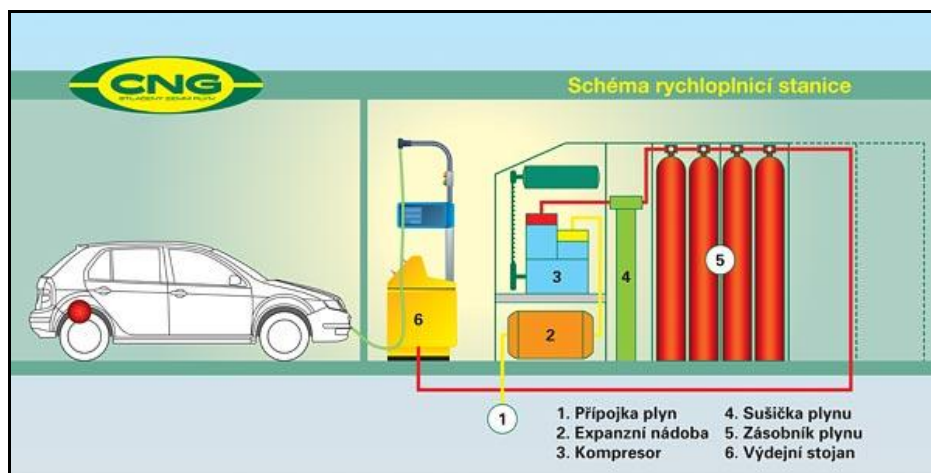
Výhody vozidel poháněných CNG:

- levný provoz,
- nízké emise – během spalování CNG vzniká velmi málo CO₂, čímž vozy na CNG splňují současná i budoucí emisní kritéria,
- vyšší oktanové číslo,
- vysoká bezpečnost – motory na CNG podléhají přísným standardům,
- další daňové úlevy, např. nulová silniční daň,
- nižší pravděpodobnost krádeže paliva.

Nevýhody:

- vysoké pořizovací náklady – pořizovací cena nového automobilu na CNG je o několik desítek tisíc korun vyšší než cena automobilu na klasické palivo; přestavba staršího automobilu stojí v průměru 35 000 Kč,
- krátký dojezd – na jednu standardní nádrž CNG lze ujet 350 – 400 km; u automobilů s dvoupalivovým systémem se dojezd na CNG přičítá k dojezdu na benzín, čímž se dojezd prodlouží až na 500 a více km,
- menší užitná hodnota u přestavovaných vozů - značnou část úložného prostoru zabere nádrž na CNG. U továrně upravených vozidel jsou nádrže umístěny bez uživatelského omezení. Díky tlakovým nádržím vzroste hmotnost vozidla až o 100 kg.
- přísnější bezpečnostní kritéria – pro vozidla na CNG platí přísnější podmínky na garážování a servis.

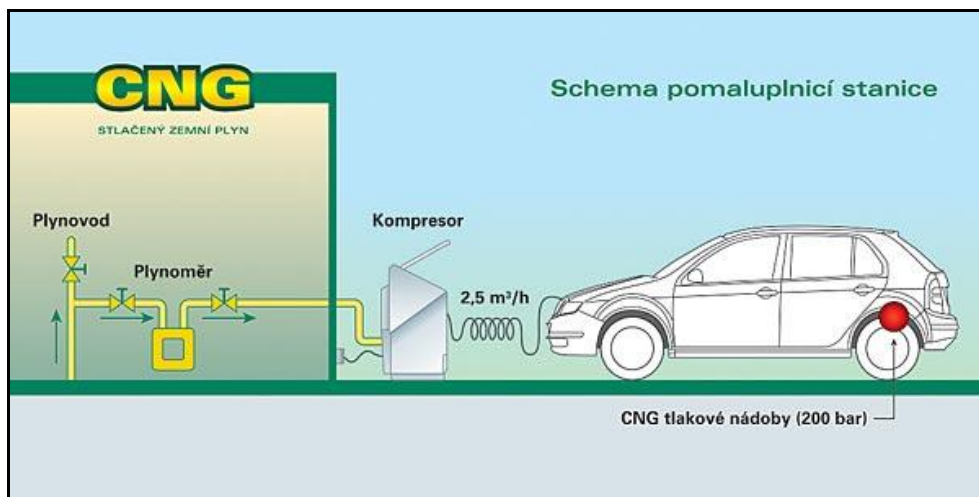
Existují dva druhy plnicích stanic. Jeden typ stanic umožňuje rychlé plnění kompresorem, který odebírá plyn z plynovodní přípojky a po sušení, při němž dojde k odstranění vlhkosti a případných nečistot, se stlačuje v několika kompresních stupních až na tlak 30 MPa. Takto komprimovaný zemní plyn je uskladněn ve vysokotlakých zásobnících.



Obr. 1. Schéma rychloplnicí stanice na CNG [7].

Stanice pro pomalé plnění (viz. obr. 2) umožňuje plnit několik vozidel současně přímo pomocí kompresoru na zemní plyn. Toto zařízení neobsahuje žádný zá-

sobník plynu. Plnění probíhá několik hodin, kdy auto není v provozu, doba plnění je závislá na výkonu kompresoru a velikosti plněné nádrže.



Obr. 2. Schéma pomaluplnicí stanice na CNG [7].

3. Experimentální část

Byly testovány různé komerčně dostupné adsorbenty pro separaci CO_2 z bioplynu s cílem získávání biomethanu. Testování vybraných adsorpčních materiálů probíhalo v laboratorním měřítku za různých provozních tlaků. Pro experimenty prováděné v laboratoři byla použita modelová směs oxidu uhličitého o koncentraci 35 % obj a methanu o koncentraci 65 % obj. Testovací aparatura byla složena z tlakové láhve obsahující plynou směs, regulátoru tlaku plynu, který umožňoval nastavení požadovaného tlaku plynu pro testování a z adsorbéru o délce 1 000 mm a průměru 20 mm z antikorozi oceli. Za adsorbérem byl jehlový regulační ventil umožňující expanzi tlaku plynu na tlak atmosférický a nastavení požadovaného průtoku modelového plynu, který byl při každém měřeném tlaku nastavován na cca $100 \text{ dm}^3/\text{h}$ (při normálním tlaku). Koncentrace oxidu uhličitého v plyné směsi byla sledována pomocí přístroje ASEKO (analyzátor vybavený IČ senzorem), který umožňoval sledování aktuální koncentrace CO_2 v plyné směsi na výstupu z adsorbéru. Průtok plynu byl měřen suchým membránovým plynoměrem, který byl umístěn za analyzátoem. Měření probíhalo při čtyřech různých tlacích: 0,2; 0,4; 0,6 a 0,8 MPa.

Stejně adsorpční materiály byly použity pro testování s reálným bioplynem. Tyto testy probíhaly na ÚČOV Praha, kde byla použita podobná aparatura, jako při laboratorních testech. Aparatura obsahovala dva stejné adsorbéry (stejných rozměrů jako měl adsorbér používaný při laboratorním měření). Každý adsorbér byl naplněn jiným druhem adsorpčního materiálu, čímž bylo možné testovat dva druhy adsorbentů současně za stejných podmínek. Nejprve bylo měření provedeno za reálného přetlaku bioplynu v potrubí 0,005 MPa.

Poté byl před vstupem bioplynu do adsorbérů zařazen jednostupňový pístový kompresor, který umožňoval provádět měření za tlaků do 0,6 MPa. Plyn byl odebírán do testovacího zařízení v objektu úpravy plynu z bioplynového potrubí za prvním ohřívákem. Bioplyn byl nejprve přiváděn do prvního adsorbéru, kde probíhal proces adsorpce do úplného nasycení adsorbentu. Současně v druhém adsorbéru probíhal po dobu 30 minut proces desorpce, pro který byla použita vakuová pumpa. Po nasycení adsorbentu v prvním adsorbéru byl proud plynu přepnut do druhého adsorbéru, kde začal proces adsorpce a první adsorbér byl přepnut do fáze desorpce s použitím vakua.

Další pokusy na ÚČOV Praha pak byly prováděny s větším dvouplášťovým adsorbérem. Přívod surového bioplynu byl spodem adsorbéru přes vnitřní prostor s náplní adsorpčního materiálu, přečištěný plyn se vracel podél stěn adsorbéru a byl odváděn ven přes jehlový regulační ventil. Průměr vnitřní části adsorbéru byl 80 mm a jeho délka 600 mm. Součástí aparatury byl třístupňový kompresor, kterým byl bioplyn před adsorbérem stlačován na požadovaný tlak měření. Do testovacího zařízení byl plyn odebírán opět v objektu úpravy plynu z bioplynového potrubí za ohřívákem plynu. Vstupní koncentrace oxidu uhličitého v bioplynu byla při všech měřeních přibližně 35 % obj. Pomocí jehlového ventilu byly regulovány průtoky bioplynu aparaturou a objem prošlého plynu byl opět měřen membránovým plynoměrem. Požadovaný průtok bioplynu adsorbérem byl vypočten vzhledem k vyššímu průměru tohoto adsorbéru na cca $1\,500 \text{ dm}^3/\text{h}$ (za atmosférického tlaku). Měření bylo prováděno při tlacích 0,5; 1; 1,5; 2 a 2,5 MPa.

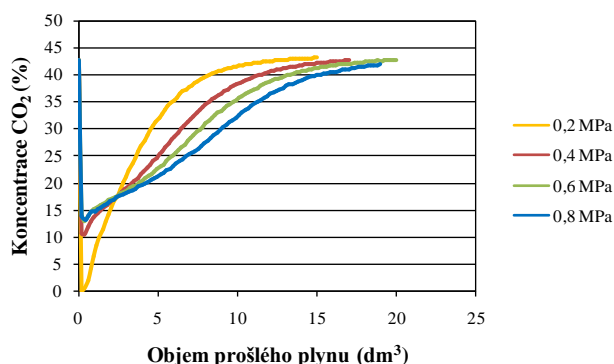
Pro laboratorní i pilotní testy byly vybrány následující adsorbenty na bázi aktivního uhlí, syntetických zeolitů, molekulových sít a silikagelu:

- **Calsit** – syntetický zeolit, Sloznaft,
- **Tamis moleculaires** – molekulové síto, Caldic,
- **Molekulové síto 13 X** – syntetický zeolit, Sigma – Aldrich,
- **K 48** – aktivní uhlí, Silcarbon Aktivkohle,
- **C 46** – aktivní uhlí, Silcarbon Aktivkohle,
- **Envisorb B+** – kombinovaný adsorbent složený z aktivního uhlí a silikagelu, Engelhard Process Chemicals GmbH.

4. Výsledky a diskuze

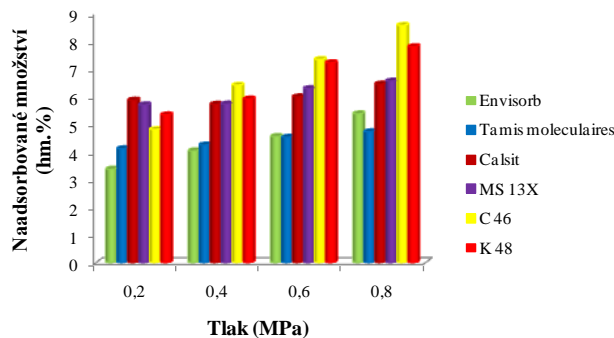
Během všech provedených experimentů byly z naměřených koncentrací oxidu uhličitého ve vyčištěném plynu sestaveny průnikové křivky, ze kterých byly integrací vypočteny adsorpční kapacity testovaných sorbentů.

Příklad průběhů průnikových křivek pro adsorbent C 46, naměřených s použitím modelové směsi plynů v laboratorních podmínkách, je znázorněn na obr. 3.



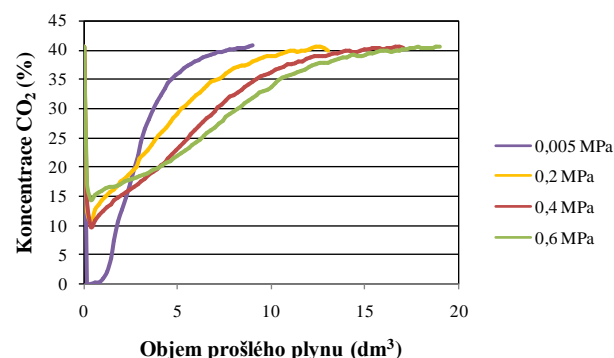
Obr. 3. Průnikové křivky pro adsorbent C 46 naměřených s použitím modelové směsi plynů v laboratorních podmínkách.

Na obr. 4 jsou vypočteny adsorpční kapacity pro CO₂ v hm. % pro jednotlivé adsorpční materiály při různých tlacích zjištěné v laboratorních podmínkách s použitím modelového plynu. Nejvyšší adsorpční kapacita je u aktivního uhlí C 46, jehož sorpční kapacita se zvyšovala se zvyšujícím se tlakem. Při tlaku 0,2 MPa byla sorpční kapacita 5 hm. % CO₂, naopak při tlaku 0,8 MPa dosahovalo naadsorbované množství CO₂ téměř 9 hm. %. Nejnižší sorpční kapacita pro CO₂ byla zjištěna u adsorbentu Tamis moleculaires, která se neměnila se vzrůstajícím tlakem a dosahovala stejné hodnoty při všech měřených tlacích přibližně 5 hm. %. Stejný průběh závislosti adsorpční kapacity pro CO₂ na tlaku byl pozorován u anorganických adsorbentů Calsit a molekulové síto 13X, které sorbovaly při všech tlacích přibližně stejné množství CO₂.



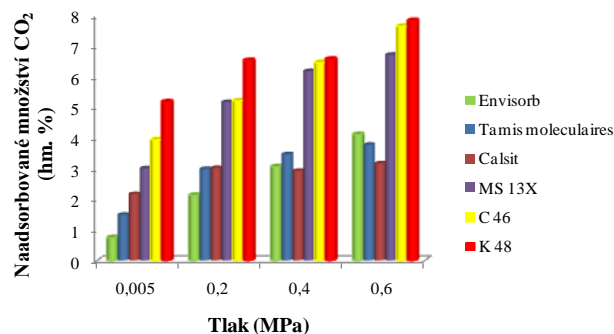
Obr. 4. Měření naadsorbovaného množství CO₂ pro jednotlivé adsorbenty při různých tlacích v laboratorních podmínkách s použitím modelového plynu.

Na obr. 5 jsou znázorněny průnikové křivky pro aktivní uhlí C 46, které byly naměřeny s použitím reálného bioplynu za přetlaku, který má plyn v potrubí na ÚČOV Praha a poté při vyšších tlacích po stlačení bioplynu s použitím jednostupňového kompresoru.



Obr. 5. Průnikové křivky pro adsorbent C 46 naměřené s použitím reálného bioplynu.

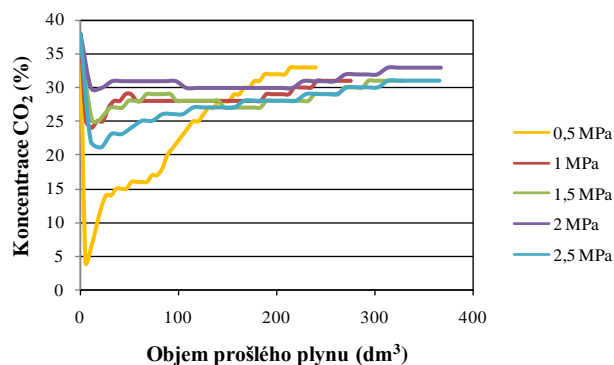
Z průnikových křivek bylo opět vypočteno naadsorbované množství CO₂ pro měření s reálným bioplynem za tlaku 0,005; 0,2; 0,4 a 0,6 MPa. Z obr. 6 je zřejmé, že nejvyšší naadsorbované množství CO₂ bylo dosaženo pro aktivní uhlí K 48, které při tlaku 0,6 MPa nasorbovalo 8 hm. % CO₂.



Obr. 6. Měření naadsorbovaného množství CO₂ pro jednotlivé adsorbenty při různých tlacích s použitím reálného bioplynu.

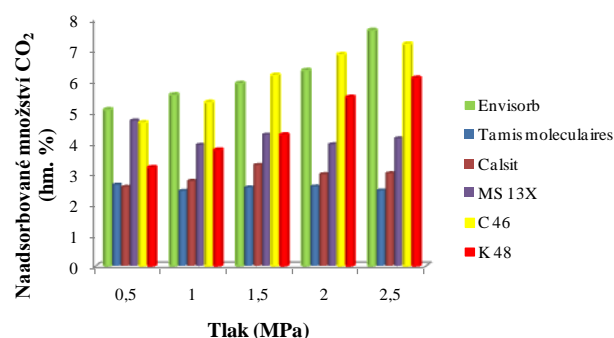
Další vzorek aktivního uhlí C 46 vykazoval stejné chování, jako při měření s modelovou směsí plynů. Adsorbované množství CO_2 se u tohoto adsorbentu zvyšovalo s rostoucím tlakem adsorpce. Při přetlaku na ÚČOV Praha 0,005 MPa bylo sorbované množství CO_2 4 hm. % a při nejvyšším tlaku 0,6 MPa nasorbované množství CO_2 dosahovalo, stejně jako u adsorbentu K 48, téměř 8 hm. %.

Na obr. 7 jsou znázorněny průnikové křivky adsorbentu C 46 pro jednotlivé tlaky naměřené s reálným bioplymem s použitím dvouplášťového adsorbentu.



Obr. 7. Průnikové křivky pro adsorbent C 46 naměřené s použitím reálného bioplynu za vyšších tlaků.

Vypočtené hodnoty adsorbovaného množství CO_2 naměřené při vyšším tlaku s použitím reálného bioplynu jsou uvedeny na obr. 8. Kombinovaný adsorbent Envisorb B+ měl při těchto měřeních při všech tlacích nejvyšší sorpční kapacitu. Při nejnižším tlaku 0,5 MPa sorboval 5 hm. % CO_2 , ale při tlaku 2,5 MPa se jeho sorpční kapacita pro CO_2 zvýšila na téměř 8 hm. %.



Obr. 8. Měření naadsorbovaného množství CO_2 pro jednotlivé adsorbenty při různých tlacích s použitím reálného bioplynu.

Stejný průběh byl při těchto testech pozorován také u adsorbentu C 46 (aktivní uhlí), jehož sorpční kapacita pro CO_2 se zvyšovala se zvyšujícím se tlakem a při tlaku 2,5 MPa dosahovala téměř 7,5 hm. %. V porovnání s laboratorními výsledky je vidět, že Tamis moleculaires sorboval při všech tlacích nejmenší množství oxidu uhličitého, stejně jako syntetický zeolit Calsit.

5. Závěr

Z naměřených výsledků je zřejmé, že jako nejvhodnější adsorbent pro separaci oxidu uhličitého z bioplynu by bylo možné použít kombinovaný adsorbent Envisorb B+, který s použitím reálného bioplynu nasorboval při tlaku 2,5 MPa téměř 80 g CO_2 /1 kg adsorbentu. Nevýhodou je jeho vysoká cena. Jako výhodnější se proto jeví použití levnějšího aktivního uhlí C 46, jehož sorpční kapacita pro CO_2 byla pro nejvyšší tlak 72 g /1 kg adsorbentu.

Jak vyplývá z hodnot naměřených v laboratorních podmínkách i s použitím reálného bioplynu, adsorpční kapacita adsorbentu C 46 pro CO_2 je hodně závislá na tlaku; se zvyšujícím se tlakem dochází k významnému nárůstu sorpční kapacity. Sorpční kapacity pro CO_2 naměřené u tohoto adsorbentu s reálným bioplymem se výrazně neliší od hodnot naměřených v laboratorních podmínkách s modelovou směsí plynů, a tudíž nedochází k významné sorpci vlhkosti, sulfanu ani jiných nežádoucích látek, které jsou v bioplynu přítomny.

Porovnáním výsledků naměřených s reálným bioplymem s laboratorními výsledky je u ostatních adsorbentů pozorovatelné, že adsorbenty Tamis moleculaires a syntetický zeolit Calsit sorbovaly při všech měřeních nejmenší množství oxidu uhličitého. S použitím reálného bioplynu byla u anorganických adsorbentů naměřena poloviční hodnota nasorbovaného množství, než u měření v laboratorních podmínkách, což může být způsobeno současnou adsorpcí vlhkosti z plynu na těchto adsorbentech.

Zajímavý je velký rozdíl adsorpčních kapacit pro CO_2 zjištěných s použitím reálného bioplynu u adsorbentu Envisorb B+. Při použití adsorbentu o malém průměru (20 mm) se adsorpční kapacity pro CO_2 u tohoto adsorbentu pohybovaly v závislosti na tlaku od cca 1 do 4 % hm. (při tlacích 0,005 MPa, resp. 0,4 MPa). Při použití dvouplášťového adsorbentu o větším průměru, ve kterém adsorpce probíhá za vyšší teploty, protože adsorpční teplo se hůře odvádí do okolí, byly zjištěny pro stejný adsorbent adsorpční kapacity pro CO_2 od 5 % hm. (při tlaku 0,5 MPa) až po 8 % hm. (při tlaku 2,5 MPa). Je zřejmé, že u adsorbentu Envisorb B+ adsorpční kapacita pro CO_2 není tolik ovlivněna zvýšením teploty, jako u ostatních adsorbentů.

Poděkování

Řešení této problematiky bylo realizováno za finanční podpory vyčleněné z prostředků TAČR v rámci řešení projektu TA03020421 „Technologická jednotka pro omezenou lokální výrobu biomethanu nahrazujícího fosilní paliva především v dopravě a zemědělství“. Autoři příspěvku děkují také vedení ÚČOV Praha za umožnění měření s reálným bioplymem a panu Ing. Prokopcovi za zapůjčení vysokotlakého kompresoru používaného ke kompresi bioplynu.

Literatura

1. Míka V.; Neužil L.: Chemické inženýrství II., Vydavatelství VŠCHT, Praha, 1993
2. Ponec V., Knor Z., Černý S.: Adsorpce na tuhých látkách, SNTL, Praha, 1968
3. Moore W.: Fyzikální chemie, SNTL, 1979
4. Prokopec Z.: Využití zemního plynu a biomethanu v dopravě, Alternativní energie, AE-1/2012, str. 22
5. Internetové stránky: www.ngva.cz, staženo únor 2013
6. Internetové stránky: www.cngplus.cz, staženo únor 2013
7. Internetové stránky: www.cng.cz, staženo květen 2009

Summary

*Veronika Vrbová, Alice Vagenknechtová,
Karel Cíahomý
Institute of Chemical Technology, Prague*

Biogas upgrading to biomethane

Biogas produced by methane fermentation of organic matter can be considered as a mixture of methane and carbon dioxide and it contains also other minor compounds, such as water vapor, sulfur in the form of hydrogen sulfide, ammonia, siloxanes, oxygen and halogen compounds. These substances may have negative effect on the upgrading process of biogas to biomethane. The adsorption is the one of the most widely used method for the removal of undesirable substances. This article is focused mainly on the removal of carbon dioxide from biogas, where its concentration is varying from 25 up to 45 % vol. Separation of carbon dioxide was measured under laboratory conditions using model gas mixture containing 35 % vol. CO₂ and 65 % vol. CH₄. Consequently, the adsorption capacities for CO₂ at selected adsorbents were measured using real biogas produced on the Waste Water treatment plant in Prague Bubeneč.