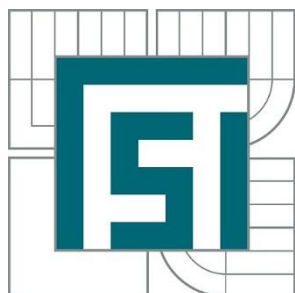


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ ÚSTAV
PROCESNÍHO A EKOLOGICKÉHO
INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PROCESS AND ENVIRONMENTAL
ENGINEERING

ČIŠTĚNÍ BIOPLYNU POMOCÍ METODY PSA (ADSORPCE ZA MĚNÍCÍHO SE TLAKU)

CLEANING OF BIOGAS BY THE PSA (PRESSURE SWING ADSORPTION)

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. PETR NAVRÁTIL

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PAVEL LEŠTINSKÝ, Ph.D.

BRNO 2014

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav procesního a ekologického inženýrství
Akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Petr Navrátil

který/která studuje v **magisterském studijním programu**

obor: **Procesní inženýrství (3909T003)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Čištění bioplynu pomocí metody PSA (adsorpce za měnícího se tlaku)

v anglickém jazyce:

Cleaning of biogas by the PSA (pressure swing adsorption)

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Termín "bioplyn" je v současnosti používán pro plynný produkt anaerobní metanové fermentace organických látek. Bioplyn je tedy plynná směs metanu a oxidu uhličitého, která v menší míře obsahuje další minoritní složky organického nebo anorganického charakteru. Hlavní výhřevnou složkou bioplynu je metan, jehož vysoký obsah řadí bioplyn mezi ušlechtilé zdroje energie. Nežádoucími složkami, které snižují výhřevnost bioplynu a nutno je odstranit, jsou především sulfan, oxid uhličitý a voda. Používanými technologiemi na úpravu a čištění bioplynu jsou metoda PSA, fyzikální a chemická adsorpce nebo membránové procesy.

Obsah a náplň práce:

- rešerše z oblasti čištění a zušlechťování bioplynu se zaměřením na metodu PSA
- výběr vhodných sorbentů pro čištění bioplynu
- stanovení procesních parametrů adsorpční kolony (měření průřezových křivek, atd.)
- čištění bioplynu metodou PSA

Cíle diplomové práce:

1. Stanovení provozně-procesních parametrů metody PSA pro čištění bioplynu.
2. Energetická bilance a požitelnost metody PSA v praxi

Seznam odborné literatury:

Perry's chemical engineers' handbook. 8th ed. New York: McGraw-Hill, 2008.

Clánky v databázích "web of science" a "science direct".

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Pavel Leštinský, Ph.D.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2013/2014.

V Brně, dne 25.11.2013

L.S.

prof. Ing. Petr Stehlík, CSc., dr. h. c. doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
Ředitel ústavu Děkan fakulty

Abstrakt

Předmětem této diplomové práce je problematika zušlechťování bioplynu. Jako směs plynů vyprodukovaná během anaerobní digesce, obsahuje energeticky hodnotný metan ale i další látky, které chceme odstranit. Uvedeme motivaci k zušlechťování bioplynu a možnosti separace, s důrazem na metodu adsorpce za měnícího se tlaku. Stěžejním parametrem této techniky, je volba vhodného adsorbentu. Ta je možná na základě znalosti adsorpčních dějů, proto je též popíšeme.

Cílem této diplomové práce je stanovení parametrů metody zušlechťování bioplynu metodou adsorpce za měnícího se tlaku. K tomu je třeba stanovit adsorpční kapacitu použitého adsorbentu, změřit průrazové křivky oxidu uhličitého a metanu, stanovit tlakovou ztrátu porézní přepážky, aj. Díky tomu můžeme nakonec provést bilanci a zhodnotit použitelnost v praxi.

Klíčová slova

aktivní uhlí, adsorpce, adsorpce za měnícího se tlaku, zušlechťování bioplynu, tlaková ztráta

Abstract

The topic of this master thesis is upgrading of biogas. As a mixture of gases produced during anaerobic digestion, contains methane which is highly energy valuable gas. But also other substances that we want to remove. We will present the motivation for upgrading biogas and the possibility of separation, generally the pressure swing adsorption method. The key parameter of this technique is the choice of a suitable adsorbent. This is possible based on the knowledge of adsorption processes, therefore, is also described below.

The objective of this thesis is to determine the parameters of the pressure swing adsorption method. To do this it is necessary to determine the adsorption capacity of the adsorbent, measure breakthrough curves of carbon dioxide and methane, and determine the pressure drop of solid bed, etc. As a result we can finally make a balance and evaluate the applicability in practice.

Keywords

activated carbon, adsorption, pressure swing adsorption, biogas utilisation, pressure drop

Bibliografická citace

NAVRÁTIL, P. Čištění bioplynu pomocí metody PSA (adsorpce za měnícího se tlaku).
Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 91 s.
Vedoucí diplomové práce Ing. Pavel Leštinský, Ph.D..

Prohlášení

Tímto prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením pana Ing. Pavla Leštinského, Ph.D. s použitím uvedené literatury a zdrojů.

V Brně dne 25. května 2014

.....

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval především panu Ing. Pavlu Leštinskému, Ph.D. za cenné odborné rady a náměty, jeho ochotu a čas, který mi věnoval při konzultacích během zpracování této diplomové práce.

Za cenná data adsorpční kapacity aktivního uhlí, která naměřil, děkuji doc. Ing. Marku Večeřovi, Ph.D. z VŠB-TU Ostrava, oddělení technické chemie a chemického inženýrství.

Děkuji též Ing. Michalu Střelickému a kolegům z Mechatronic Design & Solutions za možnost využít software PTC ProEngineer WF 4 a Festo FluidDraw 5.

Dále bych rád poděkoval své rodině, přátelům a přítelkyni za podporu, kterou mi vždy projevují.

OBSAH

Úvod.....	1
1 Bioplyn	2
1.1 Výroba a složení	2
1.1.1 Vznik bioplynu	2
1.1.2 Výroba bioplynu.....	3
1.1.3 Složky bioplynu.....	4
1.2 Využití a zpracování bioplynu.....	5
1.2.1 Využití.....	5
1.2.2 Energetická hodnota plynu	8
1.2.3 Situace v ČR.....	10
2 Metody separace složek bioplynu	11
2.1 PSA – pressure swing adsorption	11
2.1.1 Podstata metody.....	12
2.1.2 Cykly a provozní parametry.....	12
2.1.3 Provedení adsorbéru	14
2.1.4 TSA – thermal swing adsorption.....	16
2.2 Membránové metody	16
2.3 Fyzikální a chemická absorpce	16
2.3.1 Vodní tlaková vypírka	16
2.3.2 Chemická absorpce	16
3 Adsorpce.....	17
3.1 Adsorpční síly.....	18
3.1.1 Fyzikální adsorpce.....	18
3.1.2 Chemisorpce	18
3.1.3 Adsorpční filmy	18
3.2 Adsorpční rovnováha	18
3.2.1 Adsorpční izotermy	19
3.3 Laboratorní měření adsorpční kapacity.....	21
3.3.1 Postup měření a naměřená data	21
3.3.2 Korelace dat pro adsorpci CO ₂ na aktivním uhlí	24
3.3.3 Vyhodnocení měření adsorpční kapacity AU	25
3.4 Průrazové křivky.....	26
4 Adsorbenty	28
4.1 Aktivní uhlí.....	28
4.1.1 Výroba aktivního uhlí	28

4.1.2	Vlastnosti AU	29
4.2	Zeolity	30
4.2.1	Typy zeolitů	30
4.3	Ostatní adsorbenty	31
4.3.1	Silikagel	31
4.3.2	Porézní sklo	31
4.4	Výběr vhodného adsorbentu	31
5	Experimentální část.....	34
5.1	Metody měření a vyhodnocení	34
5.1.1	Průtok	35
5.2	Charakteristické vlastnosti porézní vrstvy	37
5.2.1	Geometrie částic.....	37
5.3	Porézní přepážka	39
5.3.1	Charakteristika porézní přepážky	39
5.3.2	Měření vlastností porézní přepážky	41
5.3.3	Vyhodnocení vlastností porézní přepážky	43
5.4	Tlaková ztráta porézní přepážky	43
5.4.1	Měření tlakové ztráty	44
5.4.2	Vyhodnocení naměřených dat tlakové ztráty	46
5.4.3	Výpočet tlakové ztráty PP	47
5.4.4	Zhodnocení experimentu tlaková ztráta	52
5.5	Měření adsorpce směsi CO ₂ a N ₂	53
5.5.1	Popis použité aparatury	54
5.5.2	Postup měření	55
5.5.3	Naměřená data	55
5.5.4	Vyhodnocení měření.....	57
5.6	Měření adsorpce směsi CH ₄ a N ₂	59
5.6.1	Postup měření	59
5.6.2	Parametry měření a počet opakování.....	59
5.6.3	Naměřená data	61
5.6.4	Vyhodnocení měření.....	61
5.7	Simulace metody PSA	62
5.7.1	Měření průřezových křivek.....	63
5.7.2	Experimentální simulace PSA	64
5.7.3	Vyhodnocení simulace PSA	65
6	Metoda PSA v praxi	68
6.1	Situace na ÚČOV Ostrava	68

6.2	Návrh jednotky	69
6.2.1	Parametry procesu PSA	69
6.2.2	Parametry zařízení	69
6.3	Energetické zhodnocení.....	69
7	Závěr	71
8	Použitá literatura	73
9	Seznam použitých symbolů.....	78
10	Seznam použitých zkratk.....	80
11	Seznam obrázků.....	81
12	Seznam tabulek.....	82
13	Seznam příloh	83

ÚVOD

Předmětem této diplomové práce je bioplyn a způsoby jeho zušlechťování na kvalitu biometanu, s důrazem na metodu adsorpce za měnícího se tlaku. Cílem bude pro tuto metodu navrhnout provozní parametry.

Jak ho získáváme a jaké je jeho složení vysvětlíme hned v prvním oddílu práce. Bioplyn je směs bohatá na metan. Ten, je sám o sobě vysoce energeticky hodnotné palivo. Bohužel, výše koncentrace ostatních látek ve směsi a jejich skladba jsou takové, že by při přímém spalování bioplynu docházelo k tvorbě škodlivých emisí, nadměrnému opotřebením zařízení vlivem koroze a pro některé aplikace, by nebylo dosaženo ani dostatečné výhřevnosti.

Taková je tedy motivace. Prostředky jak odstranit z bioplynu tyto nežádoucí látky popíšeme v kapitole o separaci. Metodu adsorpce za měnícího se tlaku rozebereme detailně, protože se jí budeme věnovat v celé práci. Ostatní zmíníme spíše z důvodů porovnání výhod a negativ, vůči metodě adsorpce za měnícího se tlaku.

V další kapitole doplníme teoretický základ o povaze adsorpčních dějů. Ke splnění cílů práce, je třeba správným způsobem kvantifikovat intenzitu adsorpce. Z tohoto údaje, je možné dále vycházet a navrhnout provozní podmínky. Adsorpční kapacitu oxidu uhličitého, pro použitý typ aktivního uhlí necháme změřit v laboratoři k tomu vybavené a výsledky vyhodnotíme pomocí výpočtu adsorpčních izoterm.

Jedním z prvních kroků, při návrhu adsorpčních procesních zařízení, je výběr nejlepšího adsorbentu pro dané podmínky. Dalším z bodů, na které se zaměříme, tedy bude rešerše používaných typů adsorbentů, jejich vlastnosti a vhodnost pro separaci oxidu uhličitého metodu adsorpce za měnícího se tlaku.

Dále vyhodnotíme partikulární vlastnosti použitého adsorbentu a stanovíme charakteristické vlastnosti porézní přepážky, kterou z něj v adsorbéru vytvoříme. Klíčová je v tomto případě hodnota mezerovitosti. Od ní, se odvíjí velikost tlakové ztráty, jejíž měření je dalším z cílů, kterých chceme dosáhnout. Pouze naměřená data pro tlakovou ztrátu nám nebudou stačit a proto podle výsledků vybereme nejvhodnější matematický popis, kterých je v literatuře celá řada.

Stěžejní a experimentálně nejrozsáhlejší bude měření a vyhodnocení průrazových křivek několika dvousložkových směsí plynů v adsorbéru s aktivním uhlím. Použijeme směs oxidu uhličitého s dusíkem, směs metanu s dusíkem a nakonec směs tvořenou metanem a oxidem uhličitým v takovém poměru, aby napodoboval bioplyn. Vyhodnocením průrazových křivek získáme údaje nutné pro návrh parametrů metody adsorpce za měnícího se tlaku.

Tuto metodu se pokusíme v laboratoři se směsí umělého bioplynu realizovat a zjistit její efektivitu. K tomu provedeme bilanci, proudů směsi, z naměřených údajů. Pokud bude experiment úspěšný, získáme potřebné parametry i pro zhodnocení použitelnosti metody v praxi a případně k návrhu proporcí aparatury pro reálné zadání.

V poslední kapitole, pak s ohledem na množství dostupných dat, porovnáme přínosy a zápory z hlediska získané a vydané energie při zušlechťování bioplynu na kvalitu biometanu na Ústřední Čistírně Odpadních Vod v Ostravě.

1 BIOPLYN

S rostoucí spotřebou energie a tlakem na hospodárné využití surovin nabývají na významu i procesy a zdroje, které byly dříve marginální. Právě takovou komoditou je bioplyn (BP). Ukazuje se, z různých pohledů na problematiku, jako velmi zajímavý alternativní zdroj energie. Naplňuje spoustu očekávání, jak z hlediska environmentálního tak i energetického. V posledních letech došlo k realizaci několika stovek technologických zařízení, které BP generují a zároveň energeticky využívají. Podle statistik dokonce BP zaujímá po vodních elektrárnách druhý největší podíl na výrobě elektřiny z obnovitelných zdrojů [1].

1.1 Výroba a složení

1.1.1 Vznik bioplynu

Bioplyn je směs plyných látek, vznikající anaerobní metanolovou fermentací různých organických materiálů. Termín anaerobní označuje rozkladné děje, které probíhají bez přístupu vzduchu. Můžeme se ve spojení s produkcí bioplynu tímto způsobem setkat s alternativním označením jako biometanizace, biogasifikace nebo velmi často, anaerobní digesce (AD) [2].

Typickými surovinami pro proces AD jsou hnůj, čistírenské kaly, vyříděné komunální bioodpady, kukuřičná siláž, zbytky z kuchyňské produkce, aj. Samotný proces vzniku bioplynu se skládá z postupného rozkládání organických látek různými bakteriemi. Sledujeme postupné kroky od hydrolýzy, acidogeneze, fermentace, acetogeneze, až po

Tab. 1 Složení bioplynu podle způsobu produkce [3]

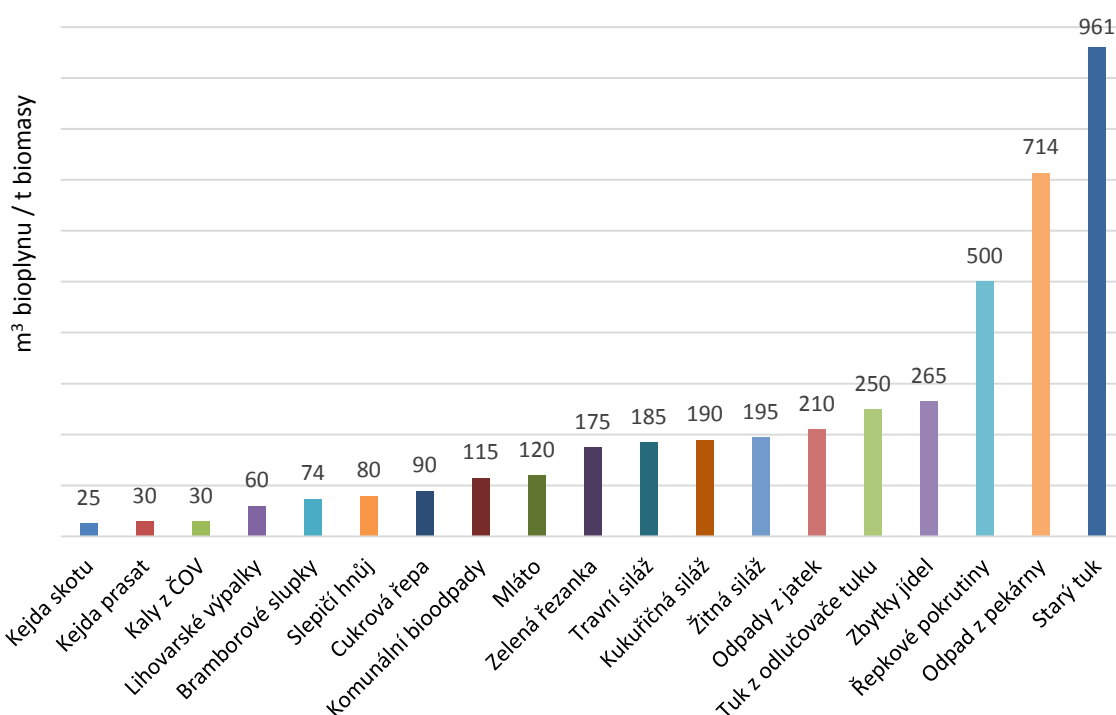
Látka		Jednotka	BP stanice, typ farma	BP stanice, všeobecné	Skládkový bioplyn	Bioplyn z ČOV	ÚČOV Ostrava
Metan	CH ₄	[% obj.]	55 ÷ 60	60 ÷ 70	35 ÷ 65	60 ÷ 65	63,04
Ostatní uhlovodíky	-	[% obj.]	0	0	0	0	-
Vodík	H ₂	[% obj.]	0	0	0 ÷ 3	0	-
Oxid uhličitý	CO ₂	[% obj.]	35 ÷ 40	30 ÷ 40	25 ÷ 45	35 ÷ 40	34,78
Dusík	N ₂	[% obj.]	< 1 ÷ 2	2 ÷ 6	< 17	< 1 ÷ 2	0,81
Kyslík	O ₂	[% obj.]	< 1	0,5 ÷ 1,6	< 1 ÷ 3	< 0,7	0,21
Sulfan	H ₂ S	[ppm]	25 ÷ 30	0 ÷ 2000	30 ÷ 500	< 6800	40,27
Amoniak	NH ₃	[ppm]	≈ 100	≈ 100	≈ 5	< 1 ÷ 7	-
Halogenované uhlovodíky	-	[mg.m ⁻³]	< 0,01	< 0,25	< 225	< 2	-
Siloxany	-	[mg.m ⁻³]	< 0,2	< 0,5	< 36	< 400	-
Wobbův index		[-]	24 ÷ 33	24 ÷ 33	20 ÷ 25	25 ÷ 30	
Spalné teplo		[kJ.m _N ⁻³]					25 234,40
Výhřevnost		[MJ.m _N ⁻³]	19,7 ÷ 21,5	21,5 ÷ 25,1	10,7 ÷ 23,3	21,5 ÷ 23,3	

metanogenezi, kdy je díky specializovaným mikroorganismům produkován metan, který je pro energetické využití bioplynu stěžejní [4]. Důležité v celém procesu je, že produkty jedné skupiny mikroorganismů se stávají substrátem pro následující kolonie a tak výpadek jednoho kroku může způsobovat problémy v celém vyváženém systému.

1.1.2 Výroba bioplynu

Bioplyn získáváme typicky ze dvou zdrojů. Buď je cíleně produkován v bioplynových reaktorech nebo jej zachycujeme na skládkách komunálního odpadu. Složení bioplynové směsi se v těchto případech různí, právě díky výchozí surovině a kvalitě dílčích kroků AD.

Hlavní složkou bioplynu je metan. Typicky, zaujímá ve směsi polovinu, až dvě třetiny objemu. Můžeme říct, že zbytek objemu tvoří oxid uhličitý. Přítomnost dalších látek totiž kolísá v řádu jednotek procent. Častěji pak přítomnost ostatních látek sledujeme v řádech [$\text{mg} \cdot \text{mN}^{-3}$] nebo [ppm].



Obr. 1 Teoretická výtěžnost surovin [5]

Porovnání průměrného složení z obou typů zdrojů je uvedeno v tab. 1. V prvních dvou sloupcích jsou údaje o složení z bioplynových stanic, využívajících k produkci BP primárně vstupy ze zemědělské prvovýroby. O něco univerzálnější jsou pak BP stanice,

Tab. 2 Výnos metanu podle základních složek substrátu [6]

Organická látka	Vyprodukovaný BP	Podíl CH ₄	Adekvátní průměrná výhřevnost
	[m ³ /kg sušiny]		
Tuky	1,12 ÷ 1,58	71 ÷ 84	24,9
Proteiny	0,56 ÷ 0,78	62 ÷ 67	23,4
Sacharidy	0,76 ÷ 0,89	50 ÷ 54	17,8

uzpůsobené pro zpracování širšího spektra organických materiálů. Vyšší průměrný obsah metanu, může být v tomto případě příznivě ovlivněn i typem surové biomasy, takzvaného substrátu [5].

A specifickým zařízením je také typ BP stanic na čistírnách odpadních vod. Vidíme, že s podílem metanu a znečišťujících látek se drží na průměrné úrovni. Nás konkrétně zajímá Ústřední čistírna odpadních vod v Ostravě-Přívoze, která byla uvedena do provozu v roce 1996. Průměrné složení BP v posledním sloupci tab. 1, je přímo od společnosti Ostravské vodárny a kanalizace a.s., která je provozovatelem ÚČOV Ostrava.

A konečně tzv. skládkový BP je zachycován z tělesa komunálních skládek, kde jeho vývin probíhá neřízeně. Často však není těleso skládky utěsněné vlastní tíhou natolik, aby bylo zcela zabráněno přístupu vzduchu. To na jednu stranu umožňuje odvod skládkového plynu, na druhé straně však způsobuje spolu s přeměnou substrátu jeho proměnlivé složení. Tím se od předchozích způsobů odlišuje a projevuje se to také na jeho horších kvalitativních parametrech. Uvádí se [2], že kolísání složení BP o více než 2 % rel., už signalizuje změnu fermentačních podmínek v reaktoru. U skládkového plynu však není neobvyklé.

Srovnajme v obr. 1 množství BP, které se daří generovat z jednotlivých surovin. Pro komplexní zhodnocení obr. 1, je třeba ještě vidět za uvedenými materiály jejich chemické složení z pohledu energetické hodnoty jednotlivých složek, tedy cukrů, tuků a bílkovin pro metabolismus mikroorganismů. Toto je patrné z tab. 2. Nejefektivnější je proces pro substrát s vysokým obsahem tuků a bílkovin. Podíl cukrů na vyprodukovaném metanu je znatelně menší.

1.1.3 Složky bioplynu

Zmiňme se o vlastnostech chemických látek, které tvoří směs BP. Budeme s některými pracovat v laboratoři, bilancovat a počítat s nimi.

Metan

Je nejdůležitější složkou BP. Nositelem energie. Z chemického hlediska se jedná o nejjednodušší uhlovodík. U těch složitějších, jako etan, propan, butan a dalších, narůstá pravidelně řetězovitá struktura. Tyto vyšší uhlovodíky najdeme ve větší koncentraci jen v zemním plynu a jejich výhřevnost s délkou molekuly roste.

Molekula metanu je symetrická, ve tvaru čtyřstěnu, díky tomu je molekula celkově nepolární. Při NFP se jedná o bezbarvý, netoxický plyn bez zápachu. Sumární vzorec je CH_4 . Relativní molekulová hmotnost $MW_{\text{CH}_4} = 16,04$ [-]. Ve směsi se vzduchem, může být výbušný.

Jeho standardní slučovací entalpie je při teplotě 298 K (ΔH°_f) = $-74,8977 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Informace podle [7].

Z ekologického hlediska je metan významný skleníkový plyn. Silně pohlcuje infračervené záření, zhruba 20x více než oxid uhličitý. Jeho obsah v atmosféře se udává asi 1,7 ppm [8].

Oxid uhličitý

Má druhý nejvyšší podíl na složení BP, bez ohledu na způsob produkce. Jeho přítomnost v BP je z energetického hlediska nežádoucí. Při spalování BP se chová jako inert a jeho výhřevnost je nulová.

Za NFP jde o bezbarvý plyn, bez zápachu a pouze při vyšších koncentracích se slabě kyselou chutí. Je asi 1,5 x těžší než vzduch a při koncentracích okolo 10 % a vyšších hrozí zanedlouho ztráta vědomí a smrt. Jde o nepolární molekulu, sumárního vzorce

CO₂, relativní molekulové hmotnosti $MW_{CO_2} = 44,01$ [-]. Jeho standardní slučovací entalpie je při teplotě 298 K (ΔH°_f) = -393,7761 kJ.mol⁻¹. V průmyslu je hojně využíván jako ochranná atmosféra, chladiivo, sycení perlivých nápojů aj. Informace podle [7], [9].

Je synonymem pro globální oteplování a nesporným faktem je jeho vzrůstající koncentrace v atmosféře, ta je zhruba o řád vyšší, než u metanu. Je měřítkem pro porovnání plynů z hlediska skleníkového efektu [8], [11].

Dusík

Tvoří spolu s kyslíkem hlavní složku atmosféry. Společně se ve velmi malém množství někdy vyskytují také v BP. Především u skládkového BP. Z chemického hlediska jde prakticky o inertní plyn, trojná vazba spojující dva atomy dusíku do molekuly N₂ je velmi stálá [8].

Využití nachází často jako ochranná atmosféra v potravinářství. Z hlediska energetiky je jeho přítomnost ve spalovacím procesu, kvůli tvorbě oxidů dusíku nežádoucí, ale těžko ovlivnitelná.

Sulfan, amoniak, voda, aj.

Sulfan, nebo-li sirovodík (H₂S), je bezbarvý plyn zapáchající typicky po zkažených vejcích. Je jedovatý a těžší než vzduch, se kterým tvoří výbušnou směs. Síra ve všech formách je v BP nežádoucí, při spalování způsobuje tvorbu nežádoucích látek. A při sloučení s vodou, ať už při transportu, skladování nebo v kouřovodech vykazuje vysokou kyselost, vedoucí ke korozi kovového zařízení [3].

Amoniak se v BP vyskytuje v malé míře, jeho přítomnost v reaktoru však v některých fázích může způsobovat zpomalení metanogeneze [3].

Voda je přirozeně přítomná v průběhu celé AD a tak BP opouští fermentor téměř úplně nasycený vodní parou. Dříve nebo později dojde v potrubí nebo jiné části zařízení ke kondenzaci nějaké části vodní páry a kapalná voda poté způsobuje korozi, ať už přímo nebo po reakci s jinými složkami (H₂S, CO₂) [3]. Samozřejmě též způsobuje snížení výhřevnosti BP.

1.2 Využití a zpracování bioplynu

Hlavní složkou bioplynu, která má energetický přínos je metan. Abychom dosáhli vyšší energetické hustoty je třeba z bioplynu separovat co nejvíc oxidu uhličitého a vodní páry. Vzhledem ke snížení emisí při spalování a technologickým možnostem separace plynů je třeba odstranit i další složky bioplynu, především pak sulfany.

Takto upravený bioplyn (obvykle více jak 95% obj. metanu) nazýváme biometan a je srovnatelný kvalitou a čistotou se zemním plynem. V místech produkce pak může být přímo spalován, stlačován nebo zkapalňován a nebo vtlačován do tranzitní sítě. Dnes je nejrozšířenější přímé spalování v zařízeních využívající kogenerace a s výhodou je tak možné dosáhnout na zajímavý objem dotací a zelených bonusů.

1.2.1 Využití

Kogenerace

Vyprodukovaný BP se v největší míře přímo spaluje v kogeneračních jednotkách. Například předmět našeho zájmu, ÚČOV Ostrava má instalovaný elektrický výkon 800 kW a tepelný výkon 786 kW. Největší zpracovatel BP ÚČOV Praha 6, má instalované výkony rovnou o řád vyšší a to elektrický 5 402 kW a tepelný 7 650 kW [10].

Nezanedbatelný vedlejší význam tvoří také způsob využití produkovaného tepla. Mimo ČOV, jsou BP stanice mnohdy lokální zdroj, v jinak relativně odlehle lokalitě a teplo může být využito pro vytápění přilehlých obytných nebo hospodářských budov. Některé projekty jsou situovány přímo do průmyslových areálů, kde je o odběr tepla celoroční zájem [12].

Doprava

Nejen vzrůstající ceny fosilních paliv, ale i environmentální zodpovědnost tlačí zainteresované kapacity hledat alternativy. Správně zušlechtnutý biometan, může snadno dosáhnout takové kvality, aby splnil požadavky na kompozici a jakost pohonných hmot. Sledování a monitorování složení a jakosti prodávaných pohonných hmot, stejně jako prodej a výdej pohonných hmot, evidenci čerpacích stanic pohonných hmot zajišťuje Zákon o pohonných hmotách a čerpacích stanicích pohonných hmot č.311/2006 Sb. Jakostní standardy zemního plynu stanovuje ČSN 38 6110 a technické doporučení TPG 902 02 [13].

Na místě je zmínit zkratky které se v této souvislosti používají:

CNG	Compressed Natural Gas	Stlačený zemní plyn
BioCNG	Green Gas	Biometan
LNG	Liquefied Natural Gas	Zkapalněný zemní plyn

Výhodou CNG ve spalovacích motorech automobilů je jeho vyšší oktanové číslo, dosahuje hodnoty 128. Při spalování dochází také k lepšímu směšování se vzduchem a tím rovnoměrnějšímu hoření. Dosáhneme snížení hladiny hluku běžně o 15 dB. Ve správně přestavěném motoru pak docílíme vyšší účinnosti. V sériovém motoru však výkon klesne o cca 5 %. Obecně je CNG také bezpečnější než tekutá paliva [14].

Jistě velmi pozitivní je také možnost plnit nádrž rovnou doma ze sítě ZP. Dojezd na CNG je určitým způsobem limitovaný, ale najdou se jak vozidla, tak řidiči pro které to nepředstavuje vážnou komplikaci [14]. Například článek [15], představuje reálnou situaci, kde se firmě podařilo díky přechodu na CNG uspořit ročně 50 % provozních nákladů na pohonné hmoty s návratností investice do 4 let.

Základní benefity, cena a absence spotřební daně odměňuje uživatele za náhradu tradičních paliv a životní prostředí daleko méně problematickým složením spalin, téměř bez pevných částic, tak velkého problému dieselových motorů. Biometan pak vykazuje



Obr. 2 Inovativní přestavba pro BioCNG [17]

neutrální bilanci CO₂, což je skutečnost v silniční dopravě, nevídaná [16]. Ilustrativní obrázek prototypu sportovního vozu Porsche upraveného pro BioCNG (obr. 2) [17].

Bioplyn v síti zemního plynu

Složení zemního plynu (ZP), je tak jako u BP variabilní, ovšem v menším rozsahu a energetická hustota je daleko větší. Na úkor inertů a znečišťujících látek obsahuje ZP díky původu menší množství vyšších uhlovodíků, které jsou naopak energeticky velmi hodnotné [7]. Složení porovnejme v tab. 3.

V současné situaci nejvíce využíváme ZP, označovaný jako naftový zemní plyn. Tento typ je klasickým fosilním palivem. Pokud se naftový zemní plyn těží na stejných nalezištích jako ropa, jedná se zpravidla o zemní plyn vlhký. Na některých místech ložiska neobsahují žádnou ropu, ale pouze suchý zemní plyn [18].

Mimo naftového plynu se dnes využívá i karbonský zemní plyn, který se z bezpečnostních důvodů ventiluje z dolu při těžbě uhlí. Také tento plyn je svým složením vždy suchý [18].

U těchto zdrojů tedy nejsou žádné náklady na suroviny. Investiční náklady na těžbu jsou mnohdy pokryty v rámci jiných aktivit (těžba ropy, uhlí) a tak jsou zde už jen provozní výdaje na dosušování, zbavování mechanických nečistot, vtlačení do sítě aj.

Investice do přívodu sítě nebo dopravy z mořských těžebních plošin je bohatě kompenzovaná velikostí naleziště. Světové zásoby ZP jsou vzhledem ke světové roční spotřebě velmi vysoké, ale ekonomická situace a další aspekty přesto mohou hrát ve prospěch přednostního využití méně dostupných nalezišť.

Například v Austrálii plánuje firma Chevron těžit ZP v pobřežních vodách a to plyn, který se vyznačuje vysokým obsahem oxidu uhličitého (16 % obj.). Ten se bude z plynu před další distribucí separovat a ukládat do podzemních struktur [20].

V ČR v současnosti není na vtlačování zušlechtěného BP do sítě, žádné ekonomické zvýhodnění. Neupravuje jej zatím ani zákon, mimo obecně platná technická doporučení. I když podle nejnovějších informací se v obou případech možná schyluje ke změně.

Limitující tak je hlavně požadované složení a Wobbeho index spolu se splněním dalších technických parametrů [19] specifikovaných provozovatelem přenosové soustavy. Investiční náklady na pořízení technologie jsou značné a tak u nás obdobná realizace zatím není. V zahraničí je situace o něco lepší a o úspěšné realizaci v Rakousku jsou informace například v článku [21].

Tab. 3 Srovnání složení ZP, podle místa původu s požadavky tranzitní sítě v ČR
převzato a upraveno z [18, 19]

Látka		Ruský (tranzitní)	Norský	Alžírský	Holandský	Jihomoravský	Sít' ČR
Metan	CH ₄	98,39	85,80	86,90	81,32	97,70	min. 85
Ethan	C ₂ H ₆	0,44	8,49	9,00	2,85	1,20	max. 7
Propan	C ₃ H ₈	0,16	2,30	2,60	0,37	0,50	max. 3
Butan	C ₄ H ₁₀	0,07	0,70	1,20	0,14	-	max. 2
Pentan	C ₅ H ₁₂	0,03	0,25	-	0,09	-	max. 0,5
Dusík	N ₂	0,84	0,96	0,30	14,35	0,60	max. 5
Oxid uhličitý	CO ₂	0,07	1,50	-	0,89	-	max. 3

Vztaženo na podmínky t=15°C a p=101,325 kPa, a vyjádřeno v [% obj.]

1.2.2 Energetická hodnota plynu

Faktory pro posuzování zdrojů energie, respektive jejich kvality, jsou energetická hustota (Wobbeho číslo), ekologický dopad, tzv. uhlíková stopa, ekonomické parametry a další.

Vysoce objektivní a rozšířenou metodou je hodnocení podle Wobbeho čísla. To je podle technické normy ČSN EN ISO 6976 podíl spalného tepla (HHV) a odmocniny z relativní hustoty plynu (SG), označme jej W_o v jednotkách $[MJ.mN^{-3}]$, podle rovnice (1) [22].

$$W^o = \frac{HHV}{\sqrt{SG}} \quad (1)$$

Specifická hustota plynu SG [-] se spočte jako podíl relativní molekulové hmotnosti dotčeného plynu vůči relativní molekulové hmotnosti vzduchu (2).

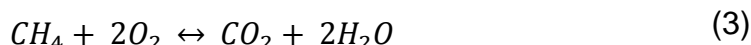
$$SG = \frac{MW_i}{MW_{air}} \quad (2)$$

Vzhledem k tomu, že tento vztah budeme potřebovat ještě v kapitole 4.1.1, podrobněji ho rozebereme tam. Molekulovou hmotnost vzduchu budeme v této kapitole vztahovat k $MW_{air}=28,97 \text{ g.mol}^{-1}$.

V dalších výpočtech budeme uvažovat BP i ZP jako ideální plyn. Následující podkapitoly, vztahy v nich uvedené a použité hodnoty, vycházejí z normy [22] a literatury [7] a [23].

Abychom mohli správně vyhodnotit energetickou hodnotu plynu, vyjdeme ze stechiometrické rovnice spalování a vzhledem k problematice BP, demonstrujeme vše na spalování metanu. Kde to bude výhodné, uvedeme rozšíření pro výpočet směsi plynů.

Platí, že spalování metanu je oxidační redukce. Stechiometrická rovnice je obecně ve tvaru (3). Reakcí jednoho molu metanu s dvěma moly kyslíku vznikne jeden mol oxidu uhličitého a dva moly vody:



Výpočet uvolněného tepla provedeme využitím Hessova zákona :

$$(\Delta H^0)_T = \sum_{\text{produkty}} \varphi_{i,2} \cdot (\Delta H_f^0)_{i,T} - \sum_{\text{suroviny}} \varphi_{i,1} \cdot (\Delta H_f^0)_{i,T} \quad (4)$$

kde $(\Delta H^0)_T$ představuje změnu reakční entalpie v $[kJ.mol^{-1}]$ při udané teplotě T . Budeme uvažovat za teploty $T = 298 \text{ K}$, tedy 25°C . Ačkoliv plynárenské společnosti často operují s teplotou 15°C a pro fyzikálně-chemické výpočty, by bylo zase korektnější vycházet z NFP, tedy 0°C , rozdíl je natolik zanedbatelný, že nebudeme provádět přepočty. Ten zahrneme do úvah v případě vyšších rozdílů, řekněme řádově několik desítek, až stovek stupňů. Teplotní závislost změny reakční entalpie úzce souvisí s izobarickou tepelnou kapacitou plynů $C_p [J.mol^{-1}.K^{-1}]$ a popisuje ji Kirchhoffův zákon v integrální formě uvedený v rovnici (5) [7]:

$$(\Delta H^0)_{T_2} = (\Delta H^0)_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \cdot dT \quad (5)$$

Pro měrnou kapacitu směsi plynů pak platí aditivní zákon ve tvaru (6), kde c_i je koncentrace i -té složky:

$$C_{p_{sm}} = \sum_{i=1}^n c_i \cdot C_{p_i} \quad (6)$$

Proměnné $\varphi_{i,1}$ a $\varphi_{i,2}$ jsou stechiometrické koeficienty složek do reakce vstupujících tj. surovin a reakcích vytvářených tj. produktů. A konečně $(\Delta H_f^0)_{i,T}$ je standardní změna slučovací entalpie v [kJ.mol⁻¹], i-té látky za teploty T .

Po dosazení reakce (3) do Hessova zákona (4), s tím, že hodnoty slučovacích entalpií byly uvedené u popisu složek BP a další dosazujeme z [3], narážíme na problém. Pro vodu, totiž můžeme uvažovat kapalný (l) nebo plynný (g) stav a hodnota slučovací entalpie se v obou případech nezanedbatelně liší. Tento rozdíl nastává u všech látek, voda není výjimkou. Řešení je následující, zavedeme pojem spalné teplo a výhřevnost:

Spalné teplo - HHV

Jako první budeme uvažovat skupenský stav vody kapalinu (l). Tehdy platí hodnota $\Delta H_f^0 = -286,0313$ kJ.mol⁻¹. Po dosazení získáme:

$$\Delta H^0_{298} = [1.(-393,7761) + 2.(-286,0313)] - [1.(-74,8977) + 2.0] = -890,94 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Znaménko značí tepelné zabarvení reakce, v tomto případě potvrzuje exotermní reakci jaká se v případě spalování očekává. Uvolněné teplo Q_{spal} [kJ.mN⁻³] získáme převodem z molů na objemové jednotky a platí (7):

$$\Delta H^0_{298} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{1000}{22,414} = \Delta H^0_{298} \frac{\text{kJ}}{\text{m}_N^3} \quad (7)$$

Uvolněné spalné teplo $Q_{\text{spal}} = 39\,749,31$ kJ.mN⁻³. Jak uvidíme je to hodnota vyšší, než pro výhřevnost. A to právě o energii zkondenzované vody.

Spalné teplo je často označované zkratkou HHV, tj. higher heating value, respektive superior, v obou případech znamená česky vyšší.

Výhřevnost - LHV

Jako další, budeme uvažovat skupenský stav vody jako plyn (g). Nyní platí hodnota $\Delta H_f^0 = -241,9882$ kJ.mol⁻¹. Po dosazení získáme:

$$\Delta H^0_{298} = [1.(-393,7761) + 2.(-241,9882)] - [1.(-74,8977) + 2.0] = -802,86 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Uvolněné teplo $Q_{\text{LHV}} = 35\,819,35$ kJ.mN⁻³, je skutečně nižší. Výhřevnost je proto obvykle nazývána také zkratkou LHV, od lower heating value, či inferior, jež oba česky znamenají nižší. Nutno dodat, že hodnota výhřevnosti je pro praktické situace významnější. Ačkoliv jsou kondenzační kotle na ZP běžné, ostatní aplikace obvykle kondenzační teplo nezužítávají.

Směsi plynů

Tedy pro čistý metan s výše spočtenými daty můžeme vyhodnotit Wobbeho index jako $W^0_{\text{CH}_4} = 53,4$ MJ.mN⁻³. Pokud budeme chtít určit spalné teplo (nebo i výhřevnost) a tím pak Wobbeho index, pro směs plynů (určitě nás bude zajímat hodnota pro BP), s výhodou použijeme opět aditivní zákon, jako u (6). Dosazovat budeme proměnné podle předpisu (8):

$$HHV_{sm} = \sum_{i=1}^n c_i \cdot HHV_i \quad (8)$$

1.2.3 Situace v ČR

V ČR je v současnosti zaregistrovaných k 500 zařízení zpracovávajících BP [24]. Podle údajů z webových stránek organizace Energostat byl v roce 2013 podíl obnovitelných zdrojů energie (OZE) cca 14,53 % [1]. Podle závazků ČR vůči EU by měl být tento podíl 13 % v roce 2020, což je splněno už nyní.

Podíl elektrické energie vyrobené z BP a skládkového plynu vůči ostatním OZE přehledně shrnuje tab. 4. Je patrný rychlý nárůst, který BP zařadil už na druhé místo, za tradiční vodní elektrárny.

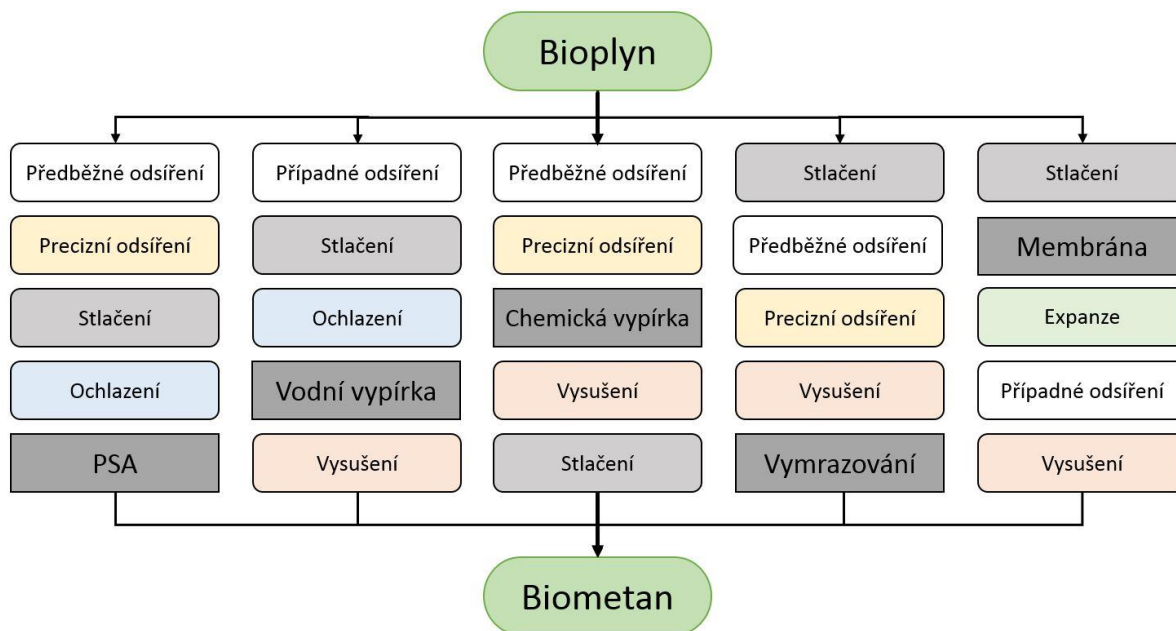
Tab. 4 Výroba elektrické energie z obnovitelných zdrojů v ČR, převzato z [1]

	2013	2012	Δ 2013/2012 v %	2011	2010	2009	2008
Vodní elektrárny	3 761,7	2 963,0	26,2	2 835,0	2 789,4	2 429,60	2 376,30
Větrné elektrárny	478,3	417,3	12,6	396,8	335,5	288,1	244,7
Fotovoltaické elektrárny	2 070,2	2 173,1	-4,7	2 118,0	615,7	88,8	12,9
Biomasa	1 647,2	1 813,1	-9,2	1 673,2	1 640,6	1 436,80	1 231,2
Bioplyn	2 133,7	1 319,9	61,7	770,5	617,1	325	131,7
Skládkový plyn	107,6	102,7	4,8	100,2	89,3	89	81,9
Celkem (GWh)	10 198,7	8 789,1	16,0	7 893,7	5 850,7	4 657,50	4 078,70

2 METODY SEPARACE SLOŽEK BIOPLYNU

Zvětšení podílu metanu ve směsi bioplynu a odstranění nežádoucích látek provádíme podle množství směsi a energetických možností v místě zdroje několika nejrozšířenějšími metodami. Je to především adsorpce za měnícího se tlaku (tzv. PSA), dále pak absorpce (mokrý vypírka), membránová separace a technologie využívající vymrazování [25].

Jednotlivé separační postupy mohou ideálně fungovat, vždy pro směs BP o určitém složení. Dost často je nutné nebo výhodné pro podstatné zlepšení procesu, předem odsířit nebo vysušit zušlechťovanou BP směs. Na obr. 3 můžeme porovnat sledy operací



Obr. 3 Používané kombinace procesů pro zušlechťování BP [3]

pro jednotlivé metody odstranění oxidu uhličitého (zobrazeno jako šedý obdélník) [3].

2.1 PSA – pressure swing adsorption

Metoda pressure swing adsorption (PSA), česky adsorpce za měnícího se tlaku, je významná průmyslová metoda, jak dělit i velké množství plynů pomocí záchytu jedné nebo více složek směsi na vrstvě adsorbentu.

Technologie úpravy BP na biometan není jedinou průmyslovou aplikací, kde se PSA uplatňuje. Je to jedna z nejstarších metod. Využívá se také při [26]:

- dělení směsi plynu při parním reformingu zemního plynu na vodík
- vysoušení vzduchu
- výrobě čistého kyslíku a dusíku ze vzduchu
- separaci uhlovodíků

PSA je metoda upřednostňovaná pro nízké provozní náklady. Také investice do technologie, nejsou v porovnání s jinými metodami separace, jako absorpce nebo destilace, tak vysoké [16].

2.1.1 Podstata metody

Základním dějem je adsorpce molekul na povrchu vysoce porézních pevných látek, obvykle aktivního uhlí, zeolitu nebo silikagelu. Molekuly jsou k povrchu adsorbentu vázány obvykle pomocí Van der Waalsových sil.

Adsorpční kapacita, je množství zachycované látky, kterou je za daných podmínek adsorbent schopný pojmout. Je možné ji zvětšit snížením teploty a zvýšením tlaku. Teplota v loži při vázání molekul plynu na adsorbent roste. Obvykle není třeba lože v průběhu adsorpce chladit, z bezpečnostních a provozních důvodů je však v některých případech vhodné, mít připraveno nouzové chlazení [4].

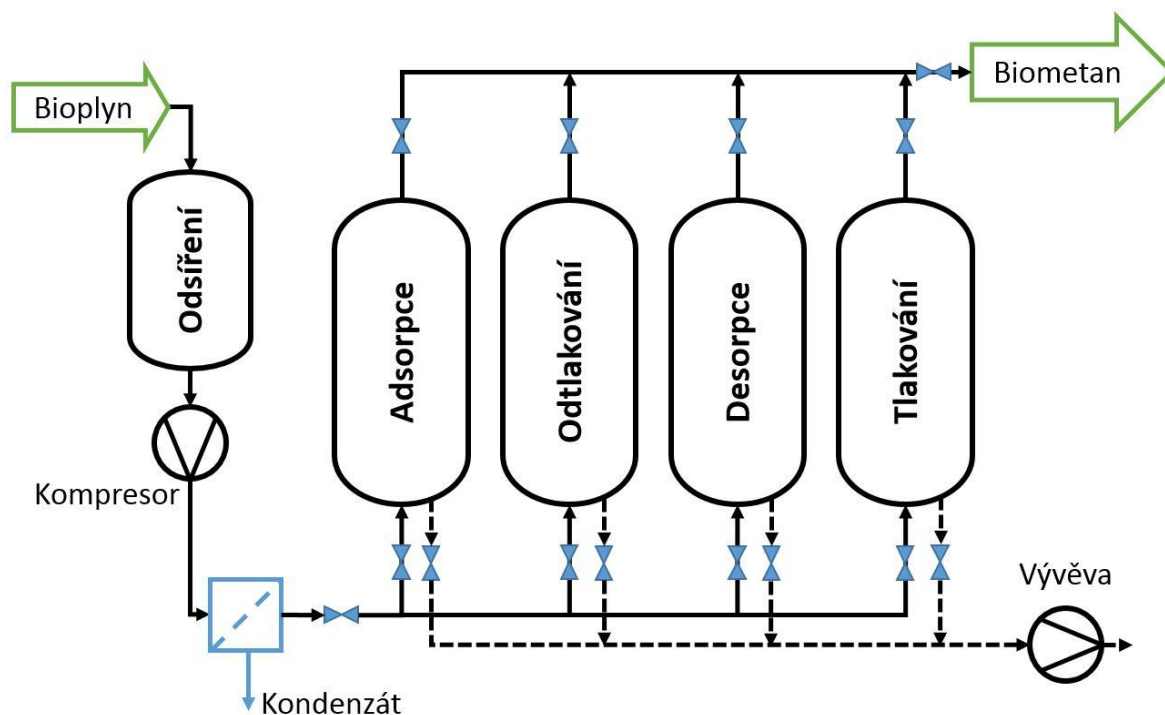
Když se celý objem lože nasatí separovanou látkou, adsorbér se odtlakuje a pomocí vývěvy se vytvoří podtlak. Snížením tlaku se změní adsorpční rovnováha a rapidně se sníží schopnost adsorbentu separovanou látku vázat na svém povrchu. Separovaná látka, tzv. adsorbát pak uniká z adsorbéru ven. Pokud máme zájem ji uchovávat, někdy může být tato látka produktem, uskladní se nebo přivede do dalšího technologického procesu. Jestliže, tak jako v případě zušlechťování BP, jde o plyny bez dalšího využití, vypustí se do atmosféry.

Někdy se tento odpadní plyn, prakticky výlučně oxid uhličitý vhání do skleníků pro lepší růst rostlin, které jej využívají v metabolických procesech. Protože jde také z termofyzikální podstaty o skleníkový plyn, bylo by žádoucí jej vhodným způsobem ukládat a do atmosféry nevypouštět. Je to však komplikované řešení a téměř nikde se zatím neprovádí. Obdobná situace je s metanem, který v menším množství (do 2 % obj.) také zůstává adsorbovaný a při regeneraci sorbentu se uvolňuje. Měl by být z odpadního plynu vyčištěn [3].

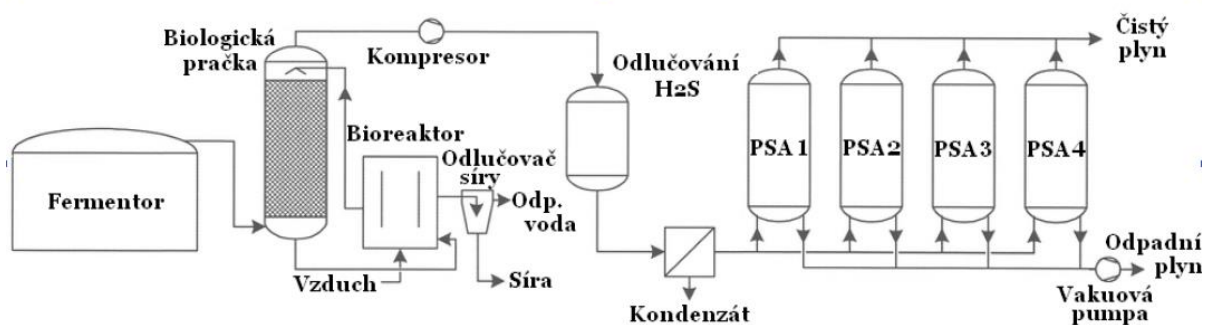
Po regeneraci adsorbentu je kolona připravená celý cyklus zopakovat.

2.1.2 Cykly a provozní parametry

Schematické znázornění uspořádání technologie PSA je na obr. 4. Zachycuje typické uspořádání zařízení PSA, tvoří ho čtyři adsorbéry s vrstvou adsorbentu, kompresor, vývěva a systém ventilů a potrubí.



Obr. 4 Uspořádání technologie PSA [4]



Obr. 5 Komplexní schéma úpravy BP metodou PSA [2]

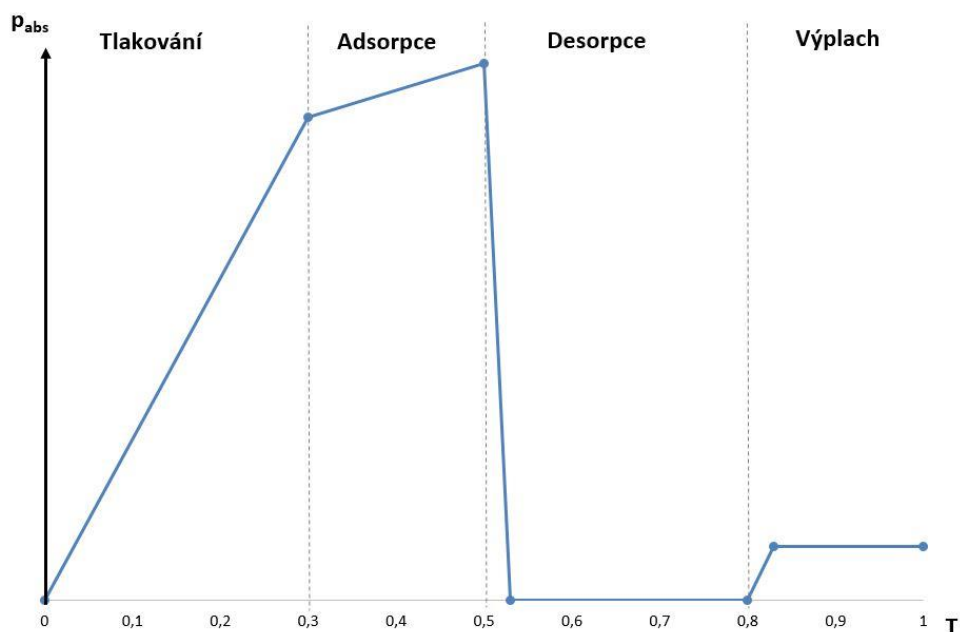
Bioplyn je třeba před vstupem do PSA systému odsířit a vysušit, to znamená odloučit vodní páru, respektive kondenzát jinak dojde k trvalému poškození adsorbéru. Je potřeba dosáhnout vstupní koncentrace maximálně $5 \text{ mg} \cdot \text{mN}^{-3}$ u sulfanu a $0,2 \text{ g} \cdot \text{mN}^{-3}$ vody [2]. Pro předběžné odsíření (zmiňované ve schématu na obr. 3) se používá dávkování vzduchu a chloridu železnatého přímo do fermentoru, tedy ještě při procesu AD. Tím zásadně snížíme vysoký obsah sulfanu v BP, ale nedosáhneme uvedené požadované koncentrace. A proto se pro dočištění používá aktivní uhlí (AU) typ J42. To je AU impregnované jodidem draselným [2], [27]. Schůdné je také biologické předčištění, tak jak je znázorněno na obr. 5.

Potom je odsířený BP stlačován na provozní tlak $4 \div 10 \text{ bar}$. Používaný tlak se liší podle konkrétního technického a procesního řešení. Nejčastěji udávaná hodnota je 6 bar [26], [3].

Zmenšením objemu při stlačení se BP ohřeje, často až na $90 \text{ }^\circ\text{C}$ [2]. Při tom dojde k částečnému vysušení. Často je potřeba ještě BP dosušit.

Pak teprve může být BP přiváděn do samotné jednotky PSA. V prvním adsorbéru probíhá adsorpce téměř celého podílu oxidu uhličitého v BP a velmi malého množství ostatních látek (dusík, kyslík, aj.). V ostatních adsorbérech je v tomto okamžiku uzavřena horní větev.

Ve druhém adsorbéru probíhá odtlakování, stejně jako ve třetím, ke kterému je navíc připojena vývěva a tvoří se v něm podtlak, hodnota je závislá na desorpčních



Obr. 6 Zjednodušený cyklus PSA znázorněný v diagramu čas (T) a tlak (p_{abs}) [28]

schopnostech použitého adsorbentu. Orientačně uvedme, že se dosahuje absolutního tlaku $0,2 \div 0,3$ bar [26].

A poslední adsorbér je plněný opět směsí bioplynu a tlakován na provozní přetlak.

Tento cyklus se může s různými obměnami provozovat i s větším nebo menším počtem adsorbérů. Často se používá 6, 8 nebo 10 adsorbérů. Pokud by byl k dispozici jen jeden, není možné docílit kontinuálního provozu [26], [28].

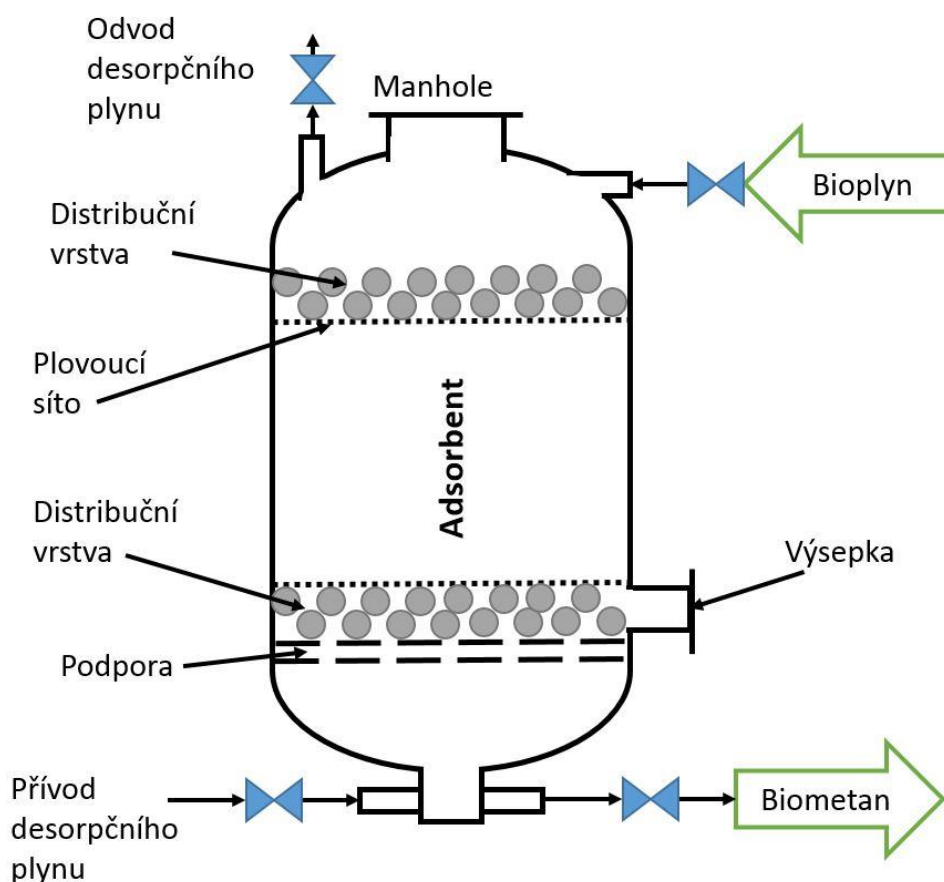
Schůdná a používaná je také varianta pouze se dvěma adsorbéry. Je to nejstarší provedení vůbec. Cyklus je třeba dobře vybalancovat. V průmyslu, například při výrobě kyslíku ze vzduchu se používají i rozsáhlé systémy s velkým množstvím adsorbérů. Zde se naskýtá velký prostor pro optimalizaci a automatizaci [26], [28].

Obr. 6 je diagram, shrnující průběh čtyř základních cyklů, které jsou podstatou metody PSA. Je vyneseno v souřadnicích čas (horizontální osa, značeno T) a tlak (svislá osa, značeno p). Diagram je bezrozměrný, zachycuje proporcionalně základní variantu [28]. V praxi nedosahujeme absolutního vakua, celý děj se nám posune tlakem výše a bude oscilovat kolem atmosférického tlaku, tak abychom dosáhli optimální desorpce (ovlivní ji podtlak) a dostatečné intenzity adsorpční části (ovlivní ji výše přetlaku).

Z hlediska času se jedná o procesy v řádu minut. Delší časy by znamenaly obrovské adsorbéry a množství sorbentu, což s sebou nese další komplikace a není vůbec ku prospěchu. Nebo malé průtoky plynu, což zase není produktivní.

2.1.3 Provedení adsorbéru

Běžně jsou používané vertikální adsorbéry, štíhlé a vysoké, dosahuje se tak lepšího rozdělení toku plynu po celém objemu lože, viz práce na toto téma v článku [29]. Ukazuje se, že volný prostor v adsorbéru před adsorpční vrstvou, zajišťuje rovnoměrnější

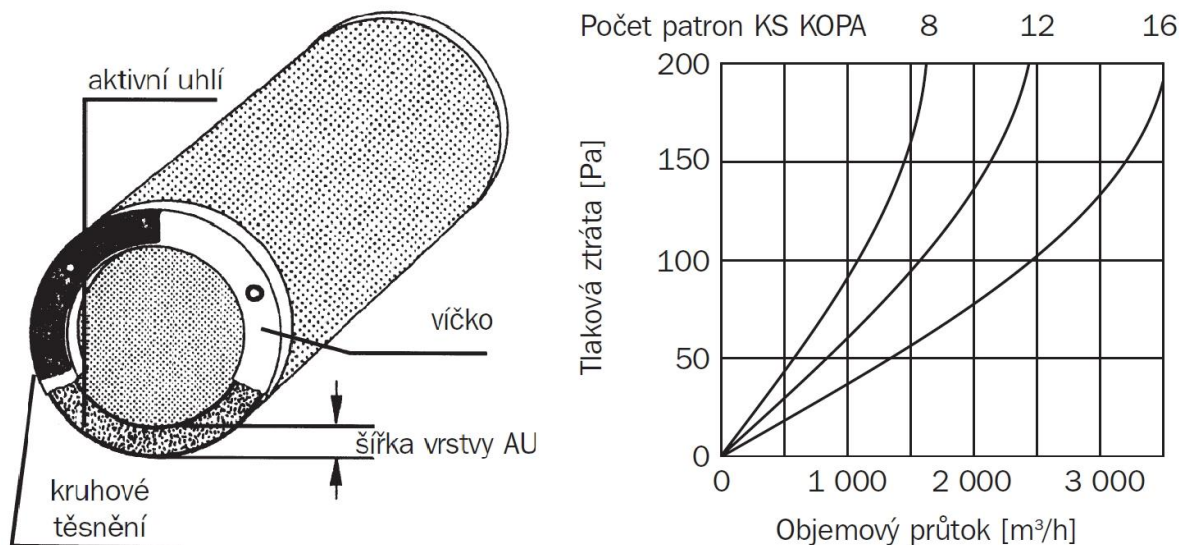


Obr. 7 Typické provedení vertikálního adsorbéru. Upraveno dle [28] a [30]

rozdělení plynu po celém průřezu adsorbéru [29]. Schématické znázornění vertikálního adsorbéru je na obr. 7.

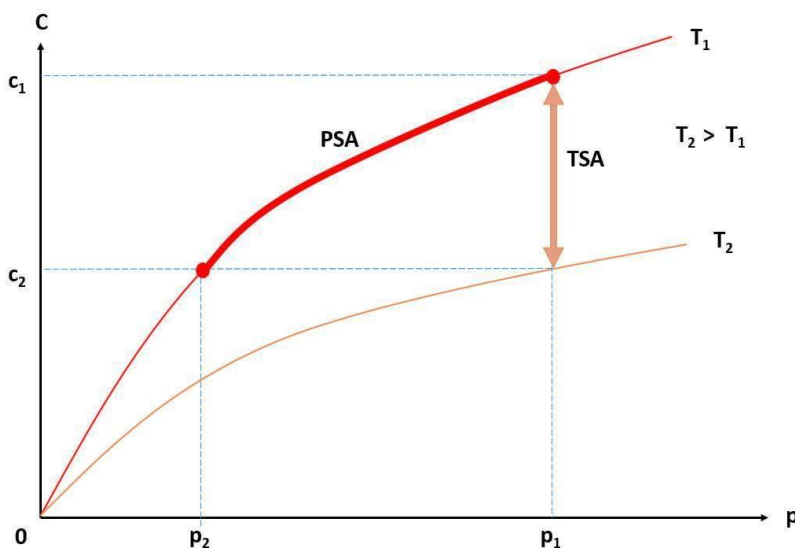
Sypaná vrstva adsorbentu spočívá na nosném roštu a odděluje ji drátěná mřížka. Pro další homogenizaci proudění, se před a pokud je využíván i protiproud, tak i za vrstvu adsorbentu přidává inertní partikulární materiál z daleko vyšší zrnitosti [30]. Výška sypané přepážky u některých zvláštních aplikací dosahuje i 12 m [28].

U procesů, které využívají adsorpci ve statickém aparátu, se používají ještě horizontální adsorbéry. Ty se používají spíše ve zvláštních aplikacích, kde má být velmi malá tlaková ztráta. Další možná provedení jsou ve stylu vyměnitelných kapslí tvaru silnostěnné trubky. Použití těchto adsorbérů, je ale typické spíše v technice prostředí, pro odstraňování pachů nebo těkavých látek, například v tiskárnách [31]. Náčrt této



Obr. 8 Deuodorizační adsorpční patrona typ KS KOPA. Diagram tlakové ztráty [31]

patrony i s diagramem tlakových ztrát je na obr. 8. Pro metodu PSA se nehodí, provedení je zbytečně komplikované a tyto typy adsorbérů jsou konstrukcí poplatné obecnému tvrzení, že adsorpční pochody jsou vhodné především pro situace, kdy je koncentrace odstraňované látky ve směsi nízká [7].



Obr. 9 Rozdíl mezi metodami PSA a TSA [32]

2.1.4 TSA – thermal swing adsorption

Jedná se o obdobu PSA. Změna adsorpční rovnováhy je ovlivňována výraznou změnou teploty. Na rozdíl od PSA je tato metoda vhodná pro separaci plynů s nízkou koncentrací, pro zušlechťování BP se tedy zvláště nehodí, ale je vhodné se s ní blíže seznámit, kvůli porozumění souvislostem. Jeden cyklus trvá typicky hodiny. Principiální rozdíl mezi metodami PSA a TSA zachycuje názorně obr. 9.

2.2 Membránové metody

Princip metody spočívá ve využití skutečnosti, že molekuly různých látek mají vždy stejné a navzájem různé geometrické rozměry. Hybnou silou je rozdíl tlaku a anebo koncentrace na obou stranách membrány. U membránových procesů zavádíme termíny permeát a retentát [2]. První je plyn který se skrz membránu dostane a druhý nikoliv a zůstává na nástřikové straně membrány. Stěžejním kritériem pro permeaci chemické látky je jejich difuze přes membránu a rozpustné vlastnosti [2].

Je to nová progresivní technologie s velkým potenciálem. Nevýhodou je omezená životnost membrány.

2.3 Fyzikální a chemická absorpce

2.3.1 Vodní tlaková vypírka

je jedna z nejstarších metod a současně nejrozšířenější. Je mimořádně vhodná pro odstraňování oxidu uhličitého. Princip metody je rozdílná rozpustnost metanu a oxidu uhličitého ve vodě.

Bioplyn je nejprve stlačen na tlak cca 3 bar, tím se zahřeje a odloučí se zkondenzovaná voda. Následně je stlačen na 9 bar a je přiváděn na dno absorpční kolony. Tam je skrácen vodou o teplotě 5 nebo 25 °C. Při styku fází se do vody rozpouští kyselý (oxid uhličitý a sulfan), ale také bazický (amoniak) složky bioplynu.

Zušlechťený BP obsahuje až 96 % metanu. Popis procesu je na základě článku [2] a [33].

2.3.2 Chemická absorpce

Principem této metody je absorpce látek jako sulfan, amoniak a oxid uhličitý absorpcí ve vhodném pracovním roztoku. Metoda je universální a vhodná pro celé spektrum bioplynových stanic bez omezení ročním objemem čištěného plynu. Rozhodující je jen vybrat správnou pracovní kapalinu. Některé příklady chemikálií a jejich vlastností jsou uvedeny v tab. 5.

Z hlediska odstraňování oxidu uhličitého dosahuje tato metoda skvělých výsledků s účinností přes 99 %. Provoz je poměrně levný, dosahuje se malé ztráty metanu. Nevýhodou je vysoká investiční zátěž, koroze a usazování solí [33].

Tab. 5 Prací kapaliny pro chemickou vypírku [2]

Proces	Záchyt	Činidlo	Produkt
Vypírka louhem	CO ₂ , H ₂ S	8 % NaOH	Na ₂ CO ₃ , Na ₂ S
MDEA	CO ₂ , H ₂ S	Methyldi-ethanolamin	(HOC ₂ H ₄ NH ₃) ₂ CO ₃
Alkazidová vypírka	CO ₂ , H ₂ S	Alkazid M	-

3 ADSORPCE

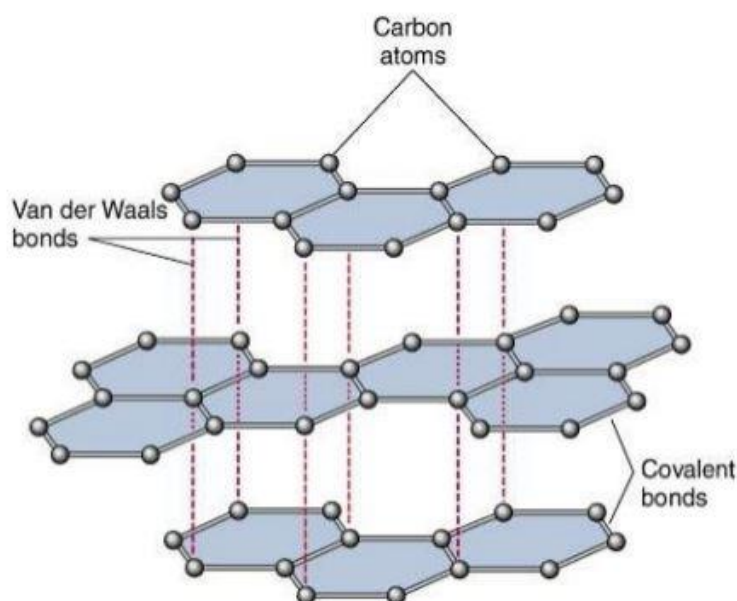
Adsorpcí je označováno hromadění určité látky na tzv. fázovém rozhraní, což je přechodová oblast molekulárních rozměrů na rozhraní kterýchkoliv dvou fází. Tato přechodová oblast vzniká vlivem povrchových sil určených povahou a složením obou fází a má odlišné složení než obě fáze. V praxi se s adsorpcí setkáváme nejčastěji při styku plynu s tuhou fází, která je označována jako adsorbent, látka adsorbovaná jako adsorbát [58].

Adsorpce podle povahy mezifázového rozhraní [28]:

- Adsorpce plynů na pevných látkách
- Adsorpce kapalin na pevných látkách
- Adsorpce plynů a kapalin na pevných látkách

Adsorpce je povrchový jev. Jako adsorbent se proto používají látky pórovité nebo velmi jemně rozptýlené, jejichž povrch je relativně velký (např. aktivní uhlí, silikagel, kaolin, oxid hlinitý). Dalším činitelem, který ovlivňuje adsorpci, je teplota T [K] a tlak p [Pa], resp. koncentrace adsorbátu v nosném plynu. Může jít o inertní plyn nebo o směs, plynů z nichž jsou některé také schopné vázat se na povrch adsorbentu. Při konstantní teplotě, je množství látky adsorbované jednotkou hmoty adsorbentu jednoznačnou funkcí tlaku p nebo koncentrace c [různé možnosti] [35].

Adsorpce je vždy děj exotermní, z toho plyne, že adsorbované množství látky při konstantním tlaku klesá s rostoucí teplotou. Exotermní děj, je takový, kdy dochází k uvolnění tepla. Pro kvantifikaci z toho plyne, že adsorpční teplo je záporné [36].



Obr. 10 Destičky grafitu svázané pomocí Van der Waalsovy síly [37]

Překlad:

Carbon
Covalent
Bonds

Uhlík
Kovalentní
Vazba

3.1 Adsorpční síly

3.1.1 Fyzikální adsorpce

Základní mechanismus při adsorpci je vázání molekul adsorbátu k povrchu díky Van der Waalsovým silám obr. 10, které působí mezi všemi druhy molekul. Probíhá na celém povrchu látky, neváže se specificky na nějaká místa povrchu. Adsorpční tepla jsou relativně nízká. Důležité je, že na první naadsorbované vrstvě molekul mohou vznikat ještě další. Samotný děj je velice rychlý [38].

U vysoce porézních adsorbentů se za vyšších tlaků na velikosti adsorbovaného množství vedle fyzikální adsorpce podílí ještě další proces, tzv. kapilární kondenzace [37].

3.1.2 Chemisorpce

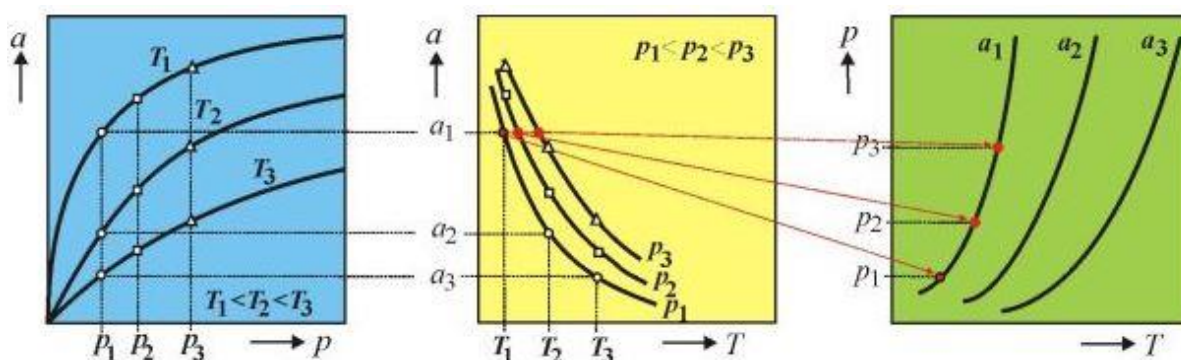
V případě chemisorpce jsou molekuly adsorbátu k povrchu vázány chemickou vazbou. Tento způsob je tedy omezený jen pro určité druhy molekul a protože vyžaduje aktivační energii pro vznik chemické vazby, je často možná jen na místech povrchu s vyšší energií. Těmto místům se říká aktivní centra [38]. Podrobnější rozbor například v [37].

Důležité je, že chemisorpce je zvláště za nižších teplot ve srovnání s fyzikální adsorpcí pomalá, tvoří jen jednu vrstvu a adsorpční teplo je řádově srovnatelné s reakčním teplem (desítky až stovky kJ) [38].

3.1.3 Adsorpční filmy

Povaha adsorpčních sil rozhoduje o tom zda má molekula dost energie pro přesun na jiné místo povrchu. Pokud ne, je přemístění možné až po desorpci a opětovné adsorpci na jiné místo povrchu. Lokalizované filmy způsobuje vždy chemisorpce a fyzikální adsorpce při nižších teplotách. Nelokalizované v opačném případě [38].

3.2 Adsorpční rovnováha



Obr. 11 Zleva adsorpční izoterm, izobary a izostery. Převzato z [61]

Tedy jak bylo uvedeno, jednosložková adsorpce daného plynu nebo páry na povrchu adsorbentu obecně vyjádříme funkcí se třemi proměnnými (9):

$$F(c, T, p) = 0 \quad (9)$$

kde c je relativní hmotnostní zlomek adsorbátu na povrchu jednotkového množství adsorbentu. Zlomek je výhodné kvantifikovat jako molový, respektive hmotnostní. T je absolutní termodynamická teplota a proměnná p [Pa], popisuje rovnovážný tlak v adsorbátu [28].

Tato rovnovážná funkce splňuje Gibbsovo fázové pravidlo (10) [39]:

$$f + v = s + 2 \quad (10)$$

Soustava kterou sledujeme, sestává ze dvou fází f . Tekutou (g) nebo (l) představuje adsorbát a tuhou (s) zastupuje adsorbent. Dále ze dvou složek s (např. AU a CO₂). A má dva stupně volnosti v , tj. dvě ze tří proměnných z funkce (9) [39] a [40].

Literatura rovnováhu popisuje jako funkce [7]:
Adsorpční izobary (11):

$$c = f(T)_p \quad (11)$$

Adsorpční izostery (12):

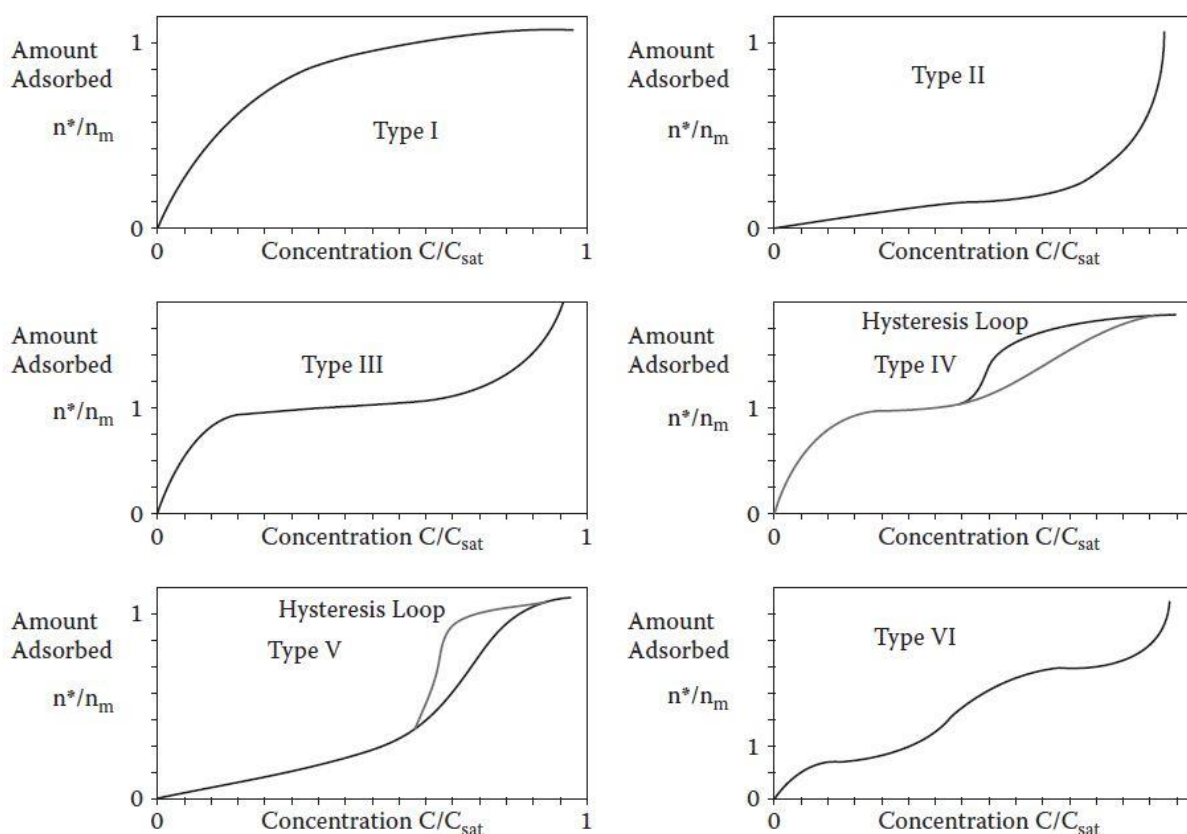
$$P = f(T)_c \quad (12)$$

Adsorpční izotermy (13):

$$c = f(P)_T \quad (13)$$

Tyto funkce znázorňuje obr. 11 převzatý z [38].

3.2.1 Adsorpční izotermy



Obr. 12 Klasifikace izoterem. Z knihy [36]

Překlad:

Amount adsorbed
Concentration
Hysteresis loop
Type

Adsorbované množství
Koncentrace
Hysterezní smyčka
Typ

Typy adsorpčních izoterm, tedy průběh typických funkcí, z nichž se izotermy vykreslují vidíme na obrázku převzatém z knihy [36].

Freundlichova izoterma [28], [38]

Ačkoliv je to historicky nejstarší vztah, v některých případech, kdy dochází k adsorpci ve více vrstvách, vystihuje data nejlépe empirická rovnice, kterou navrhl Freundlich (14):

$$c = k \cdot p^{\frac{1}{n}} \quad (14)$$

Konstanta n je vždy vyšší než jedna. Obě konstanty k i n s rostoucí teplotou klesají. Průběh funkce odpovídá typu I. Pro vyhodnocení experimentálních dat je vhodný linearizovaný tvar :

$$\ln c = \ln k + \frac{1}{n} \cdot \ln p \quad (15)$$

Langmuirova izoterma [28], [38]

Rozborem rovnovážného stavu za konstantní teploty odvodil J. Langmuir (1916) rovnici tzv. Langmuirovy adsorpční izotermy, tak aby vyhovovala předpokladům:

- vytváří se pouze jedna vrstva adsorbovaných molekul
- pravděpodobnost adsorpce je shodná na celém povrchu
- naadsorbované molekuly se mezi sebou neovlivňují

$$c = c_m \cdot \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (16)$$

Při odvozování se vyšlo z představ o kinetice adsorpce a desorpce (odtud konstanta b). Později byl vztah potvrzen i dalšími metodami. Konstanta c_m je podíl adsorbovaného množství c vůči již obsazenému povrchu.

Také Langmuirova izoterma se pro lepší práci s experimentálními daty převádí na linearizovaný tvar (17):

$$\frac{p}{c} = \frac{1}{b \cdot c_m} + \frac{p}{c_m} \quad (17)$$

Izoterma BET [28], [38]

Pro teploty adsorbátu nižší, než je jeho kritická teplota není reálné omezení pro tvorbu pouze jedné vrstvy. Proto podobným způsobem jako Langmuire, odvodili pánové Branauer, Emmet a Teller (roku 1938) dvou-parametrový vztah pro neomezený počet adsorbovaných vrstev molekul ve tvaru (18):

$$c = c_m \cdot \frac{C \cdot p_{rel}}{(1 - p_{rel}) \cdot [1 + (C - 1) \cdot p_{rel}]} \quad (18)$$

Konstanta c_m má stejný význam jako u Langmuirovy izotermy, ačkoliv je jeho výklad zde trochu složitější. Relativní tlak p_{rel} je poměr rovnovážného tlaku vůči tlaku nasycené páry adsorbátu při konkrétní teplotě (p°_T [kPa]). A konstanta C má souvislost s adsorpčním teplem.

A konečně linearizovaný tvar pro korelaci s experimentálními daty a vyčíslení konstantu uvedme ve tvaru (19):

$$\frac{p_{rel}}{c \cdot (1 - p_{rel})} = \frac{1}{c_m \cdot C} + \frac{C - 1}{c_m \cdot C} \cdot p_{rel} \quad (19)$$

Další izotermy [7], [28]

Doposud uvedené izotermy nejsou jediným způsobem jak popsat funkci rovnovážný stav. Byla odvozena celá řada dalších a jejich modifikací, stejně jako modifikací, těch uvedených. Hlubší popis problematiky však už přesahuje rámec práce.

Uvedme ještě alespoň Dubininovu izotermu, stojící na teorii zaplňování mikropórů adsorbentu. A Jovanovičovu izotermu, která už představuje tříparametrový matematický model a zahrnuje komplexnější představy a poznatky o skutečném průběhu.

3.3 Laboratorní měření adsorpční kapacity

Výběr vhodných adsorbentů se řídí podle jejich vlastností z hlediska schopnosti vázat na sebe zachycovanou látku. Jednotlivé sorbenty jsou charakterizované parametry jako jsou měrný vnitřní povrch, hustota, obsah popela a vlhkosti, tvrdost, jodové číslo, pracovní kapacita, dechlorační půlhodnota a další. Z hlediska návrhu separace bioplynu metodou PSA musíme znát především, jak závisí množství adsorbované látky na tlaku plynu. Děj sledujeme za konstantní teploty a kvantifikujeme ho analytickými rovnicemi nebo grafickým způsobem vynesení do os koncentrace sorbované látky ku koncentraci zachycené látky (což odpovídá parciálnímu tlaku sledované látky ve směsi adsorbátu) nebo ještě lépe pro přímé technické využití diagramu při návrhu PSA jednotky, jako závislost koncentrace sorbované látky ku tlaku adsorbátu (absolutnímu).

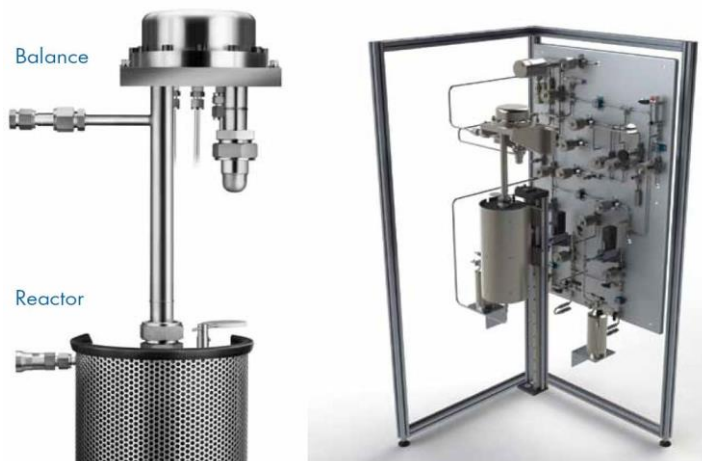
Abychom mohli zhodnotit účinnost experimentální simulace procesu PSA, budeme potřebovat korektní data adsorpční kapacity přesně toho druhu aktivního uhlí, které budeme při experimentu používat.

3.3.1 Postup měření a naměřená data

Toto měření bylo provedeno pod patronací doc. Ing. Marka Večeře, Ph.D na oddělení technické chemie a chemického inženýrství VŠB-TU Ostrava, kde k tomu mají patřičné laboratorní vybavení. My jsme dostali naměřená data.

Měření bylo provedeno na přístroji High pressure thermogravimeter TA HP50, což je gravimetr pro vysoké tlaky, podtlaky a vysoké teploty. Vyrábí jej firma TA Instruments. Podle technické specifikace [41] je horní teplotní limit přístroje je 800 °C, tlak je možné nastavit v rozmezí $1 \cdot 10^{-6}$ torr až 50 bar (cca 37 500 torr). Kapacita přístroje je maximálně 5 g, statická citlivost 0,5 mg a dynamická váživost do 500 mg. Ostatní parametry viz. [41], fotografie je na obr. 13.

Gravimetrické měření je založeno na principu zjišťování hmotnosti adsorbovaného plynu. Obvykle pomocí protažení kalibrovaného vlákna, na kterém je zavěšen speciální



Obr. 13 Termogravimetr TA HP50 [41]

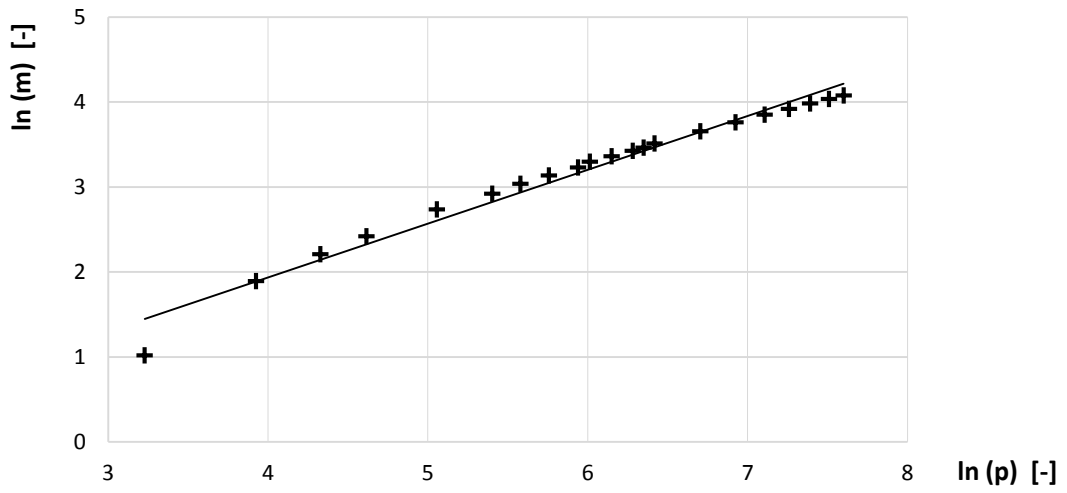
kelímek se vzorkem adsorbentu. Z těchto důvodů je třeba uvažovat ještě korekci na vztlak (tzv. buoyancy effect) [38]. V aparatuře je nastavená a zaznamenávaná teplota a pracovní tlak (a tlak nasycené páry p°_T). Výhoda je přímé měření hmotnosti adsorbované látky a průběžný automatický zápis, při širokém rozmezí tlaku i teplot [38].

Postup měření je následující:

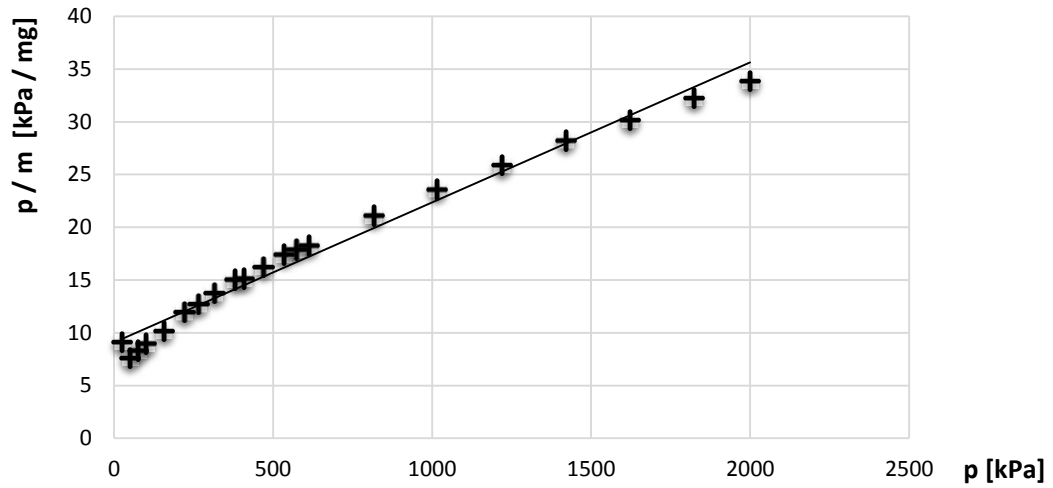
1. Naváží se vzorek AU o hmotnosti max. 200 ÷ 250 mg
2. Vzorek se dá do speciálního kelímku a uzavře v komoře
3. Komora se evakuuje a vyhřeje na teplotu sušení vzorku (obvykle 110 ÷ 120 °C)
4. Komora se poté ochladí na teplotu experimentu
5. Nastaví se první pracovní tlak s CO₂
6. Setrvá se na stejných parametrech až do ustavení rovnováhy (nebo max. 2 hod)
7. Nastaví se další pracovní tlak, postup se opakuje, až po poslední zvolený tlak
8. Poté se komora evakuuje a zahřeje na teplotu sušení
9. Následně opět schladí na teplotu experimentu a vše se opakuje s heliem pro zjištění reálného objemu vzorku a korekci na vztlak

Tab. 6 Data z měření gravimetru

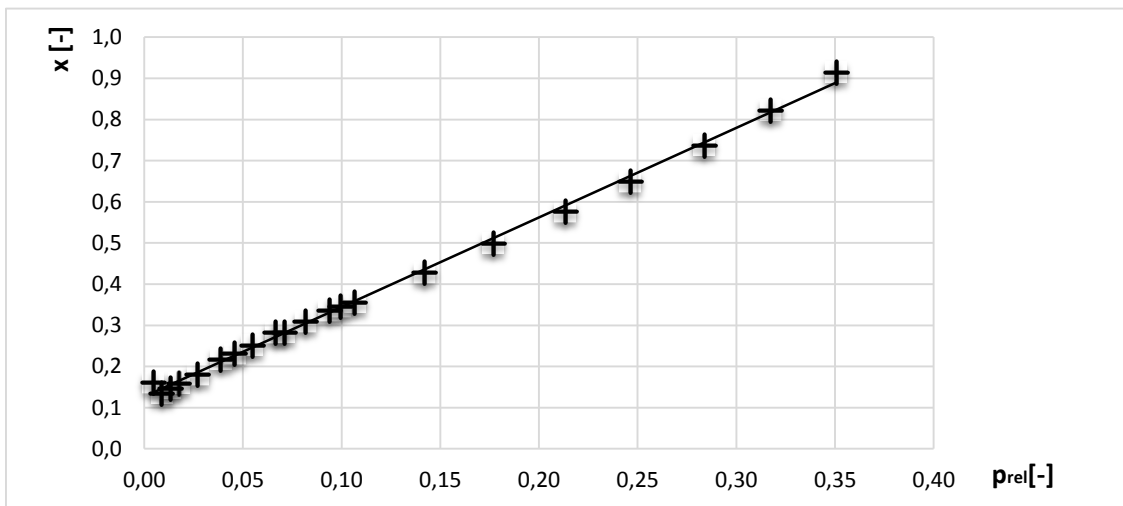
	Vzorek 1		Vzorek 2	
Hmotnost vzorku $m_{0,i}$	162,25	mg	236,00	mg
Průměrná teplota t_{prum}	20,09	°C	20,04	°C
Tlak nasyc. par CO ₂ p°_{20}	5 737,08	kPa	5 749,07	kPa
Číslo měření	p	Δ hmotnosti	p	Δ hmotnosti
	kPa	%	kPa	%
1	0,05	0,00	0,04	0,00
2	25,25	1,71	25,26	3,57
3	50,60	4,09	50,72	5,44
4	75,76	5,62	75,76	6,98
5	101,06	6,94	100,98	8,21
6	156,93	9,50	151,59	10,72
7	221,93	11,45	204,44	12,53
8	264,99	12,85	267,91	14,00
9	316,56	14,18	323,38	15,62
10	379,61	15,56	356,87	16,63
11	408,78	16,65	420,80	17,76
12	468,93	17,78	467,10	18,76
13	535,09	18,96	516,08	19,59
14	572,65	19,71	571,43	20,47
15	612,72	20,66	614,15	21,26
16	816,30	23,85	813,27	23,85
17	1 016,20	26,54	1 012,39	25,96
18	1 220,44	29,02	1 215,07	27,78
19	1 420,85	31,01	1 417,74	29,16
20	1 622,05	33,12	1 622,47	30,48
21	1 823,65	34,83	1 824,16	31,77
22	2 000,15	36,37	2 000,53	32,66



Obr. 14 Graf pro linearizovaná data Freundlichovy izotermy



Obr. 15 Graf pro linearizovaná data Langmuirovy izotermy



Obr. 16 Graf pro linearizovaná data BET izotermy

$$kde x = 100 \cdot \frac{p_{rel}}{c \cdot (1 - p_{rel})}$$

Dostali jsme tedy k vyhodnocení dvě sady experimentálních dat. Pro dva vzorky, o různé hmotnosti. Nejdůležitější z nich jsou uvedeny ve zkrácené (zaokrouhlené) podobě v tab. 6. Podrobnější výpis a zpracování výsledků je v příloze 2.

3.3.2 Korelace dat pro adsorpci CO₂ na aktivním uhlí

Máme dvě vzorky, stejný postup aplikujeme postupně pro oba z nich a porovnáme, zda se liší. Zde demonstrujeme kroky pro vzorek číslo jedna. Veškeré výpočty a pomocné údaje jsou k nahlédnutí v příloze 2.

Vzorek o počáteční hmotnosti $m_{0,1} = 162,25$ mg, byl při 22 různých, postupně se zvyšujících pracovních tlacích vážen a přírůstek hmotnosti odpovídá množství CO₂ adsorbovaného na jeho povrchu. Byla průběžně zaznamenávána i teplota a pro každý pracovní tlak a teplotu stanoven tlak nasycené páry, respektive relativní tlak p_{rel} jako poměr pracovního tlaku a tlaku nasycené páry (je závislý na teplotě). Pracovní tlak tedy odpovídá rovnovážnému tlaku páry (viz definice proměnných pro vztah (18)).

Teplota v komoře aparatury thermogravimetru měla být temperovaná na 20 °C. Podle naměřených údajů kolísala méně, než o 0,5 °C. Tlak nasycených par pro konkrétní podmínky byl v dodaných datech uveden také u každého z měření. Pro ověření byla tenze par vyčíslena pomocí Antoineovi rovnice ve tvaru, který využívá program ChemCAD (rovnice číslo 101), protože konstanty A až E, byly použity právě z databáze komponent knihovny ChemCADu. Tvar rovnice (20) je zde:

$$p^o = \exp\left(A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T^E\right) \quad (20)$$

Konstanty	A	85,53	Platí v rozsahu teplot
	B	-3481,3	min [K]
	C	-11,336	216,58 K
	D	-0,021505	max [K]
	E	1	304,19 K

Dosazení a výsledky jsou k nahlédnutí v příloze 2. Vztah (20) a uvedené konstanty výborně odpovídají naměřeným hodnotám. Vztah a konstanty uvedené v [7] vykazují nepatrně horší shodu. Souhrnně lze říci, že teplota pro kterou hledáme rovnici izotermu je 20 °C a tenze par CO₂ je 5 737,08 kPa.

Nyní budeme postupovat tak, že naměřená data pro přírůstek hmotnosti m [mg] a pracovní tlak p [kPa] zlogaritmujeme přirozeným logaritmem. Můžeme vynést do grafu, uvidíme zda některý bod měření nevybočuje zásadním způsobem z trendu (viz obr. 14, obr. 15, obr. 16). Nemělo by tomu tak být.

$$y = k \cdot x + q \quad (21)$$

Lineární regresí, pomocí předdefinovaných funkcí v MS Excel, získáme z rovnice přímky (v obecném tvaru jako (21)) koeficienty $\ln(k)$ a $1/n$ pro Freundlichovu izotermu v linearizovaném tvaru (15). Koeficient $\ln(k)$ odpovídá úseku vyřazené přímky na svislé ose grafu a člen $1/n$ směrnici přímky. Po odlogaritmování a vyčíslení převrácené hodnoty získáme konstanty k a n rovnice (14), které odpovídají naměřeným datům na vzorku jedna. Rovnice (14), tak nabývá tvaru (22):

$$c = 0,549 \cdot p^{\frac{1}{1,578}} \quad (22)$$

Obdobný postup aplikujeme pro Langmuirovu rovnici (16), respektive (17) v linearizovaném tvaru a rovnici BET (18), (19). Z nich vyjádříme množství c [mg], které odpovídá množství adsorbátu zachyceného na vzorku AU o hmotnosti $m_{0,1}$. Získáme tvar (23) pro Langmuirovu izotermu (16) a tvar (24) pro izotermu BET (18).

$$c = \frac{p}{0,111 + \frac{p}{75,350}} \quad (23)$$

$$c = \frac{p_{rel} \cdot C_m \cdot C}{-1 + 2 \cdot p_{rel} - C \cdot p_{rel} + C \cdot p_{rel}^2 - p_{rel}^2} \quad (24)$$

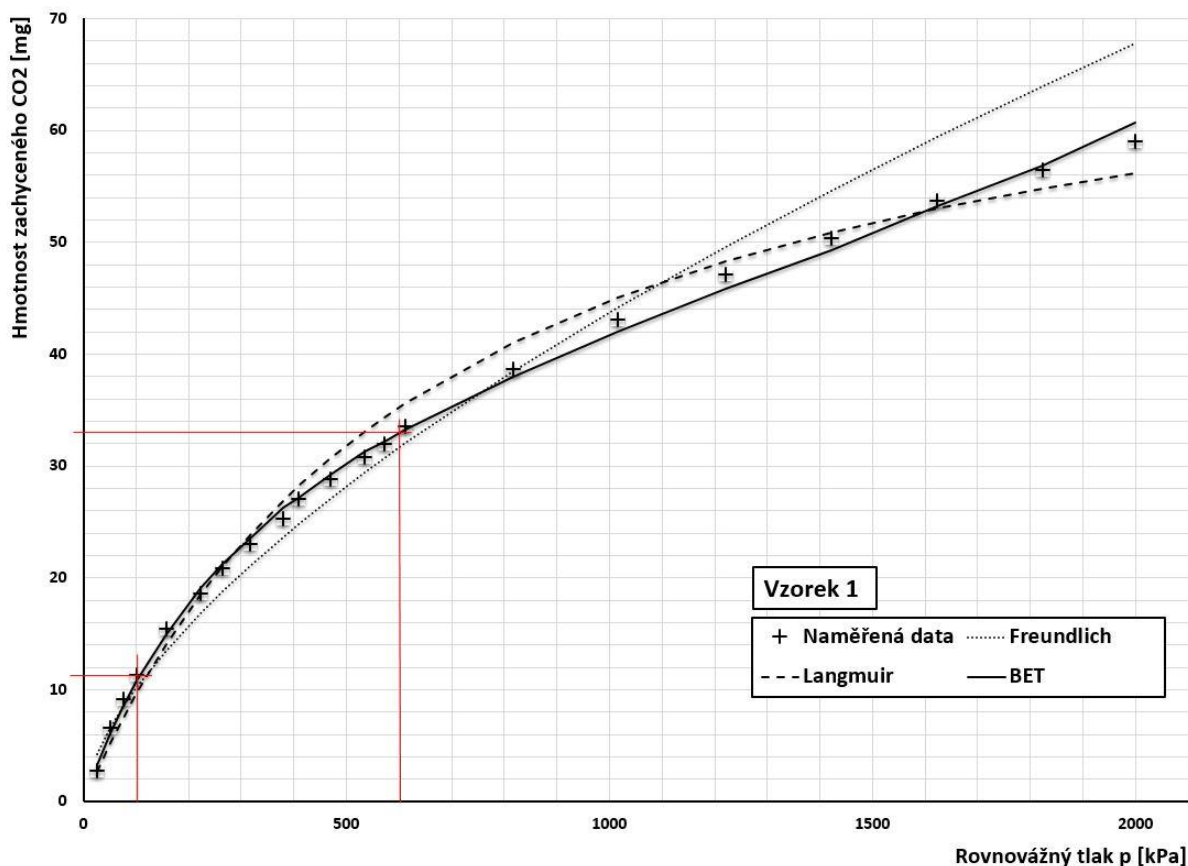
Stejně postupujeme pro data získaná ze vzorku 2.

3.3.3 Vyhodnocení měření adsorpční kapacity AU

Získané rovnice adsorpčních izoterm vyčíslíme ve stejných bodech (tlaku) jako naměřená data. Porovnáme odchylku Δ [%], o kterou se rozcházejí. Zjistíme, že nejlepší přiblížení nám poskytuje izoterma BET, tedy rovnice (24). Výsledky takto spočtené se od naměřených liší o méně než o 4 %.

Tab. 7 Odchylky spočtené a naměřené adsorpční kapacity

Izoterma podle	Průměrná odchylka Δ			
	Vzorek 1		Vzorek 2	
Freundlicha	9,5	%	5,7	%
Langmuira	6,3	%	7,9	%
BET	3,2	%	3,9	%



Obr. 17 Porovnání experimentálních dat a vypočtených hodnot. Červeně vyznačen tlak 1 bar a 6 bar

Poslední krok, abychom získali universální parametr, bude výpočet adsorpční kapacity AU pro tlak 1 bar a 6 bar. Pro nižší tlak budeme provádět laboratorní experimenty a ten vyšší nám poslouží při závěrečné bilanci. Reálné procesní jednotky PSA pracují často právě za tohoto tlaku adsorbátu.

Údaje získané z obou vzorků pak vztáhneme na jednotkovou hmotnost, tj. kolik mg CO₂ se adsorbuje za daného tlaku na mg AU. Protože se údaj pro vzorek jedna a dva bude mírně lišit, pro další výpočty použijeme jejich aritmetický průměr. Tento rozdíl může být způsobený prováděnou korekcí na vztlak nebo mohlo dojít v průběhu měření, které trvá relativně dlouhou dobu k ovlivnění laboratorní aparatury nějakým vnějším vlivem (vibrace, aj.), na které je gravimetrická metoda citlivá.

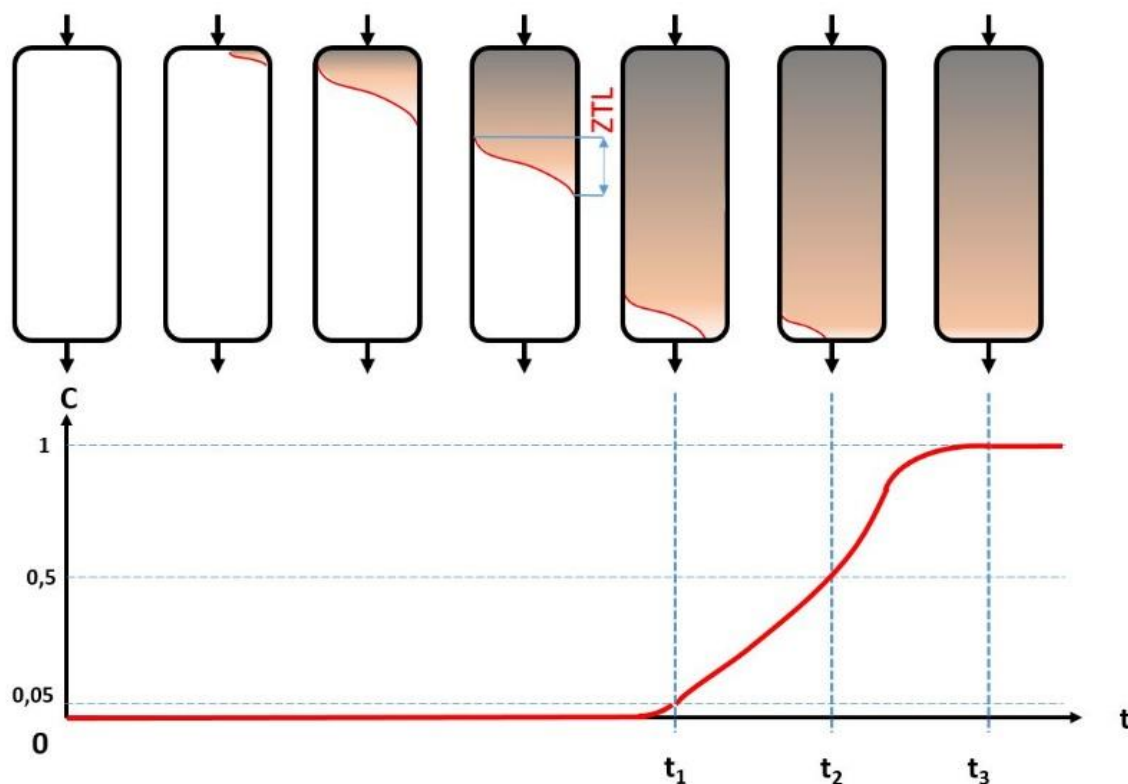
Výsledky shrnuje tab. 8 a graf na obr. 17. V tabulce je uvedeno kolik mg adsorbátu by mělo být na vzorku zachyceno a v následujícím sloupci je toto množství vztaženo k hmotnosti vzorku, čímž získáme jednotkovou kapacitu AU pro CO₂ za dané teploty a tlaku.

Tab. 8 Adsorpční kapacita AU na základě měření a výpočtu BET izotermy

Pro tlak	Vzorek 1		Vzorek 2		Průměr
1 bar	10,764 mg	0,066 mg/mg _{AU}	20,612 mg	0,087 mg/mg _{AU}	0,077 mg/mg_{AU}
6 bar	32,945 mg	0,203 mg/mg _{AU}	48,705 mg	0,206 mg/mg _{AU}	0,205 mg/mg_{AU}

3.4 Průrazové křivky

Průrazové křivky (v angličtině breakthrough curves nebo někdy také frontal chromatograms) popisují relativní koncentraci sledované látky (adsorbátu), na výstupu adsorbéru, v průběhu času. Připomeňme, že relativní koncentrace je množství sledované složky, ku zbývajícím množství směsi.



Obr. 18 Tvorba průrazové křivky [28]

Takovou průrazovou křivku vidíme na obr. 18 vykreslenou červeně v osách času t a koncentrace c . Na počátku vstupuje do adsorbéru s novým nebo regenerovaným adsorbentem směs plynů. Ve vrstvě adsorbentu u vstupu do adsorbéru, se ihned začne zachycovat adsorbát a sytí se, až do naplnění své kapacity. Postupně se v loži adsorbentu vytvoří oblast, kterou nazýváme zóna transportu látky, zkráceně ZTL, a anglicky mass transfer zone. ZTL postupuje časem skrz celé lože směrem k výstupu směsi. Dokud nedosáhne čelo ZTL konce vrstvy adsorbentu, je adsorbát zachycován v plné míře. Respektive podle složení směsi, v maximální možné míře adsorpčních schopností adsorbentu s přihlédnutím k rychlosti průtoku látky, teplotě a dalším parametrům procesu. Teoreticky tak tento stav, kdy neprojde vůbec žádné množství adsorbátu skrz, zobrazuje rovná část průrazové křivky od počátku, až do místa, kde začne koncentrace adsorbátu vzrůstat [28].

Na obr. 18 vystihuje tento moment čas označený jako t_1 a hypotetická hodnota koncentrace 0,05 (tj. 5 %). Tato situace se nazývá bod průrazu. Čelo ZTL by měla být teoreticky horizontální přímkou a výška zóny nulová. Pak bychom viděli průběh průrazové křivky v oblasti t_1 až t_3 jako skokovou změnu. Skutečný průběh je složitější. ZTL má typický průběh zachycený na výše zmíněném obrázku. Ovlivňuje jej hlavně tvar adsorpční izotermy a rychlost transportu látky (kinetika adsorpce), na níž má vliv intenzita difuze adsorbátu k fázovému rozhraní, podél něj a také v pórech adsorbentu [52].

Aby bylo možné vyhodnotit a navzájem porovnávat průrazové křivky, často se doporučuje stanovit si meze průrazového bodu právě na 5 % [42]. Obdobně pro mez saturace adsorbentu v loži, teoreticky nastávající v čase t_3 , je možné kalkulovat s 95 %, tj. koncentrací 0,95.

Množství adsorbátu, které zůstalo od počátku experimentu zachyceno na adsorbentu koresponduje s plochou ohraničenou průrazovou křivkou a shora omezenou maximální relativní koncentrací, tj. přímkou $c = 1$. Vyčíslení množství zachyceného adsorbátu m_a [g] (tj. adsorpční kapacita lože) je možné například lichoběžníkovou integrační metodou podle rovnice (25) [43]:

$$m_a = \sum_{i=0}^{i=t_{max}} \left[\left(c_{max} - \frac{c_1 + c_2}{2} \right) \cdot \frac{Q_V \cdot MW_a}{m_{AU} \cdot V_g} \cdot \Delta t \right]_i \quad (25)$$

kde a je index pro konkrétní sledovanou látku, max představuje bod na obr. 18, kdy čas odpovídá t_3 a koncentrace $c = 1$. Index i má obecně platý matematický sčítací význam. Koncentrace c_1 a c_2 jsou koncentrace na začátku a konci početního intervalu o délce odpovídající časovému intervalu záznamu dat Δt . Proměnná Q_V je objemový průtok směsi adsorbérem, m_{AU} je hmotnost adsorbentu na počátku a V_g představuje molární objem ideálního plynu (pro NFP je $V_g = 0,022414 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$).

Z průrazové křivky tedy dokážeme vyhodnotit čas, po který vychází z adsorbéru směs požadovaného složení a tím pádem i množství adsorbátu zachyceného v loži adsorbentu. Podle průběhu průrazové křivky mezi časy t_1 a t_3 , můžeme do jisté míry posuzovat i kinetiku adsorpce za aktuálních podmínek.

4 ADSORBENTY

Adsorbenty můžeme podle způsobu vzniku rozdělit na přírodní jako zeolity, hlínky a saze [38] a na uměle připravené např. aktivní uhlí, molekulová síta, silikagel, aj.

4.1 Aktivní uhlí

Aktivní uhlí je mimořádně důležitý adsorbent. V průmyslové praxi jsou technologie využívající právě adsorpci na aktivním uhlí velmi časté. Je to tradiční sorbent s dlouhou historií a daří se pro něj nacházet, díky poměrně velké variabilitě různých druhů aktivního uhlí, stále nové aplikace. Idealizovaná představa struktury je na obr. 19.

Tento sorbent se vyrábí buď ze surovin organického původu jako jsou různé skořápky ořechů, pecky plodů, dřevo apod. nebo z fosilního uhlí. Samotný sorbent vzniká postupnou karbonizací materiálu, kdy dojde ke tvorbě porézní struktury a vynikající sorpční vlastnosti pak získá vyčištěním dutin, tzv. pórů procesem chemické nebo fyzikální aktivace.

Výchozí surovina spolu s použitou technologií výroby zásadně ovlivňují výsledné sorpční schopnosti. Ty jsou dány velkým vnitřním povrchem aktivního uhlí. Zda bude konkrétní druh uhlíkatého sorbentu vhodný pro zachyt požadované látky, rozhoduje přímo velikost (průměr, typicky v [nm]), objem a četnost pórů o stejné velikosti. V nich se mohou uplatňovat Van der Waalsovi síly mezi sorbentem a zachycovanou látkou.

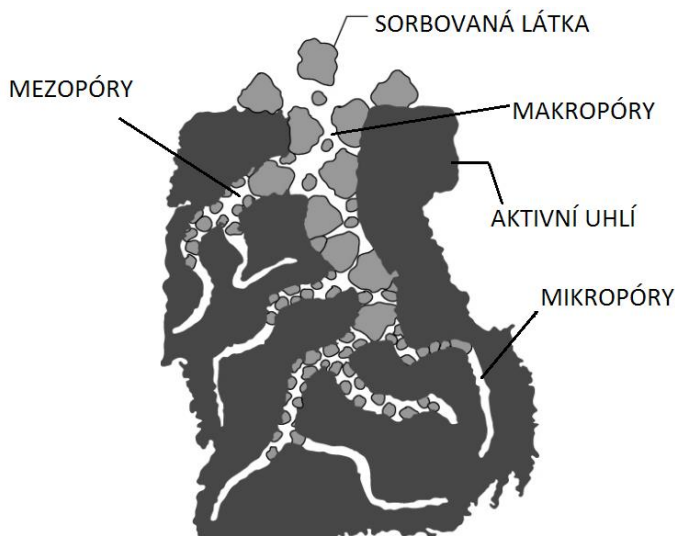
4.1.1 Výroba aktivního uhlí

Surovina

Typickou vstupní surovinou pro výrobu AU jsou látky biologického původu jako dřevo (viz příloha 5), skořápky či pecky plodů, dříve dokonce kosti. Vzhledem k povaze AU je pochopitelně cennou surovinou také fosilní uhlí, především kvalitní černé uhlí jako antracit [44].

Proces výroby

Nicméně, mimo tradiční suroviny se provádí pokusy o výrobu AU také z neobvyklých zdrojů, například z čistírenských kalů. Aktivování vysušených kalů probíhá za nepřístupu kyslíku, napřed působením chloridu zinečnatého a posléze pyrolýzou při teplotě 500 °C



Obr. 19 Ilustrativní zobrazení porézního materiálu [45]

v ochranné atmosféře tvořené dusíkem [46]. Takto připravené AU, vykazuje značnou adsorpční kapacitu pro fenol (C_6H_5OH) a tetrachlormetan (CCl_4) [46].

4.1.2 Vlastnosti AU

Přehled druhů aktivního uhlí

Podle formy v jaké je aktivovaný uhlíkatý materiál používaný v procesu adsorpce, můžeme vybírat z:

- Práškového
- Zrněného
- Granulovaného (obr. 20)

Práškové AU, jehož částice jsou z 90 % menší než 0,18 mm [44], se používá k čištění spalin např. ve spalovnách komunálního odpadu. Vstříkuje se do proudu spalin za účelem zachycení PCDD/F, POPs, popřípadě těžkých kovů [47]. Pro náplňové adsorbéry se nehodí, nevytvořilo by dostatečně porézní přepážku, vrstva by sesedla a hrozil by i případný úlet částic.

Zrněné uhlí se často používá pro zlepšování parametrů vody. V hrubším provedení se hodí i pro průtok plynů. Je typické pro některé výchozí suroviny, např. kokosové skořápky [48].

Granulované AU, se velmi dobře hodí pro tvorbu porézní přepážky. Částice granulí jsou dostatečně pevné, aby vydržely tlak i ve vysoké vrstvě porézní přepážky. Díky více méně pravidelnému tvaru a rozměrům nehrozí ani rozduřování frakcí.

Pro aplikace jako PSA je důležitá i otěruvzdornost. Vlivem častého střídání tlaků



Obr. 20 Granulované AU. Tento typ byl použit v experimentech. Foto z [48]

dochází v instalovaném zařízení k otřesům a vibracím. Stanovuje se číslo otěru [19].

Distribuce pórů

V oblasti mikropórů jsou dominantní povrchové síly, objem mikropórů je do značné míry pro adsorpci nejvýznamnější [50]. U mezopórů sledujeme děje pod označením Knudsenova difuze a zeolitická difuze (a kapilární kondenzace). U makropórů potom

Tab. 9 Objem pórů [cm^3/g] pro různé výchozí materiály [28], [50]

Surovina pro výrobu aktivního uhlí	Mikropóry	Mezopóry	Makropóry
Antracit	0,51	0,07	0,11
Černé uhlí s podílem asfaltu	0,43	0,17	0,26
Hnědé uhlí	0,22	0,58	0,33
Rozdělení pórů dle průměru v [nm]	Podle mezinárodního svazu teoretické a aplikované chemie		
	$d < 2$	$2 < d < 50$	$d > 50$

převládá mechanismus Fickovi molekulové difuze [28]. Ilustrace na obr. 19 a příklad několika materiálů v tab. 9.

Polarita povrchu

Tab. 10 Limitní tepla adsorpce [kcal.mol⁻¹], převzato z [26]

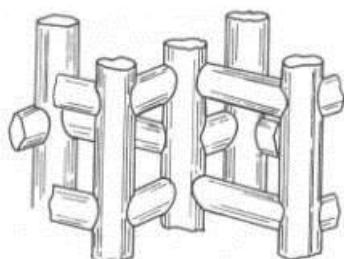
Látka	Aktivní uhlí - nepolární	4A Zeolit – polární
Metan CH ₄ - nepolární	4,3	4,5
Voda H ₂ O - polární	6,0	18,0

Pokud je povrch adsorbentu polární, bude přednostně a velmi silně vázat polární adsorbát. To vidíme v tab. 10.

4.2 Zeolity

Dalším důležitým průmyslovým sorbentem je skupina materiálu nazývaná zeolity. Stejně jako aktivní uhlí mají i zeolity mimořádně velký vnitřní povrch daný porézní strukturou. Avšak od aktivního uhlí se liší jednak chemickým složením, kdy jsou zeolity typicky látky založené na bázi hlinito-křemičité a také uspořádáním jejich mikroskopické struktury. Aktivní uhlí je obvykle téměř amorfni látka sestávající z nahodile uspořádaných zlomků grafitové krystalické mřížky, kdežto zeolity jsou charakteristické právě bohatou krystalickou strukturou [28], [51].

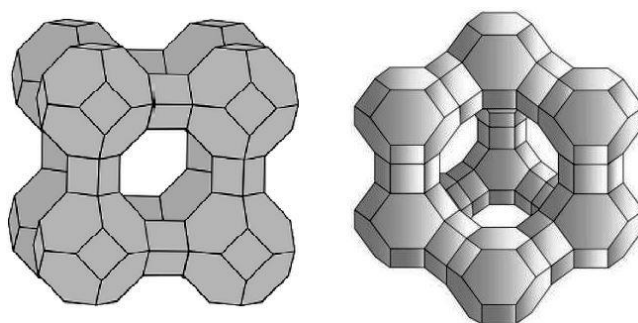
Krystalová mřížka zeolitů je složená z tetraedrů SiO₄ a AlO₄. Porézní struktura je dána tvorbou mikroskopického skeletu, kterou umožňuje vlastnost tetraedrických krystalů těchto molekul, kdy jsou navzájem sdílené vrcholové atomy kyslíku.



Obr. 21 ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5) [52]

4.2.1 Typy zeolitů

Zeolity rozdělujeme na přírodní, například Klinoptilolith, Natrolit, Chabasit aj. a na syntetické, nejčastěji typu A, X, Y aj. [51], viz obr. 22. Ty přírodní se musejí aktivovat, podobně jako AU. Jde o uvolnění zanesených pórů. Ty syntetické mohou být upraveny tak aby byly více selektivní pro některé druhy adsorbátu nebo mohou mít zlepšené



Obr. 22 Vlevo zeolit typu A, vpravo typu Y. Upraveno podle [28]

mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti [28]. Takovým je např. syntetický zeolit ZSM-5 od Zeolite Socony Mobil na obr. 21.

4.3 Ostatní adsorbenty

4.3.1 Silikagel

Je připravován vysrážením gelu kyseliny křemičité z roztoku křemičitanu sodného, tak že se přidá HCl. Následně se vypere vodou a pomalu vysuší. Aktivace probíhá při teplotě $300 \div 500 \text{ }^\circ\text{C}$ [38]. Dosahuje se tak šířky pórů $5 \div 20 \text{ nm}$.

Silikagel patří mezi polární adsorbenty a jeho specifický povrch je obvykle o půl řádu menší, ve srovnání s AU [38]

4.3.2 Porézní sklo

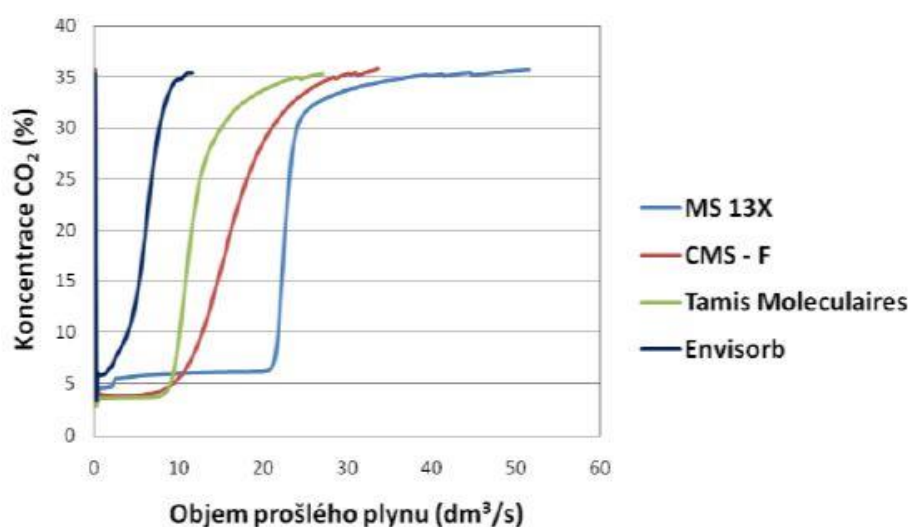
Připravuje se zahřátím ternárního skla $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ na cca $600 \text{ }^\circ\text{C}$ [38]. Vyluhováním pomocí kyseliny se obnaží křemičitý skelet. Velikost pórů, takto připraveného adsorbentu se pohybuje ve zlomcích až desítkách μm [38]. Množství a velikost pórů lze do určité míry upravovat složením skla a podmínkami přípravy. Specifický povrch tohoto materiálu se pohybuje ve stovkách $[\text{m}^2.\text{g}^{-1}]$, objem pórů kolísá od třetiny do poloviny celkového objemu. Využívá se hlavně jako adsorbent do chromatografických kolon, sušidlo či jako nosič katalyzátorů [38].

4.4 Výběr vhodného adsorbentu

Obecná kritéria pro výběr vhodného adsorbentu zahrnují tyto hlavní atributy [36]:

- Adsorpční kapacita
- Selektivnost pro danou látku
- Schopnost regenerace
- Mechanická odolnost
- Cena a dostupnost

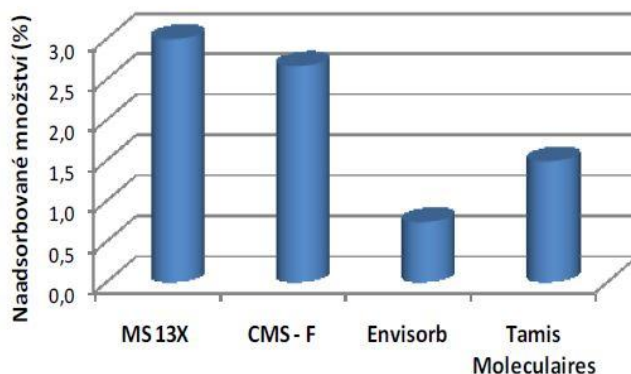
V případě zušlechťování bioplynu metodou PSA, je z dlouhodobých zkušeností volbou číslo jedna aktivní uhlí. Je dostatečně široká nabídka specifických typů AU, ze které je možné vybrat ideální typ. Mechanická odolnost granulovaného AU je taktéž dostatečná [26].



Obr. 23 Průnikové křivky pro uvedené adsorbenty. Převzato z [32]

K dispozici je dostatek literárních zdrojů, které se již zabývaly vhodností jednotlivých druhů adsorbentů. Tak třeba článek [4] vyhodnocoval na pilotní aparatuře s použitím reálného BP adsorpční schopnosti materiálů:

- MS 13 X – zeolitické molekulové síto z produkce Sigma-Aldrich
 - CMS-F – uhlíkaté molekulové síto od Carbo Tech Essen
 - Tamis moleculaires – molekulové síto Axens
 - Envisorb B+ – kombinovaný adsorbent od Engelhard Process Chemicals
- Naměřené průnikové křivky můžeme posoudit na obr. 23.

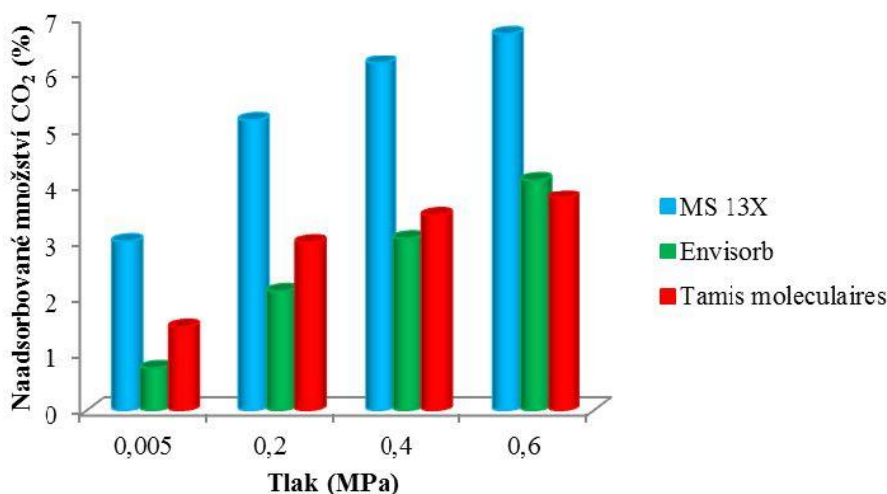


Obr. 24 Vyhodnocení průnikových křivek z obr. 23. Také převzato z [4]

Ještě z jiného pohledu se dají naměřené parametry vyhodnotit z obr. 24, platí pro stejné měření a podmínky opět ze článku [4].

Zajímavé je, že se tyto data podařilo ověřit také v provozních podmínkách na ÚČOV Praha. Pojednává o tom článek [16]. Důležitý postřeh vyplývající z reálných podmínek byla skutečnost, že za nižších tlaků klesla u všech adsorbentů kapacita téměř na polovinu, oproti laboratorním podmínkám. Při vyšších tlacích už tento projev nebyl tak výrazný. Je možné přisoudit tuto skutečnost vlhkosti BP. Při vyšším tlaku došlo k lepšímu vysušení a tím menšímu zkreslení výsledků. Patrné je to z obr. 25.

Poslední srovnání ještě uvedme z článku [43]. Byla měřena adsorpční kapacita CO₂ na čtyřech různých adsorbentech pro různé teploty a obsahy CO₂. V tab. 11 uvádíme shrnutí pro obsahy a teploty, které se nejvíce blíží podmínkám v našich experimentech. Nevhodnost silikagelu pro adsorpci CO₂ je zřejmá. Přírodní zeolit Klinoptilolith, také



Obr. 25 Zachycené množství CO₂ pro různé tlaky. [16]

Tab. 11 Adsorpční kapacity v g CO₂ na 100g adsorbentu [43]

Adsorbent	Obsah CO ₂ – 20 % obj., teplota adsorpce 25°C
Tamis moleculaires 5A	10,5
Molekulové síto 13X	8,3
Přírodní zeolit Klinoptilolith	4,1
Silikagel Trockenperlen	1,0

nedosahoval dostatečné kapacity. Ostatní dva adsorbenty jsou přibližně stejně vhodné z hlediska adsorpční kapacity CO₂.

Ve stejném článku [43], byla ověřena také účinnost desorpce v závislosti na obsahu CO₂ a použité metodě desorpce (tab. 12). Ačkoliv byl v tomto případě adsorbentem Tamis moleculaires, dá se očekávat, že pro AU v našem experimentu bude účinnost desorpce také snížena.

Tab. 12 Účinnost desorpce v % pro Tamis moleculaires [43]

Metoda desorpce	Obsah CO ₂ v plynu během adsorpce [obj. %]		
	10 %	15 %	20 %
Snížením tlaku	83	70	71
Snížením tlaku za teploty 80 °C	–	82	–
Snížením tlaku za teploty 150 °C	–	91	–
Snížení tlaku + mikrovlnné záření	90	87	78

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální práce technického charakteru, jsou obvykle časově a materiálně náročné [53]. Aby bylo možné získat kvalitní výsledky a po jejich vyhodnocení dosáhnout cíle práce, musí se samotné experimenty pečlivě plánovat. Při realizaci na pracovišti, tedy ve specializované laboratoři, musí být dodržovány zásady bezpečnosti práce a ochrany zdraví. Naměřené výsledky a průběh experimentu je třeba zaznamenat do pracovního deníku, popřípadě zálohovat elektronicky zaznamenaná data.

Práci v laboratoři by měla předcházet náležitá teoretická příprava, aby byly jasné principy měření dané úlohy. Předchozí kapitoly přinesly nutné informace o médiu, kterým se zabýváme a o tom jaká je motivace jej zušlechťovat. Byly uvedeny také technologie a postupy jakými je možné kýženého cíle dosáhnout. Pro experiment, který budeme realizovat volíme metodu PSA. Jak bylo uvedeno v kapitole 2.1, využíváme při ní děj adsorpce teoreticky rozebraný v kapitole 3.1 a následujících.

Dále popsané experimenty byly provedeny v laboratořích NETME centra. Z hlediska BOZP, byl pečlivě dodržován laboratorní řád a zvláštní pozornost byla věnována dostatečnému odvětrání prostor, kvůli práci s metanem, který může se vzduchem tvořit výbušnou směs. V literatuře [54] se pro metan uvádějí meze výbušnosti ve vzduchu následovně:

Spodní mez výbušnosti	4,9 obj. %
Horní mez výbušnosti	15,4 obj. %

Údaje platí pro tlak 101 325 Pa a teplotu 20°C. V použitém zdroji není uvedeno, zda jde o objem hořlavé látky vztažený k plynné směsi (tj. absolutní objemová koncentrace) nebo přímo k nosnému plynu, suchému vzduchu (relativní objemová koncentrace). Avšak rozdíl na spodní mezi výbušnosti mezi těmito koncentracemi je 0,23 obj. %, a protože jako koncentraci, která není nebezpečná výbuchem, je možné označit takovou, jenž nepřesáhne 50 % dolní meze výbušnosti¹, můžeme hodnoty koncentrací zaokrouhlit. Ostatně jiné zdroje [7] uvádějí rovnou hranice 5 a 15 obj. %. Výpočet je k nahlédnutí v příloze 1, kde je též příklad výpočtu spodní hranice výbušnosti směsi různých hořlavých plynů ve vzduchu. Pro úplnost ještě doplníme, že teplota samovznícení je 540°C [7].

Signifikantní údaj je též hustota metanu vztažená k hustotě vzduchu. Stejný zdroj [54] uvádí hodnotu 0,554 [-]. To znamená, že metan nebude klesat k podlaze, kde by se mohl hromadit. Takové nebezpečí hrozí například u plynů jako sirovodík (sulfan), který je rovněž přítomný v určité menší koncentraci v některých typech bioplynů.

Obecně, je vždy při práci s plyny, třeba brát v úvahu tyto parametry a nepodcenit možná rizika.

5.1 Metody měření a vyhodnocení

Stanovení procesních parametrů adsorpční kolony bude vyžadovat sérii měření. Jako první vyhodnotíme charakteristické vlastnosti porézní vrstvy adsorbentu. K tomu je třeba zjistit geometrickou charakteristiku částic a mezerovitost vrstvy.

Dále provedeme měření tlakové ztráty porézní přepážky a výsledky konfrontujeme s teoretickým výpočtem.

¹ běžně uváděný údaj. Literatura [7] pak specifikuje podle konkrétní situace 25% nebo 60% z dolní meze výbušnosti

Pro ověření teoretických předpokladů a skutečné adsorpční kapacity použitého typu aktivního uhlí budeme postupně experimentovat se třemi směsmi plynů a různými průtoky. Ověříme též desorpční schopnost AU.

5.1.1 Průtok

Během prováděných experimentů je jedním z klíčových parametrů množství směsi plynů tekoucí v aparatuře. Průtokoměry použité v měřicí sestavě vyvíjí americká společnost OMEGA Engineering, Inc. Pro nás to znamená přepočítání anglosaských jednotek na metrickou soustavu. Použili jsme tři typy průtokoměrů s manuálně ovládaným ventilem. Jeden s rozsahem stupnice 1÷10 SCFH a druhý o řád jemnější s rozsahem 0,1÷1 SCFH. Poslední pak udával průtok v jednotce LPM air, tedy v litrech vzduchu za minutu (obr. 26). Pro všechny použité typy pak výrobce udává kategorii přesnosti do $\pm 5\%$.

Jednotka SCFH představuje průtok vzduchu za standardních podmínek² za hodinu, kvantifikovaný v krychlových stopách.

Převod do jednotek SI (26):

$$1 \text{ SCFH} = 0,028 \ 317 \text{ [m}^3\cdot\text{hod}^{-1}] \quad (26)$$



Obr. 26 Průtokoměr s ventilem, typ FL-2013 Air [55]

Protože se budeme zabývat experimentem prováděným v laboratoři, kde byla v průběhu experimentů teplota vždy okolo 20°C, nebude třeba průtok dále vztáhnout k daným fyzikálním podmínkám v místnosti.

Obecně, v případě potřeby vyčíslení průtoku v $[\text{m}^3\cdot\text{hod}^{-1}]$ za jiných podmínek, použijeme stavovou rovnici ideálního plynu. Budeme se pohybovat v hodnotách teploty a tlaku jen o málo vyšších než standardní fyzikální podmínky. Proto budeme předpokládat, že rovnice dává dostatečně přesné výsledky. Odchylka by měla být maximálně v řádu jednotek procent nebo menší [8].

K výraznějším odchylkám dojde, až pokud se začneme s teplotou a tlakem, při kterých chceme stavovou rovnici řešit, blížit ke kritické teplotě a tlaku, případně je překračovat. Odchýlení od skutečnosti, ve vypočtených stavových veličinách, pak může být až řádové. Může se dokonce jednat jak o nadhodnocení, tak i o výsledky daleko nižší než jsou skutečné hodnoty.

Obecný tvar stavové rovnice (27):

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (27)$$

Budeme dosazovat absolutní tlak a jednotky [Pa], $[\text{m}^3]$, [mol], [K]. Při použití těchto jednotek je hodnota plynové konstanty $R=8,314 \ 3 \text{ [J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$. V příloze 1 je k nahlédnutí tabulka, která zachycuje možné kombinace jednotek pro stavové veličiny a jim

² dle specifikace výrobce při 70 °F a 14,7 psia [57]. Nejedná se tedy o normální fyzikální podmínky (NFP) 0 °C a 101 325 Pa. Montáž je nutná vždy vertikálně, obrázek je ilustrativní.

odpovídající rozměr hodnoty plynové konstanty R v jednotce, která zachová rozměrovou integritu stavové rovnice.

Úskálí použitého průtokoměru, představuje sám princip, na kterém je založena jeho funkce. Jde o měřidlo na principu změny průtočného průřezu. I přes drobné konstrukční odlišnosti spadá do kategorie rotametrů. Mimo vstupního a výstupního šroubení z mosazi a škrťacího ventilu pro regulaci průtoku plynu, sestává z kuželovitě se rozšiřující trubice, v níž se vlivem průtoku plynu vznášá plovák. Některé konstrukční varianty plováku jsou opatřeny zářezy, které způsobují jeho rotaci a odtud také název rotametr [58]. Plovák představuje odporové tělíčko a při měření na něj působí tíha F_g [N], vztlková síla F_{vz} [N] a tlaková síla F_p [N] vyvolaná rozdílem tlaků v trubici. Vztlak vzniká na základě rozdílné hustoty plováku ρ_p [kg.m⁻³] a proudícího média ρ_m [kg.m⁻³]. Tlaková síla je vyvolaná zmenšením průtočného průřezu v okolí plováku. Její velikost je možné určit z Bernoulliho rovnice [59], v upraveném tvaru uvedené zde (28):

$$\frac{1}{2} \cdot \rho_m \cdot v_{m1}^2 + p_{m1} + h_1 \cdot \rho_m \cdot g = \frac{1}{2} \cdot \rho_m \cdot v_{m2}^2 + p_{m2} + h_2 \cdot \rho_m \cdot g \quad (28)$$

Kde na levé straně jsou parametry rychlosti a tlaku v oblasti plováku a s indexem 2 parametry ve volném průřezu trubice. Příspěvek gravitační síly můžeme vzhledem k nepatrnému rozdílu potenciálu zanedbat. Stejně tak, se dle výrobce [60] v případě měření plynů neuplatňuje výrazně ani vztlkový příspěvek a tak je nejvýraznější vliv rychlosti média. Nicméně z rozboru rovnováhy sil, rovnice kontinuity (29):

$$Q_V = S_i \cdot v_i = konst. \quad (29)$$

poměru rozšíření trubice a součinitele pro korekci neideálního chování média se určuje škálování stupnice rotametrů, a tedy i reálný průtok média Q_V [m³.s⁻¹].

Stupnice na použitém průtokoměru, tak není úplně lineární a je cejchovaná pro vzduch. Mimo měření tlakové ztráty porézní přepážky, kdy jsme používali suchý vzduch z rozvodu tlakového vzduchu, byla měřeným médiem směs plynů. Korekci pro přepočítání objemu směsi vůči vzduchu udává výrobce v technické specifikaci [57], jako (5):

$$Q_{sk} = \frac{Q_{od}}{\frac{T_{sk} \cdot p_o \cdot SG_{sk}}{T_o \cdot p_{sk} \cdot SG_o}} \quad (30)$$

Q_{od} je průtok odečtený na měřidle. Proměnná SG [-] popisuje specifickou hustotu, viz. kapitola 1.2.2. a vztah (2). Indexy „o“ se týkají teploty a tlaku za standardních podmínek, viz. pozn. 2. Indexy „sk“ pak skutečného média a podmínek. Porovnání přesnosti vzorce s analytickým výpočtem je k nahlédnutí v příloze 1 a výsledek je téměř totožný. Výrobce nespécifikuje složení ani vlhkost vzduchu za uvedených standardních podmínek. Základem pro porovnání specifických hustot je molekulová hmotnost látky MW [g.mol⁻¹] respektive střední molekulová hmotnost směsi MW_{st} [g.mol⁻¹], která se určí (31):

$$MW_{sm} = \sum_{i=1}^n c_i \cdot MW_i \quad (31)$$

Jako referenční složení vzduchu volíme suchý vzduch s tím, že obsah inertních plynů a složek o stopovém množství nahradíme argonem, pak $MW_{air}=28,97$ g.mol⁻¹ [61]. Rozdíl je maximálně 0,1 % oproti přesnějšímu složení (zdroje se velmi různí) a maximálně 0,5 % oproti vlhkému vzduchu [11]. Tato skutečnost je ověřená v příloze 1. Pro lepší přehlednost a snadnější porovnání by bylo lepší dále pokud možno uvádět především molární průtoky. Takové vyjádření ale nedává v laboratoři vůbec nadhled.

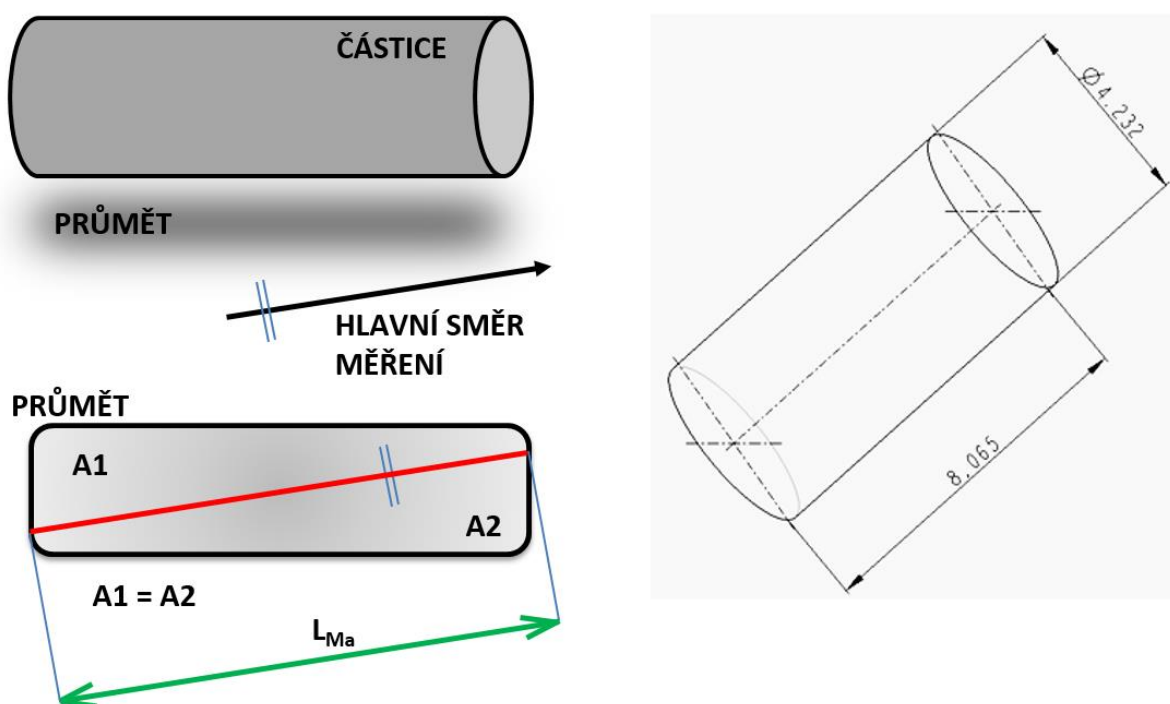
5.2 Charakteristické vlastnosti porézní vrstvy

Partikulární látka sesypaná do vrstvy o určité výšce má přirozeně sklon vytvářet porézní prostředí. Tuto vlastnost v procesním inženýrství s výhodou využíváme a hovoříme o tzv. porézní přepážce (PP) [62], ta je základem filtrace. V našem případě jde též o metodu separace, na rozdíl od koláčové či objemové filtrace suspenze, ale nevyužíváme porézní přepážku jako síto pro zachycení pevných částic. V případě separace plynů adsorpcí, využijeme porézní prostředí k tomu, abychom dostali velké množství adsorbentu do malého objemu a přesto umožnili plynné fázi kontakt s povrchem. Tedy koncentrujeme tak plochu fázového rozhraní.

5.2.1 Geometrie částic

Velikost částic je nutná pro určení dalších vlastností, rozměry partikulárních částic běžně určujeme metodou podle Ferreta, Martina nebo Nassensteina, aj. [53], [62]. Metody jsou založené na předpokladu, že se částice nacházejí v rovině maximální stability a jsou zcela libovolně uspořádány. Rovina maximální stability je ta, v níž se částice usadí těžištěm co nejbližší k podložce. Při vyhodnocení se volí také hlavní směr měření.

Například Martinova metoda je založena na určení charakteristického rozměru částice ekvivalentního k délce tětiny rovnoběžné s hlavním směrem měření a půlící průmět částice v rovině maximální stability na dvě stejné plochy [62]. Situaci zachycuje náčrt na obr. 27.



Obr. 27 Vlevo Martinova metoda, vpravo rozměry částice AU [62]

Charakteristický rozměr částice lze určit také z výpočtu, s uvážením ekvivalentních průměrů, podle různých hledisek, typicky podle obvodu nebo plochy průřezu.

Podstatný je i tvar částice. Rozlišujeme šest základních skupin a to krychle, hranol, destička, koule, válec a vlákna. Částice zařazujeme do skupin podle podlouhlosti definované m_L [-] (32):

$$m_L = \frac{L_p}{B_p} \quad (32)$$

a plochosti m_T [-] (33):

$$m_T = \frac{B_p}{T_p} \quad (33)$$

Označení L_p , B_p a T_p odpovídá délce, šířce a tloušťce v [mm]. Lze také sestavit diagram převrácených hodnot plochosti a podlouhlosti, z něj můžeme též usuzovat na přibližný tvar částice [62]. Na obr. 28 jsou zjištěné parametry částice vyznačené červeným bodem. Poměrem největšího a nejmenšího rozměru částice pak definujeme tvarovou hodnotu částice Ψ [-] (34):

$$\Psi = \frac{L_p}{B_p} \quad (34)$$

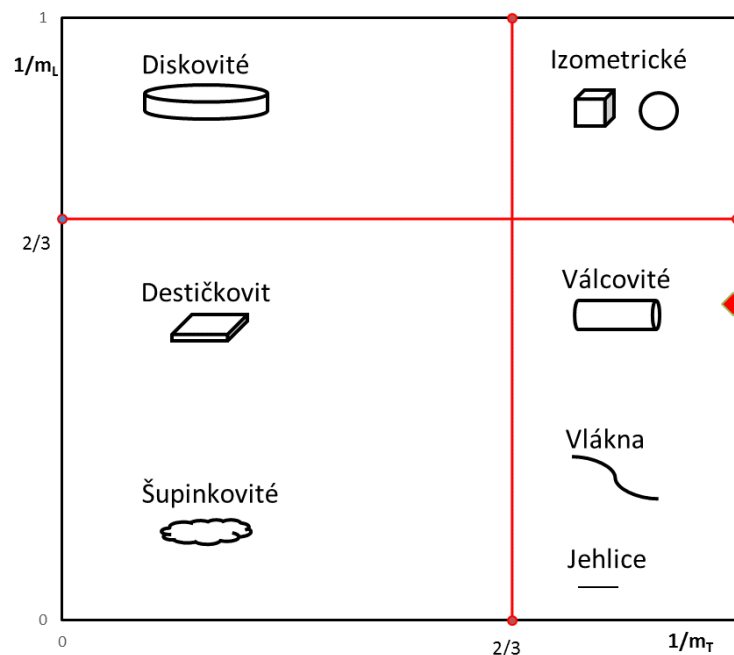
Zavádí se také parametr sféricita σ [-] (35), odkazující na zaoblenost částic poměrem povrchu částice a povrchu koule o stejném objemu, s průměrem D_V [m]. Pro kulovou částici je hodnota sféricity 1, pro všechny ostatní tvary částic je menší.

$$\sigma = \frac{\pi \cdot D_V^2}{A_{AU}} \quad (35)$$

Poslední významnou charakteristikou je relativní specifický povrch částice a_r [m^{-1}], což je poměr plochy a objemu částice (36), plochu povrchu částice však uvažujeme bez vnitřních pórů:

$$a_r = \frac{A_{AU}}{V_{AU}} \quad (36)$$

Díky těmto ukazatelům můžeme posuzovat vhodnost partikulární látky ke zpracovatelským operacím a v případě AU posoudit například náchylnost granulí ke slepování či ke vznosu v proudu plynu.



Obr. 28 Diagram převrácených hodnot podlouhlosti a plochosti [62]

Tab. 13 Shrnutí výsledků pro geometrii částic AU

Počet měřených vzorků	i	20	ks	Podlouhlost	m_L	1,91	-
Délka částice	L_p	8,07	mm	Plochost	m_T	1,01	-
Šířka částice	B_p	4,24	mm	Tvarová hodnota	Ψ	1,91	-
Tloušťka částice	T_p	4,22	mm	Sféricita	σ	0,84	-
Signifikantní tvar	-	válec	-	Objem částice	V_{AU}	113,45	mm ³
Průměr (válece)	d_p	4,23	mm	Plocha povrchu částice	A_{AU}	135,36	mm ²
Relativní specifický povrch částice					a_r	1,19	mm ⁻¹
Ekvivalentní průměr podle objemu					D_{eV}	6,01	mm
Ekvivalentní průměr podle povrchu					D_{eA}	6,56	mm

Při měření situaci usnadnil poměrně stejný tvar granulí AU a jejich velikost, která se ještě poměrně snadno, dala změřit pomocí posuvného měřítka. Data provedeného měření jsou k dispozici v příloze 1, včetně výpočtů.

Shrnutí výsledků pro geometrii částic použitého AU uvádí tab. 13. Vzhledem k menším požadavkům na přesnost měření a vyhodnocení geometrie částic nebylo provedeno vyhodnocení chyb měření jako relativní chyba nebo směrodatná odchylka [53]. Dodržujeme však počet platných číslic adekvátně k přesnosti použitého měřidla.

5.3 Porézní přepážka

Definujme napřed důležité pojmy pro popis PP. Poté předložíme postup při měření a získaná data. Vyhodnocení a vypočtené hodnoty shrnuje poslední podkapitola.

5.3.1 Charakteristika porézní přepážky

Pro porézní přepážku je typická tvorba mezer mezi tvarově složitými a vzájemně se dotýkajícími částicemi. Nejčastěji jde o nahodilé uspořádání i když jsou částice mnohdy pravidelných rozměrů a tvarů. Pro pravidelnou strukturu uspořádání náplně je zaveden pojem deterministické uspořádání a najdeme jej typicky u výplňových kolon [62].

Adsorpční lože je tvořeno neuspořádanou výplní z granulí AU a takové částice ani uspořádanou vrstvou tvořit nemohou. Formy v jakých je AU běžně dodávané byly uvedené v kapitole 4.1.2. Někdy se ovšem vrstva uspořádaných inertních těles používá v adsorbéru před a za samotnou vrstvou AU, či jiného adsorbentu. Může to být kvůli homogenizaci proudu plynu, zachycení nečistot aj.

Základní charakteristika PP je mezerovitost ε [-]. Je to poměr objemu volného prostoru mezi částicemi V_ε [m³], k celkovému objemu PP (včetně dutin mezi částicemi a pórů) označeného jako V_{pp} [m³], tedy (37) [62]:

$$\varepsilon = \frac{V_\varepsilon}{V_{pp}} \quad (37)$$

Hodnotu ovlivňuje tvar částic, uspořádanost vrstvy, zhutnění, aj. U monodisperzní látky, pokud mají částice stejný tvar a jsou uspořádané, nezávisí mezerovitost na

velikosti částic. V praxi se ovšem setkáváme nejčastěji s polydisperzními partikulárními látkami a dá se očekávat, že mezerovitost u nich bude menší, díky vyplnění dutin jemnějšími frakcemi. Mezerovitost je také měřítkem stability vrstvy. Čím menší je mezerovitost, tím stabilnější je vrstva.

Vlhkost částic adsorbentu, též mírně snižuje mezerovitost. Navíc, pro měření adsorbčních vlastností AU je nežádoucí. Granule AU, tak byly po měření mezerovitosti, před dalšími experimenty vysušené v termostatu.

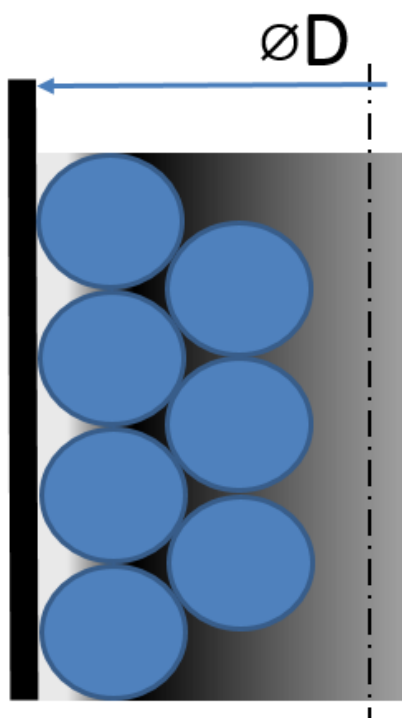
Další indikátor popisující PP je ulehlost vrstvy. Pro měření nemáme důvod vrstvu AU nějakým způsobem hutnit. Nezabývali jsme se proto vyhodnocováním stlačitelnosti ani konsolidací vrstvy setřesením. Sypnou hustotu ρ_s [kg.m⁻³], proto určíme jako (38) [62]:

$$\rho_s = \frac{m'}{V_{pp}} \quad (38)$$

Kde m' [kg] odpovídá hmotnosti AU v objemu V_{pp} . Rozdíl mezi sypnou hustotou a hustotou obecně ρ [kg.m⁻³], spočívá právě ve vylehčení sypné hustoty objemem mezer, což znamená že sypná hustota zahrnuje více fází a to pevnou a tekutou. Kdežto hustota obecně, je látkovou vlastností a stanovuje se pro homogenní hmotu.

Nežádoucí jev vyplývající z geometrie částic a tvaru nádoby, v níž je sypané lože umístěné vzniká v místě styku stěny a porézní vrstvy. Lze prokázat a z obr. 29 je to zřejmé, že v blízkosti stěny je místní hodnota mezerovitosti vyšší. Při průtoku tekutiny skrz PP to povede k intenzivnějšímu toku právě v těchto místech. To je nevhodné, protože část adsorbentu tak nebude plně využita. Jev je různě intenzivní v závislosti od velikosti a tvaru částic, nádoby a případně dalších podmínek. Literatura [63] udává, že vliv stěnového efektu je třeba zohledňovat pokud je průměr adsorbéru k poměru částice menší než 50. Podmínka je tedy ve tvaru (39) a naše uspořádání experimentu ji splňuje, poměr je přibližně 20 (viz příloha 1).

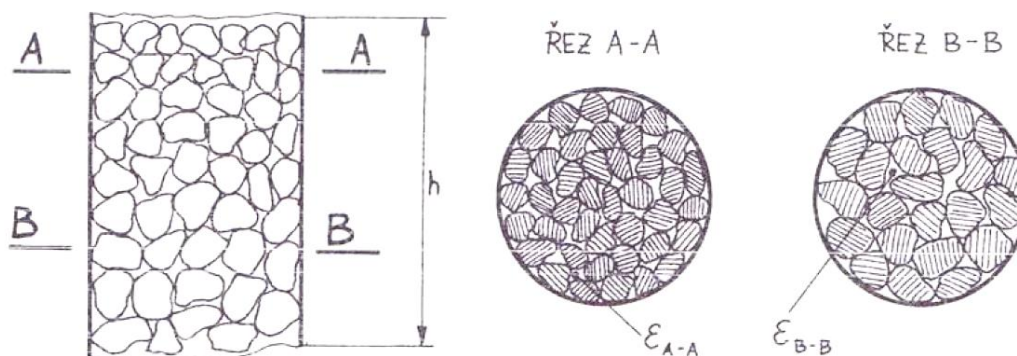
$$50 > \frac{D}{D_{ev}} \quad (39)$$



Obr. 29 Místní mezerovitost [62]

Jiné zdroje uvádějí doporučení pro maximální velikost částic vůči průměru adsorbéru a to maximálně 0,1 až 0,125 násobek [65]. V našem případě je tedy maximální doporučená velikost částic přibližně 10 až 14 mm, čímž bezpečně kritérium splňujeme (viz příloha 1).

Volný průřez přepážky A_ε [m²], je statisticky průměrná veličina. Na obr. 30 jsou zachyceny dva řezy A-A a B-B, o ploše A [m²] (odpovídající průřezu nádoby), v různých výškách h [m] náhodně uspořádané přepážky. V řezu je vidět, že plocha částic a volný



Obr. 30 Volný průřez PP. Převzato z [62]

průřez kudy proudí tekutina se v každé vrstvě liší, ať už z důvodu sesedání vrstvy, rozduřování frakcí s výškou nebo zcela nahodile. Protože zjišťovat místní hodnoty by bylo náročné, v technické praxi uvažujeme průměrnou hodnotu podle (40) [62]:

$$A_\varepsilon = \bar{\varepsilon} \cdot A \quad \text{když} \quad \bar{\varepsilon} = \varepsilon \quad (40)$$

Určeme také specifický povrch PP. Označíme jej a_{pp} [m⁻¹] a definujeme jako poměr povrchu všech částic ve vrstvě a objemu V_{pp} . Definicí je rovnice (41). Pokud do ní dosadíme vztah (36) a porovnáme specifické povrchy, pak platí rovnost (42) a názorně vidíme, že a_{pp} je skutečně charakteristikou PP a úzce souvisí s mezerovitostí [62]. Pomocí rovnic (41) a (42), také můžeme ze známé mezerovitosti odhadnout počet částic n [-] tvořících PP jako (43).

$$a_{pp} = \frac{n \cdot A_{AU}}{V_{pp}} \quad (41)$$

$$\frac{a_{pp}}{a_r} = \frac{n \cdot V_{AU}}{V_{pp}} = \frac{V_{pp} - \varepsilon \cdot V_{pp}}{V_{pp}} = 1 - \varepsilon \quad (42)$$

$$n = \frac{V_{pp} - V_\varepsilon}{V_{AU}} \quad (43)$$

5.3.2 Měření vlastností porézní přepážky

Pro vyčíslení výše uvedených parametrů PP, bylo nutné naměřit hodnotu pro V_{pp} , V_ε a m' . Abychom omezili možné zkreslení tvarem nádoby, provedli jsme měření ve dvou různě širokých odměrných válcích. Měření v každém válci bylo provedeno pro čtyři různé objemy.

Měření bylo založeno na vyplnění volného objemu V_ε , kapalinou o známé hustotě, totiž vodou. Postup začínal naplněním válce vysušeným adsorbentem, urovnáním horní vrstvy částic a odečtením objemu. Tento objem rovnou odpovídá objemu V_{pp} . Zároveň byla zjištěna hmotnost této náplně pomocí digitální laboratorní váhy. Následovalo

Tab. 14 Zaznamenané hodnoty při měření vlastností PP

		Naměřené hodnoty			Dopočteno	
Nádoba	Měření č.	Plnění	Hmotnost brutto	Hmotnost brutto s vodou	Hmotnost AU	Hmotnost vody
		V_{pp}	[g]	[g]	m'	m_v
		[ml]			[g]	[g]
Široký válec	1	95	337,1	389,4	44	52,3
	2	150	364,2	444,7	71,1	80,5
	3	200	386,6	504,9	93,5	118,3
	4	250	412,8	562,9	119,7	150,1
Úzký válec	1	100	283,9	339,5	47,8	55,6
	2	150	306,1	387,9	70	81,8
	3	200	331,3	449,1	95,2	117,8
	4	250	354,5	513,8	118,4	159,3

pozvolné plnění vrstvy vodou, tak aby se ve vrstvě nezdržely bubliny vzduchu. Vodou byl válec plněn až dosáhla hladina výšky horní vrstvy částic a ty byly též ponořeny. Následně byl opět zvážen odměrný válec s vodou a AU. Přírůstek hmotnosti pak udává množství přilité vody.

Hmotnost prázdného měřicího válce

Široký válec 293,1 g

Úzký válec 236,1 g

Hustotu vody jsme vzhledem k odběru z vodovodního řádu bez temperování na konkrétní teplotu určili podle [7] jako $1\,000\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, přesnost měření to neovlivní. Naměřené a dopočtené výchozí hodnoty uvádí tab. 14.

Mezerovitost je možné určit i jinými způsoby. Pokud známe nebo změříme objemovou hustotu a sypanou hustotu, můžeme mezerovitost určit podle rovnice (44).

Tab. 15 Charakteristika PP

Nádoba	Měř. č.	Volný objem PP	Celkový objem PP	Mezerovitost PP	Sypná hustota AU	Počet částic AU	Specifický povrch PP
		$[m^3]$	$[m^3]$	$[-]$	$[kg\cdot m^{-3}]$	ks	$[m^{-1}]$
		V_ε	V_{pp}	$\varepsilon = \frac{V_\varepsilon}{V_{pp}}$	$\rho_s = \frac{m'}{V_{pp}}$	$n = \frac{V_{pp} - V_\varepsilon}{V_{AU}}$	$a_{pp} = \frac{n \cdot A_{AU}}{V_{pp}}$
Široký válec	1	0,000052	0,000095	0,55	463,2	376	536,3
	2	0,000081	0,000150	0,54	474,0	613	552,8
	3	0,000118	0,000200	0,59	467,5	720	487,4
	4	0,000150	0,000250	0,60	478,8	881	476,8
Úzký válec	1	0,000056	0,000100	0,56	478,0	391	529,8
	2	0,000082	0,000150	0,55	466,7	601	542,5
	3	0,000118	0,000200	0,59	476,0	725	490,4
	4	0,000159	0,000250	0,64	473,6	800	432,9
		Aritmetický průměr		0,58	472,2		506,1

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_s}{\rho} \quad (44)$$

Bez použití kapaliny je pak také možné měření využívající skutečnost, že pro nízké tlaky je Boyle-Mariottův zákon (15) dostatečně přesný i pro vzduch. Experiment vyžaduje složitější zařízení a pro výpočet výsledku se řeší soustava rovnic. Více o metodě v [53].

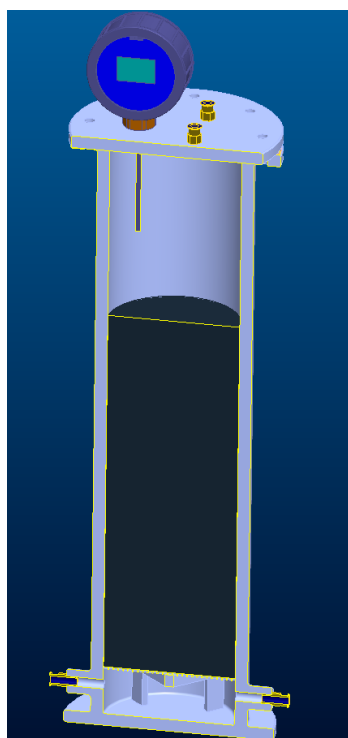
5.3.3 Vyhodnocení vlastností porézní přepážky

Podle vztahů v úvodní podkapitole jsme z naměřených dat vyčíslili vlastnosti PP a pro přehlednost sestavili výsledky do tab. 15.

5.4 Tlaková ztráta porézní přepážky

Potřebujeme určit vztah, který bude popisovat velikost tlakové ztráty PP, pro částice a charakter PP uvedený v předchozích kapitolách. Víme, že velikost tlakové ztráty se bude měnit s výškou lože h_{pp} [m] a rychlostí průtoku plynu. Naměřená data konfrontujeme s několika vztahy pro výpočet tlakové ztráty, které udává literatura a zhodnotíme, který bude nejvhodnější použít.

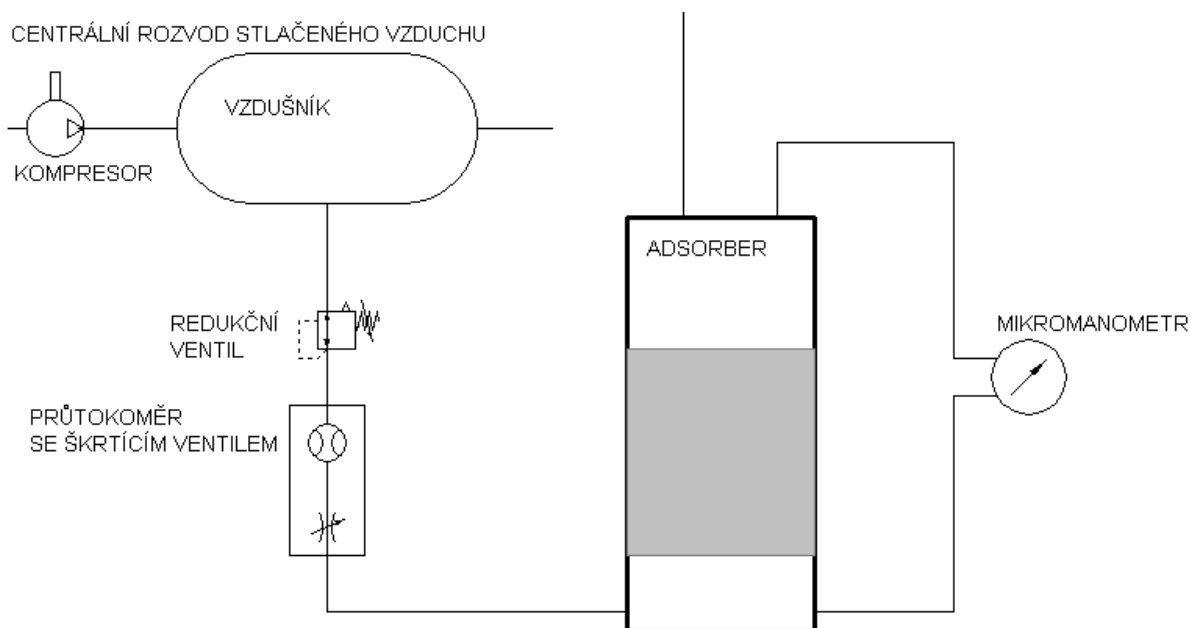
Při následujících experimentech byl použit adsorbér z korozivzdorné oceli. Pro lepší názornost byl vymodelovaný pomocí 3D parametrického modeláře a zobrazení v podélném řezu je na obr. 31. Ke dnu je přivařená příruba s otvory pro upevnění k podložce. V patě adsorbéru jsou navařeny proti sobě dvě krátké trubky. Do nich je zašroubovaná standardizovaná pneumatická rychlospojka pro připojení polyuretanové hadice. Dvě další jsou v přírubě sešroubované s hlavou válce. V ní je také upevněný digitální teploměr. Krycí příruba a příruba na hlavě adsorbéru utěsňuje pryžové těsnění. Vrstva AU leží na drátěném sítku, podepřeném distanční vložkou.



Obr. 31 Použitý adsorbér v řezu

Výkres sestavy je v příloze 7. Stěžejním rozměrem je vnitřní průměr adsorbéru. Zjištěn byl posuvným měřidlem, ve dvou na sebe přibližně kolmých rovinách. Aritmetický průměr obou měření označme D [m]. Hodnota je $D = 106,79$ mm.

5.4.1 Měření tlakové ztráty



Obr. 32 Aparatura pro měření tlakové ztráty

Pro získání dostatečného souboru dat bylo měřeno na třech různě vysokých vrstvách granulovaného AU, nasypaného do stejného adsorbéru, ve kterém budou probíhat měření adsorpčních vlastností AU. Adsorbent používáme po celou dobu experimentálních prací stejný. Tím zajistíme stejné podmínky během experimentů.

Schéma použité aparatury představuje obr. 32. Pro zjednodušení experimentu jsme použili místo bioplynu suchý vzduch z centrálního rozvodu tlakového vzduchu. Termofyzikální vlastnosti média ovlivňující tlakovou ztrátu jako viskozita a hustota se v případě vzduchu a bioplynu příliš neliší. Pro posouzení vhodného výpočetního vztahu nemají vliv.

Parametry stlačeného vzduchu jsme postupně pomocí redukčního ventilu (změny tlaku) a škrtícího ventilu (změny průtoku) měnili od nulového průtoku až po $90 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ při zachování přetlaku 1 bar. Vzduch byl veden skrz vrstvu AU a měřená byla tlaková diference před a za PP.

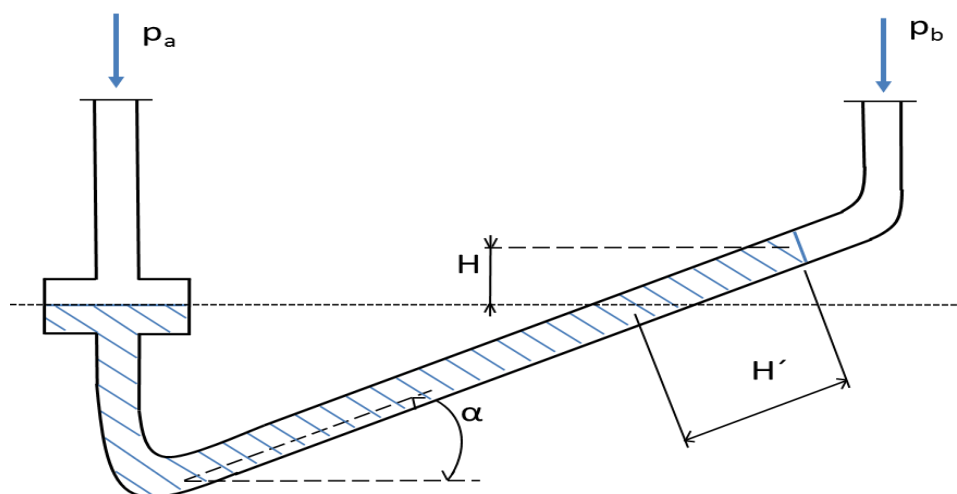
Vzhledem k očekávané nízké hodnotě tlakové ztráty byl použit diferenční mikromanometr. Pracuje na stejném principu jako známá U-trubice. Tlaková diference média v ramenech skleněné trubice způsobí vychýlení hladiny měrné kapaliny a z odečteného rozdílu stanovíme hodnotu rozdílu tlaků. Jestliže měříme například diferenci tlaku ve vodě pomocí rtuti, můžeme změnou měrné kapaliny za tetrachlormetan zvýšit citlivost cca 21x. Ovšem pokud místo vody bude proudit tekutina s hustotou výrazně menší (typicky plyn), bude v uvedeném případě citlivost větší jen asi 8x [63].

Mikromanometr zvyšuje citlivost využitím geometrie uspořádání měření. Kóta označená na obr. 33 jako H' [mm] odpovídá úseku na stupnici trubice. Skutečný rozdíl výšky hladiny je H [mm]. Převod je úměrný hodnotě sinu úhlu α [°]. Platí (45) [63]:

$$H = H' \cdot \sin \alpha \quad (45)$$

Hodnoty tlakové ztráty vyjádříme v [Pa] z výšky H vynásobením hustotou měrné kapaliny, v našem případě vody zaokrouhlenou opět na $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a tíhovým zrychlením $g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ (46):

$$\Delta p = H \cdot \rho \cdot g \quad (46)$$



Obr. 33 Mikromanometr [35]

Během měření je tedy třeba zachovat stále stejný sklon manometru. Úhel α jsme určili pomocí goniometrických vztahů, tak že za přeponu jsme uvažovali délku stupnice na manometrické trubici a výšku, o kterou byl zdvižený konec trubice jsme změřili posuvným měřítkem.

Jistým úskalím bylo manuální nastavení průtoku a tlaku vzduchu. Použité ventily reagují dost citlivě. Takže bylo třeba dbát na to, aby nebyla měrná kapalina vytlačena mimo trubici, respektive byla trubice vhodně odzdušněná. Jako kontrola byl vždy na konci série měření průtok zcela zastaven a očekávalo se, že hladina měrné kapaliny dosáhne opět výchozí výšky. Což potvrdí, že v aparatuře není vzduchová bublina a nezměnilo se naklonění trubice. Při vyhodnocení byly navíc ještě vyřazeny čtyři z naměřených hodnot, kvůli vyššímu tlaku, než požadovaný 1 bar.

Připojení ramen trubice mikromanometru, odpovídá přesně schématu z obr. 32. Tlaky p_a a p_b , tak jak jsou označeny na obr. 33, byly přivedeny z paty adsorbéru (p_a) a z hlavy (p_b). Tím je zajištěno, že sledujeme pouze tlakovou ztrátu způsobenou PP. Kdyby byly tlaky snímány z jiných míst aparatury, například za některými armaturami, měřila by se tlaková ztráta způsobená těmito armaturami a potrubní trasou mezi nimi. Výsledek by byl zkreslený a pro vyhodnocení tlakové ztráty PP, by se musela komplikovaně odečítat tlaková ztráta aparatury.

Tab. 16 Naměřené hodnoty tlakové ztráty

Výška lože h_{pp} [mm]					
200		275		350	
Průtok vzduchu	Tlaková ztráta	Průtok vzduchu	Tlaková ztráta	Průtok vzduchu	Tlaková ztráta
[L/min]	[Pa]	[L/min]	[Pa]	[L/min]	[Pa]
15	8,8	10	6,6	15	15,5
20	6,6	20	17,7	40	55,2
30	22,1	25	24,3	45	68,4
35	44,1	30	30,9	55	92,7
50	53,0	50	71,7	60	110,4
60	70,6	55	77,3	75	154,5
80	121,4	65	110,4	80	181,0
90	163,3	70	125,8	90	198,7
		80	161,1		

Data z měření jsou k nahlédnutí v příloze 1 a tab. 16 shrnuje naměřené hodnoty tlakové ztráty, v závislosti na výšce lože AU a průtoku vzduchu, při tlaku 1 bar.

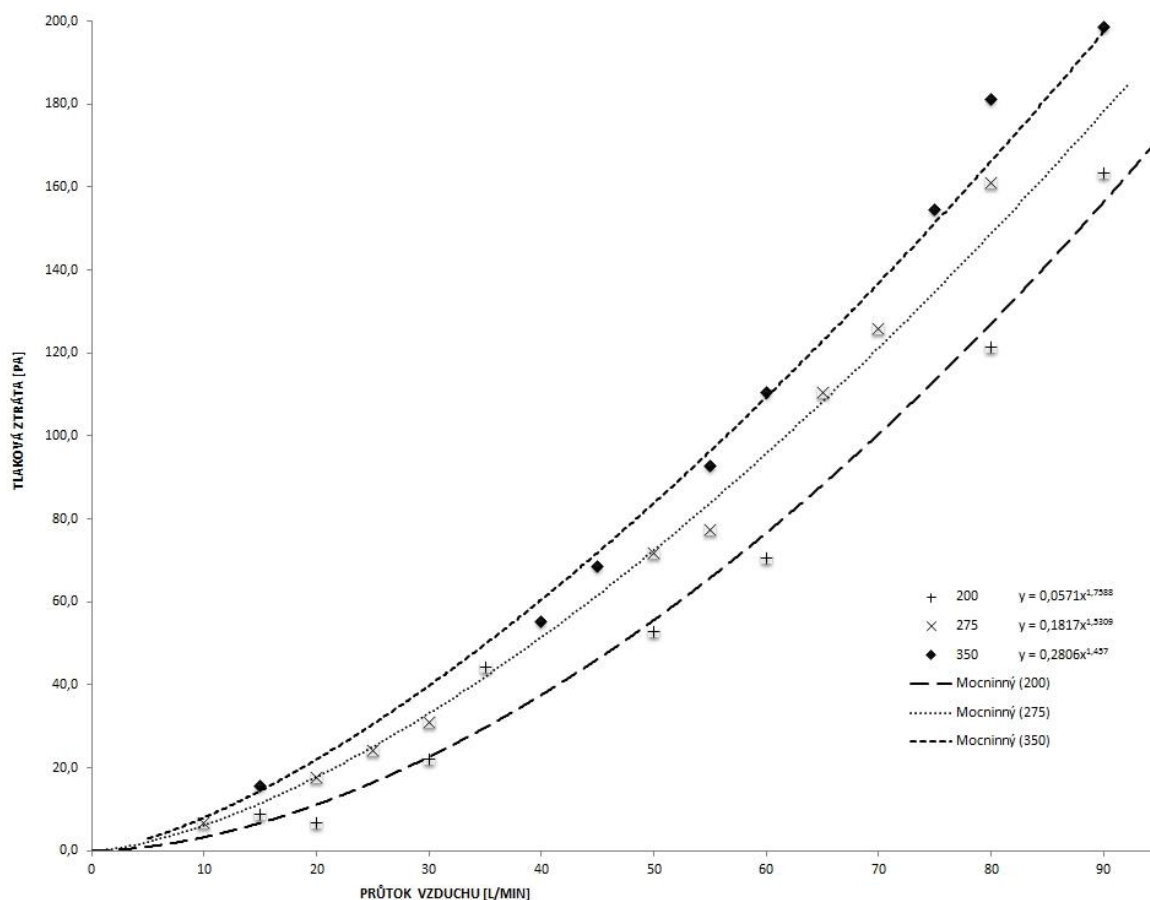
5.4.2 Vyhodnocení naměřených dat tlakové ztráty

Data získaná po experimentu v první řadě zhodnotíme z hlediska možné přítomnosti chyby. Nápadné hodnoty jsou první dva údaje u výšky 200 mm. Pro průtok 15 L.min⁻¹ vidíme naměřenou tlakovou ztrátu 8,8 Pa. Pro vyšší průtok 20 L.min⁻¹ je to ale už jen 6,6 Pa. Toto je jediný moment kdy jdou hodnoty proti vzrůstajícímu trendu. Hodnota je sice hned na začátku dat, mohlo by se zdát, že byla způsobena postupem při měření. V příloze 1, kde jsou přímo záznamy z měření je vidět, že podezřelá hodnota 6,6 Pa pro průtok 20 L.min⁻¹ byla měřena až ve 3. sérii měření. Dá se tedy spíše odhadnout, že šlo o možnou chybu při odečítání ze stupnice mikromanometru, než o systematickou chybu měření. Celkový trend výsledku však neovlivní jedna hodnota nijak výrazně.

Výsledky měření mají vést ke vztahům mezi proměnnými, které jsou pro dané měření rozhodujícími, respektive ovlivňují významně sledovaný děj. Funkce, které tyto vztahy popisují mají obvykle spojitou první derivaci, tj. mají průběh hladké křivky. Běžné fyzikální měření se tímto vyznačují.

Jak vidíme z grafického záznamu na obr. 34, pro nízké průtoky velikost tlakové ztráty poměrně dost splývá, rozdíly mezi různými výškami lože je malý. Různé vynesené body byly naměřeny pro výšku PP 200, 275 a 300 mm. Jako nejvhodnější spojnice trendu se ukázala mocninná funkce. Příloha 1 obsahuje výpočty, kdy byly na naměřená data aplikovány postupně tři metody lineární regrese.

První a druhá metoda byla lineární regrese pomocí předdefinované funkce MS Excel, ve druhém případě zahrnovaly naměřené hodnoty i nulové body, kdy pro nulový průtok



Obr. 34 Závislost tlakové ztráty na velikosti průtoku. Pro různé výšky PP

je logicky také tlaková ztráta nulová. Bez nich směřuje přímka daná naměřenými body poněkud strměji a samozřejmě nepopisuje trend pro malý, až nulový průtok správně.

Koeficienty mocninné funkce k a n , byly zjištěny stejně, lineární regresí, avšak z dat převedených přirozeným logaritmem. Pro větší názornost uveďme lineární vztah s koeficienty q a k (47), mocninný vztah (48) a převod koeficientů mocninné funkce (49). Rovnice:

$$\Delta p = q + k \cdot Q_V \quad (47)$$

$$\Delta p = k \cdot Q_V^n \quad (48)$$

$$\ln(\Delta p) = \ln(k) + n \cdot \ln(Q_V) \quad (49)$$

Mocninná funkce s uvedenými koeficienty prochází naměřenými body s průměrnou přesností lepší jak 10 %. Ostatní použité metody jsou daleko méně výstižné. Provedený rozbor je taktéž v příloze 1, sestává z dosazení těch průtoků, které byly reálně měřené do vztahů získaných z (47) a (48) a porovnáním výsledků v těchto bodech s měřenými daty.

Zde je namísto ještě jedna poznámka. Měření obecně mohou být přímá či nepřímá. Přímé měření je takové, kdy stanovíme hodnotu sledované veličiny podle její definice. Nepřímé měření pak stojí na principu známého vztahu sledované veličiny k jiným, přímo měřitelným. Například hustotu určíme jako podíl hmotnosti získané vážením a objemu spočtené z geometrie tělesa. Přímou tak získáme kýženou hodnotu hustoty. Kdežto příkladem nepřímého měření je zjišťování průtoku tekutiny na škrticím elementu v průtočném průřezu. Přímým měřením poklesu tlaku za clonou pak užitím Bernoulliho rovnice (28), dokážeme vyčíslit průtok [63].

Tlakovou ztrátu PP, která byla naměřena, způsobuje na elementární úrovni tření. Měřit součinitel tření by nebylo účelné. Další, přímo odpovědnou veličinou, je rychlost průtoku média. Zde už máme více možností. i tak ale pro zachování kontaktu mezi kvalifikovaným odhadem, ve strojírenství jistě důležitým sebekontrolním mechanismem, a přesnými daty zůstaňme u vyjádření závislosti tlakové ztráty na průtoku. Při práci v laboratoři budou jistě také dostupnější měřidla průtoku na úkor těch rychlostních. Výsledky tak budou pro náš experiment názorné.

Pro obecné vyhodnocení výsledků, by sice bylo výhodnější vztažení k rychlosti, tak aby výsledky nebyly vztaženy jen k našemu konkrétnímu průřezu adsorbéru. Výsledky jsou však vázány i na další parametry konkrétní pro naše měření, tj. charakteristika PP a tak nemůžou být zcela zobecněny. To se podaří, až v následující kapitole.

5.4.3 Výpočet tlakové ztráty PP

V předchozí podkapitole bylo vyhodnoceno měření. Potřebujeme však najít souvislosti mezi velikostí tlakové ztráty PP a jejími charakteristickými vlastnostmi (např. mezerovitostí). Literatura uvádí mnoho různých výpočetních vztahů pro jednofázový tok tekutiny skrz PP. Ve skutečnosti většinou nejsou blíže rozlišené z hlediska jejich určení pro kapaliny nebo plyny. Jistě se dá, alespoň hrubě, předpokládat určitý rozdíl, kvůli stlačitelnosti plynů a velmi rozdílné hustotě a viskozitě.

Obecně je možné proudění PP přirovnat k proudění tekutiny soustavou rovných paralelních kanálků orientovaných shodně s osou vrstvy porézního materiálu, tedy nacházíme jistou analogii s prouděním v potrubních sítích [64]. Vyjdeme z představy jednoho průměrného kanálku skrz vrstvu PP. Abychom na něj mohli aplikovat Darcy-Weisbachovu rovnici (50):

$$\Delta p = \lambda \cdot \frac{l}{d} \cdot \frac{\bar{c}^2}{2} \cdot \rho \quad (50)$$

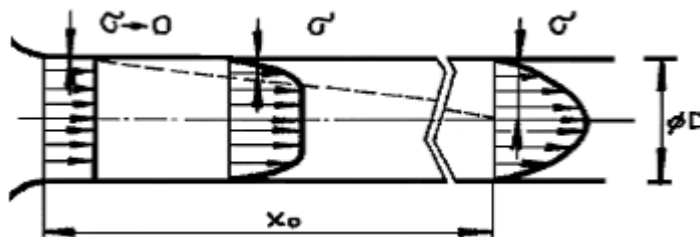
musíme veličiny běžně charakterizující přímou válcovou trubku nahradit veličinami korespondujícími s charakteristikami PP, tak jak byly určeny v kapitole 4.3.

Délku kanálku musíme zvýšit oproti přímé trubce o tzv. součinitel klikatosti α_{pp} [-], zahrnující jednak skutečně větší délku kanálku klikatícího se mezi partikulárními částicemi tvořícími PP a také ekvivalentní ztrátovou délku odpovídající ohybům a změnám průřezu kanálku. Určit koeficient analyticky není účelné, vychází se z experimentálních dat. Pro nahodile uspořádanou vrstvu izometrických částic pak platí ekvivalentní délka l_{ek} [m] (51) [64]:

$$l_{ek} = \alpha_{pp} \cdot h_{pp} \quad \text{kde } \alpha_{pp} \in \langle 1,2; 1,4 \rangle \quad (51)$$

Tab. 17 Ekvivalentní délka kanálku podle klikatosti a výšky vrstvy

Délka kanálku l_{ek} [m]			
Plnění	Součinitel klikatosti		
h_{pp}	α_{pp}		
[m]	[-]		
	1,2	1,3	1,4
0,200	0,240	0,260	0,280
0,275	0,330	0,358	0,385
0,350	0,420	0,455	0,490



Obr. 35 Rychlostní profily proudění v potrubí. Zleva pístový, laminární, turbulentní [64]

Dá se odvodit [64], že pro střední průtočnou rychlost c_{pp} [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$] v PP platí vztah (52). V něm figuruje mimovrstvová střední rychlost \bar{c} [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]. Tato vyplývá jednoduše ze vztahu (29). Upřesnění, že jde o střední rychlost nebudeme dále rozebírat. Pochopitelně tvar rychlostního profilu (obr. 35) a režim proudění má svůj vliv.

$$c_{pp} = \frac{Q_V}{A_\varepsilon} = \frac{\bar{c}}{\varepsilon} \quad \text{kde } \bar{c} = \frac{Q_V}{A} \quad (52)$$

A konečně nezbytné je také určení ekvivalentního hydraulického průměru kanálku d_{ek} [m]. Opět se dá dokázat [64], že existuje spojitost s vlastnostmi charakteristickými pro PP, a to rovnost (53). Vypočítaný průměr pro PP z experimentu odpovídá $d_{ek} = 0,00455$ m.

$$d_{ek} = \frac{4 \cdot \varepsilon}{a_{pp}} \quad (53)$$

Dosazením vztahů (51), (52) a (53) do Darcy-Weisbachovy rovnice (50) ji modifikujeme do tvaru (54):

$$\Delta p = \frac{\lambda}{8} \cdot h_{pp} \cdot \alpha_{pp} \cdot \bar{c}^2 \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot a_r \cdot \rho \quad (54)$$

Zbývá posoudit, jaké vztahy platí pro součinitel odporu třením λ [-] (Darcyho). V anglosaské literatuře častěji označovaný jako Fanningův součinitel tření f [-]. Mezi nimi platí (55) [64]:

$$\lambda = 4 \cdot f \quad (55)$$

Fyzikální význam součinitele tření je zde obdobný jako v případě kruhového potrubí, budeme tak očekávat jeho úzkou závislost především na hodnotě Reynoldsově kritéria, to znamená $\lambda=f(\text{Re})$. Pro použití v prostoru PP, jej dosazením výše uvedených vztahů modifikujeme do podoby v rovnici (56) a označíme Re_{pp} [-]. Odvození v použitém tvaru uvádí [63] a [64], ale také další zdroje [7], [35], aj. se problematikou blíže zabývají.

$$Re_{pp} = \frac{\bar{c}_\varepsilon \cdot d_h \cdot \rho}{\eta} = \frac{4 \cdot \bar{c} \cdot \rho}{a_{pp} \cdot \eta} = \frac{4 \cdot \bar{c} \cdot \rho}{(1 - \varepsilon) \cdot a_r \cdot \eta} \quad (56)$$

Nyní potřebujeme určit jaká je funkční závislost λ na Re_{pp} . Teoretický postup je upravit Hagen-Poiseuilleovu rovnici (platí v oblasti laminárního proudění) (57)

$$\Delta p = \frac{32 \cdot l \cdot \bar{c} \cdot \eta}{d^2} \quad (57)$$

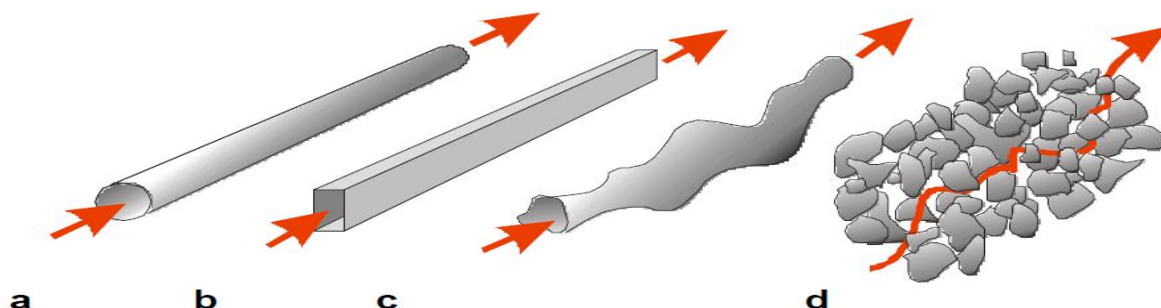
do tvaru pro porézní přepážku (58):

$$\Delta p = \frac{\textit{konst.} \cdot \alpha \cdot \bar{c} \cdot \eta \cdot (1 - \varepsilon)^2 \cdot a_r^2}{\varepsilon^3} \quad (58)$$

a porovnat s rovnicí (54):

$$\Delta p = \frac{\textit{konst.} \cdot \alpha \cdot \bar{c} \cdot \eta \cdot (1 - \varepsilon)^2 \cdot a_r^2}{\varepsilon^3} = \frac{\lambda}{8} \cdot h_{pp} \cdot \alpha_{pp} \cdot \bar{c}^2 \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot a_r \cdot \rho \quad (59)$$

V rovnici (58) jsme nahradili konstantou *konst* [-], původní hodnotu 2. V praxi se totiž ukazuje, že hodnota 2 neodpovídá experimentálním výsledkům. Reálně se pohybuje okolo 4 až 5. Odchylka je způsobena tím, že teoreticky uvažujeme především silové působení kapaliny na obtékaný povrch a ve skutečnosti je výsledný odpor vrstvy sumou třecího odporu a tvarového odporu. Součinitel klikatosti, tedy nezahrnuje vliv tvaru kanálku a další diskontinuity dostatečně.



Obr. 36 Průtočné profily [66]
 a) kruhový průřez potrubí
 b) nekruhový průřez kanálku
 c) nekonstantní průřez kanálku
 d) vrstva částic v porézní přepážce

Adekvátní ekvivalentní délky uvedené v tab. 17, musí být ještě větší. Ilustraci problému přibližuje obr. 36.

Pokračujeme, rovnost (59) vykrátíme, dosadíme rovnici (56) a vyjádříme λ . Obdržíme tak vztah (60):

$$\frac{\lambda}{8} = \frac{4 \cdot konst}{Re_{pp}} = \frac{konst'}{Re_{pp}} = \lambda' \quad (60)$$

Literatura uvádí, že v případě PP je přechod mezi laminárním a turbulentním prouděním pozvolnější, díky možnosti okamžitého vyrovnání tlakových spádů v jednotlivých kanálcích. Především v případě plynů a větší mezerovitosti PP nastává turbulentní proudění dříve ($Re_{pp} = 2\,000$), než se uvádí například pro vodu v kruhovém potrubí ($Re = 2300$). Uvedené hodnoty se však v různých zdrojích liší [64], [66], [7], [36], [67], aj.

Podle režimu proudění a podle charakteristik PP je $konst'$ z rovnice (60) a vůbec celkový vztah $\lambda=f(Re)$ často uváděn ve tvaru (61). Pro $Re_{pp} \in <10; 2\,000>$ [64]:

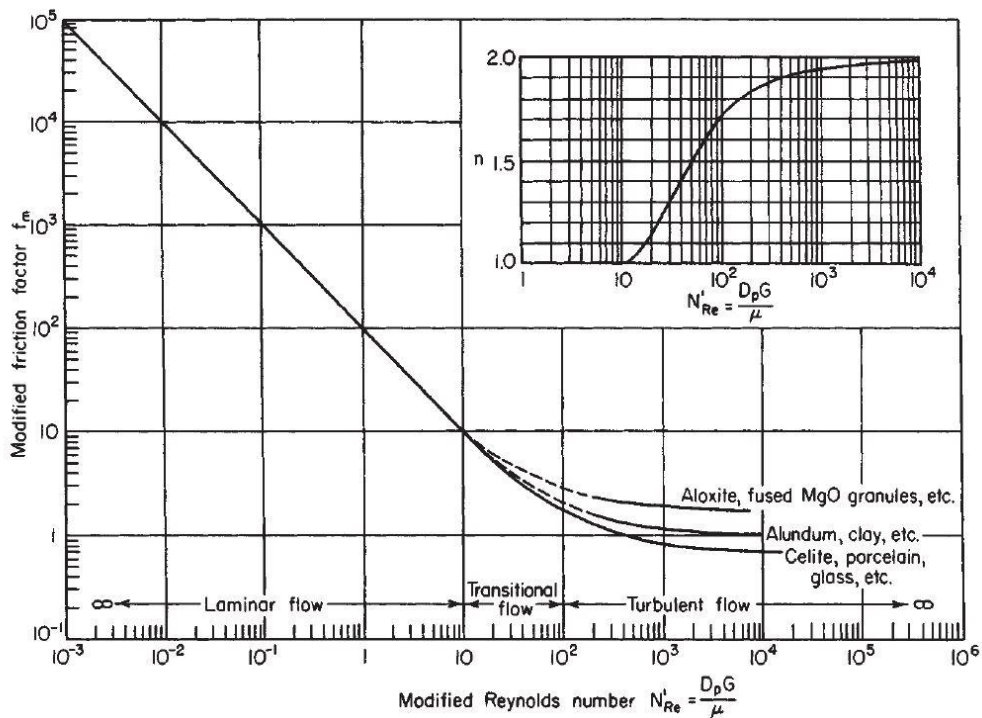
$$\lambda' = \frac{160}{Re_{pp}} + \frac{3,1}{Re_{pp}^{0,1}} \quad (61)$$

Nebo jako Ergunova rovnice pro širší rozsah Re_{pp} (62) [64]:

$$\lambda' = \frac{150}{Re_{pp}} + 1,75 \quad (62)$$

Popřípadě Ergunova rovnice s korekcí stěnového efektu (viz. kapitola 4.3.1) (63)(39). V tomto vztahu budeme dosazovat za d_p ekvivalentní průměr částice podle objemu D_{eV} viz tab. 13 [63]:

$$\lambda' = \frac{150}{Re_{pp} \cdot M^2} + \frac{1,75}{M} \quad kde \quad M = 1 + \frac{2 \cdot d_p}{3 \cdot D \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (63)$$



Obr. 37 Fanningův součinitel tření pro PP. Převzato z [7], překlad v textu

Uvedené koeficienty jsou ovlivněny charakteristikou PP. V našem případě je určíme z naměřených dat a porovnáme s těmi v literatuře.

Ještě jednu možnost poskytuje kniha [67]. Jsou zde uvedeny diagramy a tabulky se vztahem λ na Re_{pp} pro různé druhy PP (sypané, uspořádané i z perforovaných plechů či sít. U těch posledně jmenovaných je problematika ještě o něco specifitější, může být instalovaná i varianta s rotující přepážkou (některé vztahy uvádí článek [68]).

Diagram a tabulku pro volně sypané lože částic nepravidelného tvaru převzatou z [67], můžeme vidět v příloze 9. Vzhledem, ke kvalitě reprodukce diagramu, slouží spíše pro kontrolu. I tak vypočítané hodnoty velmi dobře odpovídají těmto podkladům.

Výše popsany postup má výhodu v tom, že můžeme logicky sledovat jak byly rovnice, které pro výpočet používáme sestaveny. Literatura [7] uvádí ještě jeden vztah, který je odvozený jiným způsobem, poplatným anglosaskému značení a zvyklostem. Vyznačuje se zahrnutím stlačitelnosti proudícího média. Rovnice je ve tvaru (64) a je známá jako Lévův vztah pro výpočet tlakové ztráty.

$$p_a^2 - p_b^2 = \frac{2 \cdot Z \cdot R \cdot G^2 \cdot T}{MW_{AIR}} \cdot \left[\ln \frac{v_b}{v_a} + \frac{2 \cdot f_m \cdot h_{pp} \cdot (1 - \varepsilon)^{3-n}}{\sigma^{3-n} \cdot \varepsilon^3 \cdot D_{eV}} \right] \quad (64)$$

$$N_{Re} = \frac{D_{eV} \cdot G}{\eta} \quad (65)$$

Tab. 18 Parametry průtoku a výsledky výpočtu tlakové ztráty

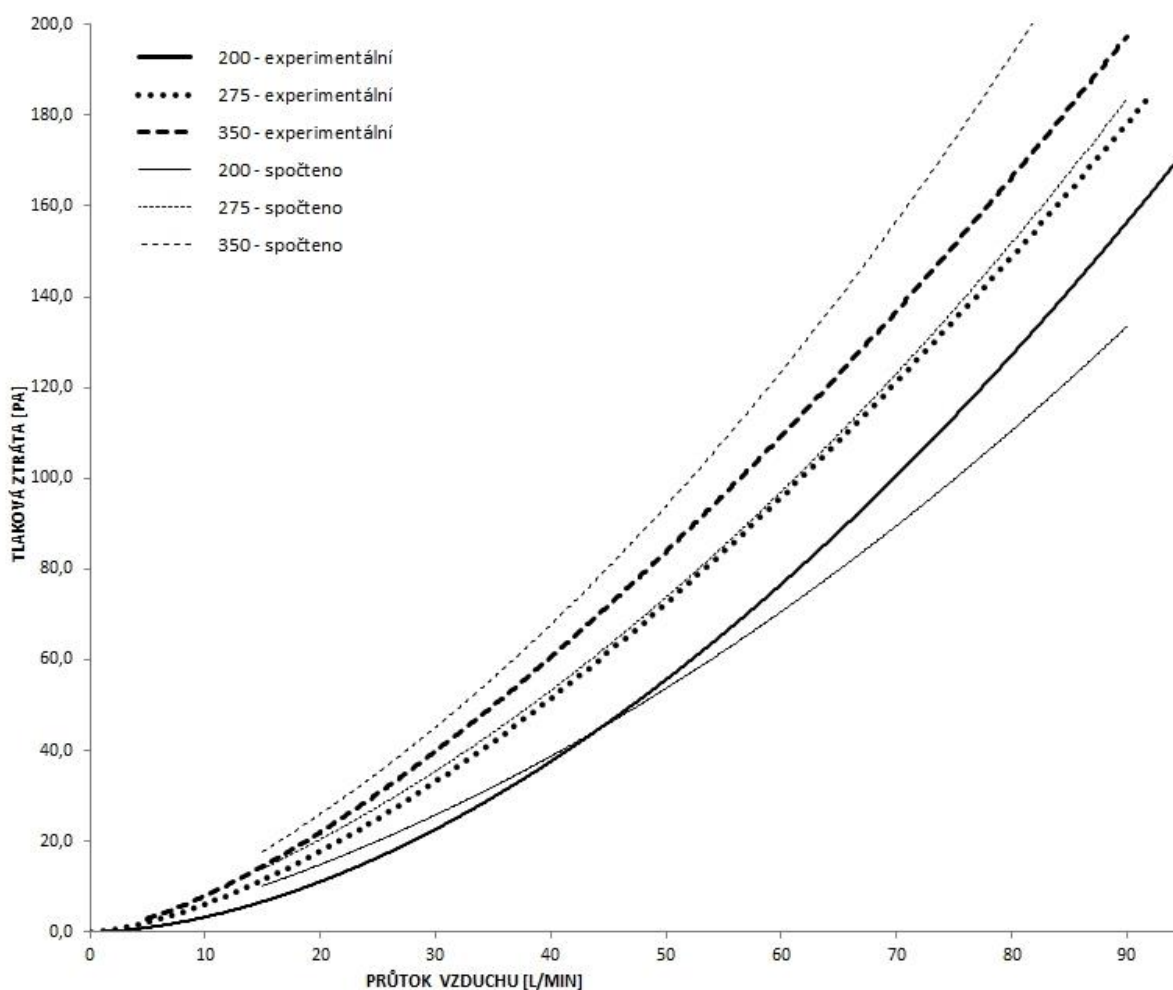
Průtok		Rychlost průtoku adsorbérem	Rychlost průtoku PP	Reynolds pro PP	Součinitel odporu dle (31)	Tlaková ztráta PP		
Q _v	Q _v	c	c _{pp}	Re _{pp}	λ'	Δp		
[L/min]	[m ³ /s]	m/s	m/s	-	-	[Pa]		
Výška vrstvy h _{pp} [m]						0,200	0,270	0,350
15	0,00025	0,0279	0,0481	29,4	7,65	10,3	14,1	18,0
20	0,00033	0,0372	0,0642	39,2	6,23	14,9	20,5	26,0
25	0,00042	0,0465	0,0802	49,1	5,36	20,0	27,5	35,1
30	0,00050	0,0558	0,0962	58,9	4,78	25,7	35,4	45,0
35	0,00058	0,0651	0,1123	68,7	4,36	31,9	43,9	55,9
40	0,00067	0,0744	0,1283	78,5	4,04	38,7	53,2	67,7
45	0,00075	0,0837	0,1444	88,3	3,79	45,9	63,1	80,3
50	0,00083	0,0930	0,1604	98,1	3,59	53,7	73,8	93,9
55	0,00092	0,1023	0,1765	107,9	3,42	61,9	85,1	108,3
60	0,00100	0,1116	0,1925	117,7	3,28	70,7	97,2	123,7
65	0,00108	0,1210	0,2085	127,5	3,16	79,9	109,9	139,8
70	0,00117	0,1303	0,2246	137,3	3,06	89,6	123,2	156,8
75	0,00125	0,1396	0,2406	147,2	2,97	99,8	137,3	174,7
80	0,00133	0,1489	0,2567	157,0	2,89	110,5	152,0	193,4
85	0,00142	0,1582	0,2727	166,8	2,82	121,7	167,3	213,0
90	0,00150	0,1675	0,2887	176,6	2,75	133,3	183,4	233,4

Rozdíl tlaků odpovídá označení z obr. 33 a pro vyčíslení tlakové ztráty je třeba výsledek odmocnit. Proměnná G [$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$] je hmotnostní průtok vztažený na volný průřez PP. Členy v_a a v_b [$\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$] jsou měrné objemy média před a za PP, f_m [-] už bylo zmíněno a jde o Fanningův součinitel tření, v tomto případě pro PP a konečně koeficient n [-] je funkcí N_{Re} (65), což je pouze jinak vyčíslené Re_{pp} . Proměnná Z [-] představuje kompresibilitní faktor, v našem případě je zajímavé podívat se do přílohy 8, kde jsou tabelované hodnoty kompresibilitního faktoru pro vzduch. Jak je vidět pro vzduch za teploty a tlaku spojených s našim experimentem je Z tak blízko jedničky, že ho můžeme klidně zanedbat. Obdobně měrné objemy se vzhledem k velmi malé tlakové ztrátě liší jen nepatrně. Jejich poměr se velmi blíží jedničky a hodnota přirozeného logaritmu pro jedničku je nulová. I tento člen zanedbáme. Ostatní proměnné byly rozebrány dříve.

Nepříjemná situace, která komplikuje přesné vyčíslení rovnice (64) je nutnost odečíst n a f_m z diagramu viz. obr. 37. Oblast leží podle výsledků N_{Re} v přechodném režimu, mění se v něm výrazně trend křivky. Z hlediska materiálu budeme s granulemi AU nejbližší u taveného oxidu hořečnatého (fused MgO granules).

5.4.4 Zhodnocení experimentu tlaková ztráta

Po dosažení a vyčíslení výše uvedených vztahů můžeme konstatovat, že se podařilo uspokojivě přiblížit naměřeným hodnotám pomocí výpočtu tlakové ztráty Darcy-Weisbachovou rovnicí modifikovanou pro PP. Klíčové je přitom správně vyhodnotit závislost součinitele tření na Re_{pp} . Překvapivě dobře naše uspořádání PP popisuje



Obr. 38 Konfrontace spočtené a naměřené tlakové ztráty

vztah (61) a tak není nutné hledat konstanty přesněji, respektive určovat je z experimentálních dat.

Zajímavé je zmínit ještě vliv korekce stěnového efektu. V našem uspořádání experimentu se ukázalo, že hodnota korekce je dost malá a nemá podstatný vliv na konečnou velikost tlakové ztráty. Přehledné vyčíslení stěžejních dat vystihuje tab. 18.

Průběh výsledků tlakové ztráty z výše uvedené tabulky je na obr. 38. Tučná křivka odpovídá mocninné funkci zidealizovaně popisující naměřená data. Tenčí křivky jsou polynomem druhého stupně proloženým výsledky získaných z rovnic (54) a (61).

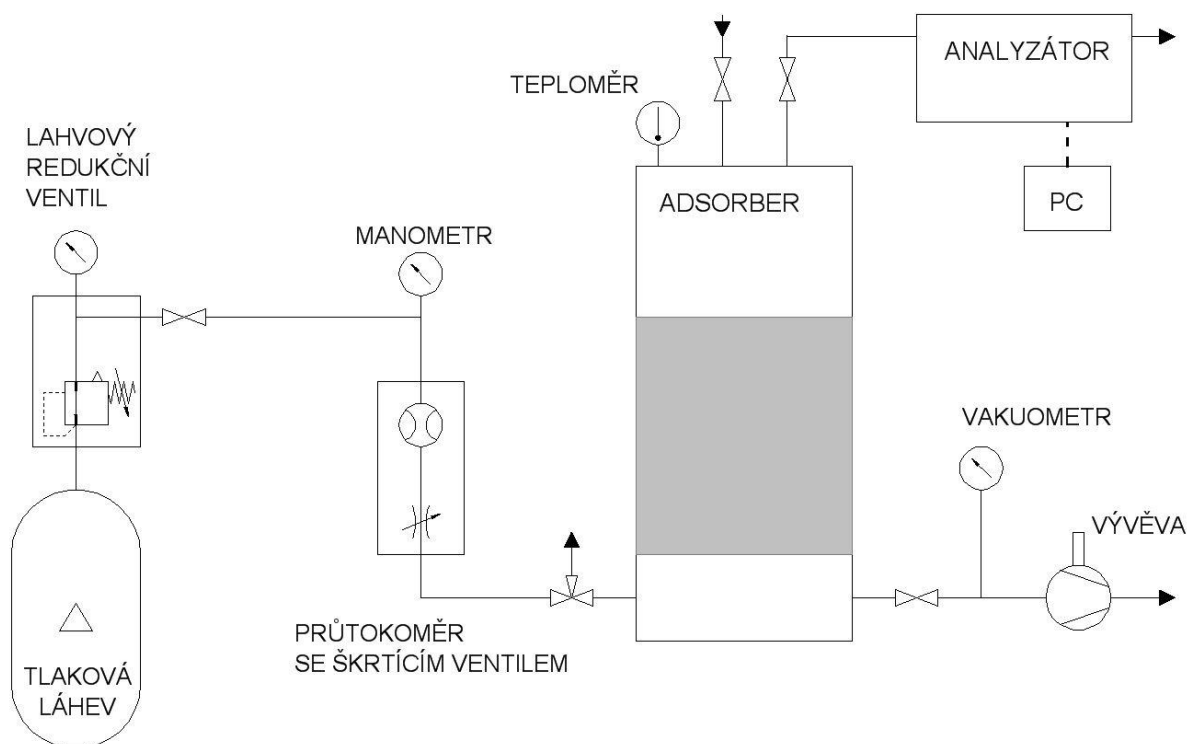
Výsledky výpočtu podle vzorce (64) nebyly dost uspokojivé. Jsou k nahlédnutí jen v příloze 1. Nepřesnost je způsobena zřejmě odečítáním diagramu, rovnice totiž na změny exponentu n a součinitele tření f_m reaguje velmi citlivě. Přece jen však přinesla užitečné informace. A to zhodnocení, do jaké míry ovlivňuje velikost tlakové ztráty při průtoku PP stlačitelnost média. V příloze 6 jsou také data kompresibilitního faktoru metanu a oxidu uhličitého. Stejně jako u vzduchu se Z při teplotách a tlacích běžných v laboratorních podmínkách a při provozu jednotky PSA nevzdaluje výrazně od jedničky. Z toho plyne mimo jiné možnost použít s dostatečnou přesností stavovou rovnici ideálního plynu (26) a vyčíslit měrné objemy, respektive hodnotu logaritmu v (64).

Shrneme-li tyto skutečnosti, vyplývá z toho, že stlačitelnost média má pro běžné situace zanedbatelný vliv.

5.5 Měření adsorpce směsi CO_2 a N_2

K určení adsorpčních vlastností AU bylo jako první provedeno měření se směsí CO_2 a N_2 . Směs jsme použili z tlakové láhve, připravenou v poměru 70,04 % CO_2 doplněnou do zbytku objemu dusíkem.

Jako adsorbent bylo použito AU, popisované v předchozích kapitolách. Výška lože $h_{pp} = 300$ mm. Hmotnost adsorbentu byla stanovena vážením jako $m_{AU} = 1\,298$ g.



Obr. 39 Schéma aparatury pro měření průrazové křivky CO_2

5.5.1 Popis použité aparatury

Schéma aparatury, která byla použita je na obr. 39. Tlaková láhev se směsí plynu byla opatřena lahvovým redukčním ventilem. Tyto armatury se používají pro pohodlnou a bezpečnou práci s tlakovou lahví. Hlavním účelem je zredukovat vysoký tlak z láhve na nižší. Pro zajištění konstantního tlaku na výstupu z ventilu po celou dobu odběru směsi se používají lahvové ventily opatřené dvěma stupni redukce. Součástí lahvového redukčního ventilu je integrovaný manometr pro sledování tlaku v láhvi.

Propojení všech komponent v aparatuře zajišťovaly standardní spojovací komponenty pro pneumatické rozvody, tj. přímé spojky, PUR hadice a kulové kohouty s pákou.

V aparatuře můžeme sledovat dvě hlavní větve, jednu pro měření adsorpce a druhou pro regeneraci adsorbentu.

Začneme s popisem trasy pro měření adsorpce. Směs vystupuje z tlakové láhve a je vedena přes rotametr Omega se škrťacím ventilem a trojcestný kohout k patě adsorbéru. Před rotametrem je ještě manometr. Rotametry byly použity dva, každý s jiným rozsahem průtoku. Součástí adsorbéru je digitální teploměr se sondou zasahující několik centimetrů do vnitřního prostoru adsorbéru, viz příloha 7.

Z hlavy adsorbéru vedou dvě hadice, obě s kohouty. Jedna do analyzátoru, odkud směs vystupuje volně do atmosféry.

Ta druhá ústí též volně do prostoru a je součástí větve pro desorpci spolu s vývěvou a vakuometrem, odděleným od paty adsorbéru, posledním kohoutem. Membránová vývěva byla použita od firmy KNF Neuberger, typ N145AT.18, s výkonem $55 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ a mezním tlakem 0,1 bar.

Analyzátor [69]

Byl použit analyzátor plynů značky ABB, řada EasyLine, typ ABB EL 3020. Jde o kontinuální plynový analyzátor pracující na principu infračervené spektrofotometrie. Použitý typ s jádrem Uras26 je schopen vyhodnotit ve složení směsi koncentraci CO_2 a CH_4 . Přesnost měření je podle podmínek, ovlivňujících měření do 2 %.



Obr. 40 IR analyzátor řady EasyLine, typ ABB – EL 3020 [69]

Záznam dat z analyzátoru probíhal na notebooku v programu MS Excel, pomocí speciálně sestaveného makra. Komunikaci mezi analyzátozem a notebookem zajišťoval propojovací kabel USB / RS 232 a program Optima M-DDE Server. Zápis údajů do sešitu MS Excel probíhal v intervalu jedné sekundy.

Koncentrace látek bylo možno sledovat průběžně na displeji analyzátoru nebo přímo v sešitu MS Excel. Vzhled analyzátoru obdobné konfigurace je na obr. 40.

5.5.2 Postup měření

Desorpce

Jako první byla provedena desorpce AU. Po dobu deseti minut byla spuštěna membránová vývěva a uzavřeny ostatní kohouty na adsorbéru. Během této doby byl adsorbér dvakrát krátce propláchnutý vzduchem, tak že byl pomalu (aby nedošlo k silnému tlakovému rázu) otevřen kohout na hlavě adsorbéru.

Během desorpce bylo dosaženo, podle vakuometru, maximálního podtlaku 0,8 bar. Nižší hodnotu zřejmě nebylo možné dosáhnout vzhledem k výkonu membránové vývěvy (nebo případné drobné netěsnosti v některém místě aparatury).

Příprava směsi

Po desorpci, byly uzavřeny kohouty vedoucí na vývěvu a z hlavy adsorbéru do ovzduší. Trojcestný kohout před patou adsorbéru byl ponechán otevřený do ovzduší. Jako otevřený, byl ponechán též kohout vedoucí z adsorbéru do analyzátoru.

Pomocí lahvového regulačního ventilu, byl nastaven tlak směsi na výstupu, na hodnotu 1 bar (odečteno manometrem viz schéma) a škrtícím ventilem seřízen průtok směsi, podle stupnice rotametru.

Se začátkem měření byl přestaven trojcestný kohout, tak aby byla směs vedena do adsorbéru a byl zaznamenán čas začátku experimentu.

Průběh měření

Byla sledována koncentrace CO₂ vystupující z adsorbéru. Data byla zaznamenávána elektronicky a na monitoru byl pouze kontrolován průběh. Po určité době začala původně nulová koncentrace růst, došlo k průrazu CO₂. Jakmile dosáhla koncentrace setrvalého trendu a dále po určitý čas (cca minuty) dále nestoupala, bylo měření ukončeno. Elektronická data uložena, poznamenán čas a průtok směsi z láhve byl zastaven. Poté byla aparatura opět desorbována, stejným postupem jako na začátku.

Na začátku experimentu a pak při dosažení setrvalého stavu byla z digitálního teploměru odečtena teplota.

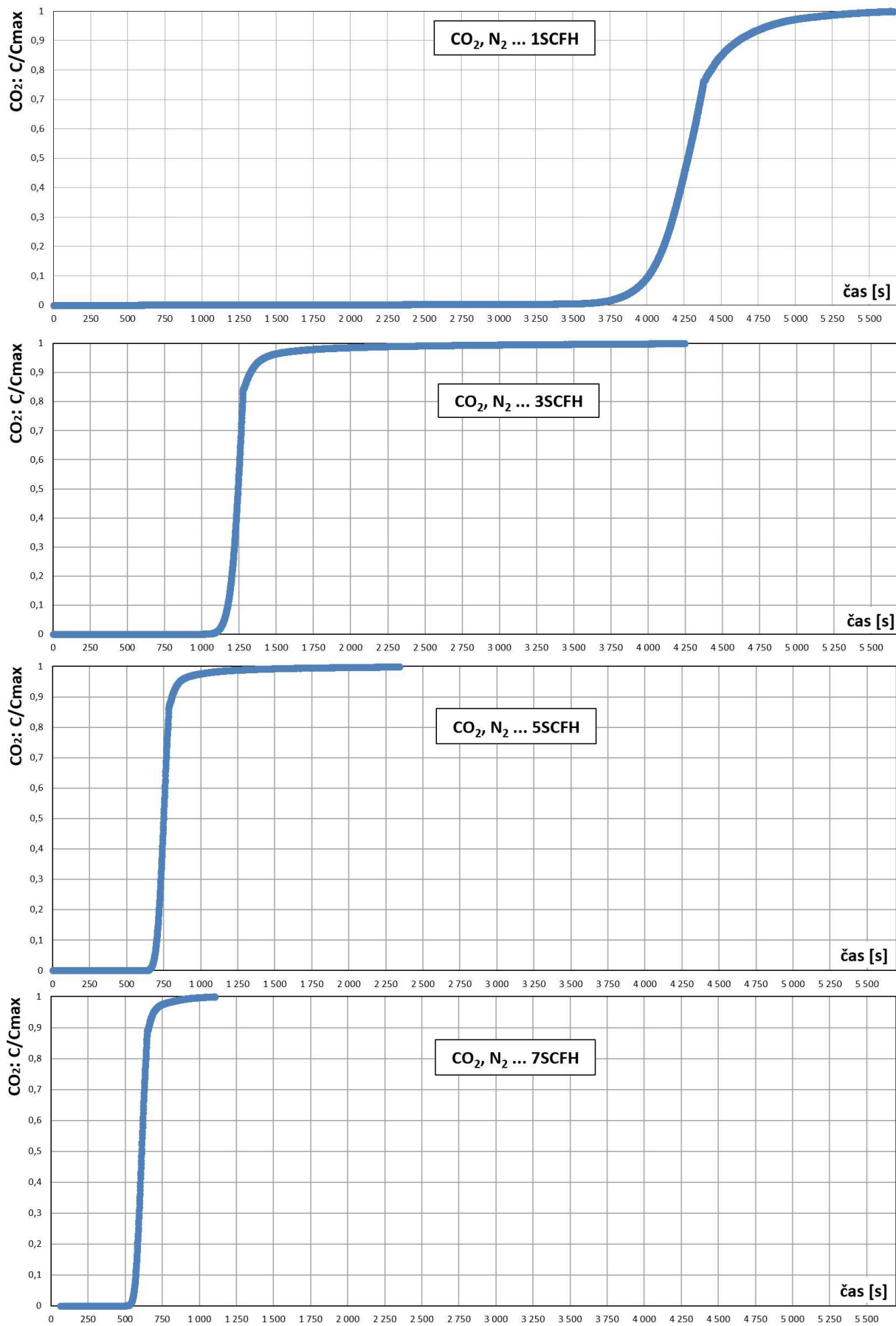
Parametry měření a počet opakování

Měření bylo provedeno celkem čtyřikrát, vždy po jednom experimentu s různě velkým průtokem. V tab. 19 jsou shrnuty parametry průtoku směsi. Jak bylo popsáno v kapitole 5.1.1 vzhledem k povaze měření průtoku bylo nezbytné provést několik výpočtů. Všechny jsou přehledně v příloze 3.

5.5.3 Naměřená data

Tab. 19 Parametry měření se směsí CO₂ a N₂

Parametry měření	Jednotka	Měření č.			
		4	3	1	2
Tlak na výstupu z láhve	bar	1	1	1	1
Průtok na rotametru	SCFH	1	3	5	7
Rozsah rotametru	SCFH	0 ÷ 1	0 ÷ 10	0 ÷ 10	0 ÷ 10
Objemový průtok směsi	cm ³ /s	5,75	17,26	28,76	40,27
Hmotnostní průtok směsi	g/s	0,009	0,028	0,047	0,065
Hmotnostní průtok CO ₂	g/s	0,007	0,022	0,037	0,051
Hmotnostní průtok N ₂	g/s	0,002	0,006	0,010	0,014
Mimovrstvová rychlost průtoku adsorbérem	mm/s	0,6	1,9	3,2	4,5



Obr. 41 Průrazové křivky CO₂, seřazeně vzestupně podle průtoku

Data zapsaná v sešitu MS Excel jsou k nahlédnutí v příloze 3. Protože záznam běžel kontinuuálně, bylo třeba jako první stanovit bod (čas), ve kterém započal experiment. Vzhledem k uspořádání aparatury, kdy je mezi láhví a analyzátozem určitý objem, dostaneme aktuální koncentrace, až po odečtení (posunutí dat) vzhledem k době průchodu směsi aparaturou. Výpočet je v listu „Adsorbér“ přílohy 3.

Dále je třeba koncentraci zapsanou analyzátozem vztáhnout ke koncentraci v bodě saturace, kdy bylo přeroušeno další měření. Ukázalo se, že zapsaná koncentrace ani v jednom měření nedosáhne relativní koncentrace CO₂ v láhvi. Odchyłka je velice malá, pod 2 %, což je limit přesnosti analyzátozu. Pouze v případě nejmenšího průtoku je o něco vyšší, což může být opět způsobeno přesností analyzátozu, podle technické specifikace na stránkách [69], klesá o něco přesnost pro velmi malé průtoky.

Ostatní výpočty, jako množství směsi či jednotlivých složek, adsorbované množství aj. jsou k nahlédnutí v příloze 3 a zde uvádíme pouze významné výsledky v tab. 20.

Získané průrazové křivky pro CO₂ v osách čas a relativní koncentrace jsou uvedeny vzestupně podle průtoku směsi na obr. 41. Můžeme konstatovat, že všechny mají očekávaný průběh. Křivky pro 3 a 5 SCFH jsou tvarem velmi podobné, u křivky pro nejvyšší průtok sledujeme progresivnější změny koncentrace. Křivka pro 1 SCFH má nepatrně hladší průběh a tedy širší rozmezí mezi bodem průrazu a saturace, ovšem toto měření bylo prováděno jako poslední (měření číslo 4) a ke konci o něco poklesl tlak na výstupu z láhve, tj. začal docházet plyn. Může tak být částečně zkrácené.

5.5.4 Vyhodnocení měření

Důležitý parametr zjištěný z průrazových křivek představuje čas průrazu adsorbátu. Pro stanovení bodu průrazu bylo použito kritérium uvedené v kapitole 3.4 o průrazových křivkách. Tedy, že bod průrazu přiřadíme k okamžiku, kdy bezrozměrná koncentrace c

Tab. 20 Souhrn výsledků z měření průrazových křivek pro CO₂

Výsledky měření	Jednotka	Měření č.			
		4	3	1	2
Průtok vzduchu	SCFH	1	3	5	7
Teplota na začátku	°C	24,3	23,9	24,5	24,6
Teplota na konci	°C	26,4	26,9	27,7	27,6
Rozdíl teplot	°C	2,1	3	3,2	3
Koncentrace CO ₂ na konci	% obj.	66,90	69,05	69,20	69,20
Odchyłka od koncentrace v láhvi	%	4,5	1,4	1,2	1,2
Čas průrazu ($c/c_{\max}=0,05$)	s	3 907	1 150	749	560
Délka měření	s	5 662	4 246	2 342	1 161
Množství směsi do bodu průrazu	cm ³	22 475	19 846	21 543	22 549
	g	36,52	32,24	35,00	36,64
Množství směsi celkem	cm ³	32 570	73 274	67 361	46 750
	g	52,92	119,05	109,45	75,96
Množství CO ₂ do bodu průrazu	g	28,70	25,34	27,51	28,80
Množství CO ₂ celkem	g	41,59	93,58	86,02	59,70
Adsorbováno CO ₂ do bodu průrazu	g	28,58	25,28	26,92	20,51
Adsorbováno CO ₂ celkem	g	31,49	27,95	28,05	22,61

dosáhne hodnoty 0,05. Odečtené časy jsou uvedené v tabulce souhrnu výsledků z měření průřazových křivek (tab. 20).

Zaznamenali jsme také zvýšení teploty v adsorbéru, což potvrzuje popis adsorpce jako exotermického děje, uvedený v úvodu kapitoly 3. Dosažené teploty jsou k nahlédnutí ve výše zmíněné tabulce. Nebudeme se dále zabývat problematikou tepelného zabarvení adsorpčního děje. Pro přesné měření by musela být aparatura z hlediska určení teploty daleko složitější.

Z průřazových křivek bylo zjištěno množství adsorbátu (CO_2), které se zachytilo ve vrstvě AU. Množství bylo spočteno pomocí upraveného vzorce (25). Významné je nyní konfrontovat výsledky s predikcí adsorpční kapacity AU, spočtené z izotermie BET v kapitole 3.3.3, kde je v tab. 8 uvedeno, že za tlaku 1 bar je očekávaná kapacita AU 0,077 [-]. Tedy náplň adsorbéru o hmotnosti 1 298 g by měla být schopná za teploty $20\text{ }^\circ\text{C}$, tlaku 1 bar, koncentraci adsorbátu 100 % a statickém měření s dostatečnou dobou setrvání na těchto podmínkách adsorbovat m_{CO_2} [g]:

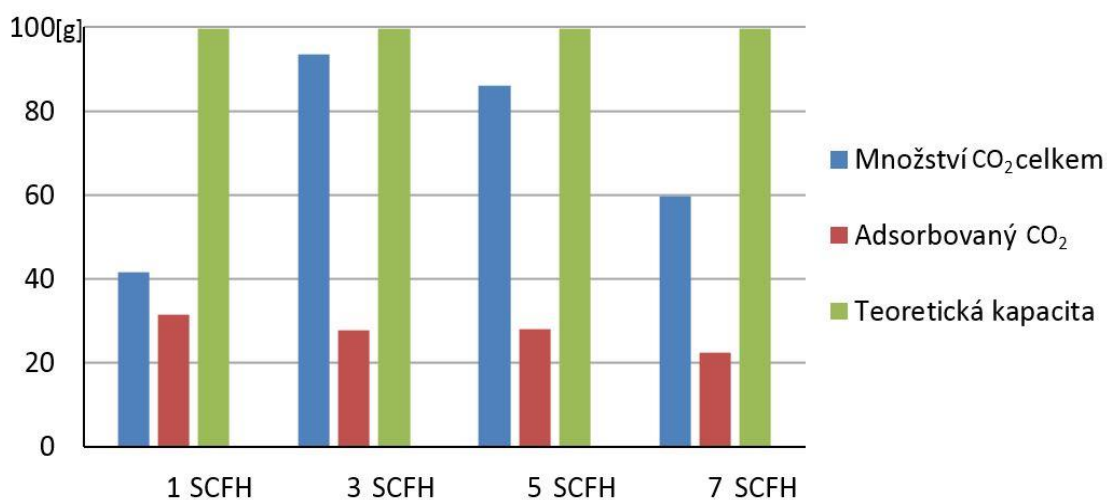
$$m_{\text{CO}_2} = 0,077 \cdot 1\,298 = 99,95\text{ g}$$

Jak bylo uvedeno ideální podmínky se od experimentálních poněkud liší. Adsorpční kapacita s rostoucí teplotou klesá. Na aparatuře byla zaznamenána v jedné chvíli teplota téměř $28\text{ }^\circ\text{C}$. Tlak v adsorbéru při měření musíme zhodnotit jako tlak atmosférický. V aparatuře chybí na výstupu z adsorbéru redukční ventil a tak došlo k lineárnímu vyrovnání tlaku s okolím. Pro odečet z izotermie tak platí tlak 1 bar (bere se jako absolutní tlak). Koncentrace 70 % obj. CO_2 , znamená že zbylý dusík se v určité malé míře bude též adsorbovat na AU. O této problematice blíže pojednává množství odborných článků, zmiřme např. [70].

Zásadní podíl však bude mít, mimo zmíněné minoritní nepříznivé okolnosti, dynamika našeho experimentu. Adsorbát měl značně omezený čas na proniknutí k neobsazenému povrchu AU, kde by dosáhl energetického stavu, umožňujícího adsorpci.

Při dynamických procesech (neideální proudění) v chemicko-technologických zařízeních se projevují různé vlivy snižující intezitu adsorpce. Souvisí buď s difuzními faktory nebo s prouděním, jako např. axiální disperze [7].

Souhrnem tak dostaneme několik faktorů, proč dosáhlo čelo ZTL konce vrstvy AU dřív než došlo k adsorpci predikovaného množství adsorbátu. Poměr množství CO_2 , které prošlo celkově během experimentu adsorbérem (modře) a množství CO_2 zachyceného na AU (červeně) vidíme na obr. 42. Zelený sloupec pak představuje teoretickou adsorpční kapacitu AU.



Obr. 42 Vizualizace výsledků získaných z průřazových křivek

Z výsledků je vidět, že množství adsorbovaného CO₂ mírně klesalo se stoupající rychlostí průtoku, zkracuje se totiž doba po kterou se adsorbát zdrží v loži. Účinnost, pokud ji posoudíme jako poměr skutečně zachyceného množství CO₂ vůči teoretické kapacitě, představuje 31,5 % pro měření s průtokem 1 SCFH, 28 % pro oba střední průtoky a 23 % pro nejvyšší průtok 7 SCFH.

5.6 Měření adsorpce směsi CH₄ a N₂

Měření se směsí CH₄ a N₂ v poměru 85,02 % CH₄ doplněnou do zbytku objemu dusíkem, bylo prováděno do značné míry obdobně jako předchozí měření s CO₂

5.6.1 Postup měření

Uspořádání aparatury, postup desorpce i měření byl obdobný jako v kapitole 5.5, s jedinou odlišností. A sice směs plynu byla ve všech případech, tj. při kalibraci proudu z láhve před přivedením do adsorbéru, za analyzátozem a na výstupu z vývěvy plněna do kompostovacího vaku, u kterého jsme se ujistili o těsnosti. Vzhledem k anulování možnosti vytvoření výbušné směsi.

5.6.2 Parametry měření a počet opakování

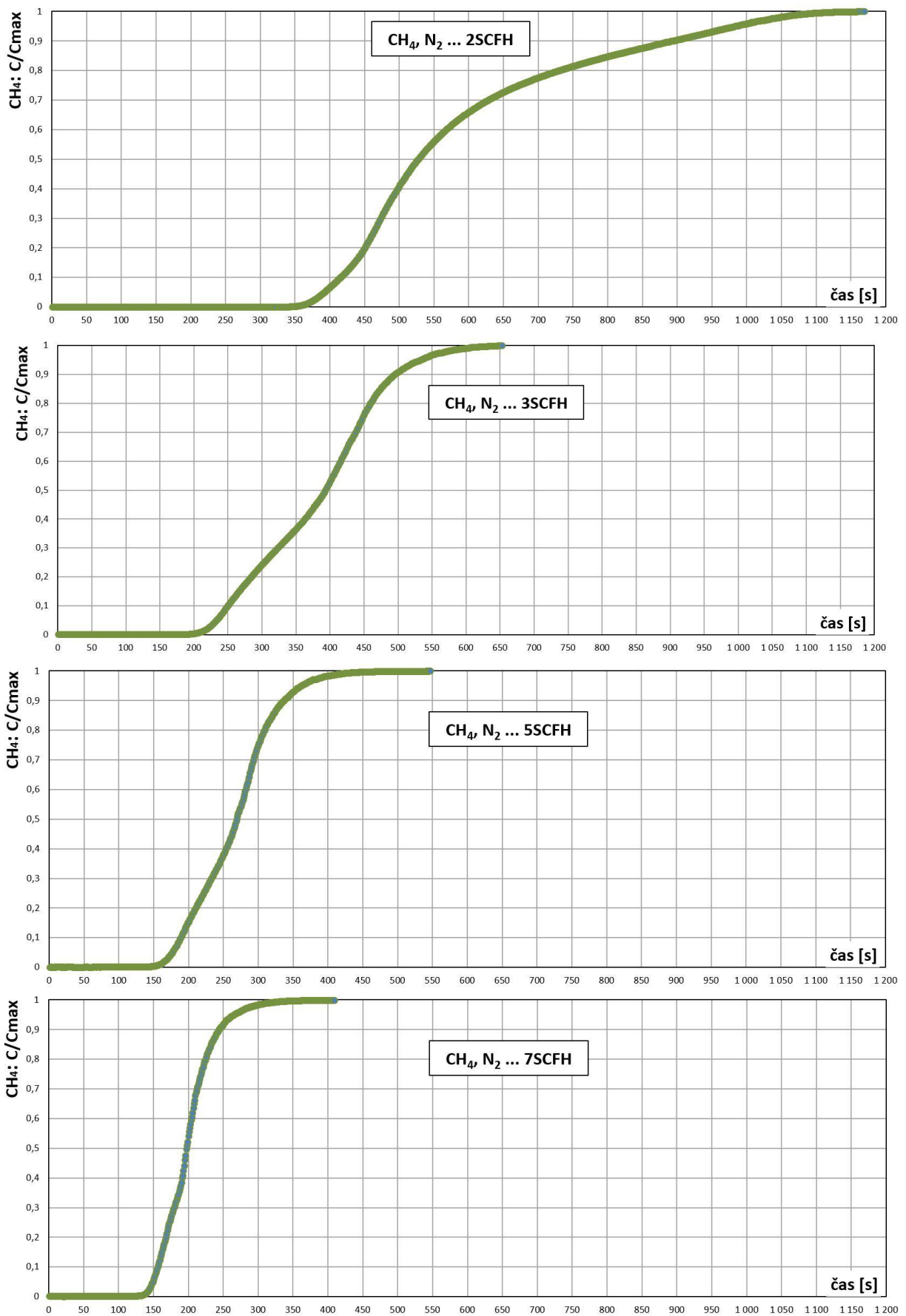
Snahou, při výběru parametrů měření, bylo docílit alespoň pro jeden průtok směsi plynů stejné rychlosti jako v případě měření průřezových křivek CO₂. Nutnost přepočtu průtoku rotametrem, pro konkrétní složení tekutiny vyvstala i v tomto případě.

Specifická hustota této směsi je díky metanu daleko nižší, než u vzduchu, natož u směsi s CO₂. Hodnoty byly určeny pomocí rovnic (2) a (31). Konkrétně jsou to výsledky $SG_{CO_2/N_2}=1,354 [-]$ a $SG_{CH_4/N_2}=0,616 [-]$.

Je tedy nasnadě, že pro porovnání všech průtoků z měření se směsí CO₂, by bylo nutné jít s průtokem tentokrát do výrazně malých hodnot. To však není žádoucí z hlediska použitého vybavení, velikosti adsorbéru, analyzátoru aj. Proto volíme nejmenší průtok 2 SCFH, který koresponduje s průtokem 5 SCFH pro předchozí směs s CO₂. Zbylé průtoky volíme podobně viz tab. 21.

Tab. 21 Parametry měření se směsí CH₄ a N₂

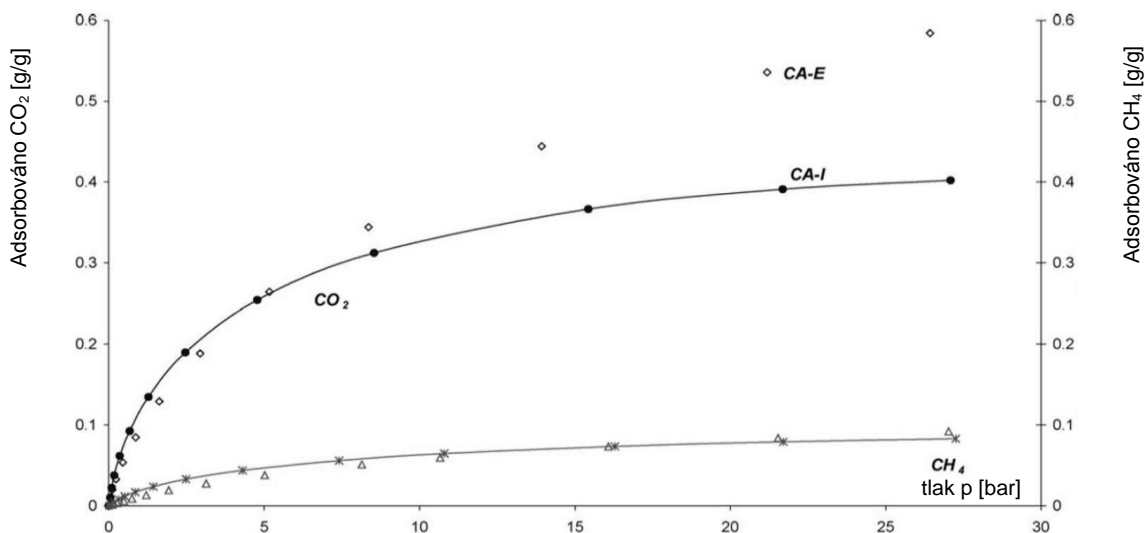
Parametry měření	Jednotka	Měření č.			
		4	1	2	3
Tlak	bar	1	1	1	1
Průtok na rotametru	SCFH	2	3	5	7
Objemový průtok směsi	cm ³ /s	25,30	37,95	63,24	88,54
Hmotnostní průtok směsi	g/s	0,019	0,028	0,047	0,065
Hmotnostní průtok CO ₂	g/s	0,014	0,021	0,036	0,050
Hmotnostní průtok N ₂	g/s	0,004	0,007	0,011	0,015
Rychlost průtoku adsorbérem	mm/s	2,8	4,2	7,1	9,9



Obr. 43 Průrazové křivky CH_4 , seřazeně vzestupně podle průtoku

5.6.3 Naměřená data

Očekáváme, že z naměřených dat, sestavíme průrazové křivky, z nichž bude patrné, že adsorpční kapacita AU pro zachyt CH_4 je daleko menší, než pro CO_2 . Že dojde rychleji k průrazu a zachycené množství CH_4 bude malé. Vycházíme z adsorpčních izoterm na obr. 44. Zajímat nás bude též vliv rychlosti na množství adsorbované látky.



Obr. 44 Adsorpční izotermy pro CO_2 a CH_4 na AU typ CA-E a CA-I. Upraveno z [71]

5.6.4 Vyhodnocení měření

Tab. 22 Souhrn výsledků z měření průrazových křivek pro CH_4

Výsledky měření	Jednotka	Měření č.			
		4	1	2	3
Průtok vzduchu	SCFH	2	3	5	7
Teplota na začátku	°C	24,6	23,5	23,6	23,5
Teplota na konci	°C	25,2	24,7	24,6	24,7
Rozdíl teplot	°C	0,6	1,2	1	1,2
Koncentrace CH_4 na konci	% obj.	78,00	79,26	80,25	82,60
Odchylka od koncentrace v láhvi	%	8,3	6,8	5,6	2,8
Čas průrazu ($c/c_{\max}=0,05$)	s	393	203	177	149
Množství směsi do bodu průrazu	s	1 173	792	548	410
	cm^3	9 942	7 703	11 194	13 192
Množství směsi celkem	g	7,35	5,69	8,27	9,75
	cm^3	29 673	30 053	34 657	36 301
Množství CH_4 do bodu průrazu	g	21,93	16,98	25,61	26,82
	g	5,62	4,35	6,33	7,45
Množství CH_4 celkem	g	16,77	16,98	19,58	20,51
Adsorbováno CH_4 do bodu průrazu	g	5,59	4,33	6,26	7,38
Adsorbováno CH_4 celkem	g	8,41	8,15	9,45	9,93

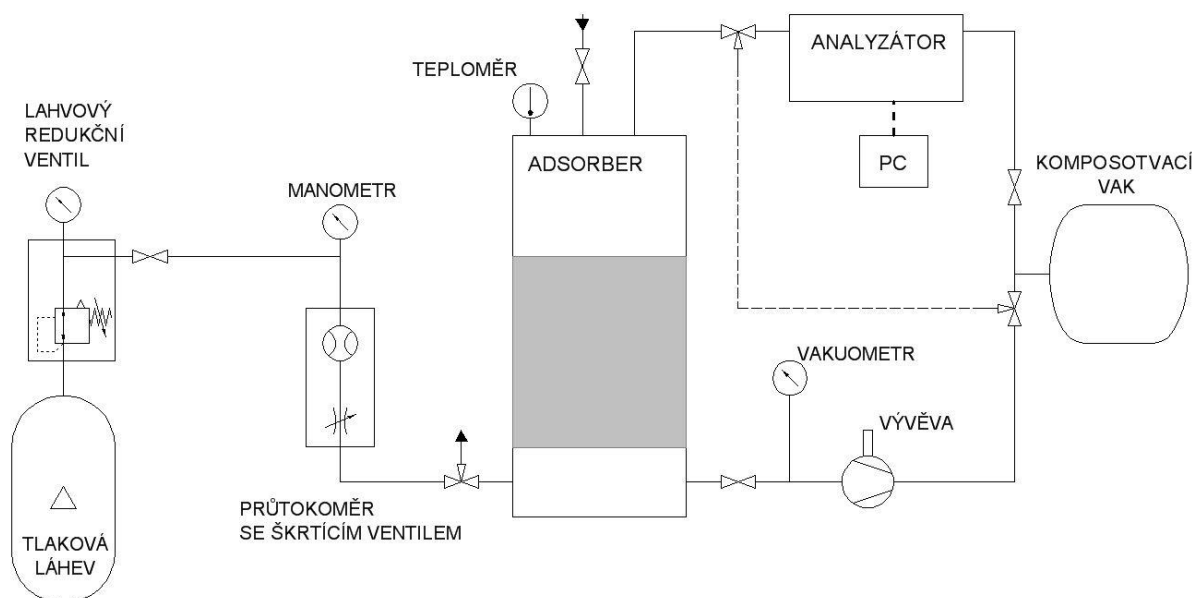
Z vykreslených průřezových křivek na obr. 43 vidíme, že čas do bodu průrazu je oproti adsorpci CO₂ daleko kratší. U srovnatelných měření, tj. CO₂ pro průtok 5 SCFH a CH₄ průtok 2 SCFH je doba průrazu metanu asi poloviční.

Množství látky zachycené na AU je vyčíslené v tab. 22. Predikci adsorpční kapacity nemáme k dispozici, ale můžeme porovnat alespoň celkové množství metanu a podíl, který byl adsorbován na AU. Tentokrát nevidíme žádnou výraznou závislost na rychlosti průtoku. Množství metanu adsorbované na AU je dost podobné ve všech čtyřech měření. Nutno připomenout, že šlo o směs s vysokým obsahem metanu.

Zvýšení teploty bylo v tomto měření také podstatně menší, potvrzuje to skutečnost, že adsorpční teplo metanu je menší, než oxidu uhličitého (viz tab. 10 a článek [77], respektive [74], který uvádí $\Delta H = -31,164 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pro CO₂ a $\Delta H = -20,856 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pro CH₄).

5.7 Simulace metody PSA

Pro simulaci metody PSA jsme pokusnou aparaturu upravili do podoby na schématu z obr. 45. Na rozdíl od předchozích pokusů, zde ještě přibyla větev spojující výstup z vývěvy s analyzátozem. Všechna směs byla kvůli metanu opět vypouštěna do



Obr. 45 Schéma aparatury pro simulaci PSA

kompostovacího vaku.

Jako náhradu skutečného BP jsme použili směs v poměru 65,01 % obj. CH₄, doplněnou CO₂. Analyzátor může zaznamenávat koncentraci CH₄ a CO₂ současně. Při předchozích pokusech byla konečná koncentrace sledovaného plynu velmi podobná té deklarované na tlakové láhvi. Při prvním pokusu s touto směsí, však analyzátor vypisoval zjevně špatné koncentrace. Bylo nutné jej znovu kalibrovat s použitím této směsi. Znovu, už se problémy s kalibrací neprojevíly.

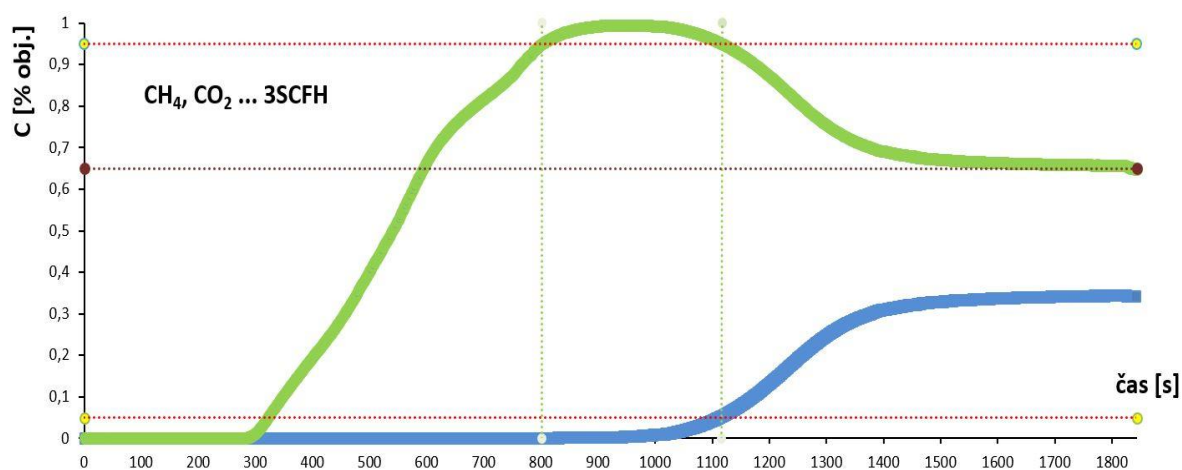
Pro měření se směsí CH₄ a CO₂ byl nastaven průtok 3 SCFH. Odpovídá totiž kvůli $SG_{\text{CH}_4/\text{CO}_2}=0,892 [-]$ objemovým průtokem (rychlostí) nejlépe ostatním měřením. Což umožňuje porovnat adsorpční schopnosti AU pro různé látky za podobných podmínek. Viz kapitola 5.6.2.

5.7.1 Měření průrazových křivek

Jako první experiment bylo provedeno měření doby průrazu. Tentokrát můžeme porovnat obě látky současně. Adsorbér byl regenerován obdobně jako v ostatních případech. Nedrželi jsme však podtlak v adsorbéru, až do přivedení směsi. Adsorbér byl během přípravy směsi vystaven volně atmosféře. Směs plynu nastavena na průtok 3 SCFH a tlak 1 bar. Dovolili jsme si při nastavování parametrů tuto malou část uniklého plynu vypustit volně do prostoru.

Z výsledků předchozích pokusů můžeme očekávat, že se po přívodu směsi začnou ihned obě složky adsorbovat na AU. Po době kratší než cca 350 s musí dojít k průrazu metanu. Vycházíme z měření při 2 SCFH směsi CH₄/N₂. Koncentrace metanu ve směsi je v tomto případě nižší, proto musí být čas průrazu kratší.

Následně, jak doufáme, bude procházet z aparatury ven pouze čistý metan. Průraz CO₂ by byl z technického hlediska vhodný co nejpozději. Z průrazové křivky měřené pro CO₂ a průtok 5 SCFH, se však dá očekávat v nejlepším případě čas okolo 1 300 s. Delší, než při zmiňovaném měření, z důvodu téměř poloviční koncentrace CO₂ ve směsi



Obr. 46 Průrazové křivky CH₄ (zeleně) a CO₂ (modře)

nahrazující BP.

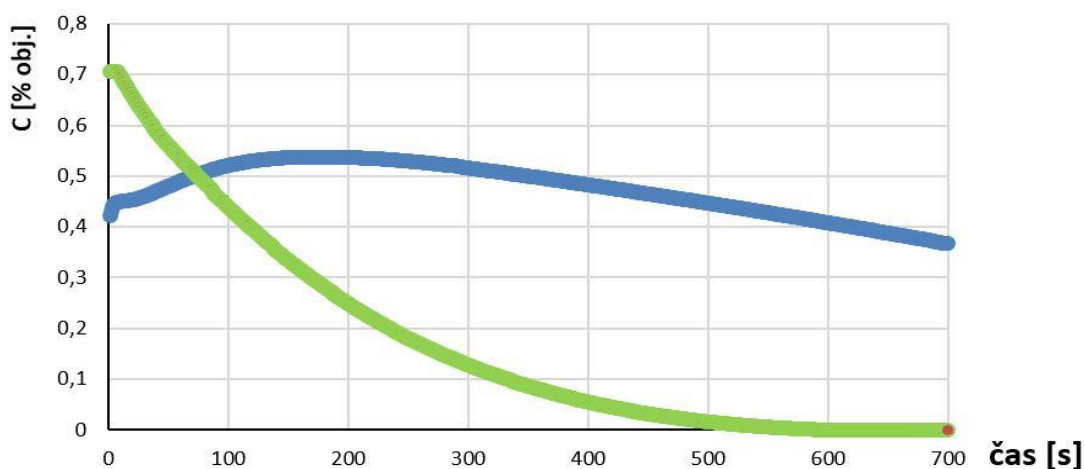
Po zpracování naměřených dat (viz příloha 3, list s příslušným měřením) byly vykresleny současně průrazové křivky (obr. 46) do os času a koncentrace. Koncentrace je uvedena v % obj. To znamená, že ačkoli je ve vstupní směsi 65 % obj metanu, na diagramu vidíme, že zelené body vyznačující koncentraci metanu se dostávají na části intervalu času přes linku na úrovni 65 %. To znamená, že nám z aparatury vystupuje tzv. biometan, tedy BP s vyšší koncentrací metanu, než byla původní. Respektive jde o použitou směs, jak bylo zmíněno. Pro zušlechťení na přibližnou kvalitu ZP, zvolíme kritérium 0,95. Pak můžeme konstatovat, že průraz metanu nastal po 321 s a po dobu 316 s vystupoval v koncentraci lepší jak 95 % obj. V diagramu je to vyznačeno svislými zelenými čarami.

Průraz CO₂ nastává po 1 116 s, kdy srazí kvalitu metanu pod 95 %. Po nasycení adsorbentu prochází směs už prakticky volně, jak je vidět zhruba od času 1 400 s, kdy se průběh koncentrace srovnává na parametry plynu z láhve.

Poznamenejme, že v odborných člancích, např. [72], [73], aj. bývá koncentrace vztažena k maximální relativní koncentraci v použité směsi (tj. k 65 %). a v bodě kde průběh koncentrace kulminuje, tak dosahuje hodnot vyšších, než jedna.

Desorpce

Při tomto měření byla provedena analýza desorbovaného plynu. Využita tak byla větev která vede z vývěvy do analyzátoru a teprve poté do kompostovacího vaku. Na obr. 45 je tato trasa vyznačena čárkovaně.



Obr. 47 Průběh koncentrace CH₄ (zeleně) a CO₂ (modře) během desorpce AU

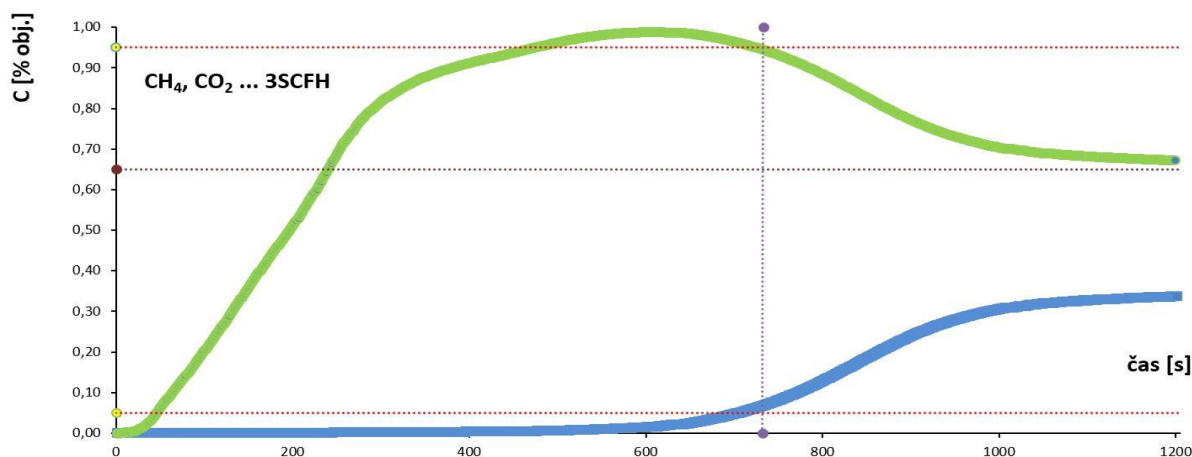
Koncentrace obou látek jsou vyneseny na obr. 47. Desorpce probíhala přibližně 12 min a bylo dosaženo podtlaku 0,88 bar. Průtok, při takto měnící se koncentraci nemá smysl měřit rotametrem. Zaznamenáván byl průběžně vyvozený podtlak. Rozdíl, oproti průřezové křivce, je v tomto diagramu ve zmenšujícím se průtoku. Diagram by tedy měl sloužit spíše pro hrubou představu o průběhu desorpčního děje a chování obou složek během něj. Potvrdil, však přítomnost CH₄ v adsorbovaném podílu i když jen v malém množství.

5.7.2 Experimentální simulace PSA

Při sestavení experimentu jsme využili všechny předchozí dílčí výsledky a informace. Jednotlivé kroky byly detailně popsány v předchozích kapitolách. Postup byl v těchto krocích:

Odtlakování a desorpce

Na začátku cyklu byla jako první operace provedena regenerace AU. Tlak v adsorbéru byl snížen na 0,12 bar a regenerace probíhala za stálého odtahu unikajících plynů skrz vývěvu po dobu 700 s.



Obr. 48 Průřezové křivky CH₄ (zeleně) a CO₂ (modře). Měření bez přístupu vzduchu

Tlakování

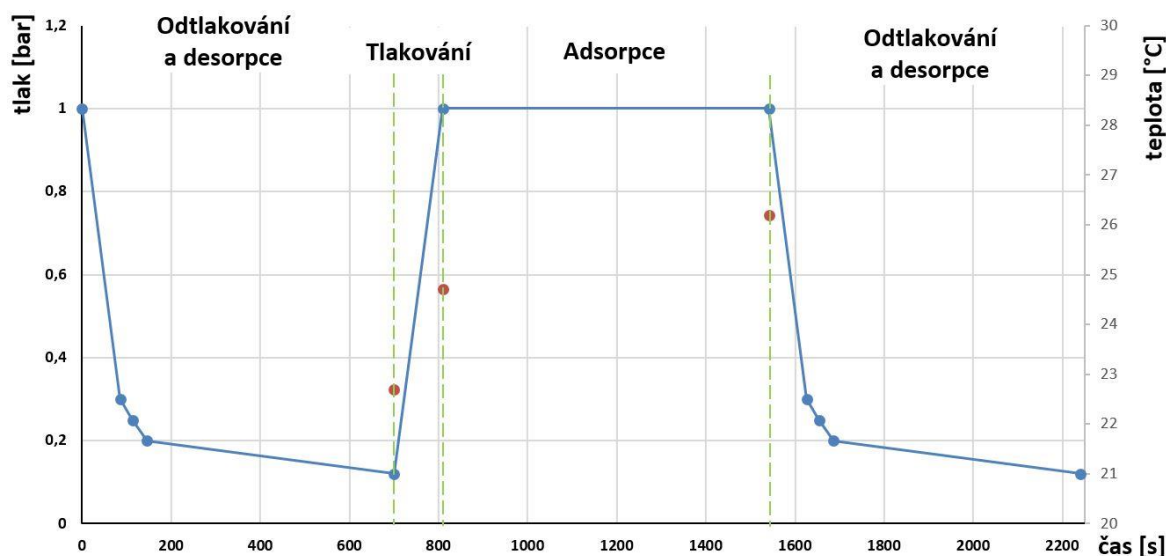
Druhý krok je tlakování. Po desorpci byl adsorbér uzavřen, tak aby do něj nepronikl vzduch z okolí a po dobu 109 s natlakován z láhve, při zachování průtoku 3 SCFH, se směsí CH₄/CO₂ na tlak 1 bar (výpočet doby tlakování v příloze 3).

Adsorpce

Následně byl otevřen kohout na hlavě adsorbéru a trasa do analyzátoru se uvolnila. Po dobu 732 s pak proudila do adsorbéru další směs při průtoku 3 SCFH. Poté byl přívod odstaven a adsorbér úplně uzavřen. Celý cyklus je tak uzavřen. V laboratorních podmínkách jsme ještě pokračovali s desorpcí, v praxi by proces PSA kontinuálně pokračoval se stejnou periodou.

Čas 732 s byl určen z průrazové křivky metanu, s využitím kritéria 0,95, z opakovaného měření, kdy bylo zabráněno průniku vzduchu do adsorbéru. Diagram je na obr. 48. Rozdíl, vůči měření průrazových křivek, v kapitole 5.7.1, kdy do aparatury vzduch pronikl (obr. 46) je v tom, že nyní sledujeme skutečný průběh, který je možné provozovat metodou PSA. Předchozí průrazové křivky byly zkresleny přítomností vzduchu.

Celý cyklus je vyneseno v diagramu na obr. 49. Ve vedlejší svislé ose je připojeno měřítko teploty od 20°C a červené body v grafu jsou právě hodnoty teploty naměřené v adsorbéru.



Obr. 49 Průběh tlaku a teploty během trvání experimentu PSA

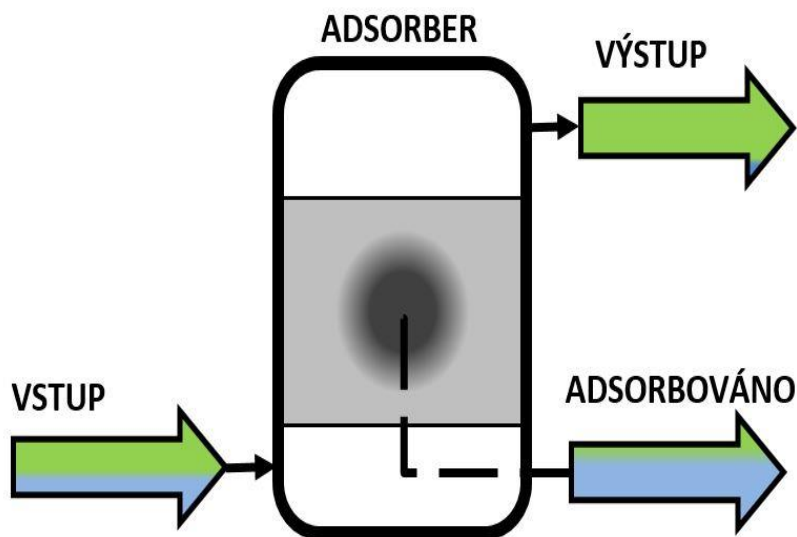
5.7.3 Vyhodnocení simulace PSA

Pro vyhodnocení byla použita přehledná bilance z obr. 50. Bilance byla provedena pro jeden kompletní cyklus PSA. Tak jak byl výše popsán, pouze s tím rozdílem, že začneme od tlakování a skončíme desorpcí. Každá bilance vyhodnocuje rovnováhu vstupů a výstupů. V našem případě jsou veškeré vstupy v levé části obrázku a výstupy na pravé straně. To znamená, že budeme porovnávat množství látky, které jsme za celou dobu cyklu do adsorbéru napustili, s množstvím označeném *výstup* a *adsorbováno*. *Výstup* představuje zušlechťený biometan, tedy produkt. Položka *adsorbováno* je podíl, který se zachytil na AU a z adsorbéru odešel až při následné desorpci.

Množství směsi na vstupu je dáno součtem množství látky potřebné k natlakování aparatury z 0,12 bar na 1 bar a množství látky, která do adsorbéru vstupovala po dobu adsorpce (viz obr. 49). Tím je tedy dána první část bilance.

Díky údajům z analyzátoru, můžeme vyčíslit jaké množství látky a jakého složení, odešlo z adsorbéru, po čas cyklu adsorpce jako produkt. Výpis všech podstatných výsledků zahrnuje tab. 23. Připomeňme k výsledkům ještě výšku lože adsorbentu $h_{pp} = 0,3$ m. Uvedená rychlost je mimovrstvová. A doba setrvání směsi v loži je 102 s.

Produkt tedy představuje $8,3 \text{ dm}^3$ biometanu v čistotě 99 % obj. Účinnost procesu stanovíme, jako podíl vstupního objemu směsi, ku objemu produktu. Efektivita separace metodou PSA, za těchto provozních parametrů dosahuje 62 %. Odvod metanu v adsorbátu potom představuje zbylý podíl, tj. 38 %.



Obr. 50 Bilance provedené simulace PSA

Pokud bychom prodloužili čas samotné adsorpce ze 732 s na 1 000 s, dosáhneme sice o něco horší čistoty produktu, cca 95 % obj. metanu, alelepší se účinnost. Efektivita separace vzroste na 67 % a podíl metanu v adsorbátu klesne o 5 %. Rovněž tyto parametry jsou vyneseny v tab. 23.

Další změny parametrů, jednotlivých kroků, mohou účinnost celého cyklu ještě zvýšit. Hledání nejlepší konfigurace, už je mimo rámec této práce. Je to úkol optimalizace, pro který zde byly definovány faktory a postupy, jenž jsou pro metodu separace plynů v jednotkách PSA důležité. Možnosti optimalizace úzce souvisí i s automatizací celé jednotky.

V praxi je samozřejmě i proud plynů z desorpce, s částí metanu, znovu recyklován a zde se otevírá ještě větší prostor pro nalezení co možná nejefektivnějšího propojení jednotlivých adsorbérů střídání kroků tlakování, adsorpce, odtlakování a regenerace. Problematikou se zabývá řada článků a publikací, zmiňme např. [74], [75], [26].

Tab. 23 Výsledky bilance a důležitých parametrů, pro simulaci PSA

Teplota	22,7	°C	Rychlost	2,926	mm/s
Tlak	1	bar	Délka cyklu	1 541	s
Průtok	0,088	m _N ³ /hod	Množství AU	1 298	g
Látka	Veličina	Jednotka	Vstup	Výstup	Adsorbováno
Směs	Objem	cm _N ³ /s	20 455	8 304	12 150
	Hmotnost	g/s	23,57	6,03	17,54
CH ₄	Objem	cm _N ³ /s	13 295	8 231	5 064
	Hmotnost	g/s	15,32	5,89	9,43
	Koncentrace	% obj	65	99,12	41,68
CO ₂	Objem	cm _N ³ /s	7 159	73	7 086
	Hmotnost	g/s	8,25	0,14	8,11
	Koncentrace	% obj	35	0,88	58,32

Teplota	22,7	°C	Rychlost	2,926	mm/s
Tlak	1	bar	Délka cyklu	1841	s
Průtok	0,088	m _N ³ /hod	Množství AU	1298	g
Látka	Veličina	Jednotka	Vstup	Výstup	Adsorbováno
Směs	Objem	cm _N ³ /s	26 976	12 213	14 763
	Hmotnost	g/s	31,09	9,40	21,69
CH ₄	Objem	cm _N ³ /s	17 534	11 687	5 847
	Hmotnost	g/s	20,21	8,36	11,84
	Koncentrace	% obj	65	95,70	39,61
CO ₂	Objem	cm _N ³ /s	9 441	525	8 916
	Hmotnost	g/s	10,88	1,03	9,85
	Koncentrace	% obj	35	4,30	60,39

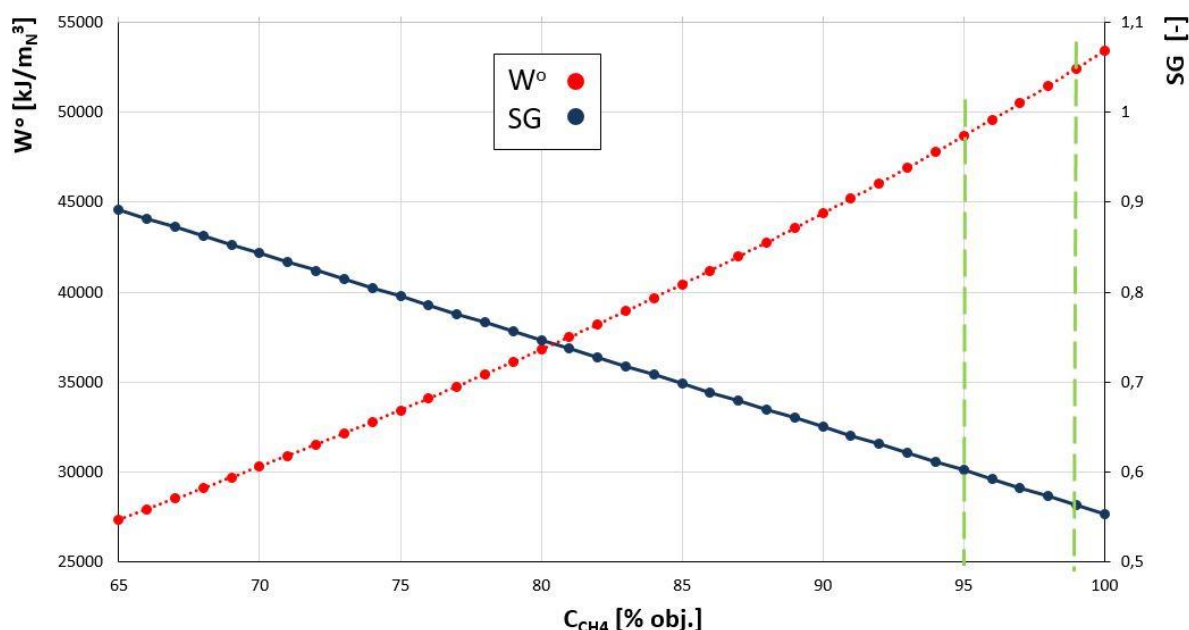
6 METODA PSA V PRAXI

Dosavadní práce směřuje k poslednímu cíli požadovaném v zadání a to k posouzení metody PSA, o stanovených parametrech, na praktické situaci.

Údaje, získané z ÚČOV Ostrava, použijeme jako měřítko, na kterém zhodnotíme efektivitu zušlechťování bioplynu metodou PSA. Zaměříme se při tom hlavně na provozní náklady. Pro posouzení investice a návratnosti nemáme dostatek podkladů a není to cílem práce.

Můžeme však posoudit energetický přínos zušlechťování BP. Teoretické pozadí bylo uvedeno v úvodní kapitole věnované BP. Na obr. 51 je vykreslena závislost Wobbeho čísla W^o a relativní hustoty plynu SG na obsahu metanu ve směsi s CO_2 , odpovídající předčištěnému BP.

Svislé zelené přímkové představují koncentrace 95 a 99 % obj. metanu. Posoudíme jaký je přínos při zušlechťování BP na tuto kvalitu.



Obr. 51 Závislost Wobbeho čísla a relativní hustoty na obsahu CH_4 ve směsi s CO_2

6.1 Situace na ÚČOV Ostrava

Jak bylo uvedeno v tab. 1, složení tamního BP se pohybuje okolo 63 % obj. metanu a 35 % obj. oxidu uhličitého a zbytek tvoří ostatní nežádoucí příměsi. Dále budeme předpokládat teoretický stav, kdy dojde před vstupem BP do jednotky PSA k úplnému odstranění všech znečišťujících látek mimo CO_2 .

Měsíční produkce podle údajů získaných přímo z ÚČOV Ostrava činí průměrně 293 000 m_N^3 za měsíc (uvažujeme měsíc jako 30 dní). Tedy ročně to představuje 3 516 000 m_N^3 bioplynu. Po předčištění tedy dostaneme 3 439 351 m_N^3 bioplynu o složení 64,5 % obj. metanu a zbytku CO_2 .

Stanovme, pro potřeby dalšího zhodnocení, počet provozních hodin jako 8 250 hod. Dodejme k tomu, že počet provozních hodin je stanoven s uvážením času na nejnужnější údržbu a neplánované odstávky (3 týdny ročně). Článek [78] uvádí provozní čas kogeneračních jednotek daleko vyšší. Zdůvodňuje to vysokým nasazením obsluhy a flexibilitou servisních firem. V případě servisu PSA jednotek je konzervativnější očekávat

horší práci servisu z důvodu malého podílu na trhu a chybějících konkrétních údajů ze skutečného provozu.

Na pracovní hodinu, tak připadá 426,2 m³ bioplynu. Podle statistik z [49], je to průměrná velikost provozu a stanice s tímto objemem produkce často používají právě metodu PSA.

6.2 Návrh jednotky

Získané provozní parametry procesu PSA viz tab. 23, nyní vztáhneme na podmínky, které jsou na ÚČOV Ostrava. Budeme uvažovat provedení jednotky PSA, se dvěma adsorbéry. Snahou při návrhu jejich geometrie a množství náplně bude zachovat mimovrstvovou rychlost stejnou jako v případě simulace PSA v laboratoři. Tlak při adsorpci budeme uvažovat 6 bar. Tento údaj je v literatuře [50] udáván, jako běžná hodnota při zušlechťování bioplynu metodou PSA.

6.2.1 Parametry zařízení

Pokud má být zachována rychlost toku, musíme se při návrhu geometrie odrazit od plochy průřezu navrhovaného adsorbéru. Stanovíme ji z mimovrstvové rychlosti pomocí rovnice kontinuity pro požadovaný průtok při tlaku 6 bar. Při započítání pouze poloviny průtoku (2 adsorbéry) Zjistíme, že průměr adsorbéru (uvažujeme kruhový průřez) by měl dosahovat 2,1 m.

S adekvátní hodnotou retenčního času (103 s) dostaneme prakticky stejnou výšku PP jako při experimentu. Takový adsorbér by byl zcela nevhodný. Literatura [7], [26] uvádí doporučený poměr výšky k průměru okolo 6ti až 10ti.

Adsorbér by bylo možné navrhnout obvyklým způsobem jen ze znalosti kapacity AU při tlaku 6 bar, ale tím bychom se příliš vzdálili od metody PSA. Pro návrh adsorbéru se stejnými podmínkami, ale jiné velikosti se používají bezrozměrná kritéria. Takový návrh, ale přesahuje rozsah této práce.

6.2.2 Parametry procesu PSA

Aplikujme tedy výsledky získané pro laboratorní měření, uvedené v tab. 23 poměrným způsobem na množství 426,2 m³ bioplynu které je třeba zpracovat za hodinu.

Adsorpční kapacita je při tlaku 6 bar asi o 270 % vyšší. To nám pomůže zlepšit dynamiku cyklů PSA, zintenzivní adsorpci, ale nemůžeme z toho usoudit, že se posunou průrazové doby metanu a na adsorbentu se jej bude zachycovat méně. K tomu může poskytnout vodítko obr. 44. Se zvyšujícím se tlakem roste adsorpční kapacita metanu daleko pomaleji, než oxidu uhličitého a tak je možné dosáhnout vyšší účinnosti cyklu. Jde však o jiný adsorbent, než jsme použili. Zůstaneme tedy u účinnosti naměřené při tlaku 1 bar a budeme tak oprávněni konstatovat, že skutečná účinnost se dá očekávat ještě lepší.

6.3 Energetické zhodnocení

Pro určení elektrického příkonu kompresoru použijeme upravený vztah pro výpočet technické práce při adiabatickou kompresi plynu. Převzato z [74]. Rovnice je ve tvaru (66):

$$P_{el} = \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \right) \cdot R \cdot T_0 \left[\left(\frac{p_1}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \cdot \frac{\dot{B}}{1000 \cdot \eta} \quad (66)$$

Kde γ je Poissonova konstanta, pro výpočet za těchto podmínek budeme dosazovat 1,31. Teplotu T v [K] a tlak p_0 dosazujeme z plynu na vstupu do kompresoru. Tlak p_1 je na výstupu z kompresoru. Universální plynová konstanta byla popsána dříve. \dot{B} označuje molární průtok v [kmol] a konečně η je mechanická účinnost kompresoru, běžně nabývá hodnoty 0,8. Tedy výše uvedený vztah použijeme jak pro kompresor, tak pro vývěvu.

K tlaku 6 bar uvažovanému při kroku čištění, ještě přičteme tlakovou ztrátu sypaného lože AU. Vyčíslíme ji z navržené výšky h_{pp} pomocí vztahu (54), (56) a (61). Protože jsme geometrii adsorbéru nestanovili a tlaková ztráta byla při laboratorní konfiguraci velice malá, zanedbáme ji.

Stlačením hodinového množství bioplynu z 1 bar na 6 bar spotřebujeme 115,7 MJ energie. To je 0,278 MJ na m_N^3 bioplynu.

Původní bioplyn měl $W^0=27,362 \text{ MJ} \cdot m_N^{-3}$. Biometan s koncentrací 95 % má $W^0=48,671 \text{ MJ} \cdot m_N^{-3}$. Dostaneme ho však menší množství.

Je na zvážení ekonomických podmínek, zda je lepší produkovat hodnotnější palivo nebo spotřebovat bioplyn na místě kogenerací.

Z technického hlediska je třeba navržený cyklus pro použití v praxi optimalizovat z hlediska využití recyklu, tedy vracet adsorbovaný plyn s částí metanu opět do adsorbéru.

7 ZÁVĚR

V první kapitole věnované bioplynu, bylo uvedeno jak jej získáváme, ze kterých surovin je připravován a jaké je typické složení bioplynu, podle zdroje, kde byl produkován. Stručně byly popsány hlavní složky BP, jejich přínos nebo negativa a byly uvedeny termo-fyzikální data, které byly potřeba v dalších částech práce. Popis energetického využití bioplynu jsme konfrontovali se zemním plynem, jakožto potenciálním ekvivalentem biometanu. Ze situace v ČR, na poli alternativních zdrojů energie, uvedené na konci kapitoly usuzují, že je BP významným hráčem při výrobě zelené energie. V současné době je využíván především při kogeneraci. Větší motivace pro další krok, zušlechťování na kvalitu biometanu, přijde buď se snížením bonusů na kogeneraci nebo vývojem cen energií na trhu. Možnosti využití biometanu jsou především jako substitut zemního plynu v dopravě a při vtlačení do sítě.

Právě metody, jak zušlechťovat bioplyn, byly náplní druhé teoretické kapitoly. Popsány byly nejrozšířenější možnosti separace nežádoucích složek, především oxidu uhličitého. Nejvíce prostoru bylo věnováno metodě adsorpce za měnícího se tlaku, další metody byly představeny v krátkosti, s důrazem na princip a výhody použití.

PSA je mezi separačními metodami postavenými na principu vázání molekul tekutiny na pevném povrchu adsorbentu specifická. Jde o poměrně velkokapacitní proces a navíc, při zušlechťování bioplynu se separuje adsorbát s koncentrací běžně okolo 35 % obj. Adsorpce se totiž obecně prosazuje spíše při separaci malého množství látky o nízké koncentraci. Typicky pohlcování pachů a těkavých látek v technice prostředí, nebo při čištění spalin.

V kapitole věnované adsorpci, bylo uvedeno její fyzikálně-chemické pozadí a na popisu rovnováhy objasněna závislost intenzity děje na tlaku, teplotě a koncentraci látky. K popisu kapacity adsorbentu v závislosti na uvedených parametrech byly představeny tři základní výpočtové vztahy adsorpčních izoterem.

V téže kapitole, byla provedena první praktická část diplomové práce. Z měření adsorpčních schopností vzorku AU, jsme vyhodnotily konstanty pro sestavení rovnic adsorpčních izoterem podle Freundlicha, Langmuira a modelu BET. Srovnáním přesnosti s jakou popisují skutečnou závislost kapacity na tlaku, jsme zjistili nejlepší shodu pro model BET. Můžeme tak, za teploty 20 °C, spočítat adsorpční kapacitu oxidu uhličitého pro libovolný tlak.

Dostali jsme tedy kritérium, které velkou měrou rozhoduje o vhodnosti konkrétního adsorbentu pro sledovanou aplikaci. Další kritéria jsme popsali v kapitole o adsorbentech spolu s jejich typickými vlastnostmi, strukturou a vhodným použitím.

Ačkoliv byl výběr adsorbentu pro laboratorní experimenty dán jeho dostupností v laboratorních ústavu a měřením adsorpční kapacity, ze které vyšel velmi dobře, pro objektivní zhodnocení byla provedena rešerše odborných článků, věnovaných problematice a výsledky ukazují, že je AU obecně vhodný adsorbent, jak z hlediska kapacity adsorpce, tak schopností účinné regenerace. Prosazují se též dobře některé zeolity a kombinovaná molekulová síta, záleží ale na konkrétním typu. Silikagely a jiné alternativy jsou nevhodné.

Experimentální práce, kterým je věnována pátá kapitola, jsou zachyceny chronologicky, tak jak byly provedeny. Určení charakteristických vlastností částic AU a stanovení parametrů porézní přepážky bylo podloženo teoretickým popisem a podle něj provedeno. Zjištěné parametry, z nichž nejdůležitější je mezerovitost, jsou nezbytné pro určení tlakové ztráty PP.

Tlaková ztráta byla experimentálně zjištěna pro různé tlaky a výšky lože. Tyto výsledky byly podrobeny analýze s cílem popsat jejich závislost a ověřit vztahy uváděné

v literatuře. Podle konkrétního uspořádání PP, jsou doporučovány různé postupy a konstanty, jak stanovit součinitel tření. V našem modelu se velice dobře uplatnil výpočet součinitele tření pomocí Ergunovi rovnice a následně pomocí Darcy-Weisbachovy rovnice stanovena talková ztráta. Lévvův vztah se příliš dobře neosvědčil.

Další laboratorní experimenty měly za cíl získat průrazové křivky pro zvolené směsi plynů za srovnatelných parametrů (průtok, tlak, teplota).

Vyhodnocením průrazových křivek jsme získali údaje o množství metanu a oxidu uhličitého, který byl adsorbován na AU. Stanovili jsme také dobu, po které došlo k ptůrazu. Díky těmto údajům můžeme konstatovat, že kapacita použitého sorbentu je pro oxid uhličitý asi čtvrtinová. Tak velký rozdíl je způsobený metodikou měření, kdy pro dynamický děj, který jsme v laboratoři zkoumali nebyly kinetické podmínky, takové aby byla využita celá adsorpční kapacita AU.

Důležité je, že se povedlo potvrdit předpoklad o vyšší adsorpční kapacitě AU pro záchyt oxidu uhličitého, vůči metanu. Tím je splněn požadavek pro použití adsorbentu pro metodu PSA.

Sestavením cyklu PSA se zabývala celá poslední experimentální kapitola. Podařilo se stanovit pomocí bilance proudu vstupujícího do adsorbéru a proudů na výstupu při čištění a při desorpci, parametry a za kterých dostaneme produkt v požadované kvalitě. Výsledky pro čistotu biometanu 99 % a 95 % jsou v tab. 23. Tím je splněn hlavní cíl této diplomové práce.

Možnosti posouzení metody PSA, jsou v tomto rozsahu práce omezené. Faktem je, že se podařilo v laboratorních podmínkách dosáhnout požadované čistoty produktu s účinností nepřímo závislou na čistotě produktu. Pomocí bezrozměrných kritérií je možné výsledky přenést do většího měřítka a proces provozovat třeba na UČOV Ostrava.

Uvedli jsme jakým způsobem je možné vyčíslit provozní náklady na provoz metody z hlediska komprese a dekomprese adsorbérů.

Poukázali jsme na nutnost takový reálný cyklus optimalizovat, jednak pro zvýšení účinnosti a pak z hlediska synchronizace adsorbérů při opětovném čištění recyklovaného proudu.

Toto jsou možné cíle dalšího vyhodnocování metody separace plynů adsorpcí za menícího se tlaku.

8 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Elektroenergetika ČR: Obnovitelné zdroje. *Energostat* [online]. ©2012 [cit. 2014-05-17]. Dostupné z: <http://energostat.cz/obnovitelne-zdroje.html>
- [2] ČERMÁKOVÁ, Jiřina, Daniel TENKRÁT a Ondřej PROKEŠ. Výroba a využití biometanu. *Aprochem 2008: Odpadové fórum 2008*. 2008, č. 1, s. 1449-1454.
- [3] EDITED BY ARTHUR WELLINGER, Jerry Murphy and David Baxter. The biogas handbook: science, production and applications. Oxford: Woodhead Publishing, 2013. ISBN 978-085-7097-415.
- [4] VRBOVÁ, Veronika, Karel CIAHOTNÝ a Alice PROCHÁZKOVÁ. Odstraňování CO₂ z bioplynu. *Paliva*. 2010, roč. 2011, č. 3, s. 37-41.
- [5] MINISTERSTVO ZEMĚDĚLSTVÍ. DESATERO BIOPLYN OVÝCH STANIC: ZÁSADY EFEKTIVNÍ VÝSTAVBY A PROVOZU BIOPLYNOVÝCH STANIC V ZEMĚDĚLSTVÍ [online]. Ministerstvo zemědělství: Praha, 2013, 24 s., 30.8.2013 [cit. 17.4.2014]. Dostupné z: <http://eagri.cz/public/web/mze/zivotni-prostredi/obnovitelne-zdroje-energie/biopllyn/bps/desatero-biopllynovych-stanic.html>
- [6] ŠVEC, Jan. Využití obnovitelných zdrojů energie v zemědělství – zemědělské bioplynové stanice. Vyd. 1. Chrudim: Vodní zdroje Ekomonitor, 2010, 69 s. ISBN 978-80-86832-49-4.
- [7] PERRY, Robert H a Don W GREEN. Perry's chemical engineers' handbook. 8th ed. New York: McGraw-Hill, 2008, 1 sv. (různé stránkování). ISBN 978-0-07-142294-9.
- [8] CENIA. CENIA: Česká informační agentura životního prostředí [online]. Praha, 2012 [cit. 2014-05-18]. Dostupné z: <http://www1.cenia.cz/www/>
- [9] KIZLINK, Juraj. Technologie chemických látek a jejich využití. 4., přeprac.a dopl. vyd. Brno: VUTIUM, 2011, 546 s. ISBN 978-80-214-4046-3.
- [10] Mapa bioplynových stanic. ČESKÁ BIOPLYNOVÁ ASOCIACE. Česká bioplynová asociace [online]. České Budějovice, 2013 [cit. 2014-05-18]. Dostupné z: <http://www.czba.cz/mapa-biopllynovych-stanic/>
- [11] PAVELEK, Milan et al. Termomechanika. Vyd. 3., přeprac. / . Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2003, 284 s. ISBN 80-214-2409-5.
- [12] TRNAVSKÝ, Jiří: Bioplynová stanice dodává teplo podnikům v průmyslové zóně. *Biom.cz* [online]. 2013-12-09 [cit. 2014-05-18]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz-biopllyn/odborne-clanky/biopllynova-stanice-dodava-teplo-podnikum-v-prumyslove-zone>>. ISSN: 1801-2655.
- [13] Technická pravidla TPG 902 02: Jakost a zkoušení plyných paliv s vysokým obsahem metanu, GAS s.r.o., 2006
- [14] ČESKÝ PLYNÁRENSKÝ SVAZ. CNG4YOU [online]. Praha, 2011 [cit. 2014-05-18]. Dostupné z:<http://www.cng4you.cz>
- [15] Jezdíme na CNG – Vysokozdvížné vozíky a služební vozidla na pohon CNG v Linde Material Handling. *Plyn: Odborný měsíčník pro plynárenství*. 2014, XCIV, č. 4, s. 96.
- [16] VRBOVÁ, Veronika, Alice PROCHÁZKOVÁ a Karel CIAHOTNÝ. Odstraňování CO₂ z bioplynu adsorpcí za vyšších tlaků. *Paliva*. 2012, roč. 4, č. 3, s. 94-99.

- [17] SWIERENGA, Roel. PORSCHE SPONSORSHIP PACKAGE. EUROPEAN BIOGAS ASSOCIATION. European Biogas Association [online]. Brusel, 2014 [cit. 2014-05-18]. Dostupné z: <http://www.biogasconference.eu/2014/03/14/928-revolution-porsche-sponsorship-package/>
- [18] GAS S.R.O. Zemní plyn: Co je zemní plyn [online]. Praha, 2010 [cit. 2014-05-18]. Dostupné z: <http://www.zemniplyn.cz>
- [19] Specifikace kvality plynu: Kvalitativní parametry zemního plynu. In: NET4GAS [online]. Praha, 2012 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: http://extranet.net4gas.cz/caloricity_spec.aspx
- [20] Austrálie - budoucí světový leader na trhu s LNG?. Plyn: Odborný měsíčník pro plynárenství. 2014, XCIV, č. 4, s. 94-95.
- [21] KROUPA, Jan: Z pole až do plynového potrubí. Biom.cz [online]. 2012-09-05 [cit. 2014-05-18]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz-bioplyn/odborne-clanky/z-pole-az-do-plynoveho-potrubi>>. ISSN: 1801-2655
- [22] ČSN EN ISO 6976. Zemní plyn: Výpočet spalného tepla, výhřevnosti, hustoty, relativní hustoty a Wobbeho čísla. Praha: Český normalizační institut, 2006.
- [23] IBLER, Zdeněk. Technický průvodce energetika. 1. vyd. Praha: BEN - technická literatura, 2003, 383 s. ISBN 80-730-0097-0.
- [24] TRNAVSKÝ, Jiří: Bioplynová stanice dodává teplo podnikům v průmyslové zóně. Biom.cz [online]. 2013-12-09 [cit. 2014-05-19]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz-bioplyn/odborne-clanky/bioplynova-stanice-dodava-teplo-podnikum-v-prumyslove-zone>>. ISSN: 1801-2655.
- [25] PETERSSON, Anneli a Arthur WELLINGER. Biogas upgrading technologies: Developments and innovations. In: IEA Bioenergy [online]. Malmö, 2014 [cit. 2014-05-19]. Dostupné z: <http://www.ieabioenergy.com>
- [26] RUTHVEN, Douglas M, Shamsuzzaman FAROOQ a Kent S KNAEBEL. Pressure swing adsorption. New York, N.Y.: VCH Publishers, c1994, xxiii, 352 p. ISBN 35-278-9517-5.
- [27] Silcarbon – Ing. Josef Komárek - Silcarbon technické poradenství [online]. ©2010 [vid. 2012-05-18]. Dostupné z: <http://web.telecom.cz/silcarbon>
- [28] DOJČANSKÝ, J a J LONGAUER. Chemické inženýrstvo II. Bratislava: Malé centrum, 1999, 392 s. ISBN 80-967064-8-9.
- [29] HLINČÍK, Tomáš, Václav KOZA a Alice PROCHÁZKOVÁ. Modelování proudění bioplynu adsorpčním ložem. Paliva. 2010, roč. 2013, č. 5, s. 7-13.
- [30] SMITH, David L. Optimize solid bed adsorption systems. Hydrocarbon processing. 1996, roč. 75, č. 5, s. 129-132.
- [31] KS – Klima Service, vzduchové filtry a filtrační zařízení [online]. ©2002-2012 [vid. 2012-05-18]. Dostupné z: <http://www.ksklimaservice.cz>
- [32] ŠIMÁNEK, Jiří. Čištění plynu II. 2. přepr. a dopl.vyd. Praha: VŠCHT, 1989, 116 s. ISBN 80-7080-033.
- [33] Ryckebosch, E. ; Drouillon, M. ; Vervaeren, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane Biomass and Bioenergy, May 2011, Vol.35(5), pp.1633-1645 [Recenzovaný časopis]
- [34] FIALA, Jaroslav a Ivo KRAUS. Povrchy a rozhraní. Vyd. 1. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2009, 299 s. ISBN 978-80-01-04248-9.

- [35] MCCABE, Warren L, Julian C SMITH a Peter HARRIOTT. Unit operations of chemical engineering. 6th ed. New York: McGraw-Hill Higher Education, c2005, xxv, 1140 s. ISBN 0-07-284823-5.
- [36] ALBRIGHT, Lyle Frederick. Albright's chemical engineering handbook. Boca Raton, FL: CRC Press, c2009, xv, 1912 p. ISBN 08-247-5362-3.
- [37] ATKINS, P a Julio DE PAULA. Fyzikální chemie. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013, xxvi, 915 s. ISBN 978-80-7080-830-6.
- [38] BARTOVSKÁ, Lidmila. Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. 5. přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 244 s. ISBN 80-708-0579-X.
- [39] ASKELAND, Donald R a Pradeep P PHULÉ. *Science and engineering of materials*. 5th ed. Toronto: Thomson, 2006, 863 s. ISBN 0-534-55396-6.
- [40] PTÁČEK, Luděk et al. Nauka o materiálu. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2003, 516 s. ISBN 80-7204-283-1
- [41] TA INSTRUMENTS. TA Instruments TGA-HP50: Technická specifikace [online]. New Castle, 2012, 2 s. [cit. 2.5.2014]. Dostupné z: <http://www.tainstruments.com/main.aspx?id=282&n=1&siteid=11>
- [42] D. BARROS, M. A. S., P. A. a E. A. General Aspects of Aqueous Sorption Process in Fixed Beds. Mass Transfer - Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling. InTech, 2013-07-24. DOI: 10.5772/51954. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/mass-transfer-advances-in-sustainable-energy-and-environment-oriented-numerical-modeling/general-aspects-of-aqueous-sorption-process-in-fixed-beds>
- [43] CIAHOTNÝ, Karel, Eva ČERNÁ a Michala MACHÁČKOVÁ. Testování adsorbentů pro separaci oxidu uhličitého z plynů. Chemické listy. Praha: Česká společnost chemická, 2013, roč. 107, č. 7, s. 555-560.
- [44] SMÍŠEK, Milan a Slavoj ČERNÝ. Aktivní uhlí. 1. vyd. Praha: SNTL, 1964, 322 s.
- [45] PeakPureAir – vzduchové filtry [online]. [vid. 2012-05-18]. Dostupné z: <http://www.peakpureair.com>
- [46] Odpadové fórum: odborný měsíčník o odpadech a druhotných surovinách. Praha: České ekologické manažerské centrum, 2003, 11/2003. ISSN ISSN 1212-7779.
- [47] TÖLGYESSY, Juraj a Milan PIATRIK. Technológia vody, ovzdušia a tuhých odpadov. 1. vyd. Bratislava: STU, 1994, 281 s. ISBN 80-227-0619-1.
- [48] CARBON ACTIVATED. *Carbon Activated Ltd. European* [online]. Bristol, 2013 [cit. 2014-05-24]. Dostupné z: <http://www.activatedcarbon.com>
- [49] MARSH, Harry a F RODRÍGUEZ-REINOSO. Activated carbon. 1st ed. Boston: Elsevier, 2006, 536 s. ISBN 00-804-4463-6.
- [50] YANG, Ralph T. Adsorbents: fundamentals and applications. Hoboken,: John Wiley & Sons, 2003, 410 s. ISBN 0-471-29741-0.
- [51] RÁLEK, Miloš, Otto GRUBNER a Pavel JÍRŮ. *Molekulová síta*. Vyd. 1. Praha: SNTL, 1966, 149 s.
- [52] Science photo library – katalog fotografií [online]. ©2013 [vid. 2014-04-25]. Dostupné z: <http://www.sciencephoto.com/>
- [53] MEDEK, Jaroslav, Miloš MOLÁČEK a Josef UHEREK. Experimentální práce. 2. vyd. Brno: VUT v Brně, 1997, 114 s. ISBN 80-214-0969-x.
- [54] BERGHOFF, Wolfgang. Erdölverarbeitung und Petrolchemie: Tafeln und Tabellen. Leipzig: Deutcher Verlag für Grundstoffindustrie, 1968, 357 s.

- [55] OMEGA ENGINEERING INC. *Acrylic Flowmeters: FL-2000 Series* [Prospekt firmy]. Stamford, Connecticut, USA, 2014, 4 s. [cit. 20.4.2014]. Dostupné z: <http://www.omega.com>
- [56] NOVÁK, Josef. *Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz* [online]. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008, 260 s. [cit. 2014-04-21]. ISBN 978-80-7080-675-3. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/index.html>
- [57] OMEGA ENGINEERING INC. *VARIABLE AREA FLOWMETERS: Flow Reference Section* [Prospekt firmy]. Stamford, Connecticut, USA, 2014, 5 s. [cit. 20.4.2014]. Dostupné z: <http://www.omega.com>
- [58] PAVELEK, Milan a Josef ŠTĚTINA. *Experimentální metody v technice prostředí*. 3. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2007, 215 s. ISBN 978-80-214-3426-4.
- [59] Flow Measurement: General Information on Rotameters. CONTROLS WAREHOUSE. *Master Distributor of Flow Measurement* [online]. Ocala, FL, 2011 [cit. 2014-04-26]. Dostupné z: <http://www.controlswarehouse.com/rotameters.htm>
- [60] Flow & Level Measurement: Differential Pressure Flowmeters. OMEGA ENGINEERING, INC. OMEGA ENGINEERING: Process Measurement & Control [online]. Stamford, Connecticut, USA, 2003 [cit. 2014-04-26]. Dostupné z: http://www.omega.com/literature/transactions/volume4/T9904-07-DIFF.html#diff_4
- [61] STEHLÍK, Petr. *Termofyzikální vlastnosti: Tepelné pochody*. Teoretické základy oboru. 1. vyd. Brno: FS VUT, 1992, 69 s. ISBN 80-214-0428-0.
- [62] MEDEK, Jaroslav. *Mechanické pochody*. 3. přeprac. vyd. Brno: PC-DIR Real, 1998, 217 s. ISBN 80-214-1264-x.
- [63] LUDVÍK, Miloslav. *Laboratorní cvičení z chemického inženýrství*. 2. rozšíř. vyd. Praha: VŠCHT, 1992, 161 s. ISBN 80-7080-150-6.
- [64] MEDEK, Jaroslav. *Hydraulické pochody*. Vyd. 4., V Akademickém nakladatelství CERM 1. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004, 339 s. ISBN 80-214-2640-3.
- [65] Míka, V. a kol. *Příklady a úlohy z chemického inženýrství I. a II. díl*, VŠCHT Praha, 1997.
- [66] WICHTERLE, Kamil. VŠB – TECHNICKÁ UNIVERZITA V OSTRAVĚ. *ZÁKLADY PROCESNÍHO INŽENÝRSTVÍ*. Ostrava, 2009. Dostupné z: <http://homen.vsb.cz/~wih15/Proclng/>
- [67] IDELCHIK, I. *Handbook of hydraulic resistance*. 3rd ed. Mumbai: Jaico Publishing House, 2006, 790 s. ISBN 81-799-2118-2.
- [68] JIAO, Wei Zhou, You Zhi LIU a Gui Sheng QI. Gas Pressure Drop and Mass Transfer Characteristics in a Cross-flow Rotating Packed Bed with Porous Plate Packing. *Industrial*. 2010, vol. 49, issue 8, s. 3732-3740. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ie9009777>.
- [69] ABB. *Process Analysis: Continuous Gas Analysis* [online]. 2014 [cit. 2014-05-27]. Dostupné z: <http://www.abb.com>
- [70] YUAN, Bin, Xiaofei WU, Yingxi CHEN, Jianhan HUANG, Hongmei LUO a Shuguang DENG. Adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ on Ordered Mesoporous Carbon: Approach for Greenhouse Gases Capture and Biogas Upgrading. *Environmental Science*. 2013-05-21, vol. 47, issue 10, s. 5474-5480. DOI: 10.1021/es4000643. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es4000643>
- [71] BONNOT, K., D. TONDEUR a L.A. LUO. Effects of Composition, Temperature and Purge on the Performance of the Cyclic Adsorption of CO₂ and CH₄ on Activated Carbon. *Chemical Engineering Research and Design*. 2006, vol. 84, issue 3, s. 192-208. DOI: 10.1205/cherd.03357. Dostupné z:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263876206728775>Fakulta strojního inženýrství, 2013. 41s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Filip Jedlička.

- [72] GRANDE, Carlos A., Richard BLOM, Andreas MÖLLER a Jens MÖLLMER. High-pressure separation of CH₄/CO₂ using activated carbon. *Chemical Engineering Science*. 2013, vol. 89, s. 10-20. DOI: 10.1016/j.ces.2012.11.024. Dostupné z:<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250912006744>
- [73] SANTOS, Mónica P. S., Carlos A. GRANDE a Alírio E. RODRIGUES. Dynamic Study of the Pressure Swing Adsorption Process for Biogas Upgrading and Its Responses to Feed Disturbances. *Industrial*. 2013-04-17, vol. 52, issue 15, s. 5445-5454. DOI: 10.1021/ie303606v. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie303606v>
- [74] SANTOS, Mónica P. S., Carlos A. GRANDE a Alírio E. RODRIGUES. Pressure Swing Adsorption for Biogas Upgrading. Effect of Recycling Streams in Pressure Swing Adsorption Design. *Industrial*. 2011-01-19, vol. 50, issue 2, s. 974-985. DOI: 10.1021/ie100757u. Dostupné z:<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie100757u>
- [75] SANTOS, Mónica S., Carlos A. GRANDE a Alírio E. RODRIGUES. New cycle configuration to enhance performance of kinetic PSA processes. *Chemical Engineering Science*. 2011, vol. 66, issue 8, s. 1590-1599. DOI: 10.1016/j.ces.2010.12.032. Dostupné z:<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250910007451>
- [76] NAVRÁTIL, P. Využití aktivního uhlí v procesu čištění spalin. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 41s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Filip Jedlička.
- [77] CAVENATI, Simone, Carlos A. GRANDE a Alírio E. RODRIGUES. Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures. *Journal of Chemical*. 2004, vol. 49, issue 4, s. 1095-1101. DOI: 10.1021/je0498917. Dostupné z:<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je0498917>
- [78] MORAVEC, Adam: Analýza ročního provozu bioplynové stanice. *Biom.cz* [online]. 2013-06-03 [cit. 2014-05-21]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/analyza-rocnihoprovozu-bioplynove-stanice>>. ISSN: 1801-2655

9 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

Symbol	Význam	Jednotka
(ΔH°_f)	standardní slučovací entalpie	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Δp	tlaková ztráta	Pa
A, B, C, D, E	konstanty Antoineovi rovnice	-
A	plocha průřezu	m^2
A_{ε}	volný průřez přepážky	m^2
a_{pp}	specifický povrch PP	m^2
a_r	relativní specifický povrch částice	m^{-1}
B_p	šířka částice AU	mm
C_p	Tepelná kapacita plynů	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
c_i	koncentrace složky i	-
C_{pp}	střední průtočná rychlost	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
C_m	konstanta pro stanovení ads. izotermy	-
\bar{c}	mimovrstvová střední rychlost	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
D	vnitřní průměr adsorbéru	mm
d_{ek}	ekvivalentního hydraulického průměru kanálku	mm
F_g	gravitační tíha	N
F_p	tlaková síla	N
F_{vz}	vztlaková síla	N
f	počet různých skupenských stavů hmoty	-
f_m	Fanningův součinitel tření	-
G	hmotnostní průtok vztažený na volný průřez PP	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$
g	tíhové zrychlení	$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$
h_{pp}	výška lože adsorbentu	m
k	směrnice přímky (viz rovnice přímky)	-
L_p	délka částice AU	mm
l	délka kanálku v PP	m
lek	ekvivalentní délka kanálku	m
MW_i	molekulová hmotnost látky i	-
m	hmotnost	g
m'	hmotnosti AU v objemu V_{pp}	kg
m_{AU}	hmotnost adsorbentu	g
m_a	množství zachyceného adsorbátu	g
m_L	podlouhlost	-
m_T	plochost	-
n	molární množství	mol
p	tlak	Pa
p°_T	tlaku nasycené páry	Pa
p_{rel}	podíl rovnovážného tlaku vůči tenzi par	-
Q_{LHV}	výhřevnost	$\text{kJ}\cdot\text{mN}^{-3}$
Q_{spal}	spalné teplo	$\text{kJ}\cdot\text{mN}^{-3}$
Q_V	objemový průtok	$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$
q	úsek vyřatý na ose y (viz rovnice přímky)	-
R	plynová konstanta	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Re_{pp}	Reynoldsovo kritérium pro PP	-
SG	Specifická hustota plynu	-

S	plocha průřezu	m ²
s	počet složky směsi	-
T	teplota	K
T _p	tloušťka částice AU	mm
t	čas	s
V	objem	m ³
V _g	molární objem ideálního plynu	m ³
V _ε	volný prostor mezi částicemi	m ³
V _{pp}	celkový objemu PP	m ³
v	počet stupňů volnosti	-
v _i	měrné objemy média i	m ³ .kg ⁻¹
W ^o	Wobbeho číslo	MJ.m _N ⁻³
Z	kompresibilitní faktor	-

Seznam použitých symbolů

Symbol	Význam	Jednotka
α	naklonění mikromanometru	°
α _{pp}	součinitel klikatosti	-
Δ	odchylka	%
ε	mezerovitost	-
φ _i	stechiometrický koeficient složky <i>i</i>	-
λ	součinitel tření	-
ρ _p	hustota plováku rotametru	kg.m ⁻³
ρ _m	hustota proudícího média	kg.m ⁻³
ρ _s	sypaná hustota	kg.m ⁻³
σ	sféricita partikulární částice AU	-
Ψ	tvarová hodnota částic AU	-

Seznam použitých indexů

Dolní index	Význam
(g)	gas - plynný skupenský stav látky
(l)	liquid - kapalný skupenský stav látky
(s)	solid - pevný skupenský stav látky
AIR	vztahuje se na vzduch
CH ₄	vztahuje se k metanu
CO ₂	vztahuje se k oxidu uhličitému
i	sčítací index
max	maximum
N	vztahující se k normálním fyzikálním podmínkám
OD	odečtená hodnota
SK	skutečná hodnota
..	

10 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

Symbol	Význam
AD	Anaerobní digesce
AU	Aktivní uhlí
BioCNG	Green Gas (Biometan)
BOZP	Bezpečnost a ochrana zdraví při práci
BP	Bioplyn
ČOV	Čistírna odpadních vod
ČR	Česká republika
CNG	Compressed Natural Gas (Stlačený zemní plyn)
HHV	Higher Heating Value (Spalné teplo)
LHV	Lower Heating Value (Výhřevnost)
LNG	Liquefied Natural Gas (Zkapalněný zemní plyn)
NETME	New Technologies for Mechanical Engineering (Centrum nových technologií pro strojírenství)
NFP	Normální fyzikální podmínky 0 °C a 101 325 Pa
OZE	Obnovitelný zdroj energie
PCDD/F	Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a dibenzofurany
POPs	Persistent Organic Pollutants (perzistentní organické látky)
PP	Porézní přepážka
PSA	Pressure Swing Adsorption (adsorpce za měnícího se tlaku)
TSA	Thermal Swing Adsorption (adsorpce za měnící se teploty)
ÚČOV	Ústřední čistírna odpadních vod
ZP	Zemní plyn
ZTL	Zóna transferu látky

11 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Teoretická výtěžnost surovin [5].....	3
Obr. 2 Inovativní přestavba pro BioCNG [17]	6
Obr. 3 Používané kombinace procesů pro zušlechťování BP [3].....	11
Obr. 4 Uspořádání technologie PSA [4]	12
Obr. 5 Komplexní schéma úpravy BP metodou PSA [2].....	13
Obr. 6 Zjednodušený cyklus PSA znázorněný v diagramu čas (T) a tlak (p_{abs}) [28].....	13
Obr. 7 Typické provedení vertikálního adsorbéru. Upraveno dle [28] a [30]	14
Obr. 8 Deodorizační adsorpční patrona typ KS KOPA. Diagram tlakové ztráty [31]	15
Obr. 9 Rozdíl mezi metodami PSA a TSA [32]	15
Obr. 10 Destičky grafitu svázané pomocí Van der Waalsovy síly [37]	17
Obr. 11 Zleva adsorpční izotermy, izobary a izostery. Převzato z [61]	18
Obr. 12 Klasifikace izoterem. Z knihy [36]	19
Obr. 13 Termogravimetr TA HP50 [41].....	21
Obr. 14 Graf pro linearizovaná data Freundlichovy izotermy	23
Obr. 15 Graf pro linearizovaná data Langmuirovy izotermy.....	23
Obr. 16 Graf pro linearizovaná data BET izotermy	23
Obr. 17 Porovnání experimentálních dat a vypočtených hodnot. 1 bar a 6 bar.....	25
Obr. 18 Tvorba průrazové křivky [28]	26
Obr. 19 Ilustrativní zobrazení porézního materiálu [45]	28
Obr. 20 Granulované AU. Tento typ byl použit v experimentech. Foto z [48].....	29
Obr. 21 ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5) [52]	30
Obr. 22 Vlevo zeolit typu A, vpravo typu Y. Upraveno podle [28]	30
Obr. 23 Průnikové křivky pro uvedené adsorbenty. Převzato z [32]	31
Obr. 24 Vyhodnocení průnikových křivek z obr. 23. Také převzato z [4]	32
Obr. 25 Zachycené množství CO_2 pro různé tlaky. [16].....	32
Obr. 26 Průtokoměr s ventilem, typ FL-2013 Air [55].....	35
Obr. 27 Vlevo Martinova metoda, vpravo rozměry částice AU [62].....	37
Obr. 28 Diagram převrácených hodnot podlouhlosti a plochosti [62].....	38
Obr. 29 Místní mezerovitost [62]	40
Obr. 30 Volný průřez PP. Převzato z [62].....	41
Obr. 31 Použitý adsorbér v řezu.....	43
Obr. 32 Aparatura pro měření tlakové ztráty	44
Obr. 33 Mikromanometr [35]	45
Obr. 34 Závislost tlakové ztráty na velikosti průtoku. Pro různé výšky PP	46
Obr. 35 Rychlostní profily proudění v potrubí. Zleva pístový, laminární, turbulentní]	48
Obr. 36 Průtočné profily [66]	49
Obr. 37 Fanningův součinitel tření pro PP. Převzato z [7], překlad v textu	50
Obr. 38 Konfrontace spočtené a naměřené tlakové ztráty.....	52
Obr. 39 Schéma aparatury pro měření průrazové křivky CO_2	53
Obr. 40 IR analyzátor řady EasyLine, typ ABB – EL 3020 [69].....	54
Obr. 41 Průrazové křivky CO_2 , seřazené vzestupně podle průtoku	56
Obr. 42 Vizualizace výsledků získaných z průrazových křivek	58
Obr. 43 Adsorpční izotermy pro CO_2 a CH_4 na AU typ CA-E a CA-I. Upraveno z [71].....	61
Obr. 44 Průrazové křivky CH_4 , seřazené vzestupně podle průtoku	60
Obr. 45 Schéma aparatury pro simulaci PSA	62
Obr. 46 Průrazové křivky CH_4 (zeleně) a CO_2 (modře).....	63
Obr. 47 Průběh koncentrace CH_4 (zeleně) a CO_2 (modře) během desorpce AU	64
Obr. 49 Průběh tlaku a teploty během trvání experimentu PSA.....	65
Obr. 48 Průrazové křivky CH_4 (zeleně) a CO_2 (modře). Měření bez přístupu vzduchu	64
Obr. 50 Bilance provedené simulace PSA	66
Obr. 51 Závislost Wobbého čísla a relativní hustoty na obsahu CH_4 ve směsi s CO_2	68

12 SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Složení bioplynu podle způsobu produkce [3]	2
Tab. 2 Výnos metanu podle základních složek substrátu [6].....	3
Tab. 3 Srovnání složení ZP, podle místa původu s požadavky tranzitní sítě v ČR	7
Tab. 4 Výroba elektrické energie z obnovitelných zdrojů v ČR, převzato z [1].....	10
Tab. 5 Prací kapaliny pro chemickou vypírku [2]	16
Tab. 6 Data z měření gravimetru.....	22
Tab. 7 Odchytky spočtené a naměřené adsorpční kapacity	25
Tab. 8 Adsorpční kapacita AU na základě měření a výpočtu BET izotermy.....	26
Tab. 9 Objem pórů [cm^3/g] pro různé výchozí materiály [28], [50].....	29
Tab. 10 Limitní tepla adsorpce [$\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$], převzato z [26]	30
Tab. 11 Účinnost desorpce v % pro Tamis moleculaires [43].....	33
Tab. 12 Adsorpční kapacity v g CO_2 na 100g adsorbentu [43].....	33
Tab. 13 Shrnutí výsledků pro geometrii částic AU.....	39
Tab. 14 Zaznamenané hodnoty při měření vlastností PP.....	42
Tab. 15 Charakteristika PP	42
Tab. 16 Naměřené hodnoty tlakové ztráty.....	45
Tab. 17 Ekvivalentní délka kanálku podle klikatosti a výšky vrstvy	48
Tab. 18 Parametry průtoku a výsledky výpočtu tlakové ztráty.....	51
Tab. 19 Parametry měření se směsí CO_2 a N_2	55
Tab. 20 Souhrn výsledků z měření průřazových křivek pro CO_2	57
Tab. 21 Parametry měření se směsí CH_4 a N_2	59
Tab. 22 Souhrn výsledků z měření průřazových křivek pro CH_4	61
Tab. 23 Výsledky bilance a důležitých parametrů, pro simulaci PSA	67

13 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1 Obsah sešitu MS Excel: 2014_DP_Navratil_Petr_107447_priloha_1.xlsm ..84	84
Příloha 2 Obsah sešitu MS Excel: 2014_DP_Navratil_Petr_107447_priloha_3.xlsm ..85	85
Příloha 3 Obsah sešitu MS Excel: 2014_DP_Navratil_Petr_107447_priloha_2.xlsx....85	85
Příloha 4 Ideální provedení cyklu TSA.86	86
Příloha 5 Nahore: AU, výchozí surovina dřevo, měřítko 500 μ m [49],.....87	87
Příloha 6 Plynová konstanta (R) a její možné vyčíslení dle jednotek [7]88	88
Příloha 7 Sestava adsorbéru89	89
Příloha 8 Kompresibilitní faktor Z pro metan, vzduch a oxid uhličitý. Upraveno z [7] ...90	90
Příloha 9 Závislost součinitele tření a Reynoldsova čísla. Převzato z [67]91	91

Obsah přílohy č.1

No.	List	Popis	Kapitola
1	Výbušnost	Výpočet dolní meze výbušnosti směsi plynů	
2	Koncentrace	Demonstrace rozdílu mezi absolutní a relativní koncentrací	
3	Stlačitelnost	Data kompresibilitního faktoru (z) a plynové konstanty (R)	
4	Jednotky	Přepočty jednotek	
5	Stavová rovnice	Stavová rovnice, ideální a reálný plyn	
6	Tlaková ztráta-měření	Tlaková ztráta v loži adsorbentu - naměřená	
7	Rotametr	Přepočet stupnice průtokoměru Omega pro různé látky	
8	Složení vzduchu	Složení vzduchu, molekulová hmotnost látek	
9	Mezerovitost	Měření hustoty AU a mezerovitosti vrstvy AU	
10	Velikost částice	Charakteristiky partikulární látky	
11	Tlaková ztráta-výpočet	Tlaková ztráta v loži adsorbentu - vypočítaná	
12	Bioplyn	Složení bioplynu a zemního plynu	
13	Energetická hustota	Výpočet výhřevnosti metanu a směsí hořlavých plynů	
14	Bilance ÚČOV Ostrava	Bilance situace na ÚČOV Ostrava vzhledem k výsledkům práce	

Příloha je ve formátu sešitu MS Excel 2013. Je součástí diplomové práce a umístěná je na DVD v klopě.

Název souboru je:

2014_DP_Navratil_Petr_107447_priloha_1.xlsm

Obsah přílohy č.2

No.	List	Popis	Kapitola
1	Naměřená data	Data z měření gravimetru - dodaná z VŠB TU Ostrava	3.3.1
2	Vzorek 1	Vyhodnocení dat pro vzorek 1	3.3.2
3	Vzorek 2	Vyhodnocení dat pro vzorek 2	3.3.2
4	Adsorpční izotermy	Výsledky měření a výpočtů adsorpčních izoterem	3.3.3

Příloha je ve formátu sešitu MS Excel 2013. Je součástí diplomové práce a umístěná je na DVD v klopě.

Název souboru je:

2014_DP_Navratil_Petr_107447_priloha_2.xlsx

Obsah přílohy č.3

No.	List	Popis	Kapitola
1	Adsorbér	Popis použitého adsorbéru	4
2	Rotametr	Přepočet průtoku rotametrem na směs plynů	4
3	Souhrn	Souhrnný list s daty a odkazy na jednotlivá měření	4

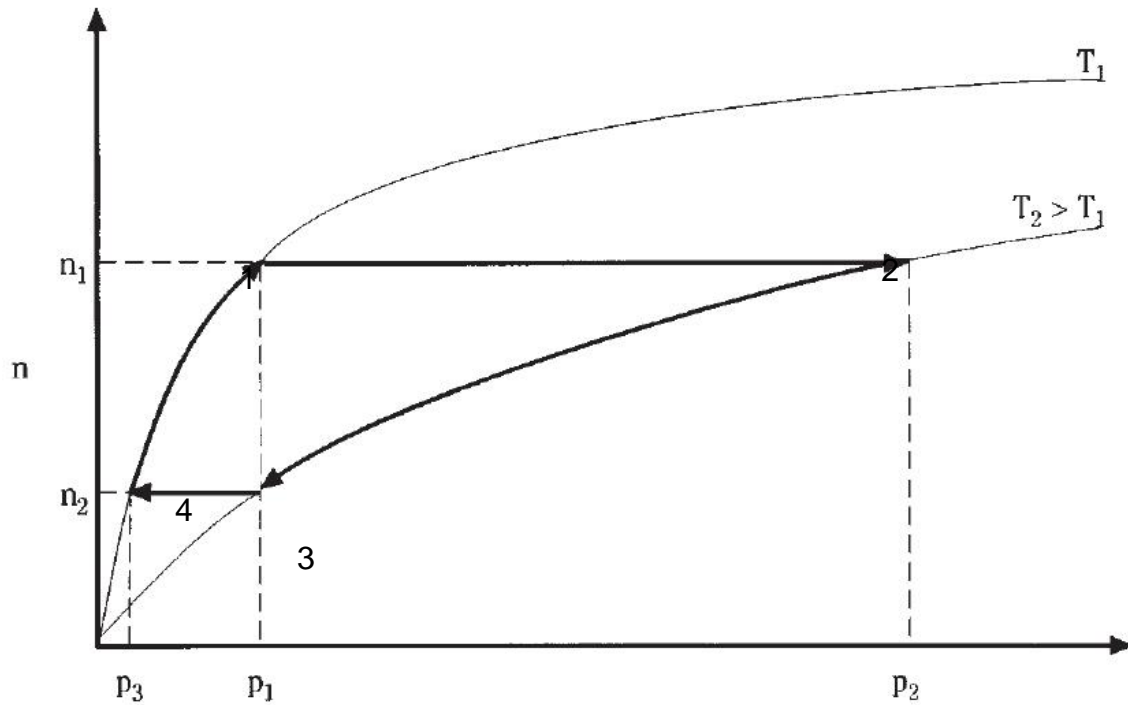
Příloha je ve formátu sešitu MS Excel 2013. Je součástí diplomové práce a umístěná je na DVD v klopě.

Název souboru je:

2014_DP_Navratil_Petr_107447_priloha_3.xlsm

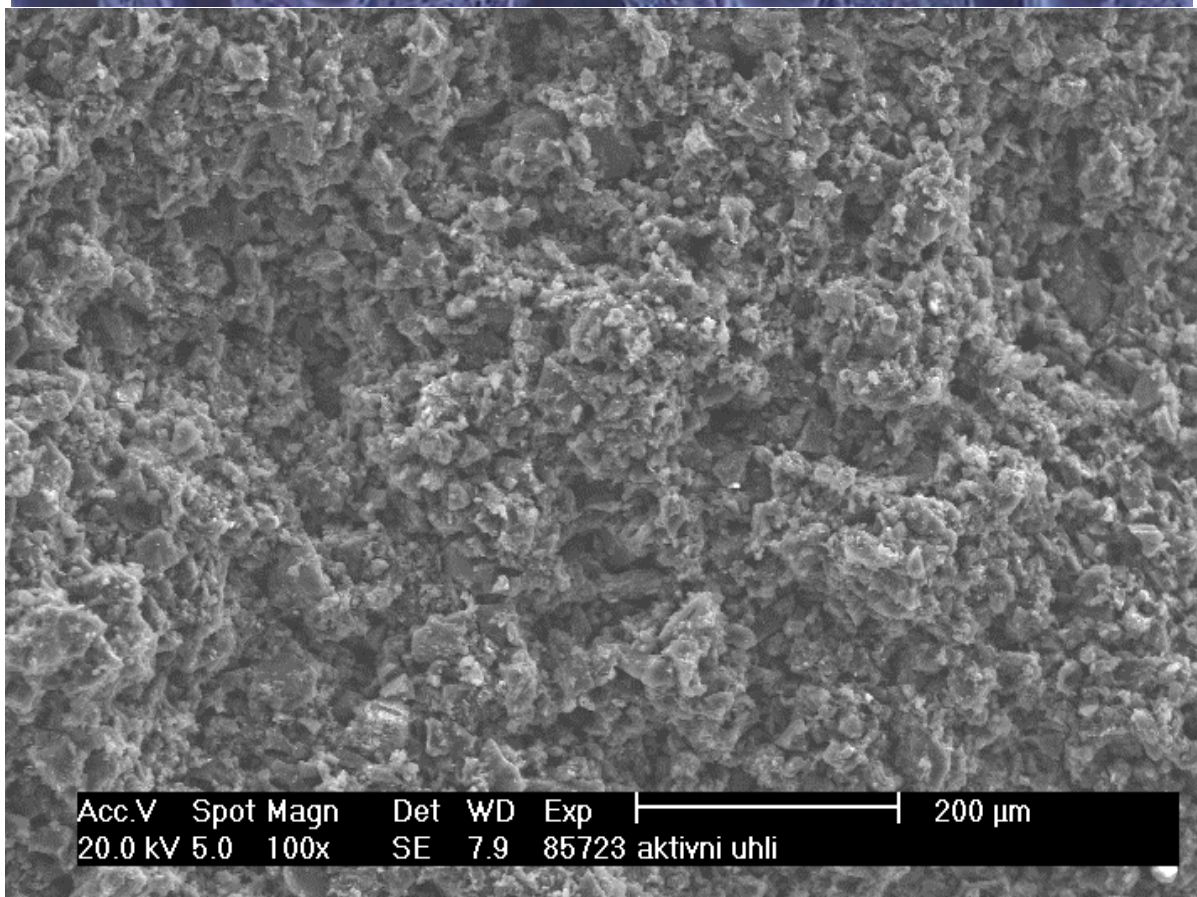
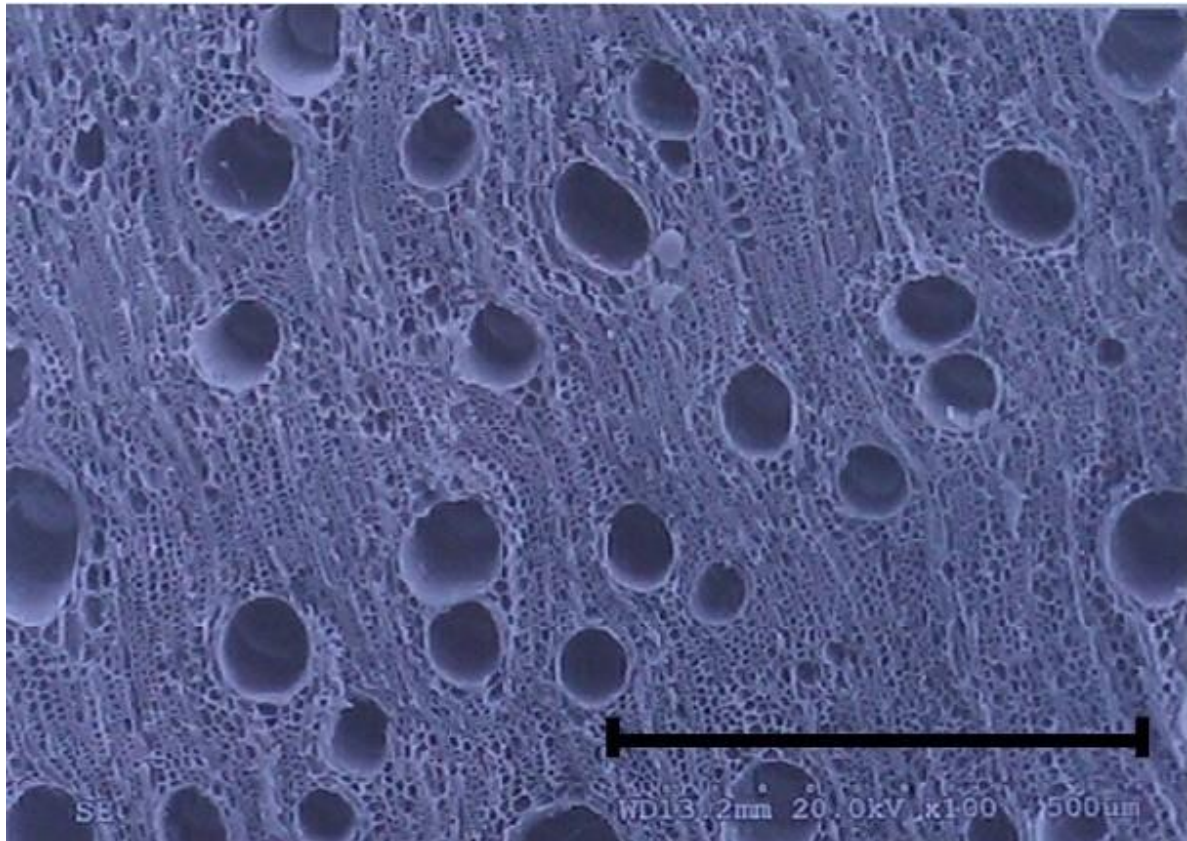
Příloha 4 Ideální provedení cyklu TSA.

Popišme jej tak jako v knize [7]. Od bodu 4 do bodu 1 probíhá v cyklu adsorpce. Následuje ohřívání na vyšší teplotu v bodu 2. Pak opět po izotermě probíhá desorpce, až do bodu 3. Pak se sorbent ochlazuje zpět na nižší teplotu v bodě 3.



Příloha 5 Nahoře: AU, výchozí surovina dřevo, měřítko 500 μ m [49],

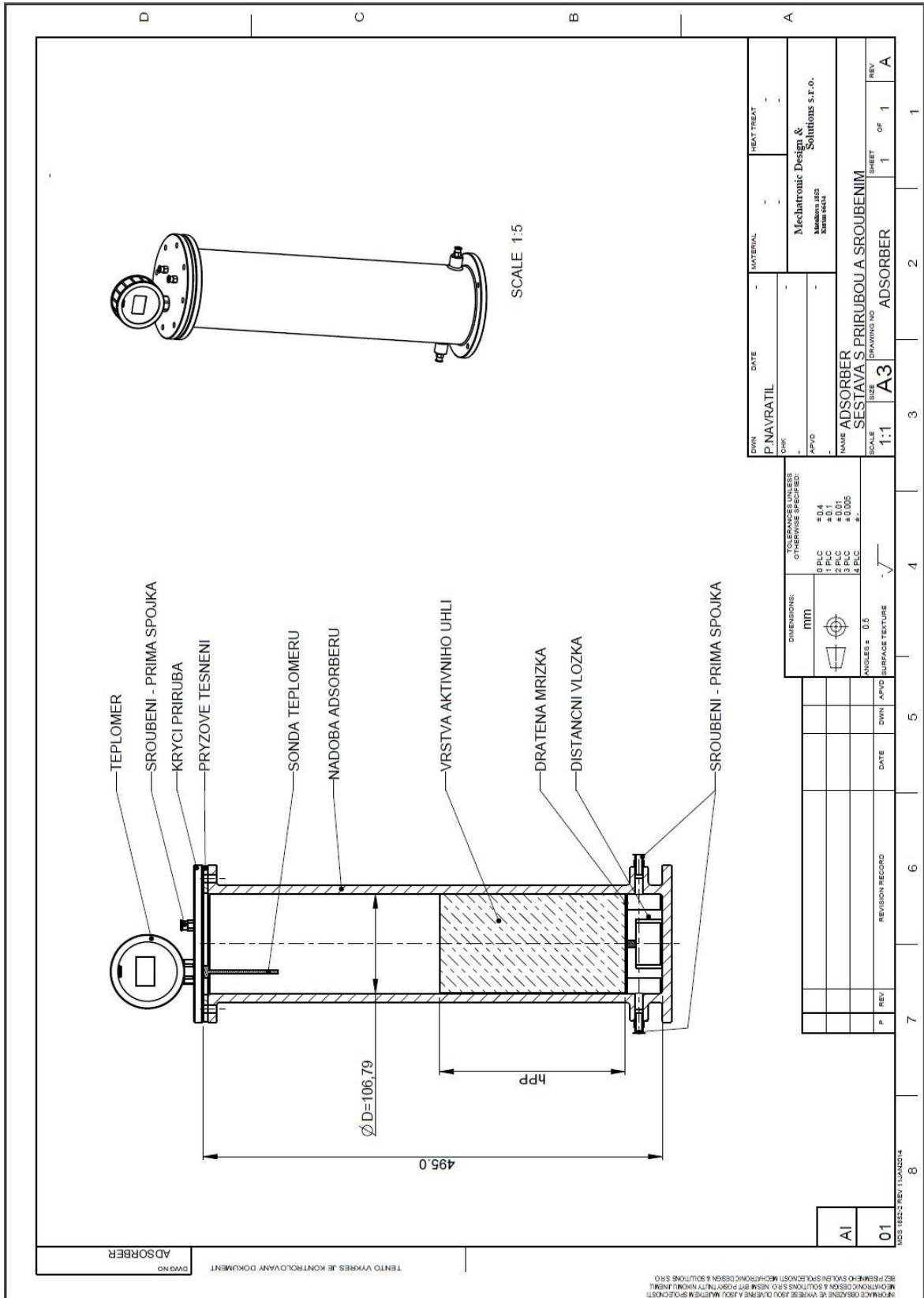
Dole: Snímek na z laboratoře Ústavu materiálových věd a inženýrství na FSI VUT v Brně zachycuje v měřítku 200 μ m povrch použitého AU. Byl pořízen řádkovacím elektronovým mikroskopem PHILIPS XL30 [76]. Všimněme si rozdílů mezi tímto materiálem a AU ze dřeva.



Příloha 6 Plynová konstanta (R) a její možné vyčíslení dle jednotek [7]

Teplota (T)	Tlak (p)	Objem (V)	Látkové množství (n)	Plynová konstanta (R)		
				jednotka	hodnota	
K	Pa	m ³	mol	J/mol.K	8,3143	
K	Pa	m ³	kmol	J/kmol.K	8 314,3	
K	MPa	m ³	kmol	kJ/mol.K	0,0083143	
Teplota (T)	Tlak (p)	Objem (V)	Látkové množství (n)	Energie	Plynová konstanta (R)	
Kelviny			kg mol	J	8 314,47	
				cal _{IT}	1 985,90	
				cal	1 987,30	
				m ³ -atm	0,082056	
		atm	cm ³	g mol	cm ³ -atm	82,056
		atm	L		atm L	0,082056
		mm Hg	L		mm Hg - L	62,361
		bar	L		bar L	0,08314
		kg/cm ²	L		kg/(cm ²)(L)	0,08478
		atm	ft ³		lb mol	atm-ft ³
	mm Hg	ft ³	mm Hg-ft ³	998,9		
Stupně Rankina			lb mol	BTU	1,9858	
				ft . Lb _f	1 545,30	
				hp . h	0,00078045	
				kWh	0,00058198	
		atm		ft ³	atm-ft ³	0,7302
		in Hg		ft ³	in Hg-ft ³	21,85
		mm Hg		ft ³	mm Hg-ft ³	555
		lb/in ² abs		ft ³	(lb)(ft ³)/in ²	10,73
		lb/ft ² abs		ft ³	ft-lb	1 545,00
R = 8,31447 J/K.mol = 8,31447 x 10⁷ ergs/K.mol						
$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{p \cdot V}{n \cdot T} = R$ respektive $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$						
Zdroj: [7], [35]						

Příloha 7 Sestava adsorbéru



ADSORBER

DWG NO

TENTO VYKRES JE KONTROLOVANÝ DOKUMENT

INFORMACE ORGANIZACE VE VYKRESU JESOU DUVRNE A SOUVAZUJENY S POLICEM
MECHANIC DESIGN & SOLUTIONS S.R.O. NEMAJE PRAT POSKYTNUTI NIKAKYMI JINMI
BEZ PEŠENÍ SVOJE SVOLEČNOSTI MECHANIC DESIGN & SOLUTIONS S.R.O.

DWN	DATE	MATERIAL	HEAT TREAT
P.NAVRATIL			
CHK			
APVO			
Mechatronic Design & Solutions s.r.o.			
Mechatronic Design & Solutions s.r.o.			
NAME ADSORBER SESTAVA S PRIRUBOU A SROUBENIM			
SCALE 1:1	SIZE A3	DRAWING NO ADSORBER	SHEET 1 OF 1
REV			
A			

DIMENSIONS:	TOLERANCES UNLESS OTHERWISE SPECIFIED:
mm	0 PLC ±0.4
	1 PLC ±0.1
	2 PLC ±0.1
	3 PLC ±0.005
	4 PLC ±...
ANGLES: 0.5	
SURFACE TEXTURE	

P	REV	REVISION RECORD	DATE	DWN	APVO

AI	01	MDS 16522 REV 11.2023.4
----	----	-------------------------

Příloha 8 Kompresibilitní faktor Z pro metan, vzduch a oxid uhličitý. Upraveno z [7]

Kompresibilitní faktor - metan [7]					
Teplota [K]	Tlak [bar]				
	1	5	10	20	40
200	0,9936	0,9676	0,9339	0,8599	0,6784
250	0,9965	0,9838	0,9680	0,9352	0,8682
300	0,9983	0,9915	0,9830	0,9667	0,9343
350	0,9991	0,9954	0,9911	0,9825	0,9662
400	0,9995	0,9977	0,9953	0,9912	0,9835
450	0,9997	0,9989	0,9979	0,9963	0,9935
500	0,9999	0,9997	0,9995	0,9995	0,9996

Kompresibilitní faktor - vzduch [7]					
Teplota [K]	Tlak [bar]				
	1	5	10	20	40
200	0,9978	0,9886	0,9767	0,9539	0,9100
250	0,9992	0,9957	0,9911	0,9822	0,9671
300	0,9999	0,9987	0,9974	0,9950	0,9917
350	1,0000	1,0002	1,0004	1,0014	1,0038
400	1,0002	1,0012	1,0025	1,0046	1,0100
450	1,0003	1,0016	1,0034	1,0063	1,0133
500	1,0003	1,0020	1,0034	1,0074	1,0151

Kompresibilitní faktor - oxid uhličitý [7]					
Teplota [°C]	Tlak [bar]				
	1	5	10	20	40
0	0,9933	0,9658	0,9294	0,8496	-
50	0,9964	0,9805	0,9607	0,9195	0,8300
100	0,9977	0,9883	0,9764	0,9524	0,9034
150	0,9985	0,9927	0,9853	0,9705	0,9416
200	0,9991	0,9953	0,9908	0,9818	0,9640
250	0,9994	0,9971	0,9943	0,9886	0,9783
300	0,9996	0,9982	0,9967	0,9936	0,9875

Příloha 9 Závislost součinitele tření a Reynoldsova čísla. Převzato z [67]

Re	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-1}$	1	2	3	4	5
λ'	75,424	15,212	7,607	1,567	793,5	172,5	91,0	49,2	34,6	26,2	22,7
Re	6	7	8	9	10	$2 \cdot 10$	$3 \cdot 10$	$4 \cdot 10$	$5 \cdot 10$	$6 \cdot 10$	$7 \cdot 10$
λ'	19,6	17,4	15,7	14,3	13,2	8,10	6,22	5,25	4,62	4,20	3,85
Re	$8 \cdot 10$	$9 \cdot 10$	10^2	$2 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^2$	$7 \cdot 10^2$	$9 \cdot 10^2$	10^3
λ'	3,70	3,40	3,25	2,44	2,11	1,94	1,82	1,74	1,68	1,59	1,55

