

**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

**ÚSTAV PROCESNÍ A
ZPRACOVATELSKÉ TECHNIKY**



**TECHNOLOGIE VÝROBY
BIOMETANU Z BIOPLYNU
POMOCÍ INOVATIVNÍ
HYBRIDNÍ TECHNOLOGIE
TYPU MEMBRÁNA-ADSORPCE**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2023

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Zvěřina** Jméno: **Martin** Osobní číslo: **476121**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav procesní a zpracovatelské techniky**
Studijní program: **Energetika a procesní inženýrství**
Specializace: **Procesní inženýrství**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Technologie výroby biometanu z bioplynu pomocí inovativní hybridní technologie typu membrána-adsorpce.

Název diplomové práce anglicky:

Biomethane production from biogas by membrane-adsorption process.

Pokyny pro vypracování:

Experimentálně-projekční práce. Projektujte parametrický model záchytu CO₂ z bioplynu adsorpcí v prostředí AspenPlus. Proveďte experimentální analýzu účinnosti separace metanu z binární směsi CO₂-CH₄ pomocí membrány s dutými vlákny. Vytvořte základní model separace CH₄ z bioplynu pomocí hybridní technologie membrána-adsorpce. Proveďte kritické technické zhodnocení konceptu.

Seznam doporučené literatury:

Dle doporučení vedoucího práce.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

doc. Ing. Lukáš Krátký, Ph.D. ústav procesní a zpracovatelské techniky FS

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: **17.04.2023** Termín odevzdání diplomové práce: **04.08.2023**

Platnost zadání diplomové práce: **24.09.2023**

doc. Ing. Lukáš Krátký, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

prof. Ing. Tomáš Jirout, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

doc. Ing. Miroslav Španiel, CSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomant bere na vědomí, že je povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího doc. Ing. Lukáše Krátkého, Ph.D. a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Praze dne

.....
Jméno a Příjmení

Poděkování

Rád bych poděkoval svému vedoucímu diplomové práci doc. Lukáši Krátkému, Ph.D. za ochotný přístup a veškerý čas věnovaný odbornému vedení. Dále projevují vděčnost Ing. Michalovi Netušilovi, Ph.D. za poskytnuté konzultace k tématu modelování adsorpce a cenné rady pro správné zpracování závěrečné práce.

Anotační list

Jméno autora:	Martin
Příjmení autora:	Zvěřina
Název práce česky:	Technologie výroby biometanu z bioplynu pomocí inovativní hybridní technologie typu membrána-adsorpce
Název práce anglicky:	Biomethane production from biogas by membrane-adsorption process
Rozsah práce:	počet stran: 76 počet obrázků: 43 počet tabulek: 8 počet příloh: 0
Akademický rok:	2022/2023
Jazyk práce:	CZ
Ústav:	Ústav procesní a zpracovatelské techniky
Studijní program:	Energetika a procesní inženýrství
Vedoucí práce:	doc. Ing. Lukáš Krátký, Ph.D.
Klíčová slova:	Membránová separace, membránová jednotka, membránový modul s dutými vlákny, bioplyn, separace CO ₂ , zušlechťování bioplynu, separace plynů, adsorpce, PSA, matematický model adsorpce, hybridní technologie, hybridní technologie membrána-adsorpce
Keywords:	Membrane separation, membrane unit, hollow fiber membrane module, biogas, CO ₂ separation, biogas upgrading, gas separation, adsorption, PSA (Pressure Swing Adsorption), mathematical model of adsorption, hybrid technology, membrane-adsorption hybrid technology

Anotace česky

Diplomová práce se zabývá testováním hybridní metody membrána-adsorpce pro separaci CO₂ z bioplynu. Obsahem práce je vyhodnocení laboratorního experimentu, při kterém byla měřena účinnost separace směsi CO₂ : CH₄ na membránovém modulu s obchodním označením P2-1.2. vyvinutým firmou Membrain. Další část diplomové práce se zabývá počítačovou simulací adsorpce a v závěru je zhodnocena efektivnost navržené hybridní technologie.

Anotace anglicky

The master's thesis focuses on testing the hybrid membrane-adsorption method for CO₂ separation from biogas. The thesis includes the evaluation of a laboratory experiment in which the separation efficiency of the CO₂-CH₄ mixture was measured using a membrane module with the commercial designation P2-1.2, developed by Membrain company. The second experimental part deals with computer simulation of adsorption, and the effectiveness of the proposed hybrid technology is assessed in the conclusion.

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá možností separace bioplynu hybridní metodou membrána-adsorpce, který je prezentován binární směsí CH_4 : CO_2 s koncentrací 60 mol % CH_4 . Teoretická část se věnuje rešerší dosavadního stavu zušlechťování bioplynu a použitím hybridní technologie. První část diplomové práce je zaměřena na měření účinnosti separace směsi na membránovém modulu P2-1.2., tvořeným polymerní membránou s dutými vlákny. V druhé části práce je představen model adsorpce realizovaný v cyklu PSA, který je simulován v prostředí programu Aspen Adsorption (balíček programu Aspen Plus). Naměřená data membrány jsou použita pro sestavení hybridního modelu, který je z části počítačově simulován (adsorpce – PSA) a z části podložen skutečným experimentem (měření membrán). Vyhodnocení separační účinnosti membrány ukázalo dobré výsledky, bylo dosaženo permeability CO_2 1500 Barrer a selektivity 25. Pro ověření těchto výsledků však bylo doporučeno další měření s větším rozsahem procesních podmínek. Pro simulaci adsorpce byl použit kinetický adsorbent CMS-3K, který se už osvědčil v několika experimentech. Pro dobré porovnání bylo simulováno celkem šest variant, z nichž čtyři představují hybridní separaci a zbylé dvě pouze separaci metodou PSA, aby byly výsledky dobře porovnatelné. Ukázalo se, že zařazením předčištění lze dosáhnout vyšší čistoty při adsorpci, ale celkové vliv na výtěžnost a měrnou spotřebu energie se ukázal jako negativní.

Abstract

The master's thesis focuses on the possibility of separating biogas using the hybrid membrane-adsorption method. The biogas considered in the study is a binary mixture of CH₄-CO₂ with a concentration of 60% CH₄. The theoretical part of the thesis provides a review of the current state of biogas upgrading and the use of hybrid technology. The first part of the thesis is dedicated to measuring the separation efficiency of the mixture using a P2-1.2 membrane module, which consists of a polymer membrane with hollow fibers. The second part introduces an adsorption model implemented in a Pressure Swing Adsorption (PSA) cycle, simulated using the Aspen Adsorption software (a package within Aspen Plus). The measured membrane data is used to construct a hybrid model, partially simulated computationally (adsorption-PSA) and partially supported by actual experiments (membrane measurements). The evaluation of the membrane's separation efficiency showed promising results, with CO₂ permeability of 1500 Barrer and a selectivity of 25. However, further measurements with a wider range of process conditions were recommended to verify these results. For the adsorption simulation, the kinetic adsorbent CMS-3K was used, which has proven successful in several experiments. To ensure a fair comparison, a total of six variants were simulated, including four hybrid separation scenarios and two PSA-only separation scenarios. It was observed that incorporating pretreatment can lead to higher purity during adsorption, but it also has a negative impact on overall yield and specific energy consumption.

Obsah

1.	Úvod.....	13
2.	Bioplyn.....	15
3.	Složení bioplynu.....	16
4.	Biometan.....	18
5.	Metody zušlechťování bioplynu	20
5.1.	Vodní vypírka.....	20
5.2.	Chemická vypírka	21
5.3.	Kryogenní separace	21
5.4.	Membránová separace	22
5.5.	Adsorpce metodou střídání tlaků – PSA (<i>Pressure swing adsorption</i>).....	24
6.	Porovnání metod k zušlechťování bioplynu	27
7.	Hybridní technologie membrána adsorpce pro zušlechtění metanu	29
8.	Cíle práce	31
9.	Popis technologie membrána-adsorpce	32
10.	Experimentální analýza membránové separace metanu z bioplynu	33
10.1.	Popis membránové separace	33
10.2.	Laboratorní zařízení.....	33
10.3.	Membránový modul	34
10.4.	Modelový plyn a podmínky měření.....	34
10.5.	Metodika vyhodnocení	34
10.6.	Výsledky měření na membránách	37
10.6.1.	Porovnání výsledků experimentu na čistých složkách a směsi	37
10.6.2.	Průtok retentátu a permeátu pro směs.....	37
10.6.3.	Koncentrace v proudech	42
10.6.4.	Výtěžnost	44
10.6.5.	Permeabilita a selektivita čistých složek a ve směsi	44
10.6.6.	Ideální selektivita	46
10.7.	Důležité závěry	47
11.	Parametrický model zachytu CO ₂ pomocí adsorpce.....	51
11.1.	Popis procesních podmínek, PFD schéma, bilance, rovnovážné křivky.....	52
11.1.1.	Předpoklady.....	52
11.1.2.	Kinetika a rovnovážní chování adsorbentu.....	52
11.1.3.	Simulace	54
12.	Model separace metodou membrána adsorpce.....	57
13.	Výsledky simulace	58
13.1.	Vstupní parametry a provedené simulace	58
13.2.	Přesnost simulace.....	60
13.3.	Sledované parametry	61
13.4.	Popis jednotlivých simulací	62
13.5.	Analýza výsledků	63
13.6.	Klíčové postřehy	66
14.	Závěr	68
15.	Seznam obrázků.....	70
16.	Seznam tabulek	71
17.	Zdroje	72

Seznam symbolů

C_i	$mol/mol, m^3/m^3$	Koncentrace látky i
F_i, n_i	$g/s, mol/s$	Průtok plynu i
$M_{w,i}$	$kg mol^{-1}$	Molová hmotnost látky i
P_i	$mol m^{-1} s^{-1} bar^{-1}, Barrer$	Propustnost látky i
b_i	bar^{-1}	Konstanta Langmuirova modelu
k_i	s^{-1}	Součinitel přenosu hmoty (LDF konstanta)
q_i	$kmol kg^{-3}$	Adsorbované množství látky i v adsorbentu
$q_{max,i}$	$kmol kg^{-3} bar^{-1}$	Konstanta Langmuirova modelu
$q_{sat,i}$	$kmol kg^{-3}$	Rovnovážné množství látky i v adsorbentu
r_p	m	Velikost částice adsorbentu
E	W	Příkon kompresoru, vývěvy
$P(GPU)_i$	GPU	Permeance látky i
P/F	–	Součinitel proplachu kolony
R	$J K^{-1} mol^{-1}$	Univerzální plynová konstanta
Rec_i	–	Výtěžnost složky i
S	m^2	Plocha membrány
T	K	Teplota
V	m^3	Objem
W	m	Tloušťka membrány
p	bar, Pa	Tlak
x	m	Souřadnice x kolony

Řecké symboly

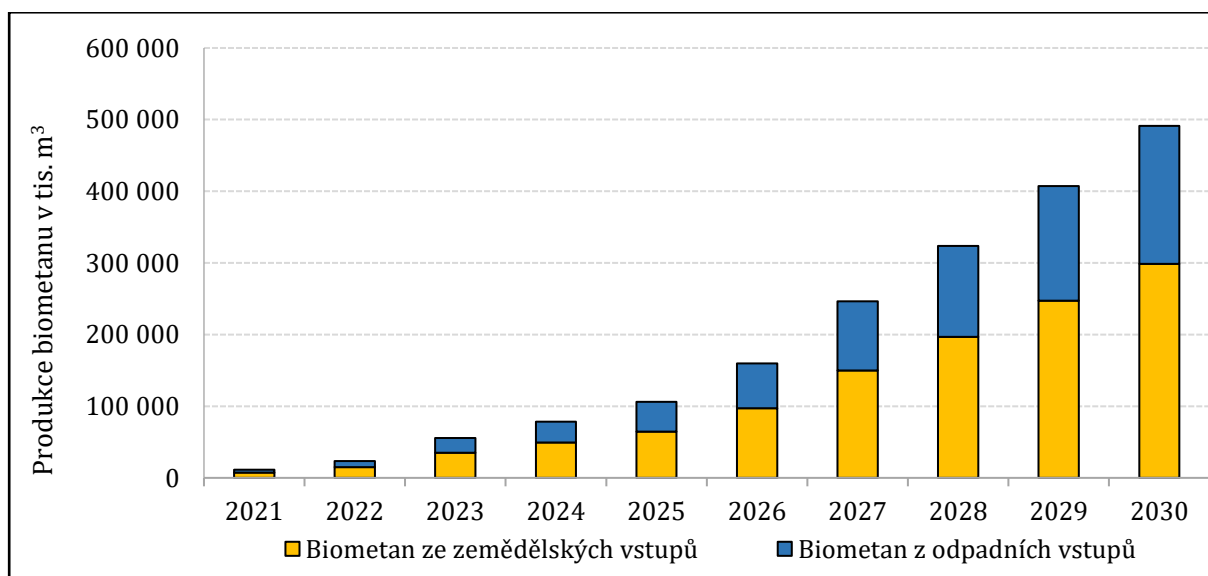
$\alpha_{A,B}$	–	Selektivita látky A k látce B
ϵ_b	$m_{póru}^3/m_{kolony}^3$	Porozita náplně v koloně
κ	–	Adiabatický součinitel (1,4)
μ_g	$Pa s$	Viskozita plynu
η_{komp}	–	Účinnost komprese
ρ_b	$kg m^{-3}$	Hustota látky i
$\rho_{g,i}$	$kg m^{-3}$	Hustota látky i
Φ	–	Tvarový faktor částice adsorbentu

Seznam zkratk

BPS	Bioplynová stanice
CA	Ceulózový acetát
CO ₂	Oxid uhličitý
ČOV	Čistírna odpadních vod
ČR	Česká republika
DEA	dietanolamin
CH ₄	Metan
LBM	Zkapalněný biometan
LNG	Zkapalněný zemní plyn
MDEA	metyldietanol
MEA	monoetanolamin
MMM	Mixed matrix membranes
MOF	Metalic organic frame
OZE	Obnovitelné zdroje energie
PC	Polykarbonát
PE	Polyester
PEI	Polyeterimid
PI	Polyimid
ppm	Particles per milion
PSA	Pressure swing adsorption (Metoda střídání tlaků)
TSA	Temperature Swing Adsorption

1. Úvod

Snížení emisí oxidu uhličitého a transformace na bezuhlíkovou energetiku stala jednou z hlavních priorit a cílů Evropské unie. Klimatická nouze byla vyhlášena v roce 2019 evropským parlamentem a v samotném usnesení vyzval k předložení strategie, na jejímž základě by EU do roku 2050 dosáhla uhlíkové neutrality s cílem udržet globální oteplení pod limitem 1,5 °C [1]. Dalším obsahem usnesení bylo zahrnutí požadavku snížení emisí CO₂ s porovnáním s rokem 1990 o 55 % do tzv. Zelené dohody pro Evropu (anglicky nazývané jako *European Green Deal*), která se má představovat hlavní společnou cestu k dosažení vytyčeného cíle [2]. Tlak na snížení emisí CO₂ a budování energetiky založené na obnovitelných zdrojích je v Evropě i celém světě dlouhodobým trendem, ale závazky z roku 2019 vnesly do celé situace novou dynamiku. Cíle, uvedené v nařízení Evropského parlamentu a Rady č. 2018/1999, zavazovaly dosažení snížení emisí CO₂ k roku 2005 o 43 %. Usnesení z roku 2019 snížení navýšilo o 12 procentních bodů. Motivace k vývoji a stále rozšiřování sítě obnovitelných zdrojů nepopíratelně stále silnější a členské země EU přicházejí s konkrétními strategiemi, jak vytyčených cílů dosáhnout. Například ČR v listopadu 2019 předložila tzv. Vnitrostátní plán České republiky v oblasti energetiky a klimatu, kde se zavazuje do roku 2030 snížit emise skleníkových plynů o 30 % v porovnání s rokem 2005 a zvýšení podílu OZE na hrubé konečné spotřebě energie na 22 %, což je celkem devíti procentní nárůst v porovnání s vnitrostátním plánem pro ČR do roku 2020, kdy byl cíl stanoven jako podíl 13 % OZE. Tohoto cíle bylo úspěšně dosaženo už v roce 2016, kdy podíl OZE dosáhl na hodnotu 14,89 % [3].

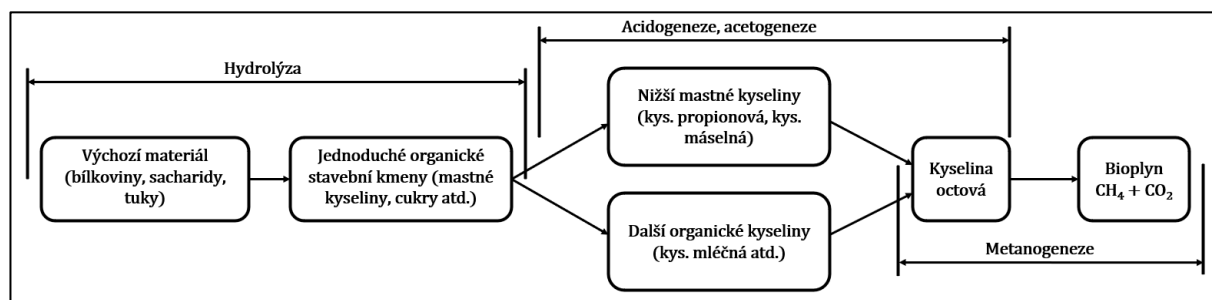


Obrázek 1: Předpokládaný vývoj výroby biometanu v ČR [3]

Součástí energetického mixu je krom obnovitelných zdrojů také využití bioplynu a biometanu. ČR ve své strategii z roku 2019 očekává mírné zvýšení produkce bioplynu, ale výraznou měrou by k naplnění závazků měl významnou měrou přispět i tzv. pokročilý biometan, u něhož plán předpokládá výrobu v r. 2030 v objemu 300 mil. m³, a to jen ze zemědělských vstupů. S připočtením výroby metanu z odpadních vstupů, by celková produkce měla dosáhnout hranice 500 mil. m³. Předpokládaný vývoj produkce biometanu je graficky znázorněn na obrázku 1. Státní koncepce předkládá opatření, která by měla vést k transformaci stávajících bioplynových stanic na možnost zušlechťování bioplynu, respektive k vzniku nových a moderních stanic. Pozornost věnuje zejména využití biometanu v dopravě, kde má potenciál k nahrazení LNG paliva. V současné době úlohu výroby bioplynu v ČR plní celkem přes 400 bioplynových stanic a více než 100 průmyslových ČOV a přibližně 70 výroben s produkcí skládkového plynu. V ČR byla do provozu uvedena první biometanová stanice v r. 2019 v Rapotíně na Šumpersku, která ročně zpracovává až 30 tisíc tun biologického odpadu včetně gastroodpadu s roční produkcí biometanu 1,3 mil Nm³ vyčištěného na membránách. V roce 2022 byla v ČR uvedena do provozu další biometanová stanice, kdy byla zemědělská BPS v Litomyšli s produkcí bioplynu 550 Nm³/h doplněna o membránovou technologii zušlechťování bioplynu společností HUTIRA [4]. V roce 2023 byl k dnešnímu datu zahájen provoz poslední BPS s produkcí biometanu 450 Nm³/h v městě Horní Suchá na Karvinsku, která je stejně jako předchozí vybavena membránovou separací [5]. Většina ostatních BPS se však zatím zaměřuje na výrobu zelené elektřiny, která je se současně nastaveným dotačním programem nejvýhodnější a nejméně provozně náročná. V poslední době, zejména s omezením dodávek ruského plynu do Evropy kvůli konfliktu na Ukrajině, se otázka náhrady zemního plynu biometanem stala mnohem aktuálnější a závažnějším tématem. Lze tedy očekávat zvýšenou poptávku technologií k zušlechťování bioplynu. Některé zdroje uvádějí, že očekávaný nárůst produkce bioplynu bude až pětinasobný [6]. V ČR se očekává nárůst ještě vyšší, protože budování biometanových stanic, respektive transformace stávajících BPS, je teprve na vzestupu. Podle analýzy společnosti CZ Biom se při plánovaném rozvoji produkce předpokládá, že by do roku 2023 mohl biometan společně se syngasem nahradit až 20 % zemního plynu spotřebovaného na území ČR.

2. Bioplyn

Bioplyn je směs plynů, vznikající fermentací biomasy v bioplynových stanicích vlivem aktivity tzv. kvasných bakterií za anaerobních podmínek. Proces se také označuje jako anaerobní fermentace, anaerobní digesce apod. Jedná se o proces, který se vyskytuje běžně i v přírodě, a to všude tam, kde je přítomná organická hmota (biomasa), anaerobní podmínky a příslušné bakterie. Takové podmínky jsou například na dně jezer, v rašeliništích, ale např. i v bachoru přežvýkavců. V podmínkách bioplynové stanice je celý proces pouze řízen a intenzifikován. Celý proces fermentace se skládá z několika kroků (viz obrázek 2). V prvním kroku, hydrolýze, dochází k rozložení komplexních sloučenin (tuky, polysacharidy, bílkoviny) na výchozí materiály (mastné kyseliny, jednoduché sacharidy, aminokyseliny) vlivem enzymů, které bakterie produkují. Ve fázi acidogeneze jsou tyto složky působením kyselinotvorných bakterií rozkládány na nižší mastné kyseliny, oxid uhličitý a vodík, který je ve velkém množství pro acetogenní bakterie nebezpečný. Jeho množství je ale snižováno působením jiného typu bakterií procesem metanogeneze, kdy z oxidu uhelnatého a vodíku, popř. kyseliny octové, vzniká metan [7].



Obrázek 2: Schéma vzniku biometanu [7]

Nejrozšířenější jsou BPS zpracovávající biomasu v anaerobních podmínkách fermentoru, dále se může jednat i bioplyn jímáný z povrchové skládky [8]. Hlavní složkou bioplynu je metan s obsahem kolem 55 % a zbytek tvoří oxid uhličitý. Bioplyn má oproti metanu nižší výhřevnost (16 až 24 MJ/Nm³), přičemž čistý metan má výhřevnost přibližně 55 MJ/Nm³ [8], [9]. Zdroje lze rozdělit na základě jejich původu na fytomasu, která je tvořena hlavně siláží, senáží, energetickými rostlinami a obecně zbytky z rostlinné zemědělské výroby. Dalším zemědělským zdrojem jsou odpadní produkty z chovu zvířat, kejda nebo močůvka, dále například i podestýlka a jiné odpady. Dalším významným zdrojem jsou kaly z ČOV, dále i odpady z potravinářského a zpracovatelského průmyslu, kterými mohou být odpady z cukrovarů, lihovarů, mlékáren a ostatních potravinářských provozů.

3. Složení bioplynu

Základní složkou je biometan s obsahem 50 až 75 %, druhou hlavní složkou je CO₂ v rozmezí mezi 30 až 50 %. Dalšími prvky, které bioplyn běžně obsahuje jsou voda (5 až 10 %), kyslík (max. 1 %), dusík (max. 40 %, pokud se jedná o skládkový plyn), amoniak (až 200 mg/m³), v poslední řadě pak sulfan (až 10 000 ppm) nebo siloxany (max. 40 mg/m³) [10]. Některé nečistoty se do procesu dostávají během samotného procesu, hlavním zdrojem těchto nečistot je vzduch, který se do digestoru přidává za účelem potlačení tvorby sirovodíku. Proto se v bioplynu obvykle nachází malé množství kyslíku a dusíku [8].

Typické složení bioplynu v závislosti na jeho původu je naznačeno v tabulce 1. Přesné složení bioplynu závisí především na způsobu výroby a na vstupních surovinách [11]. Ukazuje se, že poměrně vysokého obsahu metanu se dosahuje fermentací dobytčí kejdy, přibližně 60 %, fermentací prasečí kejda se pak dosahuje ještě vyšší hodnoty, a to až 65 %. Nižší koncentrace metanu, přibližně 55 %, se dosahuje při použití kukuřičné siláže jako substrátu pro výrobu metanu. To pak obecně platí i u všech surovin rostlinného původu, u kterých je ale mnohem vyšší výtěžnost, která se pohybuje od 100 až do 200 m³ na tunu suroviny [12]. Dále se se, že vysoké koncentrace metanu, blížících se k sedmdesáti procentům, se objevují u BPS zpracovávající kaly z ČOV. Bioplyn tohoto původu zároveň obsahuje velmi malé množství sulfanu. Autoři dále zjišťovali složení skladovacího bioplynu, kde se obsah metanu pohybuje kolem padesáti procent a objevuje se větší množství sulfanu, maximální hodnoty jsou 500 ppm. Podobný obsah sulfanu je objeven i u plynu z BPS na zemědělský a živočišný odpad. Jasně se tedy ukazuje, že výsledně složení velmi závisí na vstupní surovině [11].

Oxid uhličitý je druhou hlavní částí biometanu a vzniká přímo degradací organických sloučenin biomasy. Hlavním problémem CO₂ spočívá v jeho negativním dopadu na výhřevnost bioplynu, který je předpokladem pro jeho použití jako paliva ve spalovacích motorech nebo domácnostech. Další problém je způsobem kombinací kondenzace vzdušných par a přítomností CO₂, čímž vzniká kyselé prostředí a tím i riziko poškození komponent přístrojů [7].

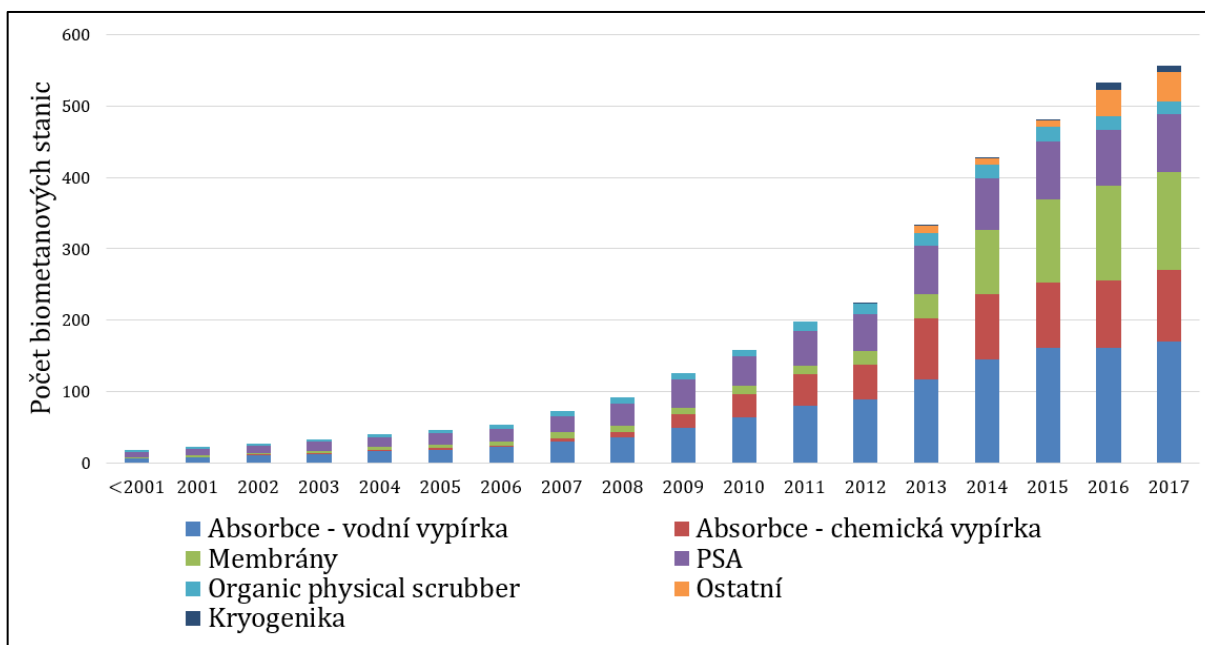
Látka	Aerobní digesce	Skládkový plyn	Zemní plyn
CH ₄ (mol %)	50-80	35-65	90-95
CO ₂ (mol %)	30-50	15-50	0,2-2
O ₂ (mol %)	0-1	0-10	Stopové množství
Voda (mol %)	5-10	5-10	
N ₂ (mol %)	0-1	5-40	0 – 0,5
H ₂ S (mg/m ³)	100-10 000	0-1000	Stopové množství
Amoniak (mg/m ³)	0-100	0-5	Není
Výhřevnost (MJ/Nm ³)	24	16	36

Tabulka 1: Složení a výhřevnost bioplynu a zemního plynu [13], [8]

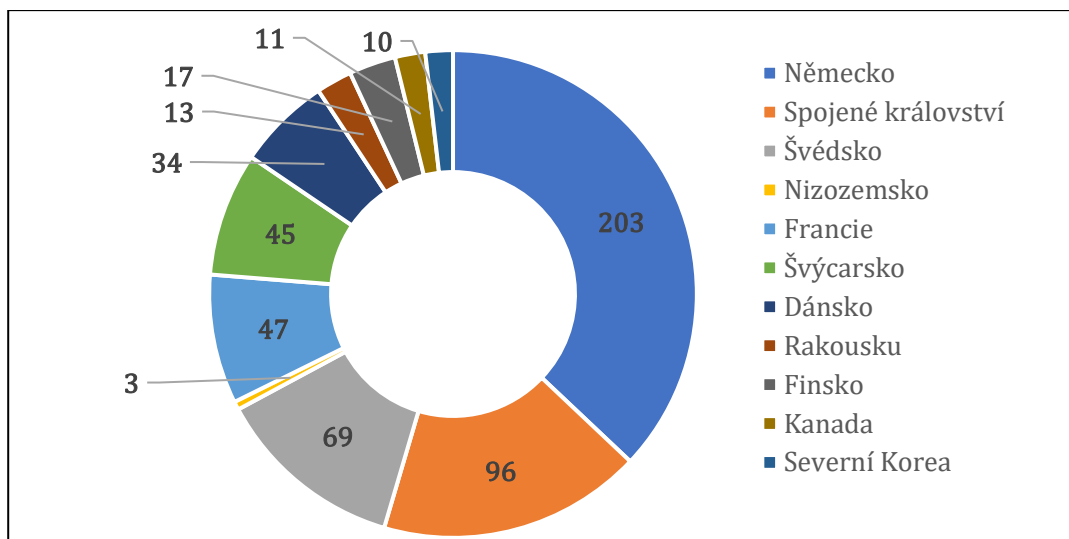
Voda je přítomná po celou dobu fermentace v digestoru a odpařuje se do bioplynu a její koncentrace v bioplynu závisí na vnitřní teplotě a tlaku, respektive na maximálním možném nasycení vzduchu vodními parami. Podobně jako CO₂, má voda také špatný vliv na výhřevnost a zvyšuje riziko koroze částí přístroje. Ačkoliv ji lze z bioplynu poměrně snadno odstranit, tak se nelze od jejího vlivu zcela odprostit, protože při spalování biometanu vzniká voda (pára) jako vedlejší produkt [8], [7]. Bioplyn však může obsahovat i jiné sloučeniny, především sloučeniny síry, jejímž největším zástupcem je sirovodík (sulfan). Tyto sloučeniny vznikají působením bakterií, které mají schopnost redukovat sírany přítomné v biomase, namísto metanu produkují sulfan. Obvykle velmi záleží na vstupní surovině fermentoru, například odpady z papírenského průmyslu jsou bohaté na sulfidy, které mohou být prekurzory vzniku právě sulfanu. Přítomnost H₂SO₄ v plynu způsobuje problémy s korozí v potrubní síti, v zásobnících a zejména ohrožuje životnost komponent spalovacích motorů a kogeneračních jednotek [14], [7]. Kyslík ani dusík nevznikají fermentací biomasy, ale většinou se do bioplynu dostávají z okolního prostředí. Do fermentoru se vzduch se ovšem může přidávat cíleně, a to pro snížení obsahu sirovodíku. Kyslík se ve výstupním plynu vyskytuje ve velmi malém množství, protože je spotřebován bakteriemi v digestoru, na rozdíl od dusíku, který své množství nemění. Množství dusíku může tedy být dobrým ukazatelem při řešení problémů s netěsností fermentoru [8] [7].

4. Biometan

Úprava bioplynu na biometan spočívá v odstranění všech složek bioplynu, především oxidu uhličitého, který je ve směsi zastoupen přibližně 40 %. Požadovaná čistota biometanu určeného k dodávání do sítě je minimálně 95 % (ISO 65 6514 nebo dle Vyhlášky č. 459/2012 Sb.), ale může se lišit podle požadavků každé země [15]. Konkrétní hodnoty se však mohou lišit podle typu norem, které jsou platné pro konkrétní zemi. K výrobě biometanu je potřeba směs vyčistit na požadovanou hodnotou a v současné tuto úlohu plní několik technologií, jsou jimi adsorpční technologie (PSA – *Pressure swing adsorption*), vysokotlaká vodní vypírka, chemická vypírka, kryogenní separace a v současné době hlavně membránové technologie. Každá z uvedených technologií má v průmyslové praxi svojí roli, ale největší rozmach za poslední dobu zažily membránové technologie. Výzkum agentury IEA (viz obrázek 3) dobře ukazuje vývoj technologií v 11 zemích k zušlechťování bioplynu za poslední roky. Je dobře vidět prudký rozvoj membránových technologií. Na obrázku 4 je zjevné, že hlavním lídrem ve výrobě biometanu v Evropě je Německo, kde vůdčí roli hraje použití vodní vypírky, ve Francii a Spojeném království jsou dominantní naopak membránové technologie. V poslední době se také zvyšuje uplatnění tzv. biologických metod [16].



Obrázek 3: Zastoupení jednotlivých technologií zušlechťování bioplynu v Evropě [17]



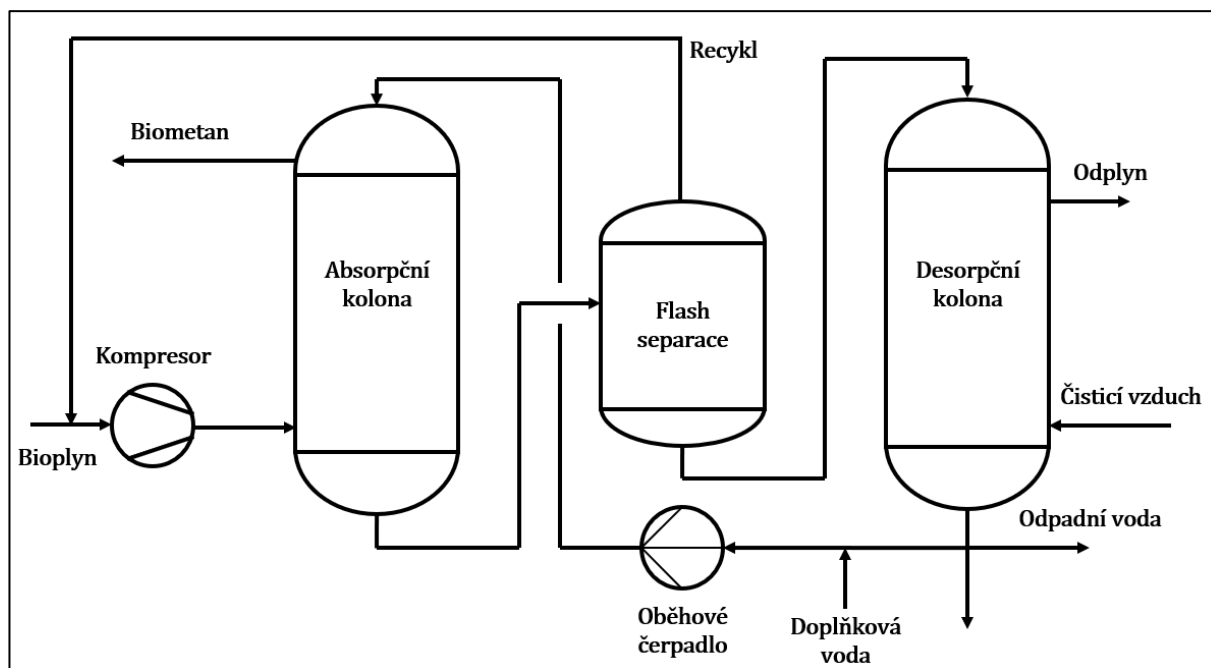
Obrázek 4: Počet biometanových stanic ve vybraných zemích [17]

5. Metody zušlechťování bioplynu

K výrobě biometanu z bioplynu se v 99 % používá konvenčních metod, které zde budou popsány. Vedle nich existují i další metody jako jsou metody biologické apod., kterým v této kapitole nebude věnována pozornost.

5.1. Vodní vypírka

Metoda vodní vypírky (anglicky jako *water scrubbing*) je v současné době nejpoužívanější metodou. Jedná se o čistě fyzikální proces fungující na principu absorpce, kdy se jeden plyn ve vodě rozpouští ochotněji než druhý [18]. Při teplotě 25 °C je rozpustnost oxidu uhličitého přibližně 26x vyšší než u metanu. Stejně dobře se ve vodě rozpouští sulfan a ostatní sloučeniny síry. Regenerace vody se provádí buď změnou tlaku nebo vystavení roztoku do kontaktu se vzduchem, kdy se absorbované látky opět uvolňují. Koncepce celé technologie je naznačena na obrázku 5. Absorpce CO₂ probíhá většinou v rozmezí tlaků od 6 do 10 bar. Hlavní část této technologie tvoří tzv. absorpční kolona (válcový reaktor), která je pro zintenzivnění přenosu hmoty vyplněna porézním materiálem. Konfigurace proudění je ve většině případů jako protiproudé, aby se co nejlépe využil rozdíl v koncentracích, hnací síly celého procesu. Bioplyn vstupuje do kolony ze spodní části a vystupuje z části vrchní. Absorpční roztok proudí opačným směrem. Z pohledu hospodaření s vodou existují dva hlavní typy vodní vypírky. V prvním případě se jedná regenerační vypírku, kdy se nasycená voda vystavuje nižšímu tlaku a proudů vzduchu, pohlcené plyny se tak zpět uvolňují a voda se znovu používá. V druhém případě voda není regenerována a odchází z celého procesu. Průtočná absorpce má mnohem vyšší nároky na spotřebu vody, ale v případě, kdy je možné použít např. vyčištěnou odpadní vodu, výrazně se sníží provozní náklady spojené s přítomností desorpční kolony [16]. Výraznou nevýhodou je nemožnost vyčištění bioplynu od nečistot jako jsou kyslík a dusík, které se ve vyčištěném plynu nachází s koncentrací od 0,5 do 1 %. Celková čistota biometanu se pak obvykle pohybuje nad hranicí 96 % [19]. Maximální ztráty metanu se pak pohybují do 5 %. Po opuštění absorpční kolony, kde přišel plyn do kontaktu s vodou je ovšem nevyhnutelné zařadit sušení, které se dá realizovat například silným stlačením plynu, kdy se téměř všechna vodní pára separuje kondenzací. Pozornost při provozování vodní vypírky musí být také věnována riziku koroze, kvůli nízkému pH vody [20]. Měrná cena se podle literatury pohybuje v mezích mezi 0,2 až 0,3 kWh_{el}/mN³.



Obrázek 5: Vodní vypírka CO₂

5.2. Chemická vypírka

Plyny obsažené v bioplynu se nemusí na roztok vázat pouze na základě rozpustnosti jako je tomu u vody, ale roztoky jako jsou směsi na základě aminu jsou schopny na sebe plyny vázat chemickou vazbou. Největší zastoupení mají roztoky monoethanolamin (MEA), dietanolaminu (DEA) nebo metyldietanolu (MDEA). Princip chemicky vypírky je v zásadě stejný jako u vodní vypírky s rozdílem, že absorpční kolonu není nutné provozovat při vysokých tlacích, postačuje pouze tlak pro překonání tlakové ztráty kolony. Zásadní výhodou oproti vodní vypírce je menší energetická náročnost procesu, pohybující se od 0,06 do 0,17 kWh_{el}/mN³ [8]. K celkové spotřebě energie je ale nutné započítat i tepelnou energii nutnou pro desorpci roztoku, která se pohybuje rozsahu od 0,4 do 0,8 kWh_{th}/mN³ [8]. Výhodou chemické vypírky může být menší ztráta metanu, která v některých případech může být menší než 1 % [20], [21]. Na druhou stranu se ale jedná o proces, kdy materiál přichází do styku s toxickými a korozně agresivními látkami.

5.3. Kryogenní separace

Čištění bioplynu kryogenní separací využívá různé teploty varu plynů. Metan kondenzuje při teplotě -161 °C, oxid uhličitý při teplotě daleko vyšší, při -78,48 °C. Pro takový způsob čištění není nutné zařazovat předčištění na odstranění sulfanu a vody, protože obě složky kondenzují při daleko vyšších teplotách, přibližně 6 °C. Pro separaci oxidu uhličitého se

většinou nedosahuje teploty $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, ale za zvýšení tlaku na cca 20 bar, se odstraňuje při teplotě $-59\text{ }^{\circ}\text{C}$ [8]. Jiný zdroj popisuje kryogenní separaci v několika krocích :

1. Odstranění sulfanu, vodní vlhkosti a siloxanů.
2. Předčištěný plyn je stlačen na 1000 kPa a v chladiči ochlazen na $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$.
3. Plyn je dále zchlazen na teplotu $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ a dochází ke zkapalnění CO_2 .
4. Další zchlazení na $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ a zbytek CO_2 přechází do pevného skupenství.

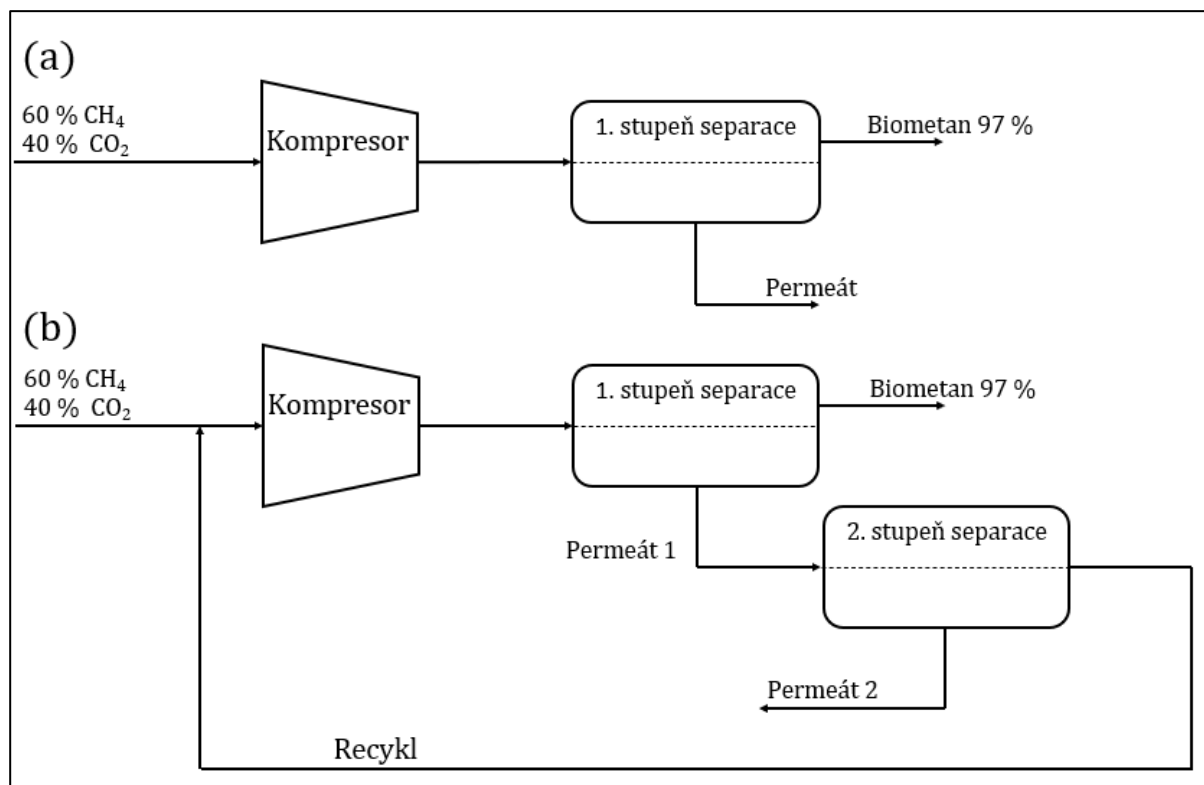
Kryogenní separace zatím nenalézá zdaleka takové uplatnění jako ostatní metody, ale za poslední roky začíná více uplatňovat. Velikou výhodou této metody je produkce čistého oxidu uhličitého, který může být použitý pro další potřeby. Samotná produkce zkapalněného biometanu (LBM) je výhodou [16].

5.4. Membránová separace

Princip membránové separace je založen na rozdílné propustnosti různých látek obsažených v kapalném nebo plynném roztoku membránou. Rozdílná propustnost je dána velikostí a tvarem molekul, tak i velikostí pórů membrány. V některých situacích závisí i na velikosti náboje, rozdílu elektrického potenciálu nebo smáčivosti povrchů [18].

V případě separace směsi metanu a oxidu uhličitého, je metan retentátem, tedy složkou s nižší propustností, která zůstává na vyšším tlaku, zatímco oxid uhličitý prochází membránou ve větším množství, ale i tak jeho část zůstává v retentátu, stejně tak jako část metanu je propuštěna do permeátu [22]. Ostatní nečistoty jako jsou zmíněný sulfan, siloxany a další látky, jsou též separovatelné, ale z důvodu, aby nezanášely membránu, se doporučuje jejich odloučení ještě před vstupem do membránového modulu. Některé membrány jsou dobře propustné i pro dusík, ale kyslík se většinou účinně separovat nedá [8].

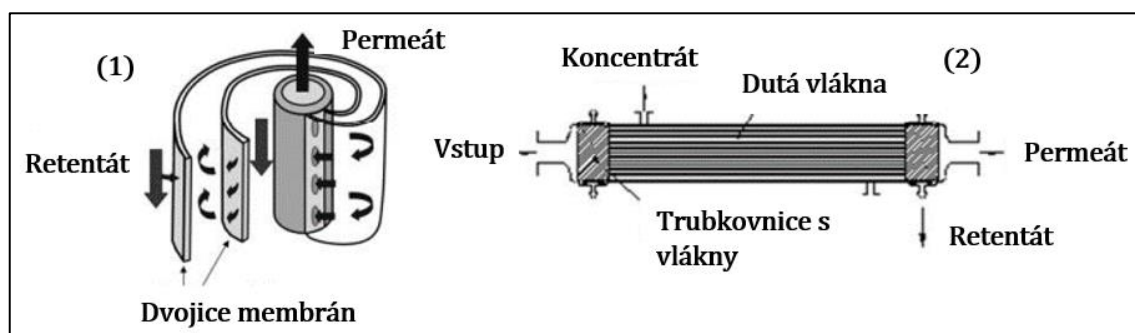
Technologie se vyskytuje v mnoha uspořádáních, přičemž základní je jednostupňová, kdy k separaci dochází pouze na jednom modulu. Pro dosažení vyšší čistoty metanu, ale i vyšší výtěžnosti, se často používá víceúrovňové uspořádání, které se dále rozdělí na sériové nebo paralelní s vnitřní recirkulací. I zde je snaha najít co nejvýhodnější poměr mezi čistotou a výtěžností, případně energetickou náročností [22]. Schematicky je proces separace naznačen na obrázku 6.



Obrázek 6: Schéma membránové separace
(a) jednostupňová separace, (b) dvoustupňová separace [23]

K dosažení dobrého poměru mezi výtěžností a čistotou metanu je pro většinu membrán nutné dosažení poměrně vysokého tlaku. Pracovní tlak se pohybuje v rozmezí od 7 do 20 bar. Energetické náklady se pak pohybují od 0,18 do 0,35 kWh_{el}/mN³, přičemž právě u nových technologií je některými výrobci garantována spotřeba nižší než 0,2 kWh_{el}/mN³. V současné době se membrány vyrábějí hlavně z polymerních materiálů. Velmi dobré separační vlastnosti ukázaly membrány z anorganických látek jako jsou keramika, zeolity nebo kovové materiály (na bázi kobaltu, mědi, niklu apod.), ale zejména jejich slabá mechanická odolnost stále znemožňuje jejich uplatnění v praxi. Vysoká křehkost těchto membrán navíc brání výrobě membrán větších rozměrů a jejich výroba je zatím velmi drahá. Velký potenciál se skrývá v chemické i termické stabilitě membrán [19]. Vhodné se naopak ukazuje používat anorganické látky jako aditiva do polymerních membrán a tím zlepšovat jejich vlastnosti, takové membrány mají označení MMM (*Mixed matrix membranes*) [16]. Komerčně používané materiály polymerních membrán jsou pak např. polykarbonáty (PC), celulózové acetáty (CA), polyestery (PE). Pro separaci oxidu uhličitého z bioplynu jsou obzvláště vhodné polyimidy (PI) nebo polyeterimidy (PEI), které se vyznačují i poměrně zvládnutelnou výrobou.

Základní stavební jednotkou membránové separace je tzv. membránový modul. V současné době jsou známy čtyři základní typy, plochý deskový modul (anglicky *Flat plate*), modul spirálově vinutý (anglicky *Spiral wound*), dále pak modul s dutými vlákny (anglicky *Hollow Fiber*) nebo trubkový modul (anglicky *Tubular*). Na obrázku 7 jsou znázorněny v dnešní době dva nejpoužívanější moduly, kterými jsou modul s dutými vlákny a spirálově vinutý [18]. Tyto dva moduly jsou vhodné pro polymerní materiály, které umožňují flexibilní tvarování a tím i dosažení velké kontaktní plochy vztahované na objem celého modulu, u spirálově vinutého modulu až $1\ 000\ \text{m}^2/\text{m}^3$ a u modulu s dutými vlákny do $10\ 000\ \text{m}^2/\text{m}^3$. Membrány se také ještě rozdělují podle velikosti pórů podél tloušťky vrstvy. Pokud mají póry stále stejnou velikost, membrána se nazývá symetrická, pokud se však velikost pórů mění, nazývá se asymetrická. Asymetrické membrány se dnes používají nejčastěji, protože se při průchodu molekul membránou uplatňuje efekt molekulového síta a tím se celková selektivita zvyšuje [22]. Dnes se jako nejefektivnější uspořádání pro zušlechťování bioplynu považuje modul s dutými vlákny vyrobenými z polyimidu nebo polysulfanu [24].



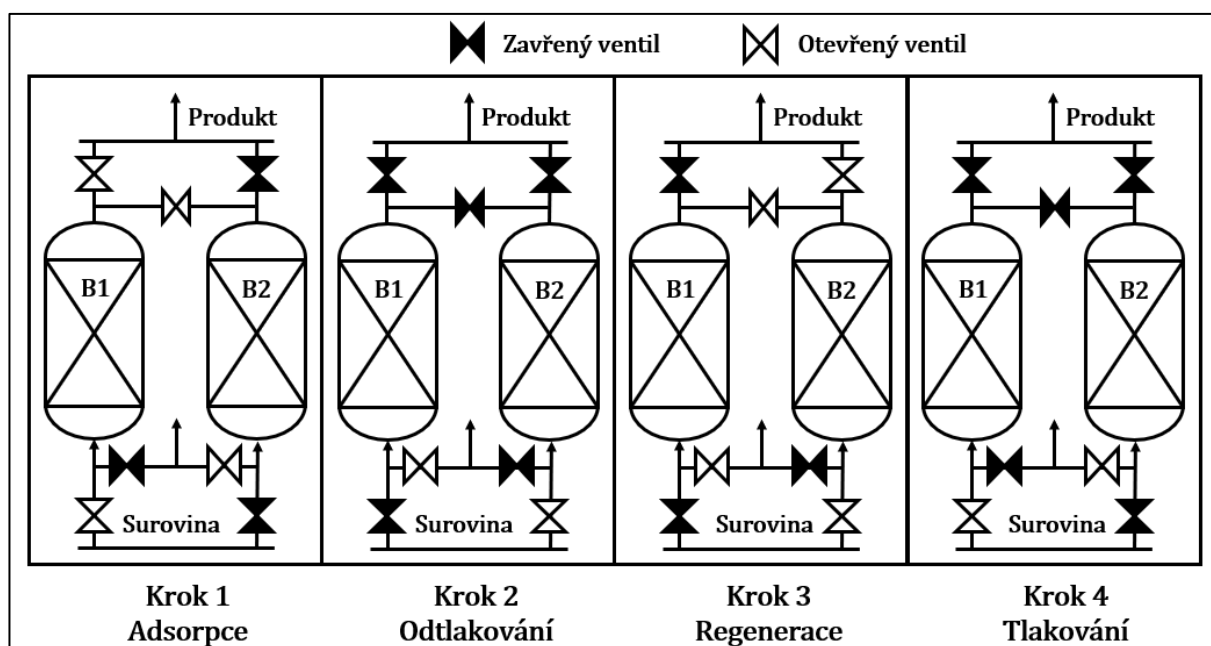
Obrázek 7: Typy membránových modulů, 1 – spirálově vinutý ; 2 – modul s dutými vlákny [18]

5.5. Adsorpce metodou střídání tlaků – PSA (*Pressure swing adsorption*)

Technologie čištění bioplynu pomocí adsorpce na pevný povrch jiné látky je založena na rozdílném množství zachyceného plynu při průchodu porézní vrstvou adsorbentu, pevné látky s vysokým specifickým povrchem, který může dosahovat až stovek m^2 na gram adsorbentu [18]. Čištění bioplynu na základě tohoto mechanismu, využívá možnosti zachycení (adsorpce) za vysoké tlaku (3 až 10 bar) oxidu uhličitého, který je možné z adsorbentu opět uvolnit (desorbovat) za tlaku nižšího, který bývá roven přibližně 0,1 bar. Pro jiné látky ale může být použit i atmosférický tlak. Celý proces separace je realizován v několika krocích, které jsou uspořádány v tzv. PSA cyklu (*Pressure swing adsorption*). Tato metoda byla poprvé uvedena Charlesem Skastromem (od něj Skastromův cyklus) v roce

1958 a od té doby se používá pro separaci různých plynů, z počátku hlavně ale vzduchu [25]. Základní cyklus má následující uspořádání [25] [22]:

1. **Adsorpce:** Směs plynů vstupuje za vysokého tlaku (3 až 8 bar) do spodní části základní jednotky PSA, kterou je adsorpční kolona, a preferenčně zachytávaný CO₂ se přichytává k adsorbentu. Z horní části kolony pak vystupuje téměř čistý plyn a proces trvá do té doby, než je kolona zcela zahlcena oxidem uhličitým, nebo než dojde k tzv. průrazu kolony, kdy je na výstupu z kolony koncentrací vyšší než požadovaná hodnota (např. 3 %).
2. **Odtlakování:** Kolona je již zcela zahlcena a tlak je uvolněn na desorpční tlak, kdy se uvolní velké množství CO₂, které je odváděno do okolí nebo se jímá za jiným účelem.
3. **Regenerace a čištění:** Kolona, která je za nízkého tlaku zaplněna především oxidem uhličitým je čištěna proudem produktu (téměř čistým metanem), aby byla připravena pro zopakování celého cyklu. Ačkoliv je koncentrace metanu v koloně po odtlakování malá, tak určitá jeho část je odváděna odpadním proudem.
4. **Natlakování:** Aby se mohl celý cyklus znovu opakovat, musí být při stejných podmínkách jako na začátku, proto kolona nejdříve natlakovaná vstupní surovinou.



Obrázek 8: Základní uspořádání PSA cyklu

Proces jedné kolony je tedy periodický a nelze ji provozovat s kontinuálním průtokem suroviny. PSA cyklus je proto složen minimálně ze dvou kolon, které s v jednotlivých krocích střídají. Jsou systémy, kdy se vyskytuje více kolon, šest a více, kdy je možné dosáhnout téměř plynulého průtoku produktu, protože v každé chvíli je alespoň jedna kolona ve fázi adsorpce.

Skutečné cykly, které trvají většinou do 5 minut [26], jsou také doplněny o mezikroky, kdy dochází k přepouštění tlaku mezi jednotlivými kolonami s cílem dosažení co největší úspory energie a co nejmenších ztrát cenného metanu. Samotný proces adsorpce je doprovázen uvolňováním tepla v koloně a tím dochází k postupnému navyšování teploty. S ohledem na povahu adsorbentů není většinou dostačující odtlakování na atmosférický tlak, a tak se používají tlakové vývěvy, které dosahují tlaku až 0,1 bar, tak je umožněna efektivní desorpce kolony. Energetická náročnost se může u nových technologií pohybovat od 0,16 do kWh_{el}/m_N³, v závislosti na typu adsorbentu a požadované čistoty. Dřívější systémy měly nevýhodou v poměrně veliké ztrátě metanu, která byla až 6 %. Dnes však někteří výrobci garantují čistotu 97,5 až 98,5 % se ztrátou pouze 2,5 %. Vzhledem k tomu, že některé plyny, jako je například sulfan nebo vodní pára, se nenávratně zachytávají na většině dostupných adsorbentů, tak se před samotným čištěním vyžaduje zařazení předčištění pro jejich odstranění [8].

6. Porovnání metod k zušlechťování bioplynu

V současné době používá většina zušlechťovacích bioplynových stanic technologii vodní vypírky. Za poslední roky zažívají velký rozmach především membránové technologie, které jsou stále více zdokonalovány především díky vývoji nových polymerních materiálů a jejich spojování s anorganickými materiály, kde velký potenciál má hlavně použítá tzv. MOF materiálů (*Metalic organic frame*). Membránové technologie mají velikou výhodu především ve své jednoduchosti a oproti chemické i vodní vypírce neprodukuje žádný odpad. Zároveň se jedná o suchou metodu, která je provozně daleko jednodušší. I zástavbové rozměry jsou celkem malé v porovnání s mokřými metodami. Na druhou stranu se hodí spíše pro menší produkce s výrobou biometanu do 300 Nm³/h [27]. Jako velká výhoda se uvádí možnost velké flexibility poměru čistoty a výtěžnosti podle konkrétních požadavků. Nevýhodou stále ale pořád zůstává poměrně vysoká cena membrán, které se musí pravidelně měnit. K životnosti membrán dále neblaze přispívají nečistoty jako hlavně sulfan, který se musí před vstupem do membránového modulu separovat, nutnost předčištění je tedy další nevýhodou. S touto nevýhodou se ale potýká i technologie PSA, kde je nutné bioplyn nejdříve vyčistit od sulfanu, ale i vlhkosti, která také nenávratně zanáší adsorbent. I tato metoda je poměrně jednoduchá a lze dosáhnout čistoty metanu až 99 %, a to za stále přijatelných provozních nákladů. Oproti membránové technologii pracuje PSA při nižším tlaku, přibližně při 7 bar oproti klidně až 20 bar u membrán a stále je obecně více selektivní [25]. Za poslední roky se ale tento rozdíl stále zmenšuje. Stejně jako membrány může být PSA dobrým a praktickým řešením pro menší produkce. Mokré metody jako jsou vodní vypírka a chemický vypírka jsou výhodně především ve chvíli, kdy požadovaná výroba biometanu přesahuje hranici 500 Nm³/h. U vodní vypírky je ale nutné počítat s poměrně vysokými investičními náklady, kvůli komplexnosti celé technologie. Vyšší provozní náklady, kvůli případné regeneraci, je třeba brát taky v úvahu. Aminová vypírka má mnohem vyšší (přibližně 5x) absorpční kapacitu CO₂ než voda, tím se snižuje množství potřebného rozpouštědla, tím tedy i provozní náklady na energii pro průtok. Celkově tedy snižuje i velikost celé technologie a tím jsou investiční náklady nižší. Na druhou stranu, oproti vodní vypírce, je nutné použít předčištění pro odstranění sulfanu, který nenávratně zůstává v rozpouštědle, které je stále mnohem dražší než voda u vodní vypírky. Oproti vodní vypírce je potřeba vynaložit mnohem více energie na regeneraci roztoku, kdy je potřeba nasycený roztok ohřívat na teplotu 80 °C. Oproti chemické vypírce nemá vodní vypírka ani vypírka na

bázi organických rozpouštědel zvláštní požadavky na korozní odolnost všech materiálů. Chemická vypírka však umožňuje použití velmi selektivních rozpouštědel, které zaručují finální čistotu metanu až 99 % se ztrátami pouze přibližně 0,1 %. I tato metoda je vhodná pro vyšší produkci biometanu. Největší nevýhodou stále však zůstává toxicita použitých rozpouštědel a jejich korozní agresivita, kvůli tomu se jedná o provozně nejnáročnější a nejkompexnější metodu, díky které je ale možné dosáhnout velmi vysoké čistoty i výtěžnosti metanu [21], [28]. Kryogenní separace nalézá stále malé uplatnění, ale nabízí jedná se o silně selektivní technologii, která nabízí dobrý poměr mezi výtěžností a čistotou metanu, s chemickou vypírkou se však srovnávat nedá. Nevýhodou je poměrně velká složitost technologie, která s sebou nese i veliké pořizovací náklady. Výroba zkapalněného metanu (LBM) je však velmi atraktivní, pokud zkapalněný metan má být cílovým produktem [22]. Přehledné porovnání metod je v tabulce 2.

	Vodní vypírka	Vypírka s organickými rozpouštědly	Chemická vypírka	PSA	Membrány
Investiční náklady (EUR/ Nm³/h) [28]					
Do 100 Nm ³ /h	10 100	9 500	9 500	10 500	7 500
Do 300 Nm ³ /h	3 500	3 500	3 500	3 800	3 500
Provozní náklady (EUR/ Nm³/h) [28]					
Do 100 Nm ³ /h	14	13,8	14,4	12,8	12,5
Do 300 Nm ³ /h	9,1	9	11,2	9,2	7,5
Spotřeba el. energie (kWh/ Nm³) [8]					
	0,2-0,3	0,2-0,3	0,06-0,17	0,16-0,3	0,18-0,3
Pracovní podmínky [22]					
Tlak (bar)	6-10	4-7	1	4-8	20-36

Tabulka 2: Porovnání běžně používaných technologií pro zušlechťování bioplynu

7. Hybridní technologie membrána adsorpce pro zušlechťení metanu

Některé experimenty se zabývaly možnostmi kombinace membránové separace s chemickou vypírkou [19]. Konfigurace experimentu spočívala v zařazení membránového modulu před technologií chemické vypírky a ukázalo se, že když se uvažuje přítomnost sulfanu, tak hybridní technologie přináší úsporu celkových nákladů, a to vlivem nižšího průtoku absorpčního roztoku, protože do vypírky plyn vstupoval již vyčištěný od CO₂ ze 78 %.

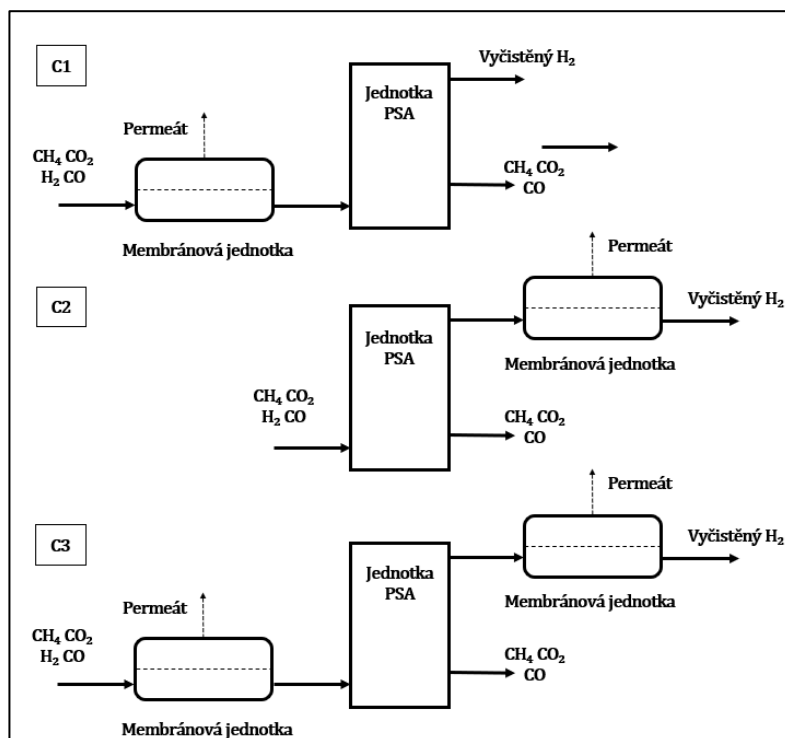
Kombinaci membrán a TSA (*Temperature Swing Adsorption*) cyklu zkoušeli autoři Shao (2012). Experiment byl založen na počítačové simulaci procesu, ve kterém byla směs bioplynu (60 % CH₄ a 40 % CO₂) čištěna nejdříve na TSA a následně byla dočištěna na dvou stupňové membránové jednotce za účelem dosažení kvality biometanu k jeho dávkování do potrubní sítě a čistoty CO₂ 99 %. Autoři matematický model řešili za pomoci softwaru MS Excel metodou konečných prvků a došli k závěru, že k dosažení výroby metanu z bioplynu (200 Nm³/h) je zapotřebí měrná energie 1,69 MJ/kg CH₄, svoje výsledky však s jinou metodou (např. samostatné TSA nebo membrány) neporovnávají [29].

V rámci literární rešerše nebyli nalezeny žádné studie, které by se kombinací PSA a membránové separace zabývali, nebo by se o ní zmiňovali jako o potenciálně efektivního přístupu. Některé současné studie se zmiňují o hybridních metodách [16]. Například kombinací membrán a vodní vypírky nebylo dosaženo žádných úspor, naopak se takové řešení ukázalo jako nevýhodné [30]. Kombinace membrán a kryogenní separace se naopak ukázala jako výhodnější, a to až od 15 % [31].

Autoři Nikolic (2015) a Eseteves (2002) se podobně jako jiní zabývali možnostmi propojení obou technologie, ne ovšem k výrobě biometanu, ale k produkci vodíku z odpadního plynu parního reformingu, který je složen z vodíku (75,5 %), oxidu uhelnatého (4 %), metanu (3,5 %) a oxidu uhličitého (17 %) a s průtokem 2,5 nL/h [32], [33]. Autoři porovnávali různé konfigurace technologie s použitím samostatného PSA, a to pro různou škálu parametrů, především pro různé nastavení tlaků, průtoků a délky časových kroků PSA. Jako komparativní model uvažovali zapojení membrán před PSA (varianta C1), dále zapojení na výstup z PSA (varianta C2) a v posledním případě se pokusili umístit membrány jak na vstup, tak na výstup z membrány (varianta C3). Schematicky jsou všechny varianty naznačeny na obrázku 9. Jako adsorbent autoři uvažují zeolit 5A, který se pro účely čištění vodíku běžně používá. Rozsah tlaků na vstupu uvažují 5 až 30 bar.

Pro zjednodušené modelování PSA autoři předpokládají izotermické podmínky, chování ideálního plynu a zanedbatelnou tlakovou ztrátu. Jako ideálně cíle si autoři stanovují zvýšení čistoty produktu a výtěžnosti, zvýšení produktivity adsorbentu (tj. zpracování většího množství plynu na kilogram adsorbentu) a v neposlední řadě i snížení investičních nákladů, a to snížením velikosti kolony nebo snížením počtu kolon. Z celého experimentu plynou následující závěry:

Ukázalo se, že není vhodné uvažovat stejný tlak na vstupu do kolony jako je tlak retentátu. Pro nejefektivnější funkci PSA se je vhodné membránovou separaci provozovat při takových podmínkách, aby v retentátu byla co největší koncentrace CO_2 a minimální koncentrace. Použitím hybridního systému a vhodných podmínek je možné dosáhnout navýšení výtěžnosti vodíku o 2 %, snížení velikosti kolony o 46 % a zvýšení produktivity adsorbentu o 184 %. Tohoto zlepšení bylo dosaženo s variantou, kdy se část plynu po vyrovnání tlaku mezi kolonami použila k vyčištění jiné kolony. Tím se produkt v koloně uchová v co největším množství. Celý krok ale nesmí trvat dlouhou dobu, jinak by se začaly ve velkém množství uvolňovat nežádoucí adsorbované látky a ty by zanesly čišťenou kolonu. Z důvodu nedostatku technicko-ekonomických parametrů procesů autoři neuvádí možné úspory, které by hybridní metoda mohla přinést.



Obrázek 9: Konfigurace technologie membrána-adsorpce podle autora Nikolić (2015)

8. Cíle práce

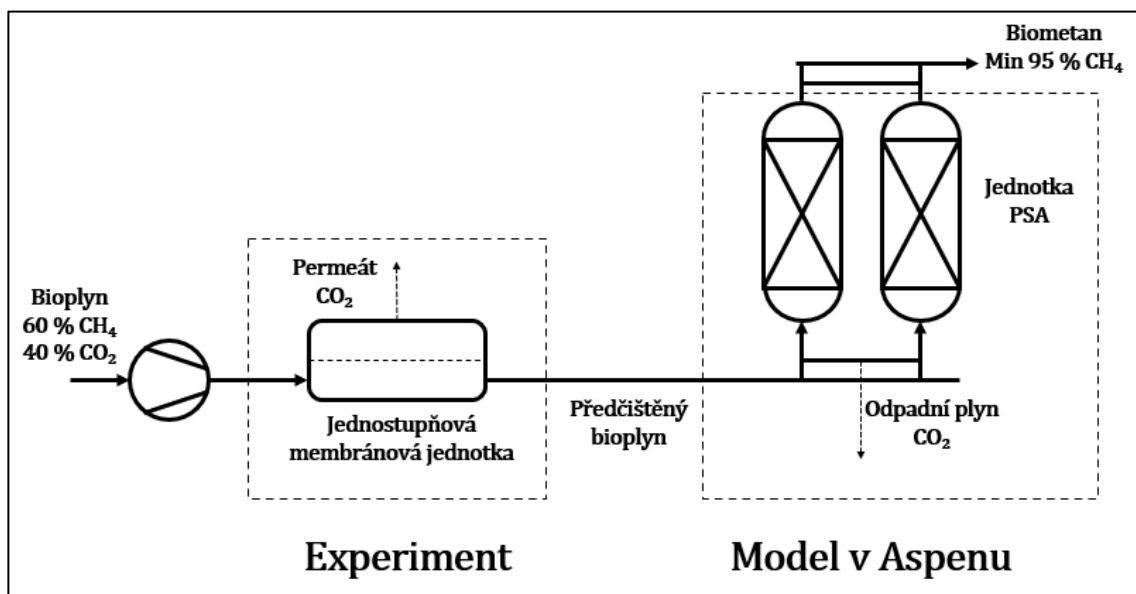
Cílem práce je navrhnout hybridní technologii membrána-adsorpce pro zušlechťování bioplynu a posoudit její účinnost. Pro ověření základní parametrů použité membrány bude proveden laboratorní experiment a proces adsorpce bude modelován v prostředí programu Aspen Adsorption. Jednotlivé úkoly lze shrnout do těchto bodů:

1. Provést laboratorní měření účinnosti separaci CO₂ z bioplynu na membráně s dutými vlákny.
2. V prostředí programu Aspen Adsorption sestavit vlastní model pro čištění bioplynu metodou adsorpce.
3. Provést simulaci adsorpce pro variantu s předčištěním na membráně (hybridní zapojení) a pro samotnou adsorpci, následně zhodnotit účinnost hybridní metody.

9. Popis technologie membrána-adsorpce

Technologie membrána adsorpce je založena na jednoduchém propojení obou metod v konfiguraci, která je znázorněna na obrázku 10. Bioplyn, zbavený vody, sulfanu a jiných nečistot, v této práci reprezentovaný binární směsí $\text{CH}_4 : \text{CO}_2$ (60 : 40 mol %), nejdříve vstupuje do membránové jednotky, kde část CO_2 přejde do permeátu a zakoncentrováný proud retentátu bude vstupovat za daného tlaku na jednotku PSA, kde bude dočištěn s cílem dosažení koncentrace CH_4 minimálně 97 %.

Účinnost membránové separace bude laboratorně změřena a druhá část, záchyt v jednotce PSA, bude simulována v programu Aspen Adsorption.



Obrázek 10: Konfigurace technologie membrána-adsorpce

10. Experimentální analýza membránové separace metanu z bioplynu

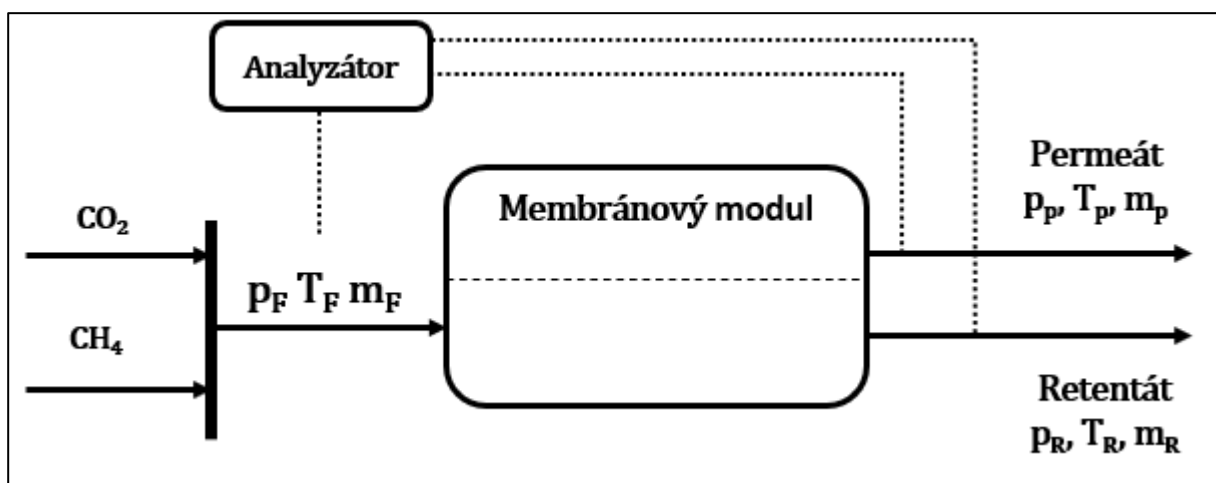
10.1. Popis membránové separace

Experiment separování binární směsi CO_2 a CH_4 byl proveden na laboratorní membránové jednotce Ralex GSU-LAB-200 a výsledky byly zpracovány a vyhodnoceny pro určení základních parametrů jako permeabilita a selektivita za použití softwarů MS Excel a Matlab, které budou popsány dále. Měření bylo provedeno pro čisté složky zvlášť a následně pro směs obou plynů.

10.2. Laboratorní zařízení

Celé měření bylo realizováno na laboratorní membránové jednotce Ralex GSU-LAB-200 s vyměnitelným modulem v laboratoři Ústavu procesní techniky FS ČVUT. Základní rozsah tlaku permeátu je od 0 do 10 bar. Jednotka je dále vybavena regulací teploty, volitelné až do teploty $60\text{ }^\circ\text{C}$. Základní měřené hodnoty jsou teplota, tlak a hmotnostní průtok směsi a jednotlivých složek pro každý proud, kterými jsou vstupní proud, permeát a retentát.

Na obrázku 11 je naznačeno základní schéma experimentální jednotky. Zařízení je dále vybaveno teplotně-hmotnostním regulátorem plynů Bronkhorst Coriolis, plováчковým průtokoměrem analyzátor plynů EMERSON. Všechny proudy, respektive jejich hadice jsou vybaveny uzavíracími manuálními kohouty. Samotný modul je zakryt nerezovou trubkou, umístěn v termostatickém boxu jednotky a vybaven přípojovacími přírubami. Veškeré uživatelské nastavení se určuje na PLC dotykovém displeji, kde je možné sledovat i průběh samotného měření a průběžné výsledky, které je možné odečítat z displeje manuálně nebo nahrát na přenosný USB disk.



Obrázek 11: Schéma měření na membránovém modulu

Výrobce uvádí, že pokud jsou dodrženy požadované podmínky, maximální odchylka od požadovaných hodnot při ustáleném stavu je 1 %.

Membránová separační jednotka je určena pro suché plyny a jejich směsi. Výrobce dále uvádí základní omezení, kterými jsou především průtoky a rozsah pracovního tlaku. Pro čisté složky CH₄ a CO₂ je maximální možný průtok 150 a 132 nL/h.

10.3. Membránový modul

Pro experiment byl použit membránový modul s dutými vlákny, vyvinutý českou společností Mebmbrian, s označením P2-1.2. Je vyrobený ze směsi polyetherimidu a polyimidu. Svazek, který obsahuje celkem 2900 vláken s průměrem 0,3 mm a tloušťkou stěny 0,06 mm, je uložen v modulu a přilepen epoxidovou pryskyřicí. Tělo modulu je vyrobeno z PVC a přípojovací místa jsou z nerezové oceli. Připojení retentátu a permeátu je řešeno ocelovými přírubami. Stavební délka celého modulu je 400 mm, přičemž délka svazku vláken je 300 mm. Rozsah dovolených tlaků a teplot je výrobcem určen mezi 0 až 60 °C a mezi 0 až 10 bar.

10.4. Modelový plyn a podmínky měření

Jako náhrada skutečného bioplynu byla použita směs CH₄ : CO₂ (60 : 40 mol %), přítomnost všech ostatních, většinou minoritních látek s obsahem maximálně do 1 %, byla zanedbána. Oba použité plyny mají výrobcem garantovanou čistotu 99,999 %. Obě měření byla provedena v maximálním možném rozsahu tlaků, pro směs 0 až 10 barů a pro čistý CO₂, vzhledem k jeho vysoké propustnosti do maximálního možné tlaku 2 barů. Teplota směsi plynů byla pro všechny případy 22,2 ± 0,1 °C. Data byla naměřena pro průtoky 50, 100, 150 a 200 nL/h. Pro čistý CH₄ byl nastaven průtok 60 a 120 nL/h, pro CO₂ 40 a 80 nL/h, tak aby průtoky čistých složek hodnotou odpovídali průtoku ve směsi. Pro všechny tyto průtoky byly naměřeny odpovídající průtoky při různých tlacích na vstupu permeátu a retentátu včetně koncentrací.

10.5. Metodika vyhodnocení

Naměřená data obsahovala údaje o objemové koncentraci na vstupu, hmotnostním průtoku obou plynů, celkovém tlaku a hmotnostním průtoku směsi v permeátu, objemové koncentraci CH₄ v retentátu a celkovém průtoku. Tlak na vstupu byl nastavován a pokládán za rovný tlaku retentátu, jinými slovy se zanedbávala tlaková ztráta mezi nástřikem a retentátem. Z uvedených dat bylo tedy potřeba dopočítat celkové složení retentátu a na

základě znalosti hmotnostního průtoku perméatu podíl jednotlivých složek. Přehled měřených a dopočtených veličin je na v tabulce 3.

Nástřík						
Tlak	Teplota	Koncentrace CH ₄	Koncentrace CO ₂	Průtok	Průtok CH ₄	Průtok CO ₂
p (bar)	T (K)	$C_{CH_4}^F$ (-)	$C_{CO_2}^F$ (-)	F^F (g/h)	$F_{CH_4}^F$ (g/h)	$F_{CO_2}^F$ (g/h)
Zadáno		Zadáno	Zadáno	Zadáno	Měřeno	Měřeno
Permeát						
Tlak	Teplota	Koncentrace CH ₄	Koncentrace CO ₂	Průtok	Průtok CH ₄	Průtok CO ₂
p (bar)	T (K)	$C_{CH_4}^P$ (-)	$C_{CO_2}^P$ (-)	F^P (g/h)	$F_{CH_4}^P$ (g/h)	$F_{CO_2}^P$ (g/h)
Měřeno		Vypočteno	Vypočteno	Měřeno	Vypočteno	Vypočteno
Retentát						
Tlak	Teplota	Koncentrace CH ₄	Koncentrace CO ₂	Průtok	Průtok CH ₄	Průtok CO ₂
p (bar)	T (K)	$C_{CH_4}^R$ (-)	$C_{CO_2}^R$ (-)	F^R (g/h)	$F_{CH_4}^R$ (g/h)	$F_{CO_2}^R$ (g/h)
Měřeno	Měřeno	Měřeno	Vypočteno	Měřeno	Vypočteno	Vypočteno

Tabulka 3: Seznam analyzovaných a dopočtených hodnot z měření membrány

Všechny výpočty předpokládají ideální chování plynu, které je definováno rovnicí 1

$$pV = nRT \quad (1)$$

kde p je tlak, V je objem, n je látkové množství, R je univerzální plynová konstanta a T je teplota. Dále se předpokládá platnost Daltonova zákona (rovnice 2), kdy je tlak směs plynů roven součtu všech parciálních tlaků.

$$p = \sum_{i=1}^n p_i \quad (2)$$

Veličinou, která popisuje propustnost plynu skrze membránu se nazývá permeabilita, definována v rovnici jako molové množství látky procházející za jednotku času membránou, vynásobené tloušťkou membrány a vztážené na jednotku plochy membrány a tlakovou diferencí, která je uvažována jako parciální pro každou složku [19], [34].

$$P_i = \frac{n_i}{S\Delta p_i} W \quad (3)$$

V rovnici je P_i permeabilita, n_i je molární průtok, Δp_i je parciální tlaková diference, S je plocha membrány a W je tloušťka. Permeabilita P_i má v základních jednotkách rozměr

$\text{mol m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$, obvykle však bývá definována v jednotkách *Barrer*. Tato jednotka pojmenována po významném přírodovědci R. M. Barrerovi, který výrazně přispěl k výzkumu oblasti zeolitů a porézních materiálů. 1 Barrer je definován jako centimetr krychlový plynu při standartních podmínkách (0 °C a 101,325 kPa) centimetrem membrány vztažený na jednotku plochu v centimetrech a jednotku tlaku v centimetrech rtuťového sloupce analyzátor plynů EMERSON. Přepočtení mezi základními jednotkami a jednotkou Barrer je uveden v rovnici 4 a 5.

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}}{\text{cm}^2 \text{ s (cmHg)}} = 7,5 \cdot 10^{-18} \frac{\text{m}^3(\text{STP}) \text{ m}}{\text{m}^2 \text{ s Pa}}, \quad (4)$$

nebo

$$1 \text{ Barrer} = 3,345 \cdot 10^{-16} \frac{\text{mol m}}{\text{m}^2 \text{ s Pa}} \quad (5)$$

Literatura dále často pracuje s další veličinou, který se nazývá permeance. Je definována jako molární množství látky za sekundu prošlé jednotkou plochy za rozdíl tlaku. Jednotkou je GPU z anglického *Gas Permeance Unit*.

$$P(\text{GPU}) = \frac{n_i}{S \Delta p_i} = \frac{P_i}{W} \quad (6)$$

Důležitým parametrem kvantifikujícím rozdíl propustností jednotlivých plynů je selektivita. Bývá ve zvyku selektivitu definovat jako podíl permeability propustnějšího plynu k méně propustnému. Při vyhodnocení byl použit vztah 7.

$$\alpha_{\text{CO}_2, \text{CH}_4} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CH}_4}} \quad (7)$$

Množství separované složky, která je produktem, vůči jejímu množství na vstupu do membránového modulu je označován jako výtěžek, anglicky jako *Recovery*. Vzhledem k tomu, že produktem separace CH_4 z bioplynu je právě CH_4 , je výtěžek definován množstvím metanu v retentátu k jeho množství na vstupu do membrány.

$$\text{Rec}_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4}^R}{n_{\text{CH}_4}^F} \quad (8)$$

10.6. Výsledky měření na membránách

Výsledky pro měření čistých složek byly provedeny od rozsahu tlakové difference pro CH₄ od 2 do 9 bar a pro CO₂ od 0 do 2 bar. Pro měření CO₂ nebylo možné tlak více zvyšovat. Pro směs jsou uvedené výsledky v rozsahu tlaku 2 až 10 bar. Při každém nastavení průtoku a tlaku se před odečtením údajů nechala uplynout doba pro ustálení procesních podmínek a analyzovaných dat.

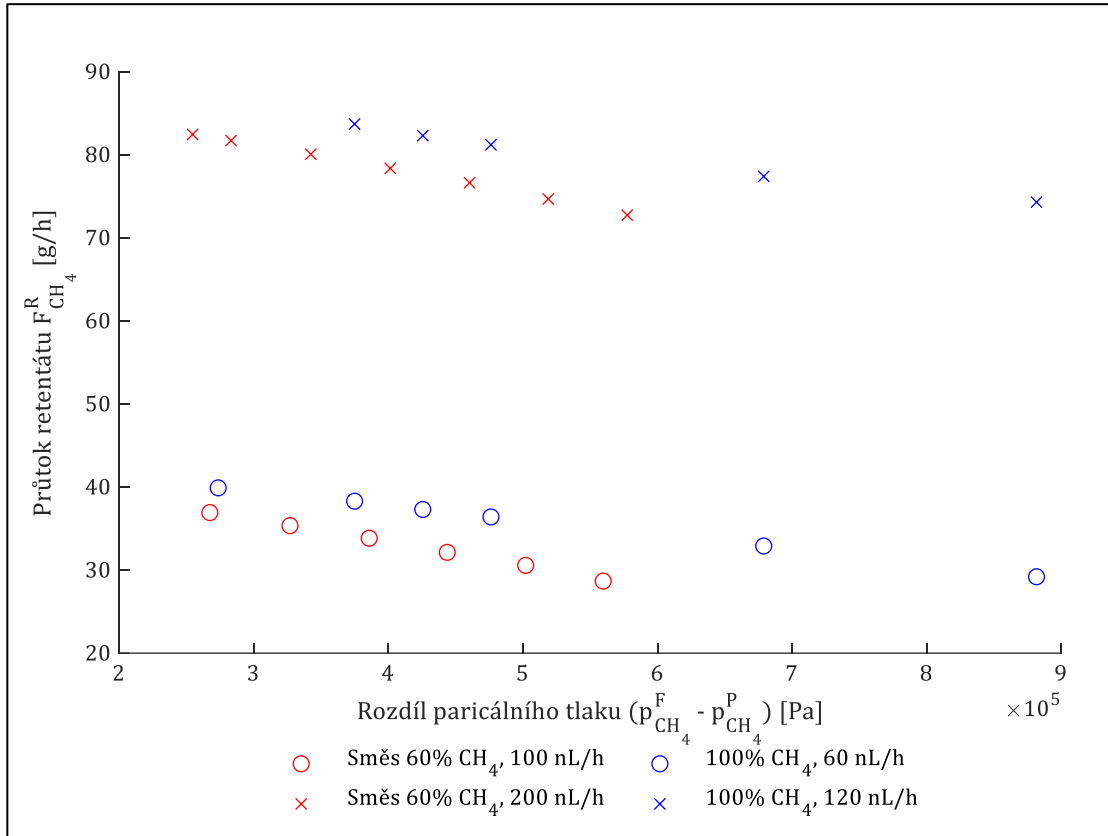
10.6.1. Porovnání výsledků experimentu na čistých složkách a směsi

Na obrázku 12 je vidět průběh množství CH₄ v retentátu v závislosti na tlakovém spádu nástřik permeát. 60 nL/h čistého CH₄ odpovídá 100 nL/h v 60 % směsi CH₄. V porovnání nejsou hodnoty výrazně odlišné, ale je dobře vidět, že propustnost membrány nezávisí pouze na parciálním tlaku látek, ale i na složení. Rozdíl je patrný ještě více pro sledování množství CO₂ v retentátu na obrázku 13. Množství CO₂ v permeátu v závislosti na tlaku na obrázku 14 ukazuje lineární návaznost průtoku čistého CO₂ a lze konstatovat, že průtok permeátu už není závislý na množství v nástřiku, ale závisí pouze na tlakovém spádu.

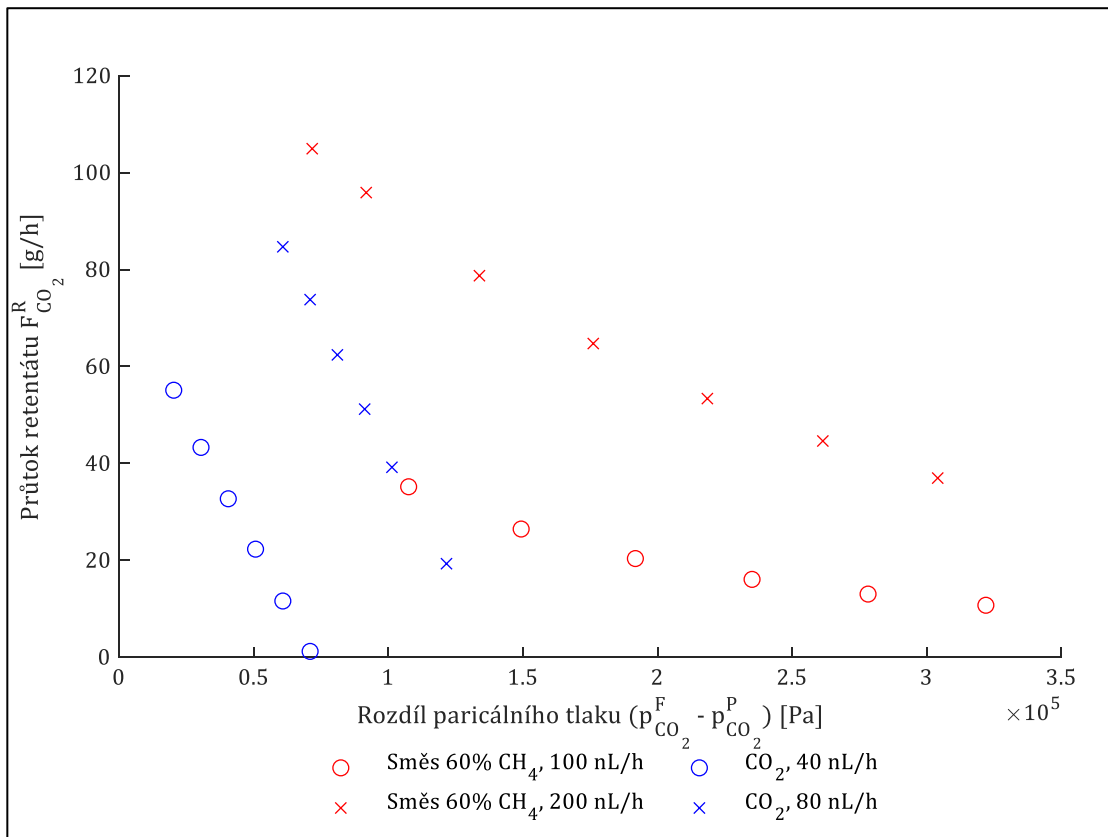
10.6.2. Průtok retentátu a permeátu pro směs

Množství CO₂ v retentátu se s rostoucím tlakem snižuje (obrázek 16). Nejvíce je tento trend viditelný u průtoku 200 nL/h. Pro průtok 50 nL/h množství CO₂ v retentátu prakticky nezávisí tlakové diferenci. To je dáno tím, jak už bylo naznačeno, že je dosaženo maximálního možného průtoku membránou.

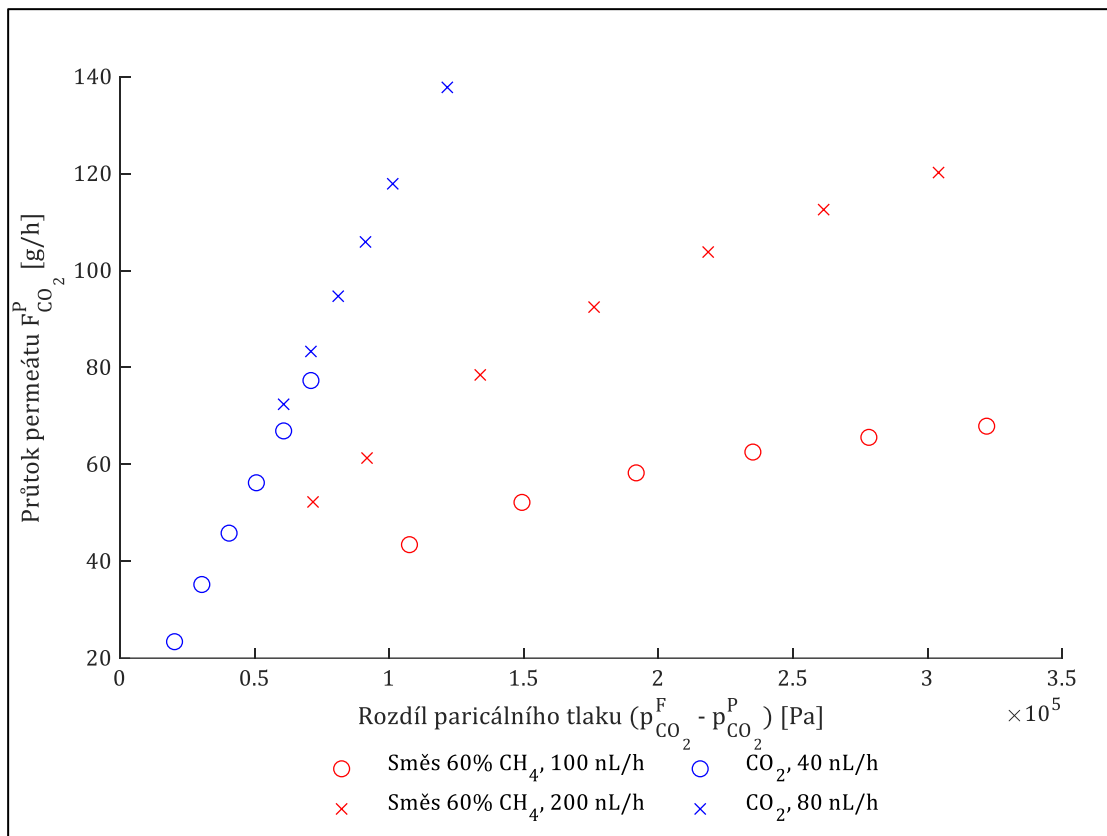
Při pozorování závislosti průtoku CO₂ v permeátu (obrázek 18) na tlakovém spádu je dobře patrná oblast, kdy se pro průtok 50 nL/h už průtok prakticky nevětšuje. To je dáno tím že maximální možný průtok membránou je dosažen a dalším zvyšováním tlaku už není možné navýšit množství CO₂ v permeátu. Je dobře patrné, že se všechny křivky postupně s vzrůstající tlakovou diferencí zplošťují. Z měření pro 200 nL/h je také dobře vidět že pro maximální dosaženou tlakovou diferencí není potenciál separace ještě zcela využit, protože křivka má ještě výrazný sklon. Zkoumání výsledků pro CH₄ na obrázku 18 ukazuje, že pro průtoky 50 až 150 nL/h se data v podstatě neliší. Rozdíl je už patrnější při průtoku 200 nL/h, kdy je množství v permeátu výrazně odlišné od jiných průtoků. Lze tedy konstatovat, že i pro 50 nL/h je pro dané tlakové spády potenciál průchodu CH₄ membránou zcela vyčerpán a projevuje se to tím, že se hodnoty pro vyšší průtoky nemění. Pro průtok 200 nL/h je rychlost plynu zřejmě tak vysoká, že doba zdržení není dostatečná vzhledem k času potřebnému pro difuzi membránou.



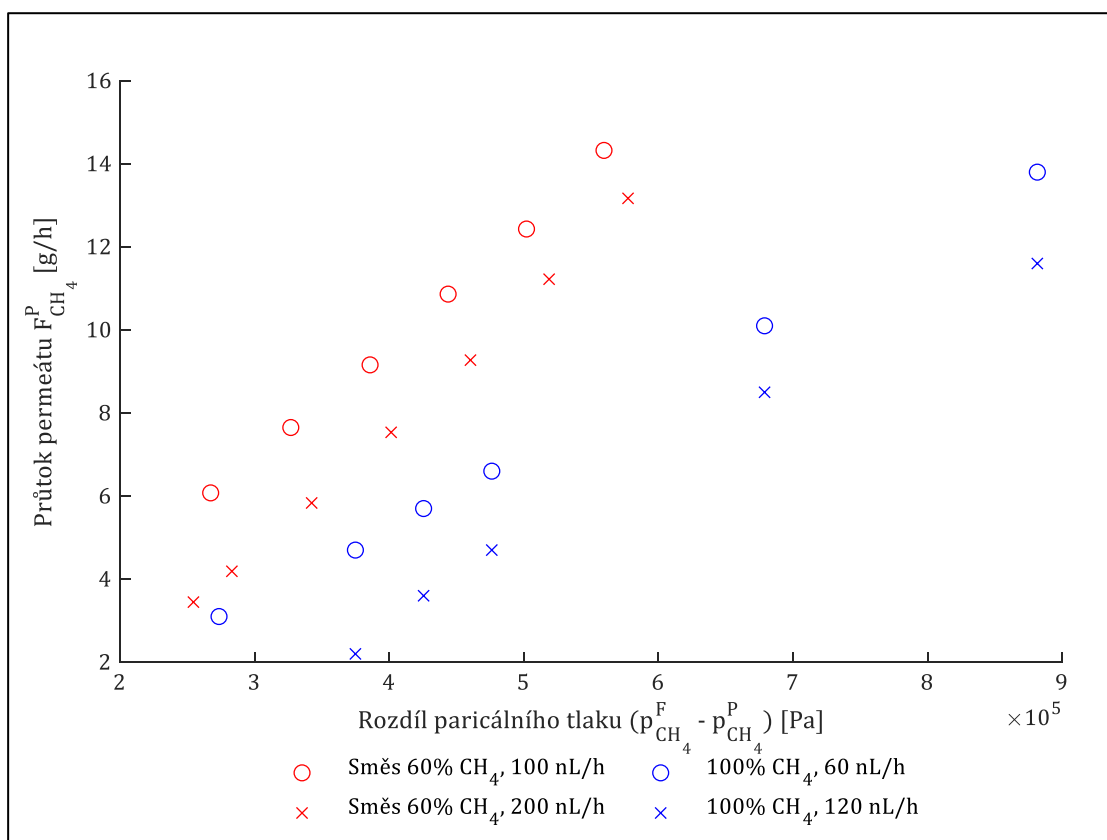
Obrázek 12: Závislost průtoku CH_4 v retentátu na rozdílu parciálního tlaku



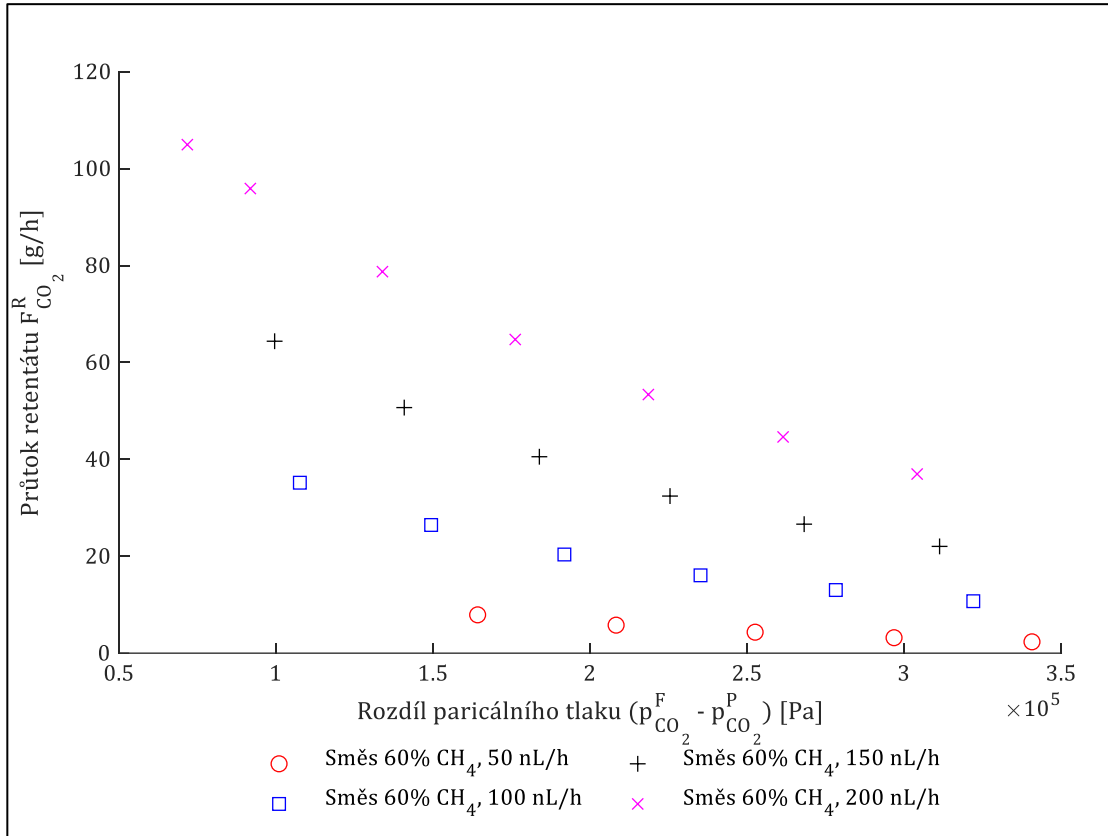
Obrázek 13: Závislost průtoku CO_2 v retentátu na rozdílu parciálního tlaku



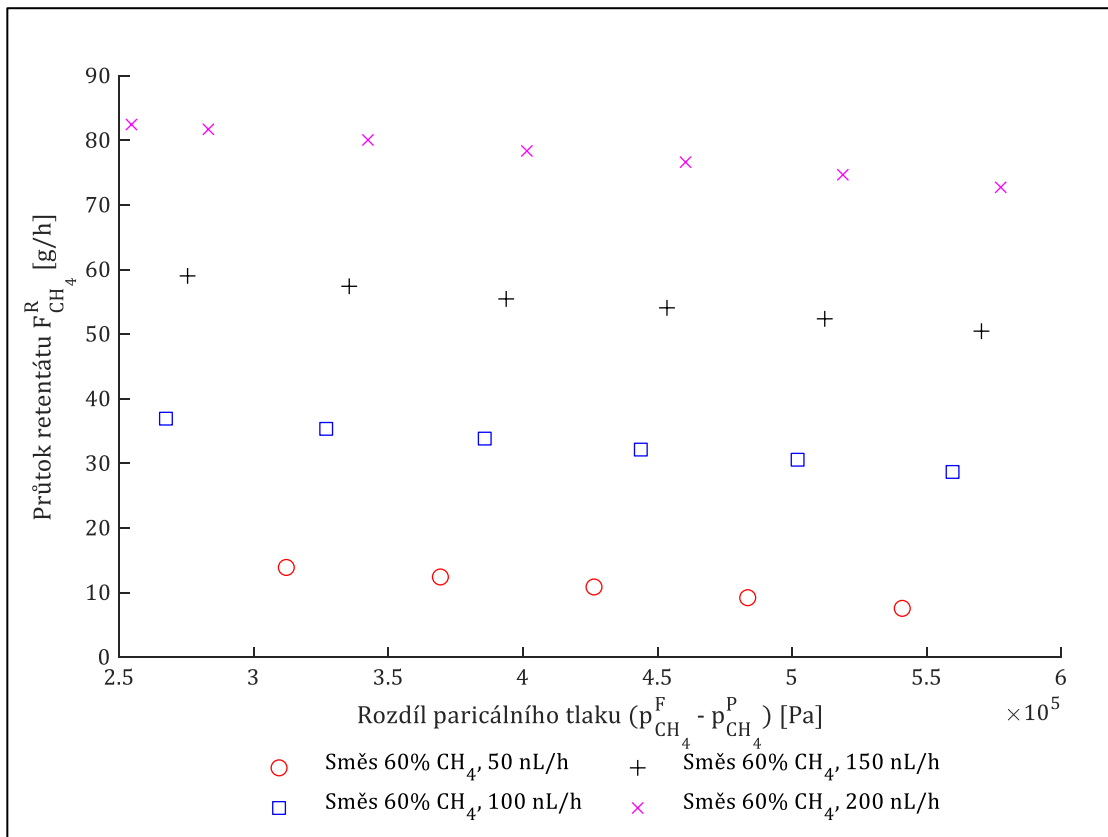
Obrázek 14: Závislost průtoku CO_2 v permeátu na rozdílu parciálního tlaku



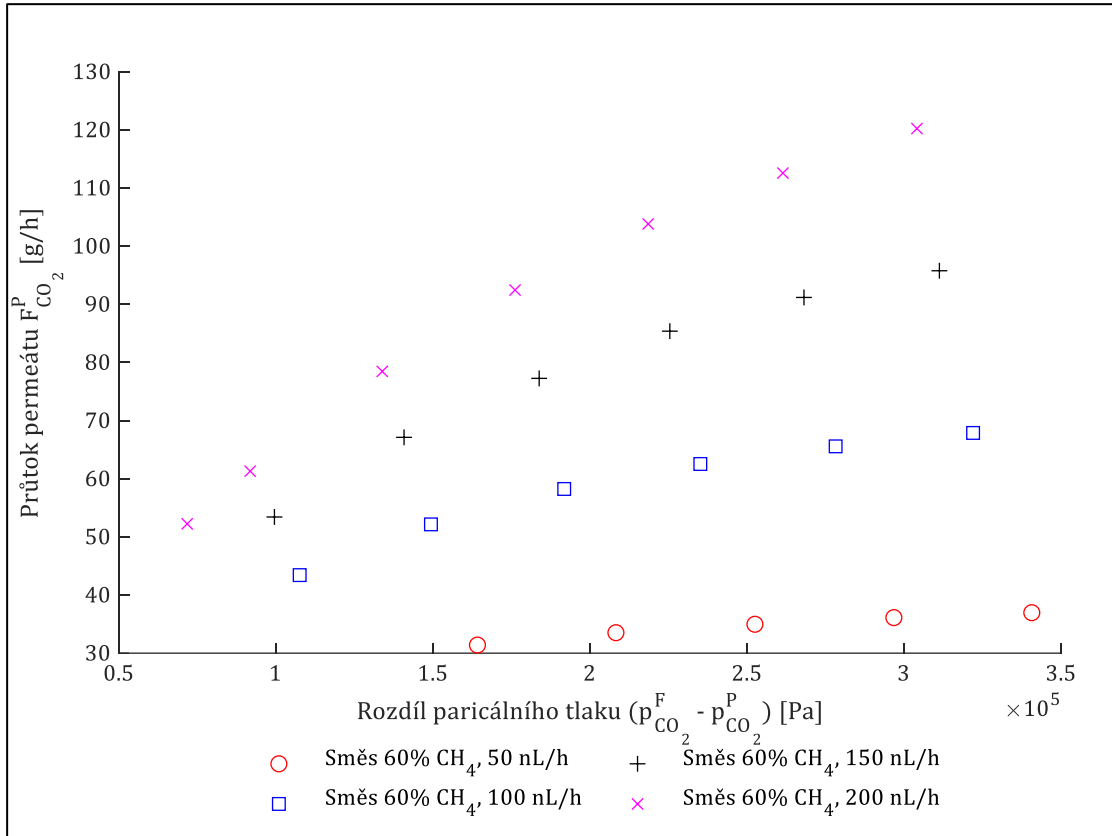
Obrázek 15: Závislost průtoku CH_4 v permeátu na rozdílu parciálního tlaku



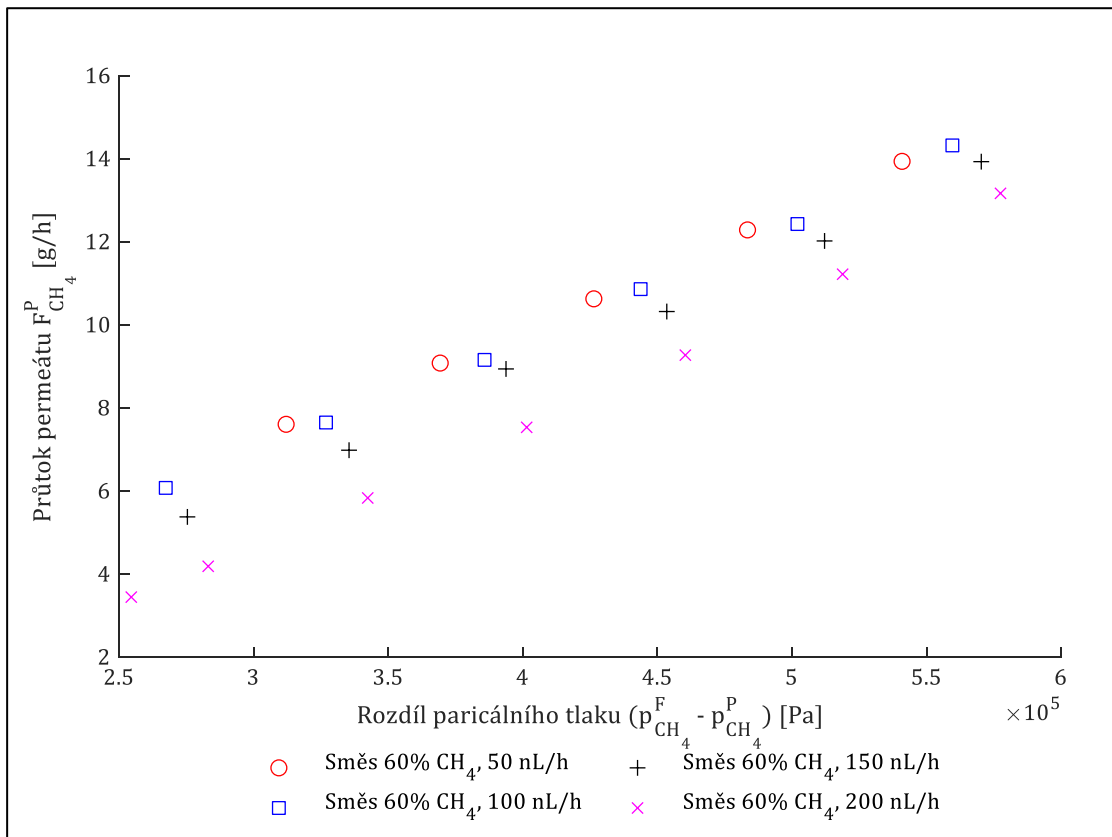
Obrázek 16: Závislost průtoku CO₂ v retentátu na rozdílu parciálního tlaku ve směsi



Obrázek 17: Závislost průtoku CH₄ v retentátu na rozdílu parciálního tlaku ve směsi



Obrázek 18: Závislost průtoku CO_2 v permeátu na rozdílu parciálního tlaku ve směsi

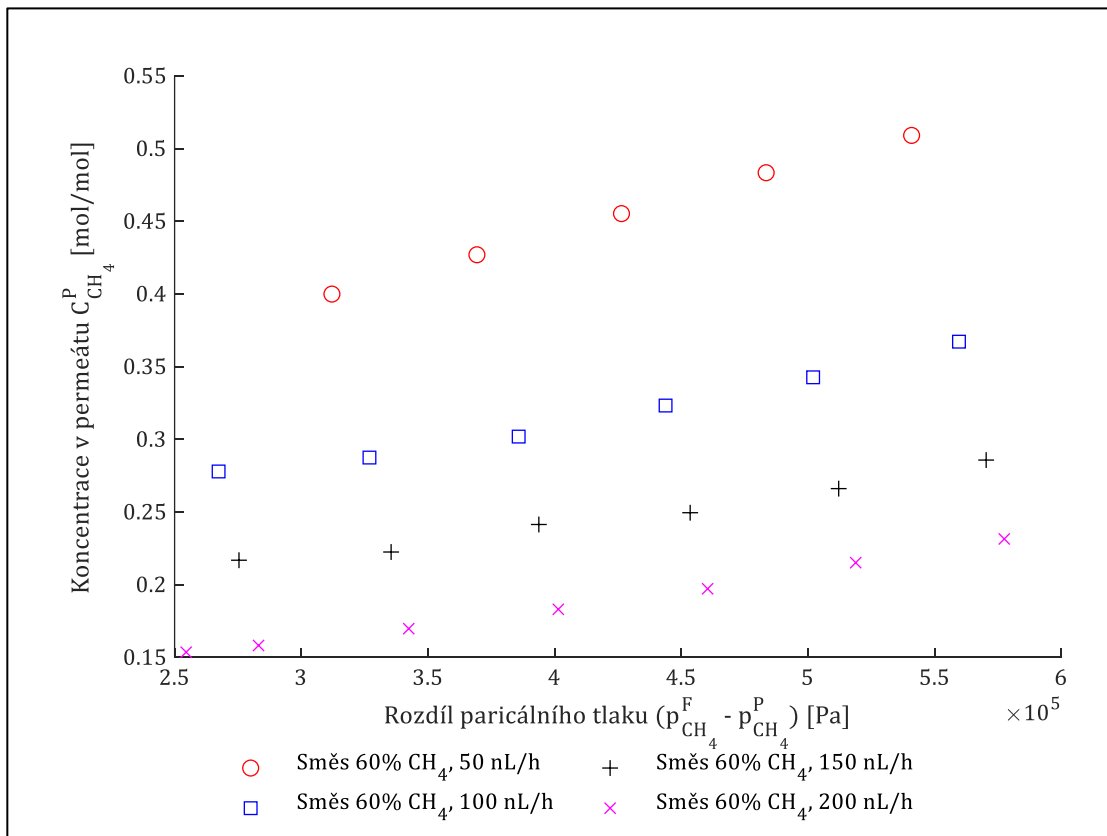


Obrázek 19: Závislost průtoku CH_4 v permeátu na rozdílu parciálního tlaku ve směsi

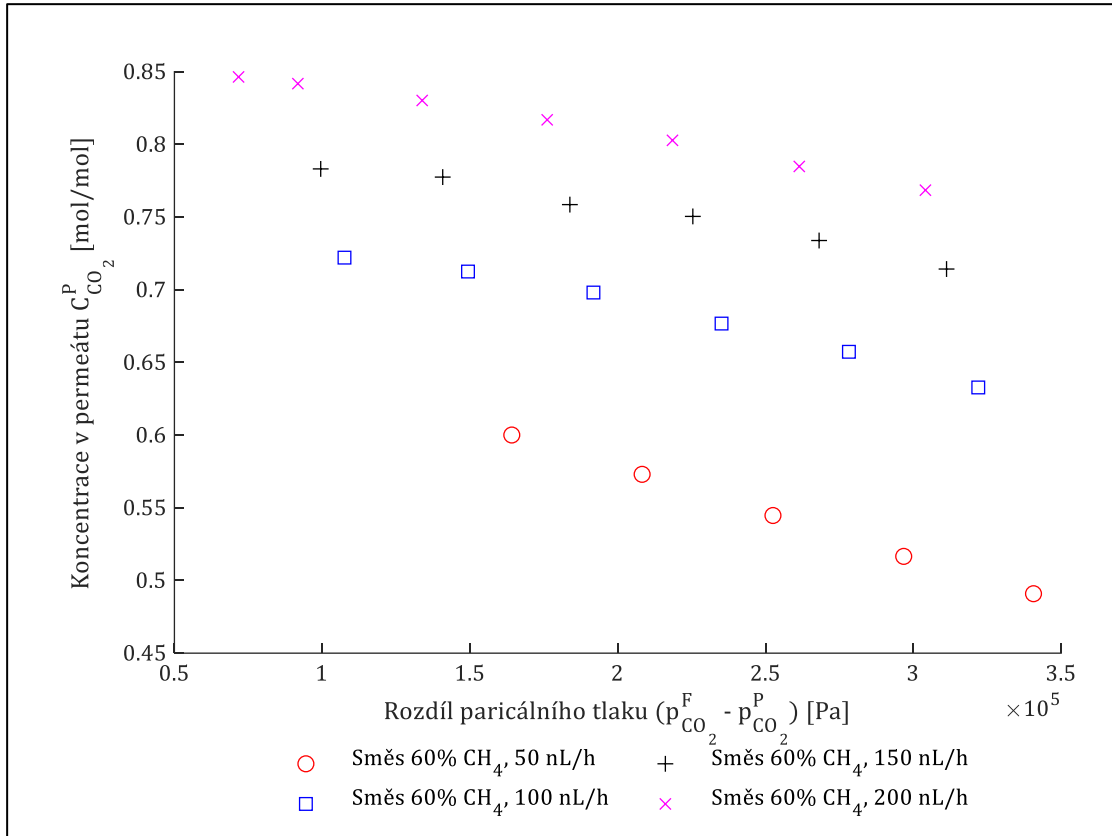
10.6.3. Koncentrace v proudech

Se zvyšujícím se množstvím nástriku se zvyšuje i celkové množství prošlé membránou. Na druhou stranou, s rostoucím tlakovým spádem roste množství CH_4 v permeátu, jak jde vidět na obrázku 19. Výsledná koncentrace CO_2 v permeátu se tedy postupně zmenšuje jak můžeme sledovat na obrázku 21. U průtoku 50 nL/h je tento jev ještě výraznější. Dobře se ukazuje, že pro malý průtok 50 nL/h se vzhledem k dostatečné době zdržení dostává do permeátu poměrně větší množství CH_4 , a to snižuje koncentraci CO_2 (viz obrázek 21, kde je patrné pro průtok 50 nL/h výrazný rozdíl od ostatních měření).

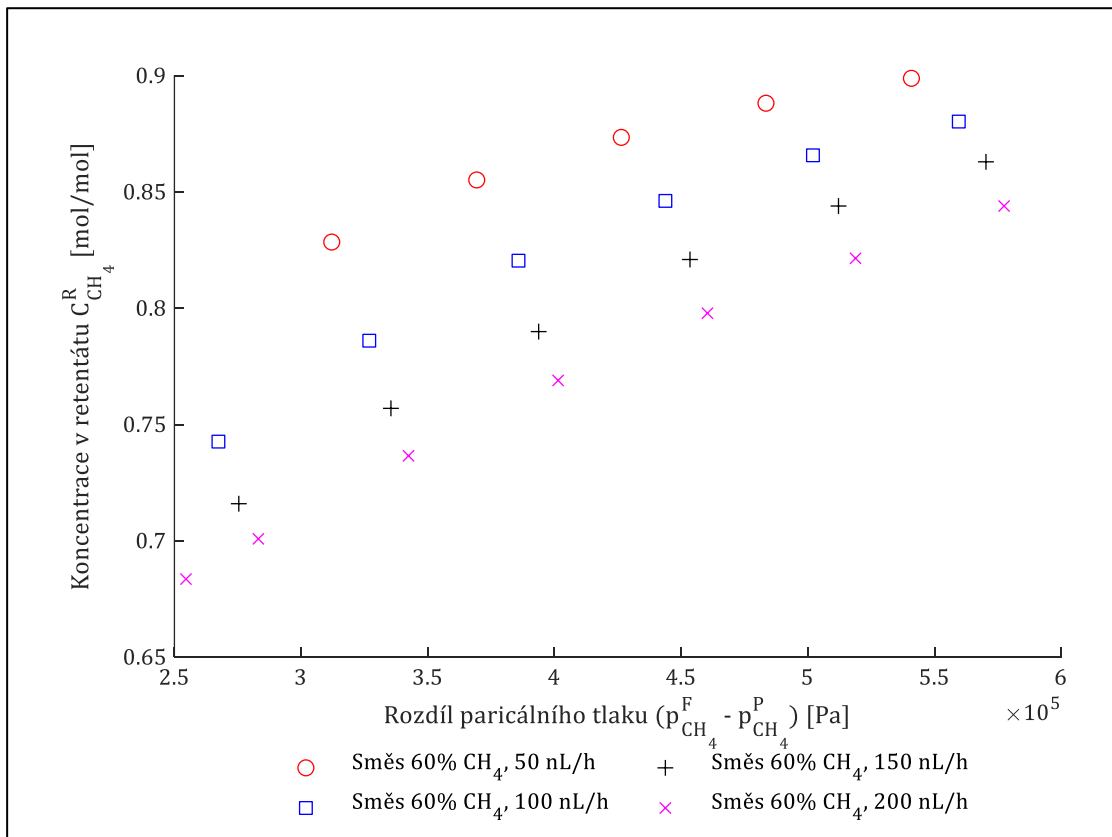
Z obrázku 19 můžeme pozorovat, že množství CH_4 v permeátu je prakticky lineárně závislé na tlakovém spádu. Pro CO_2 pozorujeme, že závislost se stále zplošťuje. V důsledku to znamená, že pro vysoké tlakové spády už s rostoucím tlakem CO_2 v permeátu nepřibývá, a to se ukazuje na klesající koncentraci CO_2 v permeátu (obrázek 21).



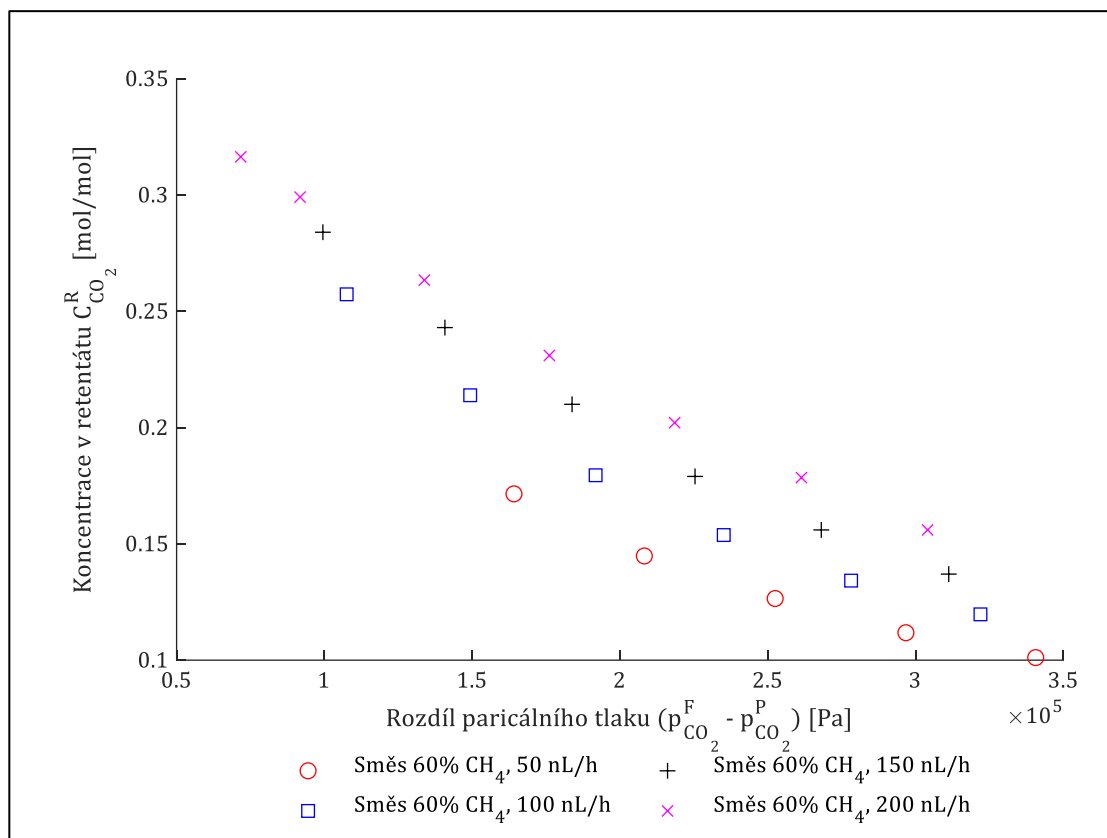
Obrázek 20: Závislost koncentrace CH_4 v permeátu na rozdílu parciálního tlaku ve směsi



Obrázek 21: Závislost koncentrace CO_2 v permeátu na rozdílu parciálního tlaku ve směsi



Obrázek 22: Závislost koncentrace CH_4 v retentátu na rozdílu parciálního tlaku ve směsi



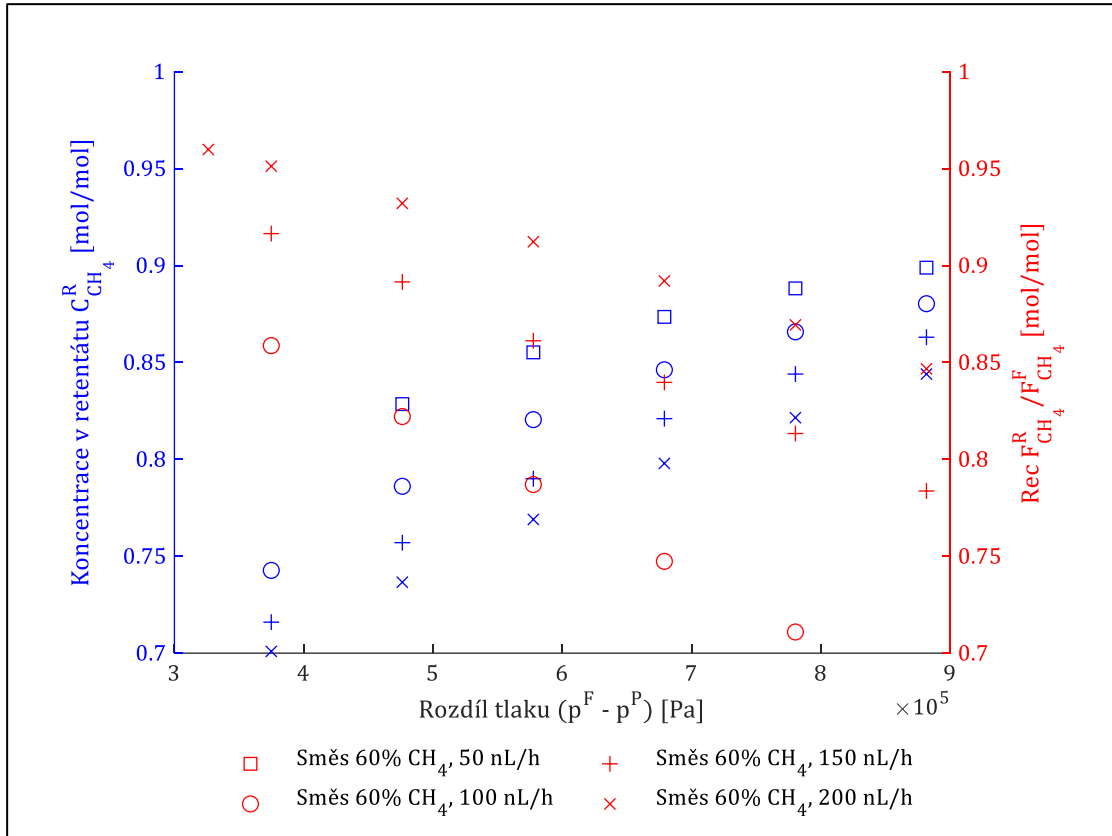
Obrázek 23: Závislost koncentrace CO₂ v retentátu na rozdílu parciálního tlaku ve směsi

10.6.4. Výtěžnost

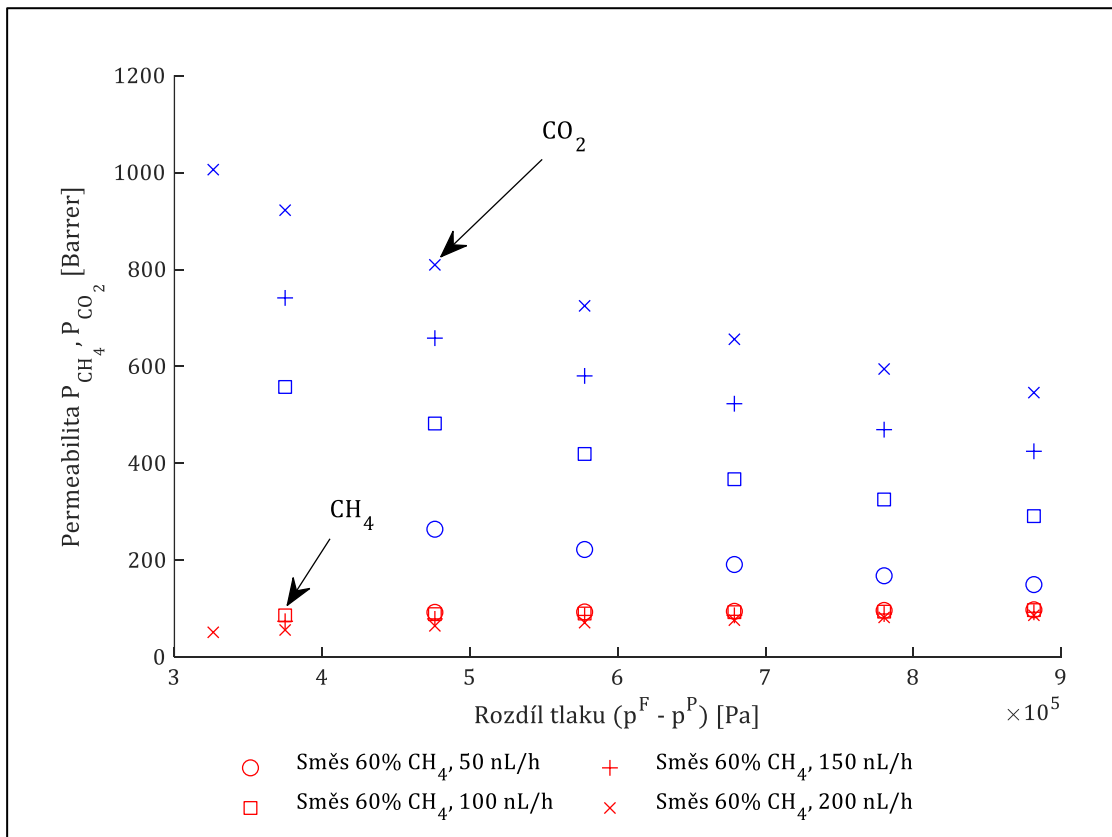
Hodnoty čistoty a výtěžnosti CH₄ jsou vyneseny v grafu na obrázku 24. Zde je velmi dobře vidět, že nejvyšší výtěžnosti CH₄ a zároveň jeho čistoty lze dosáhnout za vysokého průtoku směsi při vysokém tlakovém rozdílu. Hodnoty výtěžnosti pro průtok 50 nL/h nejsou v grafu uvedeny, protože byly příliš nízké a jejich zobrazení by graf znepřehlednilo. Nejvyšší čistoty CH₄ by bylo možné dosáhnout za velmi nízkého průtoku, což by ale vedlo k drastickému zvýšení ztráty CH₄ v permeátu (cca 65 %). Lze tedy říci, že pro každý průtok existuje takový pracovní tlak, při kterém je dosaženo maximální možné selektivity i výtěžnosti.

10.6.5. Permeabilita a selektivita čistých složek a ve směsi

Průběh permeabilit při separaci čistých složek je vyneseny v grafu na obrázku 25, kde je veliký rozdíl v jednotlivých propustnostech (permeabilitě). Pro CO₂ se hodnoty pohybují nad hodnotou 1500 Barrer a pro CH₄ nepřesahují hodnotu 60. Porovnání permeabilit jednotlivých látek se vyhodnocuje zřídka, ale lze tak dobře vidět, že permeabilita CO₂ je výrazně nižší než pro případ, kdy membránou protéká samostatně. Pro nízký průtok v nástřiku a pro vysoký tlakový spád klesá až k hodnotám cca 200 Barrer.



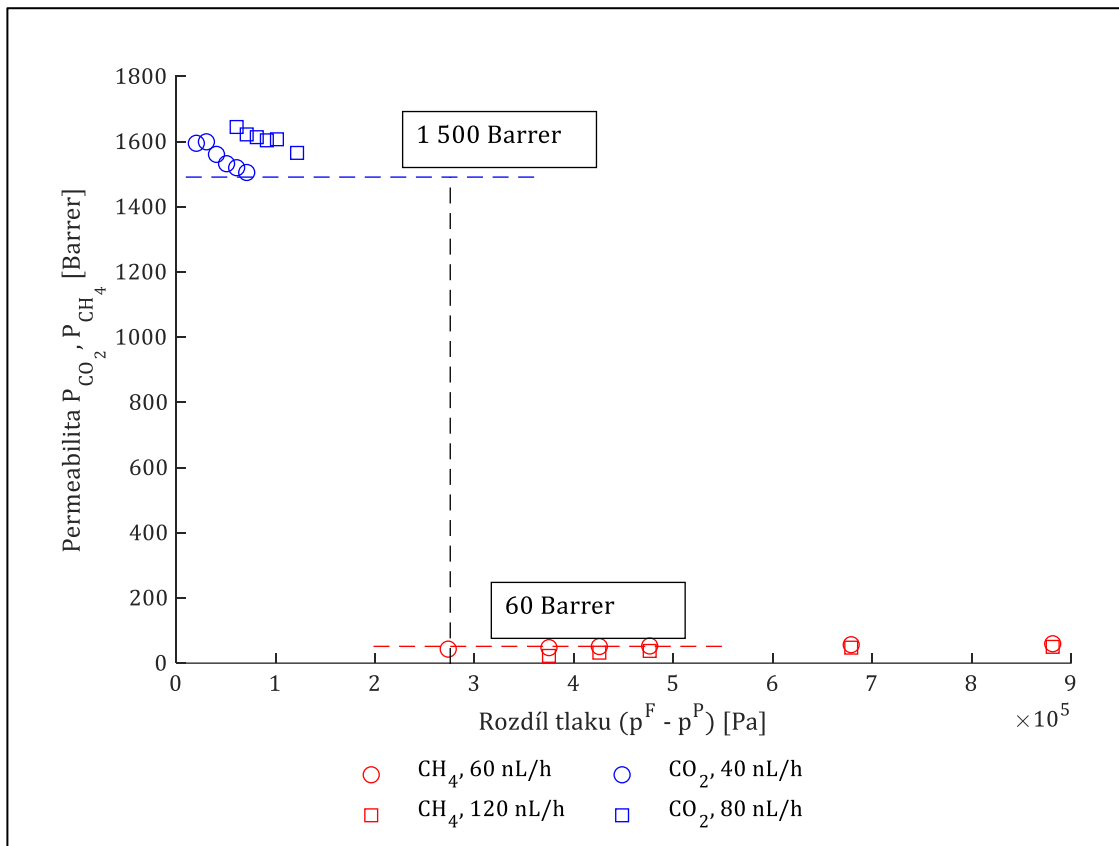
Obrázek 24: Závislost výtěžnosti a koncentrace CH_4 v retentátu na celkovém rozdílu tlaků



Obrázek 25: Závislost permeability CH_4 a CO_2 ve směsi na celkovém rozdílu tlaku

10.6.6. Ideální selektivita

Na obrázku 26 je v grafu vynesena permeabilita obou plynů v závislosti na tlakovém spádu. Laboratorní jednotka neumožnila změřit oba čisté plyny při stejných podmínkách. Maximální možný tlak pro měření čistého CO₂ byl nastaven přibližně na 1,5 bar. U měření CH₄ se nebylo možné dostat pod hranici 2,7 bar. Pro správné určení ideální selektivity by bylo zapotřebí mít vyhodnocené permeability pro stejné rozdíly parciálních tlaků čistých složek. Za předpokladu, že by bylo možné dosáhnout hodnoty permeabilit pro CH₄ 60 Barrer a pro CO₂ 1500 Barrer, ideální selektivita by dosáhla hodnoty 25.

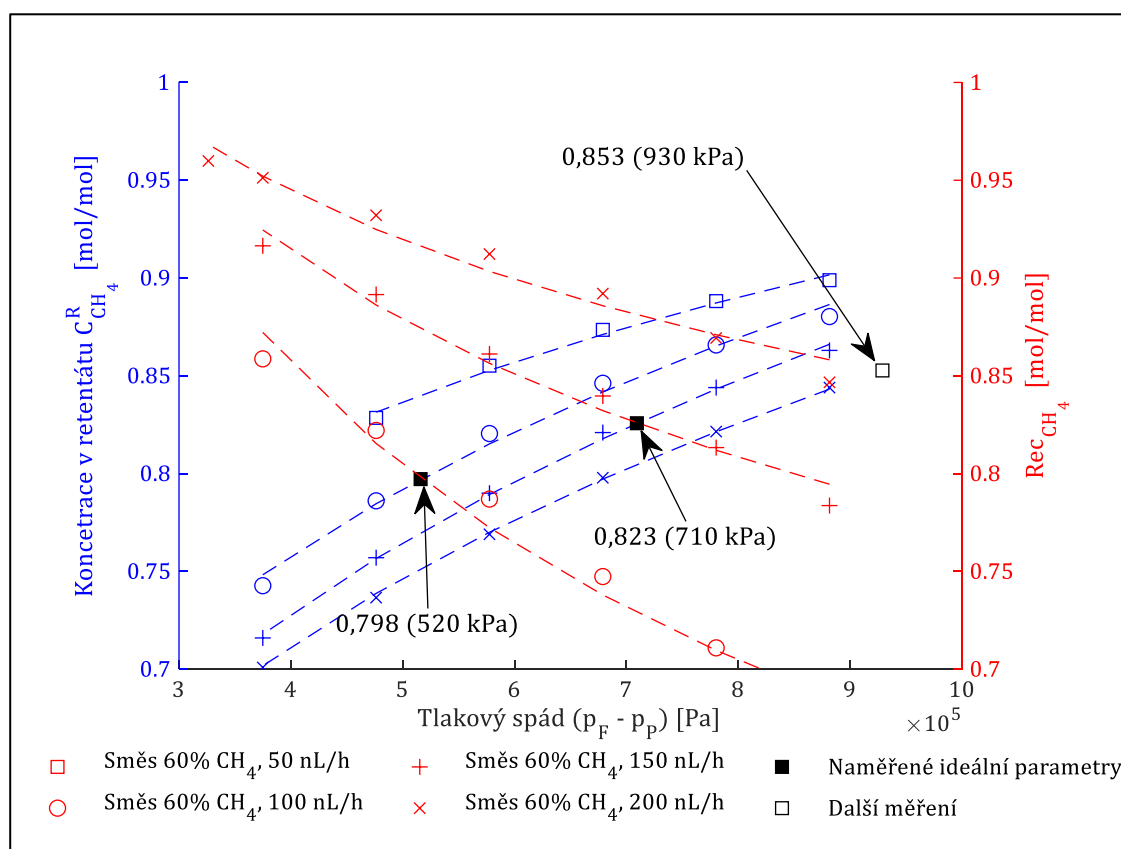


Obrázek 26: Závislost permeability složek na celkovém tlakovém spádu s vyznačenými očekávanými hodnotami pro měření při stejných podmínkách

10.7. Důležité závěry

Výsledky ukazují, že dosažení vysoké čistoty metanu je možné za vyššího tlaku v nástřiku směsi, vyšší čistota je však provázena nižší výtěžností, protože část metanu se při vysokém pracovním tlaku dostává do permeátu (viz obrázek 20 a 22). Nejvyšší výtěžnosti (nejmenší koncentrace metanu v permeátu) lze naopak dosáhnout hlavně za vyšších průtoků směsi v nástřiku a menšího pracovního tlaku (viz obrázek 20 a 24).

Při pozorování výsledků měření lze konstatovat, že by bylo vhodné získat experimentální data i pro vyšší průtoky, ideálně 250 a 300 nL/h, a zároveň proměřit membrány při vyšších tlacích. Překážkou takového experimentu na použitém zařízení by ovšem byl maximální možný tlak nástřiku, který je 10 bar. I kdyby tato data byla naměřena, nebylo by možné od nich očekávat objevení výrazně efektivnějšího nastavení separace. Je totiž patrné, že křivky popisující výtěžnost se pro vyšší průtoky posouvají směrem k vyšším výtěžnostem, a rozdíl mezi 150 a 200 nL/h byl již výrazně menší než rozdíl mezi 50 a 100 nL/h. Na obrázku 27 jsou znázorněny body a křivky popisující vyhodnocená data čistoty retentátu a výtěžnosti. Tučně jsou grafu zvýrazněny hodnoty, při kterých bylo dosaženo ideálních parametrů.



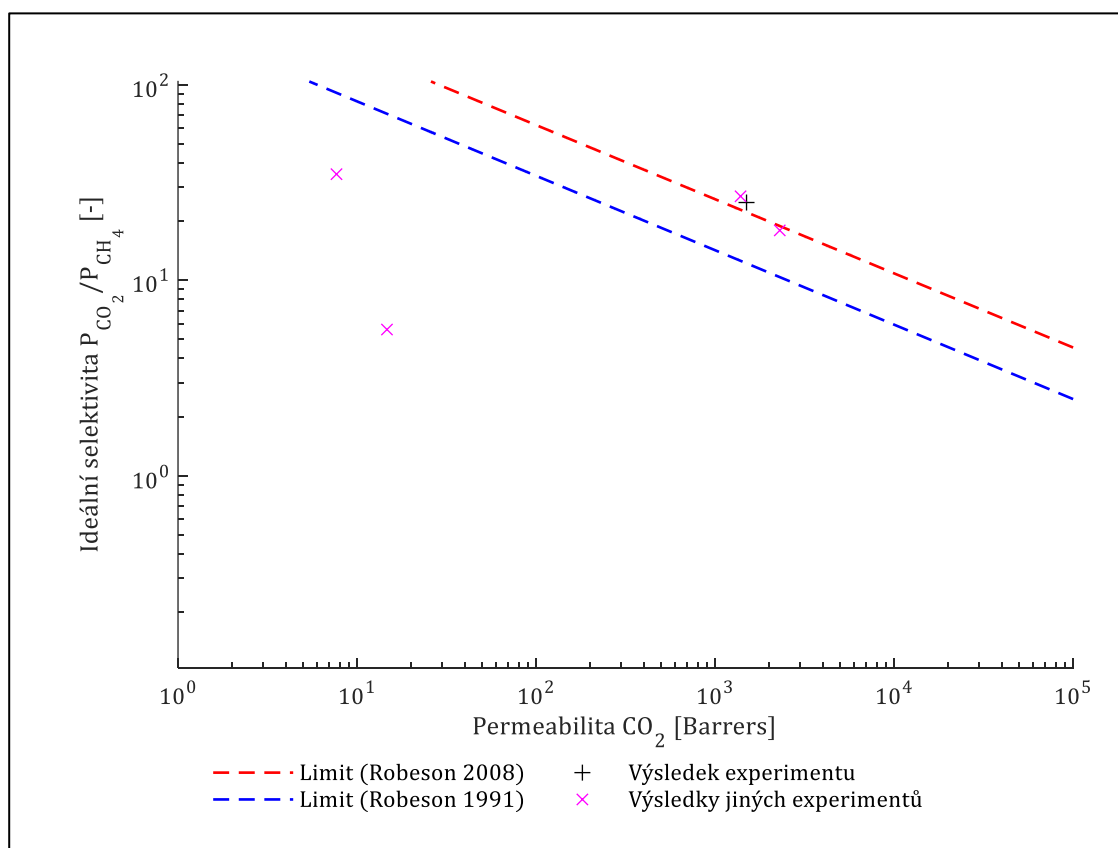
Obrázek 27: Graf závislosti koncentrace CH_4 v retentátu a výtěžnosti

Z výsledků měření je dobře vidět, že vysoké čistoty metanu by bylo možné dosáhnout nastavením velmi nízkého průtoku směsi, to však ale výměnou za veliké ztráty do permeátu. Při uvažování použití membrán jako předčištění pro adsorpční separaci dává smysl především záměr dosažení co nejmenších ztrát, které v podstatě zastupují ztrátu zisku. Aspektem, který je důležitý zvážit je separační účinnost adsorpce, která bude za membrány umístěna, mohla by například nastat situace, že koncentrovanější směs na vstupu do adsorpční kolony by vedla menším ztrátám během separace, které by měly větší váhu než ztráty na membráně. Zároveň je důležité hledět na pracovní tlak a s ním spojené jak investiční, tak hlavně provozní náklady. Pro vhodné nastavení membránové separace jako předčištění před adsorpční separací je dále dobré zvážit pracovní podmínky adsorpce, a to především použitý adsorbent, který má zásadní vliv na pracovní tlak. Zásadní výhodou hybridní separace membrána-adsorpce by mělo být využití tlaku retentátu bez nutnosti tento tlak dále zvyšovat.

Porovnání dosažených výsledků s výsledky jiných autorů, které se zabývali testováním membrán z polyimidu je uvedeno v tabulce 4. Výsledky ukazují velmi malou shodu. Například membrány s komerčním označením Matrimid ukazují velmi odlišné výsledky. Výsledky experimentu polyimidu 6FDA doplněného o řetězce sacharidů ukazují podobné výsledky, stejně tak membrány PIM-1 (polyimid se strukturou doplněnou o zeolit). Na obrázku 28 jsou výsledky vyneseny v logaritmickém grafu, kde dvě čárkované křivky ukazují limity stanovené v roce 1991 a v roce 2008, vzhledem k tehdy maximálních dosažitelných hodnot permeability (pryžové membrány) a selektivity (membrány s anorganických materiálů). [35] [36] [19]

Tlak	Permeabilita CO ₂ (Barrer)	Permeance CO ₂ (GPU)	Selektivita CO ₂ /CH ₄	Materiál membrány
2 bar	1389		26,9	Polyimid (6FDA – DABA), žíháno při 424 °C [37]
Neznámý		6,3	55,33	PEI (polyeterimid) [38]
20 bar	14,7		59,6	Matrimid [39]
Neznámý	7,68		34,91	Matrimid 5218 [40]
Neznámý	2300		18	PIM – 1 [40]
3 bar	1500	25	25	PI-PEI Tato studie

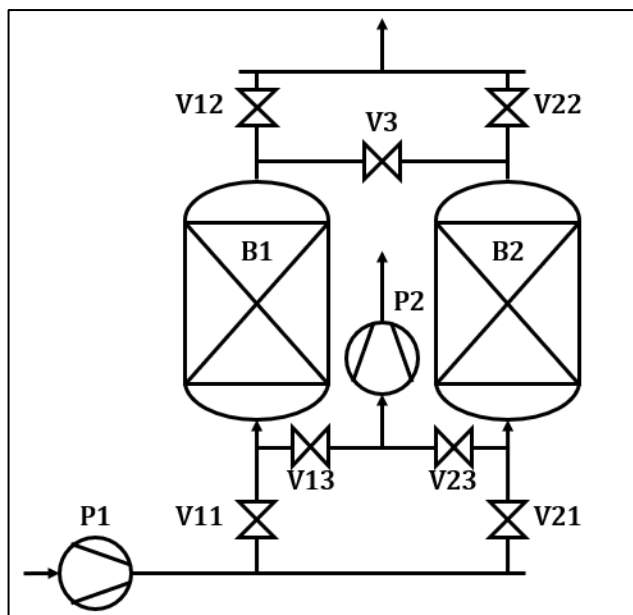
Tabulka 4: Porovnání výsledků měření membrány s jinými autory



Obrázek 28: Ideální selektivita membrány v závislosti na permeabilitě CO₂ a porovnání s jinými autory [37], [38], [39], [40]

11. Parametrický model záchyty CO₂ pomocí adsorpce

Čištění adsorpce je realizováno v cyklu PSA (*Pressure Swing adsorption*). Základní schéma použité konfigurace je na obrázku 29. Vstupní plyn nejdříve vstupuje za vysokého tlaku do první kolony, kde je čištěn a kolona se tak postupně zanáší preferenčně adsorbovanou látkou. Kolona B2 je v tuto chvíli na výstupu připojená k vývěvě a vstupuje do ní čistý plyn z kolony B1, tak dochází k čištění kolony z přechozího cyklu, aby byla připravená na další cyklus. Proud čistícího plynu je vývěvou odváděn mimo a v rámci materiálové bilance vystupuje jako ztráta. Po určité době, která je dána požadovanou koncentrací na výstupu, se kolona B1 odpojí (uzavře se ventil V11 a V12, otevře se V13 a V3) a vývěvou se sníží tlak v celé koloně, tím dojde k uvolnění zachyceného CO₂ a ten společně s částí CH₄ odchází jako odpad. V této fázi je kolona B2 v procesu natlakování, tedy po vyčištění se uzavře V22 a V3 (otevřený zůstává pouze V21). V dalším kroku je kolona B1 čištěna čistým plynem vycházejícím z kolony B2. Tímto způsobem se v koloně uvedené 4 kroky stále střídají, schematicky je proces naznačen na obrázku 29.



KROK	STAV VENTILU							KOLONA B1	KOLONA B2
I	V11	V12	V13	V21	V22	V23	V3	ADSORPCE	PROPLACH
II	V11	V12	V13	V21	V22	V23	V3	ODTLAK	TLAKOVÁNÍ
III	V11	V12	V13	V21	V22	V23	V3	PROPLACH	ADSORPCE
IV	V11	V12	V13	V21	V22	V23	V3	TLAKOVÁNÍ	ODTLAK

Obrázek 29: Konfigurace PSA a popis cyklu

11.1. Popis procesních podmínek, PFD schéma, bilance, rovnovážné křivky

11.1.1. Předpoklady

Matematicky model adsorpce uvažuje průchod binární směsi CO₂ a CH₄ jednou vrstvou adsorbentu za uvažování následujících předpokladů:

1. Celý proces probíhá při izotermických podmínkách.
2. Rozložení porozity j v celém zařízení konstantní.
3. Jediným spotřebičem elektrické energie je kompresor na vývěva dle schématu na obrázku 29.
4. Výpočet tlakové ztráty je dán Ergunovou rovnicí.

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\left(\frac{150 \cdot 10^{-5} \mu_g (1 - \epsilon_b)^2}{(2r_p \Phi)^2 \epsilon_i^3}\right) v_g + \frac{1,75 \cdot 10^{-5} M_w \rho_g (1 - \epsilon_b)}{(2r_p \Phi)^2 \epsilon_b^3} v_g^2 \quad (9)$$

5. Stav plynu je určen stavovou rovnicí ideálního plynu

$$pV = nRT \quad (10)$$

6. Rovnice pro bilanci hmoty v kontrolním objemu zanedbává vliv axiální disperze. Předpokládá se, že celý pohyb tekutiny má pouze axiální směr. Se zanedbáním axiální disperze vykazuje chování ideálního pístového toku (v radiálním směru se rychlost nemění) [25].

$$\frac{\partial}{\partial z} (u_i C_i) \epsilon_b + \epsilon_b \frac{\partial C_i}{\partial t} + (1 - \epsilon_b) \rho_b \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0 \quad (11)$$

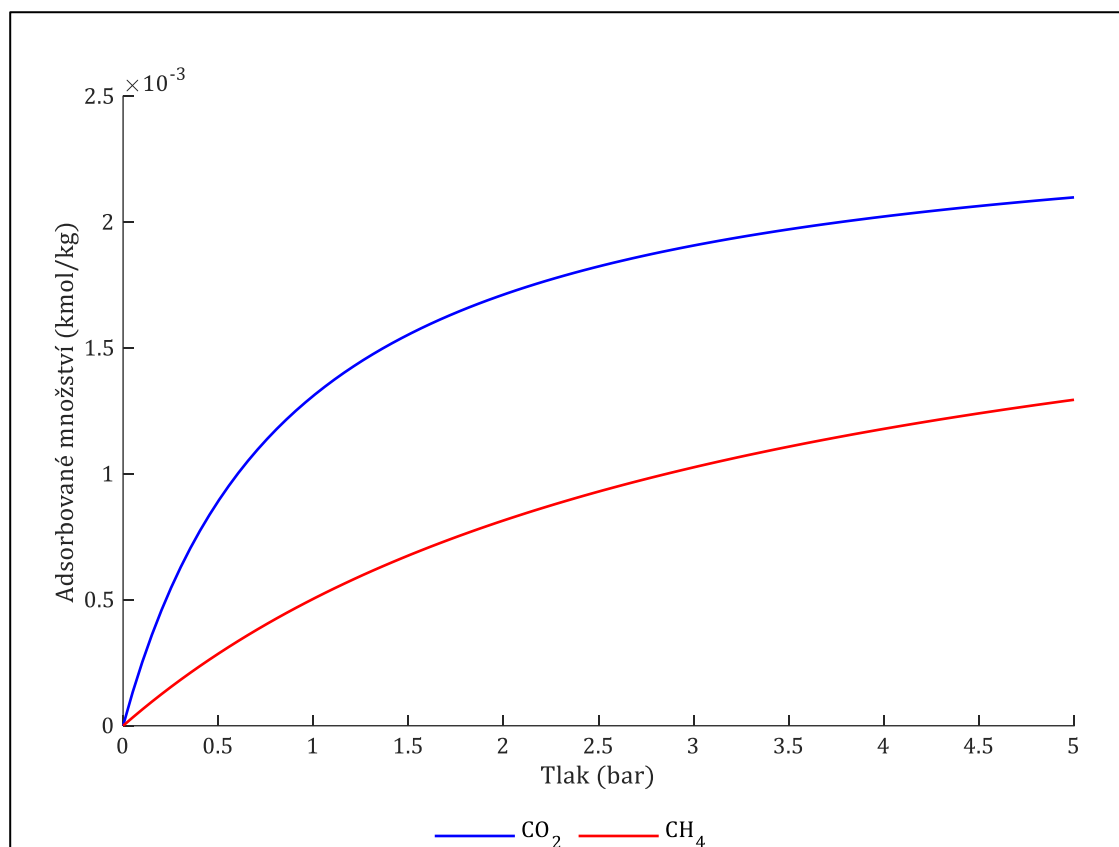
7. Pro popis izotermy je použit rozšířený Langmuirův model, který neuvažuje vliv teploty na adsorpční rovnováhu.
8. Přenos hmoty z tekutiny na povrch pevné látky (adsorpce) je reprezentován lineární hnací silou (angl. *Linear driving force*). Jednotlivé odpory, které vyjadřují rychlost difuze filmovou vrstvou tekutiny k povrchu a následná difuze v makropórech a mikropórech elementu adsorbentu jsou vyjádřeny jedním součinitelem přestupu hmoty, který zůstává stejný po celou dobu procesu [25].

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i (q_{sat,i} - q_i) \quad (12)$$

11.1.2. Kinetika a rovnovážní chování adsorbentu

Adsorbent použitý pro experiment je uhlíkové molekulární síto CMS-3K, jehož chování pro separaci směsi CH₄ a CO₂ je již dobře popsáno v několika studiích. Jedná se o kinetický adsorbent, to znamená, že jeho selektivita není založena na rozdílu adsorpčních kapacit,

ale zejména na rozdílné rychlosti v mikropórech, která je ovlivněna vhodnou velikostí pórů, ovlivněnou při samotné výrobě adsorbentu. Rovnovážné křivky čistých složek jsou znázorněny na obrázku 30. Rozdíl v kinetice adsorpce je pro oba plyny dobře vidět na pozorování času nutného pro dosažení rovnováhy. Na obrázku 31 je tato závislost vynesena a rozdíl v časech pro ustálení adsorpce je velmi patrný. K ustálení rovnováhy pro CO₂ je zapotřebí čas v rámci vteřin, pro CH₄ jsou zapotřebí přibližně 3 dny. Ačkoliv je rovnovážné množství pro oba plyny dost podobné, kinetika adsorpce ukazuje vysokou selektivitu [41].



Obrázek 30: Adsorpční izotermy pro čisté složky CH₄ a CO₂ při teplotě 303 K [42]

9. Pro popis adsorpční izotermy je uvažován rozšířený Langmayerův model.

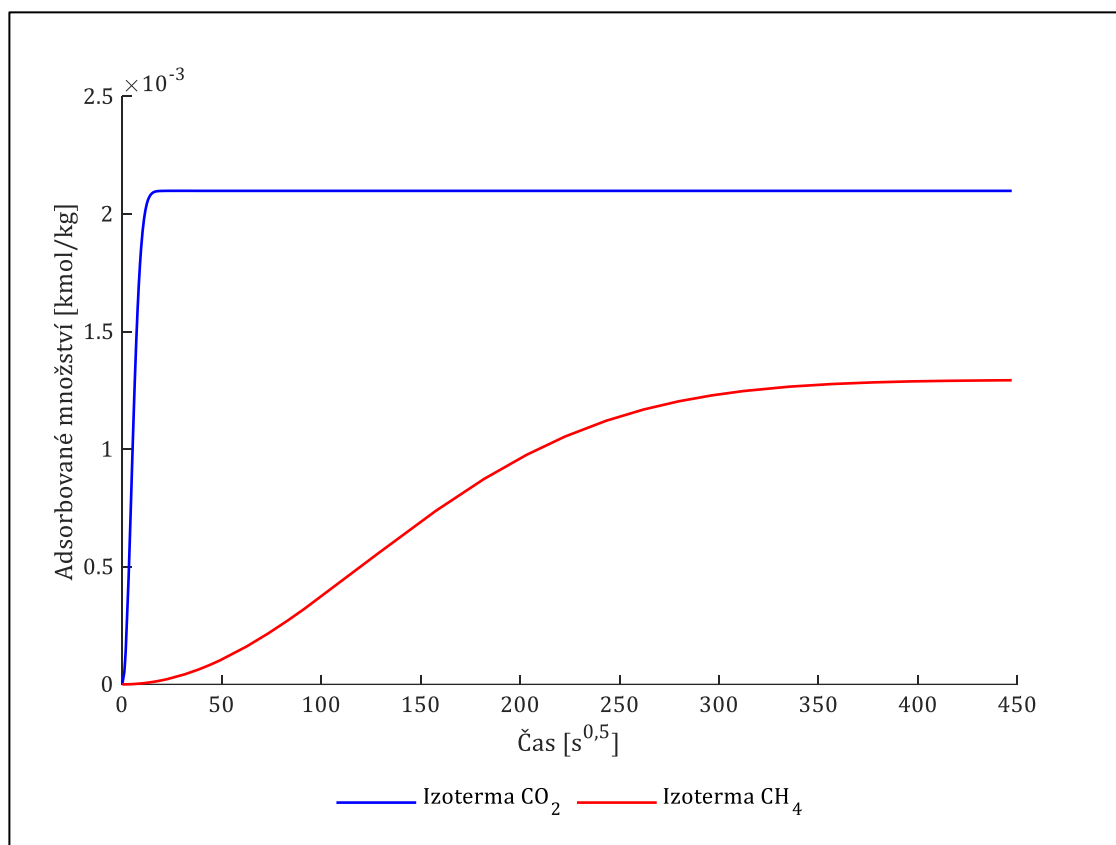
Konstanty pro popis izotermy jsou převzaty od autorů, kteří se zabývali separací směsí CO₂ : CH₄. Autoři Cavenati (2005) uvažovali pro popis kinetiky složitější model, předpokládali odpor v mikropórech a na vstupu do mikropórů. LDF model předpokládali pouze pro přestup hmoty mezi plynnou fází a makropóry adsorbentů. Autoři Wu (2015) vycházejí z jejich výsledků a izotermy popisují rovnicí 13. [42], [43]

$$q_{sat,i} = \frac{q_{max,i} p_i}{1 + \sum_k b_k p_k} \quad (13)$$

Z uvedeného zdroje je převzat i koeficient pro přestup hmoty. Všechny parametry popisující chování adsorbentu jsou uvedeny v tabulce 5.

Plyn, parametr	$q_{sat,i}$ ($kmol\ kg^{-1}$)	b_k (bar^{-1})	k_i ($m\ s^{-1}$)	ρ_b ($kg\ m^{-3}$)	ϵ_b (-)
CH ₄	0,00213	0,31	0,000034	715	0,46
CO ₂	0,00247	1,13	0,024		

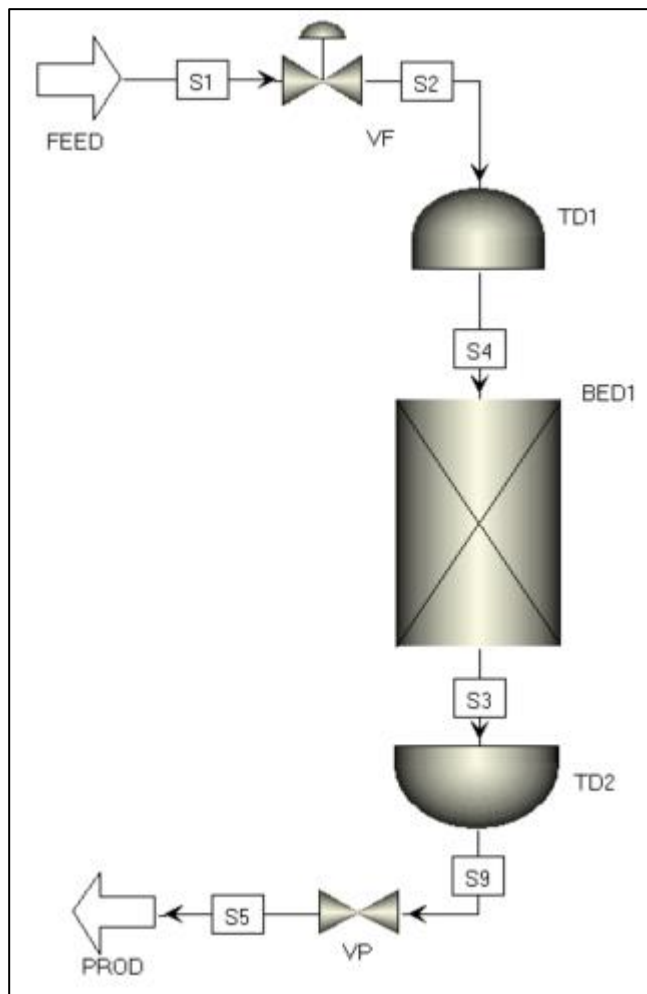
Tabulka 5: Parametry pro popis isotermy a kinetiky adsorbentu CMS-3K [42]



Obrázek 31: Dosažení rovnováhy v čase pro čisté složky CH₄ a CO₂ při teplotě 303 K a tlaku 5 barů adsorbentu CMS-3K [42]

11.1.3. Simulace

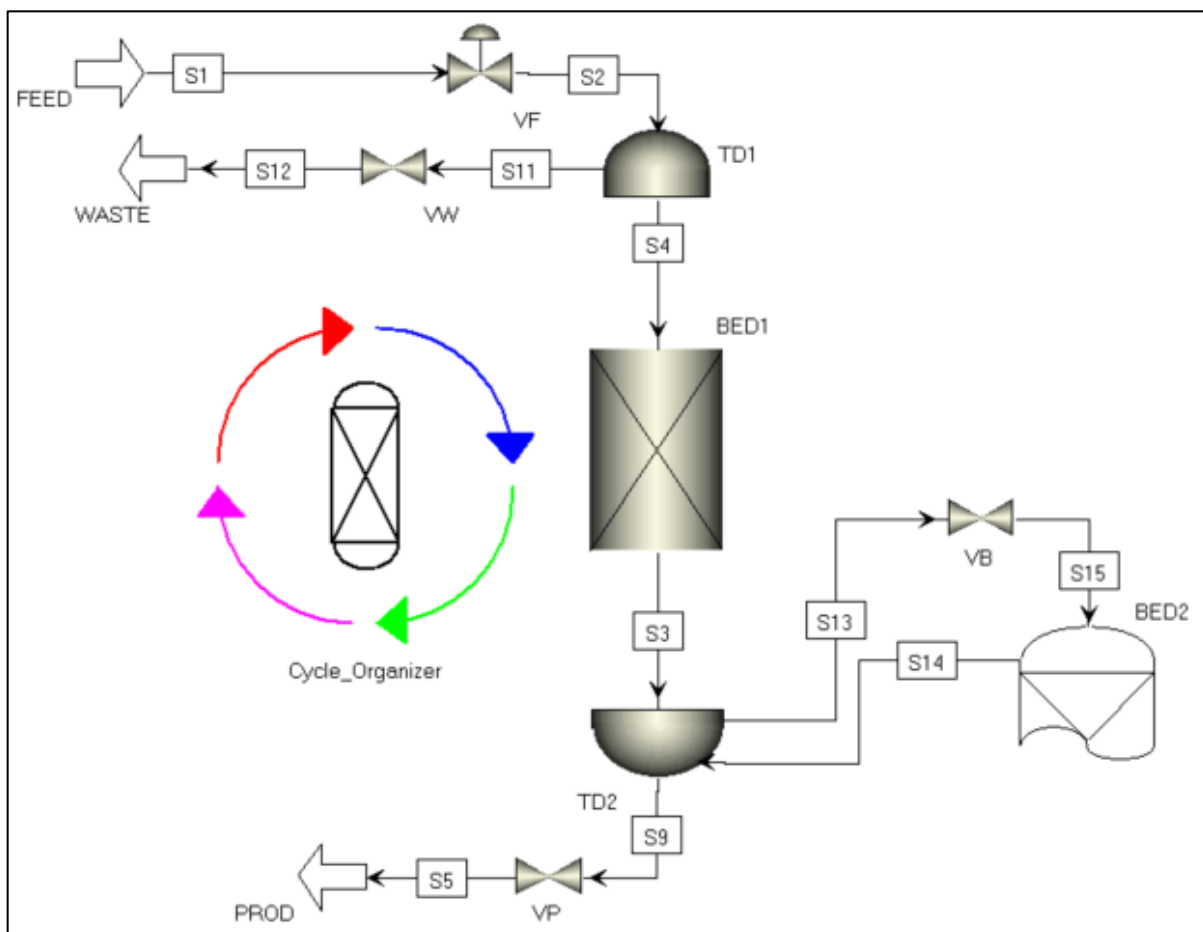
Celý proces byl simulován v programu Aspen Adsorption. Software umožňuje simulace adsorpce na několika úrovních. Pro odhadnutí základních parametrů adsorpce, jako jsou rozměry kolony, průtok plynu atd., se používá *Simple Flowsheet* (viz obrázek 32). Jedná se pouze o průchod plynu přes adsorpční vrstvu. V nastavení je možné zanedbat např. tlakovou ztrátu a nastavit konstantní rychlostní profil uvnitř kolony, aby simulace byla co nejjednodušší a pouze se ověřily základní parametry.



Obrázek 32: Konfigurace v Aspen Adsorption pro jednoduchou adsorpci (Intermediate Flowsheet)

Pokročilejší simulací *Intermediate Flowsheet* (viz obrázek 32) se dají otestovat jednotlivé kroky jako je adsorpce, čištění, tlakování apod. Dále je možné ověřit správné nastavení parametrů ventilů a počátečních podmínek. Pokud se otestuje správné nastavení všech kroků, včetně času a okrajových podmínek, je možné sestavit plné schéma *Full Flowsheet* (viz obrázek 33) a simulovat celý proces PSA s jednotlivými cykly. Metoda, která byla v experimentu použita je nazývá *Single Bed Approach*, jedná se o přístup, kdy se modeluje pouze jedna kolona (BED1) a druhá se připojuje jako virtuální (BED2). Přístup je založen na načítání informací vstupní proudu do virtuální kolony v jasně definovaných krocích a následné posílání informací zpět. Například v prvním kroku cyklu vychází vyčištěný plyn z kolony BED1, ale jeho část vstupuje do kolony BED2, která je aktuálně v kroku proplachu. V koloně BED2 však nejsou řešeny žádné výpočty, pouze se ukládají informace o vstupním proudu, zejména jeho průtok, složení a celkový stav. Když nastává krok 3, kdy je naopak v proplachu kolona BED1, vstupuje do ní proud se stejnými vlastnostmi jako vstupoval

v prvním kroku do kolony BED2 a trvá stejně dlouhou dobu. Tímto způsobem celá simulace postupně iteruje k správnému a ustálenému řešení. Podmínkou této metody je, aby obě kolony byly stejné a pracovaly se stejnými kroky, které trvají stejnou dobu. Z programu je možné získat všechny výsledky simulace jako jsou koncentrace, průtoky, teploty apod.



Obrázek 33: Nastavení cyklu v Aspen Adsorption (Full Flowsheet)

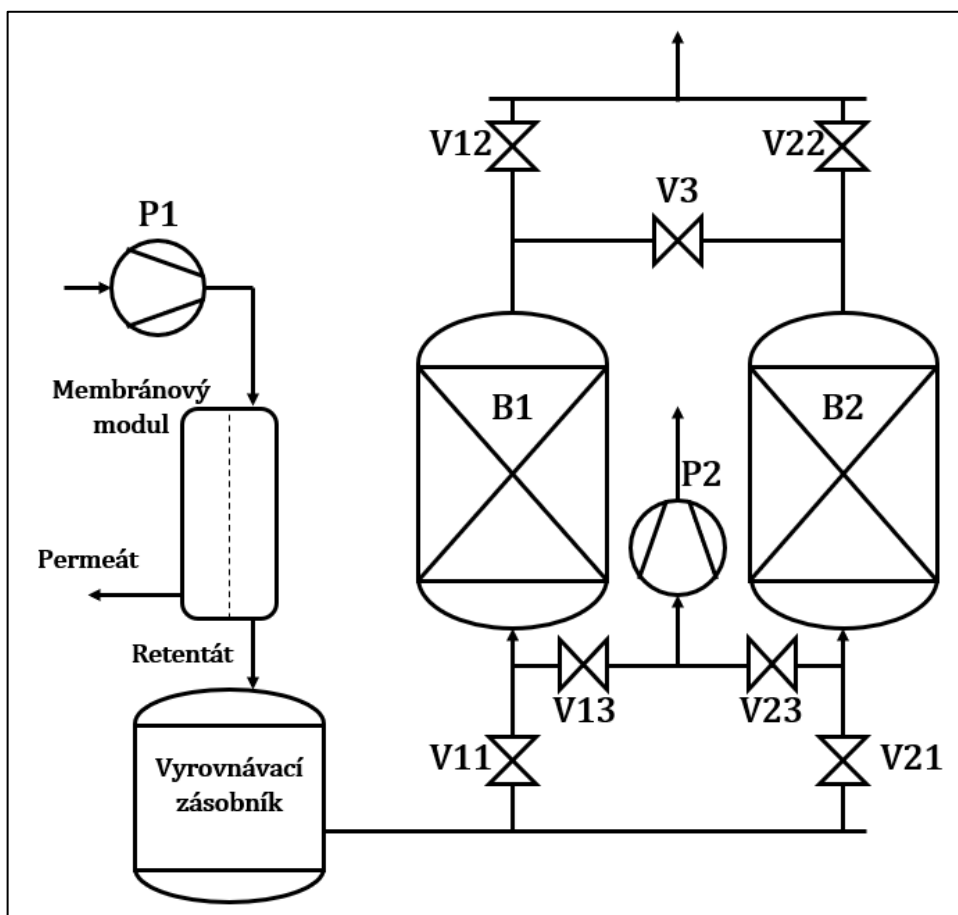
Nastavení celého cyklu se dělá přes rozhraní *Cycle Organizer*, kde se nastavuje délka jednotlivých kroků a jejich jednotlivé parametry – například, které ventily mají být otevřené a v jakém pracovním režimu mají být. Nastavení okrajových podmínek se dělá přímo přes jednotlivé schématické značky. Simulace byla nastavena tak, aby ventil VF udržoval na vstupu stále stejný průtok. Ostatní ventily byly nastaveny koeficientem C_v , který udává průtok vztažený na rozdíl tlaku před a za ventilem. Ventil VB byl nastaven podle požadovaného poměru mezi množstvím vyčištěného plynu a plynu určeného k proplachu. Pro všechny simulace PSA bylo použito uspořádání zobrazené na obrázku 33.

12. Model separace metodou membrána adsorpce

Pro model hybridní separace membrána adsorpce je uvažován stejný cyklus jako pro čištění samotnou adsorpcí uvedený na obrázku 29, včetně nastavení všech kroků.

1. Adsorpce
2. Odtlakování
3. Proplach
4. Natlakování

Schematicky je celé zapojení naznačeno na obrázku 34. Spojení obou metod je navrženo tak, že směs obou plynů nejdříve vstupuje do membránové jednotky a následně je dopravována k dočištění do adsorpční kolony. Mezi membránami a adsorpčními kolonami je uvažován vyrovnávací zásobník, protože ačkoliv se obě kolony periodicky střídají, není průtok plynu zcela kontinuální, pro samotnou simulaci ale nemá význam. Předložené zapojení předpokládá, že není nutné za membránami dále zvyšovat tlak.



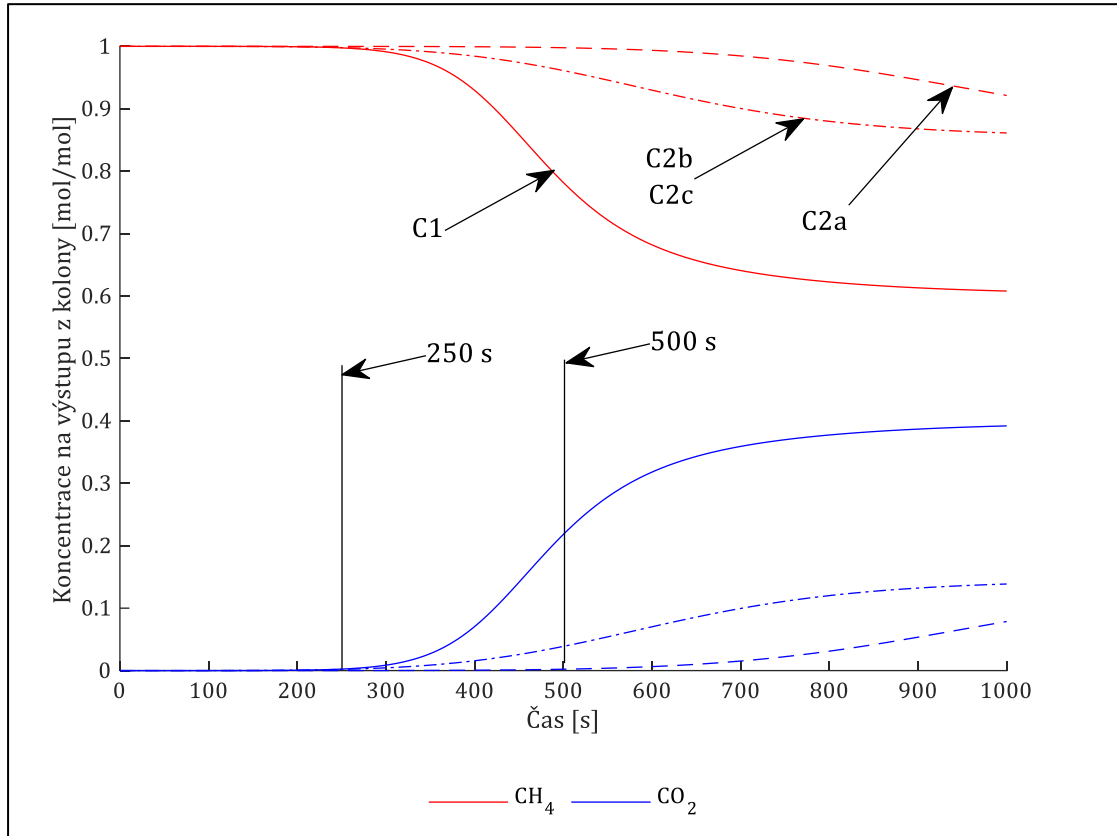
Obrázek 34: Procesní schéma hybridní separace membrána adsorpce

13. Výsledky simulace

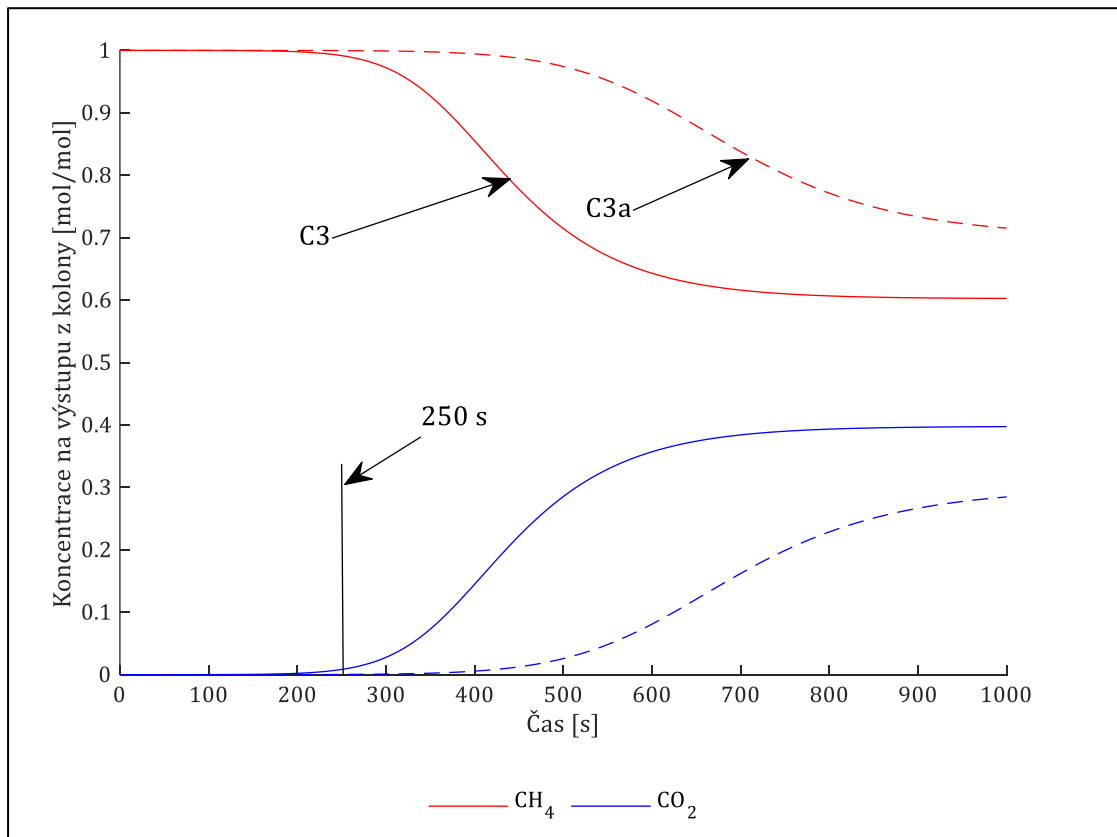
13.1. Vstupní parametry a provedené simulace

Simulace cyklu byla provedená celkem pro 6 variant. Varianta C1 předpokládá, že vstup je čištěn pouze pomocí adsorpce a má stejné parametry včetně průtoku jako plyn, který by vstupoval do membránové jednotky. Plyn na má a vstupu složení s 60 % obsahem metanu a průtok je roven průtoku nástríku z měření na membránách. Varianta C2a má průtok, který odpovídá průtoku retentátu z membrán pro tlak 9 barů a průtok nástríku 200 nL/h. Složení na vstupu do kolony též odpovídá složení retentátu. Varianta C2b a C2c má stejné parametry vstupního plynu, ale kolona, do které plyn vstupuje je menší, aby byl zachován stejný čas kroku 1 jako u varianty C1. Po vyhodnocení uvedených variant se ukázalo, že jejich posouzení z hlediska tlakové ztráty není směrodatné, protože byly nastavené pro udržování konstantního průtoku na vstupu. To vedlo, jak bude dále ukázáno, k tomu, že velká část adsorpce probíhala při různých tlacích podle toho, jak čistý plyn byl na vstupu. Z toho důvodu byly provedeny ještě další dvě simulace. Varianta C3 předpokládá nepředčištěný vstupní plyn o tlaku 5 barů a C3a uvažuje předčištění na membráně při tlaku 5 bar. Varianta C3a má tedy jiné vstupní koncentrace na vstupu než varianty C2. Všechny simulace budou podrobně popsány v následujících kapitolách.

Před samotným spuštěním simulace celého cyklu byly simulovány pouze průřezové křivky a následně byl určen optimální čas adsorpce (kroku 1) pro každou variantu. Výsledky jsou naznačeny na obrázku 35 a 36. Konfigurace simulace byla nastavena podle obrázku 33. Na grafu je vidět, že když zůstala stejná délka kolony (varianta C2a), ale směs na vstupu byla nastavena jako čistší (výstup z membrán), tak došlo ke značnému časovému oddálení průřezu. Varianty C2b a C2c pak byly upraveny tak, aby délka kolony zkrátila čas průřezu k hodnotě co nejpodobnější variantě C1. Počáteční podmínka všech simulací byla úplné zaplnění kolony metanem.



Obrázek 35: Průrazové křivky pro varianty C1, C2a, C2b a C2c

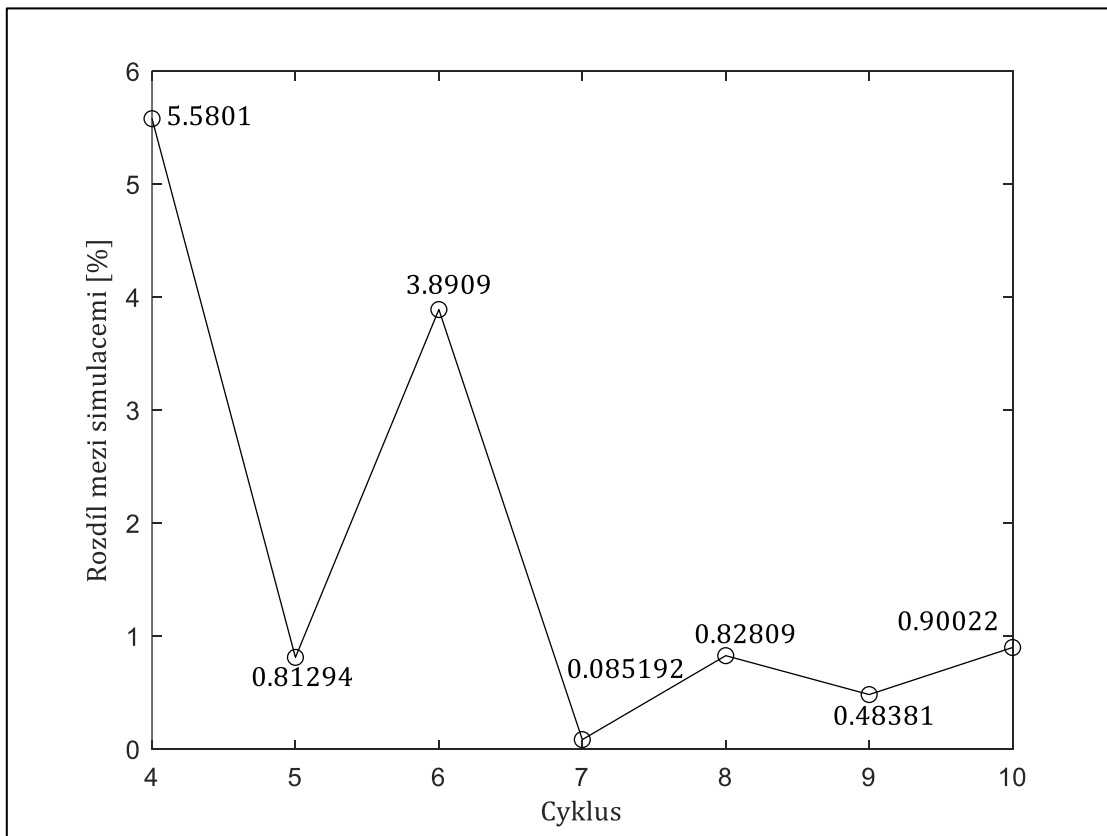


Obrázek 36: Průrazové křivky pro varianty C3 a C3a

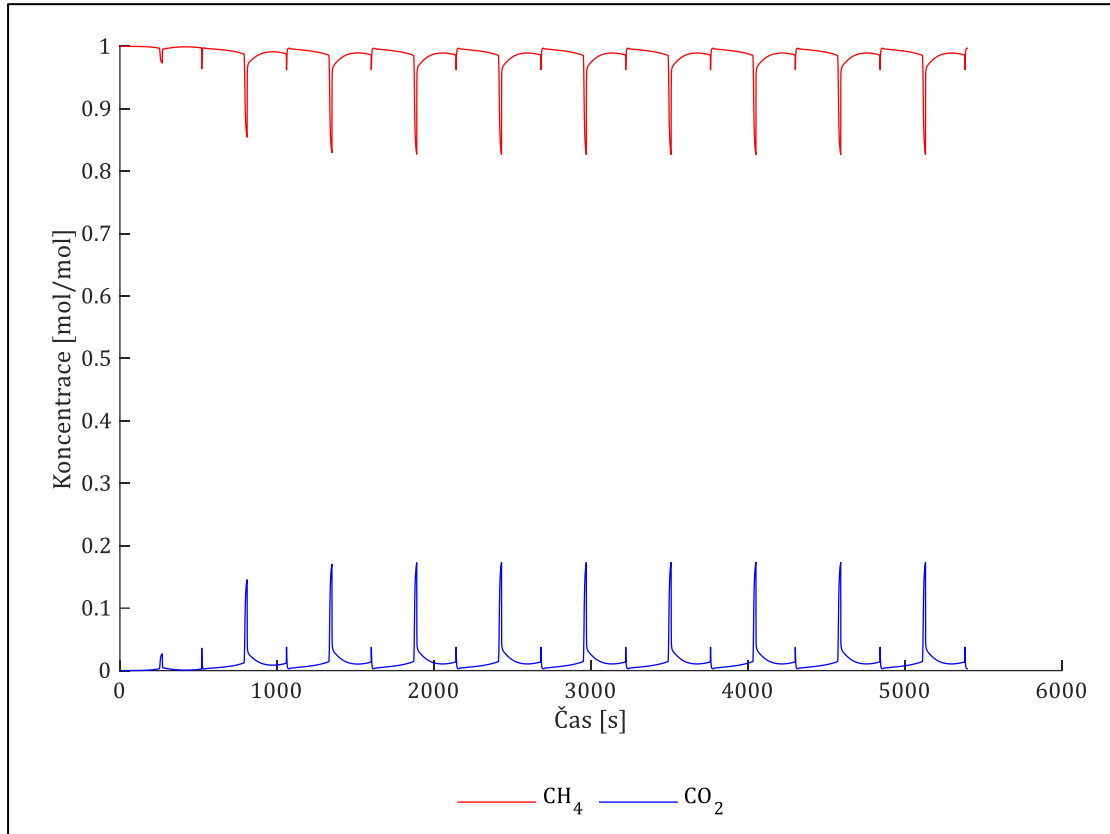
13.2. Přesnost simulace

Dále bylo po provedení prvního cyklu zkoumáno, kolik cyklů je třeba zopakovat, aby simulace byla uspokojující z hlediska ustálenosti a spolehlivosti výsledku. Na obrázku 37 jde vidět vývoj pro simulaci C2a. Bylo předpokládáno, že další cykly by nepřinesly chybu větší než 0,1 %, proto bylo 10 cyklů vyhodnoceno jako postačující přesnost a byly tak provedeny všechny simulace.

Přítomnost čistého CH₄ byla nastavena jako počáteční podmínka v koloně u všech simulací. Průběh všech simulací nebyl provázen žádnými potížemi. Výjimečně se výpočet na chvíli zastavil z důvodu překročení maximálního počtu iterací při náhlé změně tlaku vlivem otvírání ventilů (přechodu mezi jednotlivými kroky). Pro všechny simulace byl aplikován řešič Implicitní Euler s maximální tolerancí 0,0005. Kolona byla pro všechny simulace diskretizována na 20 uzlů.



Obrázek 37: Vývoj rozdílu výsledků mezi jednotlivými iteracemi v simulaci C2a



Obrázek 38: Vývoj simulace C2b

13.3. Sledované parametry

Velké množství výsledků bylo možné převzít přímo z Aspen Adsorption. Dopočtena byla pouze měrná energie a výtěžnost.

1. Čistota výstupní plynu

Výstupní čistota v rovnici 14 je koncentrace metanu v produktovém proudu, dána jako poměr celkového množství CH_4 během jednoho cyklu k celkovému látkovému množství prošlému produktovým proudem.

$$C_{\text{PROD,CH}_4} = \frac{n_{\text{PROD,CH}_4}}{n_{\text{PROD}}} \quad (14)$$

2. Výtěžnost

Výtěžnost metanu je dána jako poměr metanu, který vstoupil během celého cyklu do kolony k jeho množství na vstupu do kolony.

$$Rec_{\text{CH}_4}^{\text{PSA}} = \frac{n_{\text{PROD,CH}_4}}{n_{\text{FEED,CH}_4}} \quad (15)$$

3. Poměr čistícího k vstupnímu proudu

Poměr P/F označuje množství produktu použitého k proplachu druhé kolony.

$$P/F = \frac{n_{\text{PURGE}}}{n_{\text{FEED}}} \quad (16)$$

4. Měrná spotřeba energie

Měrná spotřeba energie vyjadřuje, jaké množství energie muselo být vynaloženo na navýšení tlaku plynu na vstupu vztažené na kmol vyčištěného plynu. Stejným způsobem se počítala i energie potřebná pro vyčištění kolony vývěvou. Pro všechny simulace se účinnost komprese uvažovala rovna 0,8. Celková spotřeba energie je rovna integrálu rovnice 17.

$$E = \left(\frac{\kappa}{\kappa - 1}\right) RT \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\left(\frac{\kappa}{\kappa-1}\right)} - 1 \right] \frac{1}{\eta_{\text{komp}}} \quad (17)$$

13.4. Popis jednotlivých simulací

Byly provedeno celkem šest simulací C1, C2a, C2b, C2c, C3 a C3a. Varianta C1 předpokládá čištění adsorpce bez předřazení membránové jednotky, ostatní varianty krom C3 předčištění na membráně z předchozího experimentu předpokládají. Varianta C2a předpokládá použití stejně dlouhé kolony jako varianta C1. Varianty C2b a C2c se liší od varianty C2a výškou kolony, která byla nastavena tak, aby čas adsorpce byl stejný s C1. C2c má od ostatních variant odlišný poměr P/F, protože se ukázalo, že C2b má ve výsledku velmi vysokou čistotu na výstupu. Poměr P/F byl tedy omezen na půlku s úmyslem, aby se zvýšila výtěžnost a lehce snížila čistota. Varianty C3 a C3a jsou nastaveny pro jiný tlak adsorpce, protože se ukázalo, že varianty C1 až C2c pracovali při zbytečně vysokém tlaku, který už nepřinesl výhodu z pohledu kapacity adsorbentu (viz obrázek 43).

Vlastnosti adsorbentu byly nastaveny podle autorů Wu (2015) [42], [41]. Přehled nastavení všech simulací je uveden v tabulce 6. V tabulce 7 jsou pak shrnuty parametry nastavení simulace.

Vlastnosti adsorbentu						Simulace
Výška náplně (m)	Průměr náplně (m)	Hustota (kg/m ³ _{kolony})	Porozita náplně (-)	Porozita částic (-)	Průměr částic (m)	Sim.
0,4	0,04	715	0,33	0,46	9e-4	C1 (adsorpce)
0,4	0,04					C2a (hybrid)
0,3	0,03					C2b (hybrid)
0,3	0,03					C2c (hybrid)
0,55	0,055					C3 (adsorpce)
0,45	0,045					C3a (hybrid)

Tabulka 6: Parametry adsorbentu pro jednotlivé simulace

Časy (s)				Vstupní proud			Tlak (bar)		Sim.
Krok I	Krok II	Krok III	Krok IV	P/F	Průtok (mol/s)	CH ₄ (%)	Odpad	Vstup	
250	50	250	50	0,2	24,84e-4	60	0,1	9	C1 (adsorpce)
500	50	500	50	0,2	12,71e-4	85,3	0,1	9	C2a (hybrid)
250	50	250	50	0,2	12,71e-4	85,3	0,1	9	C2b (hybrid)
250	50	250	50	0,1	12,71e-4	85,3	0,1	9	C2c (hybrid)
250	50	250	50	0,2	Podle tlaku	60	0,1	5	C3 (adsorpce)
250	50	250	50	0,2	Podle tlaku	70	0,1	5	C3a (hybrid)

Tabulka 7: Nastavení jednotlivých simulací

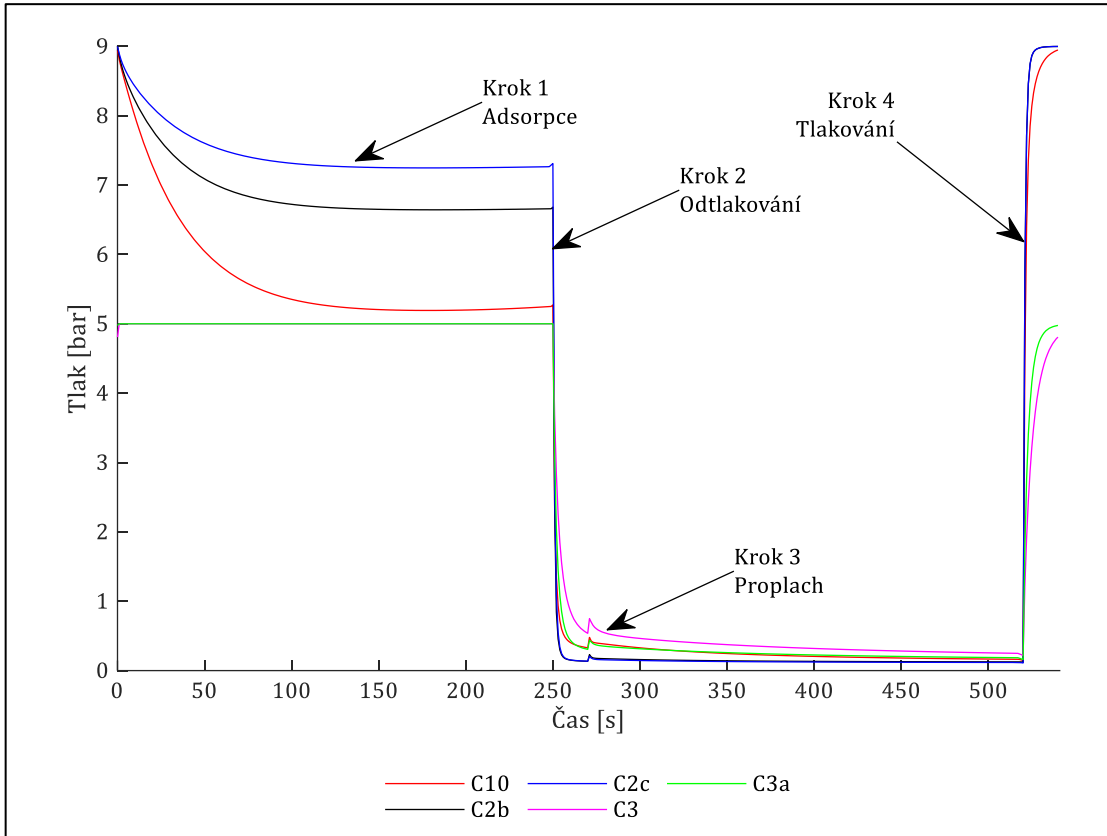
13.5. Analýza výsledků

Průběh tlaků

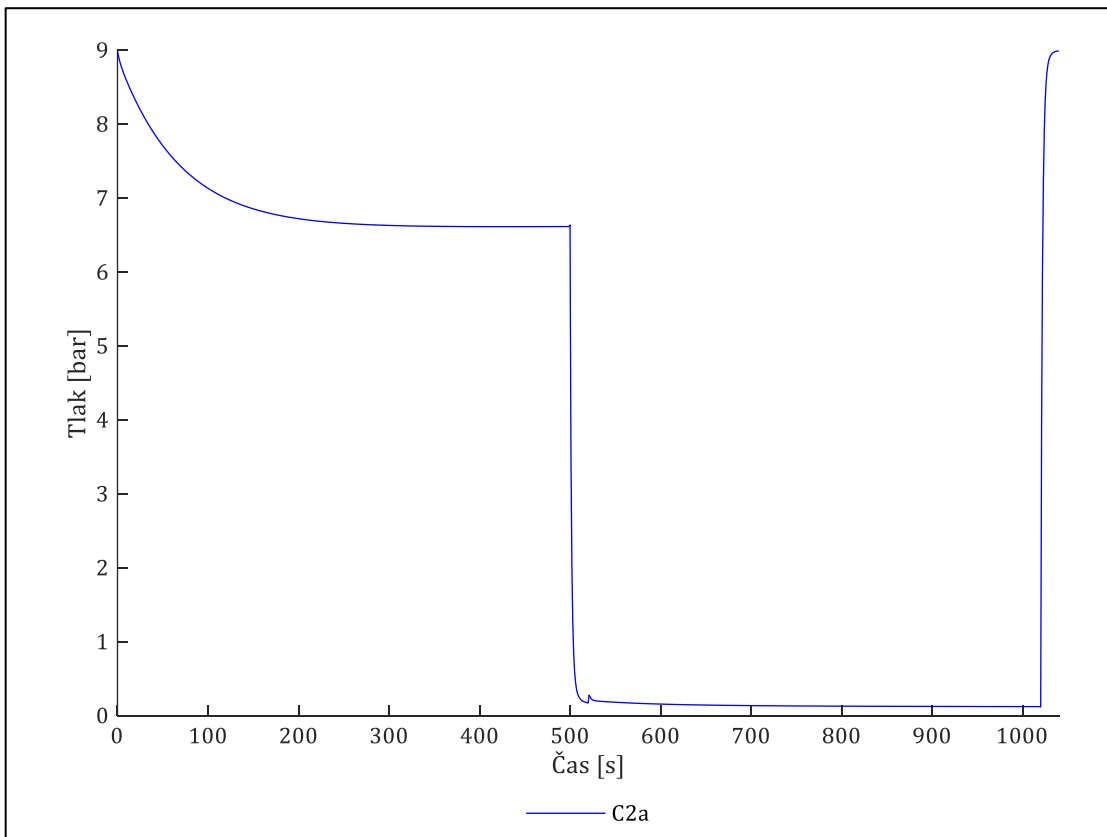
Simulace byla varianty C1, C2a, C2b a C2c nastavena tak, že ventil na vstupním proudu VF udržoval stálý průtok. Vlivem adsorpce CO₂ docházelo k zmenšování objemového průtoku a vzhledem k tomu, že ventil na výstupu VP, byl nastaven pomocí koeficientu C_v, docházelo k poklesu tlaku v celé koloně (viz obrázky 39 a 40). Teprve ve chvíli, kdy by se kolona zcela zahltla, došlo by k zpětnému navýšení na původní hladinu. Adsorpce tedy ve své hlavně fázi neprobíhala za předpokládaného tlaku, ale za tlaku nižšího. Jde vidět, že když vstupní proud obsahuje nejvíce CO₂ (tzn. varianta C1, kdy plyn není předčištěn), snížení tlaku je nejvyšší. C2b a C2c pracují za vyššího tlaku. K nejmenšímu poklesu tlaku dojde u C2c a to hlavně kvůli tomu, že do proplachu druhé kolony odchází poloviční množství plynu v porovnání s C2b. Simulace C3 a C3a byly nastaveny pro konstantní tlak a variabilní průtok.

Průběh koncentrace na výstupu z kolony

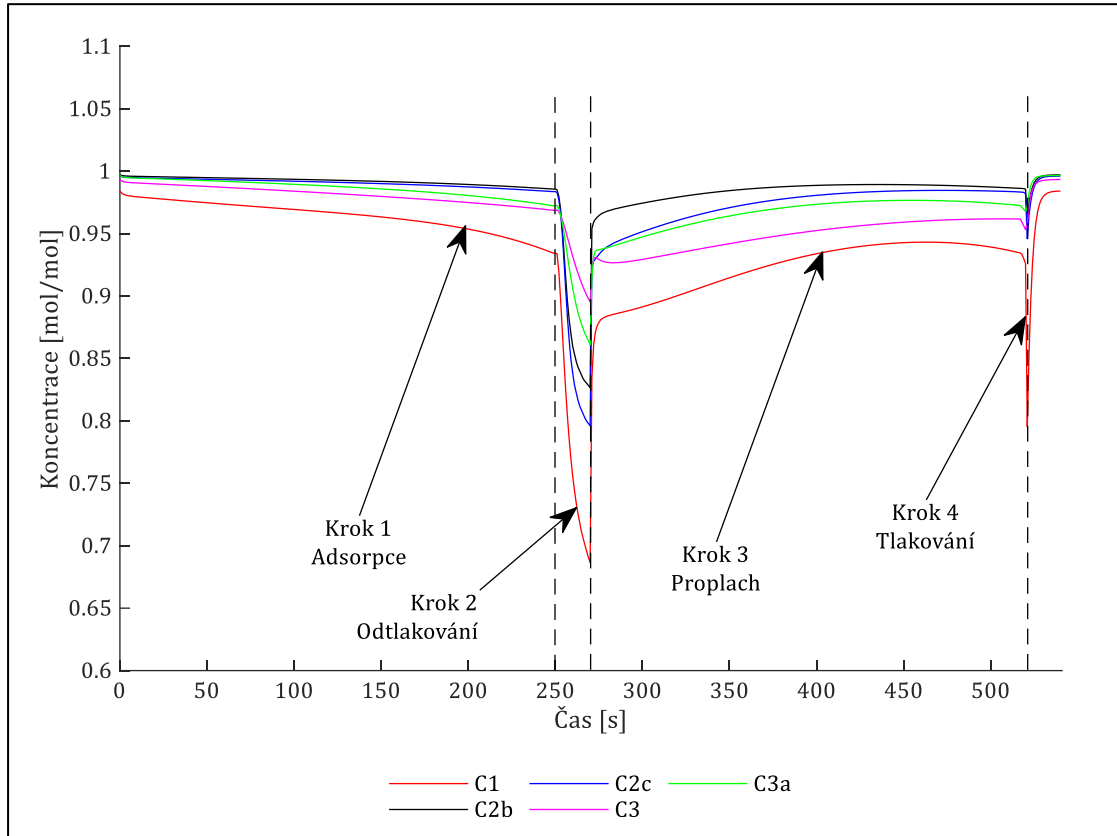
Na vývoji koncentrace je dále dobře viditelný vliv poměru P/F. Varianta C2c, která je stejná jako C2b, ale má pouze poměr P/F nižší má méně strmý vývoj koncentrace během proplachu kolony, a to i v porovnání s C2a. To je dáno tím, že při proplachu proudí méně produktu než u C2b. U obou variant dochází k dosažení stejné čistoty kolony (křivky na konci proplachu splývají), a proto je koncentraci při adsorpci (krok 1) stejná. Nejmenší koncentrace na konci kolony bylo dosaženo u C1, s tím souvisí i největší „propad“ koncentrace při odtlakování. Nejideálnější průběh ukazuje C3, kdy koncentrace na konci proplachu blíží svému maximu.



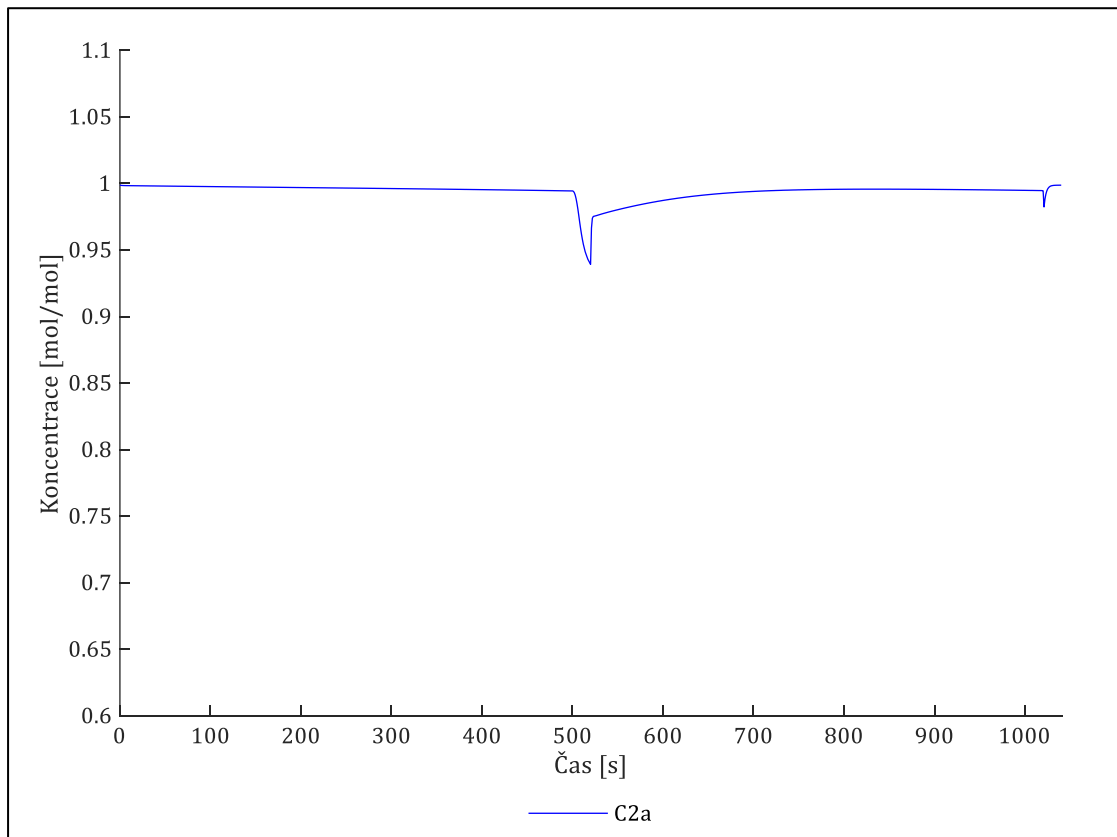
Obrázek 39: Průběh tlaku simulací C1, C2a, C2b, C2c, C3, C3a



Obrázek 40: Průběh tlaku simulace C2a



Obrázek 41: Průběh koncentrace CH₄ na výstupu z kolony simulací C1, C2a, C2b, C2c, C3, C3a



Obrázek 42: Průběh koncentrace CH₄ na výstupu z kolony simulace C2a

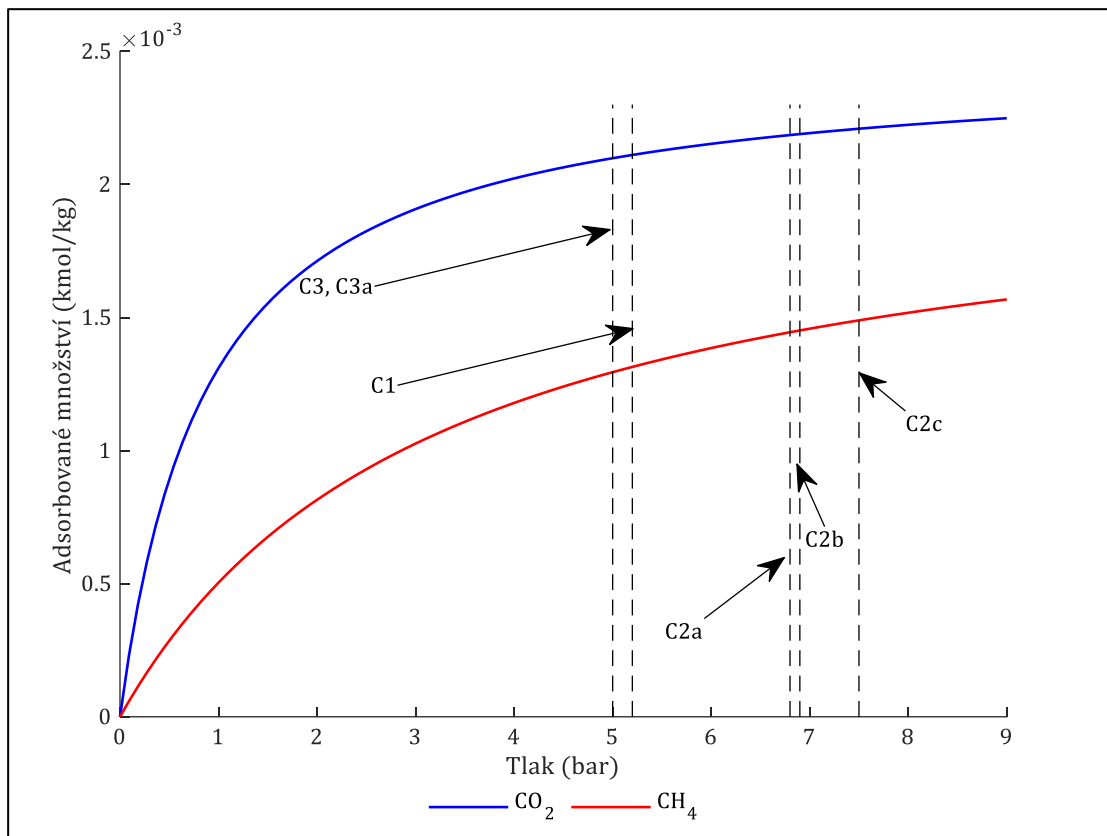
13.6. Klíčové postřehy

V tabulce 8 jsou shrnuty důležité výsledky simulace. Varianta C1 dosáhla průměrné čistoty na výstupu 96,43 %, což je nejnižší hodnota ze všech simulací. Ostatní varianty, které předpokládají předčištění na membránách, dosáhly čistoty produktu přes 98 %. Snižování poměru P/F ukazuje dobrý vliv na výtěžnost, ta je však stále pro hybridní varianty poměrně nízká. Jako nejvýhodnější hybridní zapojení se ukazuje varianta C3a, kde je dosaženo mnohem menší měrné spotřeby elektrické energie na kompresi a pro vývěvu. Ukázalo se, že předčištění za vysoké tlaku nepřináší zlepšení kvality biometanu ani výtěžnosti, ale pouze zvyšuje spotřebu měrné energie. Varianty C3 a C3a vyžadují větší délku náplně (viz tabulka 6) a s tím případně vyšší náklady na zařízení, ale úspora energie je znatelná. C3 má oproti variantě C1 o 25 % nižší měrnou spotřebu energie, zato délku náplně o 27 % větší.

Největší výtěžnosti 79 % bylo dosaženo variantou C2c, kde byl nastaven nižší parametr P/F. Čistota zůstala stále nad hranicí 99 %, ale celková výtěžnost, s uvažováním ztráty na membráně, je pouhých 67,43 % a to je o necelých 6 % méně než u varianty C1.

V grafu na obrázku 41 a 42 je dobře vidět, že v kroku proplachu dochází pro C2a, C2b a C2c k úplnému vyčištění kolony, jak můžeme vidět na křivkách koncentrace, které v kroku 3 dosahují ustálené hodnoty. Pokud by byl ještě více snížen poměr P/F, bylo by možné dosáhnout nižšího průtoku proplachu, tím nepatrně nižší čistoty, za to však vyšší výtěžnosti. Z výsledků je tedy vidět, že poměr P/F byl nastaven jako příliš vysoký vzhledem k požadavkům na čistotu. Měrná spotřeba energie je ovlivněna především tlakem plynu vstupujícího do kolony, který se pro varianty lišil, jak je vidět na obrázcích 39 a 40.

Ustálený tlak adsorpce u C2c dosáhl hodnoty cca 7,3 bar, C2b i C2a klesly na podobné hodnoty 6,6 bar. Varianta C1 však klesla až na 5,2 bar, to má za následek nižší spotřebu energie v porovnání s C2a, C2b a C2c. Na obrázku 43 je naznačeno jaká adsorpční kapacita odpovídá tlaku jednotlivých variant. Je velmi dobře vidět, že s rostoucím tlakem se kapacita adsorbentu mění už velmi málo, spotřeba energie však výrazně roste. Z toho důvodu byly také provedeny dodatečné simulace C3 a C3a, které byly nastaveny pro nižší tlak, jak můžeme sledovat ve výsledcích v tabulce 8, příznivě ovlivnilo měrnou spotřebu el. energie.



Obrázek 43: Porovnání jednotlivých tlaků a dosažených adsorpčních kapacit u jednotlivých variant

P/F	Množství produktu (mol)	Délka a cyklu (s)	Průměrný průtok produktu (mol/s)	Čistota produktu (%)	Výtěžnost PSA (%)	Výtěžnost membrány (%)	Celková výtěžnost (%)	Měrná spotřeba energie ($\text{kWh}_{\text{el}}/\text{mol}$ produktu)	Sim.
0,1 1	7,23e-1	540	1,34e-3	96,43	73,4	-	73,4	5,55	C1
0,1 4	9,37e-1	1040	9,01e-4	99,66	71,68	85,3	61,14	6,25	C2a
0,1 4	4,66e-1	540	8,64e-4	99,21	72,44	85,3	61,8	10,87	C2b
0,0 8	5,09e-1	540	9,43e-4	99,03	79,05	85,3	67,43	9,94	C2c
0,1	1,24	540	2,29e-3	98,11	70,39	-	70,39	4,17	C3
0,1 2	1,01	540	1,87e-3	98,63	72,6	95,1	69,05	4,31	C3a

Tabulka 8: Porovnání výsledku simulace

14. Závěr

Cílem této práce bylo ověřit efektivnost hybridní technologie membrána-adsorpce pro zušlechťování bioplynu (separaci CO₂ z bioplynu). V první části experimentu byla v laboratoři měřena separační účinnost membránového modulu s dutými vlákny s označením P2-1.2. Dále bylo provedeno vyhodnocení základních parametrů pro binární směs CH₄ : CO₂ při jednostupňové separaci v rozsahu tlaku do 10 bar na straně nástřiku a průtoky 50 až 200 nL/h. Za těchto podmínek bylo dosaženo pro průtok 200 nL/h čistoty metanu 84,7 % a výtěžnosti 84,4 %. Maximální čistoty metanu v retentátu 90 % bylo dosaženo při průtoku 50 nL/h a tlaku 10 bar, nicméně za velmi nízké výtěžnosti 35,2 %. Aby bylo možné membránový modul porovnat z hlediska propustnosti a selektivity s ostatními moduly, bylo by třeba měření provést pro širší rozsah parametrů. Ukázalo se však, za přijetí určitých předpokladů, že použitý modul je se svojí propustností pro CO₂ a selektivitou, v porovnání s experimenty jiných autorů, vhodný pro separaci směsi CO₂ : CH₄. Bylo vyhodnoceno, že při permeabilitě 1500 Barrer je selektivita membrány rovna 25.

V druhé části byl představen model separace metodou adsorpce v cyklu PSA, který byl řešen v programu Aspen Adsorption. Bylo provedeno několik simulací, dvě (C1 a C3) představovaly záchyt CO₂ bez předčištění na membráně a další čtyři (C2a, C2b, C2c a C3a) byly zaměřené na simulaci hybridní technologie, kdy do adsorpční kolny vstupuje předčištěný plyn z membrány. Parametry předčištěného plynu byly založeny na naměřených datech z laboratorního experimentu, který byl v rámci této práce proveden. Jako adsorbent bylo zvoleno molekulární síto s označením CMS-3K, který byl doposud zkoumán v několika experimentech [41]. Varianty C2a, C2b a C2c předpokládaly předčištěný plyn za tlaku 10 bar (85,3 % CH₄) na vstupu a varianta C3a za tlaku 5 bar (70 % CH₄).

Ukázalo se, že pro všechny navržené hybridní varianty se zvýšila celková měrná spotřeba energie v porovnání se samostatnou adsorpcí. U variant C2a C2b a C2c je toto navýšení způsobené především nastavením simulace, které vedlo ustálení různého pracovního tlaku v koloně, ale varianta C3a, která byla nastavena na stejný tlak adsorpce jako nehybridní C3, ukázala také navýšení (o 3,25 %). Předčištění mělo u všech variant dále negativní vliv na celkovou výtěžnost, která byla oproti variantám bez předčištění snížena o ztrátu na membráně. Varianta C3a ukázala při adsorpci vyšší výtěžnost o 2,2 % v porovnání s nehybridní variantou, ale celková výtěžnost se kvůli ztrátě na membráně snížila o 1,35 %.

Ve všech případech se ukázalo, že hybridní koncept dosahuje vyšších čistot produktu (u varianty C3a o 0,5 % vyšší než u C3). Při rozboru dosažených výsledků, lze říci, že navržené uspořádání hybridní separace membrána-adsorpce pro použitý membránový modul a konfiguraci PSA nepřineslo pozitivní výsledek. Nicméně pro získání dalších závěrů by bylo dobré tuto problematiku podrobit dalšímu výzkumu. V následujících bodech jsou shrnuty návrhy dalšího postupu na základě postřehů získaných v této diplomové práci.

1. Provést větší množství simulací PSA pro různé poměry P/F (množství proplachového plynu) a různé nastavené délky kolony a času jednotlivých kroků. Po kvalitní optimalizaci každé varianty by se tak mohlo porovnání hybridní a nehybridní metody zpřesnit. Dále by bylo vhodné představit komplexnější model cyklu PSA, který by byl doplněn o kroky vyrovnání tlaků a další dodatečné kroky, které vedou ke zvýšení výtěžnosti i čistoty produktu. [44]
2. Komplexnější model adsorpce nezanedbávající tepelné efekty procesu a zohledňující vliv axiální disperze by mohl poskytnout data, která by poukázala na obtížnost dosažení čistoty biometanu při samostatné adsorpci. V tomto případě by se membránové předčištění mohlo ukázat jako dobrý způsob k dosažení požadované čistoty.
3. Sestavení hybridního modelu s vícestupňovou membránovou separací, navrženou pro dosažení co nejvyšší výtěžnosti (nad 95 %), by mohlo posílit vliv výhody adsorpce, která v protikladu k membránové separaci spočívá v snadnější dosažení vysoké čistoty. Pro tento účel by bylo zapotřebí provést rozsáhlejší měření separační účinnosti membrán k ověření účinnosti separace v závislosti na složení nástřiku a jeho průtoku.

Dalším důležitým krokem při posuzování celkové účinnosti hybridní separace by měla být ekonomická analýza, která by posoudila jednotlivé varianty s ohledem na ztráty metanu nebo provozní náklady spojené s rozdílnou velikostí náplně kolony a s tím spojené i investiční náklady.

15. Seznam obrázků

Obrázek 1: Předpokládaný vývoj výroby biometanu v ČR [3].....	13
Obrázek 2: Schéma vzniku biometanu [7].....	15
Obrázek 3: Zastoupení jednotlivých technologií zušlechťování bioplynu v Evropě [17]	18
Obrázek 4: Počet biometanových stanic ve vybraných zemích [17].....	19
Obrázek 5: Vodní vypírka CO ₂	21
Obrázek 6: Schéma membránové separace (a) jednostupňová separace, (b) dvoustupňová separace [23]	23
Obrázek 7: Typy membránových modulů, 1 – spirálově vinutý ; 2 – modul s dutými vlákny [18]	24
Obrázek 8: Základní uspořádání PSA cyklu	25
Obrázek 9: Konfigurace technologie membrána-adsorpce podle autora Nikolić (2015).....	30
Obrázek 10: Konfigurace technologie membrána-adsorpce.....	32
Obrázek 11: Schéma měření na membránovém modulu	33
Obrázek 12: Závislost průtoku CH ₄ v retentátu na rozdílu parciálního tlaku	38
Obrázek 13: Závislost průtoku CO ₂ v retentátu na rozdílu parciálního tlaku	38
Obrázek 14: Závislost průtoku CO ₂ v permeátu na rozdílu parciálního tlaku.....	39
Obrázek 15: Závislost průtoku CH ₄ v permeátu na rozdílu parciálního tlaku	39
Obrázek 16: Závislost průtoku CO ₂ v retentátu na rozdílu parciálního tlaku ve směsi.....	40
Obrázek 17: Závislost průtoku CH ₄ v retentátu na rozdílu parciálního tlaku ve směsi.....	40
Obrázek 18: Závislost průtoku CO ₂ v permeátu na rozdílu parciálního tlaku ve směsi	41
Obrázek 19: Závislost průtoku CH ₄ v permeátu na rozdílu parciálního tlaku ve směsi.....	41
Obrázek 20: Závislost koncentrace CH ₄ v permeátu na rozdílu parciálního tlaku ve směsi	42
Obrázek 21: Závislost koncentrace CO ₂ v permeátu na rozdílu parciálního tlaku ve směsi.	43
Obrázek 22: Závislost koncentrace CH ₄ v retentátu na rozdílu parciálního tlaku ve směsi .	43
Obrázek 23: Závislost koncentrace CO ₂ v retentátu na rozdílu parciálního tlaku ve směsi .	44
Obrázek 24: Závislost výtěžnosti a koncentrace CH ₄ v retentátu na celkovém rozdílu tlaků	45
Obrázek 25: Závislost permeability CH ₄ a CO ₂ ve směsi na celkovém rozdílu tlaku	45
Obrázek 26: Závislost permeability složek na celkovém tlakovém spádu s vyznačenými očekávanými hodnotami pro měření při stejných podmínkách.....	46
Obrázek 27: Graf závislosti koncentrace CH ₄ v retentátu a výtěžnosti.....	47

Obrázek 28: Ideální selektivita membrány v závislosti na permeabilitě CO ₂ a porovnání s jinými autory [37], [38], [39], [40].....	49
Obrázek 29: Konfigurace PSA a popis cyklu.....	51
Obrázek 30: Adsorpční izotermy pro čisté složky CH ₄ a CO ₂ při teplotě 303 K [42].....	53
Obrázek 31: Dosažení rovnováhy v čase pro čisté složky CH ₄ a CO ₂ při teplotě 303 K a tlaku 5 barů adsorbentu CMS-3K [42].....	54
Obrázek 32: Konfigurace v Aspen Adsorption pro jednoduchou adsorpci (Intermediate Flowsheet).....	55
Obrázek 33: Nastavení cyklu v Aspen Adsorption (Full Flowsheet).....	56
Obrázek 34: Procesní schéma hybridní separace membrána adsorpce.....	57
Obrázek 35: Průřezové křivky pro varianty C1, C2a, C2b a C2c.....	59
Obrázek 36: Průřezové křivky pro varianty C3 a C3a.....	59
Obrázek 37: Vývoj rozdílu výsledků mezi jednotlivými iteracemi v simulaci C2a.....	60
Obrázek 38: Vývoj simulace C2b.....	61
Obrázek 39: Průběh tlaku simulací C1, C2a, C2b,C2c, C3, C3a.....	64
Obrázek 40: Průběh tlaku simulace C2a.....	64
Obrázek 41: Průběh koncentrace CH ₄ na výstupu z kolony simulací C1, C2a, C2b,C2c, C3, C3a.....	65
Obrázek 42: Průběh koncentrace CH ₄ na výstupu z kolony simulace C2a.....	65
Obrázek 43: Porovnání jednotlivých tlaků a dosažených adsorpčních kapacit u jednotlivých variant.....	67

16. Seznam tabulek

Tabulka 1: Složení a výhřevnost bioplynu a zemního plynu [13], [8].....	17
Tabulka 2: Porovnání běžně používaných technologií pro zušlechťování bioplynu.....	28
Tabulka 3: Seznam analyzovaných a dopočtených hodnot z měření membrány.....	35
Tabulka 4: Porovnání výsledků měření membrány s jinými autory.....	49
Tabulka 5: Parametry pro popis isotermy a kinetiky adsorbentu CMS-3K [42].....	54
Tabulka 6: Parametry adsorbentu pro jednotlivé simulace.....	62
Tabulka 7: Nastavení jednotlivých simulací.....	63
Tabulka 8: Porovnání výsledku simulace.....	67

17. Zdroje

- [1] „Evropský parlament vyhlásil v Unii klimatickou nouzi | Zpravodajství | Evropský parlament". <https://www.europarl.europa.eu/news/cs/press-room/20191121IPR67110/evropsky-parlament-vyhlasil-v-unii-klimatickou-nouzi> (viděno 23. květen 2023).
- [2] „Realizace Zelené dohody pro Evropu". https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal/delivering-european-green-deal_cs (viděno 23. květen 2023).
- [3] „Vnitrostátní plán České republiky v oblasti energetiky a klimatu | MPO". <https://www.mpo.cz/cz/energetika/strategicke-a-koncepcni-dokumenty/vnitrostatni-plan-ceske-republiky-v-oblasti-energetiky-a-klimatu-252016/> (viděno 6. červen 2023).
- [4] „První tuzemská biometanová stanice zpracovávající zemědělský odpad zahájila zkušební provoz. Zemědělské družstvo v Litomyšli díky ní může nastartovat rozvoj využití biometanu v Česku - HUTIRA". <https://www.hutira.cz/cs/aktuality/prvni-tuzemska-biometanova-stanice-zpracovavajici-zemedelsky-odpad-zahajila-zkusebni-provoz-zemedelske-druzstvo-v-litomysli-diky-ni-muze-nastartovat-rozvoj-vyuziti-biometanu-v-cesku/> (viděno 23. květen 2023).
- [5] „Alternativa k dovezenému zemnímu plynu. Třetí bioplynka v Česku začala vyrábět biometan - Ekonomický deník". <https://ekonomickydenik.cz/alternativa-k-dovezenemu-zemnimu-plynu-treti-bioplynka-v-cesku-zacala-vyrabet-biometan/> (viděno 23. květen 2023).
- [6] „Archiv časopisu BIOM | České sdružení pro biomasu". <https://www.czbiom.cz/casopis-biom/archiv-casopisu-biom/> (viděno 23. květen 2023).
- [7] F. Straka a K. Ciahotný, *Bioplyn, Příručka pro výuku, projekci a provoz bioplynových stanic*, 2010. vyd. Praha: GAS, 2010.
- [8] A. Wellinger, J. D. Murphy, a D. Baxter, *The Biogas Handbook: Science, Production and Applications*. in Woodhead Publishing Series in Energy.

- Elsevier Science, 2013. [Online]. Dostupné z:
<https://books.google.cz/books?id=NFxEAgAAQBAJ>
- [9] D. Thrän a M. Kaltschmitt, „Competition - Supporting or preventing an increased use of bioenergy?“, *Biotechnology Journal*, roč. 2, č. 12. s. 1514–1524, prosinec 2007. doi: 10.1002/biot.200700162.
- [10] M. U. Khan *et al.*, „Current status of biogas upgrading for direct biomethane use: A review“, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, roč. 149. Elsevier Ltd, 1. říjen 2021. doi: 10.1016/j.rser.2021.111343.
- [11] S. Rasi, „Biogas Composition and Upgrading to Biomethane“, 2009.
- [12] T. Al Seadi *et al.*, *Biogas handbook*. University of Southern Denmark Esbjerg, 2008.
- [13] M. H. V. Bahrún, A. Bono, N. Othman, a M. A. A. Zaini, „Carbon dioxide removal from biogas through pressure swing adsorption – A review“, *Chemical Engineering Research and Design*, roč. 183, s. 285–306, čvc. 2022, doi: 10.1016/J.CHERD.2022.05.012.
- [14] T. M. [Environmental M. C. „McCarthy Chemin du Joran Nyon (Switzerland)]“, „Use of biogas: problems and solutions concerning trace components; Nutzung von Biogas: Probleme und Loesungen fuer Spurenbestandteile“, roč. 139, 1998, doi: <https://doi.org/>.
- [15] O. W. Awe, Y. Zhao, · Ange Nzihou, · Doan, P. Minh, a N. Lyczko, „A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies“, roč. 8, s. 267–283, 2017, doi: 10.1007/s12649-016-9826-4.
- [16] M. U. Khan *et al.*, „Current status of biogas upgrading for direct biomethane use: A review“, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, roč. 149. Elsevier Ltd, 1. říjen 2021. doi: 10.1016/j.rser.2021.111343.
- [17] „Task 37 | Energy from Biogas | Energy from Biogas“. <https://task37.ieabioenergy.com/> (viděno 1. červen 2023).
- [18] P. Ditzl, *Difúzně separační pochody*. ČVUT, Strojní fakulta, 1999. [Online]. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=JdnGAAAACAAJ>
- [19] X. Y. Chen, H. Vinh-Thang, A. A. Ramirez, D. Rodrigue, a S. Kaliaguine, „Membrane gas separation technologies for biogas upgrading“, *RSC Advances*,

- roč. 5, č. 31. Royal Society of Chemistry, s. 24399–24448, 2015. doi: 10.1039/c5ra00666j.
- [20] Q. Sun, H. Li, J. Yan, L. Liu, Z. Yu, a X. Yu, „Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, roč. 51, s. 521–532, lis. 2015, doi: 10.1016/J.RSER.2015.06.029.
- [21] A. Carranza-Abaid, R. R. Wanderley, H. K. Knuutila, a J. P. Jakobsen, „Analysis and selection of optimal solvent-based technologies for biogas upgrading", *Fuel*, roč. 303, s. 121327, lis. 2021, doi: 10.1016/J.FUEL.2021.121327.
- [22] P. Gkotsis, P. Kougias, M. Mitrakas, a A. Zouboulis, „Biogas upgrading technologies – Recent advances in membrane-based processes", *International Journal of Hydrogen Energy*, roč. 48, č. 10. Elsevier Ltd, s. 3965–3993, 1. únor 2023. doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.10.228.
- [23] S. Haider, A. Lindbråthen, a M. B. Hägg, „Techno-economical evaluation of membrane based biogas upgrading system: A comparison between polymeric membrane and carbon membrane technology", *Green Energy & Environment*, roč. 1, č. 3, s. 222–234, říj. 2016, doi: 10.1016/J.GEE.2016.10.003.
- [24] M. S. Seong, C. I. Kong, B. R. Park, Y. Lee, B. K. Na, a J. H. Kim, „Optimization of pilot-scale 3-stage membrane process using asymmetric polysulfone hollow fiber membranes for production of high-purity CH₄ and CO₂ from crude biogas", *Chemical Engineering Journal*, roč. 384, s. 123342, bře. 2020, doi: 10.1016/J.CEJ.2019.123342.
- [25] D. M. Ruthven, S. Farooq, a K. S. Knaebel, *Pressure Swing Adsorption*. VCH Publishers, 1994. [Online]. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=uoEvAQAAIAAJ>
- [26] S. Sahota *et al.*, „Review of trends in biogas upgradation technologies and future perspectives", *Bioresour Technol Rep*, roč. 1, s. 79–88, bře. 2018, doi: 10.1016/J.BITEB.2018.01.002.
- [27] S. F. Ahmed *et al.*, „Biogas upgrading, economy and utilization: a review", roč. 19, s. 4137–4164, 2021, doi: 10.1007/s10311-021-01292-x.

- [28] R. Kapoor, P. Ghosh, M. Kumar, a V. Kumar Vijay, „Evaluation of biogas upgrading technologies and future perspectives: a review”, doi: 10.1007/s11356-019-04767-1.
- [29] P. Shao, M. Dal-Cin, A. Kumar, H. Li, a D. P. Singh, „Design and economics of a hybrid membrane–temperature swing adsorption process for upgrading biogas”, *J Memb Sci*, roč. 413–414, s. 17–28, zář. 2012, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2012.02.040.
- [30] M. Scholz, T. Melin, a M. Wessling, „Transforming biogas into biomethane using membrane technology”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, roč. 17, s. 199–212, led. 2013, doi: 10.1016/J.RSER.2012.08.009.
- [31] B. Belaissaoui, Y. Le Moullec, D. Willson, a E. Favre, „Hybrid membrane cryogenic process for post-combustion CO₂ capture”, *J Memb Sci*, roč. 415–416, s. 424–434, říj. 2012, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2012.05.029.
- [32] D. D. Nikolić a E. S. Kikkinides, „Modelling and optimization of hybrid PSA/membrane separation processes”, *Adsorption*, roč. 21, č. 4, s. 283–305, kvě. 2015, doi: 10.1007/s10450-015-9670-z.
- [33] I. A. A. C. Esteves a J. P. B. Mota, „Simulation of a new hybrid membrane/pressure swing adsorption process for gas separation”, *Desalination*, roč. 148, č. 1–3, s. 275–280, zář. 2002, doi: 10.1016/S0011-9164(02)00713-0.
- [34] P. Seghman, L. Krátký, a T. Jirout, „EFFECT OF MEMBRANE SEPARATION PROCESS CONDITIONS ON THE RECOVERY OF SYNGAS COMPONENTS”, *Acta Polytechnica*, roč. 62, č. 3, s. 394–399, 2022, doi: 10.14311/AP.2022.62.0394.
- [35] L. M. Robeson, „The upper bound revisited”, *J Memb Sci*, roč. 320, č. 1–2, s. 390–400, čvc. 2008, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2008.04.030.
- [36] J. D. Wind, D. R. Paul, a W. J. Koros, „Natural gas permeation in polyimide membranes”, *J Memb Sci*, roč. 228, č. 2, s. 227–236, led. 2004, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2003.10.011.
- [37] M. Ling Chua, Y. C. Xiao, a T.-S. Chung, „Effects of thermally labile saccharide units on the gas separation performance of highly permeable polyimide membranes”, 2012, doi: 10.1016/j.memsci.2012.05.022.

- [38] W. N. W. Salleh a A. F. Ismail, „Fabrication and characterization of PEI/PVP-based carbon hollow fiber membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation", *AIChE Journal*, roč. 58, č. 10, s. 3167–3175, řj. 2012, doi: 10.1002/AIC.13711.
- [39] S. Sridhar, R. S. Veerapur, M. B. Patil, K. B. Gudasi, a T. M. Aminabhavi, „Matrimid polyimide membranes for the separation of carbon dioxide from methane", *J Appl Polym Sci*, roč. 106, č. 3, s. 1585–1594, lis. 2007, doi: 10.1002/APP.26306.
- [40] R. Castro-Muñoz a V. Fila, „Progress on Incorporating Zeolites in Matrimid®5218 Mixed Matrix Membranes towards Gas Separation", *Membranes (Basel)*, roč. 8, č. 2, s. 30, čer. 2018, doi: 10.3390/membranes8020030.
- [41] C. A. Grande a A. E. Rodrigues, „Biogas to Fuel by Vacuum Pressure Swing Adsorption I. Behavior of Equilibrium and Kinetic-Based Adsorbents", 2007, doi: 10.1021/ie061341.
- [42] B. Wu, X. Zhang, Y. Xu, D. Bao, a S. Zhang, „Assessment of the energy consumption of the biogas upgrading process with pressure swing adsorption using novel adsorbents", *J Clean Prod*, roč. 101, s. 251–261, srp. 2015, doi: 10.1016/j.jclepro.2015.03.082.
- [43] S. Cavenati, C. A. Grande, a A. E. Rodrigues, „Upgrade of methane from landfill gas by pressure swing adsorption", *Energy and Fuels*, roč. 19, č. 6, s. 2545–2555, lis. 2005, doi: 10.1021/ef050072h.
- [44] M. S. Santos, C. A. Grande, a A. E. Rodrigues, „New cycle configuration to enhance performance of kinetic PSA processes", *Chem Eng Sci*, roč. 66, č. 8, s. 1590–1599, dub. 2011, doi: 10.1016/j.ces.2010.12.032.