Úprava bioplynu na biometan membránovou separací

*Bobák M., Hádková K., Křivčík J.,
Pientka Z., Brožová L., Fíla V.

Obsah

- Úvod – motivace
- Porovnání technologií
- Návrh membránového stupně
  - Výběr klíčových komponent (membránové moduly, kompresor)
  - Pilotní jednotka
  - Konfigurace procesu
  - Výpočet velikosti/počtu jednotlivých komponent
- Možnosti implementace technologie
- Implementace 1
- Implementace 2
- Závěr

Úvod - motivace

- Membránová separace plynů – velký rozvíjející se trh

- Cíl: Vývoj technologií membránové separace plynu pro různé aplikace, přenos výsledků výzkumu partnerů do praxe
  - Membrány a membránové materiály
  - Moduly
  - Proces (membránový stupeň)
  - Integrovaná technologie (předúprava plynu, likvidace odpadů, integrace do provozu)

Úvod - motivace

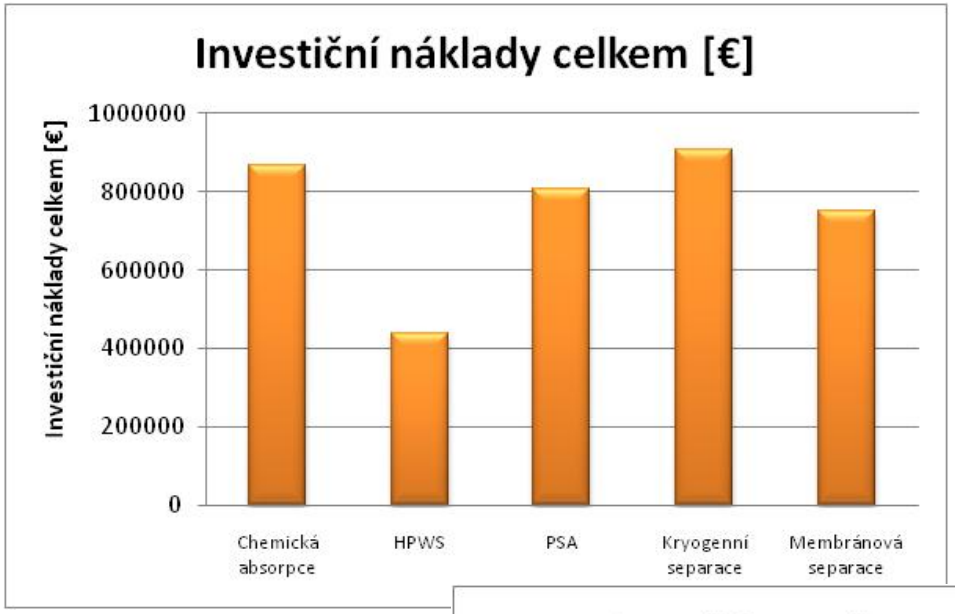
- Bioplyn
  - Perspektivní energetický zdroj
  - Nevyhovující míra využití energie (kogenerace)
  - Využití lze zvýšit úpravou na biometan (plynovodní síť, doprava)
- Cíl: Návrh technologie čištění bioplynu pomocí membrán
  - Kapacita až stovky Nm^3/h
  - Zisk metanu min. 80 %
  - Čistota metanu min. 95 vol%
  - Energetická spotřeba max 15 % energie získaného metanu
  - Využití komerčně dostupných membránových modulů
  - Vývoj vlastního membránového materiálu

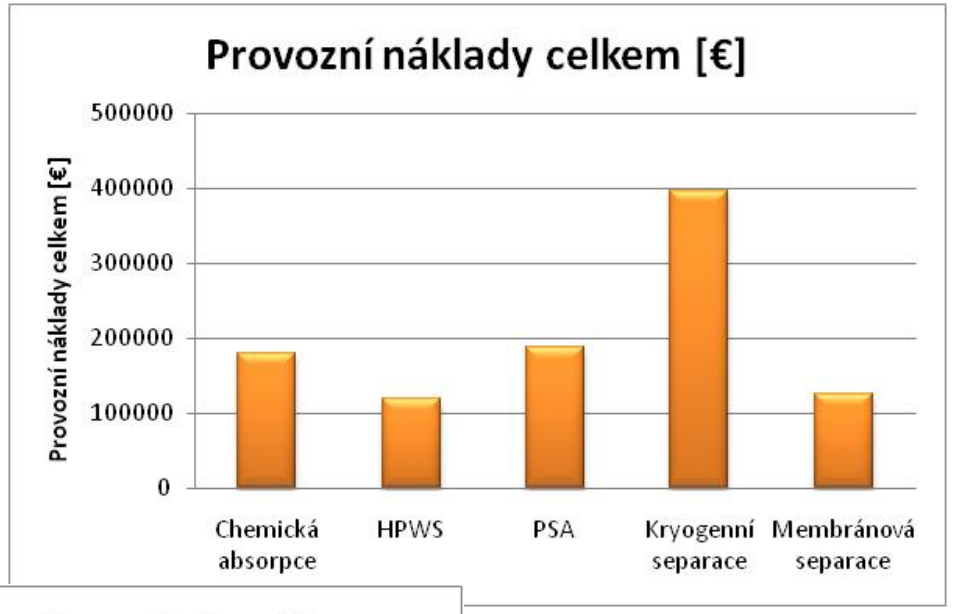
Používané procesy pro úpravu bioplynu

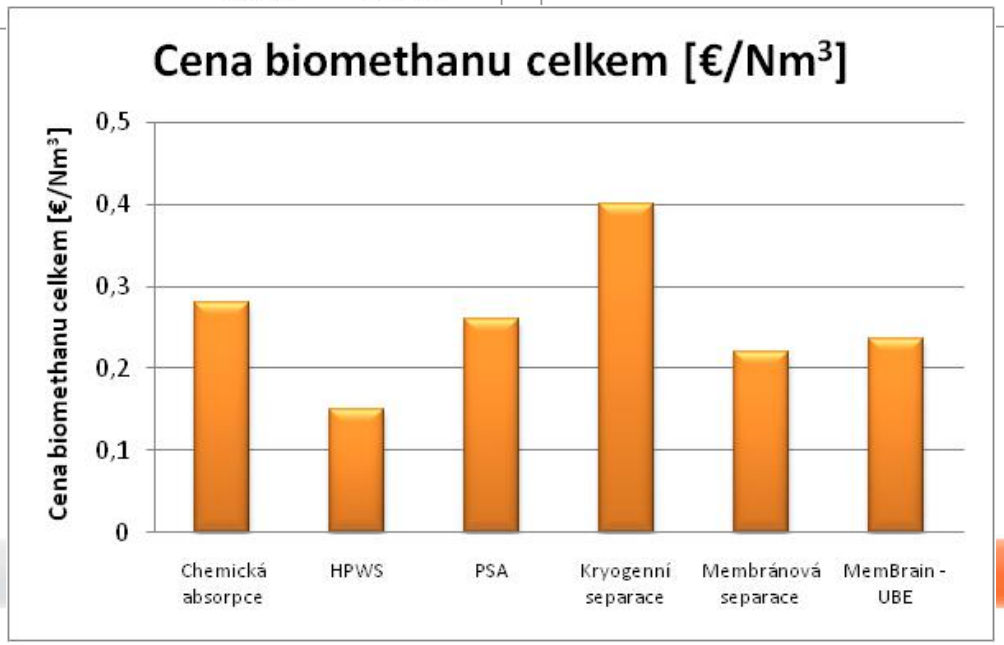
MemBrain®

Parametr	vodní vypírka	Aminová vypírka	PSA	Membránová separace	Kryogenní metody
Spotřeba energie ($kWh.m^{-3}$)	0,3 - 0,6	0,67	0,23		0,8 - 1,8
Plyn výstup - CH_4	98,5 %	99 %	97 % - 99 %	95 %	99 %
Provozní teplota (°C)	-	160	-		- 80
Provozní tlak (MPa)	0,4 – 0,7	atmosférický	0,4 – 0,7	vysokotlaké > 2 nízkotlaké 0,8 - 1	
Částečné odstranění H_2S	možné	ano	ne	možné	možné
Odstranění kapalné vody	ano	kontaminant	kontaminant	ne	ano
Odstranění vodní páry	ne	ano	ano	ano	ano
Odstranění N_2 a O_2	ne	ne	částečně	částečně	N_2 - možné

Používané procesy pro úpravu bioplynu







Výběr membránového modulu

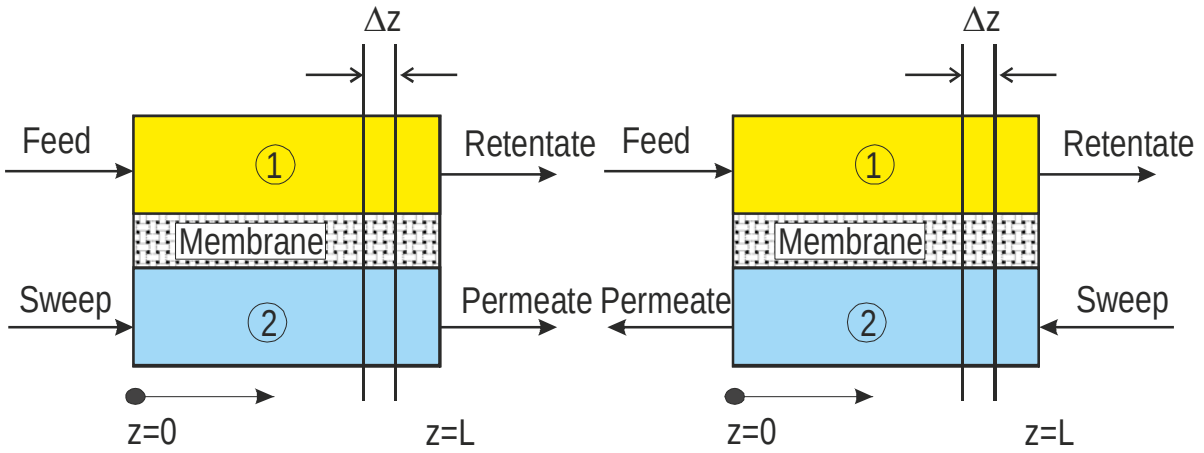
- Vyvinuta metodika pro porovnání modulů.
- Pilotní jednotka pro testy modulů průmyslové velikosti.
- Dostupné moduly:
  - Air Products
  - Ube Industries
- Kritéria:
  - Separační vlastnosti – selektivita, permeance
  - Cena
  - Rozměry a provedení
- Porovnání separačních schopností provedeno na reálném bioplynu (BPS Křižany).

Výběr membránového modulu

MemBrain®

- Vlastní metodika charakterizace separačních vlastností vychází z obecné metodiky měření permeance plynů
  - Za definovaných podmínek (teplota a tlak) jsou měřeny průtoky jednotlivých proudů a koncentrace jednotlivých složek
  - Separační vlastnosti určeny s využitím matematického modelu
    - Matematický model popisující přenos hmoty podél délky modulu
    - Definována modifikovaná permeance vztažená na jednotkovou délku modulu [mol/(m.Pa.s)]
    - Počáteční a okrajové podmínky matematického modelu zjištěny z experimentu
    - Pro zjednodušení neuvažován vliv teploty a tlakové ztráty podél délky modulu
    - V modelu uvažována pouze dvousložková směs CH_4/CO_2

Výběr membránového modulu



Základní schéma uspořádání proudů v membránovém modulu, vlevo souproud, vpravo protiproud

Základní rovnice modifikované intenzity toku:

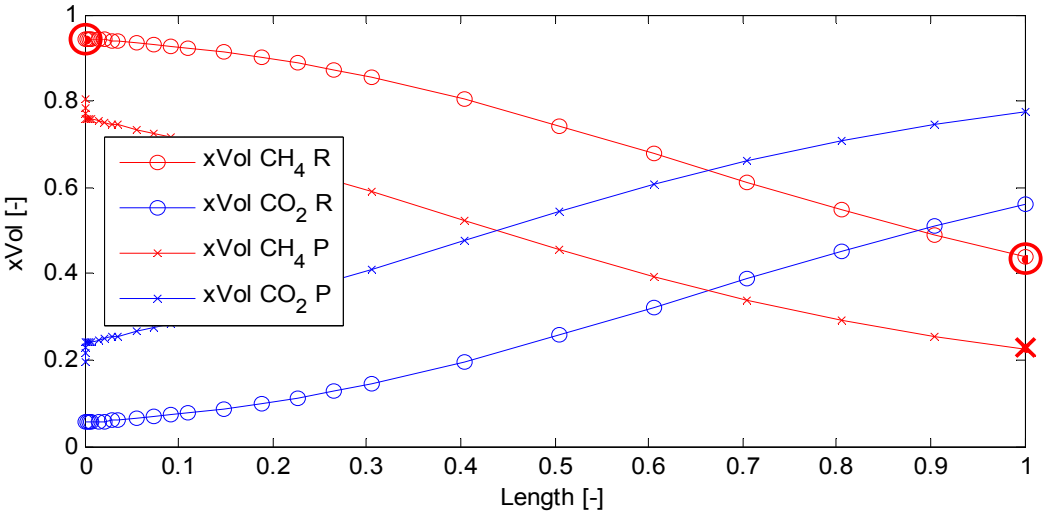
$$Ji = Pi\frac{S \cdot \Delta pi}{\delta} = Pi^* \cdot \Delta pi$$

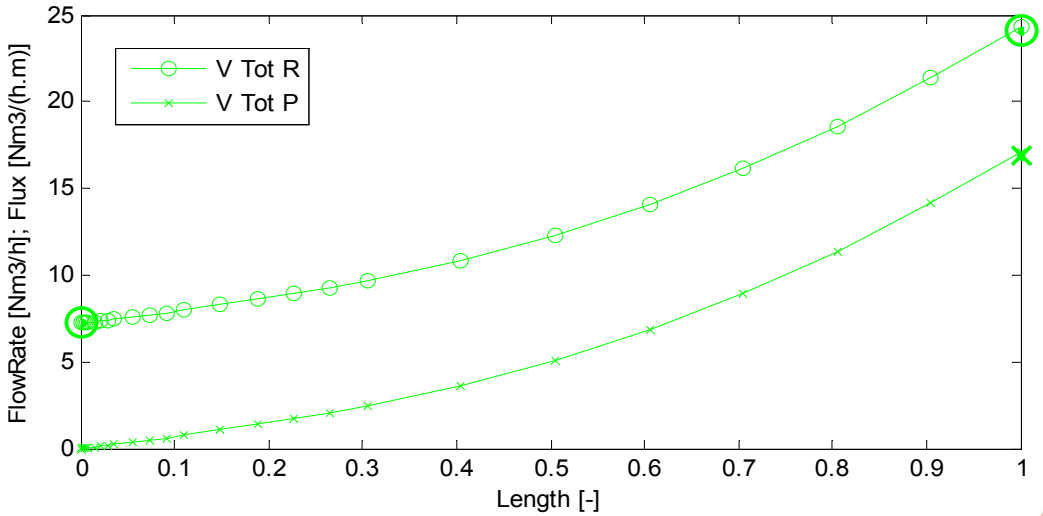
Základní diferenciální rovnice popisu objemové (molární) bilance pro permeát a retentát:

$$\frac{dV_i^R}{dz} = Pi^* \cdot \Delta pi$$

$$\frac{dV_i^P}{dz} = -Pi^* \cdot \Delta pi$$

Výběr membránového modulu





Koncentrační profily a profily toků v modulu Airproduct PA4050-N1 při vstupním tlaku 10 bar, nástřiku 24,16 Nm³/h a Stage-cut 70 %, simulace protiproudu.

Výběr membránového modulu

MemBrain®

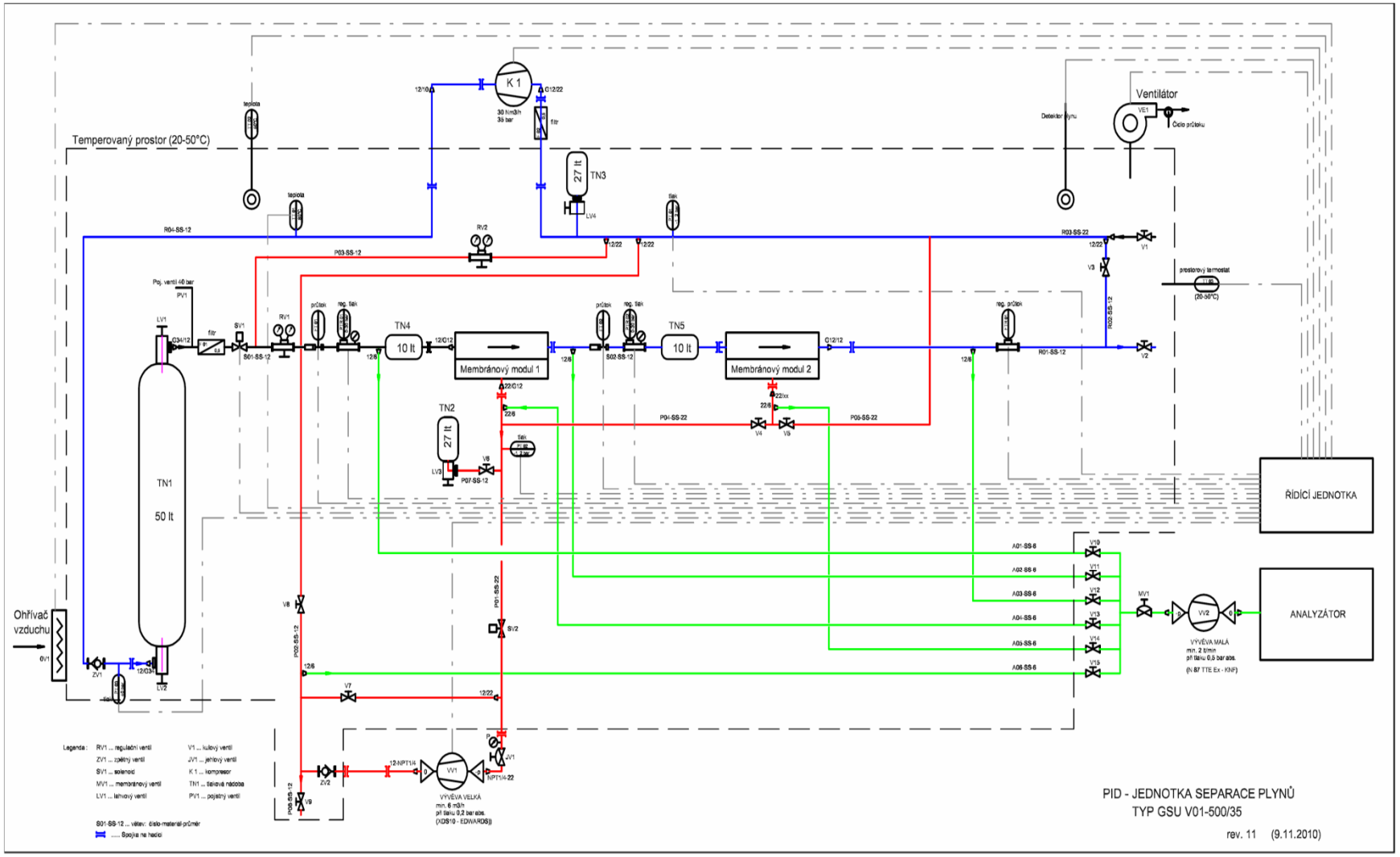
Modul	Teplota modulu	Tlak v retentátu	Průtok nástřiku	Průtok produktu	Průtok permeátu	Stage-Cut	Permeabilita methanu	Permeabilita oxidu uhličitého	Selektivita CO_2/CH_4
typ	°C	bar	Nm3/h	Nm3/h	Nm3/h		Nm3/(m.Pa.h)	Nm3/(m.Pa.h)	-
Air Product PA4050-N1	16,8	10,00	**24,16**	**7,22**	**16,95**	0,70	5,80E-06	6,40E-05	11,03
Air Product PA4050-N1	18	10,00	**23,00**	**6,04**	**16,95**	0,74	6,00E-06	6,20E-05	10,33
Air Product PA4050-N1	18,9	10,00	**21,93**	**5,08**	**16,85**	0,77	5,56E-06	5,56E-05	10,00
Air Product PA4050-N1	19,9	10,00	**18,62**	**3,11**	**15,51**	0,83	6,12E-06	4,93E-05	8,06
Air Product PA4050-P3	18,9	10,00	**25,68**	**14,00**	**11,67**	0,46	2,20E-06	4,50E-05	20,45
Air Product PA4050-P3	19,3	10,00	**21,76**	**10,61**	**11,13**	0,51	2,20E-06	4,40E-05	20,00
Air Product PA4050-P3	19,6	10,00	**16,34**	**7,20**	**9,13**	0,56	2,10E-06	3,95E-05	18,81
Air Product PA4050-P3	19,7	10,00	**10,56**	**3,98**	**6,58**	0,62	1,80E-06	3,55E-05	19,72
Air Product PA4050-P3	19,8	10,00	**6,42**	**1,96**	**4,45**	0,69	1,70E-06	2,05E-05	12,06
UBE CO-C05A	15,4	10,00	**22,35**	**11,96**	**10,42**	0,47	1,90E-06	3,80E-05	20,00
UBE CO-C05A	15,7	10,00	**20,02**	**9,89**	**10,12**	0,51	1,90E-06	3,80E-05	20,00
UBE CO-C05A	16,1	10,00	**16,65**	**7,62**	**9,05**	0,54	1,80E-06	3,70E-05	20,56
UBE CO-C05A	16,9	10,00	**13,18**	**5,38**	**7,79**	0,59	1,70E-06	3,50E-05	20,59
UBE CO-C05A	17,6	10,00	**9,33**	**3,23**	**6,09**	0,65	1,30E-06	3,10E-05	23,85
UBE CO-C05A	20,8	10,00	**25,77**	**14,62**	**11,16**	0,43	2,10E-06	4,00E-05	19,05
UBE CO-C05A	21,7	10,00	**22,03**	**11,21**	**10,81**	0,49	2,00E-06	3,90E-05	19,50
UBE CO-C05A	22,2	10,00	**17,00**	**7,72**	**9,25**	0,54	1,80E-06	3,70E-05	20,56
UBE CO-C05A	23	10,00	**11,38**	**4,37**	**7,02**	0,62	1,70E-06	3,05E-05	17,94
UBE CO-C05A	23,5	10,00	**7,41**	**2,29**	**5,11**	0,69	1,50E-06	2,50E-05	16,67

Pro teoretický návrh technologie vybrán nejlepší modul UBE CO-C05A

Návrh pilotní jednotky GSU 500/35

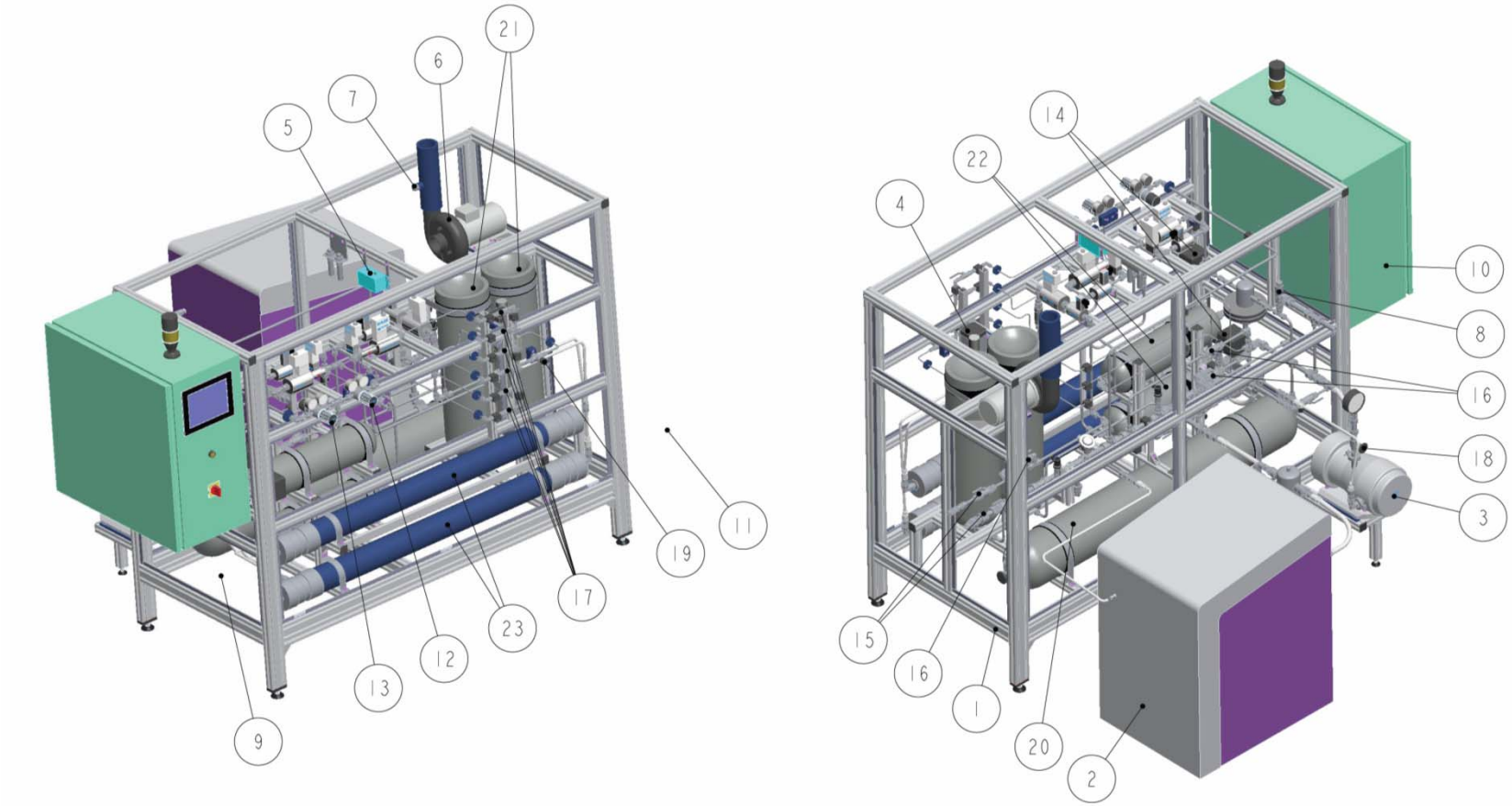
- Návrh uspořádání jednotky vychází z požadavků metodiky charakterizace modulů a návrhu technologie
  - zdroj stlačeného plynu
  - membránový modul
  - měření a regulace teploty, tlaku a průtoku
  - analyzátor plynů
- Rozšířený návrh pilotní jednotky
  - oproti základnímu návrhu obsahuje řadu dalších prvků
    - středotlaký kompresor včetně zásobníku stlačeného plynu
    - vývěva pro možnost provádění permeabilit za sníženého tlaku (např. permeace do vakua)
  - ve snaze o univerzalitu je jednotka řešena jako dvoustupňová s vysokou variabilitou uspořádání jednotlivých plynových větví
  - navýšené parametry jednotky pro možnost testování i průmyslových modulů
    - tlak od cca 5 – 35 bar
    - průtok od 1 – 500 Nl/min (0,06 – 30 NM^3/h)
    - teplota od cca 5 - 50°C

Návrh pilotní jednotky GSU 500/35



PID schéma pilotní jednotky GSU V01-500/35 na separaci bioplynu

Návrh pilotní jednotky GSU 500/35



3D model pilotní jednotky GSU V01-500/35

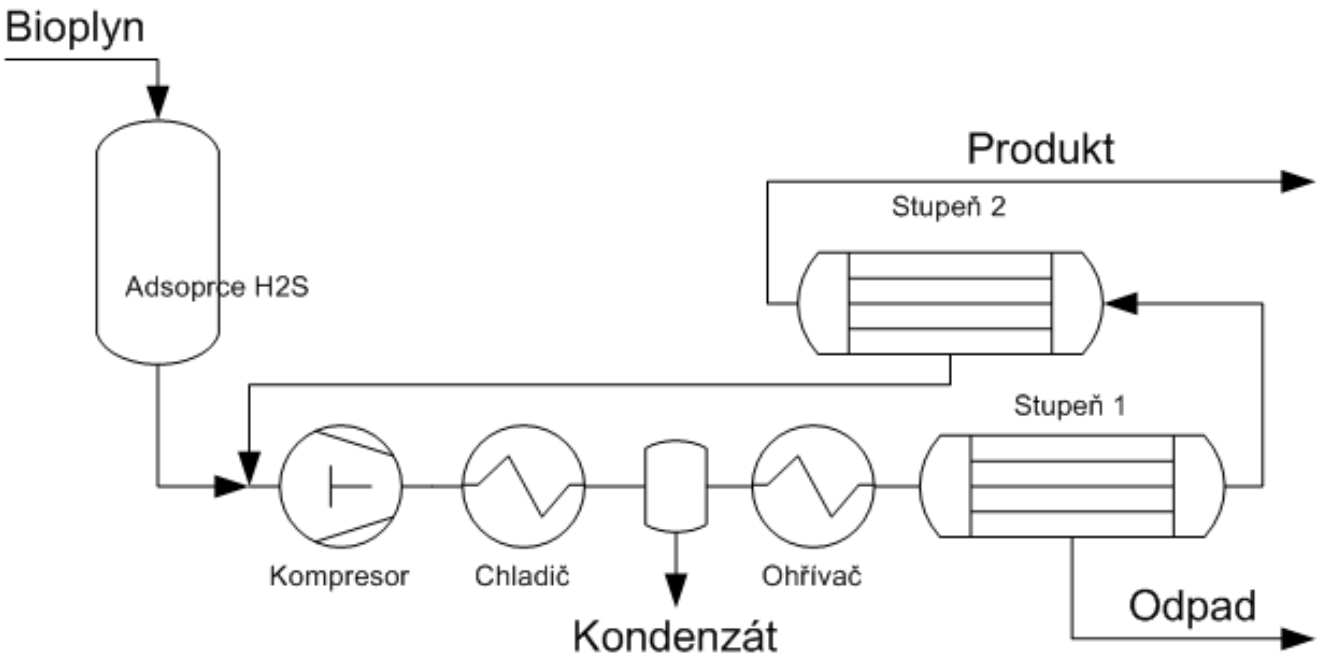
Laboratorní jednotka GSU

Mobilní laboratorní jednotka pro přípravu plynů – vnitřní propojení

Mobilní laboratorní jednotka pro přípravu plynů – čelní panel

Konfigurace procesu

- Volba uspořádání procesu: 2 stupně, recykl permeátu 2. stupně.
- Dosažení požadované čistoty při velkém zisku metanu.



Zisk dat pro návrh technologie

- Test na pilotní jednotce s reálným bioplynem.
- Simulace separace – shoda s experimenty.
- Návrhové parametry:
  - Stagecut pro dosažení požadované kvality
  - Průtoky a složení mat. proudů
  - Spotřeba kompresoru

		Nástřik z BPS		Nástřik do prvního stupně		Nástřik do druhého stupně		Produkt		Permeát prvního stupně		Permeát druhého stupně	
	Jednotky	Exp	Sim	Exp	Sim	Exp	Sim	Exp	Sim	Exp	Sim	Exp	Sim
Tlak	bar	1,1		9,00		8,07		1,02		1,02		1,11	
Průtok	Nm3/h	12,00	11,95	13,82	13,58	7,81	7,68	6,00	5,91	6,00	5,89	1,80	1,77
Složení	% CH4	52,81	52,93	51,24	51,28	82	82	95,48	95,99	11,21	10,99	42,60	36,17
	% CO2	45,98	46,01	47	48	17	18	3,88	3,74	87,64	88,84	55,80	63,49
	% O2	1,10	-	1	-	1	-	0,61	-	1,00	-	1,40	-
	ppm H2S	121	122	147	142	99	126	43	82	220	164	245	273
	ppm H2	207	-	162	-	74	-	36	-	314	-	132	-
	ppm NH3	681	674	1001	701	485	619	134	402	1000	807	1000	1344
Teplota	°C		10	23,7	20,5		20,50		20,50		20,50		20,50

Zisk dat pro návrh technologie

- Test na pilotní jednotce s reálným bioplynem.
- Simulace separace – shoda s experimenty.
- Návrhové parametry:
  - Stagecut pro dosažení požadované kvality
  - Průtoky a složení mat. proudů
  - Spotřeba kompresoru

		Exp	Sim
Stage Cut 1	%	43,0	43,4
Stage Cut 2	%	23,0	23,1
Zisk CH4, 1. stupeň	%	90,7	90,7
Zisk CH4, 2. stupeň	%	89,3	89,9
Zisk CH4, celkem	%	90,4	89,7
Příkon kompresoru	kW	4,97	3,52
Modul 1	typ	UBE CO-C05A (11A0001602)	
Modul 2	typ	UBE CO-C05A (11A0001702)	
Zapojení		Recykl permeátu 2. stupně	
Separovaný plyn		bioplyn	

Zisk dat pro návrh technologie

- Zdroj biomasy: prasečí kejda, travní senáž, kukuřice apod.
- Průtok čištěného bioplynu: 12 Nm^3/hod
- Čistota biomethanu: > 95 % CH_4
- Zisk methanu: > 89 %
- Spotřeba el. energie: 5,2 kW

Zisk dat pro návrh technologie

Reálná ukázka pilotní jednotky GSU V01-500/35 umístěné v kontejneru

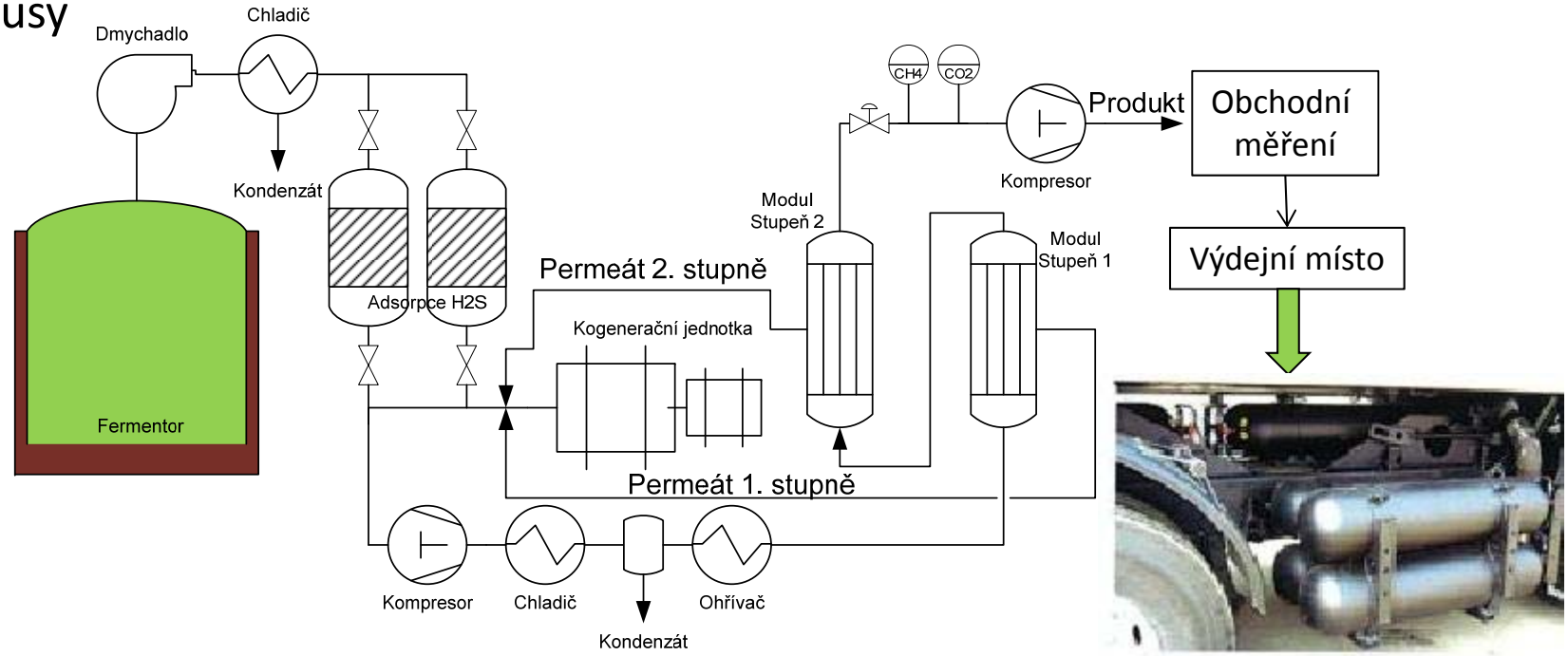
Zisk dat pro návrh technologie

- Relativní hodnoty pro zjednodušený návrh technologie (vztaženo na 1 Nm3/h bioplynu na vstupu)

Měrný počet modulů jednoho stupně	modulů/Nm3	0,083
Měrný příkon kompresoru	kW/Nm3	0,414
Měrná kapacita kompresoru	Nm3/Nm3	1,152
Měrný průtok produktu	Nm3/Nm3	0,50
Měrný průtok odpadního plynu	Nm3/Nm3	0,50
Měrné využitelné ztrátové teplo	kW/Nm3	0,15
Měrná energie v surovině	kWh/Nm3	4,91
Měrná energie v odpadním plynu	kWh/Nm3	0,52

Model implementace 1
malá plnička bioCNG

- Řešení pro stávající BPS na základě pilotní jednotky
- Kombinace s kogenerační výrobou elektřiny
- Recyklace odpadního proudu (CO2) – žádné odpadní proudy
- Kapacita 10 – 20 Nm3/h bioCNG (> 95 % CH4)
- Využívá existující předúpravy bioplynu
- Využití pro zemědělskou techniku i pro veřejnou dopravu – osobní, nákladní, autobusy



Model implementace 1
malá plnička bioCNG

- Návrh vychází z konkrétního experimentu na pilotní jednotce.
  - Neprovádí se přepočet podmínek.
- Stejné moduly a jejich konfigurace.
- Zjednodušený upscaling.
- Velký zisk energie > 92 % (ze suroviny s odečtením vstupů)

- Denní kapacita:
  - 4068 km osobních vozidel - 8 l(kg)/100 km
  - 1302 km nákladních vozidel nebo autobusů - 25 l(kg) / 100 km

Kapacita bioplynu	Nm3/h	40
Počet modulů 1. stupně	-	3
Počet modulů 2. stupně	-	3
Kapacita kompresoru	Nm3/h	46
Příkon jednotky	kW	17
Zpětně využitelné teplo	kW	6
Složení produktu	% CH4	95.48
	% CO2	3.88
	% O2	0.61
	ppm H2S	43
	ppm H2	36
	ppm NH3	134
Průtok produktu	Nm3/h	20
Průtok odpadního plynu	Nm3/h	20
Energie v surovině	kW	196
Energie v produktu	kW	176
Energie v odpadním plynu	kW	21
Celkový zisk energie bez využití tepla	%	92
Celkový zisk energie s využitím tepla	%	95

Model implementace 1
malá plnička bioCNG

MemBrain

- Zatím neřešena požadovaná kvalita produktu:
  - Pro použití zemědělcem není zásadní.
  - Pro veřejný prodej musí být splněna.
- Výňatěk z normy ČSN 65 6514:

parametr	hodnota		
	typ LH	typ H	jednotka
výhřevnost vyjádřená jako Wobbeho číslo	44,7 - 46,7	43,9 - 47,3	$MJ.m^{-3}$
nebo obsah CH_4	96 - 98	95 - 98	%
oktanové číslo motorovou metodou (MON)	130	130	-
rosný bod, kde t=nejnižší průměrná měsíční teplota	t - 5	t - 5	°C
obsah vody	32,0	32,0	$mg.m^{-3}$
suma obsahu $CO_2 + O_2 + N_2$	4,0	5,0	%
z toho O_2	1,0	1,0	%
celkový obsah síry	10,0	10,0	$mg.m^{-3}$
celkový obsah dusíkatých nečistot (kromě N_2) jako NH_3	20,0	20,0	$mg.kg^{-1}$
alkoholy	nedetekovatelný	nedetekovatelný	

Model implementace 1
malá plnička bioCNG

	Provozní náklady			
Elektřina	Dodaná el. energie do separace	0.828	kW/(Nm3/h)	
	Dodaná el. energie do komprese	0.312	kW/(Nm3/h)	
	Dodaná el. energie ostatní	1	kW	
	Celková dodaná el. energie	22.8	kW na jednotku o dané kapacitě	
	Cena el. energie	4.12	Kč/kWh	
	Náklad na el. energii	93.936	Kč/h	
	CELKEM	770 486 Kč	Kč/rok	

Servis a údržba	Náklady na údržbu kompresorů	51 775.00 Kč	Kč/rok	4 Servisní prohlídky, výměna olejů, kontrola, 0.5 den technika
	Náklady na údržbu separace	31 775.00 Kč	Kč/rok	4 Servisní prohlídky, odkalení filtrů, kontrola výkonu a těsnosti, 0.5 den technika
	Výměna modulů	88 533 Kč	Kč/rok	Výměna za 3 roky
	Kontrola havarijních bezpečnostních funkcí	2 944 Kč	Kč/rok	V rámci servisní prohlídky, 0.5 dne
	Průběžné kontroly a revize tlakových a jiných zařízení	20 000 Kč	Kč/rok	
	CELKEM	195 027 Kč	Kč/rok	

Náklady na obsluhu	393 Kč	Kč/den	Kontrola provozovatelem BPS 0.5 h / den, 2xdenně
Další režie provozu			
CELKEM	139 730 Kč	Kč/rok	

Model implementace 1
malá plnička bioCNG

- Kalkulace možných investičních nákladů pro danou dobu návratnosti.
- Investiční náklady lze vyčíslit až na základě podrobnějšího návrhu.

Kapacita	20	Nm3/h (produktu)
Vytížení kapacity	96	% času
Produkce	164 045	Nm3/rok produktu
Cena CNG	17 Kč	Kč/Nm3
Měrné provozní náklady na produkt	7 Kč	Kč/Nm3 produktu
Provozní náklady	1 105 243 Kč	Kč/rok
Cena roční produkce	1 683 519 Kč	Kč/rok
Návratnost investice	6	roky
Možná investice	8 080 891 Kč	Kč

- Investice kromě membránového stupně – zásobní bank, obchodní měření a výdejní místo.

Model implementace 1
malá plnička bioCNG

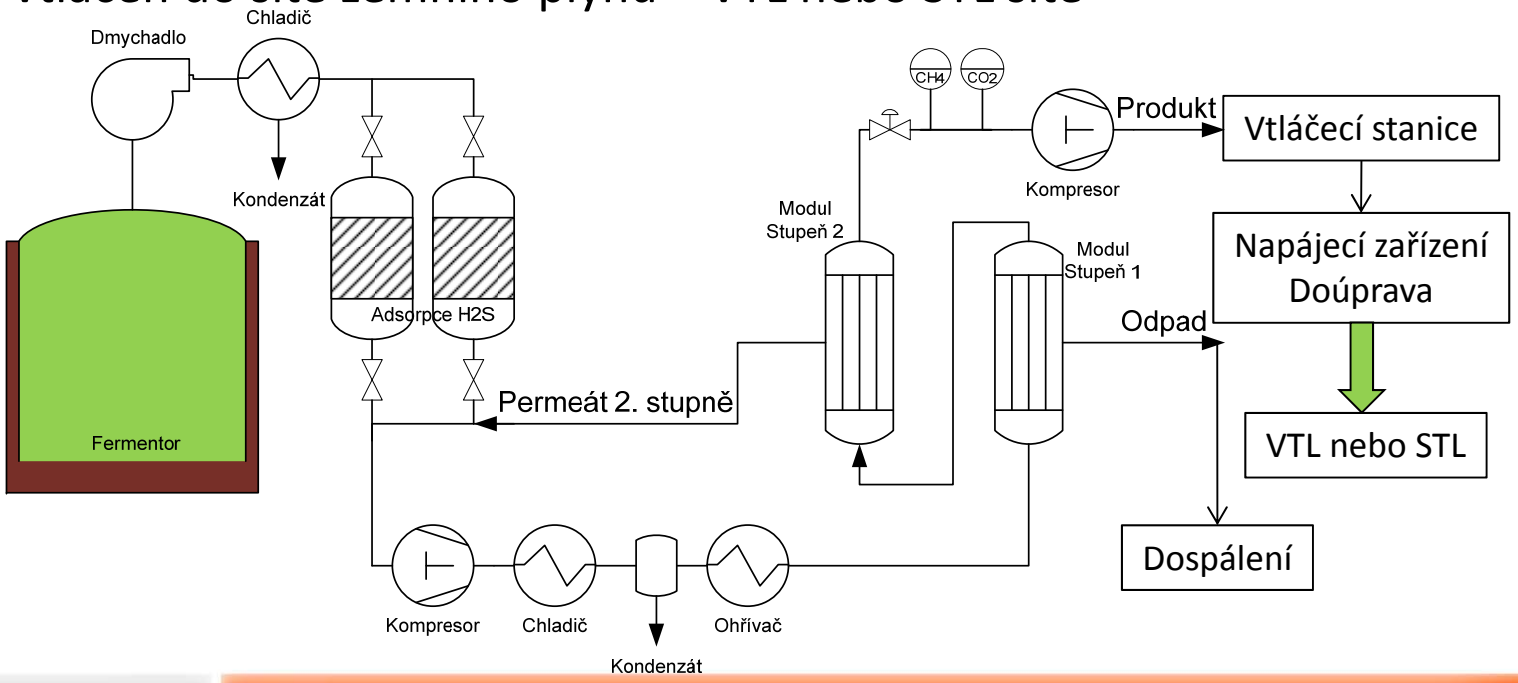
- Kalkulace možných investičních nákladů pro danou dobu návratnosti.
- Investiční náklady lze vyčíslit až na základě podrobnějšího návrhu.

Kapacita	20	Nm3/h (produktu)
Vytížení kapacity	96	% času
Produkce	164 045	Nm3/rok produktu
Cena CNG	17 Kč	Kč/Nm3
Měrné provozní náklady na produkt	7 Kč	Kč/Nm3 produktu
Provozní náklady	1 105 243 Kč	Kč/rok
Cena roční produkce	1 683 519 Kč	Kč/rok
Návratnost investice	6	roky
Možná investice	8 080 891 Kč	Kč
Ztráta na kogenerační jednotce na 1 Nm3/h	**17 Kč**	**Kč/Nm3 produktu**

- Ztráta na CHP: Energetický obsah 1 Nm3 produktu je 9.3 kWh a využito na elektřinu je 45% při výkupní ceně 4.1 Kč/kWh

Model implementace 2
výroba biometanu

- Řešení pro nové BPS s úpravou celé produkce bioplynu
- Kapacita cca 125 Nm3/h biometanu (> 95 % CH4), možno modulárně škálovat
- Nutné navrhnout předúpravu bioplynu – sušení, odsíření
- Nutné navrhnout vtláčecí stanici a úpravu produktu na parametry zemního plynu – odorizace, spalné teplo
- Produkt vtláčen do sítě zemního plynu – VTL nebo STL sítě



Model implementace 2
výroba biometanu

- Návrh vychází z konkrétního experimentu na pilotní jednotce.
  - Neprovádí se přepočet podmínek.
- Stejné moduly a jejich konfigurace.
- Zjednodušený upscaling.
- Vyšší zisk energie než CHP - 89 %
- Nutné řešení likvidace permeátu
  - Dospálení termicky nebo katalyticky
  - Možno získat zpět cca 50 % energie v permeátu

Kapacita bioplynu	Nm3/h	250
Počet modulů 1. stupně	-	21
Počet modulů 2. stupně	-	21
Kapacita kompresoru	Nm3/h	288
Příkon jednotky	kW	104
Zpětně využitelné teplo	kW	38
Složení produktu	% CH4	95.48
	% CO2	3.88
	% O2	0.61
	ppm H2S	43
	ppm H2	36
	ppm NH3	134
Průtok produktu	Nm3/h	125
Průtok odpadního plynu	Nm3/h	125
Energie v surovině	kW	1228
Energie v produktu	kW	1098
Energie v odpadním plynu	kW	130
Celkový zisk energie bez využití tepla	%	81
Celkový zisk energie s využitím tepla a dospálením	%	89

Model implementace 2
výroba biometanu

MemBrain

- Zatím neřešena požadovaná kvalita produktu:
  - Pro veřejný prodej musí být splněna.
- Výňatěk z TPG 902 02:

parametr	hodnota	jednotka
Wobbeho číslo	45,7 - 52,2	$MJ.m^{-3}$
spalné teplo	33,8 - 42,5	$MJ.m^{-3}$
obsah methanu	min. 95	% mol.
obsah vody (jako teplota rosného bodu)	max. - 10	°C (při předávacím tlaku)
obsah kyslíku	max. 0,5	% mol.
obsah oxidu uhličitého	5,0	% mol.
obsah dusíku	2,0	% mol.
obsah vodíku	0,2	% mol.
celkový obsah síry (bez odorantů)	max. 30	$mg.m^{-3}$
obsah merkaptanové síry (bez odorantů)	5,0	$mg.m^{-3}$
obsah sulfanu (bez odorantů)	7,0	$mg.m^{-3}$
obsah amoniaku	nepřítomen	
halogenové sloučeniny	max. 1,5	$mg(Cl+F).m^{-3}$
organické sloučeniny křemíku	max. 6	$mg(Si).m^{-3}$
mlha, prach, kondenzáty	nepřítomny	

Model implementace 2
výroba biometanu

- Kalkulace možných investičních nákladů pro danou dobu návratnosti.
- Investiční náklady lze vyčíslit až na základě podrobnějšího návrhu.

Kapacita	125	Nm3/h (produktu)
Vytížení kapacity	96	% času
Produkce	9 535	MWh/rok
Výkupní cena	1.68 Kč	Kč/kWh
Měrné provozní náklady na produkt	0.59 Kč	Kč/kWh
Provozní náklady	5 615 092 Kč	Kč/rok
Cena roční produkce	10 403 883 Kč	Kč/rok
Návratnost investice	6	roky
Možná investice	49 938 636 Kč	Kč

- Investice kromě membránového stupně – dospalovací jednotka, obchodní měření, vtláčecí stanice a doúprava – ekvivalent CHP.

Závěr

- Vybrán nejvhodnější typ modulů
- Stanovena optimální konfigurace procesu
- Získána data pro jednoduchý návrh (pilotáž)
- Definovány dva způsoby aplikace
  - Malá plnička bioCNG
  - Úprava kompletní produkce bioplynu a vtláčení do sítě
- Bez dotací nelze konkurovat dotovaným řešením

Budoucí práce:

- Vývoj komplexního návrhového nástroje
- Dlouhodobější testy na reálné surovině (životnost, stabilita, vliv měnících se podmínek na řízení….)
- Rozsáhlejší charakterizace procesu – vliv teploty, odstranění vlhkosti atd.

MemBrain®

Děkuji za pozornost