

**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

FAKULTA STROJNÍ



DIPLOMOVÁ PRÁCE

**SEPARACE
BIOMETANU
Z BIOPLYNU**

2024

Bc. VÁCLAV SMRŽ

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Smrž** Jméno: **Václav** Osobní číslo: **483927**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávací katedra/ústav: **Ústav procesní a zpracovatelské techniky**
Studijní program: **Energetika a procesní inženýrství**
Specializace: **Procesní inženýrství**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Separace biometanu z bioplynu

Název diplomové práce anglicky:

Biomethane separation from biogas

Pokyny pro vypracování:

Vypracujte literární rešerši se zaměřením na technologie separace biometanu z bioplynu. Při rešerši se zaměřte na malokapacitní technologie a technologie využívající pro separaci zkapalňování. Na základě poznatků z rešerše:

- Navrhněte dva vlastní koncepty separace biometanu pro malé výkony.
- Navrhněte výpočtové/simulační schéma a výpočtové parametry.
- Sestavte model linky ve zvoleném simulačním programu.
- Proveďte základní bilanční výpočty linky pomocí zvoleného simulačního programu pro definované provozní stavy.
- Pokuste se odhadnout provozní náklady pro navržené technologie.

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

doc. Ing. Radek Šulc, Ph.D. ústav procesní a zpracovatelské techniky FS

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

Datum zadání diplomové práce: **19.10.2023**

Termín odevzdání diplomové práce: **12.01.2024**

Platnost zadání diplomové práce: **22.09.2024**

doc. Ing. Radek Šulc, 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 tuto diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Praze dne:

.....

Bc. Václav Smrž

Poděkování

Velice děkuji doc. Ing. Radku Šulcovi, Ph.D. za vstřícné, věcné a odborné vedení mé diplomové práce. Za ochotu, udělené rady a trpělivost po celou dobu tvorby této práce.

Zároveň bych rád poděkoval své rodině a všem blízkým, kteří mne podporovali po celou dobu mého studia.

Anotační list

Jméno autora:	Václav
Příjmení autora:	Smrž
Název práce česky:	Separace biometanu z bioplynu
Název práce anglicky:	Biomethane separation from biogas
Rozsah práce:	počet stran: 112 počet obrázků: 31 počet tabulek: 38 počet příloh: 1
Akademický rok:	2023/2024
Jazyk práce:	český
Ústav:	Ústav procesní a zpracovatelské techniky
Studijní program:	Energetika a procesní inženýrství
Vedoucí práce:	doc. Ing. Radek Šulc, Ph.D.
Zadavatel:	Ústav procesní a zpracovatelské techniky

Anotace česky: Diplomová práce je zaměřena na separaci biometanu z bioplynu pomocí malokapacitních zkapalňovacích technologií. V rámci práce byly zvoleny a následně porovnávány dvě technologie vhodné k malokapacitnímu zkapalňování biometanu. Jedná se o technologii obětovaného dusíku a technologii kompresorového škrťacího cyklu, pro který byly navrženy dvě vlastní koncepce zkapalňování. Zkapalňovací cykly byly optimalizovány z hlediska minimalizace měrné spotřeby elektrické energie. V poslední části práce byly tyto koncepce vzájemně porovnány a byla zvolena optimální koncepce zkapalňování z hlediska minimalizace měrné spotřeby elektrické energie na jeden kilogram kapalného produktu. Simulace zkapalňovacích cyklů byly provedeny pomocí programů Aspen Plus a MS Excel.

Anotace anglicky: The aim of this thesis was to design and simulate a technology for micro/nano scale liquefaction of biomethane. Two feasible technologies were chosen and compared. Firstly, a technology of sacrificial nitrogen was simulated and secondly two cycles based on

Joule – Thomson’s effect were designed, optimized and simulated. In the last part of the thesis comparison in terms of specific electrical power consumption was presented. Simulations were carried out in MS Excel and Aspen Plus.

Klíčová slova: biometan, zkapalňování, obětovaný dusík, kompresorový škrtící cyklus, měrná spotřeba elektrické energie

Keywords: biomethane, liquefaction, sacrificial nitrogen, Joule-Thomson liquefaction cycle, specific electrical power consumption

Využití: malokapacitní zkapalňování biometanu

OBSAH

ÚVOD.....	9
1. BIOMETAN	11
1.1. PRODUKCE BIOMETANU Z BIOPLYNU	14
1.2. VSTUPNÍ SUROVINA BIOPLYNU.....	15
1.2.1. ZEMĚDĚLSKÉ ORGANICKÉ ODPADY	16
1.2.2. PRŮMYSLOVÉ ORGANICKÉ ODPADY	17
1.2.3. KOMUNÁLNÍ ORGANICKÝ ODPAD.....	18
1.2.4. VODNÍ BIOMASA.....	19
2. METODY SEPARACE BIOMETANU Z BIOPLYNU.....	19
2.1.1. MEMBRÁNOVÁ SEPARACE.....	20
3. ZKAPALŇOVACÍ OBĚHY	22
3.1. ZKAPALŇOVÁNÍ OBĚTOVANÝM DUSÍKEM	23
3.2. JOULE – THOMSONŮV ZKAPALŇOVACÍ CYKLUS	24
3.2.1. JOULE – THOMSONŮV JEV	24
3.2.2. JOULE – THOMSONŮV CYKLUS	25
3.2.3. VÝTĚŽNOST JOULE – THOMSONOVA CYKLU.....	27
3.2.4. ŠKRTÍCÍ CYKLY S PŘEDCHLAZENÍM	28
3.2.4.1. CHLADIVA VHODNÁ PRO PŘEDCHLAZENÍ.....	28
3.2.5. KOMERČNĚ DOSTUPNÉ PŘEDCHLAZOVACÍ JEDNOTKY.....	30
3.2.5.1. PRINCIP CHLADÍCÍCH JEDNOTEK MIRAI	30
3.2.5.2. CHLADÍCÍ VÝKON EXTERNÍCH CHLADÍCÍCH JEDNOTEK MIRAI	33
3.3. STIRLINGŮV STROJ	34
3.3.1. PRINCIP ČINNOSTI STIRLINGOVA STROJE	35
3.4. UZAVŘENÝ JEDNOSTUPŇOVÝ DUSÍKOVÝ TURBÍNOVÝ OBĚH	37
3.4.1. PRINCIP ČINNOSTI JEDNOSTUPŇOVÉHO DUSÍKOVÉHO CYKLU	37
3.5. UZAVŘENÝ DVOUSTUPŇOVÝ DUSÍKOVÝ TURBÍNOVÝ OBĚH	38
3.6. MRC – „MIXED REFRIGERANT CYCLE“	39
4. PRŮZKUM TRHU MALOKAPACITNÍCH ZKAPALŇOVAČŮ	40
4.1. MALOKAPACITNÍ ZKAPALŇOVAČE BIOPLYNU FIRMY CHART INDUSTRIES	41
4.2. MALOKAPACITNÍ ZKAPALŇOVAČ BIOPLYNU FIRMY GALILEO TECHNOLOGIES	42
4.3. MALOKAPACITNÍ ZKAPALŇOVAČ BIOPLYNU FIRMY WÄRTSILÄ.....	43
4.4. MALOKAPACITNÍ ZKAPALŇOVAČ BIOPLYNU FIRMY STIRLING.....	43
4.5. MALOKAPACITNÍ ZKAPALŇOVAČ BIOPLYNU FIRMY CRYONORM.....	44
4.6. MALOKAPACITNÍ ZKAPALŇOVAČE BIOMETANU FIRMY MIRAI.....	44
4.7. MALOKAPACITNÍ ZKAPALŇOVAČE BIOMETANU FIRMY FNX	44
5. KOMPONENTY ZKAPALŇOVACÍCH OBĚHŮ	45

5.1.	KOMPRESORY	45
5.2.	TEPELNÉ VÝMĚNÍKY	46
5.2.1.	DESKOVÉ VÝMĚNÍKY TEPLA	47
5.2.2.	SPIRÁLOVĚ VINUTÉ VÝMĚNÍKY TEPLA	48
5.2.3.	3D TIŠTĚNÉ VÝMĚNÍKY	48
5.3.	TEPELNÁ IZOLACE ZÁSOBNÍKŮ	49
5.3.1.	PĚNOVÉ IZOLACE.....	49
5.3.2.	VAKUOVÁ IZOLACE.....	49
5.3.3.	VAKUOVÁ IZOLACE S PRÁŠKOVOU VÝPLNÍ	50
5.3.4.	MNOHOVRSTVÁ VAKUOVÁ IZOLACE (MLI).....	50
6.	KONCEPČNÍ NÁVRH	51
6.1.	KONCEPČNÍ NÁVRH TECHNOLOGIE S-LIN	52
6.2.	KONCEPČNÍ NÁVRH TECHNOLOGIE J-T	53
7.	TECHNOLOGIE ČIŠTĚNÍ BIOMETANU NA KVALITU KRYOMETANU	54
8.	TECHNOLOGIE OBĚTOVANÉHO DUSÍKU	54
8.1.	VOLBA VSTUPNÍCH PARAMETRŮ TECHNOLOGIE S-LIN	54
8.2.	SIMULACE TECHNOLOGIE S-LIN PRO ČISTÝ METAN.....	55
8.2.1.	VÝSLEDKY SIMULACE TECHNOLOGIE S-LIN PRO ČISTÝ METAN	57
8.2.1.1.	ANALÝZA Vlivu MINIMÁLNÍ TEPLOTNÍ DIFERENCE W-110 PRO ČISTÝ METAN ..	57
8.2.1.2.	VÝSLEDKY SIMULACE S-LIN PRO ČISTÝ METAN.....	58
8.3.	BILANCE TECHNOLOGIE S-LIN PRO BIOMETAN.....	61
8.3.1.	VÝSLEDKY SIMULACE TECHNOLOGIE S-LIN PRO BIOMETAN	62
8.3.1.1.	ANALÝZA Vlivu MINIMÁLNÍ TEPLOTNÍ DIFERENCE W-110 PRO BIOMETAN	62
8.3.1.2.	VÝSLEDKY SIMULACE S-LIN PRO BIOMETAN.....	63
8.4.	SROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ PRO PŘÍPAD KAPALNĚNÍ BIOMETANU A ČISTÉHO METANU	66
9.	TECHNOLOGIE KOMPRESOROVÉHO ŠKRTÍČÍHO CYKLU.....	67
9.1.	TECHNOLOGIE ŠKRTÍČÍHO CYKLU S JEDNOU JEDNOTKOU MIRAI.....	68
9.1.1.	BILANCE A OPTIMALIZACE CYKLU 1X MIRAI V PROGRAMU MS EXCEL – ČISTÝ METAN	69
9.1.2.	BILANCE ŠKRTÍČÍHO CYKLU 1X MIRAI PRO ČISTÝ METAN V PROGRAMU ASPEN PLUS	73
9.1.2.1.	NASTAVENÍ SIMULACE CYKLU 1X MIRAI – ČISTÝ METAN	74
9.1.2.2.	VÝSLEDKY SIMULACE CYKLU 1X MIRAI – ČISTÝ METAN.....	76
9.1.3.	BILANCE ŠKRTÍČÍHO CYKLU CYKLUS 1X MIRAI PRO BIOMETAN V PROGRAMU ASPEN PLUS	77
9.1.4.	SROVNÁNÍ PROVEDENÝCH SIMULACÍ ŠKRTÍČÍHO CYKLU 1X MIRAI.....	77
9.2.	TECHNOLOGIE ŠKRTÍČÍHO CYKLU SE DVĚMA JEDNOTKAMI MIRAI	79
9.2.1.	BILANCE CYKLU 2X MIRAI V PROGRAMU MS EXCEL – ČISTÝ METAN	80

9.2.2.	BILANCE ŠKRTÍČÍHO CYKLU 2X MIRAI PRO ČISTÝ METAN V PROGRAMU ASPEN PLUS	85
9.2.2.1.	NASTAVENÍ SIMULACE CYKLU 2X MIRAI – ČISTÝ METAN	85
9.2.2.2.	VÝSLEDKY SIMULACE CYKLU 2X MIRAI – ČISTÝ METAN.....	87
9.2.3.	BILANCE ŠKRTÍČÍHO CYKLU 2X MIRAI PRO BIOMETAN V PROGRAMU ASPEN PLUS	88
9.2.4.	SROVNÁNÍ PROVEDENÝCH SIMULACÍ ŠKRTÍČÍHO CYKLU 2X MIRAI.....	88
10.	EKONOMICKÁ ANALÝZA TECHNOLOGIÍ	90
10.1.	ZÁKLADNÍ EKONOMICKÉ POJMY	90
10.2.	ODHAD VARIABILNÍCH PROVOZNÍCH NÁKLADŮ	91
10.2.1.	ODHAD VARIABILNÍCH PROVOZNÍCH NÁKLADŮ TECHNOLOGIE S-LIN	91
10.2.2.	ODHAD VARIABILNÍCH PROVOZNÍCH NÁKLADŮ ŠKRTÍČÍCH CYKLŮ.....	92
11.	ZÁVĚR.....	94
12.	SEZNAM SYMBOLŮ	96
13.	SEZNAM ZKRATEK	97
14.	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	98
15.	SEZNAM TABULEK.....	100
16.	SEZNAM GRAFŮ	102
17.	SEZNAM DIAGRAMŮ.....	103
18.	SEZNAM PŘÍLOH	103
19.	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	104
20.	PŘÍLOHA P1	109

ÚVOD

V současné době je vyvíjen tlak na udržitelnost napříč celou evropskou společností. Jedná se o tendenci ke strukturální změně životního stylu a dopadu jednotlivců i skupin a firem na životní prostředí. Tato změna s sebou nese celou řadu technologických a společenských výzev, ale zároveň také celou řadu příležitostí.

Z pohledu této práce se jedná především o nalezení alternativních zdrojů energie na výrobu tepla, elektrické energie a alternativní pohonné hmoty. V roce 2020 byl Evropskou unií schválen tzv. Green Deal, jehož cílem je uhlíková neutralita EU do roku 2050. V souladu s touto dohodou je podpora a rozvoj využití bioplynu, jemuž se tato práce věnuje. Bioplyn je obecně považován za uhlíkově neutrální komoditu a biometanové technologie jsou uvažovány dokonce se zápornou uhlíkovou stopou, neboť při výrobě biometanu dochází k zachycování oxidu uhličitého z bioplynu. Rozvoj bioplynu zároveň podporuje diverzifikaci zdrojů a snížení závislosti na dovozu paliv do České republiky.

Zaměřením této práce je zkapalňování a využití kapalného biometanu – tzv. LBG („*Liquid BioGas*“). Motivací k produkci a rozvoji LBG je například vysoká dosažitelná čistota biometanu. Pro potřeby zkapalňování je nutné dosáhnout vysoké čistoty zkapalňovaného plynu pod hranici 50 ppm oxidu uhličitého. Oproti tomu konvenční biometan pro příměs do potrubní sítě zemního plynu obsahuje asi 2 mol% oxidu uhličitého, tj. cca 6 hm% bioplynu. LBG má tedy vyšší výhřevnost při spalování a zároveň vyšší efektivitu transportu biometanu k cílovému spotřebiteli plynu.

LBG lze využít také v dopravě, a to převážně v dopravě lodní, nákladní a autobusové. Využití ekologických paliv ve městech je společensky přínosnou a zajímavou příležitostí. Spotřeba LBG v autobusové dopravě se samozřejmě liší vzhledem k řadě faktorů, jako jsou trasy linek a jejich vytížení, ale pro představu lze uvažovat asi 1 tunu LBG denně pro pohon zhruba deseti autobusů.[1]

Zkapalněný biometan (LBG) nabízí skvělou ekologickou alternativu pro běžně užívaná paliva, jako jsou LPG („*Liquid Petroleum Gas*“), lehké topné oleje, uhlí, či nafta v místech, kam nesáhá potrubní plynová síť nebo kam ji není ekonomické instalovat vzhledem k nízké místní spotřebě.

Zásobní nádrže s LBG jsou vhodné i jako záložní plynové systémy kritické infrastruktury jako jsou například nemocnice. Zásobník je napojen do rozvodu zemního plynu přes odpařovač. V případě poklesu tlaku v plynovodu dojde k automatickému otevření přívodu z odpařovače. Odpar (BOG - „*Boil-off Gas*“) ze zásobníku je automaticky veden do rozvodu zemního plynu a využit.

Výhodu LBG vůči LNG („*Liquid Natural Gas*“), při skladování kapalného produktu, je absence těžších uhlovodíků v bioplynu, které se tím pádem nemohou shromažďovat v zásobníku.

Malokapacitní produkce a následné zkapalňování biometanu je jednou z ekologických technologií, které jsou smysluplné a mají velký potenciál k budoucímu rozvoji. Zkapalnění biometanu umožňuje jeho efektivní transport a následné využití v místě potřeby, a to i jeho případné přimísení do potrubní sítě. Stavba přípojky k potrubní síti pro malokapacitní bioplynové stanice může být obtížná a finančně neefektivní, nemluvě o složitostech výstavby a vedení přípojky veřejnou infrastrukturou. Tyto složitosti lze obejít transportem biometanu v kapalném stavu do předávací jednotky a následnému přimísení do vysokotlakého potrubí zemního plynu.

Co je to malokapacitní produkce, je však obtížné definovat. Pojem *micro* a *nano-scale* není definován pevně a lze říct, že si jej do jisté míry určují společnosti sami. Jako příklad lze uvést dělení poskytnuté firmou Cryonorm, která na svých webových stránkách škáluje produkci kapalného zemního plynu následovně:

Za *nano-scale* je považována produkce kapalného metanu pod 10 tpd (tun za den), za *micro-scale* považuje produkci do 75 tpd a jako *small-scale* uvádí produkci do 500 tpd. Oblastí zájmu této diplomové práce je převážně *NANO-SCALE* a částečně technologie operující v oblasti *micro-scale*.

1. BIOMETAN

Biometan je metanová fáze komplexnější směsi plynů, která se souhrnně nazývá bioplyn. Jelikož práce je primárně zaměřena na separaci biometanu z bioplynu pomocí kryogenních technologií, budou v rámci rešerše také zevrubně rozebrány vlastnosti biometanu. Jeho vznik a jaký je vliv typu vstupní suroviny na kvalitu bioplynu.

Biometan vzniká úpravou bioplynu. Využívá se celé řady procesů, při nichž se bioplyn upravuje na kvalitu a čistotu odpovídající regulacím platným pro přimíchávání biometanu do potrubní sítě zemního plynu. V případě, že je biometan určen ke zkapalňování, je nutné dosáhnout vyšší čistoty tak, jako je tomu pro kapalnění zemního plynu.

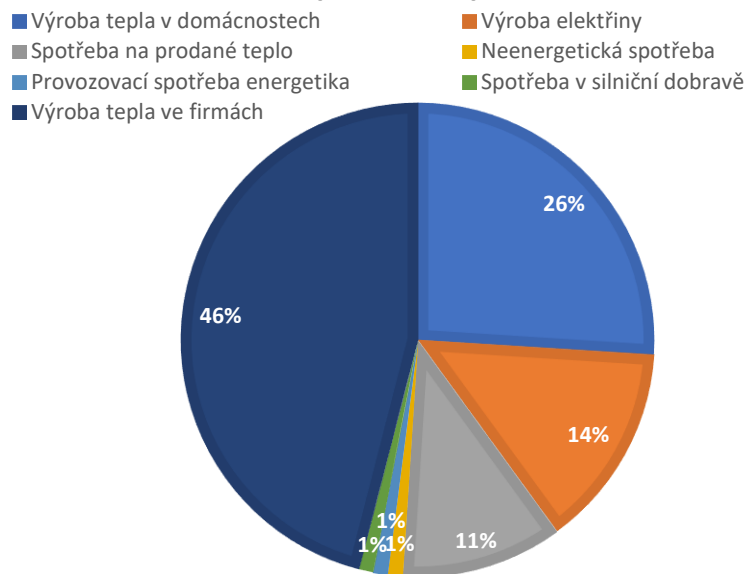
Velkou výhodou biometanu je jeho ekologičnost. Biometan je považován za obnovitelný zdroj, a proto se na něj vztahuje celá řada (nejen) dotačních programů z evropských fondů podporujících obnovitelné zdroje. Možnou komplikaci představují zvýšené investiční náklady, nutnost čištění bioplynu na biometan a nejednotná legislativa ohledně biometanu v EU.

Výhřevnost bioplynu se pohybuje v rozmezí $18 - 26 \text{ MJ} / \text{m}^3$. Po vyčištění bioplynu na biometan jsou vlastnosti biometanu velice podobné zemnímu plynu a biometan tak dosahuje výhřevnosti okolo $35 \text{ MJ} / \text{m}^3$.

Potenciál biometanu pro budoucnost je značný. K naplnění podmínek taxonomie je do roku 2030 dle Evropské bioplynové asociace nutno vystavět na území Evropské unie 12 tisíc biometanových stanic. [2] Dle Asociace soukromého zemědělství ČR je v dnešní době spotřeba zemního plynu v České republice pokryta zhruba z osmi procent biometanem, nicméně potenciál biometanu je pokrytí spotřeby České republiky až z dvaceti procent. [3] Roční spotřeba zemního plynu v České republice pro rok 2020 činila 8 694 mil. m^3 , což je v přepočtu 92 894 GWh při průměrné uvažované hodnotě spalného tepla $38,46 \text{ MJ}/\text{m}^3$. [4]

Spotřeba zemního plynu v České republice z hlediska využití je znázorněna v následujícím grafu 1. Hodnoty jsou převzaty z materiálu Ministerstva průmyslu a obchodu a jsou platné pro rok 2020.

SPOTŘEBA ZEMNÍHO PLYNU DLE UŽITÍ PALIVA (ČR, 2020)



Graf 1 - Spotřeba zemního plynu dle využití v České republice v roce 2020 [5]

Graf 1 naznačuje, že hlavním využitím zemního plynu je energetické využití. Důležitou vlastností zemního plynu pro oblast energetiky je jeho výhřevnost. Výhřevnost zemního plynu je závislá na mnoha faktorech jako je například jeho složení a kvalita zpracování, ale obecně řečeno se pohybuje okolo $35 \text{ MJ}/\text{m}^3$. Meze výbušnosti zemního plynu jsou v rozpětí 4,4 – 15 vol% a teplota samovznícení okolo $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Vzhledem k faktu, že zemní plyn je plynem bez barvy a zápachu, je z bezpečnostních důvodů třeba jej odorizovat, aby se mu dodal charakteristický zápach. [5]; [6]; [7]

Zemní plyn je strategickou komoditou, kterou využívá většina lidí v každodenním životě, ať už jsou si toho vědomi, nebo ne. Hlavní složkou zemního plynu je metan, stejně tak jako hlavní složkou bioplynu. Kapalný biometan představuje ekologickou alternativu ke kapalnému zemnímu plynu. Z hlediska technologie není rozdíl, zda zkapalňujeme biometan nebo zemní plyn, pokud jsou dodrženy požadavky na čistotu před vstupem na zkapalňovač. Stejně tak jsou požadavky obdobné při vtláčení do plynárenské sítě. I když jsou ve složení obou plynů rozdíly, z hlediska požadavků na čistotu se jedná v podstatě pouze o absenci těžkých uhlovodíků v bioplynu, což je výhodou bioplynu.

Jako požadavky na čistotu biometanu pro zkapalňování a vtláčení do sítě lze tedy uvést požadavky na čistotu zemního plynu. Následující tabulka 1 uvádí požadavky na biometan pro možnost dodávky do plynárenských sítí v ČR. [8]; [9]

Tabulka 1 - Požadavky na kvalitu biometanu pro možnost jeho dodávky do plynárenských sítí v ČR [8]

Požadavky na kvalitu biometanu pro možnost jeho dodávky do plynárenských sítí v ČR	
obsah metanu	min. 95 mol%
obsah vody (rosný bod při předávacím tlaku ¹⁾)	max. -10 °C
obsah kyslíku	max. 0,5 mol%
obsah oxidu uhličitého	max. 5 mol%
obsah dusíku	max. 2 mol%
obsah vodíku	max. 0,2 mol%
celkový obsah síry (bez odorantů)	max. 30 mg·m ⁻³ ²⁾
obsah sirovodíku	max. 7 mg·m ⁻³ ²⁾
1) Předávacím tlakem se rozumí tlak v místě napojení výrobní plynu na plynárenskou síť 2) referenční podmínky (t=15 °C; p=101,325 kPa)	

Pro zkapalnění musí splňovat mnohem náročnější podmínky na čistotu. Je nutno dosáhnout na velice nízké hodnoty znečišťujících látek, často až na jednotky ppm. Vzhledem k tomu, že požadavky na kvalitu biometanu nejsou v ČR ještě normovány, jsou v tabulce 2 uvedeny požadavky na kvalitu zemního plynu při jeho zkapalňování. Lze očekávat, že tyto požadavky bude muset splňovat i biometan při jeho zkapalňování.

Tabulka 2 - Požadavky na čistotu zemního plynu při vstupu na zkapalňovač [6]

Požadavky na kvalitu zemního plynu při vstupu na zkapalňovač	
obsah vody	max. 0,1 ppmv
sirovodík	max. 4 ppmv
oxid uhličitý	max. 50 ppmv
celkový obsah síry	max. 20 ppmv
obsah dusíku	max. 1 mol%
obsah rtuti	max. 0.01 µg / Nm ³
obsah butanů	max. 2 mol%
obsah pentanů a vyšších uhlovodíků	max. 0,1 mol%
obsah aromatických látek	max. 2 ppmv

Podobně lze odhadovat složení zkapalněného biometanu podle typického složení zkapalněného zemního plynu, jak je uvedeno v tabulce 3. Zemní plyn v kvalitě vhodné ke zkapalňování se běžně označuje anglickým termínem „cryomethane“, který lze přeložit jako kryometan.

Tabulka 3 - Složení zemního plynu v mol% [6]

Příklad typického LNG složení	
látka	rozsah zastoupení (mol%)
metan	84,55 – 96,38
dusík	0,00 – 1,00
etan	2,00 – 11,41
propane	0,35 – 3,21
isobutan	0,00 – 0,70
n-butan	0,00 – 1,30
isopentan	0,00 – 0,02
n-pentan	0,00 – 0,04

Důvodem odstraňování většiny nečistot je vymrzání nečistot při zkapalňování biometanu či zemního plynu. Přísné nároky jsou kladeny například na obsah oxidu uhličitého. Těchto hodnot se dosahuje dočištěním, a to většinou pomocí adsorpce na zeolitických ložích. Většinou se jedná o technologie typu TSA nebo PSA.

Problémem však může být také obsah vodíku a dusíku. Jedná se o látky, které nekapalní a zůstávají v plynných skupenstvích. Potenciálně se pak hromadí v horních částech zkapalňovacího výměníku (například u technologie zkapalňování obětovaným dusíkem) a je nutno je z těchto prostor odstraňovat. Možností, jak tyto látky odstranit, je zpětný tok metanu výměníkem a jeho následné spálení. [10]

1.1. PRODUKCE BIOMETANU Z BIOPLYNU

Bioplyn je produkován anaerobním procesem fermentace organických látek metanotvornými bakteriemi. Biomasu, která je vstupní surovinou pro produkci bioplynu, lze rámcově rozdělit na tři hlavní kategorie:

- substrát vzniklý zemědělskou produkcí (například hnůj, odpady z krmiv a sklizně, či energetické plodiny)
- odpad z domácností a městský směsný odpad organického původu (prošlé jídlo, odpadní potraviny z obchodů, hotelů a restaurací)
- vedlejší organické produkty z průmyslu (například glycerin, lipidy, vedlejší produkty při výrobě potravin apod.)

Každá z těchto kategorií může být dále rozdělena na další podkategorie. Hlavní složkou určující energetickou hodnotu bioplynu je metan. Podíl této složky je závislý na kvalitě a druhu vstupní suroviny, ale také na kvalitě anaerobní přeměny. Metanizační reakce probíhá anaerobně (bez přístupu vzduchu) v uzavřených reaktorech za využití metanotvorných bakterií podobných těm, které jsou přítomny v žaludcích přežvýkavců. Přeměna vstupní suroviny na bioplyn probíhá v několika krocích.

Obsah metanu v bioplynu obvykle fluktuuje mezi 50% a 75%. Další z dominantních složek je oxid uhličitý (CO_2), jehož obsah se pohybuje mezi 25% až 50%. Dále se v bioplynu vyskytuje vyšší obsah vody a kyslíku a stopové množství síry a sirovodíku (H_2S). Bioplyn tedy musí podstoupit značné množství procesních úprav, aby byl úspěšně vyčištěn na biometan. [9]

1.2. VSTUPNÍ SUROVINA BIOPLYNU

Jak již bylo nastíněno, vstupní surovina má rozhodující vliv na budoucí složení bioplynu. Tabulka 4 uvádí porovnání procentuálního složení hlavních složek bioplynu v závislosti na vstupní surovině.

Tabulka 4 – Typické složení bioplynu v objemových procentech [11]

Typické složení bioplynu (vol%) v závislosti na vstupní surovině				
látka	domácí odpad	kal z ČOV	zemědělský odpad	agro-gastro odpad
Metan	50–60	60–75	60–75	68
Oxid uhličitý	34–38	19–33	19–33	26
Dusík	0–5	0–1	0–1	–
Kyslík	0–1	0–0,5	0–0,5	–
Voda	6	6	6	6
Sirovodík (ppm)	100–900	1000–4000	3000–1000	100
Amoniak (ppm)	–	–	50–100	400

Z tabulky 4 je patrné, že nejvyššího procenta metanu dosahuje bioplyn, jehož vstupní surovinou jsou zemědělské organické odpady, případně organické odpady ze zemědělsko-potravinářského průmyslu. V případě, kdy je použita vhodná kombinace organických látek, je možné biomasu využít nejen k produkci bioplynu, ale následná zbytková pevná frakce zůstává nutričně bohatá a lze ji využít dále jakožto hnojivo. [11]

Je vhodné zmínit, že nejvhodnější využití biomasy je dáno jejím složením a chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Nemusí se tedy jednat pouze o anaerobní fermentaci (produkci bioplynu),

ale biomasa může být využita k přímému spalování, ke zplynění, pyrolýze, esterifikaci (výroba metylesteru a bio-oleje), či alkoholové fermentaci. V závislosti na použitém typu technologie vznikají různé energeticky využitelné produkty a různé odpadní a vedlejší materiály, které lze dále různými způsoby zužitkovat. Vzhledem k zaměření této práce se omezíme na popis biomasy vhodné k anaerobní fermentaci. [12]; [13]

1.2.1. ZEMĚDĚLSKÉ ORGANICKÉ ODPADY

Zemědělství a zemědělsko-potravinářský průmysl jsou vzhledem k údajům uvedeným v tabulce 4 hlavními zdroji biomasy pro produkci bioplynu. Tato vstupní surovina je složena převážně z organických odpadů a meziproductů vzniklých při produkci. Typicky se jedná o zvířecí výměšky, hnůj, slámu, traviny, ovoce atd. Vstupní surovinou však mohou být také energetické plodiny jako kukuřice, slunečnice apod.

- Hnůj a močůvka

Již v devadesátých letech 20. století byla roční produkce zvířecích výměšek více než 13 miliard tun [12]. V dnešní době je tato komodita upravována tak, aby bylo možno využít její energetický potenciál anebo ji bezpečně, např. bez rizika kontaminace spodních vod, využít jako hnojivo. Oba tyto cíle se spojují v procesu anaerobního vyhnívání, při kterém vzniká bioplyn a biohnojivo.

Ke zpracování jsou vhodné výměšky vepřů, skotu, drůbeže, koní a mnoha dalších živočichů. Podle druhu zvířat a kvality jejich krmiva se liší také složení vyprodukované biomasy.

Hnůj typicky dosahuje zhruba 30% obsahu sušiny, zatímco obsah sušiny u močůvky se pohybuje *pod* 10%. Obsah sušiny významně ovlivňuje konečný obsah metanu v bioplynu.

Výhodou tohoto typu biomasy je široká dostupnost, cena a vysoký přirozený obsah anaerobních organismů podporujících fermentaci v bioreaktoru. [12]; [13]

- Rostlinné zbytky

Do této kategorie spadá převážně zkažené ovoce, zelenina, zbytky vzniklé při sklizni plodin, či zkažená siláž a jiná krmiva. Většina těchto plodin musí podstoupit předúpravu před zplyňovacím procesem. Jedná se o různorodé procesy od mechanického mletí až po ligno-celulózové štěpení pro lepší anaerobní rozklad. [12]; [13]

- Energetické plodiny

Tento typ plodin je specificky pěstován pro budoucí energetické využití. Biomasu vzniklou tímto způsobem je možné charakterizovat jakožto biomasu třetího druhu, jelikož k produkci těchto

plodin je nutné využít půdu, na níž by za jiných okolností mohly růst plodiny pro produkci potravin či krmiv. Dalším problémem je nutnost hnojení a postřiků, které jsou při produkci aplikovány. Tyto faktory snižují udržitelnost a obnovitelnost těchto plodin.

Mezi běžné energetické plodiny se řadí kukuřice, traviny, konopí, slunečnice, brambory, cukrová řepa, ječmen apod. Dřevnaté rostliny nejsou vzhledem k vysokému obsahu ligninu vhodné, je u nich nutná předúprava v podobě de-lignifikace, která komplikuje využití těchto plodin. Nejběžněji používanou energetickou plodinou vhodnou k produkci bioplynu je kukuřice. Většina těchto plodin je vhodná při minimální předúpravě (mletí) pro přímý vstup do bioreaktoru, ale i k uskladnění jakožto siláž a zajištění celoroční zásoby biomasy. Důležitým faktorem pro obsah biometanu je však obsah celulózy v rostlině, který se se stářím skladované plodiny zvyšuje a negativně ovlivňuje výsledný schopnost fermentace a výtěžek biometanu. [12]; [13]

Jednotlivé vstupní suroviny je možné kombinovat. Co-fermentace zvířecích výměšků a vybraných plodin či rostlinných zbytků se jeví jako vhodný zdroj bioplynu o vysokém obsahu biometanu. [12]

1.2.2. PRŮMYSLOVÉ ORGANICKÉ ODPADY

Organické odpady v průmyslu vznikají převážně v potravinářských odvětvích (pivovarnictví, mlékárenství, cukrovarnictví, jatka, ...), farmaceutickém a kosmetickém průmyslu, při výrobě biochemikálií, papíru a dalších. Většina těchto odpadů je snadno rozložitelná a bohatá na tuky, bílkoviny či sacharidy. Většina průmyslových organických odpadů je používána jako příměs do vstupní suroviny, kde navyšují obsahu metanu, jelikož zpravidla mívají větší metanový potenciál než zemědělské organické odpady. V zásadě se jedná o dva druhy komodit:

- Vedlejší produkty živočišného původu, které nejsou vhodné k lidské spotřebě

Pro tuto komoditu platí striktní a exaktní pravidla vymežující, které vedlejší produkty a v jakém případě, je možno použít jako vstupní surovinu do bioreaktoru. Tyto směrnice vymežují skladování, zacházení a předúpravu této biomasy. Mezi běžně užívanou předúpravu se řadí například pasterizace a tlaková sterilizace. [12]

- Vedlejší produkty z bio-rafinérií a produkce bio-paliv

I tato odvětví produkují velké množství organického odpadu vhodného k produkci bioplynu. Jako příklad lze uvést výrobu bioetanolu, který se vyrábí obvykle z rostlin bohatých na škrob a jiné sacharidy alkoholovým kvašením. Vstupní surovinou může být například cukrová třtina.

Jedním z možných problémů při využívání organických odpadů z průmyslu může být obsah dusíkatých a sirnatých látek v biomase, či vysoké množství nežádoucích znečišťujících látek biologického nebo chemického původu. Může se jednat o těžké kovy, nerozložitelné látky, patogeny či jiné nečistoty, které mohou představovat riziko pro znečištění a kontaminaci půdy při následném využití konvertované biomasy jako hnojiva. [12]

1.2.3. KOMUNÁLNÍ ORGANICKÝ ODPAD

Mezi hlavní zdroje tohoto typu biomasy se řadí separovaný biologický odpad z domácností jako je například zahradní odpad, zbytkové potraviny, prošlé potraviny apod.

Výhodou využití tohoto typu biomasy je značně pozitivní ekologický dopad, jelikož při produkci této biomasy není třeba záběr zemědělské půdy, a navíc dochází k využití odpadu. Separovaný organický odpad z domácností často tvoří vstupní surovinu anaerobního fermentoru společně se zvířecími výkaly, aby se docílilo zvýšení metanového potenciálu vstupní suroviny. Celkový povolený obsah nečistot v separovaném organickém odpadu bývá 0.1 %, jelikož nečistoty ve vyšším množství mohou působit problém při anaerobní přeměně, mít negativní dopady na využití odpadní frakce z fermentoru jako hnojiva a také působit problémy na bioplynové jednotce. Tato přísná hranice klade značný tlak na kvalitu separace biomasy a komplexní předúpravy před vstupem do fermentoru a eventuálně také po výstupu z fermentoru.

Komunální organický odpad obecně dosahuje vysokého metanového výtěžku a dobré míry biologické rozložitelnosti, ale vzhledem k vysokému obsahu plísní a patogenů je nutné zařadit před proces anaerobní fermentace sanitaci. [12]

Druhou velkou skupinou komunálních organických odpadů je *kal z čistíren odpadních vod*. Kal je vodní suspenze pevných látek přivedená jako složka odpadní vody do čističky odpadních vod (ČOV) a produktů vzniklých při procesu biologického čištění odpadní vody. Složení kalu a jeho následné využití je ovlivněno složením odpadní vody. Kalové hospodářství je složitou a komplexní činností, která se liší u jednotlivých ČOV. Pro produkci bioplynu se využívá primární kal z usazovaku společně s kalem vzniklým při odkalení bioreaktoru, přebytečný aktivovaný kal z dosazovací nádrže a kaly z terciálního čištění odpadní vody přes mikro-síta. Tyto kaly jsou sebrány, zahuštěny v gravitačních usazovacích, zahuštěny mechanicky (lisy) a následně podrobeny stabilizaci. Stabilizace většinou spočívá v anaerobním vyhnívání kalu. Při stabilizaci vzniká bioplyn. Procesy stabilizace jsou obecně trojího druhu – *studené* vyhnívání (cca 20°C), *mezofilní* vyhnívání (35 – 40 °C) a *termofilní* vyhnívání (45 – 60 °C). Procesy vyhnívání se různí především v době zdržení, přičemž termofilní vyhnívání je procesem nejrychlejším a s největším výtěžkem bioplynu za vzniku

nejkvalitnějšího kalu. Při teplotách menších než 6°C se proces anaerobního vyhnívání v podstatě zastavuje. Z těchto důvodů jsou nejčastěji používány termofilní procesy a termofilní mikroorganismy. Nevýhodou je nutnost ohřevu fermentoru, ale výhodou je vyšší výtěžnost bioplynu. Z ekonomických důvodů nedochází k úplnému vyhnívání kalu, protože by proces trval příliš dlouho. Proces je z tohoto důvodu zastaven při dostatečné stabilizaci kalu, kterou určuje legislativa. Kalový plyn (bioplyn) dosahuje vysokého obsahu metanu – až 60 – 70 %. Je také bohatý na CO_2 a obsahuje stopové množství H_2 , H_2S , N_2 a O_2 . [14]; [15]

Limitním faktorem pro využitelnost odpadních vod k produkci bioplynu je obsah nečistot. V tomto případě se jedná především o biologické a chemické znečištění. [12]

1.2.4. VODNÍ BIOMASA

Poslední z hlavních skupin zdrojů biomasy je vodní biomasa ze slanovodních a sladkovodních zdrojů. Pro produkci biomasy vhodné k produkci bioplynu se jeví jako hlavními zdroji makrořasy (*makroalgae*) a mikrořasy (*mikroalgae*). Makrořasy se v literatuře také často označují pojmem „seagrass“ („mořské traviny“). Hrají zásadní roli v udržování biodiverzity moří a obecně jsou složením bohaté na sacharidy.

Oproti tomu mikrořasy jsou heterogenní skupiny fotosyntetických mikroorganismů žijících ve slaných i sladkých vodách. Těchto mikroorganismů je známo více než 30 000 druhů, ale pro komerční využití je vhodná pouze hrstka z nich (chlorela, spirulina, ...). Některé druhy mikrořas jsou mikroorganismy bohaté na lipidy. Nevýhodou pro jejich technologické využití je však velice nízký obsah sušiny. Tento fakt s sebou nese potřebu energeticky náročné dehydratace. Pro produkci bioplynu je však dostatečný objem sušiny kolem 8 %. [12]

2. METODY SEPARACE BIOMETANU Z BIOPLYNU

Surový bioplyn je směsí plynů převážně tvořenou metanem a oxidem uhličitým, ale obsahuje také další látky jako je například dusík, kyslík, vodní pára, amoniak a sirovodík. Tyto látky je nutné odstranit a izolovat metanovou frakci bioplynu. Důvodem nejsou pouze vysoké požadavky na čistotu plynu postupujícího na případné zkapalnění, ale také například snížení výhřevnosti plynu nebo korozní účinky sirovodíku.

Oxid uhličitý typicky tvoří až 50 vol% bioplynu. Má negativní efekt na výhřevnost bioplynu. Sirovodík je obsažen pouze v malém množství, ale má výrazné korozní účinky i v malých

koncentracích a je silně toxický. Amoniak je toxický a typicky je obsažen asi do 5 vol%. Vodní pára je zastoupena podobně jako amoniak a představuje riziko koroze či ucpávání potrubí (kondenzace, potažmo vymrzání). Siloxany mohou být zastoupeny zhruba 50 mg/m³ a mají potenciál poškození zařízení při spalování, kdy dochází ke vzniku oxidu křemičitého (SiO₂). Dusík bývá zastoupen kolem 1 vol%. [11]

Čištění bioplynu probíhá v několika krocích. Nejprve je nutné vysušit bioplyn, který je na výstupu z digestoru saturován vodní parou. Dehydratace se běžně provádí buď kondenzací v dochlazovači za kompresorem, nebo adsorpcí pomocí molekulových sít v adsorbéru.

Odsíření je dalším z procesů používaných v čištění bioplynu. Dle použití se odsíření provádí buď v menší míře, nebo se sirnaté složky odstraňují prakticky zcela. Vzhledem k velmi nízkým limitům na obsah sirnatých složek v plynu při vstupu na zkapalňovač, má smysl uvést pouze tyto metody odsíření. Prakticky úplného odsíření lze dosáhnout katalytickou oxidací a následnou adsorpcí na aktivním uhlí, nebo chemisorpcí oxidem zinečnatým v externí koloně. [11]; [16]

Hlavním úkolem při separaci biometanu je odstranění oxidu uhličitého. Existuje šest hlavních technologií, které jsou vhodné k odstranění oxidu uhličitého. Jedná se o metodu PSA („*Pressure Swing Adsorption*“), vodní vypírku, fyzikální absorpci pomocí organických rozpouštědel, chemickou absorpci (aminová vypírka), vysokotlakou membránovou separaci a kryogenní separaci. [16]

Vzhledem k zaměření diplomové práce na malokapacitní zkapalňování biometanu je nutno dosáhnout velmi vysoké čistoty biometanu tak, aby byly splněny limity uvedené v předchozí kapitole v tabulce 2. Existuje řada technologií, které se používají k čištění bioplynu. Toho se v praxi pro malokapacitní technologie dosahuje pomocí dvoustupňového čištění, kdy v prvním stupni je použito membránové čištění a ve druhém dočištění pomocí PSA. [10]

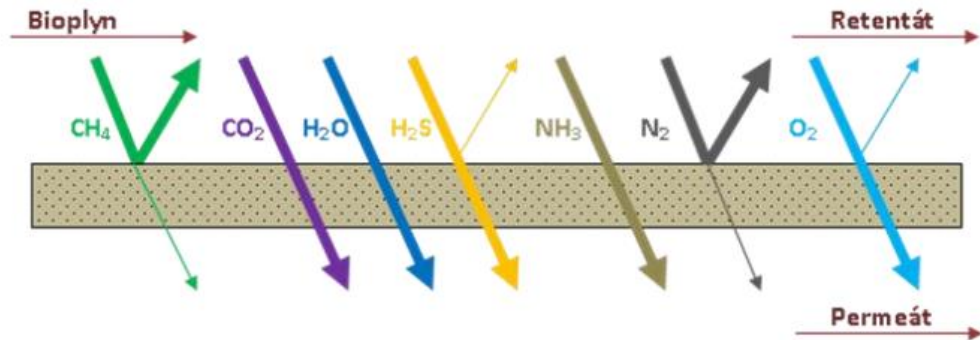
2.1.1. MEMBRÁNOVÁ SEPARACE

Tato metoda separace využívá rozdílné propustnosti částic polopropustnou polymerní membránou. V procesu separace se rozeznávají následující proudy:

- Nástržik (surový bioplyn)
- Permeát (CO₂ frakce)
- Retentát (CH₄ frakce)

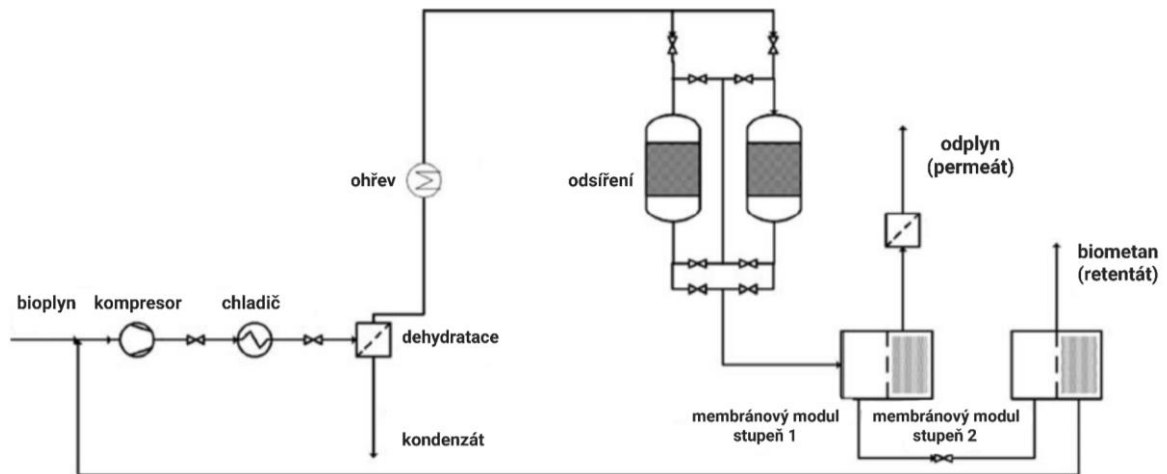
Hnací silou v procesu membránové separace je rozdíl parciálních tlaků jednotlivých látek před a za membránou. Na straně retentátu zůstává vysoký tlak a na straně permeátu dochází k poklesu tlaku.

Je nutno vybrat správný materiál polopropustné membrány tak, aby měla velkou propustnost CO_2 , H_2O , NH_3 a H_2S ale pokud možno minimální propustnost CH_4 . Hlavním parametrem při výběru membrány je tedy selektivita membrány CO_2/CH_4 . Selektivitu membrány vhodné pro úpravu bioplynu uvádí názorně obr. 1. V posledních letech dochází k rapidnímu vývoji materiálů a zdokonalování této technologie.



Obrázek 1 - Selektivita membrány – převzato [17]

Z důvodu životnosti membrán je před membránovou separací většinou předřazeno sušení bioplynu a precizní odsíření společně s filtrací prachu a aerosolů. Na membránu tedy vstupuje suchý a odsířený plyn zbavený prachu a aerosolů. Schéma membránového čištění je uvedeno na obr. 2.



Obrázek 2 - Schéma dvoustupňového membránového čištění bioplynu – převzato, upraveno [16]

Jak je patrné ze schématu na obr. 2, v praxi se používají alespoň dvoustupňové membránové procesy. Bioplyn je stlačen kompresorem, ochlazen v chladiči a postupuje na dehydrataci, kde dojde ke kondenzaci vodní páry. Suchý plyn postupuje přes předehřev na odsíření a následně na dvoustupňovou membránovou separaci. Oxid uhličitý prochází membránou a odchází jako permeát na další zpracování, zatímco metanová frakce zůstává v retentátu.

V rámci membránové separace lze uvažovat tlakovou ztrátu asi 1 bar a měrná spotřeba energie

bývá většinou v rozmezí 0,2 až 0,35 kWh/m³. Tyto hodnoty jsou ale samozřejmě závislé na složení plynu, provozním tlaku a průtoku plynu na recirkulaci. V závislosti od tohoto nastavení se odvíjí i účinnost separace a míra regenerace metanu, která může v nových systémech dosahovat hodnoty v rozmezí 95–96 %. [16]; [17]

3. ZKAPALŇOVACÍ OBĚHY

Vzhledem k předpokládaným objemům kapalného biometanu připadá z ekonomického a technologického hlediska v úvahu několik použitelných technologií:

- Kapalnění obětovaným dusíkem
- Kapalnění s využitím Joule – Thomsonova jevu při přímém zkapalnění biometanu
- Kapalnění pomocí Stirlingova stroje
- Kapalnění s pomocí uzavřeného jednostupňového dusíkového turbínového oběhu
- Kapalnění s pomocí uzavřeného dvoustupňového dusíkového turbínového oběhu
- Kapalnění s pomocí uzavřeného škrtícího oběhu se směsí uhlovodíků jako chladivem („Mixed Refrigerant Cycle“ - MRC) [18]

Srovnání jednotlivých technologií vzhledem k orientační spotřebě elektrické energie pro velkokapacitní kaskádní cyklus je uvedeno v tabulce 5. Reálné hodnoty spotřeby energie závisí na aktuální okolní teplotě, tlaku na zdroji plynu, složení kapalného plynu a účinnosti konkrétního kompresoru a případné turbíny.

Tabulka 5 - Porovnání energetické náročnosti zkapalňovacích oběhů [18]

typ zkapalňovacího oběhu	kWh / Nm ³
Kapalnění obětovaným dusíkem	1,4
Joule – Thomsonův cyklus s freonovým předchlazením	0,59
Stirlingův chladicí stroj	0,7 až 1,4
Uzavřený jednostupňový dusíkový turbínový	0,56
Uzavřený dvoustupňový dusíkový turbínový	0,49
MRC	0,35
Velkokapacitní kaskádní cyklus	0,28

Potřeba zkapalňování metanu plyne převážně z nároků na skladování a transport. Ve stavu zkapalněném zemní plyn (LNG) zaujímá přibližně 600x menší objem než plynný zemní plyn. Za atmosférického tlaku ke zkapalnění dochází při -161 °C. Tato skutečnost vede k nutnosti využití

kryogenních technologií a kryogenních zkapalňovacích oběhů, jejichž zástupci vhodní pro malé výkony (tzv. „*nano-scale LNG*“) budou rozebráni v následujících odstavcích. [19]

3.1. ZKAPALŇOVÁNÍ OBĚTOVANÝM DUSÍKEM

Technologie zkapalňování metanu obětovaným dusíkem je vhodná zejména pro malokapacitní kapalnění zemního plynu, pro rekondenzaci odparu zemního plynu (BOG – *Boil Off Gas*) a pro pilotní projekty k průzkumu trhu v dané lokalitě. [20]; [21]

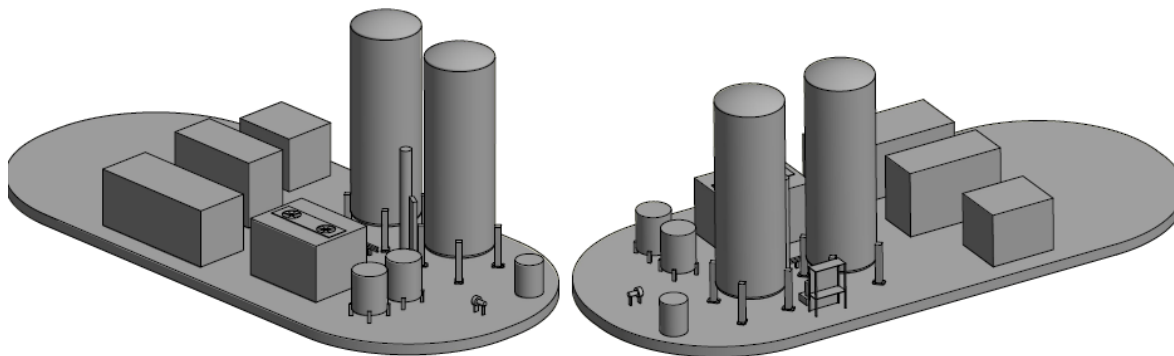
Principem této technologie je dodávka chladu potřebného pro zkapalnění odparem kryogenní kapaliny, v tomto případě odparem kapalného dusíku. Vizualizaci takové jednotky uvádí obrázek 3.

Na jedné straně výměníku vstupuje kapalný dusík a vystupuje LBG. Na druhé straně vystupuje plynný dusík a vstupuje plynný biometan.

Velkou výhodou této technologie je její jednoduchost a nízké investiční náklady (CAPEX), nicméně je třeba počítat s vyššími provozními náklady (OPEX). Dle průzkumu trhu se jeví jako rentabilní technologie obětovaného dusíku do deseti tun LBG za den.

V případě, že takový zkapalňovač navazuje na membránovou separační jednotku separující biometan z bioplynu, není nutný kompresor pro výrobu LBG. V takové konfiguraci je možné proces zkapalnění provádět při tlaku z membránové jednotky a samotný zkapalňovač již nespotřebovává elektrickou energii.

Produkt, tedy LBG, je následně skladován ve vakuově izolovaném zásobníku na tlakové hladině v mírném přetlaku vůči atmosféře. Součástí zkapalňovací stanice pracující s obětovaným dusíkem je také druhý stejně veliký zásobník na zkapalněný dusík. Síť dodavatelů kapalného dusíku je pestrá a cena je držena konkurenčním prostředím trhu. Kapalný dusík se získává kryogenní destilací ze vzduchu a v dnešní době je již běžně obchodovanou komoditou. Cena LIN je přímo úměrná ceně elektrické energie. [20]



Obrázek 3 – Vizualizace zkvalňovací stanice fungující na principu technologie obětovaného dusíku – převzato [20]

Bod varu dusíku při atmosférickém tlaku je $T_b^{LIN} = 77 \text{ K} = -196 \text{ °C}$. Bod varu metanu je $T_b^{CH_4} = 111 \text{ K} = -162 \text{ °C}$ a trojný bod metanu je $T_{triple}^{CH_4} = 90,55 \text{ K} = -182,6 \text{ °C}$. Aby nedocházelo k vymrzání metanu ve zkvalňovacím výměníku, je třeba, aby bod varu dusíku byl rovný nebo nižší než trojný bod metanu při atmosférickém tlaku. Potřebného zvýšení teploty varu dusíku lze dosáhnout zvýšením tlaku LIN alespoň na 3,8 bar(a). V následujících simulacích budu uvažovat tlak dusíku 4 bar(a).

Odhad spotřeby LIN pro zkvalňování biometanu je závislý na výparných teplech jednotlivých složek, tepelných ztrátách ve výměníku a termodynamice výměny citelného tepla jednotlivých médií. Reálnou spotřebu kapalného dusíku lze předpokládat na hodnotě asi $2,3 \text{ kg}_{LIN} / \text{kg}_{LBG}$. [18] Z důvodů bezpečnosti se jako bezpečná hodnota spotřeby kapalného dusíku uvádí $2,5 \text{ kg}_{LIN} / \text{kg}_{LBG}$. Při dodržení této hodnoty je zaručena správná funkce zkvalňovače za všech podmínek. [18]

3.2. JOULE – THOMSONŮV ZKVALŇOVACÍ CYKLUS

Základem a principem činnosti těchto cyklů je tzv. Joule – Thomsonův jev. Kompresorové cykly pracující na základě tohoto jevu jsou hojně využívány nejen pro kapalnění plynů, ale také v technologii kryogenního chlazení (tzv. „cryocoolers“) i nekryogenního chlazení. Cykly fungující na principu Joule-Thomsonova jevu se označují také jako „škrtící cykly“.

3.2.1. JOULE – THOMSONŮV JEJ

Joule – Thomsonův jev označuje jev, kdy při expanzi přes porézni přepážku či malý otvor (štěrbinu) dochází k ohřevu, či ochlazení expandovaného reálného plynu. Tento způsob expanze snížení tlaku je často nazýván „škrcení“ a hodnota změny teploty je závislá na tlakové diferenci před

a za štěrbinou. Předpokládá se, že škrcení je *isoentalpický* jev. Jedná se o nevratnou termodynamickou změnu, při níž nedochází ke konání práce a nedochází ani k přeměně vnitřní energie na energii kinetickou. Dochází tedy pouze k maření energie v podobě tlakové ztráty. [6]

Změna teploty je vyjádřena tzv. Joule – Thomsonovým koeficientem, který je definován následovně:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h \quad (1)$$

$$\mu = -\frac{1}{c_p} \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right) = -\frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \quad (2)$$

kde μ označuje Joule-Thomsonův koeficient, T je teplota plynu, p tlak plynu, h měrná entalpie plynu (jedná se o isoentalpickou změnu), c_p je měrná tepelná kapacita plynu při konstantním tlaku, V objem plynu a H entalpie plynu. [6]

Za předpokladu ideálního plynu, ze vztahu (2) spojením se stavovou rovnicí ideálního plynu $pV = RT$ vyplyne, že hodnota J-T koeficientu je rovna $\mu = 0$. Z toho vyplývá, že v případě ideálního plynu se teplota při expanzi na štěrbině nemění a zůstává konstantní.

Toto však neplatí pro reálný plyn. Pro reálný plyn může J-T koeficient nabývat záporné hodnoty $\mu < 0$ (plyn se *ohřívá*), nulové hodnoty $\mu = 0$ (teplota plynu se průchodem štěrbinou *nemění*), nebo kladné hodnoty $\mu > 0$ (teplota plynu se při expanzi na štěrbině *snižuje*).

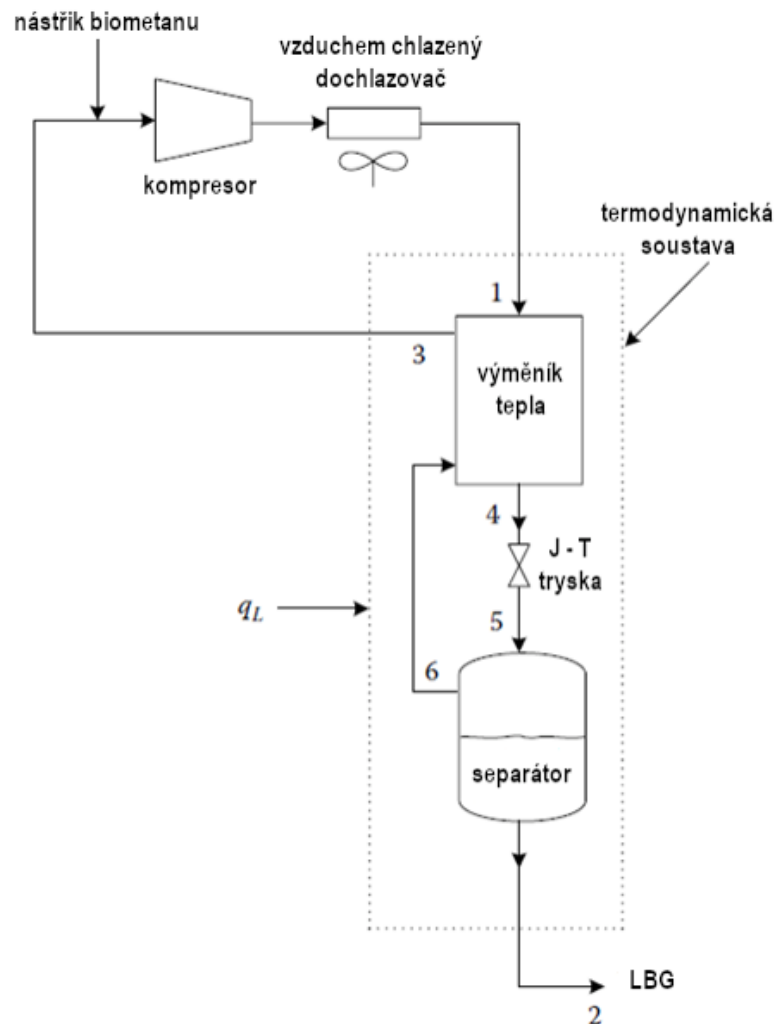
V případě, že chceme pomocí J-T jevu ochlazovat expandovaný plyn, je nutné pohybovat se v hodnotách, kde J-T koeficient nabývá kladných hodnot. Jinými slovy je nutné nacházet se v rámci oběhu při škrcení za inverzní křivkou. Inverzní křivka je spojnice míst v $T - s$ diagramu, ve kterých isoentalpy (hladiny konstantní entalpie) nabývají maximální hodnoty. [6]

3.2.2. JOULE – THOMSONŮV CYKLUS

Hodnota J-T koeficientu závisí na procesním médiu a je zásadním parametrem rozhodujícím o nastavení kompresního tlaku a nutnosti použití předchlazení. J-T koeficient není konstantním parametrem napříč teplotním rozpětím, a proto je proces nutno optimalizovat.

Při zkapalňování zemního plynu a biometanu je nutno dosáhnout při tlaku $p = 1 \text{ atm}$ teploty varu metanu $T_b^{CH_4} = 111 \text{ K} = -162 \text{ °C}$. Této teploty pro zemní plyn v rozumných tlakových hodnotách není možno dosáhnout pouze samotným škrcením a musí být užito sofistikovanější konfigurace.

Zjednodušené schéma zkvalňovacího oběhu pro zkvalňování metanu pomocí J-T jevu je uvedeno na obrázku 4. [6]



Obrázek 4 - Zjednodušené schéma Joule – Thomsonova zkvalňovacího oběhu – převzato, upraveno [6]

Nastříkovaný zemní plyn podstupuje kompresi a následné ochlazení ve vzduchem chlazeném výměníku tepla a postupuje do protiproudého výměníku, kde se předchlazuje a po průchodu J-T ventilem, kde dochází k isoentalpickému škrcení) vzniká dvoufázová směs. Kapalná složka je zachytávána a plynná fáze se vrací přes výměník, ve kterém předává chlad stlačenému plynu, zpět na kompresi. Je třeba koordinovat nástřik a produkt (LNG) tak, aby byl zajištěn konstantní hmotnostní průtok zemního plynu. [6]

3.2.3. VÝTĚŽNOST JOULE – THOMSONOVA CYKLU

Výtěžnost kapaliny (f) takového systému lze pak stanovit pomocí prvního zákona termodynamiky aplikovaného na oblast *coldboxu*, z kterého plyne:

$$\Delta[(h + e_k + e_p)\dot{m}] + \dot{m}\dot{w}_s = \dot{m}q \quad (3)$$

Pro oblast *coldboxu*, která dle obrázku 4 zahrnuje tepelný výměník, J-T ventil a zásobník na LNG je možno bilanci zredukovat na:

$$\Delta h = q_L \quad (4)$$

Kde Δh je celková změna měrné entalpie plynu a q_L je tepelný tok z okolního prostředí do soustavy. Dle obrázku 4 lze dále rozepsat:

$$\dot{m}_2 h_2 - \dot{m}_1 h_1 + (\dot{m}_1 - \dot{m}_2) h_3 = q_L \quad (5)$$

Po zavedení $f = \frac{\dot{m}_2}{\dot{m}_1}$ můžeme psát vztah:

$$f h_2 - h_1 + (1 - f) h_3 = q_L \quad (6)$$

Přičemž:

$$f = \frac{h_3 - h_1 - q_L}{h_3 - h_2} \quad (7)$$

Vzhledem k tomu, že hodnoty q_L , h_3 a h_2 jsou fixně stanovené (h_2 závisí na tlaku v zásobníku LBG, který udržujeme na tlaku přibližně 0,15 MPa, a hodnota q_L na tlaku nezávisí), jedinou proměnnou, kterou je možné zvýšit výtěžnost kapaliny takového systému je proměnná h_1 . Cílem procesu je výroba LBG, a proto se snažíme o co nejvyšší hodnotu \dot{m}_2 . Té dosáhneme při maximalizaci f , čili při minimalizaci hodnoty h_1 .

Entalpii na vstupu do *coldboxu* lze snížit zvýšením tlaku na kompresoru, nebo ochlazením proudu 1 například externím chlazením. Zvýšení dodané práce na kompresoru tedy vede ke zvýšení výtěžnosti LNG, ale je třeba brát v úvahu inverzní křivku (hodnotu Joule-Thomsonova koeficientu).

Možností je tedy vícestupňová komprese metanu na vyšší tlak, která s sebou ale nese potřebu dalšího mezichlazení, nebo dosažení nižších teplot (snížení entalpie h_1) například pomocí rekuperace chladu a externího chlazení. [6]

3.2.4. ŠKRTÍCÍ CYKLY S PŘEDCHLAZENÍM

Aplikace tohoto postupu kapalnění se v praxi aplikuje s předchlazením. Volba správného chladiva pro předchlazovací cyklus závisí na řadě faktorů. V první řadě je nutné zvážit požadovanou teplotu předchlazení. Tato teplota závisí na složení chladiva a na nejnižším tlaku chladiva, při kterém dochází k varu. Většinou se tlak udržuje v mírném přetlaku vůči atmosféře, aby se zabránilo přísátí vzduchu v případě netěsností.

Důležitým aspektem při výběru chladiva je také jeho bezpečnost. Chladicí látky mohou být toxické, korozní, hořlavé, či jinak nebezpečné. Bezpečnost chladiva je třeba zvážit a splnit veškeré bezpečnostní požadavky v dané zemi, ve které se zkapalňovač nachází a provozuje.

V neposlední řadě je nutné zvážit také dostupnost chladiva v dané lokalitě provozu zkapalňovací stanice. V některých případech je vhodné či přímo nutné využít složek přirozeně obsažených v zemním plynu jako chladiva, jako je například propan, etan apod. Dále je nutné posuzovat ekologické vlivy chladiv, jako je tzv. „*Global Warming Potential*“ (GWP) a „*Ozone Depletion Potential*“ (ODP). Jedná se o vlivy chladiva na globální oteplování a ozonovou vrstvu. [22]

Další z důležitých vlastností chladiva je, aby nedošlo k zamrznutí chladiva ani zkapalňovaného plynu. To znamená, že teplota stěny ve výměníku nesmí být nižší, než je teplota trojného bodu zemního plynu v něm proudícího. Zároveň je nutné posoudit tepelnou stabilitu a chemickou kompatibilitu chladiva s materiálem potrubí a jednotlivými částmi technologie. Důležitou roli hraje i viskozita chladiva, která určuje hydraulickou ztrátu v potrubí.

Předchlazovací cykly připadající v úvahu pro malokapacitní stanice na výrobu kapalného bioplynu (LBG) a kapalného zemního plynu (LNG) jsou následující:

- Předchlazení směsným chladivem
- Předchlazení čpavkovým cyklem
- Předchlazení propanem
- Předchlazení propylenem
- Předchlazení pokročilými freony
- Předchlazení vzduchovým a dusíkovým cyklem [22]

3.2.4.1. CHLADIVA VHODNÁ PRO PŘEDCHLAZENÍ

Vzhledem k požadavkům na chladiva užívané v předchlazovacím cyklu a k potřebným teplotám předchlazení tedy připadají v úvahu chladiva propylen, propan, metan, oxid uhličitý, čpavek a dusík či vzuch, případně jejich směsi.

- Propylen

Jedná se o přírodní chladivo známé pod označením R1270 nebo případně také pod obchodním označením CARE® 45. R1270 je netoxická látka s hodnotami GWP („*Global Warming Potential*“) 2 a ODP („*Ozone Depletion Potential*“) 0. Dodává se ve vysoké čistotě minimálně 99,5 %. Propylen je vysoce hořlavá látka. Je vhodný pro komerční i průmyslové chladicí systémy. [23]

- Propan

Propan je chladivo známé pod označením R290. Jedná se o vysoce hořlavou látku s hodnotami GWP 3 a ODP 0. Normální bod varu propanu je -42,1 °C. Dodává se v čistotě vyšší než 99,5 %. [24]

- Amoniak (čpavek)

Amoniak je znám pod označením R717. Toto chladivo má hodnoty GWP 0 a ODP 0, ale jedná se o toxickou látku, na kterou se vztahují zvláštní regulace. Je nekompatibilní s mědí a jejími slitinami a v určitých koncentracích zároveň také hořlavý. Dodává se v čistotě vyšší než 99,5 %. Bod varu amoniaku při atmosférickém tlaku je -33 °C. [25]

- Oxid uhličitý

Oxid uhličitý označovaný jako R744 je přírodní chladivo využívané vzhledem ke své inertnosti zejména v potravinářském průmyslu, ale také v průmyslovém chlazení. R744 dosahuje hodnot GWP 1 a ODP 0. Oxid uhličitý vzniká v řadě procesů a je často separován, proto lze s výhodou získat jako vedlejší (odpadní) produkt z řady procesů. Vyskytuje se většinou ve velmi vysoké čistotě vyšší než 99,9 %.

Teplota varu oxidu uhličitého při atmosférickém tlaku je -78,5 °C. [26]

- Vzduch

Vzduch je směs dusíku, kyslíku, oxidu uhličitého, argonu, vodní páry a dalších složek. Vysoký obsah složek s nízkým bodem varu činí po příslušném vyčištění toto přírodní chladivo vhodné i pro nízkoteplotní aplikace. Jedná se o nehořlavé a netoxické chladivo. Běžně se označuje jako R729. Hodnoty GWP a ODP jsou pro toto chladivo obě 0. [27]

- Dusík

Dusík je přírodní chladivo známé jako R728. Indexy GWP a ODP jsou pro dusík rovny nule a jedná se o nehořlavé netoxické chladivo. [28]

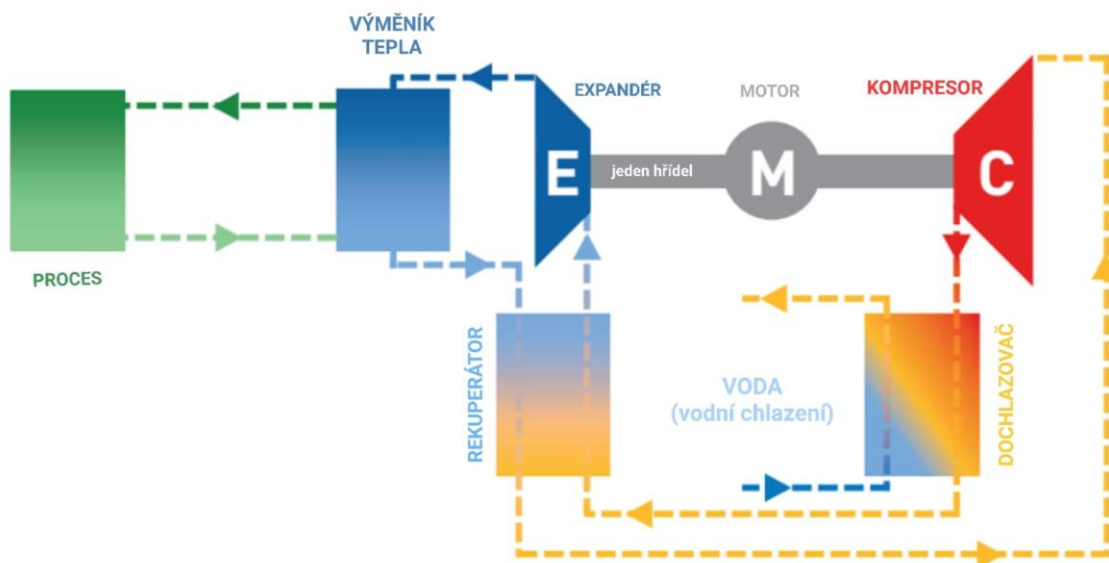
3.2.5. KOMERČNĚ DOSTUPNÉ PŘEDCHLAZOVACÍ JEDNOTKY

Během rešerše existujících technologií a dodavatelů externích chladících cyklů byla nalezena řada výrobců nabízejících hotové externí chladící jednotky. Jako příklad lze uvést firmy Cooltech, Frost a Carrier. Tyto firmy nabízejí externí chladící jednotky pracující s oxidem uhličitým, který však dovoluje dosažení teplot, které nejsou dostačující pro použití ve zkapalňovacím cyklu tak, aby byl cyklus efektivní. Pro efektivní předchlazení je nutno dosáhnout během předchlazení nižších teplot, než jaké umožňuje oxid uhličitý. V rámci rešerše byly analyzovány externí chladící jednotky pracující s propanem nebo amoniakem. Na základě poznatků z rešerše je nutné konstatovat, že se jedná o technologie stavěné tzv. „na klíč“ a je tedy složité vybrat konkrétní produkt.

Zajímavou alternativou pro externí chladící jednotku zakomponovatelnou do chladícího cyklu jsou dvě chladící jednotky výrobce MIRAI INTEX. Jedná se o švýcarskou firmu zabývající se chlazením. Výroba je situována v České republice v Brně. MIRAI má v nabídce dvě jednotky vhodné pro účely zkapalňování metanu. Jedná se o jednotky MIRAI Cold 80T, jejímž chladícím médiem je vzduch, a MIRAI LNG 90, kde je chladivem dusík. Obě jednotky jsou chlazený vodou. A to buď vodou o teplotě 6 °C, nebo 30 °C. Jedná se tedy o externí chladící jednotky, jejichž chladiva mají nulový GWP a ODP.

3.2.5.1. PRINCIP CHLADÍCÍCH JEDNOTEK MIRAI

Na obrázku 5 je znázorněn vnitřní oběh chladících jednotek MIRAI. Z obrázku je patrná podobnost vnitřního ústrojí jednotek MIRAI s principem zkapalňovačů fungujících na bázi uzavřeného jednostupňového dusíkového cyklu, které jsou prezentovány v kapitole 3.4.1. Rozdílné jsou ovšem rozsahy teplot a tlaků použitých v cyklu a také teplonosné médium použité v jednotce MIRAI Cold 80T (vzduch). Parametry jednotky MIRAI obecně nejsou vhodné pro efektivní zkapalňování metanu při tlacích blízkých atmosférickému tlaku a při větších průtocích metanu, proto jsou jednotky MIRAI pro účely této práce uvažovány jako předchlazovací jednotky. [29] Na následujícím obrázku 5 je vysvětlen princip činnosti uzavřených chladících zařízení MIRAI (MIRAI Cold 80T, MIRAI LNG 90).



Obrázek 5 - Schéma externích chladících jednotek MIRAI – převzato, upraveno [29]

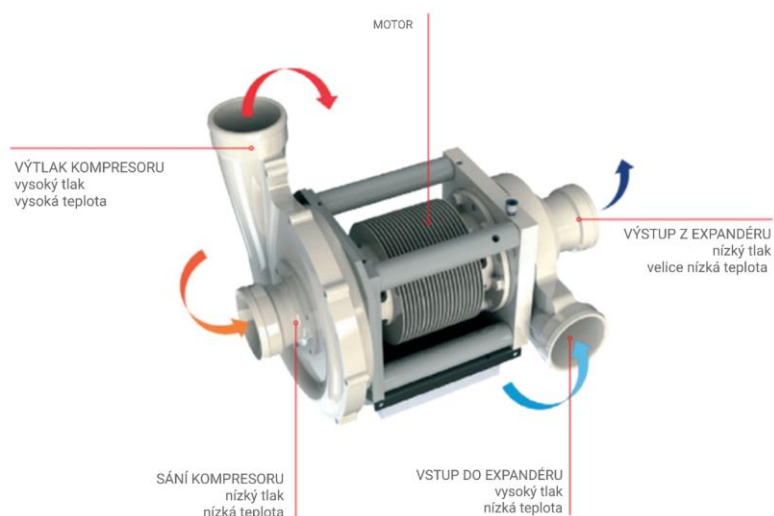
Jednotka sestává z kompresoru a turboexpandéru, které se nacházejí na jednom hřídeli. Dále se v jednotce nachází dochlazovač a rekuperátor.

Chladícím médiem je vzduch, případně dusík (pro jednotku MIRAI LNG 90). Chladící médium podstupuje kompresi na vyšší tlak v kompresoru a pokračuje do vodou chlazeného dochlazovače. Vodní chlazení pro jednotky MIRAI Cold 80T a MIRAI LNG 90 je realizováno vodou o teplotě 6 °C nebo 30 °C. Toto nastavení přímo ovlivňuje tepelný výkon jednotky.

Z dochlazovače postupuje chladící médium do rekuperátoru, kde dochází k dalšímu ochlazení. Následně pokračuje do expandéru, kde je dosaženo požadovaných nízkých (kryogenních) teplot. Tento chlad je sdílen v místě potřeby pomocí výměníku tepla a chladící médium se přes rekuperátor vrací zpět na kompresi.

Požadovaná čistota vzduchu pro použití v chladící jednotce MIRAI je 1.2.1. dle ISO 875.

Obrázek 6 znázorňuje reálné provedení hlavní části chladicí jednotky.



Obrázek 6 - Sestavení kompresoru a expandéru chladících jednotek MIRAI – převzato, upraveno [29]

Použití chladicí jednotky MIRAI s sebou přináší řadu výhod. Jako příklad lze uvést environmentální neutralitu chladícího média (vzduchu), jeho bezpečnost a širokou dostupnost.

Těsnění je řešeno pomocí vzduchových ložisek, takže provedení jednotky je bezolejové. Tím pádem je možné dosáhnout vysoké spolehlivosti a bezúdržbovosti jednotky. Odpadá tedy testování netěsností a nákup chladiva a maziva.

Další výhodou je lokalizace kompresoru a expandéru na jedné hřídeli, což umožňuje efektivní rekuperaci energie, a tím pádem i snížení příkonu jednotky.

Jednotka je také od základu vybavena frekvenčním měničem, který se automaticky stará o optimální spotřebu elektrické energie při daných podmínkách. [29]

Jednotka MIRAI Cold 80T je zobrazena na následujícím obrázku 7 a je schopna provozu v rozsahu od -40 °C do -110 °C. [30]



Obrázek 7 - MIRAI Cold 80T – převzato – [30]

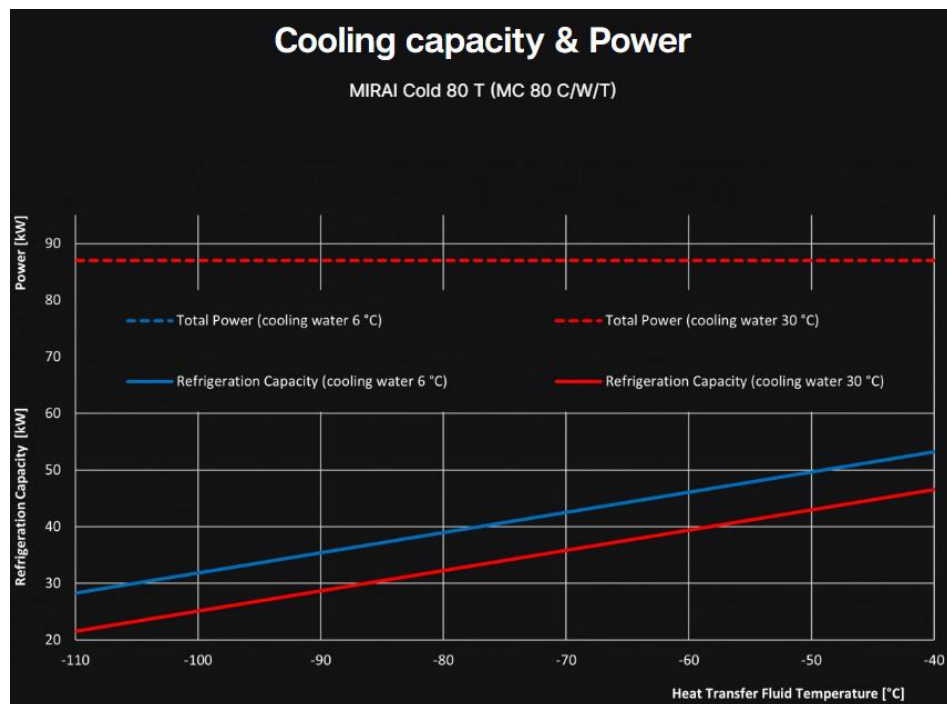
Jednotka MIRAI LNG 90 je zobrazena na obrázku 8. Tato jednotka je schopna provozu v rozsahu od -90 °C do -150 °C. [31]



Obrázek 8 - MIRAI LNG 90 – převzato [31]

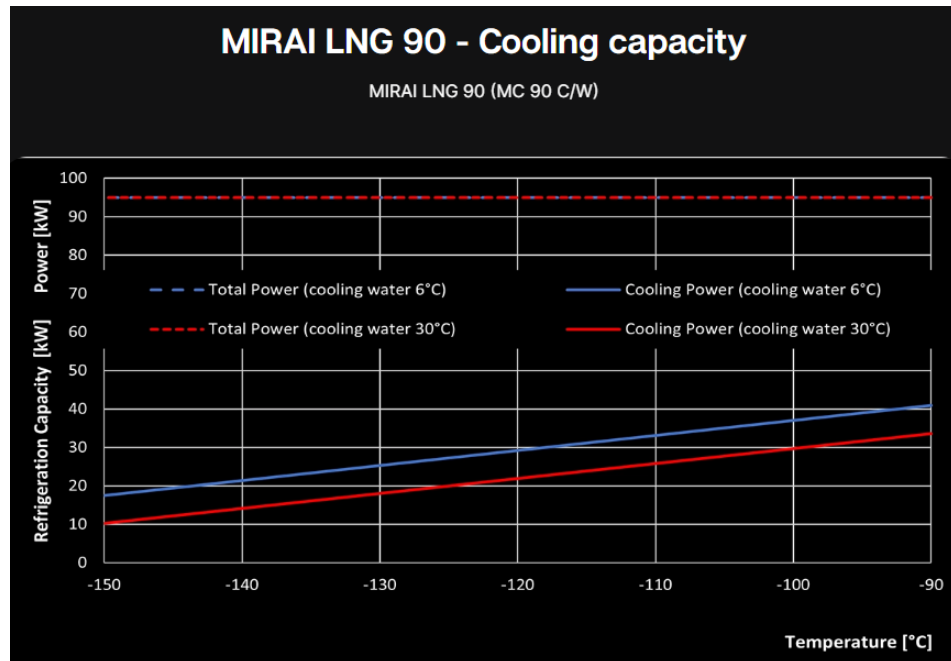
3.2.5.2. CHLADÍCÍ VÝKON EXTERNÍCH CHLADÍCÍCH JEDNOTEK MIRAI

Vzhledem k požadavkům na nízké teploty chlazení připadají v úvahu pro aplikaci v uvažovaném zkapalňovacím oběhu pro LBG dvě jednotky. Jedná se o jednotky MIRAI Cold 80T a MIRAI LNG 90. Výrobce MIRAI INTEX na svých internetových stránkách poskytuje poměrně detailní informace o chladícím výkonu výměníků v daných teplotních hladinách. Pro jednotku MIRAI Cold 80T, jejímž chladícím médiem je vzduch, platí následující graf 2. [30]



Graf 2 - Závislost tepelného výkonu jednotky MIRAI Cold 80T na teplotě teplotního média - převzato z [30]

Obdobně tak i pro jednotku MIRAI LNG 90 lze uvést graf poskytnutý výrobcem, který je uveden jako graf 3. Teplonosným médiem této jednotky je dusík, který umožňuje dosahovat velice nízkých kryogenních teplot. [31]



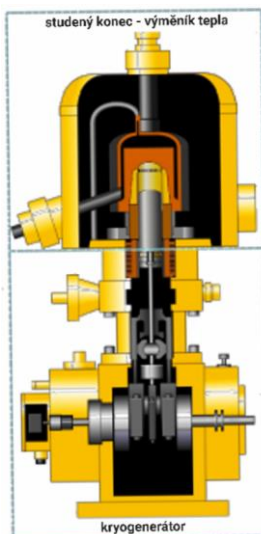
Graf 3 - Závislost tepelného výkonu jednotky MIRAI LNG 90 na teplotě teplonosného média – převzato z [31]

Uvedené charakteristiky na první pohled naznačují, že samotnou chladicí jednotkou MIRAI by šlo potenciálně zkvalifikovat metan přímo. Nicméně problém je s průtokem a tlakem média, které je požadováno výrobcem pro dosažení těchto teplot. Jedna jednotka MIRAI Cold 80T je schopna zkvalifikovat metan na tlaku 1,8 MPa, a to v množství 3,25 tpd [29]. Vzhledem ke způsobu skladování a transportu bude jedním z požadavků kapalný metan na tlaku 0,15 MPa. Škracením kapalného média z tlaku 1,8 MPa na 0,15 MPa by došlo ke značnému odparu a proces by se stal vysoce neefektivním. Z toho důvodu bude jednotka použita pouze k předchlazení.

3.3. STIRLINGŮV STROJ

Stirlingův stroj se využívá v cryocoolerech, ale je vhodný také ke kapalnění malých objemů zemního plynu. Například výrobce STIRLING CRYOGENICS uvádí, že jeden jejich modul má kapacitu asi 1 t/den. Standardní konfigurace dovoluje výrobu LBG i LNG. Výhodou těchto malokapacitních zařízení je nízká spotřeba elektrické energie při takto malých kapacitách, která se pohybuje na hranici 0,60 kWh / kg_{LNG}. Pro větší požadovanou kapacitu je možné zapojit několik modulů do série. Technologie zároveň umožňuje v případě nutnosti některé moduly odstavit a tím reagovat na

snížený hmotnostní průtok plynu v případě nestabilních dodávek zkapalňovaného plynu. Řez Stirlingovým strojem je zobrazen na obrázku 9. [32]



Obrázek 9 - STIRLING CRYOGENICS SPC-1 Cryogenerator v řezu – převzato, upraveno [33]

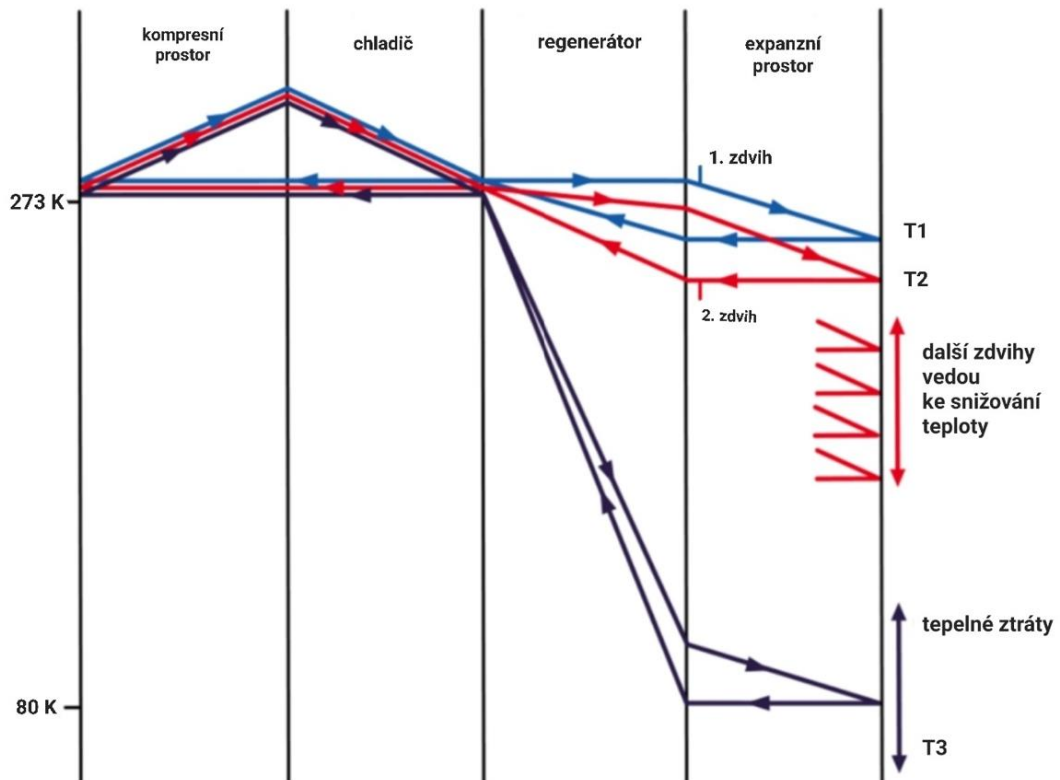
Jendotka využívá uzavřený termodynamický cyklus vynalezený v roce 1816 Robertem Stirlingem, který byl optimalizován společností Philips v roce 1946 pro využití pro kryogenním chlazení. Tento stroj dosahuje při teplotě 77 K Carnotovy účinnosti až 30 %. V praxi se reálná účinnost stroje při výrobě tekutého dusíku (LIN – „Liquid Nitrogen“) pohybuje okolo 10 % a při produkci LNG kolem 20 %. [34]

3.3.1. PRINCIP ČINNOSTI STIRLINGOVA STROJE

Stirlingův stroj je principiálně uzavřený oběh, jehož pracovním médiem je helium. Helium s sebou nese řadu výhod, ale také řadu nevýhod. Vzhledem k nízkému bodu varu helia (4,2 K) lze dosáhnout velmi nízkých teplot a zároveň nedochází ke změně skupenství (kondenzaci) pracovního média. Další z výhod je například nízká viskozita helia, která přispívá k nižším tokovým ztrátám, vysoká hodnota tepelné vodivosti a bezpečnost helia jako pracovní látky. Nevýhodou však může být cena pracovního média a potřeba precizního těsnění vzhledem k velikosti atomu helia. Pracovní médium nepřichází do styku s chlazenou látkou a výměna tepla probíhá vedením přes tepelný výměník. [34]

Stirlingův chladicí stroj má 4 pracovní doby a je složen z *teplého konce*, *studeného konce*, *přehaniče* („*displacer*“), *pracovního pístu* a *regenerátoru*. Stroj může být realizován pomocí dvou pístů, nebo jednoho statického konce a jednoho pohyblivého pístu. Jako statický konec se vzhledem

k nízkým teplotám a potřebě těsnění volí studený konec. Princip činnosti je ilustrován na následujícím obrázku č. 10.



Obrázek 10 - Princip činnosti Stirlingova chladícího stroje – převzato, upraveno [34]

V první fázi dochází v teplém konci stroje ke kompresi pracovní látky (helium) a tím k nárůstu teploty pracovního média, které je zároveň chlazeno žebrováním motoru, nebo chladicí vodou. Stlačený plyn je následně posunut pomocí přehaněče do studeného konce stroje přes regenerátor. Následně dochází k pohybu pístu a tím ke snížení tlaku, které vede k ochlazení pracovní látky, která expanduje za snížení teploty. Poté dochází znovu k pohybu přehaněče z chladného konce do teplého a přesunu ochlazeného média přes regenerátor, který se tímto ochlazuje a skladuje chlad pro využití v následujícím cyklu. Následně dochází k opakování cyklu, přičemž regenerátor je nyní chladnější než v počátečním stavu díky uloženému chladu. Pracovní médium se vrací do teplého konce motoru a dostává se téměř na počáteční podmínky.

Díky tomuto principu se při opakování cyklu můžeme postupně dostat až na nízké kryogenní teploty. Studený konec motoru pak slouží jako výměník tepla, který poskytuje chlad pro požadovaný proces. Tento cyklus se typicky opakuje s frekvencí 25 Hz, která zajišťuje kontinuální přísun chladu. [34]

Vzhledem k vlastnostem helia a principu stroje dochází k 5 hlavním typům ztrát. Tlakové ztrátě při pohybu plynu přes regenerátor, ke ztrátám způsobeným vedením tepla, třecím ztrátám, ztrátám zapříčiněným účinností přehaněče (nedochází k pohybu veškerého pracovního média přes

regenerátor) a eventuálně ke ztrátám vzhledem k těsnění pracovního prostoru (převážně v případě použití studeného pístu).

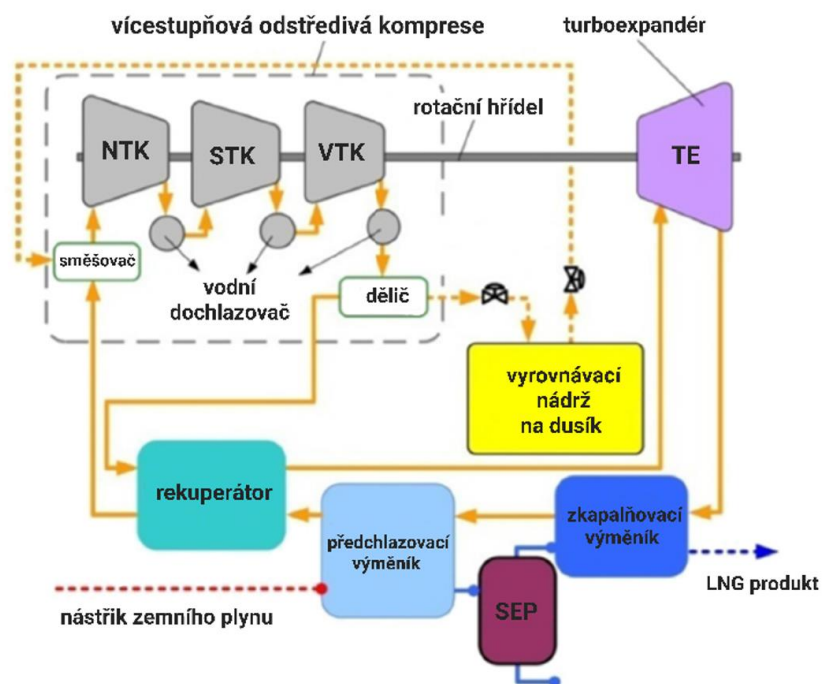
Dalším z faktorů při volbě vhodného procesu je také požadovaná teplota chlazení. Účinnost Stirlingova stroje klesá progresivně, čím blíže se dostáváme k teplotě varu helia (4,2 K). [34]

3.4. UZAVŘENÝ JEDNOSTUPŇOVÝ DUSÍKOVÝ TURBÍNOVÝ OBĚH

Uzavřený jednostupňový dusíkový turbínový oběh je principiálně založen na reverzním Braytonově cyklu. Schéma oběhu je znázorněno na obrázku 11.

Použití dusíku jakožto pracovního média vede k relativně nižší termické účinnosti v porovnání s chladivem na bázi směsi uhlovodíků používaným v technologii MRC „mixed refrigerant“, ale přináší také nesporné výhody v oblasti bezpečnosti chladiva a jeho ceně. Výhodou tohoto cyklu je také rychlá odezva při nájždění procesu a nízké senzitivě na vlastnosti vstupujícího plynu. [35]

3.4.1. PRINCIP ČINNOSTI JEDNOSTUPŇOVÉHO DUSÍKOVÉHO CYKLU



Obrázek 11 – Uzavřený jednostupňový dusíkový oběh – převzato, upraveno [35]

Zemní plyn vstupuje do předchlazovače, kde dochází k předchlazení na teplotu asi $-61\text{ }^{\circ}\text{C}$, některé složky o vyšších teplotách varu (převážná část obsažených těžších uhlovodíků) kapalná a proud je veden do odlučovače, kde se rozdělí kapalná a plynná frakce. Kapalná frakce skládající se z těžších uhlovodíků je sbírána k následnému využití. Plynná frakce je vedena do kondenzačního

výměníku, kde je směs plynů zchlazena na zhruba $-159\text{ }^{\circ}\text{C}$ a dochází ke kapalnění zemního plynu – ke vzniku LNG.

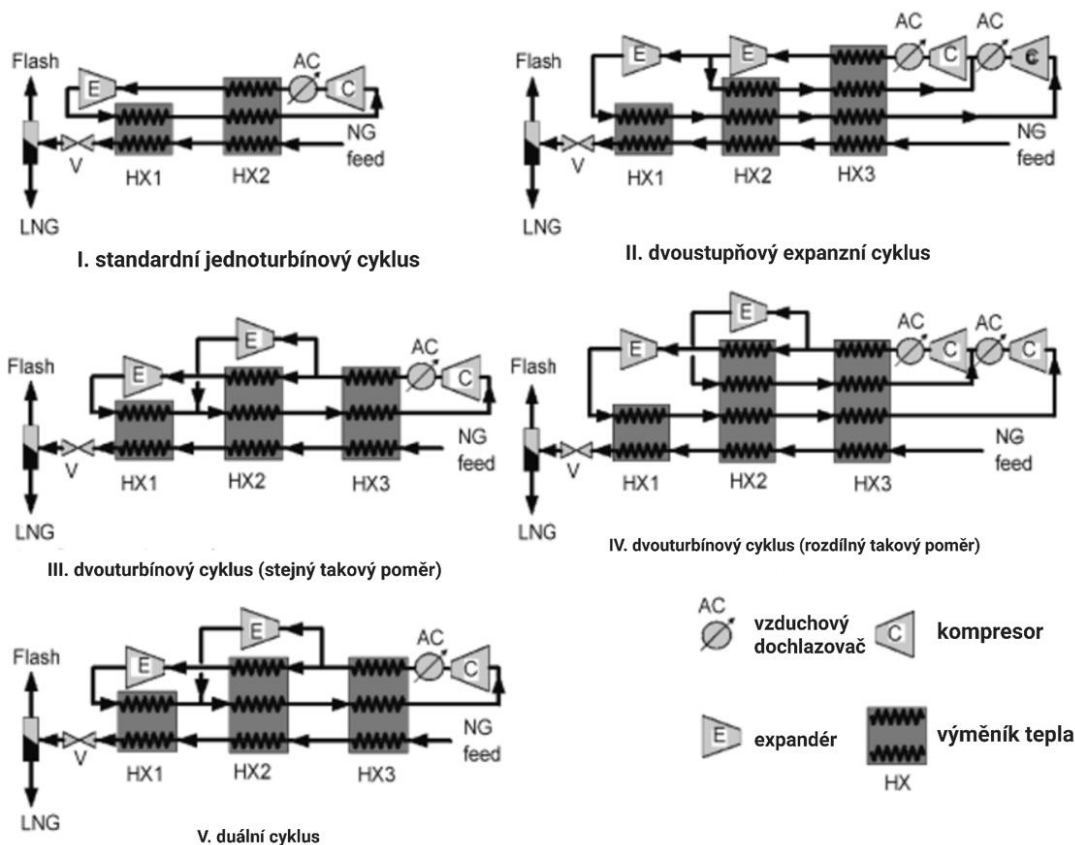
Uzavřený dusíkový oběh slouží k ochlazení kondenzačního a předchlazovacího výměníku a skládá se z třístupňové komprese, mezistupňových vodních chladičů, vodního chlazení za vysokotlakým kompresorem, turbo expandéru, vyrovnávacího zásobníku („buffer“) a rekuperačního výměníku. Dusík podstupuje třífázovou kompresi přes nízko, středo a vysokotlaký kompresor s mezichlazením po každé fázi a za vysokého tlaku a teploty okolí vstupuje do rekuperačního výměníku, kde dochází k předchlazení vysokotlakého dusíku, a následně postupuje na turboexpandér, kde expanduje za snížení teploty a tlaku. Výsledkem je nízkotlaký dusík o kryogenní teplotě dostatečné ke zkapalnění zemního plynu v kondenzačním výměníku tepla.

Ohřátý, avšak stále dostatečně chladný dusík, je využit pro předchlazení zemního plynu v předchlazovacím výměníku a následně pro předchlazení vysokotlakého dusíku v rekuperátoru. Množství pracovního média (dusíku) v oběhu lze regulovat pomocí dvou ventilů a vyrovnávacího zásobníku na dusík. Tímto způsobem lze regulovat také výkon zkapalňovače. [35]

3.5. UZAVŘENÝ DVOUSTUPŇOVÝ DUSÍKOVÝ TURBÍNOVÝ OBĚH

Jedná se o vylepšení uzavřeného jednostupňového dusíkového turbínového oběhu, a to přidáním jednoho turbo expandéru. Proces zkapalnění zemního plynu zůstává stejný jako v jednostupňovém uspořádání a liší se pouze dusíkový oběh. Druhý (přídatný) turbo expandér může být zapojen buď do série s prvním turbo expandérem, nebo paralelně. V případě využití sériového zapojení je část proudu ochlazeného pracovního média po první expanzi vedena zpět na kompresi a slouží k předchlazení před expanzní částí dusíkového oběhu.

Situace pro paralelně zapojené turbo expandéry je složitější a její znázornění je uvedeno na obr. 12 pro porovnání standardního jednostupňového expanzního cyklu a různých konfigurací cyklu dvoustupňového. [36]



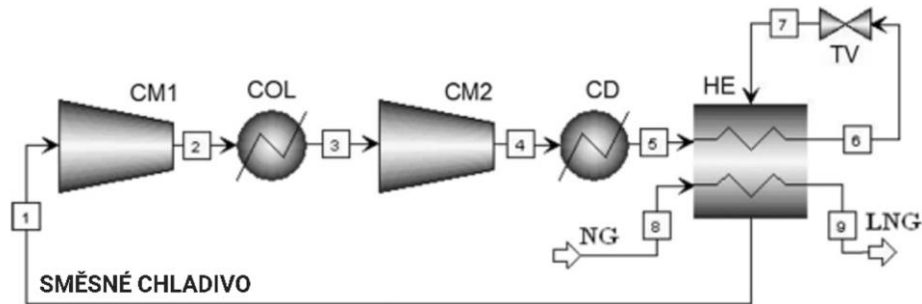
Obrázek 12 - Reverzní Braytonův cyklus v uspořádání pro jednostupňový a dvoustupňový systém – převzato, upraveno [36]

Rozdíl v možnostech paralelního uspořádání turbo expandérů vychází z tlakových poměrů na jednotlivých expandérech. V případě stejného tlakového poměru je pracovní médium směšováno před vstupem do tepelného výměníku HX2, který slouží jako druhý stupeň předchlazení zkapalňovaného proudu. Pokud je však tlakový poměr mezi jednotlivými turbo expandéry rozdílný, je pracovní médium vedeno do kompresní části cyklu stejně jako v případě sériového zapojení turbo expandérů a slouží tedy k předchlazení před expanzí pracovního média na požadovanou kryogenní teplotu. [36]

3.6. MRC – „MIXED REFRIGERANT CYCLE“

Pro kapalnění zemního plynu a biometanu jsou používány také cykly nazývané anglickým názvem „mixed refrigerant cycles“. Pro malé objemy produkovaného LNG se většinou využívají tzv. „single-flow mixed refrigerant“ cykly označované také zkratkou SMRC. Chladivo těchto cyklů tvoří směs uhlovodíků, a obvykle se skládá z látek běžně se vyskytujících v zemním plynu. Jmenovitě se jedná převážně o směs metanu, etanu, propanu, butanu, dusíku a případně také pentanu. Přesné

složení chladiva závisí na složení konkrétního kapalného zemního plynu. Procesní schéma zjednodušeného SMRC je uvedeno na obrázku 13. [37]; [6]



Obrázek 13 - Schéma SMRC zkapalňovacího oběhu – převzato, upraveno [37]

Směs chladiva podstupuje dvoustupňovou kompresi s mezichlazením (proud 1—4) a následně postupuje do kondenzátoru, kde dochází k částečné kondenzaci. Poté chladivo prochází tříproudým výměníkem tepla (5—6), kde se seškrčené chladivo vypařuje (proud 7—1), zkapalňuje proud 8—9 a zároveň předchlazuje proud 5—6, který je následně seškrčen (6—7) a veden na vypaření do výměníku tepla HE.

Tento typ zkapalňovačů dosahuje výborných účinností a je proto značně rozšířen. Nicméně pro potřeby „micro/nano scale“ zkapalňovacích stanic není tato technologie ekonomicky rentabilní. Z tohoto důvodu je upřednostňován otevřený kompresorový cyklus na bázi Joule – Thomsonova cyklu s externím chladícím cyklem. [37]; [6]

4. PRŮZKUM TRHU MALOKAPACITNÍCH ZKAPALŇOVAČŮ

V rámci rešerše byl proveden průzkum trhu s malokapacitními zkapalňovači. Úvodem je nutno říci, že informace poskytované výrobcí k těmto technologiím jsou značně omezené. Typicky se jedná o zařízení vyráběná tzv. na klíč, nebo zařízení, která jsou stále ještě ve vývoji. V následujících podkapitolách jsou uvedeni vybraní výrobci a jejich produkty.

4.1. MALOKAPACITNÍ ZKAPALŇOVAČE BIOPLYNU FIRMY CHART INDUSTRIES

Firma Chart Industries nabízí dvě řešení pro zkapalňování zemního plynu a biometanu v oblasti „micro/nano scale“. Jedná se o technologii obětovaného dusíku a o technologii MRC („Mixed Refrigerant Cycle“).

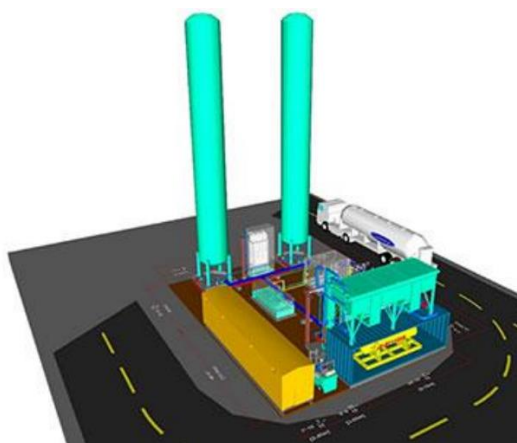
- Zkapalňovač C15

Zkapalňovač C15 využívá technologii obětovaného dusíku. Zkapalňovací výkon této technologie je do 10 tpd s odhadovanou spotřebou kapalného dusíku $2,5 \text{ kg}_{\text{LIN}}/\text{kg}_{\text{LBG}}$. Nabízené řešení má možnost regulace výkonu od 0 % do 124 % nominálního zkapalňovacího výkonu.

- Zkapalňovač C15MR

Zkapalňovač C15MR využívá technologii uzavřeného cyklu se směsným chladivem. Tento zkapalňovač je dimenzován na nominální výkon 25 tpd a zkapalňovací výkon lze regulovat v rozsahu 50 % až 100 %.

Před zkapalňovače je předřazeno membránové čištění a dočištění pomocí PSA jednotky. Zkapalňovače mohou stát venku a není třeba je stavět pod střechu. Vizualizace zkapalňovače C15 je prezentována na obrázku 14. [38]



Obrázek 14 - Vizualizace zkapalňovače C15 nabízeného firmou Chart Industries – převzato [38]

4.2. MALOKAPACITNÍ ZKAPALŇOVAČ BIOPLYNU FIRMY GALILEO TECHNOLOGIES

Výrobce Galileo Technologies nabízí zkapalňovač Cryobox-Bio s nominálním výkonem zhruba 15 tpd. Zkapalňovač tvoří dvě propojené dílčí jednotky. Jednotka ZPTS® („Plant for Gas Conditioning“) zajišťuje čištění a úpravu bioplynu. Jednotka Cryobox® („LNG-Production Station“) zajišťuje vlastní zkapalňování. Výhodou této technologie je kompaktnost jednotek Cryobox® (možnost transportu v lodním kontejneru) a velice rychlé najetí jednotky na provozní parametry (plný výkon do 10 minut). Výrobce má patentovaný tzv. „Multi Stage Liquefaction“ proces zkapalňování, který je poháněn 450 kW kompresorem připojeným k jednotce. Jedná se o technologii vhodnou k venkovnímu využití. Jednotky Cryobox® lze vzájemně propojit a navýšit tak zkapalňovací výkon zkapalňovací stanice tak, jak je prezentováno na obrázku 15. [39]; [40]

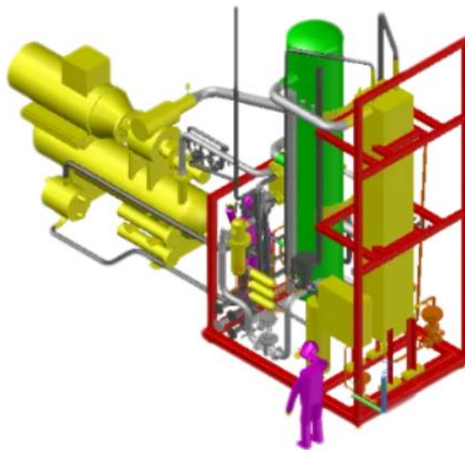


Obrázek 15 - Příklad aplikace malokapacitního zkapalňovače biometanu od firmy Galileo Technologies – převzato [40]

4.3. MALOKAPACITNÍ ZKAPALŇOVAČ BIOPLYNU FIRMY WÄRTSILÄ

Dalším výrobcem na trhu s malokapacitními zkapalňovači je firma WÄRTSILÄ. Tato společnost nabízí malokapacitní zkapalňovač se směsným chladivem a poskytuje technologie se standardním zkapalňovacím výkonem 6, 10, 17, 25 a 50 tpd. Výrobce zároveň udává, že je schopen dosáhnout měrné spotřeby kolem 0,65 kWh/kg_{LBG}. Dodací lhůta je asi 11 měsíců a jedná se o kompaktní technologii vhodnou k instalaci s voděodolnými moduly, které není nutno situovat pod střechu.

Jedná se o technologii ideální pro zkapalňování bioplynu pro využití v nákladní a lodní dopravě. Technologie je stavěna v provedení „plug and play“ a lze ji přemísťovat. Vizualizace malokapacitního zkapalňovače je prezentována na obrázku 16. [41]



Obrázek 16 - Vizualizace malokapacitního zkapalňovače nabízeného firmou WÄRTSILÄ – převzato [41]

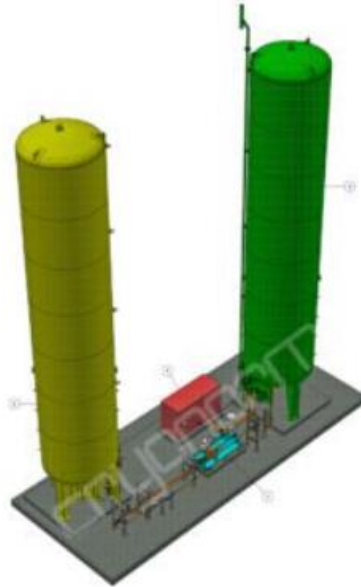
4.4. MALOKAPACITNÍ ZKAPALŇOVAČ BIOPLYNU FIRMY STIRLING

Stirlingův stroj byl představen v kapitole 3.3. Lze použít více jednotek zapojených do série k navýšení produkce LNG/LBG. Příkon jedné jednotky se v závislosti na výkonu pohybuje zhruba kolem 30 kW. Ke kapalnění biometanu nabízí jednotku StirLNG4 Cryogenerator a jedna jednotka je schopna dosáhnout zkapalňovacího výkonu asi 1 tpd. Jednotka StirLNG4 využívá pro chlazení uzavřený heliový cyklus. [32]

4.5. MALOKAPACITNÍ ZKAPALŇOVAČ BIOPLYNU FIRMY

CRYONORM

Firma CRYONORM nabízí malokapacitní zkapalňovač biometanu o nominálním zkapalňovacím výkonu 5 tpd. Zkapalňovač využívá technologii obětovaného dusíku. Na žádost zákazníka firma poskytuje také zkapalňovací systém na kapalnění oxidu uhličitého odstraněného z bioplynu během procesu čištění bioplynu. [42]



Obrázek 17 - Vizualizace malokapacitního zkapalňovače od firmy CRYONORM – převzato [42]

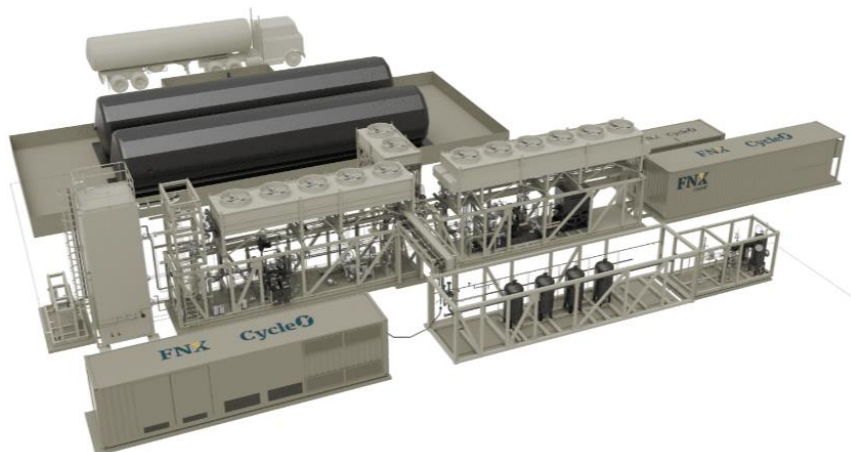
4.6. MALOKAPACITNÍ ZKAPALŇOVAČE BIOMETANU FIRMY

MIRAI

Také společnost MIRAI Intex nabízí ve svém portfoliu produktů zkapalňovací jednotky na výrobu LNG/LBG. Tyto jednotky (MIRAI LNG 90 a MIRAI Cold 80T) jsou podrobně popsány v kapitole 3.2.5. V téže kapitole jsou uvedeny také důvody nevhodnosti jednotek k přímému zkapalňování pro potřeby této práce. [29]

4.7. MALOKAPACITNÍ ZKAPALŇOVAČE BIOMETANU FIRMY FNX

Dalším z výrobců malokapacitních zkapalňovačů je společnost FNX. Tato společnost nabízí kompaktní modulární technologii, u které je možné navýšit výkon, nebo celou technologii dle potřeby přemístit. Výrobce nabízí také technologii čištění. Zkapalňovač využívá pro chlazení technologii uzavřeného dusíkového cyklu. [43]



Obrázek 18 - Vizualizace malokapacitního zkapalňovače od firmy FNX – převzato [43]

5. KOMPONENTY ZKAPALŇOVACÍCH OBĚHŮ

V kryogenních aplikacích jsou kladeny extrémní nároky na veškeré použité komponenty. Vzhledem k této skutečnosti bude v následujících odstavcích shrnuta problematika volby stěžejních komponent kryogenních zkapalňovacích systémů.

5.1. KOMPRESORY

Kompresie metanu hraje roli nejen v přepravě plynu, ale také ve zkapalňovacích cyklech, a to zejména v případě uplatnění Joule-Thomsonova jevu, neboť významně ovlivňuje účinnost zkapalňování. Volba tlaku v systému a výběr kompresoru je důležitým aspektem také z hlediska ekonomiky projektu, jelikož kompresory typicky představují nejdražší zařízení v cyklu. Zároveň se jedná také o zařízení s typicky nejvyššími servisními náklady. [6]

Kompresie plynu může probíhat buď jednostupňově, nebo ve více stupních. Motivací pro vícestupňovou kompresi je například přiblížení se isotermickému režimu komprese pomocí ochlazování plynu mezi jednotlivými stupni, které vede ke snížení celkové práce nutné ke kompresi plynu. Jedná se o důležitý aspekt, nicméně hlavní motivací je často limitace ze strany materiálu, jelikož při vysokých tlacích komprese získáváme i vysokou teplotu komprimovaného plynu. Minimální technické práce lze dosáhnout při rozdělení stupňů stejným tlakovým poměrem mezi jednotlivými stupni. Celková technická práce je pak součtem technickým prací jednotlivých stupňů.

Vzhledem k vlastnostem metanu, který je silně výbušnou a vznětlivou látkou, je třeba využít vhodného typu kompresoru. Obecně se pro kompresi zemního plynu užívají pístové, šroubové a

odstředivé kompresory. Pístové kompresory jsou nejrozšířenější. Pístové kompresory nabízejí vysokou účinnost, jedná se o dobře známou technologii a jejich výkon není ovlivněn složením plynu. Bohužel ale mají také vysokou poruchovost. Pokud jsou dobře servisované a pístní kroužky správně těsní, pístové kompresory nabízí kompresi plynu bez kontaminace olejem.

Šroubové kompresory mohou být bezolejové, nebo mazané olejem. Výhodou šroubových kompresorů je odstranění „mrtvého objemu“ kompresoru, vytlačení veškerého plynu z kompresního prostoru, velmi nízká poruchovost, malý zástavbový prostor v porovnání s pístovým kompresorem a snadná údržba. Bezolejové šroubové kompresory umožňují kompresi pouze na nižší tlak, a proto se většinou používají pouze na nízkotlaké aplikace.

Pokud je třeba dosáhnout vyšší tlakové úrovně, používají se šroubové kompresory mazané olejem. Olej je v rámci kompresoru většinou v uzavřeném cyklu. Plní těsnící funkci a má také chladící efekt. Olej jde z kompresoru společně se zkomprimovaným plynem do olejového odlučovače, kde se z proudu plynu odloučí. Obsah oleje v zemním plynu po kompresi je po výstupu z olejového odlučovače maximálně 10 ppm. Důkladným odloučením lze však dosáhnout i limitů pod 1 ppm oleje v zemním plynu. [6]

Jako příklad lze uvést dva výrobce šroubových olejem mazaných kompresorů. Jedná se o firmu Atlas Copco s řadou kompresorů GG, která nabízí kompletní kompresní stanice pro bioplynové linky. Kompresory této řady nabízí technologii rekuperace kompresního tepla pro další využití. [44] Další společností zabývající se výrobou kompresorů na metan a biometan je například firma COOLTECH FINLAND OY, která nabízí metanové kompresní stanice. [45]

5.2. TEPELNÉ VÝMĚNÍKY

Výměníky tepla pro kryogenní aplikace jsou mnohdy vystavovány vlivům, které při návrhu v běžných aplikacích není třeba uvažovat. Jedná se o extrémní teplotní rozsahy, ve kterých tepelné výměníky fungují, vyšší množství proudů ve výměnících, či případně o několika složkové směsi, které výměníky procházejí. Obecně se pro kryogenní aplikace používají níže uvedené typy tepelných výměníků.

Z hlediska volby materiálu, s výhodou se využívá hliníkových slitin, které umožňují mimo jiné také 3D tisk. Hliník zároveň dosahuje relativně vysokého součinitele tepelné vodivosti, dobrých pevnostních vlastností při kryogenních teplotách a zároveň si drží příznivou cenu. Pro určité aplikace (například při vyšším tlaku) se používají také další materiály, například nerezová ocel.

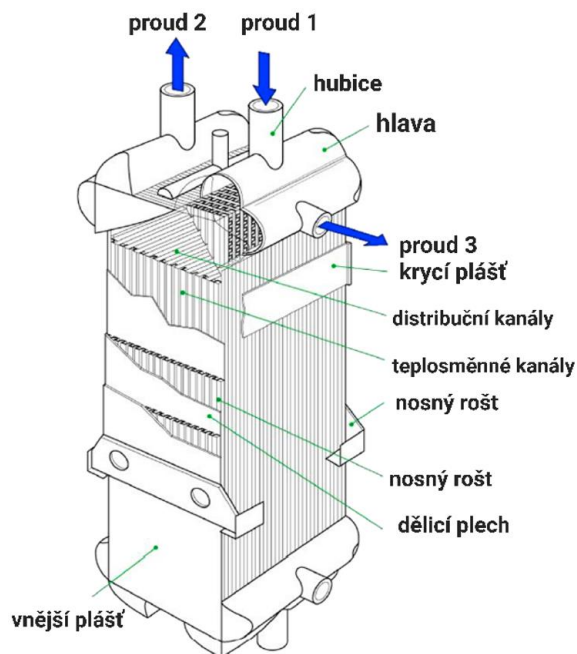
Tepelné výměníky obvykle určují svými proporčními rozměry velikost celého „coldboxu“, a tím pádem také velikost celého aparátu. Velikost aparátu pak přímo souvisí s jeho cenou. Vzhledem

k velikým energetickým nárokům kryogenních aplikací je kladen důraz na intenzivní přenos tepla a malou teplotní diferenci ve výměnících. Tyto skutečnosti poté přímo souvisí s teplosměnnou plochou, která opět přímo ovlivní velikost výměníku. Je tedy nutno dosáhnout, pokud možno, co nejefektivnějšího a nejkompaktnějšího designu výměníku.

Nejběžnějšími výměníky v kryogenních aplikacích jsou spirálově vinuté (CWHE – „Coil-Wound Heat Exchangers“) a deskové výměníky (PFHE – „Plate Fin Heat Exchangers“). Tyto tepelné výměníky jsou schopny poskytnout kompaktnost typicky 300 až 2 000 m² / m³. Progressivní metodou výroby tepelných výměníků pro kryogenní aplikace je v současné době také metoda 3D tisku. [46]; [47]

5.2.1. DESKOVÉ VÝMĚNÍKY TEPLA

Jednou z výhod deskových výměníků tepla je jejich kompaktnost. Deskové výměníky se skládají z jednotlivých vlnitých desek, kde vlnění je orientováno po směru toku média. Tento typ výměníků je vhodný pro integraci více toků do jednoho výměníku tepla. O rovnoměrný nátok se starají distributory, které mají za úkol rozvést médium rovnoměrně po teplosměnné ploše. Deskový výměník je zobrazen na obrázku 19.



Obrázek 19 - Deskový výměník tepla – převzato, upraveno [46]

Pro kryogenní aplikace jsou vhodné deskové výměníky s deskami hladkými („plain“), perforovanými („perforated“), typu „rybí kost“ („herringbone“) a zoubkovanými („serrated“).

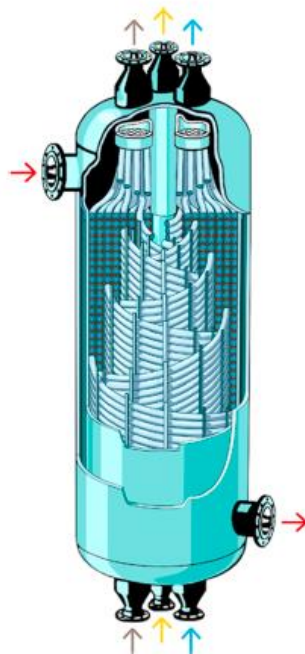
Deskové výměníky se zoubkovanými deskami dosahují nejvyšší intenzity přestupu tepla, avšak za cenu nejvyšší tlakové ztráty. [46]

5.2.2. SPIRÁLOVĚ VINUTÉ VÝMĚNÍKY TEPLA

V případě spirálově vinutých výměníků tepla je velké množství trubiček o malém průměru vinuto do šroubovice kolem centrální nosné trubky. Trubičky jsou naskládány v několika vrstvách a uzavřeny do pláště výměníku. Flexibilní design tohoto typu výměníku umožňuje svod více proudů do jednoho výměníku, ale také velice efektivní sdílení tepla.

Obecně se volí konfigurace, kde vysokotlaký proud proudí v trubičkách, zatímco v mezitrubkovém prostoru je veden nízkotlaký proud. [46]

Nevýhodou spirálově vinutých výměníků je však problematické čištění výměníku, jsou proto vhodné pouze pro látky vysoké čistoty. Tyto podmínky jsou v kryogenních aplikacích často zajištěny. Příklad spirálově vinutého výměníku je ilustrován na obrázku 20. [46]



Obrázek 20 - Spirálově vinutý výměník tepla – převzato, upraveno [46]

5.2.3. 3D TIŠTĚNÉ VÝMĚNÍKY

Metoda 3D tisku se uplatňuje také na poli kryogeniky. Konkrétně například v podobě 3D tištěných výměníků tepla pro dosahování kryogenních podmínek. Jako materiál pro tisk se s výhodou používá hliník a jeho slitiny. Hlavní motivací pro aplikaci 3D tisku je redukce celkového

objemu výměníků a tím pádem zvětšení kompaktnosti celé kryogenní jednotky. Dosažení co nejvyšší možné kompaktnosti je většinou limitováno procesem výroby výměníku. Geometrickou optimalizací kanálků a produkci složitějších geometrií umožňuje právě metoda 3D tisku. Výhodou je také nízká cena hliníkových slitin a spolehlivost výměníků. Jako spolehlivá metoda tisku se ukázala například metoda „*Power Bed Fusion*“ (PBF), při které dochází k tavení slitiny vrstvu po vrstvě. Limitem této technologie je rozměrová kapacita 3D tiskáren. Jedná se však o neustále se rozvíjející technologii. Dalším z potenciálních problémů je kvalita tištěného povrchu a tím pádem potenciální porozita povrchu. Na druhé straně metoda 3D tisku umožňuje rozvoj optimalizovaných a geometricky složitých konstrukcí, které umožňují maximalizovat přestup tepla a zajistit kompaktnost celého výměníku, která je pro kryogenní aplikace vzhledem k energetické náročnosti vysoce žádoucí. [47]

5.3. TEPELNÁ IZOLACE ZÁSOBNÍKŮ

Tepečná izolace je důležitou součástí kryogenních nádob a zkapařovačů. Existuje několik druhů izolačních materiálů a technologií používaných dle nároků na kvalitu. Jako příklad lze uvést pěnové, vláknité a práškové izolace, vakuovou izolaci, vakuovou izolaci s práškovou výplní a mnohvrstvou vakuovou izolaci (superizolaci) (tzv. MLI – „*Multi Layer Insulation*“).

5.3.1. PĚNOVÉ IZOLACE

Základem těchto izolací bývá nejčastěji polystyren, pěnové sklo, nebo polyuretan. Buňky pěny bývají vyplněné například pomocí oxidu uhličitého nebo chladiva R134a. Pěnová izolace se vyznačuje nižší cenou a relativně velikou teplotní vodivostí. Je proto vhodná pro izolaci zásobníků pro krátkodobé uskladnění (převážně kapalného dusíku) a u velkých nadzemních zásobníků (v součinnosti s ostatními druhy izolace), nebo pro izolaci krátkých potrubí v rámci technologie. [48]; [49]

5.3.2. VAKUOVÁ IZOLACE

Poprvé vakuovou izolaci použil J. Dewar u své skleněné nádoby s postříbřenými stěnami a aktivním uhlím, které sloužilo jako sorbent zbytkových plynů, umístěném ve vakuovém prostoru. V dnešní době se jako Dewarovy nádoby označují také kovové nádoby s vakuovou izolační vrstvou určené k uskladnění kryogenních kapalin.

Hlavní výhodou čistě vakuové izolace je, že se rychle prochlazuje a má dobré izolační vlastnosti. Vakuum je relativně snadné vytvořit, ale v případě skokové ztráty vakua dochází k velkému tepelnému toku do kapalného produktu. Aby se omezil efekt tepelného toku do kapalného produktu v případě netěsnosti, instaluje se vakuová izolace společně s dalšími izolačními opatřeními. [48]; [49]

5.3.3. VAKUOVÁ IZOLACE S PRÁŠKOVOU VÝPLNÍ

V tomto typu izolací se používají vysoce porézní materiály, jako jsou aerogely nebo expandovaný perlit, v prostředí vakua. Tyto materiály mají obecně velmi nízkou tepelnou vodivost. Nejprve je aplikován prášek a poté je aplikováno vakuum. Vedení tepla a konvekce ve vakuu je minimální a prášková výplň tvoří další dodatečnou bariéru pro sdílení tepla. Případné zbytkové částice vzduchu se zachytávají do pórů výplně a prášková výplň se tedy chová jako sorbent ve vakuovém prostoru, čímž prodlužuje životnost vakua v případě netěsnosti. [48]; [49]

5.3.4. MNOHOVRSTVÁ VAKUOVÁ IZOLACE (MLI)

Jedná se o technologii vylepšující vakuovou izolaci, která v případě náhlé ztráty vakua nabízí stále dobré izolační vlastnosti. Mnohovrstvá izolace se skládá z velkého počtu hustě kladených dvojrstev. Dvojrstva se skládá z odrazové folie a izolantu. Kvalita izolace se odvíjí od stlačení vrstev a pečlivosti navíjení a provedení vrstev.

Materiály tzv. superizolace jsou většinou tkaniny skelných vláken, nylonu, perforovaného papíru apod.

Jedná se o nejdokonalejší způsob izolace s malou citlivostí na pomalou degradaci vakua aplikovanou v malých, středních i velkých kryogenických systémech. Lze ji užít k izolaci potrubí, coldboxů i skladovacích tanků. Její nevýhodou je převážně vysoká cena a dlouhá doba tvorby vakua. [48]; [49]

6. KONCEPČNÍ NÁVRH

Při uvažování malokapacitní separace biometanu z bioplynu pomocí kryogenních technologií je třeba myslet především na cenovou dostupnost, jednoduchost, spolehlivost, bezúdržbovost a ideálně bezobslužnost zvolené technologie. Malokapacitní technologie musí být efektivní a spolehlivá, aby mělo ekonomický smysl ji instalovat.

Z výše uvedených technologií byly na základě průzkumu literatury a trhu s malokapacitními zkapařovači zvoleny dvě technologie. První technologií je *technologie obětovaného dusíku* a druhou technologií *technologie kompresorového cyklu s J-T škrcením a přímým zkapařováním*. Další motivací k volbě těchto dvou technologií je jejich relativní jednoduchost a spolehlivost. Motivací k volbě chladících médií byla ekologičnost, bezpečnost a dostupnost. Technologie obětovaného dusíku bude dále označována jako „*S-LIN – Sacrificial Liquid Nitrogen*“, technologie s kompresorovým škrtícím cyklem bude dále označována jako „*J-T*“.

Technologie obětovaného dusíku (S-LIN)

Technologie obětovaného dusíku není složitou technologií a neobsahuje kompresory v rámci zkapařovače, protože funguje na výstupním tlaku z čisticí jednotky biometanu. Je však nutno zajistit pravidelnou dodávku kapalného dusíku z externího zdroje, velkokapacitní ASU jednotky, o kterou se většinou stará dodavatel LIN. Produktem technologie bude kapalný biometan podchlazený na teplotu varu odpovídající tlaku 0,15 MPa.

Technologie s kompresorovým škrtícím cyklem a přímým zkapařováním (J-T)

Pro zkapařování biometanu bude použita technologie s kompresorovým škrtícím cyklem a přímým zkapařováním biometanu. Pro zlepšení výkonových parametrů bude standardní uspořádání technologie s kompresorovým škrtícím cyklem doplněno o externí chlazení. Technologie s kompresorovým škrtícím cyklem (J-T) je sice konstrukčně složitější, avšak není třeba kapalného dusíku. Na druhou stranu je třeba napájet elektrickou energií kompresory a externí chladicí jednotku/y. Produktem technologie bude kapalný biometan na tlaku 0,15 MPa a bodu varu.

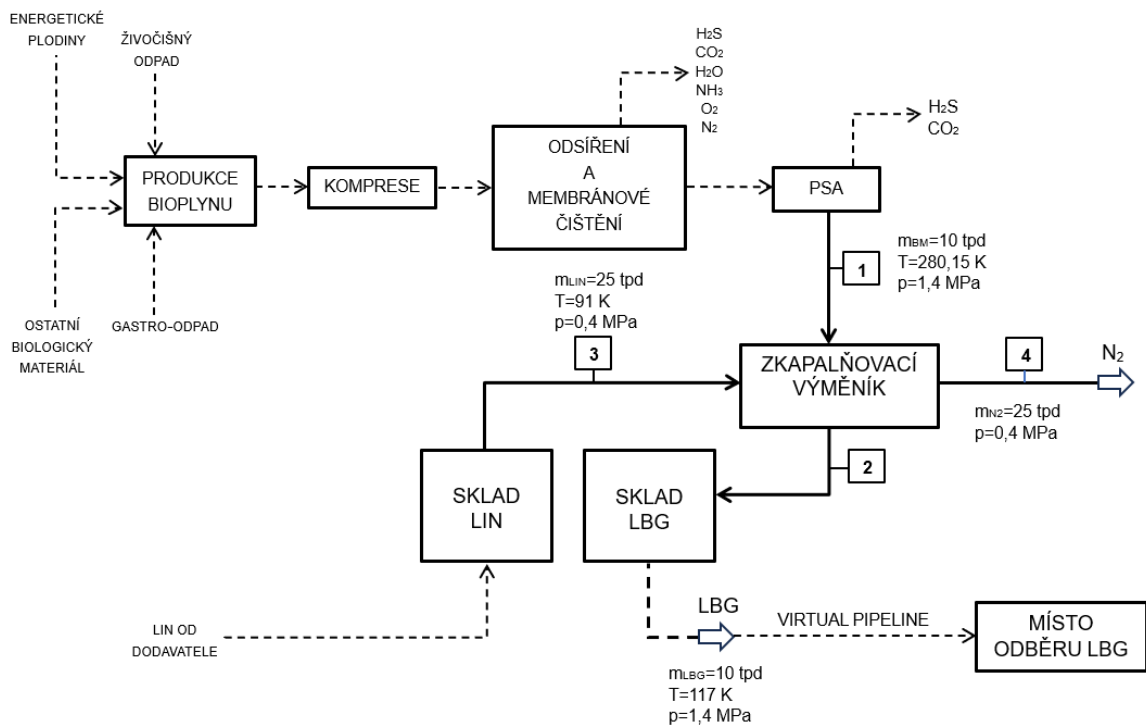
Vstupem do zkapařovače je biometan vyčištěný na kvalitu „cryomethane“ o tlaku 1,4 MPa, který odpovídá tlaku plynu na výstupu z dočišťovací jednotky, a teplotě 7 °C (280,15 K).

V simulacích jednotlivých navržených technologických řešení byla vždy provedena simulace pro čistý metan a následně byla provedena simulace pro biometan o zadaném složení s cílem zjistit

vliv nečistot. Simulace technologie S-LIN jsou provedeny pro výkon 10 tpd LBG, zatímco technologie J-T je přizpůsobena parametrům externích chladicích jednotek.

6.1. KONCEPČNÍ NÁVRH TECHNOLOGIE S-LIN

Princip technologie obětovaného dusíku byl popsán v kapitole 3.1. Obsáhlejší koncepční návrh řetězce včetně tzv. „*virtual chain*“ (termín označující přepravu zemního plynu či biometanu jinak než potrubní sítí – lodní, nákladní, či vlakovou dopravou) je uveden na obrázku 21. Schéma popisuje zkapařovač biometanu, který funguje na tlaku z dočišťovací jednotky a zkapařuje biometan pomocí chladu vypařujícího se kapalného dusíku. Volba parametrů je podrobně popsána v další části.



Obrázek 21 – Blokové schéma technologie obětovaného dusíku

U tohoto typu zkapařovače je stěžejní zajistit pravidelné spolehlivé dodávky tekutého dusíku. Jedná se o technologii v principu bezobslužnou (dodávky LIN většinou obstarává dodavatel LIN) s automatickým řízením spotřeby dusíku tak, aby bylo dosaženo spolehlivého podchlazení na požadovanou teplotu vhodnou pro skladování a následný transport produktu.

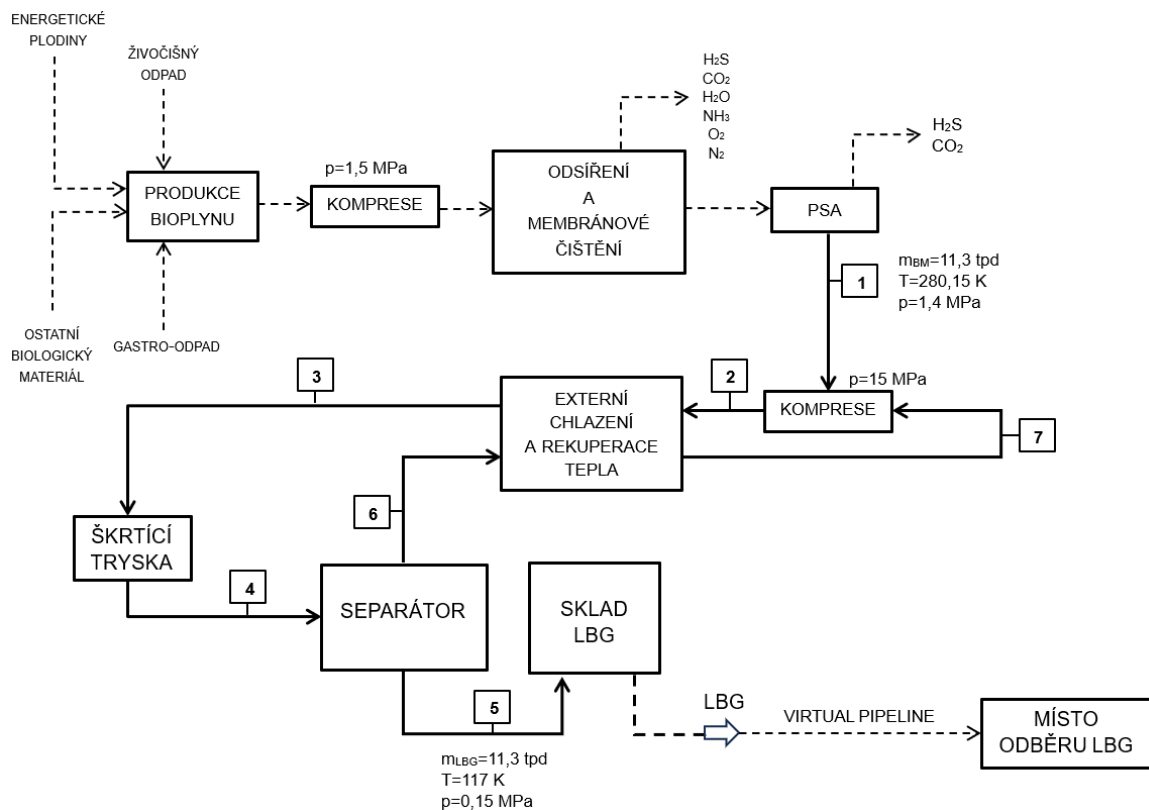
6.2. KONCEPČNÍ NÁVRH TECHNOLOGIE J-T

Kompresorový škrtící cyklus s přímým zkapalňováním je technologií složitější ve srovnání s technologií S-LIN, která však nevyžaduje pravidelné dodávky a skladování tekutého dusíku. Vyžaduje však přívod elektrické energie. Tato varianta s sebou nese vyšší investiční náklady, ale nižší náklady provozní.

Na obrázku 22 je uvedeno blokové schéma navržené technologie. Během návrhu technologie byly vytvořeny a bilancovány dvě varianty-modifikace technologie. Základem obou variant je vždy kompresorový cyklus se škrcením a předchlazením. Rozdíly jsou ve způsobu předchlazování, které má přímý vliv na měrné zkapalnění a tím pádem i na účinnost cyklu.

Jedna varianta (dále značeno 1x MIRAI) uvažuje cyklus s jednou externí chladicí jednotkou MIRAI a to MIRAI Cold 80T). Druhá varianta (dále značeno 2x MIRAI) uvažuje cyklus se dvěma externími chladicími jednotkami MIRAI a to MIRAI Cold 80T a MIRAI LNG 90 jako druhá jednotka.

Hodnoty teplot, tlaků a průtoků jsou vztaženy k bilanci škrtícího cyklu 2x MIRAI (viz dále).



Obrázek 22 – Blokové schéma kompresorového škrtícího zkapalňovacího cyklu

7. TECHNOLOGIE ČIŠTĚNÍ BIOMETANU NA KVALITU KRYOMETANU

Obě zvolené zkapalňovací technologie jsou závislé na vysoké kvalitě vstupujícího plynu, který musí být v kvalitě tzv. kryometanu. Pro malokapacitní jednotky je vhodné využít technologii membránového čištění s dočištěním pomocí PSA jednotky, jak uvádí například [50].

Na základě dat uvedených v [50] byla vypočtena pomocí programu MS Excel měrná spotřeba elektrické energie 0,335 kWh/kg_{LBG} pro data uvedená v této práci za předpokladu vícestupňové adiabatické komprese.

8. TECHNOLOGIE OBĚTOVANÉHO DUSÍKU

První posuzovanou technologií byla technologie obětovaného dusíku. Simulace zkapalňovacího cyklu byla provedena v simulačním programu Aspen Plus V12.1. Simulace byla provedena pro variantu čistého metanu a pro biometan.

Pro obě uvažované varianty je vstupním proudem (proud 1) metan (biometan) s parametry z dočišťovací jednotky, tj. teplota 280,15 K a tlak 1,4 MPa. Požadovaný produkt je kapalný metan (biometan) při tlaku 1,4 MPa podchlazený na teplotu odpovídající teplotě varu při tlaku 0,15 MPa (116,66 K).

8.1. VOLBA VSTUPNÍCH PARAMETRŮ TECHNOLOGIE S-LIN

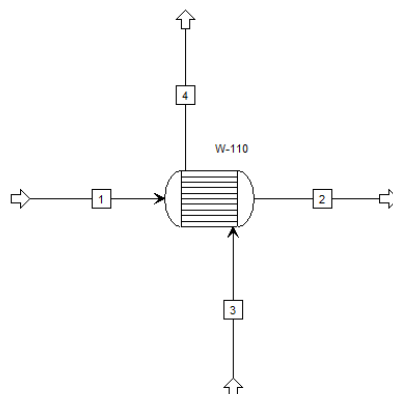
Parametry vstupujícího biometanu (proud 1) jsou uvedeny v tabulce 8. Výsledné parametry požadovaného produktu (proud 2), vstupujícího kapalného dusíku (proud 3) a vystupujícího plynného dusíku (proud 4) jsou uvedeny v kapitole 8.2.1.

Parametry použitého kapalného dusíku vychází z nutnosti eliminovat možnost solidifikace metanu (91 K při tlaku 1,4 MPa). Je tedy nutno zabránit dosažení teploty tuhnutí metanu při tlaku 1,4 MPa, a proto je dusík používán při tlaku 0,4 MPa, kdy jeho teplota varu je 91,24 K. Parametry dusíku jsou uvedeny v tabulce 8.

8.2. SIMULACE TECHNOLOGIE S-LIN PRO ČISTÝ METAN

V této simulaci nebyly uvažovány nečistoty obsažené v biometanu a jako zkapalňovaná látka byl uvažován pouze čistý metan. Tento předpoklad vychází z vysokých nároků na kvalitu zkapalňovaného bioplynu nebo zemního plynu. V následující kapitole 8.3. je proveden výpočet s biometanem o reálném složení. Následně jsou výsledky porovnány.

Následující obrázek 23 uvádí uvažované simulační schéma:



Obrázek 23 - Simulační schéma technologie obětovaného dusíku

V níže uvedených tabulkách je uveden přehled nastavení simulace v programu Aspen Plus V12.1.

Nejprve je nutné nadefinovat uvažované látky v rámci simulační soustavy. Byly uvažovány následující látky uvedené v tabulce 6.

Tabulka 6 - Látky účastníci se simulace S-LIN

ID látky	Sumární vzorec	Typ	CAS číslo
METHANE-01	CH_4	Konvenční	78-82-8
NITRO-01	N_2	Konvenční	7727-37-9

Nastavení výpočtové metody bylo zvoleno následovně, jak uvádí tabulka 7:

Tabulka 7 - Výpočtová metoda použitá v simulaci S-LIN

Hlavní metoda	Zkratka
Soave – Redlich – Kwongova metoda	SRK

Byla zvolena metoda SRK s ohledem na uvažované složení biometanu. Kubická rovnice SRK je dobře známou stavovou rovnicí běžně užívanou ve výpočtech.

Parametry proudů 1 a 3 byly v simulaci nastaveny dle následující tabulky 8. Výstupní proudy 2 a 4 nejsou specifikovány.

Tabulka 8 - Nastavení proudů v simulaci S-LIN

proud 1	
látko	biometan
teplota	280,15 K
tlak	1,4 MPa
hmotnostní tok	10 000 kg · den ⁻¹
proudící médium	100 % metan
proud 3	
látko	kapalný dusík
podíl plynné frakce	0
tlak	0,4 MPa
hmotnostní tok	22 550 kg · den ⁻¹
proudící médium	100 % dusík

Dále je nutné nastavit výměník W-110, který byl nastaven dle tabulky 9. Biometan je veden v trubkách výměníku tepla a dusík je veden v mezitrubkovém prostoru. Součin teplosměnné plochy a koeficientu přestupu tepla je výsledkem simulace. Hodnoty nastavované minimální teplotní difference a hmotnostního průtoku proudu 3 jsou voleny vzhledem k výsledkům z kapitoly 7.2.1.1. Při simulacích nebyly uvažovány tlakové ztráty výměníků.

Tabulka 9 - Nastavení aparátu HEX v simulaci S-LIN

aparát W-110	
model	shortcut
horká strana	trubky / biometan
studená strana	mezitrubkový prostor / dusík
uspořádání	protiproudé
výpočetní mód	design
specifikace	výstupní teplota horkého proudu
hodnota specifikace	116,66 K
minimální teplotní difference	5 K

V rámci simulace byly uvažovány dvě varianty spotřeby dusíku. Minimální teoretická spotřeba a spotřeba 2,5 kg_{LIN}/kg_{LBG}, která je garantována výrobcem CHART INDUSTRIES jako dostatečná pro spolehlivý chod zkapařovače. Byly zvoleny parametry zkapařovacího výměníku dle tabulky 9 a následně byla provedena simulace ve 3 samostatných krocích. Prvně byla hledána minimální spotřeba dusíku pro zkapařování biometanu a analyzován vliv minimálního teplotního rozdílu výměníku tepla ΔT_{min} na spotřebu dusíku a potřebnou teplosměnnou plochu výměníku

tepla. Následně byla provedena simulace pro garantovanou spotřebu $2,5 \text{ kg}_{\text{LIN}}/\text{kg}_{\text{LBG}}$. Minimální teplotní rozdíl ve výměníku tepla byl sledován v rozmezí $\Delta T_{\text{min}} \in \langle 1; 15 \rangle$.

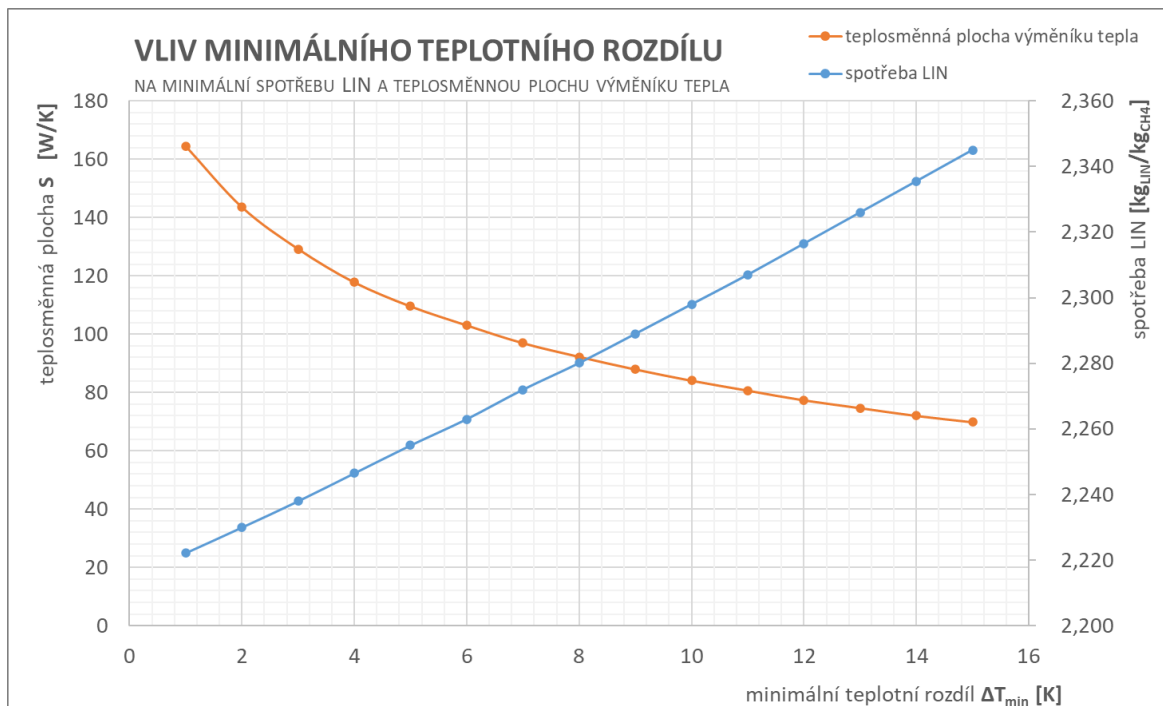
8.2.1. VÝSLEDKY SIMULACE TECHNOLOGIE S-LIN PRO ČISTÝ METAN

8.2.1.1. ANALÝZA VLIVU MINIMÁLNÍ TEPLOTNÍ DIFERENCE W-110 PRO ČISTÝ METAN

S využitím programu Aspen Plus byla provedena analýza vlivu minimální teplotní difference ΔT_{min} ve výměníku W-110 na spotřebu kapalného dusíku a potřebnou teplosměnnou plochu výměníku. Při analýze byly uvažovány hodnoty ΔT_{min} od 1 do 15 K. Pro výpočet byl zvolen součinitel prostupu tepla výměníku $k = 60 \text{ W} / \text{m}^2\text{K}$, s ohledem na zkušenosti z aplikací spirálově vinutých výměníků tepla pracujících v oblastech kryogenních teplot. Výsledky simulace jsou uvedeny v tabulce 10 a graficky v grafu 4.

Tabulka 10 - Vliv minimálního teplotního rozdílu výměníku W-110 při kapalnění čistého metanu

ΔT_{min} (K)	$\Delta T_{\text{skutečné}}$ (K)	kS (WK)	S (m ²)	spotřeba LIN (kgLIN/kgCH ₄)
1	1,02	9 868	164,5	2,222
2	2,01	8 613	143,5	2,230
3	3,01	7 752	129,2	2,238
4	4,09	7 065	117,7	2,247
5	5,08	6 571	109,5	2,255
6	6,03	6 180	103,0	2,263
7	7,08	5 815	96,9	2,272
8	8,02	5 534	92,2	2,280
9	9,01	5 274	87,9	2,289
10	10,02	5 042	84,0	2,298
11	11,00	4 839	80,6	2,307
12	12,08	4 639	77,3	2,317
13	13,04	4 479	74,6	2,326
14	14,09	4 319	72,0	2,336
15	15,02	4 188	69,8	2,345

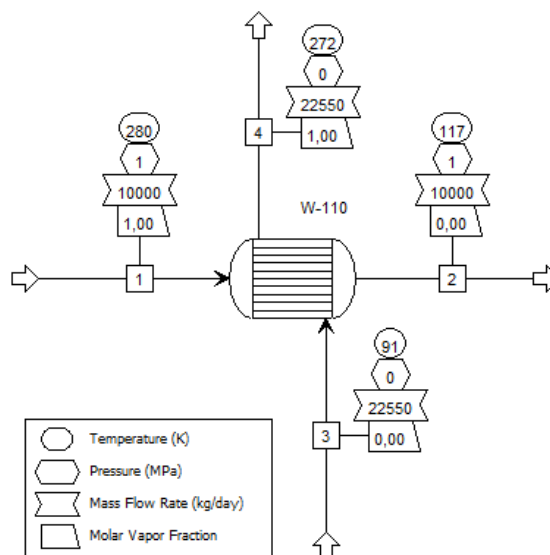


Graf 4 - Vliv minimálního teplotního rozdílu výměníku W-110 v případě čistého metanu

Z grafu 4 je patrný trend rostoucí teplosměnné plochy a klesající spotřeby kapalného dusíku při snižování ΔT_{\min} výměníku. Volba vhodného minimálního teplotního rozdílu je především věcí ekonomického posouzení projektu. Při stavbě kryogenních zařízení se obecně volí nižší hodnoty ΔT_{\min} . Pro další výpočty byla zvolena s ohledem na pořizovací cenu výměníku tepla hodnota $\Delta T_{\min} = 5$ K. Při této hodnotě je potřebná teplosměnná plocha 110 m² a minimální spotřeba kapalného dusíku 2,255 kg_{LIN}/kg_{CH4}.

8.2.1.2. VÝSLEDKY SIMULACE S-LIN PRO ČISTÝ METAN

Výsledky bilance zkapalňovacího výměníku pro technologii S-LIN pracující s čistým metanem pro podmínky $\Delta T_{\min} = 5$ K a měrnou spotřebu kapalného dusíku 2,255 kg_{LIN}/kg_{CH4} jsou uvedeny v tabulce 11 a dále graficky prezentovány na schématu na obrázku 24. Hodnoty na schématu jsou zaokrouhleny na celá čísla.

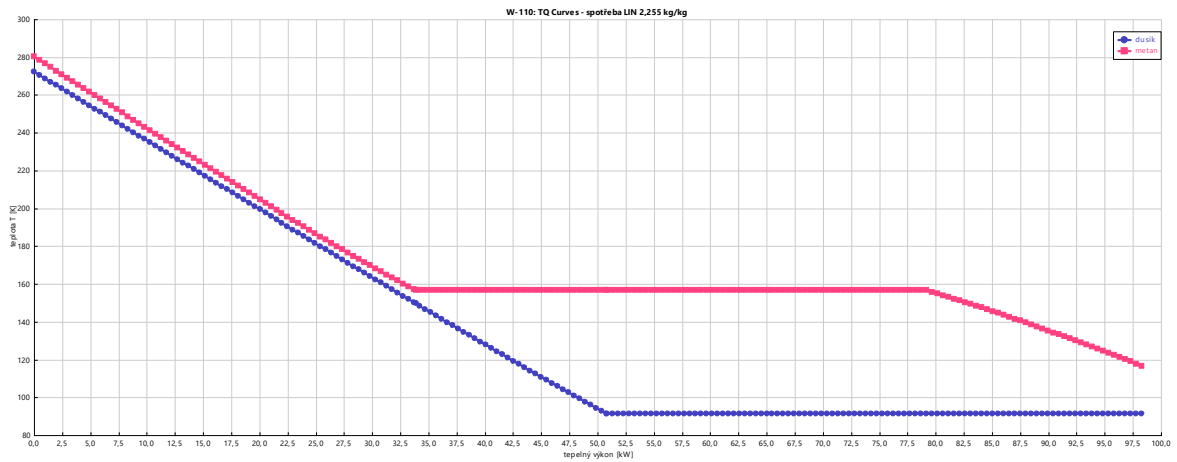


Obrázek 24 - Výsledná bilance S-LIN pro čistý metan (spotřeba dusíku 2,255 kg/kg)

Tabulka 11 - Výsledky simulace S-LIN při spotřebě dusíku 2,255 kg/kg pro kapalnění čistého metanu

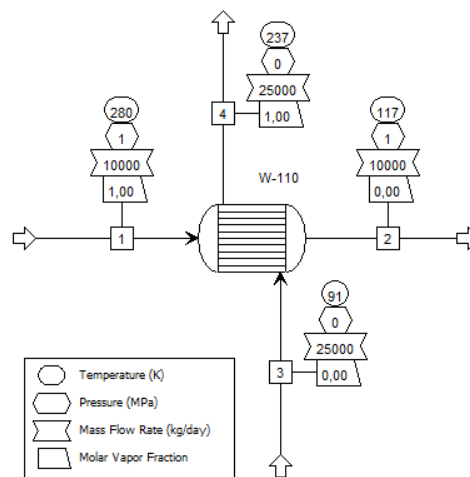
$2,255 \text{ kg}_{\text{LIN}}/\text{kg}_{\text{LBG}}$	jednotka	1	2	3	4
látko	—	metan	metan	dusík	dusík
skupenství	—	plynné	kapalné	kapalné	plynné
teplota	K	280,15	116,66	91,27	272,28
tlak	MPa	1,4	1,4	0,4	0,4
hmotnostní tok	$\text{kg} \cdot \text{den}^{-1}$	10 000	10 000	22 550	22 550

Z výsledků simulace je patrné, že při spotřebě $2,255 \text{ kg}_{\text{LIN}}/\text{kg}_{\text{LBG}}$ je výstupní teplota dusíku asi 272 K, tedy téměř 0 °C (blízké vstupní teplotě metanu). Při minimální spotřebě dusíku tedy prakticky maximálně efektivně využíváme chlad poskytovaný kapalným dusíkem ke zkapalňování biometanu. Vypočtená potřebná teplosměnná plocha výměníku W-110 činí $109,52 \text{ m}^2$. Průběh teplot ve výměníku je znázorněn na grafu 5.



Graf 5 - Závislost teploty na výkonu výměníku W-110 v simulaci S-LIN pro spotřebu dusíku 2,255 kg/kg při kapalnění čistého metanu

Dále byla provedena simulace pro uváděnou bezpečnou měrnou spotřebu 2,5 kg_{LIN}/kg_{LBG} a požadované výstupní parametry kapalného metanu. Výsledky simulace jsou uvedeny v tabulce 12 a dále graficky prezentovány na schématu na obrázku 25.



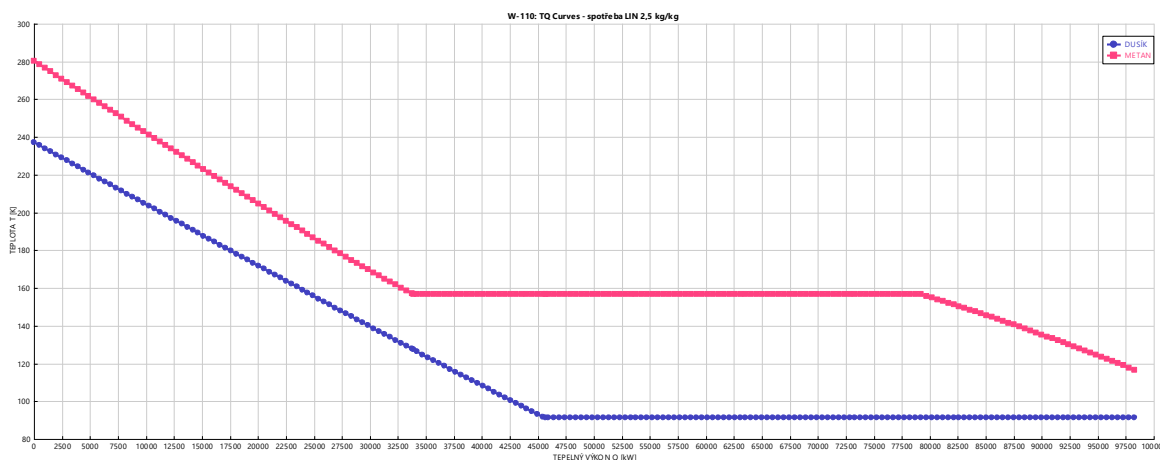
Obrázek 25 - Výsledky bilance S-LIN pro čistý metan (spotřeba dusíku 2,5 kg/kg)

Tabulka 12 - Výsledky simulace S-LIN při spotřebě dusíku 2,5 kg/kg pro kapalnění čistého metanu

2,5kg _{LIN} kg _{LBG}		jednotka	1	2	3	4
látko	-		metan	metan	dusík	dusík
skupenství	-		plynné	kapalné	kapalné	plynné
teplota	K		280,15	116,66	91,27	237,15
tlak	MPa		1,4	1,4	0,4	0,4
hmotnostní tok	kg·den ⁻¹		10 000	10 000	25 000	25 000

Výstupní teplota dusíku při měrné spotřebě dusíku $2,5 \text{ kg}_{\text{LIN}}/\text{kg}_{\text{LBG}}$ je tedy asi $-36 \text{ }^\circ\text{C}$ a vypočtená teplosměnná plocha výměníku W-110 pro tento případ činí 49 m^2 .

Průběh teplot ve výměníku je znázorněn na grafu 6.



Graf 6 - Závislost teploty na výkonu výměníku W-110 v simulaci S-LIN pro spotřebu dusíku $2,5 \text{ kg}/\text{kg}$ při kapalnění čistého metanu

Výstupní teplota dusíku je v tomto případě podstatně nižší, než je teplota plynného metanu, takže chlad v kapalném dusíku není zcela efektivně využit a proces tak není maximálně ekonomický. Na druhou stranu je potřebná teplosměnná plocha výměníku poloviční a také je třeba zohlednit jistotu bezpečného provozu. Z tohoto důvodu se tedy uvádí jako bezpečná hodnota spotřeby kapalného dusíku hodnota $2,5 \text{ kg}_{\text{LIN}}/\text{kg}_{\text{LBG}}$.

Ekonomickou efektivnost by šlo dále zvýšit v případě dalšího využití tohoto zbytkového chladu plynného dusíku v případných přílehlých technologiích, například pro chlazení nebo předchlazení nějakého procesního média.

8.3. BILANCE TECHNOLOGIE S-LIN PRO BIOMETAN

Dále byla provedena bilance technologie S-LIN pro biometan obsahující příměsi dalších látek. Konkrétní složení biometanu vyplývá z požadavků na čistotu zkapalňovaného proudu a zároveň z vlastností bioplynu, který vzhledem ke způsobu svého vzniku neobsahuje vyšší uhlovodíky. Složení uvažovaného biometanu je uvedeno v tabulce 13. Absence sulfanu a sirnatých složek je předpokládána na základě vlastností adsorpčních jednotek, které dočišťují metanovou frakci vystupující ze separační jednotky. Limit při adsorpci sulfanu a sirnatých složek je 4 ppm, přičemž regenerace loží probíhá v momentě, kdy tato hodnota v odcházejícím plynu na výstupu z adsorpčních loží začne narůstat k hodnotě 4 ppm. Vzhledem k velmi nízké koncentraci tedy neuvažují sulfan ve výpočtu.

Tabulka 13 - Složení suché metanové frakce

SLOŽENÍ SUCHÉ METANOVÉ FRAKCE		
metan	CH_4	98,695 mol%
oxid uhličitý	CO_2	0,005 mol%
kyslík	O_2	0,3 mol%
dusík	N_2	1 mol%

Nastavení simulace bylo obdobné jako v kapitole 7.2., pouze proud 1 má složení dle tabulky 13.

8.3.1. VÝSLEDKY SIMULACE TECHNOLOGIE S-LIN PRO BIOMETAN

8.3.1.1. ANALÝZA VLIVU MINIMÁLNÍ TEPLOTNÍ DIFERENCE W-110 PRO BIOMETAN

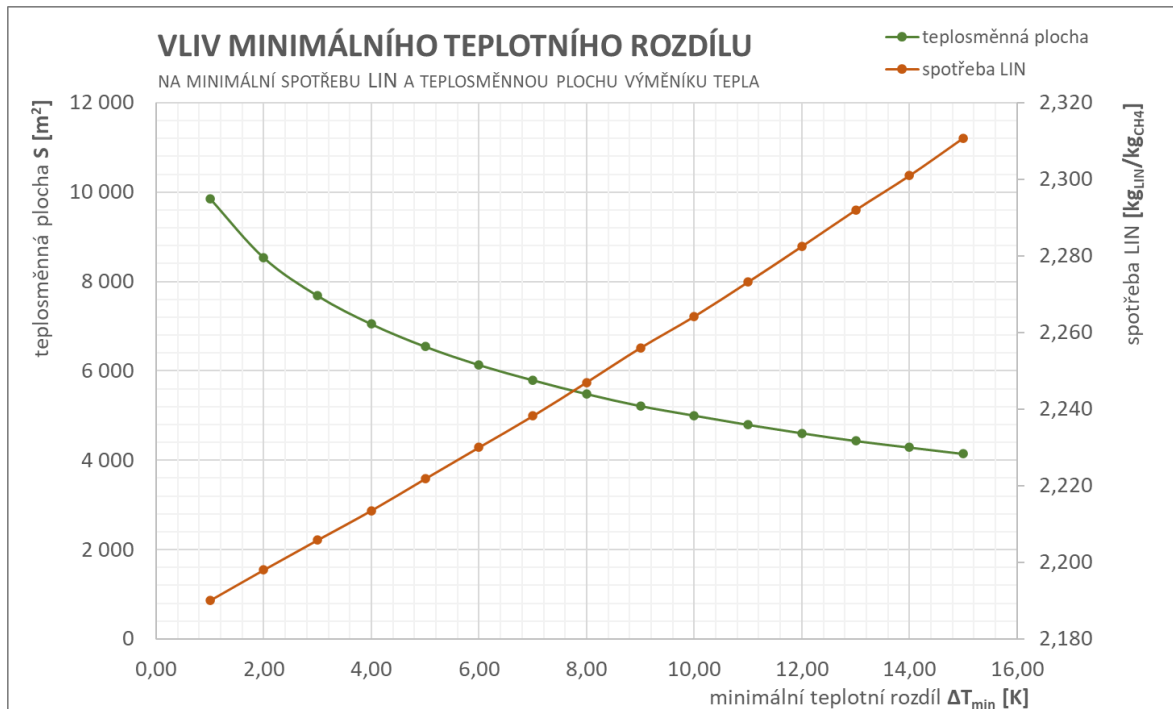
Tabulka 14 uvádí vypočtené minimální potřebné teplosměnné plochy výměníků tepla a minimální spotřebu kapalného dusíku pro různé minimální teplotní diference zkapařňovacího výměníku. Graficky jsou výsledky zobrazeny v grafu 7.

Tabulka 14 - Vliv minimálního teplotního rozdílu výměníku W-110 při kapalnění biometanu

ΔT_{\min} (K)	$\Delta T_{\text{skutečné}}$ (K)	kS (W/K)	S (m ²)	spotřeba LIN (kg _{LIN} /kg _{LBG})
1,00	1,05	9 857	164,3	2,190
2,00	2,09	8 530	142,2	2,198
3,00	3,08	7 678	128,0	2,206
4,00	4,06	7 045	117,4	2,214
5,00	5,06	6 541	109,0	2,222
6,00	6,05	6 130	102,2	2,230
7,00	7,02	5 789	96,5	2,238
8,00	8,05	5 481	91,4	2,247
9,00	9,09	5 212	86,9	2,256
10,00	10,01	4 999	83,3	2,264
11,00	11,02	4 792	79,9	2,273
12,00	12,04	4 603	76,7	2,283
13,00	13,07	4 431	73,9	2,292
14,00	14,02	4 285	71,4	2,301
15,00	15,05	4 141	69,0	2,311

Z tabulky je patrné, že minimální měrná spotřeba dusíku pro zkapařňení biometanu klesá se snižující se minimální teplotní diferencí ΔT_{\min} . Při $\Delta T_{\min} = 5$ K je minimální spotřeba nepatrně nižší

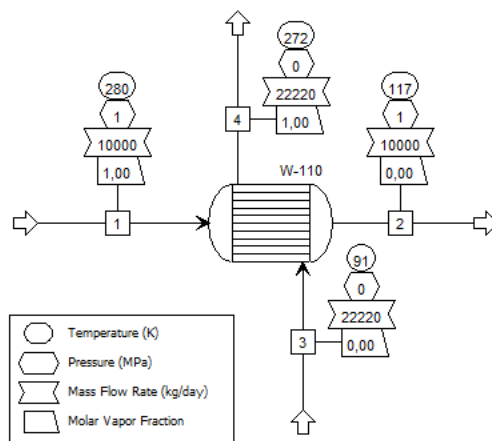
(2,222 kg_{LIN}/kg_{LBG}) ve srovnání s čistým metanem (2,255 kg_{LIN}/kg_{CH₄}). Toto je způsobeno nižším entalpickým rozdílem u biometanu, který je nutno odvést, aby došlo ke zkapalnění. Tato skutečnost je důsledkem obsahu nečistot ve zkapalňovaném proudu. Potřebná teplosměnná plocha je také nepatrně nižší, 109 m² pro biometan a 110 m² pro čistý metan.



Graf 7 - Vliv minimálního teplotního rozdílu výměníku W-110 v případě biometanu

8.3.1.2. VÝSLEDKY SIMULACE S-LIN PRO BIOMETAN

Výsledky bilance zkapalňovacího výměníku pro technologii S-LIN a biometan pro podmínky $\Delta T_{\min} = 5$ K a měrnou spotřebu kapalného dusíku 2,222 kg_{LIN}/kg_{CH₄} jsou uvedeny v tabulce 15 a dále graficky prezentovány na schématu na obrázku 26. Hodnoty na schématu jsou zaokrouhlena na celá čísla.



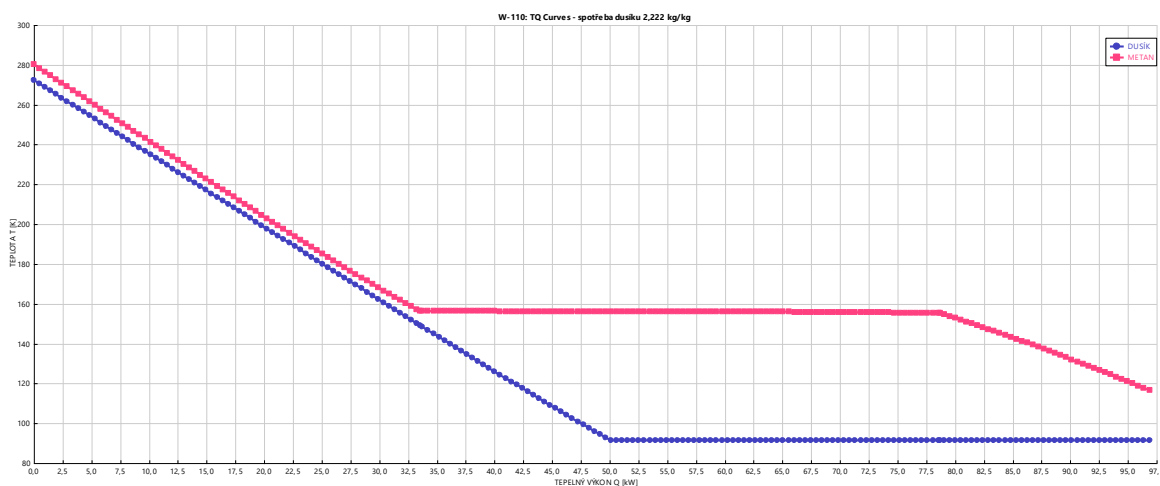
Obrázek 26 - Výsledek bilance S-LIN pro biometan (spotřeba dusíku 2,222 kg/kg)

Tabulka 15 - Výsledky simulace S-LIN při spotřebě dusíku 2,222 kg/kg pro kapalnění biometanu

2,222 kg _{LIN} /kg _{LBG}		jednotka	1	2	3	4
látka	—		biometan	biometan	dusík	dusík
skupenství	—		plynné	kapalné	kapalné	plynné
teplota	K		280,15	116,66	91,27	272,44
tlak	MPa		1,4	1,4	0,4	0,4
hmotnostní tok	kg · den ⁻¹		10 000	10 000	22 220	22 220

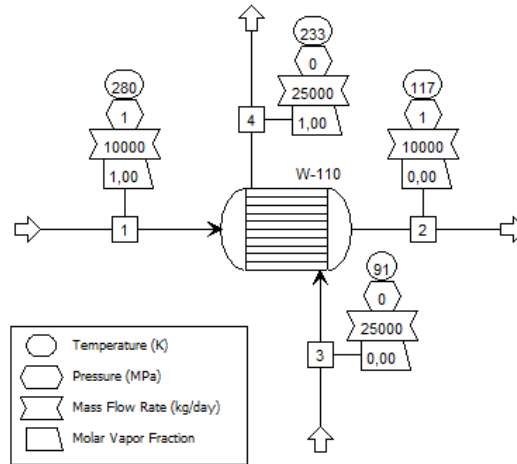
Výstupní teplota dusíku při spotřebě 2,222 kg_{LIN}/kg_{LBG} je přibližně 0 °C a vypočtená teplosměnná plocha výměníku W-110 pro tento případ činí 108,83 m².

Průběh teplot ve výměníku je prezentován na grafu 8.



Graf 8 - Závislost teploty na výkonu výměníku W-110 v simulaci S-LIN pro spotřebu dusíku 2,222 kg/kg při kapalnění biometanu

Dále byla provedena simulace pro uváděnou bezpečnou měrnou spotřebu $2,5 \text{ kg}_{\text{LIN}}/\text{kg}_{\text{L BG}}$ a požadované výstupní parametry kapalného biometanu. Výsledky simulace jsou uvedeny v tabulce 16 a dále graficky prezentovány na schématu na obrázku 27.

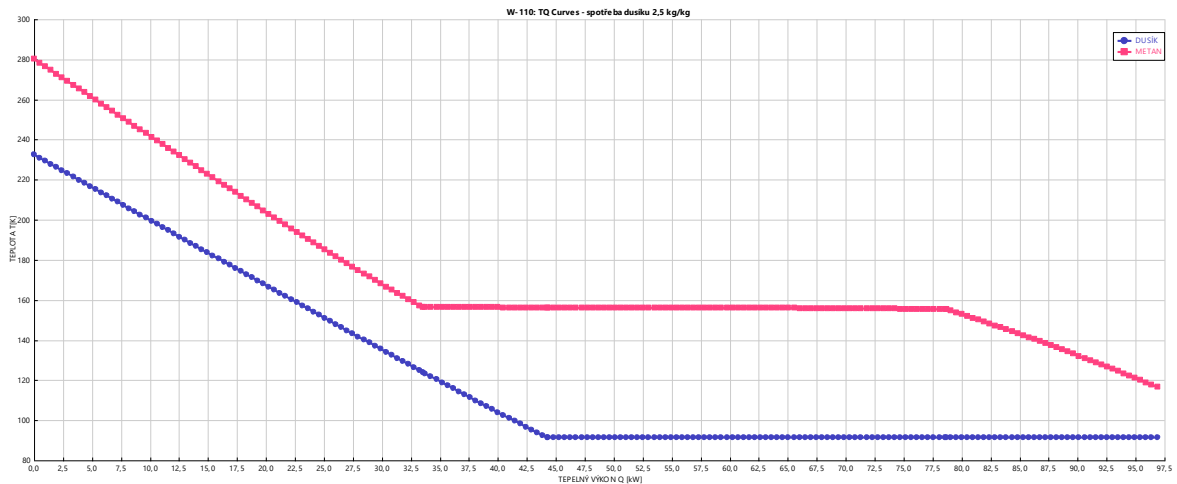


Obrázek 27 - Výsledek bilance S-LIN pro biometan (spotřeba dusíku $2,5 \text{ kg/kg}$)

Tabulka 16 - Výsledky simulace S-LIN při spotřebě dusíku $2,5 \text{ kg/kg}$ pro kapalnění biometanu

$2,5 \text{ kg}_{\text{LIN}}/\text{kg}_{\text{L BG}}$		jednotka	1	2	3	4
látka	–		biometan	biometan	dusík	dusík
skupenství	–		plynné	kapalné	kapalné	plynné
teplota	K		280,15	116,66	91,27	232,56
tlak	MPa		1,4	1,4	0,4	0,4
hmotnostní tok	$\text{kg} \cdot \text{day}^{-1}$		10 000	10 000	25 000	25 000

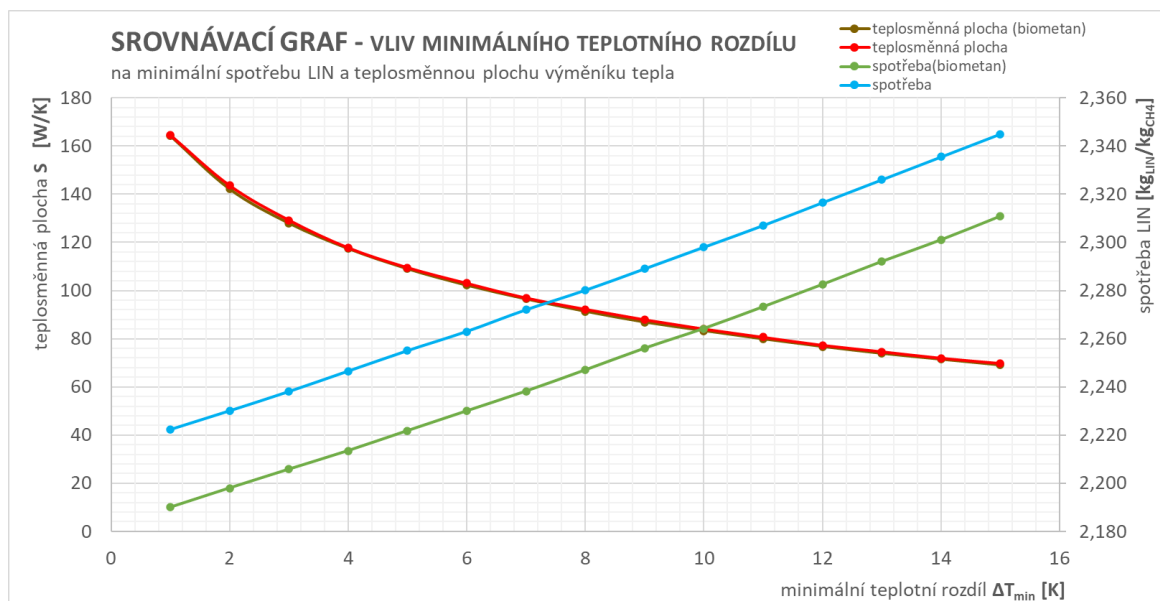
Průběh teplot ve zkapalňovacím výměníku pro tento případ je zobrazen na obrázku 27. Výstupní teplota dusíku při spotřebě $2,5 \text{ kg}_{\text{LIN}}/\text{kg}_{\text{L BG}}$ je tedy přibližně $-41 \text{ }^\circ\text{C}$ a vypočtená teplosměnná plocha výměníku W-110 pro tento případ činí $45,7 \text{ m}^2$.



Graf 9 - Závislost teploty na výkonu výměníku W-110 v simulaci S-LIN pro spotřebu dusíku 2,5 kg/kg při kapalnění biometanu

8.4. SROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ PRO PŘÍPAD KAPALNĚNÍ BIOMETANU A ČISTÉHO METANU

Srovnání vlivu minimálního teplotního rozdílu ΔT_{\min} na výměníku na měrnou spotřebu dusíku a potřebnou teplosměnnou plochu je prezentováno na grafu 10. Graf srovnává výsledky bilancí pro čistý metan a biometan. Z grafu je patrné, že vliv nečistot je zanedbatelný ve vztahu k velikosti teplosměnné plochy a prakticky zanedbatelný i v případě minimální spotřeby dusíku, kdy je měrná spotřeba dusíku pro zkvalnění biometanu nižší o 1,5 %. Důvodem je nižší entalpický rozdíl potřebný pro zkvalnění biometanu. Z výsledku je také zřejmé, že předpoklad zanedbání nečistot a výpočet s čistým metanem je v tomto případě přijatelný a výsledky jsou na straně bezpečnosti.



Graf 10 - Srovnávací graf pro technologii S-LIN

9. TECHNOLOGIE KOMPRESOROVÉHO ŠKRTÍČÍHO CYKLU

V rámci posuzování nejefektivnějšího malokapacitního škrťáčového zkapalňovacího cyklu na výrobu LBG byly navrženy dvě varianty, které byly následně optimalizovány z hlediska měrné spotřeby elektrické energie. V obou případech se jedná o vysokotlaký škrťáčový cyklus. Uvažované varianty jsou podobněji popsány v následujících podkapitolách. Varianty se liší hlavně rozdílným způsobem předchlazení. V první variantě je uvažována pouze jedna externí chladicí jednotka – jednotka MIRAI Cold 80T. Tato koncepce je dále nazývána jako „cyklus 1x MIRAI“.

Druhá varianta uvažuje dvě externí chladicí jednotky – jednotku MIRAI Cold 80T a jednotku MIRAI LNG 90. Tato koncepce je dále nazývána jako „cyklus 2x MIRAI“.

Do stanovení energetické náročnosti byl zahrnut příkon kompresorů zkapalňovacího oběhu a příkon kompresorů potřebných pro čištění bioplynu před vstupem na zkapalňovač pomocí membránového čištění a dočištění pomocí PSA technologie.

Pro obě uvažované varianty je vstupním proudem (proud 1) metan (biometan) s parametry z dočišťovací jednotky, jaké byly předpokládány u technologie obětovaného dusíku, tj. teplota

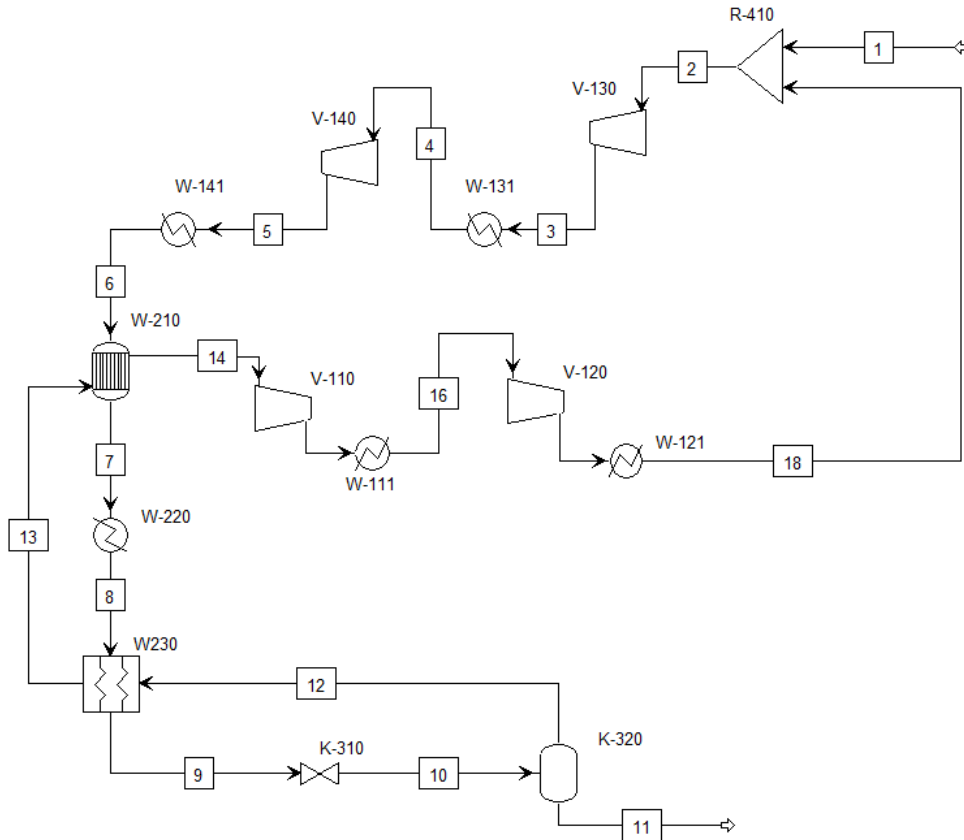
280,15 K a tlak 1,4 MPa. Požadovaný produkt je kapalný metan (biometan) při tlaku 0,15 MPa a odpovídající teplotě varu (116,66 K).

Optimalizace variant byla provedena v programu Microsoft Excel. Takto získané optimalizované parametry byly využity pro simulace v programu ASPEN Plus V12.1. Při simulacích nebyly uvažovány tlakové ztráty ve výměnících a spojovacích potrubích.

9.1. TECHNOLOGIE ŠKRTÍCÍHO CYKLU S JEDNOU JEDNOTKOU

MIRAI

Schéma varianty technologie škrťícího cyklu s jednou jednotkou MIRAI je uvedené na obr. 28. V této variantě je použita předchlazovací jednotka MIRAI Cold 80T. Ze schématu je patrný princip cyklu. Metan z dočišťovací jednotky (1) je smísen s vratným proudem (18) a postupuje na kompresi v 2^o kompresoru (značeno V-130 a V-140) s mezichladičem W-131 a dochlazovačem W-141. Ochlazený plyn (6) vstupuje do rekuperačního výměníku W-210 a pokračuje na externí chladicí jednotku W-220 (MIRAI Cold 80T). Ochlazený plyn (8) je veden přes rekuperační výměník W-230 na škrťící trysku (K-310), kde dochází k redukci tlaku a částečnému zkapalnění vlivem J-T efektu a ke vzniku dvoufázové směsi v proudu (10). Ve fázovém separátoru F-320 dochází k separaci kapalného produktu (11), který je odveden k uskladnění, a plynné fáze (12), která se vrací přes rekuperační výměníky a přes dvoustupňovou kompresi (V-110 a V-120) jako vratný proud na začátek cyklu a mísí se s přiváděným metanem z dočišťovací jednotky (1) ve směšovači v R-410.

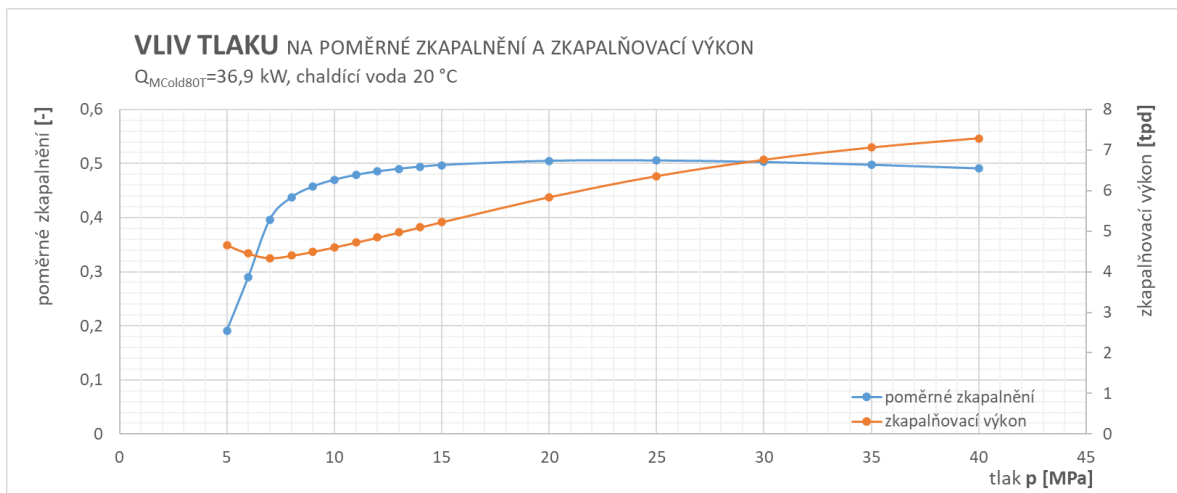


Obrázek 28 - Škrťící kompresorový cyklus s jednou jednotkou MIRAI

9.1.1. BILANCE A OPTIMALIZACE CYKLU 1x MIRAI V PROGRAMU MS EXCEL – ČISTÝ METAN

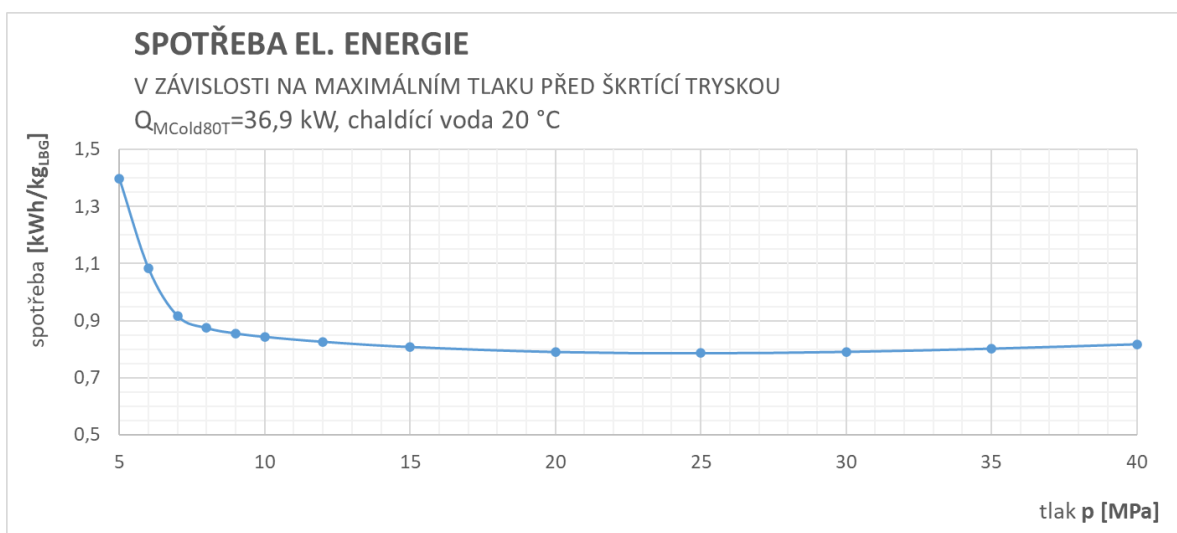
Pomocí programu Microsoft Excel propojeného s databází REFPROP byl bilancován výše popsaný cyklus schematicky znázorněný na obr. 28. Následně byla provedena optimalizace z hlediska minimalizace měrné spotřeby elektrické energie a maximalizace výtěžku kapalné frakce. Nejprve byl analyzován vliv tlaku před škrťícím ventilem (proud 9) na poměrné zkapalnění a zkapalňovací výkon při škrcení na tlak 0,15 MPa. Výsledky jsou graficky prezentovány v grafu 11.

Pro analýzu vlivu tlaku na zkapalňovací výkon a spotřebu energie v cyklu v programu MS Excel byla uvažována izotermická komprese. V dalších výpočtech pro zvolenou variantu nastavení cyklu byla uvažována vícestupňová adiabatická komprese v programu MS Excel, respektive vícestupňová polytropická komprese dle ASME v programu ASPEN Plus.



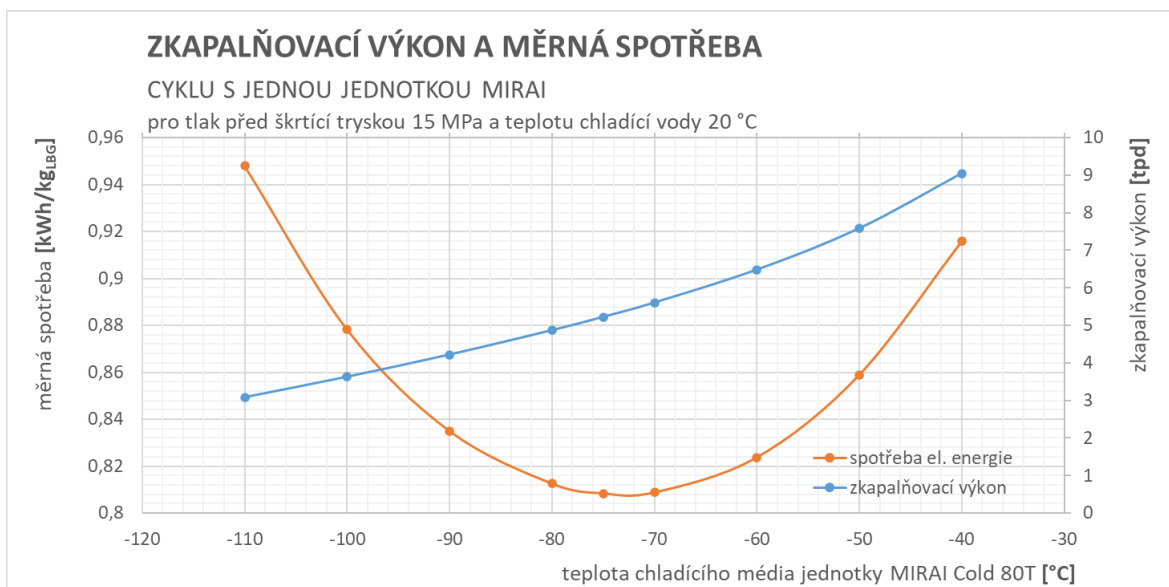
Graf 11 - Vliv tlaku na poměrné zkapalnění a zkapalňovací výkon v cyklu 1x MIRAI

Vliv tlaku před škrťicím ventilem (proud 9) na měrnou spotřebu elektrické energie při nastavení externí chladící jednotky MIRAI Cold 80T na teplotu teplotnosného média -75 °C znázorňuje graf 12.



Graf 12 - Vliv tlaku na měrnou spotřebu el. energie v cyklu 1x MIRAI

Na základě grafů 11 a 12 byl vzhledem k investičním nákladům na kompresi a průběhu samotných křivek zvolen jako optimální tlak před škrťicím ventilem 15 MPa. V dalším kroku byl sledován vliv nastavení jednotky MIRAI na měrnou spotřebu a zkapalňovací výkon. Jako parametr byla brána teplota teplotnosného média externí chladící jednotky a odpovídající výkon jednotky (údaj poskytovaný výrobcem). Výsledné hodnoty měrné spotřeby elektřiny a zkapalňovací výkon jsou prezentovány na grafu 13.



Graf 13 - Vliv nastavení jednotky MIRAI ve škrťacím cyklu 1x MIRAI

Z grafu 13 vyplývá optimální nastavení jednotky MIRAI Cold 80T pro škrťací cyklus s touto jednotkou při teplotě teplonosného média -75 °C, kdy odpovídající chladicí výkon jednotky je asi 37 kW při teplotě chladicí vody 20 °C.

Pro toto nastavení, tj. tlak před škrťacím ventilem 15 MPa, teplota teplonosného média -75 °C a výkon externí chladicí jednotky 37 kW při teplotě chladicí vody 20 °C, byla provedena simulace celého cyklu pro čistý metan a teplotu a tlak přiváděného metanu v proudu 1 280,15 K a 1,4 MPa, teplotu za dochlazovačem 298,15 K a minimální teplotní diferenci výměníků tepla 5 K. Vypočtené parametry proudů jsou uvedeny v tabulce 17.

Tabulka 17 - Bilance škrťacího cyklu 1x MIRAI v programu MS Excel pro zvolenou variantu na tlaku 15 MPa

číslo proudu	popis	fáze	tlak		teplota		hmotnostní tok	molární tok	entalpie
			MPa(a)	C	K				
1	nástřík	Superheated gas	1,40	7,00	280,15	0,06	0,00	855,78	
2	seměs recyklu a nástříku	Superheated gas	1,40	16,33	289,48	0,12	0,01	877,18	
3	komprese ve V-130	Superheated gas	4,58	115,36	388,51	0,12	0,01	1096,30	
4	dochlazený	Superheated gas	4,58	16,33	289,48	0,12	0,01	842,89	
5	komprese ve V-140	Supercritical	15,00	115,36	388,51	0,12	0,01	1041,93	
6	dochlazený	Supercritical	15,00	25,00	298,15	0,12	0,01	763,66	
7	za rekuperátorem W-210	Supercritical	15,00	-3,10	270,05	0,12	0,01	660,82	
8	za jednotkou MIRAI	Supercritical	15,00	-70,00	203,15	0,12	0,01	357,63	
9	za rekuperátorem W-230	Supercritical liquid	15,00	-91,67	181,48	0,12	0,01	269,66	
10	seškracený	Two phase	0,15	-156,49	116,66	0,12	0,01	269,66	
11	LBG produkt	Saturated liquid	0,15	-156,49	116,66	0,06	0,00	17,53	
12	odpar do recup. W-230	Saturated vapor	0,15	-156,49	116,66	0,06	0,00	518,90	
13	odpar do recup. W-210	Superheated gas	0,15	-75,00	198,15	0,06	0,00	693,83	
14	odpar za recup. W-210	Superheated gas	0,15	20,00	293,15	0,06	0,00	898,33	
15	komprese ve V-110	Superheated gas	0,46	113,60	386,75	0,06	0,00	1116,17	
16	dochlazený	Superheated gas	0,46	25,00	298,15	0,06	0,00	906,46	
17	komprese ve V-120	Superheated gas	1,40	120,20	393,35	0,06	0,00	1127,25	
18	dochlazený	Superheated gas	1,40	25,00	298,15	0,06	0,00	897,15	

Výsledný průběh teplot ve zkapařovací oběhu je zobrazen na diagramu 1.

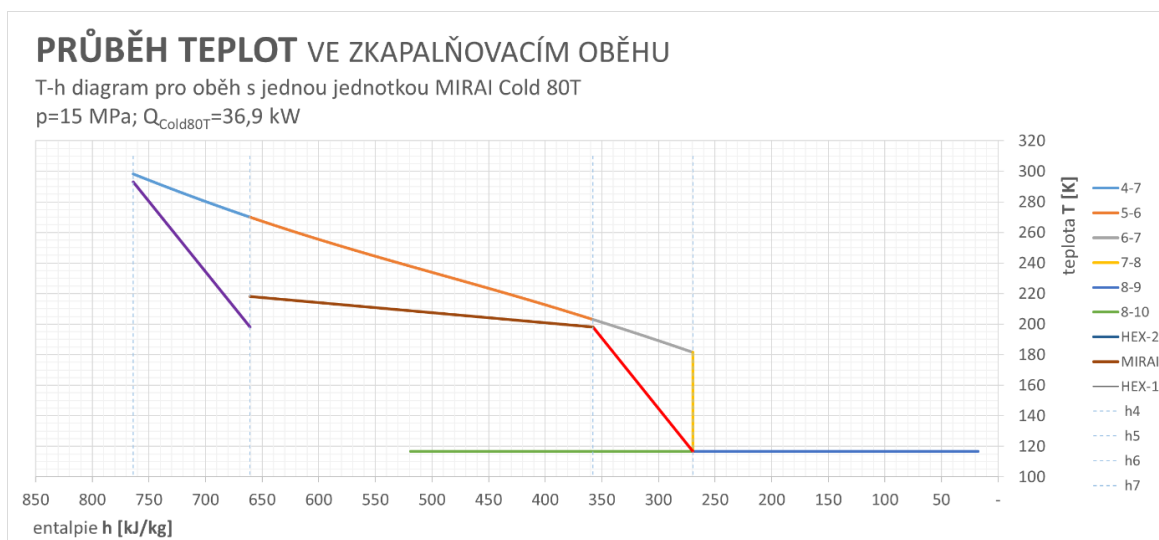


Diagram 1 - T-h diagram škrťícího cyklu s jednou jednotkou MIRAI pro tlak 15 MPa

Hlavní parametry cyklu 1x MIRAI vypočtené pomocí programu MS Excel za předpokladu adiabatické komprese pro čistý metan jsou uvedeny v tabulce 18.

Tabulka 18 - Výsledek bilance 1x MIRAI – čistý metan v programu MS Excel

VÝSLEDKY BILANCE V MS EXCEL – čistý metan	
zkapařovací výkon	5,222 tpd
poměrné zkapařnění	0,497
měrná spotřeba energie zkapařovacího cyklu	0,875 kWh/kg _{LBG}
měrná spotřeba energie čistící jednotky	0,335 kWh/kg _{LBG}
měrná spotřeba energie celého zařízení	1,210 kWh/kg _{LBG}

Výsledná měrná spotřeba elektrické energie pro zvolené nastavení škrťícího cyklu s jednou jednotkou MIRAI je 0,875 kWh/kg_{LBG} pro samotný zkapařovací cyklus. V případě, že započteme také membránové čištění a dočištění na PSA jednotce, jehož měrná spotřeba elektrické energie je 0,335 kWh/kg_{LBG}, je výsledná měrná spotřeba zkapařovacího zařízení 1,210 kWh/kg_{LBG}.

V rámci návrhu cyklu byl proveden také předběžný odhad velikosti teplosměnné plochy a koeficientu prostupu tepla v jednotlivých rekuperačních výměnících použitých v cyklu. Vzhledem k velikosti cyklu a požadovaným parametrům provozu byly zvoleny vinuté výměníky tepla vyrobené z nerezové oceli.

Výsledky výpočtu jsou uvedeny v následující tabulce. Postup výpočtu je přiložen v příloze P1. Tabulka 19 uvádí parametry rekuperačních výměníků tepla vhodných pro cyklus 1x MIRAI.

Tabulka 19 - Odhad parametrů rekuperačních výměníků cyklu 1x MIRAI – čistý metan

ODHAD VÝMĚNÍKŮ TEPLA PRO CYKLUS 1x MIRAI						
	trubky	koef. prostupu tepla	teplosměnná plocha	Počet řad/počet trubek	hmotnost výměníku	konečné rozměry výměníku
	[mm×mm×m]	[W/m ² K]	[m ²]	[-/-]	[kg]	[mm×mm]
W-210	Tr 10x1-13,6	632,8	0,5148	3/4	24,39	Ø163,6x750
W-230	Tr 10x1-8,11	1007,0	0,2974	2/4	14,55	Ø139,6x644

Vypočtené tlakové ztráty výměníků jsou prezentovány v tabulce 20.

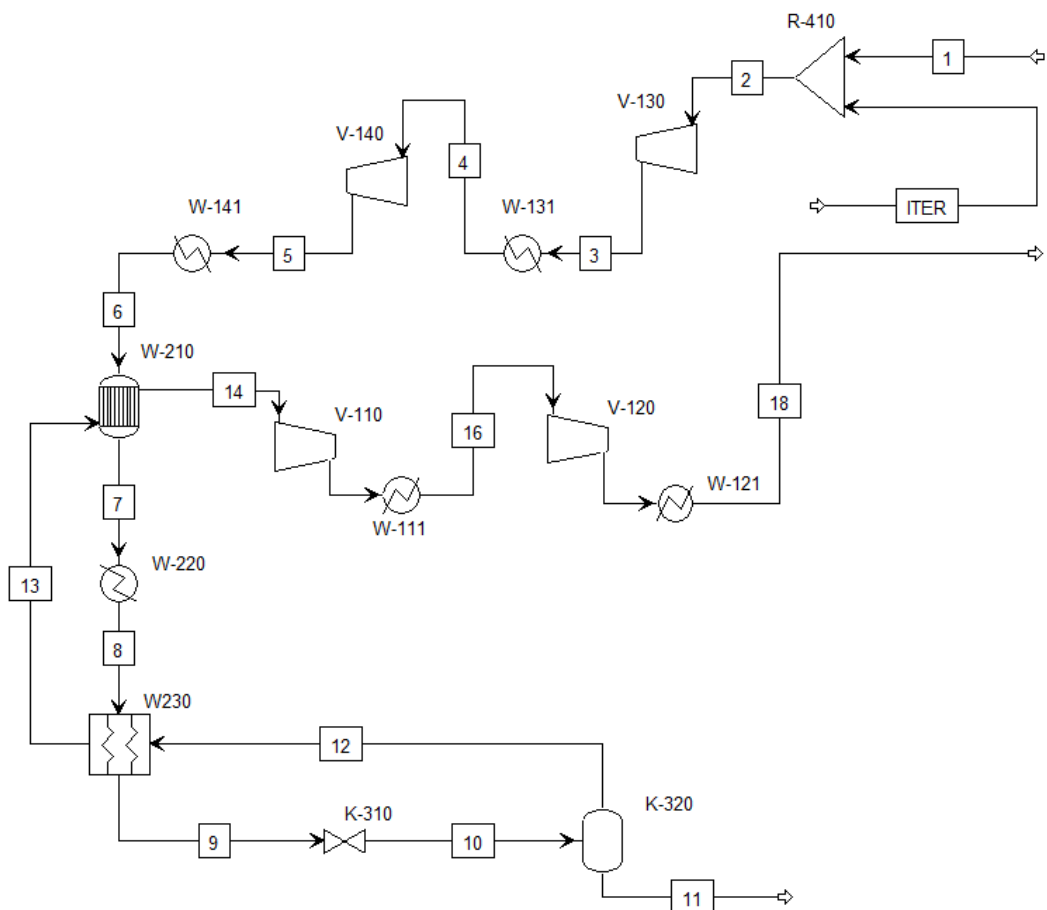
Tabulka 20 - Tlakové ztráty rekuperačních výměníků tepla pro cyklus 1x MIRAI

TLAKOVÉ ZTRÁTY REKUPERAČNÍCH VÝMĚNÍKŮ TEPLA PRO CYKLUS 1x MIRAI		
aparát	Tlaková ztráta v trubkách	Tlaková ztráta v mezitrubkovém prostoru
	[bar]	[bar]
W-210	1,048	0,073
W-230	0,663	0,109

Tlaková ztráta v rekuperačních výměnících pro cyklus 2x MIRAI byla na straně vysokotlakého plynu stanovena na 1,711 bar. Pro externí chladicí jednotu MIRAI byla předpokládána tlaková ztráta 0,4 bar. Celková tlaková ztráta ve výměnících tepla na straně vysokotlakého plynu je tedy 2,111 bar. Na straně nízkotlakého plynu byla celková tlaková ztráta ve výměnících tepla stanovena na 0,182 bar.

9.1.2. BILANCE ŠKRTÍČÍHO CYKLU 1x MIRAI PRO ČISTÝ METAN V PROGRAMU ASPEN PLUS

Bilance cyklu „cyklus 1xMIRAI“ pro čistý metan byla provedena v programu ASPEN Plus. Ve schématu na obrázku 29 je oproti bilančnímu schématu na obrázku 28 rozpojen vratný proud 18 a do systému je napojen iterační proud ITER. Tato úprava je nutná z hlediska zajištění výpočtu v programu ASPEN Plus. Jako termodynamická metoda byla použita Soave-Redlich-Kwongova (SRK) kubická stavová rovnice. Jako jediná složka byl zadefinován čistý metan s CAS číslem 78 – 82 – 8.



Obrázek 29 - Simulační schéma škrtícího cyklu s 1x MIRAI pro čistý metan

9.1.2.1. NASTAVENÍ SIMULACE CYKLU 1X MIRAI – ČISTÝ METAN

Proudy v simulaci byly nastaveny dle následující tabulky 21. Proud ITER je iterační proud výpočtu představující vratný proud zkomprimovaný na 1,4 MPa.

Tabulka 21 - Nastavení proudů v simulaci škrtícího cyklu 1x MIRAI pro čistý metan

proud 1	
látká	metan
teplota	280,15 K
tlak	1,4 MPa
hmotnostní tok	<i>parametr iterace</i>
proudící médium	100 % metan
proud ITER	
látká	metan
teplota	298,15 K
tlak	1,4 MPa
hmotnostní tok	proud 18
proudící médium	100 % metan

Dále byly specifikovány aparáty v cyklu, tj. vícestupňová komprese, chlazení komprimovaného plynu, výměníky tepla, škrťící tryska a separátor. Specifikace aparátů jsou uvedeny v tabulce 22. Nebyly uvažovány tlakové ztráty aparátů a propojovacích potrubí pro možnost srovnání výpočtů. Vybrané výsledky simulace jsou uvedeny v následující podkapitole. Výpočet byl proveden iteračně, a to konvergencí k výkonu výměníku W-240 (představuje MIRAI Cold 80T), jehož výkon vychází z charakteristik výrobce, a je tudíž známou hodnotou. Parametrem iterace byl průtok proudu 1, průtok proudu ITER je shodný s průtokem proudu 18.

Tabulka 22 - Nastavení aparátů pro simulaci škrťícího cyklu 1x MIRAI pro čistý metan

V-110 až V-140 - čtyřstupňová komprese				
model	compressor			
typ	ASME polytropic			
polytropická účinnost	0,8			
mechanická účinnost	0,9			
výstupní tlak	V-110	V-120	V-130	V-140
	0,46 MPa	1,4 MPa	4,58 MPa	15 MPa
W-111 až W-141 – mezichlazení kompresoru				
model	HEATER			
platné fáze	Vapor-Liquid			
	W-111	W-121	W-131	W-141
výstupní teplota	298,15 K			
parametr tlakové ztráty	0			
aparát W-210 – rekuperátor				
model	shortcut			
horká strana	trubky / vysokotlaký plyn			
studená strana	mezitrubkový prostor / nízkotlaký plyn			
uspořádání	protiproudé			
výpočetní mód	simulace			
min. teplotní diference	5 K			
aparát W-230– rekuperátor				
model	MHeatX			
výstupní proudy	9 (hot)		13 (cold)	
platné fáze	Vapor-Liquid			
výstupní teplota	proudu 13		198,15 K	
aparát W-220– externí chladicí jednotka				
model	HEATER			
platné fáze	Vapor-Liquid			
parametr tlakové ztráty	0			
výstupní teplota	203,15 K			
K-310 – škrťící tryska				
typ výpočtu	Pressure changer			
výstupní tlak	0,15 MPa			
platné fáze	Vapor-Liquid			
F-320– separátor				
tlak	1,5 bar			
tepelný tok	0 kW			
platné fáze	Vapor-Liquid			

9.1.2.2. VÝSLEDKY SIMULACE CYKLU 1x MIRAI – ČISTÝ METAN

Výsledky simulace v programu ASPEN Plus cyklu 1x MIRAI pro variantu čistého metanu jsou uvedeny v Tabulka 23. Z výsledků v tabulce je patrné, že hodnota zkapařňovacího výkonu a poměrného zkapařňení je podobná výsledkům z bilance provedené v programu MS Excel.

Měrná spotřeba zde byla počítána z příkonu kompresorů, které byly nastaveny na model „ASME polytropic“, čili jako polytropické. Hodnota 0,867 kWh/kg_{LBG} je blízká hodnotě spočtené v programu MS Excel s uvažováním adiabatických kompresorů s účinností komprese 0,72 (0,875 kWh/kg_{LBG}).

Tabulka 23 - Výsledek bilance 1x MIRAI – čistý metan v programu ASPEN Plus

VÝSLEDKY BILANCE V ASPEN PLUS – čistý metan	
Zkapalňovací výkon	5,201 tpd
Poměrné zkapalnění	0,510
Měrná spotřeba zkapalňovacího cyklu	0,867 kWh/kg _{LBG}
Měrná spotřeba čistící jednotky	0,335 kWh/kg _{LBG}
Měrná spotřeba celého zařízení	1,202 kWh/kg _{LBG}

9.1.3. BILANCE ŠKRTÍČÍHO CYKLU CYKLUS 1x MIRAI PRO BIOMETAN V PROGRAMU ASPEN PLUS

Simulační schéma i nastavení aparátů je totožné jako pro simulaci cyklu 1x MIRAI pro čistý metan. V této simulaci byl však uvažován biometan o složení zadaném v tabulce 13 (Složení suché metanové frakce). Následující tabulka 24 uvádí výsledky bilance pro biometan.

Tabulka 24 - Výsledek bilance 1x MIRAI – biometan v programu ASPEN Plus

VÝSLEDKY BILANCE V ASPEN PLUS – biometan	
zkapalňovací výkon	5,198 tpd
poměrné zkapalnění	0,500
měrná spotřeba zkapalňovacího cyklu	0,875 kWh/kg _{LBG}
měrná spotřeba čistící jednotky	0,335 kWh/kg _{LBG}
měrná spotřeba celého zařízení	1,210 kWh/kg _{LBG}

9.1.4. SROVNÁNÍ PROVEDENÝCH SIMULACÍ ŠKRTÍČÍHO CYKLU 1x MIRAI

V tabulce 25 je uvedeno srovnání výsledků simulací cyklu 1x MIRAI provedených v programu MS Excel pro čistý metan a v programu ASPEN Plus pro čistý metan i biometan. Ze srovnání výsledků lze posoudit vliv nečistot na bilanci cyklu. Komprese čistého metanu v programu MS Excel byla uvažována jako adiabatická. V programu ASPEN Plus byla uvažována polytropická komprese („ASME polytropic“) čistého metanu a biometanu.

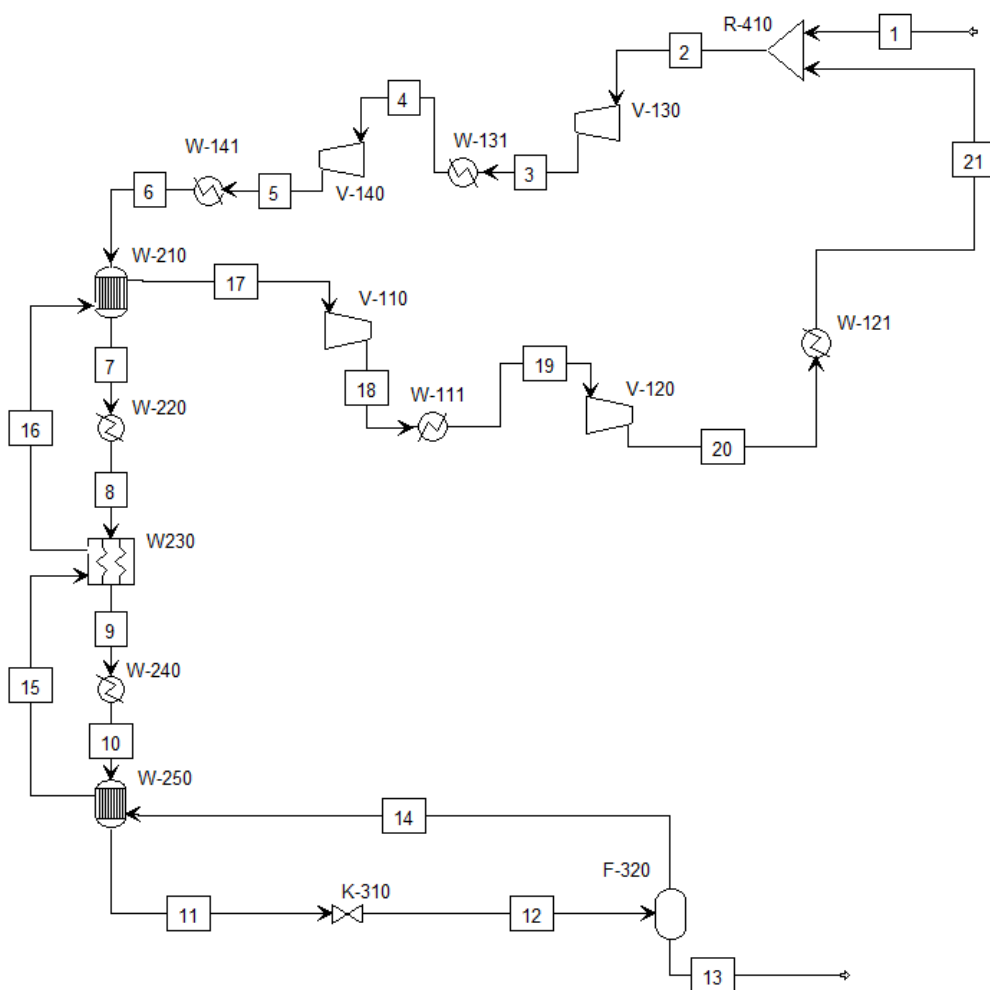
Tabulka 25 - Srovnání výsledků pro bilance cyklu 1x MIRAI

SROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ BILANCÍ cyklu 1xMIRAI			
	MS Excel (čistý metan)	ASPEN Plus (čistý metan)	ASPEN Plus (biometan)
zkapaňovací výkon	5,22 tpd	5,20 tpd	5,20 tpd
poměrné zkapalnění	0,50	0,51	0,50
měrná spotřeba energie zkapaňovacího cyklu	0,875 kWh / kg	0,867 kWh / kg	0,875 kWh / kg
měrná spotřeba energie čisticí jednotky	0,335 kWh / kg	0,335 kWh / kg	0,335 kWh / kg
měrná spotřeba energie celého zařízení	1,210 kWh / kg	1,202 kWh / kg	1,210 kWh / kg

Z výsledků simulací vyplývá, že vliv nečistot je zanedbatelný. Pro biometan je patrný mírný pokles poměrného zkapalnění oproti simulaci s čistým metanem. Zároveň dochází k mírnému nárůstu měrné spotřeby elektrické energie vůči zkapalňování čistého metanu, ale v kontextu ekonomiky celého projektu se tato skutečnost jeví, že bude mít pouze minimální dopad, jelikož rozdíl v měrné spotřebě elektrické energie není markantní.

9.2. TECHNOLOGIE ŠKRTÍČÍHO CYKLU SE DVĚMA JEDNOTKAMI MIRAI

Zapojení dvou externích předchlazovacích jednotek MIRAI do škrťacího cyklu umožňuje dosáhnout nižší měrné spotřeby elektrické energie a zároveň podstatně zvýšit zkvalňovací výkon cyklu. Schéma technologie škrťacího cyklu se dvěma jednotkami MIRAI je uvedené na obrázku 30.



Obrázek 30 – Bilanční schéma škrťacího kompresorového cyklu 2x MIRAI

Ze schématu je patrný princip cyklu. Metan (biometan) z dočišťovací jednotky (1) je smíšen s vratným proudem (21) a postupuje na kompresi v 2° kompresoru (značeno V-130 a V-140) s mezichladičem W-131 a dochlazovačem W-141. Ochlazený plyn (6) vstupuje do rekuperačního výměníku W-210 a pokračuje na první externí chladicí jednotku W-220 (MIRAI Cold 80T). Ochlazený plyn (8) jde přes rekuperační výměník W-230 na druhou externí chladicí jednotku W-240 (MIRAI LNG 90), kde je ochlazen na nižší teplotu. Dále pokračuje přes rekuperační výměník W-250 na škrťací

trysku (K-310), kde dochází k redukci tlaku a částečnému zkapalnění vlivem J-T efektu a ke vzniku dvoufázové směsi v proudu (12). Ve fázovém separátoru F-320 dochází k separaci kapalného produktu (13), který je odveden k uskladnění, a plynné fáze (14), která se vrací přes rekuperační výměníky a přes dvoustupňovou kompresi (V-110 a V-120) jako vratný proud (21) na začátek cyklu a mísí se s přiváděným metanem z dočišťovací jednotky (1) ve směšovači v R-410.

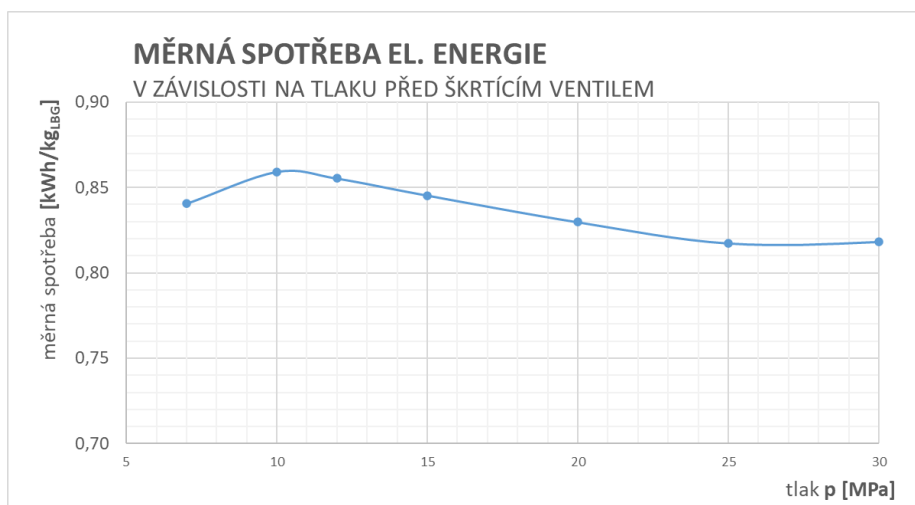
9.2.1. BILANCE CYKLU 2x MIRAI V PROGRAMU

MS EXCEL – ČISTÝ METAN

Pomocí programu Microsoft Excel propojeného s databází REFPROP byl bilancován výše popsaný cyklus schematicky znázorněný na obr. 30. Následně byla provedena optimalizace z hlediska minimalizace měrné spotřeby elektrické energie.

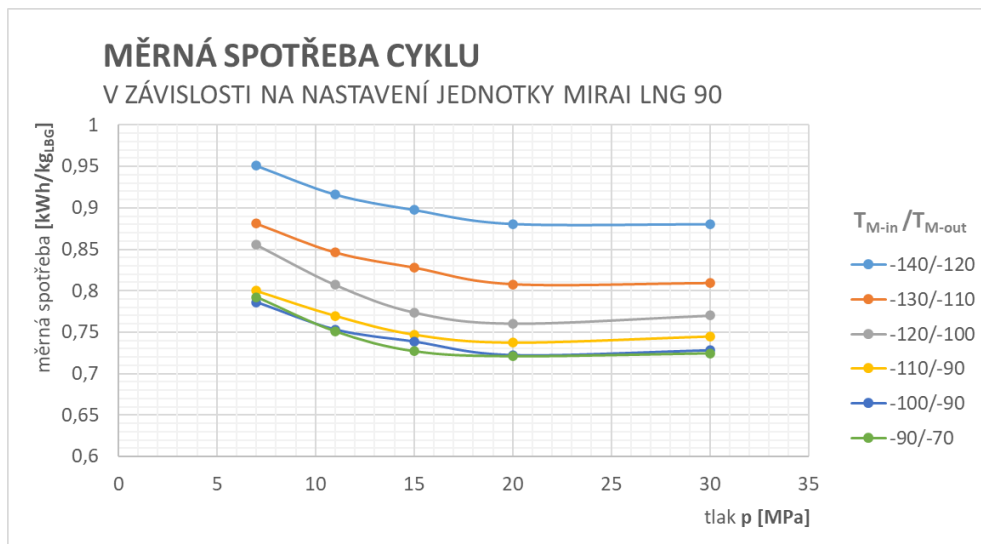
Pro analýzu vlivu tlaku na zkapalňovací výkon a spotřebu energie v cyklu v programu MS Excel byla uvažována izotermická komprese. V dalších výpočtech pro zvolenou variantu nastavení cyklu byla uvažována vícestupňová adiabatická komprese v programu MS Excel, respektive vícestupňová polytropická komprese dle ASME v programu ASPEN Plus.

Nejprve byl analyzován vliv tlaku před škrtícím ventilem (proud 11) na měrnou spotřebu elektrické energie. Nastavení jednotek MIRAI bylo v prvotním přiblížení uvažováno při fixní teplotě teplonosného média na první externí chladicí jednotce (MIRAI Cold 80T) a to při teplotě $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Výkon druhé externí chladicí jednotky byl pak vždy dopočítán na maximální možný. Průběh závislosti měrné spotřeby elektřiny na tlaku je prezentován na grafu 14.

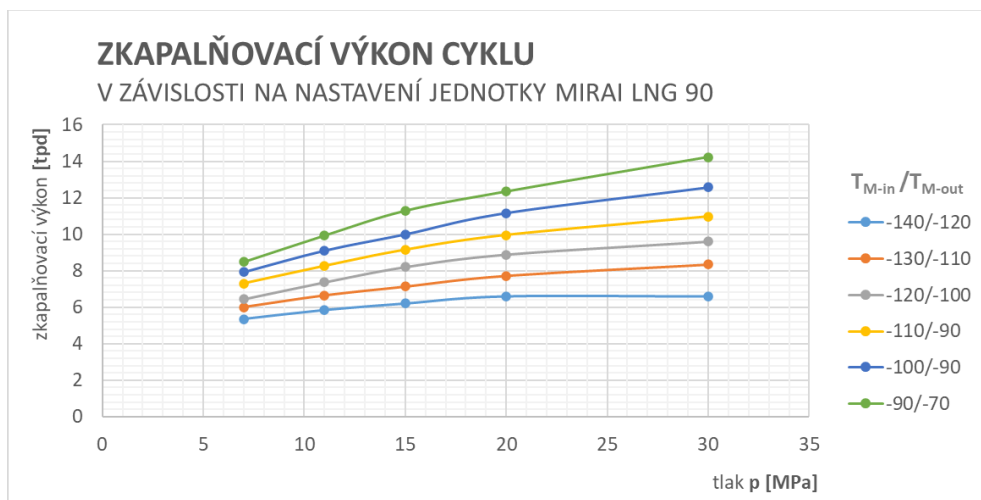


Graf 14 - Vliv tlaku na měrnou spotřebu el. energie ve škrtícím cyklu se dvěma jednotkami MIRAI

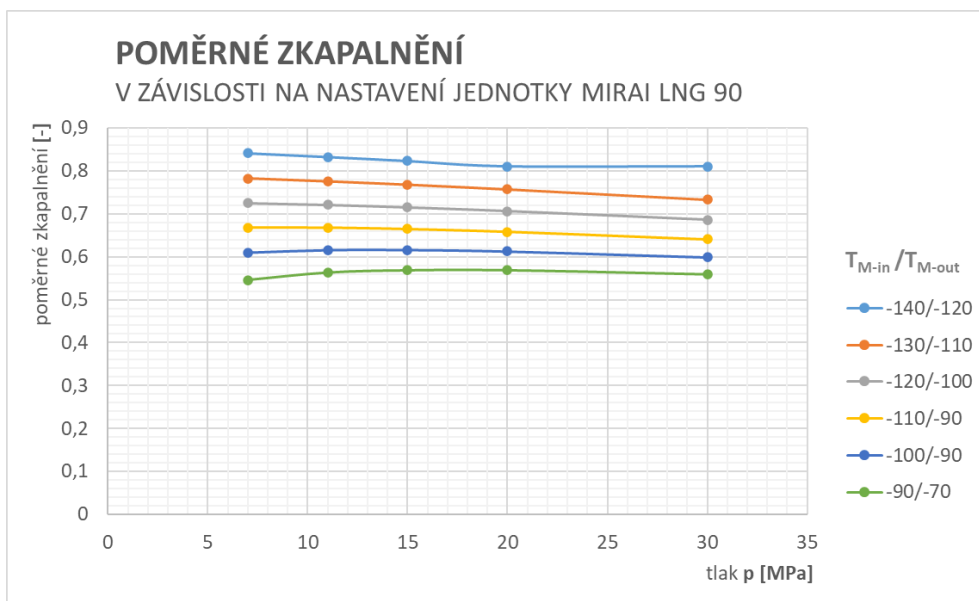
V dalším kroku optimalizace byl zkoumán vliv vzájemného nastavení jednotek MIRAI a maximálního tlaku před škrtkicím ventilem. Jako fixní hodnota byl stanoven chladicí výkon druhé externí jednotky (MIRAI LNG 90) a jemu odpovídající teplota teplotnosného média (dusík) na vstupu (T_{M-in}) do jednotky MIRAI LNG 90 a na výstupu (T_{M-out}) z jednotky MIRAI LNG 90. Pro zvolený tlak (7 MPa, 11 MPa, 15 MPa, 20 MPa a 30 MPa) pak byla določtena optimální teplota teplotnosného média (vzduch) první externí chladicí jednotky tak, aby fungovala na co největší možný chladicí výkon. V rámci optimalizace byla sledována měrná spotřeba elektrické energie (graf 15), zkapalňovací výkon (graf 16) a poměrné zkapalnění (graf 17) v závislosti na nastavení druhé jednotky MIRAI (MIRAI LNG 90).



Graf 15 - Vliv tlaku a vzájemného nastavení externích chladicích jednotek na měrnou spotřebu el. energie v cyklu 2x MIRAI



Graf 16 - Vliv tlaku a vzájemného nastavení externích chladicích jednotek na zkapalňovací výkon v cyklu 2x MIRAI



Graf 17 - Vliv tlaku a vzájemného nastavení externích chladících jednotek na poměrné zkapalnění v cyklu 2x MIRAI

Na základě grafů 15 až 17 byl vzhledem k investičním nákladům na kompresi a průběhu samotných křivek zvolen jako optimální tlak 15 MPa. Optimální vzájemné nastavení jednotek MIRAI při maximálním tlaku v cyklu 15 MPa a teplotě chladící vody externích chladících jednotek je v případě, kdy externí chladící jednotka MIRAI Cold 80T je nastavena na teplotu teplotnosného média -45 °C (odpovídající chladící výkon jednotky je pak asi 47,5 kW) a jednotka MIRAI LNG 90 na teplotu teplotnosného média -90 °C (odpovídající chladící výkon jednotky je pak asi 36,5 kW)

Následně byla provedena simulace celého cyklu pro čistý metan pro toto nastavení: teplota a tlak přiváděného metanu v proudu 1 280,15 K a 1,4 MPa, tlak před škrťicím ventilem 15 MPa, teplota teplotnosného média -45 °C z externí chladící jednotky MIRAI Cold 80T na vstupu do W-220, teplota teplotnosného média -90 °C z externí chladící jednotky MIRAI LNG 90 na vstupu do W-240, a minimální teplotní diference výměníků tepla 5 K. Vypočtené parametry proudů jsou uvedeny v tabulce 26.

Tabulka 26 - Bilance škrťícího cyklu se dvěma jednotkami MIRAI v programu MS Excel – tabulka proudů

číslo proudu	popis	fáze	tlak MPa(a)	teplota		hmotnostní tok kg/s	molární tok kmol/s	entalpie kJ/kg
				C	K			
1	nástřík	Superheated gas	1,40	7,00	280,15	0,13	0,01	855,78
2	směs reyklu a nástříku	Superheated gas	1,40	14,79	287,94	0,23	0,01	873,64
3	kompresce ve V-130	Superheated gas	4,58	113,29	386,44	0,23	0,01	1090,86
4	dochlazený	Superheated gas	4,58	25,00	298,15	0,23	0,01	864,96
5	kompresce ve V-140	Supercritical	15,00	126,99	400,14	0,23	0,01	1076,25
6	dochlazený	Supercritical	15,00	25,00	298,15	0,23	0,01	763,66
7	za rekuperátorem W-210	Supercritical	15,00	7,85	281,00	0,23	0,01	702,82
8	za první jednotkou MIRAI	Supercritical	15,00	-40,00	233,15	0,23	0,01	495,95
9	za rekuperátorem W-230	Supercritical	15,00	-48,57	224,58	0,23	0,01	454,81
10	za druhou jednotkou MIRAI	Subcooled liquid	15,00	-85,00	188,15	0,23	0,01	295,81
11	za rekuperátorem W-250	Subcooled liquid	15,00	-101,07	172,08	0,23	0,01	233,98
12	seškrčený	Two-phase	0,15	-156,49	116,66	0,23	0,01	233,98
13	LBG produkt	Subcooled liquid	0,15	-156,49	116,66	0,13	0,01	17,53
14	odpar do rekup. W-250	Saturated vapor	0,15	-156,49	116,66	0,10	0,01	518,90
15	odpar do rekup. W-230	Superheated gas	0,15	-90,00	183,15	0,10	0,01	662,11
16	odpar od reku. W-210	Superheated gas	0,15	-45,00	228,15	0,10	0,01	757,41
17	odpar za rekup. W-210	Superheated gas	0,15	20,00	293,15	0,10	0,01	898,33
18	kompresce ve V-110	Superheated gas	0,46	113,60	386,75	0,10	0,01	1116,17
19	dochlazený	Superheated gas	0,46	25,00	298,15	0,10	0,01	906,46
20	kompresce ve V-120	Superheated gas	1,40	120,20	393,35	0,10	0,01	1127,25
21	dochlazený na smísení	Superheated gas	1,40	25,00	298,15	0,10	0,01	897,15

Výsledný průběh teplot pro zvolenou variantu ve zkapaňovací oběhu se dvěma jednotkami je zobrazen na diagramu 2. Výsledné hlavní parametry cyklu 2x MIRAI vypočtené pomocí programu MS Excel pro čistý metan jsou uvedeny v tabulce 27.

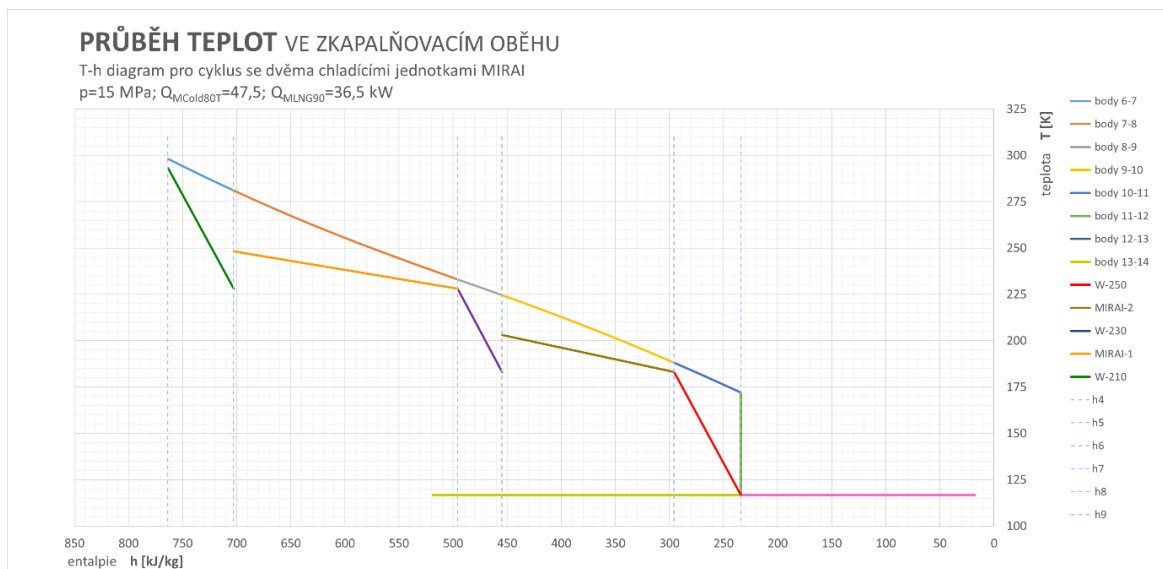


Diagram 2 - T-h diagram škrťícího cyklu 2x MIRAI pro tlak 15 MPa

Tabulka 27 - Výsledek bilance 2x MIRAI – čistý metan v programu MS Excel

VÝSLEDKY BILANCE V MS EXCEL – čistý metan	
zkapaňovací výkon	11,283 tpd
poměrné zkapaňování	0,568
měrná spotřeba zkapaňovacího cyklu	0,787 kWh/kg _{LBG}
měrná spotřeba čistící jednotky	0,335 kWh/kg _{LBG}
měrná spotřeba celého zařízení	1,122 kWh/kg _{LBG}

Výsledná měrná spotřeba elektrické energie pro zvolené nastavení škrťacího cyklu je 0,787 kWh/kg_{LBG} pro samotný zkapalňovací cyklus. V případě, že započteme také membránové čištění a dočištění na PSA jednotce, jehož měrná spotřeba je 0,335 kWh/kg_{LBG}, je výsledná měrná spotřeba elektrické energie zkapalňovacího zařízení 1,122 kWh/kg_{LBG}.

V rámci návrhu cyklu byl proveden také předběžný odhad velikosti teplosměnné plochy a koeficientu prostupu tepla v jednotlivých rekuperačních výměnících použitých v cyklu. Vzhledem k velikosti cyklu a požadovaným parametrům provozu byly zvoleny vinuté výměníky tepla vyrobené z nerezové oceli.

Výsledky výpočtu jsou uvedeny v následující tabulce 28. Postup výpočtu je přiložen v příloze P1.

Tabulka 28 - Odhad parametrů rekuperačních výměníků cyklu 2x MIRAI – čistý metan

ODHAD REKUPERAČNÍCH VÝMĚNÍKŮ TEPLA PRO CYKLUS 2x MIRAI						
aparát	trubky	koef. prostupu tepla	teplosměnná plocha	Počet řad/počet trubek	hmotnost výměníku	konečné rozměry výměníku
	[mm×mm×m]	[W/m ² K]	[m ²]	[-/-]	[kg]	[mm×mm]
W-210	Tr 10x1-6,2	888,5	0,4352	3/8	22,13	Ø163,6x550
W-230	Tr 10x1-5,6	899,4	0,3424	3/7	17,64	Ø163,6x535
W-250	Tr 10x1-8,1	841,8	0,4430	3/8	22,87	Ø163,6x555

Vypočtené tlakové ztráty výměníků jsou prezentovány v tabulce 29.

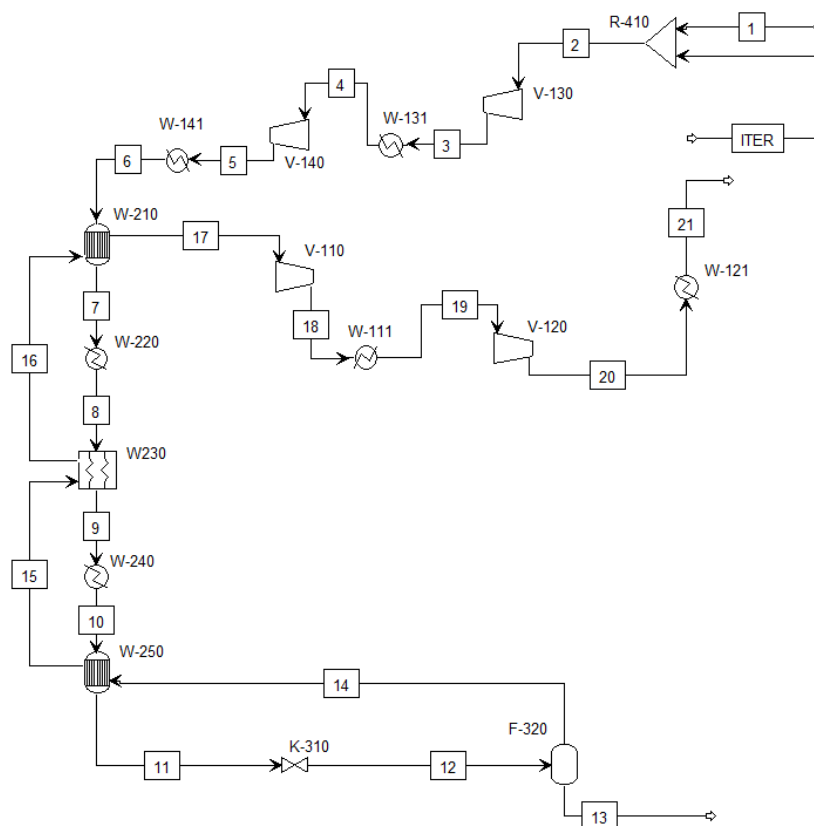
Tabulka 29 - Tlakové ztráty rekuperačních výměníků tepla pro cyklus 2x MIRAI

TLAKOVÉ ZTRÁTY REKUPERAČNÍCH VÝMĚNÍKŮ TEPLA PRO CYKLUS 2x MIRAI		
aparát	Tlaková ztráta v trubkách	Tlaková ztráta v mezitrubkovém prostoru
	[bar]	[bar]
W-210	0,395	0,079
W-230	0,525	0,054
W-250	0,425	0,043

Tlaková ztráta v rekuperačních výměnících pro cyklus 2x MIRAI byla na straně vysokotlakého plynu stanovena na 1,345 bar. Pro každou z externích chladících jednotek MIRAI byla předpokládána tlaková ztráta 0,4 bar. Celková tlaková ztráta ve výměnících tepla na straně vysokotlakého plynu je tedy 2,145 bar. Na straně nízkotlakého plynu byla celková tlaková ztráta ve výměnících tepla stanovena na 0,175 bar.

9.2.2. BILANCE ŠKRTÍČÍHO CYKLU 2x MIRAI PRO ČISTÝ METAN V PROGRAMU ASPEN PLUS

Bilance cyklu 2xMIRAI pro čistý metan byla provedena v programu ASPEN Plus. V schématu na obrázku 31 je oproti bilančnímu schématu na obrázku 30 rozpojen vratný proud 21 a do systému je napojen iterační proud ITER. Tato úprava je nutná z hlediska zajištění výpočtu v programu ASPEN Plus. Jako termodynamická metoda byla použita Soave-Redlich-Kwongova (SRK) kubická stavová rovnice. Jako jediná složka byl zadefinován čistý metan s CAS číslem 78 – 82 – 8.



Obrázek 31 - Simulační schéma škrťacího cyklu 2x MIRAI pro čistý metan

9.2.2.1. NASTAVENÍ SIMULACE CYKLU 2x MIRAI – ČISTÝ METAN

Proudy v simulaci byly nastaveny dle následující tabulky 30. Proud ITER je iterační proud výpočtu představující vratný proud zkomprimovaný na 1,4 MPa.

Tabulka 30 - Nastavení proudů v simulaci škrťícího cyklu s jednou jednotkou MIRAI pro čistý metan

proud 1	
látká	metan
teplota	280,15 K
tlak	1,5 MPa
hmotnostní tok	<i>parametr iterace</i>
proudící médium	100 % <i>metan</i>
proud ITER	
látká	metan
teplota	298,15 K
tlak	1,4 MPa
hmotnostní tok	proud 21
proudící médium	100 % <i>metan</i>

Dále byly specifikovány aparáty v cyklu, tj. vícestupňová komprese, chlazení komprimovaného plynu, výměníky tepla, škrťící tryska a separátor. Specifikace aparátů jsou uvedeny v tabulce 31. Nebyly uvažovány tlakové ztráty aparátů a propojovacích potrubí pro možnost srovnání výpočtů. Vybrané výsledky simulace jsou uvedeny v následující podkapitole. Výpočet byl proveden iteračně, a to konvergenčí k výkonu výměníku W-240 (představuje MIRAI LNG 90), jehož výkon vychází z charakteristik výrobce, a je tudíž známou hodnotou. Parametry iterace byly průtoky proudu 1 a proudu ITER.

Tabulka 31 - Nastavení aparátů pro simulaci škrťícího cyklu s jednou jednotkou MIRAI pro čistý metan

V-110 až V-140 - čtyřstupňová komprese				
model	compressor			
typ	ASME polytropic			
polytropická účinnost	0,8			
mechanická účinnost	0,9			
výstupní tlak	V-110	V-120	V-130	V-140
	0,46 MPa	1,4 MPa	4,58 MPa	15 MPa
W-111 až W-141 – mezichlazení kompresoru				
model	HEATER			
platné fáze	Vapor-Liquid			
	W-111	W-121	W-131	W-141
výstupní teplota	298,15 K			
parametr tlakové ztráty	0			
aparát W-210 a W-250 – rekuperátory				
model	shortcut			
horká strana	trubky / vysokotlaký plyn			
studená strana	mezitrubkový prostor / nízkotlaký plyn			
uspořádání	protiproudé			
výpočetní mód	simulace			
	W-210		W-250	
min. teplotní diference	5 K		5	
aparát W-230– rekuperátor				
model	MHeatX			
výstupní proudy	9 (hot)		16 (cold)	
platné fáze	Vapor-Liquid			
výstupní teplota	proudu 16		228,15 K	
aparát W-220 a W-240– externí chladicí jednotky				
model	HEATER			
platné fáze	Vapor-Liquid			
parametr tlakové ztráty	0			
	W-220		W-240	
výstupní teplota	233,15 K		188,15 K	
K-310 – škrťící tryska				
typ výpočtu	Pressure changer			
výstupní tlak	0,15 MPa			
platné fáze	Vapor-Liquid			
F-320– separátor				
tlak	1,5 bar			
tepelný tok	0 kW			
platné fáze	Vapor-Liquid			

9.2.2.2. VÝSLEDKY SIMULACE CYKLU 2x MIRAI – ČISTÝ METAN

Výsledky simulace v programu ASPEN Plus cyklu 2x MIRAI pro variantu čistého metanu jsou uvedeny v tabulce 32. Z výsledků v tabulce je patrné, že hodnota zkapalňovacího výkonu a poměrného zkapalnění je velice podobná výsledkům z bilance provedené v programu MS Excel.

Měrná spotřeba zde byla počítána z příkonu kompresorů, které byly nastaveny na model „ASME polytropic“, čili jako polytropické. Hodnota spočtené měrné spotřeby energie 0,793 kWh/kg_{LBG} je blízka hodnotě spočtené v programu MS Excel s uvažováním adiabatických kompresorů s účinností komprese 0,72 (0,787 kWh/kg_{LBG}).

Tabulka 32 - Výsledek bilance 2x MIRAI – čistý metan v programu ASPEN Plus

VÝSLEDKY BILANCE V ASPEN PLUS – čistý metan	
Zkapalňovací výkon	11,281 tpd
Poměrné zkapalnění	0,558
Měrná spotřeba zkapalňovacího cyklu	0,793 kWh/kg _{LBG}
Měrná spotřeba čistící jednotky	0,335 kWh / kg _{LBG}
Měrná spotřeba celého zařízení	1,128 kWh/kg _{LBG}

9.2.3. BILANCE ŠKRTÍČÍHO CYKLU 2x MIRAI PRO BIOMETAN V PROGRAMU ASPEN PLUS

Simulační schéma i nastavení aparátů je totožné jako pro simulaci cyklu 2x MIRAI pro čistý metan. V této simulaci byl však uvažován biometan o složení zadaném v tabulce 13 (Složení suché metanové frakce). Následující tabulka 33 uvádí výsledky bilance pro biometan.

Tabulka 33 - Výsledek bilance 2x MIRAI – biometan v programu ASPEN Plus

VÝSLEDKY BILANCE V ASPEN PLUS – biometan	
zkapalňovací výkon	11,214 tpd
poměrné zkapalnění	0,548
měrná spotřeba zkapalňovacího cyklu	0,803 kWh/kg _{LBG}
měrná spotřeba čistící jednotky	0,335 kWh / kg _{LBG}
měrná spotřeba celého zařízení	1,138 kWh/kg _{LBG}

9.2.4. SROVNÁNÍ PROVEDENÝCH SIMULACÍ ŠKRTÍČÍHO CYKLU 2x MIRAI

V tabulce 34 je uvedeno srovnání výsledků simulací cyklu 2x MIRAI provedených v programu MS Excel pro čistý metan a v programu ASPEN Plus pro čistý metan i biometan. Ze srovnání výsledků lze posoudit vliv nečistot na bilanci cyklu. Komprese čistého metanu v programu MS Excel byla uvažována jako adiabatická. V programu ASPEN Plus byla uvažována polytropická komprese („ASME polytropic“) čistého metanu a biometanu.

Tabulka 34 - Srovnání výsledků pro bilance cyklu 2x MIRAI

SROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ BILANCÍ cyklu 2xMIRAI			
	MS Excel (čistý metan)	ASPEN Plus (čistý metan)	ASPEN Plus (biometan)
zkapařovací výkon	11,28 tpd	11,28 tpd	11,21 tpd
poměrné zkapalnění	0,57	0,56	0,54
měrná spotřeba energie zkapařovacího cyklu	0,787 kWh / kg	0,793 kWh / kg	0,803 kWh / kg
měrná spotřeba energie čisticí jednotky	0,335 kWh / kg	0,335 kWh / kg	0,335 kWh / kg
měrná spotřeba energie celého zařízení	1,122 kWh / kg	1,128 kWh / kg	1,138 kWh / kg

Z výsledků simulací vyplývá, že vliv nečistot je zanedbatelný. Pro biometan je patrný mírný pokles zkapalňovacího výkonu a poměrného zkapalnění oproti simulaci s čistým metanem. Zároveň také mírně roste měrná spotřeba elektrické energie. V kontextu ekonomiky celého projektu se však tato skutečnost jeví, že bude mít zanedbatelný vliv. Simulace s uvažováním čistého metanu je tedy dostačující, byť se jedná o zjednodušení. Důvodem jsou vysoké požadavky na čistotu biometanu vstupujícího do zkapalňovače.

10. EKONOMICKÁ ANALÝZA TECHNOLOGIÍ

Cílem této diplomové práce je návrh a výběr vhodných řešení malokapacitního zkapalňování biometanu z bioplynu. Další částí návrhu technologie je ekonomické posouzení technologie. Proto je třeba zvolené technologické řešení podrobit ekonomické analýze a následně porovnat výsledky pro jednotlivé technologie. [51]

10.1. ZÁKLADNÍ EKONOMICKÉ POJMY

Dále jsou uvedeny základní pojmy používané při ekonomické analýze technologie. Ekonomická analýza technologie v této práci se zaměřuje pouze na odhad variabilních provozních nákladů, a proto nejsou následující ekonomické pojmy podrobně rozváděny.

- **Fixní kapitálové investice**

Pojem fixní kapitálové investice zahrnuje celkové náklady na návrh, výrobu a instalaci dané technologie. Fixní kapitálové investice se skládají ze 4 částí. První položkou je cena samotné procesní linky (*ISBL – „the Inside Battery Limits“*), dále náklady na úpravu a zdokonalení infrastruktury v místě, kde bude linka instalována (*„offsite investment“*, nebo *„OSBL investment“*), náklady na inženýrskou a stavební činnost, a nakonec náklady na nepředvídatelné události spojené s projektem. [51]

- **Pracovní kapitál**

Tento pojem označuje dodatečný peněžní obnos potřebný nad rámec peněz potřebných pro výstavbu linky. Jedná se o výdaje nutné k rozběhu produkce linky.

Pojem tedy zahrnuje typicky náklady na nákup surovin (obvykle se uvažuje množství potřebné pro dvoutýdenní produkci), zásobu náhradních dílů pro zařízení použitá v rámci technologického návrhu linky, peněžní obnos nutný na překrytí lhůty do zaplacení dodávek produktu k zákazníkovi, náklady na údržbu apod.

Výše pracovního kapitálu se pohybuje od 10 % až do 30 % fixní kapitálové investice, a to v závislosti na typu procesu. Pro petrochemický průmysl se typicky pracovní kapitál pohybuje kolem 15 % fixních investičních nákladů. [51]

- **Variabilní provozní náklady**

Jedná se o náklady proporcionální k produkci linky, tzn. náklady, které se mění v závislosti na vyprodukovaném množství produktu. Tyto náklady zahrnují v závislosti na typu produktu

náklady na suroviny, energie, pohonné hmoty, chladící kapaliny, rozpouštědla, korozní inhibitory, adsorbenty, aditiva, katalyzátory a podobně. Zároveň také náklady na dopravu a případné balení produktu. [51]

- **Fixní náklady na produkci**

Fixní náklady na produkci se nemění s množstvím vyprodukovaného produktu. Typicky se jedná o náklady na výplaty zaměstnanců, supervisi technologie a zaměstnanců, údržbu technologie, pojištění, nájem prostor, marketing apod. [51]

10.2. ODHAD VARIABILNÍCH PROVOZNÍCH NÁKLADŮ

V rámci diplomové práce byly navrženy a optimalizovány dva koncepční návrhy technologií zkapalňování biometanu s cílem dosáhnout minimální měrnou spotřebu elektrické energie na 1 kilogram kapalného produktu.

V rámci práce byla sledována měrná spotřeba elektrické energie na kompresi ve zkapalňovači a v čistící jednotce, která je ke zkapalnění nutná. Čištění se skládá z membránové technologie a dočištění pomocí PSA. Pro metodu zkapalňování obětovaným dusíkem bylo nutné přepočítat měrnou spotřebu kapalného dusíku na měrnou spotřebu elektrické energie, aby bylo možné technologie vzájemně porovnat.

Odhad variabilních provozních nákladů tak bude proveden pouze na základě porovnání měrných spotřeb jednotlivých variant technologií.

10.2.1. ODHAD VARIABILNÍCH PROVOZNÍCH NÁKLADŮ TECHNOLOGIE S-LIN

Technologie obětovaného dusíku byla z hlediska spotřeby uvažována vždy ve dvou variantách—ve variantě s minimální spotřebou a ve variantě s bezpečnou spotřebou LIN. Minimální spotřeba zkapalňovače se mění v závislosti na minimální teplotní diferencí na zkapalňovacím výměníku, a proto byla jako reálná varianta uvažována varianta s minimální teplotní diferencí na zkapalňovacím výměníku 5 K.

Vzhledem k tomu, že ceny dusíku nejsou volně k dispozici, bylo zvoleno následující řešení: měrná spotřeba dusíku byla přepočtena na spotřebu elektrické energie, která je potřeba pro získání kapalného dusíku. Pro přepočet byla využita referenční hodnota asociace EIGA („*European Industrial Gases Association*“). Dle materiálu této asociace je spotřeba elektrické energie na 1 kg LIN $0,549 \text{ kWh/kg}_{\text{LIN}}$ (platí při 285 K a tlaku 1,013 bar). [52]

Odhadnuté hodnoty měrné spotřeby elektrické energie pro technologii S-LIN jsou uvedeny v tabulce 35.

Tabulka 35 – Měrná spotřeba el. energie technologie S-LIN – čistý metan

MĚRNÁ SPOTŘEBA EL. ENERGIE TECHNOLOGIE S-LIN – čistý metan		
zkapaňovací výkon	10 tpd	
	minimální spotřeba 2,255 kg _{LIN} /kg _{LBG}	bezpečná spotřeba 2,5 kg _{LIN} /kg _{LBG}
spotřeba elektrické energie na 1 kg LIN	0,549 kWh/kg _{LIN}	
měrná spotřeba energie zkapaňovacího cyklu	1,238 kWh/kg _{LBG}	1,373 kWh/kg _{LBG}
měrná spotřeba energie čistící jednotky	0,335 kWh/kg _{LBG}	
měrná spotřeba energie celého zařízení	1,573 kWh/kg _{LBG}	1,708 kWh/kg _{LBG}

Tabulka 36 uvádí výsledky přepočtu pro biometan.

Tabulka 36 – Měrná spotřeba el. energie technologie S-LIN – biometan

MĚRNÁ SPOTŘEBA EL. ENERGIE TECHNOLOGIE S-LIN – biometan		
zkapaňovací výkon	10 tpd	
	minimální spotřeba 2,222 kg _{LIN} /kg _{LBG}	bezpečná spotřeba 2,5 kg _{LIN} /kg _{LBG}
spotřeba elektrické energie na 1 kg LIN	0,549 kWh/kg _{LIN}	
měrná spotřeba energie zkapaňovacího cyklu	1,220 kWh/kg _{LBG}	1,373 kWh/kg _{LBG}
měrná spotřeba energie čistící jednotky	0,335 kWh/kg _{LBG}	
měrná spotřeba energie celého zařízení	1,555 kWh/kg _{LBG}	1,708 kWh/kg _{LBG}

10.2.2. ODHAD VARIABILNÍCH PROVOZNÍCH NÁKLADŮ ŠKRTÍCÍCH CYKLŮ

V tabulce 37 je uvedeno srovnání měrných spotřeb jednotlivých zvolených variant škrtících cyklů pro čistý metan a v tabulce 36 pro biometan. Pro případ čistého metanu jsou uvedeny hodnoty vypočtené pomocí programu MS Excel. Pro biometan jsou uvedeny hodnoty vypočtené pomocí programu ASPEN Plus.

Tabulka 37 – Měrná spotřeba el. energie škrťacích cyklů – čistý metan

MĚRNÁ SPOTŘEBA EL. ENERGIE TECHNOLOGIE Nx MIRAI – čistý metan		
	1x MIRAI	2x MIRAI
zkapařovací výkon	5,22 tpd	11,28 tpd
poměrné zkapalnění při minimální teplotní diferenci na tepelném výměníku 5 K	0,50	0,57
měrná spotřeba energie zkapalňovacího cyklu	0,875 kWh/kg _{LBG}	0,787 kWh/kg _{LBG}
měrná spotřeba energie čistící jednotky	0,335 kWh/kg _{LBG}	
měrná spotřeba energie celého zařízení	1,210 kWh/kg _{LBG}	1,122 kWh/kg _{LBG}

Obdobně byla sestavena tabulka 38 pro škrťací cykly pracující s biometanem zadaného složení.

Tabulka 38 – Měrná spotřeba el. energie škrťacích cyklů – biometan

MĚRNÁ SPOTŘEBA EL. ENERGIE TECHNOLOGIE Nx MIRAI – biometan		
	1x MIRAI	2x MIRAI
zkapařovací výkon	5,22 tpd	11,21 tpd
poměrné zkapalnění při minimální teplotní diferenci na tepelném výměníku 5 K	0,50	0,54
měrná spotřeba energie zkapalňovacího cyklu	0,875 kWh/kg _{LBG}	0,803 kWh/kg _{LBG}
měrná spotřeba energie čistící jednotky	0,335 kWh/kg _{LBG}	
měrná spotřeba energie celého zařízení	1,210 kWh/kg _{LBG}	1,138 kWh/kg _{LBG}

Z hlediska provozních nákladů pouze podle spotřeby měrné energie se tedy jeví jako optimální řešení škrťací cyklus se dvěma jednotkami MIRAI, který pracuje na zvoleném tlaku před škrťacím ventilem 15 MPa. Měrná spotřeba takového cyklu při kapalnění biometanu včetně čištění a dočištění je pak 1,14 kWh/kg_{LBG}. Jako druhé nejlepší řešení z hlediska provozních nákladů se jeví škrťací cyklus s jednou jednotkou MIRAI, který má měrnou spotřebu 1,21 kWh/kg_{LBG}. Technologie S-LIN vykazuje nejvyšší měrnou spotřebu včetně čištění a dočištění v rozmezí 1,56 až 1,71 kWh/kg_{LBG}.

11. ZÁVĚR

Bioplyn a potažmo biometan hrají zásadní roli ve snaze o přechod z fosilních paliv na ekologičtější způsoby získávání energie. Diplomová práce byla zaměřena na malokapacitní zkvalitňování biometanu získaného z bioplynu. Rešerše byla zaměřena na problematiku bioplynu, jeho vzniku a jeho čištění. Byly definovány požadavky na jeho čistotu pro konkrétní technické aplikace a byly rozebrány technologie vhodné pro zkvalitňování v malých kapacitách. Zároveň byl také proveden průzkum trhu se zaměřením na v současnosti na trhu dostupné technologie pro malokapacitní zkvalitňování.

Na základě poznatků z rešerše byl zvolen princip čištění a dočištění biometanu na kvalitu vhodnou pro vstup na zkvalitňovač (tzv. kryometan). Zvolenou technologií je čištění pomocí membránové jednotky doplněné dočištěním na PSA jednotce. Dále byly zvoleny dvě technologie vhodné pro malokapacitní zkvalitňování bioplynu. Technologie byly voleny s ohledem na spolehlivost, bezpečnost a bezúdržbovost. První zvolenou technologií je technologie obětovaného dusíku. Druhou zvolenou technologií je technologie kompresorového škrťacího cyklu. Na základě získaných poznatků byla navržena vlastní koncepce zkvalitňovačů. V rešeršní části byla řešena také problematika externího chlazení, které je nutné integrovat do škrťacího kompresorového cyklu. Na základě rešerše dostupných externích chladících jednotek a způsobů chlazení byly vybrány 2 jednotky od společnosti MIRAI Intex.

Obě zvolené technologie byly posuzovány z pohledu minimalizace měrné spotřeby elektrické energie, a to pro při uvažování čistého metanu a biometanu modelového složení. Simulace zkvalitňovacích jednotek byla provedena pomocí programů MS Excel a Aspen Plus V.12.1. Pro technologii obětovaného dusíku byla uvažována jedna koncepce zkvalitňovače. Pro technologii kompresorového cyklu byly uvažovány dva koncepční návrhy lišící se způsobem předchlazení.

Technologie obětovaného dusíku byla simulována v programu Aspen Plus. V rámci simulací bylo uvažováno složení v podobě čistého metanu a modelové složení biometanu. Výsledkem simulací je závislost měrné spotřeby dusíku na minimální teplotní diferenci zkvalitňovacího výměníku a hodnota potřebné teplosměnné plochy výměníku tepla. Na základě těchto výsledků byla zvolená hodnota minimální teplotní difference zkvalitňovacího výměníku $\Delta T_{\min} = 5 \text{ K}$. Následně byly provedeny simulace s uvažováním bezpečné hodnoty měrné spotřeby dusíku $2,5 \text{ kg}_{\text{LIN}}/\text{kg}_{\text{L BG}}$, která vychází z rešerše, pro tuto hodnotu ΔT_{\min} . Výsledná minimální měrná spotřeba dusíku při uvažování čistého metanu je $2,255 \text{ kg}_{\text{LIN}}/\text{kg}_{\text{L BG}}$, pro biometan $2,222 \text{ kg}_{\text{LIN}}/\text{kg}_{\text{L BG}}$. Dále bylo ověřeno, že při uvažování minimální měrné spotřeby dusíku je potřebná teplosměnná plocha výměníku tepla nezanedbatelně větší.

Pro technologii kompresorového škrťacího cyklu byly uvažovány dvě technické koncepce. Jako první byl posuzován vysokotlaký škrťací cyklus s jednou externí chladicí jednotkou MIRAI Cold 80T. Druhou posuzovanou koncepcí byl vysokotlaký škrťací cyklus využívající dvě externí chladicí jednotky MIRAI, a to sice jednotku MIRAI Cold 80T a jednotku MIRAI LNG 90.

Oba cykly byly nejprve optimalizovány z pohledu minimalizace měrné spotřeby elektrické energie pomocí programu MS Excel při uvažování čistého metanu a za předpokladu izotermické komprese. Pro zvolenou variantu optimálního nastavení cyklu byly cykly simulovány v programu MS Excel pro čistý metan a vícestupňovou adiabatickou kompresi a v programu ASPEN Plus pro čistý metan a biometan a vícestupňovou polytropickou kompresi dle ASME.

Z porovnání výsledků pro čistý metan a biometan je zřejmé, že vliv znečišťujících látek obsažených v biometanu je zanedbatelný. Důvodem je vysoká požadovaná čistota biometanu před vstupem na zkapařovač.

V poslední části diplomové práce byly porovnány variabilní operační náklady jednotlivých technologií, a to v podobě porovnání měrných spotřeb elektrické energie na kilogram kapalného produktu. U technologie obětovaného dusíku byla měrná spotřeba dusíku přepočtena na měrnou spotřebu elektrické energie, aby bylo možné technologie vzájemně porovnat.

Z porovnání uvažovaných technologií vyplývá, že za daných předpokladů je nejvýhodnější technologií pro malokapacitní kapalnění biometanu vzhledem k měrné spotřebě elektrické energie kompresorový škrťací cyklus se dvěma externími chladíci jednotkami MIRAI, který má měrnou spotřebu elektrické energie včetně čištění a dočištění $1,138 \text{ kWh/kg}_{\text{LBG}}$ při zkapařovacím výkonu 11,21 tpd. Druhou nejvýhodnější technologií je kompresorový škrťací cyklus s jednou jednotkou MIRAI, jehož měrná spotřeba elektrické energie včetně čištění a dočištění je $1,210 \text{ kWh/kg}_{\text{LBG}}$ při zkapařovacím výkonu 5,20 tpd. Nejhorší posuzovanou technologií z hlediska měrné spotřeby elektrické energie je technologie obětovaného dusíku, jejíž měrná spotřeba elektrické energie včetně čištění a dočištění činí $1,555 \text{ kWh/kg}_{\text{LBG}}$ při uvažování měrné spotřeby dusíku $2,222 \text{ kg}_{\text{LIN}}/\text{kg}_{\text{LBG}}$ a $1,708 \text{ kWh/kg}_{\text{LBG}}$ pro dodavateli doporučenou hodnotu měrné spotřeby dusíku $2,5 \text{ kg}_{\text{LIN}}/\text{kg}_{\text{LBG}}$.

12. SEZNAM SYMBOLŮ

μ	Joule–Thomsonův koeficient	$(\text{K} \cdot \text{kPa}^{-1})$
T	teplota látky	(K)
p	tlak látky	(kPa)
h	měrná entalpie látky	$(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$
c_p	měrná tepelná kapacita látky při konstantním tlaku	$(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
V	objem látky	(m^3)
H	entalpie látky	(kJ)
e_k	měrná kinetická energie	$(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$
e_p	měrná potenciální energie	$(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$
\dot{m}	hmotnostní tok látky	$(\text{kg} \cdot \text{s}^{-1})$
q	tepelný tok	(kW)
q_L	tepelný tok z okolního prostředí do soustavy	(kW)
Δh	celková změna entalpie látky	$(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$
w_s	měrná práce	$(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$

13. SEZNAM ZKRATEK

LBG	<i>liquid biogas</i>	zkapalněný biometan
LNG	<i>liquid natural gas</i>	zkapalněný zemní plyn
LIN	<i>liquid nitrogen</i>	zkapalněný dusík
J-T	<i>Joule-Thomson effect</i>	Joule – Thomsonův jev
LPG	<i>Liquid petroleum gas</i>	zkapalněný ropný plyn
LTO		lehké topné oleje
PFHE	<i>Plate fin heat exchanger</i>	deskový výměník tepla
CWHE	<i>Coil – wound heat exchanger</i>	spirálově vinutý výměník tepla
PBF	<i>Power Bed Fusion</i>	metoda 3D tisku
BOG	<i>Boil Off Gas</i>	odpar ze zkapalněného metanu
CAPEX	<i>Capital Expenditures</i>	kapitálové výdaje
OPEX	<i>Operational Expenditures</i>	provozní výdaje
EIGA	<i>European Industrial Gases Association</i>	Evropská asociace průmyslových plynů
ASU	<i>Air Separation Unit</i>	jednotka na dělení vzduchu

14. SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 - Selektivita membrány – převzato [17].....	21
Obrázek 2 - Schéma dvoustupňového membránového čištění bioplynu – převzato, upraveno [16]	21
Obrázek 3 – Vizualizace zkapalňovací stanice fungující na principu technologie obětovaného dusíku – převzato [20].....	24
Obrázek 4 - Zjednodušené schéma Joule – Thomsonova zkapalňovacího oběhu – převzato, upraveno [6].....	26
Obrázek 5 - Schéma externích chladících jednotek MIRAI – převzato, upraveno [29].....	31
Obrázek 6 - Sestavení kompresoru a expandéru chladících jednotek MIRAI – převzato, upraveno [29].....	32
Obrázek 7 - MIRAI Cold 80T – převzato – [30]	32
Obrázek 8 - MIRAI LNG 90 – převzato [31]	33
Obrázek 9 - STIRLING CRYOGENICS SPC-1 Cryogenerator v řezu – převzato, upraveno [33].....	35
Obrázek 10 - Princip činnosti Stirlingova chladícího stroje – převzato, upraveno [34]	36
Obrázek 11 – Uzavřený jednostupňový dusíkový oběh – převzato, upraveno [35]	37
Obrázek 12 - Reverzní Braytonův cyklus v uspořádání pro jednostupňový a dvoustupňový systém – převzato, upraveno [36]	39
Obrázek 13 - Schéma SMRC zkapalňovacího oběhu – převzato, upraveno [37]	40
Obrázek 14 - Vizualizace zkapalňovače C15 nabízeného firmou Chart Industries – převzato [38] .	42
Obrázek 15 - Příklad aplikace malokapacitního zkapalňovače biometanu od firmy Galileo Technologies – převzato [40]	42
Obrázek 16 - Vizualizace malokapacitního zkapalňovače nabízeného firmou WÄRTSILÄ – převzato [41]	43
Obrázek 17 - Vizualizace malokapacitního zkapalňovače od firmy CRYONORM – převzato [42]....	44
Obrázek 18 - Vizualizace malokapacitního zkapalňovače od firmy FNX – převzato [43].....	45
Obrázek 19 - Deskový výměník tepla – převzato, upraveno [46]	47
Obrázek 20 - Spirálově vinutý výměník tepla – převzato, upraveno [46]	48
Obrázek 21 – Blokové schéma technologie obětovaného dusíku	52
Obrázek 22 – Blokové schéma kompresorového škrtícího zkapalňovacího cyklu	53
Obrázek 23 - Simulační schéma technologie obětovaného dusíku	55
Obrázek 24 - Výsledná bilance S-LIN pro čistý metan (spotřeba dusíku 2,255 kg/kg).....	59
Obrázek 25 - Výsledky bilance S-LIN pro čistý metan (spotřeba dusíku 2,5 kg/kg)	60
Obrázek 26 - Výsledek bilance S-LIN pro biometan (spotřeba dusíku 2,222 kg/kg)	64
Obrázek 27 - Výsledek bilance S-LIN pro biometan (spotřeba dusíku 2,5 kg/kg)	65

Obrázek 28 - Škrťící kompresorový cyklus s jednou jednotkou MIRAI	69
Obrázek 29 - Simulační schéma škrťícího cyklu s 1x MIRAI pro čistý metan	74
Obrázek 30 – Bilanční schéma škrťícího kompresorový cyklu 2x MIRAI.....	79
Obrázek 31 - Simulační schéma škrťícího cyklu 2x MIRAI pro čistý metan.....	85

15. SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 - Požadavky na kvalitu biometanu pro možnost jeho dodávky do plynárenských sítí v ČR [8].....	13
Tabulka 2 - Požadavky na čistotu zemního plynu při vstupu na zkapalňovač [6]	13
Tabulka 3 - Složení zemního plynu v mol% [6]	14
Tabulka 4 – Typické složení bioplynu v objemových procentech [11].....	15
Tabulka 5 - Porovnání energetické náročnosti zkapalňovacích oběhů [18]	22
Tabulka 6 - Látky účastníci se simulace S-LIN.....	55
Tabulka 7 - Výpočtová metoda použitá v simulaci S-LIN	55
Tabulka 8 - Nastavení proudů v simulaci S-LIN	56
Tabulka 9 - Nastavení aparátu HEX v simulaci S-LIN	56
Tabulka 10 - Vliv minimálního teplotního rozdílu výměníku W-110 při kapalnění čistého metanu	57
Tabulka 11 - Výsledky simulace S-LIN při spotřebě dusíku 2,255 kg/kg pro kapalnění čistého metanu	59
Tabulka 12 - Výsledky simulace S-LIN při spotřebě dusíku 2,5 kg/kg pro kapalnění čistého metanu	60
Tabulka 13 - Složení suché metanové frakce	62
Tabulka 14 - Vliv minimálního teplotního rozdílu výměníku W-110 při kapalnění biometanu	62
Tabulka 15 - Výsledky simulace S-LIN při spotřebě dusíku 2,222 kg/kg pro kapalnění biometanu.	64
Tabulka 16 - Výsledky simulace S-LIN při spotřebě dusíku 2,5 kg/kg pro kapalnění biometanu.....	65
Tabulka 17 - Bilance škrťacího cyklu 1x MIRAI v programu MS Excel pro zvolenou variantu na tlaku 15 MPa	71
Tabulka 18 - Výsledek bilance 1x MIRAI – čistý metan v programu MS Excel	72
Tabulka 19 - Odhad parametrů rekuperačních výměníků cyklu 1x MIRAI – čistý metan	73
Tabulka 20 - Tlakové ztráty rekuperačních výměníků tepla pro cyklus 1x MIRAI.....	73
Tabulka 21 - Nastavení proudů v simulaci škrťacího cyklu 1x MIRAI pro čistý metan	74
Tabulka 22 - Nastavení aparátů pro simulaci škrťacího cyklu 1x MIRAI pro čistý metan	76
Tabulka 23 - Výsledek bilance 1x MIRAI – čistý metan v programu ASPEN Plus	77
Tabulka 24 - Výsledek bilance 1x MIRAI – biometan v programu ASPEN Plus	77
Tabulka 25 - Srovnání výsledků pro bilance cyklu 1x MIRAI	78
Tabulka 26 - Bilance škrťacího cyklu se dvěma jednotkami MIRAI v programu MS Excel – tabulka proudů.....	83
Tabulka 27 - Výsledek bilance 2x MIRAI – čistý metan v programu MS Excel	83
Tabulka 28 - Odhad parametrů rekuperačních výměníků cyklu 2x MIRAI – čistý metan	84

Tabulka 29 - Tlakové ztráty rekuperačních výměníků tepla pro cyklus 2x MIRAI.....	84
Tabulka 30 - Nastavení proudů v simulaci škrťícího cyklu s jednou jednotkou MIRAI pro čistý metan ...	86
Tabulka 31 - Nastavení aparátů pro simulaci škrťícího cyklu s jednou jednotkou MIRAI pro čistý metan	87
Tabulka 32 - Výsledek bilance 2x MIRAI – čistý metan v programu ASPEN Plus	88
Tabulka 33 - Výsledek bilance 2x MIRAI – biometan v programu ASPEN Plus	88
Tabulka 34 - Srovnání výsledků pro bilance cyklu 2x MIRAI	89
Tabulka 35 – Měrná spotřeba el. energie technologie S-LIN – čistý metan	92
Tabulka 36 – Měrná spotřeba el. energie technologie S-LIN – biometan	92
Tabulka 37 – Měrná spotřeba el. energie škrťících cyklů – čistý metan	93
Tabulka 38 – Měrná spotřeba el. energie škrťících cyklů – biometan	93

16. SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 - Spotřeba zemního plynu využití v České republice v roce 2020 [5].....	12
Graf 2 - Závislost tepelného výkonu jednotky MIRAI Cold 80T na teplotě teplotnosného média - převzato z [30].....	33
Graf 3 - Závislost tepelného výkonu jednotky MIRAI LNG 90 na teplotě teplotnosného média – převzato z [31].....	34
Graf 4 - Vliv minimálního teplotního rozdílu výměníku W-110 v případě čistého metanu	58
Graf 5 - Závislost teploty na výkonu výměníku W-110 v simulaci S-LIN pro spotřebu dusíku 2,255 kg/kg při kapalnění čistého metanu.....	60
Graf 6 - Závislost teploty na výkonu výměníku W-110 v simulaci S-LIN pro spotřebu dusíku 2,5 kg/kg při kapalnění čistého metanu	61
Graf 7 - Vliv minimálního teplotního rozdílu výměníku W-110 v případě biometanu.....	63
Graf 8 - Závislost teploty na výkonu výměníku W-110 v simulaci S-LIN pro spotřebu dusíku 2,222 kg/kg při kapalnění biometanu	64
Graf 9 - Závislost teploty na výkonu výměníku W-110 v simulaci S-LIN pro spotřebu dusíku 2,5 kg/kg při kapalnění biometanu	66
Graf 10 - Srovnávací graf pro technologii S-LIN	67
Graf 11 - Vliv tlaku na poměrné zkapalnění a zkapalňovací výkon v cyklu 1x MIRAI.....	70
Graf 12 - Vliv tlaku na měrnou spotřebu el. energie v cyklu 1x MIRAI	70
Graf 13 - Vliv nastavení jednotky MIRAI ve škrťícím cyklu 1x MIRAI	71
Graf 14 - Vliv tlaku na měrnou spotřebu el. energie ve škrťícím cyklu se dvěma jednotkami MIRAI	80
Graf 15 - Vliv tlaku a vzájemného nastavení externích chladících jednotek na měrnou spotřebu el. energie v cyklu 2x MIRAI	81
Graf 16 - Vliv tlaku a vzájemného nastavení externích chladících jednotek na zkapalňovací výkon v cyklu 2x MIRAI	81
Graf 17 - Vliv tlaku a vzájemného nastavení externích chladících jednotek na poměrné zkapalnění v cyklu 2x MIRAI	82

17. SEZNAM DIAGRAMŮ

Diagram 1 - T-h diagram škrťícího cyklu s jednou jednotkou MIRAI pro tlak 15 MPa	72
Diagram 2 - T-h diagram škrťícího cyklu 2x MIRAI pro tlak 15 MPa.....	83

18. SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1 - Odhad rekuperačních výměníků tepla v cyklech 1xMIRAI a 2xMIRAI	110
--	-----

19. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] CHRZ, Václav., Small LNG liquefiers, *European Course of Cryogenics 2019*. Výukový materiál. CHART Inc. Norsko, Trondheim, 3. září 2019
- [2] Česká bioplynová asociace, *V Česku budou do roku 2030 desítky výroben biometanu* [online], 2023 [Přístup získán 11/2023]. Dostupné z: <https://www.czba.cz/aktuality/v-cesku-budou-do-roku-2030-desitky-vyroben-biometanu.html>
- [3] Asociace soukromého zemědělství ČR, *Bioplyn a biometan mohou nahradit 20 % zemního plynu* [online], 23.6.2022 [Přístup získán 11/2023], Zpravodajství – Stanoviska ASZ. Dostupné z: <https://www.asz.cz/clanek/9394/bioplyn-a-biometan-mohou-nahradit-20-zemniho-plynu/>
- [4] Energetický regulační úřad, *Roční zpráva o provozu plynárenské soustavy České republiky za rok 2020* [online], 29.05.2021 [Přístup získán 04/2023]. Dostupné z: <https://eru.gov.cz/rocni-zprava-o-provozu-plynarenske-soustavy-cr-za-rok-2020>
- [5] Ministerstvo průmyslu a obchodu, *Energetická statistika – Zemní plyn v České republice 2010-2020* [online], 04/2021 [09/2023]. Dostupné z: https://www.mpo.cz/cz/energetika/statistika/plynna-paliva/zemni-plyn-v-ceske-republice-2010_2020--265410/
- [6] KIDNAY, A. J. & PARRISH, W., 2006. *Fundamentals of natural gas processing*, Boca Raton, 2006, CRC/Taylor & Francis. ISBN-13: 978-0-8493-3406-1
- [7] BUDÍN, J., Zemní plyn – těžba, vlastnosti a rozdělení [online], *oenergetice.cz*, 2015, [Přístup získán 04/2023]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/plyn/zemni-plyn-tezba-vlastnosti-a-rozdeleni>
- [8] ŽÁKOVEC, Jan. *Biometan: hospodárné užití obnovitelných zdrojů energie*. GAS. Praha: GAS, 2012. ISBN 978-80-7328-276-9.
- [9] DA COSTA GOMEZ, Claudius. Biogas as an energy option: an overview [online], *The Biogas Handbook*. Elsevier, 2013, s. 1-16. ISBN 9780857094988. Dostupné z: <https://doi.org/10.1533/9780857097415.1>.
- [10] CHRZ, Václav, *Ústní sdělení*, Děčín, 06/2023
- [11] H. Karne, U. Mahajan, U. Ketkar et al., A review on biogas upgradation systems, *Materials Today: Proceedings*, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.09.015>
- [12] BIOSANTECH, Teodorita Al Seadi; RUTZ, Dominik; JANSSEN, Rainer a DROSG, Bernhard. Biomass resources for biogas production [online], *The Biogas Handbook*. Elsevier, 2013, s. 19-51. ISBN 9780857094988. Dostupné z: <https://doi.org/10.1533/9780857097415.1.19>.

- [13] KÁRA, J.; HUTLA, P. a PASTOREK, Z. *Využití organických odpadů ze zemědělské výroby a venkovských sídel: sběr, třídění a využití organických odpadů. Zařízení pro termické zpracování organických odpadů*, Metodická příručka MZe ČR. Praha: Výzkumný ústav zemědělské techniky, 2008. ISBN 978-80-86884-40-0.
- [14] HOFFMAN, P.; ŠULC, R. *Zpracování kalu, Čištění odpadních vod a plynů*, Výukový materiál. ČVUT FS, Ústav procesní a zpracovatelské techniky, ČVUT FS, Praha, 2023
- [15] HOFFMAN, P.; ŠULC, R. *Anaerobní proces, Čištění odpadních vod a plynů*, Výukový materiál. ČVUT FS, Ústav procesní a zpracovatelské techniky, ČVUT FS, Praha, 2023
- [16] BEIL, Michael a BEYRICH, Wiebke. *Biogas upgrading to biomethane* [online], *The Biogas Handbook*. Elsevier, 2013, s. 342-377. ISBN 9780857094988. Dostupné z: <https://doi.org/10.1533/9780857097415.3.342>.
- [17] HÁDKOVÁ, Kristýna. *Separace CO2 z bioplynu membránami* [online], MemBrain, 11.10.2013 [12/2023]. Dostupné z: <https://www.membrain.cz/files/aplikace/separace-co2-z-bioplynu-membranami.pdf>
- [18] LÁNSKÝ, Martin., *Small LNG liquefiers, European Course of Cryogenics*. Výukový materiál. CHART Inc. Norsko, Trondheim, NTNU, 30.8.2022
- [19] CHART Inc., *LNG Solutions in Action* [online], 2020 [05/2023]. Informační list výrobce. Dostupné z: <https://files.chartindustries.com/LNGSiA.pdf>
- [20] CHRZ, V.; HNÍZDIL, T., *Zkapalňování a čerpání LBG*, CHART Inc, *Konference – Výstavba a provoz bioplynových stanic*, Třeboň 6.10.2022. Prezentace výrobce
- [21] NIKKISO, *Linex OL – Sacrificial Nitrogen Natural Gas Liquefier* [online], [04/2023]. Dostupné z: <https://www.nikkisoceig.com/product/linex-ol/>
- [22] KRISHNAMURTHY, G.; ROBERTS, M., J.; OTT, C., M., *Precooling strategies for efficient natural gas liquefaction* [online], *Gas processing*. 09/2017, s. 19-29. Dostupné z: <http://gasprocessingnews.com/articles/2017/10/precooling-strategies-for-efficient-natural-gas-liquefaction/>
- [23] LINDE, R1270 (CARE 45) Propylen [online], *linde-gas.se*, [Přístup získán 09/2023]. Dostupné z: https://www.linde-gas.se/en/products_ren/refrigerants/natural_refrigerants/r1270_care_propylene/index.html
- [24] SAID, COOL R-290 Propane [online], *said.com*, [Přístup získán 09/2023]. Dostupné z: <https://www.siad.com/r-290-propano>
- [25] SAID, COOL R-717 Ammonia [online], *said.com*, [Přístup získán 09/2023]. Dostupné z: <https://www.siad.com/r-290-propano>
- [26] SAID, COOL R-744 Carbon Dioxide [online], *said.com*, [Přístup získán 09/2023]. Dostupné z: <https://www.siad.com/r-290-propano>

- [27] W-REFRIGERANT.COM, R729 [online], *w-refrigerant.com*, 5.6.2019 [Přístup získán 09/2023]. Dostupné z: https://w-refrigerant.com/en/latest_refrigerant-en/r729/
- [28] WIKIPEDIA contributors, List of refrigerants. In *Wikipedia, The Free Encyclopedia* [online], [Přístup získán 09/2023]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_refrigerants
- [29] MIRAI INTEX, *Closed Cycle System – Save the planet with us* [online], materiál výrobce, [Přístup získán 09/2023]. Dostupné z: <https://mirai-intex.com/products/closed-cycle/c2>
- [30] MIRAI INTEX, *MIRAI Cold 80T* [online], materiál výrobce, [Přístup získán 09/2023]. Dostupné z: <https://mirai-intex.com/products/mirai-cold-80-t-2/p9>
- [31] MIRAI INTEX, *MIRAI LNG 90* [online], materiál výrobce, [Přístup získán 09/2023]. Dostupné z: <https://mirai-intex.com/products/mirai-cold-90-lng/p14>
- [32] STIRLING CRYOGENICS, LNG production plants [online], [Přístup získán 07/2023]. Dostupné z: <https://stirlingcryogenics.com/products/lng-production-plants/>
- [33] STIRLING CRYOGENICS, SPC-1 Cryogenerator, *Reliable cryogenic cooling power* [online], [Přístup získán 07/2023]. Nizozemí, Eindhoven. Dostupné z: https://stirlingcryogenics.com/wp-content/uploads/2022/09/Stirling-Cryogenics_DS-SPC-1-ENG-13-09-2022.pdf
- [34] STIRLING CRYOGENICS, *The Stirling Cycle* [online], [Přístup získán 07/2023]. Dostupné z: <https://stirlingcryogenics.com/stirling-cycle/>
- [35] ZHAN, J.; WANG, J.; WANG, W.; WANG, R., Dynamic simulation of a single nitrogen expansion cycle for natural gas liquefaction under refrigerant inventory operation [online], *Applied Thermal Engineering*. Elsevier. 12.9.2017, Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.08.033>
- [36] CHANG, H.; Park, J., H., CHA, K., S., LEE, S., CHOE, K., H., Modified Reverse-Brayton Cycles for Efficient Liquefaction of Natural Gas [online], *International Cryocooler Conference, 2012*. Dostupné z: <https://cryocooler.org/resources/Documents/C17/055.pdf>
- [37] MOROSUK, T.; TESCH, S.; HIEMANN, A.; TSATSARONIS, G. a BIN OMAR, N. Evaluation of the PRICO liquefaction process using exergy-based methods [Online], *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2015, roč. 27, s. 23-31. ISSN 18755100. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.02.007>
- [38] CHART Inc, Chart's Micro Liquefiers for Biogas – C15MR and C15 [online], *Special Feature*, 05/05/2022 [Přístup získán 07/2022]. Dostupné z: https://files.chartindustries.com/Bio_LNG_article_final.pdf
- [39] GALILEO Technologies, Cryobox-Bio [online], *Biogas upgrading, polishing and liquefaction station*, materiál výrobce, [Přístup získán 07/2023]. Dostupné z: <https://www.galileoar.com/us/renewable-natural-gas-solutions-off/biolng-compressed-rng/>

- [40] GALILEO Technologies, Distributed LNG production solutions [online], *Small scale LNG*, materiál výrobce, [Přístup získán 07/2023]. Dostupné z: <https://www.galileoar.com/en/small-scale-distributed-lng-production/>
- [41] WÄRTSILÄ, Biogas liquefaction plant [online], materiál výrobce, [Přístup získán 07/2023]. Dostupné z: <https://www.wartsila.com/marine/products/gas-solutions/biogas-solutions/biogas-liquefaction-plant>
- [42] CRYONORM, Biogas liquefaction – 5 tonne/day systém [online], materiál výrobce, [Přístup získán 07/2023]. Dostupné z: <https://cryonorm.com/liquefied-natural-gas/liquefaction-plants/biogas-liquefaction/>
- [43] FNX, Plug-and-play, modular liquefaction solutions [online], *Technology-liquefaction*, materiál výrobce, [Přístup získán 07/2023]. Dostupné z: <https://fnxlng.com/en/technology-liquefaction/>
- [44] ATLAS COPCO, Olejem mazaný plynový kompresor GG na metan [online], produktový materiál výrobce, [Přístup získán 11/2023]. Dostupné z: <https://www.atlascopco.com/cs-cz/compressors/products/gas-compressors/gg-series-oil-lubricated-gas-screw-compressor-for-methane>
- [45] COOLTECH FINLAND OY, Gas compression units [online], *Catalog-gas compression units*, materiál výrobce, [Přístup získán 11/2023]. Dostupné z: https://www.cooltech.fi/production/gas-compressor-units/gazokompresornie_ustanovki/
- [46] POPOV, Dimityr; FIKIIN, Kostadin; STANKOV, Borislav; ALVAREZ, Graciela; YOUBI-IDRISSI, Mohammed et al. Cryogenic heat exchangers for process cooling and renewable energy storage: A review [Online], *Applied Thermal Engineering*. 2019, roč. 153, s. 275-290. ISSN 13594311. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.02.106>
- [47] PRACT, Sofiya; WILL, Julian; KLÖPPEL, Steffen; FUNKE, Thomas; QUACK, Hans et al. Experimental and numerical study of a 3D-printed aluminium cryogenic heat exchanger for compact Brayton refrigerators. Online. *Cryogenics*. 2022, roč. 123. ISSN 00112275. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2021.103418>
- [48] OTA, Josef. *Kryogenní technika a její aplikace*. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2004. ISBN 80-01-02904-2.
- [49] POLINSKI, Jaroslav, Cryogenic Thermal Insulation, *European Course of Cryogenics 2022*. výukový materiál Wrocław University of Science and Technology. University of Twente, 26.8.2022
- [50] POUR, Jaromír, Separace CO₂ z bioplynu [online], *Diplomová práce*, ČVUT FS, Ústav procesní a zpracovatelské techniky, 08/2023. Dostupné z: <https://dspace.cvut.cz/handle/10467/111193>
- [51] TOWLER, G.; SINNOT, R., Chemical engineering design – Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design [online]. Elsevier. Burlington, MA, USA, 2008. ISBN 13: 978-0-7506-8423-1

- [52] EIGA, Indirect CO₂ emissions compensation: Benchmark proposal for Air Separation Plants [online], *Position paper*, Brusel, 12/2010. Dostupné z: https://www.eiga.eu/ct_documents/pp033-pdf/

20. PŘÍLOHA P1

P1 – VÝPOČET REKUPERAČNÍCH VÝMĚNÍKŮ TEPLA	
projekt	škrťící cyklus 2x MIRAI
aparát	W-250
datum	29.12.2023
autor	Václav Smrž

edituj
citlivostní analýza
výsledek
konečný výsledek

ZÁKLADNÍ BILANČNÍ DATA			
V TRUBKÁCH			
hmotnostní průtok v trubkách	M_tr	0,230	kg/s
tlak v trubkách	p_tr	15,000	MPa
teplota na vstupu	T1_tr	188,150	K
teplota na výstupu	T2_tr	172,081	K
V PLÁŠTI			
hmotnostní průtok v plášti	M_pl	0,099	kg/s
tlak v plášti	p_pl	0,150	MPa
teplota na vstupu	T1_pl	116,655	K
teplota na výstupu	T2_pl	183,150	K

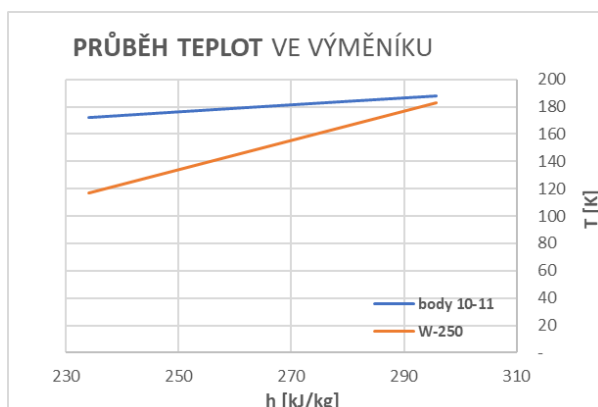
BILANČNÍ DATA REKUPERAČNÍHO VÝMĚNÍKU TEPLA
--

W-250

body 10-11

T [K]	h [kJ/kg]
188,1	295,8
188,0	295,2
187,8	294,6
187,7	294,0
187,5	293,3
187,4	292,7
187,2	292,1
187,1	291,5
186,9	290,9
186,7	290,2
186,6	289,6
186,4	289,0
186,3	288,4
186,1	287,8
186,0	287,2
185,8	286,5
185,6	285,9
185,5	285,3
185,3	284,7
185,2	284,1
185,0	283,4
184,9	282,8
184,7	282,2
184,5	281,6
184,4	281,0
184,2	280,3
184,1	279,7
183,9	279,1
183,8	278,5
183,6	277,9
183,4	277,3
183,3	276,6
183,1	276,0
183,0	275,4
182,8	274,8

W-250			
T12	116,655336	K	
T13	183,15	K	
h9	233,978784	kJ/kg	
h8	295,806773	kJ/kg	
d1	5,00	K	
d2	55,43	K	



PŘESTUP TEPLA V PLÁŠTI			
hmotnostní průtok v plášti	M	0,099	kg/s
střední teplota	Ts	149,903	K
tlak	p	0,150	Mpa
molární hmotnost	MolW	16,040	kg/kmol
univ. plynová konstanta	R	8,314	kJ/kmolK
látka	-	methane	
tepelný výkon výměníku	Q	6,134	kW
stř. logaritmický teplotní spád	deltaTln	20,962	K
VÝPOČET – PLÁŠŤ			
počet trubek celkem	n_t	8,000	
počet vrstev trubek	n_v	3,000	
vnější průměr trubky	dt	10,000	mm
tloušťka stěny trubky	td	1,000	mm
vnitřní průměr trubky	di	8,000	mm
průměr středové trubky	Ds'	100,000	
dle DN	Ds	101,600	mm
	tv/dt	1,200	
rozteč vrstev	t1	12,000	mm
rozteč	t2	12,000	
	sigma1	1,200	
	sigma2	1,200	
mezera vinutí	e	2,000	mm
vnější průměr	D_out	153,600	mm
podíl volného průřezu	f	0,455	-
	F	10 422,548	mm^2
volný průřez	S_volny	4 737,930	mm^2
objemový tok	V	0,051	m^3/s
střední rychlost v plášti	u_střední	10,846	m/s
hustota metanu	rho	1,975	kg/m^3
kinematická viskozita	KV	0,000	m^2/s
Reynoldsovo číslo	Re	36 823,000	-
Korelační koeficienty	A	0,083	
	a	0,850	
	B	13,000	
	b	0,210	
Nusseltovo číslo	Nu	631,363	-
Eulerovo číslo	Eu	18,407	-
tepelná vodivost metanu	lambda	0,016	W/(m-K)
přestup tepla v plášti	alpha_e	999,907	W/m^2-K

182,6	274,2
182,5	273,5
182,3	272,9
182,2	272,3
182,0	271,7
181,8	271,1
181,7	270,5
181,5	269,8
181,4	269,2
181,2	268,6
181,0	268,0
180,9	267,4
180,7	266,7
180,6	266,1
180,4	265,5
180,2	264,9
180,1	264,3
179,9	263,7
179,8	263,0
179,6	262,4
179,4	261,8
179,3	261,2
179,1	260,6
178,9	259,9
178,8	259,3
178,6	258,7
178,5	258,1
178,3	257,5
178,1	256,9
178,0	256,2
177,8	255,6
177,7	255,0
177,5	254,4
177,3	253,8
177,2	253,1
177,0	252,5
176,8	251,9
176,7	251,3
176,5	250,7
176,4	250,1
176,2	249,4
176,0	248,8
175,9	248,2
175,7	247,6
175,5	247,0
175,4	246,3
175,2	245,7
175,0	245,1
174,9	244,5
174,7	243,9
174,6	243,3
174,4	242,6
174,2	242,0

PŘESTUP TEPLA V TRUBKÁCH			
hmotnostní průtok v trubkách	M	0,230	kg/s
střední teplota	Ts	180,116	K
tlak	p	15,000	Mpa
	MolW	16,040	kg/kmol
	R	8,314	kJ/kmolK
látka	-	methane	
vnější průměr trubky	dt	10,000	mm
tloušťka stěny trubky	td	1,000	mm
vnitřní průměr trubky	di	8,000	mm
počet trubek celkem	n_t	8,000	
průtočný průřez 1 trubky	S1	50,265	mm ²
průtočný průřez celkem	St	402,124	mm ²
objemový průtok v trubkách	V	0,001	m ³ /s
rychlost v trubkách	u_tr	3,557	m/s
hustota metanu	rho	334,695	kg/m ³
kinematická viskozita	KV	0,000	m ² /s
Reynoldsovo číslo	Re	204 144,002	-
Je v turbulenci?	turbulent?	true	
Prandtlovo číslo	Pr	1,537	-
Nusseltovo číslo	Nu	483,506	
tepelná vodivost metanu	lambda	0,117	W/(m-K)
přestup tepla v trubkách	alpha_i	7 049,110	W/m²-K

174,1	241,4
173,9	240,8
173,7	240,2
173,6	239,5
173,4	238,9
173,2	238,3
173,1	237,7
172,9	237,1
172,7	236,5
172,6	235,8
172,4	235,2
172,2	234,6
172,1	234,0

KOEFIČIENT PROSTUPU TEPLA			
tepelná vodivost trubek	lambda_tr	15,000	W/m-K
vnější průměr trubek	dt	0,010	m
vnitřní průměr trubek	di	0,008	m
součinitel prostupu tepla	k	841,776	W/m²-K
teplosměnná plocha	S'	0,348	m ²
koeficient bezpečnosti	bezp	1,300	-
výsledná teplosměnná plocha	S	0,452	m²

TLAKOVÉ ZTRÁTY			
TLAKOVÁ ZTRÁTA V TRUBKÁCH			
počet trubek celkem	n_t	8,000	
střední průměr vrstvy	Dstř-vrstvy	139,600	mm
	nv'	2,000	
střední průměr trubky	d_trSTŘ	0,009	m
efektivní délka trubek	l_ef	5,649	m
délka trubek	l	6,376	m
Reynoldsovo číslo	Re	204 144,002	-
drsnost oceli	epsilon	0,030	
relativní drsnost	roughness	0,004	
třecí faktor	friction_factor	0,028	
ITERACE ff	ff1	5,928	
	ff2	5,928	
	ff1-ff2=	- 0,000	
tlaková ztráta v potrubí	deltaPz_i	0,425	bar
TLAKOVÁ ZTRÁTA V PLÁŠTI			
	o_STŘ	0,439	m
počet řad trubek	m	12,880	-
Eulerovo číslo	Eu	18,407	-
tlaková ztráta v plášti	deltaPz_e	0,043	bar

CELKOVÉ ROZMĚRY VÝMĚNÍKU			
prostor nad svazkem	-	200,000	mm
prostor pod svazkem	-	200,000	mm
krycí plech a izolace	-	5,000	mm
výška	l_outside	552,565	mm
venkovní průměr	D_outside	163,600	mm
venkovní poloměr	R_outside	81,800	mm
délka svazku	l_sv	0,153	m
ODHAD HMOTNOSTI VÝMĚNÍKU			
materiál trubek	nerez ocel	(AISI 304)	
hustota materiálu trubek	rho_tr	7 930,000	kg/m ³
hmotnost trubek	m_tr	11,437	kg
koeficient hmotnosti zařízení	c1	2,000	-
hmotnost zařízení	m_HEX	22,874	kg

VÝSLEDKY VÝPOČTU AKTUÁLNÍHO VÝMĚNÍKU			
koeficient prostupu tepla	k	841,776	W/m²-K
výsledná teplosměnná plocha	S	0,452	m²
délka trubek	l	6,376	m
tlaková ztráta v trubkách	deltaPz_tr	0,425	bar
tlaková ztráta v plášti	deltaPz_pl	0,043	bar
výška výměníku	l_outside	552,565	m
venkovní průměr výměníku	D_outside	163,600	m