

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ

ÚSTAV PROCESNÍ A ZPRACOVATELSKÉ TECHNIKY

NÁVRH METANIZAČNÍ LINKY
DESIGN OF METHANATION LINE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2021

Bc. PETR PŮLPÁN

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Půlpán** Jméno: **Petr** Osobní číslo: **465536**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav procesní a zpracovatelské techniky**
Studijní program: **Energetika a procesní inženýrství**
Specializace: **Procesní inženýrství**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Návrh metanizační linky

Název diplomové práce anglicky:

Design of methanation line

Pokyny pro vypracování:

Vypracujte literární rešerši se zaměřením na produkci syntetického zemního plynu (SNG) z oxidu uhličitého pomocí metanizace. Při rešerši se zaměřte na používaná aparátová zapojení, reakční podmínky, používané reaktory, používané katalyzátory, potřebné výpočtové parametry.

Na základě poznatků z rešerše:

- Analyzujte výhody a nevýhody používaných způsobů uspořádání linek.
- Navrhněte výpočtové/simulační schéma a výpočtové parametry.
- Sestavte model linky ve zvoleném simulačním programu.
- Proveďte základní bilanční výpočty hmoty a tepla linky pomocí zvoleného simulačního programu pro definované provozní stavy.

Seznam doporučené literatury:

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: **21.04.2021** Termín odevzdání diplomové práce: **04.06.2021**

Platnost zadání diplomové práce: **19.09.2021**

doc. Ing. Radek Šulc, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

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

prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

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

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Praze dne

.....

Petr Půlpán

Poděkování

Rád bych poděkoval svému vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Radkovi Šulcovi, Ph.D za pomoc a poskytnutí cenných rady a připomínek při vzniku této práce. Dále pak také své rodině, která mě podporovala během celého studia.

Anotační list

Jméno autora:	Petr
Příjmení autora:	Půlpán
Název práce česky:	Návrh metanizační linky
Název práce anglicky:	Design of the methanation line
Rozsah práce:	počet stran: 94 počet obrázků: 27 počet tabulek: 46 počet příloh: 3
Akademický rok:	2020/2021
Jazyk práce:	český jazyk
Ústav:	Ústav procesní a zpracovatelské techniky
Studijní program:	Energetika a procesní inženýrství (NEPI)
Vedoucí práce:	doc. Ing. Radek Šulc, Ph.D.
Klíčová slova:	CO ₂ , metanizace, Aspen plus, simulace
Keywords:	CO ₂ , methanation, Aspen plus, simulation
Anotace česky:	<p>Tato diplomová práce se zabývá metanizací z oxidu uhličitého a vodíku. Rozebírá jednotlivé parametry, které ovlivňují průběh metanizační reakce a zároveň popisuje technologie procesu metanizace různých projektů, ať už v minulosti provedené nebo současně testované projekty. Zároveň se tato práce zaměřuje na návrh metanizační linky včetně provozních parametrů. A dále je provedena i její simulace hmotové a tepelné bilance v programu Aspen plus.</p>
Anotace anglicky:	<p>This thesis deals with methanation from carbon dioxide and hydrogen. It discusses the various parameters that affect the progress of the methanation reaction and also describes the methanation process technologies of various projects, both past and current projects being tested. At the same time, this work focuses on the design of the methanation line, including operating parameters. And also its simulation of mass and heat balance in Aspen plus software is carried out.</p>

1 Obsah

1.	Úvod.....	10
2.	Technologie Power to Gas	11
2.1	Ukládání energie do SNG plynu	12
2.2	Katalytická metanizace	13
2.3	Technologie CCU a CCS	14
2.3.1	Možnosti zachytávání CO ₂	14
2.4	Elektrolýza vody a Elektrolyzéry	15
2.4.1	Alkalické elektrolyzéry AEC	15
2.4.2	Membránové elektrolyzéry PEM.....	15
2.4.3	Elektrolyzéry s pevnými oxidy SOEC.....	15
3.	Termodynamika metanizace oxidu uhličitého	16
3.1	Vliv teploty na metanizační reakci.....	17
3.2	Vliv tlaku na metanizační reakci.....	18
3.3	Gibbsova volná entalpie a rovnovážná konstanta	19
4.	Metanizační katalyzátory	20
4.1	Aktivní kov katalyzátorů.....	20
4.1.1	Nikl	21
4.1.2	Kobalt a železo.....	21
4.1.3	Ruthenium.....	21
4.1.4	Ostatní aktivní kovy	21
4.2	Nosiče a promotory katalyzátorů	22
4.3	Deaktivace katalyzátoru	22
4.3.1	Slinování	22
4.3.2	Zanášení	22
4.3.3	Otrava.....	22
4.3.4	Mechanické namáhání	23
5.	Metanizační reaktory	24

5.1	Reaktory s pevným ložem.....	24
5.2	Reaktory s fluidním ložem.....	24
6	Technologie procesu metanizace	25
6.1	Starší koncepty	25
6.1.1	Lurgi technologie.....	26
6.1.2	Proces TREMP	27
6.1.3	Technologie Linde	28
6.1.4	Proces HICOM	29
6.1.5	Ralph M. Parsons (RMP).....	29
6.1.6	Proces ICI/Koppers.....	30
6.1.7	Projekt Bi-Gas.....	30
6.1.8	Proces Comflux.....	31
6.2	Současné projekty	32
6.2.1	ETOGAS – Audi e-gas	32
6.2.2	Projekt Jupiter1000.....	33
6.2.3	Projekt STORE&GO	34
6.2.4	Projekt HELMETH.....	35
7	Simulační program Aspen plus.....	37
7.1	Nastavení podmínek simulace.....	37
7.2	Blokové schéma simulace	38
8	Návrh uspořádání linky se dvěma reaktory	39
8.1	Popis zařízení a proudů metanizační linky.....	42
8.2	Specifikace zařízení a metoda výpočtu linky.....	44
8.3	Výsledky simulace s provozním tlakem 0,1 MPa.....	47
8.3.1	Výměník tepla E-110	50
8.3.2	Adiabatický reaktor R-110.....	50
8.3.3	Výměník tepla E-120	51
8.3.4	Izotermický reaktor R-120.....	51

8.3.5	Výměník tepla E-130	52
8.3.6	Chladič E-140	52
8.3.7	Turbína N-110.....	53
8.4	Výsledky simulace s provozním tlakem 1 MPa.....	54
8.4.1	Výměník E-110.....	57
8.4.2	Adiabatický reaktor R-110.....	57
8.4.3	Výměník E-120.....	58
8.4.4	Izotermický reaktor R-120.....	58
8.4.5	Výměník E-130.....	59
8.4.6	Chladič E-140	59
8.4.7	Turbína N-110.....	60
8.5	Diskuse výsledků	61
8.6	Zjednodušený výpočetní model metanizační linky	62
8.6.1	Ohřev a ochlazení směsi	62
8.6.2	Napájecí voda	66
8.6.3	Reakční teplo a tepelný výkon izotermického reaktoru.....	68
8.6.4	Výpočet parní turbíny	71
8.6.5	Porovnání výsledků výpočetních modelů	72
9	Návrh linky se třemi reaktory	73
9.1	Specifikace a popis zařízení a proudů	75
9.2	Výsledky simulace	77
9.2.1	Výměník E-150.....	78
9.2.2	Izotermický reaktor R-130.....	79
9.2.3	Chladič E-170	79
9.2.4	Turbína N-110.....	80
9.3	Diskuse výsledků linky se dvěma a třemi reaktory.....	81
10	Závěr	82
11	Seznam symbolů	84

12	Seznam zkratek	86
13	Seznam příloh	86
14	Seznam obrázků.....	87
15	Seznam tabulek	88
16	Seznam grafů	90
17	Citovaná literatura.....	91

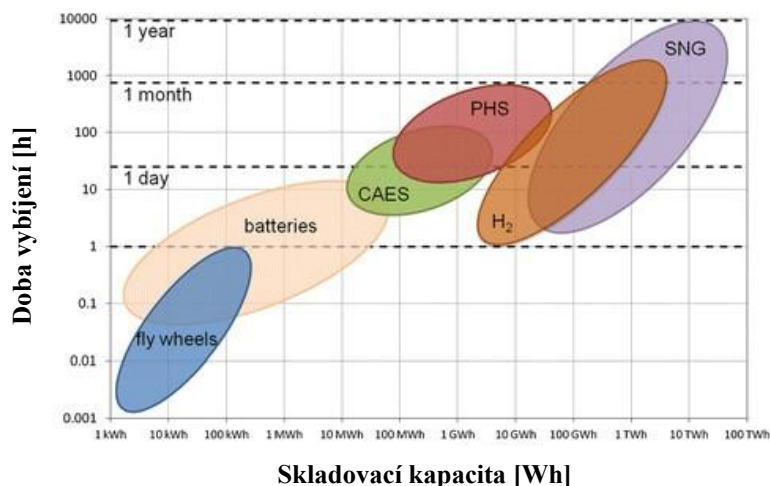
1. Úvod

V současné době se vyvíjí obrovské úsilí k nahrazení konvenčních zdrojů energie jako je například jaderná energie či fosilní paliva obnovitelnými zdroji energie (např. sluneční nebo větrná). U značné části obnovitelných zdrojů energie nastává problém, že nedokáží stabilně poskytovat elektrickou energii do sítě. Řešením může být ukládání energie do úložných systémů. Existuje několik možností, jak přebytečnou energii ukládat. [1]

Přímé skladování elektrické energie lze realizovat pomocí superkondenzátorů a supravodivého magnetického uložště (SMES). Další možností je použití přečerpávacích elektráren, kde se elektrická energie přeměňuje na potenciální energii. Dále se jedná o zásobníky stlačeného vzduchu, setrvačnický a akumulátory. Elektrickou energii lze také přeměnit na chemickou v podobě paliv jako je vodík, syntetický zemní plyn (SNG) nebo methanol. [1]

Srovnání popsaných úložných technologií s ohledem na jejich kapacitu a jejich charakteristické doby vybíjení a nabíjení je znázorněno na Obr. 1. Z obrázku je rovněž patrné, že největší skladovací kapacitu vykazují sekundární nosiče chemické energie jako je vodík a paliva na bázi uhlíku. Technologie pro skladování energie jako jsou setrvačnický a akumulátory mají ve srovnání s chemickými daleko menší kapacitu a slouží spíše ke kompenzaci krátkodobých výkyvů dodávek elektrické energie. [1]

Cílem práce je vypracovat literární rešerši metanizace oxidu uhličitého se zaměřením na jednotlivé výpočtové parametry, aparátová zapojení, reakční podmínky, metanizační katalyzátory a reaktory. Dále pak analyzovat výhody a nevýhody různých aparátových zapojení a navrhnout vlastní uspořádání metanizační linky z oxidu uhličitého. Zároveň provést tepelnou a hmotovou bilanci této metanizační linky v programu Aspen plus.

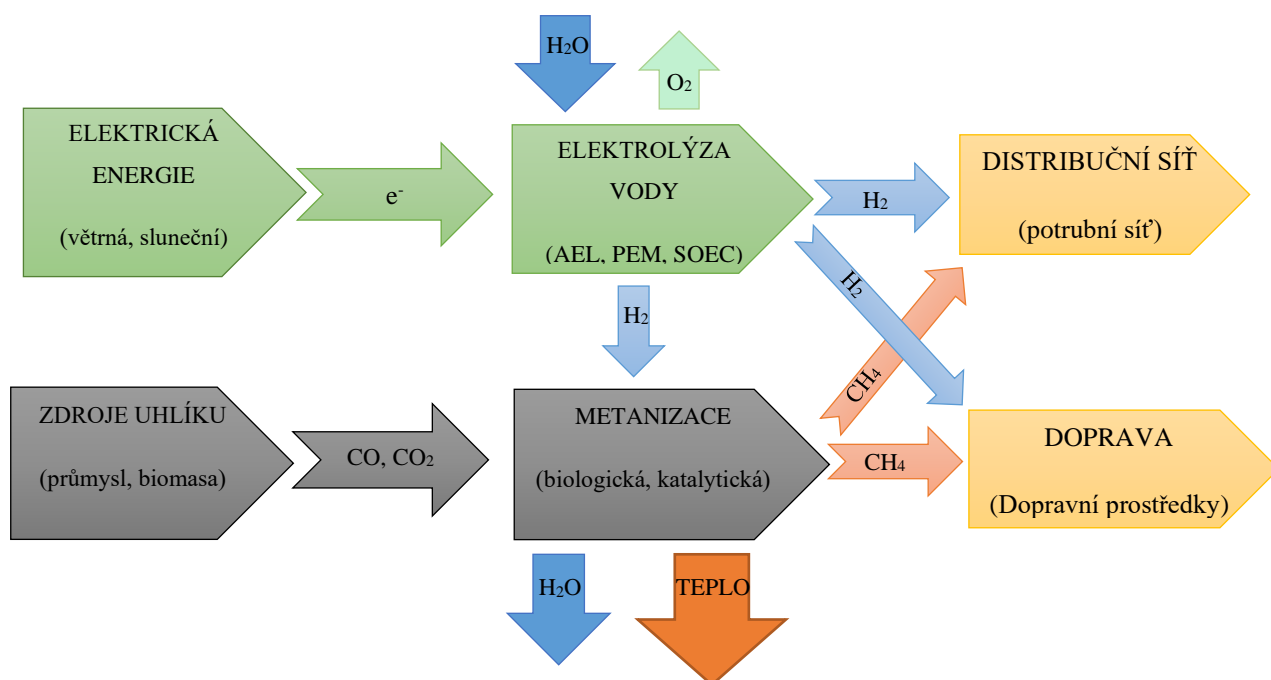


Obr. 1.: Skladovací charakteristiky energií [1]

2 Technologie Power to Gas

Technologie Power to Gas (PtG) by mohly v budoucích energetických scénářích hrát důležitou roli, protože by řešily dva zásadní problémy. Prvním je větší stabilita energetické sítě s využitím obnovitelných zdrojů energie (OZE) a druhým je výroba alternativních paliv pro další využití (Obr. 2).

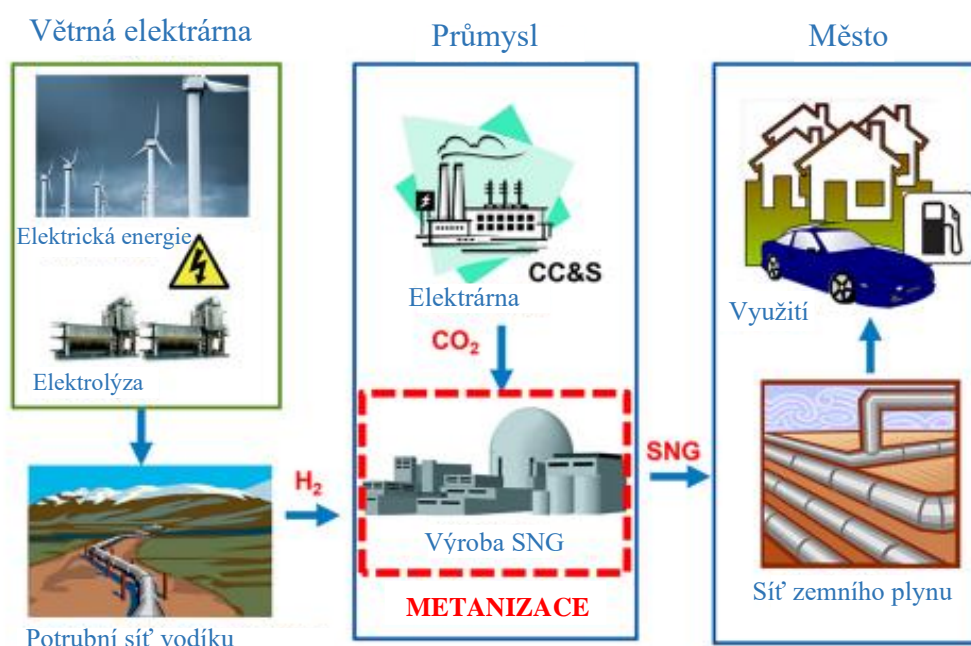
První koncept PtG je založen na výrobě vodíku elektrolýzou. Další konfigurací této technologie skladování energie je výroba metanu (Power to SNG). Tato koncepce má oproti transformaci na vodík několik výhod. V první řadě jde o skladování a přepravu vodíku. Metan (popř. zemní plyn) má ve světovém měřítku poměrně dobře zavedenou potrubní síť. Zároveň metan lze jednodušeji zkapalnět i bezpečněji skladovat. Metan řeší celosvětové energetické cíle, jak z hlediska masivního skladování energie, tak z hlediska využití emisí oxidu uhličitého (CO_2). Alternativou k SNG je výroba kapalných nosičů energie jako je methanol, dimethylether (DME) nebo výroba jiných chemikálií. [2], [3], [4]



Obr. 2.: Princip koncepce PtG [3]

2.1 Ukládání energie do SNG plynu

Cílem metanizace (Obr. 3) je produkce metanu z vodíku a oxidů uhlíku. Jedná se primárně o oxid uhelnatý a oxid uhlíčitý. Metan je zároveň významným zdrojem energie pro průmysl, energetiku a dopravu. Současné výzkumy na metanizaci se zaměřují na optimalizaci procesů vyvinutých v 70. a 80. letech, kdy během ropné krize bylo cílem vyrobit náhradní zemní plyn pomocí syntézního plynu získaný zplyňováním uhlí. V 90. letech Hashimoto a kol. [3] navrhli kombinaci elektrolýzy mořské vody a metanizace CO₂ jako možnost recyklovat skleníkový plyn a zabránit globálnímu oteplování. V roce 2009 tuto myšlenku oživil Sterner, a to opět v souvislosti se změnou klimatu a skladováním energie. [3], [5]



Obr. 3.: Koncept technologie ukládání energie do SNG [6]

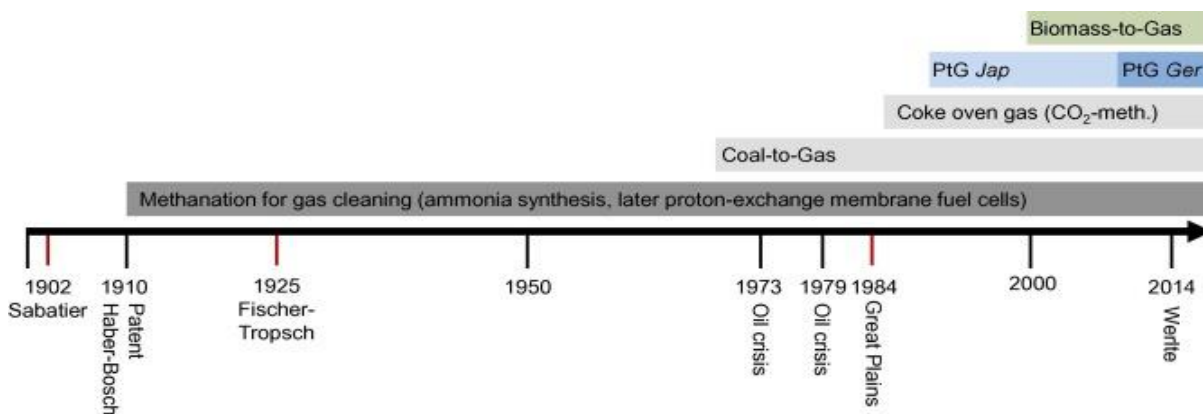
Vlastnosti SNG plynu by měly být vlastnostmi podobné zemnímu plynu distribuovaného v plynové síti. Zemní plyn má celkem čtyři základní složky a těmi jsou metan, etan, propan a butan. Největší podíl ve složení má metan a to přibližně 90 %. Zemní plyn však obsahuje kromě již zmíněných složek i jiné, mezi něž patří například oxid uhlíčitý, dusík, sirovodík či kyslík. Složení přírodního zemního plynu a parametry pro vtláčení biometanu do potrubní sítě jsou uvedeny v tabulce níže (Tab. 1). [3], [7]

Tab. 1.: Složení zemního plynu a biometanu [8]

Parametr	Hodnota	
	Přírodní zemní plyn	biometan
Metan	minimálně 85 mol. %	minimálně 95 mol. %
Obsah etanu	maximálně 7 mol. %	-
Obsah propanu	maximálně 4,0 mol. %	-
Obsah kyslíku	maximálně 0,5 mol. %	maximálně 0,5 mol. %
Obsah oxidu uhličitého	maximálně 5,0 mol. %	maximálně 5,0 mol. %
Obsah dusíku	maximálně 10 mol. %	maximálně 2,0 mol. %
Obsah vodíku	-	maximálně 0,2 mol. %
Obsah vody vyjádřený jako teplota rosného bodu vody °C	nejvýše 2 °C pod teplotou zeminy při provozním tlaku	maximálně -10 °C

2.2 Katalytická metanizace

V dnešní době je heterogenní katalytická metanizace nejběžnějším způsobem, jak dosáhnout metanizace CO_2 . Probíhá ve dvou po sobě jdoucích fázích. První z nich je elektrolytické dělení vody na kyslík (O_2) a vodík (H_2) pomocí elektřiny z obnovitelného zdroje energie. Oxid uhličitý (CO_2), který je druhým základním vstupem do procesu metanizace, lze získávat zachycením z jiných průmyslových procesů, anebo z okolního vzduchu. Poté oxid uhličitý reakcí s vodíkem převedeme na syntetický metan (CH_4). U tohoto způsobu chemické metanizace se k dosažení redukce CO_2 na CH_4 běžně používají kovové katalyzátory. V následujícím textu budou podrobně rozepsány jednotlivé kroky, parametry a zařízení pro výrobu SNG chemickou katalytickou metanizací. Důležité milníky této technologie znázorňuje obrázek níže (Obr. 4) [3], [4]



Obr. 4.: Vývoj metanizace [5]

2.3 Technologie CCU a CCS

Globální emise oxidu uhličitého CO₂ z fosilních paliv se za poslední desetiletí každoročně zvyšují o 2,7 %. Oproti tomu existuje dohoda z roku 2015 (Pařížská klimatická dohoda), která definuje mimo jiné i dlouhodobý cíl snížení emisí skleníkových plynů minimálně o 40 % ve srovnání s rokem 1990. Celosvětově se tedy zvažují různé možnosti a způsoby, které by mohly přispět ke snížení emisí skleníkových plynů. Mezi ně patří koncepty zachytávání a ukládání uhlíku (CCS – carbon capture and storage) a technologie zachycení a využití uhlíku (CCU – carbon capture and utilisation). [9], [10]

Technologie CCS zachytávají emise CO₂ a přenášejí je na vhodné místo pro dlouhodobé skladování. Tyto technologie čítají řadu překážek (technických a ekonomických). Zejména co se týče úniku skladovaného oxidu uhličitého a dále také dispozicí vhodných skladovacích prostor. Z těchto důvodů není v některých zemích přijatelnou alternativou s nakládáním skleníkových plynů [9]

Namísto technologií CCS začala v poslední době po celém světě přitahovat pozornost technologie CCU, kdy se oxid uhličitý zachytí a dále přemění na cenné produkty, které se dají energeticky nebo průmyslově využít. Další výhodou těchto technologií je i ekonomické zhodnocení. Místo uskladnění, lze produkty z přeměny oxidu uhličitého prodávat. Přestože je konverze oxidu uhličitého na různé produkty vzhledem k jeho termodynamické stabilitě energeticky náročná, má tato technologie potenciál pro zajištění dodávek chemikálií a paliv. Hnacím motorem pro technologie CCU by se mohly stát rostoucí ceny fosilních paliv anebo i fakt, že se jedná o energii získanou z obnovitelných zdrojů. [9]

Kromě výhod těchto technologií je důležité, aby změna klimatu nebyla zmírněna na úkor jiných environmentálních problémů. [9]

2.3.1 Možnosti zachytávání CO₂

Elektrárny, rafinerie ropy, bioplynové stanice, výroba amoniaku, cementárny, železárny a ocelárny jsou hlavními průmyslovými zdroji emisí oxidu uhličitého. Například elektrárny na fosilní paliva produkují více než 40 % emisí CO₂. Neexistuje však univerzální zařízení kvůli rozmanitosti průmyslových procesů, které by zachytávalo CO₂. Lze však zachytávání CO₂ klasifikovat do tří skupin. První skupinou je zachycení po konverzi, kdy je CO₂ separován z proudů odpadních plynů po přeměně zdroje uhlíku (například spalováním fosilních paliv). Druhou skupinou je zachycení před konverzí, zde se jedná o separaci generovaného CO₂ jako nežádoucího vedlejšího produktu v procesu výroby (například výroba čpavku) a poslední skupinou je spalováním kyslíkem (například výroba cementu a ocelárny). [9]

2.4 Elektrolýza vody a Elektrolyzéry

Druhou důležitou složkou pro výrobu syntetického zemního plynu je vodík. Vodík je získáván elektrolýzou vody. Technologii výroby vodíku můžeme rozdělit na tři velké skupiny. Konkrétně jsou to alkalické elektrolytické články (AEC), protonově vodivé membránové elektrolytické články (PEM) a elektrolytické články na bázi pevných oxidů (SOEC). O jednotlivých typech elektrolýzy a elektrolýze bude stručně pojednáno v následující kapitole. [4]

2.4.1 Alkalické elektrolyzéry AEC

Alkalická elektrolýza je komerčně dostupnou technologií výroby vodíku. Elektrolýza probíhá při nižších teplotách přibližně 30-80 °C. Jako elektrolyt je používán vodný roztok 20-30 % KOH/NaOH. Vyznačují se poměrně nízkými investičními náklady. Nevýhodou této elektrolýzy je nižší proudová hustota. Provozní tlak mohou mít tyto elektrolyzéry nižší, avšak jsou schopny dosáhnout i stejného výstupního tlaku jako PEM elektrolyzéry (0,005 - 3 MPa). Účinnost alkalických elektrolyzérů mají hodnotu okolo 60 % [4], [11], [12]

2.4.2 Membránové elektrolyzéry PEM

První elektrolýza vody pomocí polymerní membrány (PEM) byla popsána na počátku padesátých let minulého století a později v roce 1966 společnost General Electric vyvinula první PEM elektrolyzér tak, aby byly překonány nevýhody alkalické elektrolýzy. Princip membránové elektrolýzy je obdobný PEM palivových článků. Při PEM elektrolýze se voda elektrochemicky štěpí na vodík a kyslík na příslušně elektrodě (vodík na katodě a kyslík na anodě). Na anodě dochází k dělení molekuly vody na kyslík (O₂), protony (H⁺) a elektrony (e⁻). Protony následně prochází protonově vodivou membránou na katodu. Elektrony vystupují z anody vnějším napájecím obvodem. Elektrony a protony se spolu opět na katodě spojí a vytvoří vodík H₂. Výhody této technologie jsou velká proudová hustota, vysoká účinnost, kompaktní konstrukce. Elektrolyzéry pracují při teplotách 50-80 °C a tlacích do 3 MPa. Jejich účinnost se pohybuje v rozmezí 70 %. [11], [12], [13]

2.4.3 Elektrolyzéry s pevnými oxidy SOEC

Elektrolýza s pevnými oxidy byla poprvé zavedena Donitzem a Erdlem v 80. letech 20. století. Tato technologie pracuje při vysokých tlacích a vysokých teplotách 500-800 °C a využívá vodu ve formě páry (jedná se o vysokoteplotní elektrolýzu). Při výrobě vodíku využívá pro přenos náboje pevný elektrolyt. Nejčastěji se jedná o oxid zirkoničitý (ZrO₂) obsahující ještě oxid ytřitý (Y₂O₃). Tato technologie elektrolýzy dosahuje vysoké účinnosti až 90 %. [11], [13]

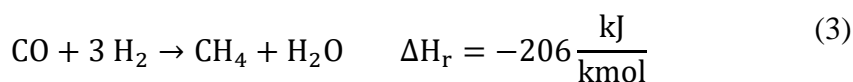
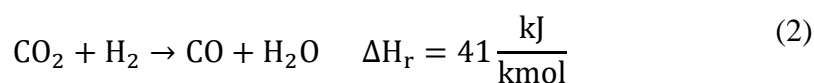
3 Termodynamika metanizace oxidu uhličitého

V této kapitole budou rozebrány jednotlivé termodynamické veličiny a reakční podmínky ovlivňující průběh metanizace oxidu uhličitého.

V procesu metanizace hraje hlavní roli exotermická katalytická reakce známá rovněž i pod názvem Sabatierova reakce (rov. 1). Tato reakce je však doprovázena dalšími reakcemi, které jsou popsány v dalším odstavci. Sabatierova reakce probíhá obvykle v teplotním rozsahu od 200 °C do 600 °C v závislosti na použitém katalyzátoru. [1], [3]



Metanizace CO₂ může probíhat přímo, jak je popsáno výše (rov. 1) nebo nepřímo přes oxid uhelnatý. Tento nepřímý způsob probíhá ve dvou fázích. V prvním kroku se oxid uhličitý a vodík přemění na oxid uhelnatý a vodu (rov. 2). Jedná se o endotermickou reakci tzv. RWGS (Reverse Water Gas Shift) reakci. Ve druhém kroku dochází ke vzniku metanu z oxidu uhelnatého vzniklého právě při RWGS reakci a vodíku (rov 3). Během procesu obvykle dochází ke všem 3 reakcím zároveň. [1], [3], [5]

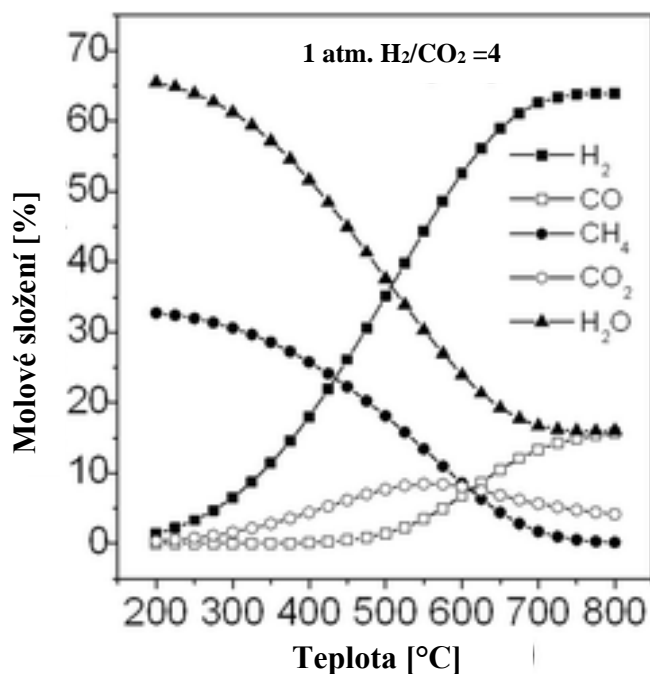


Za určitých podmínek procesu může dojít ke srážení uhlíku tzv. Boudouardova reakce (rov. 4) Tato reakce je nežádoucí. [3]



3.1 Vliv teploty na metanizační reakci

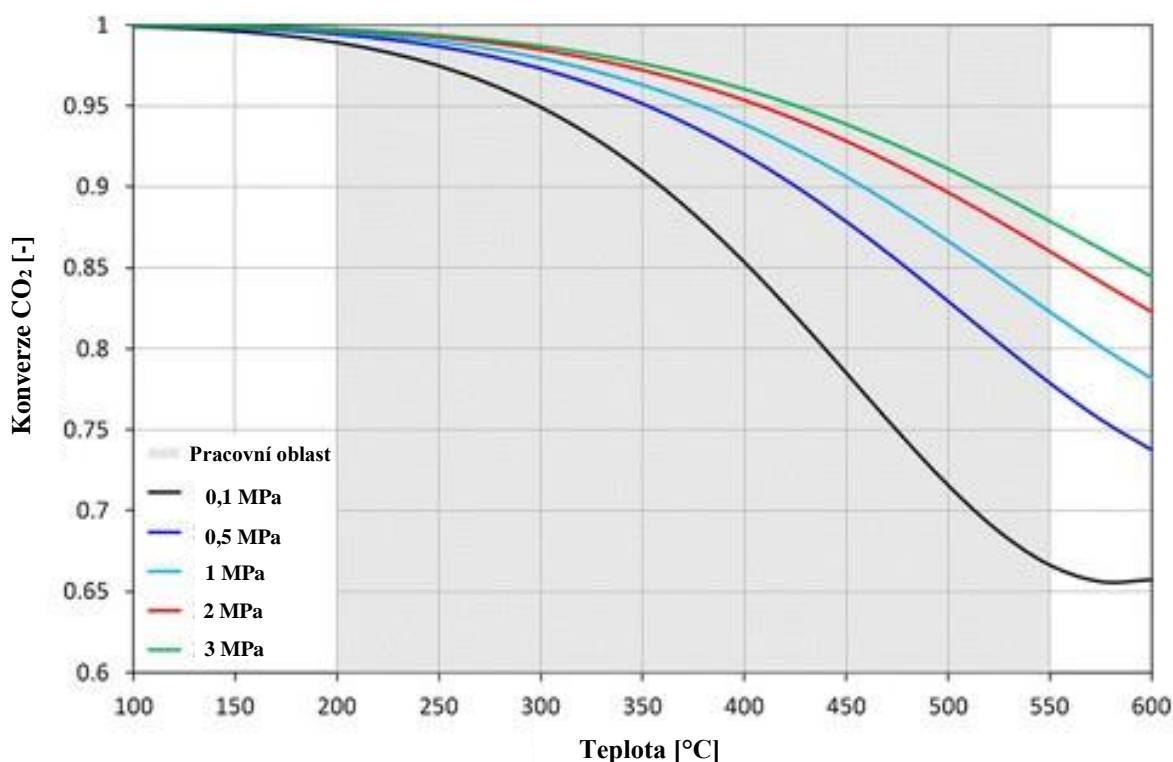
Teplota má podobně jako tlak (viz kapitola 3.2) zásadní vliv na průběh reakce (konverzi a rychlost reakce). Jelikož metanizační reakce je exotermická reakce, dochází se zvyšující se teplotou k poklesu konverze. Jak je patrné z obrázku (Obr. 5), při nižších teplotách (200 - 250 °C) se dosahuje největšího molárního podílu metanu CH₄ ve výstupní směsi (tím i výtěžku metanu CH₄). S rostoucí teplotou tento podíl klesá. Zvýšením teploty nad hodnotu okolo 500 °C se začínají uplatňovat RWGS reakce (rov. 2.), a tím se zvyšuje molární podíl oxidu uhelnatého, nezreagovaného oxidu uhličitého a vodíku ve výstupní směsi. [14]



Obr. 5.: Vliv teploty na molární složení SNG plynu [14]

3.2 Vliv tlaku na metanizační reakci

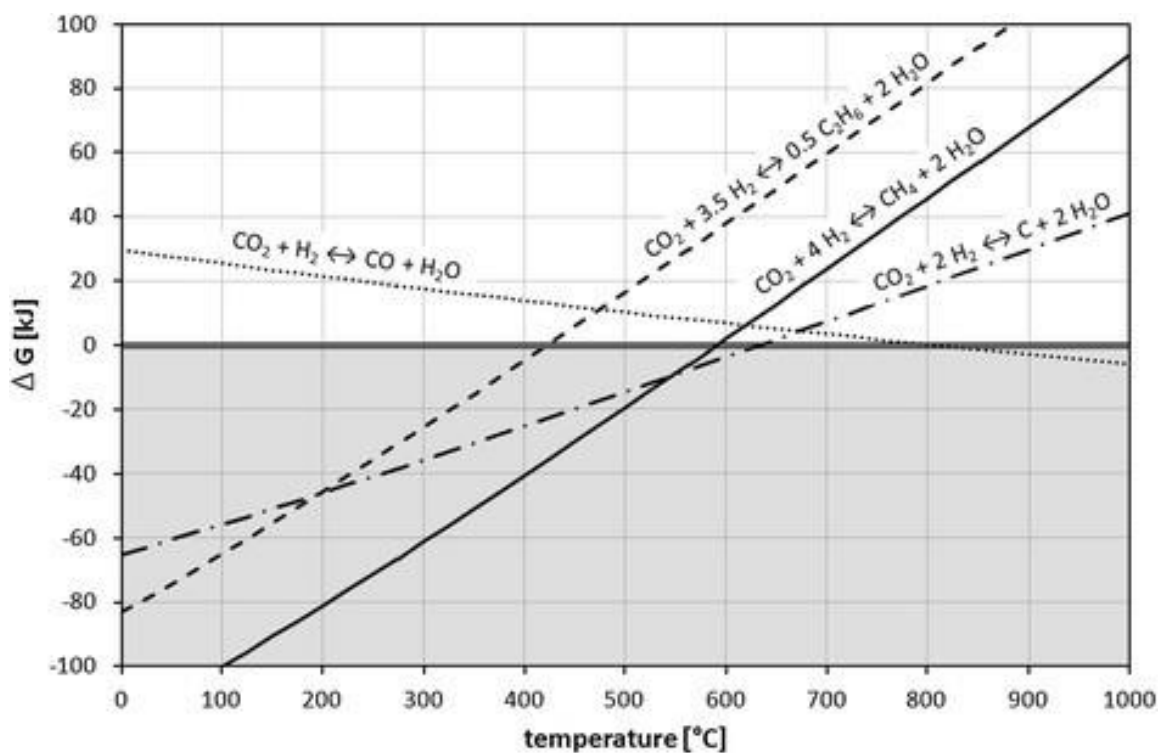
Kromě vlivu teploty (kapitola 3.1) na průběh reakce je potřeba také vzít v úvahu vliv tlaku. Obrázek (Obr. 6) ukazuje konverzi oxidu uhličitého v závislosti na teplotě a tlaku. Je zřejmé, že konverze se zvyšuje s rostoucím tlakem a klesající teplotou. Například při teplotě 400 °C a tlaku 0,1 MPa dosáhneme konverze oxidu uhličitého 85 %, následným zvýšením tlaku na hodnotu 3 MPa získáme konverzi přibližně 96 %. Při zvyšování tlaku musíme brát ohled na provozní náklady, které nám rovněž porostou. [1], [14]



Obr. 6.: Vliv tlaku na konverzi oxidu uhličitého [1]

3.3 Gibbsova volná entalpie a rovnovážná konstanta

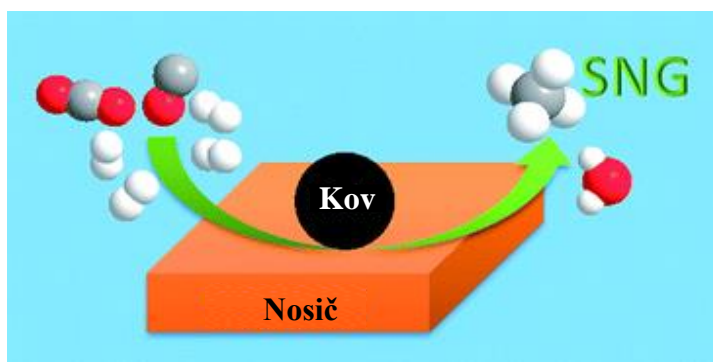
Vhodným kritériem pro odhad, který z produktů lze očekávat při určité procesní teplotě je Gibbsova volná entalpie ΔG (Obr. 7). Reakce je v rovnováze, pokud je změna Gibbsovy volné entalpie rovna nule (tzn. $\Delta G=0$). Pokud je tato volná entalpie menší než nula, rovnováha se posune směrem k produktům. V opačném případě, je-li Gibbsova entalpie větší než nula rovnováha se posune směrem k reaktantům. Z grafu je patrné, že tvorba metanu je upřednostňována přibližně do teploty 600 °C. [1]



Obr. 7.: Gibbsova volná entalpie reakcí procesu metanizace [1]

4 Metanizační katalyzátory

Při volení vhodných provozních parametrů je také důležité a nutné dbát ohled na výběr metanizačního katalyzátoru (Obr. 8). V ideálním případě by katalyzátor měl vykazovat vysokou aktivitu při nízkých teplotách (200-300 °C) a vysokou stabilitu při vysokých teplotách (600-700 °C). Metanizační katalyzátory jsou obvykle složeny z aktivních kovových částic rozptýlených na nosičích oxidů kovů. Už Sabatier a Senderens zjistili, že nikl je vhodným kovem pro katalyzátor pro metanizační reakci. Další výzkumy ukázaly, že nejen nikl je vyhovujícím aktivním kovem pro metanizační reakci. Některé používané metanizační katalyzátory jsou uvedeny v tabulce (Tab. 2) na konci kapitoly. Pod písmenem S v tabulce (Tab. 2) se rozumí selektivita katalyzátoru. Jedná se o míru, s jakou katalyzátor poskytuje žádoucí či nežádoucí produkty. V následující kapitole budou popsány jednotlivé kovové katalyzátory a jejich nosiče, které jsou používány pro metanizaci. [5], [15], [16], [17]



Obr. 8.: Princip funkce a konstrukce katalyzátoru [16]

4.1 Aktivní kov katalyzátorů

Pro metanizaci bylo provedeno mnoho různých testů s odlišným typem kovového katalyzátoru. Tento výzkum ukázal, že hlavně kovy skupiny 8-10 v periodické soustavě prvků umožňují katalytickou metanizaci oxidu uhličitého. Mills a Steffegen stanovili pořadí kovů, které jsou vhodné pro metanizační katalyzátory podle jejich aktivity a selektivity. [5]

Aktivita: Ru > Fe > Ni > Co > Mo ; Selektivita: Ni > Co > Fe > Ru

6	7	8	9	10	11
24 Cr Chromium	25 Mn Manganese	26 Fe Iron	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Copper
42 Mo Molybdenum	43 Tc Technetium	44 Ru Ruthenium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Silver
74 W Tungsten	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platinum	79 Au Gold

Obr. 9.: Výňatek z periodické soustavy prvků s kovy vhodnými pro metanizaci [5]

4.1.1 Nikl

Nikl je podle pořadí definovaného Millsem a Steffgenem nejselektivnější metanizačním kovovým katalyzátorem. Jeho další výhodou je i relativně nízká cena i poměrně vysoká aktivita. Z toho důvodu je nikl nejčastěji používaným aktivním kovem pro komerční aplikace. Ovšem existují i určité problémy při použití niklových katalyzátorů. Mezi ně patří zejména depozice uhlíku, slinování, tvorba $\text{Ni}(\text{CO})_4$ a otrava sírou během výroby SNG plynu. O jednotlivých problémech a nežádoucích procesech na katalyzátorech bude pojednáno dále v kapitole 4.3. [5], [16]

4.1.2 Kobalt a železo

Kobaltové katalyzátory vykazují metanizační aktivitu podobnou niklovým katalyzátorům. Nevýhodou kobaltu v porovnání s niklem je však jeho vyšší cena a tím i vyšší investiční náklady, proto kobaltové katalyzátory nejsou tak široce využívány.

Železné katalyzátory mají vysokou reaktivitu, ale velmi nízkou aktivitu a selektivitu vůči metanu. Avšak v kombinaci s niklem ve formě bimetalu Ni-Fe nebo slitiny vykazuje vysokou aktivitu pro metanizační reakce, a dokonce i překonal čistě niklové katalyzátory. V komerčním měřítku však tyto katalyzátory velké zastoupení nemají, využívají se spíše při syntéze amoniaku nebo Fischer-Tropschově syntéze. [5], [16]

4.1.3 Ruthenium

Rutheniové katalyzátory jsou velmi aktivní pro metanizaci a mají i vysokou aktivitu i při nízkých teplotách. Výhodou těchto katalyzátorů oproti niklovým je i dobrá odolnost proti oxidační atmosféře. Nevýhodou je však jejich vysoká cena. [5], [15], [16]

4.1.4 Ostatní aktivní kovy

Pro metanizaci oxidů uhlíku byly zkoumány také jiné vzácné kovy, jako je například rhodium, palladium, platina nebo molybden. Molybden ve srovnání s rutheniem, železem, kobaltem a niklem má nízkou metanizační aktivitu. Další nevýhodou molybdenu je i vyšší selektivita vůči vyšším uhlovodíkům než například nikl. Tato skutečnost negativně ovlivňuje výtěžek reakce. [16]

4.2 Nosiče a promotory katalyzátorů

Důležitou součástí vhodné volby konstrukce katalyzátoru, která ovlivňuje aktivitu katalyzátoru, není jenom výběr aktivního kovu, ale také správný výběr nosného materiálu tzv. nosiče, promotoru a podmínek přípravy. Běžnými nosiči pro metanizační katalyzátory jsou oxidy kovů. Mezi ně patří např. Al_2O_3 (oxidy hliníku), SiO_2 (oxid křemičitý), TiO_2 , ZrO_2 nebo CeO_2 . [15], [16]

Oxid hlinitý (Al_2O_3) zejména jeho γ -modifikace je výborným nosným materiálem pro aktivní kovy využívaný v mnoha průmyslových procesech. Nejčastěji je používán ve spojitosti s niklovými katalyzátory Ni/ Al_2O_3 . [16]

4.3 Deaktivace katalyzátoru

Jako v každé katalytické reakci (např. pevná látka-plyn) může dojít v průběhu metanizace k deaktivacím procesům katalyzátoru. Deaktivací procesy lze rozdělit na čtyři základní kategorie: Slinování, zanášení (fouling), otrava a mechanické namáhání (otěr a tepelné namáhání). [15]

4.3.1 Slinování

Slinování je ztráta aktivního povrchu katalyzátoru v důsledku vystavení vysokým teplotám. Slinování se vyskytuje zejména u katalyzátorů s pevným ložem. [15]

4.3.2 Zanášení

Zanášení (fouling) znamená, že aktivní povrch katalyzátoru je zanášen jinou pevnou látkou, a to hlavně pevným uhlíkem. Tento druh deaktivace probíhá hlavně při vysokých teplotách a jedná se o Boudouardovu reakci (rov. 4). Odstranění uhlíku z povrchu katalyzátoru lze provést vhodným spalovacím procesem. [5], [15]

4.3.3 Otrava

Otrava je nevratné usazení látky na aktivním místě katalyzátoru. Látka se nevratně adsorbuje do aktivního místa. V takovém to případě je nutné chemické ošetření povrchu katalyzátoru nebo výměna katalyzátoru. Nejčastějším jedem pro katalyzátory bývají sloučeniny síry. Ušlechtilé i neušlechtilé kovy ztrácejí svoji aktivitu již při malých koncentracích síry. Je tedy nutné, aby byly sloučeniny síry z oxidu uhličitého odstraněny. [15]

4.3.4 Mechanické namáhání

Deaktivace katalyzátoru mechanickým namáháním může probíhat dvěma způsoby: otěrem a tepelným napětím (degradací). První způsob (otěr) můžeme pozorovat hlavně v reaktorech s fluidním ložem, kdy se částice katalyzátoru sráží navzájem nebo se stěnou reaktoru, a tím ztrácejí aktivní povrch. Tepelné poškození je způsobeno teplotními výkyvy (např. spuštění nebo odstavení reaktoru). Čím větší je teplotní gradient, tím více je katalyzátor poškozen. [5], [15]

Tab. 2.: Některé typy katalyzátorů používané pro metanizaci [16]

Katalyzátor	Obsah aktivního kovu hm. %	Katalytický výkon			
		P [MPa]	T [°C]	X _{CO2} [%]	S _{CH4} [%]
Ni-Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	10	3,0	300	70	-
Ni-TiO ₂	15	0,1	218	50	99
Ru-TiO ₂	0,8	0,1	180	100	100
Ni-CeO ₂	10	0,1	300	90	100
Ni/H-Al ₂ O ₃	20	0,1	234	50	-
Ni-Ru/γ-Al ₂ O ₃	Ni: 10; Ru: 0,1	0,1	350	70	-
Ru-CeO ₂ /Al ₂ O ₃	2	0,1	300	60	99
Ni/MC γ-Al ₂ O ₃	20	0,1	300	74	100

Pozn.: H-Al₂O₃ = hierarchická květinová matrice Al₂O₃ , MC γ-Al₂O₃ = meziporézní nanokrystalický γ-Al₂O₃.

5 Metanizační reaktory

Vzhledem k vysoce exotermní povaze metanizační reakce je důležité, aby konstrukce reaktoru umožňovala odvod tepla z reaktoru. Obecně lze pro proces metanizace použít dva typy reaktorů. Reaktory s pevným ložem nebo reaktory s fluidním ložem. Bez ohledu na zvolený typ reaktoru musí být z reaktoru kontinuálně odváděné generované teplo reakcí. Účinným způsobem, jak snížit teplotu v reaktoru je recirkulace výstupního plynu. Podstata recirkulace je, že nástřik do reaktoru (vstupní plyn) je míchán s ochlazeným výstupním plynem. Ochlazení produkovaného plynu však způsobuje nežádoucí energetické ztráty. Alternativním řešením je izotermický provoz reaktoru. V tomto případě je v reaktoru integrován výměník tepla, který zajišťuje přenos reakčního tepla na chladicí médium. [1]

5.1 Reaktory s pevným ložem

Reaktory s pevným ložem bez vnějšího nebo integrovaného chlazení obvykle vykazují téměř adiabatický teplotní profil (adiabatické chování) s jasným horkým bodem uvnitř lože a vysokými výstupními teplotami z reaktoru. Jelikož metanizační katalyzátory nevydrží teploty nad 700 °C, je vhodná recirkulace plynu nebo přidání páry. Vzhledem k silné exotermické povaze metanizační reakce a omezenému radiálnímu nebo axiálnímu přenosu tepla v reaktoru s pevným ložem je obtížné provozovat jediný reaktor s pevným ložem za izotermických podmínek. Pro dobrou regulaci reakční teploty v reaktoru s pevným ložem musí být zapojeny do série dva adiabatické reaktory. Regulace teploty může být realizována pomocí recirkulace výstupního proudu plynu z reaktoru. [1], [5]

5.2 Reaktory s fluidním ložem

Jedná se zpravidla o izotermické reaktory. Proces probíhá při teplotě, která zajišťuje dostatečnou konverzi CO nebo CO₂. To vede k jednoduchému nastavení procesu a jednoduchému reaktoru. Kromě toho je tepelná zátěž katalyzátoru nízká. Přenos tepla a hmoty je větší než u reaktorů s pevným ložem. Další výhodou je možnost snadného přidávání a recyklace katalyzátoru kontinuálně během provozu. Nevýhodou izotermického reaktoru jsou omezené reakční rychlosti. Další nevýhodou reaktorů s fluidním ložem je významná spotřeba katalyzátoru v důsledku opotřebení. [1], [5]

6 Technologie procesu metanizace

Původní a hlavní aplikací metanizace (konkrétně z oxidu uhelnatého CO) je odstranění CO ze syntézního plynu např. při výrobě amoniaku. Později však, a to zejména v 70. letech během ropné krize získala metanizace pozornost i pro výrobu syntetického zemního plynu ze zplyňování uhlí. V této době bylo vyvinuto několik konceptů právě pro výrobu SNG a dnešní výzkumy a pilotní projekty čerpají právě z těchto poznatků a technologií. [5]

Vývoj procesu metanizace z oxidu uhličitého se v zásadě opírá o vývoj metanizace z oxidu uhelnatého a tyto studie byly provedeny již v 80. letech. Zaměřily se především na využití plynu z oceláren, koksáren. Problémem však byla čistota a čištění plynu (zejména obsah síry), která má nepříznivý vliv na katalyzátor (viz. kapitola 6). Z tohoto důvodu se do komerčního měřítka dostalo jen několik málo konceptů. [5]

V dnešní době se tyto myšlenky o využití oxidu uhelnatého a uhličitého znovu dostávají do povědomí, a to zejména právě kvůli snižování emisních plynů vypouštěných do ovzduší a využití obnovitelných zdrojů energie.

6.1 Starší koncepty

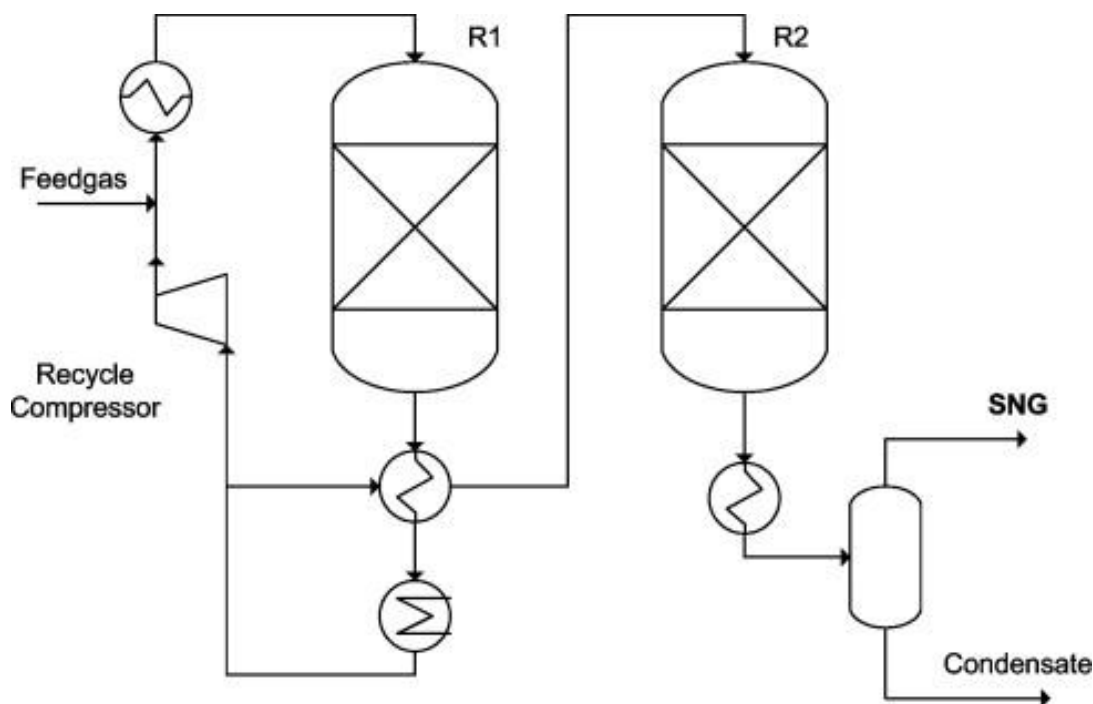
Následující kapitola bude věnována přehledu různých konceptů technologie produkce SNG. Především se jedná o starší projekty (od konceptů vyvinutých v 70. letech), ze kterých dnešní výzkumy čerpají a rozvíjejí tyto myšlenky dál. Přehled některých projektů provedených v minulosti je uveden v tabulce (Tab. 3). Podrobný popis technologií je uveden v následujících kapitolách

Tab. 3.: Přehled technologií metanizace provedených v minulosti [1]

Projekt/společnost	Typ reaktoru	Počet fází	Provozní parametry	
			Tlak [MPa]	Teplota [°C]
Lurg, Sasol/Lurgi GmbH	Pevné lože	2	1,8	~ 450
TREMP/Haldor Topsoe	Pevné lože	3	3,0	300-700
Hicom/British Gas Corp.	Pevné lože	4	2,5-7,0	230-640
Linde/Linde AG	Pevné lože	2	-	-
RMP	Pevné lože	4-6	0,1-7,0	315-780
ICI, Koppers	Pevné lože	3	-	400-700
Bi-Gas	Fluidní lože	1	8,6	430-530
Comflux/Thysengas GmbH	Fluidní lože	1	2,0-6,0	400-500

6.1.1 Lurgi technologie

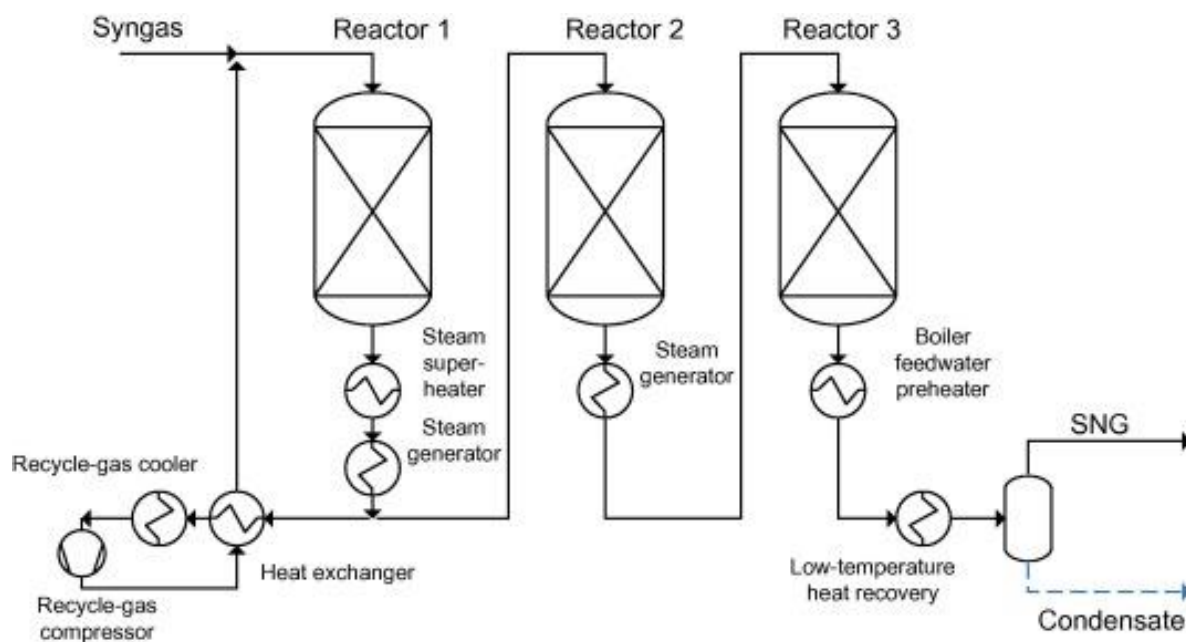
V 70. letech společnost Lurgi vyvinula metanizační proces (Obr. 10) založený na dvou adiabatických reaktorech s pevným ložem se středním chlazením a recirkulací plynu. Jeden pilotní závod navrhla a postavila společnost Lurgi a SASOL v Sasolburgu (Jižní Afrika) a další pilotní závod postavila společnost Lurgi a El Paso Natural Gas Corporation ve Schwechatu (Rakousko). Pilotní závody byly provozovány 1,5 roku se dvěma různými katalyzátory. Nejprve s 20 % hm. Ni / Al₂O₃ a druhý se speciálním katalyzátorem s vysokým obsahem vyvinutý společností BASF. Pokus s prvním katalyzátorem ukázal rychlou deaktivaci katalyzátoru. [5]



Obr. 10.: Procesní schéma Lurgi [18]

6.1.2 Proces TREMP

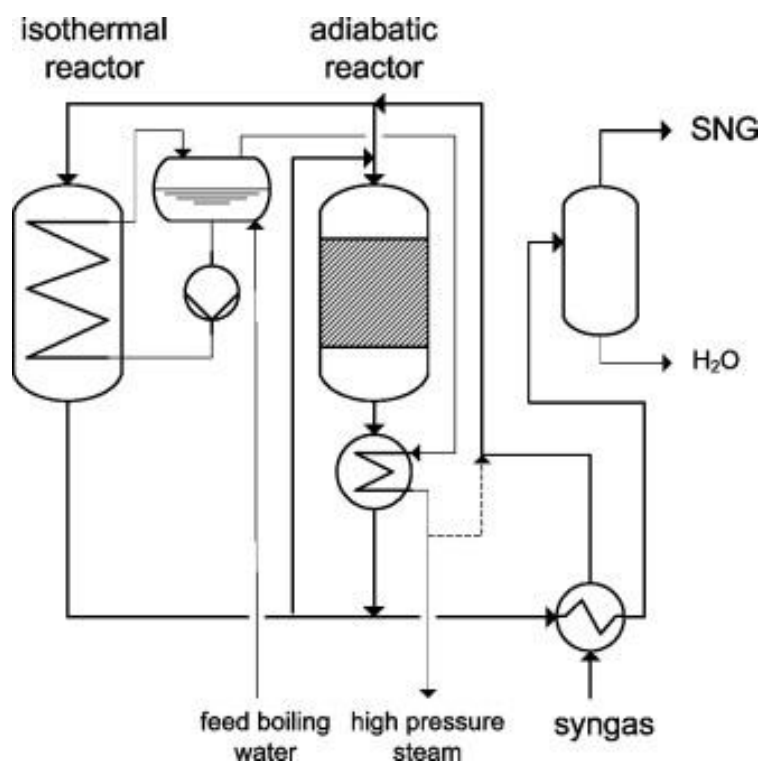
Proces TREMP (Topsøe Recycle Energy-Efficient Methanation) je další komerčně dostupný metanizační proces obdobný Lurgiho technologii vyvinutý dánskou společností Haldor – Topsøe (Obr. 11). Projekt byl poprvé spuštěn v roce 1978 (projekt EVA I & ADAM I) a skládá se ze tří adiabatických reaktorů s pevným ložem včetně recirkulace plynu a zaměřuje se především na vysokoteplotní metanizaci. Teplota v reaktorech se pohybuje od 250 °C až do 700 °C a tlakem dosahující i 3 MPa. Regulace teploty probíhá ochlazením výstupního plynu a následnou recirkulací zpět do nástřiku. Kromě konceptů reaktoru se tato technologie zaměřuje na konstrukci katalyzátoru pro vysokoteplotní metanizaci. Nedávno byla tato technologie uvedena do provozu v továrně GoBiGas ve švédském Göteborgu. Součástí této technologie a projektu byla i jednotka EVA I, která se zaměřovala na parní reformování metanu. [5], [18]



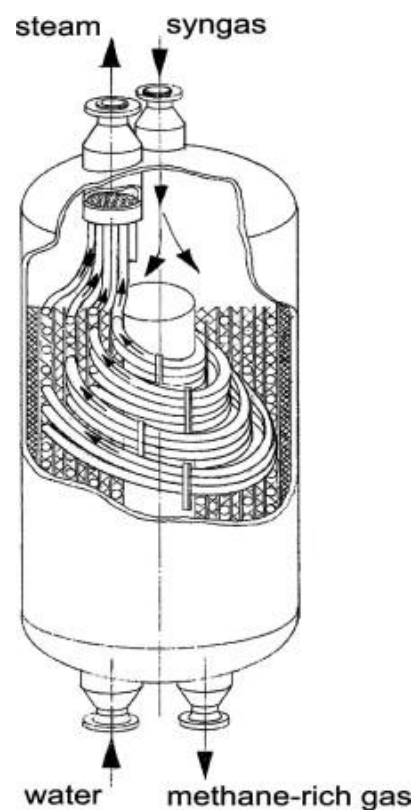
Obr. 11.: Schéma procesu TREMP [5]

6.1.3 Technologie Linde

Společnost Linde vyvinula metanizační proces s dvěma reaktory (Obr. 12). První izotermický reaktor s pevným ložem a nepřímou výměnou tepla pomocí vestavěného svazku trubek (Obr. 13). Svazky trubek výměníku jsou integrovány do lože katalyzátoru. Tato konstrukce se zdá však složitá z hlediska vedení trubkového výměníku v pevném loži katalyzátoru (zajištění rovnoměrného rozmístění katalyzátoru). Syntetický zemní plyn měl být produkován ze syntézního plynu, který byl získán zplyňováním uhlí. Reaktor měl díky integrovanému výměníku a exotermické reakci produkovat páru, a tím mělo dojít k zajištění izotermických podmínek. Část této páry měla být přidána do syntézního plynu, aby se minimalizovalo riziko usazování uhlíku. Vstupní směs je rozdělena do adiabatického a izotermického reaktoru. Výstupní směs z izotermického reaktoru je pak dále dělena na dva proudy. Část této směsi je vedena jako nástřík do adiabatického reaktoru. Zbylá část je smíchána s výstupní směsí z adiabatického reaktoru. Na závěr tato výstupní směs předeheře vstupní směs. Zároveň tím dojde k ochlazení výstupní směsi a následné separaci z kondenzování vody získané z reakce. Nejsou však známy žádné informace o tom, že by tato technologie byla využita pro výrobu syntetického zemního plynu, ale využívá se při výrobě metanolu ze syntézního plynu. [5], [18]



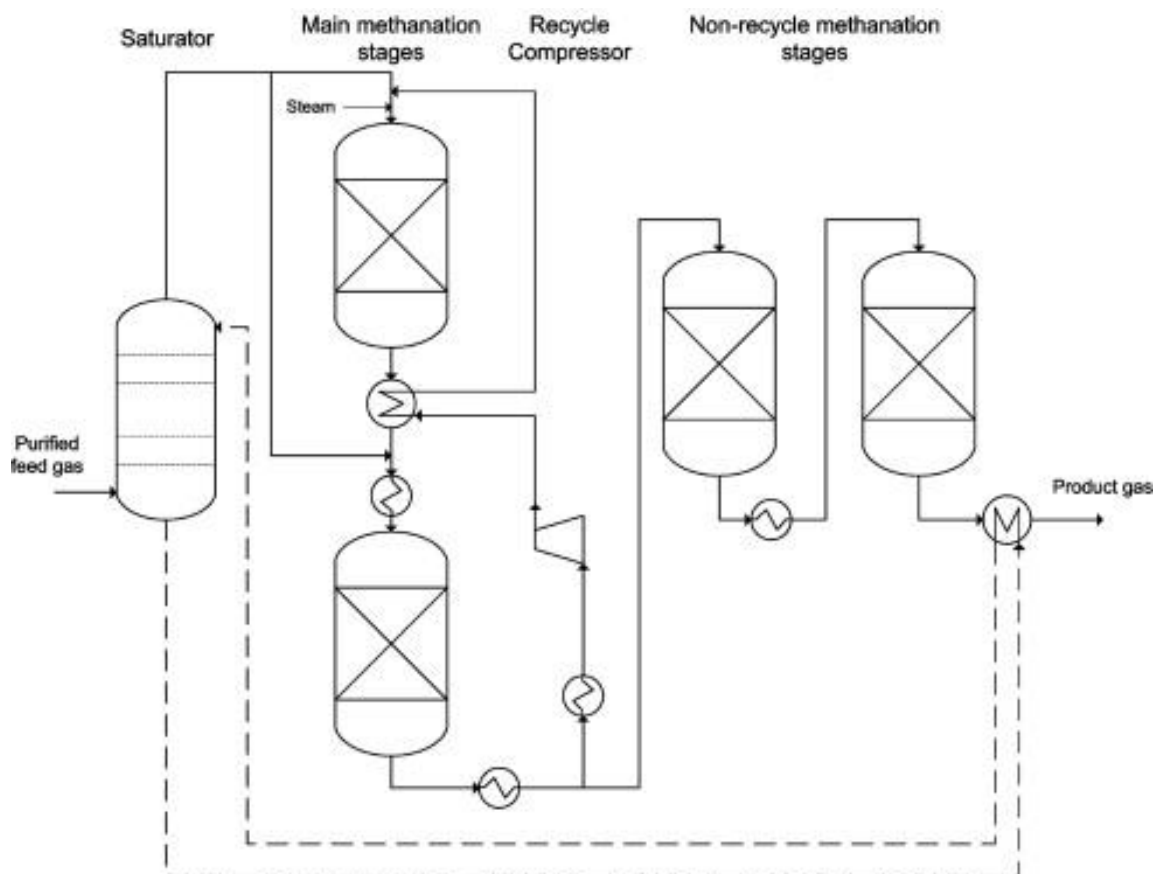
Obr. 12.: Procesní schéma technologie Linde [18]



Obr. 13.: Koncept izotermického reaktoru Linde [18]

6.1.4 Proces HICOM

Britská společnost BTG a Conoco vyvinula v sedmdesátých letech proces (Obr. 14) se třemi adiabatickými reaktory s pevným ložem, chlazením plynu mezi jednotlivými stupni metanizace (mezi jednotlivými reaktory) a recirkulací plynu, tím je řízena teplota v reaktorech. Do syntézního plynu je přidávána pára, aby se zamezilo tvorbě a usazování uhlíku na katalyzátoru. [18]

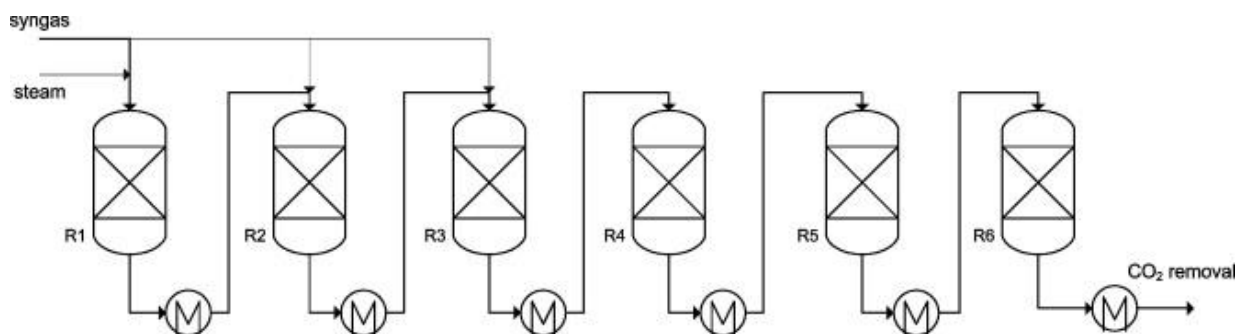


Obr. 14.: Schéma procesu HICOM [18]

6.1.5 Ralph M. Parsons (RMP)

Společnost Ralph M. Parsons (USA) navrhla koncept vysokoteplotní metanizace bez recirkulace plynu se 4-6 adiabatickými reaktory s pevným ložem řazenými v sérii (Obr. 15). Regulace teploty exotermické reakce měla probíhat pomocí chladičů umístěných mezi jednotlivými stupni a postupným přiváděním plynu do reaktoru. Syntézní plyn mohl být přidáván v různých poměrech do prvních čtyř reaktorů. V prvním stupni vstupuje třetina syntézního plyn do prvního reaktoru společně s párou. Výstupní plyn z prvního reaktoru je ochlazen a poté smíchan s další třetinou syntézního plynu a vstupuje do druhého reaktoru.

Poslední třetina je přidána před třetím reaktorem. Vstup do čtvrtého až šestého reaktoru je regulován teplotou. V prvním reaktoru se přemění oxid uhelnatý na oxid uhličitý podle RWGS reakce (rov. 2). Voda a oxid uhličitý se odstraní z produkčního plynu ze šestého reaktoru a přivádí se do závěrečného stupně suché metanizace. Nicméně, tato technologie nebyla nikdy využita pro komerční účely. [5], [18]



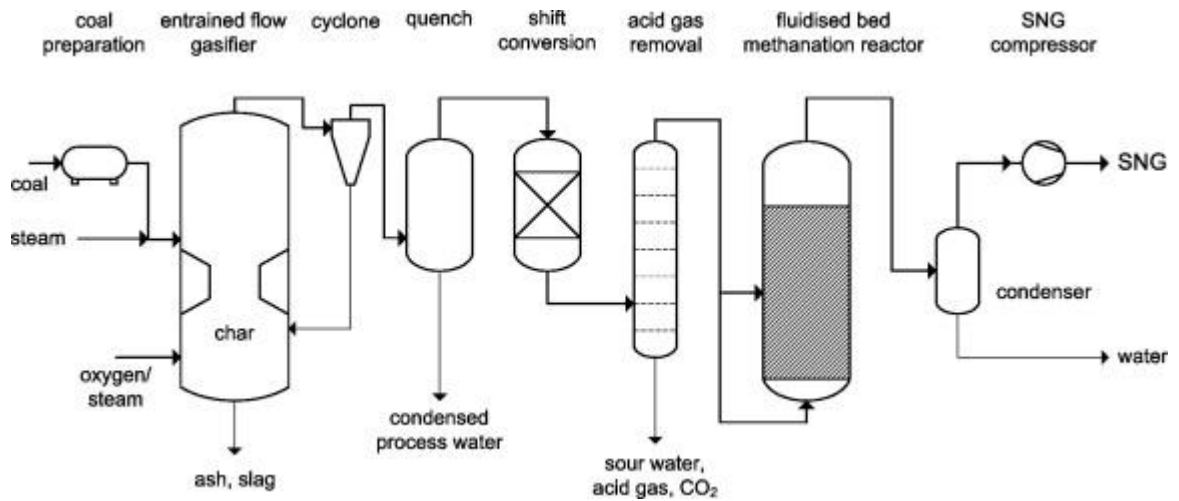
Obr. 15.: Schéma procesu RMP [18]

6.1.6 Proces ICI/Koppers

Podobně jako v případě RMP vyvinula britská společnost ICI technologii a katalyzátor pro vysokoteplotní proces metanizace. Cílem bylo vyrábět syntetický zemní plyn ze zplyňování uhlí. Technologie se skládala ze tří adiabatických reaktorů s pevným ložem v sérii. Plyn byl mezi jednotlivými stupni ochlazován. Vstupní teplota do prvního metanizačního reaktoru byla nastavena na 400 °C a do vstupního plynu bylo přidáváno takové množství páry, aby nebyla překročena teplota 750 °C. [18]

6.1.7 Projekt Bi-Gas

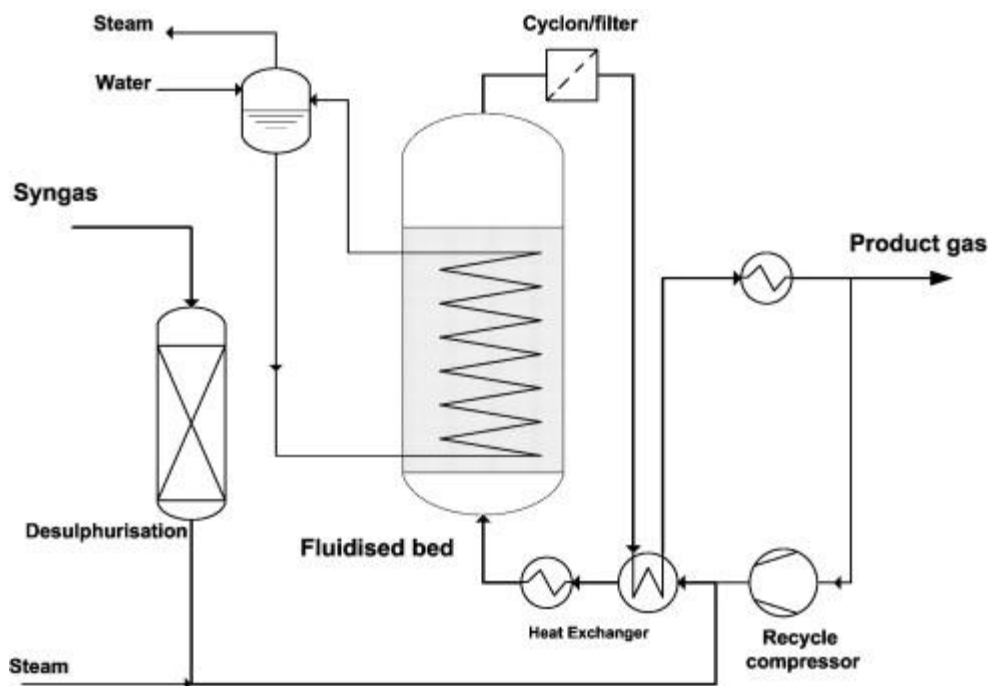
Tento projekt byl zahájen v roce 1963 společností Bituminous Coal Research Inc. (USA) s cílem vyrábět syntetický zemní plyn z uhlí (Obr. 16). Uhlí bylo zplyněno v unášivém zplyňovacím zařízení a tento syntézní plyn (zbavený sloučenin síry) dále putoval do fluidního reaktoru se dvěma vnitřními výměníky tepla. Proces byl testován několik hodin při teplotách 430-530 °C a tlakem 6,9-8,7 MPa. [18]



Obr. 16.: Schéma procesu Bi-Gas [18]

6.1.8 Proces Comflux

Další koncept reaktoru s fluidním ložem a vnitřním výměníkem tepla (Obr. 17) vyvinula společnost Thyssengas GmbH v Karlsruhe (Německo). První zkušební závod COMFLUX byl postaven v roce 1977 a pilotní závod byl provozován v závodě Ruhrchemie Oberhausen (Německo). [5]



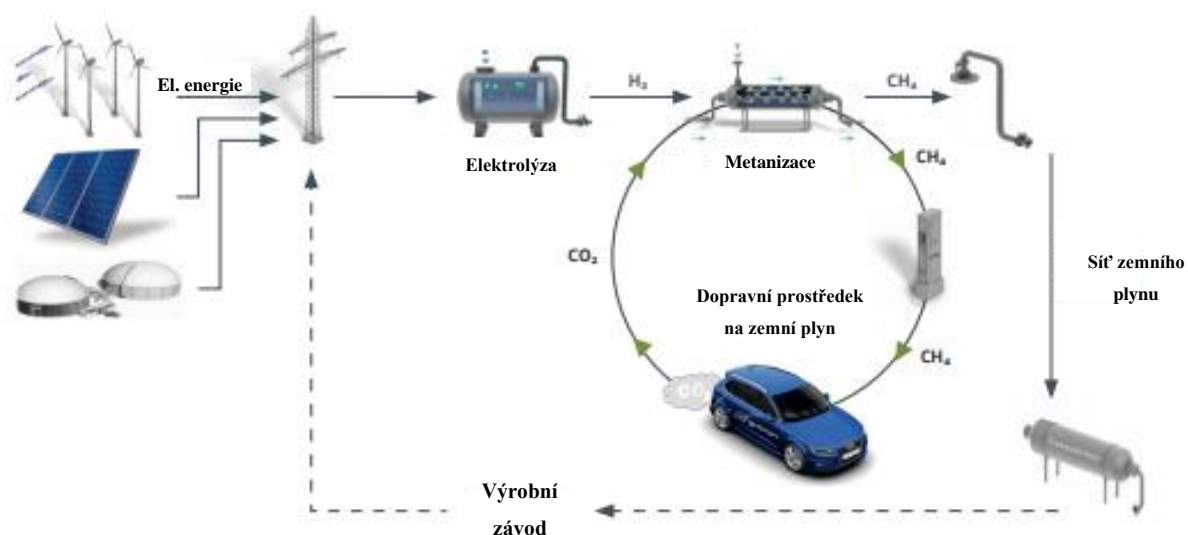
Obr. 17.: Schéma procesu Comflux [18]

6.2 Současné projekty

V této kapitole budou rozebrány některé projekty provedené v nedávné době nebo dnes testované pilotní závody. Všechny tyto výzkumy propojují využití „zelené“ energie z obnovitelných zdrojů energie a využití emisního plynu (oxidů uhlíku).

6.2.1 ETOGAS – Audi e-gas

Projekt Audi E-Gas (Obr. 18) je v provozu od roku 2013 a nachází se ve Werlte (Německo). Jedná se o největší průmyslové zařízení pro technologii Power to SNG na světě. Výroba SNG je založena na katalytické metanizaci oxidu uhličitého a vodíku v jediném izotermickém reaktoru s pevným ložem. Vodík pro výrobu SNG plynu je přiváděn z alkalických elektrolyzátorů, které jsou poháněny z větrných elektráren umístěných v Severním moři. Oxid uhličitý CO_2 využívaný pro výrobu pochází z nedaleké bioplynové stanice jako odpadní produkt. Koncept poskytuje odpovědi na zásadní otázky dnešní doby. Na jedné straně systém umožňuje ukládat přebytečnou elektrickou energii z obnovitelných zdrojů do veřejné sítě ve formě zemního plynu. Na druhé straně má potenciál jako paliva pro automobily. Závod má roční produkci přibližně 1000 tun SNG na jehož výrobu spotřebuje přibližně 2800 tun CO_2 , který by se jinak vypustil do ovzduší. [19]



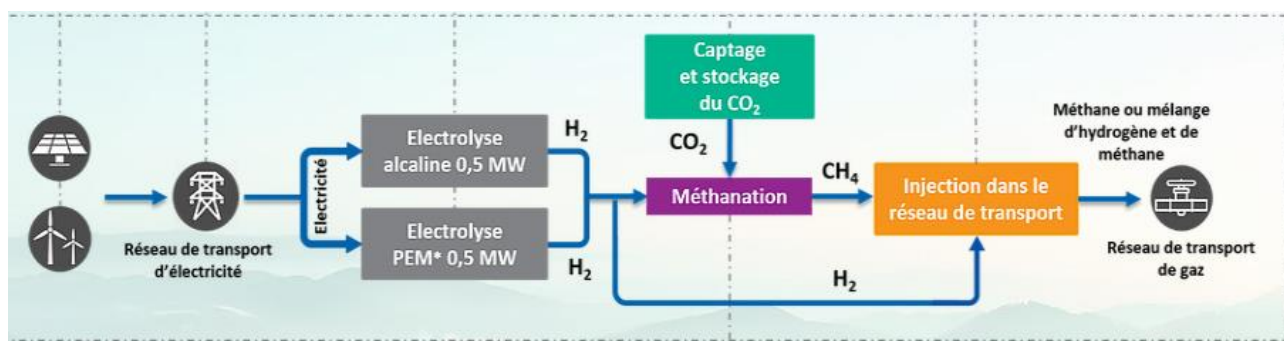
Obr. 18.: Princip konceptu ETOGAS-Audi e-gas [20]

6.2.2 Projekt Jupiter1000

Projekt Jupiter1000 je francouzský průmyslový projekt PtG (Power to Gas). Cílem projektu je přeměna elektrické energie získaná z obnovitelných zdrojů energie na chemickou energii (přeměna elektřiny na plyn), a tím i skladování energie. Ve skutečnosti přebytečná elektrická energie vyrobená větrnými elektrárnami v Marseille bude přeměněna dvěma elektrolyzéry na vodík a následně prostřednictvím metanizačního reaktoru bude tento vodík s odpadním oxidem uhličitým zachycený v sousedních průmyslových oblastech přeměněn na syntetický metan (Obr. 19).

V rámci tohoto projektu se společnost GRTgaz a její partneři snaží v průmyslovém měřítku implementovat zařízení na výrobu vodíku o výkonu 1 MWe. Zařízení pro elektrolýzu vody se skládá ze dvou elektrolyzérů, kde každý elektrolyzér funguje na jiném principu (PEM – membrána a alkalický). Dále se technologie skládá z jednotky, která zachytává emise CO₂ v průmyslové oblasti a metanizačního reaktoru pro přeměnu vyrobeného vodíku a zachyceného oxidu uhličitého na syntetický metan.

Tento vyrobený syntetický zemní plyn bude poté vsřikován do plynové potrubní sítě. Produkce této technologie je 200 m³ · hod⁻¹ vodíku a 25 m³ · hod⁻¹ syntetického zemního plynu. Projekt byl uveden do provozu v roce 2020. [21]



Obr. 19.: Procesní schéma Projekt Jupiter1000 [21]

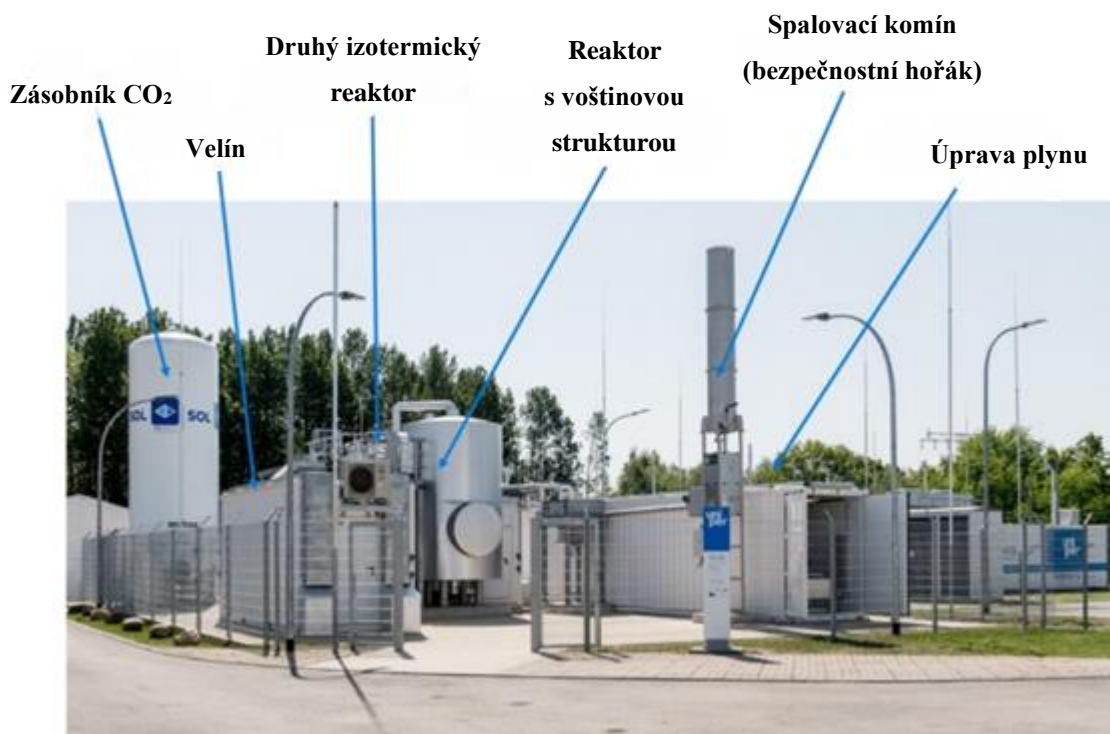
6.2.3 Projekt STORE&GO

Srdcem projektu STORE&GO jsou tři demonstrační zařízení (Německo, Švýcarsko a Itálie). První zařízení, které bylo uvedeno do provozu, se nachází v německém Falkenhagenu, kde byl v roce 2018 rozšířen stávající závod na výrobu vodíku o metanizační jednotku (Obr. 20). Jednotka využívá k produkci metanu elektrolyzéry vyrobený vodík z obnovitelných zdrojů energie společně s oxidem uhličitým ze zařízení na výrobu bioetanolu v Zeitzu (Německo). Metanizační reakce je prováděna ve dvou stupních (dvou reaktorech). [22], [23]

Vodík produkovaný (produkce 210 Nm³/h) z elektrolyzérů je přiváděn do systému o tlaku 0,8 MPa. Jelikož metanizační reakce dosahuje vyšší konverze s vyšším tlakem, je směs vodíku a oxidu uhličitého stlačena na tlak 1,4 MPa. Oxid uhličitý, který je dodáván v kapalném stavu o teplotě -20 °C a absolutním tlaku 2,0 MPa, je následně skladován v zásobníku na oxid uhličitý (skladovací kapacita 28 tun). Ze zásobníku je kapalný oxid uhličitý vypařován a po vypaření má tlak cca 0,8 MPa a teplotu 40 °C. Následně dochází k smísení s vodíkem ve vyrovnávací nádobě, poté se stlačí a přehřeje na teplotu 250 °C a tlak 1,4 MPa. Směs dále vstupuje do prvního trubkového izotermického reaktoru s voštinovou strukturou katalyzátoru. Teplo produkované exotermickou metanizační reakcí je odváděno pomocí termálního oleje v duplikátorovém plášti reaktoru. Vystupující plyn z prvního reaktoru je ochlazen ve výměníku tepla (zde dochází k rekuperaci tepla vstupující směsi vodíku a oxidu uhličitého do prvního reaktoru). Následuje ještě ochlazení ve vzduchovém a plynovém chladiči přibližně na 10 °C. Díky tomuto ochlazení dochází ke kondenzaci reakční vody. V prvním reakčním stupni se dosáhne přibližně 80 % konverze. Pro dosažení požadovaného složení SNG plynu následuje druhý izotermický reaktor s katalyzátorem ve formě granulí (kuliček). Směs je rovněž přehřívána ve výměníku tepla vystupujícím proudem z druhého reaktoru. [22], [23]

Výrobní zařízení dosahuje na základně výsledků měření celkové účinnosti PtG 53 %. Metanizační jednotka dosáhla celkové účinnosti metanizace 85 %. Relativně nízká celková účinnost technologie PtG je způsobena kvůli malé účinnosti stávajícího alkalického elektrolyzéry (AEL). Právě elektrolyzér poskytuje možnost optimalizaci procesu, a to konkrétně nahrazením alkalického elektrolyzéry nejmodernějším elektrolyzérem. Optimalizovaná účinnost technologie PtG dosahovala 69 %. Účinnost konceptu PtG se skládá z dílčích účinností celé technologie. Od výroby elektrické energie až po vstříkání výsledného SNG plynu do distribuční sítě. Přesný vztah pro výpočet účinnosti PtG je uveden v literatuře [24]. [22], [24]

Metanizační jednotka je schopná produkovat SNG plyn o poměrně vysoké kvalitě (objemový podíl metanu činí více než 99 %). Od počátku roku 2019 byl vyrobený SNG plyn vtlačován do potrubní sítě zemního plynu. Závod vyrábí až 1400 Nm³ syntetického metanu denně, což odpovídá přibližně 14 500 kWh energie. S tímto množstvím energie mohlo 200 aut (typu VW Golf) pohaněných CNG plynem najet asi 150 km denně. Provoz závodu byl ukončen v roce 2020.



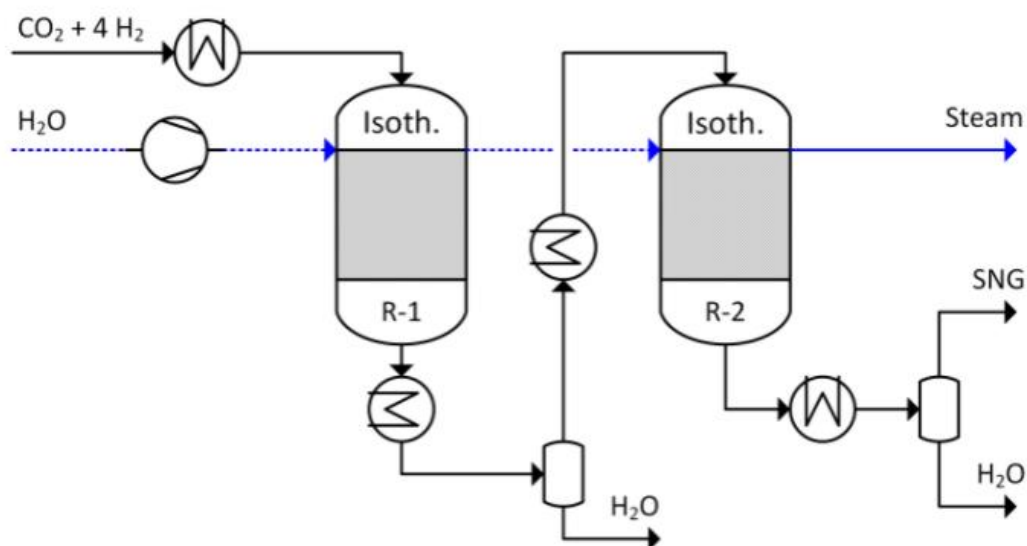
Obr. 20.: Výrobní zařízení SNG plynu ve Falkenhagenu [23]

6.2.4 Projekt HELMETH

Cílem tohoto projektu je dokázat velký potenciál technologií PtG, a to konkrétně propojení vysokoteplotní elektrolýzy (technologie SOEC s účinností okolo 90 %) s metanizací oxidu uhličitého. Očekává se, že v porovnání se závody, které používají nízkoteplotní systémy, jako jsou alkalické elektrolýzery s účinností 68 %-77 % nebo PEM elektrolýzery s účinností 62 %-77 %, by tento koncept mohl dosáhnout výrazného zvýšení účinnosti technologie PtG z cca 61 % až na 85 % účinnost. [19] , [26], [12]

Když se podíváme na samotný proces metanizace a technologii výroby SNG v rámci projektu HELMETH. Jedná se o dva izotermické reaktory, které jsou zapojeny sériově. Toto zapojení stejně jako například u projektu STORE&GO (viz. kapitola 6.2.3) má výhodu v dosažení vysoké kvality produkovaného SNG plynu tak, aby mohl být plyn rovnou vstříkovan do sítě zemního plynu.

Provozní parametry metanizace jsou tlak 1-3 MPa a teplota 300 °C. Mezi jednotlivými stupni metanizace (mezi jednotlivými reaktory) je zařazen chladič, který zajišťuje kondenzaci vody, která byla získána reakcí v prvním reaktoru, tím dochází k posunu rovnováhy v druhém reaktoru směrem k metanu. Výsledná konverze oxidu uhličitého dosahuje 99 % a celková účinnost tohoto konceptu PtG je rovna 76 %. Konečné složení SNG plynu je z více než 97 obj. % metanu a méně než 2 obj. % vodíku. Výkon této pilotní jednotky se pohybuje v rozmezí 1,08-5,42 Nm³/h SNG. [19], [26]



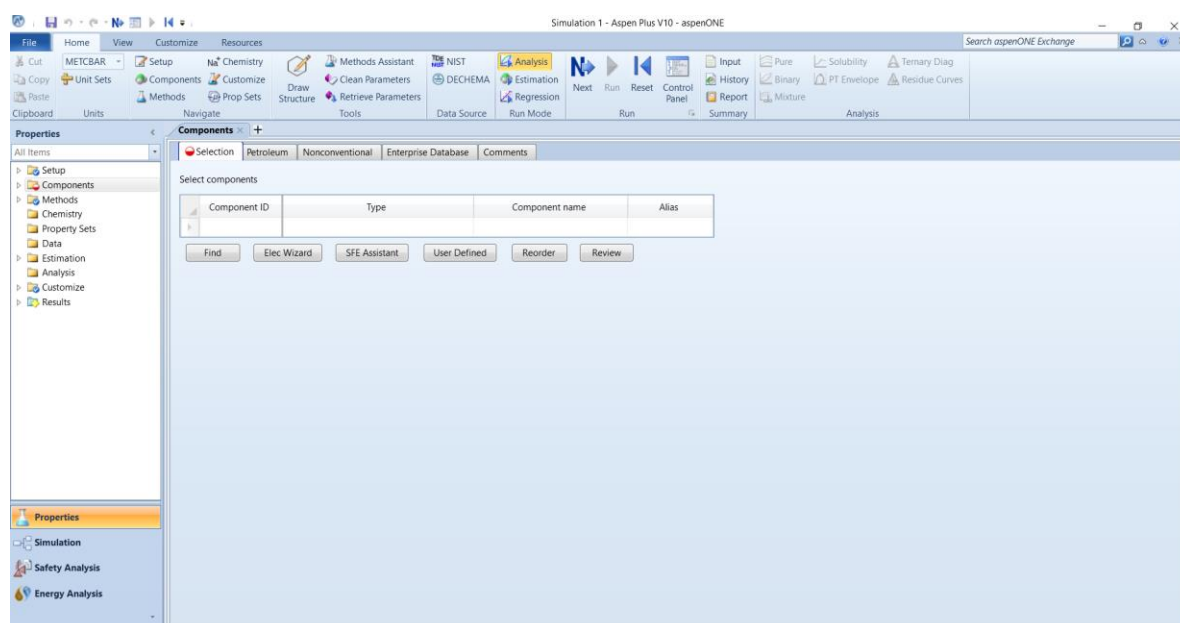
Obr. 21.: Schéma procesu výroby SNG plynu HELMETH [26]

7 Simulační program Aspen plus

Simulační program Aspen plus slouží k simulaci chemických procesů a je součástí balíku simulačních programů Aspen Engineering Suite. Disponuje velkými daty o různých látkách, výpočetních modelech a různými simulačními zařízeními. V programu Aspen plus se při simulaci procesů využívá určitých technologických schémat, která se skládají z jednotlivých zařízení, které odpovídají určitým operacím. Jednotlivé bloky (zařízení) jsou mezi sebou propojeny proudy. Ty mohou být materiálové, energetické nebo proudy mechanické práce. Simulace našeho procesu (flowsheet simulation) zpracovává chemické procesy za pomoci počítačového programu. Energetické a materiálové bilance, rovnováhy, korelace rychlosti procesů při chemických reakcích a procesech sdílení tepla nebo hmoty jsou základními nástroji pro výpočet simulace. Můžeme získat informace o průtocích, složení a vlastnostech v jednotlivých prouděch nebo provozní podmínky zařízení. [27]

7.1 Nastavení podmínek simulace

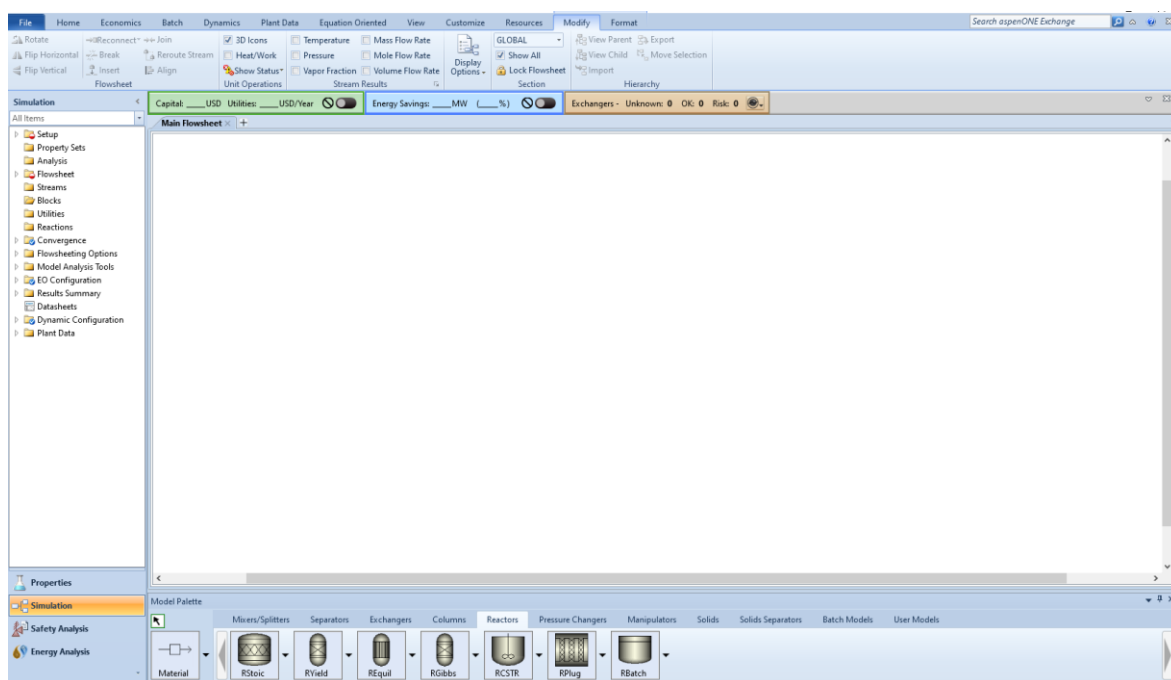
V prvním kroku je důležité nastavení podmínek simulace. Jde především o výběr jednotek, výběr složek, které se vyskytují v námi simulovaném technologickém procesu a výběr metody pro výpočet procesu. Aspen plus nabízí několik soustav fyzikálních veličin od metrické soustavy přes anglosaskou soustavu po možnost nastavení vlastní soustavy jednotek. Zároveň obsahuje velkou databázi složek. Tu můžeme najít jak podle jména (např. pro vodu zadáváme "WATER"), tak podle jejího vzorce (např. pro vodu zadáváme „H₂O“). [27]



Obr. 22.: Prostředí Aspen plus

7.2 Blokové schéma simulace

Schéma našeho simulovaného procesu se vytváří pomocí bloků, které představují jednotlivé typy operací (tzn. například výměníky tepla, kolony, reaktory apod.). Tyto bloky jsou vybírány z knihoven, které obsahují příslušné typy zařízení (operací). Pokud máme vybrané zařízení, které se v našem procesu vyskytují, je důležité jednotlivé bloky propojit proudy. Tyto proudy, jak již bylo zmíněno v úvodu této kapitoly, mohou být trojího typu. [27]



Obr. 23.: Okno pro sestavení simulace v Aspen plus

8 Návrh uspořádání linky se dvěma reaktory

Cílem práce je analyzovat výhody a nevýhody některých aparátových zapojení a následně navrhnout vlastní uspořádání metanizační linky na syntetický zemní plyn z oxidu uhličitého včetně provozních parametrů. Dále provést hmotovou a tepelnou bilanci tohoto uspořádání v simulačním programu Aspen plus. Na základě provedené rešerše bylo zvoleno takové uspořádání, které kombinuje výhody některých uspořádání a snaží se odstranit nevýhody, které v těchto uspořádání byly objeveny.

Linka, která je znázorněna na obrázku (Obr. 24) se skládá ze dvou reaktorů. Jednoho adiabatického R-110 a jednoho izotermického R-120. Oproti konceptům, které jsou uvedené v kapitole 6.1, kde se ve větší míře uplatňují jenom adiabatické reaktory, má toto zapojení s použitím izotermického reaktoru výhodu, a tou je udržení konstantní teploty během metanizačního procesu a odvod uvolněného tepla během metanizační reakce. Konstantní teplota během reakce by měla přispět k většímu výtěžku metanu. Zároveň je výhodné použití jednoho adiabatického reaktoru oproti některým dnešním návrhům, které jsou rozepsány v kapitole 6.2 k výrobě přehřáté páry a využití reakčního tepla pro výrobu elektrické energie. Současně, ochlazená výstupní směs z adiabatického reaktoru dokáže dosáhnout nízké vstupní teploty do izotermického, která je příznivá pro větší výtěžek metanu. Tato teplota je také dostatečná na to, aby výstupní směs z izotermického reaktoru dokázala předeheat vstupní směs bez vnějšího zdroje tepla. Některé současné projekty využívají k předeheatu směsi externí zdroje tepla. Tento návrh se tedy snaží maximálně využít teplo uvolněné během reakce a eliminovat vnější zdroje tepla.

Princip navržené metanizační linky je takový, že se nejprve vstupní proud vodíku H_2 a proud oxidu uhličitého CO_2 smíchají v mixeru M-110 v jeden proud 1, a následně je směs vodíku a oxidu uhličitého předeheatována odcházejícím plynem z druhého, izotermického reaktoru R - 120 ve výměníku tepla E - 110 na teplotu $200\text{ }^\circ\text{C}$. Dále se tato směs dělí na proudy 3 a 5. Proud 5 je veden do adiabatického reaktoru R-110. Horký proud 6 vystupující z adiabatického reaktoru R-110 je ochlazen ve výměníku E-120 na požadovanou teplotu tak, aby při smíchání s proudem 4 (proud 3 po redukci tlaku v redukčním ventilu K - 110), měl výsledný proud 8 požadovanou teplotu $250\text{ }^\circ\text{C}$. Ochlazený proud 7, který vystupuje z výměníku tepla E-120 je tedy smíchán s proudem 4 v mixeru M-120 v jeden proud 8, a tato směs proudí do druhého reaktoru R-120. V izotermickém reaktoru R-120 probíhá metanizace při konstantní teplotě $250\text{ }^\circ\text{C}$. Izotermické podmínky v reaktoru jsou udržovány pomocí vroucí lázně, do které je reaktor ponořen, a napájecí vodou, která odvádí uvolněné teplo metanizačních reakcí ve formě páry. Průtok napájecí vody je tedy řízen tak,

aby udržovala vroucí lázeň a tu opouštěla ve formě syté páry. Toto řešení by mohlo nahradit složitou konstrukci izotermického reaktoru, kterou navrhla společnost Linde, a která je uvedena v kapitole 6.1.1. V simulaci je toto uspořádání izotermického reaktoru R-120 (přenos tepla) výpočtově řešeno pomocí výměníku E-R120, do kterého je pomocí tepelného proudu Q1 přeneseno uvolněné teplo z izotermického reaktoru. Napájecí voda tento výměník E-R102 opouští jako sytá pára (proud S1). Následně se tato pára na mezi sytosti předejde na 450 °C ve výměníku tepla E-120 horkým proudem 6 vystupující z adiabatického reaktoru R-110. Poté tato předejde pára (proud S2) vstupuje do turbíny N-110. Pára (S3), která opouští turbínu N-110 a je potom dochlazena v kondenzátoru E-150 na teplotu 40°C. Plyn, který opouští výměník E-110 (proud 10), vstupuje do výměníku E-130, kde dochází k předejde napájecí vody (proudy WP-1 a WP-2). Následně je tento plyn dochlazen v chladiči E-140, kde dochází k ochlazení plynné směsi na 30 °C, a tím kondenzaci reakční vody vzniklé metanizační reakcí. Následně dojde v separátoru H-130 k oddělení zkondenzované vody (proud R - VODA) od zbytku plynné směsi (proud SNG).

Membránové elektrolyzéry jsou schopny pracovat při tlacích 100 kPa až 3 MPa. Nabízí se tedy možnost využití vyššího výstupního tlaku z elektrolyzéry bez nutnosti použití kompresoru, a tím dosáhnout i vyšší konverze a výtěžku metanu. Simulace v programu Aspen plus byly provedeny pro dva různé tlaky metanizace. Nejprve pro atmosférický tlak 0,1 MPa a poté tlak 1 MPa, který lze získat na výstupu membránového elektrolyzéry. Membránové elektrolyzéry mají produkci 240 Nm³·hod⁻¹. [12]

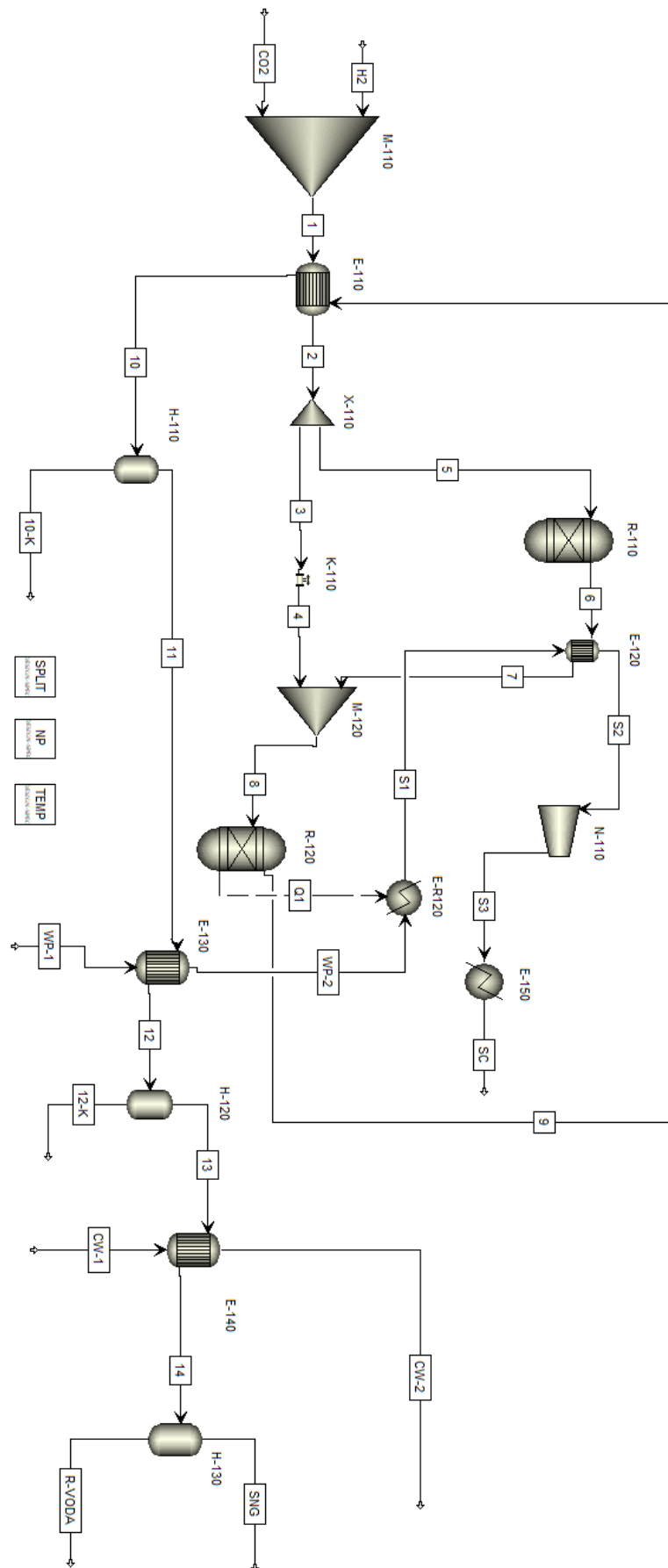
Pro výpočet bude tedy uvažováno, že vstupní proud vodíku bude roven produkci jednoho elektrolyzéry (tzn. 240 Nm³·hod⁻¹) a zároveň vstupní hodnota oxidu uhličitého je dána molárním poměrem 1:4 (tzn. 1 kmol CO₂:4 kmol H₂). Model linky, který je sestaven v programu Aspen plus je nastaven tak, že je případně možné vstupní množství vodíku a oxidu uhličitého měnit a bilance jednotlivých proudů a zařízení se podle tohoto nového vstupního množství přepočítají.

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{\dot{V}_{H_2}}{V_{IP}} = \frac{240}{22,41} = 10,71 \text{ kmol} \cdot \text{hod}^{-1} \quad (5)$$

$$\dot{m}_{H_2} = \dot{n}_{H_2} \cdot M_{H_2} = 10,71 \cdot 2 = 21,5 \text{ kg} \cdot \text{hod}^{-1} \quad (6)$$

Tab. 4.: Vstupní množství oxidu uhličitého a vodíku

	Vodík	Oxid uhličitý
$\dot{n} \text{ [kmol} \cdot \text{hod}^{-1}]$	10,71	2,68
$\dot{m} \text{ [kg} \cdot \text{hod}^{-1}]$	21,5	118



Obr. 24.: Schéma linky se dvěma reaktory

8.1 Popis zařízení a proudů metanizační linky

Popis a přehled jednotlivých zařízení a proudů, které jsou použity pro návrh linky se dvěma reaktory, jejíž schéma je znázorněno na obrázku (Obr. 24), je uveden v tabulkách níže (Tab. 5 a Tab. 6). Pro označení aparátů byl použit anglický způsob značení.

Tab. 5.: Linka se dvěma reaktory: Popis zařízení výrobní linky

Zařízení	Popis zařízení
E-110	Výměník tepla pro předehřev vstupní směsi oxidu uhličitého a vodíku pomocí výstupní směsi z reaktorů
E-120	Výměník tepla pro výrobu přehřáté páry a ochlazení výstupní směsi z adiabatického reaktoru
E-130	Výměník tepla pro předehřev napájecí vody
E-140	Chladič výstupní směsi
E-150	Kondenzátor páry za turbínou
E-R120	Výpočtový model výměníku pro přenos tepla z izotermického reaktoru
H-110	Separátor části zkondenzované vody
H-120	Separátor části zkondenzované vody z plynné směsi, která zkondenzovala při ohřevu napájecí vody
H-130	Separátor zbylé vody z výstupní plynné směsi
M-110	Směšovač vodíku a oxidu uhličitého na vstupu
M-120	Směšovač výstupní směsi z adiabatického reaktoru a zbylé směsi oxidu uhličitého a vodíku
N-110	Turbína pro přehřátou páru
R-110	Adiabatický reaktor
R-120	Izotermický reaktor
X-110	Dělič směsi oxidu uhličitého před reaktory na dva proudy.

Tab. 6.: Linka se dvěma reaktory: Popis proudů výrobní linky

Proud	Popis proudu
1	Vstupní směs oxidu uhličitého a vodíku po smíchání před predehřevem
2	Vstupní směs oxidu uhličitého a vodíku po predehřevu výstupní směsí
3	Část směsi vodíku a oxidu uhličitého po rozdělní
4	Část směsi vodíku a oxidu uhličitého po rozdělní
5	Část směsi vodíku a oxidu uhličitého po rozdělní, která vstupuje do adiabatického reaktoru
6	Výstupní směs z adiabatického reaktoru před ochlazením na požadovanou teplotu
7	Výstupní směs z adiabatického reaktoru po ochlazení na požadovanou teplotu
8	Vstupní směs do izotermického reaktoru
9	Výstupní směs z izotermického reaktoru
10	Výstupní směs po predehřátí vstupní směsi
10-K	Část zkondenzované vody po separaci
11	Výstupní směs po separaci zčásti zkondenzované vody
12	Výstupní směs po predehřátí napájecí vody
12-K	Další část zkondenzované vody po separaci
13	Výstupní směs po separaci další části zkondenzované vody
14	Ochlazená výstupní plynná směs na požadovanou teplotu
CO ₂	Vstupní proud oxidu uhličitého před smícháním s vodíkem
CW-1	Průtok chladicí vody před kondenzátorem
CW-2	Průtok chladicí vody za kondenzátorem
H ₂	Vstupní proud vodíku před smícháním s oxidem uhličitým
Q1	Tepelné propojení výměníku a reaktoru. Výpočetní model pro přenos tepla z reaktoru.
S1	Sytá pára opouštějící izotermický reaktor
S2	Průtok prehřáté páry před turbínou
S3	Průtok páry za turbínou
SC	Kondenzát za kondenzátorem turbíny
SNG	Výstupní syntetický plyn
WP-1	Průtok napájecí vody před predehřevem
WP-2	Průtok napájecí vody po predehřevu
R-VODA	Zbytek reakční vody odseparované z výstupní plynné směsí

8.2 Specifikace zařízení a metoda výpočtu linky

Jak bylo uvedeno v kapitole 7, program Aspen plus obsahuje velkou knihovnu různých látek a metod výpočtu termofyzikálních a fyzikálně chemických vlastností. V prvním kroku návrhu linky je tedy důležité správně zvolit látky, které se v procesu vyskytují. Jelikož metanizační reakce může probíhat přímo nebo nepřímo, jak bylo pojednáno v kapitole 3, byly v nastavení vybrány složky uvedené v tabulce níže. Dalším krokem je nastavení výpočetní metody termofyzikálních vlastností simulace linky. V modelu je pro výpočet vlastností plynů a kapalin zvolena metoda RKSMHV2, která pro svůj výpočet využívá Soave-Redlich-Kwongovu stavovou rovnici. Tento model se používá pro výpočet směsí polárních i nepolárních sloučenin v kombinaci s lehkými plyny a byl použit i při simulaci oxidu uhelnatého, o kterém pojednává článek [28].

Tab. 7.: Seznam složek použitých při simulaci linky

Název	Vzorec	Typ
Vodík	H ₂	Conventional
Oxidu uhličitý	CO ₂	Conventional
Oxid uhelnatý	CO	Conventional
Metan	CH ₄	Conventional
Voda	H ₂ O	Conventional
Uhlík	C	Solid

Aspen plus nabízí více výpočetních modelů reaktoru. Pro simulaci linky byly uvažovány dva druhy reaktorů, a to konkrétně rovnovážné modely reaktorů. Výhodou těchto modelů je možnost simulace procesu rovnovážné chemické reakce bez nutnosti specifikace kinetiky reakce. Jedná se především o dva modely, a to jsou rovnovážný model REquil a Gibbsův model RGibbs. [27]

V rámci simulace byla uvažována tvorba uhlíku, kterou popisuje Boudouardova reakce (rov. 4). Tato reakce má nežádoucí účinky na průběh metanizace, protože pevný uhlík se usazuje na povrchu katalyzátoru a zabraňuje tak metanizačním reakcím (rov. 1-3). Z toho důvodu byl jako model reaktoru po simulování metanizace z oxidu uhličitého použit Gibbsův model reaktoru. RGibbs ve svém výpočtu minimalizuje Gibbsovu volnou entalpii a nevyžaduje tedy zadání stechiometrických rovnic. Tento model je schopen určit fázovou rovnováhu i bez zadání chemických reakcí. [27]

Zároveň tento model umožňuje simulovat reakce nejen s plynnou a kapalnou fází, ale rovněž i s pevnou fází. To rovnovážný model REquil neumožňuje. [27]

Podrobná specifikace jednotlivých zařízení, které byly použity v návrhu a simulaci metanizační linky v programu Aspen plus, je uvedena v tabulce níže (Tab. 8). Při simulaci byly uvažovány dva provozní stavy. První provozní stav je při atmosférickém tlaku 0,1 MPa, druhý provozní stav je při zvýšeném tlaku 1 MPa. Z tohoto důvodu je u některých specifikací uvedena u tlaku dvojí hodnota tlaku (tzn. 0,1/1).

Tab. 8.: Linka se dvěma reaktory: Specifikace zařízení

Zařízení	Aspen plus block	Specifikace zařízení	
E-110	HeatX	Výpočtový typ Typ výměníku Výstupní teplota studené strany [°C]	Shortcut protiproudý 200
E-120	HeatX	Výpočtový typ Typ výměníku Výstupní teplota studené strany [°C]	Shortcut protiproudý 450
E-130	HeatX	Výpočtový Typ výměníku Výstupní teplota studené strany pro tlak 0,1/1 MPa [°C]	Shortcut Protiproudý 75/ 140
E-140	HeatX	Výpočtový typ Typ výměníku Výstupní teplota horké strany [°C]	Shortcut protiproudý 30
E-150	Heater	Výstupní teplota [°C] Tlak [MPa]	20 0,1
E-R120	Heater	Výstupní teplota [°C] Tlak [MPa]	250.4 4
H-110	Flash2	Tlak [MPa] Sdílené teplo [kW]	0,1 / 1 0
H-120	Flash2	Tlak [MPa] Sdílené teplo [kW]	0,1 / 1 0

H-130	Flash2	Tlak [MPa]	0,1 / 1
		Sdílené teplo [kW]	0
M-110	Mixer	Tlak [MPa]	0,1 / 1
M-120	Mixer	Tlak [MPa]	0,1 / 1
N-110	Turbine	Metoda výpočtu	RKSMHV2
		Tlak na vstupu [MPa]	4
		Tlak na výstupu [MPa]	0,1
		Teplota na vstupu [°C]	450
		Mechanická účinnost [-]	0,93
		Izoentropická účinnost [-]	0,85
R-110	RGibbs	Metoda výpočtu	RKSMHV2
		Výpočet	Equilibrium
		Typ reaktoru	Adiabatický
		Tlak [MPa]	0,1 / 1
		Teplota	250
R-120	RGibbs	Metoda výpočtu	RKSMHV2
		Výpočet	Equilibrium
		Typ reaktoru	Izotermický
		Tlak [MPa]	0,1 / 1
		Teplota [°C]	250
X-110	Split	Dělení směsi pro tlak	0,447
		0,1 MPa [výpočtem]	
		Dělení směsi pro tlak	0,535
		1 MPa [výpočtem]	

Pro adiabatický reaktor R-110 je vhodné použít katalyzátor, který je schopný odolávat vysokým teplotám. Pro tento účel by mohl být použit katalyzátor MCR-2X, který by měl splnit podmínky vstupní teploty 200 °C a zároveň by měl odolávat vysokým teplotám. Jako katalyzátor pro izotermický reaktor R-120 může být použit katalyzátor na bázi niklu, kde je aktivním kovem nikl a nosičem buď oxid hlinitý nebo oxidy křemíku. [29], [30]

Tab. 9.: Specifikace katalyzátorů použitých v reaktorech [29], [30]

Reaktor	Katalyzátor	Teplotní rozsah
R-110	MCR-2X	200-300/700-900
R-120	Ni 20 % hm./ γ -Al ₂ O ₃	200-350 °C

8.3 Výsledky simulace s provozním tlakem 0,1 MPa

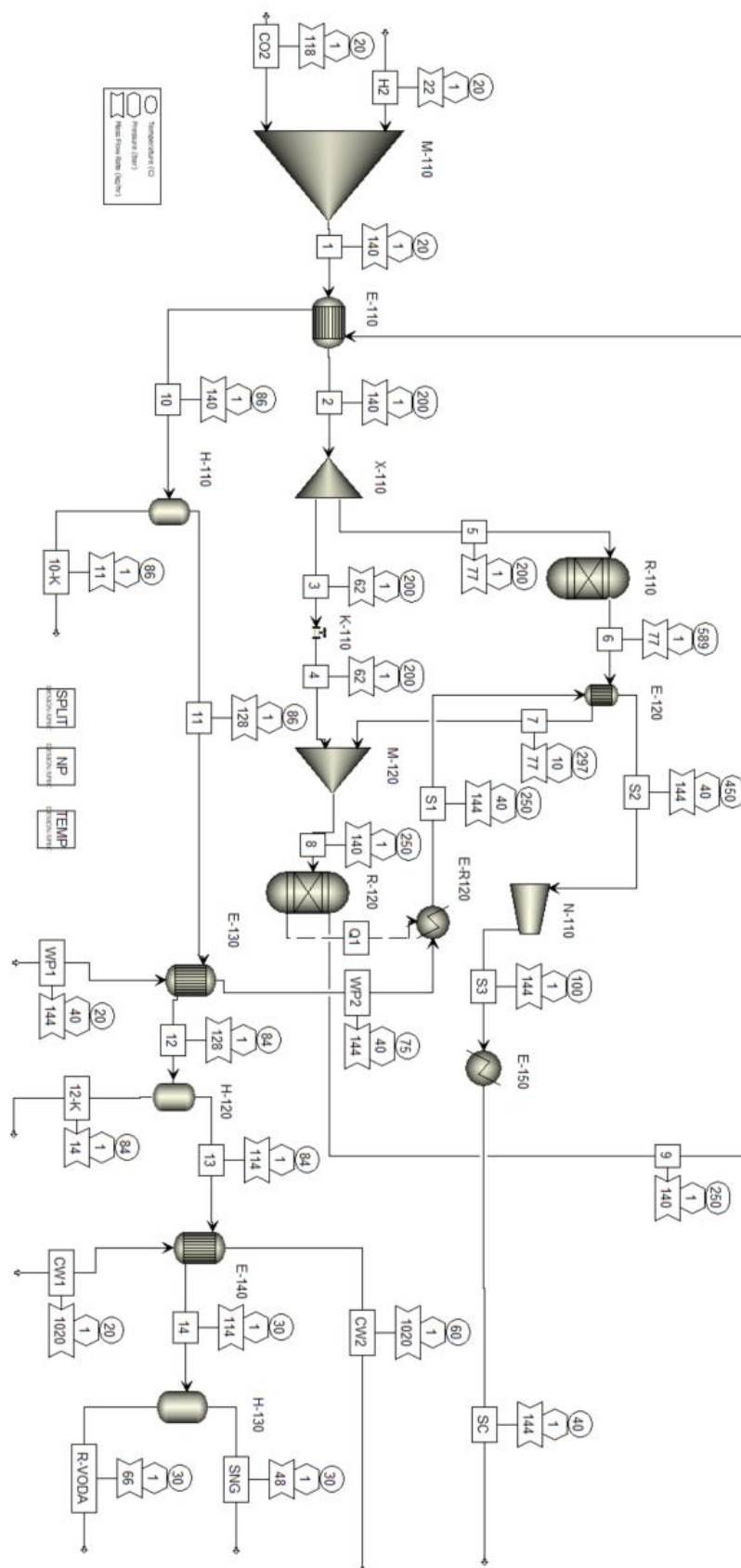
Vodík a oxid uhličitý o tlaku 0,1 MPa a teplotě 20 °C jsou smíchány ve směšovači M-110 do jednoho proudu (proud 1) a tato směs je přehřívána ve výměníku E-110 pomocí výstupního plynu (proud 9) z izotermického reaktoru R-120 na teplotu 200 °C. Následně je směs rozdělena (X-110) na dva proudy (proud 3 a 5). Část vstupní směsi (proud 5) tedy nejprve vstupuje do adiabatického reaktoru (R-110) a výstupní proud (proud 6) z tohoto reaktoru je ochlazen ve výměníku E-120 sytou párou (proud S1), která je přehřívána na požadovanou teplotu 450 °C. Ochlazený plyn se smíchá (M-120) se zbytkem oxidu uhličitého a vodíku (proud 4) a proudí (proud 8) do izotermického reaktoru R-120. Produkovaný plyn je poté ochlazen v chladiči E-140 na 30 °C a v separátoru H-130 dochází k oddělení zbylé zkondenzované vody od plynné směsi (proud SNG). Výsledky tepelných výkonů jednotlivých výměníků je shrnuto v tabulce (Tab. 10). Výsledky jednotlivých proudů metanizační linky jsou uvedeny v tabulce (Tab. 11). Výsledky simulace ve formě PFD diagramu jsou prezentovány na Obr. 25. Byla uvažována i tvorba uhlíku, která je popsána Boudouardovou reakcí (rov. 4). Podle výpočtového modelu reaktoru RGibbs se uhlík prakticky netvoří (hodnota množství pevného uhlíku vyšlo z bilance nulové). Z tohoto důvodu již nebyla Boudouarova reakce nebyla při simulaci uvažována. Lze však předpokládat, že se velmi malé množství uhlíku během metanizačního procesu vytvoří.

Tab. 10.: Linka se dvěma reaktory: Tepelné a teplotní data výměníků pro tlak 0,1 MPa

Výměník	E-110	E-120	E-130	E-140	E-R120	E-150
Blok Aspen plus	HeatX	HeatX	HeatX	HeatX	Heater	Heater
Vstupní teplota [°C]	-	-	-	-	75	99,6
Výstupní teplota [°C]	-	-	-	-	250,4	20
Vstupní/Výstupní teplota horkého proudu [°C]	250/86	588,5/297	86/84	84/30	-	-
Vstupní/Výstupní teplota studeného proudu [°C]	20/200	250,4/450	20/75	20/60	-	-
Sdílené teplo [kW]	21,0	18,24	9,31	48,02	102,6	99,3

Tab. 11.: Linka se dvěma reaktory: Výsledky proudů simulace pro tlak 0,1 MPa

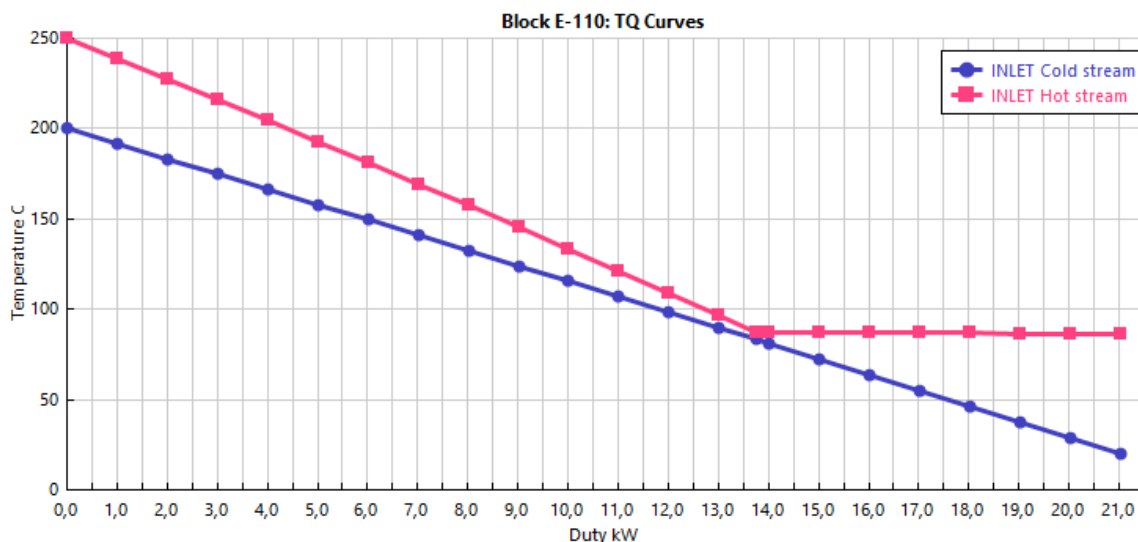
Proud	Hm. tok [kg·hod ⁻¹]	Molový tok [kmol·hod ⁻¹]	Teplota [°C]	Tlak [MPa]	H₂ [mol. %]	CO₂ [mol. %]	CH₄ [mol. %]	H₂O [mol. %]	CO [mol. %]
1	139,5	13,35	20	0,1	80	20	-	-	-
2	139,5	13,35	200	0,1	80	20	-	-	-
3	62,4	5,97	200	0,1	80	20	-	-	-
4	62,4	5,97	200	0,1	80	20	-	-	-
5	77,1	7,38	200	0,1	80	20	-	-	-
6	77,1	6,21	588,5	0,1	51,4	8,4	9,4	24,8	6,0
7	77,1	6,21	297	0,1	51,4	8,4	9,4	24,8	6,0
8	139,5	12,18	250	0,1	65,4	14,1	4,8	12,6	3,1
9	139,5	8,15	250	0,1	3,2	1	31,9	63,9	5,5 ppm
10	139,5	8,15	86,2	0,1	3,2	1	31,9	63,9	5,5 ppm
10-K	11,2	0,62	86,2	0,1	-	-	-	100	-
11	128,3	7,52	86,2	0,1	3,5	1,1	34,5	60,9	5,9 ppm
12	128,3	7,52	84,1	0,1	3,5	1,1	34,5	60,9	5,9 ppm
12-K	14,3	0,79	84,1	0,1	-	-	-	100	-
13	114	6,73	84,1	0,1	3,9	1,2	38,6	56,3	6,6 ppm
14	114	6,73	30	0,1	3,9	1,2	38,6	56,3	6,6 ppm
H₂	21,5	10,67	20	0,1	100	-	-	-	-
CO₂	118	2,68	20	0,1	-	100	-	-	-
CW-1	1020	56,62	20	0,1	-	-	-	100	-
CW-2	1020	56,62	60	0,1	-	-	-	100	-
WP-1	144,4	8,01	20	4	-	-	-	100	-
WP-2	144,4	8,01	75	4	-	-	-	100	-
S1	144,4	8,01	250,4	4	-	-	-	100	-
S2	144,4	8,01	450	4	-	-	-	100	-
S3	144,4	8,01	99,6	0,1	-	-	-	100	-
SNG	48,2	3,07	30	0,1	8,5	2,6	84,6	4,3	14,5 ppm
SC	144,4	8,01	40	0,1	-	-	-	100	-
R-VODA	65,9	3,66	30	0,1	-	-	-	100	-



Obr. 25.: PFD linky se dvěma reaktory pro tlak 0,1 MPa

8.3.1 Výměník tepla E-110

Vstupní proud (proud 1) je nejprve přehřát ve výměníku na 200 °C produkčním plynem (proud 9) o teplotě 250 °C z izotermického reaktoru R-120. Na grafu níže můžeme vidět teplotní profil výměníku (Graf 1). Vodorovná část křivky horkého proudu znamená, že vodní pára ve směsi kondenzuje. Rosný bod směsi je přibližně 87 °C.



Graf 1.: Linka se dvěma reaktory: Teplotní profil výměníku E-110 pro tlak 0,1 MPa

8.3.2 Adiabatický reaktor R-110

Směs je dále dělena na dva proudy (proud 3 a 5). Proud 5 vstupuje do adiabatického reaktoru R-110. Dělení směsi (X-110) je řízeno tak, aby po ochlazení výstupního horkého proudu 6 z reaktoru sytou párou (proud S1) došlo k jejímu přehřátí na 450 °C a zároveň po smíchání s druhým proudem (proud 4) došlo před vstupem do izotermického reaktoru R-120 ke zvýšení teploty maximálně na 250 °C. V tabulkách níže můžeme vidět výstupní data simulace reaktoru R-110 z programu Apsen plus (Tab. 11 Tab. 12 a Tab. 13).

Tab. 12.: Linka se dvěma reaktory: Výstupní data reaktoru R-110 pro tlak 0,1 MPa

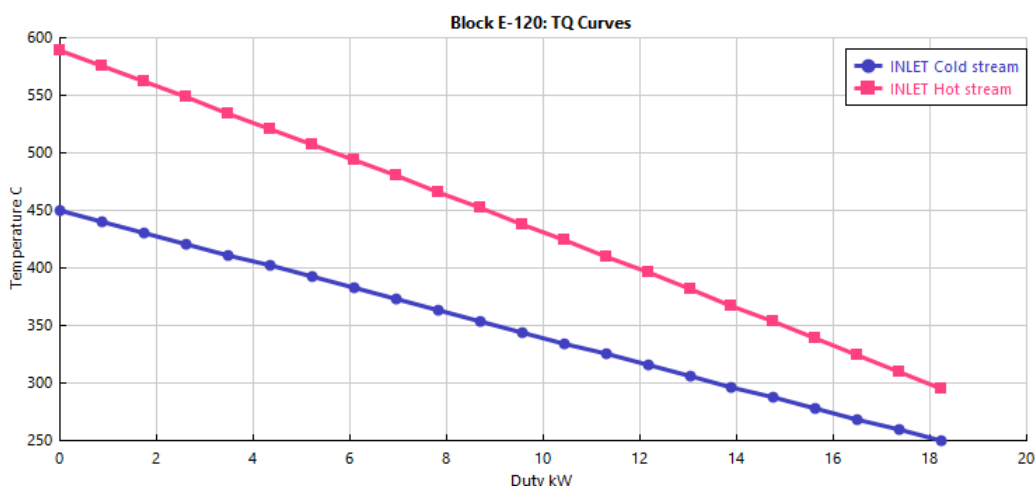
Vstupní teplota [°C]	Výstupní teplota [°C]	Vstupní molový tok [$kmol \cdot hod^{-1}$]	Výstupní molový tok [$kmol \cdot hod^{-1}$]	Tlak [MPa]	X _{CO2} [%]
200	589	7,38	6,21	0,1	64,7

Tab. 13.: Linka se dvěma reaktory: Molové složení výstupní směsi z reaktoru R-110 pro tlak 0,1 MPa

H ₂ [mol. %]	CO ₂ [mol. %]	CH ₄ [mol. %]	H ₂ O [mol. %]	CO [mol. %]
51,4	8,4	9,4	24,8	6,0

8.3.3 Výměník tepla E-120

Jak bylo popsáno v úvodu této kapitoly, výstupní směs (proud 6) z adiabatického reaktoru R-110 je ochlazena ve výměníku E-120 sytou párou (proud S1). Tím dochází k jejímu přehřátí na 450 °C (proud S2) a zároveň k ochlazení výstupní směsi na teplotu 297 °C (proud 7). Tato teplota zajišťuje, že po smíchání (M-120) se zbylou směsí vodíku a oxidu uhličitého (proud 4) dojde ke zvýšení teploty výsledné směsi (proud 8) na 250 °C. Teplotní profil výměníku E-120 je znázorněn na grafu níže (Graf 2). Tepelný výkon je uveden v tabulce (Tab. 10)



Graf 2.: Linka se dvěma reaktory: Teplotní profil výměníku E-120 pro tlak 0,1 MPa

8.3.4 Izotermický reaktor R-120

Druhý reaktor R-102 v metanizační lince pracuje při izotermických podmínkách (při teplotě 250 °C). Tuto konstantní teplotu zajišťuje napájecí voda (proudy WP-1 a WP-2) jejíž průtok je nastaven tak, aby při uvolnění tepla při exotermické metanizační opouštěla napájecí voda reaktor ve formě syté páry (proud S1). Přenos tepla uvolněného během metanizačního procesu je v simulaci a ve schématu linky (Obr. 24) vyřešeno pomocí tepelného propojení Q1 a výměníku E-R120. Výstupní data získané simulací v programu Aspen plus pro reaktor R-120 můžeme vidět na tabulkách níže (Tab. 14 a Tab. 15).

Tab. 14.: Linka se dvěma reaktory: Výstupní data reaktoru R-120 pro tlak 0,1 MPa

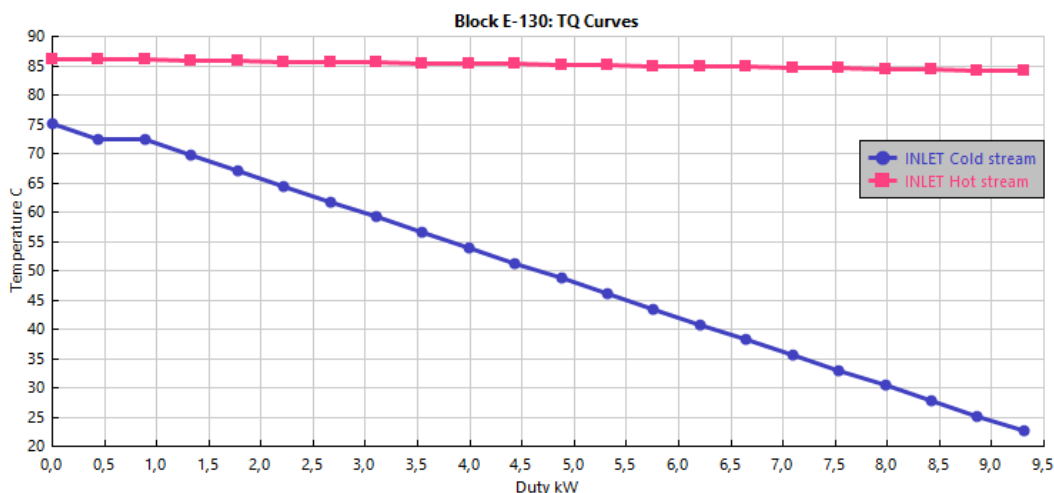
Teplota [°C]	Tlak [MPa]	Vstupní molový tok [kmol · hod ⁻¹]	Výstupní molový tok [kmol · hod ⁻¹]	Uvolněné teplo [kW]	X _{CO2} [%]
250	0,1	12,18	8,15	102,6	95,4

Tab. 15.: Linka se dvěma reaktory: Molové složení výstupní směsi z reaktoru R-120 pro tlak 0,1 MPa

H ₂ [mol. %]	CO ₂ [mol. %]	CH ₄ [mol. %]	H ₂ O [mol. %]	CO [mol. %]
3,2	1	31,9	63,9	5,5 ppm

8.3.5 Výměník tepla E-130

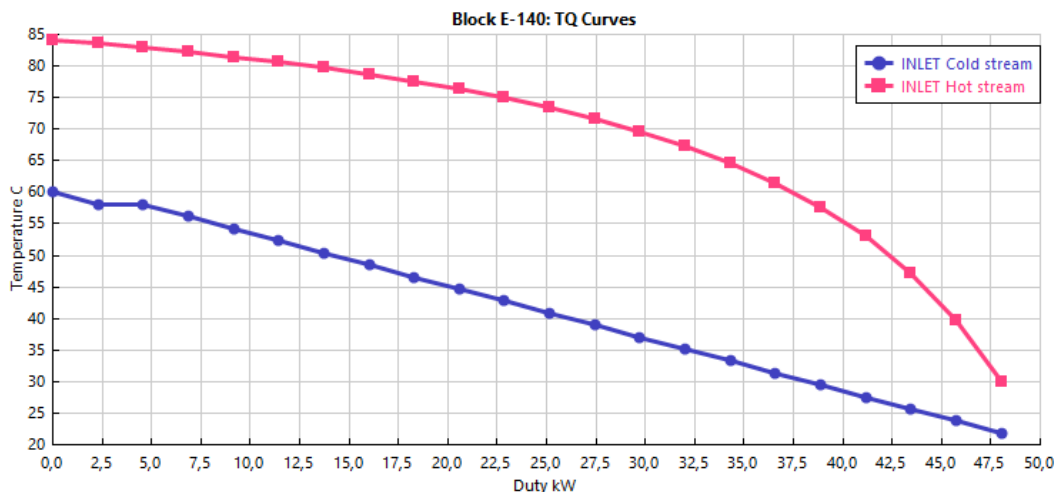
Napájecí voda je ještě před vstupem do izotermického reaktoru (proud WP-2) přehřívána ve výměníku tepla E-130 výstupní směsí (proud 11) z metanizační linky. Ta napájecí vodu přehřeje na 75 °C a zároveň dochází i ke kondenzaci reakční vody ve výstupní směsi. Ta je oddělena (proud 12-K) od výstupní směsi (proud 12 a 13) separátorem H-120. Teplotní profil výměníku je naznačen níže na grafu (Graf 3).



Graf 3.: Linka se dvěma reaktory: Teplotní profil výměníku E-130 pro tlak 0,1 MPa

8.3.6 Chladič E-140

Výstupní směs (proud 13) následně vstupuje do chladiče E-140, kde je ochlazena chladicí vodou (proud CW-1 a CW-2). Směs má na výstupu 30 °C a následně je v separátoru H-130 oddělena zkondenzovaná reakční voda od zbytku plynné směsi (proudy SNG a R-VODA). Teplotní profil chladiče je možné vidět na grafu níže (Graf 4). Tepelný výkon chladiče je uveden v tabulce (Tab. 10).



Graf 4.: Linka se dvěma reaktory: Teplotní profil chladiče E-140 pro tlak 0,1 MPa

8.3.7 Turbína N-110

Přehřátá pára o teplotě 450 °C a tlaku 4 MPa (proud S2) vstupuje do jednostupňové turbíny N-110. Izoentropická účinnost turbíny je volena 85 % a elektromechanická účinnost turbíny je dána součinem účinnosti převodovky a účinností generátoru a je volena 93 %. Výkon na hřídeli generátoru podle simulace v programu Aspen je roven 27,6 kW viz tabulky níže (Tab. 16 a Tab. 17). Pára má na výstupu z turbíny tlaky 0,1 MPa a teplotu 99,6 °C. Vzhledem k tomu, že část páry v turbíně kondenzuje, jsou podmínky na výstupu voleny tak, aby suchost páry byla alespoň 98 %. Vystupující mokrá pára je kondenzována v kondenzátoru E-150 a vystupuje (proud SC) kapalina o teplotě 40 °C a tlaku 0,1 MPa. Tepelný výkon kondenzátoru E-150 je uveden v tabulce (Tab. 10).

Tab. 16.: Linka se dvěma reaktory: Parametry turbíny N-110 pro tlak 0,1 MPa

Teplota vstup [°C]	Teplota výstup [°C]	Tlak vstup [MPa]	Tlak výstup [MPa]	Podíl parní fáze na výstupu [mol. %]	Hmotnostní tok [kg·hod ⁻¹]
450	99,6	4	0,1	98	144,4

Tab. 17.: Linka se dvěma reaktory: Výstupní data turbíny N-110 pro tlak 0,1 MPa

Elektromechanická účinnost [-]	Izoentropická účinnost [-]	Výkon na hřídeli [kW]	Elektrický výkon [kW]
0,93	0,85	27,6	25,67

8.4 Výsledky simulace s provozním tlakem 1 MPa

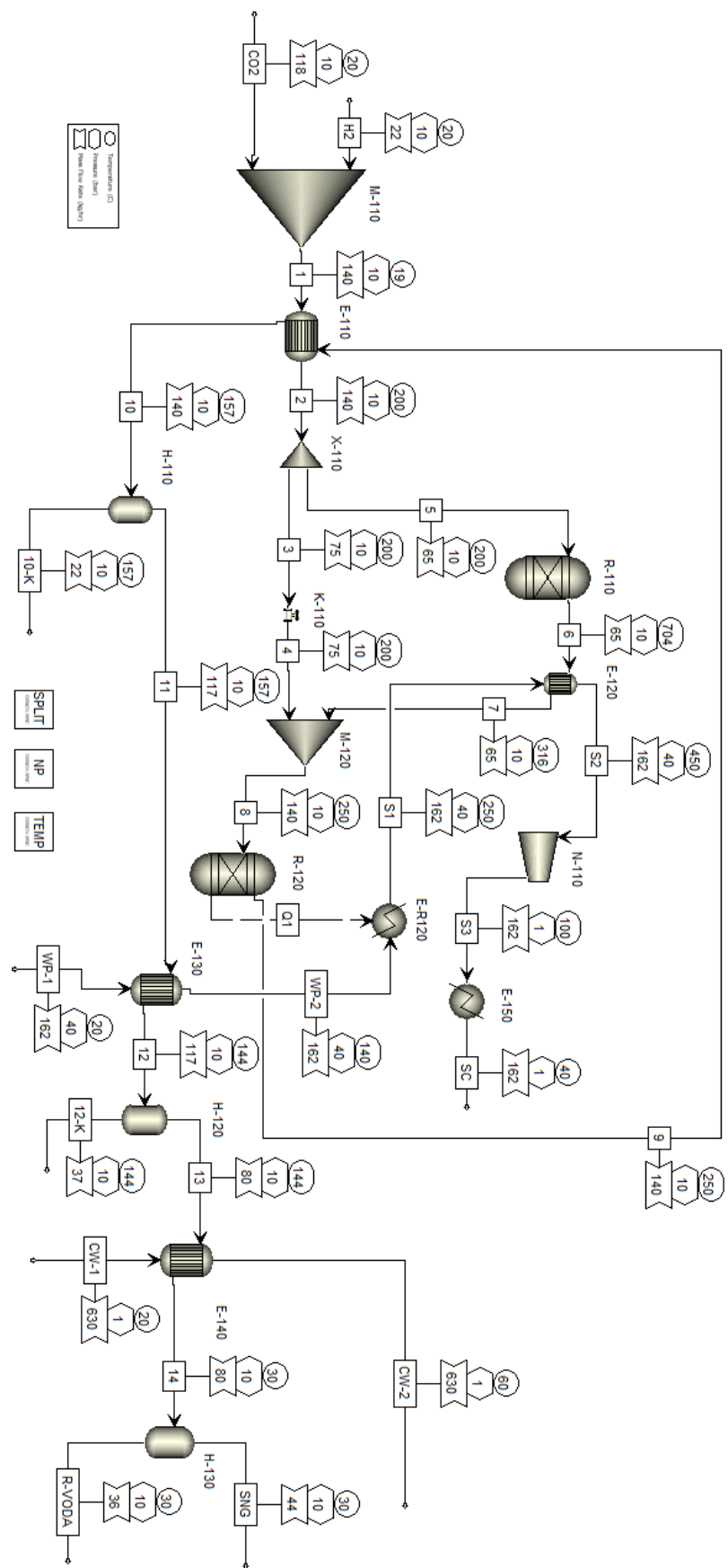
Princip této linky je stejný, jako je popsáno v úvodu kapitoly 8. Nyní je však tlak vstupní směsi a provozní tlak reaktorů zvýšen na 1 MPa. Byla opět provedena simulace a výpočet hmotové a tepelné bilance linky. Výsledky této simulace, zejména tepelnou bilanci výměníků a hmotovou bilanci jednotlivých proudů metanizační linky (Obr. 24) znázorňují tabulky níže (Tab. 18 a Tab. 19). Výsledky simulace ve formě PFD jsou prezentovány na Obr. 26. Byla uvažována i tvorba uhlíku, která je popsána Boudouardovou reakcí (rov. 4). Vypočtené množství pevného uhlíku však opět bylo rovno nule.

Tab. 18.: Linka se dvěma reaktory: Tepelné a teplotní data výměníků pro 1 MPa

Výměník	E-110	E-120	E-130	E-140	E-R120	E-150
Blok Aspen plus	HeatX	HeatX	HeatX	HeatX	Heater	Heater
Vstupní teplota [°C]	-	-	-	-	140	99,6
Výstupní teplota [°C]	-	-	-	-	250,4	20
Vstupní/Výstupní teplota horkého proudu [°C]	250/157	704/316	157/143	144/30	-	-
Vstupní/Výstupní teplota studeného proudu [°C]	20/200	250,4/450	20/140	20/60	-	-
Sdílené teplo [kW]	21,26	20,5	22,75	29,6	102,93	111,5

Tab. 19.: Linka se dvěma reaktory: Výsledky proudů simulace pro tlak 1 MPa

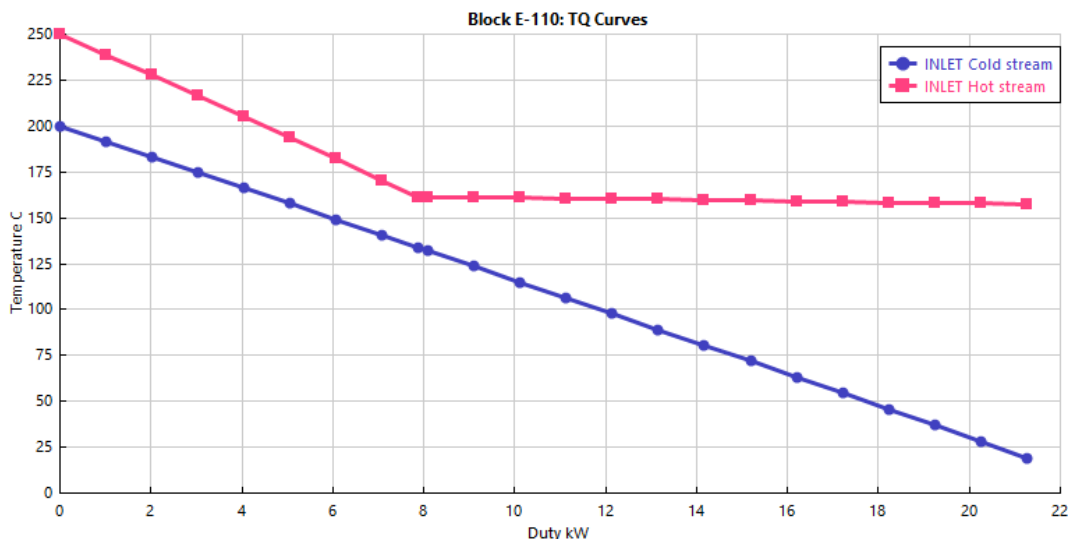
Proud	Hm. tok [kg· hod ⁻¹]	Molový tok [kmol· hod ⁻¹]	Teplota [°C]	Tlak [MPa]	H₂ [mol. %]	CO₂ [mol. %]	CH₄ [mol. %]	H₂O [mol. %]	CO [mol. %]
1	139,5	13,35	20	1	80	20	-	-	-
2	139,5	13,35	200	1	80	20	-	-	-
3	74,63	7,14	200	1	80	20	-	-	-
4	74,63	7,14	200	1	80	20	-	-	-
5	64,87	6,21	200	1	80	20	-	-	-
6	64,87	4,99	704	1	44,4	6,7	12,2	30,6	6,1
7	64,87	4,99	316	1	44,4	6,7	12,2	30,6	6,1
8	139,5	12,13	250	1	65,3	14,6	5	12,6	2,5
9	139,5	8,06	250	1	1,2	0,5	32,8	65,5	1 ppm
10	139,5	8,06	157,3	1	1,2	0,5	32,8	65,5	1 ppm
11	117,2	6,83	157,3	1	1,4	0,57	38,7	59,3	1,2 ppm
12	117,2	6,83	143,9	1	1,4	0,57	38,7	59,3	1,2 ppm
13	80,5	4,79	143,9	1	2,0	0,8	55,2	42,0	1,7 ppm
14	80,5	4,79	30	1	2,0	0,8	55,2	42,0	1,7 ppm
CO₂	118	2,68	20	1	-	100	-	-	-
H₂	21,5	10,67	20	1	100	-	-	-	-
CW-1	630	34,97	20	0,1	-	-	-	100	-
CW-2	630	34,97	60	0,1	-	-	-	100	-
SC	162,2	9	20	0,1	-	-	-	100	-
10-K	22,3	1,24	157,7	1	-	-	-	100	-
12-K	36,7	2,04	143,9	1	-	-	-	100	-
WP-1	162,2	9	20	4	-	-	-	100	-
WP-2	162,2	9	140	4	-	-	-	100	-
S2	162,2	9	450	4	-	-	-	100	-
S3	162,2	9	99,6	0,1	-	-	-	100	-
SNG	44,37	2,78	30	1	3,5	1,4	94,7	0,4	3,0 ppm
S1	162,2	9	250,4	4	-	-	-	100	-
R-VODA	36,1	2,0	30	1	-	-	-	100	-



Obr. 26.: PFD linky se dvěma reaktory a provozním tlakem 1 MPa

8.4.1 Výměník E-110

Stejně jako v případě linky s provozním tlakem 0,1 MPa i zde je vstupní směs oxidu uhličitého a vodíku (proud 1) ohřátá výstupní směsí (proud 9) ve výměníku tepla E-110 na 200 °C. Rozdíl oproti předchozímu návrhu je v rosném bodě. Při tlaku směsi 1 MPa reakční voda začne kondenzovat při teplotě cca 160 °C. Průběh teplotního profilu výměníku je znázorněn na grafu (Graf 5) a tepelný výkon je uveden v tabulce (Tab. 18).



Graf 5.: Linka se dvěma reaktory: Teplotní profil výměníku E-110 pro tlak 1 MPa

8.4.2 Adiabatický reaktor R-110

Opět dochází k dělení směsi (X-110) na dva proudy (proudy 3 a 5). Část plynu (proud 5) vstupuje do adiabatického reaktoru R-110, kde dochází k metanizačním reakcím. Dělení směsi (X-110) je řízeno tak, aby horký proud 6, který opouští adiabatický reaktor R-110 v následném výměníku E-120 předehřál sytou páru (proud S1) na teplotu 450 °C (proud S2) a zároveň se tento plyn ochladil (proud 7) tak, aby po smíchání (M-120) se zbytkem směsi vodíku a oxidu uhličitého (proud 4) před izotermickým reaktorem směs (proud 8) dosáhla teploty 250 °C. Výsledek bilance reaktoru R-110 je uvedena v tabulkách níže (Tab. 19 a Tab. 20).

Tab. 20.: Linka se dvěma reaktory: Výstupní data reaktoru R-110 pro tlak 1 MPa

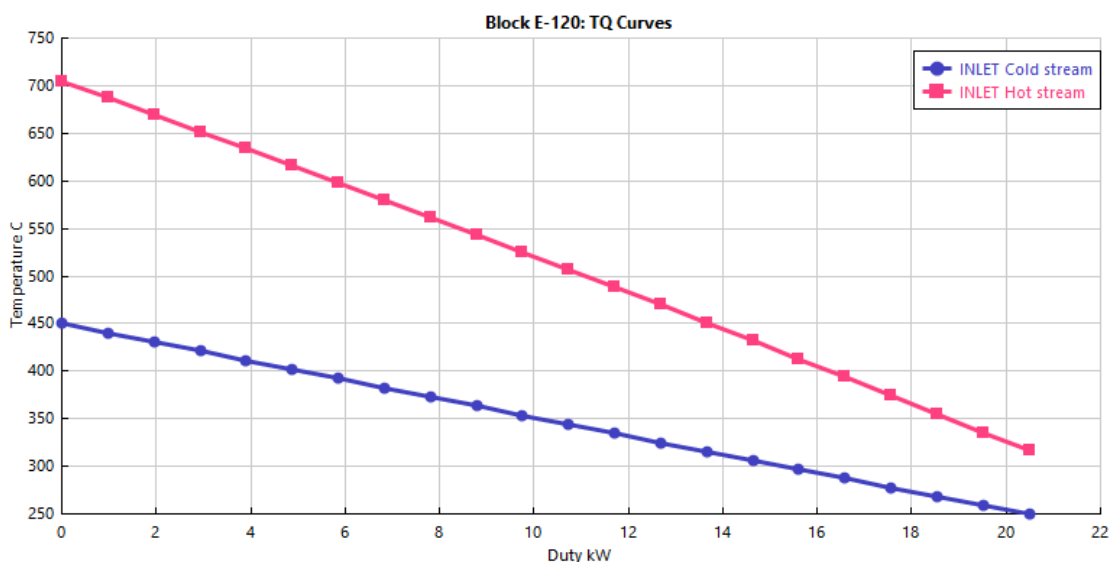
Vstupní teplota [°C]	Výstupní teplota [°C]	Vstupní molový tok [kmol · hod ⁻¹]	Výstupní molový tok [kmol · hod ⁻¹]	Tlak [MPa]	X _{CO2} [%]
200	704	6,2	5	1	73,4

Tab. 21.: Linka se dvěma reaktory: Molové složení výstupní směsi z reaktoru R-110 pro tlak 1 MPa

H ₂ [mol. %]	CO ₂ [mol. %]	CH ₄ [mol. %]	H ₂ O [mol. %]	CO [mol. %]
44,4	6,7	12,2	30,6	6,1

8.4.3 Výměník E-120

Horký proud 6 z adiabatického reaktoru R-110 přehřívá páru na teplotu 450 °C (proud S2), která do výměníku E-120 vstupuje ve formě syté (proud S1). Zároveň dochází k ochlazení tohoto proudu na teplotu 316 °C (proud 7). Tato teplota zaručuje, že po smíchání se zbytkem vstupní směsi oxidu uhličitého a vodíku (proud 4) má směs (proud 8) na vstupu do izotermického reaktoru R-120 teplotu 250 °C. Teplotní profil výměníku můžeme opět vidět níže na grafu (Graf 6). Tepelný výkon výměníku je uveden v tabulce (Tab. 18).



Graf 6.: Linka se dvěma reaktory: Teplotní profil výměníku E-120 pro tlak 1 MPa

8.4.4 Izotermický reaktor R-120

Směs (proud 8) poté vstupuje do izotermického reaktoru R-120, který rovněž pracuje při konstantní teplotě 250 °C, ale tlaku 1 MPa. Výstup bilance získané v programu Aspen plus reaktoru R-120 je možné vidět na tabulkách níže (Tab. 22 a Tab. 23).

Tab. 22.: Linka se dvěma reaktory: Výstupní data reaktoru R-120 pro tlak 1 MPa

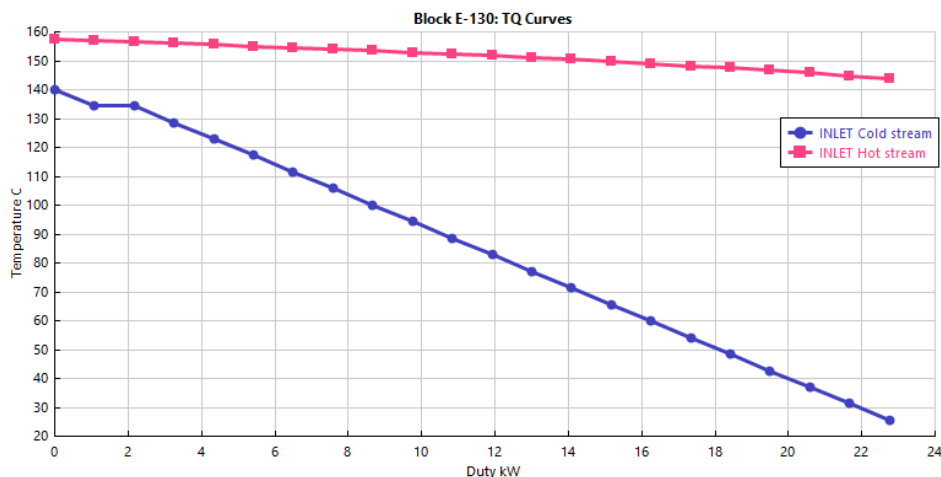
Teplota [°C]	Tlak [MPa]	Vstupní molový tok [kmol · hod ⁻¹]	Výstupní molový tok [kmol · hod ⁻¹]	Uvolněné teplo [kW]	X _{CO2} [%]
250	1	12,13	8,1	102,9	97,8

Tab. 23.: Linka se dvěma reaktory: Molové složení výstupní směsi z reaktoru R-120 pro tlak 1 MPa

H ₂ [mol. %]	CO ₂ [mol. %]	CH ₄ [mol. %]	H ₂ O [mol. %]	CO [mol. ppm]
1,2	0,5	32,8	65,5	1

8.4.5 Výměník E-130

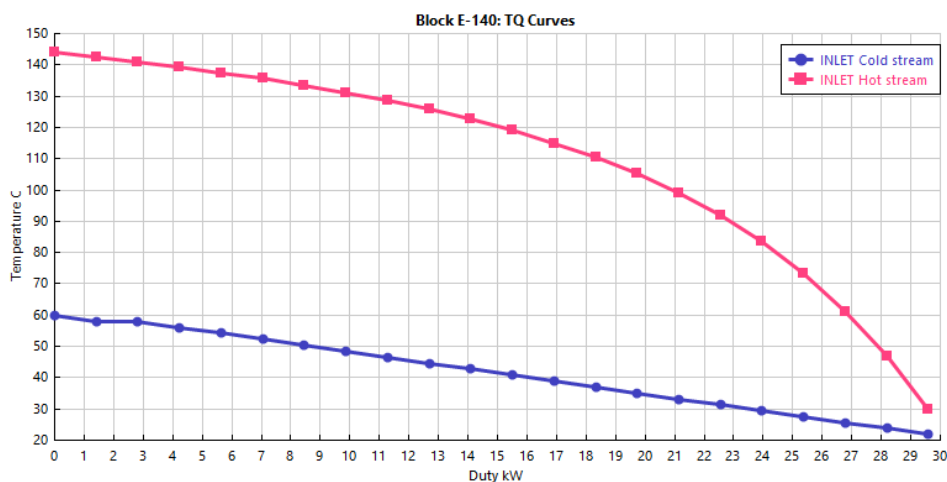
Napájecí voda (proud WP-1) je před vstupem do izotermického reaktoru R-120 přehřívána ve výměníku tepla E-130 z teploty 20 °C výstupním plynem (proud 11) na teplotu 140 °C (proud WP-2). Ve výstupní směsi (proud 12) dochází k částečné kondenzaci reakční vody. Ta je oddělena v separátoru H-120 od plynné směsi (proudy 13 a 12-K). Teplotní profil výměníku znázorňuje graf (Graf 7). Tepelný výkon je pak uveden v tabulce (Tab. 18).



Graf 7.: Linka se dvěma reaktory: Teplotní profil výměníku E-130 pro tlak 1 MPa

8.4.6 Chladič E-140

Plynná směs (proud 13) je ochlazena na 30 °C chladicí vodou (proud CW-1) v chladiči E-140. Ta se ohřeje na teplotou 60 °C (proud CW-2). Zbytek vody, který vznikl při metanizační reakci, kondenzuje a je v dalším separátoru H-130 odstraněn z plynné směsi (proudy R-VODA a SNG). Teplotní profil chladiče ukazuje graf (Graf 8) a tepelný výkon chladiče je uveden v tabulce (Tab. 18)



Graf 8.: Linka se dvěma reaktory: Teplotní profil chladiče E-140 pro tlak 1 MPa

8.4.7 Turbína N-110

Přehřátá pára (proud S2), která opouští výměník E-120, vstupuje do turbíny N-110. V turbíně dochází k přeměně tepelné energie na mechanickou a následně na elektrickou. Předpokládá se izoentropická účinnost je 85 %, a elektromechanická účinnost 93 %. Výkon na hřídeli generátoru je poté dle simulace v programu Aspen plus roven hodnotě 31 kW. Celkovou bilanci turbíny znázorňují tabulky (Tab. 24 a Tab. 25). Pára má na výstupu z turbíny (proud S3) tlak 0,1 MPa a teplotu 99,6 °C. Vzhledem k tomu, že část páry v turbíně kondenzuje, jsou podmínky na výstupu voleny tak, aby suchost páry byla alespoň 98 %. Vystupující mokrá pára je kondenzována v kondenzátoru E-150 a vystupuje (proud SC) kapalina o teplotě 40 °C a tlaku 0,1 MPa. Tepelný výkon kondenzátoru je uveden v tabulce (Tab. 18).

Tab. 24.: Linka se dvěma reaktory: Parametry turbíny N-110 pro tlak 1 MPa

Teplota vstup [°C]	Teplota výstup [°C]	Tlak vstup [MPa]	Tlak výstup [MPa]	Podíl parní fáze na výstupu [mol. %]	Hmotnostní tok [kg·hod ⁻¹]
450	99,6	4	0,1	98	162,2

Tab. 25.: Linka se dvěma reaktory: Výstupní data turbíny N-110 pro tlak 1 MPa

Mechanická Účinnost [-]	Izoentropická účinnost [-]	Výkon na hřídeli [kW]	Elektrický výkon [kW]
0,93	0,85	31	28,83

8.5 Diskuse výsledků

V této kapitole je porovnávána a diskutována simulace linky se dvěma reaktory pro různé provozní tlaky. Linka byla simulována při provozním tlaku 0,1 MPa a poté při provozním tlaku 1 MPa.

Jak je patrné z tabulek níže (Tab. 26 a Tab. 27), zvýšení tlaku na 1 MPa má zásadní vliv na konverzi CO₂, výsledné složení a výtěžek metanu. Konverze CO₂ při provozním tlaku 1 MPa činí 98,5 % a je pouze o 1,5 % vyšší než v případě tlaku 0,1 MPa. Avšak molové složení metanu ve výstupní směsi při provozním tlaku 1 MPa dosahuje skoro 95 % (tj. o 10 % více než při tlaku 0,1 MPa). Při tlaku 1 MPa by složení metanu ve výstupní směsi by mohlo splnit minimální požadavky na biometan, který je vtlačěn do plynárenských sítí (Tab. 1). Nutné je však následné odstranění zbylého vodíku a vody. Vodík je výstupní směsi obsažen 3,5 % mol. Avšak maximální přípustná hodnota je 0,2 % mol. Dosažení maximální hodnoty vodíku ve směsi by mohlo být dosaženo zařazením PSA adsorpce za metanizační linku. Odstranění zbylé vody by mohlo být provedeno pomocí adsorpčního sušení, tím by bylo dosaženo i mnohem nižší hodnoty rosného bodu směsi. Následně by plyn mohl být přímo vtlačěn do distribuční sítě zemního plynu.

Tab. 26.: Linka se dvěma reaktory: Konverze oxidu uhličitého a výtěžek metanu linky

Parametr	Provozní tlak	
	0,1 MPa	1 MPa
X_{CO_2}	97	98,5
$\dot{n}_{SNG} [kmol \cdot hod^{-1}]$	3,07	2,78
$\dot{m}_{SNG} [kg \cdot hod^{-1}]$	48,2	44,37
$\dot{n}_{CH_4} [kmol \cdot hod^{-1}]$	2,6	2,634
$\dot{m}_{CH_4} [kg \cdot hod^{-1}]$	41,71	42,39

Tab. 27.: Linka se dvěma reaktory: Molové složení výstupní plynové směsi linky

Složka	Provozní tlak	
	0,1 MPa	1 MPa
Metan [mol. %]	84,6	94,7
Vodík [mol. %]	8,5	3,5
Oxid uhličitý [mol. %]	2,6	1,4
Oxid uhelnatý [ppm]	14,5	3,0
Voda [mol. %]	4,3	0,4

8.6 Zjednodušený výpočetní model metanizační linky

V rámci této práce byl vytvořen i zjednodušený výpočetní model metanizační linky v programu MS Excel. Výsledky simulace metanizační linky pro 1 MPa v programu Aspen plus dosahovaly lepších hodnot, než tomu bylo při provozním tlaku 0,1 MPa. Z tohoto důvodu jsou výsledky zjednodušeného výpočtu prezentovány pouze pro tlak 1 MPa. Zároveň nám tento model může poskytnout první představu o výsledných hodnotách jednotlivých proudů a zařízení metanizační linky (hmotovou a tepelnou bilanci).

8.6.1 Ohřev a ochlazení směsi

Směs oxidu uhličitého a vodíku o tlaku 1 MPa je předeřhřáta z 20 °C na 200 °C stupňů pomocí produkovaného plynu z druhého izotermického reaktoru. Výstupní plyn je pak dochlazen na 30 °C. Při této tepelné bilanci musí platit zákon zachování energie (tzn. $\dot{Q}_o = \dot{Q}_{ch}$).

Ohřev vstupní směsi

Nejprve bude proveden analytický výpočet ohřevu vstupní směsi oxidu uhličitého a vodíku, která pak dále vstupuje do reaktorů. Výpočet bude proveden pomocí modelu ideálního plynu. Pro přesnější hodnotu tepelného výkonu by bylo vhodnější použít model reálného plynu, ale pro hrubou představu tohoto výkonu bude stačit model ideálního plynu.

Tab. 28.: Konstanty c_p [31]

	CO ₂	H ₂	CH ₄	H ₂ O
a	19,795	27,143	19,25	32,243
b	$7,34 \cdot 10^{-2}$	$9,274 \cdot 10^{-3}$	$5,21 \cdot 10^{-2}$	$19,238 \cdot 10^{-4}$
c	$-5,60 \cdot 10^{-5}$	$-1,381 \cdot 10^{-5}$	$1,197 \cdot 10^{-5}$	$10,555 \cdot 10^{-6}$
d	$1,72 \cdot 10^{-8}$	$7,6245 \cdot 10^{-9}$	$-1,132 \cdot 10^{-8}$	$-3,596 \cdot 10^{-9}$

$$a_{směs\ in} = \sum C_i^n \cdot a_i = C_{CO_2} \cdot a_{CO_2} + C_{H_2} \cdot a_{H_2} \quad (7)$$

$$b_{směs\ in} = \sum C_i^n \cdot b_i = C_{CO_2} \cdot b_{CO_2} + C_{H_2} \cdot b_{H_2} \quad (8)$$

$$c_{směs\ in} = \sum C_i^n \cdot c_i = C_{CO_2} \cdot c_{CO_2} + C_{H_2} \cdot c_{H_2} \quad (9)$$

$$d_{směs\ in} = \sum C_i^n \cdot d_i = C_{CO_2} \cdot d_{CO_2} + C_{H_2} \cdot d_{H_2} \quad (10)$$

Tab. 29.: Konstanty vstupní směsi vodíku a oxidu uhličitého pro výpočet molové tepelné kapacity

	a	b	c	d
Směs CO₂-H₂	25,67	$2,21 \cdot 10^{-2}$	$-2,2 \cdot 10^{-5}$	$9,53 \cdot 10^{-9}$

$$\Delta h^{IP} = a_{směs\ in} \cdot (T_2 - T_1) + \frac{b_{směs\ in}}{2} \cdot (T_2 - T_1)^2 + \frac{c_{směs\ in}}{3} \cdot (T_2 - T_1)^3 + \frac{d_{směs\ in}}{4} \cdot (T_2 - T_1)^4 \quad (11)$$

$$\Delta h^{IP} = 25,67 \cdot (473,15 - 293,15) + \frac{(2,21 \cdot 10^{-2})}{2} \cdot (473,15 - 293,15)^2 - \frac{2,2 \cdot 10^{-5}}{3} \cdot (473,15 - 293,15)^3 + \frac{9,53 \cdot 10^{-9}}{4} \cdot (473,15 - 293,15)^4 \quad (12)$$

$$\Delta h^{IP} = 4\,938,6 \text{ kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \quad (13)$$

Ohřev vstupní směsi je lze potom určit ze vztahu

$$\dot{Q}_{o\ směsi}^{IP} = \dot{n} \cdot \Delta h^{IP} \quad (14)$$

$$\dot{Q}_{o\ směsi}^{IP} = \frac{13,4}{3600} \cdot 4938,6 \quad (15)$$

$$\dot{Q}_{o\ směsi}^{IP} = 18,43 \text{ kW} \quad (16)$$

Ochlazení výstupní směsi

Výpočet ochlazení výstupního plynu bude rozděleno do několika kroků. Nejprve k ochlazení směsi na kondenzační teplotu páry, následná kondenzace páry, ochlazení vody a poté ochlazení zbylého plynu.

Molová tepelná kapacita ideálního plynu

$$c_{pn}^{IP} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 \quad (17)$$

$$c_{pCO_2} = 19,795 + 7,34 \cdot 10^{-2} \cdot 523,15 - 5,6 \cdot 10^{-5} \cdot 523,15^2 + 1,72 \cdot 10^{-8} \cdot 523,15^3 \quad (18)$$

$$c_{pH_2} = 27,143 + 9,274 \cdot 10^{-3} \cdot 523,15 - 1,4 \cdot 10^{-5} \cdot 523,15^2 + 7,62 \cdot 10^{-9} \cdot 523,15^3 \quad (19)$$

$$c_{pCH_4} = 19,25 + 5,21 \cdot 10^{-2} \cdot 523,15 + 1,197 \cdot 10^{-5} \cdot 523,15^2 - 1,132 \cdot 10^{-8} \cdot 523,15^3 \quad (20)$$

$$c_{pH_2O} = 32,24 + 19,24 \cdot 10^{-4} \cdot 523,15 + 10,555 \cdot 10^{-6} \cdot 523,15^2 - 3,596 \cdot 10^{-9} \cdot 523,15^3 \quad (21)$$

$$c_{pCO} = 30,869 - 1,285 \cdot 10^{-2} \cdot 523,15 + 2,789 \cdot 10^{-5} \cdot 523,15^2 - 1,27 \cdot 10^{-8} \cdot 523,15^3 \quad (22)$$

Tab. 30.: Hodnoty molové tepelné kapacity složek ve výstupní plynné směsi

	CO ₂	H ₂	CH ₄	H ₂ O	CO
c_{pn}^{IP} [kJ · kmol ⁻¹ · K ⁻¹]	45,34	29,31	48,16	35,62	29,96

$$c_{pn} = \sum C_i^n \cdot c_p^{IP} \quad (23)$$

$$c_{pn} = C_{CO_2}^n \cdot c_{p_{CO_2}} + C_{H_2}^n \cdot c_{p_{H_2}} + C_{CH_4}^n \cdot c_{p_{CH_4}} + C_{H_2O}^n \cdot c_{p_{H_2O}} + C_{CO}^n \cdot c_{p_{CO}} \quad (24)$$

$$c_{pn} = 0,00486 \cdot 45,34 + 0,012 \cdot 29,31 + 0,3277 \cdot 48,16 + 0,655 \cdot 35,62 + 4,4 \cdot 10^{-4} \cdot 29,96 \quad (25)$$

$$c_p = 39,7 \text{ kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (26)$$

Rosný bod

Molové složení produkční směsi, které je nutné znát pro výpočet rosného bodu směsi je uveden v tabulce níže. Rosný bod je počítán pomocí Antoineovy rovnice.

Tab. 31.: Složení výstupního plynu před ochlazením

	CO ₂	H ₂	CH ₄	H ₂ O	CO
C_i^n [%]	0,5	1,2	32,8	65,5	0

Tab. 32.: Konstanty Antoineovy rovnice [31]

	A	B	C
H ₂ O	7,14258	1715,7	234,268

$$p'' = p \cdot C^n \quad (27)$$

$$p = 1000 \cdot 0,655 \quad (28)$$

$$p = 655 \text{ kPa} \quad (29)$$

$$\log(p'') = A - \frac{B}{t + C} \quad (30)$$

$$t_{RB} = \frac{B}{A - \log(p'')} - C \quad (31)$$

$$t_{RB} = \frac{1715,7}{7,14258 - \log(655)} - 234,268 \quad (32)$$

$$t_{RB} = 162,3 \text{ °C} \quad (33)$$

Ochlazení směsi na teplotu rosného bodu

$$Q_{ch1} = \dot{n} \cdot c_{pn} \cdot \Delta T \quad (34)$$

$$Q_{ch1} = \frac{8,06}{3600} \cdot 39,7 \cdot (250 - 162,3) \quad (35)$$

$$Q_{ch1} = 7,8 \text{ kW} \quad (36)$$

Kondenzace reakční vody

Entalpie syté kapaliny a syté páry určíme pomocí databáze NIST. Podle té jsou tyto entalpie při teplotě 162 °C rovny. $h_{SK} = 12,325 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $h_{SP} = 49,715 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Kondenzační teplo je pak rovno rozdílu entalpií syté kapaliny a syté páry

$$\Delta h^{kon} = (h_{SP} - h_{SK}) \quad (37)$$

$$\Delta h^{kon} = (49,715 - 12,325) \cdot 1000 \quad (38)$$

$$\Delta h^{kon} = 37\,390 \text{ kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \quad (39)$$

Teplo uvolněné při kondenzaci páry potom můžeme stanovit podle vztahu.

$$\dot{Q}_K = \dot{n} \cdot C_{H_2O}^n \cdot \Delta h^{kon} \quad (40)$$

$$\dot{Q}_K = \frac{8,06}{3600} \cdot 0,655 \cdot 37\,390 \quad (41)$$

$$\dot{Q}_K = 54,83 \text{ kW} \quad (42)$$

Ochlazení zkondenzované vody

Při výpočtu tepla, které se uvolní při kondenzování vody, je uvažována konstantní hodnota měrné tepelné kapacity.

$$\dot{Q}_{KV} = \dot{n} \cdot C_{H_2O}^n \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (43)$$

$$\dot{Q}_{KV} = \frac{8,06}{3600} \cdot 0,655 \cdot 4,18 \cdot 18,2 \cdot (162,3 - 30) \quad (44)$$

$$\dot{Q}_{KV} = 14,76 \text{ kW} \quad (45)$$

Ochlazení zbylého plynu

Po ochlazení a zkondenzování reakční vody následuje ochlazení výsledného plynu. Je nutné stanovit novou molovou tepelnou kapacitu této směsi, která již neobsahuje vodu. Výpočet této kapacity je proveden stejně jako výše. Molová kapacita poté bude rovna $c_p = 47,42 \text{ kJ kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

$$Q_{ch2} = \dot{n} \cdot (1 - C_{H_2O}^n) \cdot c_{p_n} \cdot \Delta T \quad (46)$$

$$Q_{ch2} = \frac{8,06}{3600} \cdot (1 - 0,655) \cdot 47,42 \cdot (162,3 - 30) \quad (47)$$

$$Q_{ch2} = 4,85 \text{ kW} \quad (48)$$

8.6.2 Napájecí voda

Teplo generované exotermickou reakcí je v izotermickém reaktoru odváděno pomocí napájecí vody. Průtok napájecí vody je nastaven tak, aby napájecí voda opouštěla reaktor ve formě syté páry. Následně pak dojde k jejímu přehřátí díky teplému proudu opouštějícímu adiabatický reaktor.

Nejprve je napájecí voda o tlaku 4 MPa přehřívána pomocí produkovaného plynu na teplotu 140 °C.

Výparné teplo při teplotě 250 °C a tlaku 4 MPa

Entalpie syté kapaliny je podle dat NIST rovna $h_{SK} = 19,56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Entalpie syté páry je podle dat NIST rovna $h_{SP} = 50,46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Výparné teplo je potom rovno rozdílu těchto entalpií.

$$\Delta h^{výp} = (h_{SP} - h_{SK}) \quad (49)$$

$$\Delta h^{výp} = (50,46 - 19,56) \cdot 1000 \quad (50)$$

$$\Delta h^{výp} = 30\,900 \text{ kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \quad (51)$$

Průtok napájecí vody

Podobně jako v předchozím výpočtu je uvažována konstantní měrná tepelná kapacita kapalné vody.

$$Q_{IR} = \dot{m}_{NV} \cdot c_P \cdot \Delta T + \dot{m}_{NV} \cdot \frac{\Delta h^{výp}}{M_{H_2O}} \quad (52)$$

$$\dot{m}_{NV} = \frac{Q_{IR}}{c_P \cdot \Delta T + \frac{\Delta h^{výp}}{M_{H_2O}}} \quad (53)$$

$$\dot{m}_{NV} = \frac{86,08}{4,18 \cdot (250 - 140) + \frac{30\,900}{18,2}} \cdot 3600 \quad (54)$$

$$\dot{m}_{NV} = 143,62 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \quad (55)$$

Tepelný výkon pro ohřátí vody

$$\dot{Q}_{ONP} = \dot{m} \cdot c_P \cdot \Delta T \quad (56)$$

$$\dot{Q}_{ONP} = \frac{143,62}{3600} \cdot 4,18 \cdot (140 - 20) \quad (57)$$

$$\dot{Q}_{ONP} = 20 \text{ kW} \quad (58)$$

Chladicí voda

Zbylá směs je poté dochlazena v kondenzátoru (chladiči) chladicí vodou. Výstupní teplota plynné směsi je 30 °C a chladicí vody 60 °C. Tepelný výkon předaný plynem chladicí vodě poté bude roven dle rovnice.

$$\dot{Q}_{ChV} = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (59)$$

$$\dot{Q}_{ChV} = \frac{943}{3600} \cdot 4,18 \cdot (60 - 20) \quad (60)$$

$$\dot{Q}_{ChV} = 43,8 \text{ kW} \quad (61)$$

Kontrola platnosti zákona zachování energie

V rámci této tepelné bilance musí platit zákon zachování energie. Čili teplo potřebné pro ohřev směsi, napájecí vody a chladicí vody musí být roven teplu odevzdanému při chlazení a kondenzaci výstupní plynné směsi.

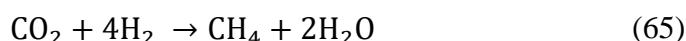
$$\dot{Q}_o - \dot{Q}_{Ch} = 0 \quad (62)$$

$$(\dot{Q}_{o_{směsi}} + \dot{Q}_{ChV} + \dot{Q}_{ONP}) - (Q_{ch1} + \dot{Q}_K + \dot{Q}_{KV} + Q_{ch2}) = 0 \quad (63)$$

$$(18,43 + 43,8 + 20) - (7,8 + 54,83 + 14,76 + 4,85) = -5 \cdot 10^{-3} \text{ kW} \quad (64)$$

8.6.3 Reakční teplo a tepelný výkon izotermického reaktoru

Pro analytický výpočet bude uvažována pouze Sabatierova reakce (rov. 63). Vzhledem k výrobě metanu z oxidu uhličitého lze očekávat, že tato reakce bude mít největší vliv na celkovou metanizaci.



Tab. 33.: Termodynamická data pro výpočet reakčního tepla [31]

Složka	φ	$\Delta h^{sl} [\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$\Delta g^{sl} [\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$
CO₂	-1	-393,8	-394,65
H₂	-4	0	0
CH₄	1	-74,8	-51,91
H₂O	2	-242	-228,75

Reakční teplo za standardních podmínek

$$\Delta H_r^0 = \sum \varphi_i \cdot \Delta h^{sl} = \varphi_{\text{CO}_2} \cdot \Delta h_{\text{CO}_2}^{sl} + \varphi_{\text{H}_2} \cdot \Delta h_{\text{H}_2}^{sl} + \varphi_{\text{CH}_4} \cdot \Delta h_{\text{CH}_4}^{sl} + \varphi_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta h_{\text{H}_2\text{O}}^{sl} \quad (66)$$

$$\Delta H_r^0 = (-1) \cdot (-393,8) + (-4) \cdot 0 + 1 \cdot (-74,8) + 2 \cdot (-242) = -165,0 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (67)$$

Koeficienty pro výpočet reakčního tepla

$$A = \sum a_i \cdot \varphi_i = a_{\text{CO}_2} \cdot \varphi_{\text{CO}_2} + a_{\text{H}_2} \cdot \varphi_{\text{CO}_2} + a_{\text{CH}_4} \cdot \varphi_{\text{CH}_4} + a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \varphi_{\text{H}_2\text{O}} \quad (68)$$

$$A = \sum a_i \cdot \varphi_i = a_{\text{CO}_2} \cdot \varphi_{\text{CO}_2} + a_{\text{H}_2} \cdot \varphi_{\text{CO}_2} + a_{\text{CH}_4} \cdot \varphi_{\text{CH}_4} + a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \varphi_{\text{H}_2\text{O}} \quad (69)$$

$$A = -44,631 \quad (70)$$

$$B = \sum b_i \cdot \varphi_i = b_{\text{CO}_2} \cdot \varphi_{\text{CO}_2} + b_{\text{H}_2} \cdot \varphi_{\text{CO}_2} + b_{\text{CH}_4} \cdot \varphi_{\text{CH}_4} + b_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \varphi_{\text{H}_2\text{O}} \quad (71)$$

$$B = (-1) \cdot 7,34 \cdot 10^{-2} + (-4) \cdot 9,274 \cdot 10^{-3} + 1 \cdot 5,21 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 19,238 \cdot 10^{-4} \quad (72)$$

$$B = -5,46 \cdot 10^{-2} \quad (73)$$

$$C = \sum c_i \cdot \varphi_i = c_{CO_2} \cdot \varphi_{CO_2} + c_{H_2} \cdot \varphi_{CO_2} + c_{CH_4} \cdot \varphi_{CH_4} + c_{H_2O} \cdot \varphi_{H_2O} \quad (74)$$

$$C = (-1) \cdot -5,6 \cdot 10^{-5} + (-4) \cdot -1,381 \cdot 10^{-5} + 1 \cdot 1,197 \cdot 10^{-5} + 2 \cdot 10,55 \cdot 10^{-6} \quad (75)$$

$$C = 1,44 \cdot 10^{-4} \quad (76)$$

$$D = \sum d_i \cdot \varphi_i = d_{CO_2} \cdot \varphi_{CO_2} + d_{H_2} \cdot \varphi_{CO_2} + d_{CH_4} \cdot \varphi_{CH_4} + d_{H_2O} \cdot \varphi_{H_2O} \quad (77)$$

$$D = (-1) \cdot 1,72 \cdot 10^{-8} + (-4) \cdot 7,645 \cdot 10^{-9} + 1 \cdot -1,132 \cdot 10^{-8} + 2 \cdot -3,596 \cdot 10^{-9} \quad (78)$$

$$D = -6,62 \cdot 10^{-8} \quad (79)$$

Reakční teplo při teplotě 250 °C

$$\Delta H_r^T = A \cdot T + B \cdot \frac{T^2}{2} + C \cdot \frac{T^3}{3} + D \cdot \frac{T^4}{4} + \Delta H_k \quad (80)$$

$$\Delta H_r^T = A \cdot T + B \cdot \frac{T^2}{2} + C \cdot \frac{T^3}{3} + D \cdot \frac{T^4}{4} + \Delta H_k \quad (81)$$

Reakční konstanta:

$$\Delta H_k = \Delta H_T^0 - A \cdot T_0 + B \cdot \frac{T_0^2}{2} + C \cdot \frac{T_0^3}{3} + D \cdot \frac{T_0^4}{4} \quad (82)$$

$$\Delta H_k = -165\,000 - (-44,631) \cdot 298,15,15 + (-5,46 \cdot 10^{-2}) \cdot \frac{298,15^2}{2} + 1,44 \quad (83)$$

$$\cdot 10^{-4} \cdot \frac{298,15^3}{2} + (-6,62 \cdot 10^{-8}) \cdot \frac{298,15^4}{4}$$

$$\Delta H_k = -148\,122,5 \text{ KJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \quad (84)$$

$$\Delta H_r^T = (-44,631) \cdot 523,15 + (-5,46 \cdot 10^{-2}) \cdot \frac{523,15^2}{2} + 1,44 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{523,15^3}{2} \quad (85)$$

$$+ (-6,62 \cdot 10^{-8}) \cdot \frac{523,15^4}{4} - 143\,122,5$$

$$\Delta H_r^T = -175\,580,3 \text{ KJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \quad (86)$$

Změna volné entalpie za standartních podmínek

$$\Delta G_r^0 = \sum \varphi_i \cdot \Delta g_i^{sl} = \varphi_{CO_2} \cdot \Delta g_{CO_2}^{sl} + \varphi_{H_2} \cdot \Delta g_{H_2}^{sl} + \varphi_{CH_4} \cdot \Delta g_{CH_4}^{sl} + \varphi_{H_2O} \cdot \Delta g_{H_2O}^{sl} \quad (87)$$

$$\Delta G_r^0 = (-1) \cdot (-394,65) + (-4) \cdot (0) + 1 \cdot (-51,91) + 2 \cdot (-228,75) \quad (88)$$

$$\Delta G_r^0 = -114\,760,0 \text{ KJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \quad (89)$$

Integrační konstanta

$$\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_k = \frac{\Delta G_r^0}{T_0} + A \cdot \ln(T_0) + \frac{B}{2} \cdot T_0 + \frac{C}{6} \cdot T_0^2 + \frac{D}{12} \cdot T_0^3 - \frac{\Delta H_k}{T_0} \quad (90)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta G}{T}\right)_k &= \frac{-114\,760}{298,15} - 44,631 \cdot \ln(298,15) - \frac{5,46 \cdot 10^{-2}}{2} \cdot 298,15 + \frac{1,44 \cdot 10^{-4}}{6} \\ &\quad \cdot 298,15^2 - \frac{6,62 \cdot 10^{-8}}{12} \cdot 298,15^3 + \frac{148\,122,5}{298,15} \end{aligned} \quad (91)$$

$$\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_k = -148,5 \text{ KJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \quad (92)$$

Změna volné entalpie při 250 °C (523,15 K)

$$\Delta G_r^T = -A \cdot T \cdot \ln(T) - \frac{B}{2} \cdot T^2 - \frac{C}{6} \cdot T^3 - \frac{D}{12} \cdot T^4 + \Delta H_k + T \cdot \left(\frac{\Delta G}{T}\right)_k \quad (93)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_r^T &= 44,631 \cdot 523,15 \cdot \ln(523,15) + \frac{5,46 \cdot 10^{-2}}{2} \cdot 523,15^2 - \frac{1,44 \cdot 10^{-4}}{6} \\ &\quad \cdot 523,15^3 + \frac{6,62 \cdot 10^{-8}}{12} \cdot 523,15^4 - 148\,122,5 - 523,15 \cdot 148,5 \end{aligned} \quad (94)$$

$$\Delta G_r^T = -75\,230,9 \text{ KJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \quad (95)$$

Vzhledem k tomu, že $\Delta G_r^T < 0$, je reakce uskutečnitelná.

Stupeň přeměny

$$\xi = \frac{n_{CO_2} - n_{CO_2,0}}{\varphi_{CO_2}} \quad (96)$$

$$\xi = \frac{1,80405 - 0,03918}{-1 \cdot 3600} \quad (97)$$

$$\xi = 0,00049 \text{ kmol} \cdot \text{s}^{-1} \quad (98)$$

Tepelný výkon reaktoru

$$\dot{Q}_{IR} = \Delta H_r^T \cdot \xi \quad (99)$$

$$\dot{Q}_{IR} = -175\,580,3 \cdot 0,00049 \quad (100)$$

$$\dot{Q}_{IR} = -86,08 \text{ kW} \quad (101)$$

8.6.4 Výpočet parní turbíny

Přehřátá pára má na vstupu do turbíny teplotu 450 °C a tlak 4 MPa. Výstupní tlak z turbíny je 0,1 MPa. Předpokládá se izoentropická expanze na výstupní tlak 100 kPa a stav syté páry. Entalpie přehřáté páry při teplotě 450 °C je dle databáze NIST rovna $h_{PP} = 60\,012 \text{ kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$ a entalpie syté páry je rovna $h_{SP} = 50\,460 \text{ kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$.

Přehřívání páry

$$\dot{Q}_{PP} = \dot{n}_{NV} \cdot (h_{PP} - h_{SP}) \quad (102)$$

$$\dot{Q}_{PP} = \frac{143,62}{18,2 \cdot 3600} \cdot (60\,012 - 50\,460) \quad (103)$$

$$\dot{Q}_{PP} = 20,94 \text{ kW} \quad (104)$$

Výkon turbíny

Pro výpočet výkonu turbíny a kondenzátoru je nutné znát hodnoty entalpií před a za turbínou či kondenzátorem. V tabulce níže (Tab. 34) jsou hodnoty entalpie páry a vody pro výpočet výkonu turbíny a kondenzátoru. Hodnoty byly získány z databáze NIST.

Tab. 34.: Hodnoty entalpií pro výpočet výkonů turbíny a kondenzátoru

	p [MPa]	T [°C]	h [kJ · kmol⁻¹]
Před turbínou	4	450	60 012
Za turbínou	0,1	99,6	48 173
Za kondenzátorem	0,1	40	3 019,6

Výkon turbíny lze potom určit dle rovnice.

$$P_t = \dot{n}_{NV} \cdot \Delta h \cdot \eta \quad (105)$$

$$P_t = \frac{143,62}{18,2 \cdot 3600} \cdot (60\,012 - 48\,173) \cdot 0,93 \quad (106)$$

$$P_t = 24,13 \text{ kW} \quad (107)$$

Výkon kondenzátoru

$$Q_{ko} = \dot{n}_{NV} \cdot \Delta h \quad (108)$$

$$Q_{ko} = \frac{143,62}{18,2 \cdot 3600} \cdot (48\,173 - 3\,019,6) \quad (109)$$

$$Q_{ko} = 99 \text{ kW} \quad (110)$$

8.6.5 Porovnání výsledků výpočetních modelů

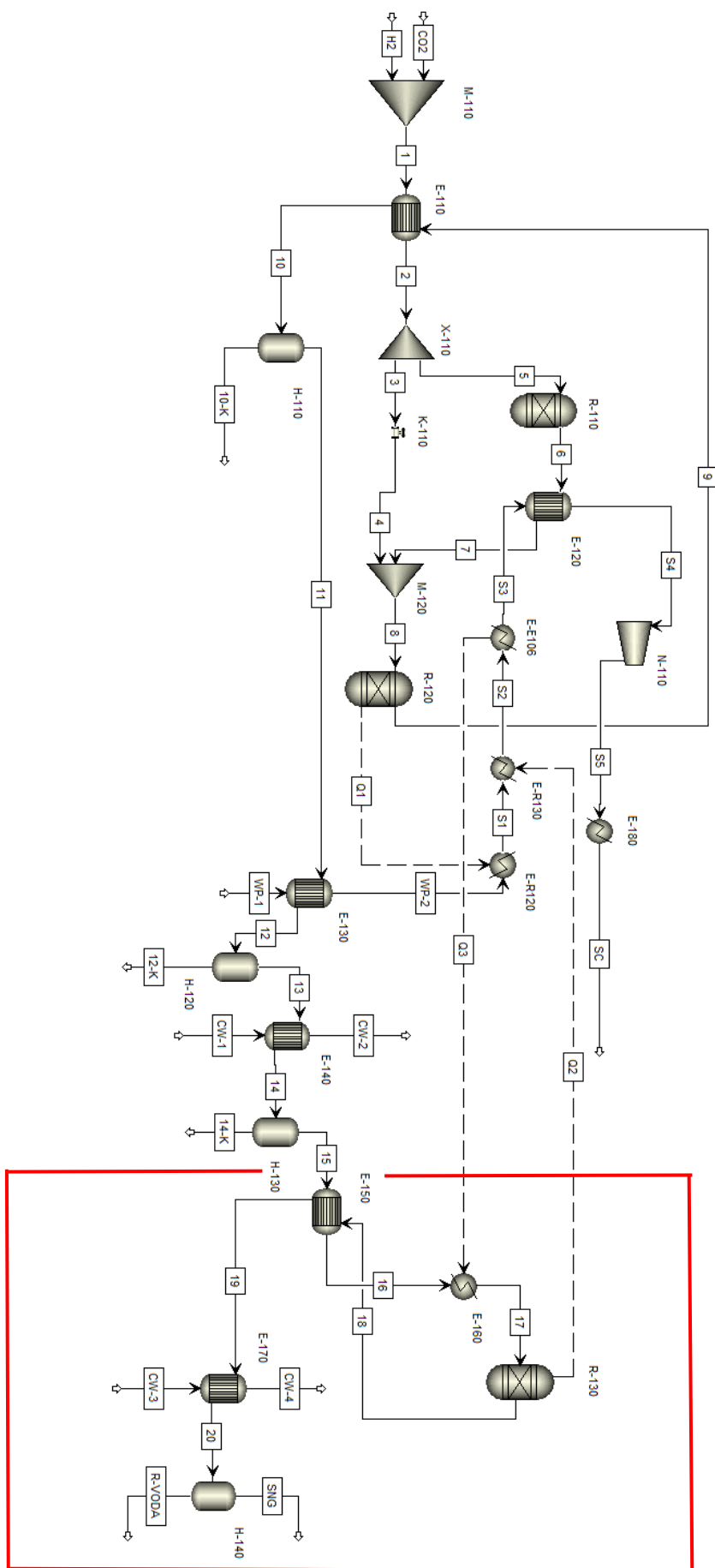
V tabulce (Tab. 35) je znázorněno porovnání výsledků zjednodušeného modelu a výpočetního modelu v programu Aspen plus. Největší rozdíl panuje ve výsledku uvolněného tepla během exotermické metanizační reakce, a s tím i spojeného průtoku napájecí a chladicí vody. Tento rozdíl je způsoben zjednodušujícím předpokladem, že v metanizačním procesu probíhá pouze Sabatierova reakce (rov. 1).

Tab. 35.: Porovnání hodnot zjednodušeného modelu a modelu v programu Aspen plus

	Zařízení	Proud	Zjednodušený výpočetní model	Výpočetní model v programu Aspen plus
$\dot{Q}_{osměsi}$ [kW]	E-110	-	18,43	21,26
\dot{Q}_{PP} [kW]	E-120	-	20,94	20,5
Q_{IR} [kW]	R-120-E-R120	Q1	-86,08	-102,9
Q_k [kW]	E-150	-	99	111,5
P_t [kW]	N-110	-	24,13	28,83
\dot{m}_{NV} [kg · hod ⁻¹]	-	WP-1	143,62	162,2
\dot{m}_{CHV} [kg · hod ⁻¹]	-	CW-1	943	630

9 Návrh linky se třemi reaktory

Návrh metanizační linky se třemi reaktory a provozním tlakem 1 MPa navazuje na návrh metanizační linky uvedený v kapitole 8. Rozdíl oproti původnímu návrhu se dvěma reaktory je zařazení třetího reaktoru R-130, který rovněž pracuje v izotermických podmínkách a stejném principu jako v případě reaktoru R-120. Záměrem tohoto uspořádání je ověřit, zda by bylo možné dále zvýšit konverzi CO_2 přidáním třetího reaktoru po kondenzaci části reakční vody. Rozšířena část je ve schématu linky (Obr. 27) označená červeně. První část má tedy stejné parametry a princip jako v případě dvou reaktorů, jak je popsáno v kapitole 8. Funkce přidané části je následující. Výstupní plynná směs (proud 15), která je ochlazená na $30\text{ }^\circ\text{C}$ v chladiči E-140 a v následném separátoru H-140 zbavena reakční vody, je opět ohřáta na teplotu $240\text{ }^\circ\text{C}$ ve výměníku tepla E-150 pomocí výstupní směsi (proud 17) ze třetího reaktoru R-130. Tato rekuperace tepla není dostačující. Výstupní směs (proud 15) z výměníku E-150 nemá požadovanou teplotu $250\text{ }^\circ\text{C}$. Je proto nutné tuto směs ještě dohřát. To probíhá ponořením výměníku E-160 do vroucí lázně spolu s reaktorem R-120 a R-130. V návrhu a simulaci je tento ohřev vyřešen výpočtetním modelem, který se skládá z tepelného propojení Q3 a výměníků E-160 a E-E106. Následně ohřátá směs (proud 17) vstupuje do druhého izotermického reaktoru R-130, kde probíhají metanizační reakce (rov. 1-3) uvedené v kapitole 3. Teplo, které je uvolněno během exotermické metanizační reakce, je z reaktoru odváděno pomocí vroucí vodní lázně a napájecí vody (S1), která opouští vroucí vodní lázeň na mezi sytosti. To je v simulaci vyřešeno pomocí tepelného propojení Q2 a výměníku E - R130. Průtok napájecí vody je řízen tak, aby při opuštění vroucí vodní lázně byla odcházející pára ve formě syté páry (proud S2). Výstupní směs (proud 19) je poté znovu ochlazená v chladiči E-170 na požadovanou teplotu $30\text{ }^\circ\text{C}$ a následnou separací H-140 je opět z plynné směsi odstraněna reakční voda (proudy SNG a R-VODA).



Obr. 27.: Schéma linky se třemi reaktory

9.1 Specifikace a popis zařízení a proudů

V této kapitole budou rozepsány specifikace a popis jednotlivých zařízení a proudů (Tab. 36 - Tab. 38), které jsou červeně ohraničené ve schématu linky se třemi reaktory (Obr. 27). Část, které není ohraničená (tzn. první dva reaktory), je shodná jako s částí popsanou v kapitole 8.

Tab. 36.: Linka se třemi reaktory: Popis proudů

Proud	Popis
15	Vstupní ochlazená plynná směs. Studený proud do výměníku E-105
16	Vstupní plynná směs po ohřevu výstupní plynnou směsí ze třetího reaktoru
17	Vstupní plynná směs do třetího reaktoru ohřáta na požadovanou teplotu
18	Výstupní plynná směs z reaktoru. Horký proud do výměníku E-105
19	Výstupní plynná směs po ohřevu vstupní směsí
20	Ochlazená výstupní směs z kondenzátoru na požadovanou teplotu chladicí vodou
CW-3	Průtok chladicí vody do kondenzátoru
CW-4	Průtok chladicí vody z kondenzátoru
Q2	Tepelné propojení reaktoru R-130 s výměníkem E-R-130 pro simulaci odvodu uvolněného tepla z reaktoru
Q3	Tepelné propojení výměníků E-160 a E-E160 pro simulaci ohřevu vstupní směsí do reaktoru na požadovanou teplotu pomocí vroucí lázně
R-VODA	Separovaná zkondenzovaná vody z výstupního syntetického plynu
SNG	Výstupní syntetický plyn

Tab. 37.: Linka se třemi reaktory: Popis zařízení

Zařízení	Popis
E-150	Výměník tepla pro ohřev vstupní směsi do třetího reaktoru R-130 pomocí výstupní směsi z reaktoru R-130
E-160	Výměník tepla pro dohřev vstupní směsi do reaktoru R-130 na požadovanou teplotu.
E-R130	Výměník tepla, do kterého je pomocí tepelného proudu přeneseno uvolněné teplo z izotermického reaktoru R-130
E-E160	Výměník tepla, který zajišťuje pomocí tepelného proudu ohřev vstupní směsi do izotermického reaktoru R-103 na požadovanou teplotu.
E-170	Chladič výstupní plynné směsi
H-140	Separátor výstupní plynné směsi pro odstranění zkondenzované vody
R-130	Izotermický reaktor

Tab. 38.: Linka se třemi reaktory: Specifikace zařízení

Zařízení	Blok Aspen plus	Specifikace
E-150	HeatX	Výpočtový typ Typ výměníku Vstupní/Výstupní teplota studeného proudu [°C] Tlak [MPa] Shortcut Protiproudý 30/240 1
E-160	Heater	Vstupní teplota [°C] Výstupní teplota [°C] Tlak [MPa] 240 250 1
E-R130	Heater	Vstupní teplota [°C] Výstupní teplota [°C] Tlak [MPa] Fáze na výstupu 250,4 250,4 4 Plynná
E-E160	Heater	Vstupní teplota [°C] Výstupní teplota [°C] Tlak [MPa] Fáze na výstupu 250,4 250,4 4 Plyn-kapalina
E-170	HeatX	Výpočtový typ Typ výměníku Vstupní/ Výstupní teplota horkého proudu [°C] Shortcut protiproudý 50/30
H-140	Flash2	Sdílené teplo [kW] Tlak [MPa] 0 1
R-130	RGibbs	Výpočetní metoda Výpočet Typ reaktoru Teplota [°C] Tlak [MPa] RKSMHV2 Equilibrium Izotermický 250 1

9.2 Výsledky simulace

V této kapitole budou vypsány výsledky rozšiřující části metanizační linky, která je v jejím schéma (Obr. 27) červeně ohraničená. Výsledky neoznačené části – linky se dvěma reaktory, zůstávají stejné a odpovídají výsledkům uvedeným v kapitole 8.4. Výsledky tepelných výkonů výměníků jsou znázorněny v tabulce (Tab. 39) a výsledky jednotlivých proudů jsou uvedeny v tabulce (Tab. 40). Výsledek první části, která je ve schématu linky (Obr. 27) neohraničená je shodný s výsledky uvedené v kapitole 8.4.

Tab. 39.: Linka se třemi reaktory: Tepelné a teplotní data výměníků pro tlak 1 MPa

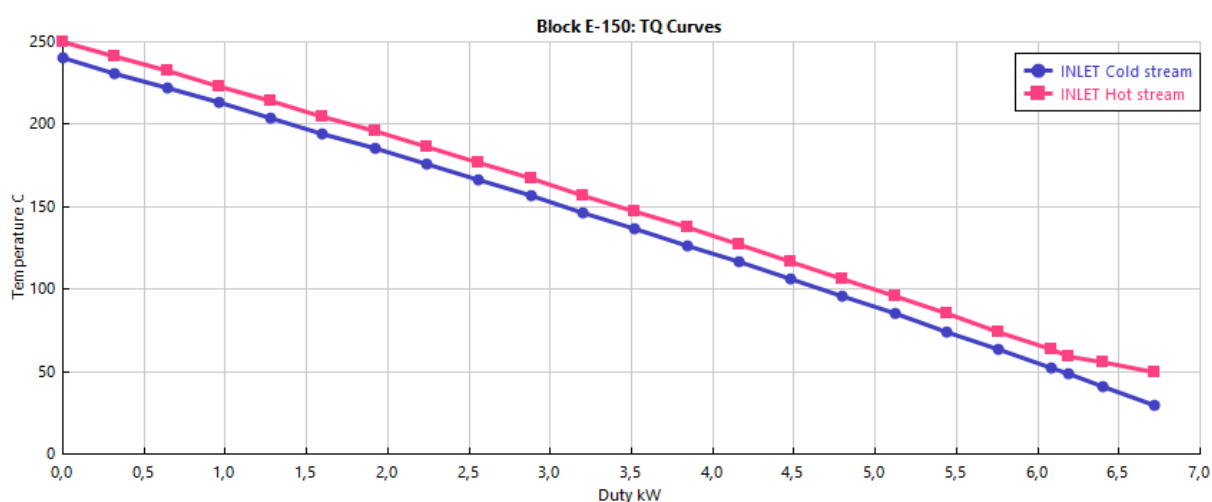
Výměník	E-150	E-160	E-E130	E-E160	E-170	E-180
Blok Aspen plus	HeatX	Heater	Heater	Heater	HeatX	Heater
Vstupní teplota [°C]	-	240	250,4	250,4	-	99,6
Výstupní teplota [°C]	-	250	250,4	250,4	-	20
Vstupní/Výstupní teplota horké strany [°C]	250/50	-	-	-	50/30	-
Vstupní/Výstupní teplota studené strany [°C]	30/240	-	-	-	20/40,5	-
Sdílené teplo [kW]	6,72	0,37	1,1	0,37	0,85	112,2

Tab. 40.: Linka se třemi reaktory: Výsledky proudů simulace pro tlak 1 MPa

Proud	Hm. tok [kg · hod ⁻¹]	Molový tok [kmol · hod ⁻¹]	Tlak [MPa]	Teplota [°C]	H ₂ [mol. %]	CO ₂ [mol. %]	CH ₄ [mol. %]	H ₂ O [mol. %]	CO [mol. ppm]
15	44,37	2,78	1	30	3,5	1,4	94,7	0,4	3,0
16	44,37	2,78	1	240	3,5	1,4	94,7	0,4	3,0
17	44,37	2,78	1	250	3,5	1,4	94,7	0,4	3,0
18	44,37	2,74	1	250	0,3	0,6	97	2,1	8,5
19	44,37	2,74	1	50	0,3	0,6	97	2,1	8,5
20	44,37	2,74	1	30	0,3	0,6	97	2,1	8,5
CW-3	35	1,94	0,1	20	-	-	-	100	-
CW-4	35	1,94	0,1	40,5	-	-	-	100	-
WP-1	163,1	9,05	4	20	-	-	-	100	-
SNG	43,56	2,69	1	30	0,3	0,6	98,7	0,4	8,6
R-VODA	0,81	0,05	1	30	-	-	-	100	-

9.2.1 Výměník E-150

Směs (proud 15), která je zbavena zkondenzované vody, je před vstupem třetího reaktoru R - 130 opět ohřáta na 250 °C (proud 17). Ohřev probíhá ve dvou krocích. Nejprve dochází k ohřevu pomocí výstupního proudu (proud 18) z reaktoru R-130 ve výměníku E-150. Vstupní směs o teplotě 30 °C (proud 15) je ohřáta na teplotu 240 °C (proud 16). Teplotní profil výměníku znázorňuje graf (Graf 9). Následně vstupuje směs do výměníku E-160, kde dochází k ohřevu vstupního proudu 16 na teplotu 250 °C pomocí syté páry. Tento ohřev je v simulaci zajištěn teplotním propojením Q3 a výměníkem E-E160. Tím dochází k částečné kondenzaci syté páry, avšak molový podíl kapalné fáze ve vystupujícím proudu S3 je minimální (0,45 mol. % kapalné fáze).



Graf 9.: Linka se třemi reaktory: Teplotní profil výměníku E-150 pro tlak 1 MPa

9.2.2 Izotermický reaktor R-130

Ohřátá směs na 250 °C vstupuje (proud 17) do třetího reaktoru R-130, jehož provozní podmínky jsou rovněž konstantní teplotě 250 °C jako v případě reaktoru R-120. V reaktoru opět dochází k metanizačním reakcím popisující rovnice 1-3 uvedené v kapitole 3. Výsledky simulace a bilance reaktoru jsou znázorněny v tabulkách níže (Tab. 41 a Tab. 42). Konstantní teplotu udržuje vroucí vodní lázeň. Teplo uvolněné během metanizační reakce je předáváno do vroucí lázně. Ve schématu linky (Obr. 27) a simulaci je tento přenos tepla zajištěn pomocí tepelného proudu Q2 a výměníku tepla E-R130.

Tab. 41.: Linka se třemi reaktory: Výstupní data reaktoru R-130 pro tlak 1 MPa

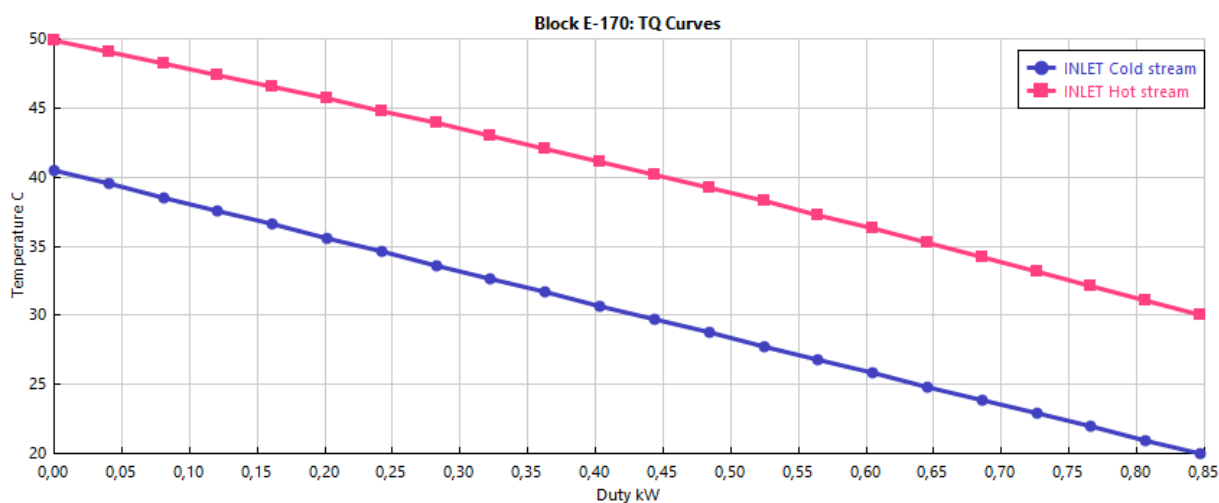
Teplota [°C]	Tlak [MPa]	Vstupní molový tok [$kmol \cdot hod^{-1}$]	Výstupní molový tok [$kmol \cdot hod^{-1}$]	Uvolněné teplo [kW]	X _{CO2} [%]
250	1	2,78	2,74	1,1	58,4

Tab. 42.: Linka se třemi reaktory: Molové složení výstupní směsi z reaktoru R-130 pro tlak 1 MPa

H ₂ [mol. %]	CO ₂ [mol. %]	CH ₄ [mol. %]	H ₂ O [mol. %]	CO [mol. ppm]
0,3	0,6	97	2,1	8,5

9.2.3 Chladič E-170

Výstupní plynná směs je opět pomocí chladicí vody (proud CW-3 a CW-4) ochlazena v chladiči E-170 na 30 °C. Následně je v separátoru H-140 oddělena voda (proud R-VODA) od plynné směsi (proud SNG). Teplotní profil chladiče je znázorněn na grafu (Graf 10) a tepelný výkon chladiče je uveden v tabulce (Tab. 39).



Graf 10.: Linka se třemi reaktory: Teplotní profil chladiče E-170 pro tlak 1 MPa

9.2.4 Turbína N-110

Přehřátá pára (proud S4) opět vstupuje do turbíny N-110, kde dochází k přeměně tepelné energie na mechanickou a následně elektrickou energii. Izoentropická účinnost je opět 85 % a elektromechanická účinnost je shodně jako u návrhu metanizační linky se dvěma reaktory předpokládána 93 %. Výkon turbíny N-110 je dle simulace v programu Aspen plus (Tab. 43 a Tab. 44) roven 31,2 kW. Pára opouští turbínu o tlaku 0,1 MPa a teplotě 99,6 °C. Vzhledem k tomu, že část páry v turbíně kondenzuje, jsou podmínky na výstupu voleny tak, aby suchost páry byla alespoň 98 %. Vystupující mokrá pára je kondenzována v kondenzátoru E-180 a vystupuje (proud SC) kapalina o teplotě 40 °C a tlaku 0,1 MPa. Tepelný výkon kondenzátoru E-180 je uveden v tabulce (Tab. 39).

Tab. 43.: Linka se třemi reaktory: Parametry turbíny N-110 pro tlak 1 MPa

Teplota vstup [°C]	Teplota výstup [°C]	Tlak vstup [MPa]	Tlak výstup [MPa]	Podíl parní fáze na výstupu [mol. %]	Hmotnostní tok [kg·hod ⁻¹]
450	99,6	4	0,1	98	163,1

Tab. 44.: Linka se třemi reaktory: Výstupní data turbíny N-110 pro tlak 1 MPa

Elektromechanická účinnost [-]	Izoentropická účinnost [-]	Výkon na hřídeli [kW]	Elektrický výkon [kW]
0,93	0,85	31,2	29

9.3 Diskuse výsledků linky se dvěma a třemi reaktory

Instalace třetího reaktoru, jehož provozní podmínky jsou rovněž izotermické jako v případě druhého reaktoru, má za následek zvýšení celkové konverze z 98,5 % na 99,4 % při tlaku 1 MPa a zvýšení čistoty výsledného syntetického plynu. Molový podíl metanu se tímto krokem zlepšil na hodnotu 98,7 % (Tab. 45 a Tab. 46), což bez problému splňuje podmínky uvedené v tabulce (Tab. 1) pro vtláčení biometanu do distribuční sítě zemního plynu. Obsah zbytkového vodíku se rovněž blíží minimální hodnotě 0,2 mol. %. Dočištění a zbavení zbylého vodíku by bylo možné provést stejně jako v případě návrhu metanizační linky se dvěma reaktory, a to zařazením PSA adsorpce za metanizační linku. Zároveň bude nutné adsorpčním sušením zbavit plyn neodseparované vody a tím i získat nižší hodnotu rosného bodu směsi tak, aby splňovala požadavky kladené na plyn vtláčený do sítě.

Tab. 45.: Porovnání konverze CO_2 a výtěžku metanu linek se dvěma a třemi reaktory pro tlak 1 MPa

	2 reaktory	3 reaktory
X_{CO_2} [%]	98,5	99,4
\dot{n}_{SNG} [$kmol \cdot hod^{-1}$]	2,78	2,69
\dot{m}_{SNG} [$kg \cdot hod^{-1}$]	44,37	43,56
\dot{n}_{CH_4} [$kmol \cdot hod^{-1}$]	2,634	2,653
\dot{m}_{CH_4} [$kg \cdot hod^{-1}$]	42,39	42,56

Tab. 46.: Porovnání molového složení výstupní plynné směsi linek se dvěma a třemi reaktory pro tlak 1 MPa

	2 reaktory	3 reaktory	Parametry plynu požadované pro vtláčení
Metan [mol. %]	94,7	98,7	95
Vodík [mol. %]	3,5	0,3	0,2
Oxid uhličitý [mol. %]	1,4	0,6	5
Oxid uhelnatý [mol. ppm]	3,0	8,6	-
Voda [mol. %]	0,4	0,4	0

10 Závěr

Cílem práce bylo vypracovat rešerši a navrhnout výrobní linku se zaměřením na produkci syntetického zemního plynu (SNG) z oxidu uhličitého pomocí metanizační reakce. Tento koncept by v budoucnu mohl hrát důležitou roli ve využívání a snižování emisí oxidu uhličitého a zároveň využívat obnovitelné zdroje energie a skladovat takto získanou energii. První část práce se zaměřuje na literární rešerši jednotlivých reakčních podmínek, používaných metanizačních katalyzátorů, metanizačních reaktorů, výpočtových parametrů a aparátových zapojení, které ovlivňují průběh metanizace z oxidu uhličitého.

V druhé části práce byla provedena analýza výhod a nevýhod některých zapojení a následně bylo navrženo vlastní schéma metanizační linky. Tento návrh se snaží kombinovat výhody některých metanizačních linek a snaží se odstranit problémy, které byly během této rešerše objeveny. Navržená metanizační linka se stává ze dvou reaktorů, jednoho adiabatického a jednoho izotermického. Toto uspořádání by mělo zajistit, že metanizační linka ke svému provozu nebude potřebovat vnější zdroj tepla, a díky instalaci jednoho adiabatického reaktoru bude produkována přehřátá pára o teplotě 450 °C, která umožní využít reakční teplo pro výrobu elektrické energie. Použití izotermického reaktoru by mělo zajistit dostatečnou konverzi CO₂ a dosažení dostatečné kvality syntetického zemního plynu, který by mohl být po následné úpravě vtlačěn do distribuční sítě zemního plynu. Konstrukce izotermického reaktoru je myšlena tak, že celý reaktor bude ponořen ve vroucí vodní lázni, která zajistí konstantní reakční teplotu. Vroucí lázeň je zajištěna pomocí regulace průtoku napájecí vody tak, aby z vroucí lázně vycházela pára ve stavu syté páry. Tím dojde k odvodu uvolněného reakčního tepla během metanizační reakce. Navržená metanizační linka byla sestavena v programu Aspen plus a byla provedena hmotová a entalpická bilance pro nástřik vodíku 240 Nm³·hod⁻¹ a různé provozní podmínky.

První simulace byla provedena pro provozní tlak 0,1 MPa. Za těchto podmínek bylo dosaženo celkové konverze CO₂ 97 % a produkováno 68,7 Nm³·hod⁻¹ (48,2 kg · hod⁻¹) syntetického plynu s molovým podílem metanu 84,6 mol. %. Podíl metanu však není dostačující, aby mohl být plyn rovnou vtlačěn do distribuční sítě zemního plynu. Syntetický plyn zároveň obsahuje i velké množství nezreagovaného vodíku (8,5 mol. %). Elektrický výkon generátoru jednostupňové turbíny, která je poháněna přehřátou párou o tlaku 4 MPa a o teplotě 450 °C, je 25,67 kW za předpokladu izoentropické účinnosti 85 % a elektromechanické účinnosti převodovky a elektrického generátoru. 93 %.

V simulaci byla uvažována i tvorba uhlíku dle Boudouardovy reakce. Podle výpočtového modelu reaktoru RGibbs se uhlík prakticky netvoří. Z tohoto důvodu již tvorba uhlíku nebyla uvažována.

Možnou optimalizací se jeví zvýšení procesního tlaku, jelikož membránové elektrolyzéry jsou schopny dosahovat vyšších výstupních tlaků až 3 MPa. Při předpokládaném provozním tlaku 1 MPa bylo dosaženo celkové konverze CO₂ 98,5 % a produkováno 62,27 Nm³·hod⁻¹ (44,37 kg · hod⁻¹) syntetického plynu. Molový podíl metanu ve výstupním syntetickém plynu se zvýšil z 84,6 % na 94,7 %. Obsah nezreagovaného vodíku se snížil na 3,5 mol. %. Následným čištěním (použitím PSA adsorpce a adsorpčního sušení) by syntetický plyn mohl dosáhnout parametrů jenž by vyhovovaly hodnotám uvedených v normě pro vtlačení plynu do distribuční sítě. Elektrický výkon generátoru jednostupňové turbíny se zvýšil na cca 28,83 kW.

Dále bylo ověřeno, zda by bylo možné zvýšit konverzi CO₂ přidáním třetího, izotermického reaktoru po kondenzaci části reakční vody. Bylo zjištěno, že toto zapojení dosahuje poměrně dobrých výsledků. Při provozním tlaku 1 MPa bylo dosaženo celkové konverze CO₂ 99,4 % Výtěžek syntetického plynu dosáhl hodnoty 60,25 Nm³·hod⁻¹ (43,56 kg · hod⁻¹) a hodnota molového podílu metanu se dále zvýšila z 94,7 % na 98,7 %. Obsah vodíku se blíží minimální hodnotě 0,2 mol. %. Dočištění na hodnoty uvedené v normě požadovaného složení plynu pro vtlačení do potrubní sítě zemního plynu by opět bylo provedeno pomocí jednotky na úpravu tohoto plynu. Elektrický výkon generátoru jednostupňové turbíny, se zvýšil nepatrně na 29 kW.

Dalším krokem v rámci dalšího výzkumu by mělo být provedení ekonomické studie metanizační linky a následně samotná konstrukce metanizační linky.

11 Seznam symbolů

C_i^n	molový podíl složky	[-]
c_p	měrná tepelná kapacita	[kJ · kg ⁻¹ · K ⁻¹]
c_{pn}	molová tepelná kapacita	[kJ · kmol ⁻¹ · K ⁻¹]
ΔG_r^0	změna volné entalpie za standartních podmínek	[kJ · mol ⁻¹]
ΔG_r^T	změna volné entalpie za dané teploty	[kJ · mol ⁻¹]
Δh^{IP}	molová entalpie ideálního plynu	[kJ · kmol ⁻¹]
Δh^{kon}	kondenzační teplo	[kJ · kmol ⁻¹]
$\Delta h^{výp}$	výparné teplo	[kJ · kmol ⁻¹]
h_{pp}	měrná entalpie přehřáté páry	[kJ · mol ⁻¹]
ΔH_k	integrační konstanta	[kJ · mol ⁻¹]
ΔH_r^0	reakční teplo za standardních podmínek	[kJ · mol ⁻¹]
ΔH_r^T	reakční teplo při dané teplotě	[kJ · mol ⁻¹]
h_{SK}	entalpie syté kapaliny	[kJ · mol ⁻¹]
h_{SP}	entalpie syté páry	[kJ · mol ⁻¹]
\dot{n}	molový tok složky	[kmol · hod ⁻¹]
\dot{n}_{CH_4}	molový tok metanu	[kmol · hod ⁻¹]
\dot{n}_{H_2}	molový tok vodíku	[kmol · hod ⁻¹]
\dot{n}_{NV}	molový tok napájecí vody	[kmol · hod ⁻¹]
\dot{n}_{SNG}	molový tok syntetického plynu	[kmol · hod ⁻¹]
\dot{m}	hmotnostní tok složky	[kg · hod ⁻¹]
\dot{m}_{CH_4}	hmotnostní tok metanu	[kg · hod ⁻¹]
\dot{m}_{H_2}	hmotnostní tok vodíku	[kg · hod ⁻¹]
\dot{m}_{NV}	hmotnostní tok napájecí vody	[kg · hod ⁻¹]
\dot{m}_{SNG}	hmotnostní tok syntetického plynu	[kg · hod ⁻¹]
M_i	molární hmotnost složky	[kg · kmol ⁻¹]
p	tlak směsi	[kPa]
p''	tlak sytý par složky	[kPa]
Q_{IR}	tepelný výkon reaktoru	[kW]
\dot{Q}_{chV}	tepelný výkon pro ohřátí chladicí vody	[kW]
\dot{Q}_{ch1}	teplo uvolněné při ochlazení směsi na teplotu rosného bodu	[kW]

\dot{Q}_{ch2}	teplo uvolněné při ochlazení směsi bez vody	[kW]
\dot{Q}_K	teplo uvolněné při kondenzaci páry	[kW]
\dot{Q}_{ko}	tepelný výkon kondenzátoru	[kW]
\dot{Q}_{KV}	teplo uvolněné při ochlazení zkondenzované vody	[kW]
\dot{Q}_{ONP}	tepelný výkon pro ohřátí napájecí vody	[kW]
$\dot{Q}_{Osměsi}^{IP}$	tepelný výkon pro ohřev směsi model ideálního plynu	[kW]
\dot{Q}_{PP}	tepelný výkon pro přehřívání páry	[kW]
P_t	výkon motoru turbíny	[kW]
t_{RB}	teplota rosného bodu	[°C]
S_{CH_4}	selektivita metanu	[%]
\dot{V}_{H_2}	normální objemový tok vodíku	[Nm ³ · hod ⁻¹]
V_{IP}	molární objem ideálního plynu	[Nm ³ · kmol ⁻¹]
X_{CO_2}	konverze oxidu uhličitého	[-]
ξ	stupeň přeměny	[kmol · s ⁻¹]
η	účinnost	[-]

12 Seznam zkratek

AEC	Alkalická elektrolýza vody
CCS	Zachycení a skladování uhlíku (carbon capture and storage)
CCU	Zachycení a využití uhlíku (carbon capture and utilisation)
CNG	Stlačený zemní plyn (Compressed Natural Gas)
DME	Dimethylether
OZE	Obnovitelné zdroje energie
PEM	Elektrolýza vody pomocí polymerní membrány
PtG	Technologie Power to Gas
RWGS	Reverzní reakce tvorby vodního plynu (Reverse Water Gas Shift)
SNG	Syntetický zemní plyn (Synthetic Natural Gas)
SOEC	Vysokoteplotní elektrolýza vody na bázi pevných oxidů

13 Seznam příloh

[I] PFD Schéma metanizační linky se dvěma reaktory pro tlak 0,1 MPa

[II] PFD Schéma metanizační linky se dvěma reaktory pro tlak 1 MPa

[III] PFD Schéma metanizační linky se třemi reaktory pro tlak 1 MPa

14 Seznam obrázků

Obr. 1.: Skladovací charakteristiky energií [1].....	10
Obr. 2.: Princip koncepce PtG [3].....	11
Obr. 3.: Koncept technologie ukládání energie do SNG [6].....	12
Obr. 4.: Vývoj metanizace [5]	13
Obr. 5.: Vliv teploty na molární složení SNG plynu [14].....	17
Obr. 6.: Vliv tlaku na konverzi oxidu uhličitého [1]	18
Obr. 7.: Gibbsova volná entalpie reakcí procesu metanizace [1]	19
Obr. 8.: Princip funkce a konstrukce katalyzátoru [16].....	20
Obr. 9.: Výňatek z periodické soustavy prvků s kovy vhodnými pro metanizaci [5]	20
Obr. 10.: Procesní schéma Lurgi [18].....	26
Obr. 11.: Schéma procesu TREMP [5].....	27
Obr. 12.: Procesní schéma technologie Linde [18].....	28
Obr. 13.: Koncept izotermického reaktoru Linde [18]	28
Obr. 14.: Schéma procesu HICOM [18].....	29
Obr. 15.: Schéma procesu RMP [18].....	30
Obr. 16.: Schéma procesu Bi-Gas [18].....	31
Obr. 17.: Schéma procesu Comflux [18].....	31
Obr. 18.: Princip konceptu ETOGAS-Audi e-gas [20].....	32
Obr. 19.: Procesní schéma Projekt Jupiter1000 [21]	33
Obr. 20.: Výrobní zařízení SNG plynu ve Falkenhagenu [23]	35
Obr. 21.: Schéma procesu výroby SNG plynu HELMETH [26].....	36
Obr. 22.: Prostředí Aspen plus.....	37
Obr. 23.: Okno pro sestavení simulace v Aspen plus	38
Obr. 24.: Schéma linky se dvěma reaktory	41
Obr. 25.: PFD linky se dvěma reaktory pro tlak 0,1 MPa	49
Obr. 26.: PFD linky se dvěma reaktory a provozním tlakem 1 MPa.....	56
Obr. 27.: Schéma linky se třemi reaktory	74

15 Seznam tabulek

Tab. 1.: Složení zemního plynu a biometanu [8].....	13
Tab. 2.: Některé typy katalyzátorů používané pro metanizaci [16].....	23
Tab. 3.: Přehled technologií metanizace provedených v minulosti [1]	25
Tab. 4.: Vstupní množství oxidu uhličitého a vodíku.....	40
Tab. 5.: Linka se dvěma reaktory: Popis zařízení výrobní linky	42
Tab. 6.: Linka se dvěma reaktory: Popis proudů výrobní linky	43
Tab. 7.: Seznam složek použitých při simulaci linky	44
Tab. 8.: Linka se dvěma reaktory: Specifikace zařízení	45
Tab. 9.: Specifikace katalyzátorů použitých v reaktorech [29], [30].....	46
Tab. 10.: Linka se dvěma reaktory: Tepelné a teplotní data výměníků pro tlak 0,1 MPa...47	
Tab. 11.: Linka se dvěma reaktory: Výsledky proudů simulace pro tlak 0,1 MPa.....	48
Tab. 12.: Linka se dvěma reaktory: Výstupní data reaktoru R-110 pro tlak 0,1 MPa.....	50
Tab. 13.: Linka se dvěma reaktory: Molové složení výstupní směsi z reaktoru R-110 pro tlak 0,1 MPa.....	50
Tab. 14.: Linka se dvěma reaktory: Výstupní data reaktoru R-120 pro tlak 0,1 MPa.....	51
Tab. 15.: Linka se dvěma reaktory: Molové složení výstupní směsi z reaktoru R-120 pro tlak 0,1 MPa.....	51
Tab. 16.: Linka se dvěma reaktory: Parametry turbíny N-110 pro tlak 0,1 MPa	53
Tab. 17.: Linka se dvěma reaktory: Výstupní data turbíny N-110 pro tlak 0,1 MPa	53
Tab. 18.: Linka se dvěma reaktory: Tepelné a teplotní data výměníků pro 1 MPa.....	54
Tab. 19.: Linka se dvěma reaktory: Výsledky proudů simulace pro tlak 1 MPa.....	55
Tab. 20.: Linka se dvěma reaktory: Výstupní data reaktoru R-110 pro tlak 1 MPa.....	57
Tab. 21.: Linka se dvěma reaktory: Molové složení výstupní směsi z reaktoru R--110 pro tlak 1 MPa.....	57
Tab. 22.: Linka se dvěma reaktory: Výstupní data reaktoru R-120 pro tlak 1 MPa.....	58
Tab. 23.: Linka se dvěma reaktory: Molové složení výstupní směsi z reaktoru R-120 pro tlak 1 MPa.....	58
Tab. 24.: Linka se dvěma reaktory: Parametry turbíny N-110 pro tlak 1 MPa	60
Tab. 25.: Linka se dvěma reaktory: Výstupní data turbíny N-110 pro tlak 1 MPa	60
Tab. 26.: Linka se dvěma reaktory: Konverze oxidu uhličitého a výtěžek metanu linky....	61
Tab. 27.: Linka se dvěma reaktory: Molové složení výstupní plynové směsi linky.....	61
Tab. 28.: Konstanty c_p [31]	62

Tab. 29.: Konstanty vstupní směsi vodíku a oxidu uhličitého pro výpočet molové tepelné kapacity.....	63
Tab. 30.: Hodnoty molové tepelné kapacity složek ve výstupní plynné směsi	64
Tab. 31.: Složení výstupního plynu před ochlazením.....	64
Tab. 32.: Konstanty Antoineovy rovnice [31]	64
Tab. 33.: Termodynamická data pro výpočet reakčního tepla [31]	68
Tab. 34.: Hodnoty entalpií pro výpočet výkonů turbíny a kondenzátoru	72
Tab. 35.: Porovnání hodnot zjednodušeného modelu a modelu v programu Aspen plus....	72
Tab. 36.: Linka se třemi reaktory: Popis proudů	75
Tab. 37.: Linka se třemi reaktory: Popis zařízení	76
Tab. 38.: Linka se třemi reaktory: Specifikace zařízení	76
Tab. 39.: Linka se třemi reaktory: Tepelné a teplotní data výměníků pro tlak 1 MPa	77
Tab. 40.: Linka se třemi reaktory: Výsledky proudů simulace pro tlak 1 MPa.....	77
Tab. 41.: Linka se třemi reaktory: Výstupní data reaktoru R-130 pro tlak 1 MPa.....	79
Tab. 42.: Linka se třemi reaktory: Molové složení výstupní směsi z reaktoru R-130 pro tlak 1 MPa.....	79
Tab. 43.: Linka se třemi reaktory: Parametry turbíny N-110 pro tlak 1 MPa	80
Tab. 44.: Linka se třemi reaktory: Výstupní data turbíny N-110 pro tlak 1 MPa.....	80
Tab. 45.: Porovnání konverze CO ₂ a výtěžku metanu linek se dvěma a třemi reaktory pro tlak 1 MPa.....	81
Tab. 46.: Porovnání molového složení výstupní plynné směsi linek se dvěma a třemi reaktory pro tlak 1 MPa.....	81

16 Seznam grafů

Graf 1.: Linka se dvěma reaktory: Teplotní profil výměníku E-110 pro tlak 0,1 MPa	50
Graf 2.: Linka se dvěma reaktory: Teplotní profil výměníku E-120 pro tlak 0,1 MPa	51
Graf 3.: Linka se dvěma reaktory: Teplotní profil výměníku E-130 pro tlak 0,1 MPa	52
Graf 4.: Linka se dvěma reaktory: Teplotní profil chladiče E-140 pro tlak 0,1 MPa.....	52
Graf 5.: Linka se dvěma reaktory: Teplotní profil výměníku E-110 pro tlak 1 MPa	57
Graf 6.: Linka se dvěma reaktory: Teplotní profil výměníku E-120 pro tlak 1 MPa	58
Graf 7.: Linka se dvěma reaktory: Teplotní profil výměníku E-130 pro tlak 1 MPa	59
Graf 8.: Linka se dvěma reaktory: Teplotní profil chladiče E-140 pro tlak 1 MPa.....	59
Graf 9.: Linka se třemi reaktory: Teplotní profil výměníku E-150 pro tlak 1 MPa	78
Graf 10.: Linka se třemi reaktory: Teplotní profil chladiče E-170 pro tlak 1 MPa	79

17 Citovaná literatura

- [1] SCHAAF, Tanja, Jochen GRÜNIG, Markus SCHUSTER, Tobias ROTHENFLUH a Andreas ORTH. Methanation of CO₂ - storage of renewable energy in a gas distribution system. *Energy, Sustainability and Society* [online]. 2014, **4**(1) [cit. 2021-04-10]. ISSN 2192-0567. Dostupné z: doi:10.1186/s13705-014-0029-1
- [2] GUTIÉRREZ-MARTÍN, F. a L.M. RODRÍGUEZ-ANTÓN. Power-to-SNG technologies by hydrogenation of CO₂ and biomass resources: A comparative chemical engineering process analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2019, **44**(25), 12544-12553 [cit. 2021-04-10]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2018.09.168
- [3] GÖTZ, Manuel, Jonathan LEFEBVRE, Friedemann MÖRS, Amy MCDANIEL KOCH, Frank GRAF, Siegfried BAJOHR, Rainer REIMERT a Thomas KOLB. Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renewable Energy* [online]. 2016, **85**, 1371-1390 [cit. 2021-04-10]. ISSN 09601481. Dostupné z: doi:10.1016/j.renene.2015.07.066
- [4] HIDALGO, D. a J.M. MARTÍN-MARROQUÍN. Power-to-methane, coupling CO₂ capture with fuel production: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2020, **132** [cit. 2021-04-10]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2020.110057
- [5] RÖNSCH, Stefan, Jens SCHNEIDER, Steffi MATTHISCHKE, Michael SCHLÜTER, Manuel GÖTZ, Jonathan LEFEBVRE, Praseeth PRABHAKARAN a Siegfried BAJOHR. Review on methanation – From fundamentals to current projects. *Fuel* [online]. 2016, **166**, 276-296 [cit. 2021-04-10]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2015.10.111
- [6] BECKER, William, Michael PENEV a Robert BRAUN. Production of Synthetic Natural Gas From Carbon Dioxide and Renewably Generated Hydrogen: A Techno-Economic Analysis of a Power-to-Gas Strategy. *Journal of Energy Resources Technology* [online]. 2019, **141**(2) [cit. 2021-06-11]. ISSN 0195-0738. Dostupné z: doi:10.1115/1.4041381
- [7] *Vzácná surovina zemní plyn* [online]. [cit. 2021-06-10]. Dostupné z: <https://www.wingas.cz/o-zemnim-plynu/co-je-zemni-plyn.html>

- [8] Bioplyn: Kvalitativní parametry distribuovaného plynu. *Gasnet* [online]. [cit. 2021-07-16]. Dostupné z:
https://www.gasnet.cz/media/files/2011_07_GasNet_P3_Kvalita_plynu1.pdf
- [9] CUÉLLAR-FRANCA, Rosa a Adisa AZAPAGIC. Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *Journal of CO2 Utilization* [online]. 2015, **9**, 82-102 [cit. 2021-06-09]. ISSN 22129820. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcou.2014.12.001
- [10] *Ministerstvo životního prostředí: Pařížská dohoda* [online].
https://www.mzp.cz/cz/parizska_dohoda [cit. 2021-06-09].
- [11] SHIVA KUMAR, S. a V. HIMABINDU. Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. *Materials Science for Energy Technologies* [online]. 2019, **2**(3), 442-454 [cit. 2021-06-10]. ISSN 25892991. Dostupné z: doi:10.1016/j.mset.2019.03.002
- [12] *VÝROBA VODÍKU ELEKTROLÝZOU A MOŽNOSTI ZVYŠOVÁNÍ ÚČINNOSTI* [online]. Brno, 2017 [cit. 2021-07-16]. Dostupné z:
https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=150073.
Bakalářská práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. Vedoucí práce Ing. Ján Poláček.
- [13] *Výroba vodíku elektrolýzou vody* [online]. [cit. 2021-06-10]. Dostupné z:
<https://hydro-race.eu/V%C3%BDroba-vod%C3%ADku-elektrol%C3%BDzou-vody>
- [14] GAO, Jiajian, Yingli WANG, Yuan PING, Dacheng HU, Guangwen XU, Fangna GU a Fabing SU. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *RSC Advances* [online]. 2012, **2**(6) [cit. 2021-06-08]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/c2ra00632d
- [15] GHAIB, Karim, Korbinian NITZ a Fatima-Zahrae BEN-FARES. Chemical Methanation of CO₂: A Review. *ChemBioEng Reviews* [online]. 2016, **3**(6), 266-275 [cit. 2021-06-07]. ISSN 21969744. Dostupné z: doi:10.1002/cben.201600022
- [16] GAO, Jiajian, Qing LIU, Fangna GU, Bin LIU, Ziyi ZHONG a Fabing SU. Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas. *RSC Advances* [online]. 2015, **5**(29), 22759-22776 [cit. 2021-06-07]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C4RA16114A
- [17] HRABÁNEK, Pavel, Dalibor KAUCKÝ a Květoslava STEJSKALOVÁ. *UČEBNÍ MATERIÁL – SBORNÍK K TÉMATU KATALÝZA: Publikace pro skupinu oborů 28*

Technická chemie a chemie silikátů [online]. In: . Praha: Národní ústav pro vzdělávání, 2015, s. 20 [cit. 2021-07-20]. Dostupné z:

https://pospolu.rvp.cz/publikace?file_id=629&do=getFile

[18] KOPYSCINSKI, Jan, Tilman SCHILDHAUER a Serge BIOLLAZ. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009. *Fuel* [online]. 2010, **89**(8), 1763-1783 [cit. 2021-06-04]. ISSN 00162361.

Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2010.01.027

[19] BAILERA, Manuel, Pilar LISBONA, Luis ROMEO a Sergio ESPATOLERO. Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO₂. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2017, **69**, 292-312 [cit. 2021-06-08]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2016.11.130

[20] *AUDI E-GAS PROJECT: Die Umweltbilanz* [online]. [cit. 2021-06-11]. Dostupné z:

https://www.audi.com/content/dam/gbp2/company/sustainability/downloads/documents-and-policies/umweltbilanzen/Audi_e-gas_Projekt_Umweltbilanz_Deutsch.pdf

[21] *Jupiter1000 First industrial demonstrator of POWER TO GAS in France* [online]. [cit. 2021-06-08]. Dostupné z: <https://www.jupiter1000.eu/english>

[22] *The STORE&GO demonstration site at Falkenhagen, Germany* [online]. [cit. 2021-06-09]. Dostupné z: <https://www.storeandgo.info/demonstration-sites/germany/>

[23] SCHIRRMEISTER, Steffen, Olaf VON MORSTEIN a Helge FÖCKER. *Innovative large-scale energy storage technologies and Power-to-Gas concepts after optimisation Demonstration plant Falkenhagen commissioned/ commissioning report* [online]. In: . s. 32 [cit. 2021-06-09]. Dostupné z:

https://www.storeandgo.info/fileadmin/downloads/deliverables_2020/Update/2019-03-28_STOREandGO_D2.3_UST_accepted.pdf

[24] MÖRS, Friedemann, Ruth SCHLAUTMANN, Jachin GORRE a Robin LEONHARD. *Innovative large-scale energy storage technologies and power-to-gas concepts after optimisation Final report on evaluation of technologies and processes* [online]. In: . s. 92 [cit. 2021-07-18]. Dostupné z:

https://www.storeandgo.info/fileadmin/downloads/deliverables_2020/20200713-STOREandGO_D5.9_DVGW_Final_report_on_evaluation_of_technologies_and_processes.pdf

- [25] *Thyssenkrupp Methanation for CO₂ recycling with synthetic natural gas (SNG)* [online]. [cit. 2021-06-09]. Dostupné z: <https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/power-to-x/en/green-sng>
- [26] *HELMETH Integrated High-Temperature ELectrolysis and METHanation for Effective Power to Gas Conversion* [online]. [cit. 2021-06-09]. Dostupné z: <http://www.helmeth.eu/index.php/technologies/integrated-p2g-process>
- [27] VEČEŘ, Marek. *Úvod do modelování chemicko- technologických procesů* [online]. Učební text. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2013 [cit. 2021-06-15]. Dostupné z: http://katedry.fmfi.vsb.cz/Modin_Animace/Opory/01_Procesni_inzenyrstvi/06_Uvod_do_modelovani_chemicko_tehnologickyh_procesu/Vecer_Uvod_do_modelovani_chemicko_tehnologickyh_procesu.pdf
- [28] ER-RBIB, Hana a Chakib BOUALLOU. Modeling and simulation of CO methanation process for renewable electricity storage. *Energy* [online]. 2014, **75**, 81-88 [cit. 2021-07-15]. ISSN 03605442. Dostupné z: doi:10.1016/j.energy.2014.05.115
- [29] FRONTERA, Patrizia, Anastasia MACARIO, Marco FERRARO a PierLuigi ANTONUCCI. Supported Catalysts for CO₂ Methanation: A Review. *Catalysts* [online]. 2017, **7**(12) [cit. 2021-07-24]. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal7020059
- [30] NGUYEN, T.T.M., L. WISSING a M.S. SKJØTH-RASMUSSEN. High temperature methanation: Catalyst considerations. *Catalysis Today* [online]. 2013, **215**, 233-238 [cit. 2021-07-24]. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2013.03.035
- [31] DUFEK, Milan. *Termodynamika látkových soustav: příklady a úlohy*. Vyd. 3. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2000. ISBN 80-010-2167-X.