

ODSTRAŇOVÁNÍ CO₂ Z BIOPLYNU

Veronika Vrbová, Karel Ciahotný, Alice Procházková

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

Jednou z perspektivních možností využití bioplynu je jeho úprava na motorové palivo a následné využití pro pohon motorových vozidel. Úpravy spočívají především ve snížení obsahu balastního CO₂ a odstranění některých příměsí poškozujících motor vozidla. Těmito nežádoucími látkami jsou sírné sloučeniny a případně i organické sloučeniny křemíku. V článku jsou popsány výsledky pokusů zaměřených na separaci CO₂ z bioplynu produkovaného anaerobní fermentací čistírenských kalů na Ústřední čistírně odpadních v Praze Bubenči. Pokusy byly prováděny na pilotní aparatuře za tlaku plynu v bioplynovém potrubí (přetlak 5 - 8 kPa) při průtoku bioplynu 100 dm³/hod. Regenerace nasyceného adsorbentu byla prováděna jeho evakuací.

Došlo 7. 12. 2010, přijato 7. 2. 2011

1. Úvod

Bioplyn je možné využívat jako zdroj energie (nejčastěji v kogeneračních jednotkách) nebo po určitých úpravách jako palivo pro pohon motorových vozidel, případně po úpravách na biomethan je možné jej vtlačet do sítě zemního plynu. V Evropě je nejčastěji používanou technologií pro obohacování bioplynu metanem adsorpce na uhlíkatých molekulových sítích.

Úpravy bioplynu spočívají především v oddělení nežádoucích složek ze surového plynu a tím k obohacení plynu methanem. Důraz je kladen na oxid uhličitý, protože je ze všech nežádoucích složek plynu, jako je dusík, kyslík nebo oxid uhelnatý, v bioplynu zastoupen v nejvyšších koncentracích. Cílem zušlechťování bioplynu je dosáhnout co nejvyšší koncentrace methanu jakožto nosiče energie. Všechny zušlechťovací technologie dostupné na trhu oddělují při separaci CO₂ také malý podíl methanu. Z důvodu škodlivosti methanu z hlediska jeho vlivu na skleníkový efekt by měl být vznikající odpadní plyn eventuelně čistěn. Pro zvýšení obsahu methanu přes 95 % se používají různé způsoby tlakových vodních vypírek, membránové filtry, metody adsorpce a absorpce, vymrazování a další postupy.

Největšího uplatnění v reálném provozu doposud doznaly s jistými modifikacemi v zásadě dvě technologie: proces tlakové adsorpce označovaný jako „PSA“ (z angl. „Pressure Swing Adsorption“) nebo fyzikální či chemická absorpce vodou či jiným pracím roztokem (v angl. nazývána jako „scrubbing“ či „washing“); slibnou technologií z pohledu energetických i prostorových nároků je pak i membránová separace, která má již první komerční nasazení. Za podobně perspektivní je považováno i využití kryogenní metody separace, její praktické uplatnění pro úpravu bioplynu je však zatím ve stádiu vývoje a ověřování [1].

2. Teoretická část

2.1. Vznik bioplynu

Bioplyn je plyn, který vzniká anaerobní methanovou fermentací organických materiálů. Methanizace je soubor procesů, při nichž směsná kultura mikroorganismů postupně rozkládá biologicky rozložitelnou hmotu bez přístupu vzduchu. Konečnými produkty jsou vzniklá biomasa, plyny methan, oxid uhličitý, vodík, dusík, sulfan a nerozložený zbytek organické hmoty, který je z hlediska hygienického a senzorického nezávadný pro prostředí (je již stabilizován).

Methanová fermentace je soubor několika na sebe navazujících procesů, na kterých se podílí několik základních skupin anaerobních mikroorganismů. Produkt jedné skupiny mikroorganismů se stává substrátem skupiny druhé, a proto výpadek jedné skupiny může způsobovat poruchy v celém systému.

V prvním stadiu rozkladu – hydrolýze – jsou rozkládány makromolekulární rozpuštěné i nerozpuštěné organické látky (polysacharidy, lipidy, proteiny) na nízkomolekulární látky rozpustné ve vodě pomocí extracelulárních hydrolytických enzymů. Tyto enzymy jsou produkovány hlavně fermentačními bakteriemi. Vznikající nízkomolekulární látky jsou na rozdíl od vysokomolekulárních schopny transportu dovnitř buňky.

Produkty hydrolýzy jsou uvnitř buňky během druhé fáze – acidogeneze – rozkládány dále na jednodušší organické látky (kyseliny, alkoholy, oxid uhličitý a vodík). Fermentací těchto látek se tvoří řada konečných redukovaných produktů, které jsou závislé na charakteru počátečního substrátu a na podmínkách prostředí.

Při nízkém parciálním tlaku vodíku jsou produkovány kyselina octová, vodík a oxid uhličitý, při vyšším jsou tvořeny vyšší organické kyseliny, mléčná kyselina, ethanol apod.

V dalším stadiu rozkladu – acetogenezi – probíhá oxidace těchto látek na vodík, oxid uhličitý a kyselinu octovou. Zároveň probíhá také acetogenní respirace oxidu uhličitého a vodíku homoacetogenními mikroorganismy. Účast acetogenních mikroorganismů produkujících vodík na rozkladu je nezbytná, protože katabolizují propionovou kyselinu a ostatní organické kyseliny vyšší než octovou, alkoholy a některé aromatické sloučeniny.

V posledním stadiu – methanogenezi – dochází pomocí methanogenních mikroorganismů k rozkladu jejich substrátů, kterými jsou některé jednoduhlikaté látky (methanol, kyselina mravenčí, methylaminy, oxid uhličitý, oxid uhelnatý), vodík a kyselina octová [2].

2.2. Výhody úpravy bioplynu na biomethan

Dát "zelenou" takovému využití bioplynu má smysl z několika důvodů. Úpravou na biomethan lze efektivně využít větší část primární energie obsažené v bioplynu, než je dnes obvyklé. Zatímco bioplynová stanice zpravidla zhodnotí 40 – 50 % energie v bioplynu ve formě elektřiny příp. i tepla (mimo vlastní spotřebu), při úpravě na biomethan a jeho dodávce do plynovodní sítě roste tento potenciál i na více než 60 %.

Jako motorové palivo je dále biomethan šetrnější k životnímu prostředí, a to nejen ve srovnání s běžnou naftou či benzínem, ale i jejich obnovitelnými substituty - biodieselem a bioethanolem vyráběnými u nás ze zemědělských plodin. Zatímco při výrobě bioethanolu z obilí či biodieselu (resp. methylesteru řepkového oleje) z řepky olejné lze v našich podmínkách získat reálný hektarový energetický zisk mezi 20 až 50 GJ, v případě bioplynu to může být 120 ale i více GJ v podobě finálního paliva, jsou-li pro jeho produkci vhodné plodiny, jako je např. kukuřice.

Často diskutovaná bilance energetických vstupů a výstupů při výrobě a užívání biopaliv je pro bioplyn jednoznačně pozitivní. V případě výroby bioplynu z kukuřice jsou energetické vstupy, jež je nutné vložit do vypěstování kukuřice, v porovnání s výnosem v podobě dále využitelné zelené hmoty asi v poměru 1:3.

Zdrojem pro výrobu bioplynu resp. biomethanu mohou být ale i nejrůznější organické materiály, které mají povahu odpadu. Například z jedné tuny kuchyňského bioodpadu může být vyrobeno tolik biomethanu, že s ním autobus nebo svozový vůz ujede vzdálenost 200 i více kilometrů. Chytrou koncepcí odpadového hospodářství lze tak z bioodpadů "pohánět" např. CNG autobusy městské hromadné dopravy, vozy s odpadem apod [1].

2.3. Technologie úpravy bioplynu na biomethan

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

Jednotlivé technologie se liší v principu separace, komplexnosti (některé odstraňují jen některé nežádoucí složky v bioplynu) a robustnosti (kapacitních schopnostech). Před vlastním oddělováním CO₂ obvykle předchází vyčištění surového bioplynu od stopových látek, především síry, která by negativně ovlivňovala další proces obohacování plynu methanem [1].

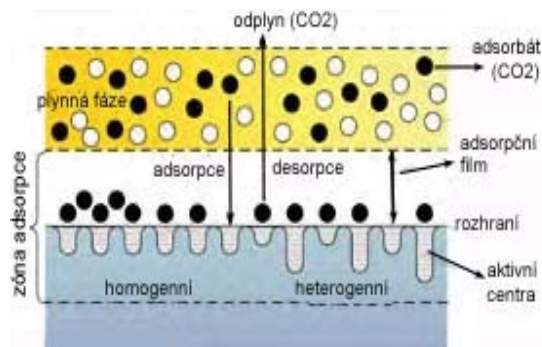
Pro separaci oxidu uhličitého od methanu lze využít čtyři nejvíce rozšířené technologie, mezi něž patří:

- adsorpce – technologie PSA,
- absorpce – chemická a fyzikální vypírka,
- membránová separace.
- kryogenní technologie.

Technologie PSA

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

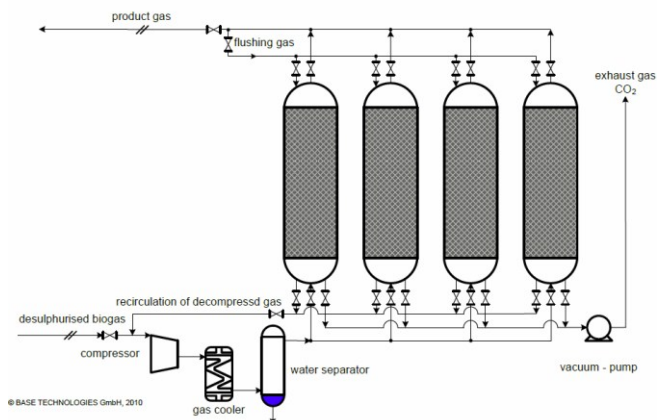
Adsorpční kapacita pro zachycované látky se dá zvýšit snížením teploty a zvýšením tlaku. Vliv teploty na adsorpci je však spíše malý, a proto není nutné přes vývin tepla během adsorpce adsorbér chladit. Z bezpečnostně technických důvodů by však u některých adsorbérů měla být teplota kontrolována z důvodu zabránění požáru adsorbéru a mělo by být připraveno nouzové chlazení. Obr. 1 ukazuje průběh adsorpce a desorpce na molekulární úrovni. Zároveň je možné získat přehled o pojmech důležitých pro oba procesy.



Obr. 1 Pojmy a procesy v adsorpci

Technologie PSA používaná pro separaci a zachycení CO₂ má nízké energetické požadavky a nízké náklady ve srovnání s běžnými separačními metodami jako je např. absorpce. Regeneraci lze provádět snížením tlaku nebo zvýšením teploty. Takto zregenerované adsorbenty mohou být použity v dalších cyklech. Adsorpce na pevných sorbentech jako např. zeolitech může být selektivní, nebo může dojít k současnému odstranění vody, H₂S a křemičitých sloučenin přítomných v bioplynu [3].

Princip technologie PSA je znázorněn na obr. 2.



Obr. 2 Technologie PSA [4]

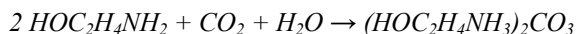
Fyzikální vypírka vodou

Princip fyzikální vypírky vodou nebo jinými kapalinami je založen na rozdílné rozpustnosti plynů v kapalinách (voda, glykol – ethery). Výhodou této technologie je současné odstranění sulfanu a amoniaku, z důvodu vyšší rozpustnosti než oxidu uhličitého. Adsorpce probíhá za tlaku 6 – 8 bar a teplotě 10 °C. Regenerace nasyceného pracího roztoku probíhá zvýšením teploty. Ztráty methanu jsou v tomto procesu zhruba 2 % a výsledná čistota biomethanu je 97 – 99 % CH₄ [5].

Chemická vypírka monoethanolaminem (MEA)

Chemisorpce oxidu uhličitého většinou pracuje s roztoky na bázi alkanolaminů, z nichž nejpoužívanější jsou monoethanolamin, diethanolamin, diisopropanol, methyldiethanolamin nebo triethanolamin. Volba rozpouštědla závisí na reakčních podmínkách [6].

Výhodou oproti fyzikální vypírce je vyšší selektivita a rozpustnost nežádoucích plynů, a to i při atmosférickém tlaku. Dochází k chemické reakci oxidu uhličitého se sorbentem, který je zředěn vodou na koncentraci 10 – 20 %:



Regenerace sorbentu se provádí v desorpční koloně zahřátím roztoku na 100 °C. Tento proces regenera-

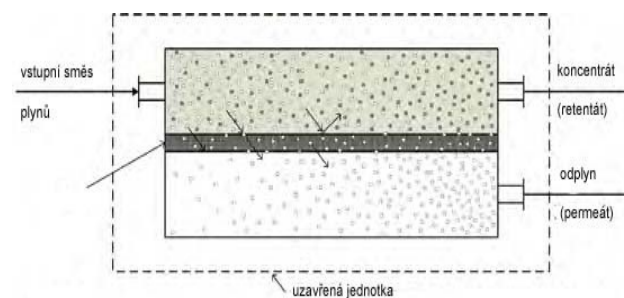
ce je náročnější z důvodu silně chemicky vázaného H₂S [5].

Nízkoteplotní rektifikace

Oxid uhličitý a methan mají dosti rozdílné body varu (CO₂ -78 °C; CH₄ -161 °C). Těto skutečnosti lze tak využít k jejich separaci kryogenní cestou, tj. ochlazením bioplynu na velmi nízkou teplotu (min. -80 °C), oddělit CO₂ a příp. další nežádoucí složky od methanu jejich zkapalněním nebo rovnou desublimací. Výhodou tohoto postupu je velmi vysoká čistota výsledného plynu (více než 99 % CH₄) a také možnost dále zhodnotit zkapalněný CO₂. Při ještě nižších teplotách pak může být zkapalněn i biomethan, čímž se pak může používat jako LNG. Zatím však nasazení této technologie nedoznalo v oblasti komerčního uplatnění, zejména z důvodu vysoké kapitálové a energetické náročnosti [1].

Membránové postupy

Membránové technologie používané k čištění bioplynu jsou v dnešní době relativně nové a jsou využívány ojediněle ve Švédsku či Švýcarsku (pilotní jednotky). V posledních několika letech se také začaly objevovat v Německu a Nizozemsku [7].



Obr. 3 Pojmy a procesy v membránových separačních metodách.

Principem membránové technologie je využití různé afinity (používají se i neporézní membrány) molekul složek dělené směsi. „Hnací silou“ procesu dělení je tlakový nebo koncentrační gradient po obou stranách membrány. U membránových separací se získává jednak proud, který prostupuje membránou (permeát), a jednak proud látek, neprocházející membránou (retentát). Podstatné kritérium pro permeaci příslušných plyných složek je jejich difúze přes membránu a rozpouštěcí vlastnosti. Permeabilita CO₂ je asi 20 x a H₂S asi 60 x větší oproti methanu, a proto migrace dvou složek skrz membránu je zřetelně rychlejší. Permeát tedy v případě bioplynu obsahuje oxid uhličitý, vodu, sulfan a retentát obsahuje minimálně 96 % methanu. S rostoucí plochou membrány se snižuje výtěžek produktu, ale narůstá jeho čistota. V praktickém využití je proto nutný kompromis mezi výtěžkem a čistotou získaného produktu. Vysokou čistotu i výtěžek lze zajistit kaskádovitým uspořádáním membrán se zpětným tokem [7].

3. Experimentální část

Na pilotní aparatuře byly s použitím reálného bioplynu produkovaného fermentací čistírenských kalů prováděny experimenty zaměřené na testování různých adsorbentů pro zachyt CO₂ z bioplynu. Měření byla prováděna na Ústřední čistírně odpadních vod v Praze Bubeneč, kde se nachází nová úprava bioplynu, která byla uvedena do provozu v roce 2008. Úprava je vybavena dvěma chladiči, dvěma ohříváky a třemi adsorbéry s aktivním uhlím pro odstraňování siloxanů z bioplynu. Bioplyn nejprve prochází skrz oba chladiče, kde se zchladí na 5 až 8 °C a tak se zbaví podstatné části vlhkosti. Potom se v prvním ohříváku ohřeje na 35 až 40 °C a vstoupí do prvního adsorbéru a následně do druhého adsorbéru s aktivním uhlím. V adsorbérech se zachycují siloxany a také některé další příměsi, které jsou v bioplynu obsaženy. Po výstupu z druhého adsorbéru se plyn opět v dalším ohříváku ohřeje na teplotu cca 40 °C a pak již putuje ke spotřebičům (kogenerační jednotky). Úprava bioplynu na ÚČOV je svým technickým řešením poněkud výjimečná v ČR i v Evropě [8].

Během prováděných experimentů byly testovány čtyři druhy adsorbentních materiálů o rozdílných vlastnostech:

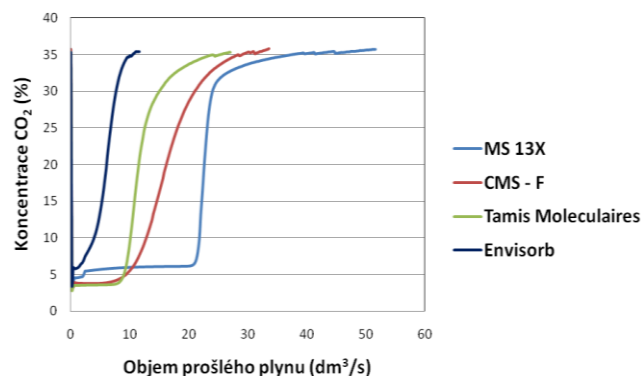
- **MS 13 X** – zeolitické molekulové síto, Sigma - Aldrich,
- **CMS – F** – uhlíkaté molekulové síto, Carbo Tech Essen,
- **Tamis moleculaires** – molekulové síto, Axens,
- **Envisorb B+** - kombinovaný adsorbent, Engelhard Process Chemicals GmbH.

K testování byla použita aparatura, která se skládá ze dvou adsorbérů o délce 1000 mm a průměru 40 mm z antikorozi oceli. Plyn byl do testovacího zařízení odebírán z bioplynového potrubí za ohříváčem. Vstupní koncentrace oxidu uhličitého se pohybovala okolo 35 % CO₂. Průtoky plynu byly regulovány pomocí jehlových ventilů a měřeny bubnovým plynoměrem, který byl umístěn za adsorbérem. Nastavený průtok bioplynu adsorbéry byl cca 100 dm³/hod.

Po nasycení adsorbentu v prvním adsorbéru byl průtok plynu přepnut do druhého adsorbéru. V prvním adsorbéru začal probíhat proces desorpce za použití vakuové pumpy; desorpce byla prováděna po dobu třiceti minut. Poté byl průtok bioplynu opět přepnut do prvního adsorbéru a znovu probíhala adsorpce CO₂ v tomto adsorbéru. Měření bylo opakováno se stejným adsorbentem celkem pětkrát.

4. Výsledky a diskuze

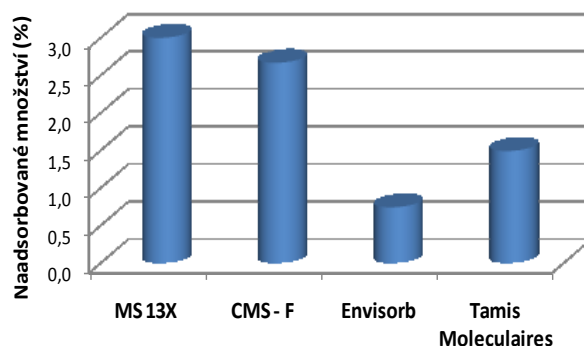
Průnikové křivky CO₂ naměřené při testování jednotlivých adsorbentních materiálů (průměrné hodnoty z pěti provedených měření) jsou uvedeny na obr. 4.



Obr. 4 Průnikové křivky pro jednotlivé adsorbenty.

Z obr. 4 vyplývá, že z testovaných sorbentů je k zachycování CO₂ nejvíce vhodný adsorbent molekulové síto 13X, který měl největší adsorpční kapacitu pro CO₂. Relativně dlouhou dobu průniku měl také sorbent na bázi uhlíkatého molekulového síta CMS – F. Kombinovaný adsorbent Envisorb B+ se ukázal jako nejméně vhodný pro separaci CO₂. Jeho průniková křivka měla za stejných podmínek nejmenší plochu.

Integrací průnikových křivek pak byla vypočtena adsorbovaná množství CO₂ pro jednotlivé testované adsorbenty. Vypočtené hodnoty adsorbentních kapacit jsou znázorněny na obr. 5.



Obr. 5 Zachycené množství CO₂ pro jednotlivé adsorbenty.

5. Závěr

Z měřených adsorbentů vykazoval nejvyšší adsorpční kapacitu pro odstraňování CO₂ z bioplynu adsorbent molekulové síto 13X. Tento adsorbent je svou strukturou primárně určený pro separaci CO₂. Adsorpční kapacita pro CO₂ na tomto adsorbentu činila za podmínek měření 3 % hm. (vztaheno na hmotnost adsorbentu před adsorpcí).

Další práce budou zaměřeny na posouzení vlivu tlaku plynu na adsorbentní kapacity vybraných adsorbentů pro odstraňování CO₂ z bioplynu.

Literatura

1. Využití bioplynu v dopravě, <http://www.svn.cz/sites/www.svn.cz/files/desky-final.pdf>, staženo 21. března 2010
2. Straka F. a kol. : Bioplyn, příručka pro výuku, projekci a provoz bioplynových systémů; II. Rozšířené vydání a doplněné vydání, Gas s.r.o. Říčany, Praha 2006
3. Alonso-Vicario A., and collective: „Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural gas“, *Microporous and Mesoporous Materials* 134, 100 – 107, 2010
4. Schmuiderer M.: Overview, operational experience and perspectives of biogas upgrading technologies, *Konference Biometan – perspektivní palivo (nejen) v dopravě*, Praha, Česká republika, 4. – 5. února 2010
5. Šváb M., Ciahotný K.: Metody zušlechťování bioplynu, *Konference NGVA – Zemní plyn a biometan v dopravě*, Třeboň, Česká republika, 6. října 2010
6. Versteeg, G. F.; van Dijck L. A. J.; van Swaaij W. P. M.: „On the Kinetics Between CO₂ and Alkanolamines Both in Aqueous and Non-Aqueous Solutions“: An Overview, *Chem. Eng. Comm.* 144, 113, 1996
7. Čermáková J., Tenkrát D., Prokeš O., *Výroba a využití biomethanu*, APROCHEM 2008, 1453 – 1454
8. Pospěch L.; *Zkušenosti s bioplynem na ÚČOV v Praze*; *Konference Bioplyn 2009*, České Budějovice, 8. – 9. Dubna 2009

Poděkování

Autoři příspěvku tímto děkují vedení ÚČOV Praha za umožnění provádět tato měření. Dané výzkumné aktivity byly financovány z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum MSM 6046137304 „Moderní způsoby úpravy, zpracování a využití paliv“ řešeného na VŠCHT Praha.

Summary

Veronika Vrbová, Karel Ciahotný, Alice Procházková, Institute of Chemical Technology, Prague

Separation of CO₂ from biogas

The biogas must be purified from undesirable compounds before its using as a fuel in engines. First of all the CO₂ separation is necessary. Furthermore some other undesirable substances, such as hydrogen sulfide and organic silicon compounds, which can damage the engine, have to be removed from biogas.

At the Waste Water Treatment Plant Prague – Bubeneč were carried out tests using adsorption apparatus for CO₂ separation from biogas. The regeneration of saturated adsorbents was carried out using vacuum. The breakthrough curves for CO₂ onto varies commercially produced adsorbents were measured and the loadings capacities for CO₂ were consequently calculated.